

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**YÜKSEK POLARİTELİ BAZI PESTİSİTLERİN SULU ÇÖZELTİLERDEN
AKTİF KARBON KUMAŞI ÜZERİNE ADSORPSİYON VE
ELEKTROSORPSİYON İLE UZAKLAŞTIRILMASININ
SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLE İNCELENMESİ**

Timur TONGUR

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

OCAK 2020

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**YÜKSEK POLARİTELİ BAZI PESTİSİTLERİN SULU ÇÖZELTİLERDEN
AKTİF KARBON KUMAŞI ÜZERİNE ADSORPSİYON VE
ELEKTROSORPSİYON İLE UZAKLAŞTIRILMASININ
SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLE İNCELENMESİ**

Timur TONGUR

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

OCAK 2020

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK POLARİTELİ BAZI PESTİSİTLERİN SULU ÇÖZELTİLERDEN
AKTİF KARBON KUMAŞI ÜZERİNE ADSORPSİYON VE
ELEKTROSORPSİYON İLE UZAKLAŞTIRILMASININ
SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLE İNCELENMESİ**

Timur TONGUR

KİMYA

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi
tarafından FDK-2017-2919 nolu proje ile desteklenmiştir**

OCAK 2020

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK POLARİTELİ BAZI PESTİSİTLERİN SULU ÇÖZELTİLERDEN
AKTİF KARBON KUMAŞI ÜZERİNE ADSORPSİYON VE
ELEKTROSORPSİYON İLE UZAKLAŞTIRILMASININ
SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLE İNCELENMESİ**

Timur TONGUR

KİMYA

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Bu tez 08/01/2020 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / ~~Oyçokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Erol AYRANCI (Danışman)

Prof. Dr. Sibel TUNÇ

Prof. Dr. Erdal KENDÜZLER

Doç. Dr. Edip BAYRAM

Doç. Dr. Yasin ARSLAN

ÖZET

YÜKSEK POLARİTELİ BAZI PESTİSİTLERİN SULU ÇÖZELTİLERDEN AKTİF KARBON KUMAŞI ÜZERİNE ADSORPSİYON VE ELEKTROSORPSİYON İLE UZAKLAŞTIRILMASININ SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLE İNCELENMESİ

Timur TONGUR

Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Erol AYRANCI

Ocak 2020; 130 sayfa

Bu tez çalışmasının amacı özellikle son yıllarda yoğun bir şekilde tarımsal amaçlı kullanılan parakuat, dikuat, difenzokuat, glifosat, glufosinat, bialafos ve aminometilfosfonik asit gibi yüksek polariteye sahip pestisitlerin sulu ortamlardan yüksek özgül yüzey alanına sahip aktif karbon kumaş üzerine adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasının incelenmesidir.

Adsorpsiyon ve electrosorpsiyon sürecinde çözeltideki konsantrasyon değişimleri UV-VIS spektrofotometrik yöntemle takip edilmiştir. Bu yöntem parakuat, dikuat, difenzokuat için *in-situ* (yerinde), glifosat, glufosinat, bialafos ve aminometilfosfonik asit için ise *ex-situ* (dışarıda) olarak uygulanmıştır. Adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon sonucunda elde edilen kinetik veriler, literatürde en yaygın olarak kullanılan yalancı birinci mertebeden ve yalancı ikinci mertebeden kinetik modellere göre işlenmiştir. Hem adsorpsiyonun hem de elektrosorpsiyonun yalancı ikinci mertebeden kinetik model ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon izotermlerine ait verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile işlenmesi sonucunda da gerçekleşen adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeline uygun olduğu tespit edilmiştir. Elektrosorpsiyonun, polarizasyonu artıracak şekilde uygulanmasıyla adsorpsiyona göre pestisitleri sulu çözeltilerden daha yüksek verimle uzaklaştırabildiği bulunmuştur. Ayrıca adsorbent madde üzerine adsorbe olan pestisitlerin elektrodessorpsiyon yoluyla geri salınması da çalışma kapsamında incelenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: adsorpsiyon, elektrosorpsiyon, yüksek polariteli pestisitler, aktif karbon kumaş,

JÜRİ: Prof. Dr. Erol AYRANCI

Prof. Dr. Sibel TUNÇ

Prof. Dr. Erdal KENDÜZLER

Doç. Dr. Edip BAYRAM

Doç. Dr. Yasin ARSLAN

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE REMOVAL OF SOME HIGH POLARITY PESTICIDES FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY ADSORPTION AND ELECTROSORPTION ONTO ACTIVATED CARBON CLOTH WITH SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

PhD Thesis in Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Erol AYRANCI

January 2020; 130 pages

The aim of this thesis is to investigate the removal of high polarity pesticides, which are being used intensively for agricultural purposes, such as paraquat, diquat, difenzoquat, glyphosate, glufosinate, bialafos and aminomethylphosphonic acid, from their aqueous solutions onto high area activated carbon cloth.

The concentration changes of pesticides in aqueous solutions during adsorption and electrosorption were monitored by UV-VIS spectrophotometric method. This method was applied *in-situ* for paraquat, diquat and difenzoquat, and *ex-situ* for glyphosate, glufosinate, bialaphos and aminomethylphosphonic acid. The kinetic data obtained from adsorption and electrosorption studies were treated according to two most widely used kinetic models; pseudo first order and pseudo second order. The pseudo second order kinetic model was found to represent the experimental data better than the pseudo first order model for both adsorption and electrosorption. The adsorption isotherm data were fitted to Langmuir and Freundlich isotherm equations. Freundlich isotherm model was found to represent experimental data better than Langmuir model. Reasonable removal efficiencies reached by open-circuit adsorption was improved with the application of electrosorption. Some regeneration studies for activated carbon cloth loaded by pesticides were also carried out by electrodesorption.

KEYWORDS: adsorption, electrosorption, high polarity pesticides, activated carbon cloth

COMMITTEE: Prof. Dr. Erol AYRANCI

Prof. Dr. Sibel TUNÇ

Prof. Dr. Erdal KENDÜZLER

Assoc. Prof. Dr. Edip BAYRAM

Assoc. Prof. Dr. Yasin ARSLAN

ÖNSÖZ

Su canlıların hayatlarını sürdürebilmeleri için en önemli kaynaktır. Kullanılabilir durumdaki suların büyük çoğunluğu yeraltındaki kaynaklarda bulunmaktadır. Fakat bu sağlıklı su kaynakları, tarımsal amaçlı olarak yoğun bir şekilde kullanılan pestisitlere çeşitli yollarla maruz kalmakta ve kirlenmektedir. Özellikle yüksek polariteye sahip olmasından dolayı suda oldukça iyi çözünen pestisitler bu kaynaklara rahatlıkla ulaşabilmektedir. Bu nedenle suyun kullanım öncesi olası kontaminantları uzaklaştırmak amacıyla temizlenmesi gerekebilmektedir.

Bu çalışmada özellikle son yıllarda yoğun bir şekilde tarımsal amaçlı kullanılan parakuat, dikuat, difenzokuat, glifosat, glufosinat, bialafos ve aminometilfosfonik asit gibi yüksek polariteye sahip herbisitlerin sulu ortamlardan yüksek özgül yüzey alanına sahip aktif karbon kumaş (AKK) üzerine adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması incelenmiştir.

Bana bu konuda çalışma fırsatı yaratan, tez konumun belirlenmesinden yazımına kadar destek olan, bilgisi ve tecrübesi ile bana yol gösteren, karşılaştığım güçlüklerin üstesinden gelebilmemde bilgi ve anlayışıyla yardımcı olan değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Erol AYRANCI'ya,

Laboratuvar çalışmalarında bilgisi ve tecrübesi ile bana her zaman destek olan, görüş ve önerileri ile yol gösteren hocam Sayın Doç. Dr. Edip BAYRAM'a,

Bu çalışmayı FDK-2017-2919 nolu proje koduyla destekleyen Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne,

Bölümümüzün her türlü imkânlarından faydalanmamı sağlayan Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü yöneticilerine ve tüm öğretim üyelerine,

Çalışma boyunca yardım ve desteklerini her zaman hissettiğim Kimya bölümündeki arkadaşlarıma,

Son olarak varlıkları ve destekleri ile her zaman yanımda olan aileme, sevgili eşime ve oğluma sonsuz teşekkürlerimi sunarım...

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ	iii
AKADEMİK BEYAN	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xx
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. Pestisit Nedir?.....	3
2.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması	4
2.2.1. Toksisiteye göre sınıflandırma	4
2.2.2. Etki şekline göre sınıflandırma.....	5
2.2.3. Etkili olduğu zararlı türüne göre sınıflandırma	5
2.2.4. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma.....	5
2.2.5. Polaritesine göre sınıflandırma	6
2.3. Pestisitlerin Yeraltı Su Kaynaklarına Ulaşması	7
2.4. Tez Çalışmasında İncelenen Yüksek Polariteli Pestisitler	8
2.4.1. Parakuat	9
2.4.2. Dikuat	9
2.4.3. Difenzokuat.....	10
2.4.4. Glifosat	10
2.4.5. Glufosinat	11
2.4.6. Aminometilfosfonik asit	11
2.4.7. Bialafos	12
2.5. Pestisitlerin Sulardan Uzaklaştırılmasında Kullanılan Yöntemler	12
2.6. Adsorpsiyon.....	13
2.6.1. Adsorpsiyon izotermi	15
2.6.1.1. Langmuir izoterm modeli	15
2.6.1.2. Freundlich izoterm modeli.....	15
2.6.2. Adsorpsiyon kinetiği.....	16
2.6.2.1. Yalancı birinci mertebenden kinetik model.....	16

2.6.2.2. Yalancı ikinci mertebenden kinetik model	16
2.7. Elektrosorpsiyon.....	17
2.7.1. Elektriksel çift tabaka	17
2.8. Aktif Karbon ve Elektrot Materyali Olarak Kullanımı	19
2.9. Pestisitlerin Sulardan Uzaklaştırılması ile İlgili Literatürde Yapılan Çalışmalar.....	21
2.10. Çalışmanın Amacı	28
3. MATERYAL VE METOT	29
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Materyaller	29
3.2. Kullanılan Kimyasallar.....	29
3.3. Pestisit Çözeltilerinin ve Diğer Çözeltilerin Hazırlanması	30
3.4. Pestisitlerin Maksimum Absorbans Verdiği Dalga Boylarının Tespit Edilmesi.....	31
3.4.1. PQ, DQ ve DFQ'nun maksimum absorbans verdiği dalga boylarının tespit edilmesi.....	31
3.4.2. GLI, GLU, BIA ve AMFA'nın türevlendirilmesi ve maksimum absorbans verdiği dalga boylarının tespit edilmesi.....	31
3.5. Pestisitlerin Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması	32
3.6. Aktif Karbon Kumaşın Analizlere Hazırlanması	33
3.7. Pestisitlerin Aktif Karbon Kumaş Üzerine Adsorpsiyonu	34
3.7.1. In-situ analiz edilebilen pestisitlerin adsorpsiyon çalışmaları	34
3.7.2. Ex-situ analiz edilebilen pestisitlerin adsorpsiyon çalışmaları	35
3.8. Pestisitlerin Dönüşümlü Voltamogramlarının Elde Edilmesi	36
3.9. Pestisitlerin Aktif Karbon Kumaş Üzerine Elektrosorpsiyonu	37
3.9.1. In-situ analiz edilebilen pestisitlerin elektrosorpsiyon çalışmaları.....	37
3.9.2. Ex-situ analiz edilebilen pestisitlerin elektrosorpsiyon çalışmaları.....	38
3.10. Pestisitlerin Adsorpsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi	40
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	41
4.1. Pestisitlerin Maksimum Absorbans Verdiği Dalga Boylarının Tespiti.....	41
4.1.1. Doğrudan yöntemle analiz edilen pestisitlerin maksimum absorbans verdiği dalga boyları	41
4.1.2. Türevlendirilerek analiz edilebilen pestisitlerin türevlerinin maksimum absorbans verdiği dalga boyları	42
4.2. Pestisitlerin Kalibrasyon Eğrileri	44
4.3. AKK'nın Yüzey Özellikleri	44
4.4. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi	46

4.5. PQ, DQ ve DFQ'nun AKK Üzerine Adsorpsiyonu	46
4.6. PQ, DQ ve DFQ'nun Döngüsel Voltametri Çalışmaları	54
4.7. PQ, DQ ve DFQ'nun AKK Üzerine Elektrosorpsiyonu	57
4.8. Adsorpsiyon ile Elektrosorpsiyonun PQ, DQ ve DFQ için Ardışık Uygulanması.....	66
4.9. PQ, DQ ve DFQ'nun Elektrosorpsiyonu	67
4.10. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın AKK Üzerine Adsorpsiyonu.....	69
4.11. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın Döngüsel Voltametri Çalışmaları	77
4.12. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın AKK Üzerine Elektrosorpsiyonu.....	80
4.13. Adsorpsiyon ile Elektrosorpsiyonun GLI, GLU, AMFA ve BIA için Ardışık Uygulanması.....	89
4.14. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın Elektrosorpsiyon Çalışmaları	90
4.15. Tez Kapsamındaki Pestisitlerin Adsorpsiyon ve Elektrosorpsiyonlarının Genel Değerlendirmesi ve Sonuçlarının Literatür ile Karşılaştırılması	92
4.16. Pestisitlerin Adsorpsiyon İzotermlerine Ait Sonuçlar.....	93
4.17. Pestisitlerin AKK Üzerine Adsorpsiyonu ve Elektrosorpsiyonu Sonrasında Elde Edilmiş Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri	104
5. SONUÇLAR	108
6. KAYNAKLAR	109
7. EKLER.....	122
ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

Doktora Tezi olarak sunduğum “Yüksek Polariteli Bazı Pestisitlerin Sulu Çözeltilerden Aktif Karbon Kumaşı Üzerine Adsorpsiyon ve Elektrosorpsiyon ile Uzaklaştırılmasının Spektrofotometrik Yöntemle İncelenmesi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

..08../...01../2020

Timur TONGUR

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	: Absorbans
b	: Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili adsorpsiyon denge sabiti
C	: Konsantrasyon
C_e	: Adsorbatın denge konsantrasyonu
cm	: Santimetre
C_0	: Adsorbatın başlangıç konsantrasyonu
$^{\circ}\text{C}$	: Santrigrat derece
dak.	: Dakika
ϵ	: Molar absorptivite
g	: Gram
k_1	: 1. mertebe hız sabitini
k_2	: 2. mertebe hız sabitini
K_F	: Adsorpsiyon kapasitesini
kJ	: Kilojul
kg	: Kilogram
L	: Litre
$\lambda_{\max}$	: Maksimum absorbansın elde edildiği dalga boyu
m^2	: Metrekare
mg L^{-1}	: Litre başına miligram
$\mu\text{g L}^{-1}$	: Litre başına mikrogram
μm	: Mikrometre
μL	: Mikrolitre
mg	: Miligram
mm	: Milimetre

mM	: Milimolar
mL	: Mililitre
M	: Molar (mol L ⁻¹)
mV	: Milivolt
N ₀	: Avogadro sayısı
nm	: Nanometre
<i>n</i>	: Yüzey heterojenlik sabiti
ng/L	: Litre başına nanogram
<i>q_e</i>	: Denge anında birim adsorbent başına adsorbe olan adsorbat miktarı
<i>q_m</i>	: Tek tabaka kaplamadaki maksimum adsorpsiyon miktarı
<i>q_t</i>	: Herhangi bir zamanda birim adsorbent madde başına adsorbe olan adsorbat miktarı
pg/L	: Litre başına pikogram
<i>P</i>	: Yüzde bağıl sapma
ppm	: Milyonda bir
pH _{pzc}	: Sıfır yük noktasının pH değeri
<i>r</i>	: Korelasyon katsayısı
rpm	: Devir/dakika
<i>t</i>	: Zaman
θ	: Yüzde kaplama
V	: Volt
,	: Ondalık ayırıcı olarak virgül kullanılmıştır

Kısaltmalar

AB	: Avrupa Birliği
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
AKF	: Aktif karbon fiber
AKK	: Aktif karbon kumaş
AMFA	: Aminometilfosfonik asit
BIA	: Bialafos
ÇE	: Çalışma elektrotu
DFQ	: Difenzokuat
DFT	: Gözenek boyutlarının dağılımı
DQ	: Dikuat
DV	: Dönüşümlü voltamogramları
EÇT	: Elektriksel çift tabaka
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
Ex-situ	: Dışarıda
Fmoc-Cl	: 9-florenilmetoksikarbonil klorür
GAK	: Granül aktif karbon
GLI	: Glifosat
GLU	: Glufosinat
IHP	: İç Helmholtz düzlemi
In-situ	: Yerde
KE	: Karşı elektrot
K _{ow}	: Dağılma katsayısı
LD ₅₀	: Ölümcül doz
OHP	: Dış Helmholtz düzlemi
PQ	: Parakuat

RE	: Referans elektrot
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
UV-VIS	: Ultra viyoleto-görünür bölge
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. 2014 yılı verilerine göre Dünya’da kullanılan pestisitlerin oransal dağılımı (Zhang vd. 2011).....	4
Şekil 2.2. Yeraltı su kaynakları ve suyun toprağa sızması (www.fluencecorp.com/what-is-percolation/) Son erişim tarihi 20 Aralık 2019	8
Şekil. 2.3. Parakuat	9
Şekil 2.4. Dikuat	10
Şekil 2.5. Difenzokuat.....	10
Şekil 2.6. Glifosat	11
Şekil 2.7. Glufosinat	11
Şekil 2.8. Aminometilfosfonik asit	12
Şekil 2.9. Bialafos	12
Şekil 2.10. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon (https://vivadifferences.com/physical-and-chemical-adsorption/).....	13
Şekil 2.11. Helmholtz elektriksel çift tabaka modeli.....	18
Şekil 2.12. Pozitif yüklü yüzeyde elektriksel çift tabaka oluşumu. (a) Helmholtz modeli, (b) Gouy-Chapman modeli, (c) Stern modeli (Zhang ve Zhao 2009)	19
Şekil 2.13. Karbon düzleminin yüzeydeki asidik ve bazik fonksiyonel grupları (Shafeeyan vd. 2010)	21
Şekil 3.1. GLI, GLU, AMFA ve BIA’nın türevlendirme reaksiyonları (Vreeken vd. 1998).....	32
Şekil 3.2. Konsantrasyonu in-situ takip edilebilen pestisitlerin adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan hücre şeması.....	34
Şekil 3.3. Konsantrasyonu ex-situ türevlendirme yoluyla takip edilebilen pestisitlerin adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan hücrenin şeması.....	35
Şekil 3.4. Dönüşümlü voltamogramların alınmasında kullanılan elektrolitik hücre şeması	37
Şekil 3.5. Konsantrasyonu in-situ takip edilebilen pestisitlerin elektrosorpsiyon çalışmalarında kullanılan hücrenin şeması.....	38
Şekil 3.6. Konsantrasyonu ex-situ türevlendirme yoluyla takip edilebilen pestisitlerin elektrosorpsiyon çalışmalarında kullanılan hücrenin şeması	39

Şekil 4.1. Parakuata ait UV-VIS spektrumu	41
Şekil 4.2. Dikuata ait UV-VIS spektrumu	41
Şekil 4.3. Difenzokuata ait UV-VIS spektrumu	42
Şekil 4.4. Glifosatın Fmoc-Cl türevine ait UV-VIS spektrumu	42
Şekil 4.5. Glufosinatın Fmoc-Cl türevine ait UV-VIS spektrumu.....	43
Şekil 4.6 Aminometilfosfonik asidin Fmoc-Cl türevine ait UV-VIS spektrumu	43
Şekil 4.7. Bialafosun Fmoc-Cl türevine ait UV-VIS spektrumu	43
Şekil 4.8. AKK'ın DFT analizine göre gözenek boyutlarının dağılımı	45
Şekil 4.9. PQ'nun adsorpsiyon başlangıcından itibaren 10 dakikada bir alınan taramalı kinetik spektrumları. Başlangıç konsantrasyonu $4,59 \times 10^{-5}$ M ve AKK $18,0 \pm 0,1$ mg'dır. Başlangıç spektrumu en üstte olup zamanla ok yönünde ilerlemiştir	47
Şekil 4.10. DQ'nun adsorpsiyon başlangıcından itibaren 10 dakikada bir alınan taramalı kinetik spektrumları. Başlangıç konsantrasyonu $4,66 \times 10^{-5}$ M ve AKK $18,0 \pm 0,1$ mg'dır. Başlangıç spektrumu en üstte olup zamanla ok yönünde ilerlemiştir	47
Şekil 4.11. DFQ'nun adsorpsiyon başlangıcından itibaren 10 dakikada bir alınan taramalı kinetik spektrumları. Başlangıç konsantrasyonu $4,61 \times 10^{-5}$ M ve AKK $18,0 \pm 0,1$ mg'dır. Başlangıç spektrumu en üstte olup zamanla ok yönünde ilerlemiştir	48
Şekil 4.12. PQ (—), DQ (---) ve DFQ (—)'nin AKK üzerine adsorpsiyonunda pestisit konsantrasyonlarının zamanla değişimi	49
Şekil 4.13. PQ, DQ ve DFQ'nun adsorpsiyonu sonucunda elde edilen veriler ile yalancı 1.mertebeden eşitlik kullanılarak çizilen $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t (sırasıyla a1, b1, c1) ve yalancı 2.mertebeden eşitlik kullanılarak çizilen t/q_t 'ye karşı t (sırasıyla a2, b2, c2) grafikleri. (◇): deneysel noktalar (şekilde açık gri kalın çizgi olarak görünmektedir), (—): deneysel verilerin ilgili modele göre doğrusal regresyonu ile elde edilen en iyi doğrular	52
Şekil 4.14. 0,01 M Na_2SO_4 'a ait farklı tarama hızlarında elde edilmiş döngüsel voltamogramlar. (—) 2 mV s^{-1} , (---) 5 mV s^{-1} , (---) 10 mV s^{-1} , (---) 25 mV s^{-1}	55
Şekil 4.15. 0,01 M Na_2SO_4 ile hazırlanmış 1×10^{-3} M PQ çözeltisine ait farklı tarama hızlarında elde edilmiş döngüsel voltamogramlar. (—) 2 mV s^{-1} , (---) 5 mV s^{-1} , (---) 10 mV s^{-1} , (---) 25 mV s^{-1}	55

Şekil 4.16. 0,01 M Na ₂ SO ₄ ile hazırlanmış 1 x 10 ⁻³ M DQ çözeltisine ait farklı tarama hızlarında elde edilmiş döngüsel voltamogramlar. (—) 2 mV s ⁻¹ , (····) 5 mV s ⁻¹ , (- - -) 10 mV s ⁻¹ , (— — —) 25 mV s ⁻¹	56
Şekil 4.17. 0,01 M Na ₂ SO ₄ ile hazırlanmış 1 x 10 ⁻³ M DFQ çözeltisine ait farklı tarama hızlarında elde edilmiş döngüsel voltamogramlar. (—) 2 mV s ⁻¹ , (····) 5 mV s ⁻¹ , (- - -) 10 mV s ⁻¹ , (— — —) 25 mV s ⁻¹	56
Şekil 4.18. 2 mV s ⁻¹ tarama hızında alınmış 0,01 M Na ₂ SO ₄ (—), PQ (····), DQ (- - -) ve DFQ'ya (— — —) ait dönüşümlü voltamogramlar.....	57
Şekil 4.19. PQ'nun -0,5 V (a) ve -1,0 V (b) potansiyel ile gerçekleşen elektrosorpsiyonuna ait 10 dakikada bir alınan taramalı kinetik spektrumları. Başlangıç konsantrasyonları (a) için 4,61 x 10 ⁻⁵ M, (b) için 4,77 x 10 ⁻⁵ M, AKK her ikisi için 18,0 ± 0,1 mg'dır. Başlangıç spektrumu en üstte olup zamanla ok yönünde ilerlemiştir	58
Şekil 4.20. DQ'nun -0,5 V (a) ve -1,0 V (b) potansiyel ile gerçekleşen elektrosorpsiyonuna ait 10 dakikada bir alınan taramalı kinetik spektrumları. Başlangıç konsantrasyonları (a) için 4,63 x 10 ⁻⁵ M, (b) için 4,64 x 10 ⁻⁵ M, AKK her ikisi için 18,0 ± 0,1 mg'dır. Başlangıç spektrumu en üstte olup zamanla ok yönünde ilerlemiştir	58
Şekil 4.21. DFQ'nun -0,5 V (a) ve -1,0 V (b) potansiyel ile gerçekleşen elektrosorpsiyonuna ait 10 dakikada bir alınan taramalı kinetik spektrumları. Başlangıç konsantrasyonları (a) için 4,56 x 10 ⁻⁵ M, (b) için 4,45 x 10 ⁻⁵ M, AKK her ikisi için 18,0 ± 0,1 mg'dır. Başlangıç spektrumu en üstte olup zamanla ok yönünde ilerlemiştir	59
Şekil 4.22. PQ'nun açık devre adsorpsiyon (—) ile -0,5 V (- - -) ve -1,0 V (····) potansiyel uygulanarak yapılmış elektrosorpsiyon çalışmalarında konsantrasyonun zamanla değişimi.....	60
Şekil 4.23. DQ'nun açık devre adsorpsiyon (—) ile -0,5 V (- - -) ve -1,0 V (····) potansiyel uygulanarak yapılmış elektrosorpsiyon çalışmalarında konsantrasyonun zamanla değişimi.....	60
Şekil 4.24. DFQ'nun açık devre adsorpsiyon (—) ile -0,5 V (- - -) ve -1,0 V (····) potansiyel uygulanarak yapılmış elektrosorpsiyon çalışmalarında konsantrasyonun zamanla değişimi.....	61
Şekil 4.25. PQ, DQ ve DFQ'nun elektrosorpsiyonu sonucunda elde edilen veriler ile yalancı 1.mertebeden eşitlik kullanılarak çizilen $\ln(q_e - q_t)$ 'ya karşı t (sırasıyla a1, b1, c1, a3, b3, c3) ve yalancı 2.mertebeden eşitlik kullanılarak çizilen t/q_t 'ye karşı t (sırasıyla a2, b2, c2, a4, b4, c4) grafikleri. a1, b1, c1, a2, b2 ve c2 -0,5 V, a3, b3, c3, d1, d2, d3 -1,0 V uygulanan elektrosorpsiyon için çizilen grafiklerdir. (◇): deneysel noktalar (şekilde açık gri kalın çizgi olarak görülmektedir), (—): deneysel verilerin ilgili modele göre doğrusal regresyonu ile elde edilen en iyi doğrular.....	64

Şekil 4.26. PQ (····), DQ (—)ve DFQ (- -) için ilk 60 dakika açık devre adsorpsiyon ve ardından (ok ile gösterilen andan itibaren) PQ için -1,0 V, DQ ve DFQ için -0,5 V sabit potansiyel uygulamasıyla gerçekleştirilen elektrosorpsiyon süresince konsantrasyonun zamanla değişimi	67
Şekil 4.27. Açık devre adsorpsiyon, elektrosorpsiyon ve elektrodesorpsiyonun PQ (····), DQ (—) ve DFQ (- -) için ardışık uygulanması. 1 numaralı ok elektrosorpsiyonun başlangıcını (60. dakika), 2 numaralı ok ise elektrodesorpsiyonun başlangıcını (360. dakika) göstermektedir.....	68
Şekil 4.28. GLI'nın adsorpsiyonu süresince 0, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 ve 600. dakikalarda alınan örneklerin Fmoc-Cl ile türevlendirildikten sonra alınan spektrumları. Başlangıç konsantrasyonu $4,79 \times 10^{-5}$ M ve AKK $45,0 \pm 0,1$ mg kullanılmıştır. Başlangıç spektrumu en üstte olup zamanla ok yönünde ilerlemiştir	70
Şekil 4.29. GLU'nun adsorpsiyonu süresince 0, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 ve 600. dakikalarda alınan örneklerin Fmoc-Cl ile türevlendirildikten sonra alınan spektrumları. Başlangıç konsantrasyonu $5,04 \times 10^{-5}$ M ve AKK $45,0 \pm 0,1$ mg kullanılmıştır. Başlangıç spektrumu en üstte olup zamanla ok yönünde ilerlemiştir	70
Şekil 4.30. AMFA'nın adsorpsiyonu süresince 0, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 ve 600. dakikalarda alınan örneklerin Fmoc-Cl ile türevlendirildikten sonra alınan spektrumları. Başlangıç konsantrasyonu $4,85 \times 10^{-5}$ M ve AKK $45,0 \pm 0,1$ mg kullanılmıştır. Başlangıç spektrumu en üstte olup zamanla ok yönünde ilerlemiştir	71
Şekil 4.31. BIA'nın adsorpsiyonu süresince 0, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 ve 600. dakikalarda alınan örneklerin Fmoc-Cl ile türevlendirildikten sonra alınan spektrumları. Başlangıç konsantrasyonu $4,73 \times 10^{-5}$ M ve AKK $45,0 \pm 0,1$ mg kullanılmıştır. Başlangıç spektrumu en üstte olup zamanla ok yönünde ilerlemiştir	71
Şekil 4.32. GLI (■), GLU (●), AMFA (◆) ve BIA (▲)'nın AKK üzerine açık devre adsorpsiyonu esnasında konsantrasyonlarındaki değişimler.....	72
Şekil 4.33. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın adsorpsiyonu sonucunda elde edilen veriler ile yalancı 1.mertebeden eşitlik kullanılarak çizilen $\ln(q_e - q_t)$ 'ya karşı t (sırasıyla a1, b1, c1,d1) ve yalancı 2.mertebeden eşitlik kullanılarak çizilen t/q_t 'ye karşı t (sırasıyla a2, b2, c2,d2) grafikleri. (◇): deneysel noktalar, (—): deneysel verilerin ilgili modele göre doğrusal regresyonu ile elde edilen en iyi doğrular	75
Şekil 4.34. 0,01 M Na_2SO_4 ile hazırlanmış 1×10^{-3} M GLI çözeltisine ait farklı tarama hızlarında elde edilmiş döngüsel voltamogramlar. 2 mV s^{-1} (—), 5 mV s^{-1} (····), 10 mV s^{-1} (- -), 25 mV s^{-1} (— · —)	78

Şekil 4.35. 0,01 M Na ₂ SO ₄ ile hazırlanmış 1 x 10 ⁻³ M GLU çözeltisine ait farklı tarama hızlarında elde edilmiş döngüsel voltamogramlar. 2 mV s ⁻¹ (—), 5 mV s ⁻¹ (····), 10 mV s ⁻¹ (---), 25 mV s ⁻¹ (—·—)	78
Şekil 4.36. 0,01 M Na ₂ SO ₄ ile hazırlanmış 1 x 10 ⁻³ M AMFA çözeltisine ait farklı tarama hızlarında elde edilmiş döngüsel voltamogramlar. 2 mV s ⁻¹ (—), 5 mV s ⁻¹ (····), 10 mV s ⁻¹ (---), 25 mV s ⁻¹ (—·—)	79
Şekil 4.37. 0,01 M Na ₂ SO ₄ ile hazırlanmış 1 x 10 ⁻³ M BIA çözeltisine ait farklı tarama hızlarında elde edilmiş döngüsel voltamogramlar. 2 mV s ⁻¹ (—), 5 mV s ⁻¹ (····), 10 mV s ⁻¹ (---), 25 mV s ⁻¹ (—·—)	79
Şekil 4.38. 2 mV s ⁻¹ tarama hızında alınmış 0,01 M Na ₂ SO ₄ (—), GLI (····), GLU (---), AMFA (—·—) ve BIA'ya (—·—) ait dönüşümlü voltamogramlar	80
Şekil 4.39. GLI'nın +1,0 V potansiyel uygulaması ile gerçekleşen elektrosorpsiyonuna ait 0, 20, 40, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 ve 600. dakikalarda alınan ve Fmoc-Cl ile türevlendirilen örneklerin spektrumları. Başlangıç konsantrasyonu 4,82 x 10 ⁻⁵ M ve AKK 45,0 ± 0,1 mg'dır. Başlangıç spektrumu en üstte olup zamanla ok yönünde ilerlemiştir	81
Şekil 4.40. GLU'nun +1,0 V potansiyel uygulaması ile gerçekleşen elektrosorpsiyonuna ait 0, 20, 40, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 ve 600. dakikalarda alınan ve Fmoc-Cl ile türevlendirilen örneklerin spektrumları. Başlangıç konsantrasyonu 4,95 x 10 ⁻⁵ M ve AKK 45,0 ± 0,1 mg'dır. Başlangıç spektrumu en üstte olup zamanla ok yönünde ilerlemiştir	81
Şekil 4.41. AMFA'nın +1,0 V potansiyel uygulaması ile gerçekleşen elektrosorpsiyonuna ait 0, 20, 40, 60, 120, 180, 300, 360, 420, 510, 660 ve 840. dakikalarda alınan ve Fmoc-Cl ile türevlendirilen örneklerin spektrumları. Başlangıç konsantrasyonu 4,92 x 10 ⁻⁵ M ve AKK 45,0 ± 0,1 mg'dır. Başlangıç spektrumu en üstte olup zamanla ok yönünde ilerlemiştir	82
Şekil 4.42. BIA'nın +1,0 V potansiyel uygulaması ile gerçekleşen elektrosorpsiyonuna ait 0, 20, 40, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 ve 600. dakikalarda alınan ve Fmoc-Cl ile türevlendirilen örneklerin spektrumları. Başlangıç konsantrasyonu 4,88 x 10 ⁻⁵ M ve AKK 45,0 ± 0,1 mg'dır. Başlangıç spektrumu en üstte olup zamanla ok yönünde ilerlemiştir	82
Şekil 4.43. GLI'nın açık devre adsorpsiyon (■) ile +1,0 V (●) potansiyel uygulanarak yapılmış elektrosorpsiyon çalışmalarına ait konsantrasyona karşı zaman eğrileri.....	83
Şekil 4.44. GLU'nun açık devre adsorpsiyon (■) ile +1,0 V (●) potansiyel uygulanarak yapılmış elektrosorpsiyon çalışmalarına ait konsantrasyona karşı zaman eğrileri.....	83

Şekil 4.45. AMFA'nın açık devre adsorpsiyon (■) ile +1,0 V (●) potansiyel uygulanarak yapılmış elektrosorpsiyon çalışmalarına ait konsantrasyona karşı zaman eğrileri.....	84
Şekil 4.46. BIA'nın açık devre adsorpsiyon (■) ile +1,0 V (●) potansiyel uygulanarak yapılmış elektrosorpsiyon çalışmalarına ait konsantrasyona karşı zaman eğrileri.....	84
Şekil 4.47. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın +1,0 V elektrosorpsiyonu sonucunda elde edilen veriler ile yalancı 1.mertebeden eşitlik kullanılarak çizilen $\ln(q_e - q_t)$ 'ya karşı t (sırasıyla a1, b1, c1, d1) ve yalancı 2.mertebeden eşitlik kullanılarak çizilen t/q_t 'ye karşı t (sırasıyla a2, b2, c2, d2) grafikleri. (◇): deneysel noktalar, (—): deneysel verilerin ilgili modele göre doğrusal regresyonu ile elde edilen en iyi doğrular	87
Şekil 4.48. GLI (—), GLU (---), AMFA (-.-) ve BIA (- -) için açık devre adsorpsiyonu takiben +1,0 V elektrosorpsiyon uygulaması süresince konsantrasyonun zamanla değişimi. İlk 120 dakika açık devre adsorpsiyon, ardından ok ile gösterilen andan itibaren elektrosorpsiyon uygulanmıştır	90
Şekil 4.49. Açık devre adsorpsiyon, elektrosorpsiyon ve elektrodesorpsiyonun GLI (—), GLU (---), AMFA (-.-) ve BIA (- -) için ardışık uygulanması. 1 numaralı ok elektrosorpsiyonun başlangıcını (120. dakika), 2 numaralı ok ise elektrodesorpsiyonun başlangıcını (GLI, GLU, BIA için 600., AMFA için 810. dakika) göstermektedir.....	91
Şekil 4.50. Langmuir izoterm modeline göre çizilmiş C_e/q_e 'ye karşı C_e grafikleri. (a) PQ, (b) DQ, (c) DFQ, (d) GLI, (e) GLU, (f) AMFA (g) BIA. (◇) deneysel noktaları, (—) regresyon analizi sonucu elde edilen en iyi doğruyu göstermektedir.....	94
Şekil 4.51. Freundlich izoterm modeline göre çizilmiş $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafikleri. (a) PQ, (b) DQ, (c) DFQ, (d) GLI, (e) GLU, (f) AMFA (g) BIA. (◇) deneysel noktaları, (—) regresyon analizi sonucu elde edilen en iyi doğruyu göstermektedir.....	95
Şekil 4.52. PQ'nun deneysel (▲) adsorpsiyon verilerinin Langmuir (- - -) ve Freundlich (—) izoterm modellerine göre işlenmesiyle elde edilen q_e 'ye karşı C_e eğrileri	96
Şekil 4.53. DQ'nun deneysel (▲) adsorpsiyon verilerinin Langmuir (- - -) ve Freundlich (—) izoterm modellerine göre işlenmesiyle elde edilen q_e 'ye karşı C_e eğrileri.....	96
Şekil 4.54. DFQ'nun deneysel (▲) adsorpsiyon verilerinin Langmuir (- - -) ve Freundlich (—) izoterm modellerine göre işlenmesiyle elde edilen q_e 'ye karşı C_e eğrileri.....	96

