

Badem Kabuğu İle Sulu Çözeltilerden Bentazon ve Metalaxyl Giderimi

Barış DİLER¹, Dilek KILIÇ APAR^{1*}

ÖZET: Bentazon ve Metalaxyl pestisitlerinin sulu çözeltilerden giderimi için tarımsal atık olan badem kabuğunun adsorbent olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi uygulanarak, her bir pestisit için, pH, adsorbent konsantrasyonu, pestisit konsantrasyonu ve adsorpsiyon süresi parametrelerinin adsorpsiyon üzerindeki etkileri incelenmiş ve adsorpsiyon proseslerinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Belirlenen optimum proses koşullarında % 70.3 Bentazon ve % 33.3 Metalaxyl giderimi sağlanmıştır. Ayrıca her bir adsorpsiyon prosesi için proses parametrelerinin ve bu parametrelerin birbirleriyle etkileşimlerinin adsorpsiyon üzerindeki etkilerini gösteren model denklemler elde edilmiştir. Gerçekleştirilen kinetik ve denge çalışmaları sonucunda, badem kabukları ile Bentazon ve Metalaxyl adsorpsiyonunun yalancı 2. mertebe kinetik ve Freundlich izoterm modelleri ile ifade edilebileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bentazon, Metalaxyl, badem kabuğu, adsorpsiyon, deneysel tasarım, modelleme

Bentazon and Metalaxyl Removal From Aqueous Solutions by Almond Shell

ABSTRACT: Potential use of almond shells as low cost adsorbent for Bentazone and Metalaxyl removal was investigated. Effects of pH, adsorbent concentration, pesticide concentration and processing time on adsorption were studied and optimizations of the adsorption processes were performed by using Box-Behnken experimental design. Also model equations represent the effects of process parameters and their interactions on adsorption processes were obtained. 70.3% Bentazon and 33.3% Metalaxyl removals were achieved at the determined optimum conditions. Kinetic and equilibrium studies were performed and it was determined that the Bentazon and Metalaxyl adsorption on almond shells could be described with pseudo-second order kinetic and Freundlich isotherm models.

Keywords: Bentazon, Metalaxyl, almond shell, adsorption, experimental design, modelling

¹ Barış DİLER (Orcid ID: 0000-0003-0917-9951), Dilek KILIÇ APAR (Orcid ID: 0000-0002-4121-6727), Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalürji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Dilek KILIÇ APAR, e-mail: dkilic@yildiz.edu.tr

Bu çalışma Barış DİLER'in Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

Makale 22-24 Nisan 2019 tarihlerinde Atina-Yunanistan'da düzenlenen "International Conferance on New Trends in Chemistry" başlıklı kongrede sözlü olarak sunulmuştur.

Geliş tarihi / Received: 12-06-2019

Kabul tarihi / Accepted: 12-01-2020

GİRİŞ

Dünya üzerinde artan gıda ihtiyacına paralel olarak üretimi ve kullanımı gittikçe artan pestisitlerin, doğal ve içme su kaynaklarına bulaşması canlılar için büyük bir tehdit oluşturmaktadır. En tehlikeli zehirli bileşikler arasında yer alan pestisitler, insanlar üzerinde uzun vadede hormon bozuklukları, tekrar eden anormallikler, mutajenik, kanserojenik ve teratojenik hastalıklara neden olurken; kısa vadede, bulantı, kusma, titreme, nefes darlığı, iştahsızlık ve alerjik reaksiyonlar gibi rahatsızlıklara neden olmaktadır. Pestisitlerin su kaynaklarına bulaşmasının birçok yolu vardır. Ancak bunlardan en önemlileri; bilinçsiz şekilde tarım alanlarına uygulanan pestisitlerin ve pestisit üreten firmaların atık sularının, yeraltı ve yerüstü sularına karışmasıdır (Jeyaratnam, 1985; Anonim, 1990; Igbedioh, 1991; Forget, 1993).

Sulu ortamlardan pestisit giderimi için kullanılan birçok kimyasal ve fiziksel yöntem mevcuttur. Bu yöntemler arasında, adsorpsiyon, yüksek verim ve kolay uygulanabilirlik avantajlarından dolayı en çok kullanılan prosestir. Adsorpsiyon proseslerinde en çok kullanılan adsorbent aktif karbondur. Ancak, geniş yüzey alanına ve çok yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasına rağmen, aktif karbonun üretim maliyeti yüksektir. Bu nedenle, aktif karbona alternatif olarak, etkin, kolay ulaşılabilen ve düşük maliyetli olan; kil, zeolit, kitosan, selüloz gibi doğal adsorbentlerin, talaş, lignin, yüksek fırın cürufu, atık çamur, kül gibi endüstriyel atıkların ve pirinç kabuğu, kayısı çekirdeği, narenciye kabuğu ve Hindistan cevizi kabuğu gibi tarımsal atıkların adsorpsiyon proseslerinde kullanılabilirliğinin araştırılması gündeme gelmiştir (Memon ve ark., 2007; Njoku ve ark., 2014; De Smedt ve ark., 2015).

Bentazon ve Metalaxyl Türkiye’de en çok kullanılan pestisitler arasında yer almaktadır. Ticari ismiyle Basagran olarak bilinen Bentazon, ekim yapılmış alanlardaki gıdaların ve yem bitkilerinin aralarında yetişen geniş yapraklıların, yaban otlarının ve hasır otlarının kontrolünde kullanılan bir herbisittir. Metalaxyl ise fungusumsu ökaryot grubunda yer alan mantarların veya su mantarlarının sebep olduğu bitki hastalıklarını kontrol etmek için kullanılan sistematik bir fungusittir (Durmuşoğlu ve ark., 2010; Rodríguez-Liébaña ve ark., 2016; Spaltro ve ark., 2018).

Badem yılda 90 000 ton üretim kapasitesi ile ülkemizde en fazla üretilen sert kabuklu yemişler arasında yer almaktadır (Anonim, 2017). Bu nedenle, bu çalışmada, ülkemizde en çok kullanılan pestisitler arasında yer alan Bentazon ve Metalaxyl’in sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi ile gideriminde alternatif adsorbent olarak badem kabuğunun kullanılabilirliği incelenmiş ve Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi ile adsorpsiyon proseslerinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kinetik ve denge çalışmaları gerçekleştirilerek adsorpsiyon prosesleri için en uygun kinetik ve izoterm modelleri belirlenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyaller

Deneylerde kullanılan Bentazon (%99.99) ve Metalaxyl (%99.99) pestisitleri Fluka ve Sigma Aldrich firmalarından, Badem kabukları Balıkesir’deki yerel bir firmadan temin edilmiştir.

