



**YAYGIN BAZI HERBİSİTLERİN MİKROPORÖZ KARBONLU
MATERYALLER ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYON-DESORPSİYON
DAVRANIŞLARININ VE BİR TAŞIYICI OLARAK
KULLANABİLİRLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Şeref Hakan AKTÜRK

Yüksek Lisans Tezi

Nano Bilim ve Nano Mühendislik Anabilim Dalı

Nano Tıp Bilim Dalı

Prof. Dr. Ahmet GÜRSES

2019

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YAYGIN BAZI HERBİSİTLERİN MİKROPORÖZ KARBONLU
MATERYALLER ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYON-DESORPSİYON
DAVRANIŞLARININ VE BİR TAŞIYICI OLARAK
KULLANABİLİRLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Şeref Hakan AKTÜRK

**NANO BİLİM VE NANO MÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
Nano Tıp Bilim Dalı**

**ERZURUM
2019**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

YAYGIN BAZI HERBİSİTLERİN MİKROPORÖZ KARBONLU
MATERYALLER ÜZERİNDEKİ ADSORSİYON-DESORPSİYON
DAVRANIŞLARININ VE BİR TAŞIYICI OLARAK
KULLANABİLİRLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Prof. Dr. Ahmet GÜRSES danışmanlığında, Şeref Hakan AKTÜRK tarafından hazırlanan bu çalışma 19/12/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nano Bilim ve Nano Mühendislik Anabilim Dalı - Nano Tıp Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliği/oy çokluğu (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ahmet GÜRSES

Üye : Prof. Dr. Hayrunnisa NADAROĞLU

Üye : Doç. Dr. Salih AKPINAR

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun 26/12/2019 tarih ve ..50../....42... nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YAYGIN BAZI HERBİSİTLERİN MİKROPORÖZ KARBONLU MATERYALLER ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYON-DESORPSİYON DAVRANIŞLARININ VE BİR TAŞIYICI OLARAK KULLANABİLİRLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Şeref Hakan AKTÜRK

Atatürk Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Nano Bilim ve Nano Mühendislik Anabilim Dalı

Nano Tıp Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet GÜRSES

Bu çalışmanın amacı, 2,4 diklorofenoksi asetik asit ve 2- metil-4 klorofenoksi asetik asit gibi iki herbisit in toz aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon-desorpsiyon davranışının ve karbonlu materyalin bir taşıyıcı olarak kullanılabilirliğinin incelenmesidir. Bunun için toz aktif karbon kullanılarak, iki yaygın herbisit in katı-sıvı ara yüzeylerinde adsorpsiyon-desorpsiyona yönelik deneyler yapılmıştır. Herbisitlerin adsorpsiyon-desorpsiyon incelemeleri metabolik şartlar göz önüne alınarak in vitro olarak gerçekleştirilecektir. Aktif karbon, çevre, sağlık, savunma, maden, tarım sektörlerinde kullanılan, yüksek yüzey alanı ve yüksek karbon içeriğine sahip olan bir adsorbenttir. Adsorpsiyon sonrası, mikroporöz karbonlu materyal örneklerin yapısal karakterizasyonu için, zeta potansiyel ölçümleri, FTIR (Fourier dönüşüm infrared spektroskopisi) ve SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) analizleri yapılmıştır. Deneysel sonuçlar, adsorbent olarak kullanılan ticari toz aktif karbonun her iki herbisiti yüksek bir verim ve etkinlikte adsorpladığı ve desorplama eğiliminin son derece düşük olduğunu göstermiştir.

2019, 90 sayfa

Anahtar Kelimeler: Herbisit, Aktif Karbon, Adsorpsiyon

ABSTRACT

MS Thesis

INVESTIGATION OF ADSORPTION-DESORPTION BEHAVIOR OF SOME HERBICIDES ON MICROPOROUS CARBON MATERIALS AND THE USABILITY OF ACTIVE CARBON AS A CARRIER

Şeref Hakan AKTÜRK

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nano Science and Nano Engineering
Department of Nano Medicine

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet GÜRSES

The aim of this study is to investigate the adsorption-desorption behavior of two herbicides such as 2,4-dichlorophenoxy acetic acid and 2-methyl-4 chlorophenoxy acetic acid on powder activated carbon and the usability of carbonaceous material as a carrier. For this purpose, experiments were carried out for adsorption-desorption at the solid-liquid interfaces of two common herbicides using powder activated carbon. Adsorption-desorption investigations of herbicides will be carried out in vitro considering metabolic conditions. Activated carbon is an adsorbent with high surface area and high carbon content widely used in environment, health, defense, mining and agriculture sectors. After adsorption, for structural characterization of microporous carbonaceous material, the zeta potential measurements, FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) and SEM (scanning electron microscope) analysis were performed. Experimental results show that commercial powder activated carbon used as adsorbent adsorbs both herbicides at high yield and efficiency, and has a low tendency to desorb.

2019, 90 pages

Keywords: Herbicide, Activated Carbon, Adsorption

TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın planlanmasında, yürütülmesinde, yüksek lisans çalıőmam sırasında hep yanımda olan, benden her konuda destek, ilgi ve sabrını esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım, fizikokimya dalında farklı gözlem ve bilgiye sahip olmamı sağlayan Sayın Hocam Prof. Dr. Ahmet GÜRSES'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalıőmalarım süresince göstermiş oldukları yakın ilgi ve yardımlarından ötürü Sayın Prof.Dr. Dr.Selçuk AKTÜRK, Dr. Kübra GÜNEŞ ve Elif ŐAHİN'e teşekkür ederim

Ve en büyük destekçilerim, bugünlerimin mimarları, hiçbir zaman sevgilerini esirgemeyen sevgili ailem'e sonsuz sabır, hoşgörü ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Şeref Hakan AKTÜRK

Aralık, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Pestisitler	2
1.1.1. Pestisitlerin sınıflandırılması.....	3
1.1.2. Pestisitlerin ekosistem ve diğer canlılar üzerindeki etkileri	8
1.1.3. Pestisitlerin kullanım alanları	10
1.1.4. Dünyada ve ülkemizde pestisit kullanımı	10
1.2. Herbisitler.....	11
1.2.1. Herbisit uygulamaları	14
1.2.2. Herbisitlerin çevre üzerindeki etkileri	16
1.2.2.a. Gıdalarda herbisit kalıntıları.....	17
1.2.2.b. Suda herbisit kalıntıları	18
1.2.2.c. Toprakta herbisit kalıntıları	18
1.3. Araştırmanın Amacı ve Kapsamı	19
1.4. Araştırmanın Yöntemi	19
2. KAYNAK ÖZETLERİ	20
2.1. Konu İle İlgili Yapılan Çalışmalar	20
2.2. Herbisitlerin Uzaklaştırılmasında Kullanılan Yöntemler.....	22
2.3. Adsorpsiyon.....	24
2.3.1. Adsorpsiyon çeşitleri	25
2.3.2. Fiziksel adsorpsiyon	25
2.3.3. Kimyasal adsorpsiyon	25
2.3.4. Biyolojik adsorpsiyon.....	26
2.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	26

2.4.1. Adsorban özellikleri	26
2.4.2. Adsorplanan maddenin özellikleri.....	27
2.4.3. Adsorpsiyon ortamının pH değeri	28
2.4.4. Ortam sıcaklığı	28
2.4.5. Ortamdaki iyonların varlığı	28
2.5. Araştırmada Kullanılan Herbisitler	29
2.5.1. 2,4-D (Diklorofenoksi asetik asit)	29
2.5.2. 4- Kloro 2-Metilfenoksi asetik asit (MCPA).....	31
2.6. Adsorpsiyon İzotermi	31
2.6.1. Langmuir izoterm modeli	36
2.6.2. Freundlich izoterm modeli	38
2.6.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon izotermi	39
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	41
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	41
3.2. Adsorban Madde (Toz Aktif Karbon)	41
3.3. Deneysel Kısım	42
3.4. Zeta Potansiyel ve İletkenlik Ölçümleri	44
3.5. UV-Vis Spektrofotometresi (UV).....	45
3.6. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	45
3.7. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR).....	45
3.8. Adsorpsiyon Deneyleri.....	46
3.8.1. Sıcaklık etkisinin incelendiği adsorpsiyon deneyleri	47
3.8.2. PH etkisinin incelendiği adsorpsiyon deneyleri	47
3.8.3. Elektrolit etkisinin incelendiği adsorpsiyon deneyleri	47
3.9. Desorpsiyon Deneyleri	47
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	48
4.1. Herbisit Adsorpsiyonunun Sıcaklıkla Değişimi	48
4.2. Herbisit Adsorpsiyonunun pH ile Değişimi	50
4.3. Herbisit Adsorpsiyonunun Elektrolit ile Değişimi	53
4.4. Desorpsiyon Deneylerine Ait Bulgular	56
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	57
5.1. Herbisit Adsorpsiyon Deneylerine Ait Sonuçlar	57

5.1.1. 2,4 Dikloro fenoksi asetik asit'in (H1) Toz aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonun, adsorpsiyon süresi ile değişimin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar.....	57
5.1.2. 4-Kloro 2-metilfenoksi asetik asit'in (H2) toz aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunun, adsorpsiyon süresi ile değişimin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar	59
5.2. Adsorpsiyon İzoterm Analizleri ve Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	60
5.2.1. İki Farklı Sıcaklıkta, 2,4 Diklorofenoksi asetik asite ait adsorpsiyon izotermi	61
5.2.2. İki Farklı Sıcaklıkta, 4 Kloro 2 metilfenoksi asetik asite ait adsorpsiyon izotermi	63
5.2.3. İki Farklı pH'da, 2, 4 Diklorofenoksi asetik asite ait Adsorpsiyon İzotermi	68
5.2.4. İki Farklı pH'da, 4 Kloro 2 metilfenoksi asetik asite ait adsorpsiyon izotermi	72
5.2.5. İki Farklı Elektrolit varlığında, 2,4 Diklorofenoksi asetik asite ait Adsorpsiyon İzotermi	78
5.2.6. İki farklı elektrolit varlığında, 4 Kloro 2 metilfenoksi asetik asite ait adsorpsiyon izotermi.....	79
5.3. Herbisit Desorpsiyon Deneylerine Ait Sonuçlar	81
KAYNAKÇA	85
ÖZGEÇMİŞ	91

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

C_{denge}	Adsorbatın denge konsantrasyonu
C_0	Adsorbatın başlangıç konsantrasyonu
m	Adsorbent miktarı
q	Adsorplanan miktar
ζ	Zeta potansiyel

Kısaltmalar

CTAB	Setiltrimetilamonyum bromür
FTIR	Fourier dönüşüm infrared spektroskopisi
UV	UV-VİS spektrofotometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Pestisitlerin etkili madde gruplarına göre sınıflandırılması.....	5
Şekil 1.2. Zinebin kimyasal yapısı	6
Şekil 1.3. a) DDT ve b) HCH'nin kimyasal yapıları	7
Şekil 1.4. Benzilboatın kimyasal yapısı	7
Şekil 1.5. Pestisitlerin toprak, bitki, çevre ve atmosfer üzerindeki davranışları.....	9
Şekil 1.6. Herbisitlerin toprakta parçalanması	13
Şekil 1.7. Yabani otlara karşı yapılan herbisit uygulaması.....	14
Şekil 1.8. Pestisitlerin doğadaki döngüsü	17
Şekil 2.1. 2,4-D Kimyasal yapısı	30
Şekil 2.2. 2,4-D (Diklorofenoksi asetik asit) sem görüntüsü.....	30
Şekil 2.3. 4- Kloro 2-Metilfenoksi asetik asit (MCPA) sem görüntüsü.....	31
Şekil 2.4. Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi.....	32
Şekil 2.5. Giles'e göre farklı formlarıda ki adsorpsiyon izotermlerinin sınıflandırılması	36
Şekil 3.1. 298 K'de 2,4 diklorofenoksiasetik asit herbisit maddenin kalibrasyon eğrisi	42
Şekil 3.2. 298 K'de 4- kloro 2- metil fenoksi asetik asit herbisit maddenin kalibrasyon eğrisi.....	43
Şekil 3.3. Zeta Metre cihazının şematik gösterimi	44
Şekil 5.1. 2,4 Diklorofenoksiasetik asit'in (H1) farklı başlangıç konsantrasyonları için adsorplanan miktarın adsorpsiyon süresiyle değişimi	57
Şekil 5.2. 2,4 Diklorofenoksiasetik asit'in (H1) farklı başlangıç konsantrasyonları için yüzde giderimin adsorpsiyon süresiyle değişimi.....	58
Şekil 5.3. 4- Kloro 2- metilfenoksi asetik asit'in (H2) farklı başlangıç konsantrasyonları için adsorplanan miktarın adsorpsiyon süresiyle değişimi	59
Şekil 5.4. 4- Kloro 2- metilfenoksi asetik asit'in (H2) farklı başlangıç konsantrasyonları için yüzde giderimin adsorpsiyon süresiyle değişimi	60

Şekil 5.5. 298 ve 310 K’de 2.4 diklorofenoksi asetik asit (H1) denge konsantrasyonlarıyla adsorplanan miktarların değişimi	61
Şekil 5.6. 298 K’de 2,4 diklorofenoksi asetik asit (H1) denge konsantrasyonlarıyla zeta potansiyel ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi.....	62
Şekil 5.7. 298 ve 310 K’de 4- Kloro 2- Metilfenoksiasetik (H2) denge konsantrasyonlarıyla adsorplanan miktarların değişimi	63
Şekil 5.8. 298 K’de 4- Kloro 2- metilfenoksiasetik asit (H2) denge konsantrasyonlarıyla zeta potansiyel ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi	64
Şekil 5.9. Toz aktif karbon (a), 2.4 diklorofenoksi asetik asit (b) ve 4- Kloro 2- metilfenoksiasetik asit (c) örneklerinin SEM görüntüleri	65
Şekil 5.10. 25°C’de 2.4 diklorofenoksi asetik asit ve 4- Kloro 2- metilfenoksiasetik asit için farklı başlangıç konsantrasyonlarında, 60 dk adsorpsiyon süresinde, 0,01/100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri	65
Şekil 5.11. 25°C’de 2.4 diklorofenoksi asetik asit için 50 ppm’de, 60 dk adsorpsiyon süresinde, 0,01/100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneğinin ve ham toz aktif karbonun farklı ölçekte alınmış SEM görüntüleri ve EDX spektrumları	66
Şekil 5.12. 25°C’de 2,4 diklorofenoksi asetik asit için farklı başlangıç konsantrasyonlarında, 60 dk adsorpsiyon süresinde, 0.01.100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları.....	67
Şekil 5.13. 25°C’de 4- Kloro 2- metilfenoksiasetik asit için farklı başlangıç konsantrasyonlarında, 60 dk adsorpsiyon süresinde, 0,01/100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları.....	68

Şekil 5.14. pH:2 ve 8’de 2.4 diklorofenoksi asetik asit (H1) denge konsantrasyonlarıyla adsorplanan miktarların değişimi.....	69
Şekil 5.15. pH:2 ve 8’de 2.4 diklorofenoksi asetik asit (H1) denge konsantrasyonlarıyla zeta potansiyel ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi	70
Şekil 5.16. pH:2 ve 8’de 2.4 diklorofenoksi asetik asit için farklı başlangıç konsantrasyonlarında, 60 dk adsorpsiyon süresinde, 0,01/100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri	71
Şekil 5.17. pH:2’de 2,4 diklorofenoksi asetik asit için 200 ppm’de, 60 dk adsorpsiyon süresinde, 0.01.100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneğinin farklı ölçekte alınmış SEM görüntüleri ve EDX spektrumları.....	71
Şekil 5.18. pH:2’de 2,4 diklorofenoksi asetik asit için farklı başlangıç konsantrasyonlarında, 60 dk adsorpsiyon süresinde, 0.01.100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları.....	72
Şekil 5.19. pH:2 ve 8’de 4 Kloro 2 metilfenoksi asetik asit (H2) denge konsantrasyonlarıyla adsorplanan miktarların değişimi.....	73
Şekil 5.20. pH:2 ve 8’de 4 Kloro 2 metilfenoksi asetik asit (H2) denge konsantrasyonlarıyla zeta potansiyel ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi	74
Şekil 5.21. pH:2 ve 8’de 4- Kloro 2- metilfenoksiasetik asit için farklı başlangıç konsantrasyonlarında, 60 dk adsorpsiyon süresinde, 0.01.100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri	75
Şekil 5.22. pH:8’de 4- Kloro 2- metilfenoksiasetik asit için farklı başlangıç konsantrasyonlarda, 60 dk adsorpsiyon süresinde, 0.01.100 g/ml katı/sıvı	

	oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneklerinin farklı ölçekte alınmış SEM görüntüleri ve EDX spektrumları.....	76
Şekil 5.23.	pH:2’de 4- Kloro 2- metilfenoksiasetik asit için farklı başlangıç konsantrasyonlarında, 60 dk adsorpsiyon süresinde, 0.01.100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları.....	77
Şekil 5.24.	İki farklı elektrolit için 2.4 diklorofenoksi asetik asit (H1) denge konsantrasyonlarıyla adsorplanan miktarların değişimi.....	78
Şekil 5.25.	İki farklı elektrolit için 2.4 diklorofenoksi asetik asit (H1) denge konsantrasyonlarıyla zeta potansiyel ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi	79
Şekil 5.26.	İki farklı elektrolit için 4 Kloro 2 metilfenoksi asit (H2) denge konsantrasyonlarıyla adsorplanan miktarların değişimi.....	80
Şekil 5.27.	İki farklı elektrolit için 4 Kloro 2 metilfenoksi asit (H2) denge konsantrasyonlarıyla zeta potansiyel ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi	80
Şekil 5.28.	298K’de 2.4 diklorofenoksi asetik asit (H1) için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	81
Şekil 5.29.	298K’de 4- Kloro 2- metilfenoksiasetik (H2) için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	82
Şekil 5.30.	25C’de 2.4 diklorofenoksi asetik asit ve 4- Kloro 2- metilfenoksiasetik asit için farklı başlangıç konsantrasyonlarında, 60 dk desorpsiyon süresinde, 0,01/100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen desorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri	83
Şekil 5.31.	25°C’de 2.4 diklorofenoksi asetik asit için 150 ppm’de, 60 dk desorpsiyon süresinde, 0,01/100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen desorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneğinin farklı ölçekte alınmış SEM görüntüleri ve EDX spektrumları.....	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Ülkemizde 2005-2016 yılları arasında pestisit kullanımı.....	11
Çizelge 2.1. 2,4-D'nin özellikleri	29
Çizelge 4.1. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında (C_0); herbisit'in denge konsantrasyonları (C_{denge}), adsorplanan miktarları (q), yüzde giderim ve taneciklerin zeta potansiyellerinin (ζ) belirlendiği adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar	48
Çizelge 4.2. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında (C_0); herbisit'in denge konsantrasyonları (C_{denge}), adsorplanan miktarları (q), yüzde giderim değerlerinin belirlendiği adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar	49
Çizelge 4.3. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında (C_0); herbisit'in denge konsantrasyonları (C_{denge}), adsorplanan miktarları (q), yüzde giderim ve taneciklerin zeta potansiyellerinin (ζ) belirlendiği adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar	49
Çizelge 4.4. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında (C_0); herbisit'in denge konsantrasyonları (C_{denge}), adsorplanan miktarları (q), yüzde giderim değerlerinin belirlendiği adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar	50
Çizelge 4.5. pH'sı 2 olacak şekilde hazırlanan farklı başlangıç konsantrasyonlarında (C_0); herbisit'in denge konsantrasyonları (C_{denge}), adsorplanan miktarları (q), yüzde giderim ve taneciklerin zeta potansiyellerinin (ζ) belirlendiği adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar.....	51
Çizelge 4.6. pH'sı 8 olacak şekilde hazırlanan farklı başlangıç konsantrasyonlarında (C_0); herbisit'in denge konsantrasyonları (C_{denge}), adsorplanan miktarları (q), yüzde giderim ve taneciklerin zeta potansiyellerinin (ζ) belirlendiği adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar.....	51
Çizelge 4.7. pH'sı 2 olan stok çözeltiyle hazırlanan farklı başlangıç herbisit konsantrasyonlarında (C_0); herbisit'in denge konsantrasyonları (C_{denge}), adsorplanan miktarları (q), yüzde giderim ve taneciklerin zeta potansiyellerinin (ζ) belirlendiği adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar	52

Çizelge 4.8. pH'sı 8 olan stok çözeltiyle hazırlanan farklı başlangıç herbisit konsantrasyonlarında (C_0); herbisit'in denge konsantrasyonları (C_{denge}), adsorplanan miktarları (q), yüzde giderim ve taneciklerin zeta potansiyellerinin (ζ) belirlendiği adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar	53
Çizelge 4.9. $AlCl_3$ elektrolit çözeltiyle hazırlanan farklı başlangıç konsantrasyonlarında (C_0); herbisit'in denge konsantrasyonları (C_{denge}), adsorplanan miktarları (q), yüzde giderim ve taneciklerin zeta potansiyellerinin (ζ) belirlendiği adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar	53
Çizelge 4.10. $NaCl$ elektrolit çözeltiyle hazırlanan farklı başlangıç konsantrasyonlarında (C_0); herbisit'in denge konsantrasyonları (C_{denge}), adsorplanan miktarları (q), yüzde giderim ve taneciklerin zeta potansiyellerinin (ζ) belirlendiği adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar	54
Çizelge 4.11. $AlCl_3$ elektrolit çözeltiyle hazırlanan farklı başlangıç konsantrasyonlarında (C_0); herbisit'in denge konsantrasyonları (C_{denge}), adsorplanan miktarları (q), yüzde giderim ve taneciklerin zeta potansiyellerinin (ζ) belirlendiği adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar	55
Çizelge 4.12. $NaCl$ elektrolit çözeltiyle hazırlanan farklı başlangıç herbisit konsantrasyonlarında (C_0); herbisit'in denge konsantrasyonları (C_{denge}), adsorplanan miktarları (q), yüzde giderim ve taneciklerin zeta potansiyellerinin (ζ) belirlendiği adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar	55
Çizelge 4.13. Desorpsiyon işleminden sonra elde edilen örneklerin; farklı başlangıç herbisit konsantrasyonlarında (C_0); herbisit'in denge konsantrasyonları (C_{denge}), adsorplanan miktarları (q) ve yüzde giderim değerinin belirlendiği desorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar.....	56

Çizelge 4.14. Desorpsiyon işleminden sonra elde edilen örneklerin; farklı başlangıç konsantrasyonlarında (C_0); herbisit'in denge konsantrasyonları (C_{denge}), adsorplanan miktarları (q) ve yüzde giderim değerinin belirlendiği desorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar.....56



1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun her geçen yıl artış göstermesi, insanoğlunun gelecekle ilgili en önemli sorunlarından birinin beslenme sorunu olacağı gerçeğini ortaya çıkarmaktadır. Kentleşme ve sanayileşme adımlarının hız kazanması ve dünyada her geçen yıl tarım alanlarının azalmaya başlaması ile ilerleyen zamanlarda beslenme sorununun önemli problemlerden biri olacağını söylemek mümkündür.

Günümüzde gıda konusunda yapılan araştırmalar durumun ciddiyetini gösterir niteliktedir. Örneğin FAO (Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü) tarafından yapılan araştırmalarda, günümüz dünya nüfusunun ortalama olarak %40 civarındaki bir kesimin gerektiği şekilde beslenemediği, bunun neticesinde de açlıktan ötürü binlerce insanın öldüğü tespit edilmiştir (Kaya 2016).

İnsanların beslenmeleri açısından en önemli besin kaynağını bitkiler oluşturmaktadır. Fakat bu en önemli besin kaynağının yetiştirilmesi esnasında farklı türden tarımsal zararlıların da olduğu bir gerçektir. Tarım zararlıları; yabancı/yabani ot, nematod, tarım ürünlerine zarar veren mikroorganizmalar ve farklı türden böceklerdir. Geçmişte yapılan çalışmalarda, tarım ürünlerinin önemli bir kısmının bu zararlılar tarafından tahrip edildiği görülmüştür (Canbay vd 2012). Karşı karşıya kalınan bu ciddi sorunun çözülmesi için, bilhassa tarım alanlarından azami düzeyde yararlanılması gerekliliğini ortaya çıkarmış ve bu doğrultuda yapılan araştırmalar ve çalışmalar hız kazanmıştır (Öğüt vd 2009).

İnsanların beslenme ihtiyaçlarının karşılanması için, tarım alanlarından elde edilen ürün miktarlarının artması, verimli tohum kullanımı, sulama, gübreleme vb. faktörlerin dışında, üründe hastalığa neden olabilecek etkenlerin ortadan kaldırılması ve ürün açısından zararlı organizmaların yok edilmesiyle mümkün olabilmektedir. Bu aşamada zararlı organizmaların engellenmesi, bu zararlıların kontrol altında tutulması için bir

takım organik ve kimyasal maddelerden yararlanılmaktadır (Uskun 2015). Pestisitler, bu işlevleri yerine getirme aşamasında kullanılan organik ve kimyevi maddelerdendir.

1.1. Pestisitler

Pestisit; besin maddelerinin üretiminde farklı aşamalarda (üretim, hasat, taşıma) ürünlere zarar veren bir ya da daha fazla zararlıyı kontrol altına alabilmek ya da bu zararlıların ürüne vereceği zararı engellemek amacıyla kullanılan kimyasal ya da biyolojik maddelerdir (Özer 2015). Pestisitler bitkilere doğrudan uygulanmamaktadır. Pestisitler zehirli maddeler olduğundan, zararlıların kontrol altında tutulabilmesi, emniyetli ve gerek çevre sağlığına, gerekse de insan sağlığına herhangi bir şekilde zarar vermemesi için pestisitlere katı ve sıvı maddeler karıştırılarak kullanılır (Şevken 2009). Yapılan katı ve sıvı karışımlara “formülasyon”, ilaç içerisinde yer alan belli bir yüzdeye sahip olan pestisit ise, genel olarak “etkili madde” ya da “aktif madde” şeklinde adlandırılmaktadır (Ni *et al.* 2004).

Her zehirli madde pestisit şeklinde tanımlanmamakta ve aynı zamanda kullanılmamaktadır. Bir zehirli maddenin pestisit olarak tanımlanması açısından aşağıdaki şıklarda sıralanan özelliklere sahip olmalıdır (Şevken 2009):

- Biyolojik bakımdan aktif durumda olması gereklidir,
- Uygulandığı zararlıya karşı etkili ve kararlı olması gerekmektedir,
- Pestisitinin gerek kullanıcılar gerekse de tüketiciler açısından güvenilir olması gerekmektedir,
- Çevre koşulları açısından kabul edilebilir olması gereklidir,
- Üçüncü şahıslar için güvenilir olmalı,
- Bilhassa hayvancılıktaki küçükbaşlar ve büyükbaşlar açısından güvenilir olması gereklidir,
- Yaban yaşamına karşı zararsız olması gereklidir,
- Yararlı organizmalara karşı zararsız olması gereklidir,
- Ticarete herhangi bir soruna neden olmamalıdır.

Pestisitlerin tarihsel geçmişine bakıldığında bir hayli eski tarihlere dayandığını söylemek mümkündür. Milattan Önce (M.Ö.) 1500'lü yıllardan kalma bazı papirüslerde bit, pire ve zararlı arılar (eşek arıları) için insektisitlerin hazırlanışı hakkında bazı kayıtlar bulunmuştur (Öğreten 2017). M.Ö. 1200'lü yıllarda kutsal olarak nitelendirilen bir takım tuzların, fethedilen yerlerin küllerinin herbisit şeklinde kullanıldığı, M.Ö. 1000'li yıllarda kükürtteki hem insektisit, hem de fungusit özelliklerinin keşfedildiği, gene aynı dönem içerisinde Hellebore (*Helleborus orientalis*, *Helleborus niger* ve *Veratrum album*) türü bitkilerin fare türleri ile böceklerin kontrolünde kullanıldığı öne sürülmektedir (Arslan 2009). Yukarıda kısaca tarih öncesi dönemde kullanımına değinildikten sonra, daha yakın bir tarihe gelecek olursak, örneğin 19. yüzyılda zararlılar için organik olmayan pestisitlerden yararlanılmıştır. 20. yüzyılın ortalarından sonra ise, pestisit üretimi için organik kimyadan yararlanılmıştır. En çok bilinen DDT, insektisitler ve herbisitler bu dönemde keşfedilmiştir (Kaya 2016).

1.1.1. Pestisitlerin sınıflandırılması

Tarım alanında pestisitlerin yaygın kullanımı su ve toprak kalitesini etkilemektedir. Bu nedenle, kullanılan pestisit dozajını kontrol etmek önemlidir. Bu açıdan pestisitlerin kullanımı için belirli bir sınıflandırmaya ihtiyaç duyulabilmektedir (Trivedi vd 2016). Bu bağlamda pestisitlerin sınıflandırılması genel olarak hedef alınan organizmaya, kullanım şekline ve etkili maddeleri olmak üzere üç ayrı şekilde sınıflandırılmaktadır. Bunlar aşağıda başlıklar halinde sıralanmaktadır (DPT 1977; Kurutaş ve Kılınç 2003; Öğreten 2017):

a) Hedef alınan organizmaya göre sınıflandırma:

- Akarisitler (akarlara karşı kullanılmaktadır)
- Fungusitler (bitki üzerinde yer alan mantarlara karşı kullanılmaktadır)
- İsektisitler (böceklere karşı kullanılmaktadır)
- Rodentisitler (fare ve diğer kemirgenlere karşı kullanılmaktadır)
- Nematisitler (nematotlara karşı kullanılmaktadır)

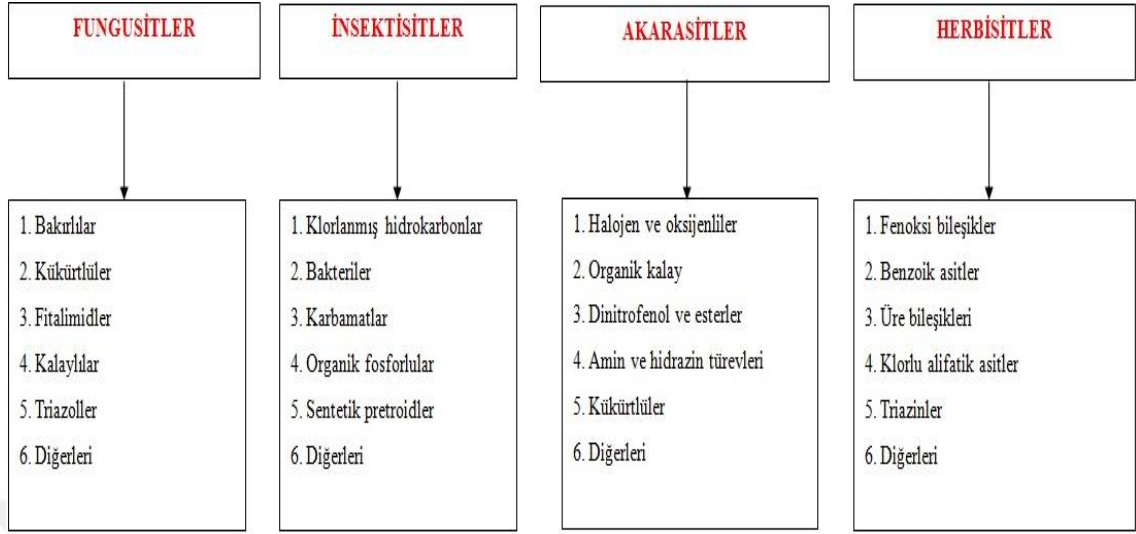
- Herbisitler (yabancı otlara karşı kullanılmaktadır)

b) Kullanma şekline göre sınıflandırma:

- Gaz şeklinde kullanım
- Püskürtme şeklinde kullanım
- Toz şeklinde kullanım

c) Etkili maddelerine göre sınıflandırma:

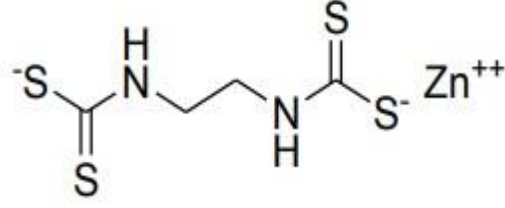
- İnorganik maddeler
- Organik maddeler;
 - Petrol yağları
 - Bitkisel maddeler
- Sentetik organik maddeler;
 - Klorlu organik maddeler
 - Fosforlu organik maddeler
 - Diğer sentetik organik maddeler



Şekil 1.1. Pestisitlerin etkili madde gruplarına göre sınıflandırılması (Dursun 2018)

Görüldüğü üzere pestisitler hedef alınan organizma, kullanım şekli ve etki maddelerine göre üç ayrı şekilde sınıflandırılmaktadır.

a) Fungusitler: Fungusitler, bilhassa mantarları ve küfleri etkisiz hale getirmek için kullanılan pestisit türlerinden biridir. Şarap imalatının temel ürünlerinden biri olan üzüm üretimi için bağlarda sıkça kullanılmaktadır. Toksik özelliğinden ötürü toprakta bıraktığı kalıntılar gıda üzerinde etkili olabilmektedir. Bu kalıntılar gıdalara da etki edebilmektedir (Dursun, 2018). Fungusitler bu özelliğinden ötürü bilinçli bir şekilde kullanılması gereken pestisit türlerinden biridir. Son yıllarda bu konu ile ilgili olarak bilinçlilik düzeyinin artış gösterdiğini söylemek mümkündür. İnsan sağlığı bakımından civalı fungusitler, en zararlı fungusit grubuna girmektedir. İlaçlama esnasında bu tür zehirlenmelere yol açtığı geçmiş yıllarda görülmüştür. İlk fungusit, 1943 yılında sentezlenerek kullanılma sunulan zinebdir (Vural 2005). Aşağıdaki Şekil 1.2’de zinebin kimyasal yapısı görülmektedir.