Şekil 4.55. GLI'nın deneysel (▲) adsorpsiyon verilerinin Langmuir (- - -) ve Freundlich (-) izoterm modellerine göre işlenmesiyle elde edilen q_e 'ye karşı C_e eğrileri.....	97
Şekil 4.56. GLU'nun deneysel (▲) adsorpsiyon verilerinin Langmuir (- - -) ve Freundlich (-) izoterm modellerine göre işlenmesiyle elde edilen q_e 'ye karşı C_e eğrileri.....	97
Şekil 4.57. AMFA'nın deneysel (▲) adsorpsiyon verilerinin Langmuir (- - -) ve Freundlich (-) izoterm modellerine göre işlenmesiyle elde edilen q_e 'ye karşı C_e eğrileri.....	97
Şekil 4.58. BIA'nın deneysel (▲) adsorpsiyon verilerinin Langmuir (- - -) ve Freundlich (-) izoterm modellerine göre işlenmesiyle elde edilen q_e 'ye karşı C_e eğrileri.....	98
Şekil 4.59. Adsorpsiyon/elektrosorpsiyon uygulanmamış AKK'nın (a) 100 kat ve (b) 4000 kat odaklanmış görüntüleri	105
Şekil 4.60. PQ'nun (a) adsorpsiyon ve (b) elektrosorpsiyon uygulamalarından sonra AKK'nın 4000 kat odaklanmış görüntüleri	105
Şekil 4.61. DQ'nun (a) adsorpsiyon ve (b) elektrosorpsiyon uygulamalarından sonra AKK'nın 4000 kat odaklanmış görüntüleri	105
Şekil 4.62. DFQ'nun (a) adsorpsiyon ve (b) elektrosorpsiyon uygulamalarından sonra AKK'nın 4000 kat odaklanmış görüntüleri	106
Şekil 4.63. GLI'nın (a) adsorpsiyon ve (b) elektrosorpsiyon uygulamalarından sonra AKK'nın 4000 kat odaklanmış görüntüleri	106
Şekil 4.64. GLU'nun (a) adsorpsiyon ve (b) elektrosorpsiyon uygulamalarından sonra AKK'nın 4000 kat odaklanmış görüntüleri	106
Şekil 4.65. AMFA'nın (a) adsorpsiyon ve (b) elektrosorpsiyon uygulamalarından sonra AKK'nın 4000 kat odaklanmış görüntüleri	107
Şekil 4.66. BIA'nın (a) adsorpsiyon ve (b) elektrosorpsiyon uygulamalarından sonra AKK'nın 4000 kat odaklanmış görüntüleri	107
Şekil 7.1. PQ'nun farklı konsantrasyonlarda 200-800 nm aralığında alınmış spektrumları. (---) 1×10^{-6} M, (—) $2,5 \times 10^{-6}$ M, (—) 5×10^{-6} M, (- - -) 1×10^{-5} M, (---) $2,5 \times 10^{-6}$ M, (---) 5×10^{-5} M, (---) 1×10^{-4} M.....	122
Şekil 7.2. DQ'nun farklı konsantrasyonlarda 200-800 nm aralığında alınmış spektrumları. (---) 1×10^{-6} M, (—) $2,5 \times 10^{-6}$ M, (—) 5×10^{-6} M, (- - -) 1×10^{-5} M, (---) $2,5 \times 10^{-6}$ M, (---) 5×10^{-5} M, (---) 1×10^{-4} M.....	122

Şekil 7.3. DFQ'nun farklı konsantrasyonlarda 200-800 nm aralığında alınmış spektrumları. (---) 1×10^{-6} M, (—) $2,5 \times 10^{-6}$ M, (— —) 5×10^{-6} M, (- - -) 1×10^{-5} M, (---) $2,5 \times 10^{-6}$ M, (---) 5×10^{-5} M, (----) 1×10^{-4} M.	123
Şekil 7.4. GLI'nın Fmoc-Cl türevinin farklı konsantrasyonlarda 200-800 nm aralığında alınmış spektrumları. (---) 1×10^{-6} M, (—) $2,5 \times 10^{-6}$ M, (— —), 5×10^{-6} M, (- - -) 1×10^{-5} M, (---) $2,5 \times 10^{-6}$ M, (---) 5×10^{-5} M, (----) 1×10^{-4} M.	123
Şekil 7.5. GLU'nun Fmoc-Cl türevinin farklı konsantrasyonlarda 200-800 nm aralığında alınmış spektrumları. (---) 1×10^{-6} M, (—) $2,5 \times 10^{-6}$ M, (— —), 5×10^{-6} M, (- - -) 1×10^{-5} M, (---) $2,5 \times 10^{-6}$ M, (---) 5×10^{-5} M, (----) 1×10^{-4} M.	124
Şekil 7.6. AMFA'nın Fmoc-Cl türevinin farklı konsantrasyonlarda 200-800 nm aralığında alınmış spektrumları. (---) 1×10^{-6} M, (—) $2,5 \times 10^{-6}$ M, (— —), 5×10^{-6} M, (- - -) 1×10^{-5} M, (---) $2,5 \times 10^{-6}$ M, (---) 5×10^{-5} M, (----) 1×10^{-4} M.	124
Şekil 7.7. BIA'nın Fmoc-Cl türevinin farklı konsantrasyonlarda 200-800 nm aralığında alınmış spektrumları. (---) 1×10^{-6} M, (—) $2,5 \times 10^{-6}$ M, (— —), 5×10^{-6} M, (- - -) 1×10^{-5} M, (---) $2,5 \times 10^{-6}$ M, (---) 5×10^{-5} M, (----) 1×10^{-4} M.	125
Şekil 7.8. PQ'ya ait kalibrasyon eğrisi	126
Şekil 7.9. DQ'ya ait kalibrasyon eğrisi	126
Şekil 7.10. DFQ'ya ait kalibrasyon eğrisi	127
Şekil 7.11. GLI'nın Fmoc-Cl türevine ait kalibrasyon eğrisi	127
Şekil 7.12. GLU'nun Fmoc-Cl türevine ait kalibrasyon eğrisi	128
Şekil 7.13. AMFA'nın Fmoc-Cl türevine ait kalibrasyon eğrisi	128
Şekil 7.14. BIA'nın Fmoc-Cl türevine ait kalibrasyon eğrisi	129

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Pestisitlerin toksisitelerine göre sınıflandırması (WHO 2009).....	4
Çizelge 2.2 Pestisitlerin etkili olduğu zararlı türüne göre sınıflandırması.....	5
Çizelge 3.1. Tez çalışmasında incelenen pestisitlerin formül, molekül ağırlığı, CAS numarası, çözünürlük, log K_{ow} ve saflık bilgileri, (https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov) Son erişim tarihi 20 Aralık 2019	30
Çizelge 4.1. Pestisitlerin veya türevlerinin maksimum absorbands verdiği dalga boyları, λ_{max} , ile bu dalga boylarındaki kalibrasyon eğrilerinin belirttiği molar absorptivite değerleri, ϵ , ve korelasyon katsayıları, r	44
Çizelge 4.2. AKK'nın özellikleri (Duman ve Ayrancı 2010).....	45
Çizelge 4.3. PQ, DQ ve DFQ'nun molekül boyutları.....	49
Çizelge 4.4. PQ, DQ ve DFQ çözeltilerinin adsorpsiyon işleminde ölçülen başlangıç ve bitiş pH değerleri.....	50
Çizelge 4.5. PQ, DQ ve DFQ'nun adsorpsiyonu sonucu deneysel ve hesaplanmış denge adsorpsiyon miktarı (q_e) değerleri, yalancı 1. mertebeden ve yalancı 2. mertebeden kinetik modellere göre hız sabitleri (sırasıyla k_1 ve k_2), yüzde bağıl sapma (P) değerleri ve korelasyon katsayıları (r)	53
Çizelge 4.6. PQ, DQ ve DFQ'nun elektrosorpsiyonu ile açık devre adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan % adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon verimleri ile elektrosorpsiyon ile açık devre adsorpsiyon arasında gözlemlenen % değişimler.....	61
Çizelge 4.7. PQ, DQ ve DFQ çözeltilerinin elektrosorpsiyon işleminde ölçülen başlangıç ve bitiş pH değerleri.....	62
Çizelge 4.8. PQ, DQ ve DFQ'nun elektrosorpsiyonu sonucu deneysel ve hesaplanmış denge adsorpsiyon miktarı (q_e) değerleri, yalancı 1. mertebeden ve yalancı 2. mertebeden kinetik modellere göre hız sabitleri (sırasıyla k_1 ve k_2), yüzde bağıl sapma (P) değerleri ve korelasyon katsayıları (r)	65
Çizelge 4.9. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın molekül boyutları	72
Çizelge 4.10. GLI, GLU, AMFA ve BIA çözeltilerinin adsorpsiyon işleminde ölçülen başlangıç ve bitiş pH değerleri	73
Çizelge 4.11. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın adsorpsiyonu sonucu deneysel ve hesaplanmış denge adsorpsiyon miktarı (q_e) değerleri, yalancı 1. mertebeden ve yalancı 2. mertebeden kinetik modellere göre hız sabitleri (sırasıyla k_1 ve k_2), yüzde bağıl sapma (P) değerleri ve korelasyon katsayıları (r)	76

Çizelge 4.12. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın elektrosorpsiyonu ile açık devre adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan % adsorpsiyon / elektrosorpsiyon verimleri ve elektrosorpsiyon ile açık devre adsorpsiyon arasında gözlemlenen % değişimler.....	85
Çizelge 4.13. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın AKK üzerine elektrosorpsiyonuna ait başlangıç ve bitiş pH değerleri.....	85
Çizelge 4.14. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın elektrosorpsiyonu sonucu deneysel ve hesaplanmış denge adsorpsiyon miktarı (q_e) değerleri, yalancı 1. mertebeden ve yalancı 2. mertebeden kinetik modellere göre hız sabitleri (sırasıyla k_1 ve k_2), yüzde bağıl sapma (P) değerleri ve korelasyon katsayıları (r)	88
Çizelge 4.15. PQ, DQ, DFQ, GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın adsorpsiyon, elektrosorpsiyon, adsorpsiyonu takiben elektrosorpsiyon ve elektrodessorpsiyon çalışmalarına ait % adsorpsiyon verim sonuçları.....	92
Çizelge 4.16. PQ, DQ, DFQ, GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın AKK üzerine adsorpsiyonunun izoterm parametreleri.....	99
Çizelge 4.17. Tez kapsamındaki pestisitlerin literatürde farklı adsorbentler kullanılarak belirlenmiş olan izoterm modelleri, adsorpsiyon kapasiteleri ve bu kapasite değerlerin bu tez kapsamında raporlanan birimlere göre çevrilmiş sonuçları	101
Çizelge 4.18. Pestisitlerin adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon sonucunda hesaplanan θ değerleri.....	104
Çizelge 4.19. AKK'nın DFT analizi sonucuna göre gözenek hacminin gözenek genişliğine karşı dağılımı.....	130

1. GİRİŞ

Son 30 yılda çevre kirliliğinin insan sağlığı üzerine yaptığı olumsuz etkiler konusunda endişeler artmıştır. Sanayi devrimi bugün fark etmiş olduğumuz çevre kirliliğinin doğmasına neden olmuştur. Gelişmekte olan ülkelerde yaşayanlar, endüstriyel prosesler neticesinde meydana gelen çevre kirliliği tehlikesine karşı oldukça hassas durumdadır (Özkara vd. 2016). Kirleticiler temel olarak biyobozunur ve biyobozunur olmayanlar olarak ikiye ayrılır. Biyobozunur kirleticiler doğada parçalanıp işlenebilirken, biyobozunur olmayan kirleticiler bozunmadan uzun süreler boyunca kalıcı olabilmektedir. Pestisitler de biyobozunur olmayan kirleticiler grubuna dahil olduklarından canlı organizması için büyük risk taşımaktadırlar (Santos 1990).

Modern hayatın bir parçası olmuş pestisitler tarım alanlarını, depolanmış tahılları ve çiçek bahçelerini zararlı böcek, ot, mantar ve hastalıklardan korumak amacıyla kullanılmaktadır. Biyobozunur olmayan kalıcı pestisitlerin kullanılmasına devam edilmesi su, hava ve toprak ekosistemlerinin kirlenmesine yol açmaktadır. Ayrıca pestisitler gıda zincirine de girmiş durumdadır ve kritik seviyelerde birikim göstermektedir. Yakın zamanlarda birçok insanın geçirdiği akut ve kronik hastalıklar onların pestisitlere maruz kalmasıyla ilişkilendirilmiştir (Gill ve Garg 2014).

Su canlı hayatı için temeldir. Dünya yüzeyindeki hiçbir canlı susuz hayatını devam ettiremez. Dünyadaki suların büyük çoğunluğu denizlerde bulunmaktadır ve bu suların işlenmeden kullanılması mümkün değildir. İçilebilir durumdaki sular ise sadece yeraltı su kaynaklarında bulunmaktadır (Agrawal vd. 2010). İlaçlama sonucunda toprakta biriken pestisitler tarım alanlarından uçucu hale gelme, bitkiler tarafından alım, akarsulara akma ve yeraltı sularına sızma şeklinde uzaklaşır. Zirai ilaç uygulamasından sonra tarlalardan kaybedilen ve su kaynaklarına taşınan pestisitlerin miktarı, toprağın fizikokimyasal özellikleri, topografya, hava durumu (özellikle ani yağış olayları), pestisitlerin uygulanma miktarı ile her pestisit kimyasal özelliklerine (buhar basıncı, stabilite, çözünürlük, pK_a) bağlıdır. Genellikle içinde pestisit tespit edilen sular da tarım alanlarına yakın bölgelerdeki sulardır (Bloomfield vd. 2006; Papadakis vd. 2015). Pestisitlerin tarımsal ve tarımsal olmayan amaçlar için bu şekilde yaygın kullanımı, onların kalıntılarının çevrede bulunmasına neden olmaktadır. Bu ürünlerin izleri yüzey suyunda ve bazı durumlarda dünyadaki en büyük içme suyu kaynağı olan yer altı suyunda tespit edilmektedir (Plakas ve Karabelas 2012).

Günümüzde doğal kaynak sularında birçok pestisit kalıntısının tespiti, halkta ve yetkililerde ciddi bir endişe meydana getirmektedir. İçtikleri kirleticiler konsantrasyonlarının düşük seviyelerde (pg/L, ng/L) olmasına rağmen, suların içerisindeki pestisitler dahil tüm kirleticilerin tespiti ve uzaklaştırılması için uygun tekniklerin geliştirilmesi zorunlu ve önemli bir işlem haline gelmiştir (Plakas ve Karabelas 2012; Luo vd. 2014). Pestisitlerin sulardan uzaklaştırılması için düşük maliyetli ve verimli yöntemlere ihtiyaç vardır. Günümüze kadar pestisitleri atık sulardan uzaklaştırmak için çöktürme, fotokatalitik bozunma, kimyasal oksidasyon, membran filtrasyonu, iyon değişimi, biyolojik mücadele ve adsorpsiyon gibi pek çok teknik geliştirilmiştir. Bu teknikler içerisinde adsorpsiyon yöntemi hızlı, yüksek verimli, düşük maliyetli, basit ve kolay uygulanabilir bir teknik olarak öne çıkmıştır (Hao vd. 2015). Geniş gözenekli yüksek yüzey alanına, kontrol edilebilir gözenek yapısına, ısıl kararlılığa ve düşük asit/baz reaktivitesine sahip bir adsorbent olan aktif karbon,

organik/anorganik türlerin sulardan uzaklaştırılmasında oldukça başarılıdır (Foo ve Hameed 2010). Aktif karbon granüler, toz veya kumaş gibi farklı formlarda bulunmaktadır. Aktif karbon kumaş (AKK) toz ve granüler haldeki karbona göre daha avantajlı kullanıma sahiptir. Sahip olduğu yüksek özgül yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesi sayesinde hızlı bir şekilde gaz ve sıvı fazdan bileşenleri üzerine adsorbe edebilmektedir. AKK'nın hazırlanmasında uygulanan aktivasyon metodu gözenekli yapısının oluşumu ve gözeneklerin karakteri bakımından önemli rol oynamaktadır (Lui vd. 2010; Chen vd. 2016).

Bu tez çalışmasının amacı özellikle son yıllarda yoğun bir şekilde tarımsal amaçlı kullanılan parakuat (PQ), dikuat (DQ), difenzokuat (DFQ), glifosat (GLI), glufosinat (GLU), bialafos (BIA) ve aminometilfosfonik asit (AMFA) gibi yüksek polariteye sahip herbisitlerin sulu ortamlardan yüksek özgül yüzey alanına sahip AKK üzerine adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasının incelenmesidir. Bu pestisitleri içeren çözeltilerdeki konsantrasyon değişimleri UV-VIS spektrofotometrik yöntemle takip edilmiştir. Bu analizler, PQ, DQ, DFQ pestisitleri için in-situ (yerinde), GLI, GLU, BIA ve AMFA için ise ex-situ (dışarıda) olarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon sonucunda elde edilen verilerin literatürde en yaygın olarak kullanılan kinetik ve izoterm modellemeler ile uyumluluğu incelenerek gerçekleşen adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon aydınlatılmıştır. Elektrosorpsiyonun adsorpsiyona göre daha verimli olduğu gösterilmiştir.

2. KAYNAK TARAMASI

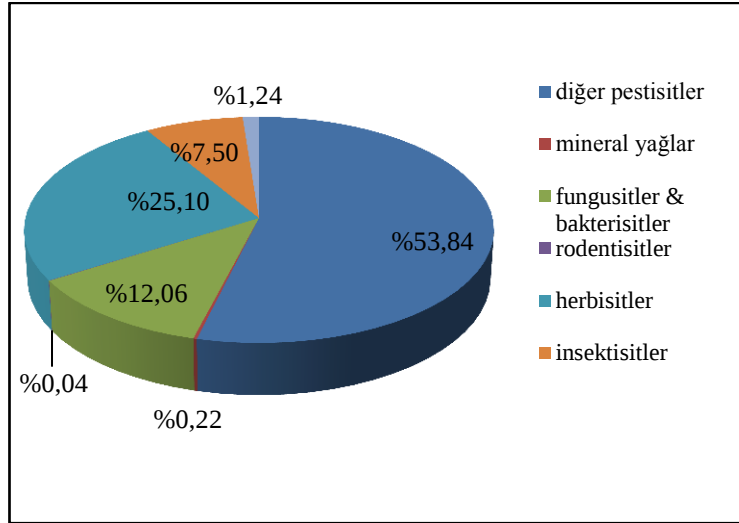
2.1. Pestisit Nedir?

Pestisitler bitki koruma, gıda koruma ve bitkisel hastalıkların kontrol altına alınması amacıyla kullanılan, fayda gösteren, bir yandan da insan sağlığına ve ekosisteme zarar veren geniş bir biyoaktif bileşik sınıfıdır. Bu kimyasallar bilinçli bir şekilde zararlılara ve hastalık kaynaklarına toksik olacak şekilde tasarlanmıştır. Diğer kimyasal maddelerden farklı olarak çevreye kasıtlı olarak yayılırlar. Günümüzde insektisitler, herbisitler, fungusitler, rodentisitler, büyüme düzenleyiciler vb. 40'dan fazla kimyasal aileye dahil olan, etki ettikleri türlere ve kullanım amaçlarına göre sınıflandırılmış 1000 adetten fazla pestisit literatürde bulunmaktadır. Haşere direnci, hijyenik kontroller ve dünya nüfusu arttıkça daha fazla gıdaya ihtiyaç duyulması nedenleriyle, yeni ve güçlü pestisitlere araştırmacılar ve üreticiler tarafından artan bir talep olmaktadır. Tarımsal üretimde verimi artırması, hastalıkları ve ürün kayıplarını önlemesi, kaliteli ürün elde edilmesi gibi olumlu yönlerine rağmen pestisitlerin fazla miktarda kullanımı insan sağlığı ve çevrenin kirlenmesi açısından risk teşkil etmektedir (Osman 2011; Mostafalou ve Abdollahi 2013).

Pestisitlerle etkileşim cilde temas, yeme veya içme yoluyla vücuda alma veya soluma şeklinde gerçekleşmektedir. Pestisit türü, etkileşim şekli, etkileşim süresi ve pestisit ile etkileşen kişinin genel sağlık durumu, yaşanacak sağlık sorunlarında belirleyici parametrelerdir. Bir insan veya canlı vücudundaki pestisitler vücut yağında metabolitine dönüşebilir, vücuttan atılabilir veya depolanabilir. Pestisitlere aşırı derecede maruz kalınması endokrin sistem bozukluklarına neden olduğu için akciğerde, kalınbağırsakta, midede, ciltte, üreme organlarında ve beyinde kansere neden olabilmektedir (Alewu ve Nosiri 2011; Pirsahab vd. 2014; Stamati vd. 2016).

Tarımsal üretimde ürünleri haşere ve hastalıklara karşı korumak için 1940'lı yıllardan itibaren kullanılmaya başlanmış olan sentetik pestisitlerin tüketimi, 1960'lı yıllardan sonra ciddi bir artış göstermiştir. Kullanım artışı 2007 yılına kadar ciddi oranlarda devam ederken, 2007 yılından itibaren insektisitlerde dramatik bir azalma, herbisit, mantar ve bakteri ilaçlarında dalgalı bir seyir, bitki büyüme düzenleyiciler ve diğer pestisitlerde ise artış gözlemlenmiştir. 2014 yılı verilerine göre pestisit gruplarının tarımsal amaçlı kullanım oranları Şekil 2.1'de verilmiştir. Herbisitler tüm pestisitler içerisinde %25,10 kullanım oranına sahiptir. Günümüzde zirai üretimin üçte biri pestisit kullanılarak yapılmaktadır. Pestisit kullanılmadan yapılan meyve, sebze ve kuru gıda üretiminde sırasıyla %78, %54 ve %32 oranlarında kayıplar yaşanmaktadır (Zhang vd. 2011).

2016 yılı verilerine göre Dünya genelinde pestisit tüketimi 4,1 milyar tona ulaşmıştır. Bu pestisitlerin %51,3'ü Asya Kıtası'nda, %33,3'ü Amerika Kıtası'nda, %11,8'i Avrupa Kıtası'nda, %2,2'si Afrika Kıtası'nda ve %1,4'ü de Okyanusya'da kullanılmış olup, bunların toplam piyasa değeri 60 milyar dolardır. Pestisitlerin kullanım miktarları zaman içerisinde Amerika Birleşik Devletleri'nde ve Avrupa Birliği'nde azalırken, az gelişmiş veya gelişmekte olan ülkelerde artmıştır (Perez-Lucas vd. 2018).



Şekil 2.1. 2014 yılı verilerine göre Dünya’da kullanılan pestisitlerin oransal dağılımı (Zhang vd. 2011)

2.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitler toksisitesine, etki şekline, etkili olduğu canlı türüne, kimyasal yapısına ve polaritesine bağlı olarak birkaç farklı şekilde sınıflandırılabilir.

2.2.1. Toksisiteye göre sınıflandırma

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) fareler ve diğer laboratuvar hayvanlarında yapılan oral ve cildi testler sonucunda belirlenen ölümcül doz (LD_{50}) değerlerine göre pestisitleri çok tehlikeli, tehlikeli, orta derecede tehlikeli, az tehlikeli ve akut tehlike gösterme olasılığı düşük pestisitler olarak 5 gruba ayırmıştır (Çizelge 2.1). LD_{50} pestisitinin etkileşimde olduğu canlıların %50'sini öldürmesi için gerekli minimum doz olarak tanımlanabilir.

Çizelge 2.1 Pestisitlerin toksisitelerine göre sınıflandırması (WHO 2009)

Tip	Toksisite Seviyesi	Fareler için LD_{50} değeri ($mg\ kg^{-1}$ vücut ağırlığı)	
		Ağız yoluyla	Cilde temas yoluyla
Ia	Çok tehlikeli	<5	<50
Ib	Tehlikeli	5-50	50-200
II	Orta derece tehlikeli	50-2000	200-2000
III	Az tehlikeli	>2000	>2000
U	Akut tehlike gösterme olasılığı düşük	>5000	>5000

2.2.2. Etki şekline göre sınıflandırma

Pestisitler zararlı ile mücadelede istenilen etkiyi sağlamak amacıyla sistemik ve sistemik olmayan şekilde davranabilirler. Sistemik olmayan pestisitler bitki dokularına nüfuz etmezler ve sadece istenilen zararlı ile temas ettiklerinde beklenen etkiyi gösterirler. Sistemik pestisitler ise tam etkili olabilmek amacıyla bitki dokularına veya kardiovasküler sisteme de geçerler (Tano 2011).

2.2.3. Etkili olduğu zararlı türüne göre sınıflandırma

Pestisitler etkili olacağı zararlı için seçici bir şekilde etki gösterirler. Çizelge 2.2’de pestisit tiplerinin etkili olduğu zararlı grupları verilmiştir.

Çizelge 2.2 Pestisitlerin etkili olduğu zararlı türüne göre sınıflandırması

Pestisit tipi	Zararlı Tipi
Algisit	Alg
Avisit	Kuşlar
Bakterisit	Bakteri
Fungusit	Mantar
Herbisit	Ot
İnsektisit	Böcek
Mitisit	Kene
Molusit	Salyangoz
Nematisit	Nematod
Pinsisit	Balık
Rodentisit	Kemirgen

2.2.4. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma

Pestisitler kimyasal yapılarına göre başlıca şu gruplara ayrılabilir; organoklorlular, organofosforlular, karbamatlar, piretrin ve piretroitler, dipiridler, fitalimidler, triazinler.

Organoklorlu pestisitler yapısında en az beş adet klor atomu bulundurur. Tarımda kullanılan ilk sentetik pestisitlerdir. Genellikle böceklerle mücadelede kullanılan, doğada bozunmadan yıllar boyunca kalabilen zirai ilaçlardır (Aktar vd. 2009). Bu nedenle Dünya’nın pek çok yerinde yasaklanmışlardır. Diklorodifeniltri-kloroetan (DDT), aldrin, heksaklorosikloheksan (HCH) ve endosülfan bu grubun en bilinen üyeleridir.

Organofosforlu pestisitler yapılarında fosfor grubu bulundurur (fosforik asit esterleri şeklinde) ve genellikle insektisitlerle mücadele amacıyla kullanılırlar. Organoklorlu pestisitlerin tersine ışık ve hava ile etkileştiğinde hidroliz yolu ile doğada bozunabilirler. Bu nedenle kalıcı değildirler (Zacharia 2011). Diazinon, malation, paration ve klorpirifos bu gruba örnek olarak verilebilir.

Karbamatlar karbamik asitten türetilmiş pestisitlerdir. Bu gruba dahil pestisitler büyük çoğunlukla zararlı böceklerle mücadelede kullanılırlar ve haftalar veya aylar sonra doğada bozunurlar. Karbaril, metomil ve pirimikarb en bilinenleridir.

Piretrum bitkisinin (*Chrysanthemum cinerariaefolium*) çiçeğinden elde edilen piretroitler, piretrinlerin sentetik benzerleridir. Piretroitler zararlı böcekleri hızlıca zehirleyip felç eden, memeliler için düşük toksisiteli, kolay biyobozunur pestisitlerdir. Bozunma hızları çok yüksek olduğundan etkilerini zararlılar üzerinde tam olarak gösteremezler (Goel ve Agrawal 2007). Piretrin kimyasal yapısı modifikasyonlarla stabilize edilir ve temel özellikleri korunarak piretroitlere dönüştürülür. Bu sayede zararlılar ile mücadeledeki etkili özellikleri uzun süreli kılınabilir (Zacharia 2011). Piretroitlere örnek olarak sipmetrin, deltametrin, permetrin ve tetrametrin verilebilir.

Dipirid grubu pestisitler (parakuat ve dikuat) tarımda yabancı otlarla mücadele için kullanılırlar ve toprak içindeki katyonlar tarafından kuvvetlice adsorbe edilirler. Fitalimid grubuna üye, mantarla mücadelede kullanılan pestisitler kaptan, folpet ve kaptafoldur. Amerika’da en fazla kullanılan 2. pestisit grubudur. Triazinler (desmetrin, klorazin, atrazin vb.) yine yabancı otlarla mücadelede kullanılmaktadır. Ayrıca böceklerin kısırlaştırılması üzerine etkileri de vardır (Jayaraj vd 2016).

Pestisitler yapılarındaki aktif maddelerine göre organik (karbon içeren) veya anorganik (bakır sülfat, demir sülfat, bakır, kireç, kükürt vb.) kimyasallar olarak ikiye ayrılır. Organik pestisitlerin içerdiği kimyasallar suda anorganik pestisitlere göre daha az çözünür olma eğilimindedir. Organik pestisitler kendi içinde iki gruba ayrılabilir: doğal (doğal olarak oluşan kaynaklardan üretilir) ve sentetik (yapay olarak kimyasal sentez ile üretilir) (Prieto-Garcia vd. 2012; Kim vd. 2017).

2.2.5. Polaritesine göre sınıflandırma

Pestisitler kimyasal yapılarına bağlı olarak polar veya apolar çözügende çözünenler olarak da ikiye ayrılır. Çözünürlük, belirli bir çözünen maddenin, bir çözücü içinde çözünme yeteneğini ifade eden kimyasal bir özelliktir. Aksi belirtilmedikçe, suda çözünürlük litre başına miligram (mg L^{-1}) ile aynı olan ppm (milyonda bir) cinsinden verilir. Çözünürlük çok düşük olduğunda birimler, litre başına mikrogram ($\mu\text{g L}^{-1}$) ile aynı olan ppb (milyarda bir) cinsinden de verilebilir. Çözünürlük değerleri sıcaklığa, pH’a, bileşiğin polaritesine, hidrojen bağlarına, molekül büyüklüğüne ve kullanılan çözügene bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Polar yapıya sahip pestisitler suda oldukça iyi çözünürlük gösterdiklerinden toprakta birikme eğiliminde olmazlar (Linde 1994; Zacharia 2011). Pestisitlerin dağılma katsayısı (K_{ow}), eşit miktardaki n-oktanol ve su arasında dağılmış bulunan pestisit bu iki fazdaki denge konsantrasyonlarının oranıdır (Eşitlik 2.1).

$$K_{ow} = \frac{\text{n-oktanol fazındaki konsantrasyon}}{\text{su fazındaki konsantrasyon}} \quad (2.1)$$

K_{ow} , molekül ağırlığı 500’den küçük çoğu pestisit ve organik bileşiğin fiziksel özelliklerinin öngörülmesi için faydalı bir değerdir. K_{ow} değeri organik maddeler için oldukça büyük olduğundan, kolaylık sağlaması açısından $\log K_{ow}$ şeklinde ifade edilir ve -3 ile 7 arasında değişkenlik gösterir. K_{ow} , pestisitlerin organizmada ve gıda

zincirinde biyobirikimlerinin belirlenmesi için iyi bir belirteç görevi görmektedir. Pestisitler genellikle düşük K_{ow} değerine (≤ 2) sahiptir. K_{ow} değeri pestisit polaritesinden ve genel fiziksel özelliklerinden etkilenmektedir. Polar pestisitler suda çözünme eğiliminde olduklarından düşük K_{ow} değerlerine sahiptirler. Moleküler yüzey alanı, molar hacim, molekül ağırlığı ve yoğunluk gibi bazı fiziksel özelliklerin artması K_{ow} değerinin artmasına sebep olmaktadır (Mailhot ve Peters 1988). Çoğu pestisit apolar ve hidrofobik özellikte olduğundan suda çözünür değildir. Bu nedenle apolar pestisitler, sudan ziyade apolar organik maddeler içeren toprak ve tortuların üzerinde birikme eğilimindedirler (Zacharia 2011).

Polar pestisitler temel olarak herbisitler ile temsil edilir. Ayrıca karbamatlı fungusitleri ve bazı organofosforlu insektisitleri de içermektedirler. Polar pestisitler toprakta yüzeysel akarak ve/veya alt katmanlara süzülerek taşınırlar. Bu nedenle insanların kullandığı yüzeydeki ve yeraltındaki içme suyu kaynakları için bir sorun teşkil ederler (Aktar 2009).

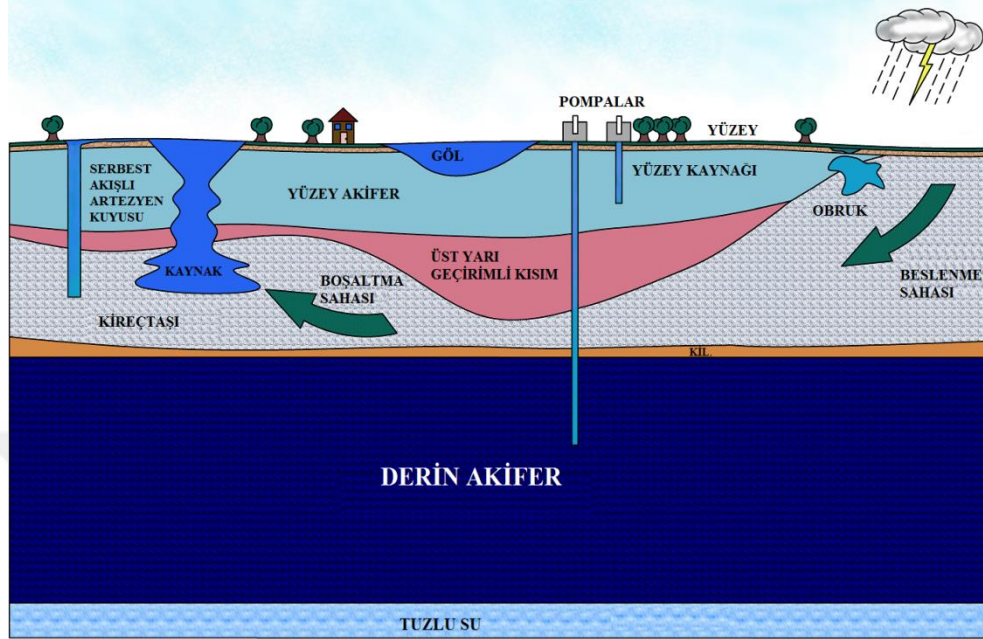
2.3. Pestisitlerin Yeraltı Su Kaynaklarına Ulaşması

Pestisitlerin su kaynaklarına ulaşması toprağın dokusu, geçirgenliği, organik madde içeriği, pH'ı, adsorpsiyon kapasitesi gibi farklı fizikokimyasal faktörler ile pestisit sudaki çözünürlüğü tarafından kontrol edilir. Bununla birlikte bazı doğal müdahaleler, insan müdahalesi olmadan, kirlitici maddenin fiziksel (seyreltme, emilim ve çökeltme) ve biyolojik işlemler (biyolojik bozunma) yoluyla toksisitesinin, konsantrasyonunun ve/veya hareketliliğinin azalmasını sağlayabilir (Menchen vd. 2017).