Deneylerde kullanılmadan önce, badem kabukları iyice yıkanmış ve kurutulduktan sonra öğütülerek 0.355-0.560 mm aralığında toz haline getirilmiştir. Partikül boyutu elek analizi ile belirlenmiştir. Öğütülen kabuklar öncelikle 15 dakika saf su içerisinde kaynatılarak ısı işleme, ardından 2 saat boyunca 0.6 M sitrik asit içerisinde bekletilerek kimyasal ön işleme tabi tutulmuştur. Ön işlem sonrası kabuklar saf su ile yıkanarak 50 °C’de kurutulmuş ve deneylerde kullanılmak üzere desikatörde muhafaza edilmiştir.

Deneysel Tasarım

Adsorpsiyon deneylerinin planlaması ve proses optimizasyonu, Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon üzerine etkisi incelenecek olan proses parametreleri sırasıyla pH (2, 3.5, 5), pestisit konsantrasyonu (25 mg L⁻¹, 50 mg L⁻¹, 75 mg L⁻¹), adsorbent miktarı (1 g/50 ml, 2g/50 ml, 3 g/50ml), ve adsorpsiyon zamanı (40 dak.,80 dak., 120 dak.) olarak literatür araştırmaları sonucunda belirlenmiştir. 3 seviyeli 4 faktörlü olarak tasarlanan ve 27 farklı kombinasyondan oluşan deney seti Çizelge 1’de gösterilmiştir. Box-Behnken deneysel tasarımı, varyans analizi ve optimizasyon işlemleri için Design Expert 9.0 paket programı kullanılmıştır.

Tasarım Deneyleri

Çizelge 1’de gösterilen her bir deney için 100 mL’lik erlene 50 mL pestisit çözeltisi konulup, iyice karışması sağlandıktan sonra pH değeri 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH kullanılarak ayarlanmıştır. pH değeri ayarlandıktan sonra belirlenen miktarda adsorbent tartılıp pestisit çözeltisine ilave edilerek deney başlatılmıştır. Numuneler, orbital çalkalayıcıda 150 rpm karıştırma hızında, 25°C sabit sıcaklıkta çalkalanmaya bırakılmıştır. Adsorbentlerin çözeltilere eklendiği an, t=0 anı olarak alınmış ve belirlenen adsorpsiyon süreleri sonunda adsorpsiyon çözeltisinden numune alınarak, 14000 rpm hızında 3 dakika boyunca santrifüjlenmiştir. Santrifüjlenen numunelerin pestisit konsantrasyonu analizleri spektrofotometrik yöntemle yapılmıştır.

Kinetik Deneyleri

Adsorpsiyon kinetiğini belirleyebilmek amacı ile Box-Behnken deneysel tasarımı ile proses şartları belirlenen deneyler (Çizelge 1.) 120 dakika süreyle gerçekleştirilmiş ve belirli zaman aralıklarında adsorpsiyon çözeltisinden örnekler alınarak pestisit konsantrasyonu ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri zamana karşı incelenmiştir.

Denge Deneyleri

Adsorpsiyon izotermini belirlemek için Box-Behnken deneysel tasarımından elde edilen optimum pH ve pestisit konsantrasyonu değerlerinde, 50 ml çalışma hacminde 0.5 g - 3 g arasında değişen farklı adsorbent miktarları kullanılarak deneyler yapılmıştır. Denge verilerini belirlemek için adsorpsiyon deneyleri 300 dakika süresince gerçekleştirilmiş ve pestisit adsorpsiyonu zamana karşı incelenmiştir.

Analitik Ölçümler

Adsorpsiyon deneylerinde ortamda kalan pestisit konsantrasyonları, çözeltilerden alınan numunelerin absorpsiyon değerlerinin spektrofotometre (Shimadzu UV-150-02) ile ölçülmesi ile belirlenmiştir. Örneklerin absorpsiyon değerleri Bentazon ve Metalaxyl için maksimum piklerin elde edildiği (λ_{max}) 232 nm ve 215 nm dalga boylarında ölçülmüştür. Ölçülen absorpsiyon değerlerinden pestisit konsantrasyonlarının belirlenebilmesi için kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur.

% Adsorpsiyon ve adsorpsiyon kapasitesi (q_t) değerleri Eşitlik 1. ve Eşitlik 2. kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = 100 \times (C_0 - C_t) / C_0 \quad (1)$$

$$q_t = V(C_0 - C_t) / M \quad (2)$$

Kinetik ve Denge Verilerinin Modellenmesi

Adsorpsiyon kinetiği, adsorbat ile adsorbent arasındaki zaman ilişkisini inceler ve adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılmasında önemli bir rol oynar (Salman ve Hameed, 2010). Badem kabuğu ile Bentazon ve Metalaxyl pestisitlerinin gideriminde adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi amacı ile deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen kinetik veriler literatürde

sıklıkla yer alan yalancı birinci merteye (Eşitlik 3.), yalancı ikinci merteye (Eşitlik 4.), partikül içi difüzyon (Eşitlik 5.) ve Elovich (Eşitlik 6.) kinetik modelleri kullanılarak analiz edilmiştir.

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (5)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (6)$$

Adsorpsiyon izotermeleri, sabit sıcaklıkta belirli miktardaki adsorbent ile farklı konsantrasyonlardaki adsorbatları veya belirli miktardaki adsorbat ile farklı konsantrasyonlardaki adsorbentleri dengeye ulaştırarak elde edilmektedir (Aksu, 2005). Badem kabuğu ile Bentazon ve Metalaxyl pestisitlerinin gideriminde adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi amacı ile deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen denge verileri Langmuir (Eşitlik 7.), Freundlich (Eşitlik 8.) ve Temkin (Eşitlik 9.) izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiştir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{q_m K_L} \right) \frac{1}{C_e} \quad (7)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (9)$$

BULGULAR VE TARTIŞMA

Deneysel Tasarım Sonuçları

Badem kabuğu ile Bentazon ve Metalaxyl adsorpsiyonu için Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi uygulanarak belirlenen farklı pH, adsorbent konsantrasyonu, pestisit konsantrasyonu ve adsorpsiyon sürelerinde gerçekleştirilen 24 deney ve orta noktada 3 tekrar deneyi için elde edilen % adsorpsiyon değerleri Çizelge 1’de verilmiştir.

