ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şükran ALTUN

KARİDES KABUKLARINDAN ELDE EDİLEN KİTOSAN BİYOPOLİMERİNİN PESTİSİT ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

BİYOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

ADANA-2021

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARİDES KABUKLARINDAN ELDE EDİLEN KİTOSAN BİYOPOLİMERİNİN PESTİSİT ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Şükran ALTUN

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİYOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

Danışman : Doç. Dr. Aygül KÜÇÜKGÜLMEZ YANDIM
Yıl: 2021, Sayfa: 105
Jüri : Doç. Dr. Aygül KÜÇÜKGÜLMEZ YANDIM
: Prof. Dr. Osman GÜLNAZ
: Dr. Öğr. Üyesi Ali Eslem KADAK

Bu çalışmada karides kabuklarından elde edilen kitosan kullanılarak Difenoconazole pestisitinin adsorbsiyonu araştırılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında ülkemizde su ürünleri işleme fabrikalarında etleri ayrıldıktan sonra atık olarak ayrılan ve değerlendirilmeyen derin su pembe karidesi (*Parapenaeus longirostris*) kabuklarından kitin elde edilmiş daha sonra kitinin deasetilasyonu ile kitosan elde edilmiştir. Elde edilen kitosanın deasetilasyon derecesi, molekül ağırlığı, viskozitesi, nem ve ham kül değerleri tespit edilmiştir. %90,21'lik oranla yüksek deasetilasyon derecesine sahip kitosan adsorbent olarak kullanılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında, pH, sıcaklık, pestisit konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkileri araştırılmıştır. Pestisit adsorpsiyonu için optimum pH 5 olarak tespit edilmiştir. Sıcaklığın artması ile birlikte adsorpsiyonun da arttığı gözlenmiştir. 60 dakikalık adsorbsiyon süresince, 5 µg/L, 15 µg/L ve 25 µg/L difenoconozale konsantrasyonlarında ilk 5 dakikalık sürelerde hızlı bir artış gözlenmiş olup 10 dakika sonrasında adsorbsiyon hızı sabitlenmiştir. Langmuir izoterm parametreleri a_L = 0,635, k_L= 15,10 olarak bulunmuş Q_{max} değeri 23,77 mg/g olarak hesaplanmıştır. Çalışmanın sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde, difenoconazole pestisitinin adsorbsiyonunda kitosan biyopolimerinin uygun bir adsorbent materyali olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kitosan; Karides Atığı; Pestisit; Difenoconazole; Adsorpsiyon

ABSTRACT

MsC THESIS

DETERMINATION OF PESTICIDE ADSORBTION PROPERTIES CHITOSAN BIOPOYMER EXTRACTED SHRIMP SHELL

Şükran ALTUN

ÇUKUROVA UNIVERSITY
THE INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF BIOTECHNOLOGY

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Aygül KÜÇÜKGÜLMEZ YANDIM
Year: 2021, Pages: 105
Jury : Assoc. Prof. Dr. Aygül KÜÇÜKGÜLMEZ YANDIM
: Prof. Dr. Osman GÜLNAZ
: Asst. Prof. Dr. Ali Eslem KADAK

In this study, adsorption of difenoconazole pesticide was investigated using chitosan obtained from shrimp shells. In the first stage of the study, chitin was obtained from the shells of deep-water pink shrimp (*Parapenaeus longirostris*), which were separated as waste after their meats were processed, and then chitosan was synthesized by deacetylation of chitin. The deacetylation degree, molecular weight, viscosity, moisture and crude ash values of the chitosan were determined. Chitosan, which has a high deacetylation degree of 90.21%, was used as an adsorbent. In the second stage of the study, the effects of pH, temperature, and pesticide concentration on adsorption were investigated. The optimum pH for pesticide adsorption was determined as pH 5. It has been observed that the adsorption increases with the increasing temperature. During the 60 minutes of adsorption, a rapid increase was observed in the concentrations of 5 µg/L, 15 µg/L and 25 µg/L difenoconozale in the first 5 minutes, and the adsorption rate was fixed after 10 minutes. Langmuir izotherm parameters were found as a_L = 0,635, k_L= 15,10 and Q_{max} value was calculated as 23,77 mg/g. When the results of the study were evaluated in general, it was concluded that chitosan biopolymer was a suitable adsorbent material in the adsorption of difenoconazole pesticide.

Key Words: Chitosan; Shrimp Shell; Pesticide; Difenoconazole; Adsorbtion

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Tüm dünyada gelişen endüstriyel ve pazar üretimi mali kalkınmanın ilk öncelikleri halini almıştır. Üretim ile beraber bir çok kimyasal ve kompleks yapılarda kullanılmaktadır. Bütün bu süreçlerle beraber ekolojik kirliliğin oluşmasıda olası bir sonuçtur. Özellikle tarımda kullanılan tarım ilaçları ve üretimiyle beraber tesislerin atık sularında çeşitli kimyasallar fazlasıyla çevre kirliliğine neden olmakta ve popülasyonlar için sağlık koşullarını tehdit etmektedir. Global bir sorun haline gelen atık sulardaki tarım ilaçları birçok araştırmacı tarafından mercek altındadır. Dünyanın öncelikli meselelerinden biri atık suların ortama verilmeden önce yaşam hayatını daha kolay hale getirebilecek şekilde kimyasallardan ayrışmış, ağır kirlilik engelini zayıflatmak veya oluşacak zararı en asgari duruma indirgemektir. Tarımda verimliliğin artması için pestisitlerin kullanımıyla beraber çeşitli yollarla bu kimyasallarda yeraltı ve içme sularına karışmaktadır. Bu atık sular yapılarında bu sebepler dahilinde bir çok kimyasalı da içinde bulundurmaktadır. Kötü kokuya sebep olmaları, canlı sağlığını tehdit etmeleri ve fazla miktarda kimyasal bulundurması nedeniyle pestisit giderimi gereklidir.

Pestisit kirliliği genel anlamda yapısında bulunan ağır kimyasallardan kaynaklanmakta bu sebeple sudaki oksijen seviyesini düşürmekte sağlığa zarar vermekte, balık ölümlerine de sebep olmaktadır. Bu kimyasallar genel olarak toksik hidrokarbonlardan meydana gelmektedir. Bu toksik kimyasallar doğal ortamda parçalanmaya maruz kalmaz ve habitattaki yaşamı olumsuz yönde etkilemektedirler. Pek çok sebeptendir ki tarım ilaçlarının atık sulardan uzaklaştırılması çalışmaları son zamanlarda önem kazanmıştır.

Atık su arıtımında geleneksel bir çok yöntem kullanılmakta olup bunlar içerisinde adsorbsiyon önde gelmektedir. Adsorsiyon çeşitleri fiziksel, kimyasal ve değişim adsorpsiyonları olarak bilinmektedir. Adsorpsiyon özelliklerini etkileyen

parametreler ise; sıcaklık, pH, molekül büyüklük, yüzey alanı, adsorplananın özellikleri, adsorbant özellikleri ve adsorban özellikleri olarak sıralanabilir.

Pestisitler insektisit (böcek öldürücü), herbisit (yabani ot öldürücü), fungusit (küf öldürücü), rodentisit (kemirgen öldürücü) gibi sınıflandırılan kimyasal maddeleri içermekte olup yoğun ve bilinçsiz kullanılması durumunda gıdalarda, toprak, su ve havada pestisitin kendisi ya da dönüşüm ürünleri kalabilmektedir. Pestisitlerin hedef olmayan diğer organizmalar ve insanlar üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle sulu ortamdan giderilmesi oldukça önemlidir. Bilimsel çalışmalarda pestisitlerin sulu çözeltilerden giderilmesi amacıyla aktif karbon, kil, kitosan ve çeşitli adsorbentler üzerinde adsorpsiyonu, reçinelerle iyon değişimi ve biyolojik prosesler gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Pestisit adsorpsiyonu deneylerinde tespit cihazı olarak genelde HPLC kullanılmakta, verilerin elde edilmesinde GC-MS/MS enstrümantal analiz cihazları kullanılmaktadır.

Kitinin deastile formu olan kitosan, biyopolimerler içinde selülozdan sonra doğada en fazla bulunan ikinci biyopolimerdir. Selüloz ve kitinin kimyasal yapıları benzerlik göstermesine ragmen kitosan, kitinden daha işlevseldir. Kitosan karides, ıstakoz, yengeç gibi deniz kabukluları, eklembacaklıların dış iskeleti gibi atıklarından, mantar hücre duvarı ve bazı bakterilerden elde edilerek kitinin (β-(1-4)-poli-Nasetil-D-glukozamin) deasetilasyonuyla elde edilen bir biyopolimerdir. Pestisit için verimli tutucu özelliğine sahip olması sebebiyle, kitosan yapılan çalışmalarda gün geçtikçe daha fazla oranda kullanılmaktadır. Kitosanı etki eden etmenler molekül ağırlığı, viskozite deastilasyon derecesi, renk ve çözünürlük olarak sıralayabiriz. Kitosanın toksik bir etki oluşturmaması ve alerjiye neden olmaması sebebiyle de tercih edilen bir polimer halini almıştır. Ayrıca biyogeçirgen ve biyoparçalanabilir olması sebebiyle farmasötik ve medical alanda ilgi çekici ve önemli bir yere sahiptir. Günümüzde biyoteknoloji, medikal, su arıtımı, kozmetik sanayi, ziraat ve gıda sektöründe kitosan kullanılmaktadır.

Kitosan ile ilgili yaklaşık yirmi üç bin araştırma sonucu yayınlanmış ve yayınlanmaktadır.

Bu tez çalışmasında ise geri dönüşüme büyük katkıları bulunmasıyla atık olan karides kabuklarından kitin elde edilip deasetilasyonu yapıldıktan sonra kitosan elde edilmiştir. Elde edilen kitosan ile atık sularda ciddi sorunlara neden olan pestisitlerden Difenacanozole'nin adsorpsiyon çalışmalarını içermektedir. Difenocanazole; bir çok meyve, sebze, tahıl ve diğer birçok üründe hastalık kontrolü için kullanılan geniş spektrumlu bir fungisittir. Ilk olarak pH 3- pH 8 aralığında adsorpsiyon çalışmaları yapılmış optimal pH noktasının pH 5 olduğu saptanmıştır. Ayrıca yapılan çalışmada pestisit konsantrasyonu, sıcaklık, adsorpsiyon izotermi ve kinetik modellemenin adsorpsiyona olan etikileri üzerine araştırmalar yapılmıştır. Sıcaklık artışı ile beraber adsorpsiyonun da artış gösterdiği ve doğru orantı sağladığı gözlemlenmiştir. Langmuir izoterm modelinin kitosan ile beraber su arıtımında uygun bir adsorbent olduğu görülmüştür. Kinetik modelde ise Pseudo-Second Order uygunluğu tespit edilmiştir. Konsantrasyonun ise artmasıyla adsorpsiyonun arttığı görülmüştür. Araştırma sonucunda; meydana gelen adsorpsiyon izoterm modelinin Langmuir izoterm modeliyle örtüştüğü ve uygun olduğu tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen veriler ışığında, kullanılmayıp çöpe atılan karides kabukları geri dönüşüme uğramış ve kitosan biyopolimerleri ile atık sularda büyük ekolojik problem haline gelen ve sağlık sorunları teşkil eden Difenocanazole fungusitinin farklı koşullarda adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda atık sulardaki pestisit kalıntılarının uzaklaştırılması ve arıtılmasında kitosanın uygun bir adsorbent olarak kullanılabileceği görülmüştür.

TEŞEKKÜR

Öncelikle tez sürecim boyunca bilgi ve disiplinli karakteri; sabırlı, titiz ve anlayışlı tutumu ile araştırmalarımın yürütülmesi ve yönlendirmesinde sonsuz destek ve katkıları bulunan, her zaman sevgi ve saygı duyacağım danışmanım Sayın Doç. Dr. Aygül KÜÇÜKGÜLMEZ YANDIM'a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Tezimin deneysel çalışmaları sırasında bilgi ve deneyiminlerinden faydalandığım ve büyük yardımlarını gördüğüm değerli hocalarım Prof. Dr. Osman GÜLNAZ ve Ar. Gör. Dr. Evşen GÜZEL'e en içten duygularımla teşekkür ederim. Tez eğitimim süresince destek olan, yardımlarını esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Ali Eslem KADAK'a teşekkür ederim. Tez okuma ve yazım kurallarına yardımcı olan Nesim YANDIM'a, desteklerini esirgemediği için teşekkür ederim.

Fen ve mühendislik grubu, FYL-2019-11654 proje kodu ile beni destekleyen Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Destekleme Birimine teşekkürü bir borç bilirim.

Yaşamı daha yaşanılır kıldıkları, desteklerini hiçbir zaman esirgemedikleri, tüm zor hallerim de dahi yanımda oldukları, sevgi ve sabırları için kardeşlerime ayrıca teşekkür ederim. Dünya yaşamımda varlığımın ilk aşamasından beri yanımda olan hayatımın her döneminde gurur ve minnet duyacağım anne ve babam İğde ALTUN ve Ahmet ALTUN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I
ABSTRACT II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET III
TEŞEKKÜR VII
İÇİNDEKİLER VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ XII
ŞEKİLLER DİZİNİ XIV
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİ XVI
1. GİRİŞ 1
1.1. Pestisitler 1
1.1.1. Türkiye'de Pestisit Kullanımı 2
1.1.2. Pestisit Kullanımının Diğer Disiplinlerle İlişkisi 7
1.1.3. Pestisitlerin Yayılma Yolları 8
1.1.4. Pestisit Kullanımındaki Sorun ve Tehlikeler 9
1.1.5. Pestisit Türleri 12
1.1.5.1. İnsektisitler 14
1.1.5.2. Fungisitler 15
1.1.5.3. Herbisitler 15
1.1.6. Difenoconazole 15
1.2. Kitin ve Kitosan 16
1.2.1. Kitin ve Kitosanın Tarihi 17
1.2.2. Kitosanın Kimyasal Yapısı 18
1.2.3. Kitosan Eldesi 19
1.2.4. Kitosanın Özelliklerine Etki Eden Parametreler 20
1.2.4.1. Deasetilasyon Derecesi 21
1.2.4.2. Molekül Ağırlığı 22
1.2.4.3. Viskozite 22

1.2.4.4. Çözünürlük 23
1.2.5. Kitosanın Kullanım Alanları 24
1.3. Adsorpsiyon 28
1.3.1. Adsorpsiyonun Tanımı 28
1.3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler 30
1.3.2.1.Sıcaklık 30
1.3.2.2. pH 31
1.3.2.3. Molekül Büyüklüğü 31
1.3.2.4. Yüzey Alanı 31
1.3.2.5. Adsorbat Özellikleri 31
1.3.2.6. Adsorban Özellikleri 32
1.3.2.7. Adsorpsiyon Ortamının Özellikleri 32
1.3.3. Adsorpsiyon Tipleri 33
1.3.3.1. Fiziksel Adsorpsiyon 33
1.3.3.2. Kimyasal Adsorpsiyon 34
1.3.3.3. Değişim Adsorpsiyonu 36
1.3.4.Adsorpsiyon İzotermleri 37
1.3.4.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi 38
1.3.4.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi 40
1.3.5. Pestisit Adsorpsiyonu 41
1.4. Çalışmanın Amacı 42
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 43
2.1. Kitosanın Pestisit Adsorbsiyonu ile İlgili Çalışmalar 43
2.2. Kitosan ile Yapılmış Bazı Adsorpsiyon Çalışmaları 48
2.3. Diğer Materyallerin Pestisit Adsorbsiyonu ile İlgili Çalışmaları 56
2.4. Kitosanın Su Arıtımında Kullanımı ile İlgili Çalışmalar 62
3. MATERYAL VE METOT 67
3.1. Materyal 67
3.1.1. Adsorbent – Kitosan 67

3.1.2. Adsorbat - Difenoconazole 69
3.2.Metod 72
3.2.1. Adsorpsiyon Çalışmaları 72
3.2.1.1. Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi 72
3.2.1.2. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi 72
3.2.1.3. Adsorpsiyon Üzerine Pestisit Konsatrasyonunun Etkisi 72
3.2.1.4. İzoterm Çalışmaları 73
3.2.1.5. LC-MS/MS Analizi ve Cihaz Koşulları 73
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 75
4.1. Kitosanın Karakterizasyonu 75
4.2. Adsorpsiyon Sonuçları 75
4.2.1. Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi 75
4.2.2. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi 77
4.2.3. Adsorpsiyon Üzerine Pestisit Konsantrasyonun ve Sürenin Etkisi 79
4.2.4. Adsorpsiyon İzotermi 80
4.2.5. Kinetik Modelleme 82
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 85
KAYNAKLAR 89
ÖZGEÇMİŞ 105

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 1.1. Türkiye'de Tarım İlaçları Üretim Değerleri (ton)..... 4
Çizelge 1.2. Kitin Kitosan ve Türevlerinin Uygulama Alanları 24
Çizelge 2.1. Farklı Kitosan/Kitin Bazlı Kompozitler Kullanılarak Metal İyonlarının Uzaklaştırılmasının Adsorpsiyon Çalışmaları..... 52
Çizelge 2.2. Çeşitli Kitosan/Kitin Bazlı Kompozitler Kullanılarak Diğer Kirleticilerin Uzaklaştırılmasının Adsorpsiyon Özellikleri ve Çalışmaları..... 55
Çizelge 2.3. Organik Kirleticilerin Flokülasyonunda Kullanılan Kitosan Preparatlarının Özellikleri Ve Yapılan Bazı Çalışmalar..... 65
Çizelge 3.1. Difenoconazole Kimliği 70
Çizelge 3.2. Difenoconazole'un Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 71
Çizelge 3.3. Kantitatif Analizler Çoklu Reaksiyon İzleme Değerleri..... 74
Çizelge 4.1. Karides Kabuklarından Elde Edilen Kitosanın Özellikleri 75

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. Türkiye'de Yıllara Göre Pestisit Kullanımı 3
Şekil 1.2. Türkiye'de Pestisitlerin Yıllara Göre Kullanım Grafiği 5
Şekil 1.3. Pestisit Uygulamasının Diğer Disiplinlerle Olan İlişkisi 7
Şekil 1.4. Pestisitlerin Farklı Taşınma Yolları 9
Şekil 1.5. Selüloz, Kitin ve Kitosan Polimerlerin Kimyasal Yapıları 19
Şekil 1.6. Kabuklu Deniz Canlılarının Kabuklarından Kitosan Üretimi Prosesine Ait Akış Şeması 20
Şekil 1.7. Bir Biyomedikal Malzeme Olarak Kitosanın Temel Uygulamaları. 28
Şekil 1.8. Adsorpsiyon Olaylarının Temel Kavramları 35
Şekil 1.9. Örnek Langmuir İzotermi 40
Şekil 3.1. Karides Kabuk Atıkları 67
Şekil 3.2. Kurutulmuş Karides Kabukları 68
Şekil 3.3. Kitosan 68
Şekil 3.4. Difenoconazole Pestisitine Ait Kromatogram 74
Şekil 3.5. Difenoconazole Pestisitine Ait Kalibrasyon Grafiği 74
Şekil 4.1. Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi 76
Şekil 4.2. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi 78
Şekil 4.3. Difenoconazole Konsantrasyonun ve Sürenin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi 80
Şekil 4.4. Kitosanın Difenoconazole Adsorpsiyonuna ait Langmuir İzotermi 81
Şekil 4.5. Kitosan ile Farklı Konsantrasyonlardaki Difenoconazole Adsorpsiyon Değerleri İçin Pseudo-Second Order Kinetik Modellemesi 82

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİ

Cs/GO	: Kitosan / grafen oksit
DDT	: Dikloro difenil trikloroethan
İnsek.	: İnsektisit
Akar	: Akarisit
Fum	: Fumigant
Fung	: Fungisit
Herb.	: Herbisit
BGD	: Bitki Gelişim Düzenleyicisi
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
Ni	: Nikel
Cu	: Bakır
As	: Arsenik
Cd	: Kadmiyum
Pb	: Kurşun
MRL	: Maksimum Kalıntı Limiti
ICM	: Entegre Ürün Yönetimi
IPM	: Entegre Zararlı Yönetimi
ArfD	: Akut referans dozu (Acute Reference Dose)
ADI	: Kabul edilebilir günlük alım miktarı (ADI-Acceptable Daily Intake)
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
FAO	: Gıda ve Tarım Örgütü
JMPR	: Pestisit Kalıntısı Uzmanlar Kurulu
SBI	: Sterol Biyosentez Engelleyen
DDA	: Deasetilasyon Derecesi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
IR	: İnfrared (Kızıl Ötesi) Spektroskopisi
pH	: Power of Hydrogen (Hidrojenin Gücü)

HA	: Hiyalüronik Asit
LMW	: düşük moleküler ağırlıklı
HMW	: yüksek moleküler ağırlıklı
kDa	: Kilodalton
CM	: Kitosan mikropartikülü
MP	: Metil parathionun
CCB	: Çapraz Bağlı Kitosan Kaplı Bentonit
pHZPC	: pH Değerleri ve Sıfır Noktası Yükü
AC	: Aktif Karbon
BP	: Bromopropilatın
Org C	: Organik karbon içeriği
PA	: Fenoksi asetik asit
4-CPA	: 4-kloro fenoksi asetik asit
HC Karbon	: Hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbon
ΔH°	: Adsorpsiyon ısıları
GO	: Grafen Oksit
PCP	: Pentaklorofenol
CuCH	: Kitosan nanokompozit

1. GİRİŞ

Yüzey ve yeraltı sularındaki pestisit kirliliği ciddi bir seviyeye ulaşmıştır ve pestisit giderme teknolojilerinin geliştirilmesi, insanlığa ve ekosisteme pestisit zararına maruz kalma riskini azaltmak için önemli bir konu haline gelmiştir. Bununla birlikte, günümüzde tarımda verimliliği artırmak için daha fazla pestisit geliştirilmekte ve kullanılmaktadır. Bu pestisitlerin doğaya deşarjı, yüzey ve yeraltı suyu kirliliğine yol açmakta ve içme suyu yoluyla da insan sağlığı riskini artırmaktadır (Kiso ve ark., 2000).

1.1. Pestisitler

Pestisit, kimyasal ve biyolojik ürün olarak kullanılan gıdaların saklanmasını, endüstrisini, tüketimi sırasında yiyeceklere zarar veren organizmaların ortadan kaldırılmasını ve bitki gelişim periyodunu ayarlamak amacıyla da kullanılabilen toplum sağlığını korumak amacıyla kullanılan ürünlerin hepsine denilmektedir.

Pestisit tarihçesine bakacak olursak M.Ö. 1000 yıllarında kükürt fumigasyonundan Homer bahsetmiştir. Yine M.Ö. 470 yıllarında bitki küfünün (blight) etkisini kaldırmak için Democraticus yaprakları zeytin ekstretine bulanmıştır. Kükürt dumanını Cato M.Ö. 200 senesinde üzüm bağlarında uygulamıştır. Kükürt ve arsenik pestisit olarak kullanılan ilk maddelerdir. Daha sonra 16. yy da nikotin kullanılmaya başlanmıştır. 19.yy'dan itibaren Krizantemden elde edilen Pyrethrum, cıva ve kurşun metali ise daha sonra kullanılmıştır (Çetinkaya Açar, 2015). İlk kez 1874'te Alman bir bilim adamı olan Othmer Zeidler tarafından sentezlenen DDT, çevreye ve insan sağlığına olan önemli zararları nedeniyle çoğu ülkede yasaklanmış olan kalıcı bir pestisittir. (Cutright ve Erdem, 2012).

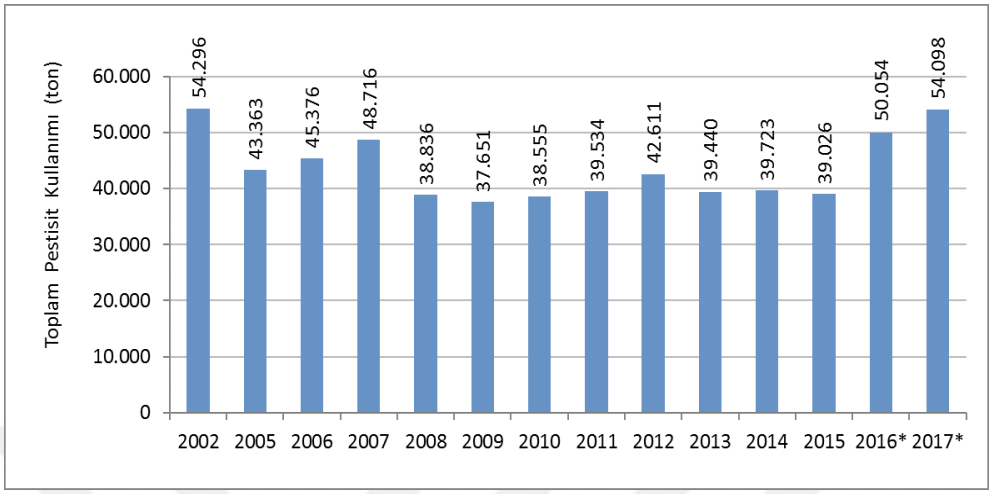
Tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de ekonomik faaliyetlerde zarardan korunabilmek, tarımsal üretimde yabancı ot, zararlılar ve hastalıklarla mücadele

etmek amacıyla pestisitler kullanılmaktadır. Pestisit tüketimi ülkemizde otuz bin tona, dünyada üç milyon tona yaklaşmıştır. Ciddi anlamda artan oranlarla tüketilen pestisitler beraberinde ciddi sorunları da getirmektedir. Pestisitler bitki koruma problemleri savaşında hızlı ve etkili olmaları sebebiyle yoğun ve yaygın bir şekilde kullanılsa da çevre ve canlılar üzerindeki olumsuz etkiler oluşturmaktadır. Zararlıların bu ve benzeri kimyasallara karşı direnç kazanması, pestisit kullanım riskinin azaltılması ve amacına uygun gerçekleştirmesini zorunluluğunu da beraberinde getirmiştir. Gelişmiş ülkelerde bu ikilemler nedeniyle pestisitler bilinçli kullanılmakta, çevre ve insan sağlığı açısından uygun alternatifler geliştirilmekte, riskli pestisitlerin kullanımı önemli oranda azaltılmaktadır (Durmuşoğlu ve ark., 2015).

1.1.1. Türkiye'de Pestisit Kullanımı

T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı çevresel değerlenme göstergeleri incelendiğinde şu sonuçlar ortaya çıkmıştır: "Türkiye'de 2017 yılında tarım ilaçlarındaki toplam pestisit kullanım miktarı, 2016 yılına göre %8,08 artarak 54.098 ton'a ulaşmıştır. Dünyada olduğu gibi ülkemizde de en çok kullanılan pestisitlerden olan fungusitler (mantar öldürücü) 2017 verilerine göre pestisit kullanımının %44'ünü teşkil etmekte, bunun geri kalanını %22,8 ile insektisit (böcek öldürücüler), %23,5 ile herbisitler (yabancı ot öldürücüler), %4,9 ile akarisitler (akar öldürücüler), %0,5 ile rodentisitler (kemirgen öldürücüler) ve % 12,4 ile diğerleri (bitki aktivatörü, bitki gelişim düzenleyici, böcek cezbedici, fumigant, nematisit) oluşturmaktadır."

2017 verilerine göre en çok pestisit kullanan şehirlerimiz; %10,1 ile Antalya, % 9 ile Manisa, % 9 Adana, %5,7 ile Mersin ve %5,7 ile Aydın'dır. 2017 yılı itibariyle Entegre Mücadele prensipleri ile üretim yapılan alanın toplam üretim alanına oranı Türkiye'de %44 olup 2023 yılında %50'ye ulaşması çabalanmaktadır. Türkiye'de pestisit kullanım miktarı Şekil 1.1'de gösterilmiştir (T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2020).



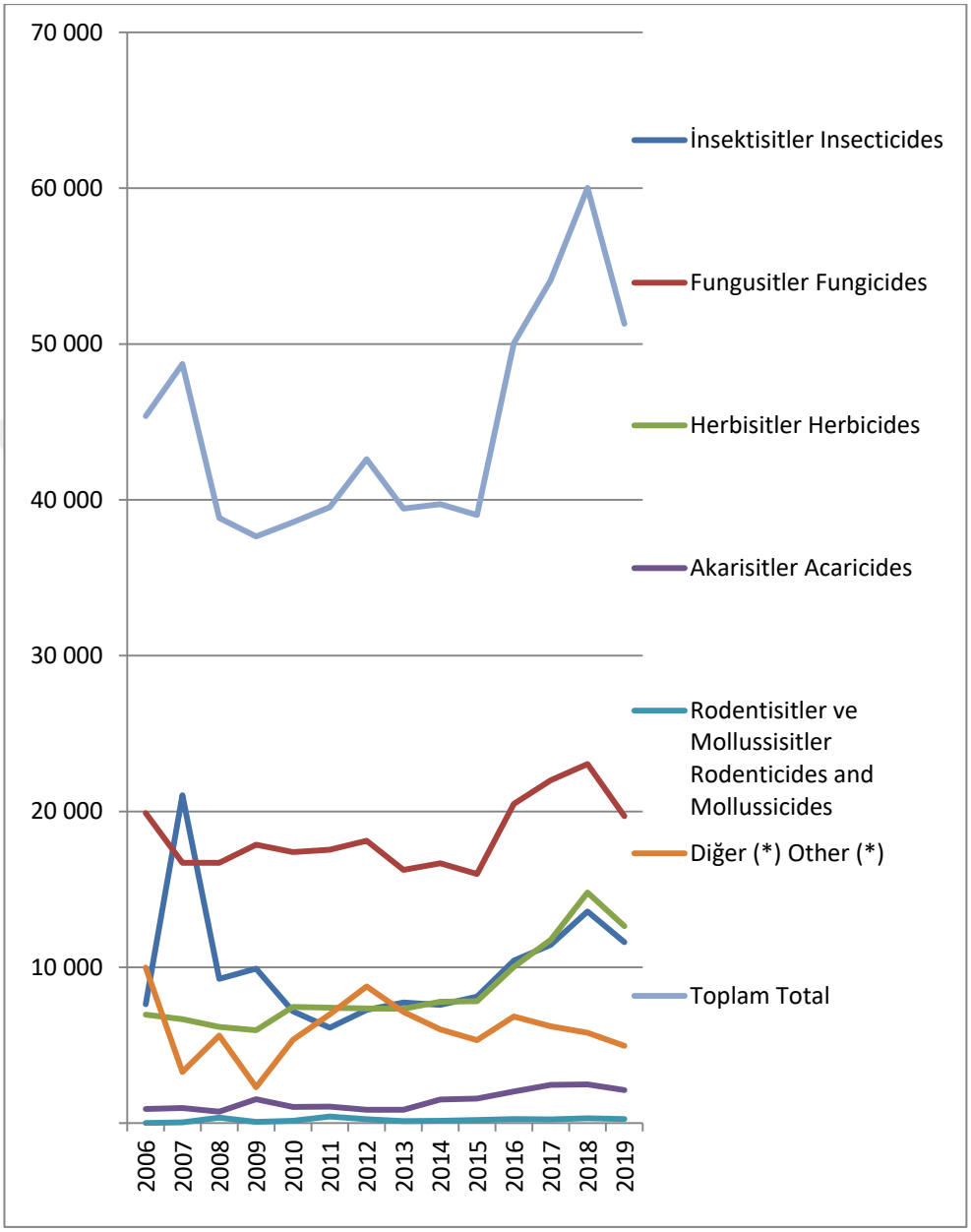
Şekil 1.1. Türkiye'de Yıllara Göre Pestisit Kullanımı (T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2020)

Pestisitlerin Türkiye'de kullanımı incelendiğinde bazılarının kullanımının sürekli arttığı bazılarının ise azaldığı görülmektedir. Çizelge 1.1 incelendiğinde değer ve üretim bakımından fungusitlerin diğer tarım ilaçlarından daha fazla kullanıldığı görülmektedir. Bu bilgiler ışığında bakıldığında Türkiye'de ihtiyaca binaen ihracat yapıldığını ve aktif madde çeşit ve sayısında çok bir değişim olmadığı gözlemlenir.

Türkiye'de pestisit kalıntı analizleri ilk defa Ankara Zirai Mücadele İlaç ve Aletleri Enstitüsü Kalıntı Labaratuvarı'nda Otacı ve Güvener tarafından yapılmıştır (1959). Bilimsel anlamda gelişmiş ülkelerde ise daha erken başlamıştır (1950). Tiryaki 2016 yılında yazdığı çalışmada pestisit kalıntı analizlerinin ülkemizde yeterince yapılmadığını belirtmiş ve yapılan çalışmaların şeffaf olması gerektiğini aktarıp, pestisit kalıntı analizleri sonuçlarının kamuoyuyla paylaşılması gerektiğini savunmaktadır. Ayrıca pestisit kalıntı analizi ile ilgili yapılan proje ve çalışmaların tez veya makaleye dönüşümü yetersiz olduğu bildirilmektedir. Şuan ülkemizde Tarım ve Orman Bakanlığı İl Gıda Kontrol Laboratuvarları'nda pestisit kalıntı analizleri yapılmaktadır (Tiryaki, 2016).