İnsan yaşamı için önemli olan yeraltı suyu, topraktaki boşluklarda ve kaya oluşumlarının aralarında bulunan, yeryüzünün altında birikmiş olan su olarak tanımlanabilir. Yeraltı sularında gözlemlenen yabancı madde veya bileşikler, yeraltı suyu ile yüzey arasında kurulmuş olan dengenin insan faaliyetleri nedeniyle değiştiğinin göstergesidir. Bu değişiklik su kütleleri üzerinde olumsuz bir etki oluşturduğundan veya kaynağın daha sonraki kullanım potansiyelini etkilediğinden kirlilik olarak adlandırılabilir. Yeraltı suyundaki kirlenmelerin tespiti yüzey sularında olduğu gibi kolaylıkla yapılamamaktadır. Yeraltı suyundaki kirlilik sorunları genellikle kirleticilerin çok geniş alanları etkilemesiyle fark edilir (Perez-Lucas vd. 2018).

Sonuç olarak tarımsal üretimde kullanılan pestisitlerin aşırı ve bilinçsiz kullanımı su kaynaklarının ve toprağın kirlenmesi, suda yaşayan canlıların ekosistemlerine ve insanların sınırlı içme suyu kaynaklarına karşı büyük bir tehdit unsuru olmaktadır. Pestisitler yüzeydeki sulara dikkatsiz veya bilinçsiz zirai ilaç uygulamaları ile kolaylıkla bulaşabildiği gibi yeraltı sularına da çeşitli yollar (sulama veya yağmur suları ile topraktan süzülerek kaynaklara inme vb.) ile girebilir veya sızabilir (Şekil 2.2). Özellikle polar yapıya sahip pestisitlerin suda oldukça iyi çözünürlük göstermesi, toprakta birikmeden, yeraltı su kaynaklarına ulaşmasına yardımcı olmaktadır. Böylece yeraltı sularının kirlenme riskini arttırmaktadır. Yüzey suları yeraltı sularına göre daha fazla çeşitlilik barındırırken, yeraltı suları içme suyu için en önemli kaynaktır. Pestisitler nehir yataklarına ve filtre edilmeden toprağa ulaşarak yeraltı su kaynaklarına difüze olmaktadır. Bu nedenle yeraltı suyu kirlenmeye karşı savunmasız kalmaktadır (Reichenberger vd. 2007; Arias-Estevez vd. 2008;

Gurdak 2014). Bu durum sağlıklı su kaynaklarının ulaşılabilirliği ve sürdürülebilirliği açısından oldukça önemli bir problem olmuştur. Dolayısıyla yeraltı sularına karışmış olan pestisitlerin ortamdaki uzaklaştırılması önem kazanmıştır.



Şekil 2.2. Yeraltı su kaynakları ve suyun toprağa sızması. (www.fluencecorp.com/what-is-percolation/). Son erişim tarihi 20 Aralık 2019.

2.4. Tez Çalışmasında İncelenen Yüksek Polariteli Pestisitler

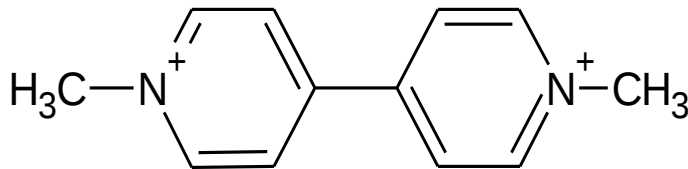
Son raporlara göre tarımsal üretimde insan ve çevre sağlığı için büyük risk taşıyan herbisitlerin kullanımında dramatik bir artış söz konusudur (Chamkasem vd. 2015). Bu nedenle tez çalışmasında yüksek polariteli herbisitler olan PQ (1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinyum diklorür), DQ (1,1'-etilen 2,2'-dipiridilum dibromür), DFQ (1,2-dimetil-3,5-difenil-1H-pirazol-2-yum), GLI (2-(fosfonometilamino) asetik asit), GLU (2-amino-4-[hidroksi(metil)fosforil]butanoik asit), BIA (4-[hidroksi(metil)fosfinoil]-l-homoalanil-l-alanil-l-alanin) ve AMFA (aminometilfosfonik asit) pestisitleri incelenmiştir.

Kuaterner amonyum tuzlarından olan PQ ve DQ bipiridinyum pestisit grubuna, DFQ ise pirazolyum pestisit grubuna dahildir. Seçici ve sistematik olmayan bu herbisitler tarımsal üretimde geniş yapraklı ve çimenlikli otların kontrolü için kullanılır. Kuat grubu olarak sınıflanabilecek bu herbisitler suda yüksek çözünürlüğe, düşük buhar basıncına ve yüksek bağlanma kapasitesine sahip olduklarından geniş bir uygulama alanına sahiptir (Vinhall vd. 2016a; Chamkasem vd. 2017; Pateiro-Moure vd. 2007;). Bu grup pestisitlerin insanlarda toksik etkiye bulunduğu WHO (2009) tarafından beyan edilmiştir ve beyin, akciğer, karaciğer, böbrek vb. organları etkilediği rapor edilmiştir (Melchiorri vd. 1996). PQ ve DQ özellikle kil mineralleri tarafından toprağa sıkıca bağlanmasına rağmen çiçeklenme sonrası sprey şeklindeki sulama uygulamaları ile mobiliteleri arttırılır ve bunun neticesinde de sulu ortamlara sızma ve akma yoluyla ulaşırlar (Fernandez vd. 1998).

GLI, GLU, BIA ve glifosatın en büyük metaboliti olan AMFA çiçeklenme sonrası çimenliklerin ve geniş yapraklı otların kontrolü amacıyla uygulanan geniş spektrumlu herbisitlerdir. Bu pestisitler otların enzimlerini inhibe ederler. GLI, GLY ve BIA herbisitleri fosfor içeren amino asit ailesine dahildir. Bunlar düşük zehirlenme riskli, kesinlikle zararlı ve yüksek dozlarda ölüme neden olabilecek pestisitler olarak nitelendirilir. GLI, GLU ve BIA'nın kalıntıları karasal ortamdan sucul ortamlara geçebilir, böylece hem yüzey suyu hem de yeraltı suyu dahil olmak üzere su kütlelerini kirlenme potansiyeline sahiptirler (Chamkasem vd. 2017; Guo vd. 2019).

2.4.1. Parakuat

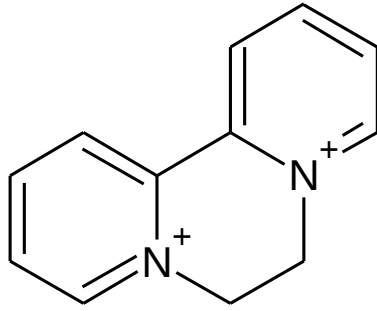
Metil-viyolojen olarak da bilinen parakuat, geniş spektrumda etkili olan, seçici olmayan, istenmeyen çim ve otların bertarafında kullanılan bir herbisittir (Şekil 2.3). Bipiridinyum grubuna ait olan çift değerlikli katyonik bir pestisittir. 50 yıldır piyasada olan parakuat, ticari olarak diklorür tuzu şeklinde satılmaktadır. Bu tuzlar suda oldukça yüksek çözünürlüğe sahiptir ve toprak tarafından az miktarda adsorbe edilmektedir. WHO tarafından II. Derece (kısmen zararlı) olarak derecelendirilen bu pestisit toksik özelliklere sahiptir. Parkinson hastalığının gelişmesinde etkisi olduğu düşünülen parakuat, başta akciğer olmak üzere pek çok organa zarar vermektedir. 2007 yılında Avrupa Birliği (AB) ülkelerinde, 2015 yılında da Türkiye'de yasaklanan parakuat, bu yıla kadar oldukça yaygın bir şekilde kullanılmıştır ve Dünya'da bazı ülkelerde hala kullanılmaya devam edilmektedir (Pateiro-Moure vd. 2007; Duran vd. 2013; Tsai ve Chen 2013; Togue Kanga 2019). Parakuat ortam şartlarına bağlı olarak toprakta 1000 günden, suda ise 56 günden fazla süre ile bozunmadan kalabilmektedir (Osano vd. 2012).



Şekil. 2.3. Parakuat

2.4.2. Dikuat

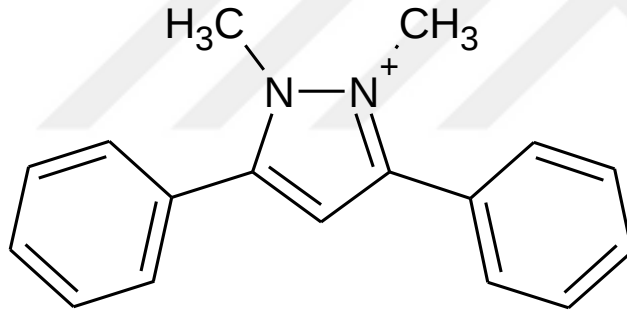
Bipiridinyum grubuna ait olan dikuat (Şekil 2.4) parakuat gibi geniş spektrumda etkili olan, seçici olmayan, istenmeyen çim ve otların bertarafında kullanılan bir herbisittir. 1986 yılında ABD'de Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından piyasaya sürülen çift değerlikli katyonik herbisittir. WHO tarafından Sınıf II, orta zararlı, pestisit olarak nitelendirilmiştir. Parakuat gibi ciğerlerde kendine özgü bir rahatsızlık yaratmazken, dikuata maruz kalma sonucunda cilt ve gastrointestinal sistem dahil doku üzerinde aşındırıcı etkiler meydana gelebilir. Böbrek yetmezliği ve merkezi sinir sistemindeki toksisite değerlerindeki artışın dikuatın yutulması ile ilişkili olduğu görülmüştür (Fernandez vd. 1998; Pateiro-Moure vd. 2007; Fortenberry vd. 2016). AB'de ve ABD'de henüz yasaklanmamakla birlikte ilerleyen yıllarda bu durumun değişeceği duyurulmuştur. Dikuat suda fotodegradasyona dayanıklıdır ve yarılanma ömrü 74 gündür (EPA 1995).



Şekil 2.4. Dikuat

2.4.3. Difenzokuat

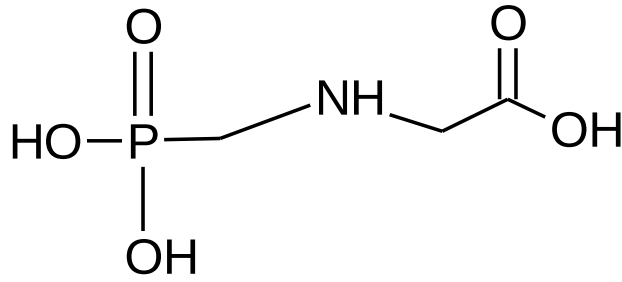
Difenzokuat (Şekil 2.5) PQ ve DQ'ya göre daha seçicidir ve daha az kullanılmaktadır. Tahıl ürünlerinde yabancı yulaf ve küllenme kontrolü için uygulanır (Fernandez vd. 1998). Katyonik formundan dolayı diğer kuarternar pestisitler gibi toksik özellik gösteren, suda oldukça iyi çözünen ve iyi bağlanma yeteneğine sahip bir herbisittir. WHO tarafından Sınıf II, orta zararlı, pestisit olarak nitelendirilmiştir (Vinhal vd. 2017). Difenzokuat suda karanlık ortamda 4 ay boyunca stabil kalabilirken, ışığa maruz kaldığında yarılanma ömrü 25 güne düşmektedir (Sherma and Zweig 2013).



Şekil 2.5. Difenzokuat

2.4.4. Glifosat

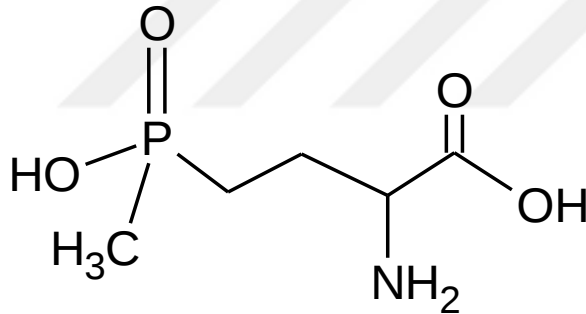
Glifosat (Şekil 2.6) Dünya'da en fazla kullanılmış olan herbisittir (Tsai 2019). 1970 yılında Monsanto firması tarafından piyasaya Round-up isimli ürün ile sürülmüştür. Seçici olmayan, çiçeklenme sonrası kullanılan, geniş spektrumlu organofosfatlı bir herbisittir. Bazı ülkelerde hasat öncesi yabancı otların kontrolü ve kolza tohumunun hızlı olgunlaşmasını sağlamak için de kullanılmaktadır. Oldukça polar yapıya sahip olduğu için suda çözünebilir glifosat, kolaylıkla kendinden daha zehirli AMFA'ya metabolize/degrade olmaktadır. Glifosat, EPA tarafından "son derece kalıcı" kimyasal grubuna dahil edilmiştir (Kazui vd. 2014; Kaczynski ve Tozowicka 2015; Chamkasem vd. 2015; Lan vd. 2016). Glifosatın doğal kaynak sularında yarılanma ömrü 60 günden fazladır (Mercurio vd. 2014).



Şekil 2.6. Glifosat

2.4.5. Glufosinat

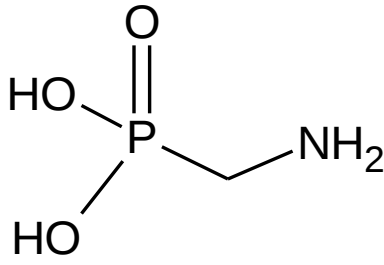
Glufosinat (Şekil 2.7) 1972 yılında Almanya'daki bir laboratuvarın bir toprak bakterisi olan *Streptomyces viridochromogenes*'den izole ettiği amino asit kullanılarak keşfedilmiş bir herbisittir. Glutamin sentetaz enzimini inhibe ederek çeşitli amino asitlerin oluşumunu azaltmaktadır. Seçici bir herbisit olmayan glufosinat tarımda geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Polar yapısından dolayı suda çok iyi çözünen glufosinat suda ışığın, toprakta da mikroorganizmaların etkisiyle kolaylıkla bozunur ve kendinden daha zehirli 3-metilfosfiniko propiyonik asite (MPPA) çevrilir (Druart vd. 2011; Rojano-Delgado vd. 2014;). Glufosinatın sulu ortamdaki yarılanma ömrü ortalama 26 gündür (Wauchope vd. 2002).



Şekil 2.7. Glufosinat

2.4.6. Aminometilfosfonik asit

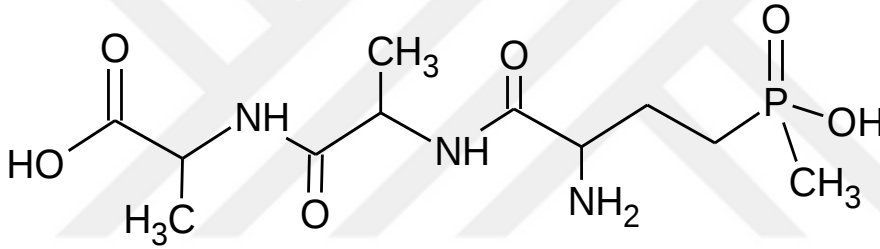
Aminometilfosfonik asit (AMFA) (Şekil 2.8) glifosatın en büyük metaboliti olarak bilinmektedir. Glifosatın ışık ve mikroorganizmaların etkisi sonucu bozunmasıyla oluşur. Dolayısıyla benzer kimyasal özelliklere sahiptir. AMFA, glifosat gibi kil ve topraktaki organik materyaller tarafından tutulur. Ancak sudaki yüksek çözünürlüğü mobilitesini arttırmaktadır. Uygulama alanından uzak yerlerde bile uygulamadan uzun süreler sonrasında kalıntıları saptanmıştır (Piriyapittaya vd. 2008; Chamkasem vd. 2015). Glifosatın bozunmasıyla oluşan AMFA fotodegradasyona, ana moleküle göre, daha dayanıklıdır. Topraktaki yarılanma zamanı 76-240 gün arasındadır (Coupe vd. 2012).



Şekil 2.8. Aminometilfosfonik asit

2.4.7. Bialafos

Çoğunlukla pamuk üretiminde kullanılan bialafos (Şekil 2.9), GLY ve GLU gibi geniş spektrumlu, seçici olmayan, çiçeklenme sonrası çim ve ot ile mücadelede kullanılan bir herbisittir. 3 peptitli, antibiyotik özelliği olan *Streptomyces* türleri bialafosu üretmektedir. Bialafostaki peptitaz reaksiyonu sonucu herbisit formu oluşmaktadır. Oluşan bu form da ottaki ve çimdeki enzimlerin çalışmasını durdurmaktadır (Keller vd. 1997; Guo vd. 2019).



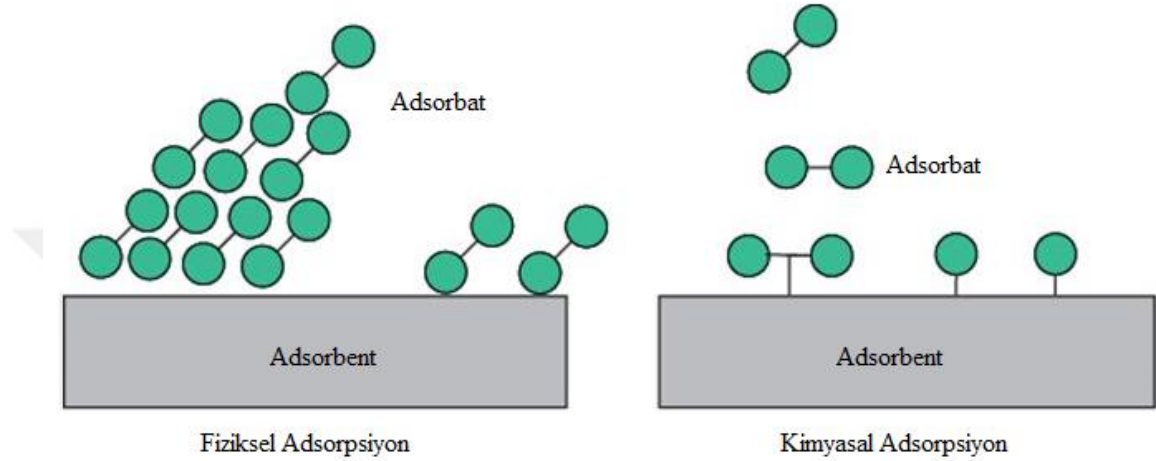
Şekil 2.9. Bialafos

2.5. Pestisitlerin Sulardan Uzaklaştırılmasında Kullanılan Yöntemler

Pestisitlerin sulardan uzaklaştırılması için “fotokatalitik degradasyon” (Moctezuma vd. 1999; Shifu ve Yunzhang 2007; M’Bra vd. 2019; Cao vd. 2019), “foto-Fenton yöntemiyle biyolojik degradasyon” (Huston ve Pignatello 1999; Santos vd. 2011; Sanchis vd. 2014; Conte vd. 2019), “kimyasal/elektrokimyasal oksidasyon” (Fontmorin vd. 2012; Cartaxo vd. 2015), “aerobik degradasyon” (Tuxen vd. 2000; Celis vd. 2008; Singh ve Singh 2016), “nanofiltrasyon membranları” (Causserand vd. 2005; Plakas vd. 2006; Ahmad vd. 2008), “ozonlama” (Lambert vd. 1996; Ikehata ve El-Din 2005; Bradu vd. 2017) ve “adsorpsiyon” (Ayrancı ve Hoda 2005; Hu vd. 2011; Liu vd. 2011; Taha vd. 2014) gibi yöntemler uygulanabilir. Bu yöntemler içinde adsorpsiyon tekniği düşük enerji tüketimi, yüksek verimi, uygulamasının basitliği ve düşük maliyeti nedeniyle kirleticilerin sulardan uzaklaştırılması için en yaygın kullanılanıdır (Duman vd. 2019). Diğer yandan adsorpsiyonun başka bir tipi olan ve elektrotların yüzeyine potansiyel uygulanarak indüklenen moleküllerin adsorpsiyonu olarak tanımlanan elektrosorpsiyon, özellikle yüksek özgül yüzey alanlı karbon elektrotlarının kullanımıyla kirleticilerin sulardan daha hızlı ve daha etkili şekilde ayrılmasını sağlamaktadır (Bayram ve Ayrancı 2012).

2.6. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon en basit şekilde, bir maddenin başka bir madde üzerine tutunması olarak tanımlanabilir. Adsorpsiyon iki farklı fazın temas ettiği arayüzeyde (sıvı-katı veya gaz-katı arayüzeyinde) maddenin birikmesi şeklinde gerçekleşir. Üzerinde madde biriken, adsorpsiyonun meydana geldiği maddeye adsorbent, adsorbent üzerinde biriken madde de adsorbat olarak adlandırılır (Yagup vd. 2014). Adsorbent için adsorplayıcı veya adsorplayan, adsorbat için de adsorplanan terimleri kullanılabilir.



Şekil 2.10. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon (<https://vivadifferences.com/physical-and-chemical-adsorption/>)

Genel olarak adsorpsiyon, adsorbat ve adsorbent arasında meydana gelen etkileşim şekline göre kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon olarak ikiye ayrılır (Şekil 2.10). Adsorbat ve adsorbent arasında elektron transferi gerçekleşmiş ise kimyasal adsorpsiyon meydana gelmiştir. Bu durumda adsorpsiyon 40-800 kJ/mol arasında değişen yüksek enerjiye sahiptir ve sonuç olarak desorpsiyonu yani geri dönüşümü zordur. Kimyasal adsorpsiyon sadece tek bir tabaka halinde gözlenir. Kimyasal adsorpsiyonda etkileşimler temel olarak iyonik veya kovalent bağlarla gerçekleşir (Crini ve Badot 2008; Bonilla-Petriciolet vd. 2017). Diğer yandan adsorbat ile adsorbent arasında elektron transferi gözlenmezse, fiziksel bir adsorpsiyon meydana gelmiş olur. Bu durumda da adsorpsiyonun enerjisi düşüktür, 5-40 kJ/mol aralığındadır. Sonuç olarak fiziksel adsorpsiyon çok katmanlı olabilir ve desorpsiyon mümkündür. Yani işlem geri dönüşlü olabilir. Fiziksel adsorpsiyon elektrostatik etkileşim, hidrojen bağı, van der Waals veya dipol-dipol ve π - π etkileşim kuvvetleriyle gerçekleşir (Bergmann ve Machado 2015; Bonilla-Petriciolet vd. 2017).

Adsorpsiyon verimini etkileyen parametreler adsorbent-adsorbat etkileşiminin türü, adsorbent yüzey alanı, adsorbent dozu, adsorbent partikül ve/veya gözenek büyüklüğü, pH, sıcaklık ve adsorbent-adsorbat temas süresidir (Crini 2006). pH değişimine bağlı olarak adsorbat molekülünün iyonlaşma derecesi ve adsorbentin yüzey özellikleri farklılık gösterir. Yüzeyin adsorpsiyon yeteneğini ve yüzey aktif merkezlerin çeşidini, “sıfır yük noktası” olarak adlandırılan bir faktör önemli ölçüde belirler. Yüzey yükünün sıfır olduğu pH değeri pH_{pzc} sembolü ile gösterilir ve yüzeyin elektrokinetik

özellikleri ile absorbent-adsorbat arasında adsorpsiyon esnasında gerçekleşen elektrostatik etkileşimleri belirlemek için kullanılır. pH değeri pH_{pzc} değerinden düşük olan bir çözelti varlığında adsorbent madde yüzeyindeki net yük pozitif, pH değerinin pH_{pzc} değerinden yüksek olması durumunda da net yük negatif olur (Duman ve Ayrancı 2010; Yagup 2014). Adsorpsiyon işleminin endotermik veya ekzotermik bir şekilde gerçekleşmesine bağlı olarak ortam sıcaklığı adsorplanan adsorbat miktarını değiştirmektedir. Endotermik bir adsorpsiyon işleminde sıcaklık artışı adsorbe edilen adsorbat miktarını artırmaktadır. Bunun nedeni de sıcaklık ile birlikte adsorbat moleküllerin mobilitelerinin ve adsorpsiyon için gerekli aktif kısımların sayısının artmasıdır. Diğer yandan sıcaklık artışı ile adsorpsiyon azalıyor ise adsorpsiyon ekzotermik bir reaksiyon şeklinde ilerlemektedir. Ekzotermik tepkimelerde ortam sıcaklığındaki artış, adsorbat ile adsorbent arasındaki çekme kuvvetlerinin azalmasına neden olmaktadır (Salleh vd. 2011). Adsorbatın başlangıç konsantrasyonunun çok fazla olması, gerçekleşen adsorpsiyonda farklı sonuçların elde edilmesine neden olmaktadır. Aşırı adsorbat miktarı, adsorbent yüzeyindeki aktif merkezleri doygunluğa ulaştırıp adsorpsiyon verimini düşürürken, bazı durumlarda ise kütle transferi için gerekli yüksek itici gücü oluşturmakta ve adsorpsiyon kapasitesinin artmasına neden olmaktadır. İdeal bir adsorbent materyal yüksek özgül yüzey alanına, yüksek adsorpsiyon kapasitesine, düzgün ulaşılabilir gözeneklere, fiziksel ve kimyasal dayanıma sahip olmalıdır. Adsorbent yüzey alanının artışına bağlı olarak adsorbat ile etkileşen aktif merkezlerinin sayısındaki artış (adsorbat/adsorbent oranı) adsorpsiyon miktarının artmasını sağlamaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi adsorbent gözenek ebatına bağlı olup, küçülen partikül boyutu ile ters orantılı bir şekilde arttığı bilinmektedir (Yagup 2014; Han vd. 2017). Ayrıca adsorbent maddelerin yüzey kimyası asitler, bazlar, ozon, reaktif gazlar ve yüzey aktif maddeler kullanılarak yapılan termal ve kimyasal işlemlerle değiştirilebilir. Adsorbent yüzey özellikleri organik ve anorganik türler (örneğin nadir toprak elementleri), biyolojik etki, plazma ve mikrodalga işlemleri ile modifiye edilebilir (Bhatnagar vd. 2013).

Adsorpsiyon atık suların, yeraltı sularının ve endüstriyel atık suların arıtılması için rekabetçi ve tatmin edici bir teknolojidir. (Bonilla-Petriciolet vd. 2017). Adsorpsiyonun esnekliği, tasarımın basitliği, başlangıç maliyetinin düşüklüğü, toksik kirleticilere karşı etkinliği, kullanım kolaylığı ve çevreye zararlı herhangi atığının olmaması bu tekniğin diğer tekniklerden üstün olmasını sağlamaktadır (Crini 2006). Adsorpsiyonun diğer bir avantajı da adsorbent olarak kullanılan birçok materyalin rejenere edilerek tekrar kullanılabilmesidir. Bu özellik kullanım maliyetlerini düşürebilir. Bu nedenlerden dolayı günümüzde su ve atık suyun temizlenmesi için adsorpsiyonun en verimli ve en basit teknik olduğu kabul edilmektedir. Verimli adsorbent maddelerin zamanla ortaya çıkması adsorpsiyonu popüler yapan en büyük etmenlerden biridir. Aktif karbondan, kil minerallerinden, biyomateryallerden, zeolitten ve bazı endüstriyel katı atıklardan üretilen adsorbent maddeler, geniş bir uygulama alanında verimli bir şekilde adsorpsiyon amacıyla kullanılmaktadır (Addorisio vd. 2011).

Aktif karbon yüksek yüzey alanı, gözenekli yapısı, fizikokimyasal stabilitesi, nem tutmaması, CO_2 seçiciliği ve kolay rejenerasyon özellikleri ile adsorpsiyon çalışmalarında öne çıkmaktadır (Shafeeyan vd. 2010). Sonuç olarak aktif karbon günümüzde en çok kullanılan adsorbent maddelerdendir (Bansal ve Goyal 2005).

2.6.1. Adsorpsiyon izotermeleri

Adsorpsiyon izotermeleri adsorbent-adsorbat etkileşimine bağlı olarak adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi veren grafiklerdir. Grafik genellikle adsorbentin birim miktarı başına adsorplanan adsorbat miktarına karşı çözeltideki adsorbatın denge konsantrasyonunun çizilmesiyle elde edilir. Literatürde pek çok izoterm modellemesi olmakla birlikte Langmuir ve Freundlich izoterm modellemeleri, adsorpsiyon izotermelerini temsil etmek amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır (Yagup vd. 2014). Langmuir izoterm modeli adsorbat maddenin adsorbent madde üzerinde tek tabakalı bir adsorpsiyon meydana getirdiğini, Freundlich izoterm modeli ise bu gerçekleşen adsorpsiyonun çok tabakalı ve geri dönüşlü bir adsorpsiyon olduğunu varsaymaktadır (Shen vd. 2018).

2.6.1.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir izoterm modeli ilk olarak gaz fazındaki adsorbatın, aktif karbondan üretilmiş adsorbent materyal üzerine adsorpsiyonunu açıklamak için geliştirilmiştir. Langmuir adsorpsiyon izoterm modellemesine göre adsorpsiyon, adsorbentin belirli kısımlarında homojen, tek tabakalı (bir molekül kalınlığında) bir şekilde meydana gelmektedir. Adsorbent maddenin belirli sayıdaki aktif merkezleri sadece bir adsorbat maddeyi kendisine bağlamaktadır. Bu modelde yüzeyin tekdüze, bağlanmanın ideal, enerji bakımından birbirine denk, yanal etkileşim veya sterik engelden uzak olduğu varsayılmaktadır. (Foo ve Hameed 2010; Yagup 2014; Bonilla-Petriciolet vd. 2017). Langmuir eşitliğinin doğrusal şekli Eşitlik 2.2’de verilmiştir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \quad (2.2)$$

Burada C_e adsorbatın denge konsantrasyonunu, q_e denge anında birim adsorbent başına adsorbe olan adsorbat miktarını, q_m tek tabaka kaplamadaki maksimum adsorpsiyonu, b ise adsorpsiyon enerjisi ile ilgili adsorpsiyon denge sabitini ifade etmektedir (Ayrancı ve Duman 2010).

2.6.1.2. Freundlich izoterm modeli

Ampirik bir model olan Freundlich izoterm modeli, sulu sistemlerdeki adsorpsiyonu açıklamak amacıyla kullanılmıştır. Freundlich, tek tabaka oluşumu ile sınırlı olmayan, ideallikten sapmış ve geri dönüşümlü adsorpsiyonu tanımlayan bilinen en eski izoterm modelidir. Bu model, heterojen yüzeydeki homojen olmayan adsorpsiyon ısı dağılımı ve afinite dağılımı sayesinde çok tabakalı adsorpsiyona uygulanabilmektedir. Model ile uyumlu olan adsorpsiyonda etkileşimin ilk olarak kuvvetli bağlar ile gerçekleştiği, adsorpsiyonun sonuna doğru ise enerjinin eksponansiyel olarak azaldığı belirlenmiştir. Freundlich’e göre adsorbe edilen miktar, adsorpsiyon yapan tüm kısımların yaptığı adsorpsiyonların toplamına eşittir. (Ahmaruzzaman 2008; Foo ve Hameed 2010). Freundlich eşitliğinin doğrusal şekli (Ayrancı ve Duman 2010) Eşitlik 2.3’te verilmiştir;

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.3)$$

Burada C_e adsorbatın denge konsantrasyonunu, q_e denge anında birim adsorbent madde başına adsorbe olan adsorbat miktarını, K_F adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Freundlich sabitini, n ise yüzey heterojenliği ile ilgili bir sabiti ifade etmektedir. Eğer $1/n$ değeri 1'den küçük ise adsorpsiyon istemli gerçekleşirken 1'den büyük olması durumunda zayıf etkileşimlerden dolayı adsorpsiyon tercih edilmemektedir.

2.6.2. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği tanım olarak sıvı fazdan adsorbent maddeye adsorbatın transfer oranı veya bir sıvı içinde bulunan bir veya daha fazla bileşenin adsorbente kütle transferini içeren süre olarak ifade edilir (Qui vd. 2009). Kinetik veriler gerçekleşen adsorpsiyonun mekanizmasını, karakteristiğini ve uygulanabilirliğini inceleyerek, optimum adsorbent-adsorbat etkileşimini meydana getirebilmek için gerekli olan çalışma koşullarının belirlenmesine yardımcı olur (Ruthven 1984; Kausar vd. 2018). Adsorpsiyon işlemlerini tanımlamak üzere çeşitli matematiksel modeller literatürde önerilmiştir. Temel olarak adsorpsiyon modelleri “adsorpsiyon difüzyon modeli” ve “adsorpsiyon reaksiyon modeli” olarak ikiye ayrılmıştır (Qui vd. 2009). Adsorpsiyon difüzyon modelleri dış kütle transferi, partikül içi difüzyon ve aktif bölgelerde adsorpsiyon olmak üzere üç peş peşe basamak üzerine kurulmuştur. Adsorpsiyon reaksiyon modelinde ise kimyasal reaksiyondan ileri gelen adsorpsiyonun difüzyon aşamaları göz önünde bulundurulmadan, adsorpsiyon işlemi bütünüyle değerlendirilmektedir. Adsorpsiyon reaksiyon modelleri, adsorpsiyon verilerini açıklamak amacıyla literatürde daha yaygın olarak kullanılırlar. Literatürde en sık kullanılan adsorpsiyon reaksiyonu kinetik modelleri yalancı birinci mertebeden ve yalancı ikinci mertebenden kinetik modellemelerdir (Dotto et al. 2013).

2.6.2.1. Yalancı birinci mertebenden kinetik model

Yalancı birinci-mertebeden kinetik model ilk defa Lagergren (1898) tarafından okzalik ve malonik asitin kömür üzerine sıvı-katı adsorpsiyonunu kinetik olarak açıklamak amacıyla ortaya atılmıştır (Qui vd. 2009). Yalancı birinci-mertebe modelin doğrusal formu Eşitlik 2.4'te ifade edilmektedir;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.4)$$

Burada q_e denge anında birim adsorbent madde başına adsorbe olan adsorbat miktarını, q_t herhangi bir zamanda birim adsorbent madde başına adsorbe olan adsorbat miktarını, k_1 1. mertebe hız sabitini, t ise zamanı ifade etmektedir. Bu eşitlikteki parametreler, deneysel kinetik verilerin doğrusal regresyon analizleriyle, $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiği çizilerek, bulunmaktadır (Ayrancı ve Duman 2010).

2.6.2.2. Yalancı ikinci mertebenden kinetik model

1980'li yılların ortalarında kullanılmaya başlanan yalancı ikinci-mertebeden kinetik model, Ho ve McKay'in (1999) farklı deney sonuçlarının bu model ile daha iyi korelasyon sağladığını ispatlamasından sonra oldukça popüler olmaya başlamıştır (Ho 2006). Yalancı ikinci-mertebe modelin doğrusal formu Eşitlik 2.5'te ifade edilmektedir;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.5)$$

Burada q_e denge anında birim adsorbent madde başına adsorbe olan adsorbat miktarını, q_t herhangi bir zamanda birim adsorbent madde başına adsorbe olan adsorbat miktarını, k_2 2. mertebe hız sabitini, t ise zamanı ifade etmektedir. Bu eşitlikteki parametreler, deneysel kinetik verilerin doğrusal regresyon analizleriyle, t/q_t 'ye karşı t grafiği çizilerek, bulunmaktadır (Ayrancı ve Duman 2010).

