T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI PESTİSİDLERİN KULLANILMIŞ AĞARTMA TOPRAĞINDAN ELDE EDİLEN ADSORBENTLER ile ADSORPSİYONU

Zeynep Berna TAMER

DANIŞMAN
Prof. Dr. Mehmet MAHRAMANLIOĞLU

Kimya Anabilim Dalı

Fiziksel Kimya Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma 06.08.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı, Kimya Programı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ

Prof. Dr. Mehmet MAHRAMANLIOĞLU
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. İrfan KIZILCIKLI
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Fatma Jale GÜLEN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalürji Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 53770 numaralı projesi ile desteklenmiştir.
Bu tez, 53770 numaralı BAP projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Kimya Anabilim Dalı Fiziksel Kimya programında yüksek lisans tezi olarak yürütülmüştür.

Hem lisans hem yüksek lisansım boyunca sadece akademik olarak değil birçok konuda danışmanlığımı yapmanın ötesinde bana baba gibi davranan değerli hocam Prof. Dr. Mehmet MAHRAMANLIOĞLU' na,

Her zaman samimi olarak yardım teklifinde bulunan, abla şefkatiyle davranan sevgili hocam Doç. Dr. Sinem ORTABOY' a,

Yorulduğumu düşündüğümde bana enerji veren ve beni sabırla dinleyen başta ablam olmak üzere tüm aile fertlerime ve arkadaşlarıma,

Bu uzun ve zor yol boyunca bana gösterdiğiniz şefkat, saygı ve güvenden dolayı teşekkür ederim.

Ağustos 2019 Zeynep Berna TAMER

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **vii**
TABLO LİSTESİ ..... **ix**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **x**
ÖZET ..... **xii**
SUMMARY ..... **xiv**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **4**
2.1 ADSORPSİYON 4
2.1.1 Adsorpsiyon Tipleri 4
2.1.2 Adsorpsiyon İzotermleri 5
2.1.2.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi 5
2.1.2.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi 7
2.1.2.3 Giles Sınıflandırma Sistemi 8
2.1.3 Adsorpsiyon Termodinamiği Van't Hoff Eşitliği 9
2.1.4 Adsorpsiyon Kinetiği 9
2.1.5 Adsorpsiyon Difüzyon Modeli 10
2.2 PESTİSİDLER 11
2.2.1 Karbofuran 12
2.2.2 Malathion 13
2.2.3 Bentazon 13
3. MALZEME VE YÖNTEM **14**
3.1 KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER 14
3.1.1 Bentazon 14
3.1.2 Karbofuran 14
3.1.3 Malathion 14
3.1.4 Aseton 14

3.1.5 Asetik Asit 14
3.1.6 Etanol 14
3.1.7 Sülfirik Asit 14
3.1.8 Sodyum Hidroksit 14
3.1.9 Hidroklorik Asit 14
3.1.10 Aktif Karbon 15
3.1.11 SBE 15
3.2 KULLANILAN CİHAZLAR VE CAM MALZEME 15
3.2.1 Hassas Terazi 15
3.2.2 UV-Görünür Bölge Spektroskopisi 15
3.2.3 pH Ölçümü 15
3.2.4 Destilasyon Cihazı 15
3.2.5 Santrifüj Cihazı 15
3.2.6 Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı 15
3.2.7 Termostatlı Karıştırıcı 15
3.2.8 Fırın 15
3.2.9 Cam Malzeme 16
3.3 KULLANILAN ADSORBENT 16
3.4 KESİKLİ ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI 16
4. BULGULAR 17
4.1 KARBOFURAN GRAFİKLERİ 17
4.2 MALATHİON GRAFİKLERİ 26
4.3 BENTAZON GRAFİKLERİ 35
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 44
KAYNAKLAR 56
ÖZGEÇMİŞ 60

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Giles adsorpsiyon izotermleri…….9

Şekil 2.2: Karbofuranın yapı formülü……...…….…..….12

Şekil 2.2: Karbofuranın yapı formülü……...…….…..….12

Şekil 2.3: Malathionun yapı formülü …….…...……13

Şekil 2.4: Bentazonun yapı formülü…….…….…..…13

Şekil 4.1.1: Karbofuran için derişim-zaman grafiği……..…….…..…17

Şekil 4.1.2: Karbofuran için Lagergren grafiği……..……..18

Şekil 4.1.3: Karbofuran için yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon kinetiği grafiği…...…19

Şekil 4.1.4: Karbofuran için tanecik içi difüzyon grafiği……..……...20

Şekil 4.1.5: Karbofuran için Giles grafiği……..……...…...21

Şekil 4.1.6: Karbofuran için Langmuir izoterm grafiği……..……..…22

Şekil 4.1.7: Karbofuran için Freundlich izoterm grafiği……..……..…..…….…...23

Şekil 4.1.8: Karbofuran için dağılım katsayısı-sıcaklık ilişkisi……..…….…….24

Şekil 4.1.9: Karbofuran için derişim-pH ilişkisi……...25

Şekil 4.2.1: Malathion için derişim-zaman grafiği……...…26

Şekil 4.2.2: Malathion için Lagergren grafiği…….…….27

Şekil 4.2.3: Malathion için yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon kinetiği grafiği……28

Şekil 4.2.4: Malathion için tanecik içi difüzyon grafiği……..…..…29

Şekil 4.2.5: Malathion için Giles grafiği……...…...30

Şekil 4.2.6: Malathion için Langmuir izoterm grafiği……..……31

Şekil 4.2.7: Malathion için Freundlich izoterm grafiği…….…….....32

Şekil 4.2.8: Malathion için dağılım katsayısı-sıcaklık ilişkisi……..……33

Şekil 4.2.9: Malathion için derişim-pH ilişkisi…….....34

Şekil 4.3.1: Bentazon için derişim-zaman grafiği…….…...35

Şekil 4.3.2: Bentazon için Lagergren grafiği…..…….…….....36

Şekil 4.3.3: Bentazon için yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon kinetiği grafiği……...…..37

Şekil 4.3.4: Bentazon için tanecik içi difüzyon grafiği…….……..…….38

Şekil 4.3.5: Bentazon için Giles grafiği…….……...39

Şekil 4.3.6: Bentazon için Langmuir izoterm grafiği…….……..……40

Şekil 4.3.7: Bentazon için Freundlich izoterm grafiği…….…….……....41

Şekil 4.3.8: Bentazon için dağılım katsayısı-sıcaklık ilişkisi……..……....42

Şekil 4.3.9: Bentazon için derişim-pH ilişkisi…….....43

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 5.1: Maddelerin molekül kütleleri ile dengeye gelme süreleri……..……..44

Tablo 5.2: Maddelerin derişimlerine bağlı olarak hesaplanan hız sabitleri…….……..48

Tablo 5.3: Maddelerin izoterm sabitleri……...…….52

Tablo 5.4: Maddelerin termodinamik değerleri…….54

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
v_a	: Adsorpsiyon hızı
k_a	: Adsorpsiyon hız sabiti
C	: Denge derişimi
φ	: Adsorbe edilmiş yüzeyin toplam yüzeye oranı
v_d	: Desorpsiyon hız sabiti
k_d	: Desorpsiyon hız sabiti
K	: Denge sabiti
ΔG_{ads}	: Adsorpsiyon serbest enerjisi
R	: Evrensel gaz sabiti
T	: Sıcaklık
Γ	: Adsorbe edilmiş madde miktarı
Γ_{max}	: Adsorbent tamamen kaplandığındaki adsorpsiyon
Q **ve** q	: Birim adsorbent tarafından adsorbe edilen madde miktarı
Q_0	: Langmuir izoterm katsayısı
b	: Langmuir izoterm katsayısı
R_L	: Ayırma faktörü
C_0	: Başlangıç derişimi
k	: Freundlich izoterm sabiti
n	: Freundlich izoterm sabiti
P_X	: X gazının kısmi basıncı
ΔG^0	: Standart serbest enerji değişimi
ΔH^0	: Standart entalpi değişimi
ΔS^0	: Standart entropi değişimi
K_{da}	: Dağılım katsayısı
t	: Zaman
q_e	: Denge anında birim miktar adsorbent tarafından adsorbe edilen madde miktarı
k_i	: Yalancı ikinci mertebeden eşitilik için adsorpsiyon hız sabiti

k_{int} : Difüzyon katsayısı

M_A : Molekül kütlesi

K_{da} : Dağılım katsayısı

t : Zaman

q_e : Denge anında birim miktar adsorbent tarafından adsorbe edilen madde miktarı

ml : Mililitre

M : Molar (Molarite)

mg : Miligram

L : Litre

g : Gram

dk : Dakika

j : joule

K : Kelvin

m : Metre

mmol : Milimol

Kısaltmalar	**Açıklama**
SBE	: Spent bleaching earth

ÖZET

BAZI PESTİSİDLERİN KULLANILMIŞ AĞARTMA TOPRAĞINDAN ÜRETİLEN ADSORBENTLER ile ADSORPSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeynep Berna TAMER

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet MAHRAMANLIOĞLU

Son 50 yılda çevre kirliliği ekolojik dengeyi etkilemiş ve insanlara, toprak ve suya zararlı etkilerde bulunmuştur.

Diğer taraftan pestisidlerin kullanımının dünya nüfusunun doyurulmasında oynadığı büyük rol nedeniyle bu maddeler önem kazanmıştır. Pestisidler topluma büyük faydalar sağlamasına rağmen bu maddeler insanlara ve çevrelerine olumsuz etkilere de neden olmuştur. Eğer pestisid içeren akımlar uygun metotlarla muamele edilirse pestisid kirliliği azaltılabilir.

Sulardan organik maddeleri uzaklaştırmak için birçok metot kullanılmaktadır. Bu metotlar arasında adsorpsiyon en uygunlarından biridir ve aktif karbon yüksek yüzey alanı ve prozite nedeniyle adsorpsiyon proseslerinden çok kullanılan adsorbenttir.

Bununla beraber aktif karbon pahalıdır ve aktif karbonun kullanımı arıtma proseslerinin maliyetini arttırmaktadır.

Bundan dolayı bilim insanları sularda organik ve inorganik kirlilikleri uzaklaştırmak için ucuz adsorbentler üzerine çalışmaktadır.

Kullanılmış ağartma toprağı yenilebilir yağ endüstrisinin katı atığıdır ve bu atık yeni bir adsorbent üretmek için ham madde olarak seçilmiştir. Bu maddenin iki bileşeni vardır; filtre

presi ile uzaklaştırılmamış kalıntı yağ ve montmurollonit kil. Bu atık kapalı ve açık depolarda depolanmaktadır. Yangına neden olduğundan bu atık tehlikelidir. Bundan başka depolanması üretim maliyetlerini de arttırmaktadır. İyi bir çözüm bu atığı uygun bir alanda kullanmaktır. Laboratuvarımızdaki ve dünyadaki diğer laboratuarlardaki diğer araştırmacılar bu atığı yeni adsorbentler elde etmek için ham madde olarak kullanmaktadır ve bu atıktan elde edilen adsorbentler arsenik, pestisid, florür, pikolinler, kurşun, bakır ve boyar maddeler gibi birçok kirliliğin uzaklaştırılmasında kullanılmış ve bu çalışmalardan iyi sonuç alınmıştır.

Bu çalışmada 3 pestisid (bentazon, malathion ve karbofuran) kirlilik olarak seçilmiş ve kullanılmış ağartma toprağı ise yeni adsorbentler üretmek için ham madde olarak seçilmiştir.

Bu bağlamda bu çalışmanın amacı, bentazon, malathion ve karbofuranın sulardan uzaklaştırılması için yeni adsorbentler geliştirmek ve bu adsorbentlerin arıtma tesislerinde kullanılabileceğini göstermektir.

Ağustos 2019, 75. sayfa.

Anahtar kelimeler: Pestisidler, adsorpsiyon, çevre kirliliği, katı atık, adsorbent eldesi.

SUMMARY

ADSORPTION OF SOME PESICIDES BY THE ADSORBENTS PRODUCED FROM SPENT BLEACHING EARTH

M.Sc. THESIS

Zeynep Berna TAMER

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet MAHRAMANLIOĞLU

During the last 50 years, environmental pollution has impacted the ecological balance and did harmful effects for human beings, land and water.

On the other hand, pesticides have gained importance since the use of pesticides plays a major role in the feeding the world's population. Although pesticides have brought many benefits to society, these substances have also resulted in adverse effects in humans and their environment. If the effluents that contain pesticides are treated by suitable methods, pesticide pollution can be reduced.

There are many methods to remove organic substances from waters. Among these methods, adsorption is one of the suitable methods and activated carbon is the most widely used adsorbent in the adsorption processes since they have high surface areas and porosity.

However activated carbon is expensive and the use of activated carbon increases the cost of treatment processes.

Therefore scientists have studied on cheap adsorbents to remove organic and inorganic pollutants fron waters.

SBE (spent bleaching earth) is a solid waste of the edible oil industry and was chosen as a raw material to produce new adsorbents. It has two components; residual oil not removed by fitler pressing and montmorillonite clay. This waste is stored in covered storage space or open storage. This waste is dangerous since it causes fires. Moreover its storage increses the costs of production. Agood solution is to use this waste in a suitable area. The researchers in our laboratory and in other laboratories in the world, use this waste as raw material to produce new adsorbents and the adsorbents produced this waste have been used to remove many pollutants such as arsenic, pesticides, fluoride, picolines, lead, copper and dyestuffs and good results have been obtained from these studies.
In this study, three pesticides (bentazon, malathion and carbofuran) have been chosen as pollutants and spent bleaching earth has been chosen as raw material to produce new adsorbents.

In this context the aim of this study is
1) to develop new adsorbents for the removal of bentazon, malathion and carbofuran
2) to show applicability these adsorbents in treatment systems.

August 2019, 75. pages.

Keywords: Pesticides, adsorption, enviromental pollution, solid wastes, production of adsorbent.

1.GİRİŞ

Toksik özellikleri nedeniyle hedef kitlelerine karşı başarı ile kullanılan pestisidler tarımsal zararlıları kontrol etmede büyük başarı sağlamışlardır. Onları etkili kimyasal yapan özellikleri nedeniyle sağladıkları büyük faydanın yanında pestisidler hedef olmayan türlere de zarar vermektedir.

Dünya Sağlık Örgütü' ne göre[1], pestisidlerin tüketimi, özellikle gelişmekte olan ülkelerde pestisidlerin kullanımı dünya genelinde artmaktadır.

Pestisid formülasyonu, aktif bileşenlerden (zararlı böcekleri öldüren) ve etkisiz bileşenlerden (etken içerik maddelerinin verimli çalışmasını sağlayan) oluşur. Bununla beraber istatistikler pestisidlerin yüksek derişimde (%2 ile 80 arasında) aktif bileşen içerdiğini göstermiştir.

Günümüzde yaklaşık 1.8 milyar insanın tarımla uğraştığı ve ürettikleri gıda ve ticari ürünleri korumak için böcek ilacı kullandığı tahmin edilmektedir. Diğerleri pestisidleri mesleki olarak halk sağlığı programları için ve ticari uygulamalarda kullanırken birçoğu çim, bahçe, ev içinde ve çevresinde kullanmaktadır.

Amerika Birleşik Devleti'nde (ABD) her yıl 1 milyar pounddan fazla ve dünya çapında yaklaşık 5,6 milyar pound pestisid kullanılmaktadır[2]. Gelişmekte olan birçok ülkede, maruziyetleri kontrol etmeye yönelik programlar sınırlıdır veya yoktur. Sonuç olarak, dünyada 25 milyon kadar tarım işçisinin her yıl pestisid zehirlenmesi yaşadığı tahmin edilmektedir[3].

Her ne kadar böcek ilacı kullanımının organik tarım uygulamaları ve zararlı böcekleri kontrol etmek için diğer teknolojilerin kullanımı yoluyla azaltma girişimleri devam etse de böcek ilacı kullanımına ev ve bahçe kullanımı termik kontrolü ve evdeki toz yiyecek kalıntıları nedeni ile maruz kalabilmekteyiz. ABD tarım bakanlığı ABD' deki 50 milyon insanın içme suyunun

[1] https://www.epa.nsw.gov.au/your-environment/pesticides/pesticide-use-nsw, [Ziyaret tarihi: 8 Temmuz 2019]
[2] https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2946087/#R4, [Ziyaret tarihi: 8 Temmuz 2019]
[3] https://digitalcommons.usu.edu/cgi/viewcontent.cgi?referer=&httpsredir=1&article=1075&context=extension_histall, [Ziyaret tarihi: 8 Temmuz 2019]

pestisidler ve diğer tarım kimyasalları tarafından potansiyel olarak kontamine olmuş yer altı sularından elde ettiğini tahmin etmektedir (Kandpal, 2014).

Kirlilik, dünyanın en büyük çevresel hastalık ve erken ölüm nedeni olarak görülmektedir.

Kirlilik nedeniyle her yıl 9 milyon insan ölmektedir. Bu miktar AIDS, tüberküloz ve sıtmadan ölen insan sayısından 3 kat daha fazladır. Ayrıca çocuklar kirlilikten daha fazla etkilenmektedir ve 3-6 yaş grubundaki çocuklar dermal ve diyet dışı oral dozların çoğunu oyuncaklardan ve halı üzerinde oynarken almaktadır.

Sorun, büyüklüğüne rağmen uluslararası kalkınma ve küresel sağlık gündemlerinde ihmal edilmektedir.

Dünya Sağlık Örgütü' ne göre pestisidlerin tüketimi özellikle gelişmekte olan ülkelerde pestisidlerin ilk kullanıldığı yıl olan 1940' tan itibaren dünya genelinde artmaktadır. Pestisidler sentetik bir öldürücü, bir katil ve kovucu olarak çalışan kimyasal madde olarak tanımlanmaktadır.

Pestisidler çevreye üretildikleri fabrikaların atık sularından, uygulandığı çimlerden yağmur suyu vasıtasıyla, erimiş karların toprağı yıkayıp yer altı su kaynaklarına taşınmasıyla ayrıca evcil hayvanları tedavi etmek için kullanılan böcek öldürücülerin yıkanması ve tarımdaki uygulamalar sonucu geçmektedir.

Pestisidleri sulardan uzaklaştırmak için en çok kullanılan metotlar, ters osmoz, adsorpsiyon (Dabrowski (2001), Danish ve diğ. (2010) ve Rafatullah ve diğ. (2010)), fotokatalitik bozunma (Aungpradit ve diğ. (2007) ve Mahalakshmi ve diğ. (2007)), photo-fenton ve biyolojik oksidasyon (Mart'ın MMB ve diğ. (2008)), ileri oksidasyon prosesleri (Saritha ve diğ. (2007)), aerobik bozunma (Rajashekara ve Manonmani (2007)), nanofiltrasyon membranları (Almad ve diğ. (2008)), ozonlama (Maldonado ve diğ. (2006)), koagülasyon (Jia ve diğ. (2006)), akışkan ekstraksiyonu (Lagadec ve diğ. (2000)) ve katı faz ekstraksiyonu (Masselon ve diğ. (1996)) dur.

Pestisidlerin adsorpsiyonu üzerine birçok çalışma yapılma yapılmıştır ve adsorpsiyon proseslerinde en aktif olarak kullanılan adsorbent aktif karbondur. Yalnız aktif karbon, pahalı olduğu için ve rejenerasyon sırasında kayıplar olduğu için onun yerine ucuz adsorbentler

kullanılmak istenmektedir. Kimya bölümümüzün laboratuarlarında uzun yıllardan beri çok düşük maliyetli ya da bedava olan ham maddeler kullanılarak adsorpsiyon çalışmaları yapılmaktadır. Bu çalışmalar sonucunda bu ham maddelerden elde edilen adsorbentlerin pestisidler, arsenik, yüzey aktif madde, iyonik sıvılar gibi maddelerin uzaklaştırılmasında başarı ile kullanıldığı görülmüştür.

Bu çalışmada adsorbent olarak, yağ fabrikası atığı olan kullanılmış ağartma toprağından adsorbent elde edilmiş ve bu elde edilen adsorbent çalışma için seçilen 3 pestisidin sulardan uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Çalışmada pestisid olarak bentazon, karbofuran ve malathion seçilmiştir.

Karbofuran adsorpsiyonu, birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Chang ve diğ. (2011 ve 2014) pirinç sapından elde ettikleri aktif karbonla, Mear ve diğ. (1996) silika üzerine, Couso ve diğ. (2010) toprak üzerine, Njoku ve diğ. (2014) Hindistan cevizi yaprağından elde ettikleri aktif karbon üzerine, Vithanage ve diğ. (2015) çay atığı ve pirinç çeltiği ile elde ettikleri adsorbentlerle, Gupta ve diğ. (2006) gübre ve çelik endüstrisi atıkları ile, Salman ve Hameed (2009) muz sapından elde ettikleri adsorbentlerle, Salman ve diğ. (2011) aktif karbon ile, Makehelwala ve diğ. (2012) pirit üzerine, Salman ve Hameed (2010) granüler aktif karbon üzerine, Memon ve diğ. (2007) kestane kabuklarını kullanarak karbofuran adsorpsiyonu çalışmışlardır.

2.GENEL KISIMLAR

2.1 ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir katı veya sıvı sınır yüzeyindeki derişim değişimidir. Sınır yüzeyindeki derişim değişimi artış veya azalış şeklinde olabilir. Derişimde artış varsa pozitif adsorpsiyon, azalış varsa negatif adsorpsiyon adını alır. Sınır yüzeyinde derişimi artmış olan maddeye adsorplanmış madde, bu maddeyi yüzeyinde tutan maddeye ise adsorban veya adsorbent denir.

Adsorpsiyon genellikle sınır yüzeyindeki tanecikler arasındaki kuvvetlerin denkleşmemesinin sonucudur. Adsorpsiyon ve absorpsiyon terimleri genelde karıştırılır. Absorpsiyonda absorplanan madde absorbanın içine difüz olmaktadır. Buna klasik bir örnek olarak süngerin suyu emmesi verilebilir. Çözünen maddeyi tutan maddenin yüzeyi, adsorpsiyon olayı gerçekleşirken eski halinden uzaklaşır ve bu süreç daha karışık hale gelir. Adsorpsiyonda yüzeyde madde birikimi olur.

2.1.1 Adsorpsiyon Tipleri

Adsorpsiyon, fiziksel ve kimyasal olarak ikiye ayrılır.

Fiziksel adsorpsiyon genel bir olaydır ve bu olayda zayıf etkileşimler (genellikle Van der Waals kuvvetleri) etkindir. Fiziksel olarak adsorplanan moleküller, kendi özelliklerini kaybetmezler ve desorpsiyon sonrasında bu moleküller orijinal halleri ile sıvı faza dönerler. Seçimlilik azdır ve katılım bütün yüzeyi ilgilendirir. Adsorpsiyon ısısı düşüktür, yaklaşık 10 kkal/mol kadardır. Adsorpsiyon olayı bir denge tepkimesidir, çift yönlüdür ve hızlıdır. Birden fazla molekül kalınlığında adsorplanmış tabaka olabilir. Daima ekzotermik gerçekleşir. Ancak bu olay dar gözenekli bir adsorban üzerinde gerçekleştiğinde enerjisi artabilir.

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşime bağlıdır ve bu olayda sınır yüzeyindeki tanecikler ile adsorbe edilen tanecikler arasında kimyasal bir tepkime olur. Dolayısıyla elektron alış-verişi ya da ortaklaşması olur. Kimyasal olarak adsorplanan bir molekül yüzey ile etkileşir ya da yüzeyden ayrışırsa kendi özelliğini kaybeder ve desorpsiyon

ile geri kazanılamaz. Aktifleşme enerjisi, kimyasal tepkime olduğundan yüksektir ve 20 ile 100 kkal/mol arasındadır. Adsorplanmış tabaka monomolekülerdir ve çoğu durumda adsorbanın tüm yüzeyine değil 'aktif merkez' denilen adsorbentin belirli yüzeyleri ile tepkime oluşur.

2.1.2 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon olayı gerçekleşirken sıcaklık sabit tutulduğunda çözeltiden adsorpsiyon yalnızca derişime, gaz fazından adsorpsiyon ise sadece basınca bağlı olarak gerçekleşir. Bu durumlarda adsorplanan madde miktarının derişimle ya da basınçla değişimini gösteren grafikler 'adsorpsiyon izotermi' olarak adlandırılır. Literatürde en çok kullanılan iki izoterm vardır; Langmuir ve Freundlich izotermleridir. Bunların dışında Giles izotermi de yaygın kullanılan izotermlerdendir.

2.1.2.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için geçerli olan denklemdir. Yüzey alanındaki çalışmaları ile 1932 yılında Nobel Kimya Ödülü sahibi Amerikalı bilim insanı Irving Langmuir tarafından türetilmiştir.

Bu izotermin geçerli olması için gerekli olan şartlar;

1) Adsorbent homojen olmalıdır.

2) Çözünen ve çözücü eşit molar yüzey alana sahip olmalıdır (Pratikte bu şarta çok bakılmaz).

3) Yüzey ve bulk fazlar, ideal davranış göstermelidir, aralarında herhangi bir etkileşim olmamalıdır.

4) Yüzeyde moleküller tek tabaka halinde bulunur, tutunan moleküller disosiye halde olmamalıdır.

5) Adsorpsiyon olayında denge söz konusudur. Denge anında, adsorpsiyon hızı ile desorpsiyon hızı birbirine eşittir. Adsorpsiyon hızı yüzeyin boş kalan bölgelerine, desorpsiyon hızı yüzeyin dolu olan bölgelerine bağlıdır.

6) Yüzey enerjik olarak homojendir. Desorpsiyon entalpisi sabittir ve örtülmüş yüzeyin miktarından bağımsızdır. Bu, yüzeyin tamamen birbirinin aynısı olduğunu ve tutunmuş moleküllerin komşu moleküller ile etkileşimde olmadığını ifade etmektedir.