Gerçekleştirilen 27 deney sonucunda badem kabuğu üzerine maksimum % adsorpsiyon değeri Bentazon için % 82.80 Metalaxyl için % 40.40 olarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan pH değeri azaldıkça ve adsorbent konsantrasyonu artıkça % adsorpsiyon değerinin arttığı görülmektedir.

Design Expert 9.0 programı kullanılarak adsorpsiyon prosesleri için quadratik model denklemler geliştirilmiştir. Geliştirilen model denklemler Eşitlik 10. ve Eşitlik 11.’de verilmiş, modellerin varyans analizi (ANOVA) sonuçları Çizelge 2.’de gösterilmiştir.

Her iki Box-Behnken deney seti için deneysel tasarım modellerinin varyans analizleri (ANOVA) sonucunda elde edilen korelasyon katsayısı (R^2) değerlerinin 0.90’dan büyük olması, hesaplanan F değerlerinin ve p değerlerinin anlamlı bir sonuç ifade etmesi istatistiksel olarak modellerin uygun olduğunu göstermektedir. Çizelge 1.’de Box-Behnken tasarım yöntemi uygulanarak gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen % adsorpsiyon değerlerinin yanında model denklemlerden hesaplanan teorik % adsorpsiyon değerleri de gösterilmiştir. Model denklemlerden elde edilen teorik % adsorpsiyon değerleri ile deneysel % adsorpsiyon değerlerinin birbirine yakın olması hem Box-Behnken deneysel tasarımının uygunluğunu hem de elde edilen sonuçların güvenilirliğini göstermektedir.

Çizelge 1. Badem kabuğu ile Bentazon ve Metalaxyl adsorpsiyonunun deneysel tasarım sonuçları

#	A : pH	B : Adsorbent Miktarı (g/50mL)	C : Pestisit Kons. (mg L ⁻¹)	D: Süre (dak.)	Bentazon		Metalaxyl	
					% Ads. (Deneysel)	% Ads. (Teorik)	% Ads. (Deneysel)	% Ads. (Teorik)
1	3.5	2	50	80	33.50	29.97	28.20	27.70
2	2	2	50	120	77.60	78.62	32.20	31.45
3	3.5	1	50	120	28.60	27.97	20.90	20.25
4	3.5	2	75	120	27.10	33.58	19.20	23.00
5	5	1	50	80	9.40	9.16	22.50	21.90
6	2	1	50	80	56.00	57.39	21.80	21.22
7	5	2	50	40	20.90	20.07	21.70	22.62
8	2	2	75	80	68.50	65.42	29.60	27.98
9	5	3	50	80	19.90	17.92	32.90	35.27
10	3.5	1	50	40	23.10	19.10	13.40	12.73
11	3.5	2	25	40	36.80	30.94	24.90	22.89
12	3.5	2	75	40	30.60	33.66	17.10	19.34
13	5	2	75	80	17.00	22.99	26.20	24.51
14	3.5	3	75	80	39.80	32.54	34.40	31.87
15	3.5	2	50	80	32.00	29.97	27.80	27.70
16	3.5	2	25	120	48.30	44.66	30.50	30.05
17	5	2	50	120	32.10	25.69	30.90	30.23
18	2	2	25	80	82.80	77.20	33.50	33.23
19	3.5	3	25	80	28.30	32.47	37.20	37.57
20	5	2	25	80	14.40	17.87	30.20	29.86
21	3.5	1	75	80	21.70	17.72	15.00	14.80
22	2	2	50	40	62.30	68.90	27.40	28.23
23	3.5	3	50	120	33.80	38.19	36.90	35.61
24	2	3	50	80	71.80	71.46	40.40	42.79
25	3.5	3	50	40	30.70	31.72	33.60	32.30
26	3.5	2	50	80	24.40	29.97	27.10	27.70
27	3.5	1	25	80	17.00	24.45	17.00	19.70

Bentazon'un badem kabuğu ile adsorpsiyon işlemi sonucunda elde edilen quadratik model denklemi:

$$\begin{aligned} \% Ads = & + 152.926 - 63.535A + 26.233B - 0.5653C - 0.0396D - 0.8833AB \\ & + 0.11267AC - 0.01708AD + 0.068BC - 0.015BD - 0.00375CD + 6.2963A^2 \\ & - 4.908B^2 + 0.00259C^2 + 0.00254D^2 \end{aligned} \quad (10)$$

Metalaxyl'in badem kabuğu ile adsorpsiyon işlemi sonucunda elde edilen quadratik model denklemi:

$$\begin{aligned} \% Ads = & - 0.10231 - 8.407A + 16.65B - 0.2317C + 0.33188D - 1.36667AB \\ & - 0.00067AC + 0.01833AD - 0.008BC - 0.02625BD - 0.00875CD + 1.224A^2 \\ & - 0.15833B^2 + 0.002493C^2 - 0.00145D^2 \end{aligned} \quad (11)$$