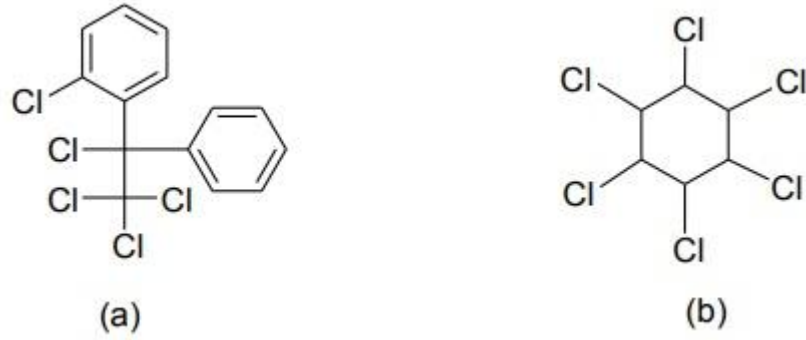
Şekil 1.2. Zinebin kimyasal yapısı (Vural 2005)

b) İnektisitler: Pestisit türlerinden biri olan inektisitler, kültürü yapılan bitki/bitkileri zararlılardan korumak amacıyla kullanılmaktadır. İnektisitler, tarımda verimlilik için kullanılan ve daha ziyade üreticiler tarafından “tarım ilacı” olarak adlandırılan bir pestisit türüdür. İnektisitleri sınıflandırılması aşağıda görülmektedir (Güley ve Vural 1978);

- Organik,
- İnorganik,
- Doğal,
- Sentetik,
- Sistemik
- Yüzeysel

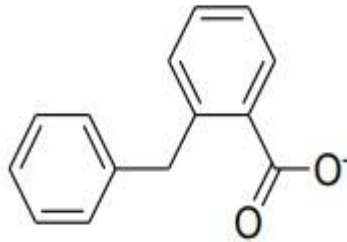
şeklinde sınıflandırılmaktadır.

İnektisitler arasında sıkça kullanılanlar organik inektisitlerdir. Organik inektisitlerin en bilinenleri organoklorlu ve organofosfatlı inektisitlerdir. DDT (dikloro difenil trikloro etan) ve HCH (hekzakloro sikloheksan) organoklorlu inektisiter arasında en fazla bilinenlerdendir. Aşağıdaki Şekil 1.3’de DDT ve HCH’nin kimyasal yapıları yer almaktadır (Kasımoğlu 2016; Dursun 2018).



Şekil 1.3. a) DDT ve b) HCH'nin kimyasal yapıları (Dursun 2018)

c) Akarasitler: Akarasitler, hem tarım alanlarındaki zararlılara karşı, hem de hayvan sağlığı açısından kene ve kaşıntı gibi durumlara karşı kullanılan bir pestisit türüdür (Vural 2005). Tarım alanında yapılan yanlış gübre, ilaç ve sulamalar sonucunda ortaya çıkan zararlıların artmasıyla üretimde verimlilik oranları bir hayli düşmüştür (Dursun 2018). Akarasitler karşı karşıya kalınan bu problemlerle mücadele edebilen etkili bir pestisit türüdür. İlk akarasit çeşidi ise 1930 yılında kullanılan Benzilbenzoat'tır (Dalefield 2017). Aşağıdaki Şekil 1.4'te benzilbenzoatın kimyasal yapısı yer almaktadır.



Şekil 1.4. Benzilboatin kimyasal yapısı (Dalefield 2017)

d) Herbisitler: Herbisitler, yabancı otları ve zararlıları kontrol altında tutmak amacıyla kullanılan pestisit türlerinden biridir. Herbisitler kolay uygulanma hem de çevre koşullarına karşı daha az etkilenmelerinden ötürü üreticilerin tercih ettiği pestisit türlerinden biridir (Avcı 2009).

1.1.2. Pestisitlerin ekosistem ve diğer canlılar üzerindeki etkileri

İnsanların pestisit kullanmalarının başlıca nedeni tarımsal üretimi artırmak olduğunu önceki başlıklarda değinilmişti. Ancak pestisitlerin bilinçsiz bir şekilde ve yanlış kullanılmaları durumunda, gerek canlılar, gerekse de ekosistem üzerinde önemli sorunlar yaratacağının da altını çizmekte yarar vardır (Durmuşoğlu ve Çelik 2001). Pestisitler uzman kişilerce önerilen dozlardan fazla kullanılmaları halinde, ya da birden çok ilacın karıştırılması durumunda, hem kültürü yapılan bitkide, hem toprakta, hen de su ve havada, pestisitın kendisi veya dönüşüm ürünlerinin kalabileceğini söylemek mümkündür (Delen vd 2005).

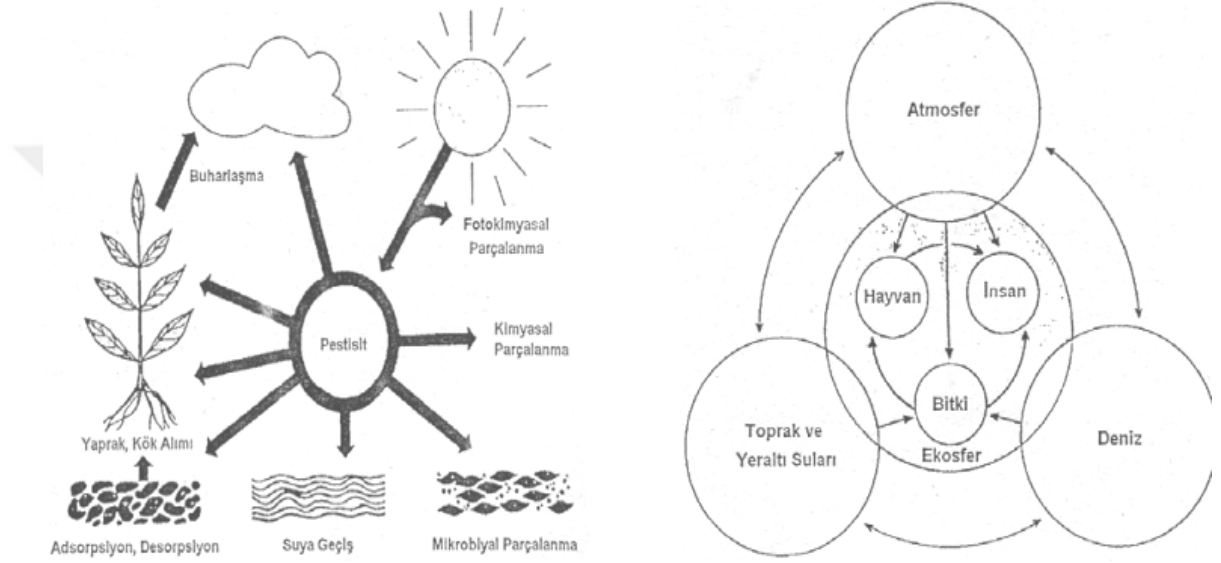
Pestisitın fazla dozda ve pestisit kalıntısının olduğu ürünleri yiyen insanlarda ve diğer canlı türlerinde, bir takım zehirlenmelerle karşı karşıya kalındığı geçmişte oldukça sık rastlanan hadiselerdendir. Ayrıca pestisit dozunun fazla olması gıdadaki tat değişimine de neden olduğu görülmüştür (Durmuşoğlu 2007).

Pestisitlerin insanlar üzerinde oluşturduğu etkiler 1948 ve 1951’de tedavi gören bazı insanların vücutlarında organik klorlu pestisit kalıntılarının bulunmasıyla birlikte görülmüştür (Moses 2007). Bazı pestisit türlerinin toksikolojik bakımdan insan üzerinde herhangi bir zarara neden oluşturmamış, ancak bazılarında kanserojen, sinir sistemi üzerinde olumsuz etki oluşturabilecek etkilerin olduğu tespit edilmiştir. Hatta bazı pestisitlerin mutasyon oluşturabilecek etkilerinin olduğu da tespit edilmiştir (Ambrus 2004).

Bu bilgilerden de anlaşıldığı üzere, insan vücudundaki pestisit kalıntılarının başlıca kaynağı almış oldukları gıdalardır. Bundan dolayı 1960’da FAO ile WHO (Dünya Sağlık Örgütü) işbirliği çerçevesinde “Pestisit Kalıntıları Kodeks Komitesi” kurulmuştur (Kışlalıoğlu ve Berkes 2003). Pestisit Kalıntıları Kodeks Komitesi tarafından yapılan araştırmaların neticesinde, pestisit kullanımı ile ilgili olarak bilimsel veriler ışığında gereken uyarı ve öneriler yapılarak, gıdalarda olması gereken

maksimum kalıntı değerleri ile ilgili veriler paylaşılmıştır. Komite, tarım için kullanılan pestisit seviyesinin 0,1 µg /l olduğunu öne sürmüştür (Andaç 2015).

Aşağıdaki Şekil 1.5'te pestisitlerin toprak, bitki, çevre ve atmosfer üzerindeki davranışları görülmektedir.



Şekil 1.5. Pestisitlerin toprak, bitki, çevre ve atmosfer üzerindeki davranışları (Tiryaki vd 2010)

Ülkemizde ise tarımda pestisit kullanım miktarları gerek ürün, gerekse de ilaç bazında belirlenmiştir. Tarım alanlarına, bahçelere ve ormanlara uygulanan pestisitler, ekosistemin başlıca unsurları olan havaya, suya ve toprağa, sonrasında ise, buralarda yaşayan canlılara geçebilmekte ve mutasyona uğrayabilmektedir (Altıkat vd 2009).

Özetle, pestisitinin ekosistem üzerinde etki oluşturabilecek faktörler aşağıda başlıklar halinde sıralanmaktadır (Delen vd 2005);

- Pestisitinin kimyasal yapısı,
- Pestisitinin fiziksel özellikleri,
- Formülasyon tipi,

- Pestisitlerin uygulanış biçimi,
- İklim şartları ve
- Tarımsal koşullar etkilemektedir.

1.1.3. Pestisitlerin kullanım alanları

Pestisitlerin kullanım alanı bakımından geniş bir yelpazeye sahiptir. Bu kullanım alanları aşağıda sıralanmaktadır:

- Tarım alanında,
- Peyzaj, bahçe düzenleme vb.,
- Balık üretimi ve yetiştiriciliğinde,
- Evlerde ve bahçelerde,
- Çocuk parkları, oyun alanlar vb.,
- Tütsüleme ve kereste korumacılığında
- Ormancılık alanında,
- İnşaat işlerinde,
- Endüstriyel böcek kontrolü,
- Deniz böcek kontrolü
- Sucul böcek kontrolü
- Gıdaların korunması ve saklanması,
- Hayvancılık alanında

1.1.4. Dünyada ve ülkemizde pestisit kullanımı

Pestisit kullanımı her geçen gün hem dünya da hem de ülkemizde artış göstermektedir. Dünyada ortalama olarak yıllık pestisit kullanımı ton bazında 4 milyon tona yaklaşmaktadır. Bu bilgilere ek olarak, ülkemizde 2005-2016 yılları arasındaki toplam pestisit kullanımı (ton) aşağıdaki Çizelge 1.1'de görülmektedir.

Çizelge 1.1. Ülkemizde 2005-2016 yılları arasında pestisit kullanımı (Ton) (TÜİK, Akt. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı 2019)

Yıllar	Toplam Pestisit Kullanımı (Ton)
2005	43.363
2006	45.376
2007	48.716
2008	38.836
2009	37.651
2010	38.555
2011	39.534
2012	42.611
2013	39.440
2014	39.723
2015	39.026
2016	50.054

Ülkemizde 2018 yılsonu itibariyle kullanılan pestisit miktarı ortalama olarak 60 bin ton seviyesinde ve satış tutarı ise ortalama olarak 2,5 milyar TL civarında olduğu tespit edilmiştir (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı 2019).

1.2. Herbisitler

Çalışma başlığını oluşturan ve pestisit türlerinden biri olan herbisitler, yabancı otlara ve zararlı organizmalara engel olmak amacıyla kullanılan maddelerdir. Herbisitler uygulanabilirlik bakımından kolay olmasının dışında çevre koşullarına karşı da etki bakımından daha az etkilenmelerinden ötürü, üreticilerin tercih ettiği maddelerdendir (Avcı 2009). Herbisitlerde yer alan kimyasal maddeler “aktif madde” şeklinde tanımlanmakta ve ticari olarak da dolgu maddesiyle karışık haldedirler. Herbisitlerde yer alan aktif maddelerin formülasyonu dikkate alınarak, herbisitinin etkinliği ile ilgili

olarak fikir edinilebilmektedir. Herbisitler hakkında bilhassa dirençle ilgili olarak yapılan araştırmaların neticesinde 61 farklı ÷lkede, 91 ü ründe bilinen dirençli yabancı ot türlerinin sayılarının toplamda 251 olduğu tespit edilmiştir. Ü lkemizde 2000’li yılların ilk dönemlerinde avena sterilis ile sinapis arvensis türlerinde direnç tespit edilmiştir (Uludağ 2003; Yü cel 2004). 2008’den sonra;

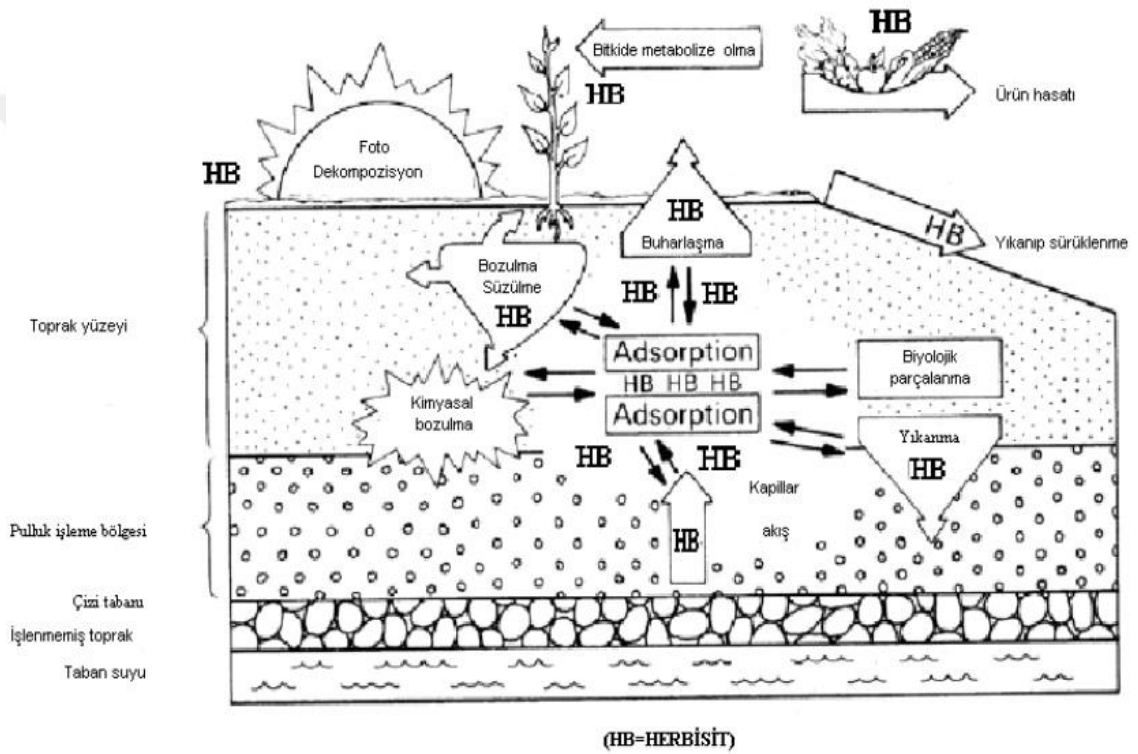
- Echinochloa crus-galli,
- Cyperus difformis ve
- Phalaris brachystachys

gibi yabancı ot türlerinde de gerek farklı türden aktif maddelere, gerekse de etki mekanizmalarına karşı direncin varlığı tespit edilmiştir (Torun 2017). Son yıllarda küresel bakımdan yabancı otlarla kimyasal mücadeleye paralel bir şekilde, yabancı otların herbisite karşı olan dirençleri ön plana çıkmaya başlamış, karşı karşıya kalınan bu herbisit direnci de alternatif mücadele tekniklerinden yararlanılarak kırılmaya çalışılmaktadır (Gürbüz 2016). Fakat tarım ürünlerinin ekim nöbeti eksikliğinin benzer etki sistemine sahip herbisitlerin her zaman kullanılmasından ötürü gerek ÷lkemizde, gerekse de dünyada yabancı otların herbisite karşı olan direncinin de arttığını söylemek mümkündür (Torun 2017). Tarım alanında gerekli düzeyde ve arzu edilen kalitede ürünlerin elde edilmesi için pestisit kullanımı zorunlu bir ihtiyaçtır. Pestisitlerden yararlanılmadan yapılacak olan üretimlerde, üretim miktarının ortalama olarak %60’ın üzerinde bir kayıpla karşı karşıya kalınma olasılığı bir hayli yüksektir (Turabi, 2007). Herbisitler, ilgili alanda uygulanmaya başladıktan sonra büyük bir değişimle karşı karşıya kalmaktadır. Hem herbisitler, hem de herbisitlerin dönüşüm ürünlerinin ilgili alandaki miktarının düşüş hızına etkide bulunan bazı etkenler vardır. Bu etkenlerden bazı örnekler aşağıda sıralanmaktadır (Arslan 2009);

- Bitki tarafından alınma,
- Buharlaşma etkisi,
- Işığın yarattığı bozunma etkisi,
- Adsorpsiyon,

- Süzülme,
- Mikrobiyal ve kimyasal parçalanma

gibi etkenler, herbisitlerin topraktaki rezidüsünde düşüşe neden olan temel etkenler olarak göze çarpmaktadır. Herbisitlerin topraktaki bozulması aşağıdaki Şekil 1.6'da görülmektedir (Başaran ve Serim 2010).



Şekil 1.6. Herbisitlerin toprakta parçalanması (Başaran ve Serim 2010)

Herbisitlerin plansız ve aynı zamanda bilinçsiz bir şekilde uygulanması, herbisitlerin sağlayabileceği yarardan çok zarara neden olabileceği unutulmamalıdır (Gürsoy 1982). Herbisit uygulamasından önce; uygulanacak olan söz konusu herbisit ve bitkinin yetiştirileceği toprak ile ilgili özelliklerin bilinmesi, çevre, alan ve iklim koşulları da göz önünde bulundurularak doğru herbisit seçilmelisi gereklidir. Bu seçim ise, uzman kişiler tarafından yapılması gereklidir (Ünal ve Gürkan 2001).

1.2.1. Herbisit uygulamaları

Tarım üretiminde yabancı otlara karşı alınan pek çok tedbire karşın, yabancı otların fazlalığından dolayı herbisit uygulamasına ihtiyaç duyulmaktadır. Yabancı otlara karşı yapılacak bu savaşta ilgililerin kullandıkları herbisitlerin durumu dikkate alındığında, Türkiye’de herbisit uygulamalarının gelişmiş ülkelerle kıyaslandığında oldukça düşük olduğunu söylemek mümkündür (Sabancı 2013).



Şekil 1.7. Yabancı otlara karşı yapılan herbisit uygulaması (Sabancı 2013)

Herbisit uygulamalarında öncelikle ilgili kişilerin doğru ilacı seçmesi büyük öneme sahiptir. Yabancı otlarla olan savaşta başarının kazanılması ve kültür bitkisinde zararlanmayı engellemek amacıyla herbisit tercihinde öncelikle yabancı otun iyi tanımlanması ve buna uygun herbisit seçilmesi gereklidir (Malaslı 2010).

Herbisitler gerek uygulama şekillerine, gerekse de etki şekillerine uygun olarak sınıflandırılmaktadırlar. Örneğin herbisitlerin uygulama şekillerine uygun olarak

ekimden önce, çıkış öncesi ve çıkış sonrası olmak kaydıyla üç farklı şekilde gruplandırılmaktadırlar. Bunlar (Ünal ve Gürkan 2001; Turabi 2007);

- Ekimden önce: Adından da anlaşılacağı üzere, kültür bitkisinin ekiminden önce uygulanmaktadır.
- Çıkış öncesi: Kültür bitkisinin ekiminden sonra ve kültür bitkisi çimlenme aşamasından önce uygulanmaktadır.
- Çıkış sonrası: Kültür bitkisinin çimlenmesinden sonraki süreçte uygulanmaktadır.

Herbisitlerin etki şekillerine uygun olarak gruplandırılması ve dayanıklılık yönetimi HRAC (Herbicide Resistance Action Committee) adlı komite tarafından belirlenmiştir. Herbisitler kontrol altına alacağı yabancı otların metabolizmalarında bazı değişikliklere ve bozulmalara yol açabilmektedirler (Sabancı 2013). Yabancı ot metabolizmasında etki ettiği alanlara göre herbisitler gruplara ayrılırlar. Örneğin fotosentezi ya da fotosentezde oluşabilecek bir durumu etkileyen herbisitler aynı grup içerisinde yer almaktadırlar (Dilekoğlu 2011).

Herbisit uygulamalarında dikkati çeken bir başka konu ise, herbisitlerin kullanım zamanının seçimidir. Bu aşamada doğru zaman seçimi için kültürü yapılan bitki ile yabancı otun gelişim durumları dikkate alınmalıdır (Yeşil ve Öğür 2011). Çünkü ekimi yapılacak olan kültür bitkisinin toprak koşullarına göre etkinlik düzeyleri de farklı olabilmektedir (Ünal ve Gürkan 2001).

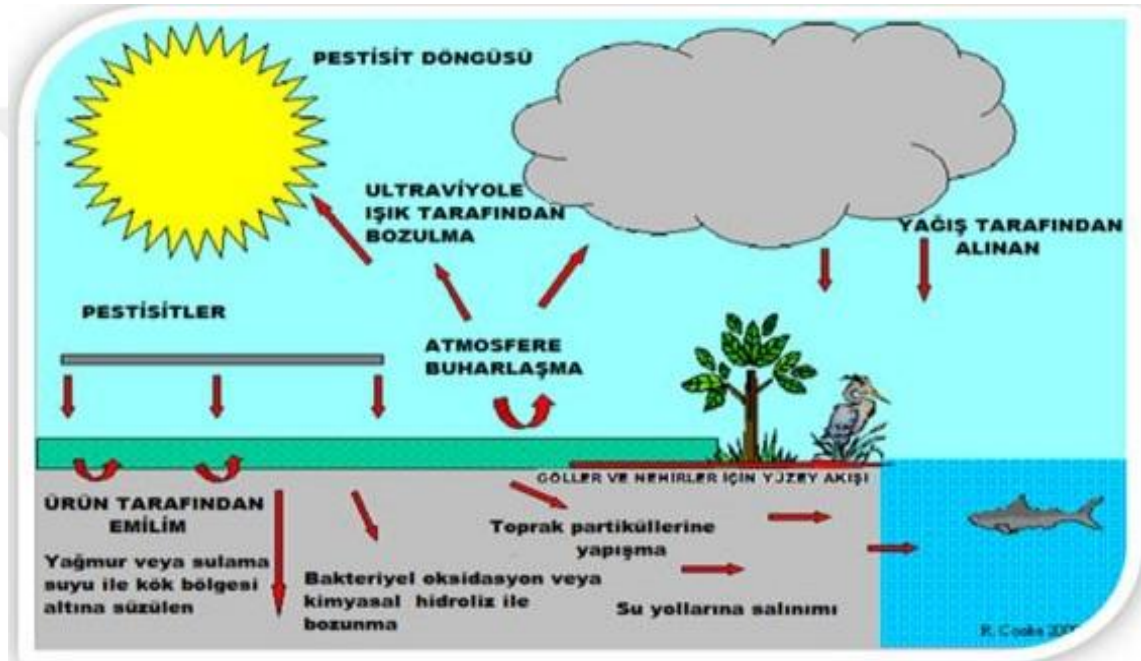
Genellikle hormon terkipli olan yabancı otların gelişim süreçlerinde yapılacak olan herbisit uygulamaları, kültür bitkisinin gelişimi için daha uygun olabilmektedir. Son dönemlerde yapılan bazı tek yönlü herbisit uygulamalarının neticesinde, yabancı otların dayanıklılığının ortaya çıktığı görülmektedir. Bundan dolayı kullanılan herbisitlerin değiştirilmesi, kültür bitkisinin gelişimine katkı sağlamaktadır (Başaran ve Serim 2010). Yukarıdaki bilgilere ek olarak yabancı otlarla yapılacak mücadelelerde uygulanacak ilaçlama yöntemi ve kalibrasyon ile ilgili diğer parametreler aşağıda sıralanmaktadır (Ünal ve Gürkan 2001; Turabi 2007; Aksoy 2011):

- Herbisit uygulaması için yelpaze püskürtme olarak adlandırılan memelerin kullanılması gereklidir. İlgili alanda kullanılacak su miktarı aletin türüne göre farklılık göstereceği için ilgili alana uygun kalibrasyonun yapılması gerekir.
- Yapılacak ilaçlamada kullanılan aletin kalibrasyonu yapılmadan evvel özellikle temizlikle ilgili hususların dikkate alınması gereklidir. Bu hususlar aşağıda sıralanmaktadır;
 - Aletin kullanıldığı depo itina ile temiz suyla yıkanarak temiz hale getirilmelidir.
 - Alette yer alan tüm memelerin çıkartılarak temizlenmesi gereklidir.
 - Alet kontrol amaçlı çalıştırılmalı, gerek hortum gerekse de ilaçlama kolunda yer alan yabancı maddelerin temizlenmesi gereklidir.
 - Memelerin kontrol amaçlı olarak ilaçlama koluna takılmak suretiyle incelenmeli, doğru çalışıp çalışmadığına dikkat edilmeli bağlantı yerlerinden herhangi sızıntı olup olmadığına dikkat edilmelidir.
 - İlaçlamanın yapıldığı esnada sıcaklığın 8°C'nin altında ve 25°C'nin üzerinde olmamasına dikkat edilmelidir. İlaçlama esnasında havanın rüzgârlı olmamasına dikkat edilmeli, eğer rüzgâr varsa, ilaçlamaya ara verilmesi gereklidir. Ayrıca bulutlu ve yağmurlu havalarda ilaçlamanın yapılmaması gereklidir.
 - Yaygın olarak kullanılan herbisitlerden olan 2,4 D aminlerde ilaçlamadan sonraki 6 saatlik sürenin, 2,4 D esterle yapılan ilaçlamadan sonraki 1 saatlik süre içerisinde hava koşulları dikkate alınmalıdır. İlaçlama yapılacağı zaman, gün içerisindeki hava koşulları büyük öneme sahiptir. Havanın yağmursuz olması ilaçlamanın daha etkili olacağı anlamını taşımaktadır. Yağmur olması durumunda ilaç etkisiz kalabilmektedir.

1.2.2. Herbisitlerin çevre üzerindeki etkileri

Herbisitler her ne kadar pek çok yarar sağlasa da, çevre üzerinde de oluşturduğu kimyasal etkiden dolayı tehdit oluşturabilecek bir özelliğe de sahiptir (Bükün 2012). Püskürtülerek uygulanan herbisitlerin belli bir bölümü havada buharlaşmakta, diğer bölümü ise toprakta ve bitkiler üzerinde kalmaktadır (Xi *et al.* 2010). Herbisitlerin havaya karışması ile birlikte, rüzgâr yardımıyla farklı alanlara taşınmakta, yağmur ve kar gibi yağış olaylarıyla da tekrar yeryüzüne ulaşarak, hedef olmayan canlılar üzerinde

bir takım toksik etki oluşturabilmektedir (Altıkat vd 2009). Herbisitler doğrudan toprağa uygulanmış olsa da, yapılan uygulamanın neticesinde topraktan buharlaşma ve yağmur vasıtasıyla atmosfere ulaşır, oradan da su üzerinde toplanabilmektedir. Ayrıca toprakta kalıntı bırakan pestisitler, gerek toprağın yapısını gerekse de toprakta yaşayan diğer zararsız canlılara da zarar verebilmektedir (Öncüer 1995). Aşağıdaki Şekil 1.8 bu durumu özetler niteliktedir.



Şekil 1.8. Pestisitlerin doğadaki döngüsü (Tiryaki ve Potur 2017)

1.2.2.a. Gıdalarda herbisit kalıntıları

Gıdalarda tespit edilen herbisit kalıntıları çok düşük seviyelerde olabilmektedir. Fakat herbisit kalıntılarının seviyesinin az bile olsa canlılarda farklı türden hastalıklara davetiye çıkarabilmektedir. Gıdalara çok farklı yollarla herbisitler geçebilmektedir. Örneğin besi hayvanlarının yemlenmesi esnasında, otlarda kalıntı şeklinde olan herbisitlerin olumsuz etkileri ile karşı karşıya kalabilmektedirler (Altıkat vd 2009). Besi hayvanları yemlenirken almış oldukları herbisit kalıntılarının düşük bir kısmını (%2 - %10 arası) sağılma esnasından vücutlarından atmakta, diğer geri kalan büyük kısım ise besi hayvanlarının vücutlarında birikmektedir. Sağılan besi hayvanlarının sütlerinde yer

alan herbisit kalıntıları peynir, yoğurt, tereyağı vb. konsantre besinleri tüketen insanların sağlıklarını olumsuz şekilde etkileyebilmektedir (Bükün 2012). Bitkisel ürünler üzerindeki herbisitlerle ilgili olarak yapılan çalışmalar, herbisitlerin besinlerini tatlarını olumsuz bir şekilde etkilediği saptanmıştır (Dursun 2018).