Langmuir izoterm eşitliği için,

Adsorpsiyon hızı=$\vartheta_a = k_a C(1-\varphi)$ (2.1.2.2.1)

Bu denklemde C, denge derişimini, φ adsorbe edilmiş yüzeyin toplam yüzeye oranını, k_a adsorpsiyon hız sabitini ifade etmektedir.

Desorpsiyon hızı=$\vartheta_d = k_d \varphi$ (2.1.2.2.2)

Bu denklemde k_d desorpsiyon hız sabitini ifade etmektedir. Denge anında adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olacağından,

$$\vartheta_a = k_a C(1-\varphi) = \vartheta_d = k_d \varphi \quad (2.1.2.2.3)$$

$$\frac{\varphi}{(1-\varphi)} = KC \quad (2.1.2.2.4)$$

Bu denklemde $\frac{k_a}{k_d}$ eşitliği olarak verilen K, denge sabitidir. Yüzey fazı ile çözelti fazı arasındaki adsorbe olan maddelerin dağılımını göstermektedir (partisyon). Eğer bu eşitlik düşük derişimdeki limit durumlarına uygulanırsa,

$$K = (\varphi / C)_{c-0} \quad (2.1.2.2.5)$$

Düşük K değerleri zayıf adsorpsiyon gösterirken büyük K değerleri maddenin büyük oranda adsorpsiyonunu gösterir. Adsorplanan madde serbest enerjisi ΔG_{ads} K değeriyle ilişkilidir.

$$\Delta G_{ads} = 2RT \ln K \quad (2.1.2.2.6)$$

Kaplanmış yüzey fraksiyonu,

$$\varphi = \frac{\Gamma}{\Gamma_{max}} \qquad (2.1.2.2.7)$$

Bu denklemde Γ adsorbe edilmiş madde miktarı, Γ_{max} adsorbent tamamen kaplandığındaki adsorpsiyonu gösterir. 2.1.2.2.4 ile 2.1.2.2.7 eşitlikler birleştirirlirse,

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{max}} + (1/\mathrm{K}T_{max})\,1/C \qquad (2.1.2.2.8)$$

elde edilir. Bu eşitliğin yerine,

$$\frac{C}{Q} = \frac{C}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 b} \qquad (2.1.2.2.9)$$

ile ifade edilmektedir. Bu eşitlikte C denge konsantrasyonunu, Q birim adsorbent tarafından adsorbe edilen madde miktarını, Q_0 ve b Langmuir izoterm katsayılarını göstermektedir. Ayırma faktörü olarak bilinen boyutsuz sabit R_L Webber Chakkravorti tarafından

$$R_L = \frac{1}{1 + b\,C_0} \qquad (2.1.2.2.10)$$

ile hesaplanmıştır. Bu denklemde C_0 başlangıç derişimi, b Langmuir izoterm sabitini ifade etmektedir. 'R_L değeri ne kadar küçükse adsorpsiyon o kadar verimli olmuştur' şeklinde yorumlanmaktadır. R_L değerinin birden büyük olması istenen bir durum değildir. Adsorpsiyonda istenen, $0<R_L<1$ halidir.

2.1.2.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

1926 yılında Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich tarafından önerilmiştir. Bu izoterm ideal olmayan ve tersinir adsorpsiyonlar için ileri sürülmüş tek tabaka oluşumu ile sınırlanmamış izoterm tipidir. Basit bir modeldir. Çok tabakalı adsorpsiyon için kullanışlıdır. Hayvandan elde edilen adsorbentler üzerine yapılan adsorpsiyonlar ile geliştirilmiştir ve daha sonraları organik bileşikler aktif karbon veya moleküler elekler üzerine adsorbe olan türler gibi heterojen sistemler için kullanılmıştır. Belli miktarda adsorbent tarafından adsorplanan

gaz miktarı, basınç artışı ile artar ve daha sonra adsorbent yüzeyinin gaz molekülleri ile doyması ile adsorpsiyon hızında yavaşlama olur. Freundlich izoterm bağıntısı,

$$q = kC^n \qquad (2.1.2.3.1)$$

Bu denklemde q birim miktar adsorbent tarafından adsorbe edilen miktarı, k ve n Freundlich izoterm sabitlerini, C ise denge derişimini temsil etmektedir. Bu denklem lineerleştirilmek için,

$$\ln q = \ln k + \mathrm{n} \ln C \qquad (2.1.2.3.2)$$

haline getirilir. Bu eşitlikteki $\ln q$ ile $\ln C$ arasında çizilen grafiğin eğiminden n sabiti, kesim noktasından k sabiti hesaplanır. n değerine göre aşağıdaki yorumlar yapılabilir.

1)n=1 ise fazlar arasındaki dağılım derişimden bağımsızdır.

2)n>1 ise normal adsorpsiyon vardır.

3)n<1 ise kooperatif adsorpsiyon vardır.

Gazlar için adsorpsiyonda denklemdeki derişim yerine kısmi basınçlar yazılabilir. Bu durumda gaz fazında bulunan X maddesi için,

$$q = kP_X{}^n \qquad (2.1.2.3.3)$$

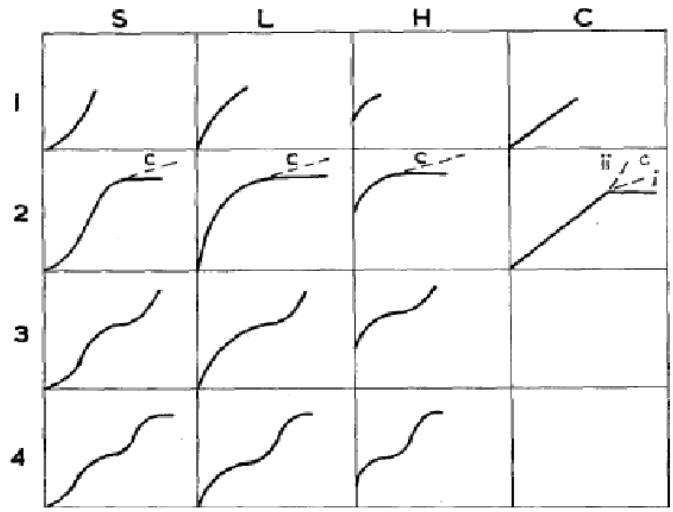
denklemi elde edilir. Bu denklem lineerleştirilirse,

$$\ln q = \ln k + n \ln P_X \qquad (2.1.2.3.4)$$

şeklinde bulunur.

2.1.2.3 Giles Sınıflandırma Sistemi

Bu sistemde bütün izotermler başlıca dört gruba ayrılır. Bu dört grup, S, L (Langmuir tipi), H (yüksek afinite) ve C (sabit dağılım) izotermleridir. Her bir grup kendi içinde de alt gruplara ayrılır.



Şekil 2.1: Giles adsorpsiyon izotermleri.

2.1.3 Adsorpsiyon Termodinamiği Van't Hoff Eşitliği

Adsorpsiyonda termodinamik parametreler serbest enerji değişimi (ΔG^0), entalpi değişimi (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) verilen Van't Hoff eşitliği kullanılarak hesaplanır.

$$\ln K_{da} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \qquad (2.1.3.1)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \qquad (2.1.3.2)$$

Burada K_{da}, dağılım katsayısını göstermektedir. ΔS^0 ve ΔH^0 değerleri Denklem 2.1.3.1' in kesimi ve eğiminden, ΔG^0 değeri ise Denklem 2.1.3.2 ile bulunur.

2.1.4 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon hız sabitleri çeşitli eşitlikler kullanılarak hesaplanabilir. Adsorpsiyon çalışmalarında en çok kullanılan eşitlikler Lagergren ifadesi ve yalancı ikinci mertebeden eşitliğidir.

Lagergren eşitliği,

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_a t \qquad (2.1.4.1)$$

olarak gösterilebilir. Bu denklemde kullanılan sembollerden t zamanı, q herhangi bir anda birim miktar adsorbent tarafından adsorbe edilen miktarı, q_e denge anında birim miktar adsorbent tarafından adsorbe edilen madde miktarını göstermektedir. $\ln(q_e - q)$ ile t arasında çizilen grafiğin eğiminden k_a(adsorpsiyon hız sabiti) bulunur.

Yalancı ikinci mertebe eşitliği için lineer form,

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_i {q_e}^2} + \frac{t}{q_e} \qquad (2.1.4.2)$$

olarak gösterilebilir. Bu denklemde kullanılan sembollerden t zamanı, q herhangi bir anda birim miktar adsorbent tarafından adsorbe edilen miktarı, q_e denge anında birim miktar adsorbent tarafından adsorbe edilen miktarı göstermektedir. t/q ile t arasında çizilen grafiğin kesimi ve eğiminden k_i (yalancı ikinci mertebeden eşitilik için adsorpsiyon hız sabiti) ve q_e değerleri bulunur.

2.1.5 Adsorpsiyon Difüzyon Modeli

Adsorpsiyon mekanizmasının 3 kademede olduğu varsayılmaktadır. Bunlardan ilki, adsorbentin çözeltiden adsorbent yüzeyine kütle transferi veya film difüzyonudur. Bu olayda çözeltide çözünmüş tanecik kinetiği ile adsorbanın yüzeyine gelir. İkinci basamakta ise çözünmüş tanecik, adsorbanın gözenekleri içinden geçer. Tanecik içi difüzyon hızı, adsorbanın büyüklüğüne ve şekline bağlıdır. Difüzyon yönü yüksek derişimden düşük derişime doğrudur. Son basamakta adsorbentin gözeneklerinde bulunan çözünen madde iç yüzeyde tutunur ve bu mekanizma çok hızlı olur. Tanecik içi difüzyon katsayısı, $q = k_{int}\, t^{0,5}$ bağıntısı ile bulunmaktadır. Bu denklemdeki q, herhangi bir t anındaki birim miktar adsorban tarafından adsorbe edilen miktarı, k_{int} difüzyon katsayısını, t ise zamanı temsil etmektedir. q ile $t^{0,5}$ arasında çizilen grafiğin eğimi k_{int} sabitini verir.

2.2 PESTİSİDLER

Pestisitler, böcekler, kemirgenler, mantarlar ve istenmeyen bitkiler (yabani otlar) dahil zararlı böcekleri öldürmek için kullanılan kimyasal bileşiklerdir. Doğası gereği, insanlar dahil diğer organizmalar için potansiyel olarak toksik olan pestisidlerin güvenli bir şekilde kullanılmaları ve uygun şekilde atılmaları gerekir.

Pestisidler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir,

•Insektist

•Herbicid

•Rodenticid

•Bactericid

•Fungicid

•Larvisid

Böcek ilaçları geniş alanlara yayıldığından çevre üzerinde yaygın bir etkiye sahiptir. Örneğin araştırmalar, herbisitlerin % 95' inden fazlasının ve böcek ilaçlarının % 98' inden fazlasının geniş alanlarda uygulanmaları ve rüzgar ve su ile taşınmaları nedeni ile hedeflenen haşereye ulaşamadığını göstermiştir. Bu kimyasallar diğer alanlara ulaştığı için, bitki ve hayvan türünü olumsuz olarak etkilemektedir. Ayrıca üretim, depolama, nakliye nedeniyle pestisitler çevreye bulaşmaktadır.

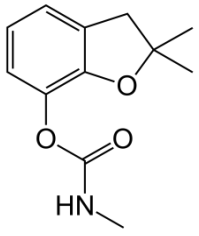
Pestisitler uygulanınca toprağa doğru ilerler ve toprakta biyolojik çeşitlilik kaybına neden olur. Bu, toprağın genel olarak daha düşük bir kaliteye sahip olduğu ve daha az verimli olduğu anlamına gelir. Ayrıca büyük miktarda organik madde çıkarır. Organik madde toprağın suyu tutmasına yardımcı olur. Bu organik madde eksikliği böcek ilaçlarının kimyasalları parçalamak yerine toprakta birikmeye devam etmesini sağlar. Toprağın daha az verimli olması daha az bitki büyümesine neden olur. Bu durum daha fazla gübre kullanılmasına neden olur. Uygulanan pestisitler toprağa sızdıktan sonra yer altı sularına, akarsu ve nehirlere geçer. Araştırmalara göre ABD' de her derenin ve tüm su kuyularının

yaklaşık %90' ının pestisitlerle kirlendiğini tespit edilmiştir. Yağmur ve yeraltı suyu kaynaklarının da kirlenmiş olduğu bulunmuştur.

Pestisitler sadece bitkilerde toplanmaz, toprağa sızmaz ve yakındaki su yollarından geçmez. Bu kimyasallar ayrıca rüzgarda, tarım ilacı olmayan alanlara, böcek ilacı sapması olarak bilinen bir olguda kolayca taşınır. Pestisit kayması, pestisit ekinlere püskürtüldüğünde ve bitkilere ulaşmadan önce rüzgarla taşındığında veya uçucu hale geldiğinde meydana gelir. Buharlaşmanın daha hızlı bir şekilde gerçekleştiği daha sıcak iklimlerde ve mevsimlerde daha sık görülür, böylece böcek ilacının toprağa emilimini önler. Pestisitler istenen yere bırakıldıktan sonra, uzun mesafelerdeki hassas ekosistemlere taşınabilirler. Bu pestisitlerin gidebileceği mesafe rüzgar hızına, bağıl nem seviyelerine ve dış sıcaklıklara bağlıdır. Bu, pestisidlerin havada derişimlerinin artmasına ve daha sonra insan ve hayvan solunum sistemlerine geçmesi anlamına gelir. Bazı pestisitler ayrıca atmosferdeki diğer kimyasallarla reaksiyona giren ve atmosferde metan ve diğer hidrokarbonların ne kadar süre kaldığını etkileyen bir sera gazı olan troposferik ozon yaratan uçucu organik bileşikler yayar. Pestisitlerin hava yoluyla taşınmasını önlemek için, birçok ülkede hedeflenen mahsullerin etrafına tampon bölge gerektiren düzenlemeler uygulanır.

2.2.1 Karbofuran

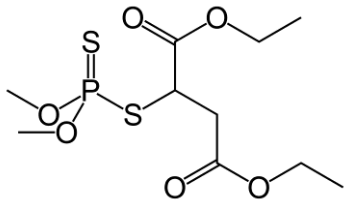
Karbofuran ($C_{12}H_{15}NO_3$), en zehirli karbamat böcek ilaçlarından biridir. Patates, mısır ve soya fasulyesi de dahil olmak üzere çok geniş bir ürün yelpazesindeki tarla bitkilerinde böcekleri kontrol etmek için kullanılmaktadır. Sistemik bir insektisittir, yani bitki onu köklerden emer ve bitki buradan böcek öldürücü derişimlerinin elde edildiği organları (esas olarak kaplar, saplar ve yapraklar; meyveler değil) boyunca dağıtır. Soya fasulyesi bitkisi üzerinde etkili olan birkaç böcek ilacı olması nedeniyle karbofuran kullanımı son yıllarda artmıştır. M_A: 221,25 g/mol.



Şekil 2.2: Karbofuranın yapı formülü.

2.2.2 Malathion

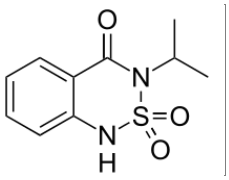
Malathion ($C_{10}H_{19}O_6PS_2$), kimyasal ailede organofosfatlar olarak bilinmektedir. Malathion içeren ürünler, zirai alanlarda ve evlerde çok çeşitli böcekleri kontrol etmek için açık havada kullanılmaktadır. Malathion ayrıca halk sağlığı sivrisinek kontrolü ve meyve sineği yok etme programlarında da kullanılır. M_A: 330,36 g/mol.



Şekil 2.3: Malathionun yapı formülü.

2.2.3 Bentazon

Bentazon ($C_{10}H_{12}N_2O_3S$), fasulye, pirinç, mısır, yer fıstığı ve nane içindeki geniş yapraklı yabani otların ve sazların seçici kontrolü için kullanılan bir herbisittir. Kontakt bir herbisit olduğundan yalnızca uygulandığı bitkinin parçalarına zarar vermektedir. M_A: 240,28 g/mol.



Şekil 2.4: Bentazonun yapı formülü.

3.MALZEME VE YÖNTEM

3.1 KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER

3.1.1 Bentazon

Bentazon, Sigma Aldrich firmasının 32052 katalog numaralı ürünüdür.

3.1.2 Karbofuran

Karbofuran, Sigma Aldrich firmasının 426008-5G katalog numaralı ürünüdür.

3.1.3 Malathion

Malathion, Sigma Aldrich firmasının 36143 katalog numaralı ürünüdür.

3.1.4 Aseton (C_3H_6O)

Aseton, Sigma Aldrich firmasının 24201 katalog numaralı ürünüdür. M_A=58.08 g/mol.

3.1.5 Asetik Asit (CH_3COOH)

Asetik asit, Merck firmasının 1.00063.2511 katalog numaralı ürünüdür. M_A=60.05 g/mol.

3.1.6 Etanol (C_2H_5OH)

Etanol, Merck firmasının 1.00983.2511 katalog numaralı ürünüdür. M_A=46.07 g/mol.

3.1.7 Sülfirik Asit (H_2SO_4)

Sülfirik asit, Merck firmasının 1.00731.2511 katalog numaralı ürünüdür. M_A=98.08 g/mol.

3.1.8 Sodyum Hidroksit

Sodyum hidroksit, Fluka firmasının 71692 katalog numaralı ürünüdür.

3.1.9 Hidroklorik Asit

Hidroklorik asit, Merck firmasının 1.00319.2500 katalog numaralı ürünüdür.

3.1.10 Aktif Karbon

Aktif karbon, Merck firmasının 1.02183.1000 katalog numaralı ürünüdür. M_A=12.01 g/mol.

3.1.11 SBE

SBE, zeytinyağı fabrikasından alınmıştır.

3.2 KULLANILAN CİHAZLAR VE CAM MALZEME

3.2.1 Hassas Terazi

Çalışmalarda tartımları almak için Radwag marka WAS 220/X model hassas terazi kullanılmıştır.

3.2.2 UV-Görünür Bölge Spektroskopisi

UV-görünür bölge spektroskopisi ölçümleri, Thermo Electron Corporation marka cihaz ile yapılmıştır.

3.2.3 pH Ölçümü

pH ölçümleri, Thermo Orion 720A+pH cihazı ile yapılmıştır.

3.2.4 Destilasyon Cihazı

Çalışmalarda kullanılan saf su Nüve NS 108 destilasyon cihazı ile elde edilmiştir.

3.2.5 Santrifüj Cihazı

Santrifüj için, elektro-mag marka M4818 M model santrifüj cihazı kullanılmıştır.

3.2.6 Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı

Chiltern HS31 model ve Thermal marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

3.2.7 Termostatlı Karıştırıcı

Nüve ST 402 model termostatlı çalkalayıcı kullanılmıştır.

3.2.8 Fırın

Çalışmalarda Protherm marka fırın kullanılmıştır.

3.2.9 Cam Malzeme

Çalışmalarda Isolab marka cam malzeme kullanılmıştır.

3.3 KULLANILAN ADSORBENT

Sülfürik asit çözeltisi (16 ml su ile 8 ml sülfirik asit) 25 gram kullanılmış ağartma toprağı ile karıştırıldı ve oluşan nemli madde bir fırına konuldu. Fırının sıcaklığı oda sıcaklığından 335^0C ye çıkartıldı ve karışım 5 saat bu sıcaklıkta tutuldu. 5 saatin sonunda oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve fırından çıkartıldı. Çıkarılan numuneler safsızların giderilmesi için 0,1 M HCl çözeltisi ile çalkalandı ve ardından adsorbentler saf su ile asitlik giderilinceye kadar birkaç defa yıkandı. Yıkamadan sonra numune 105^0C de 12 saat etüvde kurutuldu. İleriki zamanlarda kullanılmak üzere sıkıca kapatılmış kapalı kapta saklandı.

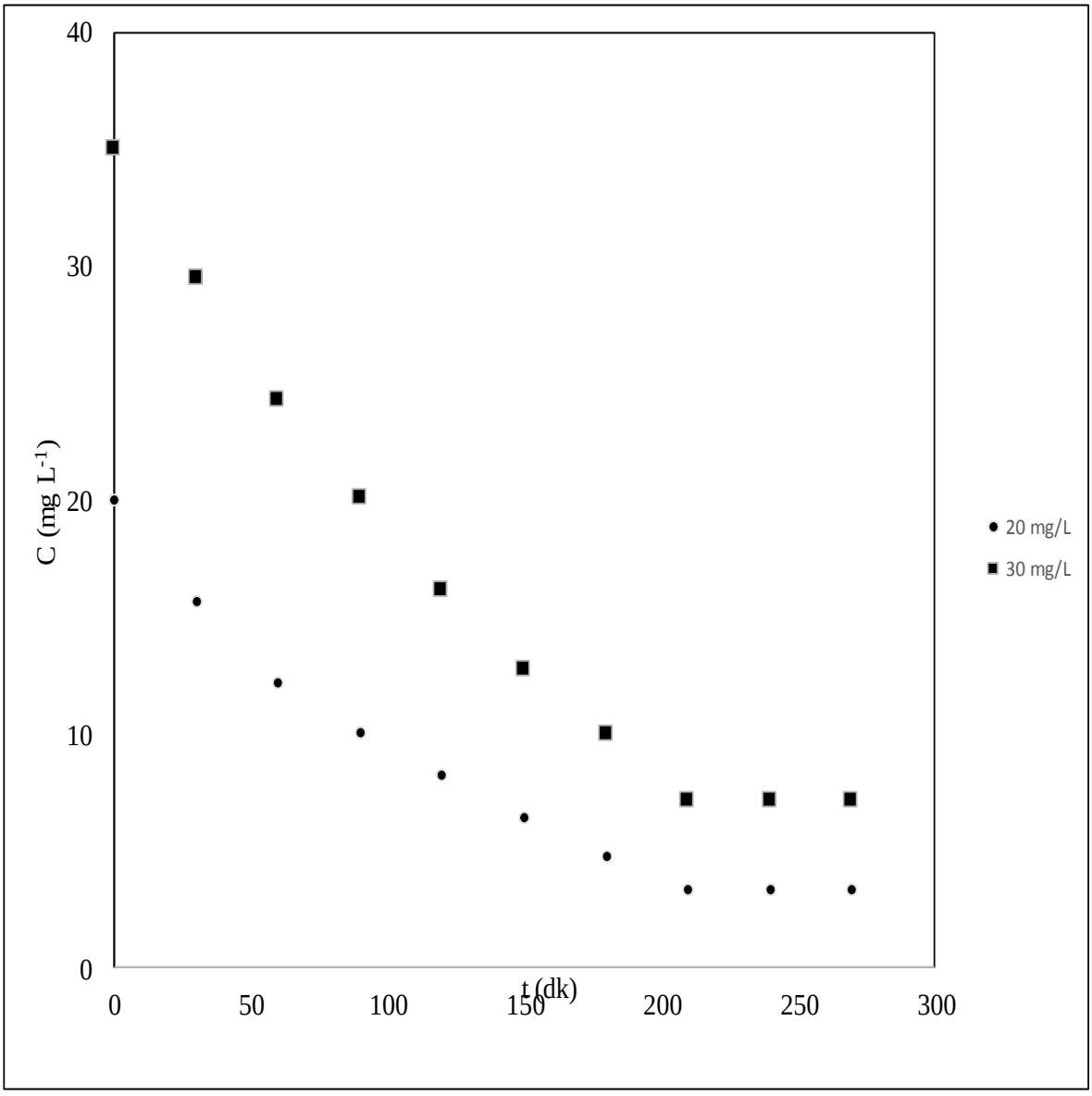
3.4 KESİKLİ ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

Bentazon, malathion ve karbofuranın sulu çözeltilerinden uzaklaştırılması için çeşitli derişimlerdeki çözeltilerinden belirli hacimlerde alınarak her numuneye belirli miktarlarda adsorbent (aktifleştirilmiş ağartma toprağı veya aktif karbon) ilave edildi ve karışımlar dengeye ulaşıncaya kadar çalkalandı. Çalkalama sonrası karışımlardan numuneler alındı ve 3 defa santrifüj edildi. Elde edilen berrak fazlardan gerekli miktarlar alınarak derişimlerini belirlemek için UV-spektrofotometre cihazında absorbans değerleri ölçüldü. Elde edilen değerler adsorpsiyon izotermlerinin çizilmesi ve adsorpsiyon izoterm sabitlerinin hesaplanması için kullanıldı. Ayrıca termodinamik parametrelerin hesaplanması için 20-50^0C sıcaklık aralığındaki farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon denge sabitleri elde edildi ve bu değerlerden termodinamik parametreler hesaplandı.