Çizelge 2. Deneysel tasarım modellerinin varyans analizi (ANOVA) sonuçları

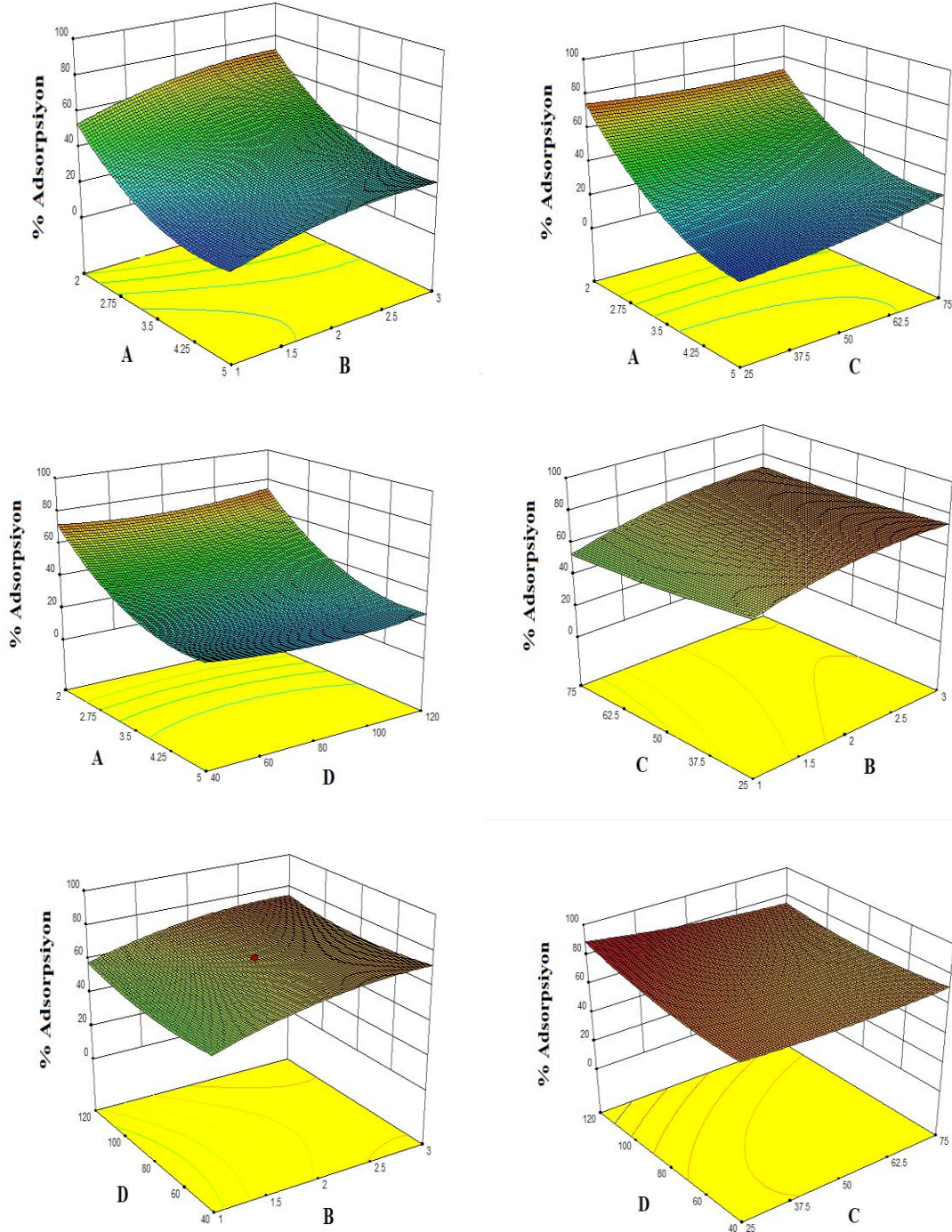
Kaynak	SD*	Bentazon Adsorpsiyonu				Metalaxyl Adsorpsiyonu			
		Kareler Toplamı	Ortalama Kareler Değeri	F Değeri	p-değeri	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler Değeri	F Değeri	p-değeri
Model	14	10162.57	725.90	16.57	< 0.0001 (Anlamlı)	1273.06	90.93	17.41	< 0.0001 (Anlamlı)
A-pH	1	7767.34	7767.34	177.26	< 0.0001	35.02	35.02	6.70	0.0237
B-Ads. Mik.	1	391.02	391.02	8.92	0.0113	915.25	915.25	175.22	< 0.0001
C-Pest. Kon.	1	43.70	43.70	1.00	0.3377	84.27	84.27	16.13	0.0017
D-Ads.Süresi	1	154.80	154.80	3.53	0.0847	88.02	88.02	16.85	0.0015
AB	1	7.02	7.02	0.16	0.6960	16.81	16.81	3.22	0.0980
AC	1	71.40	71.40	1.63	0.2259	0.0025	0.0025	0.00048	0.9829
AD	1	4.20	4.20	0.096	0.7621	4.84	4.84	0.93	0.3547
BC	1	11.56	11.56	0.26	0.6168	0.16	0.16	0.031	0.8640
BD	1	1.44	1.44	0.033	0.8592	4.41	4.41	0.84	0.3763
CD	1	56.25	56.25	1.28	0.2793	3.06	3.06	0.59	0.4586
A ²	1	1070.37	1070.37	24.43	0.0003	40.46	40.46	7.75	0.0166
B ²	1	128.49	128.49	2.93	0.1125	0.13	0.13	0.026	0.8755
C ²	1	13.94	13.94	0.32	0.5831	12.95	12.95	2.48	0.1413
D ²	1	88.20	88.20	2.01	0.1814	28.73	28.73	5.50	0.0370
Kalan	12	525.83	43.82			62.68	5.22		
Uygunsuzluk	10	478.22	47.82	1.87	0.3778 (Anlamlı Değil)	62.06	6.21	20.02	0.0485 (Anlamlı Değil)
Hata	2	47.61	23.80			0.62	0.31		
Toplam	26	10688.40				1335.74			
					R²= 0.9508				R²= 0.9531

*SD: Serbestlik derecesi.

Design Expert programı optimizasyon işleminde, işletmecinin hedeflerine göre çalışmak istediği farklı parametreleri belirlemesini mümkün kılmaktadır. Bu nedenle, proses ekonomisi baz alınarak, kısa sürede maksimum pestisit giderimi için: optimum pH değeri (pH2), maliyeti çok düşük olduğu için maksimum adsorbent miktarı (3 g/50 mL), maksimum pestisit konsantrasyonu (75 mg L⁻¹) ve minimum adsorpsiyon süresi (40 dak) seçilerek durum optimizasyonu yapılmış ve doğrulama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3'te gösterilmiştir. Deneysel ve öngörülen sonuçlar arasındaki yüksek uyum, cevap yüzey metodolojisinin proses parametrelerini optimize etmek için etkili ve güçlü bir araç olduğunu göstermektedir.