Çizelge 1.1. Türkiye'de Tarım İlaçları Üretim Değerleri (ton) (TÜİK, 2020)

	İnsektisitler	Fungusitler	Herbisitler	Akarisitler	Rodentisitler Mollussisitler	Diğer (*)	Toplam
2006	7 628	19 900	6 956	902	3	9 987	**45 376**
2007	21 046	16 707	6 669	966	51	3 277	**48 716**
2008	9 251	16 707	6 177	737	351	5 613	**38 836**
2009	9 914	17 863	5 961	1 533	78	2 302	**37 651**
2010	7 176	17 396	7 452	1 040	147	5 344	**38 555**
2011	6 120	17 546	7 407	1 062	421	6 978	**39 534**
2012	7 264	18 124	7 351	859	247	8 766	**42 611**
2013	7 741	16 248	7 336	858	129	7 128	**39 440**
2014	7 586	16 674	7 794	1 513	149	6 007	**39 723**
2015	8 117	15 984	7 825	1 576	197	5 327	**39 026**
2016	10 425	20 485	10 025	2 025	259	6 835	**50 054**
2017	11 436	22 006	11 759	2 452	236	6 209	**54 098**
2018	13 583	23 047	14 794	2 486	309	5 801	**60 020**
2019	11 609	19 698	12 644	2 124	264	4 958	**51 297**



Şekil 1.2. Türkiye'de Pestisitlerin Yıllara Göre Kullanım Grafiği (TÜİK, 2020)

Uygun ve Köksel (2010) yaptıkları çalışmada, seksenli yıllardan beri Türkiye'de pestisit kullanımı hızlı bir artış gösterdiğini, ülke pestisit tüketimi toplamının üçte ikisi kadarı Ege ve Akdeniz Bölgelerinde görüldüğünü ifade etmiştir. Diğer yıllardan daha fazla yapılan kalıntı analizleri, yurt bazında pestisit kalıntı düzeyinin azaldığını, fakat hala bazı pestisit kalıntı limitlerine uygun olmayan partiler olduğu AB ülkelerine ihraç edilen ürünlerimizde görülmüştür. Örneğin armutta 2009 yılında ARfD değerinin aşmasının yanısıra MRL değerini de aştığı 2007 yılından beri "amitraz" kalıntısının sorun olduğu bilinmekte ve AB'nin hızlı alarm sistemince iletilmiştir. Reçeteli satış sistemine geçilmiş olması ve yeni yasal düzenlemelerin gerçekleştirilmesi pestisitlerden kaynaklanan sorunların çözülmesi için yeterli olmamıştır. Tüm bulaşılar için 2010 yılının ilk altı ayında önceki yıllara göre hızlı alarm sisteminden alınan bildirimlerde bir azalma olması sevindirici fakat belirleyici olmadığına değinilmiştir.

Türkiye'de %40 ile organik fosforlulardan olan insektisit satışları tarım ilaçları sektörünün en önemli bölümünü teşkil etmektedir. Bunların %20'si meyve üretim pazarında %47'si ise pamukta bulunur. Sentetik pretroidler insektisit satışlarının %21'ini oluşturmaktadır. Bunlardan en önemlileri zetaeypermethrin, lambda ayhalothrin, eypermethrintralomethrindır. Carbosulfan, furat hiocarb karbamatlardan olan en öemli ve en geniş kullanıma sahip tarım ilaçlarıdır.

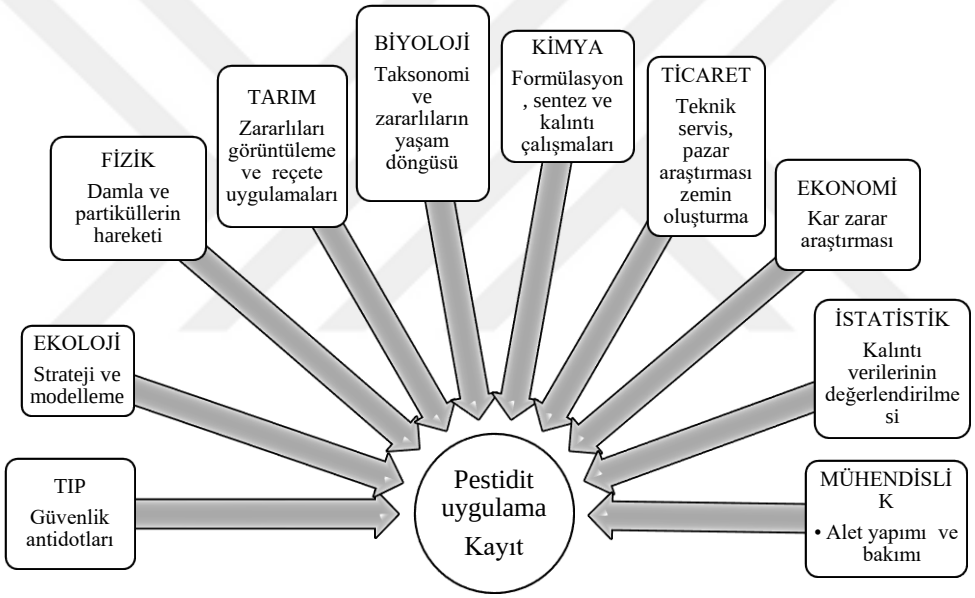
Dünya Sağlık Örgütü (WHO) verilerine göre yıllık olarak dünya'da kullanılan toplam pestisit miktarının 2,5 milyon ton civarında olduğu bildirilmektedir. Fungisitler, herbisitler, insektisitler toplamda en çok kullanılan pestisitlerdir. Akdeniz ve Çukurova Bölgesi Türkiye'de pestisitlerin en çok kullanıldığı bölgedir. Ülkemiz de en çok ihmal edilen yer ise İstanbul ve çevresidir. Bu nedenle pestisit kullanımlarından en çok bu bölgeler etkilenmektedir.

Dünyada ve ülkemizde tarım ilaçları hala kullanılmasına rağmen birçok kişi dünyada pestisit kullanımının terk edildiği kanaatindedir. En gelişmiş ülkelerde dahi tarım ilaçları dışındaki tarımsal savaşın payı %5'i geçmemekle beraber ekolojik mücadele, organik tarım, biyolojik tarım tanımları içerisine giren

konularda dünyada farklı teknolojiler de kullanılmaya başlanılmıştır (Göktürk, 2007).

1.1.2. Pestisit Kullanımının Diğer Disiplinlerle İlişkisi

IPM (Integrated Pest Management) ilkeleri gereği pestisit ne kadar tarımla ilgili de görünse pestisitin ugulama sonrası veya uygulama anında birçok disiplin ile birlikte ilişkisi vardır. Fizik, biyoloji, kimya, ekoloji, mühendislik, ticaret, tıp, ekonomi, kalıntı analizleri için istatistik bu disiplinler arasındadır (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Pestisit Uygulamasının Diğer Disiplinlerle Olan İlişkisi

Pestisit kullanımının diğer disiplinler arasındaki ilişkilerine bakacak olursak tıp alanında güvenlik antidotları, mühendislik alanında alet yapımı ve bakımı bulunmaktadır. Biyoloji alanında taksonomi ve zararlıların yaşam döngüsü incelenmekte, fizikte damla ve partüküllerin hareket ve enerjileri araştırılmakta, kimyada formülasyon, sentez ve kalıntı çalışmaları yapılmakta, tarım alanında zararlıları görüntüleme ve reçete uygulamaları araştırılmakta, ekoloji biliminde

strateji ve modelleme çalışmaları yürütülmekte, ticaret alanında teknik servis, pazar araştırmasına zemin oluşturulması, ekonomi alanında kar zarar araştırması yapılmakta ve istatistik biliminde kalıntı verilerinin değerlendirilme çalışmaları yapılmaktadır (Tiryaki ve ark., 2010).

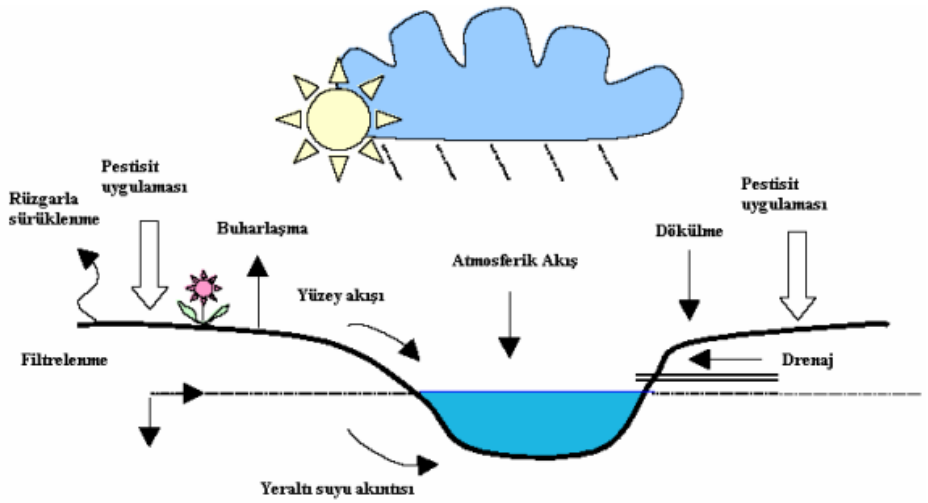
1.1.3. Pestisitlerin Yayılma Yolları

Pestisitler doğrudan uygulama, sürüklenme yağış ya da sulama sırasında bitki yüzeylerini terkederek toprağa geçmektedir. Su akışı ve toprak erozyonu pestisitlerin derelere, göletlere veya göllere karışmasının başlıca yollarıdır. Akan suyun kirletici maddelerinin miktarı, fırtına frekansı, yoğunluğu ve süresi gibi çeşitli iklim faktörlerine bağlıdır; filtrasyon ve yüzey akışını etkilemede toprağın fiziksel özellikleri ve pestisitlerin kimyasal yapısı önemlidir. Çalışmalarda ayrıca, çevreyi kirletmemek için gösterilen çabalara rağmen, yağmur yoluyla çevreye pestisit geçişi potansiyelinin hala var olduğu görülmüştür (Antonious ve Byers, 1997).

2008 yılında yaptığı çalışmada Akça pestisitlerin yayılma yollarını beş başlık altında toplamıştır. Bunlar su ile yayılma, hava yoluyla yayılma, toprak yoluyla yayılma, yiyecekler aracılığıyla yayılma, evde kullanım ile yayılmadır.

Hava yoluyla yayılmada parçacıkların dağılım alanı, hava akımına, püskürtülen hacme, hava sıcaklığına ve parçacıkların büyüklüğüne göre değişmektedir. Su yoluyla yayılım; kimyasalların doğrudan suya aktarılması, evlerden, tarımsal bölgelerden bulaşma ve bitkilerden oluşabilmektedir. Kitlesel etkilenimler yiyecek maddelerin kontamine olmasıyla bulaştırmasına neden olmakta ve yiyeceklerin uygulamalarda kullanılan kaplarla depolanması veya taşınması pestisitlerin yiyeceklerle yayılmasına neden olmaktadır. Toprakla yayılımda, erozyon, bitkilerce alınma, evaporasyon ve sızma şeklinde olur. Bu nedenle de su, canlı organizmalar, hava ve gıdalar etkilenmektedir. Pestisitlerin evde kullanılması, kazalara bağlı zehirlenme riskini arttırmaktadır (Akçan, 2008).

Pestisitlerin çevreye ve canlılara zararlarının artmasının nedeni kullanım alanın geniş olmasıdır (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Pestisitlerin Farklı Taşınma Yolları (Öğüt, 2012)

Pestisit kullanımı, mevsimsel uygulama eğilimlerini takip eder; örneğin, yağmur mevsiminde sıklıkla kullanılırlar, bu da su kütlelerine akma olasılığını ve bu kaynakların olası kirlenmesini artırır. Tropikal enlemlerde sınırlı alanlar olan yarı kurak iklime sahip bölgelerde su kütlelerinin pestisitlerle kirlenmesini artırabilmektedir (Gama, 2017).

1.1.4. Pestisit Kullanımındaki Sorun ve Tehlikeler

Pestisitler tarımda; böcekler, kemirgenler, yabani otlar ve diğer istenmeyen organizmaları engelleme, ezme, itme veya azaltmak için kullanılan kompozitlerdir. Dozaj alımlarında kimyasal bileşiklere maruz kalmanın, nörodejeneratif rahatsızlık evriminde, yani Parkinson hastalığının oluşmasında bir bileşen olduğu düşünülmektedir. Bu pestisit kompozitlerin kötü huylu etkisi özetlenmelidir. 1967'den itibaren pestisit kalıntılarına ilişkin çok sayıda kapsamlı inceleme yapılmıştır. Oral dozlarla pestisit alımının genellikle sonucu zehirlenmeler ve

ölümdür, bu tespit pestisit ile intihar girişimleri ve kazara yutma vakalarıda belirlenmiştir. Dünya Bankası Raporu (2008) tahmin edilen kasıtsız pestisit zehirlenmesinin her yıl dünya çapında 355.000 insanın ölümüne neden olduğunu bildirmiştir. Amerika Birleşik Devletleri'nde endüstriyel üretimlerde pestisitle ilgili her 100.000 işçi için yıllık hastalık vakasında artış olduğu bilinmektedir.

Annelerin hamilelik döneminde pestisitlere maruz kalmalarıyla kimyasallar plasentayı aşar ve fetüs tarafından alınır buda doğumdan önce bebeklerin pestisite maruz kalmasına sebep olur. Yeni doğan bebeklerin ilk dışkısında çeşitli böcek ilaçları içeriği bulunması bunun bir kanıtı olmuştur. Pestisitler anne sütünde de bulunabilir, bu durumda bebekler sütü emerek pestisitlere maruz kalırlar. Pestisit araştırmaları yaban hayatı ve ekosistem üzerindeki etkileri araştırılmış ve ciddi endişeler oluştuğu gözlemlenmiştir.

Pestisit kalıntılarına maruz kalma ile ilgili sağlık sorunlarını önlemek veya en aza indirmek için, dünyada kullanılan yüksek doz pestisitlerle ilgili olarak çalışmalar yapılmalı ve doz miktarlarının iyi ele alınması gerekmektedir. Bu hedefe doğru, Hindistan hükümeti tarafından Güney Hindistan'da feci etkileri olan endosülfan için tamamen yasaklanma şeklinde bazı önemli ve katı adımlar atılmıştır. Pestisitlere düşük düzeyde uzun süreli maruz kalmanın nörodavranışsal etkilere neden olduğunu gösteren yeterli çalışma ve kanıt vardır. Pestisit hasarını kontrol altına almak için, çiftçiler pestisitlerin doğru kullanımı, dozları, kapların nasıl atılacağı ve ayrıca güvenlikleri konusunda bilgilendirilmiştir (Yadav ve ark., 2020).

Pestisit formülasyonu hazırlamakla görevli kişiler en yüksek oranda pestisitlere maruz kalan bireylerdir. Ayrıca pestisitlerden etkilenme saçılma ve sıçrama sebebiyle de olmaktadır. Sanıldığının aksine mesleki etkilenim yüksek oranda solunum ile değil deri yoluyla oluşmaktadır. Pestisitler ile uzun etkilenim süreci üreme sağlığı, irritan deri ve solunum sistemi ile ilgili önemli problemlere neden olduğu bilinmektedir. Merkezi sinir sistemini dieldrin ve aldrin gibi organofosfor pestisitlerin karaciğerde tahribat yarattığı bilinmektedir. Kanser

yapıcı etkisi sebebiyle pestisitlerin yasaklanması gün geçtikçe artış göstermektedir. Akut etkileri dermatite, irritasyondan, sistemik emilişe bağlı olarak pestisitlerin, ölüme dahi neden olduğu görülmektedir. Deride alerji ve yanmalara sebep olmaktadır. Pestisitler ayrıca kanser, doğum defektleri, nörotoksisite, nörodavranışsal bozukluklar ve nörofizyolojik değişiklikler, üreme, fertilite üzerindeki istenilmeyen etkiler ve kronik hastalıklar meydana getirerek sağlığı tehdit etmektedir.

Nijerya'da Çiftçiler Arasında Gıda Ürünlerinde Pestisit Güvenliğine baktığımızda aşağıdaki önlemler alınmıştır;

- Pestisit uygularken asla yemek yemeyin, içmeyin veya sigara içmeyin.
- Kullanım sırasında püskürtme bölümü tıkanırsa, asla ağız yoluyla temizlemeyin.
- Uygulama oranlarını tavsiye edilen oranda kullanın.
- Tüketim sırasında mahsuller üzerinde toksik kalıntıları önlemek için güvenlik uyarılarına uyun.
- Pestisitlerin komşu ekinlere, çiftlik hayvanlarına, açık sulara ve kuyulara sürüklenmesinin önleyin.
- Mümkünse, sabahın erken saatlerinde ve öğleden sonra tarımsal mahsüllere püskürtün.
- Tedaviden sonra ekipmanı ve koruyucu kıyafeti temizleyin.
- Boş kaplar gömülmeli veya yakılmalıdır.
- Kendinizi sabun ve suyla yıkayın (Anyim ve Umeh, 2019).

Başka bir sorun ise pestisitler kullanıldıkça böcekler kullanılan bu tarım ilaçlarına karşı direnç kazanmaktadır. Pestisitlere karşı direnç böceklerde zamanla daha da yüksek oranlarda geliştirmektedir. İki tür pestisitlere karşı direnç vardır.

1. Davranışsal
2. Fizyolojik

Yeni nesil zararlının mekanizmadan kaçınması davranışsal direnci oluşturur. Kimyasala karşı bağışıklık geliştirilmesi ise fizyolojik direnci oluşturur. Canlılar koruyucu davranışları direnç olarak sergileyebilmektedir. Sivrisineklerin dinlenme bölgelerini değiştirme davranışları buna örnek olarak gösterilebilmektedir (Güler ve Çobanoğlu, 1997)

1.1.5. Pestisit Türleri

Pestisitler çeşitli alanlarda sınıflandırılmaktadır. Bunlar;

Formülasyon şekillerine göre;

Toz ilaçlar, ıslanabilir toz ilaçlar, kuru tohum ilaçları, suda çözünen tozlar, solüsyonlar veya sulu çözeltiler, emülsiyon yoğunlaştırılmış ilaçlar, yazlık ve kışlık yağlar (beyaz ve sarı yağlar), granüller, zehirli yemler, pelletler, aerosoller, kapsül şekli verilmiş formülasyonlar, gübre karışımları, akıcı konsantreler, yağ konsantreleri ve yağ solüsyonları, çok düşük hacimli ilaçlamaya uygun sulandırılmadan kullanılan sıvı ilaç formülasyonlarını içerir (Göktürk, 2007).

Kullanma tekniğine göre;

Su veya organik çözücü ile seyreltilerek kullanılan ilaçlar ve doğrudan kullanılan ilaçları içerir (Göktürk, 2007).

İlacın fiziki haline göre;

Sıvı (likit) formülasyonlar ve katı formülasyonlar olarak ikiye ayrılır (Göktürk, 2007).

Kullanıldıkları zararlı grubuna göre;

Fungusitler: Mantarları öldürenler

İnsektisitler: Böcekleri öldürenler

Mitisitler: Keneleri öldürenler

Rodendisitler: Kemiricileri öldürenler

Bakterisitler: Bakterileri öldürenler

Nematositler: Solucanları öldürenler

Larvasitler: Larvaları öldürenler

Mollusitler: Salyangozları öldürenler

Akarisitler: Örümcekleri öldürenler

Algisitler: Algleri öldürenler

Avenisitler: Kuşları öldüren veya kaçıranlar

Repellentler: Kaçırıcılar

Atraktanlar: Çekiciler (Açar,2015).

Etki şekillerine göre

Zararlıda; solunum (teneffüs) zehiri, mide zehiri, dyme (temas) zehiri

Bitkide; sistemik olmayanlar, sistemikler, yarı sistemikler'dir.

Zararlıların biyolojik dönemine göre

Erginleri öldürenler, hem yumurtaları hem de larvaları öldürenler (Ovalarvisitler), yumurtaları öldürenler (Ovicitler) ve larvaları öldürenler (Larvisitler) olarak dörde ayrılır.

Kontrol ettiği zararlının bulunduğu yere ve konukçu durumuna göre

Orman zararlılarına karşı kullanılanlar, depodaki ürüne zarar verenlere karşı kullanılanlar, ev böceklerine karşı kullanılanlar, hayvan ve insanlardaki dış parazitlere karşı kullanılanlar, kültür bitkilerindeki zararlılara karşı kullanılanlar,

hastalık ve vektörlerine karşı (karasinek, sivrisinek) kullanılanlar ve kerestelerin korunmasında kullanılanlar olarak ayrılır (Göktürk,2007).

Kimyasal yapılarına göre pestisitleri; dipyridilium bileşikleri, dithio-karbamatlar, karbamatlar, asit bileşikleri, organik civa bileşikleri, organik fosforlular (parathion, malathion, dimethoat vb.), pyretroitler, organik klorlular (DDT, BHC, aldrin, dieldrin, vb.) ve phenoksi asetik olarak ayrılır (Saler, 2006).

Heptachlor, endosulfan, DDT, aldrin, lindane, endrin ve dieldrin organik klorlu pestisitlere örnektir. Bu pestisit grubu yapısında, hidrojen, karbon ve klor atomları bulundurur.

Coumaphos, trichlorfon, parathion, chlorpyrifos, diazinon, dichlorvos, malathion ve mevinphos ise organik fosforlu pestisitlere örnektir. Bu pestisitler etken yapılarında fosfor atomu bulundurarak, trister yapısında olup fosforik asit türevleridir.

Oxamyl, methomyl, pirimicarb, carbofuran, methiocarb, aldicarb ve carbaryl karbamatlı grubunda olup bu pestisitler karbamik asit esteridir (Çetinkaya Açar, 2015).

1.1.5.1. İnsektisitler

Böceklere karşı geliştirilen ilaçlara insektisit denilmektedir. Kimyasal yapılarına ve etki mekanizmalarına göre insektisitler çeşitli sınıflarda incelenmektedir. Asetilkolinesteraz İnhibitörleri 1937 yılında ilk kez Alman kimyacı Schrader ve ekibi tarafından bulunmuştur. Bu grupta karbamatlar ve organo fosfatlı insektisitler bulunmaktadır. Karbamat grubu insektisit 25 çeşit ve organo fosfatlı insektisit ise 200 çeşidi günümüzde hala kullanılmaktadır. Toksikodinamik ve toksikokinetik olarak iki farklılık göstermelerinin nedeni ise yan zincirlerindeki yapısal farklılıklarıdır (Özkaya, 2013).

1.1.5.2. Fungisitler

Genellikle endüstride, bahçelerde, tarım ve ev gibi farklı alanlarda fungusitler kullanılır. Tohumların taşınması sırasında, çimlenmesi, depolanmasında etrafa bulaşan küflerin, halı ve kumaş gibi evlerde kullanılan eşyaların korunmasıda fungusitler sıklıkla kullanılmaktadır (Akyıl, 2006).

1.1.5.3. Herbisitler

Ziraatle uğraşanların en büyük sıkıntısı yabancı otlar ve onların kontrolüdür. Yabancı ot kontrolünde kullanılan ilaçlar herbisit adı altında toplanmaktadır. Yabancı ot kontrolünde son 50 yıldır özellikle sentetik herbisitler kullanılmaktadır. Dünyada olduğu gibi yabancı ot mücadelesinde artan oranda herbisit kullanımının ülkemizde de önemli bir yeri vardır. Çünkü tohumları ürün içine yabancı ot karışması satış fiyatının düşmesine sebep olmaktadır. 2,4-D ülkemizde ve dünyada seçici olarak en yaygın kullanılan herbisitlerdendir. Herbisitler hiç şüphesiz tarım verimini arttırmaktadır (Topal, 2011). İnsektisit ve fungusitlere oranla herbisitler dünya genelinde en az kullanılan pestisit olsa da şuan pestisit kullanımında herbisitlerin kullanım oranı %37'ye ulaşmıştır.

1.1.6. Difenoconazole

Difenoconazole; pek çok meyve, sebze, tahıl ve diğer birçok üründe hastalık kontrolü için kullanılan geniş spektrumlu bir fungisittir. Difenoconazole ilk kez 2007 yılında, JMPR tarafından incelenmiştir (Joint, 2011). Difenoconazole; toprak, yaprak ve tohum kaynaklı fungal hastalıklara etkili sistemik SBI grubu difenoconazole; Basidiomycetes, Ascomycetes ve Deuteromycetes grubundaki fungisitlerdendir. Karaleke (*V. inaequalis, V. pirina*) mücadelesinde armut ve elmada tedavi edici lokal güçlü ve sistemik translaminar özellik bulunduran meyve ve yapraklarda koruyucudur. Bitki bünyesine ilaçlamadan sonra bitkiye iki saat içerisinde yarığın tüm bölgesine ve bitki içerisine yayılır. Türkiye'de ilk defa 1993 senesinde farklı firmalarca 28 ticari isimle olmak üzere piyasaya sürülmüş olan bir

fungisittir. Armut karalekesi (*Venturia pirina*) Yaprak leke hastalığı (*Cercospora beticola*), Elma karalekesi (*Venturia inaequalis*), Şeker pancarında külleme (*Erysiphe betae*) ile beraber yalnız başına ve diğer fungusit pestisitlerle solüsyon halinde pek çok konuda ruhsatlı bir tarım ilacıdır. Bu grup içerisinde genel olarak kullanılan *V. inaequalis'i*n savaşında difenocanozole ve myclobutanile karşı hassasiyet ve direnç oluşturduğu bazı araştırmacılar aracılığıyla bildirilmiştir (Polat, 2019).

1.2. Kitin ve Kitosan

Çeşitli nedenlerle, özellikle çevresel etki veya toksisite sorunları nedeniyle, biyopolimerler giderek artan bir şekilde sentetik polimerlerin ilginç ikameleri olarak kabul edilmektedir. Bunlar arasında, β (1→4) -bağlantılı polisakkaritler ailesine ait kitin ve kitosan gibi glikozaminoglikanlar oldukça umut verici maddeler olarak görünmektedir (Sorlier ve ark., 2001).

Balıkçılık, tekstil, gıda ve ekoloji alanlarında, akademi ve endüstri araştırmacılarından, yenilenebilir olan ve atık sorunlarını hafifletmek için kitin kullanılması istenmiştir. Bugün, farklı hayvan kaynaklarından elde edilen kitin ve kitosan ticari olarak temin edilebilmektedir (Kumar ve ark., 2004).

Tabiatta çok az bulunan katyonik bir polielektrolit amino grupları olan, kitinin[(C8H13O5N)n] N-deasetile olmuş türevi kitosan [(C6H11O4N)n]'dır (Olcay, 2015).

Kitin, çok sayıda canlı organizma tarafından sentezlenir. Dünyada her yıl üretilen kitin miktarı göz önüne alındığında selülozdan sonra en bol bulunan biyopolimerdir. Kitin, artro-podların dış iskeletinde mantar ve mayanın hücre duvarlarında yapısal bileşenleri oluşturan sıralı kristal mikrofibriller olarak doğal yapılarında bulunur (Rinaudo,2006).

Kitosan, kitinin aşamalı olarak deasetilasyonudur. Elemental analizde, kitosanlar %7'den fazla nitrojen içeriğine sahiptir ve asetilasyon derecesi 0,40 daha düşüktür. Genellikle asetil grubunun çıkarılması konsantre NaOH çözeltisi (sulu

veya alkollü) ile gerçekleştirilen bir işlemdir. Depolimerizasyon ve reaktif türlerin oluşumu gibi istenmeyen reaksiyonlardan kaçınmak için, bir nitrojen tasfiyesi veya alkali çözeltiye sodyum borohidrit ilavesiyle oksijenden koruma gereklidir. Bununla birlikte, aşırı miktarda NaOH, ekonomik ve ekolojik bir endişeyi temsil etmektedir; bu nedenle, NaOH'ı minimumda tutmak için alternatifler aranmaktadır: örneğin, kitin, 180°C'de ekstrüzyon yoluyla NaOH tozu (ağırlık oranı 1:5) ile karıştırılır ve yüksek oranda deasetile ve çözünür kitosan elde edilir (Kumar ve ark., 2004).

Kitin ve kitosan, çok çeşitli organizmalarda bulunmaktadır. Kabuklularda ve böceklerde kitin biyosentezinin çoğu, kütikülün (dış iskelet) hemen altında bulunan epidermal hücre tabakasında meydana gelir. Kitin genellikle glukanlar, proteinler ve kalsiyum karbonat gibi diğer hücresel materyallerin varlığından oluşur. Kitinin en saf formlarından biri, *Thalassiosira fluviatilis* gibi bazı merkezi diatomların sivri uçlarıdır. Bazı algler ayrıca %100 N-asetillenmiş kitin üretmektedir (Hudson ve Jenkins, 2002).

1.2.1. Kitin ve Kitosanın Tarihi

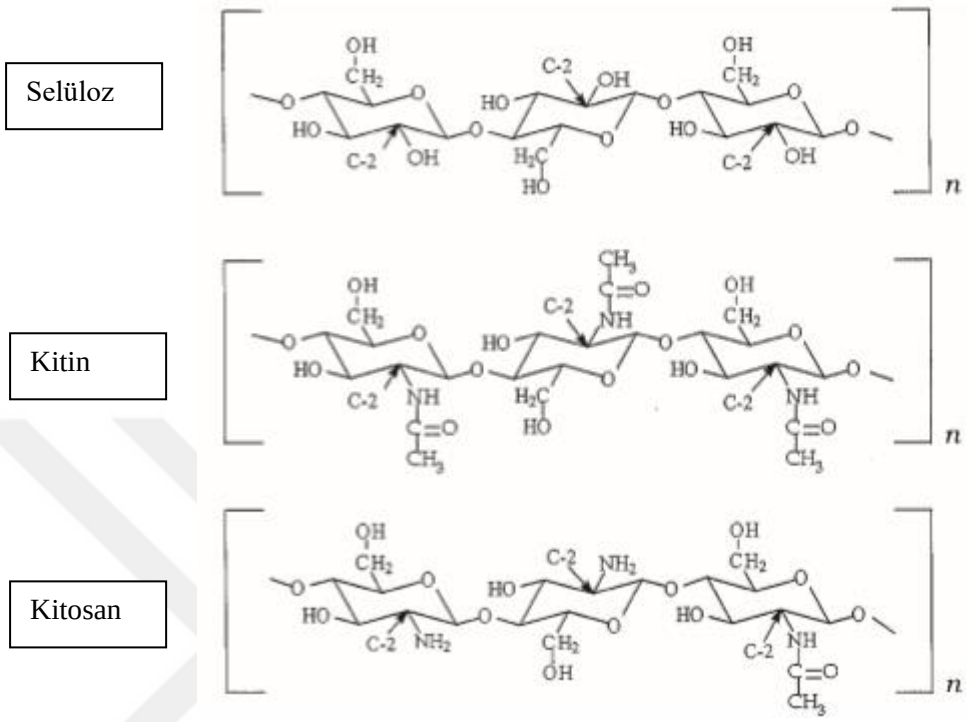
Kitin, (poli b-(1-4) N-asetil-D-glukozamin), ilk olarak 1884 yılında tanımlanmış büyük önemi olan bir doğal polisakkarit'dir (Rinaudo,2006).

Kitin ilk defa Braconnot'un 1811'de mantarlarda ki keşfiyle bulunmuştur. Bu dönem 1799'dan 1894'e kadar olan ilk dönemi kapsamaktadır. Kitin adı, 1823'te Odier tarafından "Daha sonra böceklerde aynı bileşik olduğu anlaşıldığı" için verilmiştir. Kitosan adı 1894'te Hoppe-Seyler tarafından tanıtılmıştır fakat kitosandan ilk defa "kitin modifie" 1859'da Rouget bahsetmiştir. İkinci dönem olan 1894'ten 1930'a kadar, kitinin selülozla özdeş olup olmadığı konusundaki tartışmalar nedeniyle bir kafa karışıklığı dönemi olmuştur ancak 1843'te hem Lassaigne hem de Payen, kitinin nitrojen içerdiğini kaydetmiştir. 1930'dan 1950'ye kadar olan üçüncü dönem de kitin yapısının karakterizasyonu, çok sayıda patent ve ilk pratik uygulamalarla belirlenmiştir. 1950'den 1970'e çok sayıda temel çalışma

yayınlanmış olmasına rağmen kısa bir şüphe dönemi tekrar oluşmuştur. Son olarak, gerçek kullanım dönemi 1970'den beri devam etmektedir. Kitin ve ana türevi olan kitosan'ın çok sayıda endüstriyel uygulamaları olduğu görülmüştür (Crini, 2019).
Özellikle Şili, Norveç ve Meksikada kitin ve kitosanın üretimi çalışmaları yürütülmektedir. Günümüzde özellikle konserve endüstrisine bağımlı olarak Antartika, Japonya, Washington, Oregon ve Virginia'daki kabuklu deniz hayvanlarından kitin ve kitosan üretimi gerçekleştirilmektedir (Olcay, 2015).
1977 senesinde kitin ve kitosana dair ilk detaylı araştırmalar Muzarelli tarafından yapılmıştır. Daha sonra konu ile ilgili çalışma ve incelemeler günümüze kadar devam etmektedir. Dünyada hem geri dönüşüm amacıyla ekolojik anlamda hem de ekonomik olarak kabuklu su ürünleri atıklarından elde edilen kitin ve kitosan önemli bir yere sahiptir (Çarıkçı,2015).