4.BULGULAR

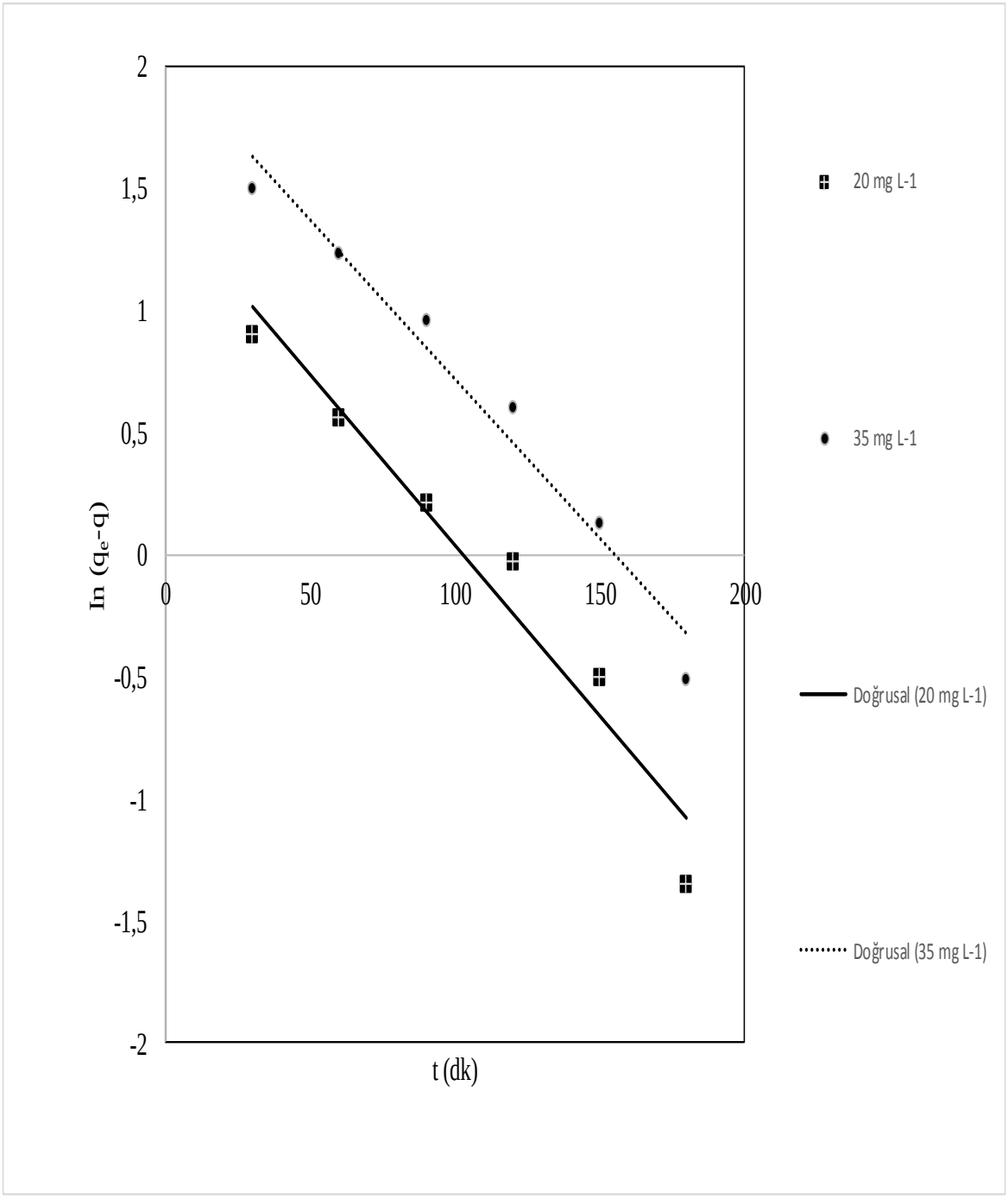
4.1 KARBOFURAN GRAFİKLERİ

Karbofuran adsorpsiyonunda çalışılan bütün derişimlerde dengeye gelme süresi 210 dakika bulunmuştur. Şekillerde karışıklık olmaması için yalnızca 20 mg L^{-1} ve 35 mg L^{-1} derişimleri için grafikler verilmiştir.



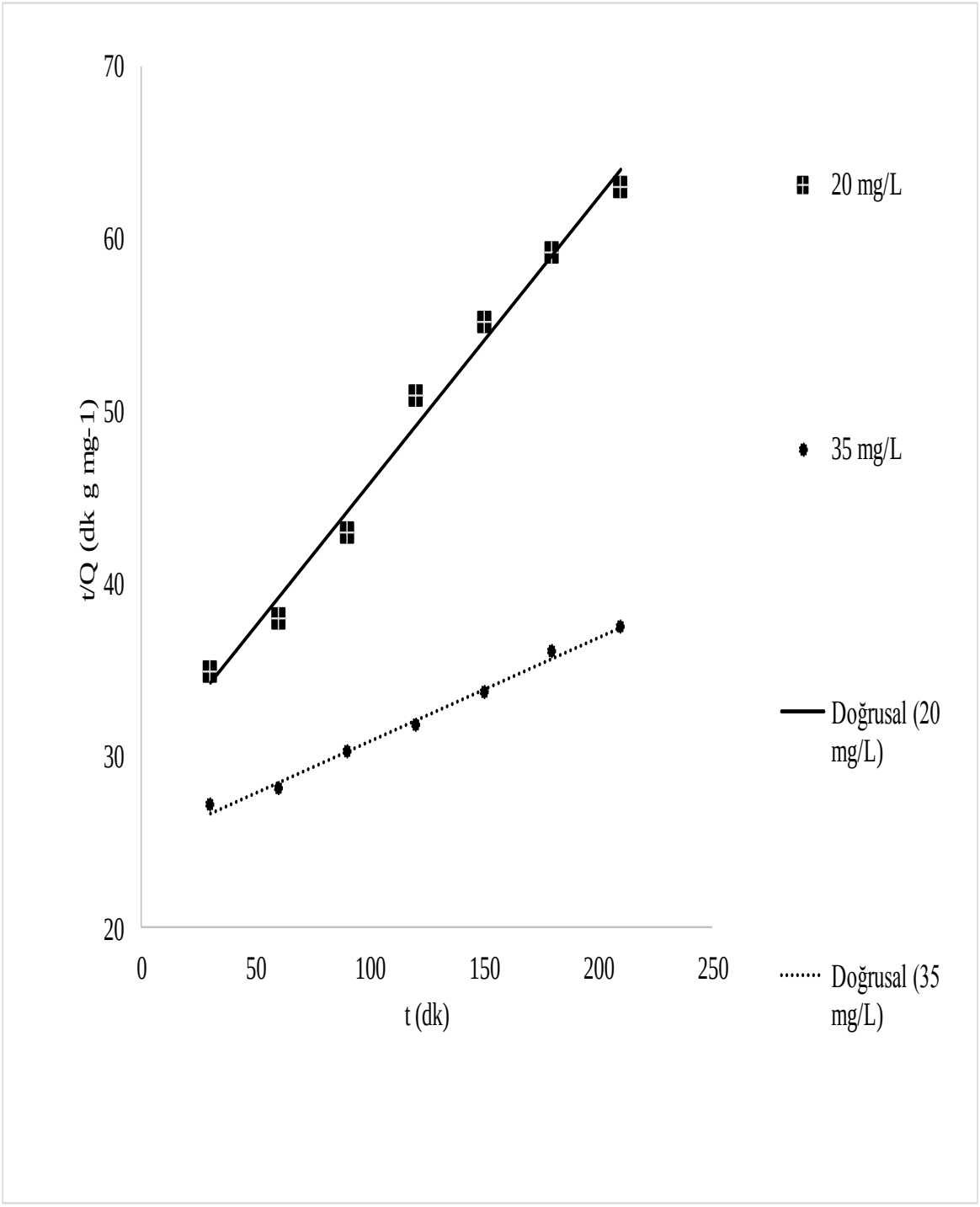
Şekil 4.1.1: Karbofuran için derişim-zaman grafiği.

Karbofuran adsorpsiyonu için Lagergren grafiği Şekil 4.1.2 de görülmektedir. 20 mg L^{-1} için adsorpsiyon hız sabiti (k_a) 0.014 dk^{-1} (R^2=0.95) ve 35 mg L^{-1} için adsorpsiyon hız sabiti (k_a) 0.013 dk^{-1} (R^2=0.97) bulunmuştur.



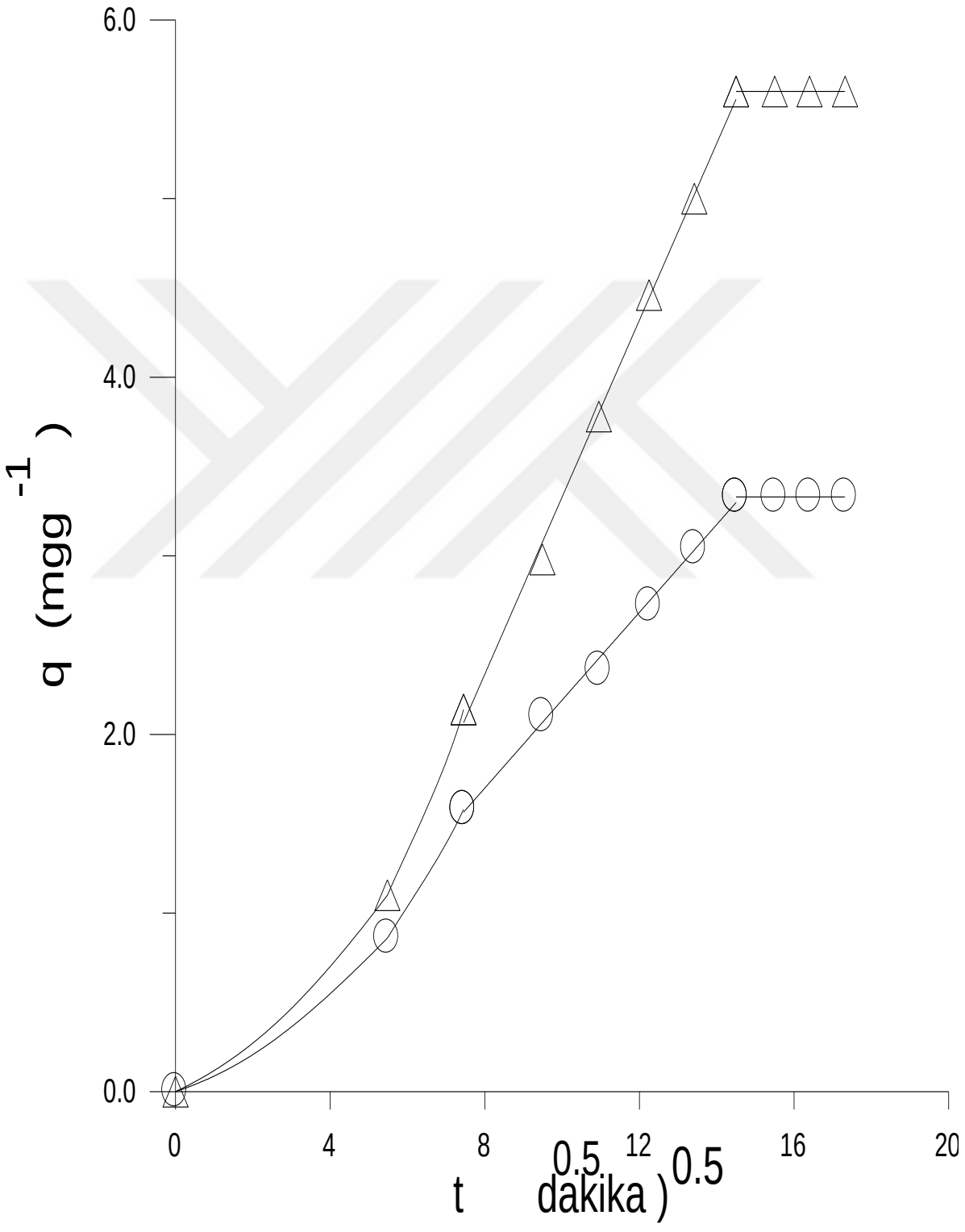
Şekil 4.1.2: Karbofuran için Lagergren grafiği.

Şekil 4.1.3 te yalancı ikinci mertebeden reaksiyon için grafikler görülmektedir. 20 mg L^{-1} için adsorpsiyon hız sabiti (k_i) 9.89×10^{-4} g mg^{-1} dk^{-1} (R^2=0.99) ve 35 mg L^{-1} için adsorpsiyon hız sabiti (k_i) 1.44×10^{-4} g mg^{-1} dk^{-1} (R^2=0.99) bulunmuştur.



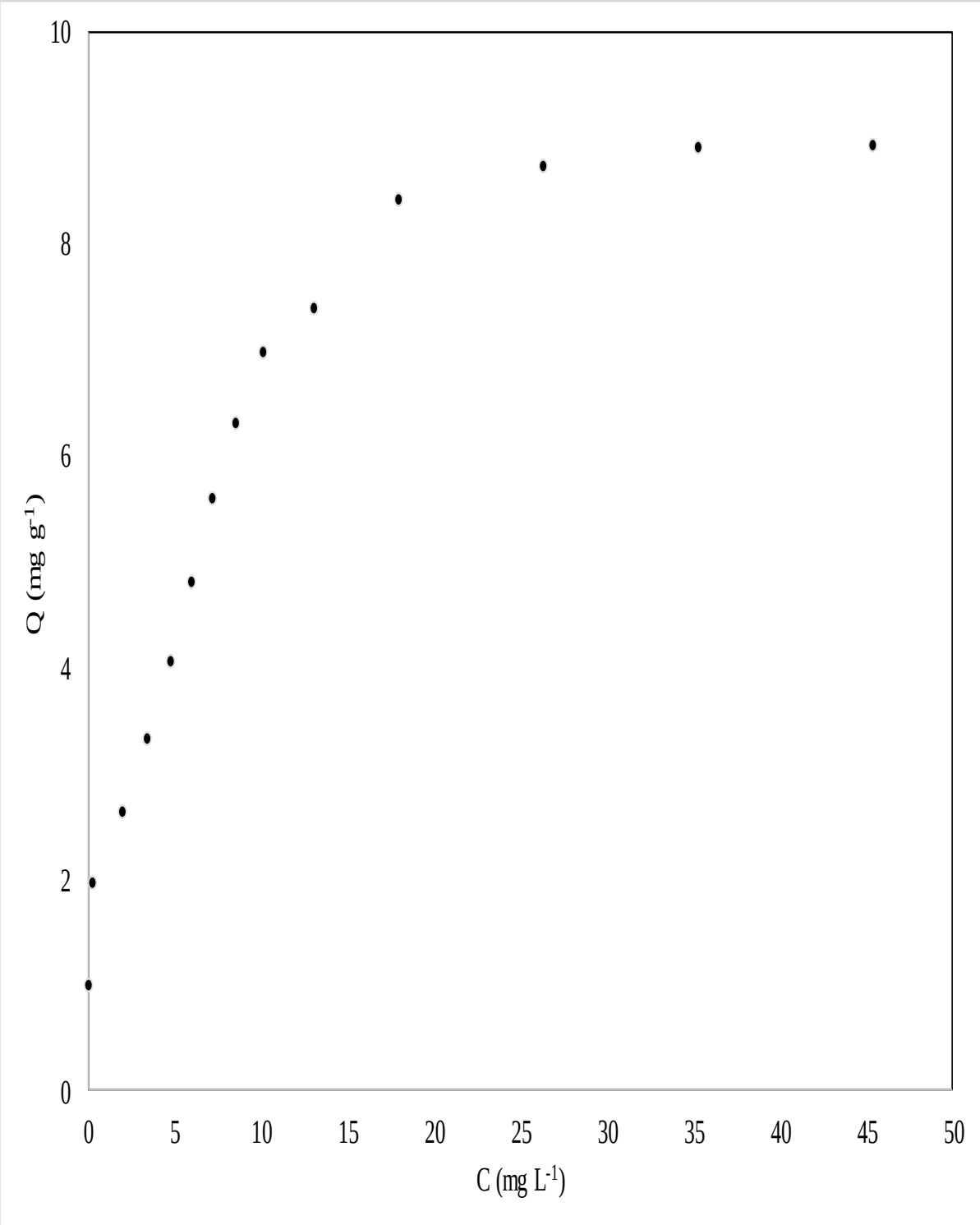
Şekil 4.1.3: Karbofuran için yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon kinetiği grafiği.

Şekil 4.1.4 te tanecik içi difüzyon grafikleri görülmektedir. Burada 20 mg L^{-1} için tanecik içi difüzyon hız sabiti (k_{int}) 0.25 mg g^{-1} $dk^{-0.5}$ (R^2=0.99) ve 35 mg L^{-1} için tanecik içi difüzyon hız sabiti (k_{int}) 0.49 mg g^{-1} $dk^{-0.5}$ (R^2=0.99) bulunmuştur.



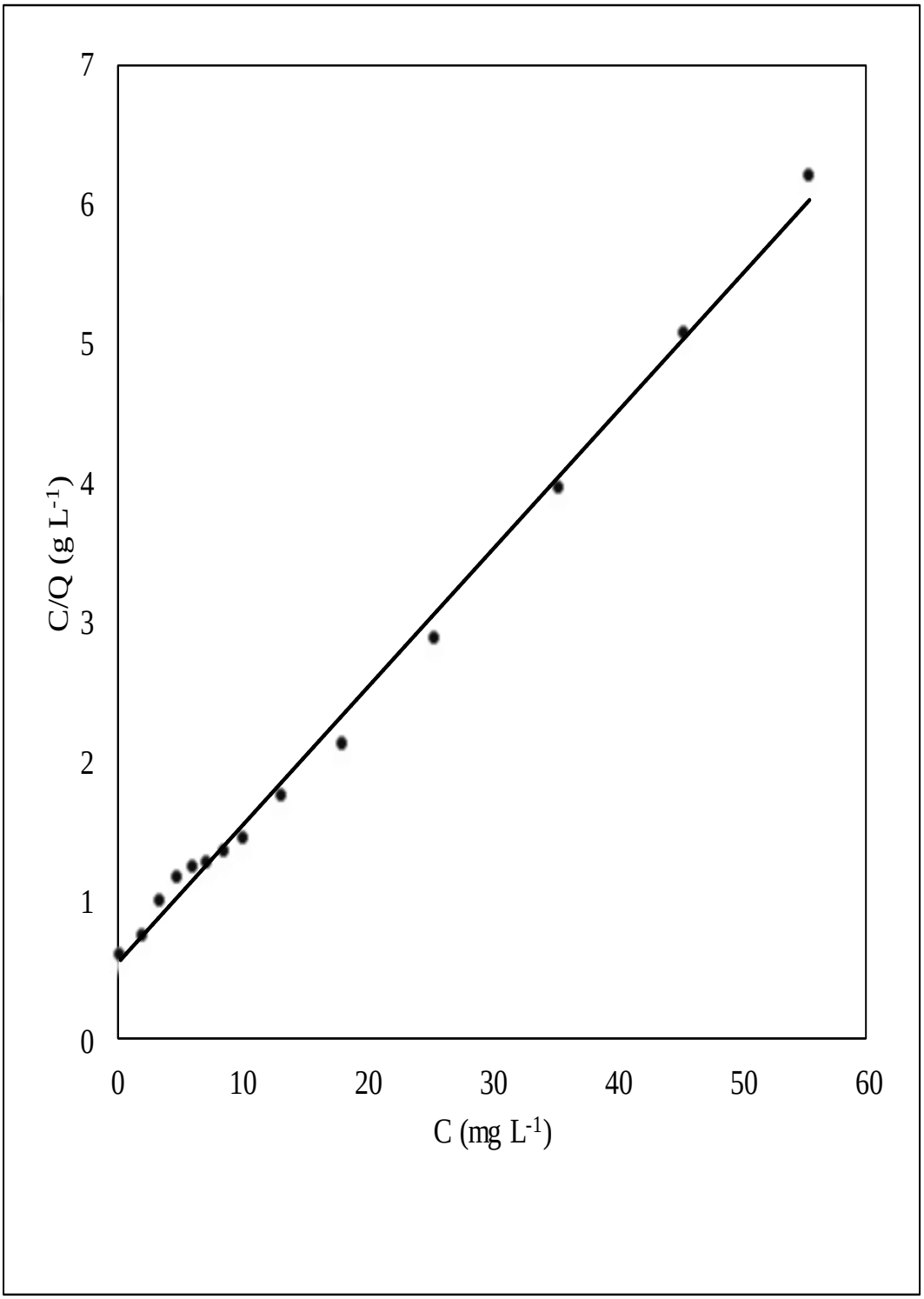
Şekil 4.1.4: Karbofuran için tanecik içi difüzyon grafiği.

Şekil 4.1.5 te denge derişimi ile birim miktar adsorbent tarafından adsorbe edilen miktar arasındaki ilişki Giles grafiği ile gösterilmiştir.



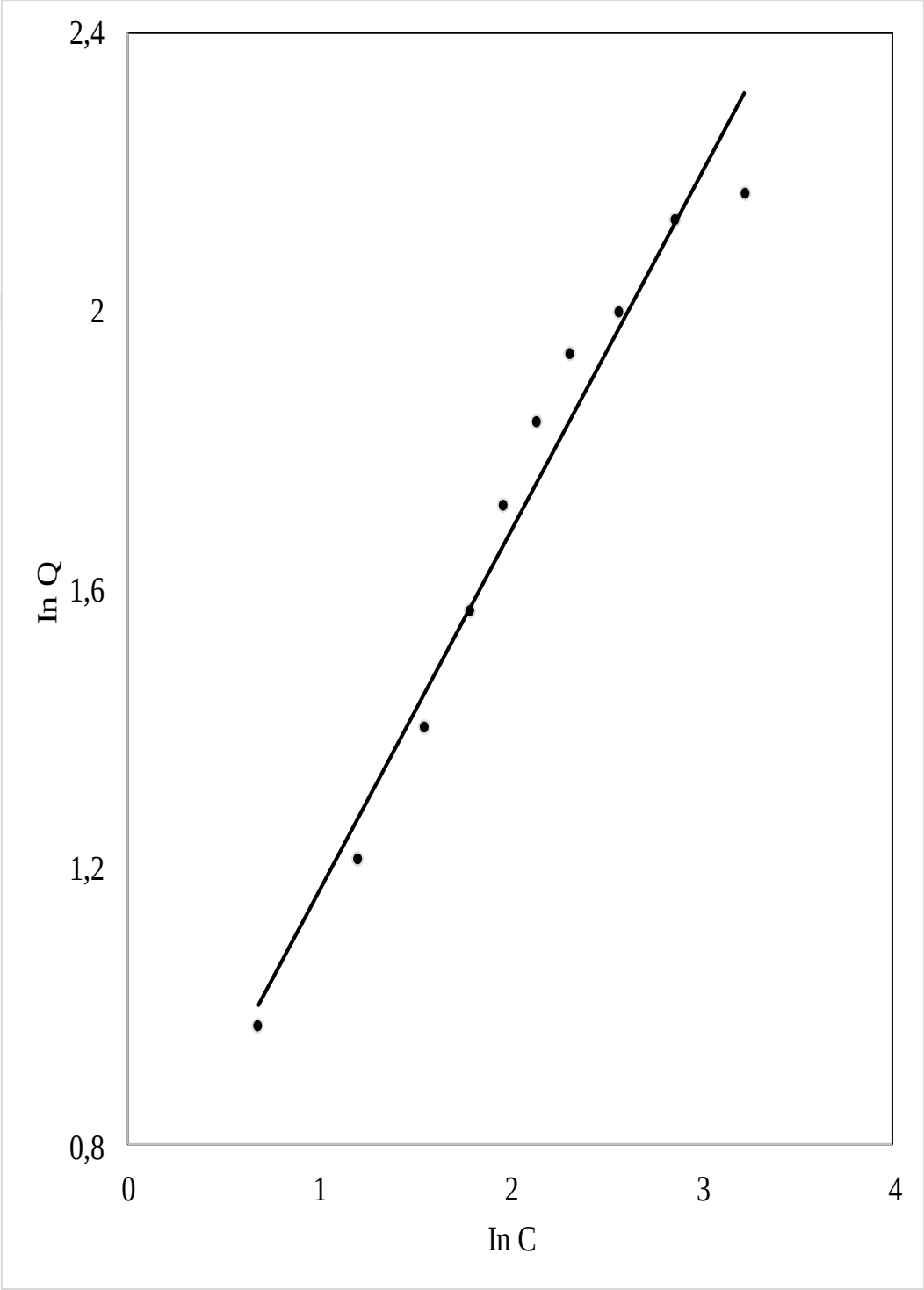
Şekil 4.1.5: Karbofuran için Giles grafiği.

Şekil 4.1.6 da Langmuir İzotermi görülmektedir. Grafiğin eğiminden ve kesiminden yapılan hesaplar sonucunda Langmuir izoterm sabitleri, Q_0=10.10 mg g^{-1} ve b=0.18 L mg^{-1} (R^2=0.99) olarak bulunmuştur.



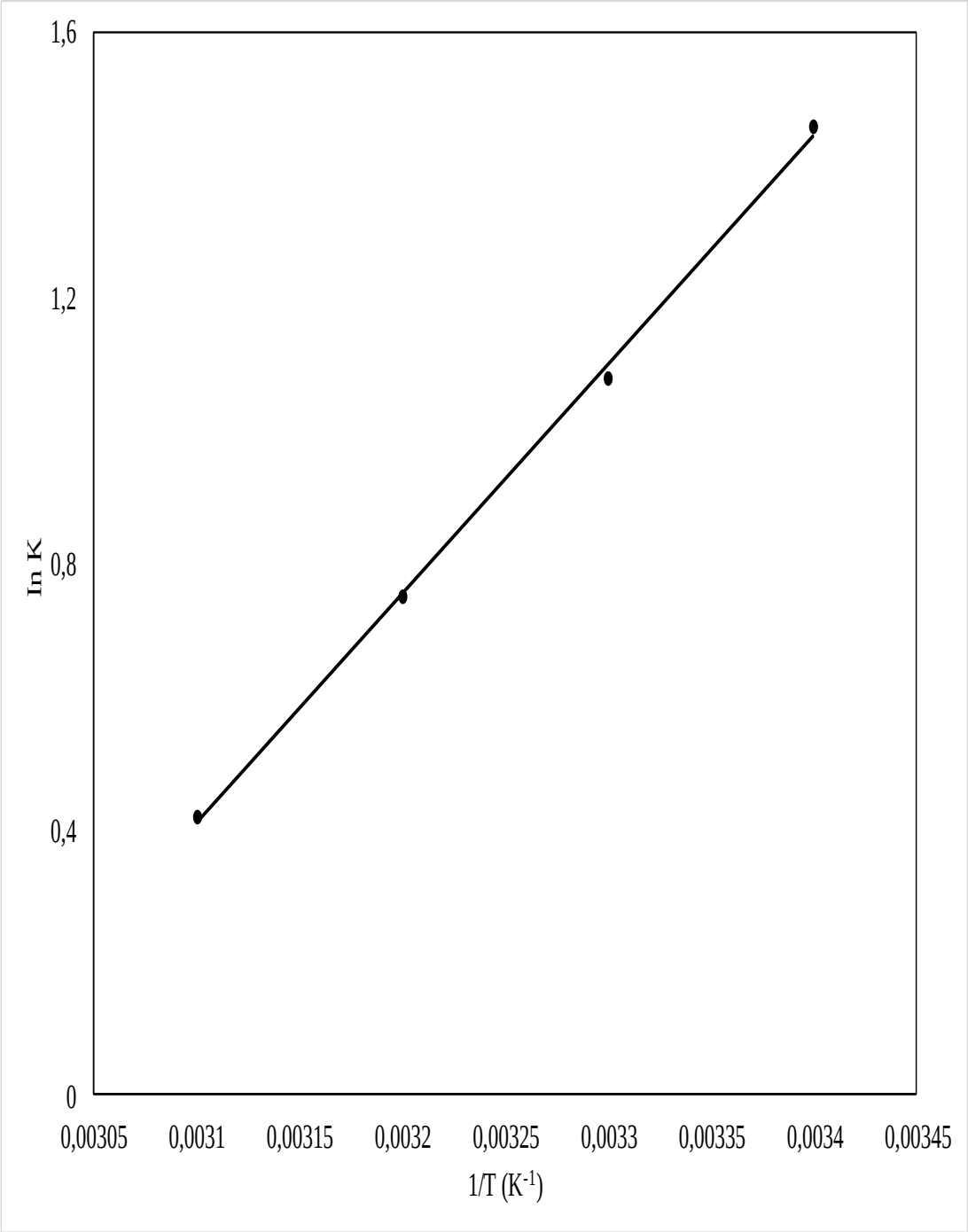
Şekil 4.1.6: Karbofuran için Langmuir izoterm grafiği.