1.2.2.b. Suda herbisit kalıntıları

Gıdaların aroması ve tatları üzerinde olumsuz etki oluşturan herbisitler, aynı zamanda suyunda tat ve niteliği üzerinde olumsuz durumlar oluşturabilmektedir. Yapılan araştırmalar bilhassa kıştan bahara mevsim değişimlerinde herbisit bakımından en yüksek konsantrasyon seviyelerine ulaşıldığı tespit edilmiştir (Dursun 2018). Tankiewicz ve arkadaşları (2010), herbisitlerin sucul ortamda olmaları durumunda bir takım farklı ve olumsuz süreçlerin etkisinde kaldığını öne sürmektedirler. Bunlar;

- Fiziksel (seyrelme, tortullaşma, birikme),
- Kimyasal (oksitleme, hidroliz) ve
- Biyokimyasal (biyolojik bozunma, taşınma ve birikme)

Süreçler daha çok toksisiteye sahip olan yeni maddelerin mutasyon yoluyla ortaya çıkmasına sebep olabilmektedir (Tankiewicz *et al.* 2010; Dursun 2018).

1.2.2.c. Toprakta herbisit kalıntıları

Gıda ve suda olduğu gibi, toprakta herbisit kalıntıları gelecekte insanların karşısına büyük bir sorun olarak çıkacağını söylemek mümkündür. Tarım ilaçlarının bilinçsiz ve yanlış kullanımı günümüzde de bu tüm çevreler tarafından önemli bir sorun olarak görülmekte ve bu sorunun gelecek nesiller üzerinde yıkıcı etkileri olmaması için oldukça ciddi çalışmalar yapılmaktadır (Öncüler 1995). Örneğin Çebi ve arkadaşları (2017) yapmış oldukları çalışmada İmazamox adlı herbisitinin toprak ortamında kalıntı düzeylerini incelemişlerdir. Çebi ve arkadaşları (2017) aktif maddeye sahip herbisitlerin yaprak üzerinden uygulansa da gene de toprağa kalıntı bırakabileceğinin altını

çizmektedirler. Çebi ve arkadaşları (2017) Imazamox adlı herbisitın Trakya Bölgeinde yoğun şekilde kullanıldığını, yalnızca bir yıl kullanılmış olsa da toprakta kalıntı bırakabilecek niteliğe sahip bir herbisit olduğunu ve bu herbisitın uzun yıllar kullanılmasının toprakta kalıcı bir şekilde etki yapabileceğinin altını çizmektedirler (Çebi vd 2017).

1.3. Araştırmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı, parakuat 2,4 diklorofenoksi asetik asit ve 2- metil-4 klorofenoksi asetik asit gibi üç herbisitın bir rezervuar olarak kimyasal aktivasyonla hazırlanmış mikroporöz karbonlu materyalin kullanılabilirliğinin incelenmesidir. Bunun için hazırlanan mikroporöz materyalin kontrolü yüzey modifikasyonu gerçekleştirilecek ve seçilen herbisitlerin katı-sıvı ara yüzeylerinde adsorpsiyon davranışları incelenecektir. Herbisitlerin adsorpsiyon incelemeleri metabolik şartlar göz önüne alınarak in vitro olarak gerçekleştirilecektir.

1.4. Araştırmanın Yöntemi

Aktif karbon, çevre, sağlık, savunma, maden, tarım sektörlerinde kullanılan, yüksek yüzey alanı, yüksek karbon içeriğine sahip olan bir adsorbenttir.

İn vitro adsorpsiyon desorpsiyon işlemleri, 100 ml'lik balonlarda belli konsantrasyonlarda herbisit çözeltileri belli miktarda adsorbent ilavesiyle sıcaklık kontrollü çalkalayıcı kullanılarak gerçekleştirilecektir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon sonrası herbisit konsantrasyonu UV-spektropik olarak belirlenecektir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Çalışmanın bu bölümünde, öncelikle konu ile ilgili yapılan çalışmalar, herbisitlerin uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemler ve çalışma kapsamında kullanılan herbisitlerden olan Diklorofenoksi Asetik Asit ve 2- Metil-4 Klorofenoksi Asetik Asit gibi konular üzerinde durulacaktır.

2.1. Konu İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Herbisitlerle ilgili olarak literatürde pek çok çalışmanın yapıldığını söylemek mümkündür. Bu çalışmalardan biri Curaoğlu (2008) tarafından yapılan “Çıkış Öncesi ve Sonrası Uygulanan Bazı Herbisitlerin Farklı Sıcak İklim Çim Buğdaygillerinin Değişik Özelliklerine Etkisi” adlı çalışmadır. Curaoğlu (2008) bu çalışmada Ege Üniversitesi’ne ait ekim alanlarında, çıkış öncesi ve sonrası uygulanan herbisitlerin farklı sıcak iklim çim buğdaygillerinin değişik özelliklerine olan etkisini tespit etmeye çalışmıştır. Curaoğlu (2008) çalışmasında incelenen çim bitkilerinin ilgili bölgenin şartlarına uygun bir şekilde adapte olduğunu gözlemlemiştir. Ayrıca yabancı otlardaki etki (%95) ve fitotoksisite (%0) açısından ise en uygun sonucun ronstar uygulamasından sağlandığını, inpul, pyanchor ve solito uygulamalarının yabancı otlar üzerindeki etkilerinin ortalama olarak %65 ve %74 civarında olduğunu, fitotoksisite etkilerinin ise, ortalama olarak %19 ve %37 arasında değiştiğini tespit etmiştir (Curaoğlu 2008).

Herbisitlerin dayanıklılıklarıyla ilgili yapılan bildirimlerin değerlendirildiği çalışmalardan biri ise Demirkan (2008) tarafından yapılan çalışmadır. Bu çalışma araştırma niteliğinde olup, yabancı otların kontrol altına alınması için kullanılan herbisitlerin yaratmış olduğu dayanıklılık ile ilgili dünyada yapılan araştırmalarla ilgili bilgi vermeye çalışılmıştır. Demirkan (2008) herbisitlere karşı otların dayanıklılıklarının 1950’li yıllarda başladığını ve 2000’li yıllara dek artış kaydettiğini bildirmektedir. Farklı türden 124 etkili madde ile ilgili bildirimler yapılmış, bu etkili maddelerden en fazla bildirim atrazin (216 adet) olduğu tespit edilmiştir. Atrazin’i takiben ülkemizde

de sıkça kullanılan imazethapyr, simazine, glyphosate, fenoxaprop-p-ethyl, chlorsulfuron izlemektedir. Dayanıklılık bildirimleri ile ilgili bitkiler arasında en fazla yoğunlaşıl原因 bitkiler mısır, buğday, soya ve çeltik şeklinde sıralanmaktadır. Mısırdaki üzerinde en fazla bildirim sahip olan etkili maddeler sırasıyla atrazin ve imazethapyr olurken, buğdayda dichlofop-methyl ve klor sulfuron, çeltikte ise bensulfuron-metil ve propanil olduğu tespit edilmiştir.

Herbisit toksisitesi ve yabancı otlarla yapılacak mücadelede kullanılan stratejilerin ele alındığı derleme niteliğindeki bir çalışma, Mengüç (2018) tarafından yapılan çalışmada, gerek Türkiye’de gerekse de dünyada hastalık, zararlı ve yabancı otların tarımdaki üretimi ve verimliliği etkileyen başlıca faktörlerin başında geldiğini, bitki koruma etmenleriyle mücadele yapılmaması durumunda büyük ürün kayıplarıyla karşı karşıya kalılabileceğini aktarmaktadır. Mengüç (2018) dünyada pestisitler arasında en fazla kullanım alanına sahip olan herbisitlerin yanlış kullanımı ve gereğinden fazla kullanımının, herbisit toksisitesi oluşturduğuna dikkat çekmektedir. Bu sorunlarla karşı karşıya kalınmaması için, ürüne yönelik mücadele yöntemlerinin uygulanmasına, ekonomik zara ve kritik periyot çalışmaları yapılmasına, doğru ilacın doğru dozda, zamanda ve çevre koşullarına uygun şekilde kullanılmasına, ilgili bakanlığın müdürlüklerinde görevli mühendislerin tarım üreticilerine herbisit uygulama hataları ile ilgili eğitim ve seminerlerin verilmesi gerektiğine dikkat çekmektedir.

Herbisitlerle ilgili yakın zaman içerisinde Dursun (2018) tarafından yapılan çalışma toprak örneklerindeki propaklor ve prometrin herbisitlerinin mikroekstraksiyonu açısından supramoleküler çözücülerin temel alındığı analitik yöntem üzerinde durmaktadır. Bu yöntemde, 300 mg toprak örneğinin 300 µL supramoleküler çözücüyle yaklaşık 8 dakika sürekli vorteks ile karıştırılmasını, sonrasında faz ayırımı açısından santrifüjlemeyi ve ultraviyole dedektörle sıvı kromatografisiyle supramoleküler çözücü fazının doğrudan analizini içermektedir. Bu analizde bir takım dikkati çeken parametreler optimize edilmiştir. Bu bağlamda ekstraksiyon şartlarında, herbisitler açısından ekstraksiyon verimi ortalama olarak %81-%87 civarında bir değişim söz konusudur. Metot algılama limitleri, propaklor ve prometrinde için önce 0,07 µg/g ve

sonrasında 0,01 µg/g olarak bulunmuştur. Herbisitlerde bağıl standart sapma değerleri gün-içi ve günler-arası tekrarlanabilirlik olarak önce %8,8, sonra %12,1'nin altında olduğu gözlemlenmiştir. Standart madde eklenen örneklerde geri kazanım oranları ortalama olarak %80 -%108 arasında bir değişim söz konusudur.

Herbisitlerin besin açısından büyük öneme sahip buğday çeşitlerine etkilerinin incelendiği çalışmalardan biri Arcan (2017) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada bazı herbisit çeşitlerinin insanların çok uzun zamanlardan beri ürettiği *Triticum aestivum* L. (Ekmeklik Buğday) üzerindeki etkileri araştırmaya çalışmıştır. Bu çalışmada kontrol amacıyla kullanılan kimyasalların sadece zararlıları değil, aynı zamanda ürünün gerek boy, gerek kalınlık ve gerekse de diğer özelliklerini de olumsuz yönlü olarak etkilediği tespit edilmiştir.

2.2. Herbisitlerin Uzaklaştırılmasında Kullanılan Yöntemler

Pestisitler kültür bitkilerini zararlılardan korumak amacıyla geliştirilmiş olmasına karşın, ilerleyen süreçte pestisitlerin çevre üzerinde olumsuz etkileri oluşturduğu yapılan birçok araştırmada tespit edilmiştir. Pestisit unsurlarından biri olan herbisitlerin bilhassa topraktan arındırılmasında bazı yöntemlerden yararlanılmaktadır (Göktürk 2007). Örneğin Allbright ve Coats (2012), ¹⁴C-atrazin herbisitinin toprakta bıraktığı kalıntıdan arındırılması amacıyla fitoremediasyon yönteminden yararlanmışlardır. Yöntem için önce saksıda *Panicum virgatum* bitkisini ekilerek 4 ppm dozunda atrazin çözeltisi ekleme yoluna gitmişlerdir. Allbright ve Coats (2012) yapılan kromatografik analiz neticesinde pestisit ve metabolitlerinin konsantrasyonlarında azalmalar olduğunu tespit etmişlerdir.

Tiryaki ve Potur (2017), zararlı pestisitlerin büyük bir kısmının parçalandıktan sonraki süreçte, metabolitler ve ana bileşiklerinin ortaya çıkması ile birlikte doğada yüksek oradan kalıntı bırakabilecek bir negatif potansiyeli olduğuna dikkat çekmektedirler ve ne pestisitlerin topraktan gideriminde fitoremediasyon yönteminin etkili olduğunu öne sürmektedirler. Toprakta pestisit ve türevlerinin arıtımında kullanılacak yöntemler

içerisinde fitoremediasyon yönteminin gerek avantaj gerekse de dezavantajları incelendiğinde bu yöntemin avantajlı olduğunu öne sürmektedirler.

Fenton Proses yöntemi de pestisitlerin gideriminde kullanılan yöntemlerden biridir (Solmaz vd 2010). Chiron ve arkadaşları (2000), fenton prosesin pestisit parçalama amacıyla sık kullanılmayan bir yöntem olmadığını, ancak bu yöntemin sırasıyla triazin herbisit, kloroasetanilit herbisit, klorofenoksiasetat herbisit ve metil parathion parçalanması amacıyla değerlendirilmiş ve tam parçalanmanın ortalama olarak otuz dakika civarında tamamlandığını tespit etmişlerdir (Chiron *et al.* 2000; Lafi and Al-Qodah 2006). Badawy ve arkadaşları (2006) ise, fenitrothion, diazinon ve profenofos gibi organik yapıya sahip olan fosforlu pestisitlerin ileri oksidasyon prosesleriyle parçalanabilirliğinin ele alındığı çalışmada, toplam organik karbon (TOK) gideriminin %54.1, %12.9 ve %50.3 olduğunu tespit etmişlerdir (Badawy *et al.* 2006; Gürtekin ve Şekerdağ 2008; Vagi and Petsas 2017).

Gullón and Font (2001) ise, pestisitlerin gideriminde aktif karbon fiber yardımıyla gerçekleştirdikleri çalışmada, aktif karbon fiberle, ticari granüler aktif karbonu karşılaştırmışlardır. Gullón ve Font (2001), yapılan bu çalışmanın neticesinde yüksek aktivasyon sahip karbon fiberlerin, ticari granüler aktif karbon fiberlere kıyasla yedi kat daha iyi bir adsorban olduğunu tespit etmişlerdir. Yapılan farklı incelemeler sırasında aktif karbon fiberlerin yüzey alanının $1700 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu tespit edilirken, granüler aktif karbon yüzey alanının ise, $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu saptanmıştır. Orta düzeyde aktivasyona sahip aktif karbon fiberlerin yüzey alanının $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu saptanmıştır. Orta düzeydeki aktif karbon fiberlerin, ticari granüler aktif karbonlara karşılaştırıldığında, daha kötü adsorbanlar olduğu saptanmıştır (Gullón and Font 2001).

Gullón and Font (2001) tarafından yapılan çalışmanın bir benzeri de Arslan (2009) tarafından yapılan bitkisel kaynaklı aktif karbonla pestisit gideriminin incelendiği çalışmadır. Arslan (2009) yapmış olduğu çalışmada, 2,4-Diklorofenoksi asetik asitin (2,4-D) sulu çözeltiden giderilmesi amacıyla karbonize durumdaki kestane kabuklarından yararlanılmıştır ve kestane kabuğundan sağlanan düşük maliyetli aktif

karbon ile pestisit gideriminin mümkün olabileceği tespit edilmiştir. Arslan (2009) ile Gullón and Font (2001) tarafından yapılan her iki çalışmanın da sonuçları birbirine oldukça yakın sonuçları vermiştir. Gullón ve Font (2001) tarafından yapılan çalışmada orta düzeydeki aktif karbon fiberlerin, ticari aktif karbon fiberlerle kıyaslandığında ortaya çıkan verim farklılığı, aynı şekilde Arslan (2009) tarafından yapılan çalışmadaki düşük maliyetli karbonun, ticari aktif karbonla kıyasla adsorpsiyon açısından düşük olması, her iki çalışmanın birbirine benzer sonuçları verdiğini göstermektedir (Arslan 2009).

2.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş olan haldeki bazı bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunması esasını temel almaktadır. Arslan (2009) ve Gullón ve Font (2001) tarafından da önerilen aktif karbonun gerek etkinlik, gerekse de verimlilik bakımından iyi olmasına rağmen, hem yatırım, hem de işletme giderlerini arttırmaktadır (Omri *et al.* 2012). Adsorpsiyonda adsorplanan türlere adsorbat adı verilmektedir. Adsorbatlar bir veya birden çok olabilmektedir. Yüzey kısmında adsorpsiyon yapılan maddeye ise adsorban adı verilmektedir. Bir adsorbanda olması gereken başlıca özelliklerden biri ise, adsorbanın birim kütle başına geniş bir yüzeye sahip olma özelliğidir. Yapılan adsorpsiyon işleminde farklı kimyasal yapıya sahip olan maddeler, adsorpsiyon esnasında farklı özellikler gösterebilmektedirler (Alyüz ve Veli 2005). Adsorpsiyon, maddenin sınır yüzeyinde yer alan moleküllerin arasında yer alan kuvvetlerin denkleşmemesi durumudur (Arslan 2009). Konsantrasyonun üst seviyeye çıkması durumuna pozitif adsorpsiyon, azalmasına ise negatif adsorpsiyon adı verilmektedir. Adsorpsiyon ve absorpsiyon birbirlerinden farklıdır. Absorpsiyonda madde adsorban içerisinde yayılma özelliği gösterirken, adsorpsiyondaki durum ise sınır yüzeyindeki birikmedir (Mısırlı 2004).

2.3.1. Adsorpsiyon çeşitleri

Çözünür hale gelmiş olan maddenin çözünürlük düzeyi, iki etkili kuvvet olarak, ilk kuvvetteki şiddetin düzeyi belirleyici faktördür. Madde çözücü sistem hidrofilik durumda olduğunda, sulu çözeltilerden adsorbe olanağı daha az olmaktadır (Arslan 2009). Ters durumda ise, hidrofobik suyu sevmeyen madde, sulu çözeltilerden daha iyi bir şekilde adsorbe edilebilmektedir. Adsorpsiyon açısından diğer kuvvet ise, sıvının katıya olan eğilimidir. Her iki kuvvet dikkate alındığında, adsorpsiyon tiplerine varılmaktadır (Orbak 2009).

2.3.2. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, endüstriyel maddelerin ayırma işlemlerinde temel alınan bir adsorpsiyon çeşididir. Düşük adsorpsiyon ile karakterize edilmekte ve böylece kolay bir şekilde denge kurulmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon aynı zamanda sularda bulunan pek çok kirleticinin ve gazların aktif karbon üzerindeki adsorpsiyondur (Orbak 2009). Fiziksel adsorpsiyonda gazların kimyasal konumundan uzaklaşarak sıvı haline gelmelerine neden olan kuvvet ile Van der Waals kuvvetinin birbirleriyle aynı türden olduğu öne sürülmektedir (Arslan 2009).

2.3.3. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal bileşiklerin oluşumuyla oluşan bir adsorpsiyon çeşididir. Yani adsorplanan madde ve içerisindeki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi sonucunda oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon ısı sağlayan bir süreçtir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı ve genel olarak adsorbat yüzey üzerinde bir molekül kalınlığına sahip sabit bir tabakayı oluşturmaktadır. Ancak kimyasal adsorpsiyonda her molekülün ayrışmasıyla ve molekülün ayrışma enerjisi yüzeyde yer alan bağların oluşum enerjisinden büyük olması durumunda süreç endotermik hale gelebilmektedir (Yılmaz 2007).

2.3.4. Biyolojik adsorpsiyon

Biyolojik adsorpsiyon, metal iyonlarının biyokütle tarafından sulu ortamlardan alınma işlemidir. Biyolojik adsorpsiyonun tercih edilme nedenlerinin başında maliyet uygunluğu, yüksek seçicilik ve verim gelmektedir. Biyolojik adsorpsiyon genel olarak atık sularda oluşan ağır metallerin arıtımı için kullanılmaktadır. Ancak kirlenmiş doğal sular ve endüstriyel atıklardaki organiklerin arıtımı açısından gelecekte kullanılabilirlik vaat ettiğini söylemek mümkündür (İleri ve Çakır 2006).

Gerek canlı gerekse de ölü biokütlede bulunan tehlikeli organiklerin giderimi içinde kullanılan biyolojik adsorpsiyondan ayrıca gerek canlı gerekse de ölü organizmaların biyosorptif işlemlerde de kullanılabilmesine dair yapılan bazı araştırmalar literatürde mevcuttur (İleri vd 1994). Su arıtım çalışmalarında, biyosorpsiyonda ölü mikrobiyal hücrelerin kullanımı oldukça avantaj sağlamaktadır. Bunun nedeni ise, ölü organizmalar toksik atıklardan herhangi bir şekilde etkilenmemekte, herhangi bir besin maddesinin teminine gerek duymamakta ve rejenere edilmek suretiyle pek çok kez yeniden kullanılabilirler (Hussein *et al.* 2004). Biyosorban olarak pek çok organik madde kullanılmaktadır. Örneğin, ağaç kabuğu, yer fıstığı kabuğu, mantar, bakteri, yosun, sucul bitkiler ve alglar bu bağlamda verilebilecek dikkati çeken örneklerdendir (Yılmaz 2007).

2.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen bir takım faktörlerin varlığı söz konusudur. Adsorban özellikleri, Adsorplanan maddenin özellikleri, pH değeri ve ortam koşullarıdır.

2.4.1. Adsorban özellikleri

Adsorpsiyonda etkili olan faktörlerden biri adsorban özellikleridir. Adsorbanın başlıca özelliği de yüzey alanı ve gözenek dağılımlarıdır. Adsorpsiyon, genelde adsorbanın yüzey alanıyla paralel bir orantıda olmakta ve yüzey alanının artışı ile birlikte aynı

zamanda adsorpsiyon buna bağlı olarak artmaktadır. Gözenekli yapıya sahip olması yüzey alanı arttırıcı etkidedir ve yüksek gözenekli malzemeler daha fazla tercih edilen bir özelliktir (Arslan 2009). Fakat gözenek çapı ile adsorplanan maddenin moleküllerinin çaplarının birbirleri ile uyumlu olması gereklidir. Adsorpsiyonun hızı gözenek difüzyonu tarafından belirlenmekte ve gözeneklilikteki artış direnci de arttırabilecek özelliğe sahip olduğundan adsorpsiyonu sınırlı hale getirebilmektedir. Adsorbanda dikkat çeken bir başka özellik ise taneciğın boyutudur. Yapılan birçok araştırma tanecik boyutunda görülen azalmalar sonrasında adsorpsiyon kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir (Demirbaş vd 2004).

2.4.2. Adsorplanan maddenin özellikleri

Adsorpsiyon üzerinde etkili olan bir başka faktör ise adsortlanan madde ve bu maddenin özellikleridir. Çözünürlük ve adsorpsiyonun birbirleriyle olan ilişkisi doğru bir orantıya sahip değildir. Çünkü hidrofilik madde, hidrofobik bir maddeye kıyasla daha az adsorbe olabilen bir özelliğe sahiptir. Benzer şekilde, hidrofilik ve hidrofobik özellikteki iki ayrı gruba ayrılan bir molekülün, hidrofobik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Adsorplanan maddenin molekül büyüklüğünün de adsorpsiyon üzerinde etkili olabilmektedir (Yılmaz 2007).

Adsorplanan maddenin molekülleri, adsorbanın gözenek yapısıyla kıyaslandığında büyük olması durumunda gözeneklerin bazılarında tıkanma meydana gelmekte ve böylece aktif gözeneklerin işlevsiz kalmasına neden olabilmektedir (Arslan 2009).

Yukarıda sözü edilen bu durum aynı zamanda adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine neden olabilmektedir. Bilhassa değişim adsorpsiyonuna üzerinde etki yaratan faktörlerden bir diğeri de maddenin iyonizasyon özelliğidir. İyonize olan maddeleri nötral maddelerle kıyaslandığında, daha düşük adsorbe olduğu, bununda genellikle maddelerin nötral olduğu pH seviyelerinde adsorpsiyon hızında artış göstermesinden kaynaklandığını söylemek mümkündür (Orbak 2009).

2.4.3. Adsorpsiyon ortamının pH değeri

Adsorpsiyon ortamının pH değeri de Adsorpsiyonu etkileyebilmektedir. Çünkü adsorplanan maddenin çözeltilde bulunacak olan iyonunun türünü belirlemektedir. Bundan ötürü yüzeyle etkileşimi de etkileyebilmektedir (Abalı vd 2014). Ek olarak, adsorban yüzey merkezindeki gerek hidrojen gerekse de hidroksil iyonlarının adsorbe olduğundan bir etkilenme durumu ile karşı karşıya kalılabilmektedir (Yılmaz 2007).

Bir iyonun adsorpsiyonu, belli düzeydeki bir pH aralığı veya değerinde maksimum değerine ulaşmaktadır (Orbak 2009). Aynı iyonun başka bir adsorban üzerinde tutunma aşamasında pH değerinde değişimler söz konusudur. Metallerin farklı iyonlarında da bu durumun geçerliliği söz konusudur (Arslan 2009).

2.4.4. Ortam sıcaklığı

Ortam sıcaklığı da Adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden biridir. Adsorpsiyonun endotermik veya ekzotermik özelliğe sahip olduğundan dolayı, bu aşamada ortam sıcaklığının adsorpsiyon üzerindeki etkisi farklı olabilmektedir. Ortam sıcaklığındaki artış ile birlikte adsorpsiyonun kapasitesinde azalmanın meydana gelmesine sebep olabilmektedir (Arslan 2009).

2.4.5. Ortamdaki iyonların varlığı

Ortamdaki iyonların varlığı her iki türlü de adsorpsiyonu etkileyebilmektedir. Çok bileşenli çözeltiler arasında yer alan madde, saf bir şekilde bulunduğu çözeltildeki durumuna kıyasla hem daha az hem de daha fazla adsorbe olmaktadır. Çünkü aynı çözücüde yer alan diğer maddelerin birbirleriyle hem adsorbe olmalarından dolayı hem de bu maddelerin birbirleriyle olan etkileşimleri, bu durumun meydana gelmesine neden olabilmektedir (Orbak 2009).

2.5. Araştırmada Kullanılan Herbisitler

Araştırmanın laboratuvar çalışmalarında  herbisit üzerine incelemelerde bulunulmuştur. Araştırmada incelenen ve izleyen başlıklarda Diklorofenoksi Asetik Asit ve 2- Metil-4 Klorofenoksi Asetik Asit adlı herbisitler üzerinde durulacaktır.

2.5.1. 2,4-D (Diklorofenoksi asetik asit)

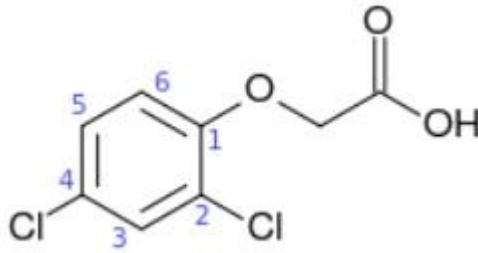
2,4-D; gerek zirai alanlarda, gerekse de zirai olmayan alanlarda yoğun bir Şekilde kullanılan bir herbisit türüdür. Ülkemizde de tarımda zararlılarla mücadele amacıyla oldukça yoğun bir kullanım alanına sahip olan herbisit türlerinden biri olan 2,4-D, küresel bakımdan da oldukça büyük bir pazara sahip olan bir herbisit türüdür. 2,4-D, oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olduğundan, gerek canlılar gerekse de evre sağlığına da olumsuz etki oluşturabilecek bir özelliğe sahiptir (Hansoy 2010). 2,4-D asit biyolojik bakımdan ksenobiyotik özelliğine sahiptir. İnorganik tuzlara kıyasla maliyet bakımından uygun olması, uygulamanın daha basit kolay olması ve düşük su hacminde de kullanılabilir özellikleri barındırdığından diğer herbisitlere kıyasla kullanıcıya avantaj sağlamaktadır (Pektaş 2011).

Fenolik bir aromaya sahip olan 2,4-D, beyaz-sarı pul pul, toz, kristal ve katı madde haldedir ve ticari preparatlarda amin, ester ve tuz türevleri de vardır. Ayrıca 2,4-D'nin etkin maddesi ise, serbest asit formudur (Turan 2012). 2,4-D'nin özellikleri ve kimyasal yapısı aşağıdaki izelge 2.1'de ve Şekil 2.2'de görülmektedir.

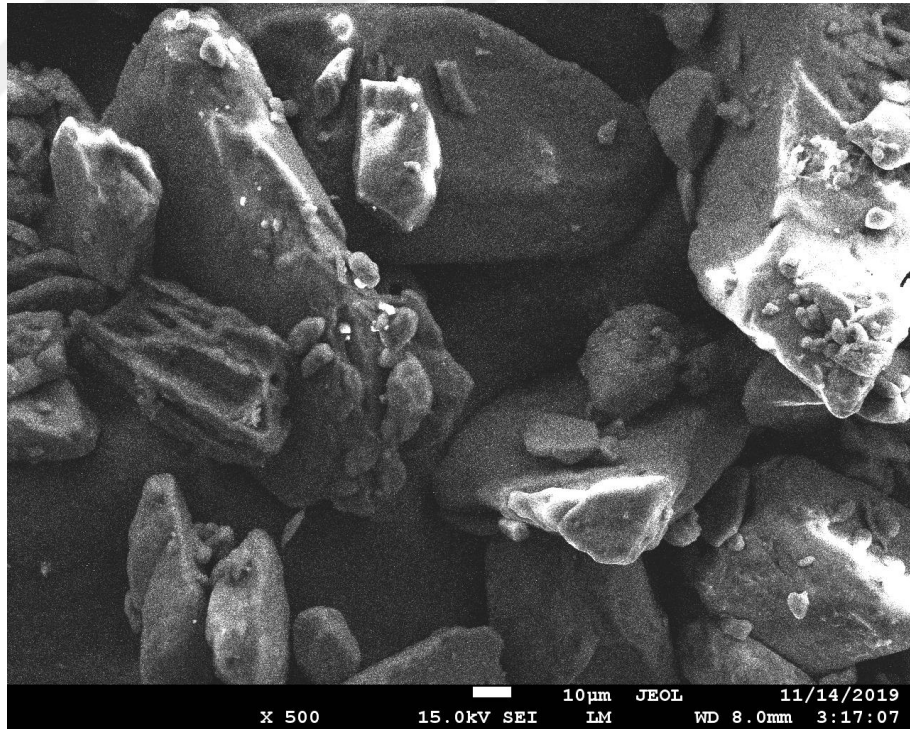
Çizelge 2.1. 2,4-D'nin zellikleri

Molekül Formülü	$C_8H_6Cl_2O_3$
Molekül Ağırlığı	221,04 g/mol
Suda znrlğ	900 mg/lt

2,4-D, killi ve organik maddelerin yoğun olduğu topraklarda, herbisit konsantrasyonunda absorpsiyondan dolayı yüksek tutulmalıdır. Gerek amin, gerekse de ester formu geniş olan yapraklı yabancı otlar üzerinden yüksek etkiye sahip olmasına karşın, ester formunun uçucu olması olumsuz bir durumdur. Bu bakımdan tarım alanlarında pek tercih edilmemektedir (Pektaş 2011).