Çizelge 3. Box-Behnken deneysel tasarımı optimizasyon sonuçları

Optimum Parametreler	pH	Adsorbent Miktarı (g/50 mL)	Pestisit Kons. (mg L ⁻¹)	Adsorpsiyon Süresi (dakika)	%Adsorpsiyon (Teorik)	%Adsorpsiyon (Deneysel)
Bentazon	2.000	3	75	40.069	72.18	70.34
Metalaxyl	2.003	3	75	40.000	36.38	33.29

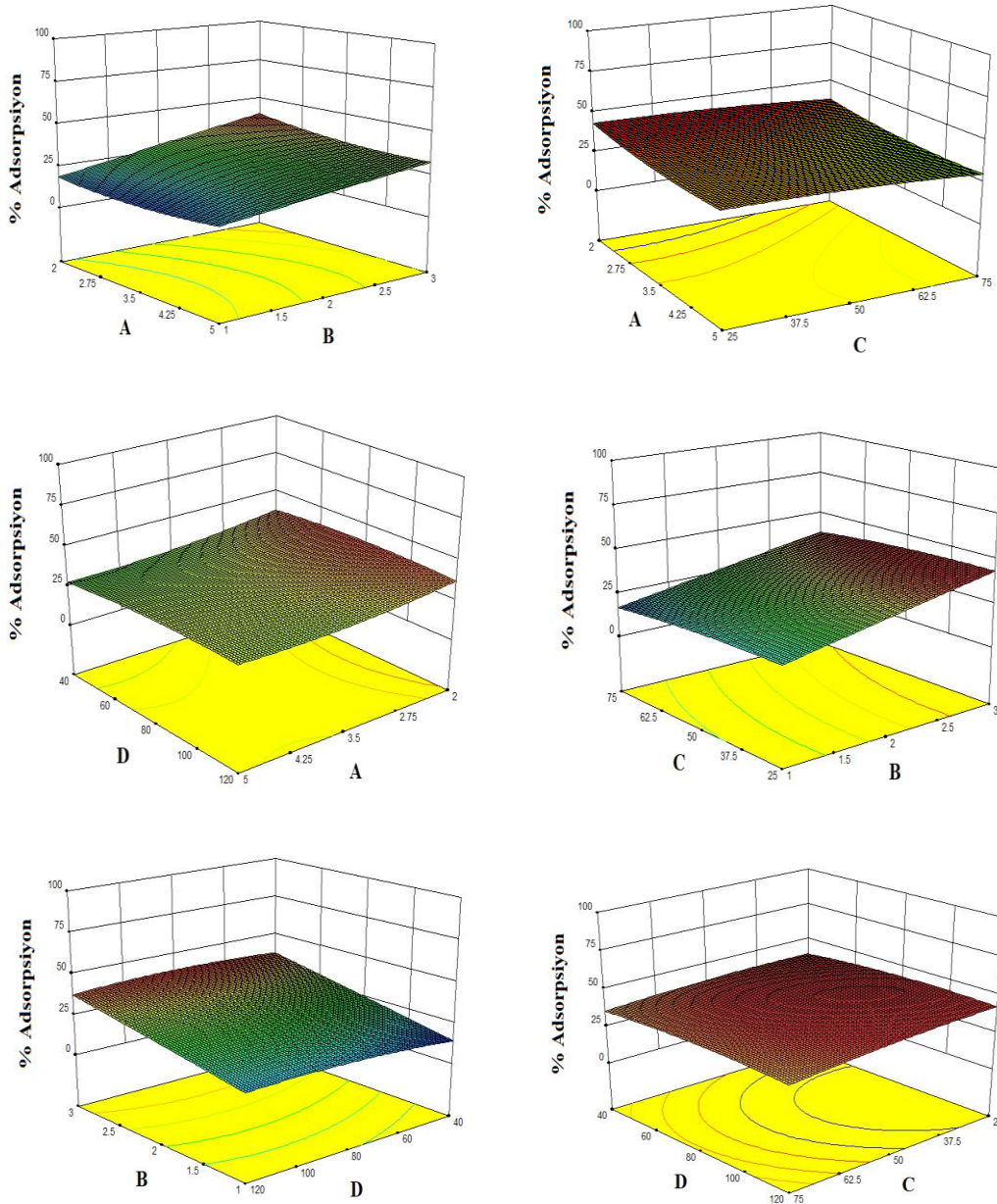


Şekil 1. Bentazon'un badem kabuğu ile adsorpsiyonu için 3D cevap yüzey grafikleri (A: pH, B: Adsorbent Miktarı (g/50 mL), C: Pestisit Konsantrasyonu (mg L⁻¹), D: Adsorpsiyon Süresi (dakika))

Adsorpsiyon sonucunu etkileyen parametrelerden en önemlisi pH'dır. Adsorbent yüzey fonksiyonel grupları, içerdikleri farklı yük karakteristikleri ile adsorpsiyon prosesini karışık hale getirmektedirler. Gerçekleştirilen deneylerde de görüldüğü üzere, artan pH değerlerinde % adsorpsiyonun azaldığı belirlenmiştir. Çözeltilerin pH'ındaki değişiklik hem pestisit hem de adsorbent moleküllerinin özelliklerini değiştirmektedir. Düşük pH değerlerinde adsorpsiyonun yüksek olmasının sebebi, yapılarında karbohidratları, aminleri, hidroksil ve karboksilleri ve karbonlu fiber CxOH gibi bileşikler bulunduran adsorbentlerin yüzeylerinin düşük pH değerlerinde hidroksil (OH⁻) iyonlarıyla

kaplanmış olması (Memon ve ark., 2007) ve zayıf asit olan Bentazon ($pK_a \sim 3.3$) ve Metalaxyl ($pK_a \sim 1.41$) (Gondar ve ark., 2013) pestisit çözeltilerinin düşük pH değerlerinde artan (H^+) iyon konsantrasyonu içermesi ve pestisitlerin yüksek pH değerlerinde olduğu gibi anyon formuna çözünmemiş olmamasıdır (Salman ve ark., 2011). Bu sebeplerden dolayı düşük pH değerlerinde pestisit ve adsorbent yüzeyi arasında elektriksel bir çekim oluşmakta ve % adsorpsiyon artmaktadır. Bu nedenle, 2 farklı deney tasarımı için de optimum pH değeri 2 olarak bulunmuştur.