2.7. Elektrosorpsiyon

Adsorpsiyon tekniği uygulama kolaylığı, basitliği, başlangıç maliyetinin düşüklüğü ve çok seyreltik çözeltilerden bile kontaminantları uzaklaştırılabilmesi gibi olumlu özellikleri ile ayırma işlemlerinde sıklıkla tercih edilmektedir (Chingombe vd. 2005; Hamdaoui 2006). Fakat bazı adsorbentlerin maliyetli olması, rejenerasyon problemleri ve çevre için taşıdığı riskler uygulamalarına sınırlamalar getirmiştir. Bu sınırlamalar da farklı yöntemlerin araştırılması için itici güç olmuştur. (Chai vd. 2007). Elektrokimyasal yöntemler bu uğraşı sonucunda ortaya çıkmıştır. Geliştirilen elektrokimyasal yöntemler ile kontaminantların in-situ (yerinde) parçalanması, elektrolitik oksidasyonla çöktürülmesi veya zararsız hale getirilmesi sağlanmıştır. Ayrıca adsorbent olarak kullanılan maddelerin rejenerasyonu da bu yöntem ile gerçekleştirilebilmektedir (Rodrigo vd. 2010).

Aktif karbon kullanarak yapılan adsorpsiyon çalışmalarının verimini arttıran bir yöntem elektrosorpsiyon tekniğidir. Elektrosorpsiyonun (elektroadсорpsiyon) çalışma prensibi, iyonlar gibi yüklü türlerin zıt yüklü ve oldukça gözenekli elektrotlara doğru hareket etmesini sağlamak için harici bir elektrik alanı uygulanmasına dayanır (Ania ve Beguin 2007). Elektrosorpsiyonda sulu elektrolit çözeltisine daldırılmış elektrotlara bir elektrik potansiyeli uygulanır. O zaman istenmeyen iyonlar elektrostatik kuvvet ile zıt yüklü oldukça gözenekli elektrotlara doğru hareket eder. Böylece yüksek iletkenlikli ve yüksek özgül yüzey alanlı yüzeylerle çözelti arasındaki arayüzeyde hacimli bir elektriksel çift tabaka (EÇT) meydana getirilir. EÇT oluşurken sulu ortamdaki istenmeyen iyonlar çözeltiden adsorbent üzerine çekilir.

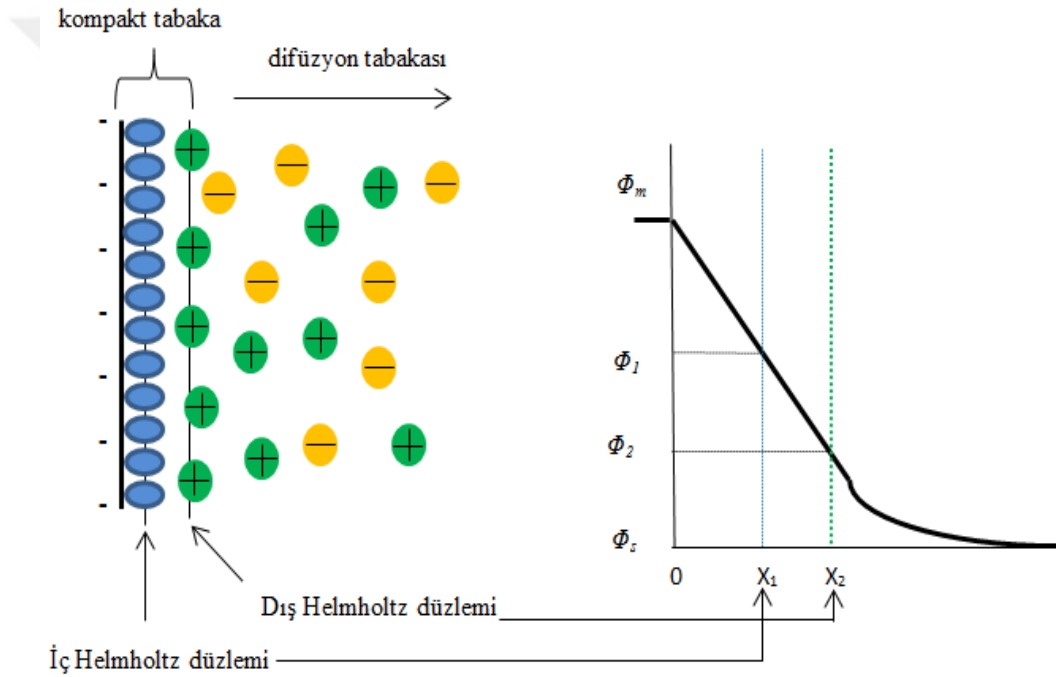
Bu şekilde iyonların çözeltiden ayrımı sağlandıktan sonra, istenirse küçük hacimdeki taze bir çözgen içinde elektrotlar üzerine zıt yüklü potansiyel uygulamasıyla elektrotlar rejenere edilebilir. Bu işlem de elektrodсорpsiyon olarak tanımlanmaktadır.

Elektrosorpsiyon yaygın olarak kapasitif enerji depolanması, sudan tuzunun giderilmesi ve/veya iyonların uzaklaştırılması ile suyun temizlenmesi (veya saflaştırılması) gibi bir dizi önemli amaçlar için uygulanmaktadır. Elektrosorpsiyon tekniğinde diğer tekniklerdeki gibi adsorbe edilen iyonların miktarı gözenekli adsorbentlerin yüzey alanına ve gözenek yapısına bağlıdır (Foo ve Hameed 2009; Zhu vd. 2013).

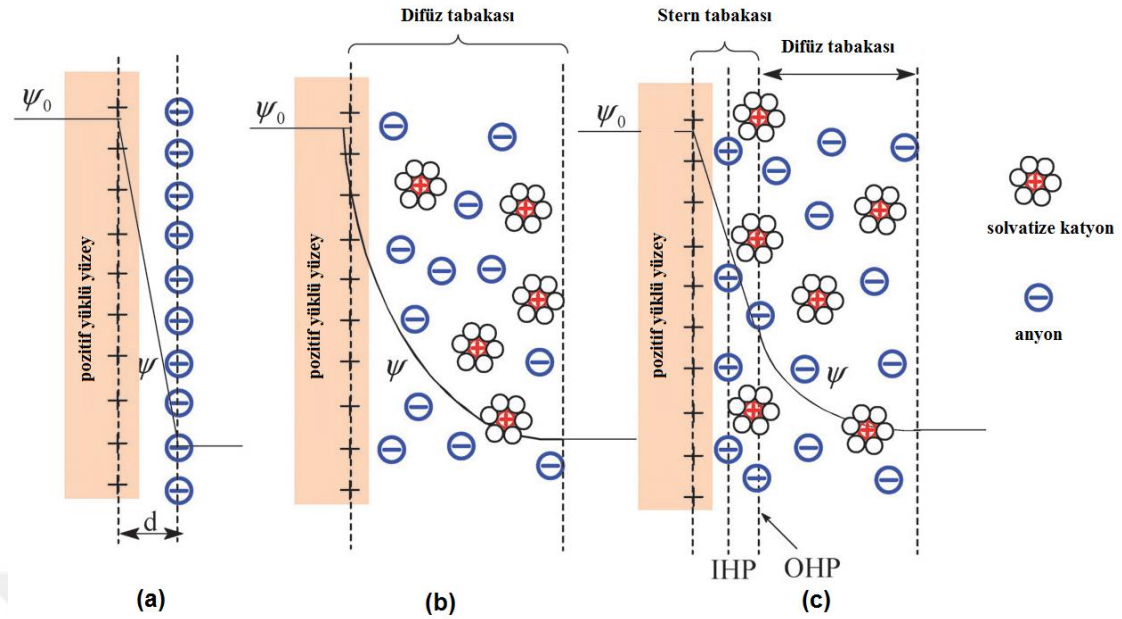
2.7.1. Elektriksel çift tabaka

Herhangi bir elektrot bir elektrolit çözeltisine daldırıldığında, fazların farklılığından dolayı aralarında bir potansiyel farkı meydana gelir. Bu potansiyel farkı

yük ayrımının meydana geldiği arayüzeyindedir. Serbest elektronlar/iyonlar ile polarize atomların meydana getirdiği yük ayrımının oluşum nedeni farklı yüklerin adsorpsiyonu ve arayüzeydeki yük geçişleridir. Eğer bir arayüzeye dışarıdan bir potansiyel uygulanırsa yük ayrımı meydana gelir. Yüklü yüzey ile beraber meydana gelen bölgeye “elektiriksel çift tabaka” denir. Bu tabakanın elektiriksel özellikleri, elektrokimyasal ölçümleri etkilediğinden önemlidir. Belirli bir çalışma elektrodundan geçen akımı ölçmek için kullanılan bir elektrik devresinde oluşan çift tabaka, bir kapasitör olarak düşünülebilir. Bu kapasitöre yüklenmiş kapasitif akım, meydana gelen çift tabaka ve onun yapısı hakkında bilgi verir. Elde edilen bu bilgiler de analitik amaçlı kullanılabilir. Çift tabaka ve onun kapasitesi elektrot materyali (metal, karbon tipi, malzemenin gözenekliliği vb.), çözgen tipi, destek elektrolit tipi, adsorbe olan iyon/molekül ve sıcaklık gibi parametrelere bağlıdır. Çift tabakanın bileşimi elektron transfer hızını etkilemektedir. Elektrot yüzeyi tarafından özellikle adsorbe edilen bazı iyon ve moleküller prosesin hızını arttırmaktadır (Stojek 2009; Bayram 2011).



Şekil 2.11. Helmholtz elektiriksel çift tabaka modeli



Şekil 2.12. Pozitif yüklü yüzeyde elektriksel çift tabaka oluşumu. (a) Helmholtz modeli, (b) Gouy-Chapman modeli, (c) Stern modeli (Zhang ve Zhao 2009)

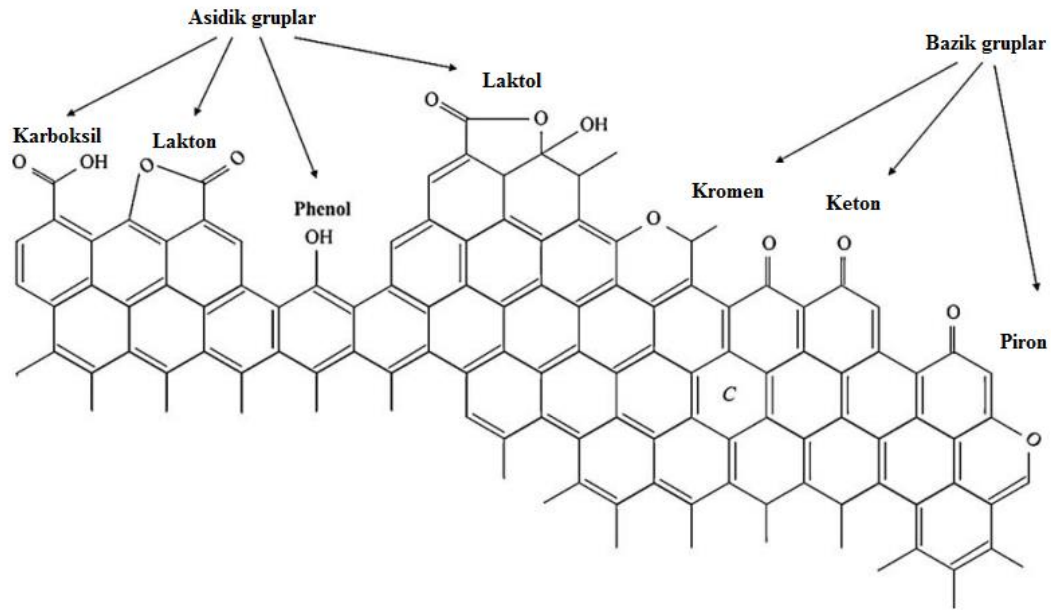
Bir elektrolit ile temas halinde olan bir metalin yüzeyinde çift tabakanın varlığı ilk olarak Helmholtz (1879) tarafından ortaya atıldı (Şekil 2.11). İlk teorik model, yüklü metal yüzeyi ile temas halinde kompakt bir iyon tabakasının varlığını varsaymıştır. Helmholtz çift tabaka modelinde 2 adet düzlem bulunur. Birinci düzlem olan “iç Helmholtz düzlemi”nin (IHP), adsorbe olan iyonların tam olarak merkezinden geçtiği veya adsorbe olan suyun hemen arkasında yer aldığı belirtilmiştir. Dolayısıyla spesifik olarak adsorbe edilmiş iyonlar yüzeye en yakın şekilde konumlanmıştır. İkinci düzlem olan “dış Helmholtz düzlemi” (OHP) ise metal yüzey ile temas eden hidratlaşmış iyonların merkezinden geçmektedir. Difüz tabaka ise OHP’nin dışında oluşan, spesifik olarak adsorbe edilmeyen iyonlara karşılık gelmektedir. OHP aynı zamanda difüz tabakanın başladığı düzlem olarak ifade edilir. Difüz tabakadaki katyon konsantrasyonu elektrot yüzeyinden uzaklaştıkça eksponansiyel olarak azalır. “d”, Helmholtz modelindeki çift tabaka kalınlığıdır (Stojek 2009). Sonraki model olan Gouy-Chapman modelinde Boltzmann dağılımından dolayı katı yüzeyden biraz uzakta birikmiş iyonlardan oluşan “difüz çift tabaka” varlığı kabul edilir (Şekil 2.12b). Stern (1924), katı Helmholtz tabakası ile Gouy-Chapman’ın difüz tabakasını da içeren, günümüzde en çok kabul gören Şekil 2.12c’de gösterilen elektrikleşmiş katı-sıvı arayüzey modelini önermiştir (Zhang ve Zhao 2009). Elektriksel çift tabakada parçacıkların sıvı içerisindeki hareketlerinden dolayı Stern tabakası ile difüz tabaka arasında bir kayma meydana gelmektedir. Bu kayma düzlemi üzerindeki potansiyel zeta potansiyeli olarak bilinir. Bu potansiyel parçacıkların etkileşmesinin ölçüsü olarak ifade edilir, elektrokinetik etkileri gösterir.

2.8. Aktif Karbon ve Elektrot Materyali Olarak Kullanımı

Aktif karbon günümüzde en çok kullanılan adsorbent maddelerdendir (Bansal ve Goyal 2005). Aktif karbon yüksek gözenekli, yüksek fizikokimyasal stabilitesi, yüksek

adsorpsiyon kapasiteli, yüksek mekanik dayanımlı, yüksek yüzey alanlı, yüksek derecede yüzey aktifliğine sahip karbon materyaller olarak tanımlanabilir. İç ve dış yüzeyindeki karbon atomlarının oksidasyonu ile elementel karbona göre farklılık gösteren muazzam yüzey alanına sahiptirler (Yahya vd. 2015). Aktif karbonun yüzeyinde fenol, lakton, karbonil, karboksilik asit, piron vb. farklı asidik ve bazik karakterli fonksiyonel gruplar bulunmaktadır (Şekil 2.13). Bu farklı gruplar aktif karbonun elektrostatik yüklenmesini sağlar, EÇT ve yüzey potansiyelinin oluşumunda etkilidirler.

Aktif karbon karbonca zengin, anorganik madde içeriği düşük, kolay aktive edilen ve ucuz olan ağaç, linyit, Hindistan cevizi, turf, fıstık kabuğu, ceviz kabuğu, talaş, kömür, zift, petrol koku vb. başlangıç maddelerinden üretilmektedir. $500-2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aralığında değişen özgül yüzey alanına sahip olan aktif karbon granül aktif karbon, toz aktif karbon ve fiber (kumaş) aktif karbon gibi farklı formlarda bulunabilir. Aktif karbon kumaş $5-10 \text{ }\mu\text{m}$ çapa sahip karbon liflerinden oluşurken, toz aktif karbon $< 100 \text{ }\mu\text{m}$ partikül boyutundaki ve ortalama $\sim 20 \text{ }\mu\text{m}$ çaplı parçacıklardan, granül aktif karbon ise $100 \text{ }\mu\text{m}$ ile 1 mm arasında değişen partikül boyutundaki parçacıklardan oluşur. Genel kullanım amaçlı üretilen karbon fiberler, ısı ile muamele edilmesinden sonra yüksek gözenekli hale gelirler ve özel amaçlar için kullanılan aktif karbon fiber haline dönüşürler (Diefendorf 2000). AKK $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ gibi oldukça yüksek yüzey alanına sahip olabilir. Kumaş formdaki aktif karbon karışık örgülü, lifli, ağ benzeri bir yapıda olmasından dolayı üzerinden geçen elektriği yüksek derecede iletirken buna bağlı olarak da yüksek elektrosorpsiyon kapasitesine sahiptir. Ayrıca tek parça olmasından dolayı rejenerasyonu kolaydır ve daha iyi gözenek dağılımlıdır (Bayram 2011). Toz ve granüler aktif karbon merdiven benzeri bir yapıya sahiptir. Adsorbat molekülleri mikro gözeneklere ulaşmadan önce ilk olarak makro sonra da mezo gözeneklere girer. Aktif karbon kumaşında ise yüzey ile etkileşen adsorbat maddenin büyük bir kısmı mikro gözeneklere ulaşırlar. Bu durum kumaşın adsorpsiyon mekanizmalarında en başarılı aktif karbon formu olmasını sağlamaktadır. (Celzard vd. 2005). AKK'nın toz ve granüler aktif karbona göre üstünlükleri; yüksek yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesi, ince ve tekdüze fiber yarıçapı ($5-10 \text{ }\mu\text{m}$ arası), dar ve tekdüze gözenek boyut dağılımı ($< 0,8-1 \text{ nm}$), rejenerasyon kolaylığı, mekanik sağlamlık, adsorpsiyonu sınırlayan difüzyonun en az seviyede olması, hafif ve esnek olmasından dolayı fabrikasyon olarak şekil verilebilir olmasıdır. Ayrıca düşük molekül ağırlıklı bileşenlerin uzaklaştırılmasında da daha yüksek adsorpsiyon verimine sahip olduğu bildirilmiştir (Conway vd. 2001; Lee vd. 2014).



Şekil 2.13. Karbon düzleminin yüzeydeki asidik ve bazik fonksiyonel grupları (Shafeeyan vd. 2010)

Aktif karbon, bir elektrotun sahip olması gereken özellikleri sağladığı için elektrosorpsiyon çalışmalarında kullanılmaktadır. Toz aktif karbondan üretilen levha elektrot ilk olarak Caudle'nin (1966) çalışmasında kullanılmıştır. Ardından Johnson vd. (1970) çalışmasında elektrotların rejenerasyonu için üzerlerindeki elektriksel alanı uzaklaştırarak, dönüşümlü elektrosorpsiyon modelini önermiştir. Karbon aerojel, karbon nanotüp ve grafen gibi çeşitli karbon materyaller de günümüzde elektrot oluşturmak amacıyla kullanılmaktadır (Jia ve Zhang 2016).

Karbon materyal adsorbent olarak kullanıldığında, gerçekleşen etkileşimleri açıklamak amacıyla kimyasal ve elektrokimyasal yüzey özelliklerinin karakterizasyonu büyük önem taşımaktadır. Elektrokimyasal metotlar karbonların karakterizasyonu için sıklıkla kullanılmaktadır. İzoelektrik noktası çözelti içerisindeki karbon parçacıkların sadece dış yüzeyindeki zıt yüklerin birbirine eşit olduğu pH değeri, sıfır yük noktası ise karbonun içindeki ve dışındaki tüm zıt yüklerin birbirine eşit olduğu pH değerini ifade eder. İkisi arasındaki fark ise gözenekli karbon materyalindeki yük dağılımının bir ölçüsü olarak değerlendirilmektedir. (Menendez vd. 1995; Duman ve Ayrancı 2010).

2.9. Pestisitlerin Sulardan Uzaklaştırılması ile İlgili Literatürde Yapılan Çalışmalar

Pestisitlerin sulardan uzaklaştırılması kapsamında yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, adsorbent olarak kullanılan materyal, karbon kökenli veya başka bir malzemeden yapılabilir. Literatürde tez kapsamında araştırılan pestisitlerin farklı formlardaki aktif karbon veya aktif karbon harici adsorbentler üzerine adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar bu bölümde derlenmeye çalışılmıştır.

Derlemeye herbisitlerin aktif karbon kumaş (fiber) üzerine adsorbe edilerek sulu ortamdan uzaklaştırıldığı çalışmalarla başlanabilir. Ayrancı ve Hoda bentazon ve propapil (2004a); metribuzin, bromasil, 2,4-D ve atrazin (2004b); ametrin, aldikarb (insektisit), dinoseb ve diuron (2005) herbisitlerinin AKK üzerine adsorpsiyonunu çalışmıştır. Bu 3 yayında kullanılan AKK üretici verilerine göre $2500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ özgül yüzey alanına sahiptir. Adsorpsiyon işlemine başlamadan önce AKK'a bir ön temizleme işlemi uygulanmıştır. Sıcak su ile muamele edilen kumaş ardından vakum altında kurutularak, $1,5 \times 1,5 \text{ cm}$ ebatlarında (yaklaşık $18 \pm 0,1 \text{ mg}$) kesildikten sonra desikatörde saklanmıştır. Adsorpsiyon ölçümünde V şeklinde özel tasarlanmış bir cam hücre kullanılmıştır. V tipi hücrenin kollarının birleştiği alt kısmına bir spektrofotometre küveti monte edilerek, tüm hücrenin spektrofotometredeki küvet bölmesine yerleştirilebilir olması sağlanmıştır. Hücrenin bir koluna teflon bir boru uzatılarak azot akışı sağlanmış, diğer koluna ise cam bir baget ucuna sabitlenmiş platin tele tutturulan AKK parçası uzatılmıştır. 20 mL pestisit çözeltisi ($4,5 \times 10^{-5}$ ile $6,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ aralığında değişen) V şeklindeki hücreye aktarılmış ve hemen içinden düşük akışta azot gazı geçirilmeye başlanarak adsorpsiyon işlemi başlatılmıştır. Adsorpsiyon $200\text{-}800 \text{ nm}$ dalga boyu aralığında, bir dakika aralıklarla absorbans spektrumları alınarak takip edilmiştir. Oda sıcaklığında gerçekleşen adsorpsiyonun takibi 125 dakika sürerken, izoterm verileri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 48 saatlik bir dengelenme süresi sonunda elde edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci-mertebeden ve yalancı ikinci-mertebeden kinetik modellerle uyumlu olup olmadığı incelenmiştir. Bentazon, propanil, metribuzin, bromasil, 2,4-D ve atrazin adsorpsiyonunun yalancı birinci-mertebeden kinetik modelleme ile; ametrin, aldikarb, dinoseb ve diuron adsorpsiyonunun ise her iki kinetik modelleme ile aynı derecede uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Denge verilerinden adsorpsiyon izotermi türetilmiştir. Türetilen izotermilerin Langmuir ve Freundlich izotermi ile uyumu incelenmiştir. 125 dakikalık adsorpsiyon sonunda metribuzin, bromasil, 2,4-D ve atrazinin başlangıç konsantrasyonlarının 10 kata kadar azaldığı rapor edilmiştir.

Martin-Gullon ve Font (2001) çalışmasında atrazin herbisitini sulu ortamdan uzaklaştırmak amacıyla katran temelli aktif karbon fiber (AKF) ile ticari granüler aktif karbonu (GAK) kullanmıştır. Kullanılan AKF'ler 1500 ve $1700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ yüzey alanına sahipken GAK'un yüzey alanı $1700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'dir. Çalışmada $2,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ atrazine içeren örnek çözeltileri, bir pompa vasıtasıyla pellet haline getirilmiş, $40\text{-}80 \text{ mg}$ AKF ve GAK içeren dikey bir kolona pompalanmıştır. Her 20 dakikada bir HPLC'nin otoörnekleyicisinde biriken atrazine örnekleri, bir kit yardımıyla analiz edilmiştir. Sonuç olarak daha geniş gözenekli yapıya sahip AKF'nin, GAK'a göre atrazin pestisitini daha iyi adsorbe ettiği rapor edilmiştir.

Cougnaud vd. (2005) atrazin, atrazin-desetil ve triflusülfüron-metilinin AKF ve GAK üzerine adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Ticari olarak satılan 7 farklı aktif karbonun adsorpsiyonları statik ve dinamik reaktörlerde incelenmiştir. Aktif karbonlar kullanım öncesi deiyonize su ile yıkanıp kurutulmuşlardır. Statik adsorpsiyon çalışmasında 20 mg aktif karbon, 250 mL sulu örnek çözeltisi içerisinde 2 gün boyunca karıştırılmıştır. Dinamik çalışmada ise içerisinde 10 g aktif karbon bulunan cam borulardan, peristaltik pompa yardımıyla pestisit çözeltilerinin geçişi sağlanmıştır. Denge verilerinin Langmuir ve Freundlich izotermine uyumluluğu incelenmiştir. Hem statik hem de dinamik adsorpsiyon çalışmasında AKF'nin GAK'a göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi

gösterdiği tespit edilmiştir. Adsorbatın partikül büyüklüğü ve molekül ağırlığının yüksek adsorpsiyon kapasitesinde belirleyici etken olduğu da bildirilmiştir. İzoterm sonuçlarının Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Lopez-Ramon vd. (2007) diuron ve amitrol pestisitlerinin kumaş, granül ve fiber gibi farklı formdaki aktif karbon üzerine adsorpsiyon performanslarını kıyaslamıştır. Statik çalışmada 0,05-0,1 g karbon materyali 50-100 mL herbisit çözeltisine eklenmiş, mekanik olarak oda sıcaklığında (pH 7 fosfat tamponu varlığında) karıştırılmıştır. Dinamik çalışmada ise cam kolon içerisine doldurulan farklı karbon adsorbentlerden, diuron ve amitrolun sulu çözeltileri 2 mL dak.⁻¹ akış hızı ile geçirilmiştir. Ölçümler periyodik olarak sistemlerden örnek alınarak gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak kumaş formdaki aktif karbon sahip olduğu büyük mezopor hacmi, suyun ulaşabildiği hacmin büyüklüğü ve yüzey alanının büyüklüğünden dolayı diuron için daha verimli bulunurken, granül halindeki aktif karbon ise yüksek yüzey bazikliğinden dolayı amitrolu sulu çözeltiden uzaklaştırmak için daha verimli bulunmuştur.

Daneshvar vd. (2007) çalışmasında imidaklopridin GAK üzerine adsorpsiyonunu farklı pH ve sıcaklık değerlerinde incelemiştir. Peristaltik pompa, adsorpsiyon hücresi, camlı özel reaktör ve UV-VIS spektrofotometreden oluşan on-line bir sistemde ölçümler yapılmıştır. 200 mL'lik çözelti içeren özel camlı reaktöre 2 g GAK eklenmiştir. Çözünmüş karbondioksiti uzaklaştırmak ve karışımı sağlamak amacıyla sistemden argon gazı geçirilmiştir. Bu proses 90 dakika boyunca devam ettirilmiştir. Peristaltik pompanın sistemden aldığı örnekler anlık olarak spektrofotometrede ölçülmüş ve sisteme geri gönderilmiştir. Sonuç olarak, pestisit konsantrasyonundaki azalmanın düşük sıcaklıklarda daha fazla olduğu rapor edilmiştir. Adsorpsiyon en verimli olduğu pH değerinin de 7 olduğu sonucuna varılmıştır. Deneyisel veriler reaksiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeden modelleme ile uyumlu olduğunu göstermiştir.

Salman ve Hameed (2010) sulu ortamdaki 2,4-D ve karbofuran pestisitlerinin ticari GAK üzerine adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki 200 mL hacmindeki pestisit çözeltilerine 0,2 g GAK konulmuştur. Örnekler 30 °C'de 8-26 saat boyunca çalkalama işlemi uygulanmıştır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası örnek konsantrasyonları spektrofotometrik yöntemle tayin edilmiştir. Adsorpsiyona pH etkisi de incelenmiş ve asidik ortamın olumlu etki sağladığı tespit edilmiştir. Reaksiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeden modelleme ile uyumlu olduğu rapor edilmiştir. Denge verilerinin de Langmuir izoterm modellemesi ile uyumlu olduğu belirtilmiştir. Salman vd. (2011a) sulu ortamdaki bentazon ve karbofuran pestisitlerinin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasını, hurma çekirdeğinden elde edilen aktif karbon kullanarak çalışmışlardır. Farklı konsantrasyonlardaki 200 mL pestisit çözeltisi içerisine 0,2 g aktif karbon eklenmiş ve 30 °C'de 22-36 saat su banyosunda çalkalanmıştır. Farklı pH'larda yapılan çalışmalarda bentazonun pH artışı ile daha fazla oranda aktif karbon üzerine tutunduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak karbofuran bentazona göre aktif karbon üzerine daha fazla adsorbe olmuştur. Adsorpsiyon kinetiği verileri yalancı ikinci mertebeden modelleme ile uyumluluk göstermiştir. Çalışmada Freundlich izoterm modellemesi ile uyumlu izoterm verileri elde edilmiştir. Salman vd. (2011b) çalışmasında muzun sap kısmını kullanılarak elde edilen aktif karbonu kullanarak 2,4-D ve bentazon pestisitlerini sulu ortamdan uzaklaştırmıştır. 30, 40 ve 50 °C'de yapılan adsorpsiyon çalışmalarında 200 mL pestisit

çözeltisi (pH 3,5) içerisine 0,3 g adsorbent bırakılmıştır. 2,4-D, yapısındaki elektron çekici klor grubundan dolayı aktif karbon üzerine daha fazla adsorbe olmuştur. Kinetik veriler adsorpsiyonun yalancı ikinci mertebeye modelleme ile uyumluluk gösterdiğini belirtirken, izoterm çalışmasının sonuçları da adsorpsiyonun Freundlich modelleme ile daha iyi korelasyon gösterdiğini belirtmiştir.

Moussavi vd. (2013) NH_4Cl ile indüklenmiş aktif karbon üzerine diazinon pestisitinin adsorpsiyonunu çalışmıştır. 0,1, 0,2, 0,3 g/L konsantrasyondaki 50 mL diazinon çözeltileri 150 rpm'de karıştırılarak yapılan adsorpsiyon çalışmalarında pH, etkileşim süresi, NH_4Cl konsantrasyonu, suyun safsızlığı ve sıcaklığının adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak 25-35 °C sıcaklıkta, nötral pH değerinde, düşük NH_4Cl konsantrasyonunda ve 30 dakika etkileşim süresi içerisinde başarılı adsorpsiyon elde edilmiştir. Deneysel adsorpsiyon verilerinin en iyi uyumu yalancı ikinci mertebeden modelleme ile sağladığı belirtilmiştir. İzoterm verilerinin de Langmuir modeli ile uyumlu olduğu saptanmıştır.

Literatürde tez kapsamında çalışılan sulu çözelti içindeki pestisitlerin, aktif karbon harici adsorbentler üzerine adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar da mevcuttur. Tsai vd. (2004, 2005) çalışmalarında parakuatı sulu ortamdan uzaklaştırmak için aktive edilmiş ağartma toprağı ile sodyum hidroksitle yeniden aktif hale getirilmiş bira üretimi artığı diatomize toprağı kullanmışlardır. Aktifleştirilen ağartma toprağından değişen miktarlarda alınmış, farklı karıştırma hızlarında, başlangıç miktarlarında ve sıcaklıklarda parakuat çözeltisi ile karıştırılmıştır. Bira imalathanesinden alınan diatomize toprak ise sodyum hidroksit ile 100 °C'de muamele edildikten adsorpsiyon testlerinde kullanılmaya başlanmıştır. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler ile yine farklı pH ve sıcaklıklarda adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Her iki çalışmadan elde edilen veriler yalancı ikinci mertebeden kinetik modelleme ile uyumluluk göstermiştir. Deneysel izoterm verilerinin ise Freundlich modellemeye, Langmuir modellemeden daha uyumlu olduğu belirtilmiştir.

Khenifi vd. (2010) sulu ortamdaki glifosat ve glufosinatı, doğada nadiren bulunan, çift katmanlı hidroksit (LDH) yapıda, hidrotalsit benzeri anyonik kil bir materyal üzerine adsorbe etmişlerdir. pH 7'de yapılan izoterm ve kinetik çalışmalarında, değişken temas süreleri ve başlangıç pestisit konsantrasyonları kullanılmıştır. 50 mL pestisit çözeltisine 50 mg LDH eklendikten sonra 24 saat süresince çalkalanmışlardır. Elde edilen adsorpsiyon kinetiğı verileri Elovich, partiküller arası difüzyon, yalancı birinci-mertebeden ve yalancı ikinci-mertebeden kinetik modellemeler ile uyumu incelenmiş, hız sabitleri hesaplanmıştır. En iyi uyum yalancı ikinci mertebeden kinetik modelleme ile elde edilmiştir. İzoterm çalışmalarında ise verilerin Freundlich, Langmuir ve Tempkin modellemelerine uyumu incelenmiş, Langmuir modelinin en iyi uyumu sağladığı görülmüştür.

Cocenza vd. (2012) kitosan, aljinat ve kitosan ile aljinat karışımı biyopolimerik membranlar kullanarak parakuatın sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan pestisit çözeltilerine 0,03 g membranlar daldırılmış ve 25 °C'de 4 saat boyunca çalkalanmış, belirli zamanlarda da ölçüm için örnekler alınmıştır. Gerçekleştirilen adsorpsiyon sonucunda parakuat, aljinat ve kitosan ile aljinat karışımı membranlar üzerine adsorbe olurken, kitosan parakuat için adsorbent özellik göstermemiştir. Aljinat biyopolimerik membranının en iyi adsorbent olarak

belirlenmesinin nedeni yapısındaki karboksilik asit gruplarının iyonize olup yüzeyde yük oluşumunu sağlaması olarak açıklanmıştır. Çalışmada elde edilen kinetik veriler yalancı ikinci mertebeden kinetik modelleme ile uyumluluk göstermiştir.

Carneiro vd. (2015) çalışmasında sulu çözelti içindeki glifosat pestisitini kitosan, aljinat ve kitosan ile aljinat karışımından hazırlanan biyopolimerik membranlar üzerine adsorbe etmişlerdir. 50 mL glifosat çözeltisi içerisine 0,4 mg biyopolimerik membran eklenmiş ve 25 °C’de çalkalanmıştır. Her 30 dakikada bir alınan örnekler türevlendirilip spektrofotometrede analiz edilmiştir. Glifosat, aljinat membran üzerine adsorbe olmazken diğer membranlara adsorbe olmuştur. Kinetik veriler yalancı ikinci-mertebeden kinetik modelleme ile uyumluluk gösterirken, izoterm sonuçları da Freundlich modeli ile uyumluluk göstermiştir.

Vinhal vd. (2016a) sodyum dodesil sülfat (SDS) varlığında sulu ortamdaki dikuat ve difenzokuat pestisitlerinin Amberlite XAD-2 ve XAD-4 reçineleri üzerine adsorpsiyonunu karşılaştırmışlardır. Oda koşullarında gerçekleştirilen deneylerde belirli konsantrasyondaki 45 mL pestisit çözeltisine 200 mg reçine eklenmiş ve 120 dakika boyunca çalkalanmıştır. SDS yokluğunda kayda değer adsorpsiyon sağlanamamıştır. Dodesil sülfat anyonunun öncelikle reçineye hidrofobik etkileşim ile tutunup daha sonra da pestisit ile iyonik etkileşime girerek adsorpsiyonun gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Büyük yüzey alanından dolayı XAD-4 reçinede XAD-2 reçineye göre daha başarılı adsorpsiyon sonuçları elde edilmiştir. Kinetik veriler yalancı ikinci mertebeden kinetik modelleme ile uyumluluk göstermiştir. Vinhal vd. (2016b)’nın bir diğer çalışmasında ise SDS yüklenmiş poliüretan köpük üzerine sulu ortamdaki parakuat, dikuat ve difenzokuat pestisitleri adsorbe edilmiştir. Öncelikle 200 mg poliüretan köpük, 200 mL SDS ve HCl içeren çözeltide çalkalanarak SDS yüklemesi yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışmasında SDS yüklenmiş 100 mg poliüretan köpük çözeltisi ile 1 saat çalkalanmıştır. Pestisitlerin kinetik verilerinin yalancı ikinci-mertebeden kinetik modelleme ile uyumluluk gösterdiği tespit edilmiştir (Vinhal vd. 2017).