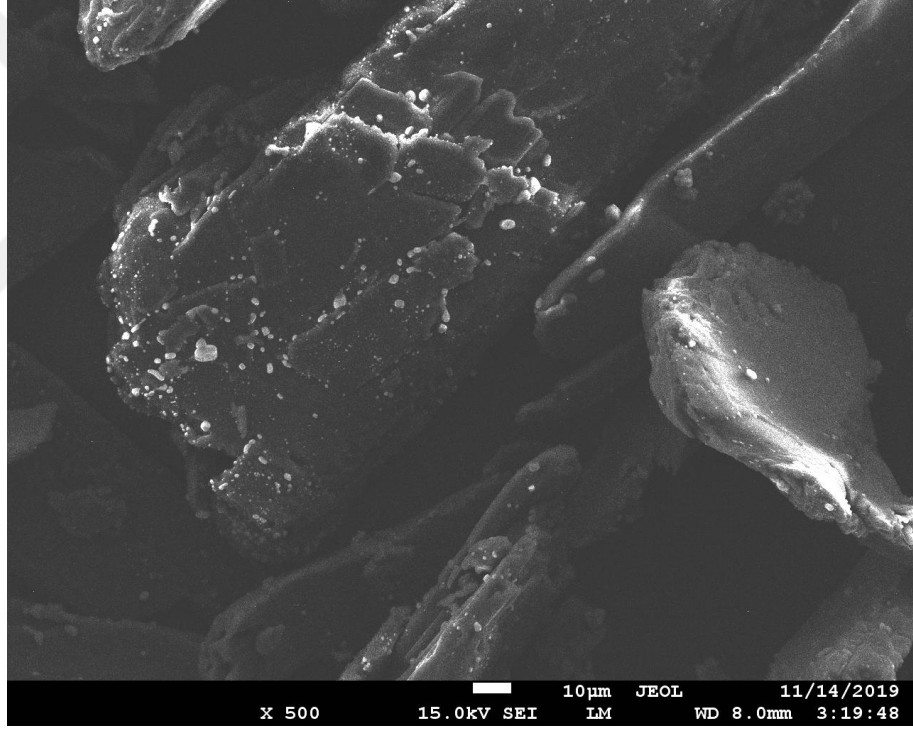
Şekil 2.1. 2,4-D Kimyasal yapısı



Şekil 2.2. 2,4-D (Diklorofenoksi asetik asit) sem görüntüsü

2.5.2. 4- Kloro 2-Metilfenoksi asetik asit (MCPA)

Güçlü, seçici ve sıkça kullanılan bir herbisittir. MCPA, tarım alanlarında, otlaklarda, ağaçlarda ve çimlerde ortaya çıkan yabancı otların kontrolü amacıyla kullanılan fenoksi bir herbisittir (Öztürkmen 2005). Yeraltı suları açısından kirletici bir özelliğe sahip olan bu herbisit, toprak türlerinden sızabilecek bir yapıya sahiptir ve sucul organizmalar tarafından iki haftalık süreçte tamamen parçalanabilecek özelliğe sahiptir. MCPA av kuşları açısından orta toksik, tatlısu balıkları açısından hafif toksik özelliğe sahiptir ve deniz organizmaları açısından toksik değildir (Vergili 2006).



Şekil 2.3. 4- Kloro 2-Metilfenoksi asetik asit (MCPA) sem görüntüsü

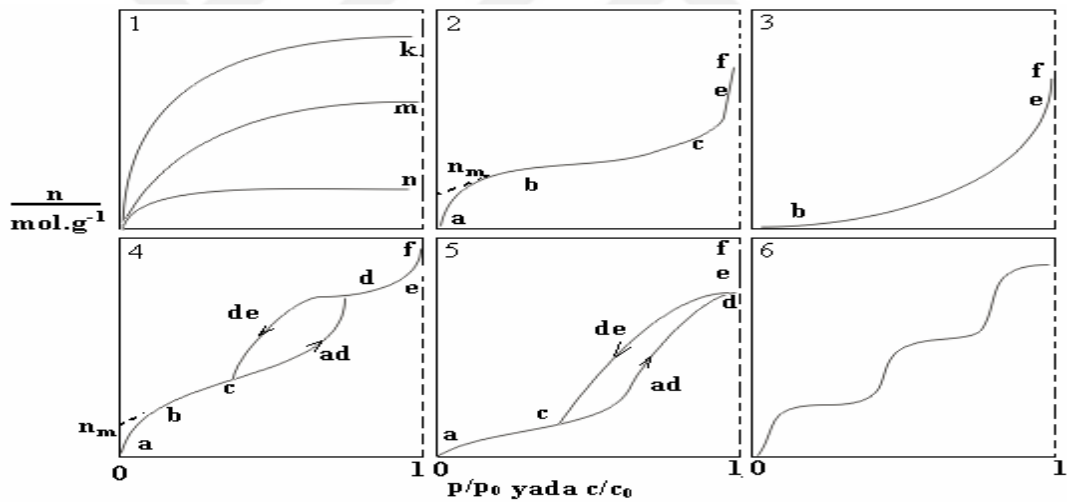
2.6. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarının konsantrasyon yada basınçla değişimini gösteren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon izotermi, sıvı/katı ya da gaz/katı yüzeyindeki adsorpsiyonu karakterize etmenin genel bir metodudur.

Adsorbsiyon izotermi, adsorpsiyonun etkinliğinin ve veriminin bir ölçüsüdür. Sabit bir sıcaklıkta surfaktantın belli bir yüzey konsantrasyonunu üretmek için gerekli olan sıvı fazdaki denge surfaktant konsantrasyonu ve yüzey doygunluğunda adsorbent üzerinde ki surfaktant konsantrasyonu tayin edilebilmektedir.

Adsorpsiyon izoterminin şekli adsorbat ve adsorbentin türü sıcaklık gibi faktörlere bağlı olup, Şekil 2.4’de verilen altı tip izoterm eğrisinden birine daha fazla benzer.

Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermilerin bazıları çözeltiden adsorpsiyon için de geçerlidir (Sarıkaya 1993).ilk beş izoterm Brunauer, Deming ve Teller’in sınıflandırmasıdır (Gregg and Sing 1982).



Şekil 2.4. Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi

1.Tip izotermelere, adsorpsiyonun bir ya da birkaç moleküler tabaka ile sınırlı olduğu fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonda rastlanır. Fiziksel adsorpsiyon halinde birinci tip izotermelere mikroporoz (por çapı < 2 nm) katılarla ulaşılır.

II. Tip izotermin büküm noktası genellikle ilk adsorplanmış tabakanın tamamlanması ile ortaya çıkar ve rölatif basıncın artması ile ikinci veya daha çok tabaka, doygunlukta adsorplanmış tabakaların sayısı sonsuz oluncaya kadar tamamlanabilir.

III. Tip izoterm, adsorpsiyon ısısının adsorbatın sıvılaştırma ısısından daha az olması ile karakterize edilir. Adsorplama gücü düşük olan katıların izotermi bu eğriye benzer.

IV. Tip izoterm, yaklaşık olarak 1,5-100 nm yarıçap aralığında ki porları içeren katılarda meydana gelir. Bu izoterm tipinde adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlediği (histerizis oluşumu) görülür.

V. Tip izoterm, adsorbent adsorbat etkileşme potansiyelinin küçük olmasının bir sonucu olarak ortaya çıkar.

VI. Tip izoterm, mikroporlar yanında farklı boyutlarda mezopor (por çapı 2-50 nm arasında olan) gruplarını içeren katıların izotermine benzer. Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanır (Sarıkaya 1993).

Bir diğer izoterm sınıflandırması Giles ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Hinz 2001). Giles ve arkadaşları tarafından adsorpsiyon izotermi başlangıç eğimlerine ve eğriliklerine göre sınıflandırılmış, yüksek afinite (H) Langmuir (L) sabit bölüm (C) ve sigmoidal şekilli (S) izoterm sınıfları arasında ayırım yapmışlardır. Bu izoterm tipleri Şekil 2.5'te verilmiştir (Hinz 2001).

Düzlükleri büküm noktalarını ve maksimumları hesaba katmak için her bir sınıfı daha sonra alt gruplara ayırmışlardır. Bu fenomenolojik sınıflandırma saf gözleme dayanır fakat farklı izoterm şekillerine yol açan prosesleri ortaya koymaz. Genel olarak S tipi izoterm düşük konsantrasyonlarda konkav (iç bükey) şekildedirler. H ve L tipi izotermi her ikisi de konveks (dış bükey) şekilli olmalarına rağmen H tipi izotermi yüksek değerlere ulaşırken L tipi izotermi eğimi sabit kalır. Bu H izotermi adsorpsiyon ilgilerinin azalan konsantrasyonla arttığını gösterir. C tipi izotermi sabit adsorpsiyon afinitesi ile tanımlanır. C eğrilerine karşı S'nin çizildiği eğrilerde düz bir çizgi olarak ifade edilir. Alt gruplar yüksek konsantrasyonlarda ki adsorpsiyon davranışları ile belirlenir. Birinci alt grup düzlük göstermezken ikinci alt grup bir düzlükle karakterize edilir. Üçüncü alt grupta düzlükten konkav şekle değişimden dolayı bir büküm noktası vardır. Dördüncü alt grup izotermi karakteristik iki düzlüğü vardır.

Tip 1 izotermi sabit maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile karakterize edilip konveks şekillidirler ve Giles *et al.* sınıflandırmasının L2 ve H2 izotermine eşdeğerdirler.

Tip 2 izotermi L3 ve H3 izotermine benzer şekilde konveksten konkava geçerken bir büküm noktası verirler. Konkav izoterm tip 3 olarak sınıflandırılır. Ve Giles sınıflandırmasının S1 izotermine karşılık gelir. İki düz bölge içeren L4 ve H4 izotermi tip 4'e eşdeğerken; maksimum adsorpsiyonla konkav şekilli olan tip 5 izotermi S2 izotermi ile aynıdır. Son olarak tip 6 izotermi multidüzlük içeren L ve H sınıflarına aittir.

Bu sınıflandırma poroz veya yoğun katı materyallerde ölçülen gazların fiziksel adsorpsiyonunu temel alır. Farklı şekillere ilave olarak aynı zamanda porlarda kapiler yoğunlaşmaya yol açan farklı histerisis lop türleri dikkate alınır.

L tipi izotermi tanımlamak için matematiksel kriter düşük konsantrasyonlardaki sorpsiyon davranışına dayanır. Konsantrasyon sıfıra yaklaştığı L izotermi eğimi sabit olmalıdır.

$$\lim_{c \rightarrow 0} K_d = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{ds}{dc} = \infty$$

Langmuir, iki aktif merkezli Langmuir, Toth ve Redlich-Peterson izoterm denklemlerini L tipi veri ile tanımlanabilir.

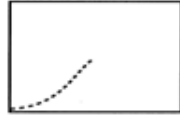
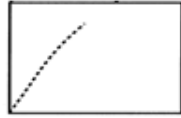
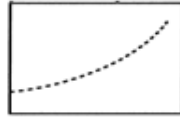

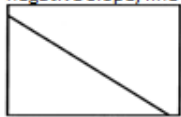
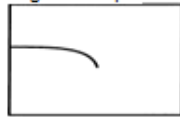
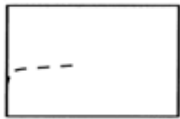
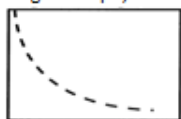
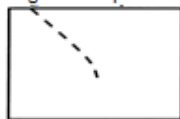
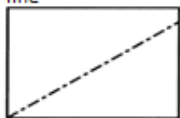
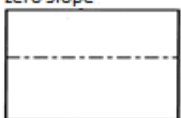
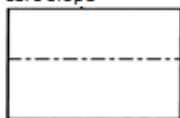
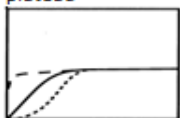
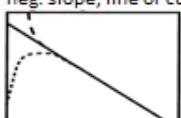
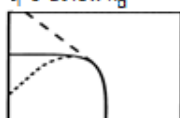
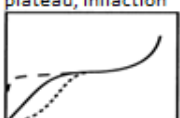
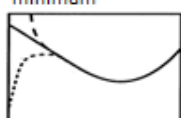
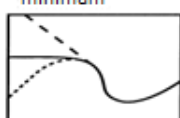
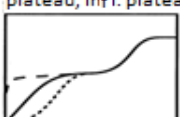


H sınıfı izoterm: Giles ve arkadaşları düşük konsantrasyonlardaki davranışlarına göre yüksek afinite adsorpsiyon izotermi karakterize etmişlerdir. Matematiksel olarak konsantrasyon sıfıra yaklaşıırken eğim denklem (1.1) ile tanımlanır.

$$\lim_{c \rightarrow 0} K_d = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{ds}{dc} = \infty \quad (2.1)$$

Konsantrasyonu sıfıra ulaştığında afinitenin sonsuza ulaşması termodinamik açıdan anlamlı değildir. H sınıfı izoterm eşitlikleri nadiren tanımlama amaçlı olarak kullanılabilir. Bu izoterm eşitliğinin genel örnekleri Freundlich, genel Langmuir-Freundlich ve genel Freundlich eşitlikleridir. Bunların tümü sürekli site afinite dağılımlarından türetilen güç fonksiyonlarını içerir.

S sınıfı izoterm: S tipi izotermelerin iki nedeni vardır. Birincisi yüzeyde adsorbat molekülleri arasındaki etkileşim kuvvetlerinin S şeklinde bir izoterm ortaya çıkmama yol açan kooperatif adsorpsiyona sebep olmasıdır (Giless vd 1974). İkicisi bir adsorbat molekülünün adsorpsiyonu, çözelti içerisindeki bir ligantla kompleksleşme gibi yarışan başka bir reaksiyon tarafından inhibe edilebilir.

C tipi izoterm geniş bir konsantrasyon aralığı için denge sabitinin sabit olduğu anlamına gelen değişmeyen bir afinite sergiler. Birçok katı-sıvı sistemlerinin konsantrasyon davranışları bu yolla izlenir.

Class	Subgroup	s vs. c	K_d vs. s	$\log K_d$ vs. $\log s$
S	1	concave 	positive slope 	positive slope 
L	1	convex 	negative slope, line 	negative slope 
H	1	convex 	negatif slope, curve 	negative slope 
C	1	line 	zero slope 	zero slope 
S,L,H	2	plateau 	neg. slope, line or curve 	$\frac{c}{s}$ at low K_d 
S,L,H	3	plateau, inflection 	minimum 	minimum 
S,L,H	4	plateau, infl. plateau 		

Şekil 2.5. Giles'e göre farklı formlarda ki adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılması (Giles *et al.* 1974)

2.6.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. 1915 yılında Langmuir tarafından verilen eşitlik Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik ve Fowler tarafından da istatistiksel olarak türetilmiştir.

Langmuir adsorpsiyonu kimyasal adsorpsiyonu tanımlamak amacıyla geliştirilmiştir (Noll *et al.* 1991). Adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğunu yani aktivasyon enerjisinin

sabit olduğunu kabul eder. Adsorpsiyon tek tabakalı olarak gerçekleşir ve maksimum adsorpsiyon, adsorbent yüzeyine bağlanan hiçbir molekülün hareket etmediği doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Ayrıca, adsorpsiyon hızı adsorplanan maddenin derişimi ve adsorbentin örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılı olup, adsorplanan moleküller arasında bir girişimin yokluğu varsayımlarına dayandırılmıştır. Ayrıca adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki tam bir mono moleküler tabakadan büyük olamaz (Langmuir 1916; Koby 2004; Allen *et al.* 2004; Ho *et al.* 2005; Jumasih *et al.* 2005).

Bu varsayımlara göre yapılan teorik model Eşitlik 2.2’de görülmektedir:

$$q = (abC)/(1 + bC) \quad (2.2)$$

Bu ifade lineerleştirildiğinde aşağıdaki eşitlik elde edilir (Eşitlik 2.3).

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_m K} + \frac{1}{q_m} C \quad (2.3)$$

Burada;

C: Adsorpsiyon sonrası çözeltilde kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L),

q: Birim adsorbent üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g),

K: İlgili sabit (L/mol),

qm: Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) dir.

Bu eşitlik Langmuir eşitliği olarak bilinir. C/q_e’nin C_e’ye karşı grafiği, eğimi 1/q_mK ve kayması 1/q_m olan düz bir doğru verecektir (Allen 1989).

C’ye karşı C/q’nun çizilmesiyle elde edilen grafiğin y eksenini kestiği nokta 1/Kqm’yi, doğrunun eğimi ise 1/qm’yi verir. K ve qm’nin büyüklüğü yüksek adsorpsiyon kapasitesine işaret eder (Aksu1988; Sağ 1993; Sağ ve Aktay 2000).

2.6.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich eşitliği birçok adsorpsiyon verisini tanımlayan deneysel bir eşitliktir. Adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi ilişkisini göstermek üzere Freundlich tarafından 1907'de önerilen Freundlich izotermi genellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılmakla birlikte, gazların adsorpsiyonu için de kullanılmaktadır (Aksoy 2008)

Bu model, Langmuir modelindeki enerji ile ilgili terimin (b), yüzey örtüsünün (q) bir fonksiyonu olarak değiştii özel bir durumu ifade eder. Teorik olarak bu ifade ile sonsuz miktarda adsorbsiyona ulaşılabilir ve Freundlich izoterm modeli Eşitlik 2.4 ile tanımlanır:

$$q_e = KFC^{1/n} \quad (2.4)$$

Freundlich izotermi denklemine göre adsorpsiyon miktarı, adsorbat konsantrasyonunun ve basıncın artmasıyla artmaktadır. Deneysel çalışmalar Freundlich izoterminin van der Waals adsorpsiyonunu açıkladığını göstermektedir (Noll *et al.* 1991).

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki tarafının logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek;

$$\ln q_e = \ln k + n \ln C_e$$

C: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L),

q: Birim adsorbant üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

k: Adsorpsiyon kapasitesi,

n: Adsorpsiyon şiddeti

$\ln C$ 'ye karşı $\ln q_e$ grafiğinin y eksenini kesim noktası $\ln k$ 'yı, doğrunun eğimi ise n 'i verir.

Freundlich modeli C_e 'nin artmasıyla q_e 'nin de arttığını gösterir. Gerçekte q_e sadece adsorbent doygunluğa ulaşmaya kadar artar. Doygunluğa ulaşıldığında q_e , C_e artsa da sabit kalır. Bu yüzden, Freundlich dengesi yüksek C_e değerlerinde uygulanamaz (Nakipoğlu 2005). k ve n sabitleri adsorbat ve adsorbente bağlıdır. Genel olarak, atık suyun kompleksliği arttıkça k ve n azalır. Yüksek k ve n değerleri, yoğun konsantrasyon içeren solüsyon testlerinde fazla adsorpsiyon olduğunu gösterirken, konsantrasyon düşük olduğunda, düşük k ve n adsorpsiyonun az olduğunu gösterir. Düşük n değeri (eğim dik) yoğun çözülmüş madde konsantrasyonunda yüksek adsorpsiyonu, seyreltilmiş konsantrasyonlarda ise düşük adsorpsiyonu gösterir (Chiou and Li 2002; Nakipoğlu 2005).

2.6.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon izotermi

BET adsorpsiyon izotermi Brunauer, Emmet ve Teller tarafından geliştirilmiştir. BET izotermi, adsorbatın, yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şeklidir. Çok tabakalı adsorblamanın açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. BET modeli, diğer bir tabakanın adsorblamaya başlaması için bir öncekinin tamamen dolmasının gerekmediğini, ayrıca her bir tabakada eşit adsorblamanın olduğunu kabul eder (Sawyer 1978). BET İzotermi doğrusal hale getirilerek şu şekilde verilebilir:

$$\frac{C}{q(1-C)} = \frac{1}{q_m k} + \frac{k-1}{q_m k}$$

Burada;

C = Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q = Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k = Enerji ile ilgili sabit (L/mg).

q_m = Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi

Burada, C 'ye karşılık $C/q(1-C)$ grafiği çizilirse, grafiğin eğimi $(k-1)/k.q_m$ ve kesim noktası da $1/k.q_m$ olur. Buradan k ve q_m bulunabilir.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

Çalışmanın bu bölümünde araştırmada kullanılan materyal ve yöntemler ele alınacaktır.

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada, 2,4 diklorofenoksiasetik asit ve 4- kloro 2- metil fenoksi asetik asit olmak üzere iki farklı herbisit (Acros Organics, analitik saflıkta) adsorbat olarak, toz aktif karbon (Merck) ise adsorbent olarak kullanılmıştır.

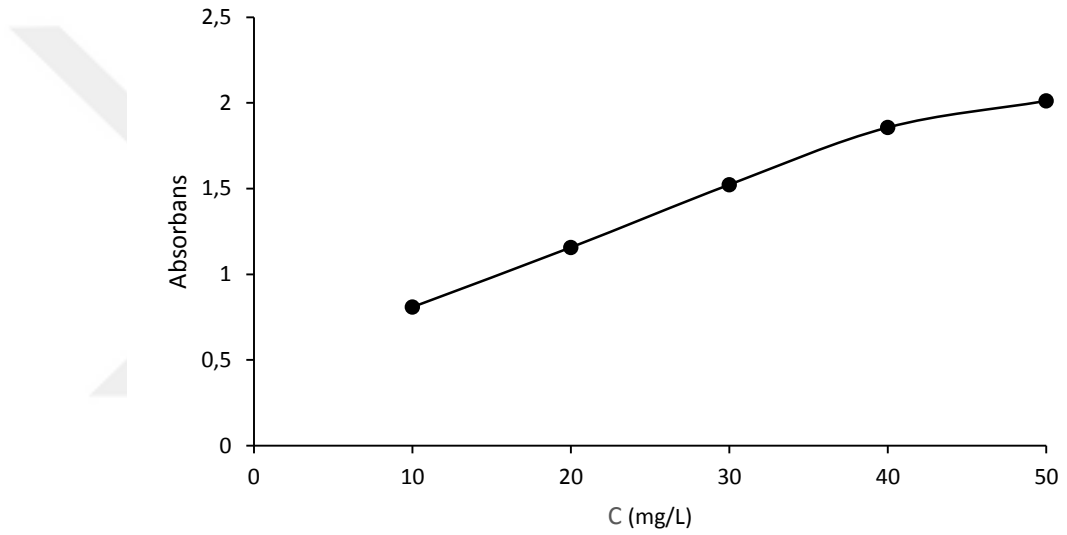
3.2. Adsorban Madde (Toz Aktif Karbon)

Aktif karbonun, maddeleri çekebilmek için çekici bir yüzeyi ve fazla miktarda maddeyi tutabilme özelliği adsorban olarak tercih edilmesi sebepleri arasındadır. Çalışmamızda adsorban olarak toz aktif karbon kullanılmıştır. Toz aktif karbon 100 µm'den daha küçük tane boyutuna sahip aktif karbonlardır. Ortalama yarıçap boyutu 15-25 µm aralığındadır. Toz aktif karbonun küçük difüzyon mesafesi ve geniş yüzey alanı vardır. (Özdemir 2009)

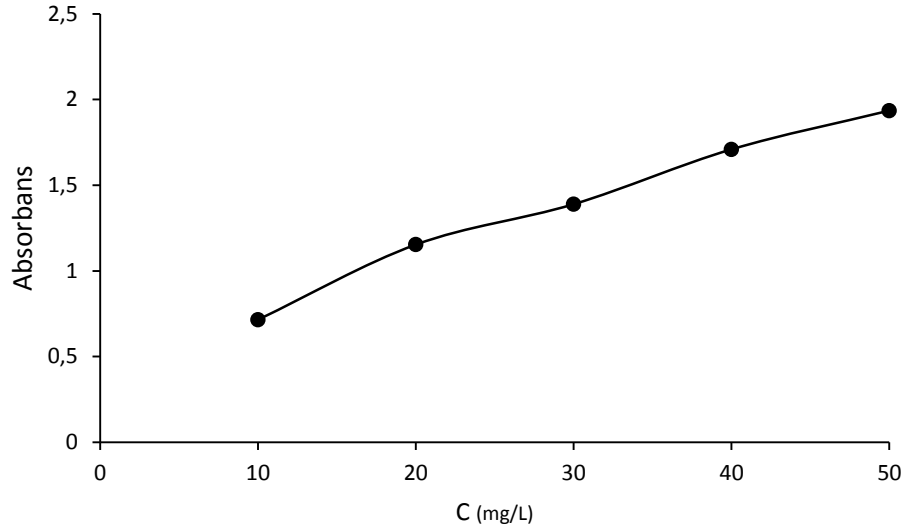
Aktif karbon adsorbsiyonu aşama aşama gerçekleşmektedir. Öncelikle aktif karbon uzaklaştırılmak istenen maddeyi yüzeyine doğru çeker. Yüzeyinde ince bir film tabakası oluşturur. Adsorblanacak madde aktif karbon gözeneklerinden içeri doğru girmeye başlar. Madde çözültiden ayrılır ve aktif karbon tarafından adsorplanır (Arslan 2009). Bu çalışmada kullanılan toz aktif karbon (Cat.No.2184) Merck'ten temin edilmiştir. Toz aktif karbonun, BET (N₂) yüzey alanı, ortalama parçacık büyüklüğü, mikropor ve mezopor hacmi sırasıyla, 900m²/g, 150 µm (<80%), 0.294cm³/g ve 0.058cm³/g'dir.

3.3. Deneysel Kısım

Bu çalışmada, 2,4 diklorofenoksiasetik asit ve 4- kloro 2- metil fenoksi asetik asit herbisitlerinin çözeltilerindeki konsantrasyonları Shimadzu marka UV-3101 model UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak sırasıyla 283 ve 280 nm dalga boylarında spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. Her iki herbisite ait kalibrasyon grafikleri, Şekil 3.1 ve 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.1. 298 K’de 2,4 diklorofenoksiasetik asit herbisit maddenin kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.2. 298 K’de 4- kloro 2- metil fenoksi asetik asit herbisit maddenin kalibrasyon eğrisi

2.4 diklorofenoksiasetik asit için spektrofotometreden okunan absorbans değerlerinin karşılık geldiği denge konsantrasyonları, Şekil 3.1’de gösterilen kalibrasyon grafiğinden elde edilen ve eşitlik 3.1 de gösterilen doğru denklemi ($r^2=0,98$) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$A = 0,0311C + 0,5388 \quad (3.1)$$

Bu denklemde A, spektrofotometreden okunan absorbans değerini ve C ise herbisit konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

4 Kloro 2 Metilfenoksiasetik asit için spektrofotometreden okunan absorbans değerlerinin karşılık geldiği denge konsantrasyonları, Şekil 3.2’de gösterilen kalibrasyon grafiğinden elde edilen ve eşitlik 3.2 de gösterilen doğru denklemi ($r^2=0,98$) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$A = 0,03C + 0,4824 \quad (3.2)$$

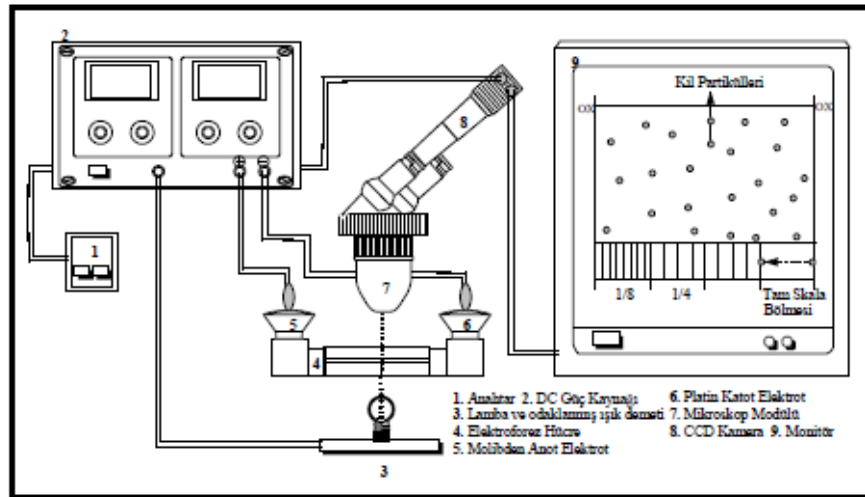
Aktif karbonun birim gramında adsorplanan Herbisit miktarı (q); Esitlik 3.1'den faydalanılarak hesaplandı.

$$q = (C_b - C_d) \cdot V / m \quad (3.3)$$

Bu esitlikte C_b ve C_d sırasıyla herbisitlerin başlangıç ve denge konsantrasyonlarını (mg/L), V herbisit çözeltisinin toplam hacmini (L), m ise aktif karbon örneğinin miktarını (g) göstermektedir.

3.4. Zeta Potansiyel ve İletkenlik Ölçümleri

2.4 diklorofenoksiasetik asit ve 4- kloro 2- metil fenoksi asetik süspansiyonlarındaki katı taneciklerin zeta potansiyeli ve iletkenliği, Zeta-meter 3 cihazı ile ölçülmüştür. Cihazın çalışma prensibi mikroeletroforez yöntemine dayalı olup, bir kapiler içerisindeki süspansiyon ortamında bulunan parçacıkların elektriksel alanda göç etme hızını dikkate almaktadır. Ayrıca aynı cihaz kullanılarak süspansiyonların elektriksel iletkenlikleri de ölçülmüştür.



Şekil 3.3. Zeta Metre cihazının şematik gösterimi (Özkan 2006)

3.5. UV-Vis Spektrofotometresi (UV)

Bu çalışmada Shimadzu marka UV-3101 model UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak fenolik reçinelerin spektrumları alınmıştır. Ultraviyole ve görünür bölgede meydana gelen absorpsiyon, genel olarak bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanmaktadır. Absorpsiyon piklerinin dalga boyları, incelenen türlerdeki bağların tipleriyle ilişkilendirilmektedir (Şişman 2006).

3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM, örnek yüzeyinin yüksek enerjili elektron ışınlarıyla taranarak görüntülenmesi prensibine dayanmaktadır. Örneklerin yüzey morfolojileri SEM görüntüleri alınarak ta incelenmiştir. Bu çalışmada elde edilen numuneler metolojik hale getirilmiş örnekleri Pd-Au karışımı ile kaplandıktan sonra JEOL 7600 FEG marka elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Görüntüler ikincil elektron görüntü modunda 20 kV hızlandırma geriliminde alınmıştır. Kalitatif ve kantitatif analizler taramalı elektron mikroskoba bağlı OXFORD marka Enerji Dispersive Spektroskopimetre (EDS) ile yapılmıştır.

3.7. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR)

İnfrared (titreşim) spektroskopisi maddenin infrared ışınlarını absorblaması üzerine kurulmuş daha çok yapısal analizde kullanılan bir spektroskopi tekniğidir. Herbisit adsorpsiyonundan elde edilen örneklerin FTIR spektrumları, ağırlıkça % 1'lik KBr peletleri hazırlanarak, 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında Thermascientific Nicolet IS10 cihazı ile alınmıştır.

3.8. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri, termostatlı bir çalkalayıcıya yerleştirilen 100 mL'lik balonlarda, doğal pH'da (7,82), çeşitli sürelerde, herbisitın farklı başlangıç konsantrasyonlarında ve adsorbent dozajının incelendiği deneylerle 0,01g/100mL katı/sıvı oranında gerçekleştirildi. pH'ın etkisinin incelendiği deneylerde, çözeltinin pH'sı seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlandı. Sıcaklık ve adsorpsiyon süresi, bu parametrelerin etkisinin incelendiği deneyler dışındaki tüm deneylerde sırasıyla 293 K, 150 rpm ve 1 saat olarak sabit tutuldu. Her bir deney serisi için herbisit içermeyen çözelti kör olarak kullanıldı.

Adsorpsiyon işleminden sonra karışım ikiye bölündü; birinci bölümde zeta potansiyeli ve iletkenlik ölçümleri yapıldı, ikinci bölüm ise 3500 rpm'de 10 dakika santrifüj edildikten sonra çözelti içerisindeki herbisit konsantrasyonu UV-Visible spektrofotometre ile 2.4 Diklorofenoksiasetik Asit için 283 nm ve 4- Kloro 2- Metil Fenoksi Asetik Asit için 280 nm dalga boyunda tayin edildi.