Proses parametrelerinin adsorpsiyon verimine olan etkilerinin grafik üzerinde görülebilmesi ve yorumlanması amacıyla Design Expert 9.0 programı ile 3-boyutlu (3D) cevap yüzey grafikleri oluşturulmuştur. Bu grafikler Şekil 1. ve Şekil 2.'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Metalaxyl'in badem kabuğu ile adsorpsiyonu için 3D cevap yüzey grafikleri (A: pH, B: Adsorbent Miktarı (g/50 mL), C: Pestisit Konsantrasyonu ($mg L^{-1}$), D: Adsorpsiyon Süresi (dakika))

Kinetik ve Denge Verilerinin Analizi

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen kinetik verilerin yalancı birinci merteye, yalancı ikinci merteye, partikül içi difüzyon ve Elovich kinetik modellerine uygunluğu incelenmiş ve yalancı 2. merteye kinetik modelin çalışılan tüm proses koşullarında deneysel verilere diğer modellerden daha yüksek oranda uyumluluk gösterdiği belirlenmiştir. Yalancı 2. merteye kinetik modeli için elde edilen denklem sabitleri ve istatistiksel veriler Çizelge 4’de verilmiştir.

Çizelge 4. Bentazon ve Metalaxyl’in badem kabuğu ile adsorpsiyonu için yalancı 2. merteye kinetik model sabitleri ve istatistiksel veriler

pH	Ads. Miktarı g/50 mL	Pest. Kons. mg L ⁻¹	#	Bentazon				Metalaxyl			
				q _e mg g ⁻¹	k ₂ g mg ⁻¹ dak ⁻¹	S	R ²	q _e mg g ⁻¹	k ₂ g mg ⁻¹ dak ⁻¹	S	R ²
2.0	1	50	6	1.44	0.176	1.78	0.998	0.62	0.312	7.09	0.999
		25	18	0.53	0.577	5.03	0.998	0.24	0.392	40.2	0.977
	2	50	22	0.85	0.347	1.11	0.999	0.42	0.416	8.12	0.997
		75	8	1.31	0.216	1.41	0.999	0.49	1.525	8.76	0.995
	3	50	24	0.61	0.544	1.66	0.999	0.36	0.667	7.37	0.999
		25	27	0.27	0.161	61.9	0.920	0.25	0.395	23.8	0.991
3.5	1	50	3	0.71	0.146	6.36	0.995	0.43	0.255	10.7	0.995
		75	21	0.93	0.142	5.05	0.994	0.61	0.203	9.45	0.990
	2	25	16	0.30	0.202	21.0	0.988	0.19	0.452	11.9	0.999
		50	15	0.43	0.163	15.5	0.988	0.39	0.334	9.51	0.997
	3	75	4	0.56	0.146	10.7	0.992	0.36	0.322	7.96	0.998
		25	19	0.12	1.371	24.2	0.998	0.15	1.873	15.2	0.999
5.0	1	50	23	0.26	0.427	24.9	0.989	0.31	0.601	5.40	0.999
		75	14	0.49	0.418	4.15	0.999	0.49	0.418	3.00	0.999
	2	50	5	0.25	0.314	37.8	0.975	0.59	0.225	6.47	0.996
		25	20	0.07	2.972	153	0.969	0.07	2.130	188	0.957
	3	50	7	0.36	0.236	31.3	0.970	0.35	0.325	9.03	0.997
		75	13	0.32	0.063	20.2	0.983	0.52	0.236	9.17	0.994
3	50	9	0.23	0.108	57.2	0.955	0.29	0.428	16.1	0.994	

Bentazon’un ve Metalaxyl’in badem kabuğu ile adsorpsiyonu için farklı adsorbent miktarlarında gerçekleştirilen deneyler sonucunda zamana karşı elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri Şekil 3.’de verilmiştir. Denge verileri kullanılarak gerçekleştirilen modelleme çalışmaları sonucunda, Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri için elde edilen denklem katsayıları ve istatistik değerler Çizelge 5’de verilmiştir.

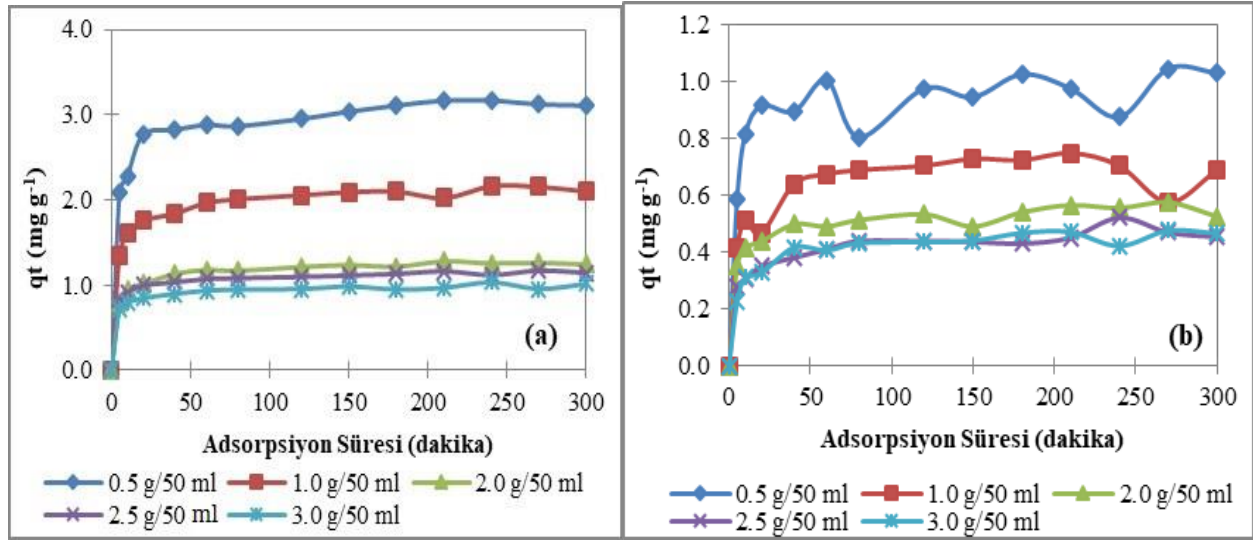
İzoterm modelleri için elde edilen istatistiksel veriler karşılaştırıldığında, Bentazon ve Metalaxyl’in badem kabuğu ile adsorpsiyonlarının Freundlich izoterm modeli ile ifade edilebileceği belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuç adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbentin yüzeyinde farklı adsorpsiyon noktalarının bulunduğunu, bu noktaların heterojen olarak dağıldığını ve adsorpsiyon işlemlerinin çok tabakalı gerçekleştiğini göstermektedir.