1.2.2. Kitosanın Kimyasal Yapısı

Kimyasal yapı olarak kitosan selüloza çok benzemektedir. Kitosan ve selüloz arasındaki tek farka bakacak olursak kitosanın yapısında $–NH_2$ fonksiyonel grubu selüloz yapısında ise –OH fonksiyonel grubunun yer almasıdır. Kitosanın fonksiyonel grubundan dolayı biyopolimer zincir yapısının polikatyonik olmasına neden olur bu sebepledir ki kitosan çok elverişli ve üstün özellik oluşturmuştur. Kitosanın kullanımını öne çıkaran başka bir avantaj ise zincir yapısında –NH ve –OH gruplarına sahip olmasıyla modifiye kabiliyeti öne çıkan özelliklerindendir (Taş ve ark., 2017). Selüloz, kitin ve kitosanın kimyasal yapıları Şekil 1.5'te verilmiştir (Knaul ve ark., 1998).



Şekil 1.5. Selüloz, Kitin ve Kitosan Polimerlerin Kimyasal Yapıları (Knaul ve ark., 1998)

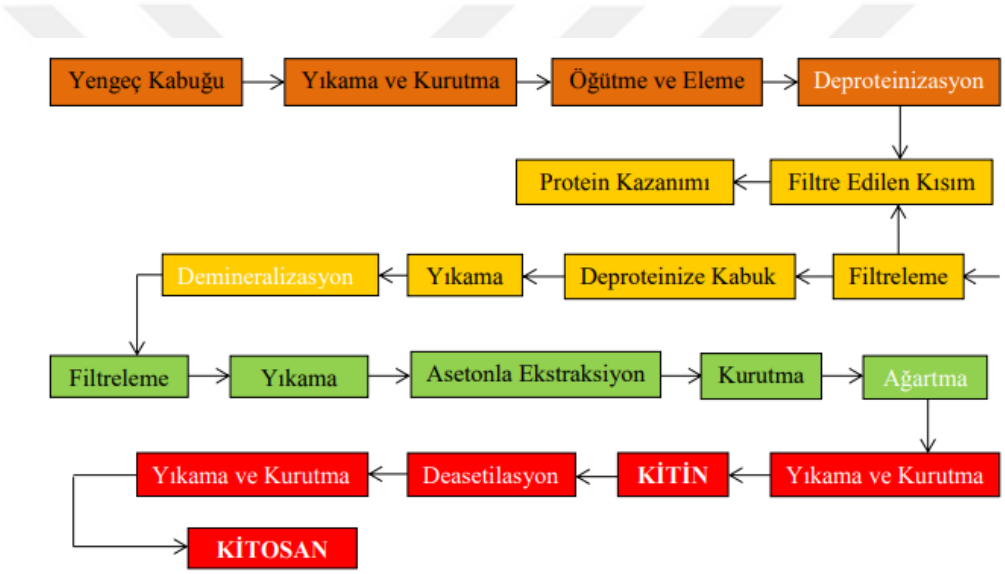
1.2.3. Kitosan Eldesi

Saf malzemeler ile kimyasal, mekanik ve enzimatik yöntemler geliştirilerek kitosan elde etme çalışmaları vardır. Kitin elde etmenin en çok kullanılan yöntemi, yengeç ve karides endüstrilerinden gelen kabuklu su ürünü atıklarının kimyasal olarak işlenmesini içerir. İlk adım olarak kabuk oda sıcaklığında seyreltik hidroklorik asit ile demineralize edilir. Bunu sodyum hidroksit ile deproteinizasyon adımı takip eder. Böylece deasetillenmiş bir kitin elde edilir ve daha sonra kitosan için deasetilasyon yapılır (Hudson ve Jenkins, 2002).

Kitosanın biyolojik sentezi, çeşitli organizmalardan olan *Mucor rouxii, Phycomyces blakesleeanus*'ta gerçekleştirilir. Bu canlıların hücre yapıları kitosan

üretimi için kullanılır ve oluşan yapı *Aspergillus niger* ortamına aktarılır. Bu şekilde kitin deasetilasyonu oluşur. Kitosan eldesi 96 saatlik inkübasyon sonrasında gerçekleşir. Crustacea kabuklarının deproteinizasyonu için proteazlar kullanılır. Takeda ve Abe (1962) Crustacea atıklarında proteinlerin uzaklaştırılması için proteolitik enzimler kullanmışlardır. Araştırmacılar papain, bakteriyal proteinaz ve proteinaz enzimleri kullanmıştır (Kuzgun ve İnanlı, 2013).

Kabuklu deniz canlılarının kabuklarından kitosan üretimi prosesine ait akış şeması Şekil 1.6'da gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Kabuklu Deniz Canlılarının Kabuklarından Kitosan Üretimi Prosesine Ait Akış Şeması (Bulut ve Elibüyük, 2017)

1.2.4. Kitosanın Özelliklerine Etki Eden Parametreler

Kitinin kaynağı, NaOH ile işlem süresi, işlem esnasındaki sıcaklık, izolasyon yöntemleri ve konsantrasyon, kitosanın deasetilasyon derecesini ve moleküler ağırlığını etkiler (Bulut ve Elibüyük, 2017).

Etki eden etmenler molekül ağırlığı, viskozite deastilasyon derecesi, renk ve çözünürlük olarak sıralayabiriz.

1.2.4.1. Deasetilasyon Derecesi

Kitin yapısında bulunan asetil grubunun çıkarılmasına deasetilasyon işlemi denilmektedir. Derişik olarak Na veya KOH çözeltileriyle asetil gruplarını uzaklaştırmak için (%40-50) ile 100 ^{o}C'de 30dk'a işlem yapılarak gerçekleştirilir. DDA'yi atmosfer (hava veya azot), kitin/baz oranı, kitinin izolasyonundan önce uygulanan işlemler, sıcaklık, deasetilasyon süresi, parçacık boyutu ve kitin yoğunluğu değiştirmektedir (Gökçe ve Aktaş, 2008).

Kitosanın deasetilasyon derecesi (DDA), biyopolimerin fiziko-kimyasal özelliklerini ve teknolojik uygulamalarını belirler. DDA'yı belirlemenin basit ve kullanışlı bir yolunu pH-Potansiyometrik titrasyon metodudur. Bununla birlikte, doğru pH-potansiyometrik DDA değerlerini elde etmek için birkaç faktörün dikkate alınması gerekir. Kuru kitosan numunelerinin nem içeriğinin % 15 kadar yüksek olabileceğini ve bu nemin makul bir kısmının normal kurutma ile giderilemeyeceği bulunmuştur. Bazı örneklerde ağırlıkça %1 kadar yüksek olabileceğinden kül içeriği için düzeltmeler yapılmalıdır. Eşdeğerlik noktası belirleme yönteminin de sonuçlarda sistematik varyasyonlara neden olduğu bulunmuştur ve bazı örneklerde, serbest amino içeriğinin mol %'si kadar yüksek ekstra asit de tanımlanmıştır. Sonraki etkiyi telafi etmek için, titrasyonun ikinci eşdeğerlik noktası ayrı ayrı belirlenmeli ve asidin analitik konsantrasyonu bunun için düzeltilmelidir. Burada listelenen tüm düzeltmeler, H NMR ve IR spektroskopik ölçümlerden elde edilenlerle makul uyum içinde olan DDA değerlerini elde etmek için gereklidir. Bu düzeltmelere duyulan ihtiyaç, doğru DDA değerlerini belirlemek için pH ölçümünün yararlılığını ciddi şekilde sınırlar ve bu nedenle potansiyometri, diğer standart spektroskopik prosedürlerle, yani H NMR spektroskopi ile neredeyse hiç rekabet edemez (Balazs, 2007).

Ticari kitosan şuan düşük deasetilasyon dereceli ve yüksek deasetilasyon dereceli formlar olarak bulunmaktadır. Genelde birçok farklı alan ve endüstride daha kolay çözünmeleri ve diğer fizikokimyasal etkinliklerinin daha üstün olmaları sebebiyle yüksek deasetilasyon derecesine ait kitosanlar piyasada düşük

deasetilasyon derecesine sahip kitosanlara göre daha fazla tercih edilmektedir (Küçükgülmez ve Kadak, 2017).

1.2.4.2. Molekül Ağırlığı

Kitosanın bir diğer önemli parametresi ise moleküler ağırlığıdır. Kitosanın üretilecek hammaddenin cinsine göre moleküler ağırlığı değişmekle beraber genellikle 100 ile 1200 kDa arasındadır. Viskozite terimi ve moleküler ağırlık aralarında sıkı ilgi bulunan özelliklerdir. Molekül ağırlığı düşük kitosanın viskozitesi, molekül ağırlığı yüksek olana göre daha düşüktür (Tokatlı ve Demirdöven, 2015).

Son yıllarda, düşük moleküler ağırlıklı (DMA) kitosan nanopartiküller, ilaç dağıtımı ve gen dağıtımı için viral olmayan vektör uygulamalarında büyük potansiyel göstermiştir. Bunun nedeni, yüksek moleküler ağırlıklı (YMA) kitosan ile karşılaştırıldığında, DMA kitosanın daha iyi çözünürlük, biyouyumluluk, biyoaktivite, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve hatta daha az toksisite göstermesidir. Ayrıca, birçok çalışma boyutun önemini vurgulamış ve nanopartiküllerin mikroküre lere göre avantajlarını ortaya çıkarmıştır (Fan ve ark., 2012). Birçok yöntem arasında viskozimetre, moleküler ağırlığın belirlenmesi için basit ve hızlı bir yöntem olarak kullanılır. Bir polimer solüsyonunun içsel viskozitesi, Mark-Houwink denklemine göre polimer moleküler ağırlığıyla ilişkilidir:

$$[\eta] = KMa$$

burada [η] gerçek viskozite, M viskozite-ortalama moleküler ağırlık ve K ve a belirli bir çözücü-çözücü sistemi ve sıcaklık için sabitleridir (Nadarajah, 2005).

1.2.4.3. Viskozite

En önemli ticari parametrelerden biri viskozite'dir. pH aralıkları, iletkenlik, sıcaklık, çözeltide kullanılan polimerlerin miktarı ve cinsine göre viskozite değişkenlik gösterilmektedir. Kitosan miktarı arttıkça viskozite miktarıda

artarak aralarında doğru bir orantı olduğunu gösterir. Ancak artan viskozite ile beraber iletkenlik azalmaktadır (Erdem ve Sancak, 2013).

Kitosanın viskozitesi büyük ölçüde deasetilasyon derecesi, moleküler ağırlık, çözelti konsantrasyonuna, iyonik kuvvet, pH ve sıcaklığına bağlıdır.
Kitosanın ekstraksiyonunda yer alan işlemler, kitosanın viskozitesini de etkiler. Örneğin, kitosan viskozitesi artan demineralizasyon süresiyle azalır. Bough ve diğerleri (1978), kitin hazırlanmasında demineralizasyon aşamasının ortadan kaldırılmasının nihai kitosan ürünlerinin viskozitesini azalttığını bulmuşlardır. Moorjani ve diğerleri (1975), özütleme işleminin herhangi bir aşamasında kitosanın aseton veya sodyum hipoklorit ile ağartılmasının viskozitede önemli bir azalmaya yol açtığını bildirmiştir. No ve diğerleri (1999), kitosan viskozitesinin, dondurma dışında fiziksel (öğütme, ısıtma, otoklavlama, ultrasonikasyon) ve kimyasal (ozon) işlemlerden önemli ölçüde etkilendiğini işlem süresi ve sıcaklıktaki artışla azaldığını göstermiştir (Nadarajah, 2005). Kitosanın hazırlandığı asit türüne göre de viskozitenin değişkenlik gösterdiği bilinmektedir (Kadak, 2017).

1.2.4.4. Çözünürlük

Çözünürlükleri çoğunlukla laktk asit, okzalik asit, serbest amino gruplarına sahip sulu asitlerde, pirüvik asit, asetik asit, formik asit benzeri organik asitlerde çözünmektedir. Ayrıca kitosanın çözünürlüğü asetil gruplarının dağılımına, iyonik güce, N-asetilasyon derecesine ve pH değerlerine de bağlıdır (Tokatlı ve Demirdöven, 2015).

En az derecede %75-80 DDA'da kitosan çözünürlüğünde artma oluştuğu bilinmektedir. Ortamda bulunan elektrostatik etkileşime neden olan asetik ortamdaki NH_2 grubu $-NH_3^+$ şeklinde yer alır. Viskoz çözeltiler oluşturmak, katyonik polielektrolit davranışı göstermek, yüzeylerle etkileşime girebilmek ve zıt yüklü molekül davranışlarını kitosan protonlaştığında oluşturur. Film, lif oluşumunda ve kimyasal modifikasyonların kullanımında da kitosan çözünürlüğü büyük bir önem arz etmektedir (Turan, 2011).

1.2.5. Kitosanın Kullanım Alanları

Kitin ve kitosan yapısının özgünlüğü, birçok proteinin bağlanması ve saflaştırılmasını içerdiğinden biyolojik uygulamalar ve birçok uygulama alanında önem taşır (Hudson ve Jenkins, 2002).

Kitosan, kitin ve türevlerinin kullanım alanları Çizelge 1.2'de gösterilmiştir (Olcay, 2015).

Çizelge 1.2. Kitin Kitosan ve Türevlerinin Uygulama Alanları (Olcay, 2015)

Uygulama Alanları	**Kullanımları**
BİYOTEKNOLOJİ	Enzim immobilizasyonunda Kromatografik yöntemlerde
SU ARITIMI	Atık sudaki metal iyonlarının uzaklaştırılması ve geri kazanımı Kirlenmiş atık sular için koagülasyon ve flokülasyon
MEDİKAL	Antikoagülant ve antitrombojenik materyaller (sülfatlanmış-kitin türevleri olarak) Yanık tedavisinde acıyı dindirme ve iyileştirme etkisi Kontakt lens yapımı İlaç salımı Kanı pıhtılaştırıcı madde Hidrojel yapımı Hemostatik madde Hayvan ve insanlar için yara bandı yapımında Sargı bezi yapımında ve yara tedavisinde (yara tedavisini %30 oranında hızlandırmaktadır.)
KOZMETİK	Aftershave, deodorantlarda koku giderici madde Saç şekillendirici yapımı Antikolestrol ve yağ bağlayıcı olarak zayıflama maddesi Cilt nemlendirmede (nemlendirici kremlerde)
GIDA	Hipokolestrolemik madde (zayıflama maddesi) Atık yiyeceklerin tekrar işlenmesi Doğal kıvamlaştırıcı Gıda koruyucu Filtreleme ve temizleme Hayvan yemlerini de içeren yiyecek katkı maddesi Yiyecek işlemede (örneğin şeker işleme)
ZİRAAT	Bitki tohumu kaplanması Gübre yapımı İnsektisid ve nematositlerde Bitki katkı maddesi Antimikrobiyal ve antifungal madde

Kitin ve kitosan, mahsul verimini artırma kabiliyetleri nedeniyle tarımsal uygulamalarda potansiyele sahiptir. Kitosanın varlığı bitki üremesini artırıyor ve tohumları kitin/kitosan ile kaplamak, bitki kitinazlarının çevreye salgılanmasını aktive ederek zararlılardan ekstra koruma sağlar. Kitin ve kitosanın antibakteriyel ve antifungal özellikleri, sentetik gıda miktarını azaltma potansiyeline sahiptir. Kitin ve kitosan filmler, oksijen geçirgenliği ve nem artırıcı özelliklerinin bir sonucu olarak sentetik sargılarda iyileştirme işlevi görmektedir. Kitosan filmleri ayrıca fiziksel olarak zarar görmüş meyvelerde kahverengileşme seviyesini düşürmüştür. Besin değeri açısından, kitin ve kitosan oligomerlerinin kolesterolü düşürdüğü ve antitümör aktivite sergilediği gözlemlenmiştir. Ayrıca çeşitli atık su arıtmalarında potansiyel uygulamalara sahiptir. Gıdalarda kıvamlaştırıcı olarak kullanılabilmektedir (Hudson ve Jenkins, 2002).

Kitosanın biyoteknolojik çalışmalarında enzim inaktivasyonu ve kromatografik yöntemler kullanılmaktadır. İnsanların sağlığı için tümör oluşumunu engelleyebilmesi, serum kolesterolü seviyesini düşürebilmesi, toksik olmaması, doğal olması sebebiyle oldukça yararlı etkileri bulunmaktadır. Atık su arıtımlarında en etkili malzemelerden biridir. Hayvanlarda kas kütlesini arttırırken, yem tüketimini azaltmaya yarar. Düşük asetilasyon derecesine sahip olan kitosan yaraların hızlı iyileşmasine sebep olur. Yaralarda keratinosit artışına neden olarak iyileşme süresini kısaltır (Kuzgun ve İnanlı, 2013).

Yapılan bir çalışmada doğal kitinden hazırlanan biyopolimer, membranlara dökülen kitosan, hastalarda cilt grefti donör sahasında yara örtüsü olarak test edilmiştir. Yaygın olarak kullanılan bir tül sargısı olan bactigras kontrol görevi görmüştür. % 75 deasetilasyon derecesi ve 10 μm kalınlığında hazırlanan kitosan membran, non-mesh veya mesh formunda kullanılmıştır. Yara iyileşmesindeki ilerleme klinik ve histolojik inceleme ile karşılaştırılmıştır. Yara pansuman bölgesinin kaşıntı ve ağrı duyarlılığı görsel analog skala kullanılarak skorlanmıştır. Mesh kitosan membranı, mesh olmayan membranın aksine, kanın yarayı çevreleyen gazlı beze sızmasına izin vermiş, 10 gün sonra, kitosan giydirilmiş alan,

baktigra giydirme alanına kıyasla daha çabuk iyileşmiştir. Dahası, kitosan ağ zarı, granüler tabakanın yeniden epitelizasyon ve rejenerasyonu üzerinde olumlu bir etki göstermiştir. Veriler, kitosan ağ zarının insan yara sargısının potansiyel bir ikamesi olduğunu doğrulamıştır (Azad ve ark., 2004).

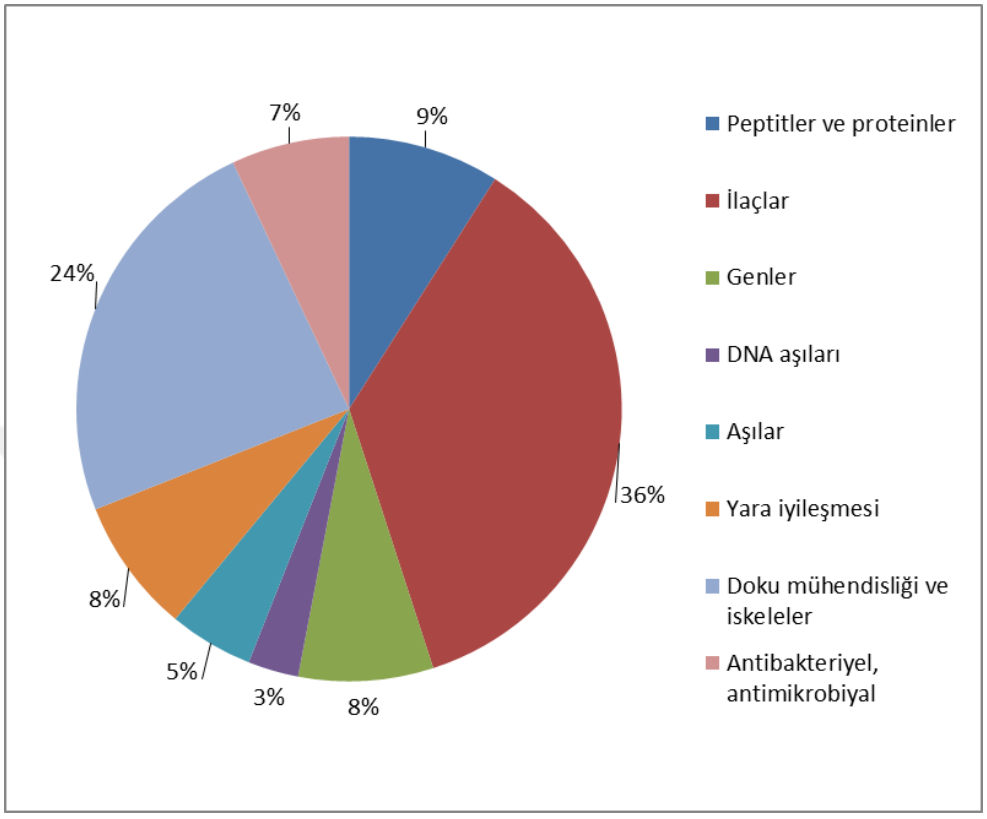
Kitosan biyolojik olarak parçalanabilirliği, biyouyumluluğu, toksik olmayan ve yara iyileştirici özelliklerinin yanı sıra hemostatik aktivitesi nedeniyle de gelecek vaat eden yenilenebilir polimerik malzemelerden biri olarak her geçen gün artarak ilgi görmüştür. Antimikrobiyal ve antioksidan özelliklerinden dolayı gıda sektöründe katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Önceki çalışmalar, kitosanın birçok mikroorganizmanın gelişimini engellediğini bildirmiştir (*Escherichia coli, Staphylococcus sp., Bacillus sp., Salmonella sp., Listeria sp., Micrococcus sp.* ve *Vibrio sp.*).

Kitosan, kitinin alkali durumda deasetilasyonundan kaynaklanan toksik olmayan bir polimerdir. Kimya, biyoteknoloji, tarım, veterinerlik, kozmetik, tıp, diş hekimliği, çevre koruma, tekstil, ambalaj vb. birçok sektörde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunların dışında kitosan gıda endüstrisinde de geniş bir uygulama alanına sahiptir. Farklı balık türlerinin depolanması sırasında hem antioksidan hem de antimikrobiyal etkiler gösterdiği için kitosan ile ilgili çalışmaların sayısı her geçen gün artmaya devam etmektedir. Kitosan potansiyel doğal antimikrobiyaldir ve mantarlar, gram-pozitif ve gram-negatif bakteriler gibi çok çeşitli patojenik ve bozucu mikroorganizmalara karşı yüksek antimikrobiyal aktivite gösterir.

Son yıllarda yapılan insan ve hayvan çalışmaları, kitosan bazlı uygulama sistemlerinin, proteinler ve genler gibi biyoteknoloji ilaçlarının mukozal teslimi için geleneksel formülasyon yaklaşımlarına umut verici alternatifler olduğunu göstermiştir. Çoğu biyoteknoloji ilacı ise hidrofiliktir ve geleneksel ilaçlardan çok daha yüksek moleküler ağırlıklara sahiptir. Bu özellikler, biyolojik bariyerler olarak dağılımları sınırlar ve onları vücut sıvılarındaki endojen süreçlerle bozulmaya duyarlı hale getirir. Son 10 yılda kitosanın ilaç dağıtımında kullanımına

ilişkin yayınlanan makale sayısının tahmini, bu molekülün ilaç dağıtım toplumunda artan bir ilgi çektiğini göstermektedir. PubMed veritabanında kitosanın biyomedikal uygulamaları hakkında yayınlanan makaleler daha yakından incelendiğinde, yarısından fazlasının ilaç dağıtımı ile ilgili olduğu ve bunların önemli bir kısmının peptit ve protein ilaçlar gibi makromoleküllerin verilmesi ile ilgili olduğu açıktır. Aşılar, genler, doku mühendisliği kitosan araştırmalarının diğer önemli alanlarıdır (Şekil 1.7).

Geleneksel farmasötik cihazlarda kitosanın potansiyel uygulamalarının örnekleri arasında bağlayıcı, parçalayıcı ve kaplama malzemesi olarak kullanımı yer alır. Eşsiz polimerik karakteri, jel oluşturucu özellikleri ve bozunma eğilimi nedeniyle, kitosan bazlı kontrollü dağıtım sistemleri de incelenmiştir. İlginç bir şekilde, birkaç rapor, aşıların, peptidlerin, proteinlerin ve morfin gibi düşük moleküler ağırlıklı ilaçların nazal uygulanmasını takiben kitosan formülasyonlarının emilim arttırıcı özelliklerini doğrulamıştır. Nazal yola ek olarak, kitosan, temas süresini uzatmak ve ilaç emilimini iyileştirmek için oküler ve oral ilaç iletimi için bir araç olarak araştırılmıştır. Yapı-özellik ilişkileri üzerine yapılan çalışmalar, bu etkilerin, kitosan molekülünün moleküler ağırlığına ve asetilasyon derecesine bağlı olduğunu göstermektedir (Issa ve ark., 2005).



Şekil 1.7. Bir Biyomedikal Malzeme Olarak Kitosanın Temel Uygulamaları. (Issa ve ark., 2005)

1.3. Adsorpsiyon

1.3.1. Adsorpsiyonun Tanımı

Adsorpsiyon bir katı yüzeyine atomların veya molekül iyonların bir kısmına tutulması olarak adlandırılır. Katı ve sıvılardaki yüzey konsantrasyonunu ilgilendirdiğinden yüzey yapısı olarak adsorpsiyon konsatrasyon değişmesi olarakta adlandırılır. Adsorblayan madde katı ise adsorban veya adsorbent denir adsorplanan maddeye ise adsorbat denir. Eğer ki adsorplanmış maddeyi geri bırakıyorsa bu olay desorpsiyon olarak adlandırılır (Yıldız, 2020).

Adsorpsiyon, molekül türlerini sorbent malzemenin yüzeyinde tutma işlemidir. Adsorpsiyon ekzotermik bir süreçtir. Sorbentler yüksek sıcaklıklarda

oksidasyon işlemi ile elde edilir. Gözenekli yapıları nedeniyle çok yüksek yüzey alanına sahiptirler. Fizyorpsiyon ve kemisorpsiyon olmak üzere iki tür adsorpsiyon işlemi vardır. Fizyorpsiyonda, Van der Waals kuvveti molekül türlerini yüzeyde tutmada rol alır.

Fizyorpsiyonun özellikleri aşağıda özel olarak gösterilmiştir;

- Her türlü malzeme saklanabilir, özgüllüğü yoktur.
- Tersine çevrilebilir.
- Basınca ve sıcaklığa bağlı değişkenlik gösterir. Artan sıcaklıkla orantılı olarak özellikle gaz moleküllerinin adsorpsiyonu artar. Artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon da orantılı olarak artar. Benzer şekilde, basınç veya sıcaklıktaki düşüş adsorpsiyonu azaltacaktır.
- Sorbentin gözenekli yüzeyi arttıkça adsorpsiyonu da artıracaktır.
- İşlemi başlatmak için herhangi bir aktivasyon enerjisi yoktur.
- Kemisorpsiyonda, bazı kimyasal bağlar Van der Waals kuvvetlerinden farklı rol alır.
- Kemisorpsiyonun özellikleri spesifik olarak aşağıda gösterilmiştir;
- Fizyorpsiyonun aksine, bir özgüllüğü vardır. Her malzemenin sorbent ve adsorbat arasındaki işlemi etkinleştirmek için bir yöntemi vardır veya kimyasal bağa ihtiyaç duymaktadır.
- Bu süreç geri alınamaz.
- Fizyorpsiyon gibi, basınca ve sıcaklığa bağlıdır. Artan sıcaklıkla orantılı olarak özellikle gaz moleküllerinin adsorpsiyonu artar. Artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon da orantılı olarak artar. Benzer şekilde, basınç veya sıcaklıktaki düşüş adsorpsiyonu azaltacaktır.
- Fizyorpsiyon gibi, yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon da artacaktır.
- Entalpi yüksektir çünkü kimyasal bağlar bu tipte rol alır.
- Fizyorpsiyonun aksine, aktivasyon enerjisi gereklidir (Öngül,2019).

1773-1777 yıllarında Scheele ve Abbe Fontona tarafından ilk defa keşfedilmiştir.

Sıvı-katı adsorpsiyonu atık su proseslerinde kullanılan adsorpsiyon çeşididir (Uraz, 2015).

Renk giderimi için en yaygın olarak kullanılan adsorban ise aktif karbondur, geniş bir alanı etki etmesi nedeniyle de kullanılmaktadır. Ancak maliyeti yüksek olduğundan kullanımı sınırlıdır. Birkaç araştırmacı, daha az verimli olmasına rağmen daha düşük maliyetler içeren alternatif materyallerin kullanımı üzerinde çalışmaktadır. İncelenen alternatif malzemeler arasında tarım, orman, odun, ağaç kabukları, kitin, silika jel, boksit, bentonit kili, bazı sentetik polimerik adsorbanlar gibi çeşitli düşük maliyetli endüstriyel yan ürünler bulunmaktadır (Voudrias, 2002).

1.3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Bir maddenin yüzeyinde tutulan maddesine "adsorban" (adsorbent)" yüzeyde tutulan maddeye ise "adsorplanan" (adsorbat) denir (Uraz,2015).

Adsorpsiyon özelliklerini sıralayacak olursak; sıcaklık, pH, molekül büyüklük, yüzey alanı, adsorplananın özellikleri, adsorbant özellikleri ve adsorban özellikleri olarak sıralanabilir.

1.3.2.1.Sıcaklık

Adsorpsiyon genel olarak ısıveren bir reaksiyondur. Bu sebeple adsorpsiyon büyüklüğü arttıkça sıcaklıkta azalır. Aralarında hacimsel olarak ters bir orantı vardır. Oluşan ısı ile beraber genellikle kimyasal adsorpsiyonlarda kimyasal tepkime ısısı oluşumu, fiziksel adsorpsiyonlarda kristallenme ve yoğunlaşma mertebeleri olduğu sonucuna araştırmalarda ulaşılmıştır (Ataoğlu, 2015).

Ekzotermik olan adsorbsiyon reaksiyonlarında sıcaklığın küçük değişimleri reaksiyonlara çok etki etmez. Normalde oluşan sıcaklık farklılıkları su ve atıksu

arıtımında çok fazla adsorpsiyon parametrelerinde etkilere sebep olmaz (Filiz, 2007).

1.3.2.2. pH

Asit ya da bazik maddeler bileşiklerin iyonlaşma derece miktarını etkiler. Yapılan araştırmalara baktığımızda adsorpsiyon hızı en fazla nötr olduğu zamanda hızlıdır (Ataoğlu, 2015).

Anyonik iyonlar genelde adsorpsiyonu düşük pH aralıklarında olurken, katyonik metal iyonlar ise adsorplanması için gerekli pH aralığı spesifik, özel aralıklardadır (Filiz, 2007).

1.3.2.3. Molekül Büyüklüğü

Adsorbanın gözenek miktarı molelül büyüklüğüne göre daha güzel sonuçlar gösterir. Adsorplananın çözünürlüğü ve molekül büyüklüğü ise ters orantılıdır. Molekül büyüklüğü azaldıkça adsorplananın çözünürlüğü artacaktır ve adsorplananın çözünürlüğü azaldıkça molekül büyüklüğü artacaktır (Ataoğlu, 2015).

1.3.2.4. Yüzey Alanı

Özgül yezey alanı ile işlenmiş olan adsorpsiyon yüzey işlemi orantılı yapıya sahiptir. Adsorplayıcının yüzey alanının geniş, yüzey alanının gözenekli yapılı olması, parçacık boyutunun gözenekli yapıda ve küçük olması adsorpsiyonu arttıracaktır (Ataoğlu, 2015).

1.3.2.5. Adsorbat Özellikleri

En önemli adsorpsiyon olaylarından biri de adsorbatın çözünürlüğüdür. Kullanılacak maddenin adsorpsiyonu ve ortamdaki adsorpsiyonun gerçekleştği ortam ilişkisi tersttir. Adsorbat-çözücü arasında bağların kırılması ya da parçalanmasıyla adsorpsiyon gerçekleşir. Adsorbat-çözünürlük arasındaki bağ ne

kadar yüksekse çözünürlüğün fazla olduğu bağın kuvvetli olduğu anlaşılır. Bu nedenle adsorpsiyon miktarıda bunla beraber azalır. Adsorbatın molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Gözenekler eğer ki büyük ise bu durum gözeneklerin tıkanmasına neden olarak akif merkezin işlev oluşturmamasına sebep olabilir. Bu şekilde oluşması durumunda adsorpsiyon azalır.