Çalışmada kullanılan her iki herbisitten ayrı ayrı 250 ppm stok çözelti hazırlanmıştır (1 lt / 250 mg). Bu çözeltilerden; 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 ml alınıp 100 ml e tamamlanarak sırasıyla 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200 ppm' lik çözeltiler hazırlandı. Hassas terazide tartılmış 10 mg ticari toz aktif karbon balonlara eklendi. 1 saat termostatlı çalkalayıcıda karıştırıldı. 1 saatin sonunda çözeltilerden alınan örnekler 10 dk santrifüj edildi. Adsorbsiyon işlemi gerçekleşen 2.4 Diklorofenoksiasetik Asit ve 4- Kloro 2- Metil Fenoksi Asetik Asit çözeltilerinin UV-VİS Spektrofotometresi kullanılarak absorbans değerleri ölçülmüştür. 2.4 Diklorofenoksiasetik Asit ve 4- Kloro 2- Metil Fenoksi Asetik Asit çözeltilerinin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerilerin Zeta potansiyel ve iletkenlik ölçümleri yapılmış ve süzölen aktif karbon lar kurutulularak SEM görüntüleri alınmıştır.

3.8.1. Sıcaklık etkisinin incelendiği adsorpsiyon deneyleri

Sıcaklık etkisinin incelendiği deneylerde 250 ppm stok çözeltiden farklı başlangıç konsantrasyonlarında (25–200 mg/L) hazırlanan Aktif Karbon/herbisit süspansiyonları 25°C ve 37°C’de karıştırılarak adsorpsiyon deneyleri yapıldı.

3.8.2. pH etkisinin incelendiği adsorpsiyon deneyleri

pH etkisinin incelendiği deneylerde 250 ppm stok çözelti pH=2 ve pH=8’de hazırlanmıştır. Hazırlanan bu stok çözeltilerle ile farklı başlangıç konsantrasyonlarında (25–200 mg/L) Aktif Karbon/herbisit süspansiyonları hazırlandı ve adsorpsiyon deneyleri yapıldı.

3.8.3. Elektrolit etkisinin incelendiği adsorpsiyon deneyleri

Elektrolit ilavesinin adsorpsiyona olan etkisinin incelendiği deneylerde, elektrolit olarak NaCl ve AlCl₃ seçildi. Herbisitler seçilen elektrolitlerle farklı başlangıç konsantrasyonları (25–200 mg/L) ile Aktif Karbon/herbisit süspansiyonları hazırlandı ve adsorpsiyon deneyleri yapıldı.

3.9. Desorpsiyon Deneyleri

250 mg/L’lik başlangıç konsantrasyonunda 25°C’de 1 saat süreyle gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen Aktif Karbon/herbisit süspansiyonlarının süzgeç kâğıtlarında süzülüp kurutulmasıyla elde edilen ürün Adsorpsiyon deneyleriyle aynı koşullarda ancak çeşitli sürelerde (10, 20, 30, 60, 90dk’da) ve 0,1g/100mL Aktif karbon/saf su oranında desorpsiyon deneyleri yapıldı. Desorpsiyon işleminden sonra karışım süzgeç kâğıtlarında süzülerek kurutuldu. Elde edilen ürünler toz haline getirilip SEM ölçümleri yapıldı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Herbisit Adsorbsiyonunun Sıcaklıkla Değişimi

2.4 diklorofenoksiasetik asitin farklı başlangıç konsantrasyonları için (25, 50, 100, 125, 150, 175, 200 mg/L) 1 saat süreyle 0,01g/100 mL katı/sıvı oranında 25°C'de yürütülen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de topluca gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında (C_0); herbisit'in denge konsantrasyonları (C_{denge}), adsorplanan miktarları (q), yüzde giderim ve taneciklerin zeta potansiyellerinin (ζ) belirlendiği adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar

C_0 (mg/L)	C_a (mg/L)	q (mg/g)	% R	ζ (mV)
25	0	250	% 100	-10,7
50	0	500	% 100	-12,5
75	4,37	706,3	% 94,17	-14
100	10,37	898,7	% 89,87	-16,2
125	17,53	1074,7	% 85,97	-17,6
150	22,51	1274,9	% 84,99	-18,9
175	28,20	1468	% 83,88	-21,1
200	34,73	1652,7	% 82,63	-21,7

2.4 diklorofenoksiasetik asitin farklı başlangıç konsantrasyonları için (25, 50, 100, 125, 150, 175, 200 mg/L) 1 saat süreyle 0,01g/100 mL katı/sıvı oranında 37°C'de yürütülen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2'de topluca gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında (C_0); herbisit'in denge konsantrasyonları (C_{denge}), adsorplanan miktarları (q), yüzde giderim değerlerinin belirlendiği adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar

C_0 (mg/L)	C_d (mg/L)	q (mg/g)	% R
25	0	250	100
50	0	500	100
75	4,31	706,9	94,25
100	10,90	891	89,1
125	16,27	1087,3	86,98
150	21,74	1282,6	85,50
175	26,79	1482,1	84,69
200	33,38	1676,2	83,81

4- Kloro 2- Metilfenoksiasetik asitin farklı başlangıç konsantrasyonları için (25, 50, 100, 125, 150, 175, 200 mg/L) 1 saat süreyle 0,01g/100 mL katı/sıvı oranında 25°C'de yürütülen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'de topluca gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında (C_0); herbisit'in denge konsantrasyonları (C_{denge}), adsorplanan miktarları (q), yüzde giderim ve taneciklerin zeta potansiyellerinin (ζ) belirlendiği adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar

C_0 (mg/L)	C_d (mg/L)	q (mg/g)	% R	ζ (mV)
25	0,68	243,2	97,28	-7,29
50	3,82	461,8	92,36	-11,3
75	8,32	666,8	88,90	-12,4
100	14,45	855,5	85,55	-13,7
125	19,98	1050,2	84,01	-15,9
150	24,02	1259,8	83,98	-16
175	29,52	1454,8	83,13	-17,2
200	33,82	1661,8	83,09	-17,5

4- Kloro 2- Metilfenoksiasetik asit farklı başlangıç konsantrasyonları için (25, 50, 100, 125, 150, 175, 200 mg/L) 1 saat süreyle 0,01g/100 mL katı/sıvı oranında 37°C’de yürütülen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4’de topluca gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında (C_0); herbisit’in denge konsantrasyonları (C_{denge}), adsorplanan miktarları (q), yüzde giderim değerlerinin belirlendiği adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar

C_0 (mg/L)	C_a (mg/L)	q (mg/g)	% R
25	0	250	100
50	3,85	461,5	92,30
75	9,55	654,5	87,26
100	13,25	867,5	86,75
125	19,25	1057,5	84,60
150	23,05	1269,5	84,63
175	28,78	1462,2	83,55
200	33,65	1663,5	83,17

4.2. Herbisit Adsorbsiyonunun pH ile Değişimi

pH’sı 2 olacak şekilde hazırlanan 2.4 diklorofenoksiasetik asitin farklı başlangıç konsantrasyonları için (25, 50, 100, 125, 150, 175, 200 mg/L) 1 saat süreyle 0,01g/100 mL katı/sıvı oranında yürütülen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5’de topluca gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. pH'sı 2 olacak şekilde hazırlanan farklı başlangıç konsantrasyonlarında (C_0); herbisit'in denge konsantrasyonları (C_{denge}), adsorplanan miktarları (q), yüzde giderim ve taneciklerin zeta potansiyellerinin (ζ) belirlendiği adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar

C_0 (mg/L)	C_a (mg/L)	q (mg/g)	% R	ζ (mV)
25	0	250	100	25,75
50	0	500	100	19,90
75	0,29	747,1	99,61	14
100	7,20	928	92,80	15,84
125	12,96	1120,4	89,63	12,75
150	18,33	1316,7	87,78	10,83
175	23,28	1517,2	86,69	8,49
200	28,72	1712,8	85,64	3,17

pH'sı 8 olacak şekilde hazırlanan 2.4 diklorofenoksiasetik asitin farklı başlangıç konsantrasyonları için (25, 50, 100, 125, 150, 175, 200 mg/L) 1 saat süreyle 0,01g/100 mL katı/sıvı oranında yürütülen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6'da topluca gösterilmiştir.

Çizelge 4.6. pH'sı 8 olacak şekilde hazırlanan farklı başlangıç konsantrasyonlarında (C_0); herbisit'in denge konsantrasyonları (C_{denge}), adsorplanan miktarları (q), yüzde giderim ve taneciklerin zeta potansiyellerinin (ζ) belirlendiği adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar

C_0 (mg/L)	C_a (mg/L)	q (mg/g)	% R	ζ (mV)
25	0	250	100	-13,5
50	0,55	494,5	98,9	-13
75	8,30	667	88,93	-11,7
100	15,47	845,3	84,53	-10,9
125	22,80	1022	81,76	-10,5
150	28,01	1219,9	81,32	-5,2
175	33,57	1414,3	80,81	-3,2
200	38,94	1610,6	80,53	-2,7

pH'sı 2 olacak şekilde hazırlanan 4- Kloro 2- Metilfenoksiasetik asitin farklı başlangıç konsantrasyonları için (25, 50, 100, 125, 150, 175, 200 mg/L) 1 saat süreyle 0,01g/100 mL katı/sıvı oranında yürütülen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7'de topluca gösterilmiştir.

Çizelge 4.7. pH'sı 2 olan stok çözeltiyle hazırlanan farklı başlangıç herbisit konsantrasyonlarında (C_0); herbisit'in denge konsantrasyonları (C_{denge}), adsorplanan miktarları (q), yüzde giderim ve taneciklerin zeta potansiyellerinin (ζ) belirlendiği adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar

C_0 (mg/L)	C_a (mg/L)	q (mg/g)	% R	ζ (mV)
25	0	250	100	24,67
50	1,75	482,5	96,50	18,80
75	5,78	692,2	92,29	14,36
100	11,38	886,2	88,62	13,79
125	17,58	1074,2	85,93	11,35
150	20,78	1292,2	86,14	8,66
175	25,95	1490,5	85,17	4,29
200	31,38	1686,2	84,16	2,15

pH'sı 2 olacak şekilde hazırlanan 4- Kloro 2- Metilfenoksiasetik asitin farklı başlangıç konsantrasyonları için (25, 50, 100, 125, 150, 175, 200 mg/L) 1 saat süreyle 0,01g/100 mL katı/sıvı oranında yürütülen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8'de topluca gösterilmiştir.

Çizelge 4.8. pH'sı 8 olan stok çözeltiyle hazırlanan farklı başlangıç herbisit konsantrasyonlarında (C_0); herbisit'in denge konsantrasyonları (C_{denge}), adsorplanan miktarları (q), yüzde giderim ve taneciklerin zeta potansiyellerinin (ζ) belirlendiği adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar

C_0 (mg/L)	C_d (mg/L)	q (mg/g)	% R	ζ (mV)
25	4,02	209,8	83,92	-25,8
50	10,62	393,8	78,76	-19,4
75	15,65	593,5	79,13	-15,2
100	20,78	792,2	79,22	-13,1
125	26,75	982,5	78,60	-10,8
150	32,45	1175,5	78,36	-8
175	37,78	1372,2	78,41	-7,7
200	44,92	1550,8	77,54	-7,1

4.3. Herbisit Adsorpsiyonunun Elektrolit ile Değişimi

$AlCl_3$ elektrolit çözeltisiyle hazırlanan 2.4 diklorofenoksiasetik asitin farklı başlangıç konsantrasyonları için (25, 50, 100, 125, 150, 175, 200 mg/L) 1 saat süreyle 0,01g/100 mL katı/sıvı oranında yürütülen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9.'da topluca gösterilmiştir.

Çizelge 4.9. $AlCl_3$ elektrolit çözeltiyle hazırlanan farklı başlangıç konsantrasyonlarında (C_0); herbisit'in denge konsantrasyonları (C_{denge}), adsorplanan miktarları (q), yüzde giderim ve taneciklerin zeta potansiyellerinin (ζ) belirlendiği adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar

C_0 (mg/L)	C_d (mg/L)	q (mg/g)	% R	ζ (mV)
25	0	250	100	20,45
50	2,99	470,1	94,02	14,93
75	8,43	665,7	88,76	11,10
100	15,27	847,3	84,73	11,17
125	21,77	1032,3	82,58	10,71
150	27,85	1221,5	81,43	9,13
175	33,89	1411,1	80,63	5,01
200	39,81	1601,9	80,09	4,72

NaCl elektrolit çözeltisiyle hazırlanan 2.4 diklorofenoksiasetik asitin farklı başlangıç konsantrasyonları için (25, 50, 100, 125, 150, 175, 200 mg/L) 1 saat süreyle 0,01g/100 mL katı/sıvı oranında yürütülen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.10'da topluca gösterilmiştir.

Çizelge 4.10. NaCl elektrolit çözeltisiyle hazırlanan farklı başlangıç konsantrasyonlarında (C_0); herbisit'in denge konsantrasyonları (C_{denge}), adsorplanan miktarları (q), yüzde giderim ve taneciklerin zeta potansiyellerinin (ζ) belirlendiği adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar

C_0 (mg/L)	C_a (mg/L)	q (mg/g)	% R	ζ (mV)
25	1,03	239,7	95,88	-21,64
50	6,18	438,2	87,64	-26,72
75	11,16	638,4	85,12	-20,11
100	16,34	836,6	83,66	-11,66
125	20,68	1043,2	83,45	-10,79
150	27,49	1225,1	81,67	-8,87
175	37,65	1373,5	78,48	-7,72
200	40,10	1599	79,95	-6,17

AlCl₃ elektrolit çözeltisiyle hazırlanan 4- Kloro 2- Metilfenoksiasetik asitin farklı başlangıç konsantrasyonları için (25, 50, 100, 125, 150, 175, 200 mg/L) 1 saat süreyle 0,01g/100 mL katı/sıvı oranında yürütülen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11'de topluca gösterilmiştir.

Çizelge 4.11. AlCl_3 elektrolit çözeltiyle hazırlanan farklı başlangıç konsantrasyonlarında (C_0); herbisit'in denge konsantrasyonları (C_{denge}), adsorplanan miktarları (q), yüzde giderim ve taneciklerin zeta potansiyellerinin (ζ) belirlendiği adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar

C_0 (mg/L)	C_a (mg/L)	q (mg/g)	% R	ζ (mV)
25	0,45	245,5	98,20	19,90
50	4,12	458,8	91,76	25,12
75	10,35	646,5	86,20	27,51
100	15,52	844,8	84,48	36,99
125	20,68	1043,2	83,45	37,22
150	28,15	1218,5	81,23	38,03
175	32,38	1426,2	81,49	39,01
200	35,62	1643,8	82,19	41,17

NaCl elektrolit çözeltisiyle hazırlanan 4- Kloro 2- Metilfenoksiasetik asitin farklı başlangıç konsantrasyonları için (25, 50, 100, 125, 150, 175, 200 mg/L) 1 saat süreyle 0,01g/100 mL katı/sıvı oranında yürütülen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.12'de topluca gösterilmiştir.

Çizelge 4.12. NaCl elektrolit çözeltiyle hazırlanan farklı başlangıç herbisit konsantrasyonlarında (C_0); herbisit'in denge konsantrasyonları (C_{denge}), adsorplanan miktarları (q), yüzde giderim ve taneciklerin zeta potansiyellerinin (ζ) belirlendiği adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar

C_0 (mg/L)	C_a (mg/L)	q (mg/g)	% R	ζ (mV)
25	4,48	205,2	82,08	-40,7
50	9,35	406,5	81,30	-29,8
75	12,78	622,2	82,96	-18,8
100	16,98	830,2	83,02	-14,5
125	22,08	1029,2	82,33	-10,2
150	28,85	1211,5	80,76	-5,17
175	34,45	1405,5	80,31	-4,42
200	42,65	1573,5	78,67	-4,12

4.4. Desorpsiyon Deneylerine Ait Bulgular

250 mg/L'lik 2.4 diklorofenoksiasetik asit herbisit madde başlangıç konsantrasyonunda gerçekleştirilen desorpsiyon deneylerine ait bulgular Çizelge 4.13'de verilmiştir.

Çizelge 4.13. Desorpsiyon işleminden sonra elde edilen örneklerin; farklı başlangıç herbisit konsantrasyonlarında (C_0); herbisit'in denge konsantrasyonları (C_{denge}) ve adsorplanan miktarların (q) belirlendiği desorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar

C_0 (mg/L)	C_d (mg/L)	q (mg/g)
25	4,37	206,3
50	3,89	461,1
75	4,79	702,1
100	4,89	951,1
125	4,54	1204,6
150	4,31	1456,9
175	4,34	1706,6
200	5,15	1948,5

250 mg/L'lik 4- Kloro 2- Metilfenoksiasetik asitin farklı başlangıç konsantrasyonları için gerçekleştirilen desorpsiyon deneylerine ait bulgular Çizelge 4.14'de verilmiştir.

Çizelge 4.14. Desorpsiyon işleminden sonra elde edilen örneklerin; farklı başlangıç konsantrasyonlarında (C_0); herbisit'in denge konsantrasyonları (C_{denge}) ve adsorplanan miktarların belirlendiği desorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar

C_0 (mg/L)	C_d (mg/L)	q (mg/g)
25	7,52	174,8
50	8,15	418,5
75	8,35	66,5
100	8,92	910,8
125	9,38	1156,2
150	8,92	1410,8
175	9,15	1658,5
200	9,55	1904,5

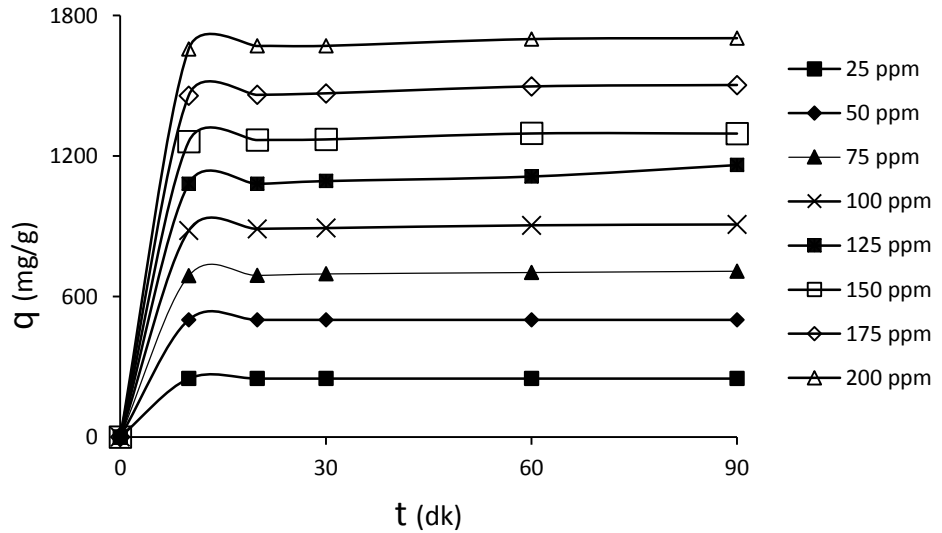
5. TARTIŞMA ve SONUÇ

5.1. Herbisit Adsorpsiyon Deneylerine Ait Sonuçlar

Bu bölümde; tarımsal alanda yaygın olarak kullanılan iki herbisit ((2,4 Dikloro fenoksi asetik asit (H1) ve 4- Kloro 2-metil fenoksi asetik asit (H2)), ticari toz aktif karbon üzerine adsorpsiyonundan elde edilen bulgular ve çeşitli değişkenlerin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği deneylerden sonuçlar verilmiştir.

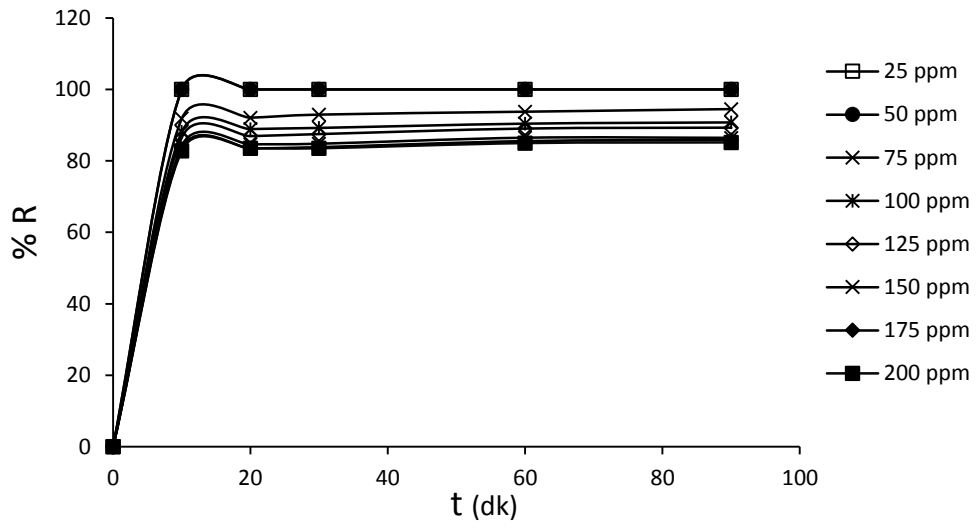
5.1.1. 2,4 Dikloro fenoksi asetik asit'in (H1) Toz aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonun, adsorpsiyon süresi ile değişimin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar

2,4 Dikloro fenoksi asetik asit 'in (H1) adsorpsiyonunun, adsorpsiyon süresiyle değişimini incelemek için farklı herbisit başlangıç konsantrasyonlarında yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar, Şekil 5.1'de grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.1. 2,4 Diklorofenoksiasetik asit'in (H1) farklı başlangıç konsantrasyonları için adsorplanan miktarın adsorpsiyon süresiyle değişimi
(Sıcaklık 298 K, pH: doğal pH, karıştırma hızı 120 rpm, katı/sıvı oranı: 0, 01/100 g/ml)

Şekil 5.1’de görüldüğü gibi, tüm herbisit başlangıç konsantrasyonu için yaklaşık 10 dakikalık adsorpsiyon süresinin denge adsorpsiyonuna erişmek için yeterli olduğu görülmektedir. Bu süre oldukça kısa olup adsorpsiyonun fiziksel etkileşimler üzerinden gerçekleştirildiğini işaret etmektedir. Aynı şekilde, artan başlangıç herbisit konsantrasyonu ile denge adsorplanan miktarlarının (saturasyon değerlerinin) da beklendiği gibi arttığı görülebilir.

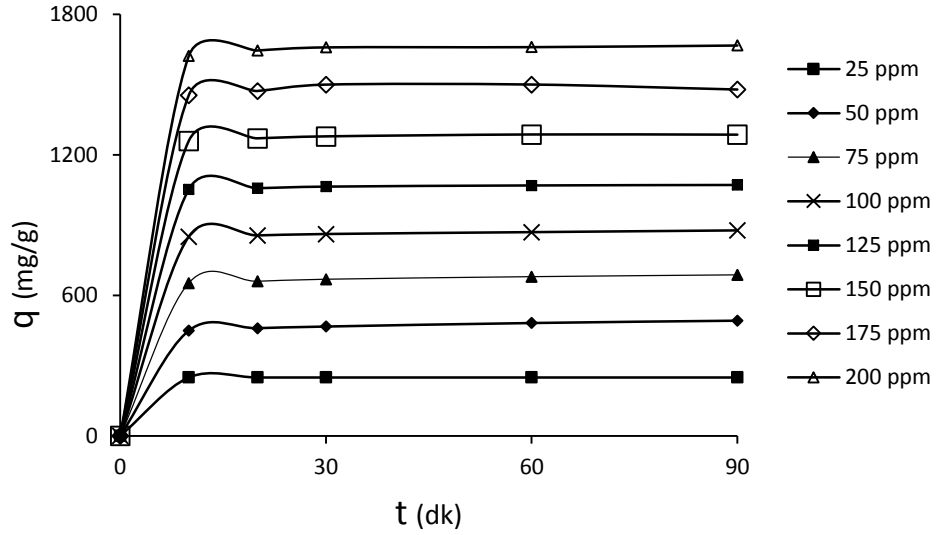


Şekil 5.2. 2,4 Diklorofenoksiasetik asit'in (H1) farklı başlangıç konsantrasyonları için yüzde giderimin adsorpsiyon süresiyle değişimi
(Kati/sıvı oranı: 0,01/100 g/ml, sıcaklık 298 K, pH: doğal pH, karıştırma hızı 120 rpm, kati/sıvı oranı: 0,01/100 g/ml)

Şekil 5.2, 2,4 Dikloro fenoksi asetik asit herbisitinin farklı başlangıç konsantrasyonları için giderim yüzdelerinin adsorpsiyon süresi ile değişimini göstermektedir. Bu şekilde, 10 dakikalık adsorpsiyon süresinde düşük konsantrasyonlarda herbisit gideriminin %100 civarında olduğu artan başlangıç konsantrasyonlarında ise giderim oranının %80 civarına düştüğü görülmektedir. Yüksek 2,4 Diklorofenoksiasetik asit başlangıç konsantrasyonlarında yüzde giderimde gözlemlenen kısmi azalma, adsorpsiyonla adsorbent yüzeyinde işgal edilen aktif merkezlerin sayısının dereceli olarak azalması beklentisiyle uyumludur.

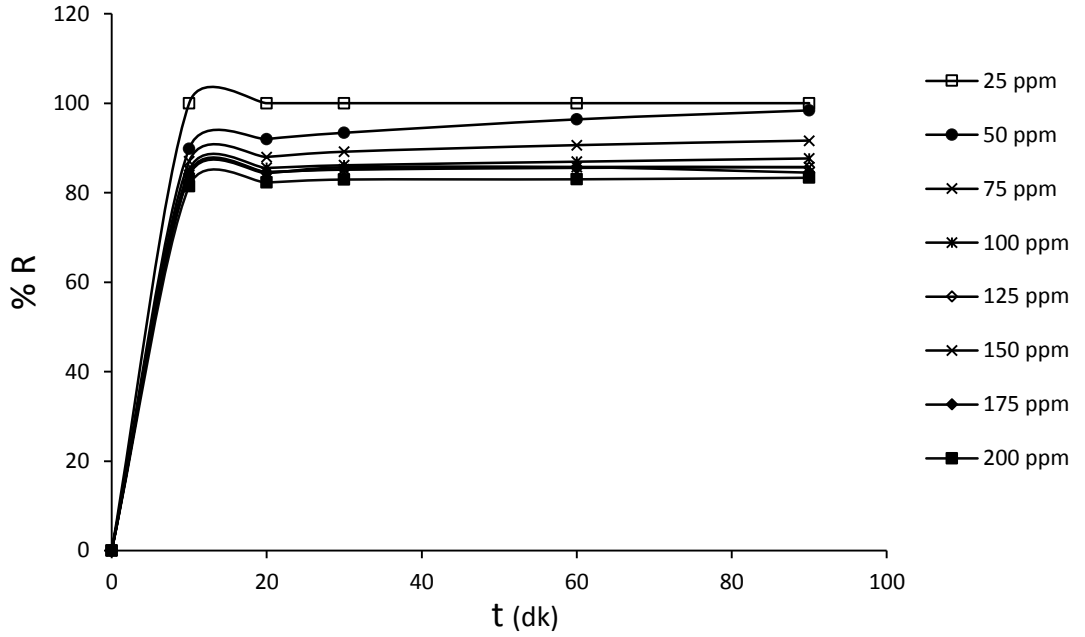
5.1.2. 4-Kloro 2-metilfenoksi asetik asit'in (H2) toz aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunun, adsorpsiyon süresi ile değişimin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar

4-Kloro 2-metilfenoksi asetik asit'in (H2) adsorpsiyonunun, adsorpsiyon süresiyle değişimini incelemek için farklı herbisit başlangıç konsantrasyonlarında yapılan adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar, Şekil 5.3'te grafik edilmiştir.



Şekil 5.3. 4- Kloro 2- metilfenoksi asetik asit'in (H2) farklı başlangıç konsantrasyonları için adsorplanan miktarın adsorpsiyon süresiyle değişimi (Sıcaklık 298 K, pH: doğal pH, karıştırma hızı 120 rpm, katı/sıvı oranı: 0,01/100 g/ml).

Şekil 5.3'den tüm herbisit (H2) başlangıç konsantrasyonu için yaklaşık 10 dakikalık adsorpsiyon süresinin denge adsorpsiyonuna erişmek için yeterli olduğu görülmektedir. Bu süre oldukça kısa bir süre olup, adsorpsiyonun fiziksel etkileşimler üzerinden gerçekleştirildiğini göstermektedir. Aynı şekilde artan başlangıç herbisit konsantrasyonu ile denge adsorplanan miktarların (saturasyon değerlerinin) beklendiği gibi arttığı görülebilir.



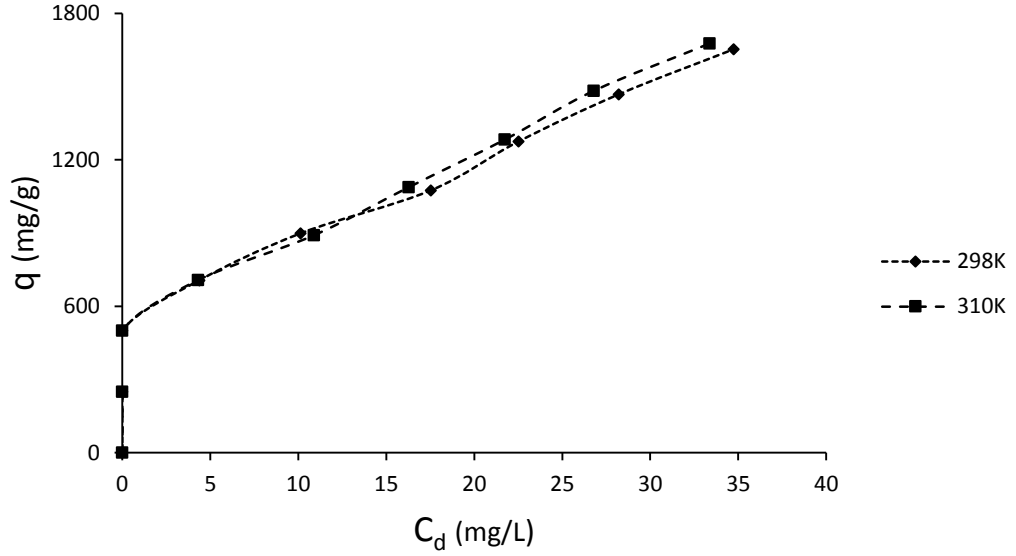
Şekil 5.4. 4- Kloro 2- metilfenoksi asetik asit'in (H2) farklı başlangıç konsantrasyonları için yüzde giderimin adsorpsiyon süresiyle değişimi (Sıcaklık 298 K, pH: doğal pH, karıştırma hızı 120 rpm, katı/sıvı oranı: 0,01/100 g/ml).

Şekil 5.4'de 4- Kloro 2- Metilfenoksiasetik asit herbisitinin farklı başlangıç konsantrasyonları için giderim yüzdelerinin adsorpsiyon süresi ile değişimini göstermektedir. Bu şekilden 10 dakikalık adsorpsiyon süresinde, düşük konsantrasyonlarda herbisit gideriminin %100 civarında olduğu artan başlangıç konsantrasyonlarında ise %80 civarına düştüğü görülmektedir. Yüksek 4- Kloro 2- metilfenoksi asetik asit (H2) başlangıç konsantrasyonlarında yüzde giderimde gözlenen kısmi azalma, adsorpsiyonla adsorbent yüzeyinde işgal edilen aktif merkezlerin oransal olarak kısmen azalmasıyla ilişkilendirilebilir.