Şekil 4.1.7 de Freundlich izotermi görülmektedir. Grafiğin eğiminden ve kesiminden yapılan hesaplar sonucunda Freundlich izoterm sabitleri, k=1.92 ve n=0.51 (R^2=0.97) olarak bulunmuştur.



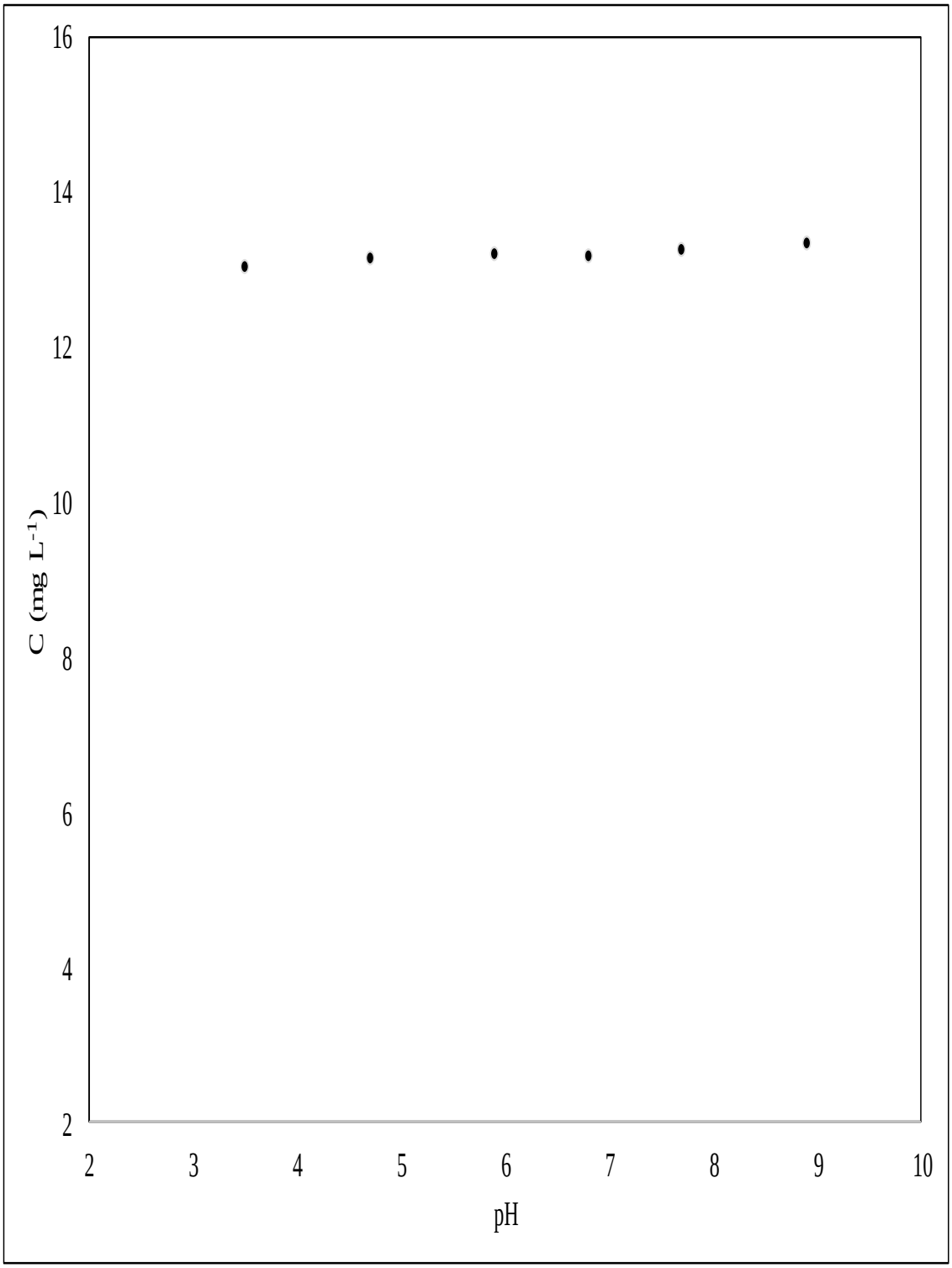
Şekil 4.1.7: Karbofuran için Freundlich izoterm grafiği.

Şekil 4.1.8 de sıcaklık ile dağılım katsayısı arasındaki ilişki görülmektedir. Grafiğin eğiminden ve kesiminden yapılan hesaplar sonucunda ΔS^0=-85.55 J K mol^{-1}, ΔH^0=-28683 J mol^{-1}, ΔG^0 değerleri 20^0C, 30^0C, 40^0C ve 50^0C sıcaklıkları için sırasıyla -3617 J mol^{-1}, -2761 J mol^{-1}, -1906 J mol^{-1} ve -1050 J mol^{-1} olarak bulunmuştur.



Şekil 4.1.8: Karbofuran için dağılım katsayısı-sıcaklık ilişkisi.

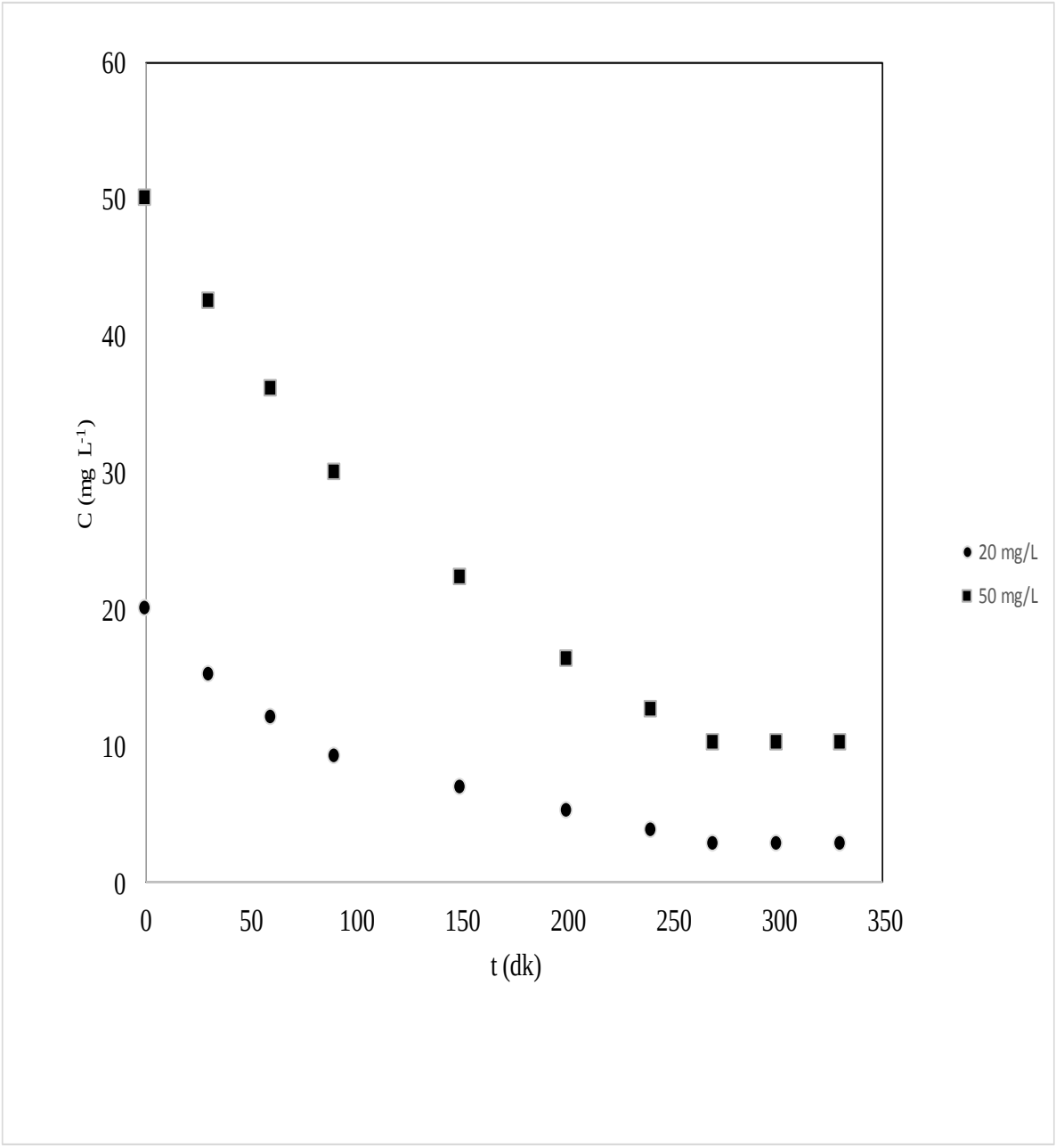
Şekil 4.1.9 da karbofuran derişiminin pH ile değişimini gösteren grafik verilmiştir.



Şekil 4.1.9: Karbofuran için derişim-pH ilişkisi.

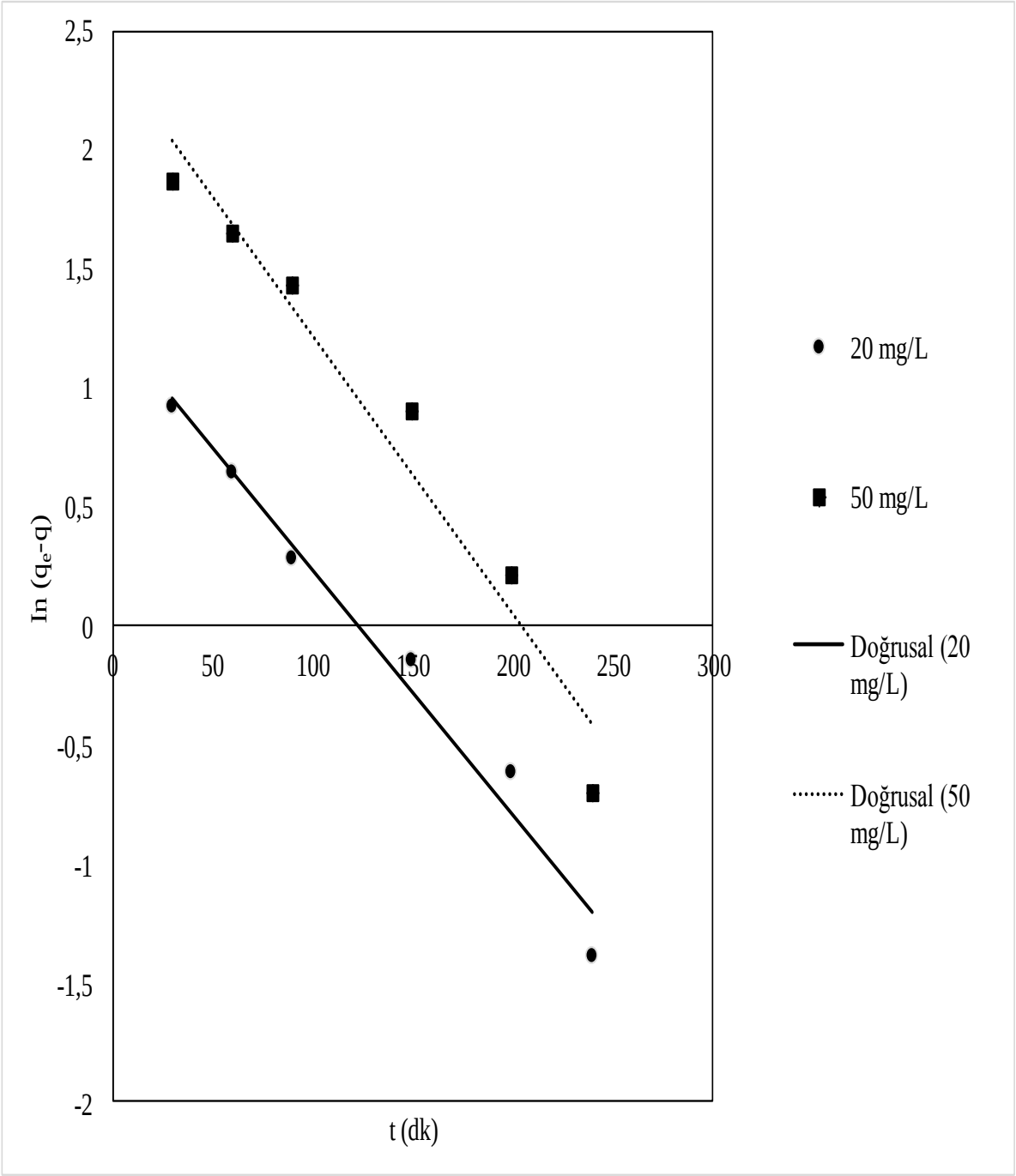
4.2 MALATHİON GRAFİKLERİ

Malathion adsorpsiyonunda çalışılan bütün derişimlerde dengeye gelme süresi 270 dakika bulunmuştur. Şekillerde karışıklık olmaması için yalnızca 20 mg L^{-1} ve 50 mg L^{-1} derişimleri için grafikler verilmiştir.



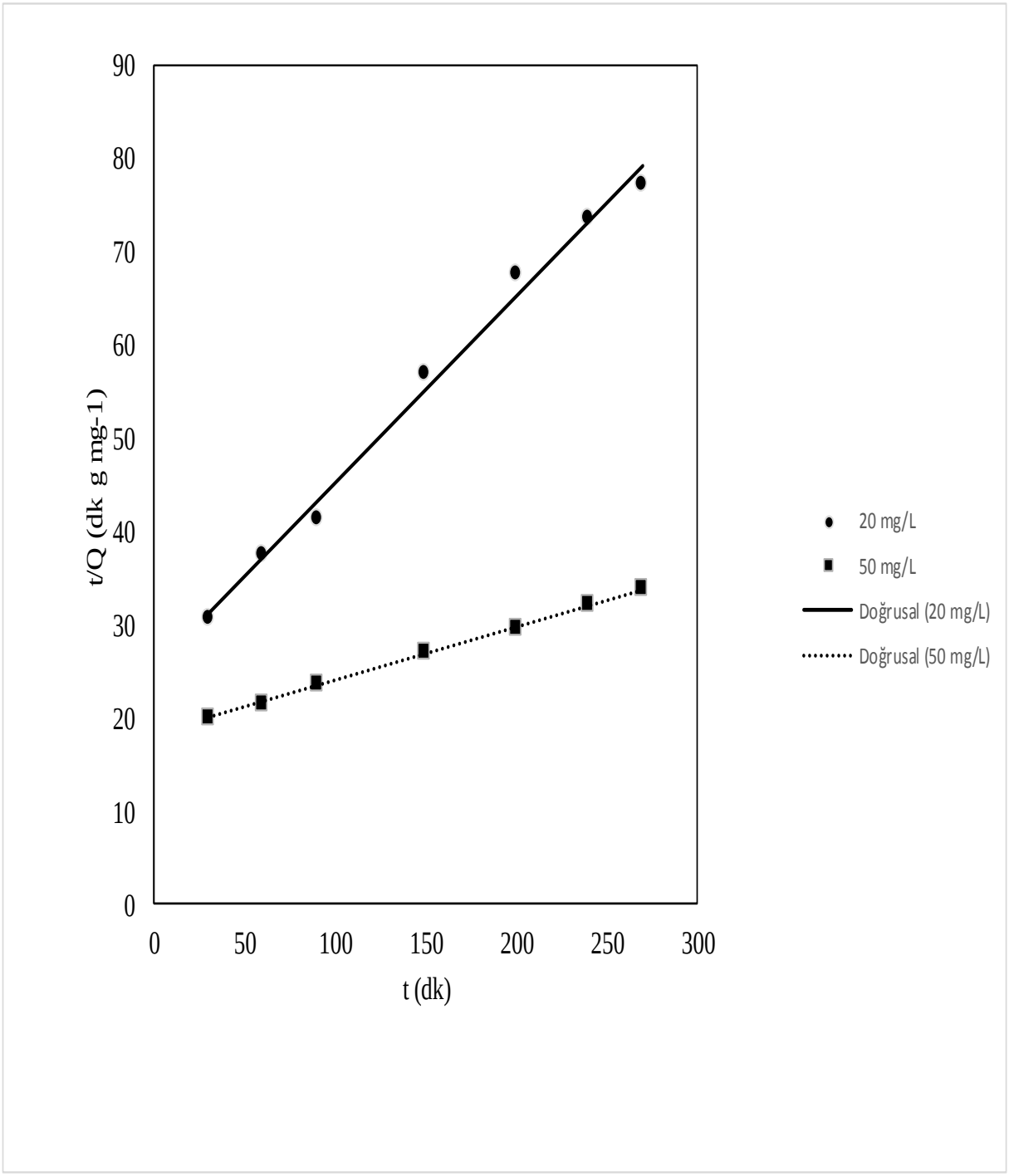
Şekil 4.2.1: Malathion için derişim-zaman grafiği.

Malathion adsorpsiyonu için Lagergren grafiği Şekil 4.2.2 de görülmektedir. 20 mg L^{-1} için adsorpsiyon hız sabiti (k_a) 0.0103 dk^{-1} (R^2=0.98) ve 50 mg L^{-1} için adsorpsiyon hız sabiti (k_a) 0.012 dk^{-1} (R^2=0.96) bulunmuştur.



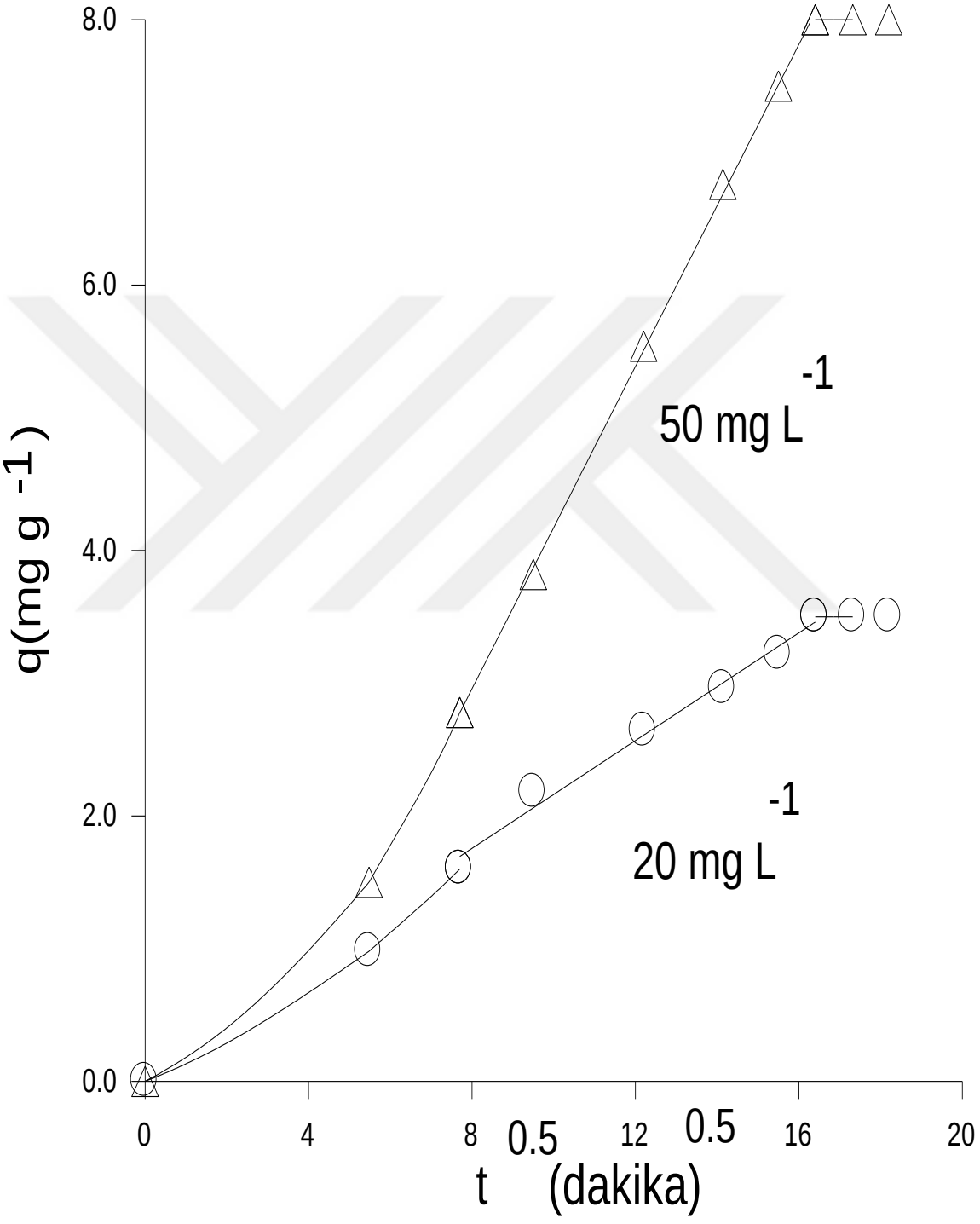
Şekil 4.2.2: Malathion için Lagergren grafiği.

Şekil 4.2.3 te yalancı ikinci mertebeden reaksiyon için grafikler görülmektedir. 20 mg L^{-1} için adsorpsiyon hız sabiti (k_i) 1.6×10^{-3} g mg^{-1} dk^{-1} (R^2=0.99) ve 50 mg L^{-1} için adsorpsiyon hız sabiti (k_i) 1.8×10^{-4} g mg^{-1} dk^{-1} (R^2=0.99) bulunmuştur.



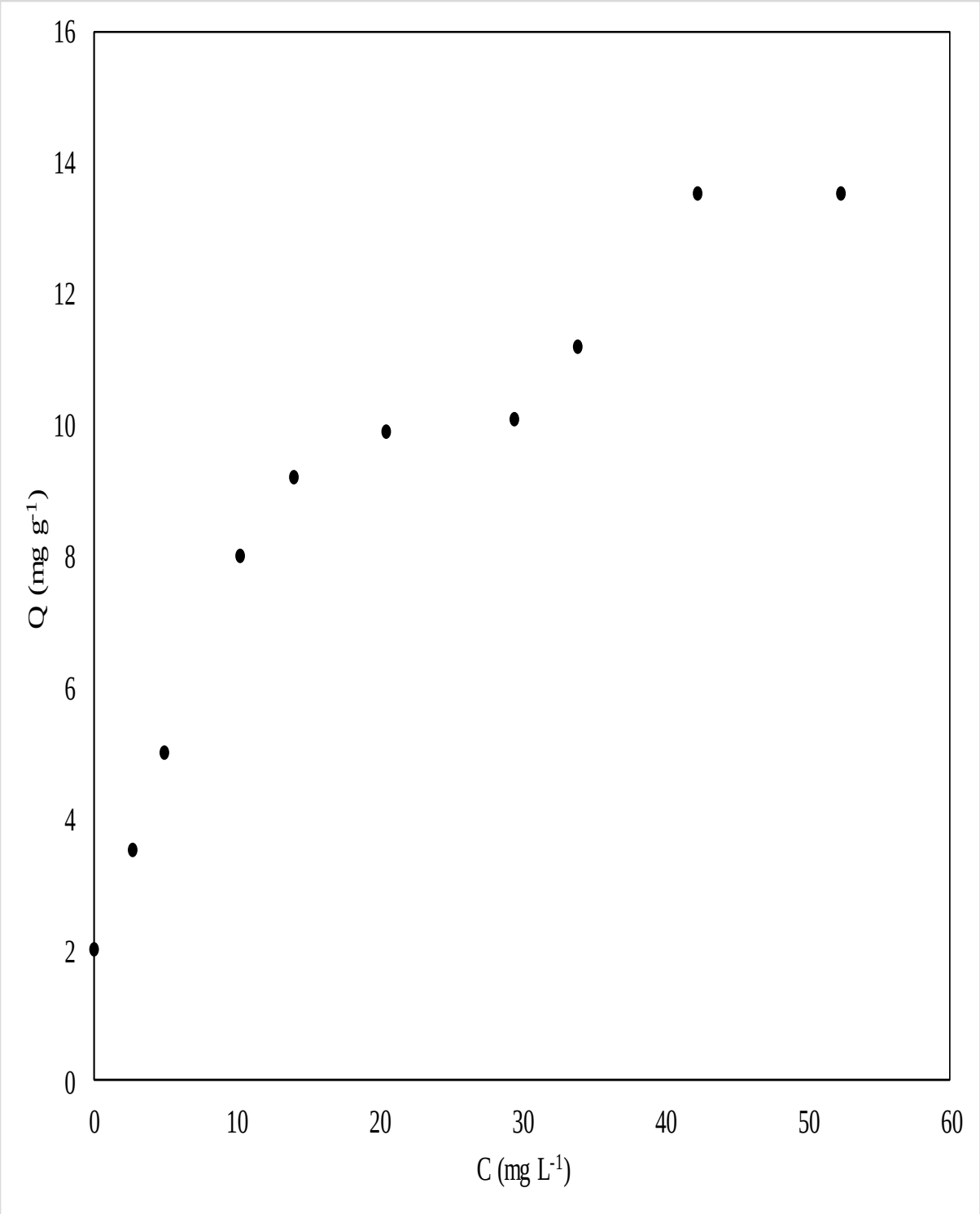
Şekil 4.2.3: Malathion için yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon kinetiği grafiği.