Adsorbatın iyonizasyonu da adsorbsiyona etki etmektedir. Atıksu ve su prosesleri genelde iyonik durumda bulunmaktadır. Nötr maddelere göre iyonik maddeler daha az adsorbe olmaktadır. Adsorpsiyona etki eden diğer proses ise adsorbat polaritesidir. Polar olmayan çözücülere göre polar olan adsorbatlar polar olan cisimleri daha güçlü bir şekilde adsorplar (Filiz, 2007).

1.3.2.6. Adsorban Özellikleri

Adsorpsiyon yüzey alanında olduğu için en önemli parametrelerinden biri yüzey alanıdır. Her katı madde Adsorban olabilir; fakat adsorpsiyon kapasitesini adsorbanın yüzey alanı etkilemektedir. En elverişli adsorban, yüzey alanı boşluklu ve geniş oluşumlu yapıya sahip cisimlerdir. Gözenek miktarı ve adsorbsiyon doğru orantılıdır, biri azalırken diğeri azalır; biri artarken diğeri artar. Adsorpsiyon yüzey alanını bulmak zordur bu nedenle adsorpsiyon birim miktarı (ağırlığı) başına adsorban madde ölçüsü hesaplanır.

Adsorbanın parçacık boyutu da adsorbsiyonun diğer önemli etkilerindendir. Bu özellik ise yüzey alanından ziyade ters orantı göstermektedir. Pek çok araştırma da göstermiştir ki absorbsiyon kapasitesinin arttığı durumlarda parçacık boyutunun azaldığı gözlemlenmiştir (Filiz, 2007).

1.3.2.7. Adsorpsiyon Ortamının Özellikleri

Adsorpsiyonu önemli ölçüde tepkimenin endotermik ya da ekzotermik olup olmadığı etkiler. Ortam pH değeri, sıcaklık ve kullanılan moleküllerin farklılıkları adsorpsiyon yapısını büyük ölçüde etkilemektedir. Ekzotermik adsorpsiyonlarda adsorpsiyon kapasitesi azalırken, endotermik tepkime adsorpsiyonlarında artan

sıcaklıkla beraber moleküllerin absorplanma miktarıda artmaktadır. Ortamdaki pH değeri ise adsorbatın çözelti içinde nasıl olacağını gösterir. Hidronyum ve hidroksil gruplarının durumu pH etkisini gösterecektir. Asidik ortam genelde bazik ortama göre negatif yüklü iyoların adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. Bazik ortamlar ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır (Özkan, 2017).

1.3.3. Adsorpsiyon Tipleri

Adsorpsiyon türü yüzey reaktivitesi, adsorpsiyon sıcaklığı, adsorbat doğası, adsorban doğası içerisindeki adsorbat-adsorbent sistemini etkilemektedir. Adsorpsiyon tiplerini genel olarak üç türde inceleyebiliriz. Bunlar kimyasal, fiziksel ve değişim adsorpsiyonu olarak ayrılır. Adsorpsiyon oluşumlarının fiziksel mi kimyasal mı adsorpsiyon olduğunu bilinmiyorsa ve oluşan proses sonuçları tam kesinliği belli olmuyorsa fazla terim kullanmamak için "Sorpsiyon" ifadesi kullanılmaktadır (Özkan, 2017).

1.3.3.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Çekim kuvvetinin molekülleri arasında katı yüzey ile birlikte adsorplanmasıyla oluşan adsorpsiyon çeşididir. Fiziksel adsorpsiyonda zayıf Van der Waals kuvvetleri etki etmektedir. Eğer ki adsorplanan maddeler iyonik yapılı ise her zaman Van der Waals etkisi altındadır ve elektrostatik kuvvetin etkisinde de aynı şekildedir. Adsorpsiyon ısısı yaklaşık olarak fiziksel adsorpsiyon 10 kcal/mol altındadır. Fakat adsorbatın kaynama noktasından düşük olduğu sıcaklıkta adsorpsiyon önemli bir yere sahiptir. Adsorplanan miktar ile adsorbatın basıncı doğru orantılıdır. Yüzeylerdeki adsorpsiyon niceliği adsorbandan ziyade adsorbatın birer fonksiyonudur. Aktivasyon enerjisine bakacak olursak adsorpsiyon etkilerinde dikkate alınacak durum söz konusu değildir. Genellikle çok tabakalı adsorpsiyon meydana gelir. Adsorpsiyon çeşitlerinden olan fiziksel adsorpsiyon bir hayli hızlıdır. Sıcaklıkla beraber fiziksel adsorpsiyon azalır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanmış gaz fazı sıcaklığın artıp basıncın azalmasıyla rahatlıkla

desorplanabilmektedir. Ayrıca dengesi fiziksel adsorpsiyonda tersinirdir. Herhangi elektron alışverişi gerçekleşmemesiyle beraber fiziksel adsorpsiyon sorbant polarizasyonu olmaktadır. Neredeyse adsorptif ayırma etkileri tüm komisorpsiyona rağmen fiziksel adsorpsiyona dayanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda gaz fazında her zaman egzotermiktir (Abak, 2008).

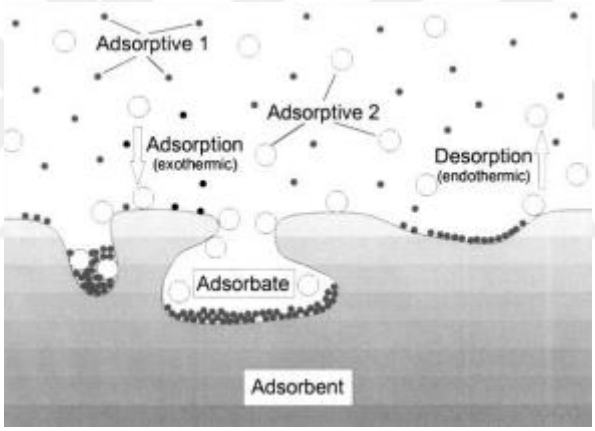
Fiziksel adsorpsiyon için, gaz molekülleri, tüm maddelerin temel özelliği olan zayıf Van der Waals kuvvetleri (dispersiyon-itme kuvvetleri) nedeniyle elektrostatik katkılarla (alandipolü, polarizasyon ve alan gradyanı-dört kutuplu) takviye edilerek katı yüzeyinde tutulur. Etkileşimler dolayısıyla herhangi bir gaza veya adsorbana özel değildir. Kimyasal bağ oluşumunu içermeyen fiziksel adsorpsiyon, yaklaşık 20-40 kJ/mol gibi düşük adsorpsiyon entalpisine sahiptir. Çok katmanlı adsorpsiyon yaygındır. Bir gazın katı tarafından fiziksel adsorpsiyonu tersine çevrilebilir. Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik bir süreç olduğundan ve aktivasyon enerjisinin aşılmasını içermediğinden, düşük sıcaklıkta kolaylıkla gerçekleşebilir. Basıncın arttırılması, Le-chatelier ilkesine göre gaz hacmi azaldıkça daha fazla gazın adsorbe edilmesine neden olur. Adsorbe edilen gaz, basıncı düşürerek veya sıcaklığı arttırarak kolaylıkla desorbe edilebilir (Angı, 2017).

1.3.3.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, moleküllerin adsorban yüzeye yapışmasına göre iki türe ayrılır: fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon. Fizyorpsiyonda, adsorbat molekülleri ile adsorban yüzey arasında Van Der Waals kuvvetleri vardır. Bu kuvvetler zayıf etkileşimlerdir, bu nedenle süreç kolayca tersine çevrilebilir. Bu işlem ekzotermik olup, serbest enerjinin azalmasına neden olur. Öte yandan, kemisorpsiyonda moleküller genellikle kovalent bağlarla yüzeye bağlanır. Kemisorpsiyonun etkili olabilmesi için sıcaklıkların kritik sıcaklıktan çok daha yüksek olması gerekir. Buna rağmen fizyorpsiyon ve kemisorpsiyon süreci kolayca

tersine çevrilemez. Bazı durumlarda, hem fizyorpsiyon hem de kemisorpsiyon aynı anda meydana gelebilir (Yılmaz, 2019).

Kimyasal adsorpsiyon veya kemisorpsiyon durumunda, adsorban ve adsorbat molekülleri arasında yüzeyde güçlü kovalent bağlar oluşur. Temel organik gruplar (amin) ve inorganik metal oksitler (alkali metaller veya alkali-toprak metaller) bu reaksiyon için en popüler yüksek yüzey alanlı konulardır. Amin bazlı adsorbanlar, absorpsiyon işleminde kullanılan sulu amin solüsyonlarından ziyade daha düşük rejenerasyon ısısı nedeniyle geniş çapta incelenmiştir. Ancak düşük karbondioksit kapasiteleri ve yüksek maliyetleri, ticarileştirme ve endüstriyel ölçekte uygulama için bazı önemli dezavantajlardır (Harzand,2018).



Şekil 1.8. Adsorpsiyon Olaylarının Temel Kavramları (Angı, 2017)

Katı yüzey üzerine gerçekten adsorbe edilen moleküller adsorbat olarak bilinir ve yüzeyinde adsorpsiyonun gerçekleştiği maddeye adsorban denir. Gaz fazındaki molekül adsorplanabilirdir. Adsorbe edilen faz, desorpsiyonla serbest bırakılabilir. Adsorpsiyon sistemi Şekil 1.8'de verilmiştir. Adsorbat ve adsorban arasındaki etkileşimin doğası, adsorpsiyonun tipini, yani fiziksel adsorpsiyon (fizyorpsiyon) ve kimyasal adsorpsiyonu (kemisorpsiyon) belirler. Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat gazı ile adsorban arasında elektron paylaşımı veya elektron transferi yoluyla kimyasal bağlanmayı (kovalent veya iyonik) içerir. Bu nedenle

adsorpsiyon entalpisi yüksektir, yaklaşık 40-400 kJ/mol. Yüksek adsorpsiyon entalpisi ve aktivasyon enerjisi nedeniyle, daha yüksek sıcaklık, adsorbe edilen gaz miktarı tercih edilir. Kimyasal adsorpsiyon, maddelerin kimyasal yapısına bağlıdır ve yalnızca adsorbat ile adsorban arasında kimyasal bağ olasılığı olduğunda ortaya çıkan oldukça spesifik bir ifadedir. Katı yüzeyin tek tabakalı kaplanmasıyla sonuçlanır. Kimyasal adsorpsiyon, bağ oluşumunu gerektirdiğinden, doğası gereği genellikle geri döndürülemezdir. Düşük sıcaklıkta fiziksel adsorpsiyonla adsorbe edilen gaz, daha sonra daha yüksek sıcaklıkta kimyasal adsorpsiyonla adsorbe edilebilir (Angı, 2017).

1.3.3.3. Değişim Adsorpsiyonu

Bilinen çalışmalarda iyonik adsorpsiyon olarakta bilinen değişim adsorpsiyonu başlangıcı elektrostatik çekim kuvvetlerine bağlı olarak adsorban üzerindeki yüklü kısımlara bağlanması esasına dayalıdır. Bu tip adsorpsiyon çeşidinde önemli olan adsorbat ile adsorbanın molekül iyon yükleri ve adsorban cinslerinin gözenek büyüklük ve görünümleridir. En iyi adsorplananlar iyon çapı küçük olanlar, adsorbanla zıt elektrik yükünü barındırıp iyonlardan yükü çok olanlardır. Eğer ki iyonlar eş yüklü ise hangisinin iyon çapının malekül yüzeyi farklıysa o dikkate alınır. Yalnızca bu tür bahsedilen özelliklere bakıp yorum yapmak zordur. Adsorpsiyon işlemi için bir çok proses incelenmelidir. Pek çok adsorpsiyon olayında birbirinden farklı adsorpsiyon türleri beraber görülebilmektedir (Özkan, 2017).

Değişim adsorpsiyon oranları dikkate alındığında, olağan sentetik organik iyon değiştiricinin, gözenekleri veya kılcal kısımları sulu çözelti ile doldurulmuş nispeten büyük, gözenekli parçacıklardan oluştuğu hatırlanmalıdır. Bu malzemelerin yüzerme kapasitesinden sorumlu değişim gruplarının, katının içinde rastgele dağıldıkları X-ışını kırınım verilerinden bilinmektedir. Baz değişim reaksiyonu açısından önemlidir.

$$A^+ + BR = AR + B^+$$

A^+ ve B^+, değişen tek değerlikli katyonları temsil ettiğinde ve R, adsorbanın çözünmeyen, dağılmayan anyonik bölümünü ifade ettiğinde, kütlenin tüm taşınması, hareketli sıvı tarafından gerçekleştirilenlerden ayrı olarak, beş aşamaya bölünebilir:

A^+ 'nın çözelti boyunca adsorban partiküllere kadar difüzyonu.

V'nin adsorban partiküllerden difüzyonu (çözelti içindeki anyon ile birlikte). İyonun kapiller boyunca iki boyutlu difüzyonu} - adsorbanın iradesi bir olasılık olarak düşünülmelidir.

Değişimde A^+ ve BR arasındaki kimyasal değişim parçacıkların içindeki pozisyonlar.

Yer değiştirmiş katyonun 13^+ değiştiricinin içinden difüzyonu (adım 2j'nin tersi. (. ">) Yer değiştirmiş katyon B^+ 'nın adsorban partiküllerden çözelti içinden difüzyonu (1. adımın tersi). Değişimin kinetiği ya bir difüzyon ya da bir kütle hareketi tarafından yönetilecektir. Mekanizma, bu nedenle, yukarıdaki adımlardan hangisinin en yavaş olduğuna bağlı olarak gerçekleşecektir (Boyd, 1947).

1.3.4. Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon sürecini tamamen anlamak ve onu iyi ve etkili adsorpsiyon tasarımını oluşturmak için adsopsiyon izotermleri ve yorumlanması önemlidir. Temel olarak, artık konsantrasyonuna karşı katı faz grafiğidir. Sorbentlerin fizikokimyasal parametreleri, termodinamik varsayımları, adsorpsiyon mekanizmaları, yüzey özellikleri ve afinite dereceleri hakkında fikir vermektedir. İki parametreli izotermler, üç parametreli izotermler ve çok tabakalı fizyorpsiyon izotermleri gibi üç başlık altında sınıflandırılabilirler (Öngül, 2019).

Bütün izotermler farklı deneylerde kullanılabilir. Verilen doğrusal grafiğe bakarak en uygun izoterm çeşidi kullanılabilinir. Tek basamaklı kesikli adsorpsiyon sistemleri adsorbsiyon izotermleri tasarımında kullanılmaktadır. Sistemden çıkan ve siteme giren maddelerle kütle dengesi yazılacak olursa:

$V*(C_o - C_e) = m*(q_e - q_o) = m*q_e$

bağıntısı oluşur. Bu bağıntıda;

V; çözeltinin hacmi (L)

C_o; çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_e; adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

m; adsorban miktarı (g)

q_o; adsorpsiyon öncesi gram adsorban üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı (mg/g)

q_e; adsorpsiyon sonrası gram adsorban üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı (mg/g)

q_e yerine denklem düzenlenip yerine en iyi olarak deneyle bulunan ve adsorpsiyonu en iyi şekilde açıklayan q_e yazılırsa:

$$\frac{m}{V} = \frac{C_o - C_e}{q_e} \equiv \frac{C_o - C_e}{\left(\frac{q_m * K * C_e}{1 + K * C_e}\right)} \equiv \frac{C_o - C_e}{\left(K_F * C_e^{1/n}\right)}$$

denklemi oluşur. Bu bağıntı ile bir hacimde bulunan atıksudaki kirleticilerin, istediğimiz arıtım ve derişime kadar ulaşılıp düşürülmesi için ihtiyaç duyulan adsorban düzeyi bulunur. Bu sayede deney verlerine de bakılarak ön tahminlerde bulunulur, tasarım yapımı kolaylaşır (Filiz, 2007).

Bu çalışma için iki parametreli izotermlere ait Langmuir ve Freundlich izoterm modellerini kullanacağız.

1.3.4.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

1916 yılında Irving Langmuir tarafından bulunmuştur. Denge adsorpsiyon sürecini yorumlama ve katıların yüzey alanını tespit etmede kullanılır.

Langmuir, metal iyonlarının katı ve sıvı fazlar arasındaki denge dağılımını temsil eder. Langmuir izotermi, sınırlı sayıda özdeş bölge içeren bir yüzeye tek

tabakalı adsorpsiyon için geçerlidir. Model, yüzey üzerinde homojen adsorpsiyon enerjileri varsayar ve yüzey düzleminde adsorbant geçişi olmaz. Bu varsayımlara dayanarak, Langmuir aşağıdaki denklemi temsil etmektedir:

$$q_e = \frac{Q_o K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

$$q_e = \frac{Q_{max} * a_L * C_e}{1 + a_L * C_e}$$

Ce; adsorbatın denge konsantrasyonu (mg/L)

qe; dengede adsorbanın gramı başına adsorbe edilen metal miktarı (mg/g)

KL; Langmuir izoterm sabiti (L/g)

a_L; adsorpsiyon enerjisine bağlı Langmuir sabiti (L/mg)

Qmax (K_L/a_L); tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir (mg/g)

Qo : maksimum tek katman kapsama kapasitesi (mg/g) (A.O., 2012).

Irving Langmuir tarafından kabul edilen varsayımlar ise şöyledir:

Tek tabaka halinde yani yüzeyde monomoleküler olarak adsorpsiyon gerçekleşir,

Adsorpsiyon dengesine bakılacak olursa dinamik aktif bir dengedir; belirli bir süre aralığında yüzeyden ayrılan madde miktarı, adsorplanan madde miktarına eşittir,

Adsorpsiyon hızı, adsorbanın örtülmemiş yüzeyi ve adsorplanan maddenin konsantrasyonu ile doğru orantılır,

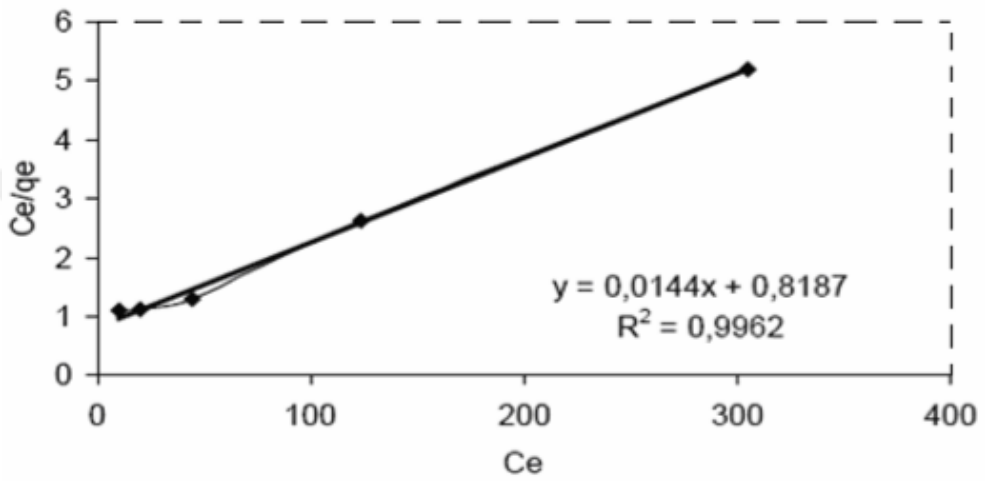
Girişim olarak adsorplanan moleküller arasında etkileşim yoktur,

Bütün adsorban yüzey alanları aslında aktif olmamasına rağmen ortalama olarak alan etkisi kullanılır; bu nedenle tüm yüzey aynı adsorpsiyon etkisine sahip olduğu kabul edilir (Filiz, 2007).

Yukarıdaki denklem lineer forma getirilirse;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{kV_m} + \frac{C_e}{V_m}.$$

denklemi oluşur (Özkan, 2017).



Şekil 1.9. Örnek Langmuir İzotermi

1.3.4.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon işlemi denge durumuna ulaştığında adsorban moleküllerinin sıvı ve katı faz arasında nasıl dağıldığını gösteren en önemli bilgilerdendir. Langmuir ve Freundlich modelleri genellikle denge adsorpsiyon izotermlerini tanımlamak için kullanılır.

Heterojen bir yüzey üzerinde adsorpsiyona dayanan ampirik Freundlich denklemi aşağıdaki gibi verilmiştir:

$$q_e = K_F \times {C_e}^{1/n}$$

Bu ifade aşağıdakileri verecek şekilde lineer şekilde doğrusallaştırılabilir:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n}\ln C_e$$

burada K_F ve n, sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon yoğunluğunu temsil eden Freundlich sabitleridir. K_F ve n, ln qe'nin ln Ce'ye karşı doğrusal bir grafiğinden belirlenebilir. Langmuir izoterminin temel özellikleri, bir adsorpsiyon sisteminin "uygun" veya "elverişsiz" olup olmadığını tahmin etmek için kullanılan boyutsuz sabit ayırma faktörü RL cinsinden ifade edilebilir. Ayırma faktörü, RL tarafından verilir;

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

burada C_0, başlangıç madde (pestisit) konsantrasyonudur (mg/L) ve b, Langmuir adsorpsiyon sabitidir (L/mg). Ayırma faktörünün izoterm şekli üzerindeki etkisine bağlı olarak, RL değerleri 0 <RL <1 aralığındadır (Wang ve ark., 2009).

Belirli bir ampirik denklemden oluşan izoterm Freundlich izotermidir. Adsorpsiyon yüzeyi üstündeki adsorpsiyon alanları Freundlich'e göre karışık, heterojendir yani karışık birbirinden farklı adsorpsiyon alanlarını oluşturmaktadır. Langmuir izoterminden yola çıkılarak Freundlich izotermine düşünce, fikir oluşturmuş denklem eşitliği bulunmuştur. Farklılık olarak Hanry kanunu olarak konsantasyonları uygulanmaz. Denklem ifadesinden sonra tam sabit bir adsorban ifadesi elde edilemez (Ataoğlu, 2015).

1.3.5. Pestisit Adsorpsiyonu

QuEChERS (hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam ve güvenli) yönteminin pestisit kalıntı analiziyle ilgili olduğu yaygın olarak kabul edilmektedir. Dünyadaki birçok resmi laboratuvar, adında özetlenen avantajları nedeniyle rutin olarak kullanılmaktadır. Ancak QuEChERS uygulamasının sınırları henüz belirlenmemiştir. Yöntem, çok çeşitli karmaşık matrislerde farmasötikler, mikotoksinler ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar dahil olmak üzere diğer bileşik

gruplarının analizi için etkilidir. GC-MS analizleri TPPas kullanılarak IS gerçekleştirilir (González-Curbelo ve ark., 2015).

Pestisit tespiti genellikle Alder yöntemi (Klein ve Alder, 2003) olarak bilinen ve Avrupa Normu (DFG-Methode 704) olarak hazırlanan metanol ile ekstraksiyondan sonra sıvı kromatografi (HPLC) kütle spektrometresi ile veya modifiye QuECheRS yöntemine göre asetonitril ile gerçekleştirilir. Gıda örneklerinden polar pestisitlerin tespiti, yani nitelendirilmesi ve miktar tayini yakın zamana kadar HPLC/QQQ-MS ile gerçekleştiriliyordu. MRM (çoklu reaksiyon izleme) modunda ve SQ'nun aksine yanlış pozitif sonuçları yaratabilir. Uçuş zamanı (TOF) ve iyon tuzağı (IT) kütle dedektörleri gibi diğer dedektörler, şimdiye kadar esas olarak kesin kütle ölçüm kapasitelerine (TOF) veya MSn modunda (IT) ancak daha düşük operasyonlara dayalı olarak doğrulama ve tanımlama sistemleri olarak kullanılır. Bununla birlikte, son yayınlar, gıdalardaki pestisit çoklu oranlarının tespiti için HPLC/IT-MS yöntemlerinin geliştirildiğini bildirmektedir.

1.4. Çalışmanın Amacı

Çalışmada; ülkemizde atık olarak ayrılan ve değerlendirilmeyen karides kabuklarından elde edilen kitosan biyopolimerinin Difenicanazole gideriminde etkin bir adsorbent materyal olarak kullanılabilirliğinin araştırılması, adsorpsiyon izotermi ve kinetik modelleme gibi mühendislik uyulamalarında kullanılabilecek matematiksel eşitliklerin ortaya konulması amaçlanmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Kitosanın Pestisit Adsorbsiyonu ile İlgili Çalışmalar

Kitosan ve pestisit ile ilgili yapılan ilk çalışmalardan biri 1981 yılında Davar ve Wightman tarafından yapılmıştır. Çalışmalarında kitosanı, doğal deniz polimeri kitinin deasetillenmiş türevi olarak açıklamışlardır. Kullandıkları pestisitler ise 2,4-D, Dicamba, 2,4,5-T, MH ve MCPA'dır. Bu pestisitlerin alım izotermlerini, oda sıcaklığında kitosan üzerinde çalışarak ölçümleri yapmışlardır. Her sistem için dengeleme zamanı belirlenmiş ve çözelti pH'ının pestisit alımı üzerindeki etkilerini incelenmişlerdir. 2,4-D'nin aktif kömür üzerinde adsorpsiyonunu karşılaştırmalar için ölçmüşlerdir. Pestisit alımından sonra kitosan örneklerinin ölçümlerini SEM/EDAX (taramalı elektron mikroskobu/X-ışınlarının enerji dağılım analizi) ve ESCA (kimyasal analiz için elektron spektroskopisi) ile yapmışlardır. Araştırmacılar çalışmanın sonucunda olumlu sonuçlar elde ettiklerini bildirmişlerdir. Davar ve Wightman çalışmalarında ayrıca adsorbe edilen moleküller arasında, "yan yana" bir ilişki ortaya çıkardığını ve bunların yüzeyde tutulmasına yardımcı olduğunu öne sürmüşlerdir. Bu nedenle, yazarlar aktif kömür üzerinde kitosan adsorpsiyonu ile ilgili soğurma işlemlerinin aksine, gözeneklerin mevcut hacminin kontrol faktörü olduğu kitosanın "gözenek doldurma" görevi üstlendiği sonucuna varmışlardır. Pestisitler üzerinde, kitosan içindeki aktif bölgelerin amino gruplarının etki ettiğini saptamışlardır. Ayrıca araştırmacılar asidik pestisitlerin yüzey fenomeni içeren fiziksel adsorpsiyon yerine iyonik soğurma işlemi yoluyla sabitlendiğini kaydetmişlerdir. İyonik soğurmanın pestisitlerin karboksil anyonu ve protonlanmış aminin elektrostatik etkileşimi yoluyla gerçekleştiğini de bildirmişlerdir.

Akçay (2011) yaptığı çalışmada; kitosan/kil kompozitinin pestisitlerdeki adsorpsiyonunu incelemiştir. Bir pestisit çeşidi olan bakır hidroksiti çalışmalarında kullanmıştır. Bakır hidroksitin fungusit (mantar öldürücü) ailesinden bir pestisit olduğunu kaydetmiştir ve çalışmalarını bu yönde devam ettirmiştir. Adsorpsiyon

metodunu ekonomik olduğu için kullandığını kaydetmiştir. Yaptığı çalışmada Cu (II) iyonlarının giderilmesi için kitosan/modifiye bentonit, kitosan/bentonit kompoziti, bentonit, modifiye bentonit ve kitosan kürecik şeklinde hazırlanan ekonomik adsorbanlar kullanılarak araştırmalarını yapmıştır. Adsorbat konsantrsayonu (0,06; 0,08; 0,10; 0,12 g/L) ve sıcaklığın (293K°, 303K°, 313K°, 323K°) adsorpsiyon üzerindeki değişimlerini incelemiş ve birbirlerinden farklı adsorbanlar için hız sabitlerine bakmıştır. Morfolojik olarak adsorbanların yapılarının Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile analizlerini yapmıştır. FTIR spektrumu ile adsorbanların yapısal özelliklerini incelemiş ve Freundlich izotermi ve Langmuir izoterm sabitlerini hesaplamıştır. Adsorpsiyon entalpisinin endotermik olduğunu saptamıştır. Sonuç olarak pestisitlerden fungusit sınıfından olan Cu (II) hidroksit WP'nin kitosan/modifiye edilmiş bentonit kompoziti üzerinde adsorpsiyonunun en uygun adsorbent olduğunu tezinde kaydetmiştir. Ayrıca çalışmasında tüm adsorbentlerin endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini kaydetmiştir. 50°C 'de bakır (II) hidroksit WP'nin kitosan/modifiye edilmiş bentonit kompozitinin yüzdelik olarak tutma kapasitesini en fazla ve % 90,87 olarak bulmuştur. Böylece Cu(II) hidroksit WP'nin giderimi için kitosan/modifiye bentonit ve kitosan/bentonit kompozitinin kullanılmasının uygun olduğunu kaydetmiştir.

Dehaghi ve ark. (2014)'nın yaptığı çalışmada kitosan-çinko oksit nanaopartikül kompozitini adsorban olarak kullanıp sudan permetrin pestisitinin uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Kitosan–ZnO nanopartiküllerinin (CS–ZnONPs) kompozit boncuklarının sentezini, polimer bazlı bir yöntemle gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen biyonanokompozit, taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD) spektroskopisi ve kızılötesi spektroskopi (FT-IR) ile karakterize etmişler ve zirai ilaç kirleticilerinin giderilmesi için adsorpsiyon uygulamaları yapmışlardır. Çinko oksit nanopartikül boncuklarla yüklü kitosan tarafından pestisitin adsorpsiyonu üzerindeki adsorban dozu, çalkalama süresi, başlangıç pestisit konsantrasyonu ve pH dahil optimum koşullarda araştırmacılar

araştırmışlardır. Sonuçları, oda sıcaklığında ve pH 7'de 0,5 g biyonanokompozitin, 272 nm'de UV spektrofotometre kullanılarak permetrin çözeltisinden (25 ml, 0,1mg/L) pestisitin %99'unu çıkarabildiğini gösterdiğini kaydetmişlerdir. Daha sonra, pestisit giderimi için adsorbanın uygulamasını, çevrimiçi sütunda incelemişlerdir. Sütun, tamamen NaOH çözeltisi (0,1 M) ile yeniden oluşturulmuş ve sonra adsorpsiyon uygulaması için yeniden kullanmışlardır. CS–ZnONP kompozit boncukları, 3 döngüden sonra %56 yenilenme ile su arıtma uygulamalarında yeni ümit vaat eden malzeme olarak gördüklerini araştırmada kaydetmişlerdir.

Yoshizuka ve ark. (2000) gümüş kompleksli kitosan mikrotübülü kullanarak pestisit giderimi yapmışlardır. Çalışmalarında tipik bir pestisit olan metil parathionun (MP) adsorpsiyon ve salım davranışlarını araştırmak için farklı çapraz bağlama maddeleri, yani glutaraldehit ve epiklorohidrin kullanılarak iki tip kitosan mikropartikülü (CMs) ve bunların gümüş kompleksleri CM'leri (SCMs) hazırlamışlardır. Hem CM'ler hem de SCM'ler üzerindeki Ag (I) ve MP adsorpsiyonlarına pH ve konsantrasyon bağımlılıkları incelenmiştir. Epiklorohidrin çapraz bağlı CM, glutaraldehit çapraz bağlı CM'ye göre Ag (I) adsorpsiyonunun üstünlüğünü açıkça göstermiş, bununla birlikte MP'nin her bir CM'den türetilen SCM üzerindeki adsorpsiyon davranışı gözlendiğini kaydetmişlerdir. MP'nin MP yüklü SCM'lerden salınma davranışı, düşük pH'ta sulu asetik asit ve sodyum asetat tampon çözeltilerinde ve ayrıca iki tür amonyum reaktifi içerenlerde de gözlenmişlerdir. Amonyum tiyosiyanür ve amonyak içeren sulu çözeltiler, partiküllerden Ag (I) sızıntısı olmaksızın MP yüklü SCM'lerden MP salımı için uygulanabilir olduğunu görmüşlerdir. Ayrıca, MP'nin adsorpsiyon ve salım deneylerinin yinelemesinden, glutaraldehit çapraz bağlı SCM, MP'nin çıkarılması için yeniden kullanılabilir iyi bir malzeme olduğunu kaydetmişlerdir.