5.2. Adsorpsiyon İzoterm Analizleri ve Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

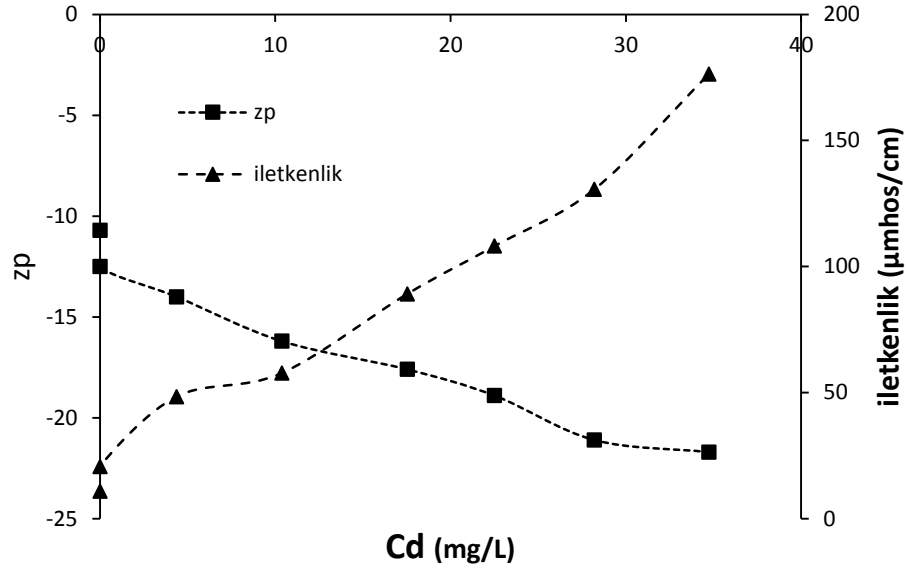
Bu bölümde iki farklı sıcaklıkta (298 ve 310 K) 2,4 Diklorofenoksi asetik asit (H1) ve 4- Kloro 2- metilfenoksi asetik asit (H2) herbisitlerinin adsorpsiyon izotermeleri incelenmiştir.

5.2.1. İki Farklı Sıcaklıkta, 2,4 Diklorofenoksi asetik asite ait adsorpsiyon izotermeleri



Şekil 5.5. 298 ve 310 K'de 2,4 diklorofenoksi asetik asit (H1) denge konsantrasyonlarıyla adsorplanan miktarların değişimi

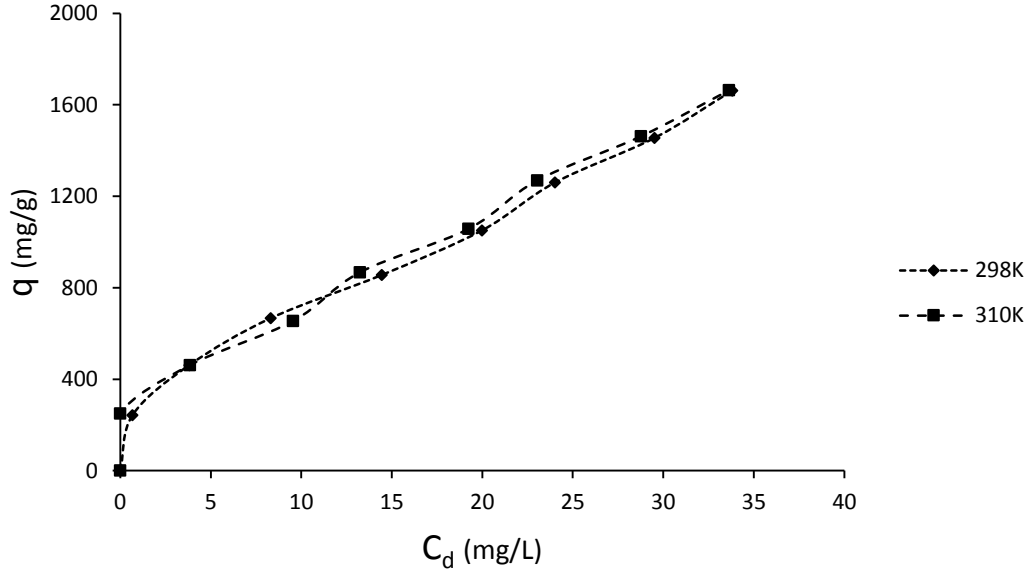
Şekil 5.5'ten, 2,4 Diklorofenoksi asetik asit'in (H1) adsorplanan miktarının, artan denge konsantrasyonu ile başlangıçta yüksek bir verim sergileyerek sarp bir şekilde arttığı ve orta denge konsantrasyon aralığında adsorpsiyon veriminde nispi bir azalmanın olduğu ve yüksek denge konsantrasyonunda adsorblanan miktarların düzenli olarak arttığı görülebilir. İki farklı sıcaklıkta çizilen izotermelerin kıyaslanmasından yüksek sıcaklıkta adsorpsiyon veriminin nispeten arttığı görülmektedir. Bu kısmi artış, adsorpsiyonun endotermik doğasıyla ilişkilendirilebilir. Her iki sıcaklıkta elde edilen izoterm şekilleri Tip 1 izoterm şekliyle uyumludur. Diğer yandan, 298 K'de 2,4 diklorofenoksi asetik asit (H1) denge konsantrasyonlarıyla zeta potansiyel ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi de Şekil 5.6'da grafik edilmiştir.



Şekil 5.6. 298 K’de 2,4 diklorofenoksi asetik asit (H1) denge konsantrasyonlarıyla zeta potansiyel ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi

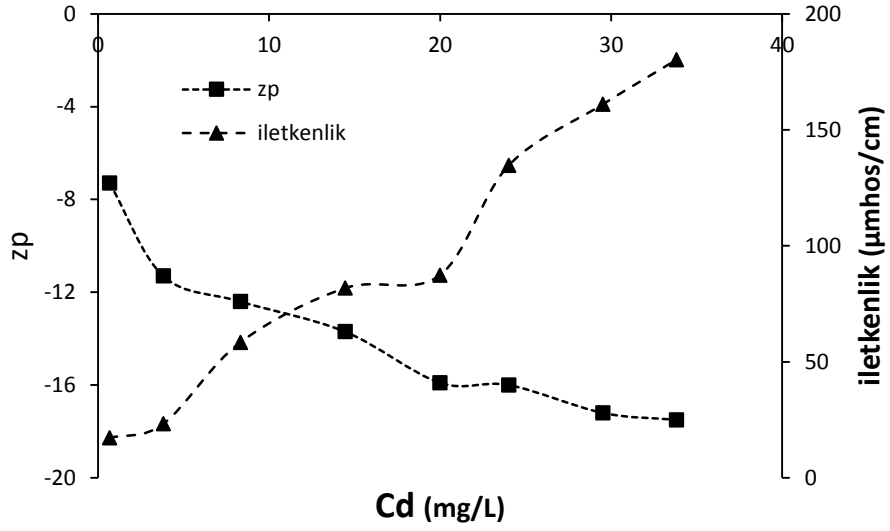
Şekil 5.6’den, artan denge konsantrasyonu ile elektriksel iletkenlik değerlerinin arttığı ve zeta potansiyel değerlerinin de daha büyük negatif değerler aldığı görülmektedir. Bu durum herbisitinin aktif karbon yüzeyine ağırlıklı olarak hidrofobik bağlanma ile adsorplandığını işaret etmektedir. İyonik şiddetin artması da herbisitinin iyon formunda mevcudiyetini teyit etmektedir.

5.2.2. İki Farklı Sıcaklıkta, 4 Kloro 2 metilfenoksi asetik asite ait adsorpsiyon izotermeleri



Şekil 5.7. 298 ve 310 K’de 4- Kloro 2- Metilfenoksiasetik (H2) denge konsantrasyonlarıyla adsorplanan miktarların değişimi

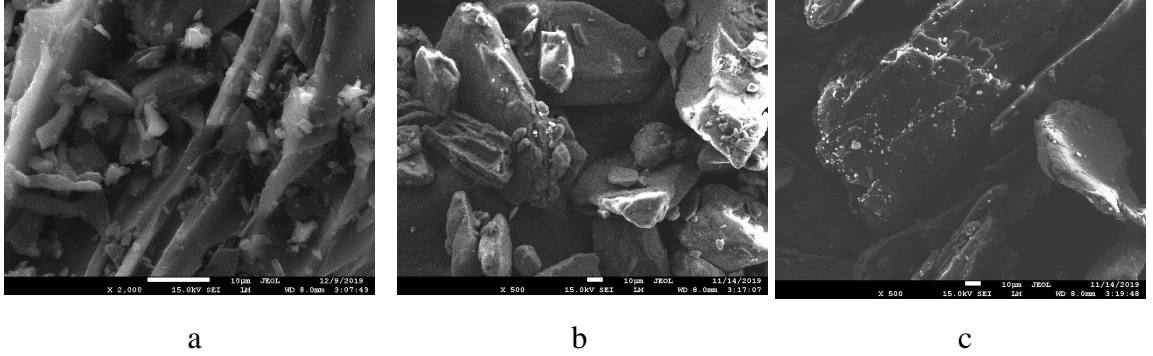
Şekil 5.7’den, 4- Kloro 2- Metilfenoksiasetik’in (H2) adsorplanan miktarının, artan denge konsantrasyonu ile başlangıçta yüksek bir verim sergileyerek sarp bir şekilde arttığı ve orta denge konsantrasyon aralığında adsorpsiyon veriminde nispi bir azalmanın olduğu ve yüksek denge konsantrasyonunda adsorplanan miktarların düzenli olarak arttığı görülebilir. İki farklı sıcaklıkta çizilen izotermelerin kıyaslanmasından yüksek sıcaklıkta adsorpsiyon veriminin nispeten arttığı görülmektedir. Bu kısmi artış, adsorpsiyonun endotermik doğasıyla ilişkilendirilebilir. Her iki sıcaklıkta elde edilen izoterm şekilleri Tip 1 izoterm şekliyle uyumludur. Diğer yandan, 298 K’de 4- Kloro 2- metilfenoksiasetik asit (H2) denge konsantrasyonlarıyla zeta potansiyel ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi de Şekil 5.8’de grafik edilmiştir.



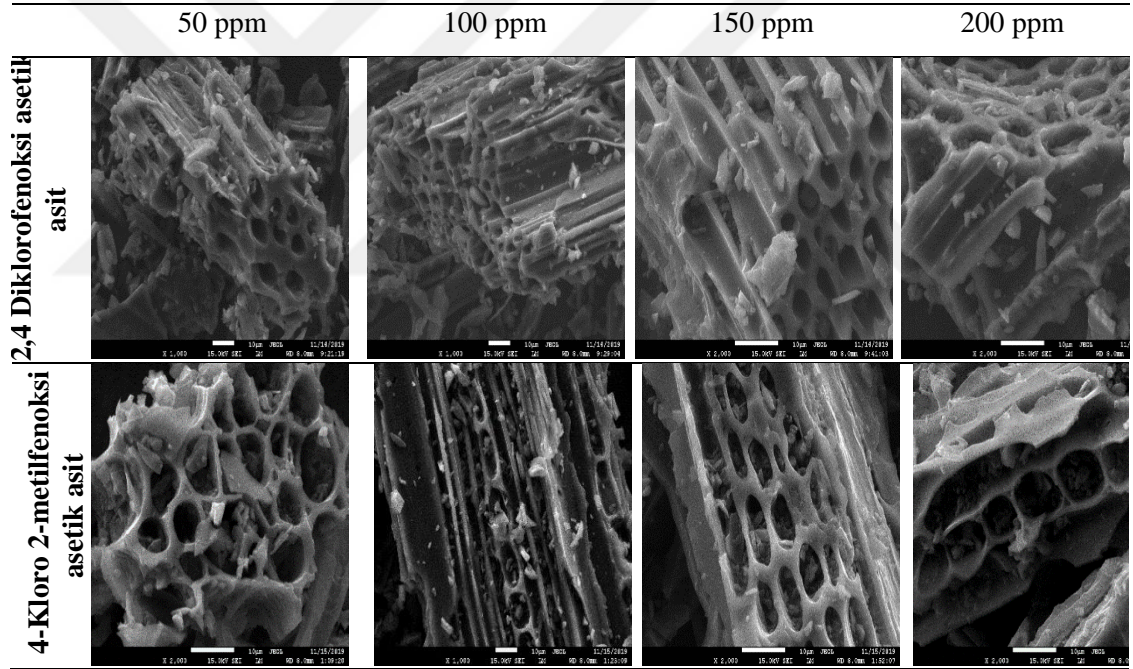
Şekil 5.8. 298 K'de 4- Kloro 2- metilfenoksiasetik asit (H₂) denge konsantrasyonlarıyla zeta potansiyel ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi

Şekil 5.8'den, artan denge konsantrasyonu ile elektriksel iletkenlik değerlerinin arttığı ve zeta potansiyel değerlerinin de daha büyük negatif değerler aldığı görülmektedir. Bu durum herbisitinin aktif karbon yüzeyine ağırlıklı olarak hidrofobik bağlanma ile adsorplandığını işaret etmektedir. İyonik şiddetin artması da herbisitinin iyon formunda mevcudiyetini teyit etmektedir.

25°C'de 2,4 diklorofenoksi asetik asit ve 4- Kloro 2- metilfenoksiasetik asit için farklı başlangıç konsantrasyonlarında, 60 dk adsorpsiyon süresinde, 0.01/100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 5.8'de verilmiştir. Ayrıca, Toz aktif karbon, 2,4 diklorofenoksi asetik asit ve 4- Kloro 2- metilfenoksiasetik asit örneklerinin SEM görüntüleri de Şekil 5.8'de gösterilmiştir.



Şekil 5.9. Toz aktif karbon (a), 2,4 diklorofenoksi asetik asit (b) ve 4- Kloro 2-metilfenoksiasetik asit (c) örneklerinin SEM görüntüleri

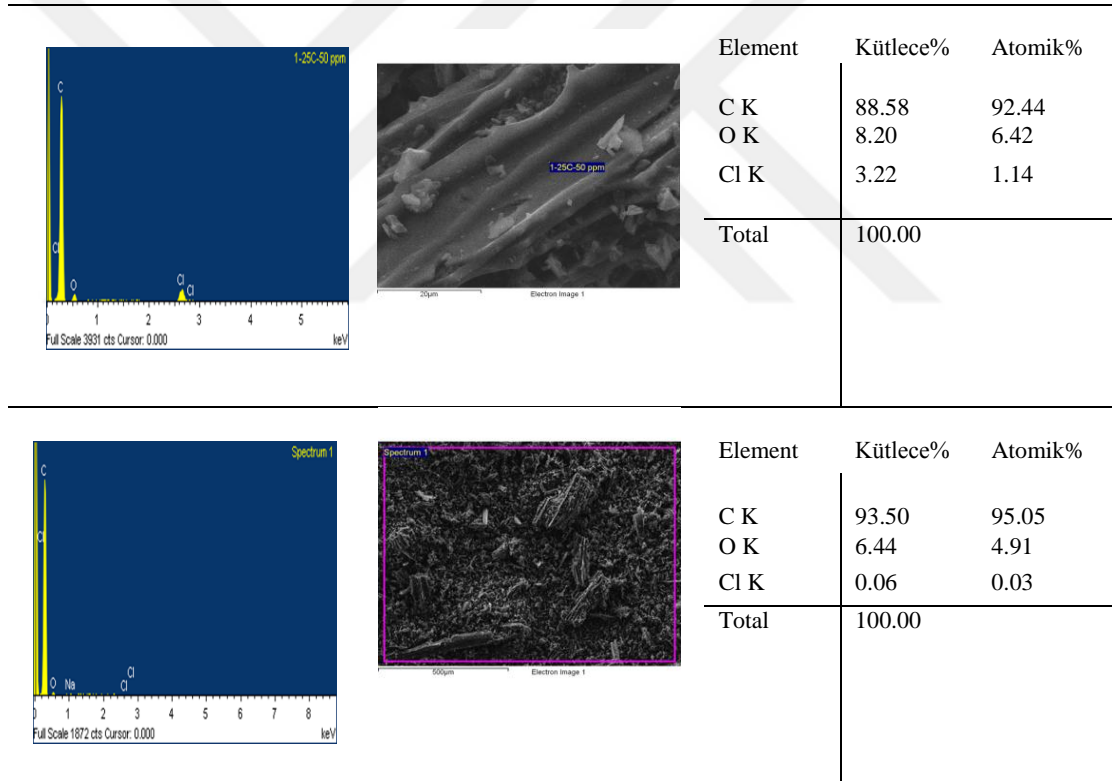


Şekil 5.10. 25°C’de 2,4 diklorofenoksi asetik asit ve 4- Kloro 2- metilfenoksiasetik asit için farklı başlangıç konsantrasyonlarında, 60 dk adsorpsiyon süresinde, 0,01/100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri

Şekil 5.10’den toz aktif karbonun silindirik gözenek geometrisi açıkça görülmekte olup bu görüntüler artan başlangıç konsantrasyonu ile çok büyük bir değişim göstermemektedir. Bu sebeple olası morfolojik değişimlerin çok daha küçük mikro ve mezo gözeneklerde gerçekleşmiş olduğu tahmin edilmektedir. Şekil 5.9’da ki ham toz

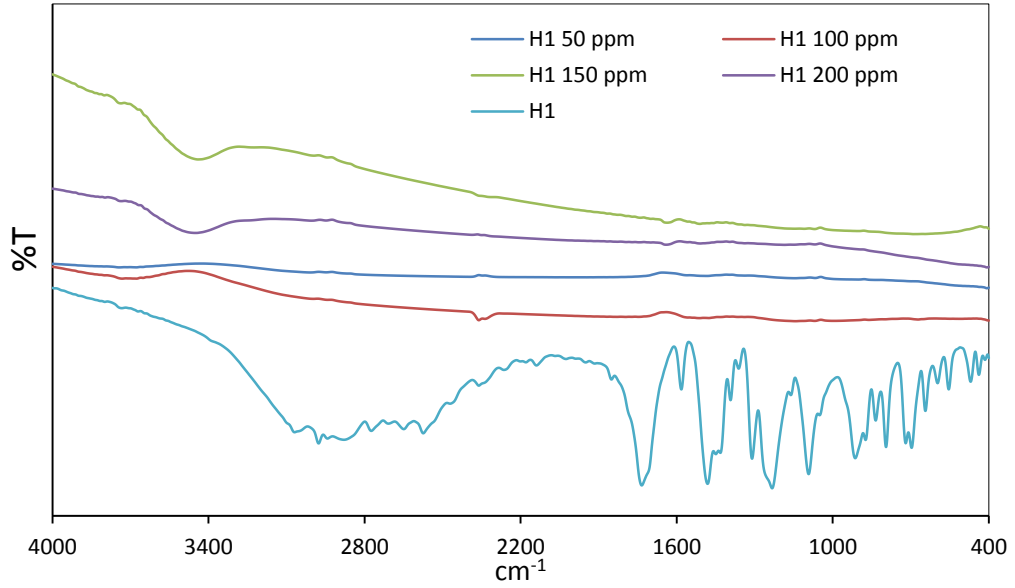
aktif karbonun SEM görüntüsü ile de adsorpsiyon sonrası örneklerin belirgin bir morfolojik farklılığı gözlenmemektedir.

Ayrıca, adsorpsiyon sonrası belli oranda klor grupları içeren H1 herbisitinin varlığını belirlemek için, 25°C’de 2.4 diklorofenoksi asetik asite (H1) ait 50 ppm’de, 60 dk adsorpsiyon süresinde, 0,01/100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen herbisit içeren aktif karbon örneğinin ve ham toz aktif karbonun farklı ölçekte alınmış SEM görüntüsü, EDX spektrumu ile birlikte Şekil 5.11’de verilmiştir.



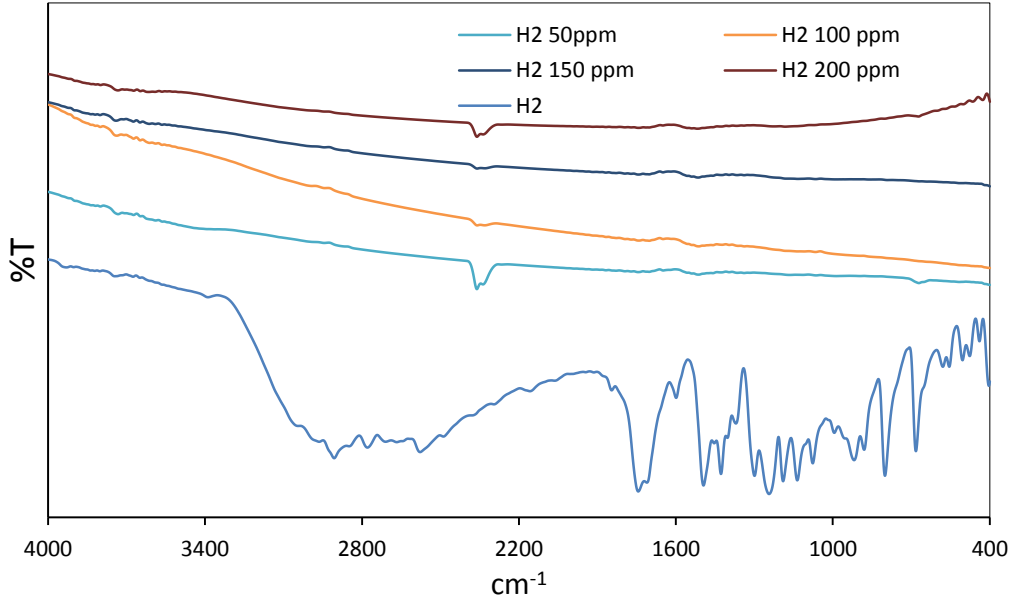
Şekil 5.11. 25°C’de 2.4 diklorofenoksi asetik asit için 50 ppm’de, 60 dk adsorpsiyon süresinde, 0,01/100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneğinin ve ham toz aktif karbonun farklı ölçekte alınmış SEM görüntüleri ve EDX spektrumları

Bu şekilden ve kantitatif sonuçlardan örnekteki klor varlığının adsorpsiyona dayalı olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 5.12. 25°C'de 2,4 diklorofenoksi asetik asit için farklı başlangıç konsantrasyonlarında, 60 dk adsorpsiyon süresinde, 0.01.100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları

Şekil 5.12 incelendiğinde saf 2,4-Dikloro fenoksi asetik asitin'nin FTIR spektrumunda 1733 cm^{-1} 'de gözlenen pik, karboksil grubundaki $-\text{C}=\text{O}$ bağına ait olduğu anlaşılmaktadır. 1309 ve 1092 cm^{-1} bölgesindeki pikler C - O - C'nin asimetrik ve simetrik titreşimlerine aittir ve C - O gerilme ile birlikte O-H deformasyonu, 1232 cm^{-1} 'deki pikten gözlemlenmektedir (Pavlovic *et al.* 2005). 1480 ve 1392 cm^{-1} 'deki pikler, aromatik halkanın C = C titreşimlerine ve sırasıyla alkanların CH_2 bükme titreşimlerine karşılık gelir (Pavia *et al.* 2008). Ayrıca, 696 cm^{-1} 'deki pik C - Cl gerilme titreşimini gösterir (Arivazhagan and Meenakshi 2011). 2000 ile 1600 cm^{-1} arasındaki birçok zayıf pik kombinasyonu adsorpsiyonun varlığına işaret etmektedir (Pavia *et al.* 2008). Bu bölgedeki piklerin şekli ve sayısı, aromatik halkanın birden altıya sübstitüe formunu belirtmek için kullanılabilir (Deokar and Mandavgane 2015).

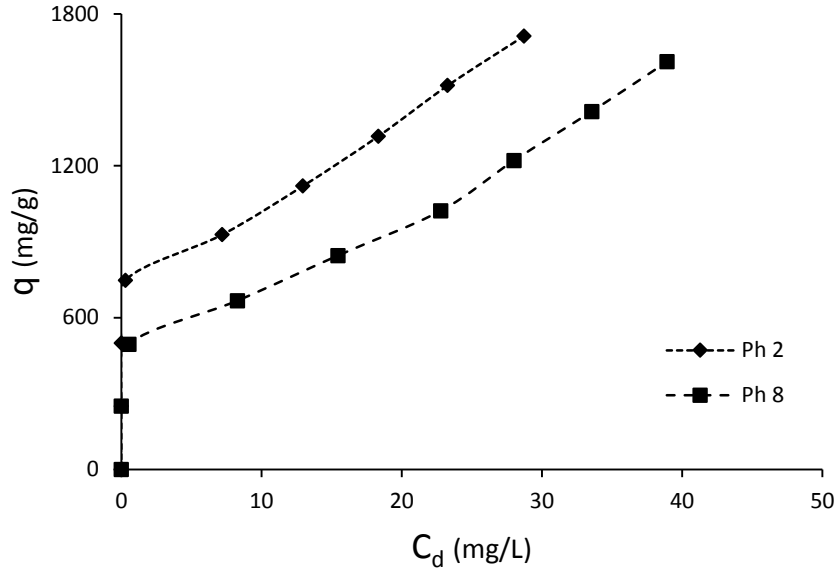


Şekil 5.13. 25°C'de 4- Kloro 2- metilfenoksiasetik asit için farklı başlangıç konsantrasyonlarında, 60 dk adsorpsiyon süresinde, 0,01/100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları

Şekil 5.13 incelendiğinde saf 4- Kloro 2- metilfenoksiasetik asit'inin FTIR spektrumunda aromatik halkanın C = C titreşimlerine karşılık gelen piki 1494 cm⁻¹'de görülmektedir. 1243 ve 1076 cm⁻¹ bölgesindeki pikler C - O - C'nin asimetrik ve simetrik titreşimlerine aittir. Karboksilik gruba ait monomerik ve dimerik C=O titreşimleri 1743 cm⁻¹, C-O gerilme 1298 cm⁻¹ ve O-H bükme titreşimleri 1427 cm⁻¹ deki piklere karşılık gelmektedir. Karboksilat anyonuna ait asimetrik ve simetrik gerilme piklerinin 1598 ve 1400 cm⁻¹ bölgesinde olduğu şekilden anlaşılmaktadır (De martino *et al.* 2012). 2906 cm⁻¹'deki geniş pik, COOH'nin O-H germe titreşiminden kaynaklanmaktadır. 80 cm⁻¹ deki pik C - Cl gerilme titreşimine atfedilebilir (Salle *et al.* 2017).

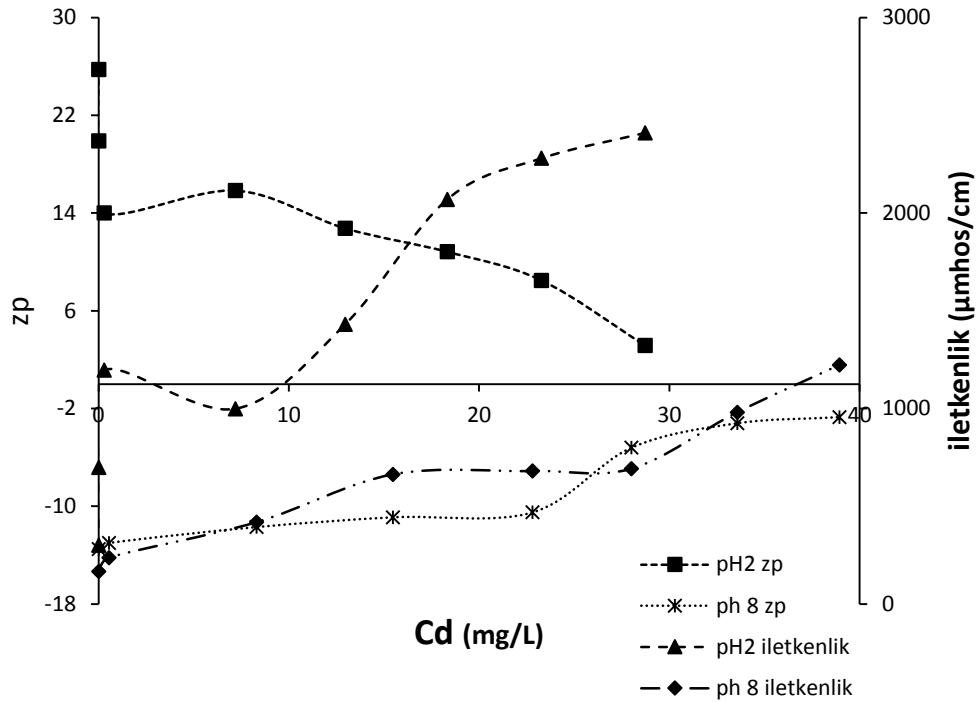
5.2.3. İki Farklı pH'da, 2, 4 Diklorofenoksi asetik asite ait Adsorpsiyon İzotermleri

pH:2 ve 8'de 2,4 diklorofenoksi asetik asit (H1) denge konsantrasyonlarıyla adsorplanan miktarların değişimi Şekil 5.12'de grafiksel olarak gösterilmiştir.



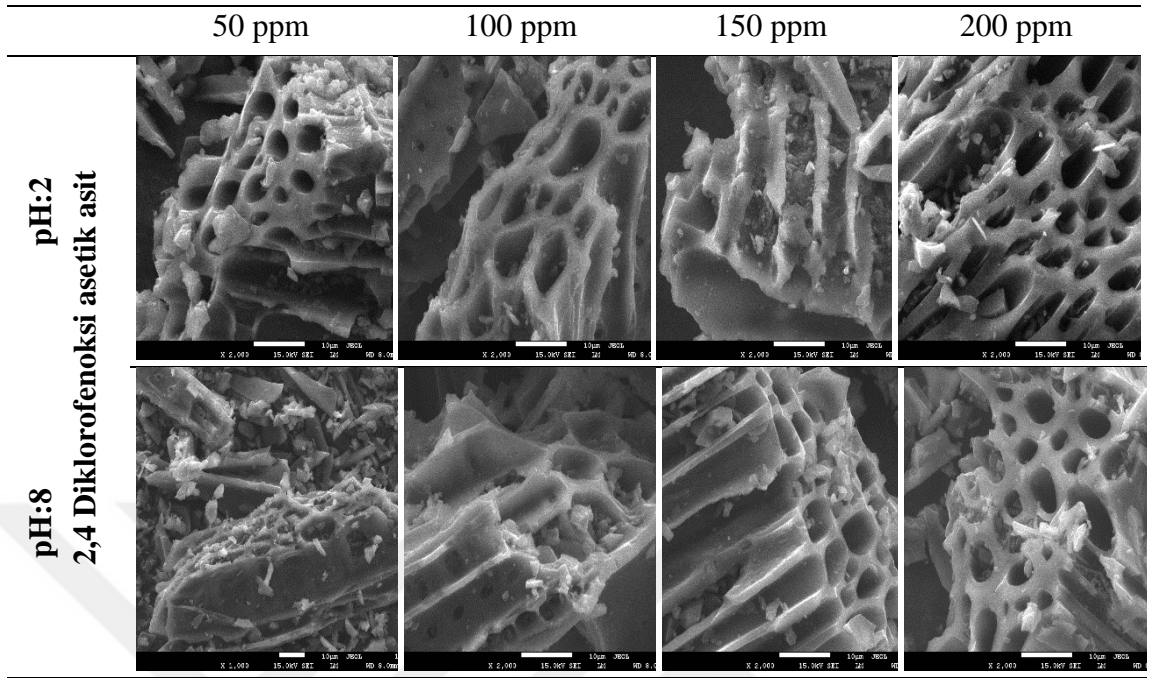
Şekil 5.14. pH:2 ve 8’de 2,4 diklorofenoksi asetik asit (H1) denge konsantrasyonlarıyla adsorplanan miktarların değişimi

Bu şekilde, bazik pH’da elde edilen izotermin asidik pH’da elde edilen izoterme göre hem daha düşük adsorpsiyon etkinliği hem de kısmen düşük adsorpsiyon verimi sergilediği görülmektedir. Bazik pH’da herbisit karboksil grubunun iyonlaşmasıyla pozitif yük kazanmasının, ağırlıklı olarak hidrofobik etkileşimlerle aktif karbon yüzeyine adsorplanan herbisit moleküllerinin olası elektrostatik itmelerden dolayı adsorpsiyon etkinliğinde azalma beklenilebilmektedir. Şekil 5.14’ten, asidik pH’da zeta potansiyel değerlerinin artan denge konsantrasyonuyla kısmen azalmakla birlikte pozitif değerler aldığı, elektriksel iletkenlik değerlerinin ise düşük denge konsantrasyonlarında nispeten sabit kaldığı ve daha sonra artan denge konsantrasyonuyla arttığı görülebilir. Düşük pH’da daha yüksek adsorpsiyon verim ve etkinliği de herbisit iyonlaşmasının asidik pH’ya duyarlılığını göstermekte olup, buna bağlı olarak elektriksel iletkenlik değerlerinde gözlenen değişim beklenen bir sonuçtur. Pozitif zeta potansiyel değerleride belli miktar proton adsorpsiyonuna atfedilebilir. Yüksek pH’da hem elektriksel iletkenlik hem de zeta potansiyel değerlerinde gözlenen değişim azalan adsorpsiyon etkinliği ile paralellik göstermektedir.