Chen vd. (2016) sulu ortamdaki glifosatu D301 kodlu reçine üzerine adsorbe etmişlerdir. 0,5 g D301 reçinesi 45 mL glifosat çözeltisi içerisine koyulmuş ve karıştırılmıştır. Elde edilen kinetik veriler yalancı ikinci mertebeden kinetik modelleme, adsorpsiyon izotermi de Langmuir modellemeye uyumluluk göstermiştir. Waiman vd. (2012) adsorbent olarak gotit ve toprak kullanarak glifosatin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. İzoterm çalışmalarında 2 g adsorbent madde üzerine KCl kullanılarak hazırlanmış farklı pH’lardaki pestisit örneğini eklemişler ve gece boyu çalkalamaya bırakmışlardır. İzoterm çalışmasının değerlerinin Freundlich izoterm modelleme ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Tez çalışması kapsamındaki herbisitlerin aktif karbon adsorbentler üzerine adsorpsiyonu ve elektrosorpsiyonuyla ilgili az miktarda çalışmaya rastlanılmıştır. Nakamura vd. (1999) çalışmasında parakuat ve dikuatı saflaştırılmış su ve fizyolojik tuz çözeltisinden granül aktif karbon ($1081 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ özgül yüzey alanlı) üzerine adsorbe etmişlerdir. Farklı sıcaklıklarda (15 °C, 25 °C, 37 °C) gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında 0,5 g aktif karbon 50 mL pestisit çözeltisinde çalkalanmıştır. Sonuç olarak 15 °C’de yapılan çalışmada, iki çözelti ortamında da, her iki pestisit diğer sıcaklıklara göre aktif karbon üzerine daha fazla adsorbe olmuştur.

Hamadi vd. (2004) kullanılmış araç lastiklerinden elde edilen toz aktif karbon ($832 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ özgül yüzey alanlı) ile ticari olarak satılan aktif karbon ($1050 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ özgül yüzey alanlı) üzerine, sulu ortamdaki parakuat pestisitinin adsorpsiyonunu çalışmıştır. 200 mL parakuat çözeltisi içeren cam kaba 1 g aktif karbon eklenmiş ve 200 dakika boyunca mekanik olarak karıştırılmıştır. Adsorpsiyona pH'ın, partikül boyutunun, aktif karbon miktarının, başlangıç konsantrasyonunun ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. En iyi adsorpsiyon değeri pH 7'de ve 25°C 'de elde edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği yalancı ikinci mertebeden kinetik modelleme ile uyumluluk gösterirken, adsorpsiyon izotermelerinin de Langmuir izoterm modeline uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Cui vd. (2012) çalışmasında mangandioksit kaplı toz aktif karbon (MnO_2/PAC) üzerine sulu ortamdaki glifosatu adsorbe etmişlerdir. 200 mg adsorbent madde farklı pH'lardaki ve 3 farklı iyonik şiddetteki 25'er mL glifosat çözeltilerinin içerisine bırakılmış, 150 devir dak^{-1} 'de 24 saat boyunca çalkalanmışlardır. Elde edilen deneysel değerler Langmuir izoterm modelleme ile uyumluluk göstermiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin ise yalancı ikinci mertebeden kinetik modelleme ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Hao vd. (2015) sulu ortamdaki dikuatın manyetik grafen oksit-nanokompozit ($\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$) üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Farklı pH ve sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon çalışmalarında 5 mg $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$, 5 mL sulu dikuat çözeltisi içerisine eklenip çalkalanmıştır. Elde edilen kinetik verilerinin yalancı ikinci mertebeden kinetik modelleme ile, diğer yandan adsorpsiyon izoterm verilerinin de Langmuir izoterm modellemesi ile uyumlu olduğu rapor edilmiştir.

Yamaguchi vd. (2016) çalışmalarında sulu ortamdaki glifosatu manyetik MnFe_2O_4 -grafen ($\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-G}$) kompozitin üzerine adsorbe etmişlerdir. 80 mg $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-G}$ kompoziti, 20 mg/L'lik 80 mL glifosat çözeltisine eklenmiş, çalkalanmış ve belirli zaman aralıklarında dispersiyon kesilerek miknatısla hızlıca ayrımı sağlanmıştır. Adsorpsiyon sonucunda elde edilen deneysel verilerin yalancı ikinci mertebeden kinetik modelleme ve Freundlich izoterm modellemesi ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Ding vd. (2018) çalışmasında sulu çözelti içerisindeki glifosatu 3 boyutlu-karboksimetil(CM)-grafen aerogelleri (CM-CS@GA) üzerine adsorbe etmişlerdir. Adsorpsiyon çalışmasında uygun hacim ve gramlarda karıştırılan örnek çözeltisi ve CM-CS@GA adsorbenti 120 devir/dakikada karıştırılmıştır. Elde edilen deneysel verilere göre adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeden kinetik modellemeyle, adsorpsiyon izotermelerinin ise Langmuir modelleme ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

Duman vd. (2019) çalışmasında okside edilmiş çok duvarlı nanotüp (OMWCNT), manyetik okside edilmiş çok duvarlı nanotüp ($\text{OMWCNT-Fe}_3\text{O}_4$) ve manyetik okside edilmiş çok duvarlı kappakaragenan kompozit adsorbent ($\text{OMWCNT-kappakaragenan-Fe}_3\text{O}_4$) üzerine sulu ortamdaki dikuatı adsorbe etmişlerdir. Farklı konsantrasyonlardaki dikuat çözeltilerine 0,01 g adsorbent eklenmiş ve 25°C 'de pH 6,5'da çalkalanmışlardır. Başlangıç konsantrasyonunun, sıcaklığın, etkileşim süresinin adsorpsiyona etkileri incelenmiştir. En iyi adsorpsiyon değerleri OMWCNT ile elde edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeden kinetik modellemeyle,

adsorpsiyon izotermelerinin de Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Marin vd. (2019) sulu ortamdaki glifosatı, sentezledikleri bitkisel orijinli aktif karbon (GO-MnFe₂O₄/VAC) üzerinde desteklenen grafen-MnFe₂O₄ nanokompozit üzerine adsorbe etmişlerdir. Adsorpsiyon çalışmaları için 1 cm çapında, 10 cm uzunluğundaki bir kolona 5 g adsorbent materyal doldurulmuştur. 4 farklı konsantrasyondaki glifosat çözeltisi, 3 farklı sabit akışta kolondan geçirilmiştir ve ara ara alınan örnekler ile konsantrasyondaki değişimler takip edilmiştir. Elde edilen verilerin Langmuir izoterm modellemesi, partiküller arası difüzyon kinetik modeli ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Pestisitlerin sulu ortamlardan uzaklaştırılması için aktif karbon kullanılarak tasarlanan elektrosorpsiyon prosesi ile yapılan çalışmalar ise oldukça sınırlıdır. Ania ve Beguin (2007a, 2007b) bentazonun AKK üzerine elektrokimyasal yöntemle adsorpsiyonunu ve desorpsiyonunu çalışmıştır. Çalışmada kullanılan AKK 1 hafta boyunca 60 °C sıcaklıktaki su ile yıkanmıştır. Etüvde 80 °C sıcaklıkta 1 gece bekletildikten sonra desikatörde saklanmıştır. Kumaş yüzeyini modifiye etmek için amonyum persülfat çözeltisi kullanılmıştır. Açık sistemde adsorpsiyon izotermelerini elde etmek için 5-100 mg AKK, 20 mg/L konsantrasyondaki 50 mL bentazon çözeltisine eklenmiştir ve 72 saat boyunca karıştırılmıştır. pH etkisi ise pH 2 ve 7 değerlerinde çalışılarak incelenmiştir. Elektrosorpsiyon prosesinde ise elektrik iletkenliğini arttırmak için çözeltiye 0,01 M Na₂SO₄ destek elektrolit olarak eklenmiştir. Çalışma elektrodu olarak kullanılan karbon materyali, uygun boyutlarda kesilip tartıldıktan sonra altın disklerle tutturulmuştur. Yardımcı elektrot olarak bir platin levha, referans elektrot olarak ise Hg/Hg₂SO₄ kullanılmıştır. Polarizasyon için +1, +2 ve +5 mA akım geçirilmiştir. Adsorpsiyon başarısının pH ve karbon yüzeyin fonksiyonelliği ile bağlantılı olduğu görülmüştür. Elektrosorpsiyon prosesinde ulaşılan yüksek elektrot potansiyelleri nedeniyle çalışma elektrotunda proton oluşumu artmaktadır ve bu sayede elektrosorpsiyon ile adsorpsiyon hızı artmaktadır. Kinetik verilerinin yalancı birinci mertebeden kinetik modellemeyle, denge verilerinin ise Langmuir ve Freundlich izotermelerine uyumlu olduğu raporlanmıştır.

Kitous vd. (2009) çalışmasında metribuzinin elektrosorpsiyon tekniği ile granül aktif karbona (1180 m² g⁻¹ özgül yüzey alanlı) adsorpsiyonunu incelemiştir. Sürekli akış yönteminin uygulandığı bu çalışma 500 mL'lik reaktörde (kolonda) gerçekleşmiştir. Bu reaktördeki pestisit çözeltisine bilinen miktarda granül aktif karbon eklenmiştir ve 30 dakika etkileşim süresi beklenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde uygulanan potansiyelin adsorpsiyonu, klasik adsorpsiyona göre %100'ün üzerinde arttırdığı görülmüştür.

Lopez-Bernabeu vd. (2016) çalışmasında 8-kuinolinkarboksilik asit herbisitinin sulu çözeltiden AKK üzerine adsorpsiyonunu ve elektrosorpsiyonunu incelemişlerdir. Deneysel çalışmalarda ticari olarak satılan HST07 kodlu AKK (600 m² g⁻¹ özgül yüzey alanlı) kullanılmıştır. Elektrosorpsiyon çalışmaları dikdörtgen şeklinde elektrotlar içeren, bölünmemiş süzme cendereli elektrokimyasal hücrede yapılmıştır. Anot olarak platinleşmiş titanyum elektrot, katot olarak ise paslanmaz çelik tel kullanılmıştır. 0,8 g AKK, elektrokimyasal işleme göre anot veya katota sabitlenmiştir. Elektrokimyasal hücreye elektrotlar yerleştirildikten sonra 400 mL elektrolitik çözelti (50 mg L⁻¹, 0,5 M Na₂SO₄ içerisinde) hücreye eklenmiştir ve 18 mL s⁻¹ akış hızı peristaltik pompa ile

sağlanmıştır. Hücreye 24 saat boyunca 3 V potansiyel uygulanmış ve belirli zaman aralıklarında hücreden 1 mL örnek alınarak UV-VIS spektrofotometre ile konsantrasyon değişimleri takip edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları da aynı elektrolitik hücrede potansiyel uygulanmadan gerçekleştirilmiştir. 8-kuinolinkarboksilik asit adsorpsiyon ile sulu ortamdan %55 oranında uzaklaştırılabilirken, elektrosorpsiyon ile daha kısa sürede ve neredeyse tamamen (%96) uzaklaştırılmıştır.

Bayram vd. (2018) çalışmasında özel olarak tasarlanmış sabit yataklı bir elektrolitik hücre kullanılarak 2,4-D asidi sulu ortamdan uzaklaştırıp aktif karbon kumaş ($1870 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ özgül yüzey alanı) üzerine elektrosorpsiyon yöntemiyle tutturmuşlardır. Çalışmada farklı akış hızları (10, 20, 30 mL dak.⁻¹ akış hızı) ve potansiyeller (-300 mV, -900 mV, +300 mV, +900 mV) kullanılarak optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Elektrolitik hücrenin ana gövdesi Teflon malzemeden yapılmıştır. İki akış kanalı arasına sıkıştırılmış şekilde toplam 40 mg AKK bulunduran bu hücrede, platin tele bağlı AKK çalışma elektrodu, Ag/AgCl elektrodu referans elektrot, sarmal şeklindeki platin parça da karşı elektrot olarak görev almaktadır. Bu 3 elektrot bir potansiyostata bağlıdır ve sisteme optimum değer olan +900 mV potansiyel uygulanmıştır. Peristaltik pompa (10 mL/dakika akış hızı) ile sulu pestisit çözeltisinin UV-VIS spektrofotometreden ve elektrolitik hücreden akışı sağlanmıştır. Adsorpsiyon sonucu çözelti konsantrasyonundaki azalma UV-VIS spektrofotometreden yapılan in-situ ölçümler ile takip edilmiştir.

2.10. Çalışmanın Amacı

Bu tez çalışmasının amacı özellikle son yıllarda yoğun bir şekilde tarımsal amaçlı kullanılan PQ, DQ, DFQ, GLI, GLU, BIA ve AMFA gibi yüksek polariteye sahip herbisitlerin sulu ortamlardan yüksek özgül yüzey alanına sahip AKK üzerine adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasının incelenmesidir.

Literatür taraması sonucunda aktif karbon materyalleri üzerine yapılan pestisit adsorpsiyonunda, orta polariteli pestisitlerin daha sık incelendiği görülmüştür. Tez kapsamında incelenmesi planlanan yüksek polariteli pestisitler için yüksek özgül yüzey alanlı AKK üzerine hem adsorpsiyon hem de elektrosorpsiyonu içeren bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle tez çalışması literatürdeki benzer çalışmalardan farklı olarak;

- i) Çok fazla çalışılmamış olan yüksek polariteli pestisitlerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması,
- ii) Pestisitlerin sulu çözeltilerden uzaklaştırma işleminin adsorpsiyonla bütünleştirilmiş elektrosorpsiyon ile daha etkili ve hızlı olarak gerçekleştirilmesi,
- iii) Adsorpsiyon/elektrosorpsiyonun yüzey alanı oldukça yüksek olan (yaklaşık $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) AKK üzerine yapılması ve
- iv) Bazı pestisitlerin (PQ, DQ, DFQ) adsorpsiyon/elektrosorpsiyonun in-situ spektrofotometrik olarak anında takip edilmesi

gibi yenilikler ve gelişmeler öngörmektedir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Kullanılan Cihazlar ve Materyaller

Bu tez çalışmasında adsorbent materyal olarak Spectracorp (Shelton, ABD) firmasının ürettiği Spectracarb 2225 kodlu AKK kullanılmıştır. Üretici firma tarafından AKK kalınlığının 0,5 mm, metrekaresinin ağırlığının 135 g, özgül yüzey alanının 2500 m² g⁻¹, iyodin adsorpsiyonunun 2050 mg g⁻¹, benzen adsorpsiyonunun %65, elektriksel özdirencinin 2 ohm-cm olduğu bildirilmiştir (www.eftspectracorp.com, son erişim tarihi 20 Aralık 2019).

Optik absorbans ölçümleri çift ışık yollu, Varian Cary 100 Bio (Kaliforniya, ABD) UV-VIS spektrofotometre ile yapılmıştır.

AKK'nın elektrosorpsiyon çalışmalarındaki polarizasyonu Palm Inst. PalmSens (Houten, Hollanda) potansiyostat/galvanostat ile sağlanmıştır. BASI Basicell (Warminster, ABD) potansiyostat/galvanostat ile pestisit çözeltilerinin döngüsel voltamogramları alınmıştır. Voltametrik ölçümlerde BASI MW-2030 RE-6 Ag/AgCl elektrodu referans elektrot olarak kullanılmıştır.

Pestisit çözeltilerinin karıştırılması için Isolab (Eschau, Almanya) ısıtıcı, probu manyetik karıştırıcı veya Heidolph Unimax 1010 (Schwabach, Almanya) orbital çalkalayıcı kullanılmıştır.

Tartımlar 0,01 mg hassasiyet ile Precisa XR 205SM-DR (Dietikon, Switzerland) analitik terazi, pH ölçümleri ise Mettler Toledo (Ohio, ABD) FiveEasy pH metre ile yapılmıştır.

Adsorpsiyon/elektrosorpsiyon işlemlerinin gerçekleştirildiği “V” şeklindeki cam hücre İldam Cam A.Ş. (Ankara, Türkiye) firmasına özel olarak yaptırılmıştır.

AKK'ların görüntüleme ölçümleri ODTÜ Merkezi Laboratuvarında (MERLAB) FEI Quanta 400 FEG (Oregon, ABD) Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) yapılmıştır.

3.2. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada kullanılan pestisit standartlarının molekül ağırlıkları, saflıkları, CAS numaraları, sudaki çözünürlük ve log K_{ow} değerleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Pestisitlerden parakuat diklorür hidrat, difenzokuat metil sülfat, glifosat ve aminometilfosfonik asit Supelco (Bellefonte, ABD) firmasından; dikuat dibromür monohidrat ve glufosinat amonyum Sigma-Aldrich (Missouri, ABD) firmasından; bialafos sodyum tuzu Cayman (Michigan, ABD) firmasından sağlanmıştır. Türevlendirme ajanı olarak kullanılan 9-florenilmetoksikarbonil klorür (FMOC-Cl), asetonitril, dietileter ve di sodyum tetraborat dekahidrat Sigma-Aldrich (Missouri, ABD) firmasından temin edilmiştir.

Deneyisel çalışmalarda kullanılan 18,2 MΩ-cm ultra saf su Millipore Direct-Q 3 System (Massachusetts, ABD) ultra saf su cihazından sağlanmıştır.

Çizelge 3.1. Tez çalışmasında incelenen pestisitlerin formül, molekül ağırlığı, CAS numarası, çözünürlük, log K_{ow} ve saflık bilgileri. Son erişim tarihi 20 Aralık 2019. (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>)

Pestisit	Formül	Molekül Ağırlığı g mol ⁻¹	CAS No	Çözünürlük (g L ⁻¹), 20 °C suda	Log K_{ow} , pH 7,4	Saflık
PQ	C ₁₂ H ₄ N ₂ ⁺²	186,258	4685-14-7	620	-4,22	≥ 98%
DQ	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ ⁺²	184,242	2764-72-9	710	-4,60	≥ 95%
DFQ	C ₁₄ H ₁₇ N ₂ ⁺	249,337	49866-87-7	710	-5,13	≥ 99.9%
GLI	C ₃ H ₈ NO ₃ P	169,073	1071-83-6	11	-3,4	≥ 99.7%
GLU	C ₅ H ₁₂ NO ₄ P	181,128	51276-47-2	140	< 0,1	≥ 99.6%
BIA	C ₁₁ H ₂₂ N ₃ O ₆ P	323,286	35597-43-4	1000	-	≥ 95%
AMFA	CH ₆ NO ₃ P	111,037	1066-51-9	1500	-1,63	≥ 99%

3.3. Pestisit Çözeltilerinin ve Diğer Çözeltilerin Hazırlanması

Pestisitlerin ana stok çözeltileri 1 x 10⁻³ M konsantrasyonda, ultra saf su ile hazırlanmıştır. Bu amaçla tedarikçi firmadan sağlanan toz halindeki pestisit standartları A Sınıfı 10 mL'lik ölçülü balon içerisine 0,01 mg hassasiyette tartılmış, yüzde saflık değerleri dikkate alınarak net tartım değerleri hesaplanmış ve ultra saf su ile çözülüp hacmi tamamlanmıştır. Hazırlanan stok pestisit çözeltileri +4 °C'de, ağzı kapalı kaplarda, karanlık ortamda, yarılanma zamanları dikkate alınarak saklanmıştır.

Pestisitlerin gerek kalibrasyon verilerinin hazırlanmasında gerekse adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon çalışmalarında kullanılan çözeltiler, stok çözeltilerin ultra saf su ile seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

Türevlendirme ajanı olarak kullanılan Fmoc-Cl 0,01 mg hassasiyette ölçülü balona tartılmış ve çözeltisi, konsantrasyonu 1000 mg L⁻¹ olacak şekilde asetonitrilde çözülerek hazırlanmıştır. Türevlendirme ajanı çözelti formunda iken kısa raf ömrüne sahip olduğu için her analiz serisinde taze hazırlanmıştır. Analizlerde tampon çözelti olarak kullanılan 40 mM disodyum tetraborat dekahidrat çözeltisi (pH 9), analizlerden önce katı madde 0,01 mg hassasiyette tartılarak taze bir şekilde hazırlanmıştır.

Döngüsel voltametri de kullanılan 1 x 10⁻³ M konsantrasyondaki standart pestisit çözeltisi, katı madde 0,01 mg hassasiyette tartıldıktan sonra destek elektrolit olarak kullanılan 0,01 M Na₂SO₄ içinde çözülerek hazırlanmıştır.

3.4. Pestisitlerin Maksimum Absorbans Verdiği Dalga Boylarının Tespit Edilmesi

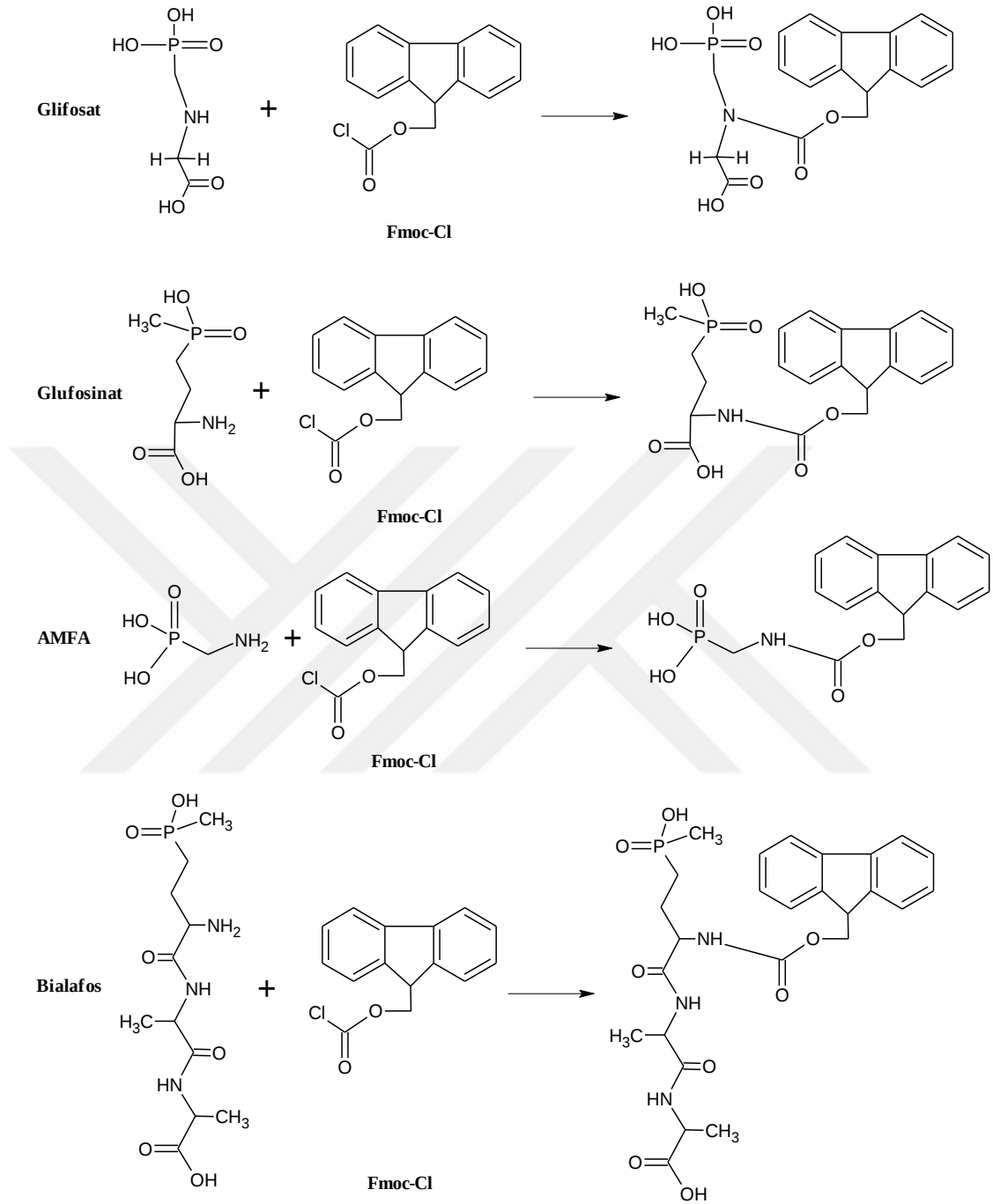
Pestisitlerin sulu ortamdan AKK üzerine adsorpsiyonu neticesinde çözelti konsantrasyonlarında gözlemlenen değişimler, UV-VIS spektrofotometre ile takip edilmiştir. Dolayısıyla pestisitlerin UV-VIS bölgede aktif, ışık adsorpsiyonu yapabilir özellikte olması gerekmektedir. Ama tez kapsamındaki pestisitlerin hepsi doğrudan bu özelliğe sahip değildir. PQ, DQ ve DFQ yapılarındaki konjuge çift bağlar sayesinde UV-VIS bölgedeki ışığı absorplayabilirken; GLI, GLU, BIA ve AMFA pestisitleri bu bağlara sahip olmadıklarından UV-VIS bölgede doğrudan tespit edilememektedir. Bu nedenle UV-VIS aktif olmayan pestisitler, bir türevlendirme işleminden geçirildikten sonra ışığı absorplayabilecek bir kimyasal yapıya kavuşturulmuştur.

3.4.1. PQ, DQ ve DFQ'nun maksimum absorbans verdiği dalga boylarının tespit edilmesi

PQ, DQ ve DFQ'nun ana stok çözeltilerinden ultra saf su ile uygun bir seyreltme yapılarak 1×10^{-4} M'lık çözeltileri elde edilmiştir. Çözeltilerin spektrofotometrede 200-800 nm aralığında UV-VIS spektrumları alınmıştır. Pestisitlerin maksimum absorbans yaptığı dalga boyları ($\lambda_{\max}$), literatür verileri (Pateiro-Moure vd. 2007) ile de karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak literatür ile uyumlu $\lambda_{\max}$ değerleri tespit edilmiştir.

3.4.2. GLI, GLU, BIA ve AMFA'nın türevlendirilmesi ve maksimum absorbans verdiği dalga boylarının tespit edilmesi

GLI, GLU, BIA ve AMFA'ya UV-VIS bölgede ışığı absorplayabilmesi için türevlendirme işlemi yapılmıştır. Türevlendirme işlemi ile pestisit ana yapısına uygun bir noktadan farklı bir molekül bağlanarak bileşiğin UV-VIS bölgede ışığı absorplayabilmesi sağlanmıştır. Literatür incelemesi sonucunda, yapısında konjuge çift bağlara sahip olan 9-florenilmetoksikarbonil klorürün (9-Florenilmetil kloroformat, Fmoc-Cl) ilgili pestisitleri türevlendirme amacıyla sıklıkla kullanıldığı tespit edilmiştir. Waiman vd. (2012)'nin çalışması referans alınarak yapılan türevlendirme çalışmaları sonucunda GLI, GLU, BIA, AMFA pestisitleri başarılı bir şekilde türevlendirilmiş ve böylece 200-800 nm aralığında ışığı absorplayabilir bir yapıya kavuşmuşlardır (Şekil 3.1). Uygulanan türevlendirme yöntemi şu şekildedir; ultra saf suda hazırlanmış 1,5 mL hacmindeki standart pestisit çözeltisi 15 mL'lik polipropilen (PP) tüpe aktarılmıştır. Üzerine 0,25 mL hacminde disodyumtetraborat çözeltisi (pH 9) ve 0,25 mL hacminde Fmoc-Cl çözeltisi (1000 mg L^{-1}) eklendikten sonra tüpün ağzı kapatılarak 5 dakika boyunca çalkalanmıştır. Türevlendirmenin gerçekleşmesi için oda sıcaklığında 2 saat boyunca bekletilmiştir. Bekletmeden sonra 2 mL dietileter, pestisiti içeren tüpe eklenerek kuvvetli bir şekilde çalkalanmış ve faz ayırımı için 15 dakika bekletilmiştir. Dietileterin kullanım amacı ise fazla miktarda eklenmiş olan Fmoc-Cl'yi sulu fazdan uzaklaştırılmaktır. Faz ayırımından sonra alttaki su fazı alınarak UV-VIS spektrofotometrede 200-800 nm dalga boyu aralığında spektrumları alınmış, $\lambda_{\max}$ değerleri bulunmuştur. Pestisit türevlerinin $\lambda_{\max}$ değerlerinin literatür verileri (Waiman vd. 2012) ile uyumlu olduğu görülmüştür. Çalışma başlangıcında mepikuat ve 3-metil fosfiniko propiyonik asit pestisitlerinin incelenmesi de planlanmış olmasına karşın, bu iki pestisit molekülünün UV aktif olmaması ve türevlendirilmesinde başarı sağlanamaması nedeniyle inceleme dışına alınmıştır.



Şekil 3.1. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın türevlendirme reaksiyonları (Vreeken vd. 1998)

3.5. Pestisitlerin Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması

UV-VIS spektrofotometre kullanılarak yapılan bir kantitatif analizde, öncelikle analiz edilecek maddeye ait bir kalibrasyon eğrisi elde edilir. Bu amaçla farklı konsantrasyonlarda bir seri standart çözelti hazırlanır. Bu çözeltilerin, UV-VIS

spektrofotometrede uygun dalga boyunda ($\lambda_{\max}$) absorbansları ölçülür. Lambert-Beer yasasından (Eşitlik 3.1) yararlanılarak absorbans değerlerine karşı konsantrasyon grafiği çizilir. Elde edilen grafiğin eğim değerinden kantitatif analiz için önemli bir parametre olan molar absorptivite (ϵ) elde edilir. Bahsedilen yasa matematiksel olarak

$$A = \epsilon l c \quad (3.1)$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu eşitlikte A, absorbans; ϵ , molar absorptivite ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); l, spektrofotometre hücresinin kalınlığı (cm); c, konsantrasyon (mol L^{-1})'dur.

Bölüm 3.3'te anlatıldığı şekilde hazırlanan stok pestisit çözeltilerinden ultra saf su ile uygun hacimlerde seyreltmeler yapılarak $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $2,5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $5 \times 10^{-6} \text{ M}$, $2,5 \times 10^{-6} \text{ M}$ ve $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ 'lık kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. PQ, DQ ve DFQ'nun kalibrasyon eğrisi için hazırlanmış çözeltilerin her birinden 3,5 mL spektrofotometre küvetine aktarılıp UV-VIS spektrofotometrede uygun dalga boyunda absorbans ölçümleri yapılmıştır. GLI, GLU, AMFA ve BIA için ise hazırlanan farklı konsantrasyondaki çözeltilerin her birinden 1,5 mL alınarak Bölüm 3.4.2'de anlatıldığı gibi türevlendirilme işlemi uygulanmıştır. Elde edilen türev çözeltisinin yaklaşık 1,5 mL'si ince spektrofotometre küvetine aktarılıp UV-VIS spektrofotometrede uygun dalga boyunda absorbansı ölçülmüştür.

3.6. Aktif Karbon Kumaşın Analizlere Hazırlanması

AKK'nın üretim prosedürü üretici tarafından tescilli olduğu için açıklanmamış olmakla birlikte, fenolik polimer fiberlerin pirolizi ve ardından O_2 içermeyen N_2 ortamında 800-900 °C sıcaklık aralığında birkaç saat ısıtılma işlemiyle üretildiği bilinmektedir. Bu nedenle de rayondan (suni ipek) imal edilmiş diğer karbon fiberlere göre farklılık göstermektedir. Kumaşın üretimi esnasında yüzeyin aktifleştirilmesi amacıyla kullanılan bazı elektrolitlerin, AKK'nın sulu ortama daldırılmasıyla az miktarda da olsa iyon şeklinde salındıkları tespit edilmiştir. Bu ortama salınan istenmeyen iyonlar gerçek adsorpsiyon işlemini olumsuz etkileyebilir. (Ayrancı ve Conway 2001a; Ayrancı ve Bayram 2005). Bu nedenle AKK'ya adsorpsiyon/elektrosorpsiyon çalışmalarının öncesinde bir yıkama işlemi uygulanmıştır. Yıkama işleminde AKK, içerisinde sıcak (60 °C) suyun bulunduğu bir yıkama kabına bırakılmıştır. Suyun içerisinden azot gazı geçirerek hem kaptaki suyun karışması sağlanmış hem de AKK'nın CO_2 'i adsorbe etmesi engellenmiştir. AKK belirli bir süre yıkama kabında tutulduktan sonra yıkama suyu boşaltılmış ve iletkenliği ölçülmüştür. Daha sonra AKK üzerine yeni bir miktar saf su konulup aynı işlemler tekrar edilmiştir. Bu işlemlere kaptan boşaltılan suyun iletkenlik değerinin saf suyun iletkenlik değerine düşünceye kadar devam edilmiştir. Saf suyun iletkenlik değerine ulaşılması, üretim kaynaklı iyonların uzaklaştırıldığı dolayısıyla AKK üzerinden ortama salınacak iyon kalmadığının göstergesidir. (Ayrancı ve Conway 2001b). Temizlik prosedürü tamamlandıktan sonra AKK, 120 °C'deki vakumlu etüve yerleştirilip kurutulmuştur.

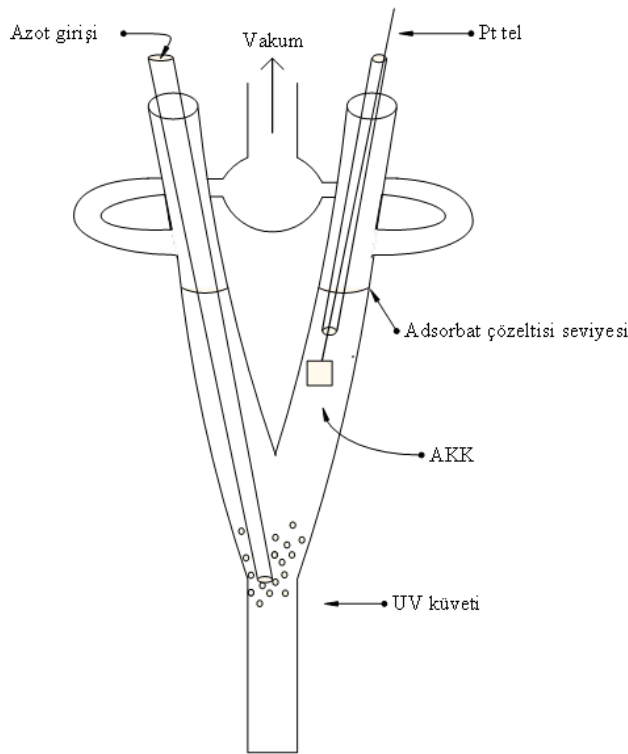
Adsorpsiyon/elektrosorpsiyon deneyleri öncesinde temizlik aşaması tamamlanmış kumaşlar, uygun gramajlarda kesildikten sonra içerisinde ultra saf su bulunan beherlere bırakılmış ve vakumlu desikatörde 1 gece bekletilmiştir. Bu işlem sayesinde adsorbatların AKK'nın gözeneklerine daha kolay şekilde ulaştığı saptanmıştır (Ayrancı ve Conway 2001b).

3.7. Pestisitlerin Aktif Karbon Kumaş Üzerine Adsorpsiyonu

Tez çalışması kapsamında adsorpsiyonu/elektrosorpsiyonu incelenen pestisitler, UV-VIS bölgedeki aktiflikleri bakımından, Bölüm 3.4'te açıklandığı gibi, ikiye ayrılmaktadır. Bu farklılık, yapılan adsorpsiyon/elektrosorpsiyon çalışmalarında da iki farklı metodun uygulanmasına neden olmuştur.

3.7.1. In-situ analiz edilebilen pestisitlerin adsorpsiyon çalışmaları

PQ, DQ ve DFQ'nun sulu çözeltilerinden AKK üzerine adsorpsiyonunda, Bayram vd. (2009)'nin çalışmasında uyguladığı yöntem takip edilmiştir. Pestisitlerin AKK üzerine adsorpsiyonu Şekil 3.2'de gösterilen V şeklindeki hücrede gerçekleştirilmiştir.