Vigneshwaran ve ark. (2019)'nın yaptıkları araştırmada katalizör olarak kitosan kullanmış ve organik bir pestisit çeşidi olan klorpirifosun sulardaki giderimi için metal içermeyen heterojen grafitik karbon nitrit (g-C3N4) kullanarak

fotokatalitik ve adsorpsiyon çalışmaları yapmışlardır. Klorpirifos (O, O-dietilO-3,5,6-trikloro-2-piridil fosforotioat (CPFS), bir insektisittir, kimyasal formüle ($C_9H_{11}C_{l3}NO_3PS$) sahip bir organofosfat pestisit sınıfı içindedir. Tarım arazilerinde pamuk, meyve ve sebzelerdeki zararlıları kontrol etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Klorpirifosun akut toksisitesi, suda yaşayan tüm canlı organizmalar için hala tehlikelidir. Araştırmacılar CS/g-C3N4 malzemeleri spektrofotometre (UV-vis), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), Taramalı elektron mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımlı X-ışını Analizi (EDX), Termal analiz (TGA) cihazlarını kullanarak karakterize etmişlerdir. CS/g-C3N4 kullanılarak pestisitin bozunması, yaklaşık %85 gibi iyi bir etkinlik göstermiştir. Gelişmiş fotokatalitik performansın, kitosanın yük ayırma taşıyıcıları olarak görev yapmasından dolayı olduğunu düşünmüşlerdir. Z-tablosu mekanizması aracılığıyla elektron-boşluk çiftlerinin verimli bir şekilde ayrılmasına sebep olarak kitosanı atfedebileceklerini kaydetmişlerdir.

Shankar ve arkadaşları da (2020) pestisit adsorpsiyonunu kitosan kullanarak çalışmışlardır. Pentaklorofenol (PCP) pestisiti sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için geliştirilmiş adsorpsiyon özelliklerine sahip bir biyo-adsorbent geliştirmek için, kitosan (CHT) (I) ile 2-hidroksi-1-naftaldehit çapraz bağlanarak modifiye edilmiş bir kitosan malzemesini CHTA başarıyla elde etmişlerdir. Fonksiyonelleştirilmiş kitosanı CHTA ayrıca CHTAC hazırlamak için $CuCl_2$ ile aşılamak suretiyle modifiye etmişlerdir. Elde edilen ürünleri, gerekli kimyasal ve spektroskopik tekniklerle karakterize etmiş ve sulu çözeltilerden PCP'nin uzaklaştırılması için bir adsorban olarak kitosanı çalışmışlardır. CHTA ve CHTAC'ın adsorpsiyon kapasitesinin, CHT'ye kıyasla sırasıyla %94 ve %76 arttığını kaydetmişlerdir. Alım kapasitesi ve adsorpsiyon kinetik hızının denge verilerini anlamak için kinetik ve termodinamik çalışmaları yapmışlardır. Hazırlanan materyallerin desorpsiyon özellikleri ve yeniden kullanılabilirliği, farklı desorbe edici ajanlar ile üç ardışık adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsüne kadar değerlendirmeler yapmışlardır. Nötr pH'ta, en yüksek adsorpsiyon kapasitesi

CHTA (39,1 mg/g) ve ardından CHTAC (35,4 mg/g) ve CHT (24,4 mg/g) tarafından sergilendiğini kaydetmişlerdir. Üç malzemenin tümü üzerindeki adsorpsiyon oranının sözde ikinci dereceden bir modeli takip ettiğini bulmuşlardır. Malzemelerin adsorpsiyon kapasitesi, PCP çözünürlüğünün artması nedeniyle pH'ın artmasıyla azalmıştır. Kitosan ve modifiye malzemeler üzerindeki adsorpsiyon miktarının, sıcaklığın 293K'dan 313K'ya yükselmesiyle azaldığını görmüşlerdir. Termodinamik çalışmalar, adsorpsiyon için doğası gereği tepkimelerin ekzotermik olduğunu gözlemlemişlerdir. CHTA'nın yeniden kullanılabilirliğinin, CHT ve CHTAC'den nispeten daha iyi olduğunu ve malzemelerin, adsorpsiyon üzerine herhangi bir kimyasal modifikasyon göstermediğini kaydetmişlerdir. Bu sonuçlara göre, çalışmalarında kitosan gibi doğal olarak temin edilebilen materyalin yüzey fonksiyonalizasyonu ile PCP gibi bir su kirletici maddenin sudan uzaklaştırılması için bir yöntem geliştirilmesine katkıda bulunduğuna dikkat çekmişlerdir.

Jaiswal ve ark. (2012), tarımsal yüzey akışından malathionun uzaklaştırılmasını, denizcilik endüstrisinden elde edilen biyopolimerik bir atık olan yeni bakır kaplı kitosan nanokompozit (CuCH) kullanılarak araştırmışlardır. Yöntem olarak Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu, enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi, Brunauer, Emmett ve Teller yüzey analizörü gibi farklı spektral teknikler kullanarak adsorbanın sentezi ve karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Doz oranını, pH'ı ve reaksiyon süresini optimize etmek için denge çalışmaları yapmışlardır. Parathion ve metil parathion gidermede parti modunda CuCH ile değerlendirmiş, Gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) ve FTIR çalışmaları kullanılarak adsorpsiyon için en uygun mekanizma olduğunu önermişlerdir. Çalışmalarının sonucunda adsorbanın partikül boyutunun 700 ila 750 nm arasında değiştiğini kaydetmişlerdir. Yüzey alanı 0,11 cc/g gözenek hacmi ile 20 m^2/g olarak bulunduğunu kaydetmişlerdir. CuCH tarafından malathionun maksimum adsorpsiyon kapasitesi, optimum pH 2,0'da 322,6 mg/g olarak bulmuşlardır. Bakır iyonlarının varlığı, adsorbanın

adsorpsiyon kapasitesini arttırdığını kaydetmişlerdir. Reaksiyonun, 0,53g/mg. dk'lık bir hız sabiti ile sözde ikinci derece kinetikleri takip ettiğini bulmuşlardır. FTIR'dan elde edilenlere kanıt olarak, bakır iyonlarının adsorpsiyon aşamasında malathion ile bir ditiyonat kompleks oluşturduğunu göstermiştir. Adsorbanın, tarımsal akış numunelerinde 2 mg/l'lik ani konsantrasyondan malathionu tamamen çıkardığını bulmuşlardır. Ayrıca CuCH'nin, metil parathion ve parathion gibi diğer organofospuröz pestisitleri geçerli koşullar altında uzaklaştırdığını da görmüşlerdir. Sonuç olarak, CuCH'nin organofosforlu pestisitlerin uzaklaştırılması için uygulanabileceğini çalışmaların da kaydetmişlerdir.

2.2. Kitosan ile Yapılmış Bazı Adsorpsiyon Çalışmaları

Kitosan ile yapılmış adsorpsiyon çalışmalarının ilk örneklerinden bir tanesi Shigeno ve ark. (1980)'nun yaptığı çalışmadır. Çalışmalarında iyotu farklı organik solüsyonlarda kitosan ile adsorbe ederek, kitosanın adsorpsiyon kabiliyetini ve adsorpsiyon izoterm ölçümlerini incelemişlerdir. Kitosan adsorpsiyonunun kutupsal çözücülerde, kutupsal olmayan çözücülere göre etkinliğinin daha büyük olduğunu bulmuşlardır. Film, toz ve pul gibi kitosan numune formlarının, adsorpsiyon davranışı üzerinde hiçbir etkiye sahip olmadığını çalışma literatürüne eklemişlerdir. Öte yandan, kitinin iyotu çok az adsorbe etme yeteneğine sahip olduğunu belirtmişlerdir. İyot adsorpsiyonunun, kitosan amino grupları ve iyot molekülleri arasındaki yük transfer komplekslerinden kaynaklandığı sonucuna varmışlardır, n bvc yapılarının, amiloz-iyot komplekslerinde görüldüğü gibi inklüzyon bileşiklerinden farklı olduğunu saptamışlardır. Adsorpsiyon çalışmalarını farklı asetilasyon derecelerine sahip kitosan filmler üzerinde de çalışmışlardır. Kitosanın iyi bir adsorbent olduğuğunu bildirmişlerdir.

Parlayıcı ve Altun (2018) yaptıkları çalışmada; ağır metaller bulunduran atık suların arıtılmasında iyon değişimi, filtrasyon, membran sistemleri ve kimyasal çöktürme sistemleri kullanmışlardır. En ekonomik ve diğer yöntemlere göre bazı üstünlüklere sahip olanın adsorpsiyon yöntemi olduğunu kaydetmişlerdir.

Adsorbanların elde edilmesi için son zamanlarda araştırıcılar kolay elde etmek ve düşük maliyet çalışmaları yapmaktadır. Bu yaptıkları çalışmada ise araştırmacılar düşük maliyetli adsorban olarak kitosanı sulu çözeltilerdeki Cr(VI) iyonlarının arıtılmasını incelemişlerdir. Sistematik olarak sulu çözeltilerde Cr(VI) adsorpsiyonu üzerine kitosan kaplı kaolin kürecikleri harcayarak temas süresi, sorbent dozu, pH ve başlangıç metal konsantrasyonu etkileri araştırılmıştır. Kitosan kaplı koalin boncukları ile Cr(VI) adsorpsiyonunun, çözeltideki pH'yı 2-6 aralığında değiştirmişlerdir ve böylece pH'ya bağlı olduğu anlaşılmıştır. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerini denge verilerini anlamak için kullanmışlardır. İncelenen sisteme göre Langmuir modeline sistemin uygun olduğu anlaşılmış ve bu nedenle 120 dk. temas ettirilip maksimum adsorpsiyon kapasitesinin, kitosan kaplı kaolin boncuklar Cr(VI) için 31,98 mg/g olduğu bulunmuştur.

Yapılan bir diğer çalışma da Carbaş (2019)'ın kitosanın boyar maddelerdeki adsorpsiyonudur. Çalışmada karides kabuklarından kitosan elde edilmiş ve Reaktif Red198 boyasının atık sularda adsorpsiyon etkisi ile giderim üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Yapılan araştırmada pH, boya konsantrasyonu, partikül çapı ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkileri de çıkarılmıştır. Sıcaklık ve adsorpsiyon kapasitesinin ters ilişkide olduğu görülmüştür. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi de düşmektedir. Adsorpsiyon için en iyi pH değerinin ise 5 olduğu görülmüştür. Adsorpsiyonun başlangıçtaki boya konsantrasyonu incelendiğinde ise 200 mg/L boya konsantrasyonunda; 150 mesh elek üstü ve elek altı kitosanın adsorpsiyon değerleri sıralama şeklinde şöyle oluşmuştur; 197,38 mg/g ve 196,22 mg/g şeklinde bulunmuş olup, İlk çalışmanın yarısı olan 100 mg/L boya konsantrasyonu incelendiğinde ise 150 mesh elek üstü ve elek altı kitosan adsorpsiyonlarının değerleri sırasıyla 97,41 mg/g ve 96,10 mg/g şeklinde bulunmuştur. Bu durumda araştırmacılar kitosan partikül çapının küçülmesiyle beraber adsorpsiyon yüzey alanının büyüdüğünü saptamışlardır. Bu şekilde ise Reaktif Red 198'in yüzeye tutunmasının daha kolay olduğunu bildirmişlerdir.

Yaptıkları çalışmanın sonucunda Langmuir izoterm modeline uygun bir şekilde adsorpsiyon izoterm modeli oluştuğunu görmüşlerdir. Maksimum olarak Langmuir izoterm kapasitesi (Q_{max}) 'nin 500 mg/g olduğunu saptamışlardır. Pseudo-Second Order 'i ise kinetik modele uygun olarak tespit etmiştir.

Ngah ve ark. (2010) makalelerinde sulu çözeltilerden tartrazin adsorpsiyonu için çapraz bağlı kitosan kaplı bentonitin hazırlanmış karakterizasyonu ve çevresel uygulamalarını araştırmışlardır. Tartrazin adsorpsiyonu için çapraz bağlı kitosan kaplı bentonit (CCB) boncuklarının hazırlanması, karakterizasyonu ve çevresel uygulamaları araştırmalarında, CCB boncukları Fourier transform infrared spektrofotometre (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı kullanılarak karakterize etmiş ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) gözenek boyutu dağılım analizlerinde belirlemişlerdir. Sulu bulamacın pH değerleri ve sıfır noktası yükünün (pHZPC) pH değerleri hemen hemen eşitti. Tartrazinin dengede adsorpsiyonunun, solüsyonun pH'ı, karıştırma hızı, temas süresi ve tartrazin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olduğunu bulmuşlardır. Tartrazin adsorpsiyonu için optimum koşullar pH 2,5, karıştırma hızı 400 rpm ve temas süresi 80 dakika olarak ayarlamışlardır. Sözde birinci dereceden ve sözde ikinci dereceden modeller adsorpsiyon kinetiğini analiz etmek için kullanmış ve ikinci kinetik verilerle iyi uyuştuğunu saptamış bu da hız belirleme adımının kemisorpsiyon olabileceğini düşündüğünü kaydetmişlerdir. Adsorpsiyon denge verilerini tanımlamak için en yaygın iki izoterm modeli, Langmuir ve Freundlich kullanmışlardır. Langmuir izoterm modeline göre maksimum adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 300, 310 ve 320 K'de 250,0; 277,8 ve 294,1 mg/g olarak belirlemişlerdir. Farklı EDTA, H_2SO_4 ve NaOH konsantrasyonlarında desorpsiyon çalışmaları yapmışlardır. Çalışmalarının tüm desorbe edici çözeltileri, tartrazinin zayıf geri kazanımının olduğunu göstermiştir.

Ngaha ve ark. (2010) yapmış oldukları bir diğer çalışmada, kitosanın diğer materyaller ile yaptığı adsorpsiyon çalışmalarını derleme yapmışlardır. Kitosanın

kendisi asidik ortamda, glutaraldehit gibi çapraz bağlama ajanlarının kullanımı veya kaplama gibi bazı modifikasyon işlemleriyle çözünebilmesine rağmen, kitosanın çözünme özelliklerinin iyileştirilebildiğini ve kitosan kompozitlerinin asidik koşullarda iyi çalışmasına izin verdiğini görmüşlerdir. Kitosan kompozitlerinin adsorbata adsorpsiyon mekanizması, katyonik doğasına bağlı olduğu için gerçekten benzersiz olduğunu yazmışlardır. Kitosan kompozitlerinin amino grupları, elektrostatik çekimler ve şelasyon gibi çeşitli etkileşim mekanizmaları yoluyla metal iyonlarını veya boya moleküllerini adsorbe edebilen protonasyona (protonlanmış amin oluşturarak) uğrayabilmektedir. Adsorbanların her birinin kendi avantajları ve dezavantajları olduğu için bu argümana kesin bir cevap olmadığını görmüşlerdir. Adsorbanlar arasında karşılaştırma yapmak neredeyse imkansızdır çünkü kullanılan adsorbat ve parametreler farklılık göstermektedir. Bu araştırma alanı, kitosan kompozitlerinin yalnızca laboratuvar ölçeğinde değil ticari olarak uygulanabileceği umuduyla iyileştirme için büyük bir alana sahip olduğunu kaydetmişlerdir.

Şimdiye kadar olan tüm kitosan adsorpsiyonu için yapılmış çalışmaları bir derleme çalışmada Ahmed ve ark. (2020) toplamıştır. Makalelerinde, kitosan/kitin-karbonlu malzeme kompozitlerinin hazırlanmasına ilişkin sistematik bir inceleme yapmışlardır. Kompozitleri hazırlamak için aktif karbon, biyokömür, karbon nanotüpler, grafen oksit ve grafen gibi yaygın olarak kullanılan karbonlu malzemeleri tartışmışlardır. Kitosan/kitin-karbonlu malzeme kompozitlerinin çeşitli su kirleticilerinin adsorpsiyonu için uygulanması ve adsorbanların rejenerasyonu ve yeniden kullanılabilirliğini de çalışmalarına dahil etmişlerdir. Son olarak, su kirleticilerinin adsorpsiyonu için uygulanan adsorbanların zorlukları ve gelecekteki beklentileri özetlenmiştir. Derleme çalışmasında farklı kitosan/kitin bazlı kompozitler kullanarak metal iyonlarının uzaklaştırılmasının adsorpsiyon özelliklerini ve yöntemlerini aşağıda ki Çizelge 2.1'de göstermişlerdir.

Çizelge 2.1. Farklı Kitosan/Kitin Bazlı Kompozitler Kullanılarak Metal İyonlarının Uzaklaştırılmasının Adsorpsiyon Çalışmaları (Ahmed ve ark., 2020)

Adsorban	Metal	İzoterm koşulları	qmax (mg/g)	İzoterm	Kinetik	Referans
Kitosan-AC	Cu(II)	0,5 g/L, 25 °C, 3 h, pH 5, 50−600 mg/L	490,40	Freundlich	PSO	(Dandil ve ark., 2019)
Kitosan - AC	Cd(II)	2 g/L, 25 °C, 0,67 h, pH 5, 15−200 mg/L	357,14	Langmuir, Freundlich		(Rahmi ve Nurfatimah, 2018)
Kitosan - AC (M)	Cd(II)	0,5 g/L, 25 °C, 24 h, pH 6, 5−300 mg/L	344,0	Langmuir	PSO	(Sharififard ve ark., 2018)
Kitosan-AC (M)	Cd(II)	0.,65 g/L, rT °C, 1 min, pH 8, 0.5−150 mg/L	251,9	Redlich-Peterson	PSO	(Yadaei ve ark., 2018)
Kitosan - AC (M)	Cu(II)	0,1 g/L, 25 °C, 2 h, pH 5,5, 0−1000 mg/L	216,61	Langmuir	PSO	(Li ve ark., 2017)
Kitosan - AC	Cu(II)	1 g/L, 20 °C, 24 h, pH 7, 1−10 mg/L	90,91	Langmuir	PSO	(Masih ve ark., 2018)
Kitosan - AC	Cd(II)	4 g/L, rT °C, 24 h, pH 6, 10−50 mg/L	52.63	Langmuir	PSO	(Hydari ve ark., 2012)
Kitosan	Cd(II)	4 g/L, rT °C, 24 h, pH 6, 10−50 mg/L	10.0	Langmuir	PSO	
Kitosan-BC	Pb(II)	3.3 g/L, 25 °C, 15 h, pH 5, 0−400 mg/L	476.19	Langmuir	PSO	(Zhang ve ark., 2019)
Kitosan-BC	Cd(II)	3.3 g/L, 25 °C, 15 h, pH 5, 0−400 mg/L	370.37	Langmuir, Freundlich	PSO	(Zhang ve ark., 2019)
Kitosan-BC	Cr(III)	3.3 g/L, 25 °C, 15 h, pH 5, 0−400 mg/L	312.50	Langmuir	PSO	(Zhang ve ark., 2019)
Kitosan-BC	Zn(II)	3.3 g/L, 25 °C, 15 h, pH 5, 0-400 mg/L	114.94	Langmuir	PSO	(Zhang ve ark., 2019)
Kitosan-BC	Cu(II)	3.3 g/L, 25 °C, 15 h, pH 5, 0−400 mg/L	111.11	Langmuir	PSO	(Zhang ve ark., 2019)
Kitosan-BC	Ni(II)	3.3 g/L, 25 °C, 15 h, pH 5, 0−400 mg/L	99.01	Langmuir	PSO	(Zhang ve ark., 2019)
Kitosan-BC (M)	Cu(II)	0.5 g/L, 30 °C, 18 h, pH 5.8, 0−40 mg/L	54.68		PSO	(Xiao ve ark., 2019)
Kitosan-BC	Ag(I)	10 g/L, 30 °C, 3 h, pH 6, 1−10 mg/L	52.91	Langmuir		(Nitayaphat ve Jintakosol, 2015)

Çizelge 2.1. devamı

Kitosan	Ag(I)	10 g/L, 30 °C, 3 h, pH 6, 1−10 mg/L	26.88	Langmuir		
Kitosan-BC (M)	Cr(VI)	0.5 g/L, 30 °C, 18 h, pH 3, 0−40 mg/L	30.14		PSO	(Xiao ve ark., 2019)
Kitosan-CNTs (M)	Cr(VI)	0.3 g/L, 25 °C, 3 h, pH 4, 50−700 mg/L	449.30	Langmuir	PSO	(Neto ve ark., 2019)
Kitosan-CNTs	Cr(VI)	1 g/L, 40 °C, 24 h, pH 2, 50−600 mg/L	163.93	Langmuir	PSO	(Huang ve ark., 2018)
Kitosan-CNTs (M)	Pb(II)	0.4 g/L, 25 °C, 2 h, pH 5, 10−200 mg/L	116.30	Sips	PSO	(Wang ve ark., 2015)
Kitosan-CNTs	Cu(II)	0.2 g/L, 25 °C, 1 h, pH 7, 5−40 mg/L	115.84	Langmuir	PSO	(Dou ve ark., 2019)
Kitosan-CNTs	Pb(II)	1 g/L, 25 °C, 1 h, pH 2, 20−100 mg/L	83.20	Langmuir	PSO	(Wang ve ark., 2020)
Kitosan-CNTs (M)	Cr(III)	0.3 g/L, 25 °C, 3 h, pH 4, 5−100 mg/L	66.25	Langmuir	PSO	(Neto ve ark., 2019)
Kitosan-CNTs	Cr(VI)	1 g/L, 35 °C, 2 h, pH 6, 0−25 mg/L	26.14	Langmuir	PSO	(Parlayıcı ve Pehlivan, 2019)
Kitosan-GO	Pb(II)	1 g/L, 20 °C, 1.5 h, pH 5, 10−500 mg/L	447.0	Freundlich	PSO	(Li ve ark., 2015)
Kitosan-GO	Cu(II)	1 g/L, 20 °C, 1.5 h, pH 5, 10−500 mg/L	425.0	Freundlich	PSO	(Li ve ark., 2015)
Kitosan-GO	Pb(II)	0.1 L, 30 °C, 11 h, pH 5, 25−600 mg/L	392.2	Langmuir	PSO	(Luo ve ark., 2019)
Kitosan-GO	Ag(I)	0.1 L, 30 °C, 11 h, pH 5, 25−600 mg/L	255.8	Langmuir	PSO	(Luo ve ark., 2019)
Kitosan-GO	Pd(II)	2 mg, 30 °C, 16 h, pH 3, 10−100 mg/L	216.93	Langmuir	PSO	(Liu ve ark., 2012)
Kitosan-GO	Cu(II)	0.1 L, 30 °C, 11 h, pH 5, 25−600 mg/L	146.4	Langmuir	PSO	(Luo ve ark., 2019)
Kitosan-GO (M)	Cd(II)	1 g/L, 20 °C, 1.5 h, pH 5, 10−500 mg/L	177.0	Freundlich	PSO	(Li ve ark., 2015)
Kitosan-GO (M)	Cr(VI)	1 g/L, 25 °C, 1.5 h, pH 2, 20−100 mg/L	140.84	Freundlich	PSO	(Zhang ve ark., 2016)
Kitosan-GO (M)	Pb(II)	1 g/L, 27 °C, 24 h, pH 5, 10−150 mg/L	112.35	Langmuir	PSO	(Samuel ve ark., 2018)

Çizelge 2.1. devamı

Kitosan-GO	Cu(II)	1.2 g/L, 30 °C, 3 h, pH 3, 20−100 mg/L	111.11	Langmuir	PSO	(Anush ve ark., 2019)
Kitosan	Cu(II)	1.2 g/L, 30 °C, 3 h, pH 3, 20−100 mg/L	9.70	Langmuir	PSO	
Kitosan-GO	Cr(VI)	0.25 g/l, 27 °C, 7 h, pH 2, 10−125 mg/L	104.16	Langmuir	PSO	(Samuel ve ark., 2019)
Kitosan-GO (M)	Cr(VI)	0.5 g/L, 22 °C, 3 h, pH 2, 10−100 mg/L	100.51	Freundlich	PSO	(Subedi ve ark., 2019)
Kitosan-GO (M)	Pb(II)	0.8 g/L, 30 °C, 1 h, pH 5, 8−55 mg/L	76.94	Langmuir	PSO	(Shah ve ark., 2018)
Kitosan-GO	Cr(VI)	1.2 g/L, 30 °C, 3 h, pH 3, 20−100 mg/L	76.92	Langmuir	PSO	(Anush ve ark., 2019)
Kitosan-GO	As(V)	8 g/L, 30 °C, 1 h, pH 5.5, 30−500 mg/L	71.90	Freundlich, Langmuir	PSO	(Kumar ve Jiang, 2016)
Kitosan-GO	Cu(II)	0.63 g/L, 30 °C, 24 h, pH 6, 1.9−32.0 mg/L	25.4	Langmuir	PSO	(Yu ve ark., 2013)
Kitosan-G (M)	Hg(II)	0.12 g/L, 50 °C, 5 h, pH 7, 5−100 mg/L	361.0	Langmuir	PSO	(Zhang ve ark., 2014)
Kitosan-G	Cd(II)	2 g/L, 25 °C, 24 h, pH 6, 20−80 mg/L	35.0	Langmuir, Freundlich	PSO	(Mallakpour ve Khadem, 2019)

AC: Aktif karbon, BC: Biyokömür, CNT'ler: Karbon Nanotüpler, GO: Grafen Oksit, G: Grafen, M: Manyetik, qmax: maksimum alım.

Aynı araştırmacılar başka bir tabloyu ise çeşitli kitosan/kitin bazlı kompozitler kullanılarak diğer kirleticilerin uzaklaştırılmasının adsorpsiyon özelliklerini ve sonuçları ekleyerek oluşturmuşlardır (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2. Çeşitli Kitosan/Kitin Bazlı Kompozitler Kullanılarak Diğer Kirleticilerin Uzaklaştırılmasının Adsorpsiyon Özellikleri ve Çalışmaları (Ahmed ve ark., 2020)

Adsorban	Kirletici	İzoterm koşulları	qmax (mg / g)	İzoterm	Kinetik	Referans
Kitosan-AC (M)	Amoxicillin	0,1 g/L, 25 °C, 2 h, 5−60 mg/L	526,31	Langmuir	PSO	(Danalıoğlu ve ark.,, 2017)
Kitosan-AC	Phenol	5 g/L, 28 °C, 1 h, pH 4, 20−800 mg/L	409,0	Freundlich	PSO	(Soni ve ark., 2017)
Kitosan-AC (M)	Erythromycin	0,1 g/L, 25 °C, 2 h, 5−60 mg/L	178,57	Langmuir	PSO	(Danalıoğlu ve ark., 2017)
Kitosan-AC	Phosphate	2 g/L, 30 °C, 0,5 h, pH 5,3, 5−300 mg/L	131,29	Freundlich	PSO	(Banu ve ark., 2019)
Kitosan-AC (M)	Ciprofloxacin	0.1 g/L, 25 °C, 2 h, 5−60 mg/L	90.10	Freundlich	PSO	(Danalıoğlu ve ark., 2017)
Kitosan-AC	Nitrate	2 g/L, 30 °C, 0.75 h, pH 6.4, 5−300 mg/L	90.09	Freundlich	PSO	(Banu ve ark.,2019)
Kitosan-C (M)	Phosphate	2 g/L, 28 °C, 24 h, pH 5, 5−200 mg/L	62.72	Langmuir	PSO	(Cui ve ark.,2019)
Kitosan-C (M)	Nitrate	2 g/L, 28 °C, 24 h, pH 3, 1−200 mg/L	41.90	Langmuir	Elovich	(Cui ve ark., 2019)
Kitosan-BC (M)	Tetracycline	1 g/L, 35 °C, 12 h, pH 5, 100−1000 mg/L	210.95	Sips	PSO	(Liu, Zhou ve ark., 2019)
Kitosan-BC	Ciprofloxacin	5 g/L, 30 °C, 24 h, pH 3, 5−160 mg/L	78.79	Langmuir	PSO	(Afzal ve ark., 2018)
Kitosan-CNTs	Tri-nitrophenol	0.3 g/L, 25 °C, 4 h, pH 7, 10−100 mg/L	666.67	Langmuir, Freundlich	PSO	(Khakpour ve Tahermansouri, 2018)
Kitosan-CNTs	Phenol	0.05 g/L, 25 °C, 2 h, pH 6.5, 50−400 mg/L	404.2	Dubinin-Radushkevic	PSO	(Alves ve ark., 2019)
Kitosan-CNTs	Phenol	1 g/L, 45 °C, 3 h, pH 5, 50−300 mg/L	86.96	Langmuir	PSO	(Guo ve ark., 2019)
Kitosan	Phenol	1 g/L, 45 °C, 3 h, pH 5, 50−300 mg/L	61.69	Langmuir	PSO	
Kitosan-GO (M)	Tetracycline	0.05 g/L, 40 °C, 3 h, pH 10, 20−200 mg/L	500.68	Langmuir	PSO	(Liu, Liu ve ark., 2019)
Kitosan-GO (M)	Ciprofloxacin	0.33 g/L, rT °C, 8 h, pH 5, 2−100 mg/L	282.9	Langmuir, Freundlich	PSO	(Wang ve ark., 2016)
Kitosan-GO (M)	Ibuprofen	0.05 g/L, 35 °C, 3 h, pH 6, 1−10 mg/L	160.38	Langmuir	PSO	(Liu ve ark., 2019)

Çizelge 2.2. devamı

Kitosan-GO (M)	Tetracycline	0.4 g/L, 25 °C, 8 h, pH 6, 0−0.2 mM	110.0	Langmuir, Freundlich	PSO	(Huang ve ark., 2017)
Kitin-GO	Ciprofloxacin	5 g/L, 25 °C, pH 6.3, 4−850 mg/L	73.0	Sips		(González ve ark., 2018)
Kitosan-GO (M)	Monuron	0.2 g/L, 25 °C, 0.67 h, pH 5, 1−20 µg/mL	35.72	Langmuir	PSO	(Shah ve ark., 2018)
Kitosan-GO (M)	Isoproturon	0.2 g/L, 25 °C, 0.67 h, pH 5, 1−20 µg/mL	33.33	Langmuir	PSO	(Shah ve ark., 2018)
Kitosan-GO (M)	Linuron	0.2 g/L, 25 °C, 0.67 h, pH 5, 1−20 µg/mL	29.41	Langmuir	PSO	(Shah ve ark., 2018)

Çalışma sonucunda kitosan/kitin türevlerinin adsorban olarak verimliliğinin olumlu sonuçlar izlediğini kaydetmişlerdir.

2.3. Diğer Materyallerin Pestisit Adsorbsiyonu ile İlgili Çalışmaları

Parlak ve ark. (2019)'nın yaptıkları çalışmada yüzey sularındaki bazı orgonofosforlu pestisitlerin GC-MS ile tayini için yeni bir katı faz ekstraksiyon metodu çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmaya göre mikroküreleri, süspansiyon polimerizasyon tekniği ile hazırlanmış ve hazırlanan yapıları Brunauer-Emmett-Teller (BET) azot izotermi, elementel analiz, şişme testi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve infrared spektroskopisi (FTIR) teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Metkril-amidotrtofan metil esteri (MATrp) fonksiyonel monomer olarak, çapraz bağlayıcı olarak divinilbenzen (DVB) ve çalışmalarında başlatıcı olarak ise 2,2'-azobis (izobutironitril) (AIBN) kullanmışlardır. Hazırlanan mikroküreler ile katı faz ekstraksiyonu (SPE) kartuşları oluşturmuş, oluşturdukları adsorbanın katı faz ekstrasyon malzemesi ile harcayarak, olgunlaştırıp geliştirdikleri yöntemi optimize etmişlerdir. Merkezi kompozit dizayn sistemi ve kemometrik yüzey yanıt sistemini SPE şartlarının optimizasyonu için kullanmışlardır. GC-MS ile tayin yapılırken istenebilirlik faktörü(D)'yi 11 adet orgonofosforlu pestisit ile eşzamanlı olarak kullanmışlardır. Yeni geliştirilen

yöntemin tayin metodu ile ilgili doğrusal çalışma aralığı, gözlenebilme sınırı (LOD), günler arası ve günler içi tekrarlanabilirlik vb. gibi analitik parametreleri bulmuşlardır. Araştırmacılar yaptıkları çalışmada LOD değerleri, belirlenen on bir adet orgonofosforlu pestisit için 0,002-0,597 μg/L olarak tespit etmişlerdir. 0,987-0,999 aralığında korelasyon katsayısı değerlerini, yüzde bağıl standart sapma (%RSD) verileri günler arası araştırmalar için %0,60-4,94 ve gün içi çalışmalarda %0,69-4,27 olarak bulmuşlardır. Hazırladıkları kolonların C18 kolonuyla karşılaştırmışlardır. En son ise yaptıkları metodun gerçek numunelere uygulamasında musluk suyu ve gölet suyu örneklerini çalışmışlardır. Musluk ve gölet suyunu ise tekrar geri kazanım yüzdelerinin sırasıyla % 79-139 ve % 78-125 aralığında olduğunu kaydetmişlerdir.