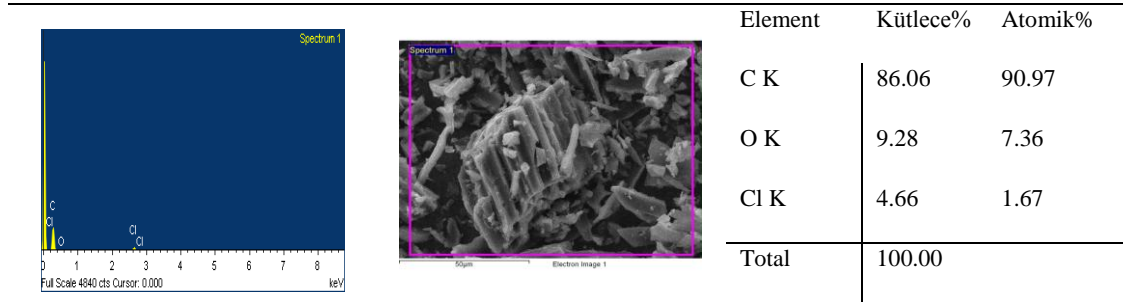


Şekil 5.15. pH:2 ve 8'de 2.4 diklorofenoksi asetik asit (H1) denge konsantrasyonlarıyla zeta potansiyel ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi

pH:2 ve 8'de 2.4 diklorofenoksi asetik asit için farklı başlangıç konsantrasyonlarında, 60 dk adsorpsiyon süresinde, 0,01/100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri ve pH:2'de 2,4 diklorofenoksi asetik asit için 200 ppm'de, 60 dk adsorpsiyon süresinde, 0.01.100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneğinin farklı ölçekte alınmış SEM görüntüleri ve EDX spektrumları sırasıyla, Şekil 5.14 ve 5.15'de verilmiştir. Bu şekillerden, bazik pH'nın adsorbent yüzey morfolojisinin de kısmi farklılaşmaya yol açtığı ve temsili olarak seçilen örneğin, klor içeriğinin de hem doğal pH hem de bazik pH'daki değerlerden yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum adsorpsiyon etkinliğindeki artmayı açıkça ortaya koymaktadır.

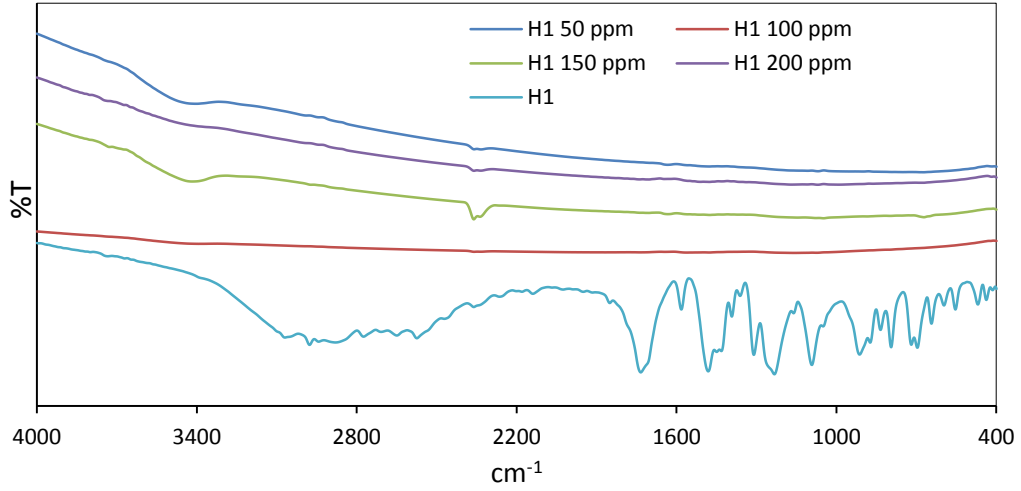


Şekil 5.16. pH:2 ve 8’de 2,4 diklorofenoksi asetik asit için farklı başlangıç konsantrasyonlarında, 60 dk adsorpsiyon süresinde, 0,01/100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri



Şekil 5.17. pH:2’de 2,4 diklorofenoksi asetik asit için 200 ppm’de, 60 dk adsorpsiyon süresinde, 0,01.100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneğinin farklı ölçekte alınmış SEM görüntüleri ve EDX spektrumları

Ayrıca, pH:2’de 2,4 diklorofenoksi asetik asit için farklı başlangıç konsantrasyonlarında, 60 dk adsorpsiyon süresinde, 0,01.100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları da Şekil 5.17’de topluca verilmiştir.



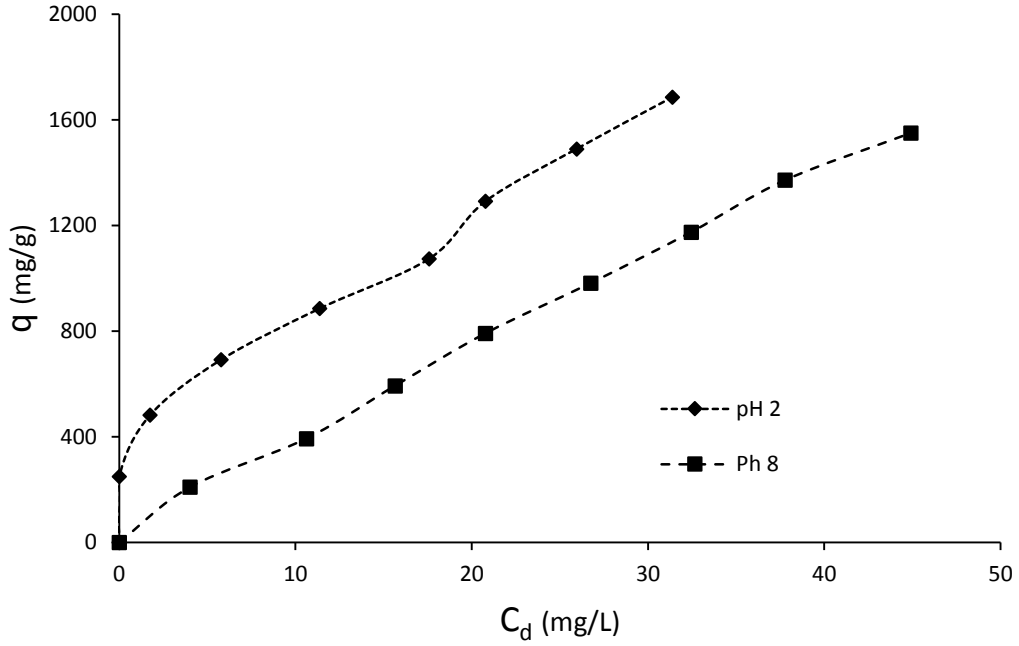
Şekil 5.18. pH:2’de 2,4 diklorofenoksi asetik asit için farklı başlangıç konsantrasyonlarında, 60 dk adsorpsiyon süresinde, 0.01.100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları

Şekil 5.18 incelendiğinde saf 2,4-Dikloro fenoksi asetik asitin'nin FTIR spektrumunda 1733 cm^{-1} 'de gözlenen karboksil grubuna ait -C=O bağının konsantrasyon arttıkça kaybolduğu anlaşılmaktadır. 1309 ve 1092 cm^{-1} bölgesindeki C - O - C'nin asimetric ve simetric titreşimlerine ait piklerinin 1315 ve 1069 cm^{-1} bölgesine kaydığı görülmektedir. C - O gerilme ile birlikte O-H deformasyonu, 1232 cm^{-1} 'deki pikten gözlemlenmektedir (Pavlovic *et al.* 2005). 1480 cm^{-1} 'deki keskin pik aromatik halkanın C = C titreşimlerine karşılık gelir (Pavia *et al.* 2008). Ayrıca, 696 cm^{-1} 'deki C - Cl gerilme titreşiminin piki 50 ppmden sonra kaybolduğu FTIR spektrumundan görülmektedir (Arivazhagan and Meenakshi 2011). 2000 ile 1600 cm^{-1} arasındaki adsorpsiyonun varlığını gösteren pik 150 ppmde 2360 cm^{-1} bölgesinde keskin bir şekilde görülmektedir (Pavia *et al.* 2008).

5.2.4. İki Farklı pH’da, 4 Kloro 2 metilfenoksi asetik asite ait adsorpsiyon izotermeleri

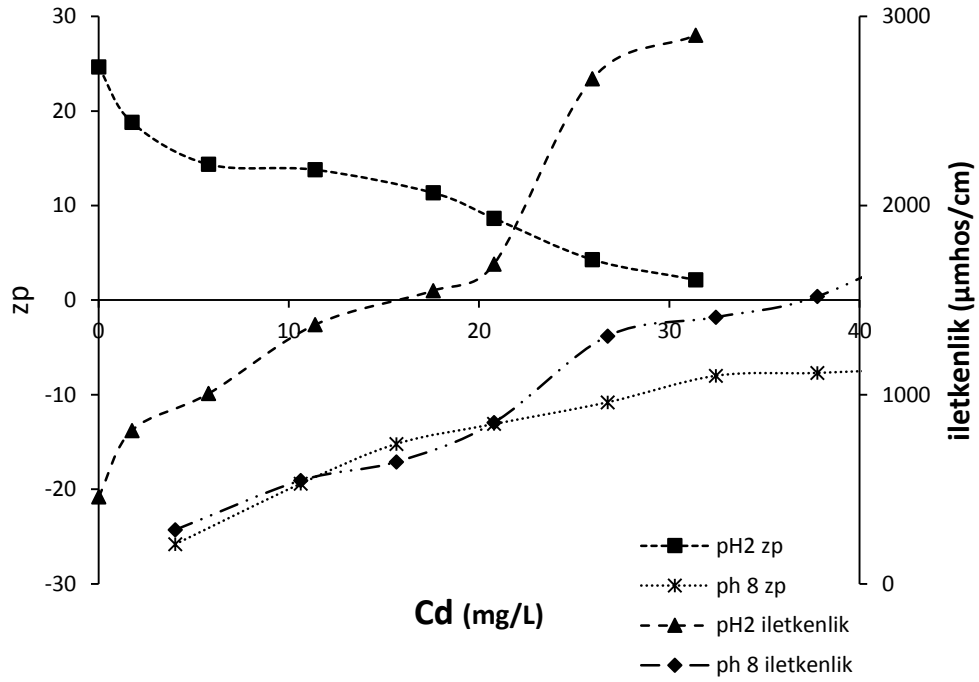
pH:2 ve 8’de 4 Kloro 2 metilfenoksi asetik asit (H2) denge konsantrasyonlarıyla adsorplanan miktarların değişimi ve farklı başlangıç konsantrasyonlarında, 60 dk

adsorpsiyon süresinde, 0.01.100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri sırasıyla, Şekil 5.19 ve 5.20’de gösterilmiştir.



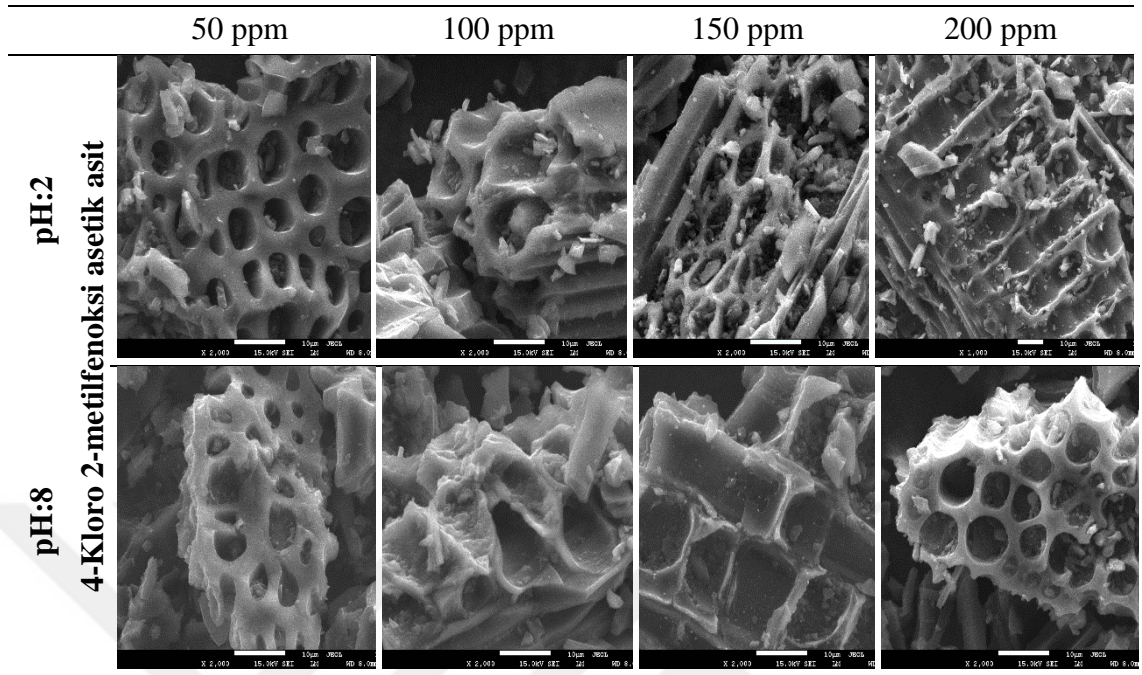
Şekil 5.19. pH:2 ve 8’de 4 Kloro 2 metilfenoksi asetik asit (H2) denge konsantrasyonlarıyla adsorplanan miktarların değişimi

Şekil 5.20’de, pH:2 ve 8’de 4 Kloro 2 metilfenoksi asetik asit (H2) denge konsantrasyonlarıyla zeta potansiyel ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi grafiksel olarak verilmiştir.



Şekil 5.20. pH:2 ve 8'de 4 Kloro 2 metilfenoksi asetik asit (H2) denge konsantrasyonlarıyla zeta potansiyel ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi

Şekil 5.20'den, 4, kloro 2 metilfenoksi asetik asit (H2) halinde, düşük pH'da zeta potansiyel değerlerinin, artan denge konsantrasyonuyla kısmen azalmakla birlikte pozitif değerler aldığı, elektriksel iletkenlik değerlerinin ise düşük denge konsantrasyonlarında nispeten sabit kaldığı ve daha sonra artan denge konsantrasyonuyla arttığı görülebilir. Düşük pH'da daha yüksek adsorpsiyon verim ve etkinliği de herbisit iyonlaşmasının asidik pH'ya duyarlılığını göstermekte olup, buna bağlı olarak elektriksel iletkenlik değerlerinde gözlenen değişim beklenen bir sonuçtur. Pozitif zeta potansiyel değerleride Belli miktar proton adsorpsiyonuna atfedilebilir. Yüksek pH'da hem elektriksel iletkenlik hem de zeta potansiyel değerlerinde gözlenen değişim azalan adsorpsiyon etkinliği ile paralellik göstermektedir.



Şekil 5.21. pH:2 ve 8'de 4- Kloro 2- metilfenoksiasetik asit için farklı başlangıç konsantrasyonlarında, 60 dk adsorpsiyon süresinde, 0.01.100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri

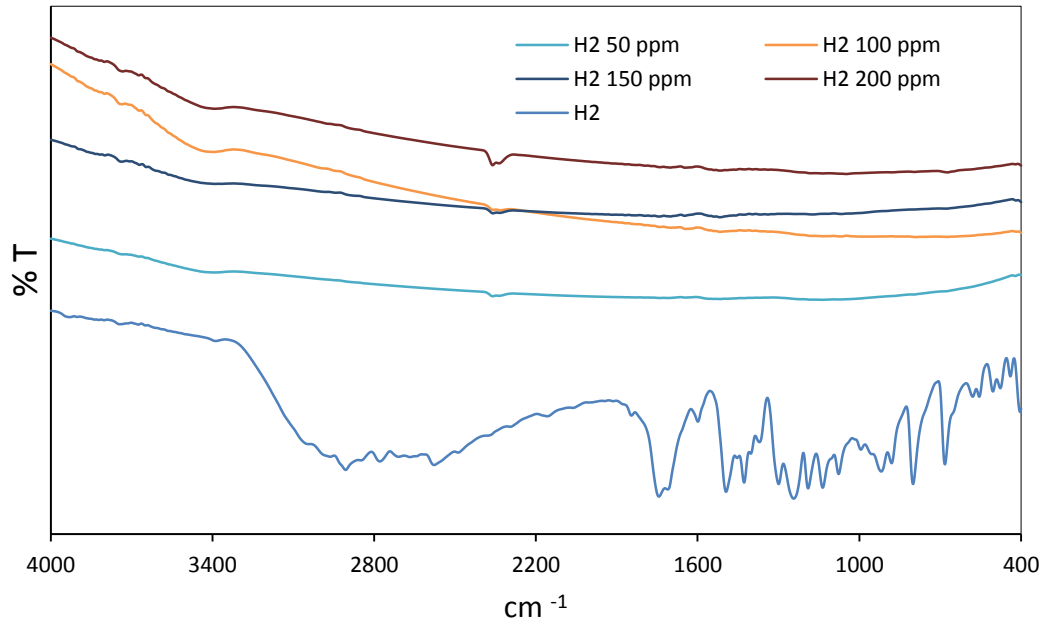
Ayrıca, pH:8'de 4- Kloro 2- metilfenoksiasetik asit için farklı başlangıç konsantrasyonlarda, 60 dk adsorpsiyon süresinde, 0.01.100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneklerinin farklı ölçekte alınmış SEM görüntüleri ve EDX spektrumları da Şekil 5.21'de topluca verilmiştir. Şekil 5.19'dan, bazik pH'da elde edilen izotermin asidik pH'da elde edilen izoterme göre hem daha düşük adsorpsiyon etkinliği hem de kısmen düşük adsorpsiyon verimi sergilediği görülmektedir. Bazik pH' herbisitinin karboksil grubunun iyonlaşmasıyla negatif yük kazanmasının, ağırlıklı olarak hidrofobik etkileşimlerle aktif karbon yüzeyine adsorplanan herbisit moleküllerinin olası elektrostatik itmelerden dolayı adsorpsiyon etkinliğinde azalma beklenilebilmektedir. Bu şekillerden, bazik pH'nın adsorbent yüzey morfolojisinin de kısmi farklılaşmaya yol açtığı ve farklı başlangıç konsantrasyonlarında adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuş örneklerin, klor içeriklerininin 200 ppm hariç artan başlangıç konsantrasyonuyla dereceli olarak arttığı anlaşılmaktadır. Bu durum adsorpsiyon

etkinliğinin herbisit konsantrasyonuna bağımlılığını ve adsorpsiyonun belirgin şekilde gerçekleştiğini açıkça ortaya koymaktadır.

50 ppm			Element	Kütlece %	Atomik %
			C K	90.89	93.80
			O K	6.79	5.26
			Na K	0.65	0.35
			Cl K	1.67	0.58
			Total	100.00	
100 ppm			Element	Kütlece %	Atomik %
			C K	90.10	93.61
			O K	6.51	5.08
			Na K	0.72	0.39
			Cl K	2.23	0.78
			Ca K	0.44	0.14
			Total	100.00	
150 ppm			Element	Kütlece %	Atomik %
			C K	85.36	89.95
			O K	10.53	8.33
			Na K	1.31	0.72
			Cl K	2.80	1.00
			Total	100.00	
200 ppm			Element	Kütlece %	Atomik %
			C K	93.50	95.05
			O K	6.44	4.91
			Total	100.00	

Şekil 5.22. pH:8'de 4- Kloro 2- metilfenoksiasetik asit için farklı başlangıç konsantrasyonlarda, 60 dk adsorpsiyon süresinde, 0.01.100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneklerinin farklı ölçekte alınmış SEM görüntüleri ve EDX spektrumları

pH:2'de 4- Kloro 2- metilfenoksi asetik asit için farklı başlangıç konsantrasyonlarında, 60 dk adsorpsiyon süresinde, 0.01.100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 5.22'de topluca verilmiştir.

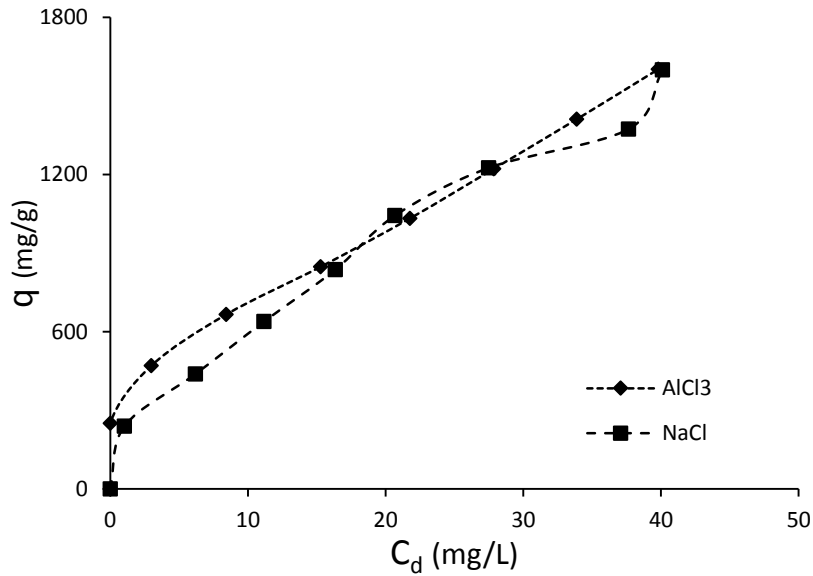


Şekil 5.23. pH:2'de 4- Kloro 2- metilfenoksiasetik asit için farklı başlangıç konsantrasyonlarında, 60 dk adsorpsiyon süresinde, 0.01.100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları

Şekil 5.23 incelendiğinde saf 4- Kloro 2- metilfenoksiasetik asitin'nin FTIR spektrumunda aromatik halkanın C=C titreşimlerine ait 1494 cm^{-1} 'deki pikin konsantrasyon arttıkça 1516 cm^{-1} bölgesine kaydığı görülmektedir. 1243 ve 1076 cm^{-1} bölgesindeki C-O-C'nin asimetric ve simetric titreşimlerine ait piklerin konsantrasyon değişimiyle kaybolduğu şekilden anlaşılmaktadır. Karboksilik gruba ait monomerik ve dimerik C=O titreşimleri 1742 cm^{-1} deki pike karşılık gelmektedir. Karboksilat anyonuna ait asimetric ve simetric gerilme piklerinin 1598 ve 1400 cm^{-1} bölgesinde olduğu şekilden anlaşılmaktadır (De martino *et al.* 2012). 2906 cm^{-1} 'deki COOH'nin O-H germe titreşimi işaret eden geniş piki, 2360 cm^{-1} bölgesinde görülmektedir. 800 cm^{-1} 'deki pik C – Cl gerilme titreşimine atfedilebilir (Salle *et al.* 2017).

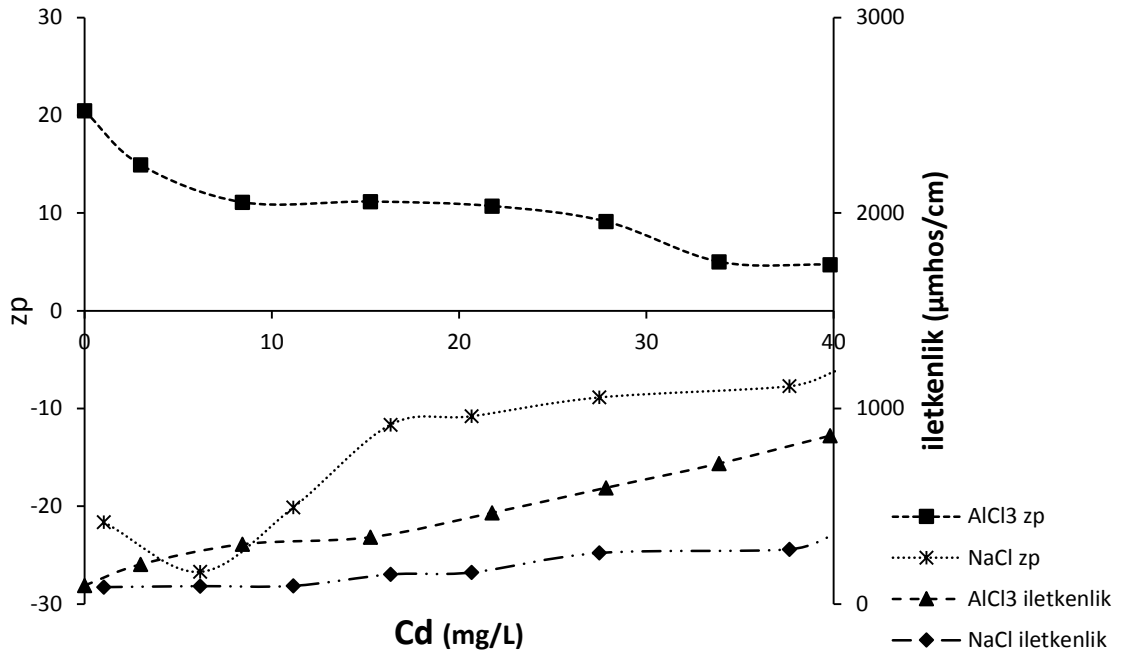
5.2.5. İki Farklı Elektrolit varlığında, 2,4 Diklorofenoksi asetik asite ait Adsorpsiyon İzotermi

İki farklı elektrolit için 2,4 diklorofenoksi asetik asitin (H1) denge konsantrasyonlarıyla adsorplanan miktarların değişimi Şekil 5.24'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Ayrıca, aynı elektrolitler ve aynı herbisit (H1) için denge konsantrasyonlarıyla zeta potansiyel ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi de Şekil 5.23'de verilmiştir.



Şekil 5.24. İki farklı elektrolit için 2,4 diklorofenoksi asetik asit (H1) denge konsantrasyonlarıyla adsorplanan miktarların değişimi

Bu şekilden, mono ve trivalent katyon varlığında 2,4 diklorofenoksi asetik asit (H1) için elde izoterm karakteristiklerinin benzer olduğu görülmektedir. Değerliklerine bakılmaksızın elektrolit varlığının adsorpsiyon veriminde artışa yol açmış olması, herbisit moleküllerinin çözüldüden uzaklaşma eğilimindeki artma ile açıklanabilir.

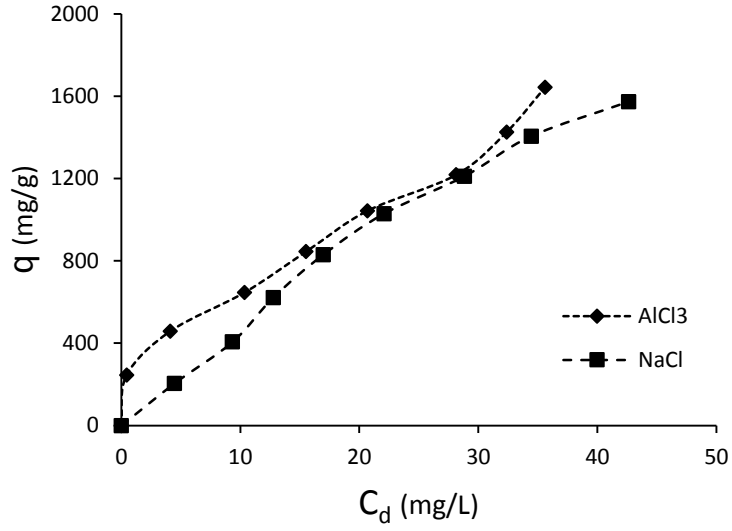


Şekil 5.25. İki farklı elektrolit için 2,4 diklorofenoksi asetik asit (H1) denge konsantrasyonlarıyla zeta potansiyel ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi

Şekil 5.25'de görülebilen elektriksel iletkenlik ve zeta potansiyel değerlerinin değişim eğilimlerinde izoterm davranışıyla paralellik göstermektedir. AlCl₃ halinde zeta potansiyel değerlerinde gözlenen pozitif değerler hem aktif karbon yüzeyindeki olası oksifonksiyonel gruplarla katyon etkileşimi hem de herbisit katyon etkileşimine atfedilebilir.

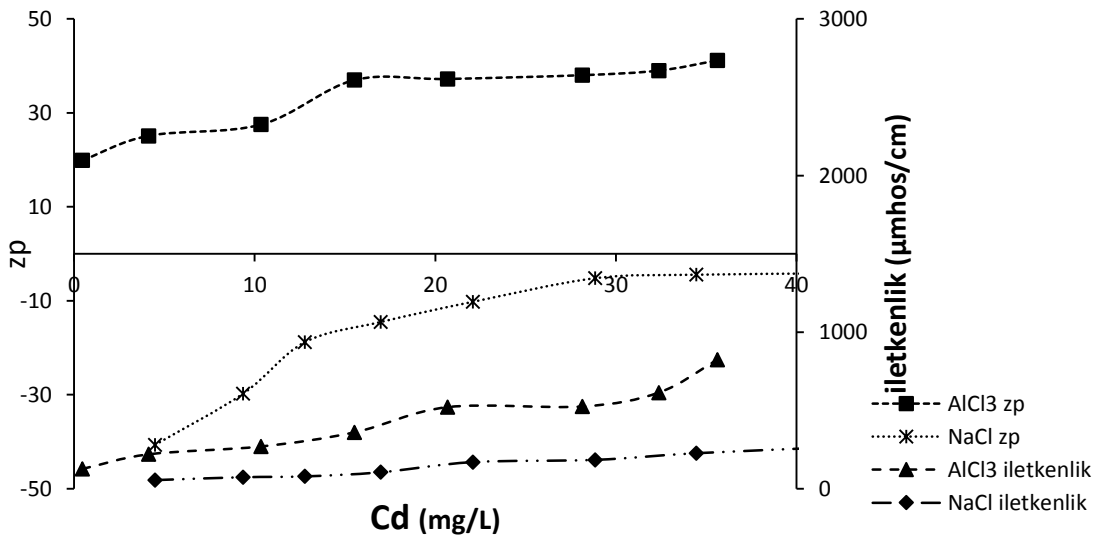
5.2.6. İki farklı elektrolit varlığında, 4 Kloro 2 metilfenoksi asetik asite ait adsorpsiyon izotermeleri

İki farklı elektrolit için 4 Kloro 2 metilfenoksi asit (H2) denge konsantrasyonlarıyla adsorplanan miktarların değişimi ve aynı elektrolitler varlığında bu herbisit denge konsantrasyonuyla zeta potansiyel ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi sırasıyla, Şekil 5.26 ve 5.27'de verilmiştir.