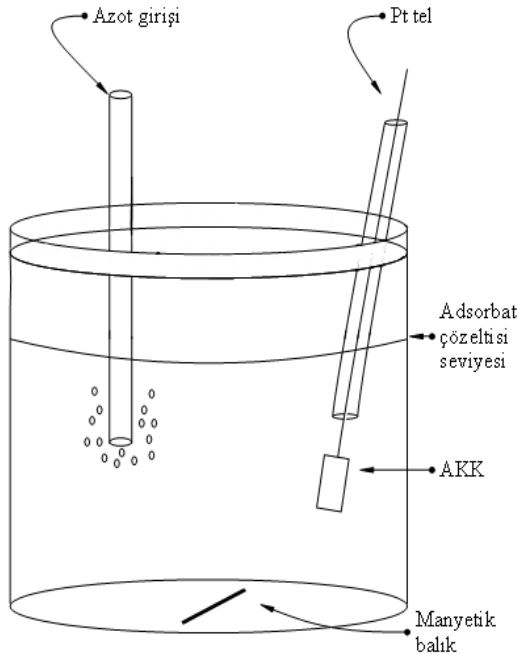
Şekil 3.2. Konsantrasyonu in-situ takip edilebilen pestisitlerin adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan hücre şeması

Özel olarak tasarlanıp yaptırılmış olan V şeklindeki hücrenin alt kısmına spektrofotometre küveti sabitlenmiştir. V hücre, spektrofotometrenin numune bölmesine, altına sabitlenmiş olan bu kuartz küvet marifetiyle yerleştirilmiştir. Hücreye belirli bir başlangıç konsantrasyonunda hazırlanmış 20 mL kadar adsorbat (pestisit) çözeltisi doldurulmuştur. V şeklindeki hücrenin bir kolunda pestisit çözeltisinde saniyede bir baloncuk oluşturacak şekilde azot akışı sağlayan plastik bir boru bulunmaktadır. Azot gazı akışının amacı hem pestisit çözeltisi içerisindeki çözünmüş CO_2 'yi uzaklaştırarak AKK tarafından adsorpsiyonunu engellemek hem de çözeltinin karıştırılmasını sağlamaktır. Bu plastik boru spektrofotometrenin ışık yolunu

engellemeyecek derinliğe kadar daldırılmıştır. Diğer koluna ise gece boyu desikatörde su içerisinde ve vakum altında bekletilmiş yaklaşık $18,0 \pm 0,1$ mg ($\sim 0,5 \times 1,5$ cm boyutlarında) ağırlığındaki AKK, bir cam boru ucuna sabitlenmiş olan platin tele tutturularak yerleştirilmiştir. Ardından ışık geçirmeyen büyük bir kumaş parçası ile adsorpsiyon hücresinin yer aldığı spektrofotometrenin numune bölmesinin üzeri örtülerek zaman kaybetmeden spektrumlar alınmaya başlanmıştır. Bu işlem spektrofotometrenin yazılımındaki analiz seçeneklerinden biri olan “taramalı kinetik” (scanning kinetic) modunda gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon verileri 2 dakikada bir 200-800 nm arasında spektrum alınarak elde edilmiştir. Her bir pestisit için kalibrasyon eğrisinin çalışma aralığı içerisinde kalan 5×10^{-5} M seviyesinden başlatılan adsorpsiyon ölçümleri 6 saat sürmüştür. Spektrofotometrenin numune haznesinin sıcaklığı, adsorpsiyon süresince 25 ± 1 °C olacak şekilde sabitlenmiştir. Pestisit çözeltilerinin adsorpsiyon başlangıcındaki ve sonundaki pH değerleri kaydedilmiştir.

3.7.2. Ex-situ analiz edilebilen pestisitlerin adsorpsiyon çalışmaları

Ex-situ analiz yoluyla konsantrasyonu takip edilebilen pestisitlerin adsorpsiyonu Carneiro vd. (2015)’nin çalışmasında uyguladığı yöntem modifiye edilerek gerçekleştirilmiştir. Daha önceden temizlenmiş, kurutulmuş ve 1 gece vakumda bırakılmış $45,0 \pm 0,1$ mg ($\sim 1,5 \times 1,5$ cm boyutlarında) AKK, bir cam boru ucuna sabitlenmiş platin tele tutturulduktan sonra içerisinde 5×10^{-5} M’lık 50 mL pestisit çözeltisi içeren 100 mL’lik beherde bekletmeden daldırılmıştır. Beherde, pestisit çözeltisinden azot geçişini sağlayan plastik bir boru da bulunmaktadır (Şekil 3.3). Bu azot akışının geçişinin amacı pestisit çözeltisi içerisindeki çözünmüş CO_2 ’nin AKK tarafından adsorpsiyonunu engellemektir.

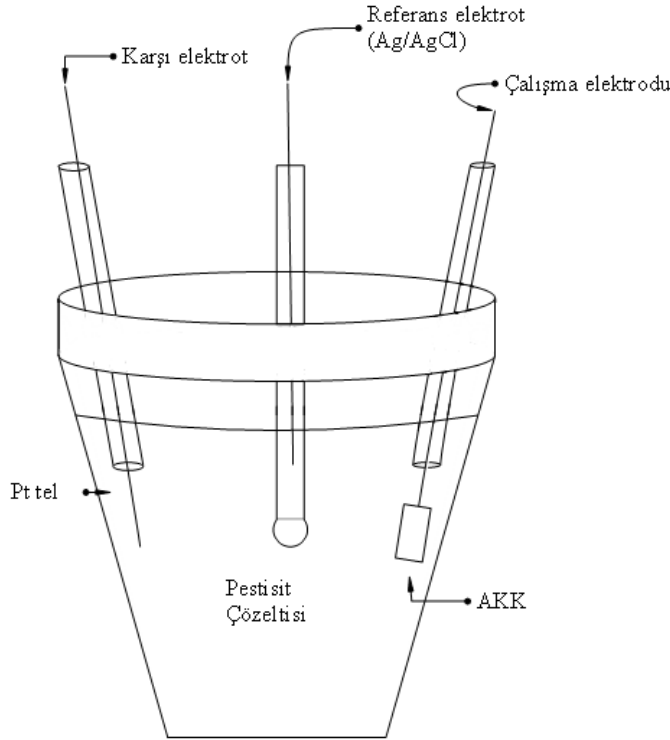


Şekil 3.3. Konsantrasyonu ex-situ türevlendirme yoluyla takip edilebilen pestisitlerin adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan hücrenin şeması

Beher içerisindeki pestisit çözeltisi bir manyetik balık yardımıyla 100 devir dak^{-1} hızında karıştırılmıştır. Beherin sıcaklığı, adsorpsiyon süresince 25 ± 1 °C olacak şekilde ısıtıcı plaka ile sabitlenmiştir. AKK'nın behere daldırılmasıyla adsorpsiyon işlemi başlamış ve 10 saat boyunca devam ettirilmiştir. 0, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 ve 600. dakikalarda beherden 1,5 mL örnek alınarak her bir 15 mL'lik PP tüpe aktarılmıştır. Bu örnekler bölüm 3.4.2'deki yöntem takip edilerek türevlendirme işlemi uygulanmıştır. Türevlendirme işlemi tamamlandıktan sonra 200-800 nm aralığında spektrumlar alınmış, λ_{max} değerlerindeki absorbans değerleri kaydedilmiştir. Bu absorbans değerleri, farklı konsantrasyondaki pestisit standartlarının türevlendirilmesi ile elde edilmiş olan kalibrasyon eğrisi kullanılarak konsantrasyona çevrilmiştir. Pestisit çözeltilerinin adsorpsiyon başlangıcındaki ve sonundaki pH değerleri kaydedilmiştir. Ana adsorpsiyon çözeltisinden belirli zamanlarda alınan numunelerdeki pestisit miktarı geride kalan çözeltinin yeni konsantrasyonunun hesabında göz önüne alınmıştır.

3.8. Pestisitlerin Dönüşümlü Voltamogramlarının Elde Edilmesi

Elektrosorpsiyon çalışmalarında uygulanan potansiyel aralığında herhangi bir Faradaik reaksiyonun (indirgenme/yükseltgenme) gerçekleşmemesi tercih edilir. Böylece adsorbatın ortamdaki yapısal bir değişikliğe uğramadan uzaklaşması ve faradaik reaksiyonlarla ortamın değişmemesi sağlanır. Elektrosorpsiyonda uygulanan potansiyel aralığında herhangi bir Faradaik reaksiyon olup olmadığını kontrol etmenin en uygun yollarından biri aynı potansiyel aralığında ve olabildiğince elektrosorpsiyon koşullarında adsorbatın dönüşümlü voltamogramlarını almaktır. Herhangi bir Faradaik reaksiyon voltamogramda kendisini bir sinyal olarak (pik) gösterecektir. Bu amaçla elektrosorpsiyon öncesi pestisit çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları (DV) sabit tarama hızlarında alınmıştır. Bu amaçla ölçümlerinde kullanılan üç elektrotlu hücre düzeneği Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Burada çalışma elektrodu AKK, karşı elektrot bir platin tel ve referans elektrodu Ag/AgCl elektrotudur. Çözelti olarak 0,01 M Na_2SO_4 içindeki 1×10^{-3} M'lık pestisit çözeltileri kullanılmış, üç elektrot potansiyostatta bağlanarak voltamogramlar elde edilmiştir. Burada Na_2SO_4 destek elektrolit olarak görev yapmaktadır. Destek elektrolit içerisindeki SO_4^{2-} iyonlarının AKK tarafından adsorplanmadığı dolayısıyla adsorpsiyonu etkilemediği daha önceki çalışmalarda gösterilmiştir (Ayrancı ve Conway vd. 2001). Uygulanan polarizasyon değerine bağlı olarak AKK'nın özelliklerinde meydana gelebilecek değişimler daha önceki çalışmalarda incelenmiştir (Bayram ve Ayrancı 2012). Yüksek polarizasyon değerlerinden dolayı AKK yüzeyinde oksidasyon gerçekleşmekte ve küçük yapısal değişiklikler meydana gelmektedir. Ayrıca uygulanan potansiyel sonucu suyun oksidasyonu da 1,23 V'ta meydana gelmektedir. Bu bilgiler ışığında -1,1 V ile +1,1 V potansiyel aralığında DV'ler alınmıştır. Öncelikle pestisit içermeyen 0,01 M 20 mL Na_2SO_4 çözeltisi kullanılarak DV alınmıştır. Bunun amacı destek elektrolit kaynaklı herhangi bir Faradaik reaksiyonun belirlenen aralıkta gerçekleşip gerçekleşmediğini kontrol etmektir. Ardından tüm pestisitler için yukarıda belirtilen koşullarda, farklı tarama hızlarında DV'ler alınmıştır.



Şekil 3.4. Dönüşümlü voltamogramların alınmasında kullanılan elektrolitik hücre şeması

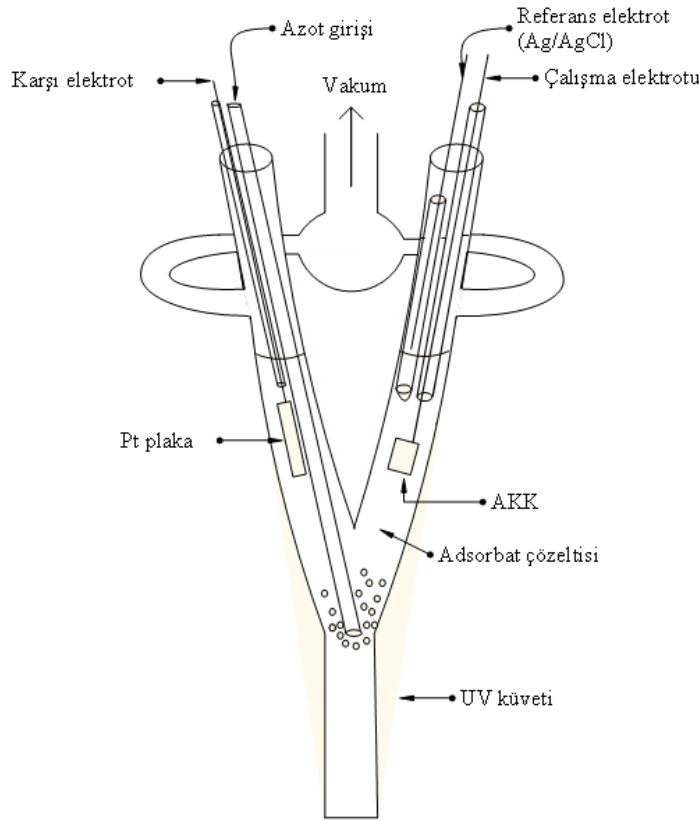
3.9. Pestisitlerin Aktif Karbon Kumaş Üzerine Elektrosorpsiyonu

Pestisitlerin AKK üzerine elektrosorpsiyonu da adsorpsiyon çalışmaları gibi UV-VIS spektrofotometre ile doğrudan analiz edilebilen pestisitler için in-situ, türevlendirildikten sonra analiz edilebilen pestisitler için ise ex-situ analiz yöntemiyle incelenmiştir.

3.9.1. In-situ analiz edilebilen pestisitlerin elektrosorpsiyon çalışmaları

PQ, DQ ve DFQ'nun sulu çözeltilerinden AKK üzerine elektrosorpsiyonunda, adsorpsiyon çalışmasında olduğu gibi Bayram vd. (2009)'nin uyguladığı yöntem takip edilmiştir. Pestisitlerin AKK üzerine elektrosorpsiyonu Şekil 3.5'de gösterilen özel olarak tasarlanıp üretilmiş V şeklindeki hücrede gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan hücre, elektrosorpsiyon çalışmaları için elektrolitik hücre haline çevrilmiştir. V şeklindeki elektrosorpsiyon hücresi potansiyostata bağlı 3 elektrot içermektedir; çalışma elektrotu (ÇE), karşı elektrot (KE) ve referans elektrot (RE). ÇE bir cam boru ucuna sabitlenmiş olan platin tele tutturulmuş $18,0 \pm 0,1$ mg ($\sim 0,5 \times 1,5$ cm boyutlarında) ağırlığındaki AKK'dan; KE yine bir cam borunun ucuna sabitlenmiş olan 7 mm x 21 mm boyutundaki Pt plakadan; RE ise Ag/AgCl elektrottan oluşmaktadır. Elektrotlara, potansiyostatın bağlı olduğu bilgisayardaki yazılım vasıtasıyla -0,5 veya -1,0 V sabit potansiyel uygulanmıştır. Spektrofotometrenin numune bölmesine yerleştirilmiş olan V şeklindeki hücrenin bir kolunda KE ve hücreye saniyede bir baloncuk oluşturacak şekilde azot akışını sağlayan plastik bir boru, diğer

kolunda ise ÇE ve RE yer almaktadır. ÇE ve KE arasında en az 20 mm uzaklık olmasına dikkat edilmiştir. Hücreye suda hazırlanmış 20 mL adsorbat (pestisit) çözeltisi doldurulmuştur. KE ve RE hücreye yerleştirildikten ve hücreden azot gazı geçirilmeye başlandıktan sonra AKK içeren ÇE hücreye daldırılmıştır. Ardından ışık geçirmeyen büyük bir kumaş parçası ile içine hücre yerleştirilmiş olan spektrofotometrenin numune bölmesinin üzeri hızlıca örtülerek spektrumlar kaydedilmeye başlanmıştır.



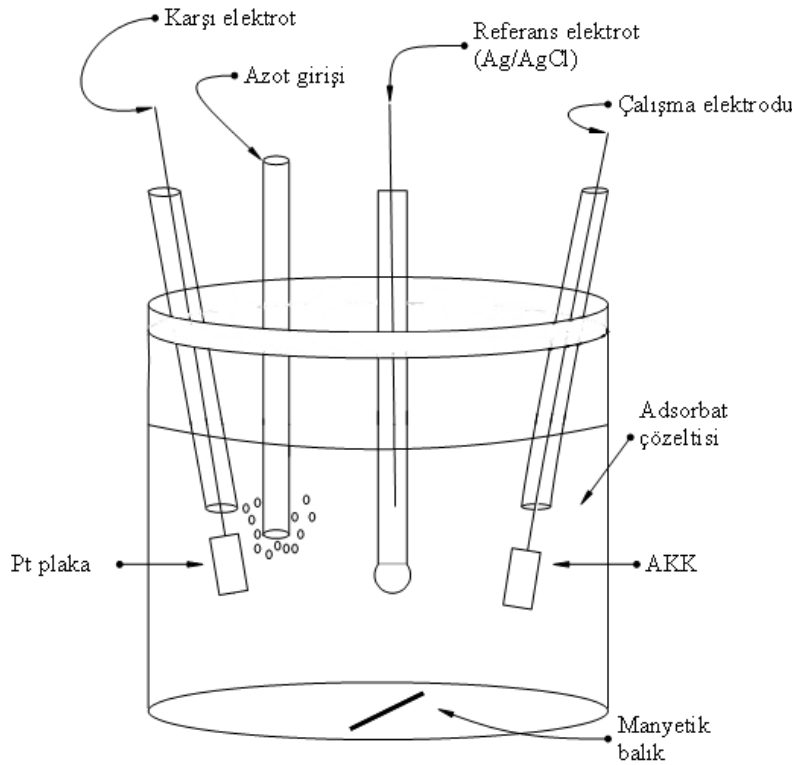
Şekil 3.5. Konsantrasyonu in-situ takip edilebilen pestisitlerin elektrosorpsiyon çalışmalarında kullanılan hücrenin şeması

Spektrumlar adsorpsiyon çalışmasında olduğu gibi spektrofotometrenin yazılımındaki analiz seçeneklerinden biri olan “taramalı kinetik” (scanning kinetic) modunda 2 dakikada bir 200-800 nm aralığında alınmıştır. Her bir pestisit için kalibrasyon eğrisinin çalışma aralığı içerisinde kalan 5×10^{-5} M seviyesinden başlatılan elektrosorpsiyon 6 saat süreyle takip edilmiştir. Spektrofotometrenin numune haznesinin sıcaklığı, adsorpsiyon süresince 25 ± 1 °C olacak şekilde sabitlenmiştir. Pestisit çözeltilerinin elektrosorpsiyon başlangıcındaki ve sonundaki pH değerleri kaydedilmiştir.

3.9.2. Ex-situ analiz edilebilen pestisitlerin elektrosorpsiyon çalışmaları

GLI, GLU, BIA ve AMFA için yapılmış olan elektrosorpsiyon çalışmalarında, adsorpsiyon deneylerinde kullanılmış olan beher elektrolitik hücreye çevrilmiştir. In-situ elektrosorpsiyon çalışmalarındakine benzer bir şekilde, ex-situ elektrosorpsiyon

hücresi de potansiyostata bağlı 3 elektrottan oluşmaktadır (Şekil 3.6); çalışma elektrotu, karşı elektrot ve referans elektrot. ÇE bir cam boru ucuna sabitlenmiş olan platin tele tutturulmuş yaklaşık $45,0 \pm 0,1$ mg ($\sim 1,5 \times 1,5$ cm boyutlarında) ağırlığındaki AKK'dan; KE yine bir cam borunun ucuna sabitlenmiş olan 7 mm x 21 mm boyutlarındaki Pt plakadan; RE ise Ag/AgCl elektrottan oluşmaktadır. Çalışma ve karşı elektrot arasında en az 20 mm uzaklık olmasına dikkat edilmiştir. PQ, DQ ve DFQ'nun AKK üzerine in-situ elektrosorpsiyonu -0,5 ve -1,0 V olmak üzere iki farklı potansiyel değerinde çalışılmıştır (Bölüm 3.9.1). Ancak bu iki potansiyeldeki sonuçların çok farklı olmadığı görülmüş olduğundan GLI, GLU, BIA ve AMFA için yapılan elektrosorpsiyon çalışmaları sadece +1,0 V sabit potansiyel uygulanarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6. Konsantrasyonu ex-situ türevlendirme yoluyla takip edilebilen pestisitlerin elektrosorpsiyon çalışmalarında kullanılan hücrenin şeması

Beher içerisindeki 50 mL pestisit çözeltisi bir manyetik balık yardımıyla 100 devir dk^{-1} hızında karıştırılmıştır. Beherin sıcaklığı, adsorpsiyon süresince 25 ± 1 °C olacak şekilde ısıtıcı plaka ile sabitlenmiştir. AKK'nın behere daldırılmasıyla sabit potansiyeldeki elektrosorpsiyon prosesi yazılım üzerinden bekletilmeden başlatılmış ve 10 saat boyunca devam edilmiştir. 0, 20, 40, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 ve 600. dakikalarda 1,5 mL örnek, hücreden çekilerek 15 mL'lik PP tüpe aktarılmış ve türevlendirme işlemi uygulanmıştır. Türevlendirme işlemi tamamlandıktan sonra örnek ölçümleri spektrofotometrede 200-800 nm aralığında spektrum alınarak gerçekleştirilmiştir. Farklı konsantrasyondaki pestisit standartlarının türevlendirilmesi ile elde edilmiş olan kalibrasyon eğrilerinden yararlanarak, elektrosorpsiyonun farklı

sürelerinde alınan örnekler üzerinde yapılan absorban ölçümleri konsantrasyona çevrilmiştir. Pestisit çözeltilerinin adsorpsiyon başlangıcındaki ve sonundaki pH değerleri kaydedilmiştir. Ana adsorpsiyon çözeltisinden belirli zamanlarda alınan numunelerdeki pestisit miktarı geride kalan çözeltinin yeni konsantrasyonunun hesabında göz önüne alınmıştır.

3.10. Pestisitlerin Adsorpsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi

Adsorpsiyon izotermlerinin belirlenmesi için Ayrancı ve Conway (2001b)'in çalışmalarında uyguladıkları yöntem takip edilmiştir. Temizleme işlemi yapılmış, kurutulmuş ve vakumda 1 gece bekletilmiş yaklaşık $30,0 \pm 0,1$ mg ($\sim 1,2 \times 1,4$ cm boyutlarında) AKK kullanılmıştır. 30 mL ultra saf su içeren kapaklı bir kaba AKK bırakılmıştır. Ardından suyun içerisine belirli bir hacimde ve konsantrasyonda pestisit standardı eklenerek, çözeltinin belirli bir konsantrasyona ulaşması sağlanmıştır. Kapağı kapatılan örnek çözeltisi dengeye gelinceye kadar (4-12 saat) orbital çalkalayıcıda 25°C 'de çalkalanmıştır. Çözeltinin dengeye gelip gelmediği alınan örneklerin absorbanları ölçülerek kontrol edilmiştir. Dengeye ulaştığı tespit edilen sisteme tekrar pestisit standardından belirli hacimde ekleme yapılarak çözeltinin konsantrasyonu artırılmıştır. Standart yükleme işlemleri çözeltide arttırılan konsantrasyonun azalması yavaşlayıncaya veya durana kadar devam edilmiştir. Elde edilen verilerden pestisitlerin adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Birim AKK üzerine adsorbe olan adsorbat miktarı (q_e) Eşitlik 3.2 ile hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (3.2)$$

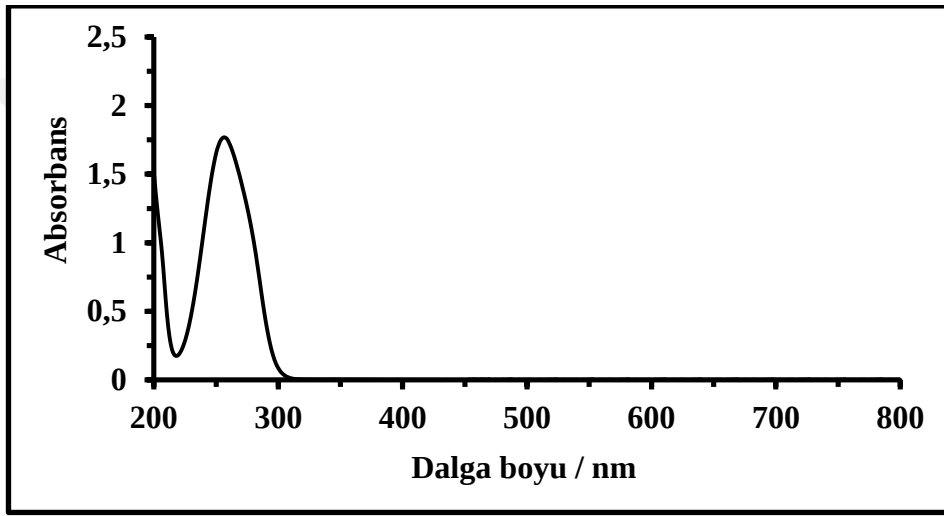
Eşitlikte V adsorbat çözeltisinin hacmini (L); C_0 ve C_e sırasıyla başlangıç ve denge konsantrasyonlarını (mol L^{-1}), m ise AKK ağırlığını (g) ifade eder.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

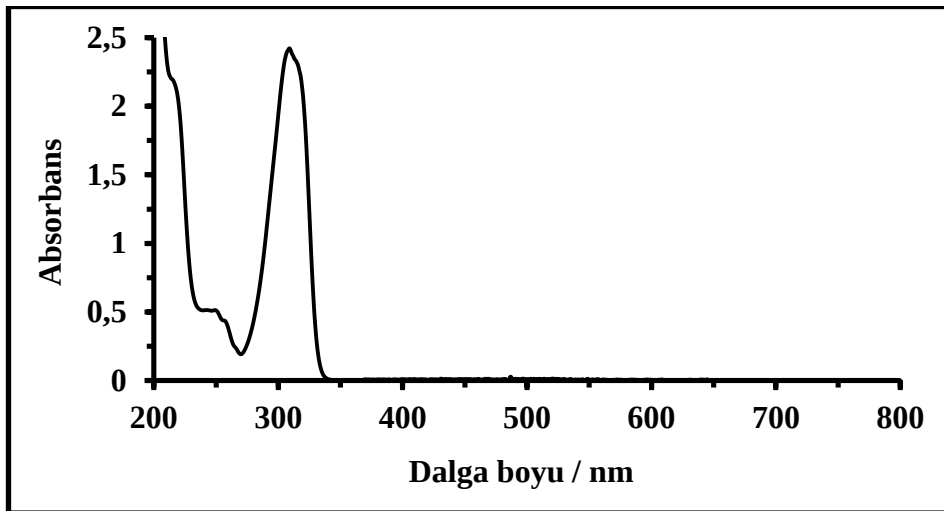
4.1. Pestisitlerin Maksimum Absorbans Verdiği Dalga Boylarının Tespiti

4.1.1. Doğrudan yöntemle analiz edilen pestisitlerin maksimum absorbans verdiği dalga boyları

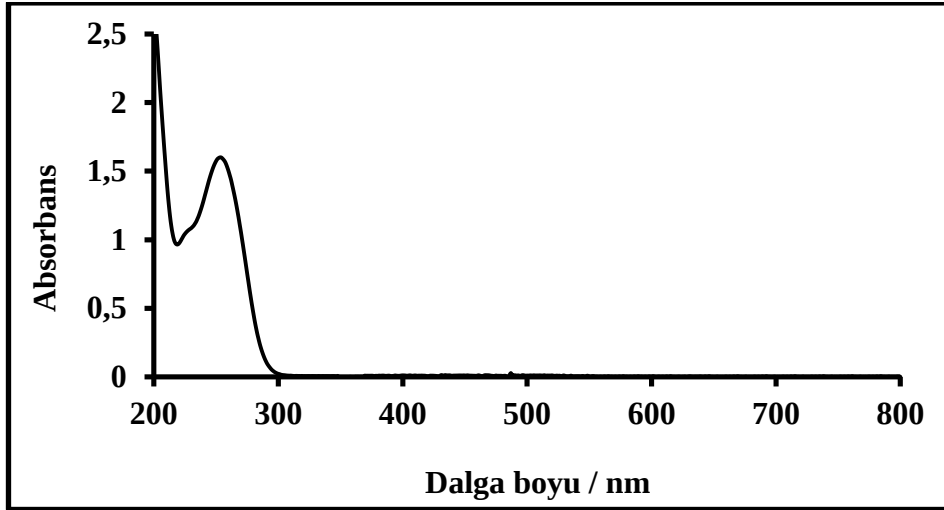
Yapısındaki konjuge bağlar sayesinde UV-VIS bölgede absorbans gösteren PQ, DQ ve DFQ pestisitlerinin maksimum absorbans yaptığı dalga boylarını ($\lambda_{\max}$) belirlemek için yaklaşık 1×10^{-4} M konsantrasyonda hazırlanmış çözeltilerine ait spektrumlar sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verilmiştir. Bu spektrumlardan PQ, DQ ve DFQ için $\lambda_{\max}$ değerleri sırasıyla 256 nm, 310 nm ve 253 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.1. Parakuata ait UV-VIS spektrumu



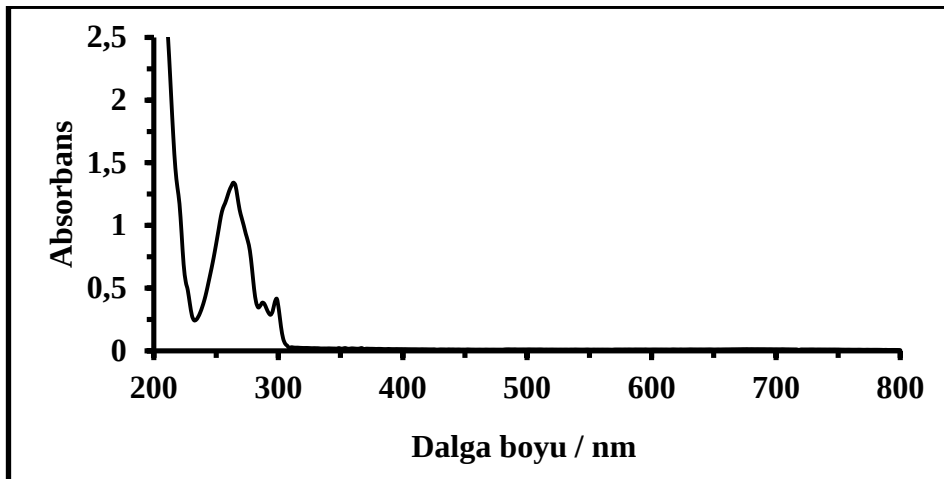
Şekil 4.2. Dikuata ait UV-VIS spektrumu



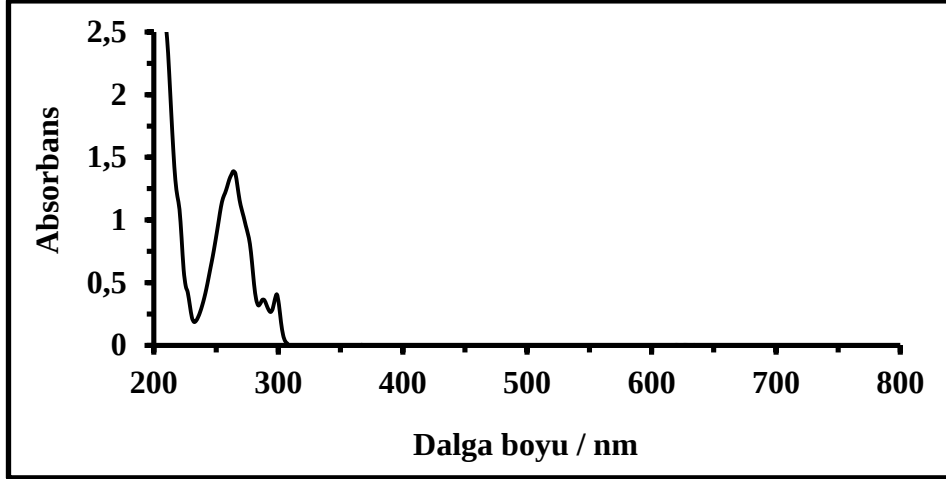
Şekil 4.3. Difenzokuata ait UV-VIS spektrumu

4.1.2. Türevlendirilerek analiz edilebilen pestisitlerin türevlerinin maksimum absorbans verdiği dalga boyları

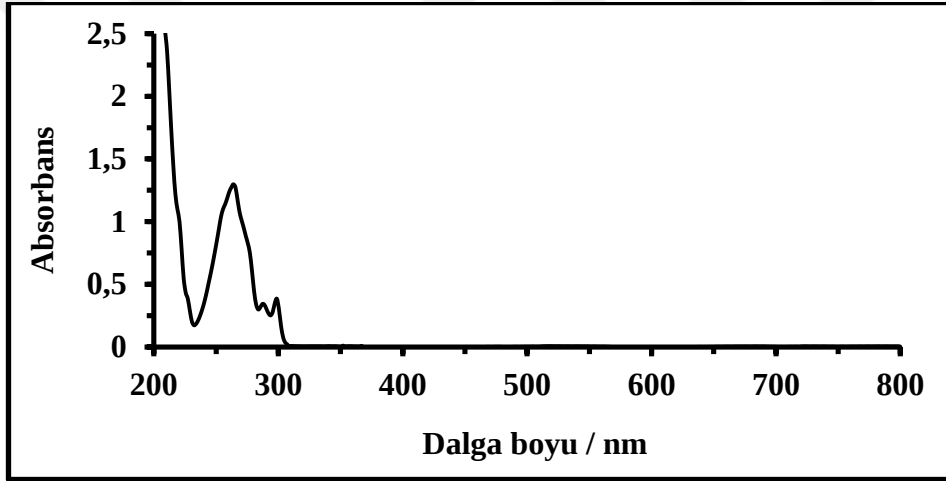
Yapısındaki konjuge bağ eksikliğinden dolayı UV-VIS bölgede absorbans göstermeyen, bu nedenle de Bölüm 3.4.2’de aktarıldığı gibi Fmoc-Cl ile türevlendirme işlemine tabi tutulan GLI, GLU, AMFA ve BIA’nın elde edilen türevlerinin spektrumları sırasıyla Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de verilmiştir. Spektrumlar yaklaşık 1×10^{-4} M konsantrasyonda hazırlanmış standartlar ile elde edilmiştir. UV-VIS aktif olmayan 4 pestisit için de aynı türevlendirme ajanı, Fmoc-Cl, kullanılmıştır. Dolayısıyla oluşan yeni yapı, türevlendirme ajanının yapısındaki konjuge bağlar sayesinde, UV-VIS bölgede aktif hale gelmiştir. Spektrumlardan da görüleceği üzere GLI, GLU, AMFA ve BIA’nın türevleri, ışığı absorplayan kısımlarının aynı olmasından dolayı aynı dalga boyunda, 264 nm’de, ışığı absorbe etmektedir.