Loannidou ve ark. (2010) çalışmalarında aktif karbon (AC) kullanarak tarım kalıntısı olan pestisitlerin adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Aktif karbonlar (AC'ler) sadece sıvı için değil aynı zamanda su arıtma, koku giderme, gaz temizleme ve hava işleme gibi buhar fazı uygulamaları için de kullanılabilmektedir. Araştırmacılarda çalışmaların da, tarımsal artıklardan (zeytin çekirdeği, mısır koçanı, kolza sapları ve soya sapları) fiziksel buhar aktivasyonu yoluyla üretilen aktif karbonlar, sudan Bromopropilatın (BP) uzaklaştırılmasını test etmişlerdir. Aktif karbonların karakterizasyonu için ICP, SEM, FTIR ve XRD analizleri yapmışlardır. Sulu çözeltilerdeki tüm biyokütle aktif karbonlar için adsorpsiyon kinetiği ve denge izotermlerini araştırmış, BP adsorpsiyonunun deneysel verileri, sözde 2. derece kinetik modele ve Langmuir izotermine en iyi şekilde uyduğunu kaydetmişlerdir. Çalışma, mısır koçanlarının diğer biyokütle AC'lerinden daha iyi adsorpsiyon kapasitesi gösterdiğini ortaya çıkaran sonucu görmüşlerdir. Biyokütle ve ticari olanlardan (F400 ve Norit® GL50) AC'ler arasında yapılan karşılaştırma, ilkinin BP'nin sudan ikincisi ile uzaklaştırılmasında eşit derecede etkili olabileceğini ortaya koyduğunu çalışmalarında kaydetmişlerdir. Derylo-Marczewska ve ark. (2018) da aktif karbonlar üzerine çalışmışlardır. Çalışmalarında halojenli fenoksiasit grubuna ait herbisitlerin aktif karbon üzerine

adsorpsiyonu incelenmişlerdir. Fonksiyonel grupların miktarı ve türü (klorür, bromür, florür gibi) ve aromatik bir halka üzerindeki konumları bakımından farklılaştığını kaydetmişlerdir. Deneysel denge verileri, adsorpsiyon sistemlerinin enerjik heterojenliği hesaba katılarak adsorpsiyon izoterm denklemleri kullanılarak analiz etmişlerdir. Kinetik verilerden hesaplanan konsantrasyon profilleri, MOE, f-MOE ve çoklu üstel denklemler olmak üzere iki difüzyon modeli uygulanarak tartışmışlardır. Adsorbatların özellikleri, adsorpsiyon alımı ve oranı arasındaki bağımlılıkları analiz etmişlerdir. Pestisitlerin adsorpsiyon afinitesi, adsorbat hidrofobikliği, fonksiyonel grubun karakteri, moleküler yapı ile ilişkilendirmişlerdir. Kinetik modellerin ve denklemlerin uygulanabilirliğini incelemişler; modellerin varsayımları adsorpsiyon mekanizması ile tutarlılık açısından analiz etmişlerdir. Adsorpsiyon mekanizmasının benzerliği, kinetik eğrilerin benzerliği ve hız katsayılarına karşılık gelen dağılımları ile teyit edilen tüm adsorbatlar için bulunmuştur. Kinetik profillerdeki farklılıklar ve fonksiyonel grupların sayısı, türü, aromatik halka üzerindeki konumlarını herbisit moleküllerinin farklılaşmasına atfetmişlerdir.

Diğer bir çalışma Coquet ve Barriuso (2002) tarafından Fransa'da yapılmıştır. Çalışmalarında Fransa'nın kuzeyinde 135 hektarlık bir havzanın üst toprağında dört herbisitin (atrazin, izoproturon, metamitron ve trifluralin) adsorpsiyonu üzerine araştırma yapmışlardır. Havzadaki 31 tarım alanını ve 21 toprak türünü kapsamlı bir şekilde temsil etmek için 51 numune almışlardır. Atrazin, izoproturon, metamitron ve trifluralin için ortalama Kds 0,80; 0,85; 0,96 ve 28,8 L/kg olup, varyasyon katsayıları %16-30 arasındadır. Korelasyon analizi, her bir herbisitin Kds'sinin organik karbon içeriği (OrgC) ile yüksek oranda ilişkili olduğunu gösterdiğini kaydetmişlerdir. Regresyon analizi, Kds ve OrgC arasındaki ilişkinin, 0,80 ile 0,89 arasında bir R^2 ile düz bir çizgiyle iyi tanımlanabileceğini gösterdiğini söylemişlerdir. Dağılımlar % 5 düzeyinde normal bulmuşlardır. Kd uzaysal değişkenliğinin pestisit değeri modellemesi ve risk değerlendirmesi için pedotransfer fonksiyonlarının geliştirilmesi açısından etkilerini tartışmışlardır.

Tunçay ve Biçerin (2004) hindistan cevizi kabuğunu adsorbant olarak kullanıp bazı pestisitleri sulu ortamdan uzaklaştırmayı hedeflemişlerdir. Tezlerinde fenoksi asetik asit (PA), 4-kloro fenoksi asetik asit (4-CPA), 2,4- Dikloro fenoksi asetik asit (2,4- D), linuron ve paraquat adsorpsiyonu için; pH, sıcaklık ve ortamda pestisit adsorpsiyonunu etkileyen faktörleri araştırmışlardır. Çalışmalarının birinci aşamasında Lagergren kinetik modelini kullanarak her bir pestisit için adsorpsiyon kinetiğine bakmış, tezde kullanılan pestisitler için aktif karbon adsorpsiyonunu saptayabilmek için başarılı bir çalışma ortaya çıkarmışlardır. Tüm pestisitler için ayrı ayrı kütle transfer katsayısı ile tanecik içi difüzyon katsayılarını incelemişlerdir. Çalışmalarının ikinci aşamasında ise denge değerlerini elde etmişlerdir. Adsorpsiyon dengesini göstermek için klasik olarak kullanılan Langmuir ve Freundlich modellerini kullanmış ve her iki izotermin sabitlerini de hesaplamışlardır. Langmuir ve Freundlich izotermlerinden bulunan sabit değerlerini kullanarak ise pestisit adsorpsiyonunun linuron> 2,4-D>4-CPA>PA>paraquat olarak azaldığını saptamışlardır. Böylelikle buradan elde ettikleri veriler ile adsorpsiyon tipinin tanımlanmasında kullanmışlardır. Çalıştıkları tezin üçüncü aşamasında ise araştırdıkları pestisitlerin sıcaklık üzerinde etkilerini araştırmışlardır. Pestisitlerin her biri için termodinamik parametrelerini ($\Delta H°$, $\Delta S°$, $\Delta G°$) hesaplamışlardır. Araştırmalarında tüm pestisitlerin adsorpsiyon ısıları ($\Delta H°$) ekzotermik paraquatın farklı olduğunu kaydetmişlerdir. Çalışmalarında kullandıkları her bir pestisitten elde ettikleri negatif değerlerin ($\Delta G°$) tüm pestisitler için adsorpsiyonun kendi kendine olduğunu kaydetmişlerdir. Çalışmalarının dördüncü kısmında ise adsorpsiyona pH etkisini araştırmışlardır. Paraquat pestisitinin yüksek pH değerinde pH değerinin arttığı; PA, 4-CPA, 2,4-D pestisitlerin adsorpsiyonlarının ise azalarak ters bir orantı olduğunu kaydetmişlerdir. pH değişimlerinden Linuron pestisiti adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilenmemiştir. Son olarak çalışmalarında ortamda bir başka pestisit varlığında adsorpsiyona etkilerini araştırmışlardır. Çift karışımlarda her bir pestisitin adsorpsiyonu eklenen diğer etkenin etkinliğini azalttığını görmüşlerdir.

Çalışmalarının sonucunda elde ettikleri hindistan cevizi kabuğundan elde ettikleri aktif karbonun sudaki pestisitlerin uzaklaşmasında olumlu etkin adsorpsiyon olduğunu kaydetmişlerdir.

Gulati ve ark. (2020) çalışmalarında, toksik organofosfor pestisit klorpirifosun (CPF) adsorptif olarak uzaklaştırılması için mezo gözenekli indirgenmiş grafen oksit@ çinko oksit (rGO@ZnO) kompozitinin kolay üretimini, karakterizasyonunu ve uygulamalarını araştırmışlardır. Sentezlenen kompozitin fiziksel özellikleri, toz X-ışını kırınımı (PXRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve Fourier dönüşümü kızılötesi (FT-IR) gibi çeşitli araçlar ve son teknoloji teknikleriyle değerlendirmeler yapmışlardır. RGO@ZnO kompozitinin adsorpsiyon etkinliği, adsorpsiyon izoterm çalışmaları, kinetik çalışmaları ve termodinamik çalışmaları yaparak değerlendirmeler yapmışlardır. Çözelti pH'ının, adsorban dozajının, solvent polaritesinin, temas süresinin ve adsorbentin rejenerasyon kabiliyetinin adsorptif giderme verimliliği üzerindeki etkisini de incelenmişlerdir. RGO@ZnO kompoziti ile temas süresinin 70 dakika içinde %95,4'lük mükemmel temizleme verimliliği elde etmiş ve beşinci adsorpsiyon döngüsünün sonunda pestisitin %75'inden fazlasını adsorbe ettiğini kaydetmişlerdir. Çalışmada adsorpsiyon sonuçları, yüksek bir belirleme katsayısına (R^2) sahip Freundlich adsorpsiyon izotermi ile iyi uyuşmuştur. Adsorpsiyon kinetiği, en iyi, R^2 değeri 0,93 olan sözde ikinci dereceden bir model tarafından açıklanmıştır. Termodinamik parametreler, kendiliğinden ve ekzotermik adsorpsiyon süreci nedeniyle adsorpsiyonun physisorpsiyon doğasını doğruladığını yazmışlardır. rGO@ZnO kompozitinin sahada uygulanabilirliğini belirlemek için pestisitle kirlenmiş su kullanmışlardır. Katalitik verimlilik, 30 dakika içinde CV boyasını bozan sülfat radikalleri üretmek için oksonun aktivasyonuna dayalı olarak rGO@ZnO'nun oksidatif boya bozunma performansı ile değerlendirmişlerdir. Sonuçlar, mezogözenekli rGO@ZnO'nun mükemmel bir aday olduğunu ve su arıtmada büyük bir potansiyele sahip olduğunu bildirmişlerdir.

Yang ve ark. (2004) araştırmaların da buğday kalıntısından siyah karbon üretmişler bunun ile pestisit adsorpsiyonunu incelemiş ve pH'a bağlılığını çalışmışlardır. Topraktaki pestisitler için bir adsorban olarak siyah karbon potansiyeli, adsorban ve pestisitlerin özelliklerinden ve çevresel koşullardan güçlü bir şekilde etkilenebilir olduğunu çalışmaların da kaydetmişlerdir. Bu çalışmalarında, ticari bir aktif karbona (AC) kıyasla, buğday (*Triticum aestivum L.*) kalıntısından türetilmiş siyah karbon (WC) tarafından diuron, bromoxynil ve ametryne adsorpsiyonu üzerindeki pH'ın etkisini değerlendirmişlerdir. pH kayması yöntemi, WC'nin AC için 7,8'den çok daha düşük olan 4,2'lik bir sıfır yük noktasına sahip olduğunu gösterdiğini kaydetmişlerdir. Boehm titrasyonu ile ölçülen oksijen içeren yüzey fonksiyonel gruplarının yoğunluğu, WC'de AC'dekinden 5,4 kat daha yüksekti ve WC'nin tıkanması nedeniyle, WC tarafından %30-50 oranında bir pestisit adsorpsiyonu ile sonuçlandığını söylemişlerdir. Araştırmacılar WC ile diuron adsorpsiyonundaki küçük bir azalmayı (%5,5/ birim pH), pH'daki artışla birlikte, yüksek pH değerlerinde yüzey fonksiyonel gruplarının artan deprotonasyonundan kaynaklandığını savunmuşlardır. WC ile bromoksinil adsorpsiyonunda çok daha büyük bir düşüş (%14-21/birim pH), adsorbanın hem adsorbat hem de yüzey fonksiyonel gruplarının deprotonasyonundan kaynaklanmıştır. Deprotonasyon, bromoksinil ile nötr karbon yüzeyi arasındaki adsorptif etkileşimi azalttığını ve negatif yüklü WC yüzeyi ile bromoksinil anyonları arasındaki elektriksel itmeyi arttırdığını kaydetmişlerdir. Düşük pH aralığı üzerinde pH artışı ile ametrenin deprotonasyonu, moleküler form fraksiyonunu ve dolayısıyla WC üzerinde adsorpsiyonu %15/birim pH arttırmış olarak bildirmişlerdir. pH'daki daha fazla artış, esas olarak WC yüzeyinde negatif bir yükün gelişmesine bağlı olarak, WC tarafından ametryne adsorpsiyonunda %20/birim pH düşüşüne neden olduğunu görmüşlerdir. Pestisitlerin siyah karbon tarafından pH'a bağlı adsorpsiyonu, topraktaki çevresel kaderini olumlu yönde önemli ölçüde etkileyebileceğini çalışmaların da belirtmişlerdir.

2.4. Kitosanın Su Arıtımında Kullanımı ile İlgili Çalışmalar

Menazea ve ark. (2020) yılında yaptıkları çalışmada; Bazı iki değerlikli ağır metaller ile Kitosan/grafen oksit (Cs/GO) arasındaki olası etkileşimleri, LANL2DZ temel seti ile B3LYP seviyesinde yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile incelenmiştir. Ni, Cu, As, Cd ve Pb endüstriyel atık su üzerindeki yüksek etkileri nedeniyle çalışılacak ağır metaller olarak seçilmiştir. Cs ile bu ağır metaller arasındaki etkileşimler dikkate alınmış ve Cs/GO kompozit ile karşılaştırılmıştır. Önerilen model, Cs ile ağır metaller arasındaki etkileşimi, hem oksijen içeren grupların GO'nun yüzeyi üzerindeki etkisine hem de nitrojen içeren grupların Cs yüzeyi üzerindeki etkisine kıyasla incelemek için uygulanmıştır. Kompozit Cs/GO ve hidratlanmış metal arasındaki etkileşim, metaller için tek başına Cs'den daha fazla seçicilik göstermiştir. Bu yeni sonuçlar, ağır metalleri endüstriyel atık sulardan uzaklaştırarak çevre kirliliği alanında uygulanabilir olduğunu göstermiştir. Kitosanın içme suyu arıtımı için doğal bir araç olarak değerlendirilmesini Fabris ve ark. (2010) da çalışmışlardır. Çalışmalarında doğal bir biyopolimer olan kitosan, hem izolasyonda hem de diğer su arıtma teknolojileri, özellikle iyon değişimi ve aktif karbon ile kombinasyon halinde içilebilir kullanım için suyu arıtmada rol araç olarak kullanılabilme yeteneği açısından değerlendirmişlerdir. Kitosanın, inorganik maddelere eşdeğer bulanıklığın giderilmesi için gerekli olanın çok altındaki dozlarda partikül uzaklaştırmada çok etkili olduğunu görmüşlerdir. Bununla birlikte, test edilen su kaynaklarında kitosan, tek arıtma adımı olarak uygulandığında çözünmüş organik karbonun (DOC) giderilmesi için özellikle etkili olmadığını kaydetmişlerdir. Çok adımlı bir arıtma işleminin son arıtma aşaması olarak uygulandığında, kitosan, belirli topaklaşma gereksinimleri nedeniyle sınırlı bulanıklık azalması sergilediğini görmüşlerdir. Bu arıtma teknolojileri kombinasyonu, dezenfektan talebi ve trihalometan (THM) oluşumu gibi ikincil su kalitesi parametrelerini daha da azalttığını kaydetmişlerdir.

Cortinez ve ark. (2020) su arıtımı için çok işlevli iki fazlı grafen oksit (GO)/kitosan kağıdı kullanmışlardır. Basit bir döküm yöntemine ve bir kitosan

(CH) kaplama tabakasının eklenmesine dayalı olarak iki fazlı ve suya dayanıklı bir GO kağıdı geliştirmişlerdir. Saf GO kağıdı suya daldırıldıktan sonra toz haline getirmiş sonra yeniden dağıtmış, iki fazlı GO/CH kağıdı su stabilitesi sunmuşlardır. Kararlı GO/CH kağıdı, Metilen Mavisi ve Metil Turuncusu için sırasıyla 103 mg/g ve 232 mg/g maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (qm) gösteren hem anyonik hem de katyonik boyaları adsorbe etmişlerdir. GO ve CH'nin biyosidal davranışı, sürekli ajitasyon altında *Staphylococcus aureus* ve *Escherichia coli*'ye karşı antibakteriyel kapasite sunan kağıda aktarmışlardır. Bu sonuçlaragöre ise, GO/CH kağıdının su arıtımı için uygun bir malzeme olabileceğini gösterdiğini kaydetmişlerdir.

Janesch ve ark. (2020) kitosan glukan nano-kağıtlarını su arıtımında kullanmışlardır. Kirlenmiş su, endüstriyel atık sularda bulunan ağır metaller özel bir tehlike oluşturduğundan, halk sağlığı için önemli bir tehdit oluşturmakta ve geleneksel ağır metal kaldırma işlemleri genellikle pahalıdır, sentetik malzemelere dayanır şekilde çalışmalarında bahsetmişlerdir. Kitosan gibi yenilenebilir adsorbanlar veya filtreler, suyun arıtılması için düşük maliyetli, basit bir alternatif sağlamaktadır. Fungal kitin ve dolayısıyla fungal kitosanın, kabuklu kitine göre ucuz, yenilenebilir, kolayca izole edilebilen ve bol miktarda bulunan bir alternatif olduğunu kaydetmişlerdir. Çalışmalarında, adsorptif filtre olarak yaygın beyaz düğmeli mantar (*A. bisporus*) ekstresinden türetilen kitosan-glukan nano-kağıtlarının su arıtma potansiyelini araştırmışlardır. Bu nano-kağıtların, virüs filtrasyonu potansiyelini gösteren 10 nm altın nanopartikülleri tamamen reddettiğini görmüşlerdir. Bakır iyonu (2 mM) adsorpsiyon kapasiteleri (120 mg/g'e kadar), fungal kitinin deasetilasyon derecesi ile yükselen ve hatta mevcut kitosan membranlardan daha iyi performans gösteren ve hatta daha basit üretim avantajı ile daha fazla çapraz bağlanma gerektirmeyen özelliklere sahip olduğunu görmüşlerdir. Fungal kitosan-glukan filtrelerin performansını artırmak için, fiber çamurdan selüloz mikrofiberli hibrit filtreler hazırlamışlardır. Hibrit nanokağıtlar, yüksek su geçirgenlikleri (63.000 ile 121.000 L saat − 1 m − 2 MPa − 1) ile

bağlantılı olarak önemli ölçüde artmış bakır iyonu adsorpsiyonu (162 mg/g) sergilediğini kaydetmişlerdir. Bu yenilenebilir filtrelerin basit üretim süreci ve etkileyici filtreleme/adsorban özellikleri, onları geleneksel su arıtma işlemlerinin ekolojik etkisini azaltmaya yardımcı olan su arıtma için uygun bir seçenek olduğunu çalışma sonunda belirtmişlerdir.

Yang ve ark. (2016) kitosan ile yapılmış su arıtımı çalışmalarını incelemişlerdir. Çalışmalarında kitosan bazlı flokülantlar hazırlamak için yaygın olarak kullanılan kimyasal modifikasyon yöntemlerinden birkaçını ele almışlardır (Çizelge 2.3). Bu yöntemler, farklı pratik gereksinimleri karşılamak için elde edilen malzemelerin yapılarının uygun kontrolüne ve ayarlanmasına bakmışlardır. İncelemelerinde kitosan bazlı flokülantların yapısal elemanlarının flokülasyon özellikleri üzerindeki etkisi, farklı flokülasyon mekanizmaları ve bunların farklı kirleticiler içeren çeşitli atık suların arıtılmasındaki uygulamaları incelenerek vurgulamalar yapmışlardır (çözünmeyen askıda kolloidler ama ayrıca çözünmüş maddeler). Her şeyden önce, hassas yapı kontrolü ile uygun yapıya sahip kitosan bazlı flokülantların, su arıtmada büyük uygulama potansiyeline sahip olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar bu kapsamda inceledikleri araştırmaların henüz yeterli olmadığı kanısına ulaşmışlardır.

Çizelge 2.3. Organik Kirleticilerin Flokülasyonunda Kullanılan Kitosan Preparatlarının Özellikleri Ve Yapılan Bazı Çalışmalar (Yang ve ark., 2016)

Organik kirletici	**MW (g / mol)**	**DD (%)**	**Flokülas - yon pH'ı**	**Kısa açıklama**	**Kaynak**
Anyonik boya (Reaktif Siyah 5)	8,01 × 10^4, 3.08 × 10^5 [a]	89,5	3, 5	Yüksek MW kitosan, amin gruplarının azalan kullanılabilirliği ve polimerin daha az esnek yapısı nedeniyle işlem verimliliğini biraz düşürdü. Boya molekülleri ve amin grupları ([n]) arasındaki molar oran, sülfonik gruplar ve protonlanmış amin grupları arasındaki stokiyometriye 5'lik başlangıç pH'ında uyum sağladı.	(Guibal ve Roussy, 2007)
Humik maddeler	~3.00 × 10^3– 3.99 × 10^5 [b] ~4.51 × 10^4– 3.08 × 10^5 [a]	~51–99 78–95	~3–7 ~4–9	Kitosanın MW'si hümik maddelerin maksimum uzaklaştırılmasını önemli ölçüde etkilememiştir. En yüksek DD'lere sahip kitosanlar en etkili koagülantlardı Kitosanın MW'si hümik asidin pıhtılaşmasını / flokülasyonunu etkilememiştir.	(Vogelsang ve ark., 2004) (Guibal ve ark., 2006)
Yıkama suyunda çözünür proteinler	~2.23 × 10^4– 3.83 × 10^6 [c]	~75–94	5, 7	Kitosan-aljinat kompleksleri, 0.2'lik sabit bir karıştırma oranında flokülant olarak kullanıldı. Komplekslerin üstün etkinliği doğrulandı, ancak kitosan türleri arasındaki farklılıklar MW ve DD ile korelasyon göstermedi.	(Wibowo ve ark., 2007)
Mürekkep içeren ambalaj atık suyu	8.01 × 10^4, 3.08 × 10^5 [a]	89.5	5, 7.5	MW'nin pıhtılaşma/topaklanma performansı üzerinde önemli bir etkisi yoktu.	(Roussy ve ark., 2005a)
Yüzey aktif madde içermeyen polistiren lateks	1.90 × 10^4– 1.92 × 10^6 [c]	62–98	~3–7	Flokülasyon verimliliği, MW veya DD'deki artışlarla arttı, ancak etkiler hafifti.	(Ashmore ve Hearn, 2000, Ashmore ve ark., 2001)
TW'de asılı mantar tozu	~4.51 × 10^4– 3.08 × 10^5 [a]	78–95	5, 7, 9	MW ve DD, pH ve flokülant dozu ile ilgili flokülasyon performansı üzerinde sınırlı bir etkiye sahipti.	(Roussy ve ark., 2005b)

Çizelge 2.3. devamı

Su ürünleri yetiştiriciliği atık suyundaki organik bileşikler, inorganik besinler ve bakteriler	~3.0 × 10^5–6.0 × 10^5 [d] ~6.21 × 10^3–3.62 × 10^5 [d]	80–98 90	~3–10 ~3–10	Yüksek DD ve düşük pH, kitosanın flokülasyon performansını iyileştirdi. Yüksek MW kitosan, bulanıklığı ve askıda katı maddeleri gidermenin yanı sıra biyolojik ve kimyasal oksijen talebini (BOİ ve KOİ) düşürmede en iyisiydi. Düşük MW kitosan, NH3 ve PO_4^{3-}'yi atık sudan ayırmada en iyisiydi.	(Chung, 2006) (Chung ve ark., 2005)
Kağıt yapımından elde edilen hamur / kalsiyum karbonat	~7.70 × 104–4.44 × 105 d	~85.7–87.5	net değil	Artan MW ile flokülasyon verimi artmıştır.	(Nicu ve ark., 2013)

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Adsorbent – Kitosan

Çalışmada adsorbent olarak derin su pembe karidesi (*Parapenaeus longirostris*) kabuklarından elde edilen kitosan biyopolimeri kullanılmıştır. Bu amaçla öncelikle Ege bölgesinde bulunan kabuklu su ürünleri işleme fabrikasından karides atıkları temin edilmiştir. Dondurulmuş olarak soğuk zincir altında laboratuara getirilen karides atıklarının öncelikle kabukları ayrılmış (Şekil 3.1) saf su ile yıkanarak kurutulmuş (Şekil 3.2) ve kitosan eldesi için hazır hale getirilmiştir. Kitosan Chang ve ark. (1997) yöntemine göre elde edilmiştir. Kitosan biyopolimerini karides kabuklarından 4 aşamada deproteinizasyon, demineralizasyon, dekolorizasyon ve deasetilasyon işlemleri ile üretmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.1. Karides Kabuk Atıkları



Şekil 3.2. Kurutulmuş Karides Kabukları



Şekil 3.3. Kitosan

Elde edilen yüksek deasetilasyon derecesine sahip kitosanın karakterizasyonu için deasetilasyon derecesi, molekül ağırlığı, viskozite, nem ve ham kül analizleri yapılmıştır.

Deasetilasyon derecesi, Tolaimate ve ark. (2000) uygulamış oldukları potansiyometrik titrasyon metodu ile belirlenmiştir. Bu kapsamda elde edilen

kitosanlar asitlik düzeyi belirli olan solüsyonda çözdürülmüştür. Çözelti manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılarak 0,1 M'lık sodyum hidroksit (NaOH) ile titrasyon işlemi yapılmış ve deasetilasyon derecesi hesaplanmıştır.

Molekül ağırlığı Size Exclusion Chromatography (Size Exclusion Chromatography, SEC)'de ölçülmüş ve sonuçlar kDa olarak verilmiştir.

Vizkozite ölçümü için asetik asit çözeltisi (%1'lik) içerisinde %1'lik kitosan solüsyonu hazırlanmıştır. Çözünmeyen materyallerin uzaklaştırılması için kitosan çözeltisi filtre kağıdından geçirilmiş ve viskozite ölçümleri otomatik viskozimetre yardımıyla ölçülmüştür. Sonuçlar sentipoise (cP) birimi ile kaydedilmiştir.

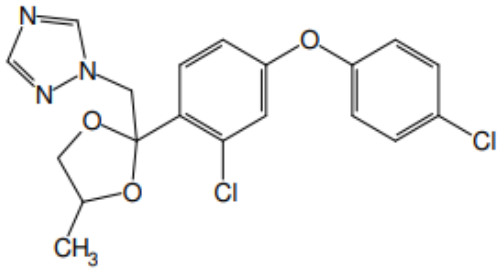
Nem ve ham kül analizleri AOAC (1990) yöntemine göre yapılmıştır. Örnekler etüvde 103ºC'de yaklaşık 4 saat süreyle sabit ağırlığa gelene kadar kurutulup desikatörde soğutulduktan sonra

nem değeri hesaplanmıştır. Yakma fırınında 550ºC'de sabit ağırlığa gelinceye kadar yakılmış ve ham kül değeri bulunmuştur.

3.1.2. Adsorbat - Difenoconazole

Bu çalışmada adsorbat olarak Türkiye'de kullanımı fazla olan fungusit grubundan Difenicanazole kullanılmıştır. Türkiye'de ilk defa 1993 senesinde farklı firmalarca piyasaya sürülmüş olan bir fungisittir. Armut karalekesi (*Venturia pirina*) Yaprak leke hastalığı (*Cercospora beticola*), Elma karalekesi (*Venturia inaequalis*), Şeker pancarında külleme (*Erysiphe betae*) ile beraber yalnız başına ve diğer fungusit pestisitlerle solüsyon halinde pek çok konuda ruhsatlı bir tarım ilacıdır.

Çizelge 3.1. Difenoconazole Kimliği (FAO,2020)

ISO ortak adı	**Difenoconazole**
Eş anlamlıları	CGA 169374
IUPAC adı	1- [2- [2-kloro-4- (4-kloro-fenoksi) -fenil] -4-metil [1,3] dioksolan-2-ilmetil] -1 H-1,2,4-triazol
Kimyasal Özetler adı	1 - [[2- [2-kloro-4- (4-klorofenoksi) fenil] -4-metil-1,3- dioksolan-2-il] metil] -1 H-1,2,4-triazol
CAS Numarası	119446-68-3
CIPAC Numarası	687
Moleküler formül	C19H17Cl2N3O3
Moleküler kütle	406.3
Yapısal formül (difenokonazoldeki 2 kiral karbonun cis-trans diastereoizomer çiftiyle sonuçlandığına dikkat ediniz)	

Çizelge 3.2. Difenoconazole'un Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri (FAO, 2020)

Özellik	**Açıklama veya sonuç**	**Referansı**
Fiziksel durum	Beyaz, kokusuz, ince kristal toz	70160
Erime noktası (saflık % 99,3)	82-83°C	70157
Bağıl yoğunluk (saflık % 99,3)	22°C'de 1,39	PP98/137P.DES
Buhar basıncı (saflık % 99)	25°C'de 3,32 × 10-8 Pa OECD Yönergesi 104 (78,1°C ve 181,1°C)	AG 88/11 P
Suda çözünürlük (saflık % 99)	25°C'de 15 mg/L OECD Yönergesi 105	23321
Oktanol/su bölümükatsayısı (saflık% 99,3)	log P_{ow} = 4.4 25° C COECD Yönergesi 107	76303
Hidroliz oranı (saflık % 98,8	Karanlıkta 25 ° C'de 30 gün boyunca pH 5, 7 ve 9'da 2 mg / L tamponlu steril solüsyonlarda esasen hidroliz yok	494
Fotoliz oranı (saflık% 99,3)	25 ° C'de pH 7'de 15 gün sürekli ışınlama için simüle edilmiş güneş ışığı ile %10'dan daha az foto-degrasyonunu 1.5 mg/L tamponlu steril solüsyonlar hazırlanır	815635
Ayrışma sabitisu (saflık% 99,3)	20°C'de pK_a = 1.1 OECD Yönergesi 112	70159

3.2. Metod

3.2.1. Adsorpsiyon Çalışmaları

3.2.1.1. Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi

Pestisit adsorpsiyoun üzerine pH'nın etkisini belirlemek için 15 µg/L konsatrasyonlarda 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 pH değerlerinde 6 ayrı çözelti hazırlanmıştır (stok çözelti seyreltilerek). Hazırlanan çözeltilerin üzerine 50 mg/L olacak şekilde kitosan eklenmiştir. Adsorpsiyon işlemi 120 rpm çalkama hızında orbital çalkalayıcıda 60 dakika çalkalamaya bırakılmıştır. 60 dakikanın sonunda çözeltilerden alınan numuneler şırınga filtreler ile filtre edilerek viallere alınmış ve LC-MS/MS'de analiz için hazır hale getirilmiştir.

3.2.1.2. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Pestisit adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi belirlenmiştir. Bu amaçla 20, 40 ve 60°C sıcaklıklarda 50 mg/L kitosan konsantrasyonunda ve 15 µg/L pestisit konsantrasyonunda 120 rpm'de karıştırılarak adsorpsiyon gerçekleştirilmiş ve LC-MS/MS'de analiz edilmiştir.

3.2.1.3. Adsorpsiyon Üzerine Pestisit Konsatrasyonunun Etkisi

Pestisit konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi zamana bağlı olarak incelenmiştir. Difenoconazole'nin 5 µg/L, 15 µg/L ve 25 µg/L olarak 3 ayrı çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltinin pH'sı 5'e ayarlanarak 50 mg/L kitosan konsantrasyonu olacak şekilde katı kitosan partikülleri eklenmiş, 20°C sıcaklıkta 120 rpm'de karıştırılarak 60 dakika temas süresi boyunca belirli zaman aralıklarında (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 ve 60. dakika) örnek alınmış ve santrifüj işleminden sonra LC-MS/MS ölçümleri yapılmıştır.