Şekil 5.26. İki farklı elektrolit için 4 Kloro 2 metilfenoksi asit (H2) denge konsantrasyonlarıyla adsorplanan miktarların değişimi

Bu şekilden, mono ve trivalent katyon varlığında 4 Kloro 2 metilfenoksi asit (H2) için elde izoterm karakteristiklerinin benzer olduğu görülmektedir. Değerliklerine bakılmaksızın elektrolit varlığının adsorpsiyon veriminde artışa yol açmış olması, herbisit moleküllerinin çözeltilerden uzaklaşma eğilimindeki artma ile açıklanabilir.

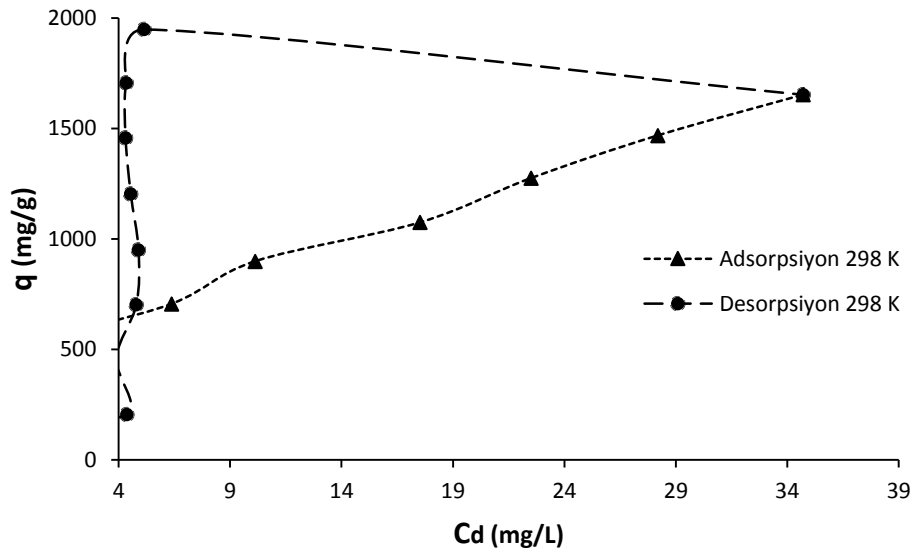


Şekil 5.27. İki farklı elektrolit için 4 Kloro 2 metilfenoksi asit (H2) denge konsantrasyonlarıyla zeta potansiyel ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi

Şekil 5.27’de görülebilen elektrisel iletkenlik ve zeta potansiyel değerlerinin değişim eğilimlerinde izoterm davranışıyla paralellik göstermektedir. $AlCl_3$ halinde zeta potansiyel değerlerinde gözlenen pozitif değerler hem aktif karbon yüzeyindeki olası oksidasyonel gruplarla katyon etkileşimi hem de herbisit katyon etkileşimine atfedilebilir.

5.3. Herbisit Desorpsiyon Deneylerine Ait Sonuçlar

298K’de 2.4 diklorofenoksi asetik asit (H1) için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 5.28’de verilmiştir.

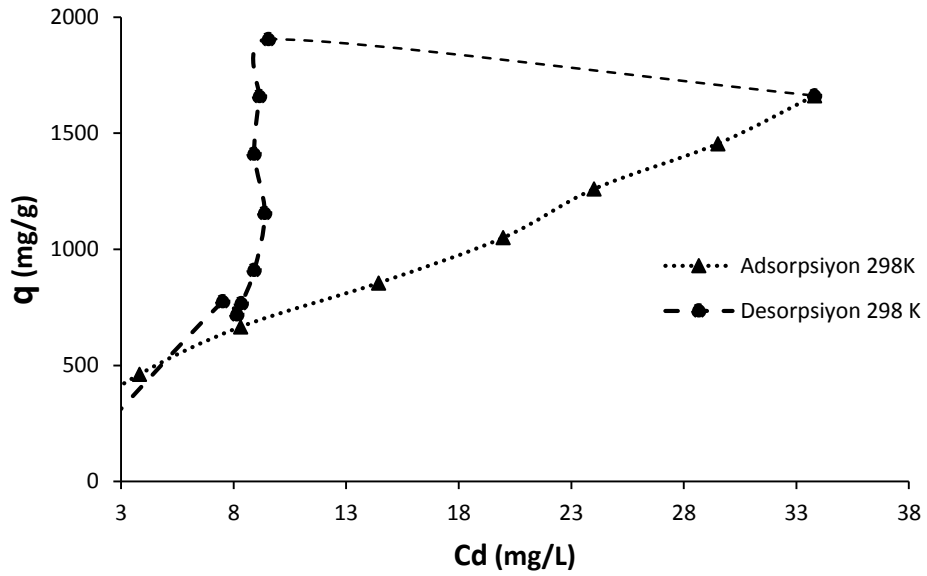


Şekil 5.28. 298K’de 2.4 diklorofenoksi asetik asit (H1) için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Bu şekilde, düşük denge konsantrasyonlarında adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi çakıştığı, denge konsantrasyonunun artmasıyla geniş bir adsorpsiyon-desorpsiyon histerisizinin (lob) genişlemesinin meydana geldiği görülebilir. Bu geniş histerisiz lobunun ortaya çıkışı herbisit moleküllerinin özellikle mikro boyuttaki gözeneklerde adsorplandığı ve desorpsiyon eğilimlerinin de giderek azaldığını işaret etmektedir. Orta herbisit denge konsantrasyonlarında desorpsiyon halindeki adsorplanmış miktarın adsorpsiyon haline göre çok daha yüksek olması, tutunmuş türlerin yüksekçe kararlı

olduğunu göstermektedir. Bu sebeple aktif karbonun herbisit moleküllerinin çözelti ortamından adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasında iyi bir taşıyıcı fonksiyonu gösterebileceği söylenebilir.

298K'de 4- Kloro 2- metilfenoksiasetik (H2) için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 5.29'da gösterilmiştir.

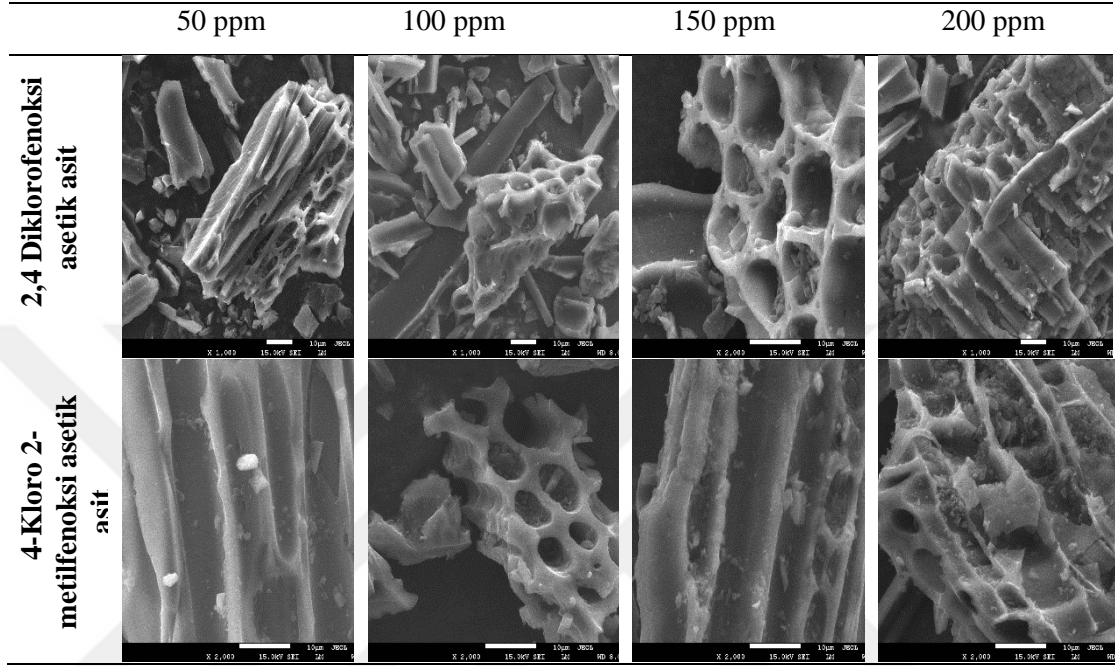


Şekil 5.29. 298K'de 4- Kloro 2- metilfenoksiasetik (H2) için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon desorpsiyon izotermlerinin diğer herbisite göre hem adsorpsiyon hem desorpsiyon halinde adsorplanan miktarların daha yüksek değerlere ulaştığı bu şekilden görülmektedir. Buna göre 4- Kloro 2- metilfenoksiasetik adsorplanmış haldeki kararlılığının diğer incelenen herbisite göre daha yüksek olduğu söylenebilir. Benzer şekilde bu herbisit içinde aktif karbonun çözelti ortamından (metabolik şartlarda) uzaklaştırma açısından iyi bir taşıyıcı olabileceği ileri sürülebilir.

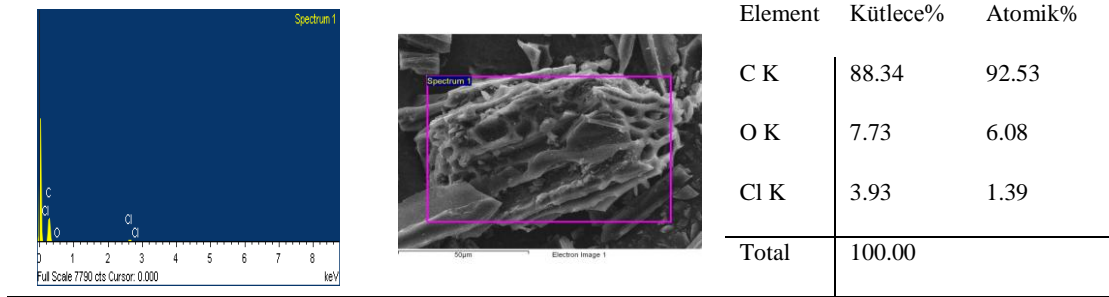
25°C'de 2.4 diklorofenoksi asetik asit ve 4- Kloro 2- metilfenoksiasetik asit için farklı başlangıç konsantrasyonlarında, 60 dk desorpsiyon süresinde, 0,01/100 g/ml katı/sıvı

oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen desorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 5.30'da gösterilmiştir.



Şekil 5.30. 25°C'de 2.4 diklorofenoksi asetik asit ve 4- Kloro 2- metilfenoksiasetik asit için farklı başlangıç konsantrasyonlarında, 60 dk desorpsiyon süresinde, 0,01/100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen desorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri

Bu şekilden aktif karbonun silindirik gözenekli yapısı çok açık bir şekilde görünüyor olmasına rağmen adsorpsiyon ve desorpsiyon görüntülerinde gözlenebilir bir farklılık belirlenememiştir. Ancak, Şekil 5.31'de verilen 25°C'de 2.4 diklorofenoksi asetik asit için 150 ppm'de, 60 dk desorpsiyon süresinde, 0,01/100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen desorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneğinin farklı ölçekte alınmış SEM görüntüleri ve EDX spektrumlarının incelenmesinden desorpsiyon halinde herhisitten kaynaklanan klor içeriğinin oldukça yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Bu da desorpsiyon halinin oldukça kararlı olduğunu teyit etmektedir.



Şekil 5.31. 25°C’de 2.4 diklorofenoksi asetik asit için 150 ppm’de, 60 dk desorpsiyon süresinde, 0,01/100 g/ml katı/sıvı oranında ve 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen desorpsiyon deneylerinden elde edilen aktif karbon örneğinin farklı ölçekte alınmış SEM görüntüleri ve EDX spektrumları

KAYNAKÇA

- Abalı, Y., Öztekin, B., Çanlı, M. ve Şirin, K. (2014). “Deri Sanayi Atık Sularından Krom (VI) İyonunun Adsorbsiyonu”, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 10(1), ISSN: 1305-1385, ss.11-24.
- Aksoy, A. (2016). “Buğdayda Dar Yapraklı Yabancı Otların Mücadelesinde Etkili Minimum Dozda Herbisit Kullanım Stratejilerinin Belirlenmesi”, Adnan Menderes Üniversitesi F.B.E., Yüksek Lisans Tezi, Aydın.
- Albright, V.C. ve Coats, J.R. (2012). “Disposition of Atrazine Metabolites Following Uptake and Degradation of Atrazine in Switchgrass”, Digital Repository, ss.1-27. https://lib.dr.iastate.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1400&context=ent_pubs
- Altıkat, A., Turan, T. ve Torun, F.E. (2009). “Türkiye’de Pestisit Kullanımı ve Çevreye Olan Etkileri”, Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 40(2), ISSN: 1300-9036, ss.87-92.
- Alyüz, B. ve Veli, S., (2005), “Ağır Metal İçeren Atık Su Arıtımında Kullanılan Düşük Maliyetli Adsorbentler” Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, ss.94-105. <https://pdfs.semanticscholar.org/a0b8/37c2e547f7a62e43b073ad18775bb6b53634.pdf>
- Ambrus, A. (2004). “Reliability of measurements of pesticide residues in food”, Accred Qual Asur, 9(6), ss.288-304.
- Andaç, Z. (2015). “İmidacloprid Uygulamasının Mısır Kültür Formlarında Yaprak Anatomisi Parametrelerine Etkisi”, Süleyman Demirel Üniversitesi F.B.E., Yüksek Lisans Tezi, Isparta.
- Arcan, S. (2017). “Triticum aestivum (Ekmeklik Buğday) Çeşidine Bazı Herbisitlerin Etkisi”, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir.
- Arivazhagan, M. and Meenakshi R. (2011). Quantum chemical studies on structure of 1-3-dibromo-5-chlorobenzene, Spectrochim. Acta, Part A. **82**, 316-326.
- Arslan, S. (2009). “Bitkisel Kaynaklı Aktif Karbon İle Pestisit Giderimi”, Yıldız Teknik Üniversitesi F.B.E., Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Avcı, Ç.M. (2009). “Çukurova Bölgesi buğday ekim alanlarında sorun olan Phalaris brachystachys link (kanlı çayır)’in bazı buğday herbisitlerine karşı oluşturduğu dayanıklılık sorunlarının araştırılması” Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (F.B.E.), Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- Başaran, M.S. ve Serim, A.T. (2010). “Herbisitlerin Toprakta Parçalanması”, Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi 24(2), ISSN:1309-055, ss.54-61.
- Bükün, B. (2012). “Enerji Bitkilerin Yabancı Ot Sorunları ve Neden Oldukları Kayıplar”, Tarım Makinaları Bilimi Dergisi, 8(3), ss.279-285.
- Canbay, H.S., Ögüt, S., Yılmaz, M. ve Küçüköner, E. (2012). “Seçilen Bazı Pestisitlerin Bal Örneklerinde Analizi”, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 16(1), ss.1-5.
- Chiron, S., Fernandez, A.A., Rodriguez, A. ve Garcia, C.E. (2000). “Pesticide chemical oxidation: State-of-the art” Water Research, 34(2), ss.366-377.
- Curaoğlu, M. (2008). “Çıkış Öncesi ve Sonrası Uygulanan Bazı Herbisitlerin Farklı Sıcak İklim Çim Buğdaygillerinin Değişik Özelliklerine Etkisi”, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir.

- Çavuşoğlu, S. (2000). "Parakuat'ın Nefrotoksik Etkisine Asetaminofen'in Katkısının Siçanlarda Enzimüri İle İzlenmesi", Ege Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İzmir.
- Çebi, Ü.K., Özcan, C., Gürbüz, M.A. ve Özer, S. (2017). "Trakya Bölgesi'nde Ayçiçeği Tarımında Kullanılan İmazamox Herbisit'inin Toprak Ortamında Kalıntı Düzeylerinin İzlenmesi ve Değerlendirilmesi", Toprak Su Dergisi, 6(2), ss.32-39.
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, (2017). "Toplam Tarım İlacı Kullanımı: Çevresel Göstergeler" <https://cevreselgostergeler.csb.gov.tr/tarim-ilaci-pestisit-kullanimi-i-85834>
- Dalefield, R. (2017). "Veterinary Toxicology for Australia and New Zealand", Elsevier, ISBN: 9780124202276, Masterton, New Zealand.
- De Martino, A., Iorio, M., Xing, B., & Capasso, R. (2012). Removal of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid from water by sorption on carbon nanotubes and metal oxide nanoparticles. RSC Advances, 2(13), 5693-5700.
- Delen, N., Durmuşoğlu, E., Güncan, A., Güngör, N., Turgut, C. ve Burçak, A. (2005). "Türkiye'de Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Organizmalarda Duyarlılık Azalışı Sorunları", TMMOB, Ziraat Mühendisleri Odası, Türkiye Ziraat Mühendisliği VI. Teknik Kongresi, Cilt: 2, ss.629-648.
- Demirbaş, E., Kobya, M, Şentürk, E. ve Özkan, T. (2004). "Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes", Water SA, 30(4), ss.533-540.
- Demirkan, H. (2008). Herbisitlere Dayanıklılık Konusunda Dünyada Yapılmış Bildirimlerin Değerlendirilmesi" Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 46(1), ISSN: 1018-8851, ss.71-77
- Deokar S. K. Mandavgane, S. A. (2015). Rice Husk Ash for Fast Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid from Aqueous Solution, Adsorption Science & Technology 33(5), 429-440.
- Dilekoğlu, E. (2011). "Potansiyel Herbisit Olarak Yeni 1,2,4-Triazin ve Pirazin-2,3-Dikarbonitril Türevi Heterohalkalı Bileşiklerin Sentezi", Bozok Üniversitesi F.B.E., Yüksek Lisans Tezi, Yozgat.
- DPT (1977). "Tarım İlaçları ve Hammaddeleri", Dördüncü Beş Yıllık Kalkınma Planı Tarım İlaçları Ve Hammaddeleri (Alt Komisyon Raporu), DPT Yayınları, Yayın No: 1561, Ankara.
- Durmuşoğlu, E. (2007). "Kontrolsüz ve bilinçsiz pestisit kullanımının neden olduğu sorunlar ve çözüm önerileri", Hasad Bitkisel Üretim Dergisi, 32(270), ss.32-36.
- Durmuşoğlu, E. ve Çelik, C. (2001). "Türkiye'de pestisit kalıntıları üzerinde yapılan çalışmalar", Türk Entomoloji Dergisi, 25(1), ss.65-80.
- Dursun, G. (2018). "Toprak Örneklerindeki Bazı Herbisitlerin Supramoleküler Çözücü Esaslı Mikroekstraksiyon Yöntemi İle Belirlenmesi", Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi F.B.E., Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak.
- Göktürk, F.A. (2007). "Pestisit Endüstrisi Atıksularının Fenton Prosesi İle Arıtımı", Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya.
- Gullón, I.M. ve Font, R. (2001), "Dynamic Pesticide Removal with Activated Carbon Fibers", Water Research, 35(2), ss.516-520.
- Güley, M. ve Vural, N. (1978). Toksikoloji, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, No: 48, Ankara. <http://kitaplar.ankara.edu.tr/dosyalar/pdf/306.pdf>

- Güllüpinar, B., Oray, N.Ç., Sarıhan, A., Güneş, H., Evcim, S. ve Tuncok, Y. (2012). “Oksijen Kullanılmaması Gereken Bir Olgu: Paraquat Zehirlenmesi”, Türkiye Acil Tıp Dergisi, 12(1), ss.34-37.
- Günçan, A. (1982). Erzurum yöresinde buğday ürününe karışan bazı yabancı ot tohumlarının çimlenme biyolojisi üzerinde araştırmalar, Atatürk Üniversitesi Basımevi, Erzurum.
- Gürbüz, R. (2016). “Adana İli buğday ekim alanlarında ALS inhibitörü herbisitlere karşı dayanıklılık kazanmış yabancı yulaf (*Avena sterilis* L.) ile yabancı hardal (*Sinapis arvensis* L.) popülasyonlarının belirlenmesi ve dayanıklılık haritalarının oluşturulması” Çukurova Üniversitesi F.B.E., Doktora Tezi, Adana.
- Gürsoy, O.V. (1982). Yabancı ot kontrolünün temel esasları ve şekerpancarı tarımındaki tatbikatı, Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş. Şeker Enstitüsü Yayınları, Ankara.
- Gürtekin, E. ve Şekerdağ, N. (2008). “Bir İleri Oksidasyon Prosesi: Fenton Proses”, Mühendislik Bilimleri Dergisi, 14(3), ss.229-236.
- Haley, T.J. (1979). “Review of the toxicology of paraquat”, *Clinical Toxicology*, 14(1), ss.1-46.
- Hansoy, Z. (2010). “Bir Herbisit Olan 2,4-D (Diklorofenoksi asetik asit)’nin *Poecilia reticulata* (Teleostei, Poeciliidae)’da Testis Dokusu Üzerine Etkisi”, Ege Üniversitesi F.B.E., Yüksek Lisans Tezi, İzmir.
- Hussein, H., Ibrahim, S.F., Kandeel, K. ve Moawad, H. (2004). “Biosorption of heavy metals from waste water using *Pseudomonas* sp.”, *Electronic Journal of Biotechnology*, 7(1), ISSN: 0717-3458, ss.38-46.
- İleri, R. ve Çakır, G. (2006). “Bakır İyonlarının (Cu+2) Sıvı Ortamdan Biyosorpsiyonla Gideriminin İzoterm Sabitlerinin Matlab Programı İle Belirlenmesi”, *Ekoloji Dergisi*, 15(59), ss.8.17.
- İleri, R., Sümer, B. ve Şengörür, B. (1994). “Atıksulardaki Bakır (II) İyonlarının Biyosorpsiyon İle Uzaklaştırılması”, *Ekoloji Dergisi*, Sayı: 11, ss.16-21.
- Kasımoğlu, C. (2016). “Bazı insektisitlerin çeşitli somatik hücrelerde in vivo ve in vitro olarak genotoksik etkilerinin belirlenmesi ve olası etkilerin kuşburnu (*Rosa canina* L.) bitkisine ait ekstraktlar kullanılarak giderilmesi”, Erzurum Atatürk Üniversitesi, F.B.E., Doktora Tezi, Erzurum.
- Kaya, D. (2016). “Pestisitlerin (Sentetik, Doğal ve Biyopestisit) Mikrobiyal Floraya Etkisi”, Kırıkkale Üniversitesi F.B.E., Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale.
- Kışlalıoğlu, M. ve Berkes, F. (2003). *Ekoloji ve Çevre Bilimleri*, Remzi Kitabevi, İstanbul.
- Kurutaş, E.B. ve Kılınç, M. (2003). “Pestisitlerin Biyolojik Sistemler Üzerine Etkisi”, *Arşiv Dergisi*, Sayı: 12, ss.215-228. <http://dergipark.gov.tr/download/article-file/25443>
- Lafi, W.K. ve Al-Qodah, Z. (2006). “Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol: 137, ss.489-497.
- Malaslı, Z.M. (2010). “Şekerpancarı üretim alanlarında yabancı otların mücadele yöntemleri ve uygulama etkinliklerinin belirlenmesi”, Harran Üniversitesi, F.B.E., Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa.
- Mengüç, Ç. (2018). “Herbisit Toksikitesi ve Yabancı Otlara Karşı Alternatif Mücadele Stratejileri”, *Turkish Journal of Weed Science*, 21(1), ss.61-73.

- Mısırlı, T. (2004). “Kömür Madeni Atıklarından Elde Edilen Adsorbentlerle Boyar Madde ve Pestisit Uzaklaştırılması”, İstanbul Üniversitesi F.B.E., Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Moses, M. (2007) “Pesticides”, In Maxcy-Rosenau-Last Public Health and Preventive Medicine, 15th edition (Eds: RB Wallace, N Kohatsu), New York, Mc Graw Hill, ss.707-723.
- Ni, Y., Qiu, P. ve Kokot, S. (2004). “Simultaneous determination of three organophosphorus pesticides by differential pulse stripping voltammetry and chemometrics”, *Analytica Chimica Acta*, 516(1-2), ss.7–17.
- Omri, A., Wali, A. ve Benzina, M. (2012). “Adsorption of bentazon on activated carbon prepared from Lawsonia inermis wood: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies”, *Arabian Journal of Chemistry*, ss.1-11.
- Orbak, İ. (2009). “Aktif Karbon İle Çevre Kirletici Bazı Unsurların Giderilmesi”, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
- Öğreten, A. (2017). “Pestisitler”, Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Zirai Mücadele Araştırma İstasyonu Müdürlüğü, Diyarbakır. <https://www.gapteyap.org/wp-content/uploads/2017/05/Pestisitler.pdf>
- Öğüt, S., Seçilmiş, H. ve Yılmaz, M. (2009). “Tarım İlaçlarının (pestisitler) Olası Çevre Etkileri”, 1. Uluslararası Davraz Kongresi, Süleyman Demirel Üniversitesi, 24-27 Eylül Isparta, ss.1607–1612.
- Öncüler, C. (1995). *Tarımsal Zararlılarla Savaş Yöntemleri ve İlaçları*, Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir.
- Özer, A. (2015). “Manisa İli’ndeki Tarım Alanlarından İzole Edilen Potansiyel Mikotoksijenik Mikrofungusların Bazı Pestisitlere Karşı Duyarlılıklarının Araştırılması”, Celal Bayar Üniversitesi F.B.E., Yüksek Lisans Tezi, Manisa.
- Öztürkmen, Ö. (2005). “Pestisitlerin *Alcaligenes denitrificans* ve *Alcaligenes xylosoxidans* İle Mikrobiyal Bozunmasının Spektrofotometrik Tespiti”, Çukurova Üniversitesi F.B.E., Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S. and Vyvyan, J.R. (2008) *Introduction to Spectroscopy*, 4th Ed, Brooks/Cole Cengage Learning, Belmont, CA, 46–48.
- Pavlovic, I., Barriga, C., Hermosln, M.C., Cornejo, J. and Ulibarri, M.A. (2005). Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite, *Appl. Clay Sci.* 30(2), 125-133
- Pektaş, G.Ç. (2011). “2,4-D (2,4-Diklorofenoksi) Asetik Asit ve Türevleri İle Bisfenol-A (BİS-A) ve Fosfinotrisin (PPT)’in Su Pireleri *Daphnia magna* (Straus, 1820) (Cladocera, Crustacea) Üzerine Akut Toksik Etkilerinin Belirlenmesi”, Gazi Üniversitesi F.B.E., Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Sabancı, K. (2013). “Şeker Pancarı Tarımında Yabancı Ot Mücadelesi İçin Değişken Düzeyli Herbisit Uygulama Parametrelerinin Yapay Sinir Ağlarıyla Belirlenmesi”, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya.
- Salleh, N. M., Mohsin, S. N., Sarijo, S. H., & Ghazali, S. A. I. S. M. (2017). Synthesis and physico-chemical properties of zinc layered hydroxide-4-chloro-2-methylphenoxy acetic acid (ZMCPA) nanocomposite. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 124(1), 1-5.

- Solmaz, S.K.A., Azak, H., Üstün, G.E. ve Morsünbül, T. (2010). “Pestisit Gideriminde Fenton Proseslerinin Kullanımına Yönelik Bir Envanter Çalışması”, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 15(1), ss.179-194.
- Şevken, S. (2009). “Halk Sağlığı Amaçlı Kullanılan Pestisitlerin (Biyosidal) Güvenilirlik Standartlarının Karşılaştırılması”, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 20(1), ss.11-18.
- Tankiewicz, M, Fenik, J. ve Biziuk, M. (2010). “Determination of organophosphorus and organonitrogen pesticides in water samples”, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 29(9), ss.1050-1063.
- Tiryaki, O. ve Potur, T. (2017). “Topraktan Pestisitlerin Arındırılmasında Önemli Bir Araç: Fitoremediasyon”, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 33(1), ss.59-67.
- Tiryaki, O., Canhilal, R. ve Horuz, S. (2010). “Tarım ilaçları kullanımı ve riskleri”, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 26(2), ss.154-169.
- Torun, H. (2017). “Herbisitler ve Türkiye’deki Ruhsatlı Herbisitlerin Güncel Durumu”, Turkish Journal of Weed Science, 20(2), ss.61-68.
- Turabi, M.S. (2007). “Bitki Koruma Ürünlerinin Ruhsatlandırılması”, Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi, TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası ve TMMOB Kimya Müh Odası Bildiriler Kitabı, ss.50-61.
- Turan, G.T. (2012). “2,4-Diklorofenoksi Asetik Asitin (2,4-D) Kılıçkuyruk (Xiphophorus hellerii) Balıklarının Bazı Dokularında Asetiklorinesteraz (AChE) Aktivitesi Üzerine Etkileri”, Marmara Üniversitesi F.B.E., Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Uludağ, A. (2003). “Doğu Akdeniz Bölgesi’nde buğday tarlalarındaki yabancı yulafın (Avena sterilis) bazı graminisitlere oluşturduğu dayanıklılık üzerinde araştırmalar”, Ege Üniversitesi F.B.E. Doktora Tezi, İzmir.
- Uskun, E. (2015). “Tarım çalışanlarının bitki koruma ürünleri konusunda bilgi ve davranışları”, Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, 72(3), ss.241-254.
- Ünal, G. ve Gürkan, M.O. (2001). Insektisitler: Kimyasal yapıları, toksikolojileri ve ekotoksikolojileri, 1. Baskı, Ethemoglu Ofset Matbaacılık, Ankara.
- Vagi, M.C. ve Petsas, A.S. (2017). “Advanced Oxidation Processes for the Removal of Pesticides from Wastewater: Recent Review and Trends”, 15th International Conference on Environmental Science and Technology, Greece. https://cest2017.gnest.org/sites/default/files/presentation_file_list/cest2017_0122_5_oral_paper.pdf
- Vergili, İ. (2006). “Sulardan Adsorpsiyonla Organik Madde Gideriminin Spektral Absorpsiyon Katsayısı (SAK254) Parametresiyle İzlenmesi”, İstanbul Üniversitesi F.B.E., Doktora Tezi, İstanbul.
- Vural, N. (2005). Toksikoloji, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, ISBN: 975-482-289-1, Ankara. <http://kitaplar.ankara.edu.tr/dosyalar/pdf/291.pdf>
- Watts, M. (2010). “Paraquat” Pesticide Action Network Asia & The Pacific, Malaysia, ss.1-44. http://www.biothai.net/sites/default/files/monograph_paraquat.pdf
- Xi, Y., Mallavarapu, Y. ve Naidu, R. (2010). “Adsorption of the herbicide 2,4-D on organopalygorskite”, Applied Clay Science, 49(2), ss.255-261.
- Yeşil, S. ve Ögür, E. (2011). “Zirai mücadelede pestisit kullanımının Türkiye ve Konya ölçeğinde değerlendirilmesi ve pestisit kullanımının olası sakıncaları”, I. Konya Kent Sempozyumu, ss.439-450.

- Yılmaz, N. (2007). “Doğal Kil Minerali Bentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu”, Cumhuriyet Üniversitesi F.B.E., Yüksek Lisans Tezi, Sivas.
- Yücel, E. (2004). “Çukurova Bölgesi buğday ekim alanlarında sorun olan kısır yabancı yulaf (*Avena sterilis* L.)’ın bazı herbisitlere karşı ortaya çıkan dayanıklılık sorunlarının araştırılması”, Çukurova Üniversitesi F.B.E. Yüksek Lisans Tezi, Adana.



ÖZGEÇMİŞ

Şeref Hakan AKTÜRK 1986 Erzincan'da Doğdu İlk ve orta öğretimini Erzincan'da tamamlayıp, 2011 yılında Kırıkkale Üniversitesi Veteriner Fakültesi'nden mezun oldu. Et ve Süt kurumunda veteriner hekim olarak çalışmaktadır.