Şekil 4.2.4 te tanecik içi difüzyon grafikleri görülmektedir. Burada 20 mg L^{-1} için tanecik içi difüzyon hız sabiti (k_{int}) 0.208 mg g^{-1} $dk^{-0.5}$ (R^2=0.99) ve 50 mg L^{-1} için tanecik içi difüzyon hız sabiti (k_{int}) 0.96 mg g^{-1} $dk^{-0.5}$ (R^2=0.99) bulunmuştur.



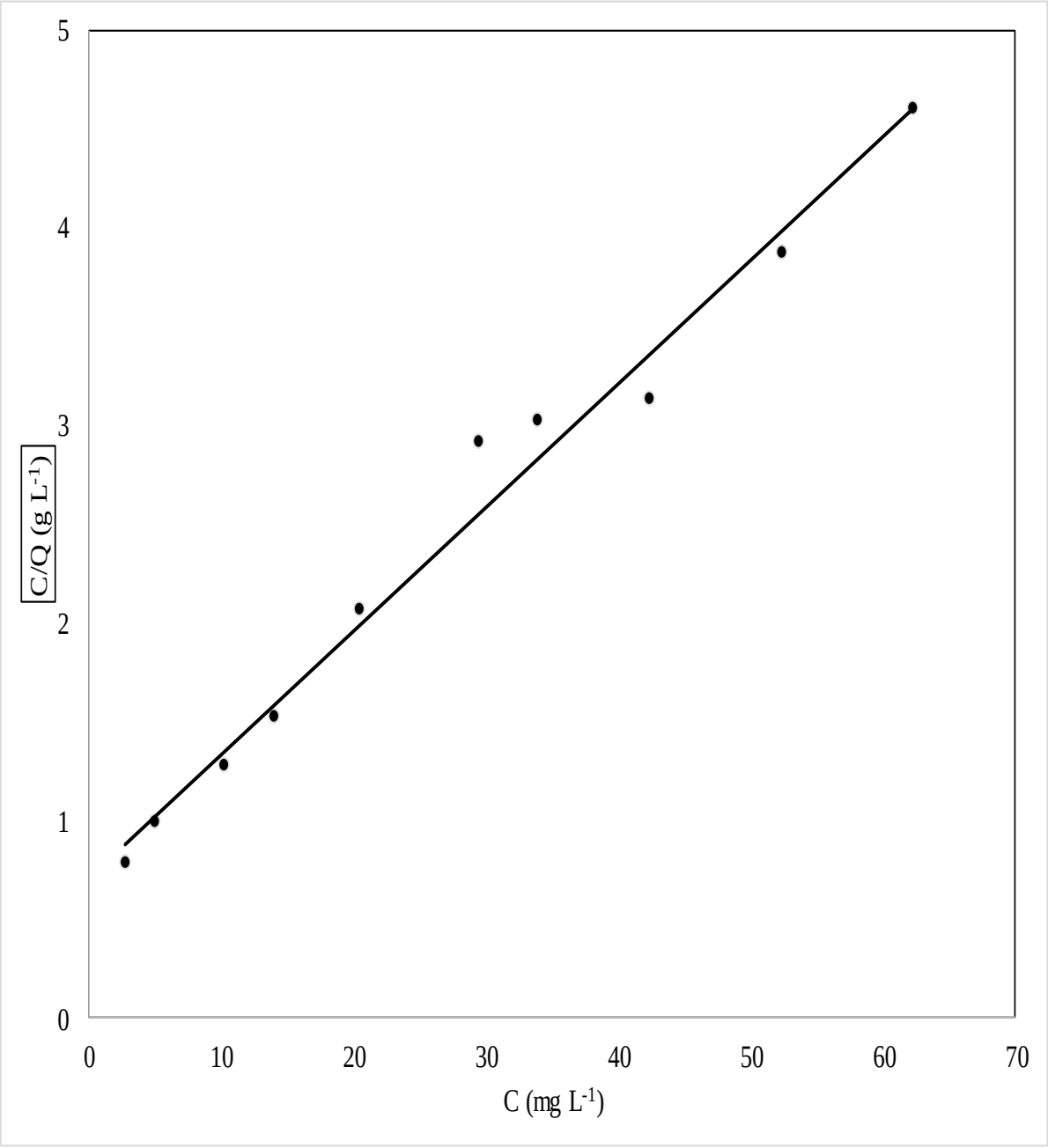
Şekil 4.2.4: Malathion için tanecik içi difüzyon grafiği.

Şekil 4.2.5 te denge derişimi ile birim miktar adsorbent tarafından adsorbe edilen miktar arasındaki ilişki Giles grafiği ile gösterilmiştir.



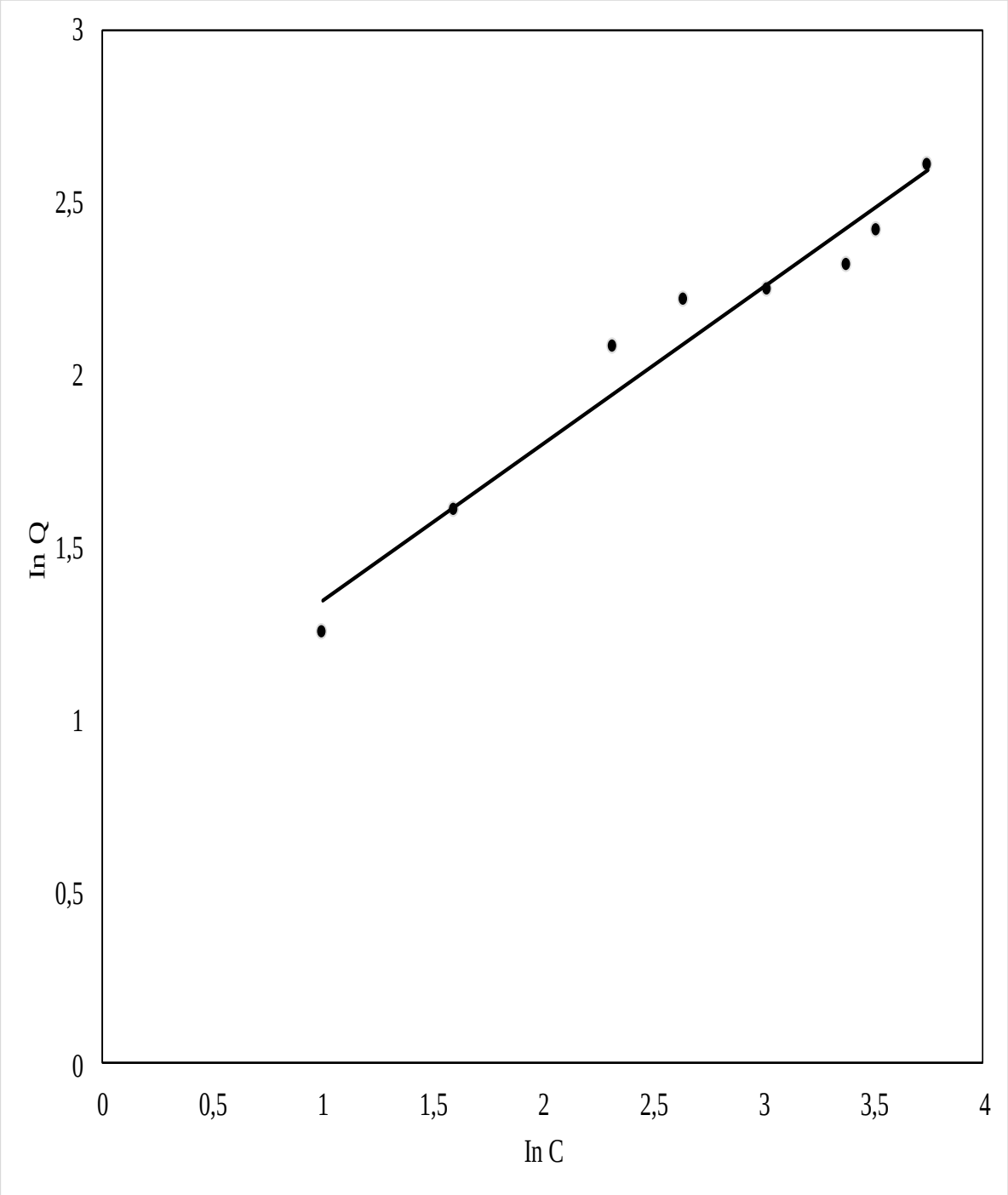
Şekil 4.2.5: Malathion için Giles grafiği.

Şekil 4.2.6 da Langmuir İzotermi görülmektedir. Grafiğin eğiminden ve kesiminden yapılan hesaplar sonucunda Langmuir izoterm sabitleri, Q_0=15.97 mg g^{-1} ve b=0.088 L mg^{-1} (R^2=0.98) olarak bulunmuştur.



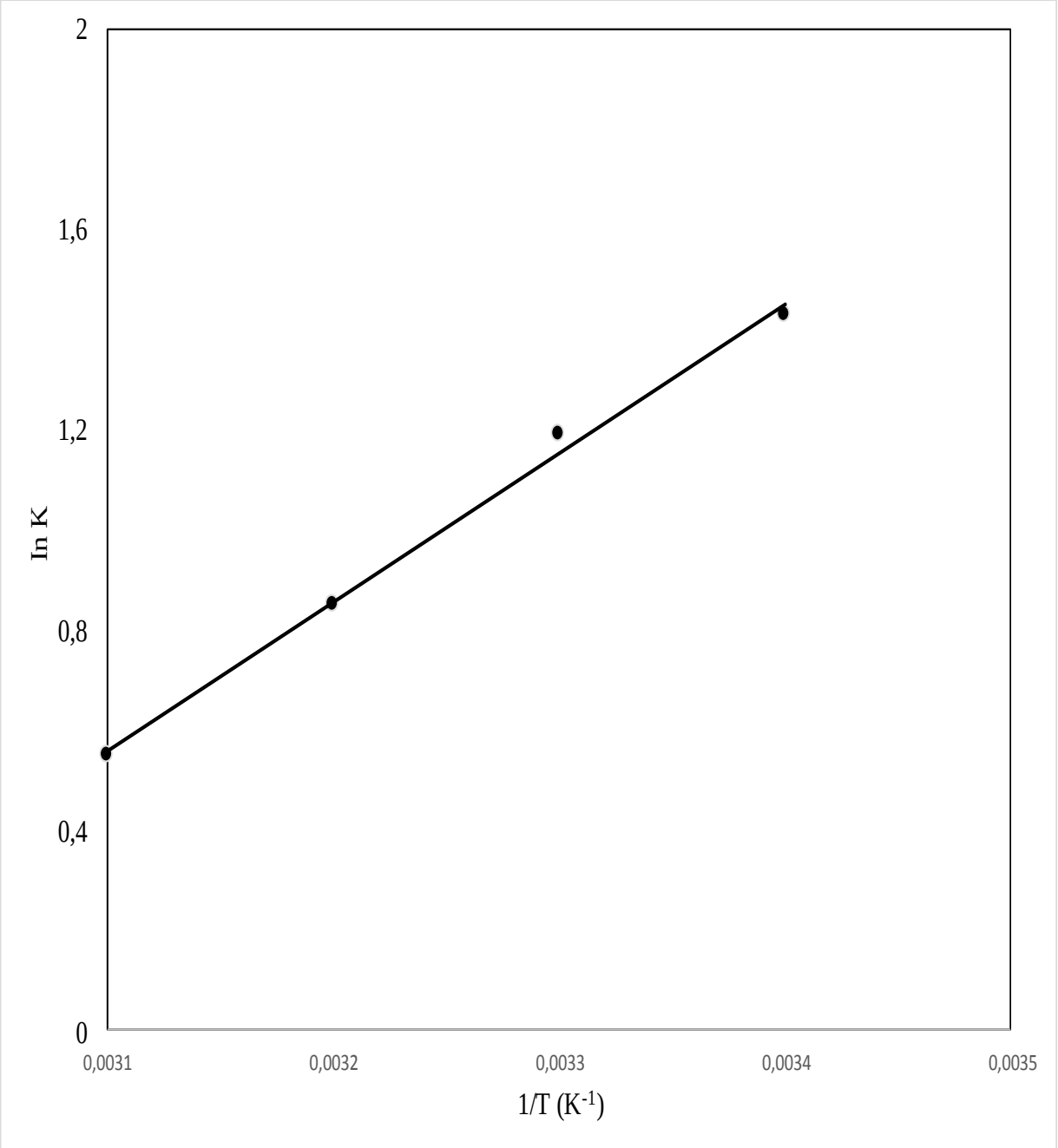
Şekil 4.2.6: Malathion için Langmuir izoterm grafiği.

Şekil 4.2.7 de Freundlich izotermi görülmektedir. Grafiğin eğiminden ve kesiminden yapılan hesaplar sonucunda Freundlich izoterm sabitleri, k=2.44 ve n=0.45 (R^2=0.96) olarak bulunmuştur.



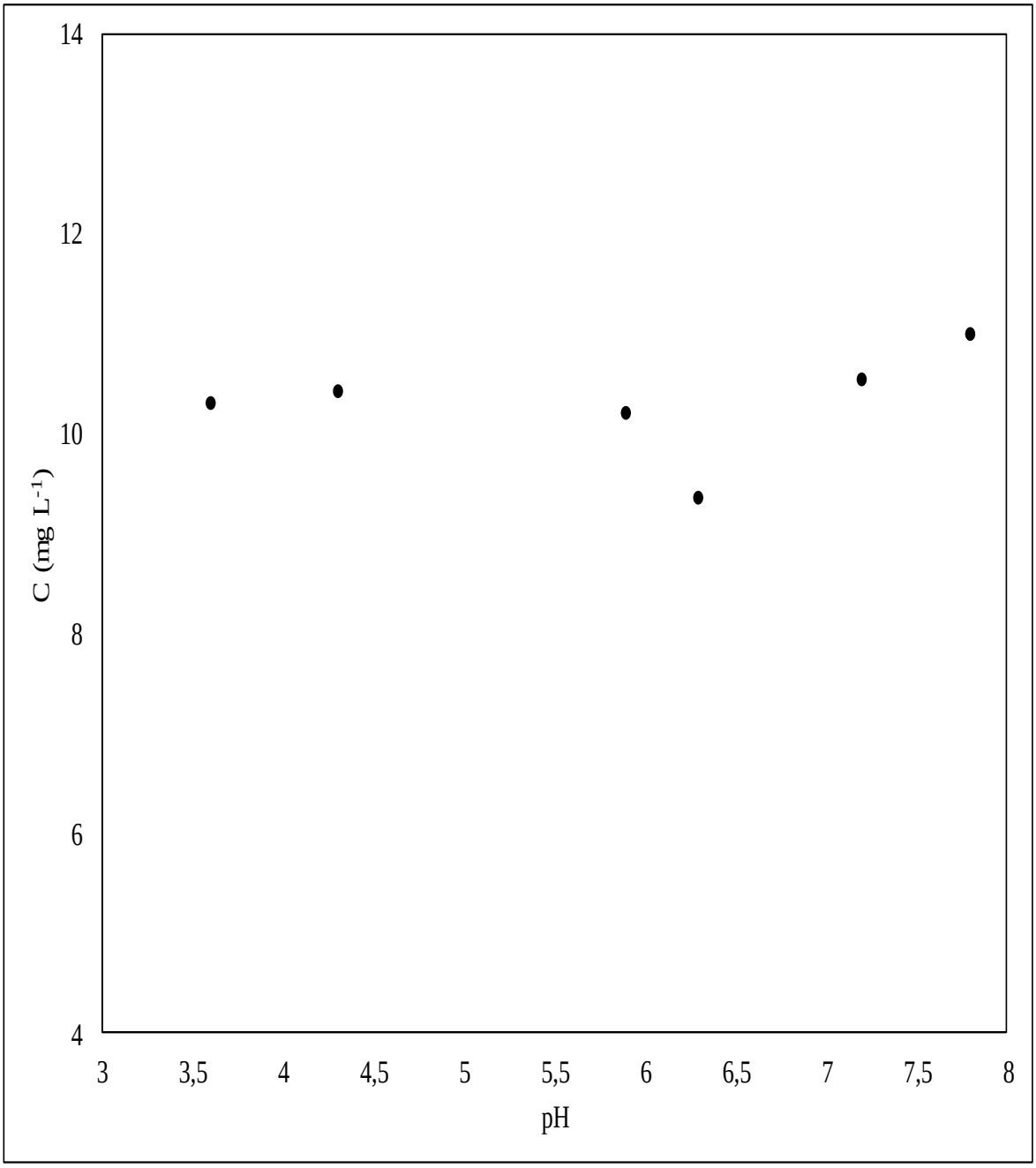
Şekil 4.2.7: Malathion için Freundlich izoterm grafiği.

Şekil 4.2.8 de sıcaklık ile dağılım katsayısı arasındaki ilişki görülmektedir. Grafiğin eğiminden ve kesiminden yapılan hesaplar sonucunda ΔS^0=-72.2 J K mol^{-1}, ΔH^0=-24776 J mol^{-1}, ΔG^0 değerleri 20^0C, 30^0C, 40^0C ve 50^0C sıcaklıkları için sırasıyla -3621 J mol^{-1}, -2899 J mol^{-1}, -2177 J mol^{-1} ve -1455 J mol^{-1} olarak bulunmuştur.



Şekil 4.2.8: Malathion için dağılım katsayısı-sıcaklık ilişkisi.

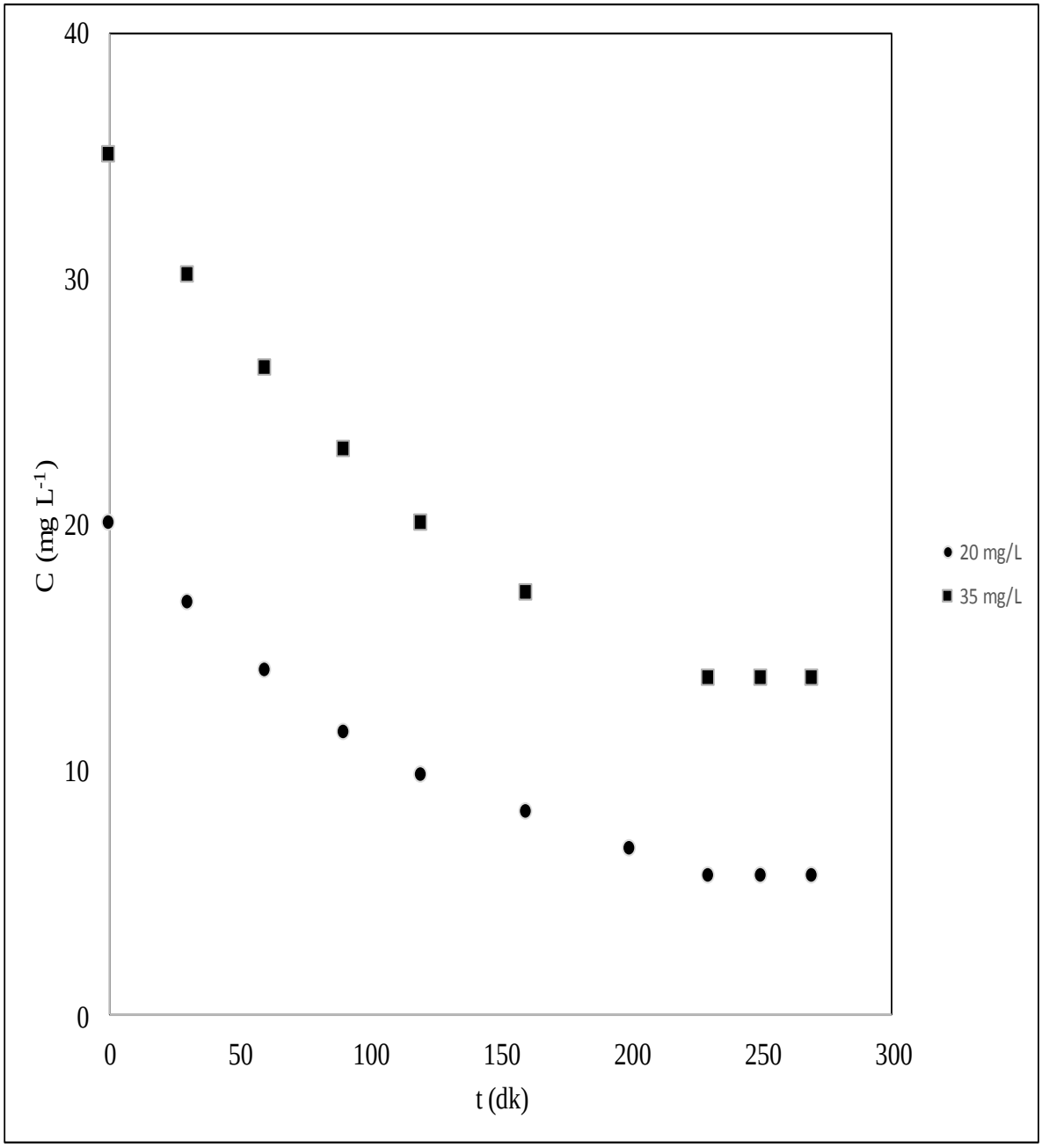
Şekil 4.2.9 da malathion derişiminin pH ile değişimini gösteren grafik verilmiştir.



Şekil 4.2.9: Malathion için derişim-pH ilişkisi.

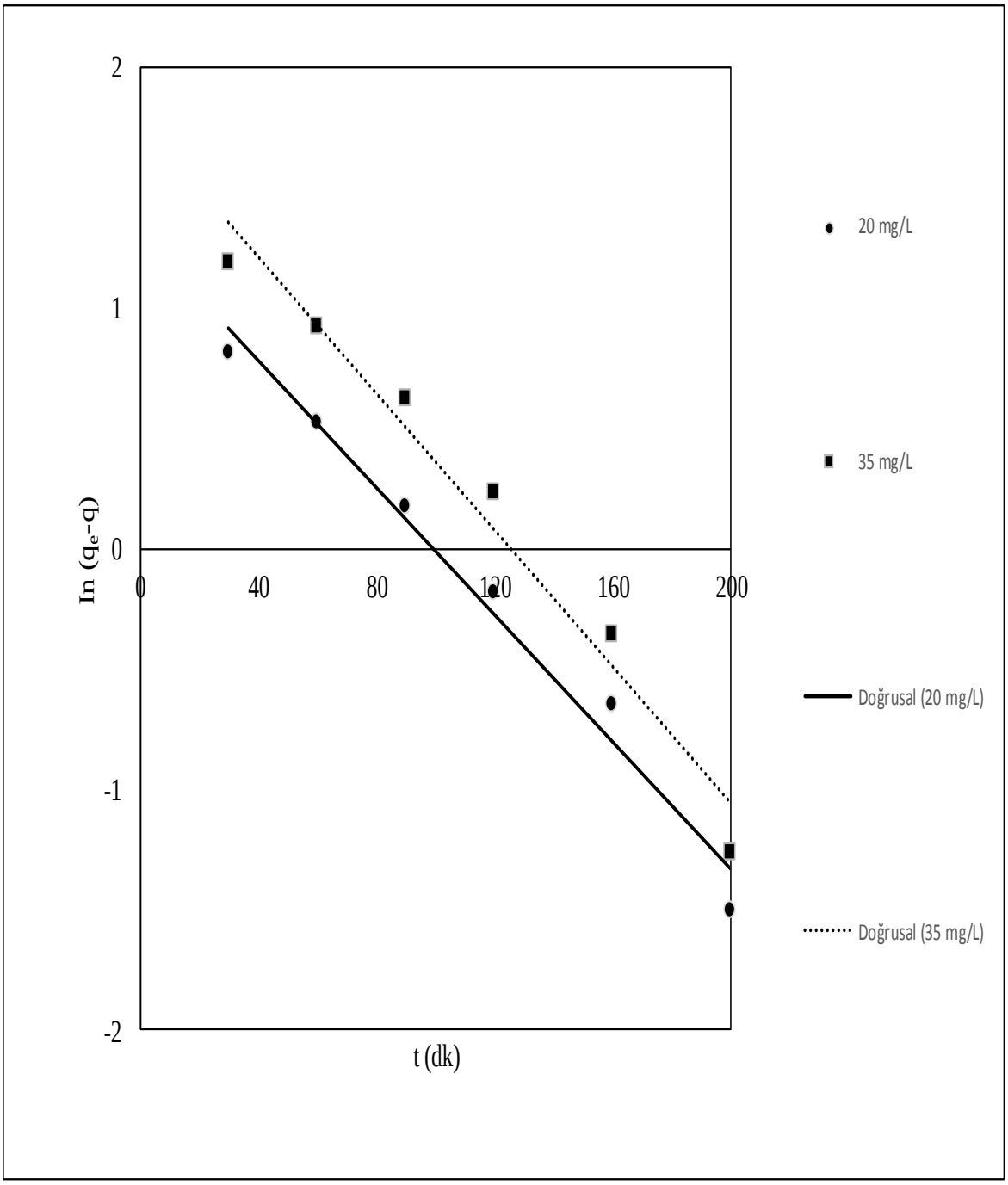
4.3 BENTAZON GRAFİKLERİ

Bentazon adsorpsiyonunda çalışılan bütün derişimlerde dengeye gelme süresi 230 dakika bulunmuştur. Şekillerde karışıklık olmaması için yalnızca 20 mg L^{-1} ve 35 mg L^{-1} derişimleri için grafikler verilmiştir.