3.2.1.4. İzoterm Çalışmaları

Adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi için farklı konsantrasyonlarda hazırlanan pestisit çözeltileri (50 mg/L kitosan konsantrasyonu olacak şekilde) 3 saat 120 rpm'de çalkalanarak adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.2.1.5. LC-MS/MS Analizi ve Cihaz Koşulları

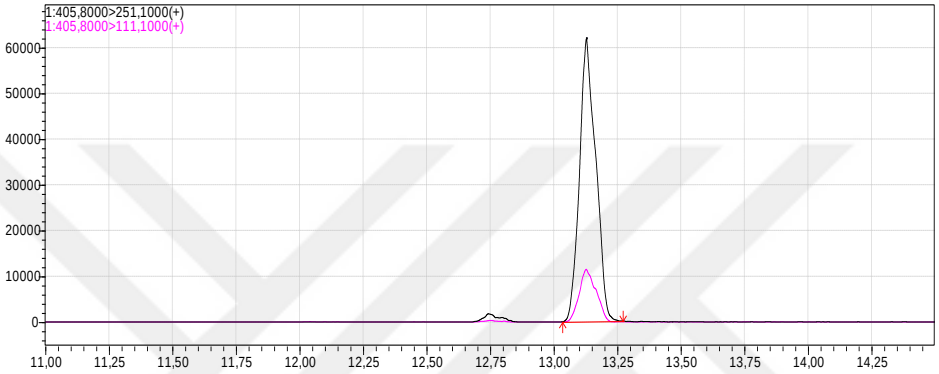
Adsorbiyon deneylerinden sonra Difenoconazole pestisitinin tespiti ve miktarının belirlenmesi için Shimadzu 8040 model sıvı kromatografi-kütle spektrometresi (LC-MS/MS) kullanılmıştır. Bu analitler, Shimadzu'dan (Kyoto, Japonya) temin edilen Shimpack FC-ODS kolonu (150 mm x 2 mm) kullanılarak kromatografik olarak ayrılmıştır. Kolon sıcaklığı 40°C olarak ayarlanmıştır. Akış hızı 0,4 mL/dk olarak, enjeksiyon hacmi optimize edilerek 20 uL'ye ayarlanmıştır. (The flow rate was 0.4 mL/min, and the injection volume was optimized and set to 20 µL.). Mobil faz, 10 mM amonyum format-saf su karışımı (çözelti A) ve metanol (çözelti B) solüsyonlarının karışımından oluşmuştur.

Gradyan şu şekilde programlanmıştır: 0.1 dakika süreyle Çözücü B'nin% 5'te tutuldu, 10. dakikaya kadar doğrusal olarak %95'e yükseltildi, sonraki 5. dakika için izokratikleşti, ve ardından 0.05'inci dakikada başlangıç koşullarına düşürüldü ve 4.95 dakika boyunca dengeleme süresi ile toplam 20 dakikalık çalışma süresinde analiz tamamlandı.

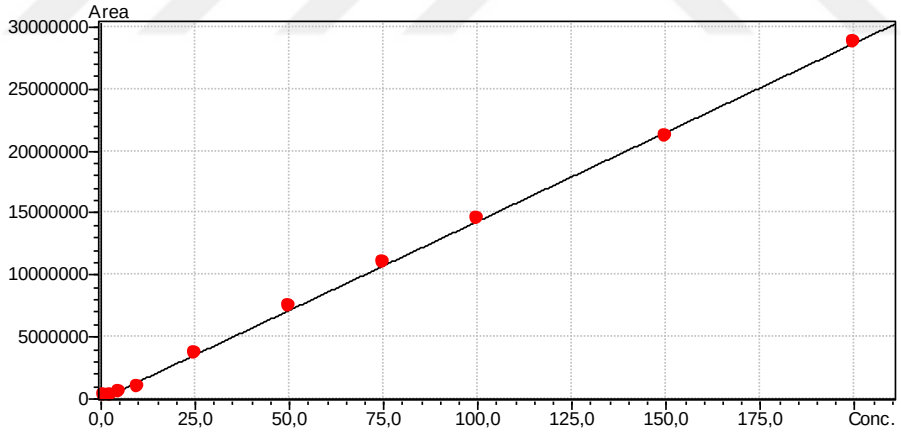
Seçilen analit pozitif iyonizasyon modunda (ESI+) analiz edilmiştir. Kantitatif analizler çoklu reaksiyon izleme (MRM) modunda yapılmıştır. Analizde uygulanan seçili parça iyonları ve çarpışma enerjileri (CE) Tablo 1'de gösterilmektedir. Difenacozole pestisitinin analizinde teşhis limiti (Limit of Detection (LOD)) 0,31 ng/mL ve miktarlandırma limiti (Limit of Quantification (LOQ)) 1,03 ng/mL olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.3. Kantitatif Analizler Çoklu Reaksiyon İzleme Değerleri

Bileşik Adı	Alıkonma Zamanı	Ana İyon	Parçalanma İyonu-1	Kolozyon Enerjisi-1 (CE-1)	Parçalanma İyonu-2	Kolozyon Enerjisi-2 (CE-2)
Difenoconazole	13,11	405,8	251,1	-26	111,1	-55



Şekil 3.4. Difenoconazole Pestisitine Ait Kromatogram



Şekil 3.5. Difenoconazole Pestisitine Ait Kalibrasyon Grafiği

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kitosanın Karakterizasyonu

Derin su pembe karidesi (*Parapenaeus longirostris*) kabuklarından elde edilen kitosanın temel özellikleri Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Karides Kabuklarından Elde Edilen Kitosanın Özellikleri

Parametre	
Deasetilasyon Derecesi (%)	90,21±4,21
Molekül Ağırlığı (kDa)	1039,93±53,26
Viskozite (cP)	46,16±1,14
Nem (%)	1,26±0,40
Kül (%)	0,72±0,09

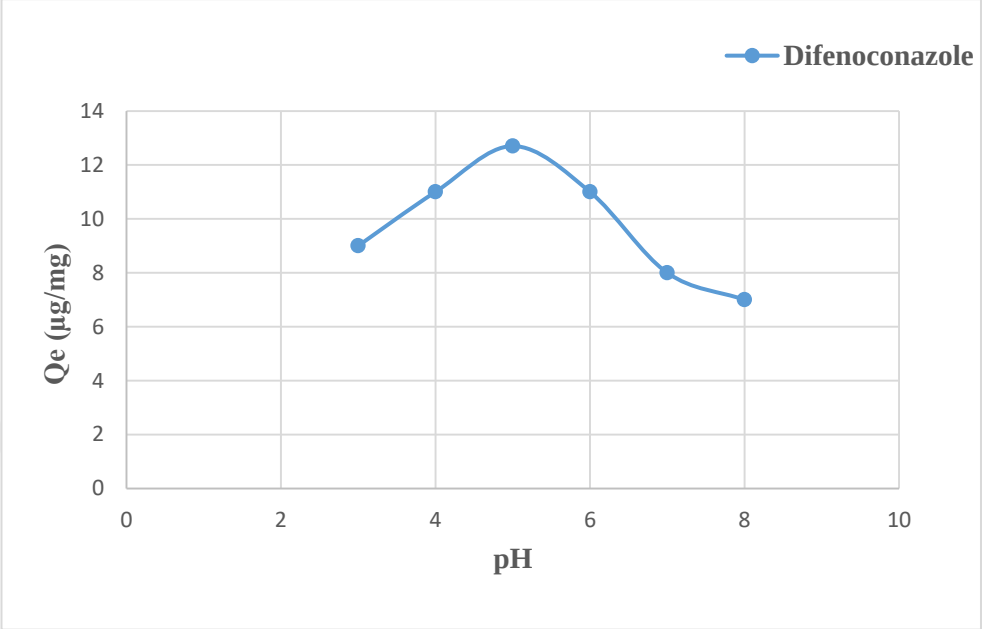
± Standart sapmayı göstermektedir.

Çalışmada adsorbent olarak özellikle yüksek deasetilasyon derecesine sahip kitosan kullanımı tercih edilmiş ve bu amaçla derin su pembe karidesi kabuklarından bu özellikte kitosan üretilmiştir. Elde dilen kitosanın deastilasyon derecesi %90,21; molekül ağırlığı 1039,93 kDa; viskozite 46,16 cP; nem %1,26 ve ham kül değeri %0,72 olarak tespit edilmiştir.

4.2. Adsorpsiyon Sonuçları

4.2.1. Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarını en çok etkileyen parametrelerden birisi pH'dır. Çözeltilerin adsorbent değerini büyük ölçüde etkilemektedir. Yapılan çalışmada pH'nın pestisit adsorpsiyonu üzerine olan etkisini araştırmak için 6 farklı pH değerlerinde (3, 4, 5, 6, 7, 8) çalışılmıştır. Bu amaçla 15 µg/L pestisit ve 50 mg/L kitosan çözeltileri hazırlanmıştır. Difenoconazole'nin sulu çözeltilerde ki adsorpsiyon çalışmasında pH'nın etkisi Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi

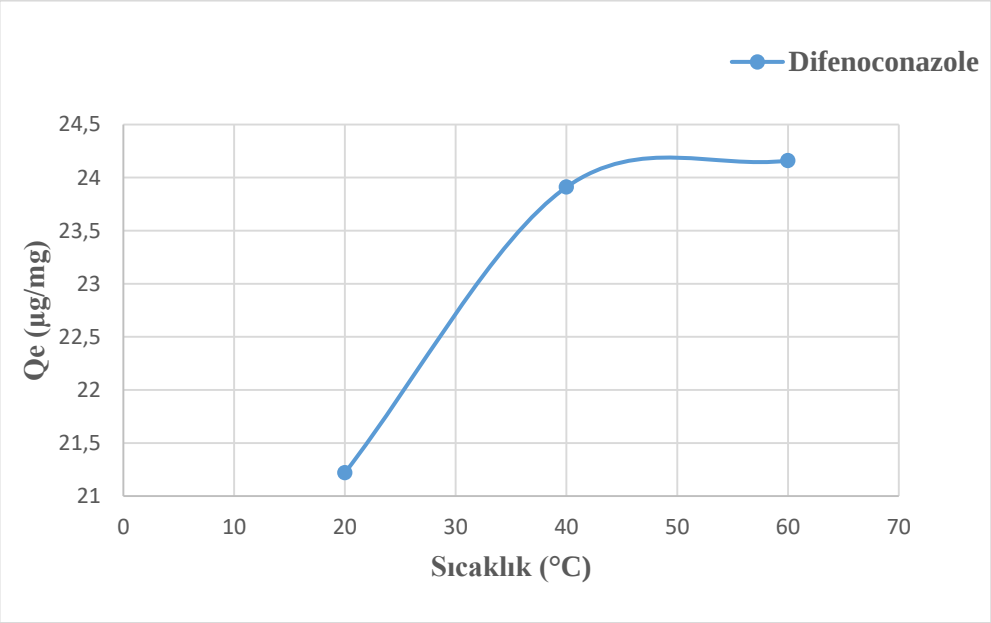
Normal şartlarda adsorpsiyon çalışmalarının en iyi nötr pH'da etkinlik gösterdiği bilinmektedir. Yapılan çalışmada Difenocanozole'nin adsorpsiyon çalışmalarında pH'nın etkinliğini araştırmak için çalışılan deneylerin sonucunda; pH 3'te 9 µg/mg, pH 4'te 11 µg/mg, pH 5'te 12,7 µg/mg, pH 6'da 11 µg/mg, pH 7'de 8 µg/mg ve pH 8'de 7 µg/mg şeklinde adsorpsiyon gözlemlenmiştir. Mevcut çalışmada pestisit adsorpsiyonun pH 3'te başladığı görülmüştür. Fakat kitosan molekülleri fazlasıyla protonlaşmış bunun sonucunda da moleküller arasında itme gerçekleştiği bu sebeple adsorpsiyonun verimli bir şekilde meydana gelmediği görülmüştür. En yüksek adsorpsiyonun pH 5'te meydana geldiği, bu zamandan sonra (pH 6-8 aralığı) adsorpsiyon değerinin tekrar düşüş gösterdiği Şekil 4.1'de görülmektedir. Yani pH 3-5 aralığında adsorpsiyon artmış pH 5-8 aralığında ise adsorpsiyon azalmıştır. pH'nın maksimuma ulaştığı optimum bölge pH 5 olarak tespit edilmiştir. Bilindiği gibi kitosanın yapısındaki amin grubu ($-NH_2$) dur, asitte çözünen kitosan ise dikkate alındığında çözünme sonucuyla beraber kitosan

yapısındaki amin (-NH_2) grupları protonlanır ve kitosan bu sefer katyonik özellikli olur. pH değeri adsorbentin ZPC (İzoelektik noktası), değeri altında absorbentin yüzey pozitif yükü olacağından, anyonik olan pestisitin adsorpsiyonu düşük pH seviyelerinde daha verimli ve daha yüksek parametreler elde edilecektir. Aksi olan durumlarda yani yüksek pH değerlerinde bu sefer adsorpsiyon kapasitelerinde azalmalar mevcut olacağı gözlemlenmiştir. Bunun nedenlerinden birisinin solusyondaki hidroksil (-OH) iyonlarıyla beraber Difenocanazole'nin yapısındaki metil (CH_3^-) iyonlarıyla katyonik özellikteki kitosan yüzey ile beraber etkileşime girmek için aralarındaki rekabetten kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Yani elementler arasında ki bağ etkileşimleri pH değerini yakın mertebede etkilendiği yorumu yapılabilmektedir. Bu sebeplerdendir ki buna benzer başka araştırmada adsorbent yüzeyindeki asidik ortamın bazik ortama göre negatif yüklü iyonların adsorpsiyon etkinliğini fazlalaştırdığını, bazik ortamların ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyon değişimlerinde olumlu sonuçlar vererek arttırdığını bildirmişlerdir (Özkan, 2017). Aynı şekilde başka bir araştırmada Ngaha ve ark. (2010) kitosan kompozitlerinin adsorbata adsorpsiyon mekanizması kazandırarak katyonik doğasına bağlı olduğu için gerçekten muhteşem ve benzersiz olduğunu bildirmişlerdir. Kitosan kompozitlerinin amino grupları, elektrostatik çekimler ve şelasyon gibi çeşitli etkileşim mekanizmaları yoluyla metal iyonlarını veya boya moleküllerini adsorbe edebilen protonasyona (protonlanmış amin oluşturarak) uzaklaştırabilmekte ve kolaylıkla faklı formlar verebilmekte olduğunu tespit etmişlerdir. Başka bir araştırma da ise kitosanın yüzey özelliklerinin adsorpsiyon çalışması sırasında iyonik türler için karmaşık kompleks bir çevre oluşturması sebebiyle diğer bir çok adsorbentten kitosanın üstün görüldüğü kaydedilmiştir (Shankar ve ark., 2018).

4.2.2. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Adsorpsiyonun hızı ve miktarını adsorpsiyon sıcaklığı etkilemektedir. Sıcaklık adsorpsiyon üzerinde önemli bir parametreye sahiptir. Genel anlamda

sıcaklığın artmasıyla moleküler arası etkileşimler artacak buna bağlı olarakta adsorbat moleküllerinin, adsorbent gözeneğine olan difüzyonu geçirgenliği artış gösterecektir. Isı veren ekzotermik reaksiyonlarda doğal olarak ortam ısısı artış göstermekte ve bu sebeple adsorpsiyon hızı azalmaktadır. Endotermik adsorpsiyonlarda ise durumun tam tersi olduğu bilinmektedir. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi araştırılırken belirli sıcaklıklar kullanılmıştır. Bu amaçla pH 5'te 20°C, 40°C ve 60°C 'de 50 mg/L kitosan konsantrasyonunda ve 15 µg/L pestisit konsantrasyonunda 120 rpm'de karıştırıldıktan sonra LC-MS/MS cihazında grafiklendirilmiştir. Şekil 4.2'de Difenoconazole adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlı olarak zamanla adsorpsiyon değişiminin nasıl meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 4.2. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Deneyler sonucunda Difenocanozole adsorpsiyonunun 20°C'de 21,22 µg/mg, 40°C 'de 23,91 µg/mg ve 60°C'de 24,16 µg/mg olarak belirlenmiştir.

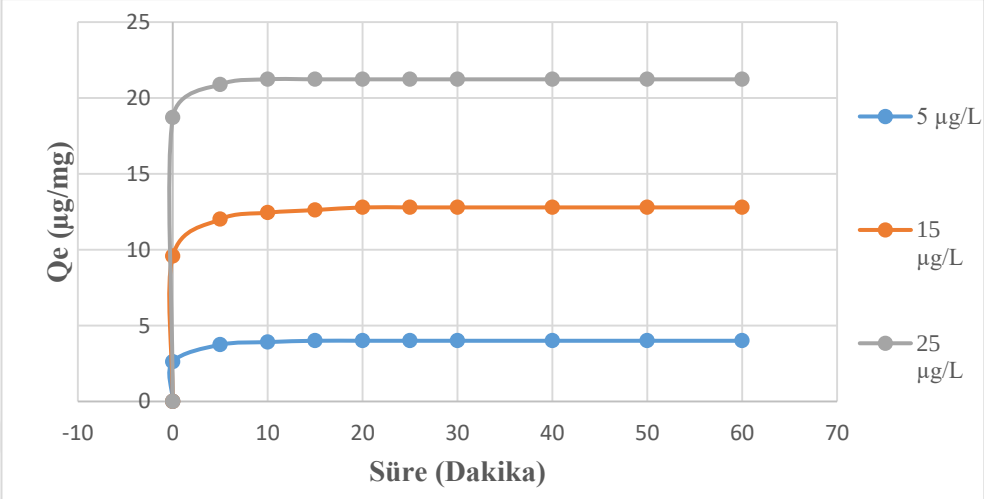
Sıcaklığın 20-40°C aralığında adsorpsiyonda hızlı bir artış gösterdiği 40°C'den sonra ise Difenocanozele adsorpsiyonunun sabitlendiği, büyük artışlar meydana getirmediği görülmektedir.

Normal şartlarda adsorpsiyon ve sıcaklığın ters bir denge oluştuğu bilinmektedir. Fakat grafikten de anlaşılacağı üzere sıcaklık artışıyla beraber adsorpsiyonda da bir artış olduğu gözlenmektedir. Bu durum tepkimenin endotermik olduğunu göstermektedir. Sıcaklığın artmasıyla metalik matriksi ve yüzey yüklerinin azaldığı, katyoz hidrolizinin artmaya başlaması beklenmektedir. Bu sebepledir ki sıcaklık artışıyla beraber yüzey ve pestisit grupları arasında elektrostatik itme artarak tutunma zorlanacak ve çözünme artacaktır. Sıcaklık artışıyla beraber ayrıca, aynı zaman diliminde tepkimenin katyonları ve hızı tutunma durumunu etkilemiştir. Bunun sonucu olarak sıcaklık artışıyla kitosan biyopolimeri çözünmekte ve Difenocanozole adsorpsiyonu artmaktadır.

4.2.3. Adsorpsiyon Üzerine Pestisit Konsantrasyonun ve Sürenin Etkisi

Difenoconazole'nin farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler sabit sıcaklıkta 60 dakika süre ile karıştırılmıştır. 60 dakika sonunda çözeltide kalan pestisit miktarı LC-MS/MS'de ölçülerek grafiklendirilmiştir.

Kitosan ile beraber Difenoconazole'nin sulu çözeltilerdeki adsorpsiyonla giderilmesi üstüne pestisit maddesinin konsantrasyonun zamana bağlı değişimi belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak incelenmiştir. Çalışmada yapılan deneyler; Difenoconazole'nin 5 µg/L, 15 µg/L ve 25 µg/L olarak ayrı üç tane pestisit konsantrasyonu hazırlanmıştır. Hazırlanan pestisit konsantrasyonları pH 5'e ayarlanarak çalışmalar sürdürülmüştür. Kitosan partikülleri ise katı olarak karışıma eklenmiştir. Difenoconazole'nin 5 µg/L, 15 µg/L ve 25 µg/L pestisit konsantrasyonunda hazırlanan solüsyonun ve sürenin adsorpsiyon üzerine etkisi Şekil 4.3'te sunulmuştur.



Şekil 4.3. Difenoconazole Konsantrasyonun ve Sürenin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

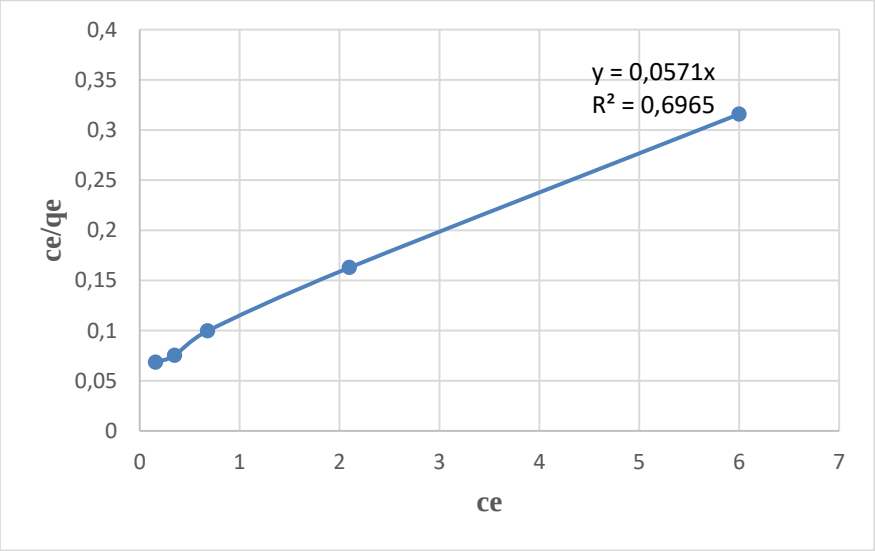
Şekil 4.3'de de görüldüğü üzere başlangıçta olan pestisit konsantrasyonun artmasıyla beraber adsorpsiyon hızlı bir artış göstermekte, daha sonra ise konsantrasyonun artışına bağlı olarak belli bir adsorpsiyon platosunda sabit kaldığı görülmüştür. Adsorbsiyonun ilk 5 dakika da çok hızlı artış gösterdiği görülmektedir. 10. dakikada ise adsorpsiyonun genel anlamda sabit kaldığı çok az artışlar oluşturduğu gözlemlenmiştir. Buradan sistemin dengeye ulaşması sonucun da adsorpsiyon miktarın da yüksek artışlar olmadığını görmekteyiz. Sonuç olarak ise Difenoconazole'nin uzaklaştırılmasında adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu görülmektedir. Fakat başlangıç pestisit konsatrasyonun sistemin dengeye ulaşmasında çok büyük farklılıklar oluşturmadığı da görülmüştür.

4.2.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izoterm modellerinin verilere uygun olup olmadığına bakılmıştır. İzotermler, mühendislik araştırmalarında faydalanmak için, adsorpsiyonun nasıl işlediğini anlamak, adsorpsiyonun kinetik modellenebilmesi için araştırılan teorik bir hesaplamadır. Mevcut çalışma Langmuir adsorpsiyon

izoterm modeline göre çalışılmıştır ve sonuçların bu modele uygun olduğu görülmüştür.

Langmuir adsorpsiyon izotermi katı ve sıvılar arasındaki denge dağılımını tespit etmede kullanılmaktadır. Deneysel çalışmada kitosan üstüne Difenoconazole'nin incelemeleri başlangıç pestisit konsantrasyonlarında kitosan konsatrasyonunda pH 5'de, oda sıcaklığında incelenmiştir. Deneysel adsorpsiyon değerlerin ve teorikte bilinen değerlerle örtüştüğü görülmüştür. Kitosan ve pestisit adsorpsiyonuna ait Langmuir adsorpsiyon izoterm çalışması bu sayede gösterilmiştir. Elde edilen veriler Şekil 4.4'te verilmektedir.



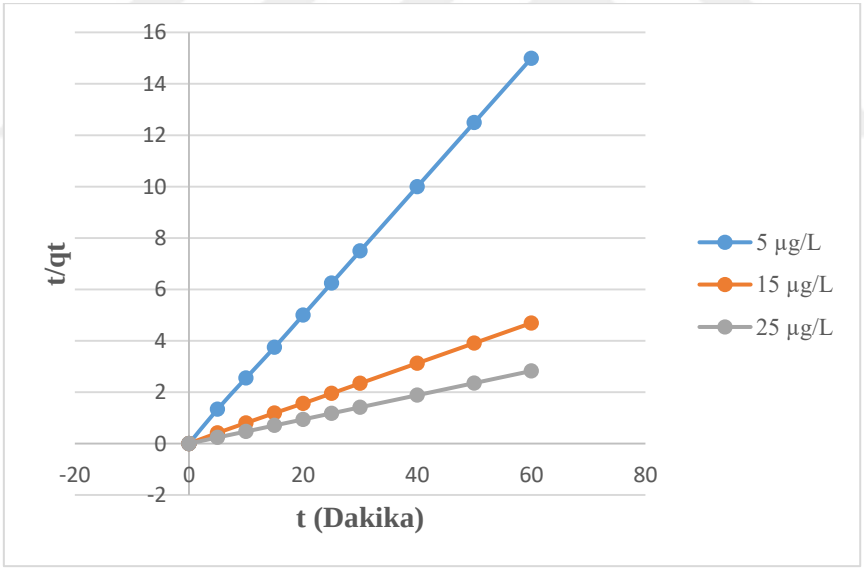
Şekil 4.4. Kitosanın Difenoconazole Adsorpsiyonuna ait Langmuir İzotermi

Grafik sonuçlarına baktığımızda elde edilen verilere göre korelasyon katsayıları incelendiğinde Langmuir adsorpsiyon izotermi ile kitosanın bütün özelliklerinin örtüştüğü çalışmanın olumlu sonuç verdiği görülmektedir. Kitosan yüzeyindeki aktif noktalardan dolayı homojen dağılımları sebebiyle Langmuir izotermine uygunluk gösterdiği düşünülmektedir.

Kitosan için Langmuir izoterm parametreleri a_L = 0,635, k_L= 15,10 olarak bulunmuş ve buradan Q_{max} değeri 23,77 mg/g olarak hesaplanmıştır.

4.2.5. Kinetik Modelleme

Çalışmaların mühendislik çalışma ve hesaplamalarında kullanılabilmesi, sistemin fizibilitesinin ve harcanacak adsorbentlerin kavranabilmesi için kinetik moddelleme araştırılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Çalışma için 250 ml saf 3 farklı solüsyon kabı pH 5'e ayarlanmış sırasıyla 5 µg/L, 15 µg/L ve 25 µg/L Difenoconazole konsantrasyonları hazırlanmıştır. 60 dakika LC-MS/MS cihazında okutulup sonuçlar grafiklendirilmiştir. Şekil 4.5'te kitosan ile farklı konsantrasyonlardaki difenoconazole adsorpsiyon değerleri için pseudo-second order kinetik modellemesi verilmiştir.



Şekil 4.5. Kitosan ile Farklı Konsantrasyonlardaki Difenoconazole Adsorpsiyon Değerleri İçin Pseudo-Second Order Kinetik Modellemesi

Yapılan çalışma verilerin de 5 µg/L, 15 µg/L ve 25 µg/L Difenoconazole konsantrasyonlarında; 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 ve 60. dakikalarda Difenoconazole'nin kitosan ile adsorpsiyonu için kinetik modelleme sonuçlarının Pseudu-second order kinetik modeline uygun olduğu uyum sağladığı görülmüştür. Kinetik modelleme incelendiğinde ise üç farklı Difenoconazole konsantrasyonları kitosanla beraber bakılacak olursa konsantrasyonun artması adsorpsiyonun azalttığını göstermektedir. Çalışmaya göre örneğin 40. dakika incelendiğinde 5 mg/L'de adsorpsiyon 9,995 t/qt ,15 mg/L'de 3,127 t/qt ve 25 mg/L 'de 1,884 t/qt olduğu görülmekte ve konsantrasyon artışıyla adsopsiyonun azaldığı görülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada kitosan ve Difenoconazole'nin atık sulardan adsorpsiyonu çalışması yapılmıştır. Çalışmanın amacı karides kabuklarının geri dönüşümü sağlanarak, bir çok zarara sebep olan pestisitlerin sulardan giderimini sağlamak ve bu sayede ekolojik dengenin bozulmasını engellemektir. Tarım ilacı olan Difenoconazole mantar öldürücü sınıfından olan bir pestisittir. Ülkemizde yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde kullanılan bir çok pestisit bulunmaktadır ve bu pestisitler çeşitli yollarla yer altı suları ile atık sulara karışmaktadır. Atık sulara deşarj olan kimyasallar bir çok tehlike ve sorunu da beraberinde getirmektedir. Gün geçtikçe kimyasalların biyolojik birikime neden olduğu görülmekte ve bunun önüne geçilmesi gerekmektedir.

Çalışmamızda ekolojik, sağlık vs. sorunlara yol açan pestisitin atık sulardan arıtma yöntemi olarak kullanılan adsorpsiyon prosesleri uygulanmıştır. Adsorbent olarak derin su pembe karidesinden elde edilen kitosan kullanılmıştır. Oluşturulan çözeltilerin pH'ının, sıcaklığın, madde konsantrasyon değişiminin, izoterm değişimi ve kinetik enerji değişimlerinin adsorpsiyon üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Adsorsiyon çalışmaları LC-MS/MS cihazlarıyla çalışılmıştır. Çalışmalarda aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

Kitosan üzerine Difenoconazole'nin adsorpsiyonu araştırmalarında, en uygun pH değeri 5 olarak belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon değeri ise 12,7 µg/mg olarak belirlenmiştir. pH 3-5 aralığında adsorpsiyon artmış pH 5-8 aralığında ise adsorpsiyon azalmıştır.

pH 5'te 20°C, 40°C ve 60°C 'de 50 mg/L kitosan konsantrasyonunda adsorplanma kapasitelerine bakılmıştır. Difenocanozole adsorpsiyonunun 20°C'de 21,22 µg/mg, 40°C 'de 23,91 µg/mg ve 60°C'de 24,16 µg/mg olduğu görülmüş ve kaydedilmiştir. Normal şartlarda ters olan sıcaklık adsorpsiyon değeri

çalışmamızda sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonun arttığı görülmüştür. Bu da tepkimenin endotermik olduğunu göstermektedir.

5 µg/L, 15 µg/L ve 25 µg/L pestisit konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilerin adsorpsiyon üzerine etkisine bakılmıştır. 60 dk'da LC-MS/MS'de ölçülmüştür. Artan konsantrasyon ile adsorpsiyonun da arttığı görülmüştür. Tüm konsantrasyonlarda adsorpsiyon ilk saniyede çok hızlı bir artış göstermiş fakat daha sonar adsorpsiyonun belli bir nokta da durağanlaştığı görülmüştür. 60 dakikanın sonunda 5 µg/L konsantrasyonda adsorpsiyon 4,002 **µ**g/mg, 15 µg/L konsantrasyonunda adsorpsiyon 12,789 **µ**g/mg ve 25 µg/L pestisit konsantrasyonunda adsorpsiyon 21,228 **µ**g/mg olduğu görülmüştür. Görüldüğü üzere artan pestisit konsantrasyonuyla beraber adsorpsiyonun da orantısal olarak arttığı gözlemlenmiştir. Bu da kitosanın pestisit adsorpsiyonunu olumlu etkilediğini göstermektedir.

Difenoconazole'nin kitosan partikülleriyle adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uyum sağladığı görülmüştür. Langmuir izoterminde maksimum adsorpsiyon Q_{max} 23,77 mg/g olarak hesaplanmıştır. Böylece kitosanın özelliklerinin adsorpsiyon ile örtüştüğü gözlemlenmiştir.

Adsorpsiyon kinetiğinin 5 µg/L, 15 µg/L ve 25 µg/L Difenoconazole konsantrasyonlarında; 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 ve 60. dakikalarda Difenoconazole'nin kitosan ile adsorpsiyonu için kinetik modelleme sonuçlarının Pseudu-second order kinetik modeline uygun olduğu görülmüştür.

Atık sularda kullanılan kitosanın kimyasal pestisitlerde adsorbent olarak kullanılması diğer adsorbenlere göre doğal bir biyopolimer ve adsorpsiyon prosesinin yüksek olması sadece deneysel olarak değil endüstride de uygulanabilirliğini göstermiştir. Küresel ısınmanın evrensel bir sorun haline geldiği bu dönemlerde doğal bir polimerin kullanılması ve kimyasalların atık sulardan uzaklaştırılması karbon ayak izinin küçülmesine katkı sunacaktır. Bu sebeplerdendir ki kitosanın önemli ve gözde bir adsorbent olduğunu göstermiştir.

Ayrıca çalışmada diğer biyolojik adsorbentlere kıyasla kitosanın yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Kitosan esnek pH aralığında adsorpsiyona olumlu geri bildirimler verebildiğinden ağır metal giderimi, ilaç, pestisit, renk vb. gibi maddelerin adsorpsiyonu içinde endüstriyel alanda avantajlı olarak kullanılabileceği savunulmaktadır.

İzoterm ve kinetik modeline bakıldığında ise kitosanın atık sularda pestisit gideriminde uygun bir biyolojik adsorbent olacağı sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak değerlendirilmeden çöpe atılan karides kabuklarının veya diğer kabuklu su ürünleri atıklarından kitin ve deasetilasyonuyla elde edilen doğal kitosan biyopolimerlerin atık sularda sorunlara sebep olan Difenoconazole'nin adsorbe edebileceği sonucuna varılmış ve endüstride de başarılı bir şekilde kullanılabileceği görülmüştür. Günümüzde temiz su kaynaklarının giderek azalması, sulardaki kirliliğin ciddi boyutlara gelmesi bu tür çalışmaların önemini çok daha artırmaktadır.