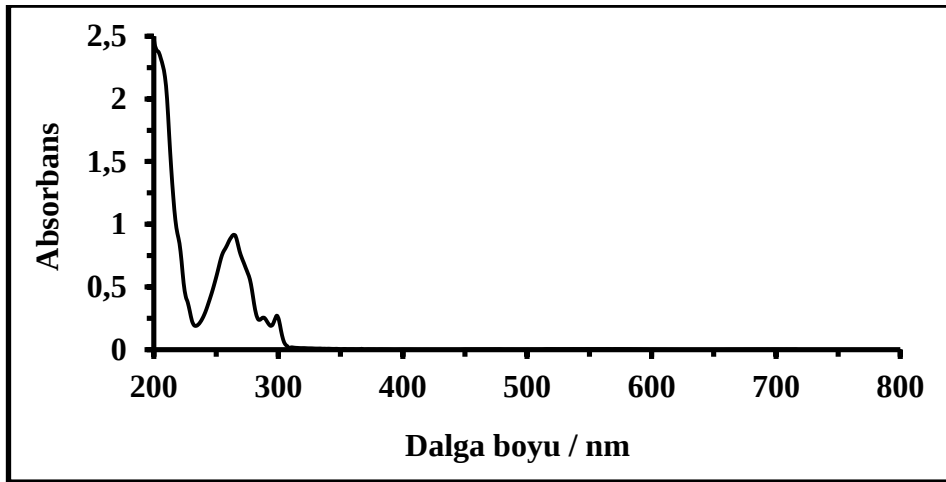
Şekil 4.4. Glifosatın Fmoc-Cl türevine ait UV-VIS spektrumu



şekil 4.5. Glufosinatın Fmoc-Cl türevine ait UV-VIS spektrumu



şekil 4.6 Aminometilfosfonik asidin Fmoc-Cl türevine ait UV-VIS spektrumu



şekil 4.7. Bialafosun Fmoc-Cl türevine ait UV-VIS spektrumu

4.2. Pestisitlerin Kalibrasyon Eğrileri

Her bir pestisit veya pestisit türevine ait farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış çözeltilerin 200-800 nm aralığında UV-VIS spektrumları alınmış ve bunlar EK-1’de verilmiştir. Bu spektrumların $\lambda_{\max}$ değerlerindeki absorbansa karşı konsantrasyon verileri Lambert-Beer yasasına göre doğrusal regresyon analizi ile işlenmiştir. PQ, DQ ve DFQ ile GLI, GLU, AMFA ve BIA’nın Fmoc-Cl türevlerine ait kalibrasyon grafikleri EK-2’de gösterilmiştir. Pestisitler veya türevleri için $\lambda_{\max}$ değerleri, bu $\lambda_{\max}$ değerlerinde elde edilen molar absorptivite (ϵ) ve korelasyon katsayıları (r) Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Pestisitlerin veya türevlerinin maksimum absorbans verdiği dalga boyları, $\lambda_{\max}$, ile bu dalga boylarındaki kalibrasyon eğrilerinin belirttiği molar absorptivite değerleri, ϵ , ve korelasyon katsayıları, r

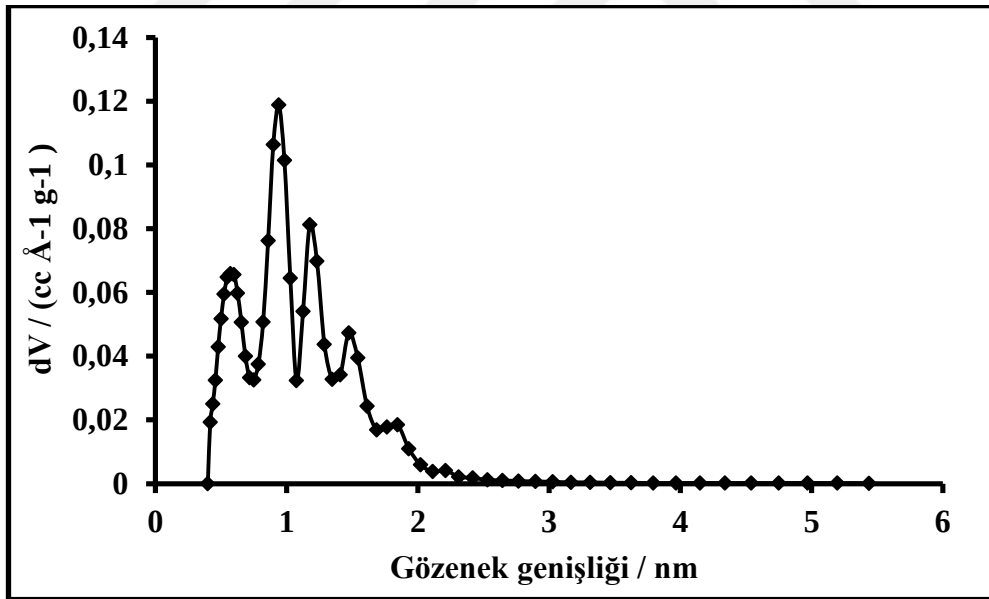
Pestisit veya türevi	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	r
PQ	256	17400	0,9998
DQ	310	20500	0,9999
DFQ	253	20900	0,9994
GLI-Fmoc-Cl	264	12500	0,9992
GLU-Fmoc-Cl	264	13900	0,9974
AMFA-Fmoc-Cl	264	13400	0,9990
BIA-Fmoc-Cl	264	9050	0,9982

4.3. AKK’nın Yüzey Özellikleri

Kimyasal veya fiziksel sorpsiyon, aktif grupları barındıran ve çözelti ile temas halinde olan adsorbent materyalin yüzey kısmında meydana gelmektedir. Adsorbent materyalin yüzey alanı ve yüzeyin gözenek yapısı, diğer fiziksel özelliklerle beraber gerçekleşen adsorpsiyona etki etmektedir. Bu nedenle adsorbent materyalin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi, kinetik ve izoterm çalışmalarının değerlendirilmesi ve yorumlanması için gereklidir. Tez çalışmasında kullanılmış adsorbent materyal olan AKK, daha önce yapılmış çeşitli adsorpsiyon/elektrosorpsiyon çalışmalarında da kullanılmıştır. Bu çalışmalarda AKK’nın özgül yüzey alanı, mikro ve mezo gözenek hacimleri, elementel kompozisyonu, yüzeydeki asidik ve bazik gruplar gibi birçok özelliği belirlenmiştir. Bütün bu özellikler Çizelge 4.2’de toplu olarak verilmiştir (Duman ve Ayrancı 2010). Burada görüldüğü gibi AKK oldukça yüksek özgül yüzey alanına sahiptir ve yapısındaki gözeneklerin çoğu mikro karakterlidir. Bu iki özellik AKK’nın adsorpsiyon kapasitesini olumlu yönde etkilemektedir. Yoğunluk fonksiyonu teorisine (DFT) göre yapılmış “gözenek boyutlarının dağılımı” analizinin sonuçları Şekil 4.8’deki grafikte verilmiştir.

Çizelge 4.2. AKK'nın özellikleri (Duman ve Ayrancı 2010)

Özgül yüzey alanı	1870 m ² g ⁻¹
Toplam gözenek hacmi	0,827 cm ³ g ⁻¹
Mikro gözenek hacmi	0,709 cm ³ g ⁻¹
Mezo gözenek hacmi	0,082 cm ³ g ⁻¹
Ortalama fiber çapı	17 µm
Karbon içeriği	%95,14
Hidrojen içeriği	%0,37
Oksijen içeriği	%4,49
Azot ve kükürt içeriği	%0
pH _{pzc}	7,4
Toplam asidik grup içeriği	0,250 mmol g ⁻¹
Karboksilik grup içeriği	0,093 mmol g ⁻¹
Laktonik grup içeriği	0,020 mmol g ⁻¹
Fenolik grup içeriği	0,140 mmol g ⁻¹
Toplam bazik grup içeriği	0,280 mmol g ⁻¹

**Şekil 4.8.** AKK'ın DFT analizine göre gözenek boyutlarının dağılımı

AKK yüzeyindeki net yükün sıfır olduğu pH değeri pH_{pzc} olarak ifade edilmektedir ve Çizelge 4.2'de bu değer 7.4 olarak verilmiştir. Çözelti pH'ı ile pH_{pzc} arasındaki fark net yüzey yükünü belirlemektedir. AKK yüzeyi, adsorbat çözeltisinin pH'ının pH_{pzc}'den küçük olması durumunda net pozitif, büyük olması durumunda ise net negatif yüke sahip olmaktadır. Net yüzey yükü de adsorbent ile adsorbat arasındaki elektrostatik etkileşimleri açıklamakta yararlıdır. Bu yüzden pH_{pzc} değeri adsorpsiyonu

yorumlarken önemli bir parametredir. AKK'nın yüzeyinde bulunan karboksil, lakton, karbonil, fenil, piron, kromen ve eter gibi fonksiyonel gruplar materyale asit-baz özelliği kazandırmaktadır. Yüzey yükü ile beraber iyonik türlerin miktarı da adsorpsiyonu açıklamada yardımcı olmaktadır.

4.4. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

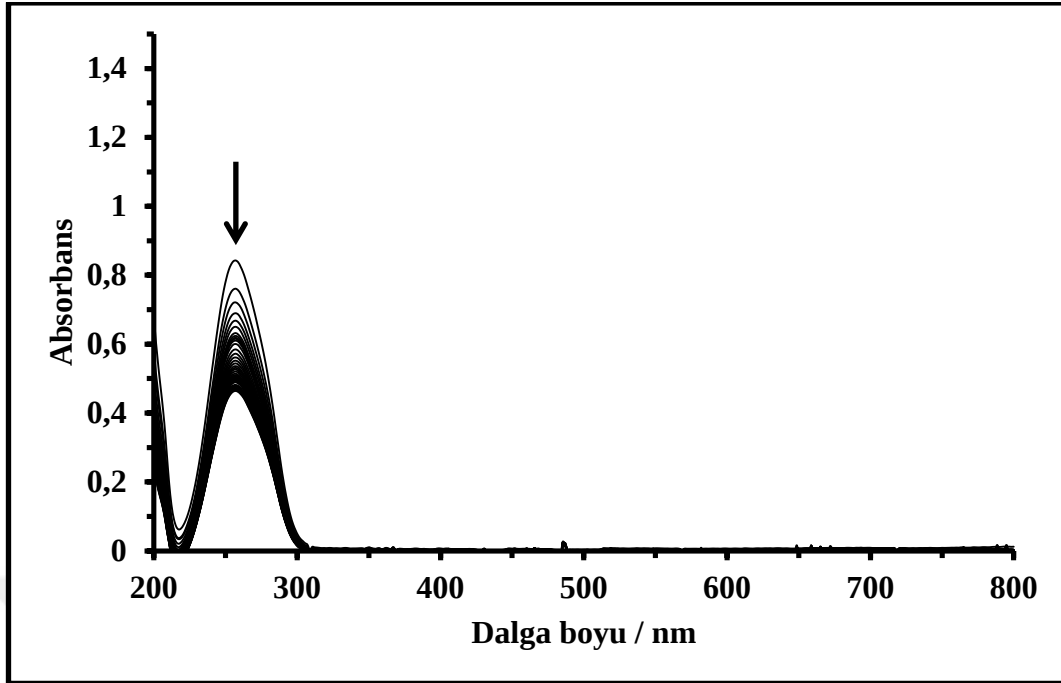
Pestisitlerin adsorpsiyon davranışları, deneysel adsorpsiyon verilerinin yalancı birinci-mertebeden ve yalancı ikinci-mertebeden kinetik modellere göre işlenmesiyle incelenmiştir (Bölüm 2.6.2.1 ve Bölüm 2.6.2.2). Bu kinetik modellerin doğrusal formları sırasıyla Eşitlik 2.4 ve Eşitlik 2.5'te verilmiştir.

Denge anında birim adsorbent madde başına adsorbe olan adsorbat miktarı (q_e , *deneysel*), adsorpsiyon sonunda adsorbatın ulaştığı denge konsantrasyonu (C_e) ve başlangıç konsantrasyonu (C_0) kullanılarak Eşitlik 3.2 yardımıyla hesaplanmıştır. Herhangi bir zamanda (t), birim adsorbent madde başına adsorbe olan adsorbat miktarı (q_t) değerleri ise yine Eşitlik 3.2 kullanılarak, fakat bu kez q_e yerine q_t , C_e yerine de C_t (herhangi bir zamandaki konsantrasyon) yazılarak hesaplanmıştır. Bu q_e , *deneysel* ve q_t değerleri kullanılarak $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t verileri Eşitlik 2.4'e göre doğrusal regresyon analiziyle, t/q_t 'ye karşı t verileri de Eşitlik 2.5'e göre doğrusal regresyon analiziyle işlenerek sırasıyla birinci ve ikinci mertebe modellerine göre q_e , *hesaplanan* değerleri ve ilgili hız sabitleri (k_1 ve k_2) bulunmuştur.

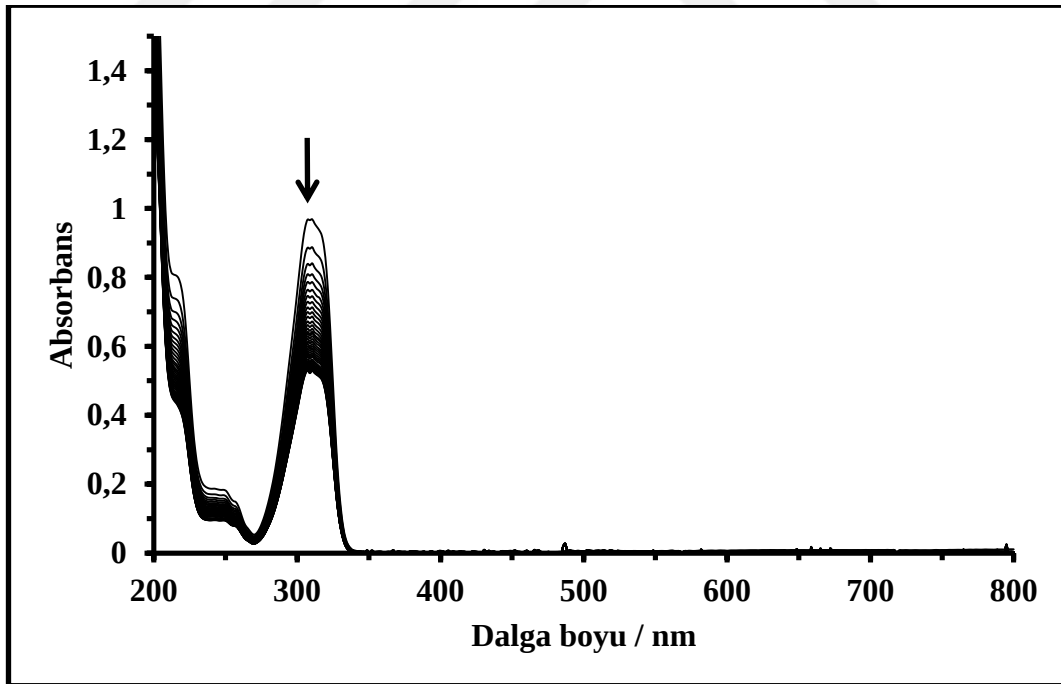
Yukarıdaki iki paragrafta anlatılan kinetik işlemler, tüm pestisitlerin hem adsorpsiyon hem de elektrosorpsiyon verileri için ortak olarak uygulandığından burada genel olarak yapılan işlem özetlenmiştir. Herbir grup pestisitinin adsorpsiyonu ve elektrosorpsiyonu için elde edilen kinetik bulgular, tartışmaları takip eden ilgili bölümlerde verilecektir.

4.5. PQ, DQ ve DFQ'nun AKK Üzerine Adsorpsiyonu

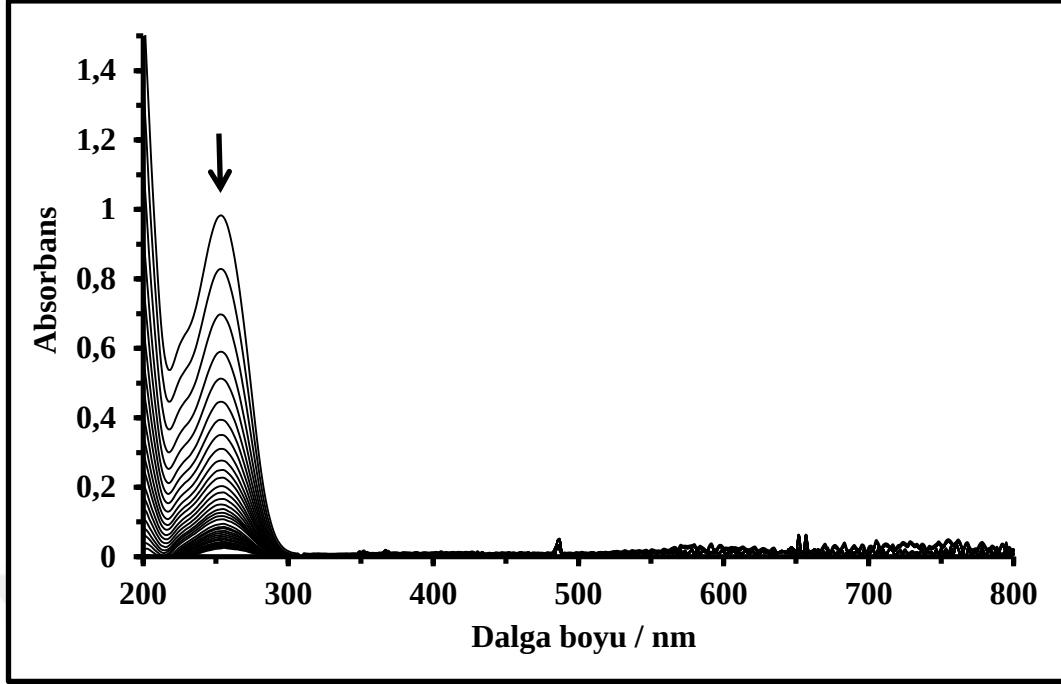
PQ, DQ ve DFQ'nun AKK üzerine adsorpsiyonu Bölüm 3.7.1'de aktarılmış metot takip edilerek incelenmiştir. Adsorpsiyon işlemleri, doğru bir kıyaslama yapılabilmesi amacıyla, PQ, DQ ve DFQ'nun birbirine yakın başlangıç konsantrasyonundaki ve aynı hacimdeki (20 mL) çözeltilerine aynı miktarda AKK ($18,0 \pm 0,1$ mg) daldırılarak yapılmıştır. Yapılan ön denemeler sonucunda adsorpsiyon süresi olarak 360 dakika uygun bulunmuştur. PQ, DQ ve DFQ'nun doğal pH ortamında yapılmış adsorpsiyon çalışmaları sonucunda, 200-800 nm aralığında elde edilmiş taramalı kinetik spektrumları sırasıyla Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de verilmiştir. Taramalar iki dakikada bir yapılmış olmasına rağmen, biraz daha sade ve anlaşılır bir görüntü vermek için şekillerde sadece 10'ar dakika aralıklarda elde edilen spektrumlara yer verilmiştir. Görüldüğü gibi AKK üzerine gerçekleşen adsorpsiyon sonucunda çözelti konsantrasyonları işlem dengeye ulaşmaya kadar gözle görülür oranda azalmıştır. DFQ'nun PQ ve DQ'ya göre aynı koşullar altında AKK tarafından daha büyük oranda adsorbe edildiği spektrumlardan görsel olarak anlaşılabilmektedir.



Şekil 4.9. PQ'nun adsorpsiyon başlangıcından itibaren 10 dakikada bir alınan taramalı kinetik spektrumları. Başlangıç konsantrasyonu $4,59 \times 10^{-5}$ M ve AKK $18,0 \pm 0,1$ mg'dır. Başlangıç spektrumu en üstte olup zamanla ok yönünde ilerlemiştir



Şekil 4.10. DQ'nun adsorpsiyon başlangıcından itibaren 10 dakikada bir alınan taramalı kinetik spektrumları. Başlangıç konsantrasyonu $4,66 \times 10^{-5}$ M ve AKK $18,0 \pm 0,1$ mg'dır. Başlangıç spektrumu en üstte olup zamanla ok yönünde ilerlemiştir

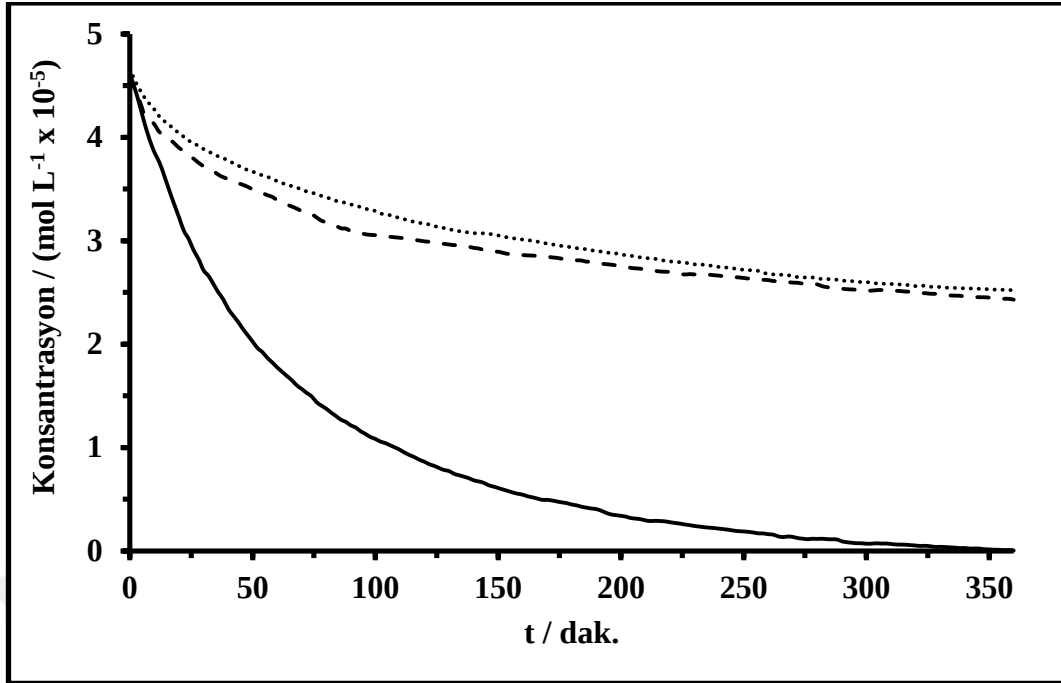


Şekil 4.11. DFQ'nun adsorpsiyon başlangıcından itibaren 10 dakikada bir alınan taramalı kinetik spektrumları. Başlangıç konsantrasyonu $4,61 \times 10^{-5}$ M ve AKK $18,0 \pm 0,1$ mg'dır. Başlangıç spektrumu en üstte olup zamanla ok yönünde ilerlemiştir

Adsorpsiyon kinetiğinin ve gerçekleşen adsorpsiyon miktarının kantitatif olarak belirlenmesi amacıyla herbir pestisit için kendi $\lambda_{\max}$ değerlerindeki absorbanslar ilgili kalibrasyon eşitlikleri yardımıyla konsantrasyona dönüştürülmüş ve zamana karşı grafikleri çizilmiştir. Bu grafikler PQ, DQ ve DFQ için karşılaştırma yapabilmek amacıyla Şekil 4.12'de topluca verilmiştir. 360 dakika sonunda adsorpsiyonun her üç pestisit için de dengeye ulaştığı varsayılabilir. Bu süre sonunda gerçekleşen % adsorpsiyon verimi Eşitlik 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır;

$$\% \text{ adsorpsiyon verimi} = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

Burada C_0 çözeltinin başlangıç konsantrasyonunu, C_e ise çözeltinin adsorpsiyon süresi sonunda ulaştığı varsayılan denge konsantrasyonunu ifade etmektedir.



Şekil 4.12. PQ (- -), DQ (---) ve DFQ (—)'nin AKK üzerine adsorpsiyonunda pestisit konsantrasyonlarının zamanla değişimi

PQ, DQ ve DFQ'nun sırasıyla $4,59 \times 10^{-5}$ M, $4,66 \times 10^{-5}$ M ve $4,61 \times 10^{-5}$ M olan başlangıç konsantrasyonları (C_0), pestisit-AKK yüzeyi etkileşimleri sonucunda ulaşıldığı varsayılan denge anında (C_e) sırasıyla $2,43 \times 10^{-5}$ M, $2,52 \times 10^{-5}$ M ve $3,19 \times 10^{-8}$ M'a azalmıştır. PQ, DQ ve DFQ'nun adsorpsiyon verimi sırasıyla %47,1, %45,9 ve %99,9'tür.

Adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşimlerde adsorbentin gözenek boyutu ve dağılımı, adsorbat molekülünün büyüklüğü, adsorbat çözeltisinin pH'ı ve adsorbent ile adsorbatın yapılarında bulunan fonksiyonel gruplar önemli rol oynarlar. Adsorbat molekülünün büyüklüğünü belirlemek için pestisitlerin molekül yapıları ChemSketch programında çizilmiş ve yaklaşık molekül boyutları hesaplanmıştır. PQ, DQ ve DFQ'ya ait molekül boyutları Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. PQ, DQ ve DFQ'nun molekül boyutları

Pestisit	Genişlik (nm)	Uzunluk (nm)
PQ	0,47	1,16
DQ	0,61	0,99
DFQ	0,89	1,32

Pestisitlerin, büyüklük bakımından molekül yapılarının dar olan kısımlardan AKK'nın gözeneklerine daha rahat sığarak adsorbe olmaları beklenen bir davranıştır (Ayrancı ve Duman 2009). Şekil 4.8'de gözenek hacmine karşı gözenek genişliği sonuçları incelendiğinde, AKK'nın gözeneklerinin büyük oranda (> %95) mikro gözenekli (< 2 nm) karakterde olduğu görülmektedir. PQ, DQ ve DFQ'nun molekül

genişlikleri sırasıyla 0,47 nm, 0,61 nm ve 0,89 nm hesaplanmıştır (Çizelge 4.3). Gözenek dağılımı sonuçlarına göre toplam gözenek hacminin %93'ü 0,47 nm'den, %76'sı 0,61 nm'den ve %54'ü 0,89 nm'den büyük bulunmuştur (bu yüzdelere Şekil 4.8'deki dağılım grafiğinin EK-3'te verilen sayısal değerleri kullanılarak hesaplanmıştır). DFQ, PQ ve DQ'ya göre AKK üzerinde daha az oranda kullanılabilir gözenek hacmine sahipken neredeyse tamamen adsorbe olan pestisit olmuştur. Bu durum göstermektedir ki PQ, DQ ve DFQ'nun AKK üzerine gerçekleşen adsorpsiyonunda molekül genişlikleri ile AKK'nın gözenek hacmi sınırlayıcı bir etken olmamıştır. Dolayısıyla adsorpsiyon pestisit çözeltilerin pH değerleri, adsorbentin pH_{pzc} değeri ve pestisit ile AKK arasında gerçekleşmesi mümkün etkileşimler de incelenerek aydınlatılmıştır.

Adsorbent-adsorbat etkileşiminde diğer bir önemli etken adsorbat çözeltilerinin başlangıç pH değerleridir. Doğal pH ortamlarında hazırlanmış PQ, DQ ve DFQ'ya ait sulu çözeltilerin adsorpsiyon başlangıcındaki ve sonundaki pH değerleri Çizelge 4.4'te verilmiştir. Buradan görüleceği üzere adsorpsiyonun başından sonuna kadar pH değerleri her 3 pestisit için de önemli değişiklik göstermemiştir. 3 pestisitinde pH değerlerinin pH_{pzc} 'ye doğru yönelim göstermesi, AKK üzerindeki net yükün sıfıra (nötr) yaklaşması şeklinde yorumlanabilir. Bu sonuçlar pestisit çözelti pH'larının, pestisitlerin adsorpsiyonunda, kinetik ve denge verilerinde gözlemlenen eğilimi belirleyici bir faktör olmadığını göstermektedir.

Çizelge 4.4. PQ, DQ ve DFQ çözeltilerinin adsorpsiyon işleminde ölçülen başlangıç ve bitiş pH değerleri

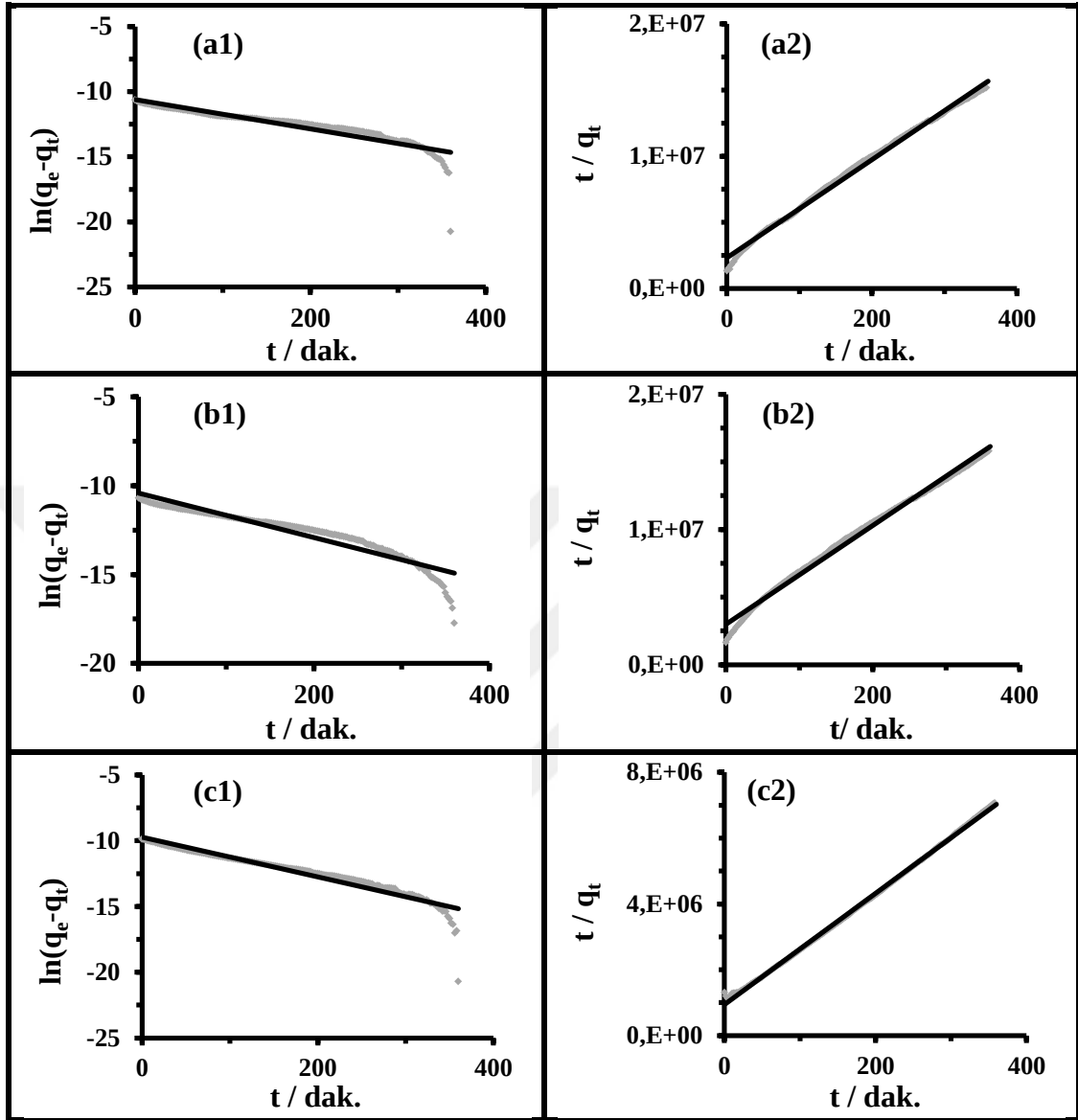
Pestisit	Başlangıç pH'ı	Son pH
PQ	6,90	7,36
DQ	6,30	6,80
DFQ	8,70	8,22

PQ, DQ ve DFQ'nun molekül yapıları (Şekil 2.3, Şekil 2.4 ve Şekil 2.5) incelendiğinde aromatik halkalı pozitif yüklü maddeler oldukları görülmektedir. Çözelti pH'larına bakıldığında (Çizelge 4.4) PQ ve DQ'nun pH'larının pH_{pzc} 'den düşük, DFQ'nun ise pH_{pzc} 'den yüksek olduğu görülebilir. PQ ve DQ'ya ait çözelti pH'larının pH_{pzc} değerinden biraz düşük değerde olması AKK yüzeyinin az da olsa net bir pozitif yüke sahip olduğunu gösterir. Hem PQ ve DQ'nun iki net pozitif yüke sahip olması hem de AKK yüzeyinin zayıf da olsa pozitif yüke sahip olması aralarındaki çekimi olumsuz etkilemektedir. Buna rağmen adsorpsiyon sonuçlarına baktığımızda PQ ve DQ'nun yaklaşık %50 oranında AKK üzerine adsorbe olduğunu görülmektedir. Buradan adsorbat ile adsorbentin yapılarındaki π bağları arasında gerçekleşen π - π dispersiyon kuvvetlerinin (Bayram vd. 2009) daha baskın davranarak gözlenen adsorpsiyona neden olduğu düşünülmektedir.

PQ ve DQ çözeltilerinin tersine DFQ çözeltisinin adsorpsiyon süresince pH değerinin pH_{pzc} değerinden (pH_{pzc} 7,4) biraz büyük olduğu görülmektedir (Çizelge 4.4). Bu AKK yüzeyinin az da olsa net bir negatif yüke sahip olduğunu gösterir. DFQ'nun

yapısında (Şekil 2.5) bulunan azot atomlarından bir tanesinin pozitif yüklü olması sonucunda molekül de pozitif yüklü hale gelmiştir. AKK yüzeyinin negatif DFQ'nun pozitif yüklü olması aralarında bir elektrostatik çekim meydana getirmiştir. DFQ adsorpsiyonunun oldukça fazla olmasında, bu elektrostatik çekime ek olarak, pestisitinin yapısındaki π bağları ile AKK yüzeyindeki aktif grupların içerdiği π bağları arasında meydana gelen π - π dispersiyon kuvvetlerinin de etkili olduğu söylenebilir. DFQ yapısındaki çift bağ sayısının (8 adet) PQ'nun ve DQ'nun yapılarındaki çift bağ sayılarına göre (her ikisinde de 6 adet) fazla olması, dolayısıyla bu iki pestisite göre yüzeyle daha kuvvetli π - π etkileşimine girmesi DFQ'nun PQ ve DQ'dan daha fazla adsorpsiyon göstermesinin diğer bir sebebi olarak görülebilir (Ayrancı ve Duman 2010).

PQ, DQ ve DFQ'nun adsorpsiyon sonuçlarının yalancı 1. mertebeden eşitlik ile değerlendirilmesi sonucu elde edilen $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t ve yalancı 2. mertebeden eşitlik ile değerlendirilmesi sonucu elde edilen t/q_t 'ye karşı t grafikleri Şekil 4.13'te verilmiştir. Bu grafiklerdeki verilerin ilgili modele göre doğrusal regresyon analizi sonucunda elde edilen doğrular da Şekil 4.13'te gösterilmiş, yine aynı analizin sağladığı model parametreleri de Çizelge 4.5'te verilmiştir. q_e , r ve k_1 ile k_2 sırasıyla denge adsorpsiyon miktarını, korelasyon katsayısını ve hız sabitlerini göstermektedir.



Şekil 4.13. PQ, DQ ve DFQ'nun adsorpsiyonu sonucunda elde edilen veriler ile yalancı 1. mertebeden eşitlik kullanılarak çizilen $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t (sırasıyla **a1**, **b1**, **c1**) ve yalancı 2. mertebeden eşitlik kullanılarak çizilen t/q_t 'ye karşı t (sırasıyla **a2**, **b2**, **c2**) grafikleri. ($\diamond$): deneysel noktalar (şekilde açık gri kalın çizgi olarak görünmektedir), (—): deneysel verilerin ilgili modele göre doğrusal regresyonu ile elde edilen en iyi doğrular

Çizelge 4.5. PQ, DQ ve DFQ'nun adsorpsiyonu sonucu deneysel ve hesaplanmış denge adsorpsiyon miktarı (q_e) değerleri, yalancı 1. mertebeden ve yalancı 2. mertebeden kinetik modellere göre hız sabitleri (sırasıyla k_1 ve k_2), yüzde bağıl sapma (P) değerleri ve korelasyon katsayıları (r)

Pestisit	$q_e / (\text{mol g}^{-1})$ deneysel	Yalancı 1. mertebe				Yalancı 2. mertebe			
		$k_1 / (\text{dak}^{-1})$	P	$q_e / (\text{mol g}^{-1})$ hesaplanan	r	$k_2 / (\text{g (mol dak)}^{-1})$	P	$q_e / (\text{mol g}^{-1})$ hesaplanan	r
PQ	$2,37 \times 10^{-5}$	$1,13 \times 10^{-2}$	11,65	$2,85 \times 10^{-5}$	0,8123	37150	4,83	$2,29 \times 10^{-5}$	0,9956
DQ	$2,28 \times 10^{-5}$	$1,25 \times 10^{-2}$	20,07	$3,57 \times 10^{-5}$	0,8851	36549	3,93	$2,20 \times 10^{-5}$	0,9928
DFQ	$5,06 \times 10^{-5}$	$1,51 \times 10^{-2}$	12,40	$3,90 \times 10^{-5}$	0,8967	16889	1,94	$5,04 \times 10^{-5}$	0,9990

Pestisitlerin adsorpsiyon kinetiği Çizelge 4.5'teki deneysel ve hesaplanan veriler kullanılarak değerlendirilmiştir. Kinetik değerlendirmesi yapılırken öncelikle incelenen parametre korelasyon katsayılarıdır. PQ, DQ ve DFQ için yalancı 2. mertebenden model ile elde edilmiş korelasyon katsayılarının, yalancı 1. mertebenden model ile elde edilenlere göre bire daha yakın olduğu tespit edilmiştir. Bu parametreden yola çıkarak adsorpsiyon kinetiğinin yalancı 2. mertebenden model ile uyumluluğunun daha iyi olduğu söylenebilir.