Sonuçların Literatürde Yer Alan Benzer Çalışmalar ile Karşılaştırılması

Bentazon ve Metalaxyl pestisitlerinin badem kabuğu ile adsorpsiyonu için elde edilen sonuçların, literatürde yer alan benzer çalışmalardan elde edilen veriler ile karşılaştırılması Çizelge 6’da sunulmuştur.

Çalışmadan elde edilen sonuçlar literatürde yer alan benzer çalışmalara ait sonuçlar ile karşılaştırıldığında; elde edilen adsorpsiyon sürelerinin diğer tüm çalışmalardan daha kısa olduğu

görülmüştür. Ayrıca, Bentazon adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich adsorpsiyon izotermi katsayısının (K_F), Bentazon'un, söğüt talaşı, bahçe atık gübresi, kumlu balçık kili, inek gübresi ve saman (De Wilde ve ark., 2009) adsorbentleriyle gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemlerinden hesaplanan Freundlich adsorpsiyon izotermi katsayılarından (K_F) daha büyük olduğu görülmüş ve badem kabuğunun bahsi geçen adsorbentlere kıyasla Bentazon için daha etkili doğal bir adsorbent olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 3. Bentazon (a) ve Metalaxyl'in (a) badem badem kabuğu ile adsorpsiyonu için farklı adsorbent miktarları için zamana karşı elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri

Çizelge 5. İzoterm modelleri için elde edilen denklem katsayıları ve istatistik değerler

		Bentazon	Metalaxyl
Freundlich İzotermi	K_F ($\text{mg}^{1-n} \text{L}^{-n} \text{g}^{-1}$)	0.06525	7.52×10^{-6}
	n	1.00870	0.35385
	S	0.16402	0.23196
	R^2	0.95381	0.86204
Langmuir İzotermi	q_{\max} (mg g^{-1})	10.76	Anlamli Değil
	K_L (L mg^{-1})	6.81×10^{-3}	Anlamli Değil
	S	0.11162	0.30865
	R^2	0.93886	0.88053
Temkin İzotermi	K_T (L g^{-1})	0.10595	0.02515
	b_T (L mg^{-1})	7.23×10^{-4}	8.29×10^{-4}
	S	0.39368	0.20337
	R^2	0.92252	0.81587

Çizelge 6. Elde edilen sonuçların literatürde yer alan verilerle karşılaştırılması

Pestisit	Pestisit Derişimi	Adsorbent	Deneysel Koşullar	% Maks. Adsorpsiyon	Freundlich Ads. İzoterm Katsayısı (K _F) (mg ¹⁻ⁿ L ⁻ⁿ g ⁻¹)	Kaynak
Bentazon			1-3 g/50mL adsorbent	82.8	0.06525	
Metalaxyl	25-75 mg L ⁻¹	Badem Kabuğu	pH 2-3,5-5 25 °C 40-120 dakika ads. süresi	40.4	7.52x10 ⁻⁶	Bu Çalışma
Metalaxyl	100, 200, 300 ve 400 mg L ⁻¹	Lewatit OC 1163 Organik Polimer Reçine	0-100 g L ⁻¹ adsorbent 25 g L ⁻¹ optimum adsorbent pH 5.96-6.54, 4 saat ads. süresi	% 96 (100 mg L ⁻¹) % 97 (200 mg L ⁻¹) % 97.7 (300 mg L ⁻¹) % 98.1 (400 mg L ⁻¹)	0.269	Vergili ve Barlas, 2009
Metalaxyl	200-800 mg L ⁻¹	Mezafor Silika Nanoparçacık	3.33 g L ⁻¹ adsorbent 25 ± 2 °C 24 saat ads. süresi	% 14 (700 mg L ⁻¹)	10 ⁻⁵	Wanjika, 2013
Bentazon	1, 10, 1000, 2500, 5000 mg L ⁻¹	Söğüt Talaşı Bahçe Atık Gübresi Kumlu Balçık Kili İnek Gübresi Torf Karışımı Saman H. Cevizi Talaşı	pH 5.0-7.7 1:10 (katı/sıvı) oranında adsorbent 24 saat ads. süresi 25 °C pH 5.0-7.7 1:25 (katı/sıvı) oranında adsorbent 24 saat ads. süresi 25 °C	-	0.00220 0.00245 0.00057 0.00436 0.00927 0.00254 0.00708	De Wilde ve ark., 2009
Metalaxyl	1, 10, 1000, 2500, 5000 mg L ⁻¹	H. Cevizi Talaşı Söğüt Talaşı Bahçe Atık Gübresi Kumlu Balçık Kili İnek Gübresi Torf Karışımı Saman H. Cevizi Talaşı	pH 5.0-7.7 1:10 (katı/sıvı) oranında adsorbent 24 saat ads. süresi 25 °C pH 5.0-7.7 1:25 (katı/sıvı) oranında adsorbent 24 saat ads. süresi 25 °C	-	0.00708 0.00229 0.01659 0.00691 0.00425 0.05883 0.00658 0.01066	De Wilde ve ark., 2009

SONUÇ

Bentazon ve Metalaxyl pestisitlerinin giderimi için tarımsal atık olan badem kabuğunun adsorbent olarak kullanılabilirliği Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi uygulanarak incelenmiştir. Pestisit adsorpsiyonları azalan pH ve artan adsorbent miktarı ile artış göstermiştir. Proses ekonomisi baz alınarak, kısa sürede maksimum pestisit giderimi için optimum pH değeri (pH2), maliyeti çok düşük olduğu için maksimum adsorbent miktarı (3 g/50 mL), maksimum pestisit konsantrasyonu (75 mg L⁻¹) ve minimum adsorpsiyon süresi (40 dak) seçilerek durum optimizasyonu yapılmış, % 70.3 Bentazon ve % 33.3 Metalaxyl giderimi sağlanmıştır. Çalışmada elde edilen deneysel ve teorik sonuçlar arasındaki yüksek uyum, cevap yüzey metodolojisinin proses parametrelerini optimize etmek için etkili ve güçlü bir araç olduğunu göstermiştir. Kinetik ve denge deneyleri sonucunda elde edilen veriler analiz edilmiş ve Bentazon ve Metalaxyl'in badem kabuğu ile adsorpsiyonunun yalancı 2. mertebe kinetik ve Freundlich izoterm modeli ile ifade edilebileceği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar tarımsal atık olan badem kabuklarının ucuz, kolay ulaşılabilir ve çevre dostu bir adsorbent olarak atık sulardan pestisit giderimi için kullanılabilirliğini göstermiştir.