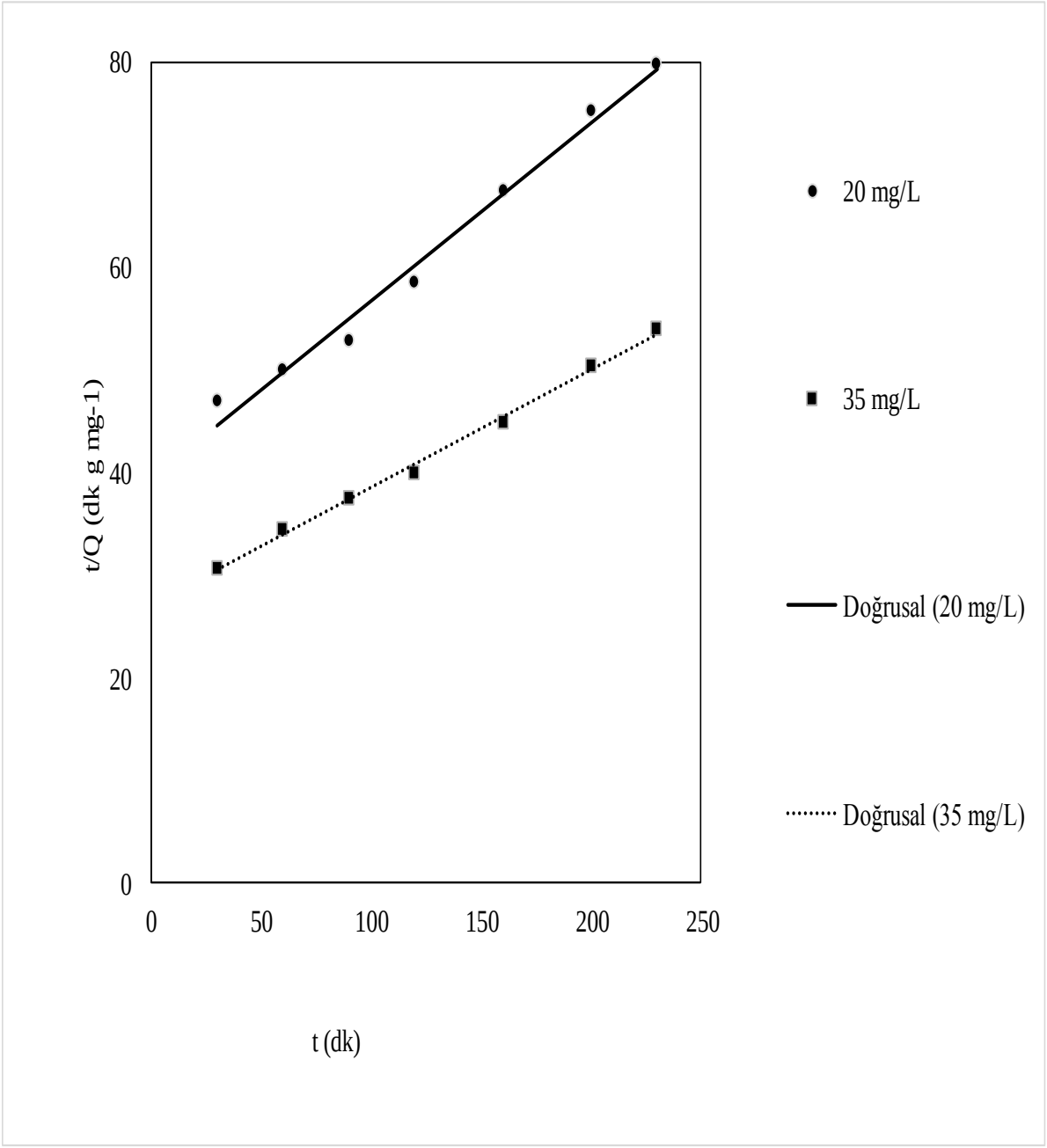
Şekil 4.3.1: Bentazon için derişim-zaman grafiği.

Bentazon adsorpsiyonu için Lagergren grafiği Şekil 4.3.2 de görülmektedir. 20 mg L^{-1} için adsorpsiyon hız sabiti (k_a) 0.014 dk^{-1} (R^2=0.98) ve 35 mg L^{-1} için adsorpsiyon hız sabiti (k_a) 0.025 dk^{-1} (R^2=0.97) bulunmuştur.



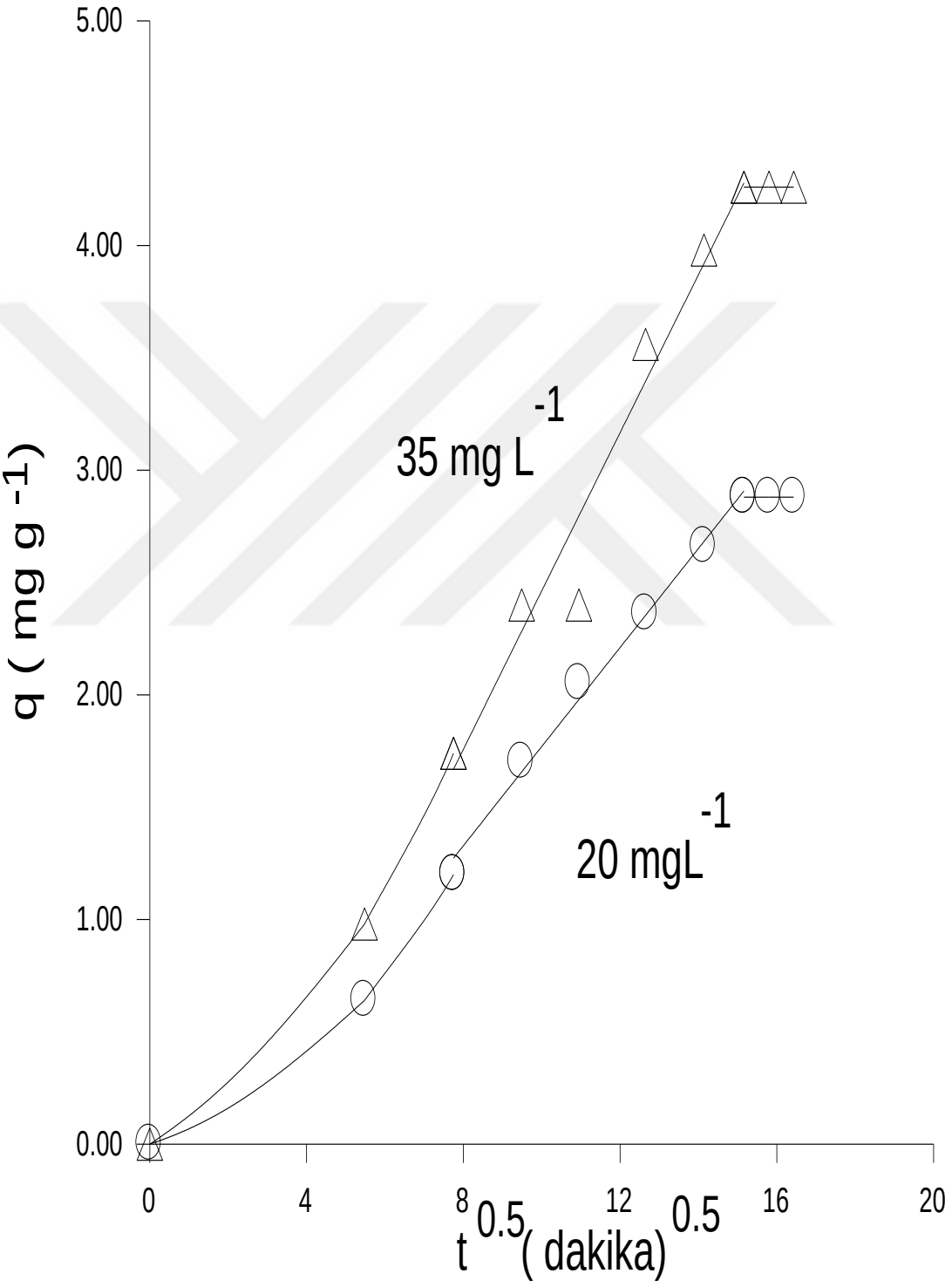
Şekil 4.3.2: Bentazon için Lagergren grafiği.

Şekil 4.3.3 te yalancı ikinci mertebeden reaksiyon için grafikler görülmektedir. 20 mg L^{-1} için adsorpsiyon hız sabiti (k_i) 7.66×10^{-4} g mg^{-1} dk^{-1} (R^2=0.98) ve 35 mg L^{-1} için adsorpsiyon hız sabiti (k_i) 4.89×10^{-4} g mg^{-1} dk^{-1} (R^2=0.99) bulunmuştur.



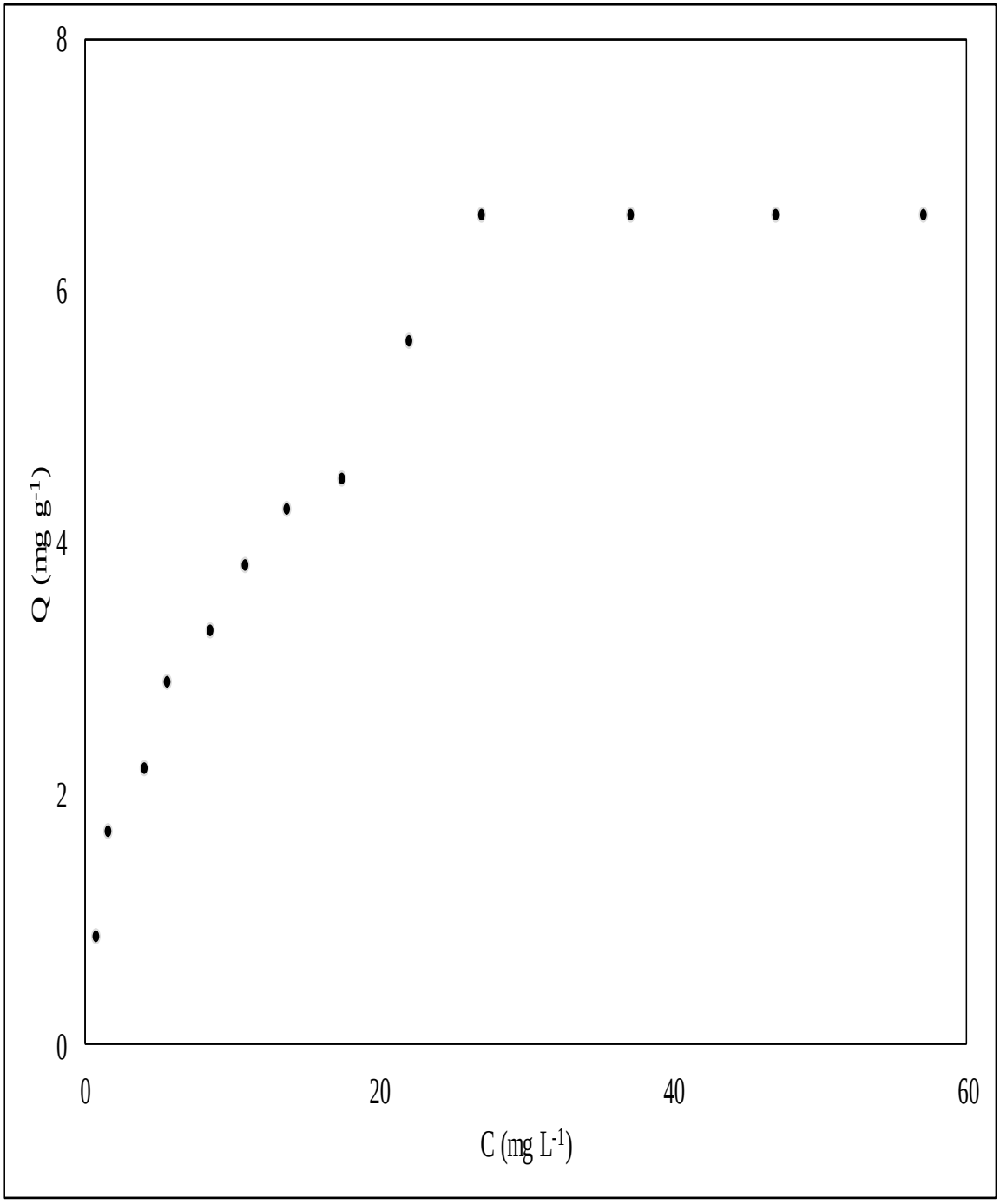
Şekil 4.3.3: Bentazon için yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon kinetiği grafiği.

Şekil 4.3.4 te tanecik içi difüzyon grafikleri görülmektedir. Burada 20 mg L^{-1} için tanecik içi difüzyon hız sabiti (k_{int}) 0.38 mg g^{-1} $dk^{-0.5}$ (R^2=0.99) ve 35 mg L^{-1} için tanecik içi difüzyon hız sabiti (k_{int}) 0.57 mg g^{-1} $dk^{-0.5}$ (R^2=0.99) bulunmuştur.



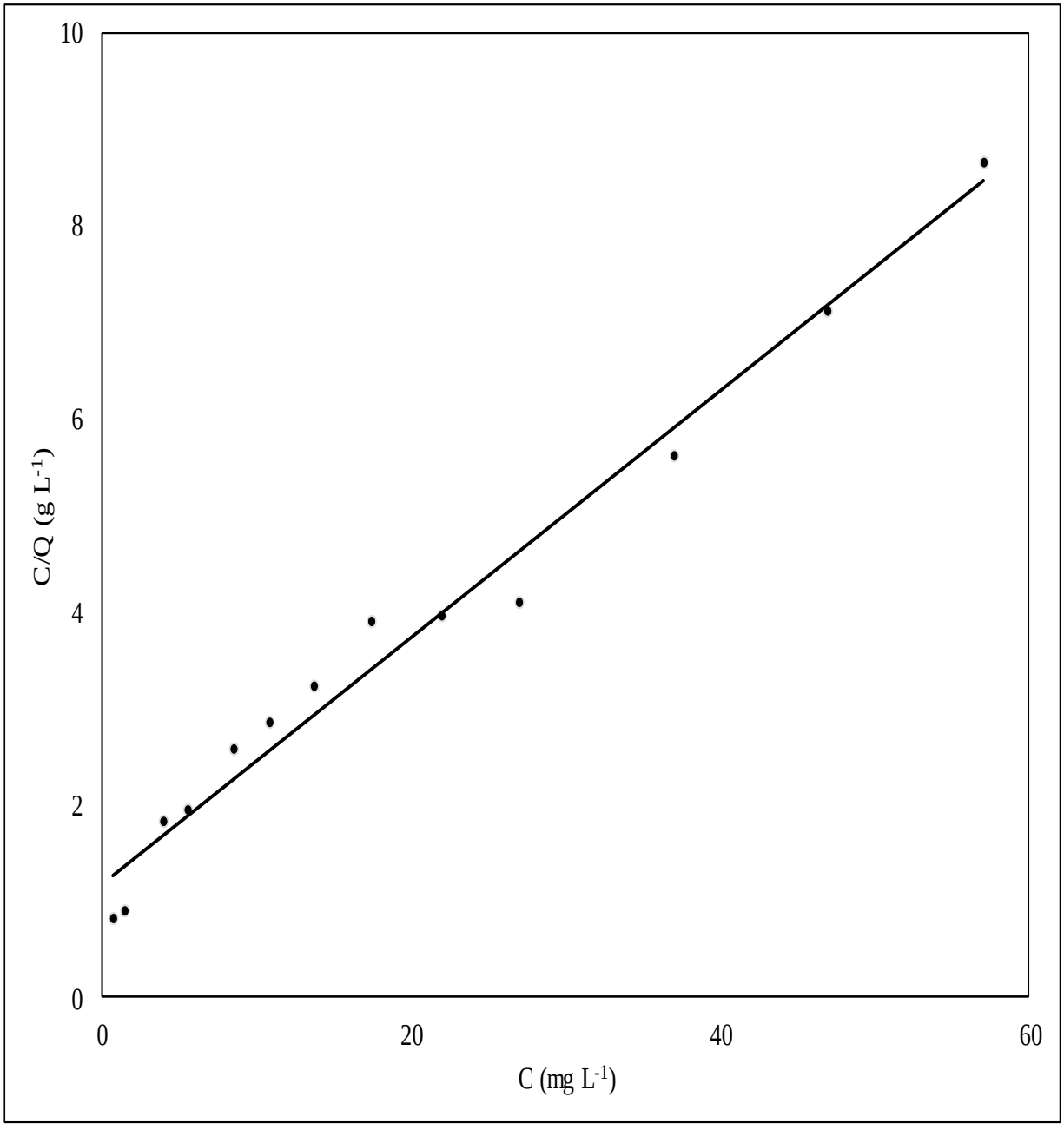
Şekil 4.3.4: Bentazon için tanecik içi difüzyon grafiği.

Şekil 4.3.5 te denge derişimi ile birim miktar adsorbent tarafından adsorbe edilen miktar arasındaki ilişki Giles grafiği ile gösterilmiştir.



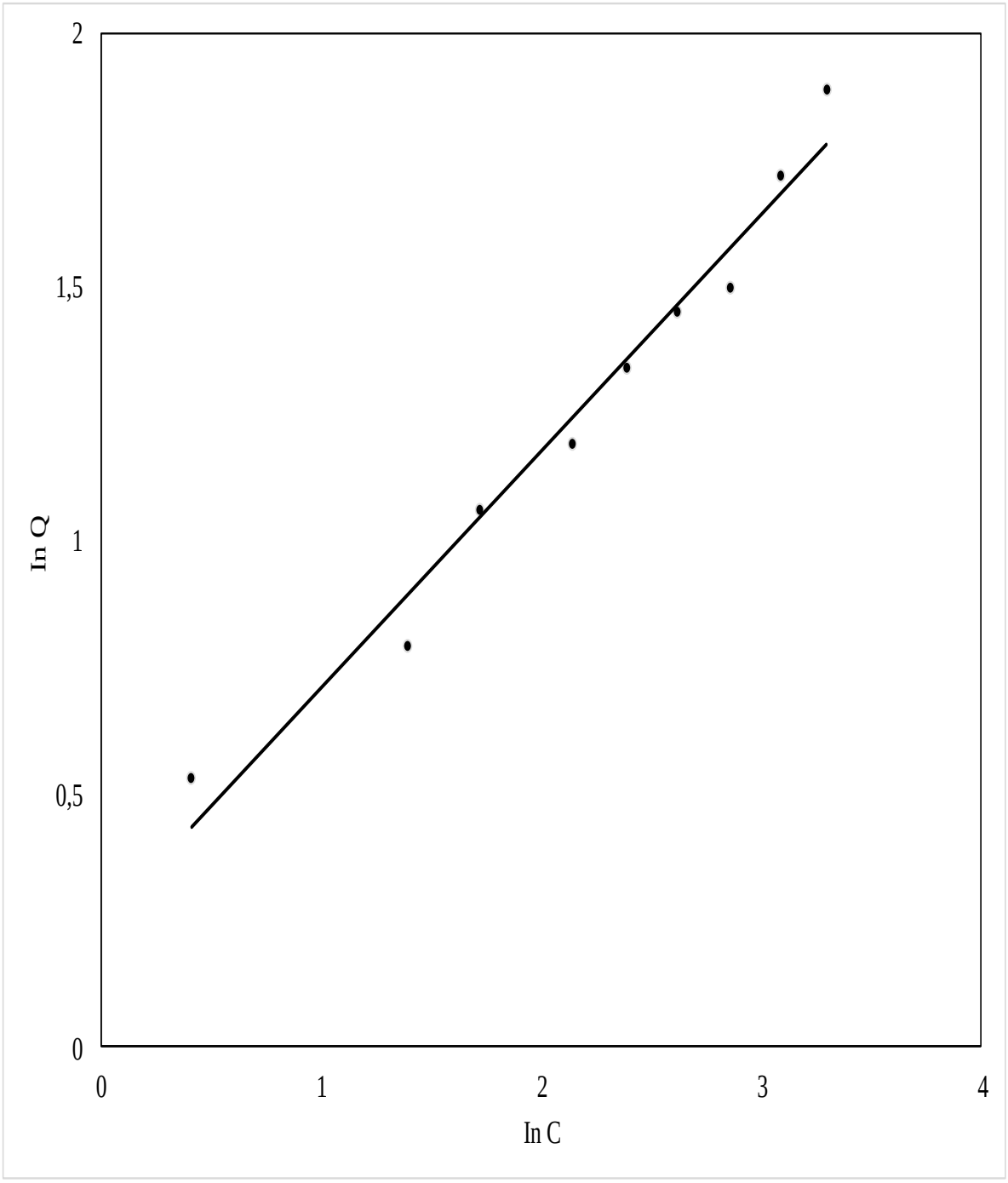
Şekil 4.3.5: Bentazon için Giles grafiği.

Şekil 4.3.6 da Langmuir İzotermi görülmektedir. Grafiğin eğiminden ve kesiminden yapılan hesaplar sonucunda Langmuir izoterm sabitleri, Q_0=7.81 mg g^{-1} ve b=0.11 L mg^{-1} (R^2=0.98) olarak bulunmuştur.



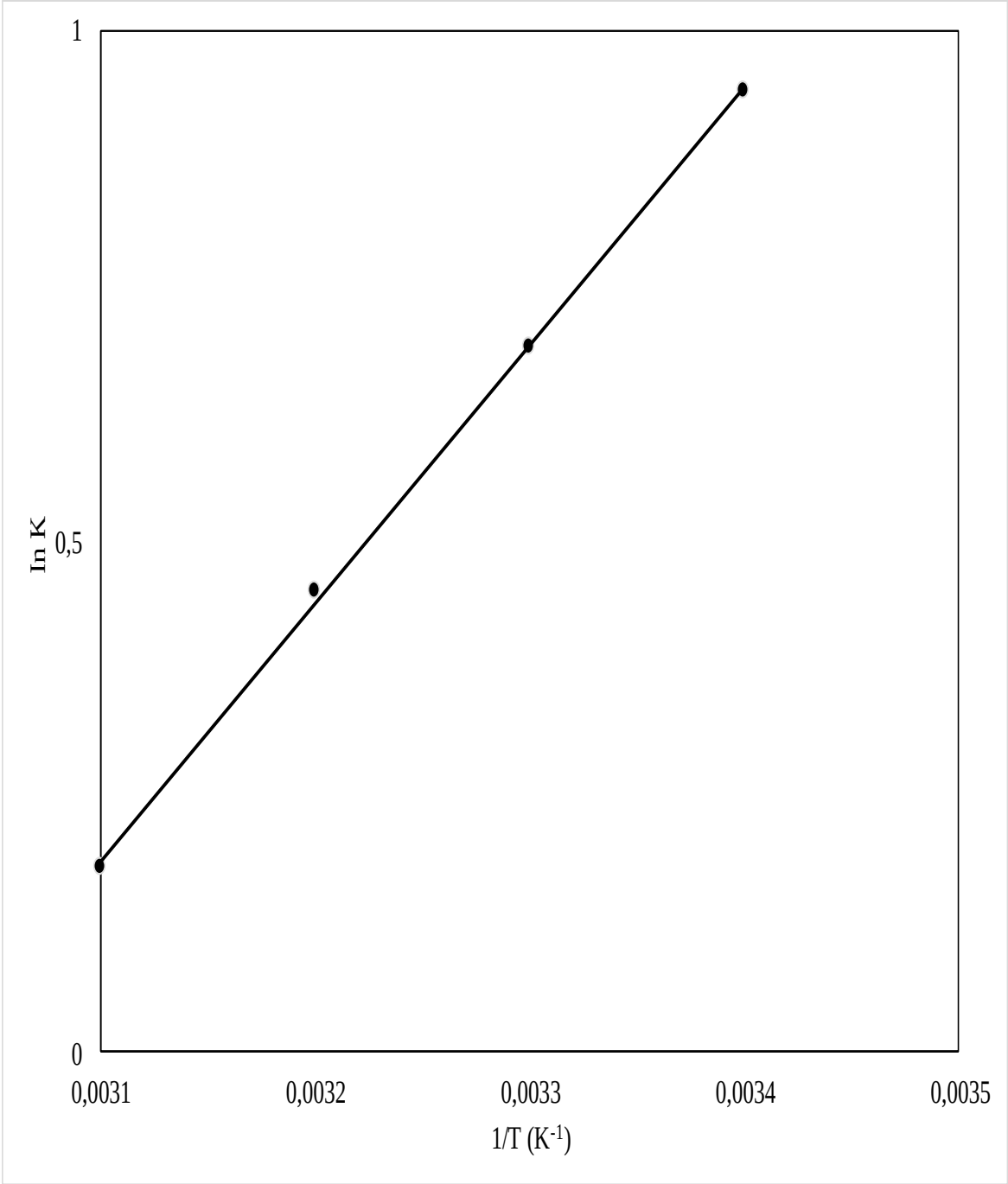
Şekil 4.3.6: Bentazon için Langmuir izoterm grafiği.

Şekil 4.3.7 de Freundlich izotermi görülmektedir. Grafiğin eğiminden ve kesiminden yapılan hesaplar sonucunda Freundlich izoterm sabitleri, k=1.27 ve n=0.47 (R^2=0.97) olarak bulunmuştur.