Literatür taramalarıyla karşılaştırmalar yapıldığında elde edilen korelasyon katsayılarının (R^2) en az 0,6965 olduğu görülmüş elde edilen Langmuir izotermleri ile uyum sağladığı tezin amacına ulaştığını göstermektedir. Farklı grup materyallerin, kirleticilerin, kimyasalların da kitosan ile adsorbe edilmesi çalışmaları yapılabileceği anlaşılmaktadır. Çalışmaların arttırılması ve literature daha fazla katkılar bulunulması önerilmektedir. Çalışma sonuçlarının, diğer atık sulardaki pestisit giderimi çalışmalarına öncü olacaktır.

KAYNAKLAR

Abak, H., 2008. Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Fındık Kabuğu Yüzeyine Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Kinetiği. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Afzal, M.Z., Sun, X.-F., Liu, J., Song, C., Wang, S.-G., Javed, A., 2018. Enhancement of Ciprofloxacin Sorption on Chitosan/Biochar Hydrogel Beads. The Science of the Total Environment, 639, 560-569.

Ahmed, M. J., Hameed, B. H. and Hummadi, E. H. 2020. Review on Recent Progress in Chitosan/Chitin-Carbonaceous Material Composites for the Adsorption of Water Pollutants. Carbohydrate Polymers. 116690.

Akçan, R., 2008. Pestisit Uygulanan Tavşanlarda Postmortem Kan ve Kemik İliğinde Pestisit Düzeylerinin Araştırılması. Çukurova Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Adli Tıp Anabilim Dalı, Uzmanlık Tezi, Adana.

Akçay D., 2011. Kitosan/Kil Kompozitin Hazırlanması ve Sulu Çözeltiden Pestisit Adsorpsiyonu İçin Kullanılması. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi.

Akyıl, D. 2006. Farklı Tipteki Fungusitlerin Muhtemel Mutajeniteleri Üzerine Bir Çalışma. Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Afyon.

Alves, D.C.S., Gonçalves, J.O., Coseglio, B.B., Burgo, T.A.L., Dotto, G.L., and Pinto, L.A.A., 2019. Adsorption Of Phenol Onto Chitosan Hydrogel Scaffold Modified With Carbon Nanotubes. Journal of Environmental Chemical Engineering, 7, 103460.

Angı, D., 2017. Adsorptıon Kinetics of Methane Reformer Off-Gases on Alumınum Based Metal-Organıc Frameworks. Izmir Institute of Technology, Master's Thesis.

Anyim, A. and Umeh, O., 2019. Pesticides Safety on Food Crops Among Farming Households in Nigeria. International Journal of Advanced Research in Botany (IJARB), 5, 38-44.

Antonıous, G.F. and Byers, M.E., 1997. Fate And Movement Of Endosulfan Under Fıeld Condıtıons. Environmental toxicology and Chemistry, 16, 644-649.

Anush, S.M., Chandan, H.R., and Vishalakshi, B., 2019. Synthesis and Metal İon Adsorption Characteristics of Graphene Oxide İncorporated Chitosan Schiff base. International Journal of Biological Macromolecules, 126, 908-916.

Ashmore, M., and Hearn, J., 2000. Flocculation of Model Latex Particles By Chitosans Of Varying Degrees Of Acetylation. Langmuir, 16 (11), 4906-4911.

Ashmore, M., Hearn, J., and Karpowicz, F., 2001. Flocculation of Latex Particles of Varying Surface Charge Densities by Chitosans. Langmuir, 17 (4), 1069-1073.

Ataoğlu, B.E., 2015. Akrilamid Ter- Polimer İle Mikrokapsül Hazırlama ve Su Arıtımında Kullanılması. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Konya.

Azad, A. K., Sermsintham, N., Chandrkrachang, S., Stevens, W. F. 2004. Chitosan Membrane as a Wound-Healing Dressing: Characterization and Clinical Application. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of the Society For Biomaterials, The Japanese Society For Biomaterials, and the Australian Society For Biomaterials And The Korean Society For Biomaterials. 69(2), 216-222.

Balázs, N., Sipos, P., 2007. Limitations of pH-Potentiometric Titration for the Determination of the Degree of Deacetylation of Chitosan. Carbohydrate Research, 342(1): 124-130.

Banu, H.T., Karthikeyan, P., and Meenakshi, S., 2019. Zr^{4+} İons Embedded Chitosan-Soya Bean Husk Activated Bio-Char Composite Beads for the Recovery of Nitrate and Phosphate İons from Aqueous Solution. International Journal of Biological Macromolecules, 130, 573-583.

Boyd, G. E., Adamson, A. W., Myers Jr, L. S. 1947. The Exchange Adsorption of İons from Aqueous Solutions By Organic Zeolites. II. Kinetics 1. Journal of the American Chemical Society, 69(11), 2836-2848.

Bulut, M. O., Elibüyük, U., 2017. Yengeç Kitininden Kitosan Üretimi. Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 10(2), 213-219.

Carbaş, H.Ö., 2019. Kitosan Biyopolimerleri ile Atık Sulardan Reaktif Red 198 Boyar Maddesinin Giderimi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana.

Chung, Y.C., Li, Y.H., and Chen, C.C., 2005. Pollutant Removal from Aquaculture Wastewater Using the Biopolymer Chitosan at Different Molecular Weights. Journal of Environmental Science and Health, 40, 1775-1790.

Chung, Y.C., 2006. Improvement of Aquaculture Wastewater Using Chitosan of Different Degrees of Deacetylation. Environ. Technol., 27(11), 1199-1208.

Cui, X., Li, H., Yao, Z., Shen, Y., He, Z., and Yang, X., 2019. Removal of Nitrate and Phosphate By Chitosan Composited Beads Derived From Crude Oil Refinery Waste: Sorption and Cost-Benefit Analysis. Journal of Cleaner Production, 207, 846-856.

Crini, G., 2019. Historical Review on Chitin and Chitosan Biopolymers. Environmental Chemistry Letters, 1-21.

Cortinez, D., Palma, P., Castro, R., and Palza, H., 2020. A Multifunctional Bi-Phasic Graphene Oxide/Chitosan Paper for Water Treatment. Separation and Purification Technology, 235, 116181.

Coquet, Y., and Barriuso, E. 2002. Spatial Variability of Pesticide Adsorption Within the Topsoil of A Small Agricultural Catchment. Agronomie, 22(4), 389-398.

Cutrıght, T.J. ve Erdem Z., 2012. Overvıew of the Bıoremedıatıon and the Degradatıon Pathways of DDT. Journal of Adnan Menderes University Agricultural Faculty, 9(2), 39 – 45.

Çarıkçı, T. D., 2015. Deniz Kabukluları Atığından Ultrasonik Reaktörde Kitosan Üretimi . Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Çetinkaya Açar, Ö., 2015. Eğitim Notu Pestisit Analizleri. T.C. Gıda Tarım Ve Hayvancılık Bakanlığı Ulusal Gıda Referans Laboratuvarı, Ankara, 32s.

Danalıoğlu, S.T., Bayazit, Ş.S., Kuyumcu, Ö.K., and Abdel Salam, M., 2017. Efficient Removal Of Antibiotics By A Novel Magnetic Adsorbent: Magnetic Activated Carbon/Chitosan (MACC) Nanocomposite. Journal of Molecular Liquids, 240, 589-596.

Dandil, S., Sahbaz, D. A., and Acikgoz, C., 2019. Adsorption Of Cu (II) İons Onto Crosslinked Chitosan/Waste Active Sludge Char (WASC) Beads: Kinetic, Equilibrium, and Thermodynamic Study. International Journal of Biological Macromolecules, 136, 668-675.

Davar, P. and Wightman, J. P. 1981. Interaction of Pesticides With Chitosan. In Adsorption from Aqueous Solutions, Springer, Boston, MA., 163-177.

Dehaghi, S. M., Rahmanifar, B., Moradi, A. M., and Azar, P. A. 2014. Removal of Permethrin Pesticide From Water By Chitosan–Zinc Oxide Nanoparticles Composite as an Adsorbent. Journal of Saudi Chemical Society, 18(4), 348-355.

Derylo-Marczewska, A., Blachnio, M., Marczewski, A. W., Seczkowska, M. and Tarasiuk, B. 2019. Phenoxyacid Pesticide Adsorption on Activated Carbon–Equilibrium and Kinetics. Chemosphere, 214, 349-360.

Dou, J., Gan, D., Huang, Q., Liu, M., Chen, J., and Deng, F., 2019. Functionalization of Carbon Nanotubes With Chitosan Based on MALI Multicomponent Reaction For Cu^{2+} Removal. International Journal of Biological Macromolecules, 136, 476-485.

Erdem, R., ve Sancak, E., 2013. Elektroçekim Yöntemiyle Elde Edilen Poliamid 6/Kitosan Bazlı Nanoliflerin Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi. İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 12(24), 53-65.

Fabris, R., Chow, C. W. K. and Drikas, M. 2010. Evaluation of Chitosan as a Natural Coagulant for Drinking Water Treatment. Water Science and Technology, 61(8), 2119-2128.

Fan, W., Yan, W., Xu, Z., and Ni, H., 2012. Formation Mechanism of Monodisperse, Low Molecular Weight Chitosan Nanoparticles By İonic Gelation Technique. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 90, 21-27.

FAO, 2020. Pestisit Dökümanları 'Difenoconazole'. 353-356.

Filiz, E., 2007. Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Gama, A. F., Cavalcante, R. M., Duaví, W. C., and Silva, V. P. A., Nascimento, R. F., 2017. Occurrence, Distribution, and Fate of Pesticides in an İntensive Farming Region in the Brazilian Semi-Arid Tropics (Jaguaribe River, Ceará). Journal of Soils and Sediments, 17(4), 1160-1169.

González-Curbelo, M. Á., Socas-Rodríguez, B., Herrera-Herrera, A. V., González-Sálamo, J., Hernández-Borges, J., and Rodríguez-Delgado, M. Á., 2015. Evolution and Applications of The Quechers Method. Trac Trends in Analytical Chemistry, 71, 169-185.

González, J.A., Bafico, J.G., Villanueva, M.E., Giorgieri, S.A., and Copello, G.J., 2018. Continuous Flow Adsorption of Ciprofloxacin By Using a Nanostructured Chitin/Graphene Oxide Hybrid Material. Carbohydrate Polymers, 188, 213-220.

Gökçe, Y. Y., Aktaş, Z., 2008. Kitosan Nanoparçacıklarının Sentezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Göktürk, F.A., 2007. Pestisit Endüstrisi Atıksularının Fenton Prosesi İle Arıtımı. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Konya.

Guibal, E., and Roussy, J., 2007. Coagulation and Flocculation of Dye-Containing Solutions Using a Biopolymer (Chitosan). Reactive And Functional Polymers, 67 (1), 33-42.

Guibal, E., Van Vooren, M., Dempsey, B.A., and Roussy J., 2006. A Review of the Use of Chitosan for the Removal of Particulate and Dissolved Contaminants. Seperation Science Technology, 41(11), 487-2514.

Gulati, A., Malik, J. And Kakkar, R., 2020. Mesoporous Rgo@ Zno Composite: Facile Synthesis and Excellent Water Treatment Performance By Pesticide Adsorption and Catalytic Oxidative Dye Degradation. Chemical Engineering Research and Design.

Guo, M., Wang, J., Wang, C., Strong, P.J., Jiang, P., and Ok, Y.S., 2019. Carbon Nanotube-Grafted Chitosan and İts Adsorption Capacity for Phenol in Aqueous Solution. The Science of the Total Environment, 682, 340-347.

Güler, Ç., Çobanoğlu, Z. 1997. Pestisitler. Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi, T.C. Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü,1.Baskı, 52, 169s.

Harzand, S.S., 2018. Carbon Dioxide Capture By Adsorption on a Biomass Based Activated Carbon. Sabancı Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

Huang, B., Liu, Y., Li, B., Liu, S., Zeng, G., Zeng, Z., 2017. Effect of Cu(II) İons on the Enhancement of Tetracycline Adsorption by Fe_3O_4@SiO_2-Chitosan/Graphene Oxide Nanocomposite. Carbohydrate Polymers, 157, 576-585.

Huang, Y., Lee, X., Macazo, F.C., Grattieri, M., Cai, R., and Minteer, S.D., 2018. Fast and Efficient Removal of Chromium (VI) Anionic Species By A Reusable Chitosan-Modified Multi-Walled Carbon Nanotube Composite. Chemical Engineering Journal, 339, 259-267.

Hudson, S. M., Jenkins, D. W., 2002. Chitin and Chitosan. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 569-580.

Hydari, S., Sharififard, H,. Nabavinia, M. and Parvizi, M.R., 2012. A Comparative Investigation On Removal Performances Of Commercial Activated Carbon, Chitosan Biosorbent and Chitosan/Activated Carbon Composite For Cadmium. Chemical Engineering Journal, 193–194, 276-282

Issa, M. M., Köping-Höggård, M., Artursson, P., 2005. Chitosan And The Mucosal Delivery Of Biotechnology Drugs. Drug Discovery Today: Technologies, 2(1), 1-6.

Janesch, J., Jones, M., Bacher, M., Kontturi, E., Bismarck, A., and Mautner, A., 2020. Mushroom-Derived Chitosan-Glucan Nanopaper Filters for the Treatment Of Water. Reactive And Functional Polymers, 146, 104428.

Jaiswal, M., Chauhan, D., and Sankararamakrishnan, N., 2012. Copper Chitosan Nanocomposite: Synthesis, Characterization, and Application in Removal of Organophosphorous Pesticide From Agricultural Runoff. Environmental Science and Pollution Research. 19(6), 2055-2062.

Joint, F. A. O. 2011.Pesticide Residues İn Food 2010. ISSN 0259-2517

Kadak, A. E., 2017. Farklı Kabuklu Su Ürünleri Atıklarından Elde Edilen Kitosan Biyopolimerinin Karakterizasyonu Yenilebilir Film Üretimi ve Fizikokimyasal Özellikleri. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Su Ürünleri Avlama ve İşleme Teknolojisi Anabilim Dalı. Doktora Tezi, Adana.

Khakpour, R., and Tahermansouri, H., 2018. Synthesis, Characterization and Study of Sorption Parameters of Multi-Walled Carbon Nanotubes/Chitosan Nanocomposite for the Removal of Picric Acid From Aqueous Solutions. International Journal of Biological Macromolecules, 109, 598-610.

Kiso, Y., Nishimura, Y., Kitao, T. and Nishimura, K., 2000. Rejection Properties of Non-Phenylic Pesticides Withnanofiltration Membranes. Journal of Membrane Science, 171(2), 229–237.

Knaul, J. Z., Kasaii, M. R., Bui, V. T., and Creber, K. A. 1998. Characterization of Deacetylated Chitosan and Chitosan Molecular Weight Review. Canadian Journal of Chemistry, 76(11), 1699.

Kumar, M. R., Muzzarelli, R., Muzzarelli, C., Sashiwa, and H., Domb, A. J., 2004. Chitosan Chemistry and Pharmaceutical Perspectives. Chemical Reviews, 104(12), 6017−6084.

Kumar, A.S.K., and Jiang, S.-J., 2016. Chitosan-Functionalized Graphene Oxide: a Novel Adsorbent An Efficient Adsorption of Arsenic from Aqueous Solution. Journal of Environmental Chemical Engineering, 4, 1698-1713.

Kuzgun, N. K., İnanlı, A.G. 2013. Kitosan Üretimi ve Özellikleri İle Kitosanın Kullanım Alanları. Turkish Journal of Scientific Reviews, 6(2), 16-21.

Li, J., Jiang, B., Liu, Y., Qiu, C., Hu, J., Qian, G., 2017.Preparation and Adsorption Properties of Magnetic Chitosan Composite Adsorbent for Cu^{2+} Removal. Journal of Cleaner Production, 158, 51-58.

Li, X., Zhou, H., Wu, W., Wei, S., Xu, Y., and Kuang, Y., 2015. Studies of Heavy Metal İon Adsorption on Chitosan/Sulfydrylfunctionalized Graphene Oxide Composites. Journal of Colloid and Interface Science, 448, 389-397.

Liu, J., Zhou, B., Zhang, H., Ma, J., Mu, B., and Zhang, W., 2019. A Novel Biochar Modified By Chitosan-Fe/S For Tetracycline Adsorption and Studies on Site Energy Distribution. Bioresource Technology, 294, 122152.

Liu, L., Li, C., Bao, C., Jia, Q., Xiao, P., Liu, X., 2012. Preparation and Characterization of Chitosan/Graphene Oxide Composites for the Adsorption Of Au(III) and Pd(II). Talanta, 93, 350-357.

Liu, Y., Liu, R., Li, M., Yu, F., and He, C., 2019. Removal of Pharmaceuticals By Novel Magnetic Genipin-Crosslinked Chitosan/Graphene Oxide-SO_3H Composite. Carbohydrate Polymers, 220, 141-148.

Loannidou, O. A., Zabaniotou, A. A., Stavropoulos, G. G., Islam, M. A. and Albanis, T. A., 2010. Preparation of Activated Carbons From Agricultural Residues for Pesticide Adsorption. Chemosphere, *80*(11), 1328-1336.

Luo, J., Fan, C., Xiao, Z., Sun, T., and Zhou, X., 2019. Novel Graphene Oxide/Carboxymethyl Chitosan Aerogels Via Vacuum-Assisted Self-Assembly For Heavy Metal Adsorption Capacity. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 578, 123584.

Mallakpour, S., and Khadem, E., 2019. Linear and Nonlinear Behavior of Crosslinked Chitosan/N-Doped Graphene Quantum Dot Nanocomposite Films in Cadmium Cation Uptake. The Science of the Total Environment, 690, 1245-1253.

Menazea, A. A., Ezzat,H., Omara, W., Basyouni, O.H., Ibrahim, S.A., Mohamed, A.A., Tawfik, W., and Ibrahim, M., 2020. Chitosan/Graphene Oxide Composite as an Effective Removal of Ni, Cu, As, Cd and Pb from Wastewater. Computational & Theoretical Chemistry, 1189, 112980.

Masih, M., Anthony, P., and Siddiqui, S.H., 2018. Removal Of Cu (II) İon From Aqueous Solutions By Rice Husk Carbon-Chitosan Composite Gel (CCRH) Using Response Surface Methodology. Environmental Nanotechnology Monitoring and Management, 10, 189-198.

Nadarajah, K., 2005. Development and Characterization of Antimicrobial Edible Films from Crawfish Chitosan. Kandasamy Nadarajah B.Sc., University of Peradeniya The Department of Food Science.

Neto, J.D.M., Bellato, C.R., and Silva, D.D., 2019. Iron Oxide/Carbon Nanotubes/Chitosan Magnetic Composite Film for Chromium Species Removal. Chemosphere, 218, 391-401.

Ngah, W. S. W., Ariff, N. F. M. and Hanafiah, M.A.K.M., 2010a. Preparation, Characterization, And Environmental Application Of Crosslinked Chitosan-Coated Bentonite For Tartrazine Adsorption From Aqueous Solutions. Water, Air, And Soil Pollution, 206(1-4), 225-236.

Ngah, W. W., Teong, L. C., and Hanafiah, M. M., 2010b. Adsorption of Dyes and Heavy Metal İons By Chitosan Composites: A Review. Carbohydrate Polymers, 83-4, 1446-1456.

Nicu, R., Bobu, E., Miranda, R., and Blanco, A., 2013. Flocculation Efficiency of Chitosan for Papermaking Applications. BioResource, 8 (1), 768-784.

Nitayaphat, W., and Jintakosol, T., 2015. Removal of Silver(I) From Aqueous Solutions By Chitosan/Bamboo Charcoal Composite Beads. Journal of Cleaner Production, 87, 850-855.

Olcay, H., 2015. Kitin Ve Kitosanın Tekstil ve Biyomühendislikte Uygulamalar. İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, Araştırma Makalesi, 28, 63-84.

Öğüt, S., 2012. Isparta Yöresinde Kullanılan Bazı Pestisitlerin Elma -Kirazlardaki Pestisit Kalıntıları ve Bu Ürünlerin Tarımınında Çalışan Tarım İşçilerinin Kan Parametrelerine Etkilerin Belirlenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Isparta.

Öngül, H.B., 2019. Polyhıpe Supported Sorbent For Selectıve Mercury Removal From Aqueous Solutıons. Istanbul Technıcal University Graduate School Of Science Engıneerıng and Technologıes, M.Sc. Thesis, İstanbul.

Özkan, H., 2017. Bazı İnsektisit ve Herbisitlerin Kitosan ile Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Isparta.

Özkaya, G., Çeliker, A., ve Koçer-Giray, B. 2013. İnsektisit Zehirlenmeleri ve Türkiye'deki Durumun Değerlendirilmesi. Türk Hijyen Ve Deneysel Biyoli Dergisi, 70(2), 75-102.

Parlak, B., Tümay, E., Osman, B., 2019. Yüzey Sularındaki Bazı Organofosforlu Pestisitlerin GC-MS İle Tayini İçin Yeni Bir Katı Faz Ekstraksiyon Metodunun Geliştirilmesi. Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi, Bursa.

Parlayıcı, Ş., ve Altun, T., 2018. Kitosan Kaplı Kaolin Boncukların Sulu Çözeltilerden Krom(Vı) Uzaklaştırılmasında Adsorban Olarak Kullanımı. Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi, Konya, 6(1), 140-151.

Parlayıcı, Ş., and Pehlivan, E., 2019. Removal of Chromium (VI) From Aqueous Solution Using Chitosan Doped With Carbon Nanotubes. Materials Today Proceedings, 18, 1978-1985.

Polat, Z., 2019. Bazı Fungisit Gruplarına Karşı *Venturia inaequalis* Popülasyonlarındaki Dayanıklılığın Belirlenmesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara.

Rahmi, L. and Nurfatimah, R., 2018. Preparation of Polyethylene Glycol Diglycidyl Ether (PEDGE) Crosslinked Chitosan/Activated Carbon Composite Film for Cd^{2+} Removal. Carbohydrate Polymers, 199, 499-505.

Rinaudo, M., 2006. Chitin and chitosan: Properties and Applications. Progress in Polymer Science, 31, 603-632.

Roussy, J., Chastellan, P., Van Vooren, M., and Guibal, E., 2005a. Treatment of İnk- Containing Wastewater By Coagulation/Flocculation Using Biopolymers. Water SA, 31(3), 369-376.

Roussy, J., Van Vooren, M., and Guibal, E., 2005b. Influence of Chitosan Characteristics on Coagulation and Flocculation of Organic Suspensions. Journal Appllied Polymer Science, 98(5), 2070-2079.

Saler, S., 2006. Pestisitlerin Akuatik Omurgasızlar Üzerine Etkisi. Fırat Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, 23119-29.

Samuel, M.S., Bhattacharya, J., Raj, S., Santhanam, N., Singh, H., and Pradeep Singh, N.D., 2019. Efficient Removal of Chromium(VI) Fromaqueous Solution Using Chitosan Grafted Graphene Oxide (CS-GO) Nanocomposite. International Journal of Biological Macromolecules, 121, 285-292.

Samuel, M.S., Shah, S.S., Bhattacharya, J., Subramaniam, K., and Pradeep Singh N.D., 2018. Adsorption Of Pb(II) from Aqueous Solution Using a Magnetic Chitosan/Graphene Oxide Composite and its Toxicity Studies. International Journal of Biological Macromolecules, 115, 1142-1150.

Shah, J., Jan, M.R., and Tasmia, 2018. Magnetic Chitosan Graphene Oxide Composite for Solid Phase Extraction Of Phenylurea Herbicides. Carbohydrate Polymers, 199, 461-472.

Shankar, A., Kongot, M., Saini, V. K. and Kumar, A., 2020. Removal of Pentachlorophenol Pesticide From Aqueous Solutions Using Modified Chitosan. Arabian Journal of Chemistry, 13(1), 1821-1830.

Shankar, A., Kongot, M., Saini, V. K. and Kumar, A. 2018. Removal of Pentachlorophenol Pesticide From Aqueous Solutions Using Modified Chitosan. Arabian Jornal of Chemstry, In Press.

Sharififard, H., Shahraki, Z.H., Rezvanpanah, E., and Rad, S.H., 2018. A Novel Natural Chitosan/Activated Carbon/İron Bio-Nanocomposite: Sonochemical Synthesis, Characterization, and Application for Cadmium Removal in Batch and Continuous Adsorption Process. Bioresource Technology, 270, 562-569.

Shigeno, Y., Kondo, K. and Takemoto, K., 1980. Functional Monomers and Polymers. LXX. On the Adsorption of İodine Onto Chitosan. Journal of Applied Polymer Science, 25(5), 731-738.

Sorlier, P., Denuzière, A., Viton, C., Domard, A., 2001. Relation Between The Degree Of Acetylation Close.

Soni, U., Bajpai, J., Singh, S.K., and Bajpai, A.K., 2017. Evaluation Of Chitosan-Carbon Based Biocomposite for Efficient Removal of Phenols From Aqueous Solutions. Journal of Water Process Engineering, 16, 56-63.

Subedi, N., Lähde, A., Abu-Danso, E., Iqbal, J., and Bhatnagar, A., 2019. A Comparative Study of Magnetic Chitosan (Chi@Fe_3O_4) and Graphene Oxide Modified Magnetic Chitosan (Chi@Fe_3O_4GO) Nanocomposites For Efficient Removal Of Cr(VI) From Water. International Journal of Biological Macromolecules, 137, 948-959.

Taş, M., Sabır, E. C., Küçükgülmez, A., 2017. Karides Atıklarından Elde Edilen Kitosan Biyopolimerinin Yünlü Kumaşların Antibakteriyel Özellikleri Üzerine Etkisi. Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 32(3), 47-54.

T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Çevresel Göstergeler Birimi, Tarım İlacı, Pestisit Kullanımı, 2020.

TÜİK, 2020. Türkiye İstatistik Kurumu, Tarım Ürünleri İstatistikleri. Ankara.

Tiryaki, O., Canhilal, R., Horuz, S., 2010. Tarım İlaçları Kullanımı ve Riskleri. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 26(2), 154-169.

Tiryaki, O., 2016. Türkiye'de Yapılan Pestisit Kalıntı Analiz ve Çalışmaları. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi, 32(1), 72-80.

Tokatlı, K., Demirdöven, A., 2015. Kitosan ve Kitosan Bazlı Yenilebilir Film Uygulamaları. Akademik Gıda, 13(4), 348-353.

Topal, S., 2011. Allelokimyasalların Herbisit Etkileri. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Kütahya, 025, 23-26.

Tunçay, M., Biçer, İ. Ö., 2004. Bazı Pestisitlerin Hindistan Cevizi Kabuğundan Elde Edilen Adsorbanda Adsorplanarak Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması. Marmara Üniversitesi Analitik Kimya Anabilim Dalı. Doktora Tezi.

Turan, M., 2011. Dondurularak Depolanan Fileto Gökkuşağı Alabalığı (*Oncorhynchus Mykiss*) Kalitesine Kitosan İle Glazelemenin Etkisi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

Uygun, U., ve Köksel, H., 2010. Gıda Güvenliğini Tehdit Eden Kimyasallar. Hacettepe Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Beytepe, Ankara.

Wang, F., Yang, B., Wang, H., Song, Q., Tan, F., and Cao, Y., 2016. Removal of Ciprofloxacin from Aqueous Solution by a Magnetic Chitosan Grafted Graphene Oxide Composite. Journal of Molecular Liquids, 222, 188-194.

Wang, G., Liu, J., Wang, X., Xie, Z., Deng, N., 2009. Adsorption of Uranium (VI) From Aqueous Solution Onto Cross-Linked Chitosan. Journal of Hazardous Materials, 168 (2-3), 1053-1058.

Wang, Y., Shi, L., Gao, L., Wei, Q., Cui, L., and Hu, L., 2015. The Removal of Lead İons From Aqueous Solution by Using Magnetic Hydroxypropyl Chitosan/Oxidized Multiwalled Carbon Nanotubes Composites. Journal of Colloid and Interface Science, 451, 7-14.

Wang, H., Shang, H., Sun, X., Hou, L., Wen, M., and Qiao, Y., 2020. Preparation Of Thermo-Sensitive Surface İon-İmprinted Polymers Based On Multi-Walled Carbon Nanotube Composites For Selective Adsorption of Lead(II) İon. Colloids and Surfaces a, Physicochemical and Engineering Aspects, 585, 124-139.

Wibowo, S., Velazquez, G., Savant, V., and Torres, J.A., 2007. Effect of Chitosan Type on Protein and Water Recovery Efficiency From Surimi Wash Water Treated With Chitosan–Alginate Complexes. Bioresource Technology, 98 (3), 539-545.

Vigneshwaran, S., Preethi, J., Meenakshi, S., 2019. Removal of Chlorpyrifos, An İnsecticide Using Metal Free Heterogeneous Graphitic Carbon Nitride (G-C_3N_4) İncorporated Chitosan As Catalyst: Photocatalytic and Adsorption Studies. International Journal of Biological Macromolecules, 132, 289-299.

Vogelsang, C., Andersen, D.O., Hey, A., Hakonsen, T., Jantsch, T.G., Muller, E.D., Pedersen, M.A., Varum, K.M., 2004. Removal of Humic Substances by Chitosan. Water Science Technology Water Supply, 4 (5–6), 121-129.

Voudrias, E., Fytianos, K., Bozani, E., 2002. Sorption–Desorption İsotherms of Dyes From Aqueous Solutions and Wastewaters With Different Sorbent Materials. Global Nest the Int. J, 4(1), 75-83.

Xiao, F., Cheng, J., Cao, W., Yang, C., Chen, J.and Luo, Z., 2019. Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution using Chitosan-Combined Magnetic Biochars. Journal of Colloid and Interface Science, 540, 579-584.

Yadaei, H., Beyki, M.H., Shemirani, F., and Nouroozi, S., 2018. Ferrofluid Mediated Chitosan@Mesoporous Carbon Nanohybrid for Green Adsorption/Preconcentration of Toxic Cd(II): Modeling, Kinetic and İsotherm Study. Reactive and Functional Polymers, 122, 85-97.

Yadav, H., Kumar, R., Sankhla, M. S., 2020. Residues of Pesticides and Heavy Metals in Crops Resulting in Toxic Effects on Living Organism. Journal of Seybold Report ISSN NO, 1533, 9211.

Yang, R., Li, H., Huang, M., Yang, H. and Li, A., 2016. A Review on Chitosan-Based Flocculants and Their Applications in Water Treatment. Water Research, 95, 59-89.

Yang, Y., Chun, Y., Sheng, G. And Huang, M., 2004. pH-dependence Of Pesticide Adsorption By Wheat-Residue-Derived Black Carbon. Langmuir. 20(16), 6736-6741.

Yıldız, M., 2020. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Malahit Yeşili Boyar Maddesinin İllit Minerali İle Giderimi. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir.

Yılmaz, P., 2019. The Removal Of Aclonıfen From Water By Adsorptıon Usıng Carbon Nanotubes. Mıddle East Technıcal Unıversıty, Doctoral Dissertation.

Yoshizuka, K., Lou, Z., Inoue, K., 2000. Silver-Complexed Chitosan Microparticles For Pesticide Removal. Reactive and Functional Polymers, 44(1), 47-54.

Yu, B., Xu, J., Liu, J.-H., Yang, S.-T., Luo, J., Zhou, Q., 2013. Adsorption Behavior of Copper İons On Graphene Oxide–Chitosan Aerogel. Journal of Environmental Chemical Engineering, 1, 1044-1050.

Zhang, L., Luo, H., Liu, P., Fang, W., and Geng, J., 2016. A Novel Modified Graphene Oxide/Chitosan Composite Used as an Adsorbent For Cr(VI) in Aqueous Solutions. International Journal Of Biological Macromolecules, 87, 586-596.

Zhang, L., Tang, S., He, F., Liu, Y., Mao, W. and Guan, Y., 2019. Highly Efficient and Selective Capture of Heavy Metals By Poly (Acrylic Acid) Grafted Chitosan and Biochar Composite for Wastewater Treatment. Chemical Engineering Journal, 378, 122215.

Zhang, Y., Yan, T., Yan, L., Guo, X., Cui, L., and Wei, Q., 2014. Preparation of Novel Cobalt Ferrite/Chitosan Grafted With Graphene Composite as Effective Adsorbents for Mercury İons. Journal of Molecular Liquids, 198, 381-387.

ÖZGEÇMİŞ

1994 yılında Adana'da doğdum. Eğitim hayatıma 2000 yılında doğduğum şehir olan Adana'da başladım. İlkokul, ortaokul ve lise öğrenimlerini 2012 yılında Adana'da tamamladım. 2012 yılında Ankara Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Biyoloji Eğitimi Anabilim Dalında lisans eğitimine başladım ve 2017 yılında başlamış olduğum eğitimi lisan+birleştirilmiş tezsiz yüksek lisans şeklinde tamamladım. Yine aynı yıl 2017 yılında Eskişehir Anadolu Üniversitesi Sosyal Hizmet ve Danışmanlık bölümü, Sosyal Hizmetler programından mezun oldum. 2018 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimine başladım.