SİMGELER

C_0	Başlangıç adsorbat (pestisit) konsantrasyonu, mg L^{-1}	α	Başlangıç adsorpsiyon hızı, $\text{mg g}^{-1}\text{dak}^{-1}$
C_t	t zamanında çözeltide kalan adsorbat (pestisit) konsantrasyonu, mg L^{-1}	β	Elovich denklem sabiti, g mg^{-1}
C_e	Adsorbat denge konsantrasyonu, mg L^{-1}	t	İşlem süresi, dak
M	Adsorbent miktarı, g	K_L	Langmuir izoterm sabiti, L mg^{-1}
V	Çözelti hacmi, L	K_F	Freundlich izoterm sabiti, $\text{mg}^{1-n}\text{L}^{-n} \text{g}^{-1}$
q_e	Dengede birim adsorbent tarafından adsorplanmış adsorbat miktarı, mg g^{-1}	K_T	Temkin izoterm sabiti, L mg^{-1}
q_t	t zamanında birim adsorbent tarafından adsorplanmış adsorbat miktarı, mg g^{-1}	n	Adsorpsiyon yoğunluğunu veren Freundlich sabiti
q_m	Birim adsorbent tarafından adsorplanmış maksimum adsorbat miktarı, mg g^{-1}	b_T	Adsorpsiyon ısı ile bağlantılı Temkin izoterm sabiti $\text{J g mol}^{-1}\text{mg}^{-1}$
k_1	Yalancı birinci mertebe adsorpsiyon hız sabiti, dak^{-1}	T	Sıcaklık, K
k_2	Yalancı ikinci mertebe adsorpsiyon hız sabiti, $\text{g mg}^{-1} \text{dak}^{-1}$	R	Gaz sabiti, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
k_p	Partikül içi difüzyon hız sabiti, dak^{-1}	R^2	Regresyon katsayısı
C	Partikül içi difüzyon denklem sabiti, mg g^{-1}	S	Standart sapma değeri

KAYNAKLAR

- Anonim, 1990. Public Health Impact of Pesticides Used in Agriculture, World Health Organization, <http://www.who.int/iris/handle/10665/39772> (Erişim Tarihi: 05.04.2019).
- Anonim 2017. Food and Agriculture Organization of The United Nations, Almond Statistic Division, <http://www.fao.org/faostat> (Erişim Tarihi: 21.04.2019).
- Aksu Z, 2005. Application of Biosorption for The Removal of Organic Pollutants: A Review. *Process Biochemistry*, 40(3): 997-1026.
- De Wilde T, Spanoghe P, Ryckeboer J, Jaeken P, Springael D, 2009. Sorption Characteristics of Pesticides on Matrix Substrates Used in Biopurification Systems. *Chemosphere*, 75(1): 100-108.
- De Smedt C, Ferrer F, Leus K, Spanoghe P, 2015. Removal of Pesticides from Aqueous Solutions by Adsorption on Zeolites as Solid Adsorbents. *Adsorption Science & Technology*, 33(5): 457-485.
- Durmuşoğlu E, Tiryaki O, Canhilal R, 2010. Türkiye'de Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Dayanıklılık Sorunları. VII. Türkiye Ziraat Mühendisliği Teknik Kongresi, 11-15 Ocak 2010, Ankara.
- Forget G, 1993. Balancing The Need for Pesticides with The Risk to Human Health. In: Impact of pesticide use on health in developing countries, Ed: Forget G., Goodman T. ve de Villiers A., IDRC, s.2-16, Ottawa-Kanada.
- Gondar D, López R, Antelo J, Fiol S, Arce F, 2013. Effect of Organic Matter and pH on The Adsorption of Metalaxyl and Penconazole by Soils. *Journal of Hazardous Materials*, 260: 627-633.
- Jeyaratnam J, 1985. Health Problems of Pesticide Usage in The Third World. *British Journal of Industrial Medicine*, 42(8): 505-506.
- Igbedioh SO, 1991. Effects of Agricultural Pesticides on Humans, Animals and Higher Plants in Developing Countries. *Archives of Environmental Health*, 46(4):218-224.
- Memon GZ, Bhangar MI, Akhtar M, 2007. The Removal Efficiency of Chestnut Shells for Selected Pesticides from Aqueous Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 315(1): 33-40.
- Njoku VO, Azharul Islam Md, Asif M, Hameed BH, 2014. Utilization of Sky Fruit Husk Agricultural Waste to Produce High Quality Activated Carbon For The Herbicide Bentazon Adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 251: 183–191.
- Rodríguez-Liébaná JA, López-Galindo A, Jiménez de Cisneros C, Gálvez A, Rozalén M, Sánchez-Espejo R, Caballero E, Peña A, 2016. Adsorption/Desorption of Fungicides in Natural Clays From Southeastern Spain. *Applied Clay Science*, 132–133: 402–411.
- Spaltro A, Simonetti S, Torrellas SA, Rodriguez JG, Ruiz D, Juan A, Allegretti P, 2018. Adsorption of Bentazon on CAT and CARBOPAL Activated Carbon: Experimental and Computational Study, *Applied Surface Science*, 433: 487–501.

- Salman JM, Hameed BH, 2010. Effect of Preparation Conditions of Oil Palm Fronds Activated Carbon on Adsorption of Bentazon from Aqueous Solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1): 133-137.
- Salman JM, Njoku VO, Hameed BH, 2011. Adsorption of Pesticides from Aqueous Solution Onto Banana Stalk Activated Carbon. *Chemical Engineering Journal*, 174(1): 41-48.
- Vergili I, Barlas H, 2009. Removal of 2, 4-D, MCPA and Metalaxyl from Water Using Lewatit VP OC 1163 as Sorbent. *Desalination*, 249(3): 1107-1114.
- Wanyika H, 2013. Sustained Release of Fungicide Metalaxyl by Mesoporous Silica Nanospheres. *J. Nanopart. Res.*, 15(8): 1-9, 2013.