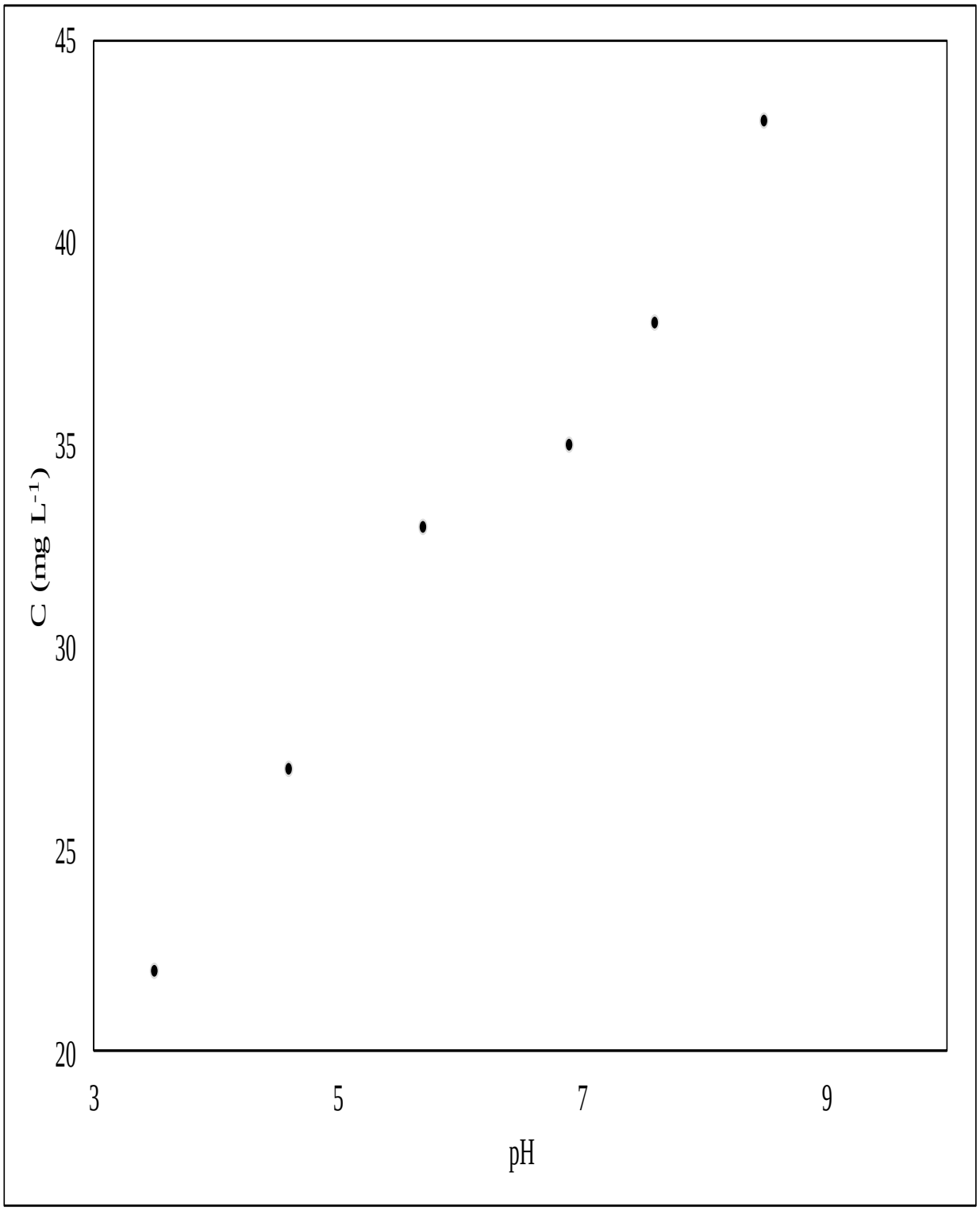
Şekil 4.3.7: Bentazon için Freundlich izoterm grafiği.

Şekil 4.3.8 de sıcaklık ile dağılım katsayısı arasındaki ilişki görülmektedir. Grafiğin eğiminden ve kesiminden yapılan hesaplar sonucunda ΔS^0=-63.40 J K mol^{-1}, ΔH^0=-20951 J mol^{-1}, ΔG^0 değerleri 20^0C, 30^0C, 40^0C ve 50^0C sıcaklıkları için sırasıyla -2375 J mol^{-1}, -1741 J mol^{-1}, -1107 J mol^{-1} ve -473 J mol^{-1} olarak bulunmuştur.



Şekil 4.3.8: Bentazon için dağılım katsayısı-sıcaklık ilişkisi.

Şekil 4.3.9 da bentazon derişiminin pH ile değişimini gösteren grafik verilmiştir.



Şekil 4.3.9: Bentazon için derişim-pH ilişkisi.

5.TARTIŞMA VE SONUÇ

Karbofuran (M_AKF: 221.25 g/mol) için dengeye gelme süresi 210 dakika, bentazon (M_AB: 240.28 g/mol) için 230 dakika, malathion (M_AM: 330.36 g/mol) için 270 dakika bulunmuştur. Sonuçlarda molar kütlenin dengeye gelme süresine etki ettiği görülmektedir.

M_AM: 330.36 g/mol > M_AB: 240.28 g/mol > M_AKF: 221.25 g/mol

Tanecik kütlesi arttıkça dengeye gelme süresi artmıştır.

Tablo 5.1: Maddelerin molekül kütleleri ile dengeye gelme süreleri.

Madde	Molekül kütlesi (g mol^{-1})	Dengeye gelme süresi (dk)
Malathion	330.36	270
Bentazon	240.28	230
Karbofuran	221.25	210

Chang ve diğ. (2014) pirinç sapından elde edilen adsorbent ile karbofuran adsorpsiyonu üzerine yaptıkları çalışmada dengeye gelme süresi 90 dakika, Mear ve diğ. (1996) karbofuranın silika üzerine adsorpsiyonu ile ilgili çalışmada 25 gün civarında, Njaku ve diğ. (2014) karbofuranın aktif karbon üzerine adsorpsiyonu ile ilgili çalışmada yaklaşık 4 saat, Gupta ve diğ. (2006) karbofuranın gübre ve çelik endüstriyel atıkları üzerine adsorpsiyonu ile ilgili çalışmada 90 dakika, Vithanage ve diğ. (2015) karbofuranın pirinç çeltiği ve çay atığından elde edilen adsorban üzerine adsorpsiyonu ile ilgili çalışmada 200 dakika civarında, Chang ve diğ. (2011) karbofuranın pirinç sapından zirai atığından elde edilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonu ile ilgili çalışmada yaklaşık 90 dakika, Salman ve Hameed (2009) karbofuranın muz sapından elde ettikleri aktif karbon üzerine adsorpsiyonu ile ilgili çalışmada 25-100 mg/L derişim aralığı için 1 saat, daha yüksek derişimler için 4 saatten daha fazla bulmuşlardır. Salman ve diğ. (2011) karbofuran ve bentazonun aktif karbon üzerine

adsorpsiyonunu çalışmışlar ve bentazon için dengeye gelme süresini 36 saat, karbofuran için dengeye gelme süresini 22 saat civarlarında bulmuşlardır. Salman ve Hameed (2010) granüler aktif karbon üzerine yaptıkları karbofuran adsorpsiyonunda dengeye gelme süresini 50-100 mg/L derişim aralığında 10 saat, 200-225 mg/L derişim aralığında 22 saat bulmuşlardır. Memon ve diğ. (2007) karbofuranın kestane kabukları üzerine adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalarında dengeye gelme süresini 30 dakika civarında bulmuşlardır.

Kumar ve diğ. (2014) zirai ve ticari adsorbentlerden malathionun uzaklaştırılması üzerine yaptıkları çalışmada dengeye gelme süresi 150 dakika, Jusah ve diğ. (2010) granüler aktif karbon üzerine malathion adsorpsiyonu üzerine yaptıkları çalışmada 150 dakika civarlarında, Gupta ve diğ. (2001) uçucu kül kullanarak malathion uzaklaştırılması üzerine yaptıkları çalışmada 60 dakikadır.

Omri ve diğ. (2012) bentazonun Lawsania ağaç kabukları üzerine adsorpsiyonunu çalışmışlar ve dengeye gelme süresini yaklaşık 40 dakika olarak bulmuşlardır. Liu ve diğ. (2010) MIEX reçinesi üzerine bentazon adsorpsiyonu çalışmış ve dengeye gelme süresini 60 dakika olarak bulmuşlardır. Ania ve Beguin (2007) aktif karbon üzerine bentazon adsorpsiyonu çalışmış ve dengeye gelme süresi pH değerine göre değişmiştir.

Karbofuran adsorpsiyonu için çizilen Lagergren grafiğinde 20 mg L^{-1} için adsorpsiyon hız sabiti (k_a) 0.014 dk^{-1} (R^2=0.95) ve 35 mg L^{-1} için adsorpsiyon hız sabiti (k_a) 0.013 dk^{-1} (R^2=0.97) bulunmuştur.

Chang ve diğ. (2014) pirinç sapından elde edilen adsorbent ile karbofuran adsorpsiyonu üzerine yaptıkları çalışmada birinci mertebeden hız sabitini 25 mg L^{-1} ve 200 mg L^{-1} derişim aralığında çalışmışlar ve k değeri 0.0714ten 0.0325e kadar değişmiştir. Yalnız burada R^2 değerleri 0.8979 ve 0.2982 olarak bulunmuştur. Bu da bu sonuçların güvenilir olmadığını göstermektedir. Yine aynı çalışmada yalancı ikinci mertebeden denkleminin k hız sabiti 25 mg L^{-1} ve 200 mg L^{-1} derişim aralığında bulunmuştur. 25 mg L^{-1} için 0.0072 dk^{-1} (R^2=0.99), 200 mg L^{-1} için 0.0062 dk^{-1} (R^2=0.97) bulunmuştur. Njaku ve diğ. (2014) karbofuranın aktif karbon üzerine adsorpsiyonu ile ilgili çalışmada yalancı ikinci mertebeden denkleminin k hız sabitini 25 mg L^{-1} ve 250 mg L^{-1} derişim aralığında çalışmışlar ve k değerini 25 mg L^{-1} için 0.00160 (R^2=0.99), 250 mg L^{-1} için 0.00015 (R^2=0.99) olarak bulmuşlardır. Gupta ve diğ. (2006) karbofuranın gübre ve çelik endüstriyel atıkları üzerine adsorpsiyonu ile ilgili

çalışmada birinci mertebeden hız sabitini (k) 0.0260 dk^{-1} (R^2=0.86) olarak bulunmuştur. Bu da bu sonuçların güvenilir olmadığını göstermektedir. Yine aynı çalışmada yalancı ikinci mertebeden denkleminin k hız sabiti 2.44×10^{-3} g mg^{-1} dk^{-1} (R^2=0.99) olarak bulunmuştur. Vithanage ve diğ. (2015) karbofuranın pirinç çeltiği ve çay atığından elde edilen adsorban üzerine adsorpsiyonu ile ilgili çalışmada birinci mertebeden hız sabitlerini çay atığından elde edilen adsorbent için 0.007 (R^2=0.964) ve pirinç çeltiğinden elde edilen adsorbent için 0.073 (R^2=0.96) olarak bulmuştur. Yine aynı çalışmada yalancı ikinci mertebeden denkleminin k hız sabitlerini çay atığından elde edilen adsorbent için 0.004 (R^2=0.96) ve pirinç çeltiğinden elde edilen adsorbent için 0.04 (R^2=0.96) olarak bulmuştur. Bu çalışmada derişim bilgisi verilmemiştir. Salman ve Hameed (2009) karbofuranın muz sapından elde ettikleri aktif karbon üzerine adsorpsiyonu ile ilgili çalışmada birinci mertebeden hız sabitini 25 mg L^{-1} ve 250 mg L^{-1} derişim aralığında çalışmışlar ve k değerini 25 mg L^{-1} için 0.25 s^{-1} (R^2=0.76), 250 mg L^{-1} için 0.17 s^{-1} (R^2=0.93) olarak bulmuşlardır. R^2 değerlerinin düşük olması bu sonuçların güvenilir olmadığını göstermektedir. Yine aynı çalışmada yalancı ikinci mertebeden denkleminin k hız sabitini 25 mg L^{-1} ve 250 mg L^{-1} derişim aralığında çalışmışlar ve k değerini 25 mgL^{-1} için 1.98 g $mg^{-1}s^{-1}$ (R^2=1), 250 mg L^{-1} için 0.02 g mg^{-1} s^{-1} (R^2=1) olarak bulmuşlardır. Salman ve diğ. (2011) karbofuran ve bentazonun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu çalışmışlar. Bu çalışmada kinetik veriler her iki madde için 25 mg L^{-1} ve 250 mg L^{-1} derişim aralığında hesaplanmıştır. Karbofuran için birinci mertebeden hız sabitini 25 mg L^{-1} için 0.535 s^{-1} (R^2=0.98), 250 mg L^{-1} için 0.577 s^{-1} (R^2=0.95); yalancı ikinci mertebeden denkleminin k hız sabitini 25 mg L^{-1} için 0.044 g mg^{-1} s^{-1} (R^2=0.99), 250 mg L^{-1} için 0.006 g mg^{-1} s^{-1} (R^2=0.99) olarak bulmuşlardır. Aynı çalışmada bentazon için birinci mertebeden hız sabitini 25 mg L^{-1} için 0.332 s^{-1} (R^2=0.98), 250 mg L^{-1} için 0.775 s^{-1} (R^2=0.97); yalancı ikinci mertebeden denkleminin k hız sabitini 25 mg L^{-1} için 0.023 g mg^{-1} s^{-1} (R^2=0.98), 250 mg L^{-1} için 0.013 g mg^{-1} s^{-1} (R^2=0.99) olarak bulmuşlardır. Salman ve Hameed (2010) granüler aktif karbon üzerine yaptıkları karbofuran adsorpsiyonunda birinci mertebeden hız sabitini 50 mg L^{-1} ve 225 mg L^{-1} derişim aralığında çalışmışlar. Birinci mertebeden hız sabitini 50 mg L^{-1} için 0.301 s^{-1} (R^2=0.96), 225 mg L^{-1} için 0.128 s^{-1} (R^2=0.99); yalancı ikinci mertebeden denkleminin k hız sabitini 50 mg L^{-1} için 0.040 g mg^{-1} s^{-1} (R^2=0.99), 225 mg L^{-1} için 0.004 g mg^{-1} s^{-1} (R^2=0.99) olarak bulmuşlardır. Memon ve diğ. (2007) karbofuranın kestane kabukları üzerine adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalarında birinci mertebeden hız sabitini 0.87 dk^{-1} (R^2=0.96) olarak bulmuşlardır.

Malathion adsorpsiyonu için çizilen Lagergren grafiğinde 20 mg L^{-1} için adsorpsiyon hız sabiti (k_a) 0.0103 dk^{-1} (R^2=0.98) ve 50 mg L^{-1} için adsorpsiyon hız sabiti (k_a) 0.012 dk^{-1} (R^2=0.96) bulunmuştur.

Kumar ve diğ. (2014) zirai ve ticari adsorbentlerden malathionun uzaklaştırılması üzerine yaptıkları çalışmada 10 mg L^{-1} derişimi için birinci mertebeden hız sabitleri RH (pirinç çeltiği), ARH (aktifleştirilmiş pirinç çeltiği) ve ticari aktif karbon için sırasıyla 0.025 dk^{-1} (R^2=0.88), 0.030 dk^{-1} (R^2=0.96), 0.035 dk^{-1} (R^2=0.88); 30 mg L^{-1} derişimi için birinci mertebeden hız sabitleri RH (pirinç çeltiği), ARH (aktifleştirilmiş pirinç çeltiği) ve ticari aktif karbon için sırasıyla 0.024 dk^{-1} (R^2=0.99), 0.031 dk^{-1} (R^2=0.99), 0.037 dk^{-1} (R^2=0.96) ve 10 mg L^{-1} derişimi için yalancı ikinci mertebeden hız sabitleri RH (pirinç çeltiği), ARH (aktifleştirilmiş pirinç çeltiği) ve ticari aktif karbon için sırasıyla 0.011 dk^{-1} (R^2=0.96), 0.008 dk^{-1} (R^2=0.98), 0.004 dk^{-1} (R^2=0.99); 30 mg L^{-1} derişimi için yalancı ikinci mertebeden hız sabitleri RH (pirinç çeltiği), ARH (aktifleştirilmiş pirinç çeltiği) ve ticari aktif karbon için sırasıyla 0.012 g mg^{-1} dk^{-1} (R^2=0.98), 0.007 g mg^{-1} dk^{-1} (R^2=0.99), 0.006 g mg^{-1} dk^{-1} (R^2=0.99) olarak bulunmuştur.

Bentazon adsorpsiyonu için çizilen Lagergren grafiğinde 20 mg L^{-1} için adsorpsiyon hız sabiti (k_a) 0.014 dk^{-1} (R^2=0.98) ve 35 mg L^{-1} için adsorpsiyon hız sabiti (k_a) 0.025 dk^{-1} (R^2=0.97) bulunmuştur.

Omri ve diğ. (2012) bentazonun ağaç kabuğu üzerine adsorpsiyonunu çalışmışlar ve 80 mg L^{-1} derişim değerinde birinci mertebeden hız sabitini 0.035 dk^{-1} (R^2=0.97), yalancı ikinci mertebeden denkleminin k hız sabiti 80 mg L^{-1} için 0.001 (R^2=0.99) olarak bulmuşlardır. Spaltro ve diğ. (2017) aktif karbon üzerine bentazon adsorpsiyonu çalışmasında adsorbentlerden biri için birinci mertebeden hız sabitini 0.0037 dk^{-1} (R^2=0.98), yalancı ikinci mertebeden hız sabitini 4.862×10^{-4} g mg^{-1} dk^{-1} (R^2=0.99); diğer adsorbent için birinci mertebeden hız sabitini 0.0541 dk^{-1} (R^2=0.93), yalancı ikinci mertebeden hız sabitini 0.0063 g mg^{-1} dk^{-1} (R^2=0.99) olarak bulmuşlardır. Bu çalışmada derişim bilgisi verilmemiştir. Liu ve diğ. (2010) MIEX reçinesi üzerine bentazon adsorpsiyonu çalışmasında 0.04 milimol L^{-1} ve 0.12 milimol L^{-1} derişim aralığında sonuçlar verilmiştir. Yalancı ikinci mertebeden hız sabiti 0.04 milimol L^{-1} için 35.51×10^{-3} litre $milimol^{-1}$ dk^{-1} (R^2=0.91) ve 0.12 milimol L^{-1} için 9.82×10^{-3} litre $milimol^{-1}$ dk^{-1} (R^2=0.99).

Adsorpsiyon çalışmalarında hızı belirleyen adımı saptamak gerekir. Bu nedenle tanecik içi difüzyon hızları hesaplanmıştır. Adsorpsiyon proseslerine tanecik içi difüzyon etkisini göstermek için t anında adsorbe olan çözünmüş madde miktarı ile zamanın karesi arasında grafikler çizilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi grafiklerin lineer kısmı, orijinden geçmemektedir. Bu da tanecik içi difüzyon hızını kontrol eden tek etken olmadığını göstermektedir. Şekillerde başlangıçtaki eğriyi bir doğru takip etmektedir. Daha sonra da adsorbentin doyuma ulaştığı noktada bir düzlük görülmektedir. Burada başlangıçtaki eğri sınır tabaka ile devam eden doğrusal kısım ise tanecik içi difüzyon ile gösterilir. Yukarıda söylendiği gibi doğrular orijinden geçmediği için tanecik içi difüzyon adsorpsiyon hızını kontrol eden tek aşama değildir. Tanecik içi difüzyon katsayıları, karbofuranda 20 ve 35 mg L^{-1} derişimleri için 0.25 ve 0.49 mg g^{-1} $dk^{-0.5}$, malathionda 20 ve 50 mg L^{-1} derişimleri için 0.208 ve 0.96 mg g^{-1} $dk^{-0.5}$, bentazon içinse 20 ve 35 mg L^{-1} derişimleri için 0.38 ve 0.57 mg g^{-1} $dk^{-0.5}$ bulunmuştur.

Tablo 5.2: Maddelerin derişimlerine bağlı olarak hesaplanan hız sabitleri.

Madde	Derişim (mg L^{-1})	Lagergren Hız Sabiti (k_a) (dk^{-1})	Yalancı İkinci Mertebeden Hız Sabiti (k_i) (g mg^{-1} dk^{-1})	Tanecik İçi Difüzyon Hız Sabiti (k_{int}) (mg g^{-1} $dk^{-0.5}$)
Karbofuran	20	0.014	$9.89x10^{-4}$	0.25
	35	0.013	$1.44x10^{-4}$	0.49
Malathion	20	0.0103	$1.6x10^{-3}$	0.208
	50	0.012	$1.8x10^{-4}$	0.96
Bentazon	20	0.014	$7.66x10^{-4}$	0.38
	35	0.025	$4.89x10^{-4}$	0.57

Her üç madde için eğrilerin Giles sınıflandırmasına göre H eğrisini gösterdiğini anlaşılmaktadır. Bu eğri L tipi eğrinin özel bir durumudur ve seyreltik çözeltilerde çözünen maddenin tamamen adsorplandığı görülür.

Bentazon, karbofuran ve malathion için Q_0 değerleri (Langmuir izoterm sabitleri) sırasıyla 7.81 mg g^{-1}, 10.10 mg g^{-1} ve 15.97 mg g^{-1} bulunmuştur. Yine Freundlich izoterm sabitleri olan k değerleri de aynı sırasıyla 1.27, 1.92 ve 2.44 olarak bulunmuştur. Çıkan sonuçlara göre adsorpsiyon kapasitesinin çözünen maddenin çözünürlüğünün azalması ile arttığı görülmektedir. Burada adsorpsiyon kapasitesine etki eden faktörün pestisidlerin çözünürlüğü olduğu görülmektedir.

Chang ve diğ. (2014) pirinç sapından elde ettikleri aktif karbon üzerine yaptıkları çalışmada karbofuran için Q_0 değerini (Langmuir izoterm sabiti) 222.27 mg g^{-1} bulmuşlardır. Bu aktif karbonun yüzey alanı 1304.8 m^2/g olarak verilmektedir. Yine bu çalışmada verilen bir referansa göre bentonit üzerine yapılan karbofuran adsorpsiyonu için Q_0 değerini (Langmuir izoterm sabiti) 0.00226 mg g^{-1} verilmiştir (Fernandez-Perez M. ve diğ. (2005)).

Mear ve diğ. (1996) karbofuranın silika üzerine adsorpsiyonu için yaptıkları çalışmada Freundlich izoterm sabiti olan k değerini 4×10^{-5} olarak bulmuşlardır. Njoku ve diğ. (2014) Hindistan cevizi yaprağından elde ettikleri adsorbent ile karbofuran adsorpsiyonu çalışmışlar ve Q_0 değerini (Langmuir izoterm sabiti) 198.4 mg g^{-1}, Freundlich izoterm sabiti olan k değerini 31.05 olarak bulmuşlardır. Bu adsorbentin yüzey alanı 751.64 m^2/g olarak verilmektedir. Chang ve diğ. (2011) pirinç sapından elde ettikleri aktif karbon ile yaptıkları karbofuran adsorpsiyonu çalışması sonucunda Q_0 değerini 296.52 mg g^{-1} olarak bulmuşlardır. Buradaki Q_0 değerini, Langmuir izoterm sabiti değildir. Adsorbentin doygunluğa eriştiği kapasitedir. Bu çalışmada kullanılan adsorbentin yüzey alanı 1304.8 m^2/g olarak verilmektedir. Salman ve Hameed (2009) muz sapı kullanarak elde ettikleri aktif karbon ile yaptıkları karbofuran adsorpsiyonu çalışmasında Q_0 değerini (Langmuir izoterm sabiti) 156.3 mg g^{-1}, Freundlich izoterm sabiti olan k değerini 34.83 olarak bulmuşlardır. Bu adsorbentin yüzey alanı 1466.71 m^2/g olarak verilmektedir. Salman ve diğ. (2011) hurma çekirdeği kullanarak elde ettikleri aktif karbon ile yaptıkları karbofuran ve bentazon adsorpsiyonu çalışmasında Q_0 değerini (Langmuir izoterm sabiti) karbofuran için 137.04 mg g^{-1}, bentazon için 86.26 mg g^{-1}, Freundlich izoterm sabiti olan k değerini karbofuran için 13.03 ve bentazon için 6.47 olarak bulmuşlardır. Bu adsorbentin yüzey alanı 1322.24 m^2/g olarak verilmektedir. Salman ve Hameed (2010) granüler aktif karbon ile yaptıkları karbofuran adsorpsiyonu çalışmasında Q_0 değerini (Langmuir izoterm sabiti) 96.15 mg g^{-1}, Freundlich izoterm sabiti olan k değerini 19.9 olarak bulmuşlardır. Bu adsorbentin yüzey alanı 731.48 m^2/g olarak

verilmektedir. Memon ve diğ. (2007) kestane kabukları üzerine pestisid adsorpsiyonu çalışmasında Q_0 değerini (Langmuir izoterm sabiti) 10.8 mg g^{-1}, Freundlich izoterm sabiti olan k değerini 28.3 olarak bulmuşlardır. Bu adsorbentin yüzey alanı 42 m^2/g olarak verilmektedir.

Omri ve diğ. (2012) ağaç kabuğundan elde ettikleri aktif karbon üzerine bentazon adsorpsiyonu çalışmasında Q_0 değerini (Langmuir izoterm sabiti) 169.491 mg g^{-1}, Freundlich izoterm sabiti olan k değerini 27.631 olarak bulmuşlardır. Bu adsorbentin yüzey alanı 584 m^2/g olarak verilmektedir. Spaltro ve diğ. (2017) aktif karbon üzerine bentazon adsorpsiyonu çalışmasında Q_0 değerini (Langmuir izoterm sabiti) biri için 720.544 mg g^{-1}, diğeri için 716.595 mg g^{-1} olarak bulmuşlardır. Bu adsorbentlerin yüzey alanı 983 ve 1583 m^2/g olarak verilmektedir. Boivin ve diğ. (2005) toprak üzerine çeşitli pestisidlerin adsorpsiyonu çalışmasında Freundlich izoterm sabiti olan k değerini 1.9 ile 1.2 arasında bulmuşlardır. Liu ve diğ. (2010) MIEX reçinesi üzerine bentazon adsorpsiyonu çalışmasında Q_0 değerini (Langmuir izoterm sabiti) 0.2656 mmol L^{-1}, Freundlich izoterm sabiti olan k değerini 0.4348 olarak bulmuşlardır. Ania ve Beguin (2007) aktif karbon üzerine bentazon adsorpsiyonu çalışmasında Q_0 değerini (Langmuir izoterm sabiti) 80 mg g^{-1}, Freundlich izoterm sabiti olan k değerini 0.57 olarak bulmuşlardır.

Pal ve Vanjara (2000) kil ve organo kil üzerine malathion adsorpsiyonu çalışmasında Freundlich izoterm sabiti olan k değerlerini kaolin için 1.077, TTA-Kaolin için 1.105, montmorillonit için 0.562, TTA-Montmorillonit için 1.025, bentonit için 0.367 ve TTA-Bentonit için 2.540 olarak bulmuşlardır. Bu adsorbentlerin yüzey alanlarıı kaolin için 12.00, , TTA-Kaolin için 17.67, montmorillonit için 80.00, TTA-Montmorillonit için 91.30, bentonit için 158.50 ve TTA-Bentonit için 171.04 m^2/g olarak verilmektedir. Naushad ve diğ. (2014) amberlist-15 reçinesi üzerine çeşitli pestisidlerin adsorpsiyonu çalışmasında malathion için Q_0 değerini (Langmuir izoterm sabiti) 2.62 mg g^{-1}, Freundlich izoterm sabiti olan k değerini 1.452 olarak bulmuşlardır. Kumar ve diğ. (2014) zirai ve ticari adsorbentler üzerine malathion adsorpsiyonu çalışmasında Q_0 değerlerini (Langmuir izoterm sabiti) RH (pirinç çeltiği), ARH (aktifleştirilmiş pirinç çeltiği) ve ticari aktif karbon için sırasıyla 4.29 mg g^{-1}, 16.13 mg g^{-1} ve 20.74 mg g^{-1}, RH (pirinç çeltiği), ARH (aktifleştirilmiş pirinç çeltiği) ve ticari aktif karbon için sırasıyla Freundlich izoterm sabiti olan k değerlerini 0.49, 2.74 ve 7.34 olarak bulmuşlardır. Bu çalışmada yalnızca pirinç çeltiği için yüzey alanı bilgisi 649.08 m^2/g olarak

verilmiştir. Naushad ve diğ. (2013) reçine üzerine malathion adsorpsiyonu çalışmasında Q_0 değerini (Langmuir izoterm sabiti) 16.39 mg g^{-1}, Freundlich izoterm sabiti olan k değerini 1.14 olarak bulmuşlardır. Jusoh ve diğ. (2010) granül aktif karbon üzerine pestisid adsorpsiyonu çalışmasında yüzey alanı 850 m^2/g ve 788 m^2/g olan adsorbentler için sırasıyla Q_0 değerlerini (Langmuir izoterm sabiti) 666.1 mg g^{-1} ve181.8 mg g^{-1}, Freundlich izoterm sabiti olan k değerlerini 1.5 ve 0.9284 olarak bulmuşlardır. Gupta ve diğ. (2001) şeker endüstrisi atığı olan uçucu kül üzerine malathion adsorpsiyonu çalışmasında Q_0 değerini (Langmuir izoterm sabiti) 2.08 mikrogram g^{-1}, Freundlich izoterm sabiti olan k değerini 1.81 olarak bulmuşlardır.

$$R = \frac{1}{1 + bC_0}$$

eşitliği, adsorpsiyon prosesi uygunluğu hakkında bir kriter vermektedir. R>1 ise adsorpsiyon prosesi uygun değil, R=1 ise adsoprsiyon prosesi lineer, 0<R<1 ise adsorpsiyon prosesi uygundur. C_0 çalışılan en yüksek derişim, b ise Langmuir izoterm sabitidir.

Karbofuran örneğinde çalışılan en yüksek derişim 80 mg L^{-1} dir. C_0=80 mg L^{-1} olur. Karbofuran için Langmuir izoterm sabitlerinden biri olan b=0.18 L mg^{-1} bulunmuştur. Buradan değerleri yerine koyarsak R=0.06 çıkar. Bu da adsorpsiyon prosesine uygun olduğunu gösterir.

Malathion örneğinde çalışılan en yüksek derişim 130 mg L^{-1} dir. C_0=130 mg L^{-1} olur. Malathion için Langmuir izoterm sabitlerinden biri olan b= 0.088 L mg^{-1} bulunmuştur. Buradan değerleri yerine koyarsak R=0.080 çıkar. Bu da adsorpsiyon prosesine uygun olduğunu gösterir.

Bentazon örneğinde çalışılan en yüksek derişim 60 mg L^{-1} dir. C_0=60 mg L^{-1} olur. Bentazon için Langmuir izoterm sabitlerinden biri olan b= 0.11 L mg^{-1} bulunmuştur. Buradan değerleri yerine koyarsak R=0.13 çıkar. Bu da adsorpsiyon prosesine uygun olduğunu gösterir.

Tablo 5.3: Maddelerin izoterm sabitleri.

Madde	Langmuir İzoterm Sabitleri		Freundlich İzoterm Sabitleri	
	Q_0 (mg g^{-1})	b (L mg^{-1})	k	n
Karbofuran	10.10	0.18	1.92	0.51
Malathion	15.97	0.088	2.44	0.45
Bentazon	7.81	0.11	1.27	0.47

Termodinamik parametrelerden ΔS^0 değerleri bütün maddeler için negatif çıktığı görülmektedir. ΔS^0 değerinin negatif olması adsorpsiyon nedeni ile düzensizliğin azaldığını göstermektedir. ΔH^0 değerleri de her madde için negatiftir. Bu da adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. ΔG^0 değerleri de her madde için negatif bulunmuştur. Bu da adsorpsiyonun deneylerin yapıldığı sıcaklık aralığında spontane olduğunu göstermektedir. Sıcaklık arttıkça ΔG^0 değerlerinin mutlak değer olarak azalması spontaneliğin sıcaklık artışı ile azaldığını yani adsorpsiyonun sıcaklık artışı ile azaldığını göstermektedir.

Gupta ve diğ. (2006) karbofuranın gübre ve çelik endüstriyel atıkları üzerine adsorpsiyonu ile ilgili çalışmada ΔH^0 değerlerini sıfırdan küçük bulmuşlardır. Bu da bu adsorbent üzerine yapılan adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. 25 ile 45^0C sıcaklık aralığında ΔG^0 değerlerinin sıfırdan küçük olduğu görülmektedir. Ayrıca ΔG^0 ın mutlak değeri sıcaklık arttıkça artmaktadır bu sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun azaldığını göstermektedir. Memon ve diğ. (2007) karbofuranın kestane kabukları üzerine adsorpsiyonu 10^0C ile 100^0C arasında 10^0C aralıkla adsorpsiyon çalışmış ve ΔH^0 =22800 J mol^{-1}, ΔS^0 =86 J mol^{-1}, ΔG^0 değerleri ise 283 K ve 373 K aralığında mutlak değer olarak sıcaklıkla beraber artmış ancak daima sıfırdan küçük olmuştur. 10^0C da ΔG^0 =-1990 J mol^{-1}, 100^0C da ΔG^0 =-9860 J mol^{-1} bulunmuştur. Sonuçlardan görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça spontanelik artmaktadır.

Naushad ve diğ. (2014) amberlist-15 reçinesi üzerine çeşitli pestisidlerin adsorpsiyonu çalışmasında ΔH^0 değerlerini sıfırdan büyük bulmuşlardır. Bu da bu adsorbent üzerine yapılan adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. ΔS^0 değerleri ise sıfırdan büyük bulunmuştur. Yazarlar bunu adsorbent sıvı faz ara yüzeyinde düzensizliğin artması ile açıklamışlardır. ΔG^0 değerleri bütün çalışma sıcaklıklarında sıfırdan küçük bulunmuştur ayrıca sıcaklık arttıkça ΔG^0 ın mutlak değerinin arttığı görülmüştür. Bu da spontaneliğin

sıcaklık artışı ile arttığını göstermektedir. Kumar ve diğ. (2014) zirai ve ticari adsorbentler üzerine malathion adsorpsiyonu çalışmasında ΔH^0 değerlerini sıfırdan küçük bulmuşlardır. ΔS^0 ve ΔG^0 değerleri sıfırdan küçük bulunmuştur. ΔG^0 değerlerinin sıfırdan küçük olması adsorpsiyonun spontane olduğunu ve ΔH^0 değerlerinin sıfırdan küçük olması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. ΔS^0 değerlerinin sıfırdan küçük olması ise düzensizliğin azaldığını göstermektedir. Naushad ve diğ. (2013) reçine üzerine malathion adsorpsiyonu çalışmasında 25 ile 55^0C sıcaklık aralığında değerler elde etmiş ve bu değerlere göre ΔH^0=27890 J mol^{-1}, ΔS^0 =94 J mol^{-1} K^{-1} ve ΔG^0 değerleri daima negatif çıkmıştır. ΔG^0 değerleri sıcaklık arttıkça mutlak değer olarak artmıştır. Bu verilere göre adsorpsiyon prosesi endotermik ve spontanedir. Spontanelik de sıcaklık artınca artmaktadır. ΔS^0 değerinin pozitif olması adsorpsiyonun düzensizliği arttığını göstermektedir. Gupta ve diğ. (2001) uçucu kül kullanarak malathion uzaklaştırılması üzerine yaptıkları çalışmada 30 ile 50^0C sıcaklık aralığında değerler elde etmiştir. Bu çalışmada ΔH^0 ve ΔS^0 pozitif bulunmuştur. ΔG^0 ise negatif çıkmıştır. Bu da adsorpsiyonun endotermik olduğunu, sıcaklık arttıkça spontaneliğin arttığını ve düzensizliğin de arttığını göstermektedir.

Omri ve diğ. (2012) ağaç kabuğundan elde ettikleri aktif karbon üzerine bentazon adsorpsiyonu çalışmasında 20 ile 40^0C sıcaklık değerleri arasında ΔH^0 =-77233 J mol^{-1}, ΔS^0=-207 J mol^{-1} K^{-1}, 20 ile 40^0C arasında 293 K, 303 K ve 313 K'de ΔG^0 değerleri -16640 J mol^{-1}, -13399 J mol^{-1} ve -12740 J mol^{-1} olarak bulunmuştur. Bu da prosesin ekzotermik olduğu, katı-sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin azaldığı, çalışılan her sıcaklıkta prosesin spontane olduğu görülmektedir. Yalnız bu spontanelik sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Spaltro ve diğ. (2017) aktif karbon üzerine bentazon adsorpsiyonu çalışmasında adsorpsiyon deneyleri 293 K ile 341 K arasında yapılmıştır. CAT olarak adlandırılan adsorbent yüzeyinde yapılan çalışmada ΔH^0 =-6471 J mol^{-1}, ΔS^0 =3.536 J mol^{-1} K^{-1} ve 293K, 325K ve 341 K için ΔG^0 değerleri sırasıyla -7524 J mol^{-1}, -7595 J mol^{-1} ve -7641 J mol^{-1} olarak bulunmuştur. Yine aynı çalışmada 'carbopal' olarak isimlendirilen adlandırılan adsorbent yüzeyinde yapılan çalışmada ΔH^0 =-15672 J mol^{-1}, ΔS^0 =10.45 J mol^{-1} K^{-1} ve 293K, 325K ve 341 K için ΔG^0 değerleri sırasıyla -18734 J mol^{-1}, -19069 J mol^{-1} ve -19236 J mol^{-1} olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre ΔG^0 negatif olması prosesin spontane olduğunu göstermektedir. ΔH^0 değerlerinin negatif olması prosesin ekzotermik olduğunu göstermektedir. ΔS^0 değerlerinin sıfırdan büyük olması adsorpsiyon prosesinde katı-çözelti ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir.

Tablo 5.4: Maddelerin termodinamik değerleri.

Madde	ΔH^0 (J mol^{-1})	ΔS^0 (J K mol^{-1})	ΔG^0 (J mol^{-1})			
			293 K	303 K	313 K	323 K
Karbofuran	-28683	-85.55	-3617	-2761	-1906	-1050
Malathion	-24776	-72.20	-3621	-2899	-2177	-1455
Bentazon	-20951	-63.40	-2375	-1741	-1107	-473

Şekil 4.1.9 da görüldüğü gibi karbofuran için denge derişimleri pH ile fazla değişmemektedir. Karbofuran için pK_a değeri 11.9 dur. Çalışılan pH aralığında karbofuran nötr olduğundan pH nin adsorpsiyona etkisi olmadığı görülmektedir.

Şekil 4.2.9 da malathionun derişim-pH ilişkisi verilmiştir. Benzer sonuçların kaynaklarda belirtilen çalışmalarda görülmektedir.

Şekil 4.3.9 da görüldüğü gibi bentazon için denge derişim pH ile önemli ölçüde değişmiştir. Bentazon için pK_a değeri 3.3tür. pH nin 3.3ün üstünde olduğu değerlerde esas anyonik türdedir. pH arttıkça bentazon disosiyasyonu da artmaktadır ve yüzey negatifliği de artmaktadır. Bu nedenle yüzey daha negatif olmaktadır. Adsorbent ile adsorbat arasındaki itme kuvveti arttığından adsorpsiyon azalmaktadır. Benzer sonuçlar kaynaklarda belirtilen çalışmalarda görülmektedir.

Tez çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

- Karbofuran (M_A: 221.25 g mol^{-1}) için dengeye gelme süresi 210 dakika, bentazon (M_A: 240.28 g mol^{-1}) için dengeye gelme süresi 230 dakika, malathion (M_A: 330.36 g mol^{-1}) için dengeye gelme süresi 270 dakika bulunmuştur. Sonuçlarda molar kütlenin dengeye gelme süresine etki ettiği görülmektedi. Tanecik kütlesi arttıkça dengeye gelme süresi artmıştır.
- Karbofuran için Lagergren denklemi hız sabitleri 20 mg L^{-1} başlangıç derişimi için adsorpsiyon hız sabiti (k_a) 0.014 dk^{-1} ve 35 mg L^{-1} başlangıç derişimi için adsorpsiyon hız sabiti (k_a) 0.0.013 dk^{-1}, malathion için Lagergren denklemi hız sabitleri 20 mg L^{-1} başlangıç derişimi için adsorpsiyon hız sabiti (k_a) 0.0103 dk^{-1} ve 50 mg L^{-1} başlangıç

derişimi için adsorpsiyon hız sabiti (k_a) 0.012 dk^{-1}, bentazon için Lagergren denklemi hız sabitleri 20 mg L^{-1} başlangıç derişimi için adsorpsiyon hız sabiti (k_a) 0.014 dk^{-1} ve 35 mg L^{-1} başlangıç derişimi için adsorpsiyon hız sabiti (k_a) 0.025 dk^{-1} bulunmuştur.

- Her üç madde için tanecik içi difüzyon adsorpsiyon hızını kontrol eden tek aşama değildir.
- Her üç madde için eğrilerin Giles sınıflandırmasına göre H eğrsini göstermektedir.
- Bentazon, karbofuran ve malathion için Q_0 değerleri (Langmuir izoterm sabitleri) sırasıyla 7.81 mg g^{-1}, 10.10 mg g^{-1} ve 15.97 mg g^{-1} bulunmuştur. Yine Freundlich izoterm sabiti olan k değerleri aynı sıra ile 1.27, 1.92 ve 2.44 olarak bulunmuştur. Çıkan sonuçlara göre adsorpsiyon kapasitesinin çözünen maddenin çözünürlüğünün azalması ile arttığı görülmektedir. Burada adsorpsiyon kapasitesine etki eden faktörün pestisidlerin çözünürlüğü olduğu görülmektedir.
- Termodinamik parametrelerden ΔH^0 değerleri üç madde için de negatiftir. Bu da adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. ΔS^0 değerleri bütün maddeler için negatif çıkmıştır. ΔS^0 değerinin negatif olması adsorpsiyon nedeni ile düzensizliğin azaldığını göstermektedir. ΔG^0 değerleri üç madde için de negatif bulunmuştur. Bu da adsorpsiyonun yapıldığı sıcaklık aralığında spontane olduğunu göstermektedir. Sıcaklık arttıkça ΔG^0 değerlerinin mutlak olarak azalması spontaneliğin sıcaklık artışı ile azaldığını yani adsorpsiyonun sıcaklık artışı ile azaldığını göstermektedir.
- Karbofuran için adsorpsiyon pH ile değişmemiştir. Malathion için adsorpsiyon pH ile çok az değişmiştir. Bentazon için ise adsorpsiyon pH ile önemli ölçüde değişmiştir.

KAYNAKLAR

Ahmad AL., 2008, Dimethoate and atrazine retention from aqueous solution by nanofiltration membranes, *J Hazard mater,* 151, 71-77.

Ania C., Beguin F., 2007, Mechanism of adsorption, and electrosorption of bentazone on activated carbon cloth in aqueous solutions, *Water research,* 41(2007), 3372-3380.

Aungpradit T., 2007, Photocatalytic degradation of triazophos in aqueous titanium dioxide suspension: identification of intermediates and degradation pathways, *J Hazard mater,* 146, 204-213.

Boivin A., Cherrier R., Schiavon M., 2005, A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils, *Chemosphere,* 61(2005), 668-676.

Chang K., Lin J., Chen S., 2011, Adsorption studies on the removal of pesticides (Carbofuran) using activated carbon from rice straw agricultural waste, *World academy of science engineering and technology international journal of biological, biomolecular, agricultural, food and biotechnological engineering,* 5(4), 210-213.

Chang K., Chen C., Lin J., Hsien J.,Wang Y., Zhao F., Shih Y., Xing Z., Chen S., 2014, Rice straw-derived activated carbons for the removal of carbofuran from an aqueous solution, *Science direct new carbon materials,* 29 (1), 47-54.

Couso A., Calvino D., Moure M., Munoz J., Gandara J., Estevez M., 2010, Adsorption and desorption kinetics of carbofuran in acid soils, *Journal of hazardous materials,* 190(2011), 159-167.

Dabrowski A., 2001, Adsorption, from theory to practice, *Adv colloid interface sci,* 93, 135-224.

Danish M., 2010, Kinetics for the removal of paraquat dichloride from aqueous solution by activated date (Phoenix dactylifera) stone carbon, *J disp sci tech,* 31, 248-259.

Fernandez-Perez M., 2005, Use to bentonite and activated carbon in controlled release formulations of carbofuran, *J Agr Food Chem,* 53(17), 6697-6703.

Gupta V., Jain C.K., Ali I., Chandra S., Agarwal S., 2001, Removal of lindane and malathion from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste, *Water research,* 36(2002), 2483-2490.

Gupta V., Ali I., Suhas, Saini V.K., 2006, Adsorption of 2,4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes, *Journal of colloid and interface science,* 299(2006), 556-563.

Jia Z., 2006, Treatment of organophosphate contaminated waste water by acidic hydrolysis and precipitation, *J Hazard Mater*, 129, 234-238.

Jusoh A., Hartini W.J.H., Ali N., Endut A., 2010, Study on the removal of pesticide in agricultural run off by granular activated carbon, *Bioresource technology*, 102(2011), 5312-5318.

Kandpal V., Biopesticidesi Research India Publications, 2014.

Kumar P., Singh H., Kapur M., Mondal M.K., 2014, Comparative study of malathion removal from aqueous solution by agricultural and commercial adsorbents, *Journal of water process engineering*, 3(2014), 67-73.

Lagadec AJM, 2000, Pilot-scale subcritical water remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticide-contaminated soil, *Environ sci technol,* 34, 1542-1548.

Liu Z., Yan X., Drikas M., Zhou D., Wang D., Yang M., Qu J., 2010, Removal of bentazone from micro-polluted water using MIEX resin: kinetics, equilibrium and mechanism, *Journal of enviromental sciences*, 23(3), 381-387.

Mahalakshmi M., 2007, Photocatalytic degradation of carbofuran using semiconductor oxides, *J Hazard Mater*, 143, 240-245.

Mahramanlıoğlu M., Güçlü K., 2004, Equilibrium, kinetic and mass transfer studies and column operations fort he removal of arsenic (III) from aqueous solutions using acid treated spent bleaching earth, 25, 1067-1076.

Mahramanlıoğlu M., Kızılcıklı İ., Biçer I.Ö., Adsorption of flouride from aqueous solution bu acid treated spent bleaching earth, *Journal of Fluorine Chemistry,* 115 (2002), 41-47.

Mahramanlıoğlu M., Kızılcıklı İ., Biçer I.Ö., 2003, Removal of MCPA from aqueous solutions by acid-activated spent bleaching earth, *Journal of enviromental science and healthty part-B pesticides food contaminants and agricultural wastes*, 38(6), 813-827.

Mahramanlıoğlu M., Kızılcıklı İ., Biçer I.Ö., Tunçay M., 2000, Removal of 2,4-D from aqueous solution by the adsorbents from spent bleaching earth, *Journal of Environmental Science and Health,* Part B, 35(2), 187-200.

Mahramanlıoğlu M., Onnar Ö.Ö., 2013, Adsorption of carbamazepine on the adsorbent produced from spent bleaching earth, *Asian Journal Of Chemistry,* 25(2), 1033-1035.

Mahramanlıoğlu M., Özgen Ö., 2009, Adsorption of alpha- picaline and gamma- picoline on the adsorbent produced from spent bleaching earth, *Asian Journal Of Chemistry*, 21(1), 635-643.

Mahramanlıoğlu M., Özgen Ö., Çınarlı A., Kızılcıklı İ., 2010, Adsorption of pyridine by acid treated spent bleaching earth, *Asian Journal Of Chemistry*, 22(2), 1428-1434.

Makehelwala M., Weerasooriya R., Jayaratne L. Dissanayake C.B., 2012, Thermodynamics of carbofuran adsorption on pyrite, *Elsevier J. Chem. Thermodynamics.* 51(2012), 1-7.

Maldonado MI., 2006, Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor, *J Hazard Mater,* 38, 363-369.

Mart'ın MMB, 2008, Degradation of alachlor and pyrimethanil by combined photo-fenton and biological oxidation, *J Hazard Mater,* 155, 342-349.

Masselon C., 1996, Laser desorption fourier transformation cyclotron resonance mass spectrometry of selected pesticides extracted on C18 silica solid-phase extraction membranes, *Analyst*, 121, 1429-1433.

Mear A., Saint J.Le, Privat M., 1996, Adsorption mechanisms of carbofuran on silica: structure, kinetics and solubility influence, *Ecotoxicology and environmental safety,* 35, 163-173.

Memon G., Bhanger M.I., Akthar M., 2007, The removal efficiency of chestnut shells for selected pesticides from aqueous solutions, *Journal of colloid and interface science*, 315(2007), 33-40.

Mfarrej M.F.B., Rara F.M., 2018, Competitive, sustainable natural pesticides, *Elsevier acta ecologica sinica,* 39(2019), 145-151.

Naushad Mu., ALOthman Z.A., Khan M.R., ALQahtani N.J., ALSohaimi I.H., 2014, Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies fort he removal of organophosphorus pesticide using amberlyst-15 resin: quantitative analysis by liquid chromatography-mass spectrometry, *Journal of industrial and engineering chemistry*, 20(2014), 4393-4400.

Njoku V., Islam M., Asif M., Hameed B.H., 2014, Preparation of mesoporous activated carbon from coconut frond fort he adsorption of carbofuran insecticide, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 110(2014), 172-180.

Omri A., Wali A., Benzina M., 2012, Adsorption of bentazon on activated carbon prepared from Lawsonia inermis wood: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Arabian journal of chemistry*,9(2016), 1729-1739.

Pal O., Vanjara A.K., 2000, Removal of malathion and butachlor from aqueous solution by clays and organoclays, *Seperation and purification technology*, 24(2001), 167-172.

Rafatullah M., 2010, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review, *J Hazard Mater*, 170, 70-80.

Rajashekara Murthy HM., 2007, Aerobic degradation of technical hexachlorocyclohexane by a defined microbial consortium, *J Hazard Mater,* 149, 18-25.

Salman J.M., Hameed B.H., 2009, Removal of insecticide carbofuran from aqueous solutions by banana stalks activaced carbon, *Elsevier Journal of hazardous materials*,176(2010), 814-819.

Salman J.M., Hameed B.H., 2010, Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetşc acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon, *Desalination*, 256(2010), 129-135.

Salman J.M., Njoku V.O., Hameed B.H., 2011, Bentazon and carbofuran adsorption onto date seed activated carbon: kinetics and equilibrum, *Chemical engineering journal,* 173(2011), 361-368.

Saritha P., 2007, Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2-nitrophenol, *J Hazard Mater,* 149, 609-614.

Spaltro A., Simonetti S., Torrellas S.A., Rodriguez J.G., Ruiz D., Juan A., Allegretti P., 2017, Adsorption of bentazon on CAT and CARBOPAL activated carbon: experimental and computational study, *Applied surface science,* 433(2018), 487-501.

Vithanage M., Mayakaduwa S.S., Herath I., Ok Y., 2015, Kinetics, thermodynamics and mechanistic studies of carbofuran removal using biochars from tea waste and rice husks, *Chemosphere,* 150(2016), 781-789.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Zeynep Berna TAMER
Doğum Yeri	İstanbul
Doğum Tarihi	24.04.1991
Uyruğu	X T.C. ❒ Diğer:
Telefon	0536 331 66 46
E-Posta Adresi	zbernatamer@gmail.com
Web Adresi	

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik
Bölümü	Kimya
Mezuniyet Yılı	2013

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Anabilim Dalı
Programı	Fiziksel Kimya

Makale ve Bildiriler
GÖKTÜRK SİNEM,TAMER ZEYNEP BERNA. *Interactions and Solubilization of Poorly Soluble Drugs in Aerosol-OT Micelles.* JOURNAL OF SURFACTANTS AND DETERGENTS. Cilt 21. sf 889-898, 2018.
Z.B.Tamer, S.Göktürk: Interactions of trimethoprim and sulfametoxazole with AOT micelles by surface tension measurements, ISOPS, 2015, (114-115), Ankara-Türkiye.
S.Göktürk, H.T.Karaçam, Z.B.Tamer, S.Bektaş: Solution behaviour of amphiphilic drug amitriptyiline hydrochloride in presence of additives, ISOPS, 2015, (115-116), Ankara-Türkiye.