Gerçekleşen adsorpsiyon kinetiğinin hangi modele daha uygun olduğu belirlenirken kullanılan bir diğer parametre de Eşitlik 4.2 ile verilen yüzde bağıl sapma (P) değeridir;

$$P = \left(\frac{100}{N} \right) \sum \left(\frac{|q_{t,deneysel} - q_{t,beklenen}|}{q_{t,deneysel}} \right) \quad (4.2)$$

Burada N elde edilen veri sayısını, $q_{t,deneysel}$ herhangi bir zamandaki deneysel q_t 'yi, $q_{t,beklenen}$ ise ilgili kinetik modele göre t zamanında beklenen q_t değerini ifade etmektedir. Bu eşitliğe göre hesaplanan P değerleri Çizelge 4.5'te yer almaktadır.

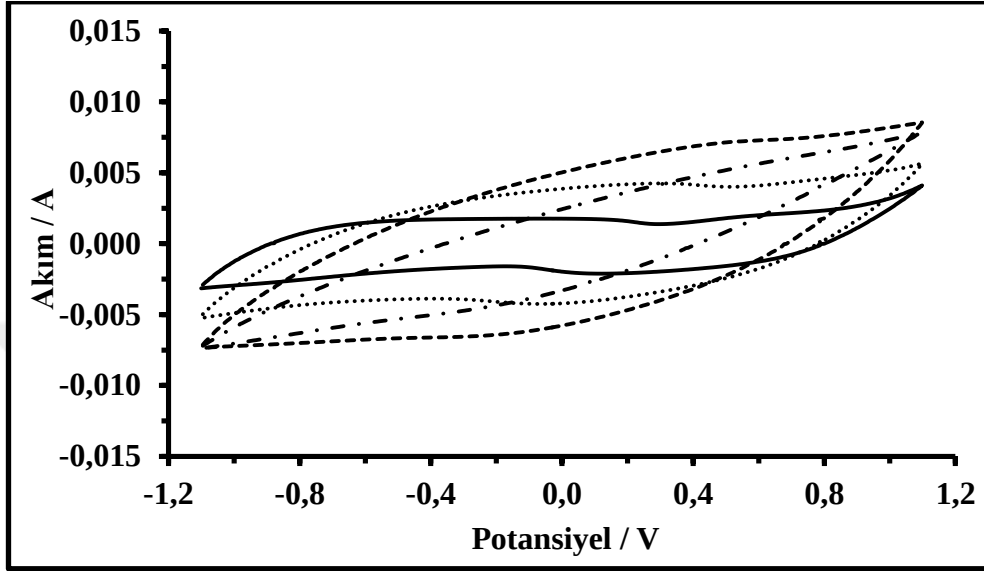
Modellerden biri için hesaplanan P değerinin diğer model için elde edilen P değerinden küçük olması durumunda, küçük değere sahip kinetik modelin deneysel veriler ile daha uyumlu olduğu söylenebilmektedir. $P < 5$ olması durumunda ise gerçekleşen adsorpsiyonun ilgili kinetik model ile mükemmel bir uyum gösterdiği söylenebilir (Duman ve Ayrancı 2010). Çizelge 4.5'deki P değerleri incelendiğinde yalancı 2. mertebenden modele göre hesaplanan P değerlerinin hem yalancı 1. mertebenden modele göre elde edilenlerden, hem de belirleyici değer olan 5'ten küçük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla P değerine dayanarak da yalancı 2. mertebenden modelin gerçekleşen adsorpsiyonla daha uyumlu olduğu sonucuna varılmaktadır.

Kinetik modeli belirlerken kontrol edilmesi gereken diğer bir parametre ise q_e , *deneysel* ile q_e , *hesaplanan* değerlerinin birbirine yakınlığıdır. Çizelge 4.5'ten görüleceği üzere PQ, DQ ve DFQ için yalancı 2. mertebenden kinetik model ile edilen q_e , *hesaplanan* değerleri q_e , *deneysel* değerlerine yalancı birinci mertebenden modelle elde edilenlere göre daha yakındır. Dolayısıyla hem bu karşılaştırma hem de yukarıdaki korelasyon katsayısı ve P değerleri karşılaştırması, her üç pestisit adsorpsiyon kinetiğinin yalancı 2. mertebeye göre olduğunu desteklemektedir (Bayram vd. 2009).

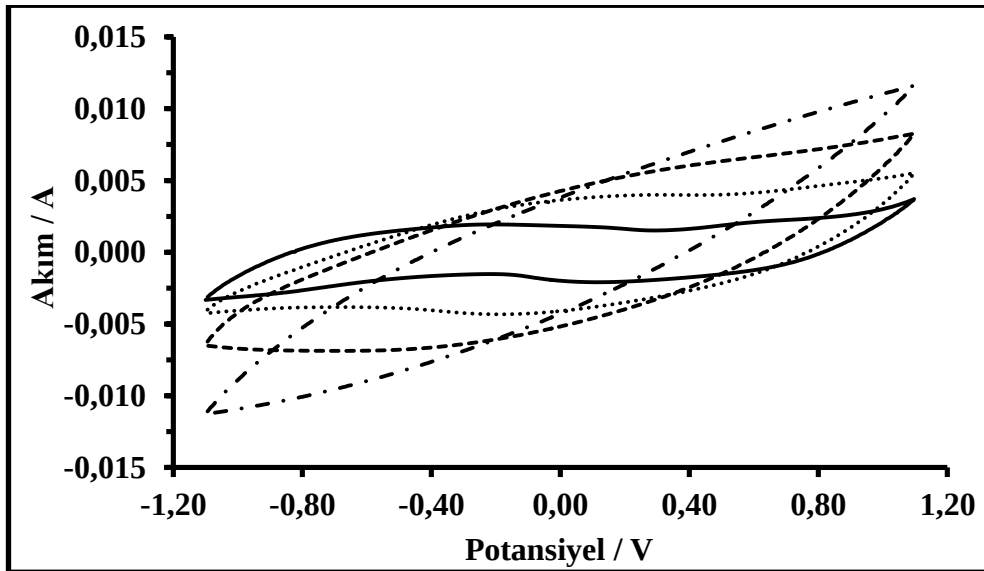
4.6. PQ, DQ ve DFQ'nun Döngüsel Voltametri Çalışmaları

PQ, DQ ve DFQ'nun dönüşümlü voltamogramları Bölüm 3.8'deki yöntem takip edilerek 2 mV s^{-1} , 5 mV s^{-1} , 10 mV s^{-1} ve 25 mV s^{-1} tarama hızlarında alınmıştır. Öncelikle sadece destek elektrolit olan $0,01 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ içeren çözelti hazırlanmış ve elektrolitik hücrede $-1,1 \text{ V}$ ile $+1,1 \text{ V}$ potansiyel aralığında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Böylece destek elektrolit çözeltisinden kaynaklanabilecek Faradaik reaksiyonların varlığı kontrol edilmiştir. Daha sonrasında aynı potansiyel aralığında ve yine 4 farklı tarama hızında, $0,01 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ destek elektrolit çözeltisindeki PQ, DQ ve DFQ için voltamogramlar alınmıştır. Farklı hızlarda elde edilmiş dönüşümlü voltamogramlar destek elektrolit çözeltisi, PQ, DQ ve DFQ için ayrı ayrı sırasıyla Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de verilmiştir. Bu voltamogramlardan 2 mV s^{-1}

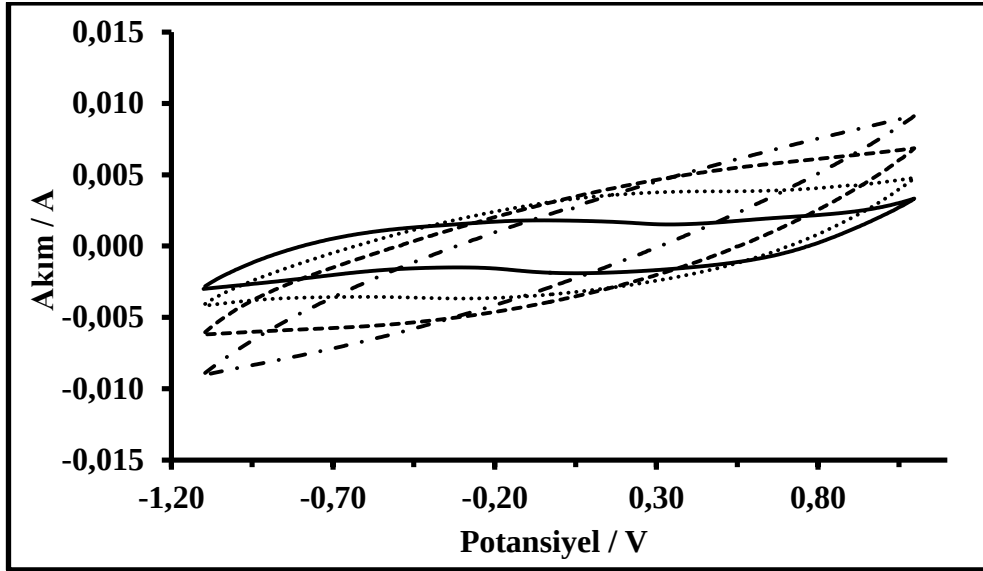
¹ tarama hızındakiler ayrılarak Şekil 4.18’de birarada gösterilmiştir. Gerek herbir pestisitın farklı tarama hızlarındaki voltamogramlardan gerekse aynı tarama hızındaki farklı pestisitlerin voltamogramları incelendiğinde hem destek elektrolit olan 0,01 M Na₂SO₄’ta hem de bu destek elektrolit ile hazırlanmış pestisit çözeltilerinde, uygulanan potansiyel aralığında herhangi bir indirgenme-yükseltgenme reaksiyonu gerçekleşmediği gözlenebilir.



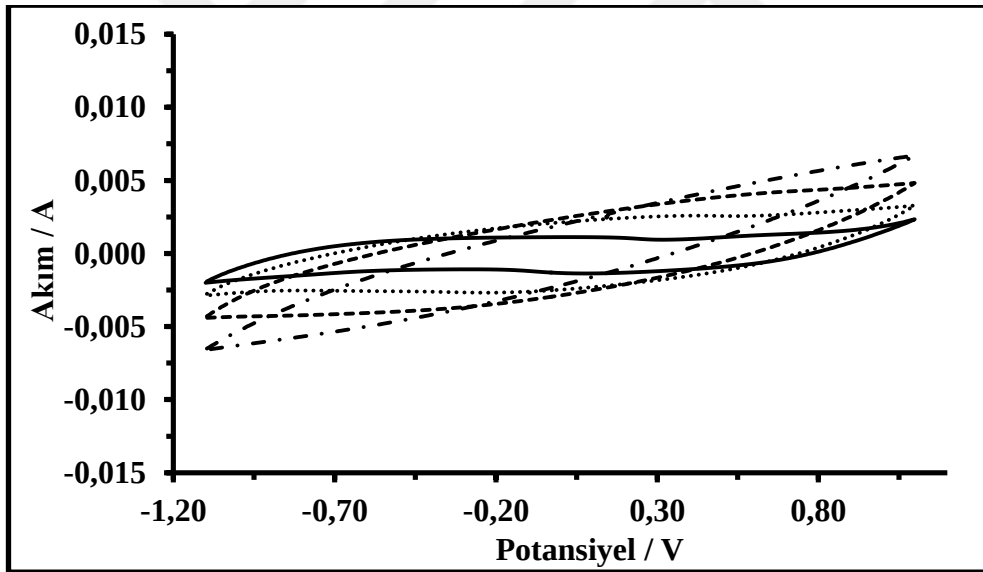
Şekil 4.14. 0,01 M Na₂SO₄’a ait farklı tarama hızlarında elde edilmiş döngüsel voltamogramlar. (—) 2 mV s⁻¹, (····) 5 mV s⁻¹, (---) 10 mV s⁻¹, (— · —) 25 mV s⁻¹



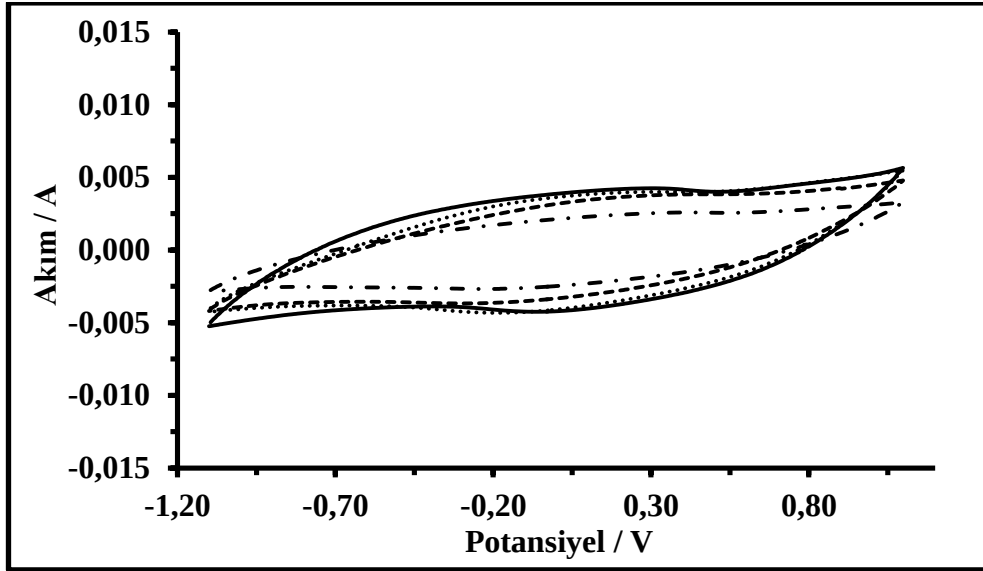
Şekil 4.15. 0,01 M Na₂SO₄ ile hazırlanmış 1 x 10⁻³ M PQ çözeltilisine ait farklı tarama hızlarında elde edilmiş döngüsel voltamogramlar. (—) 2 mV s⁻¹, (····) 5 mV s⁻¹, (---) 10 mV s⁻¹, (— · —) 25 mV s⁻¹



Şekil 4.16. 0,01 M Na₂SO₄ ile hazırlanmış 1×10^{-3} M DQ çözeltisine ait farklı tarama hızlarında elde edilmiş döngüsel voltamogramlar. (—) 2 mV s^{-1} , (····) 5 mV s^{-1} , (--) 10 mV s^{-1} , (—·—) 25 mV s^{-1}



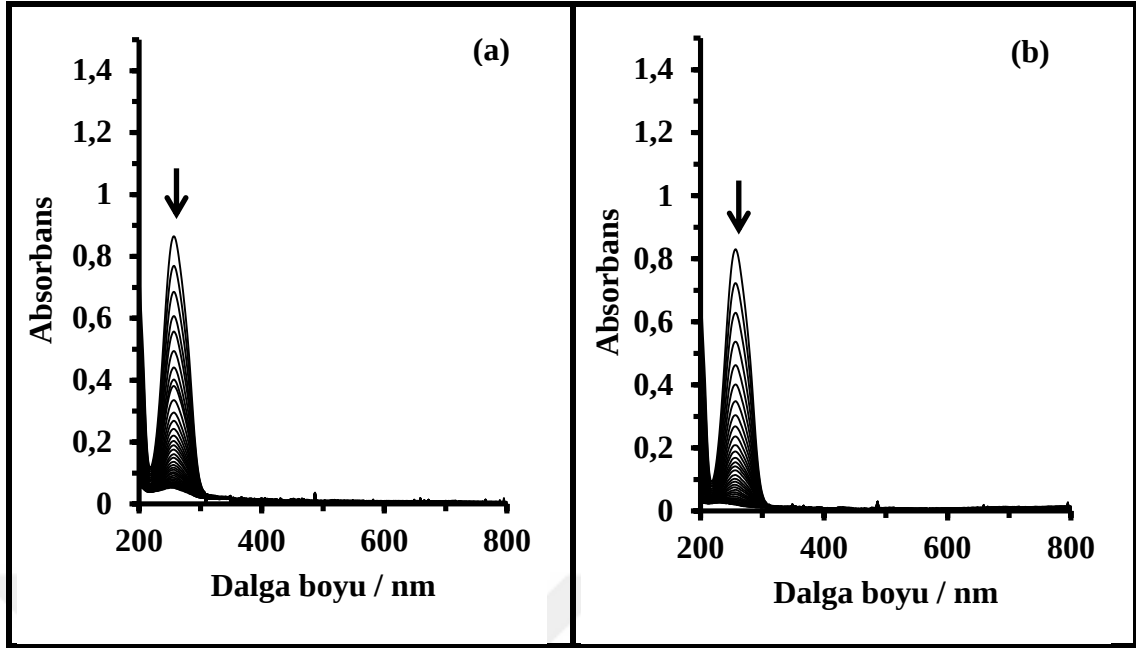
Şekil 4.17. 0,01 M Na₂SO₄ ile hazırlanmış 1×10^{-3} M DFQ çözeltisine ait farklı tarama hızlarında elde edilmiş döngüsel voltamogramlar. (—) 2 mV s^{-1} , (····) 5 mV s^{-1} , (--) 10 mV s^{-1} , (—·—) 25 mV s^{-1}



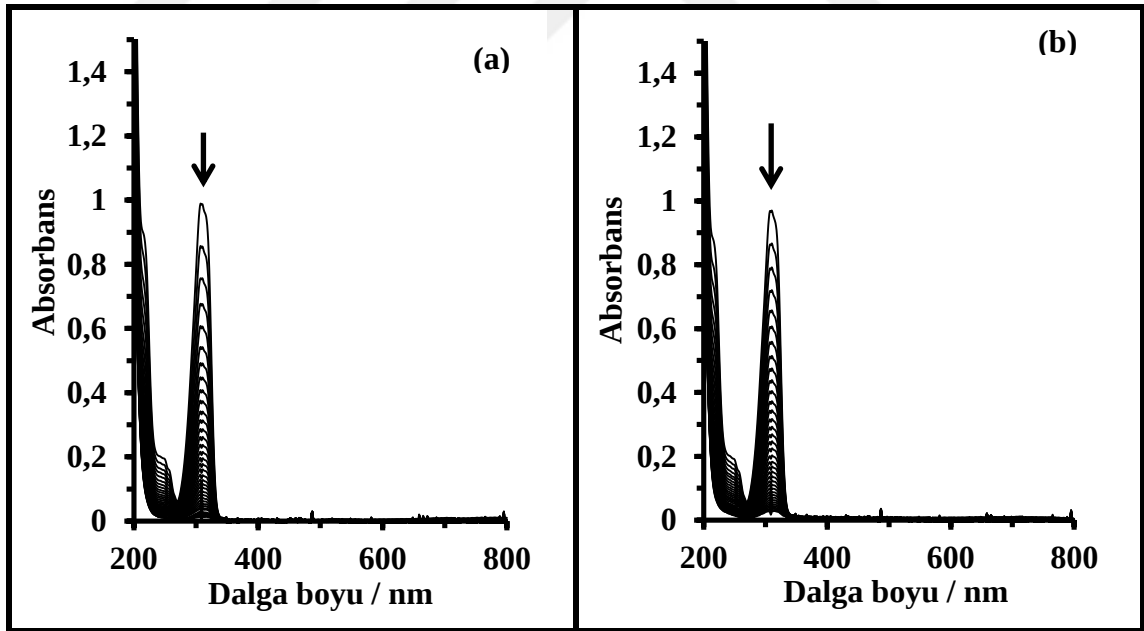
Şekil 4.18. 2 mV s^{-1} tarama hızında alınmış $0,01 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (—), PQ (····), DQ (--) ve DFQ'ya (-·-) ait dönüşümlü voltamogramlar

4.7. PQ, DQ ve DFQ'nun AKK Üzerine Elektrosorpsiyonu

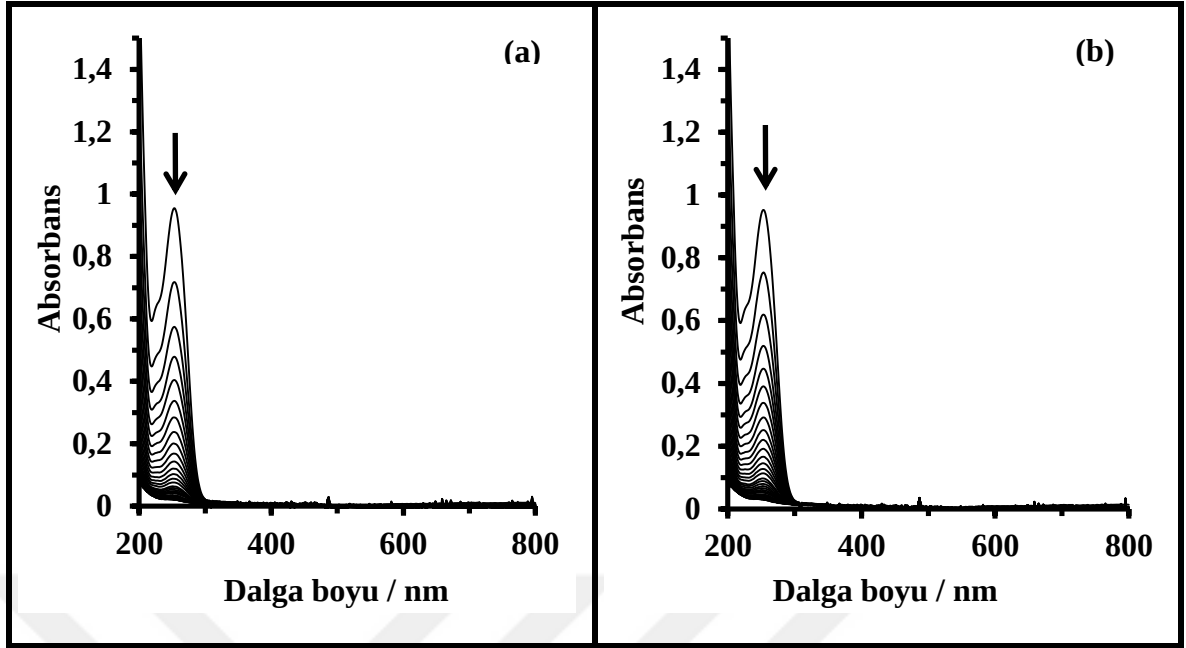
PQ, DQ ve DFQ'nun AKK üzerine elektrosorpsiyonu Bölüm 3.9.1'de anlatılan metot takip edilerek gerçekleştirilmiştir. Elektrosorpsiyon işlemi, adsorpsiyon ile doğru bir kıyaslama yapılabilmesi amacıyla birbirine yakın başlangıç konsantrasyonunda, aynı hacimde (20 mL) pestisit çözeltisi ve aynı miktarda AKK ($18,0 \pm 0,1 \text{ mg}$) kullanılarak yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında 360 dakika içerisinde çözelti konsantrasyonlarının dengeye ulaştığı varsayıldığından ve elektrosorpsiyon çalışmaları ile bu sürenin uzamayacağı düşünülerek işlem süresi değiştirilmemiştir. PQ, DQ ve DFQ'nun doğal pH ortamında, orta ve uç değer olacak şekilde iki farklı potansiyel ($-0,5 \text{ V}$ ve $-1,0 \text{ V}$) uygulanmasıyla gerçekleştirilmiş elektrosorpsiyonu süresince $200\text{-}800 \text{ nm}$ aralığında elde edilen taramalı kinetik spektrumları sırasıyla Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de verilmiştir. Bu şekillerde anlaşılabilir bir görüntü elde edilebilmesi için 10 dakikada bir alınmış spektrumlara yer verilmiştir (esasinda 2 dakikada bir alınmış olmasına rağmen). Görüldüğü gibi AKK üzerine gerçekleşen elektrosorpsiyon, çalışılan her iki potansiyel değerinde de pestisitlerin neredeyse tamamen çözeltiden uzaklaştırılmasını sağlamıştır.



Şekil 4.19. PQ'nun -0,5 V (a) ve -1,0 V (b) potansiyel ile gerçekleşen elektrosorpsiyonuna ait 10 dakikada bir alınan taramalı kinetik spektrumları. Başlangıç konsantrasyonları (a) için $4,61 \times 10^{-5}$ M, (b) için $4,77 \times 10^{-5}$ M, AKK her ikisi için $18,0 \pm 0,1$ mg'dır. Başlangıç spektrumu en üstte olup zamanla ok yönünde ilerlemiştir

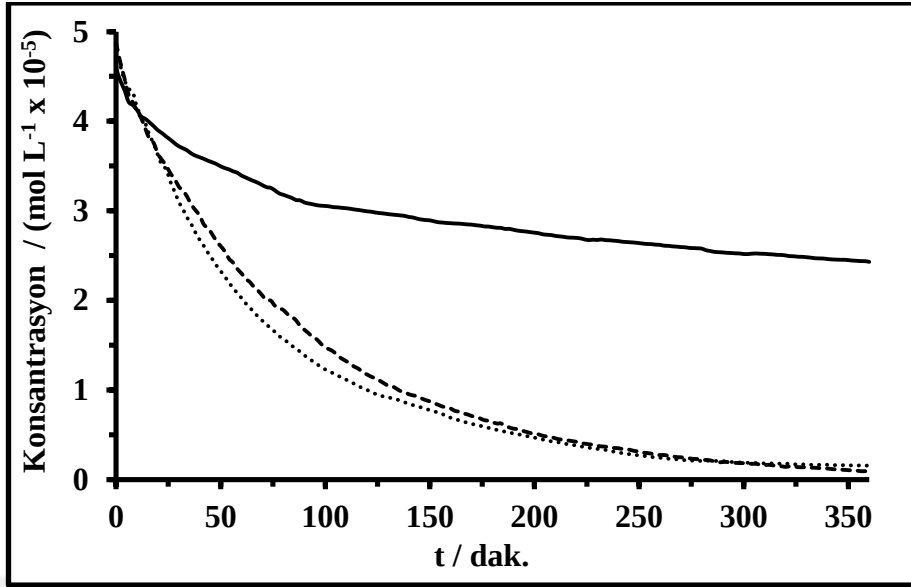


Şekil 4.20. DQ'nun -0,5 V (a) ve -1,0 V (b) potansiyel ile gerçekleşen elektrosorpsiyonuna ait 10 dakikada bir alınan taramalı kinetik spektrumları. Başlangıç konsantrasyonları (a) için $4,63 \times 10^{-5}$ M, (b) için $4,64 \times 10^{-5}$ M, AKK her ikisi için $18,0 \pm 0,1$ mg'dır. Başlangıç spektrumu en üstte olup zamanla ok yönünde ilerlemiştir

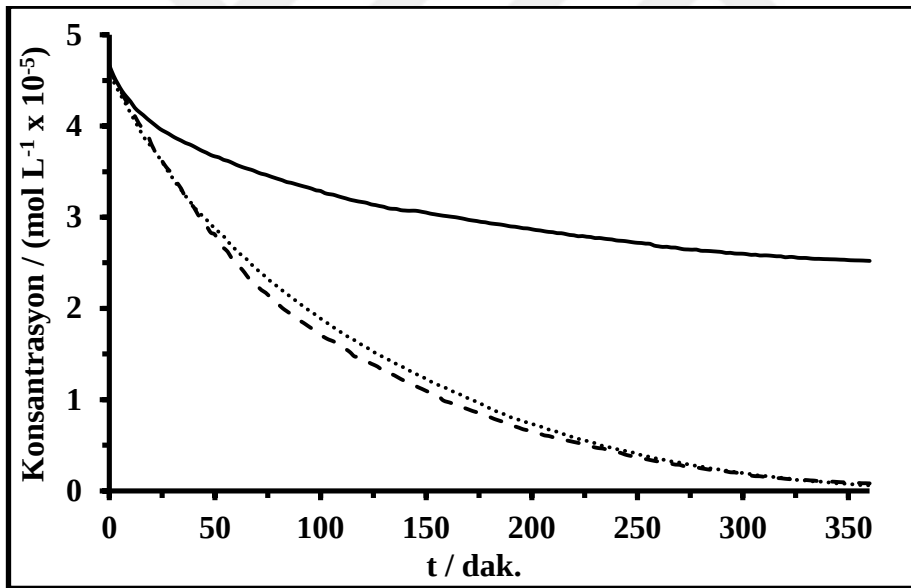


Şekil 4.21. DFQ'nun -0,5 V (a) ve -1,0 V (b) potansiyel ile gerçekleşen elektrosorpsiyonuna ait 10 dakikada bir alınan taramalı kinetik spektrumları. Başlangıç konsantrasyonları (a) için $4,56 \times 10^{-5}$ M, (b) için $4,45 \times 10^{-5}$ M, AKK her ikisi için $18,0 \pm 0,1$ mg'dır. Başlangıç spektrumu en üstte olup zamanla ok yönünde ilerlemiştir

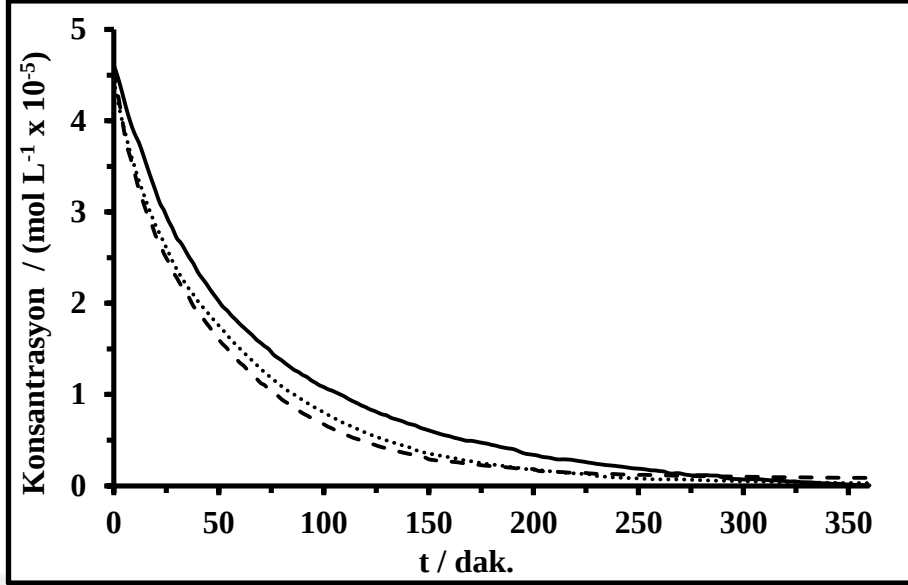
Elektrosorpsiyon kinetiğinin ve gerçekleşen elektrosorpsiyon miktarının kantitatif olarak belirlenmesi amacıyla $\lambda_{\max}$ değerlerindeki deneysel absorbans verileri konsantrasyona dönüştürülerek zamana karşı grafikleri çizilmiştir. PQ, DQ ve DFQ'nun AKK üzerine elektrosorpsiyonu için elde edilen bu grafikler sırasıyla Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'de gösterilmiştir. Bu şekillerde karşılaştırma yapabilmek amacıyla ilgili açık devre adsorpsiyon grafikleri (Şekil 4.12'de topluca verilen) de yer almıştır.



Şekil 4.22. PQ'nun açık devre adsorpsiyon (—) ile -0,5 V (- -) ve -1,0 V (····) potansiyel uygulanarak yapılmış elektrosorpsiyon çalışmalarında konsantrasyonun zamanla değişimi



Şekil 4.23. DQ'nun açık devre adsorpsiyon (—) ile -0,5 V (- -) ve -1,0 V (····) potansiyel uygulanarak yapılmış elektrosorpsiyon çalışmalarında konsantrasyonun zamanla değişimi



Şekil 4.24. DFQ'nun açık devre adsorpsiyon (—) ile -0,5 V (- -) ve -1,0 V (····) potansiyel uygulanarak yapılmış elektrosorpsiyon çalışmalarında konsantrasyonun zamanla değişimi

PQ, DQ ve DFQ'nun sırasıyla $4,88 \times 10^{-5}$ M, $4,63 \times 10^{-5}$ M ve $4,56 \times 10^{-5}$ M olan başlangıç konsantrasyonları (C_0), 360 dakikalık -0,5 V potansiyel uygulaması ile gerçekleştirilen elektrosorpsiyon işlemi sonucunda (C_e) sırasıyla $9,40 \times 10^{-7}$ M, $8,11 \times 10^{-7}$ M, $8,69 \times 10^{-7}$ M'a azalmıştır. PQ, DQ ve DFQ'nun sırasıyla $4,77 \times 10^{-5}$ M, $4,64 \times 10^{-5}$ M ve $4,45 \times 10^{-5}$ M olan başlangıç konsantrasyonları (C_0), -1,0 V potansiyel uygulaması ile gerçekleştirilen elektrosorpsiyon işlemi sonucunda (C_e) sırasıyla $1,56 \times 10^{-6}$ M, $6,02 \times 10^{-7}$ M, $2,89 \times 10^{-7}$ M'a azalmıştır. PQ, DQ ve DFQ'nun elektrosorpsiyonu sonucunda Eşitlik 4.1'e göre hesaplanan % elektrosorpsiyon verimleri Çizelge 4.6'da verilmiştir. Ayrıca aynı çizelgede elektrosorpsiyon uygulaması ile adsorpsiyona göre gözlemlenen yüzde değişimler de 5. sütunda yer almıştır. -0,5 V ile -1,0 V elektrosorpsiyon uygulamalarında birbirine oldukça yakın yüzde verim oranları görüldüğünden, açık devre ile kıyaslama yapılırken her iki elektrosorpsiyon veriminin ortalaması alınmıştır.

Çizelge 4.6. PQ, DQ ve DFQ'nun elektrosorpsiyonu ile açık devre adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan % adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon verimleri ile elektrosorpsiyon ile açık devre adsorpsiyon arasında gözlemlenen % değişimler

% elektrosorpsiyon ve açık devre adsorpsiyon verimleri				
Pestisit	-0,5 V Elektrosorpsiyon	-1,0 V Elektrosorpsiyon	Açık devre adsorpsiyon	Adsorpsiyona göre elektrosorpsiyondaki değişim
PQ	98,1	96,7	47,1	~% 107 artış
DQ	98,3	98,7	45,9	~% 114 artış
DFQ	99,1	99,4	99,9	değişim yok

PQ, DQ ve DFQ çözeltilerinin elektrosorpsiyon başlangıcındaki ve sonundaki pH değerleri Çizelge 4.7’de verilmiştir. Açık devre adsorpsiyonda olduğu gibi elektrosorpsiyon sürecinde de PQ ve DQ için pH’da biraz artma, DFQ için ise biraz azalma görülmektedir. Mutlak değer olarak 0,9-1,1 birim arasında olan bu pH değişimlerinin, çözeltilerin tamponlanmamış olduğu göz önüne alındığında, normal olduğu düşünülmektedir. Elektrosorpsiyondaki başlangıç ve bitiş arasındaki pH değişimlerinin açık devre adsorpsiyondakilere göre biraz daha fazla olması da zıt yüklerle yüklenmiş olan ÇE ve KE civarında H^+ ve OH^- iyonlarının dağılımlarının farklılığından kaynaklanabilir. Buradan pestisit çözelti pH’larının, pestisitlerin elektrosorpsiyonunda, kinetik ve denge verilerinde gözlemlenen eğilim için belirleyici bir faktör olmadığı söylenebilir.

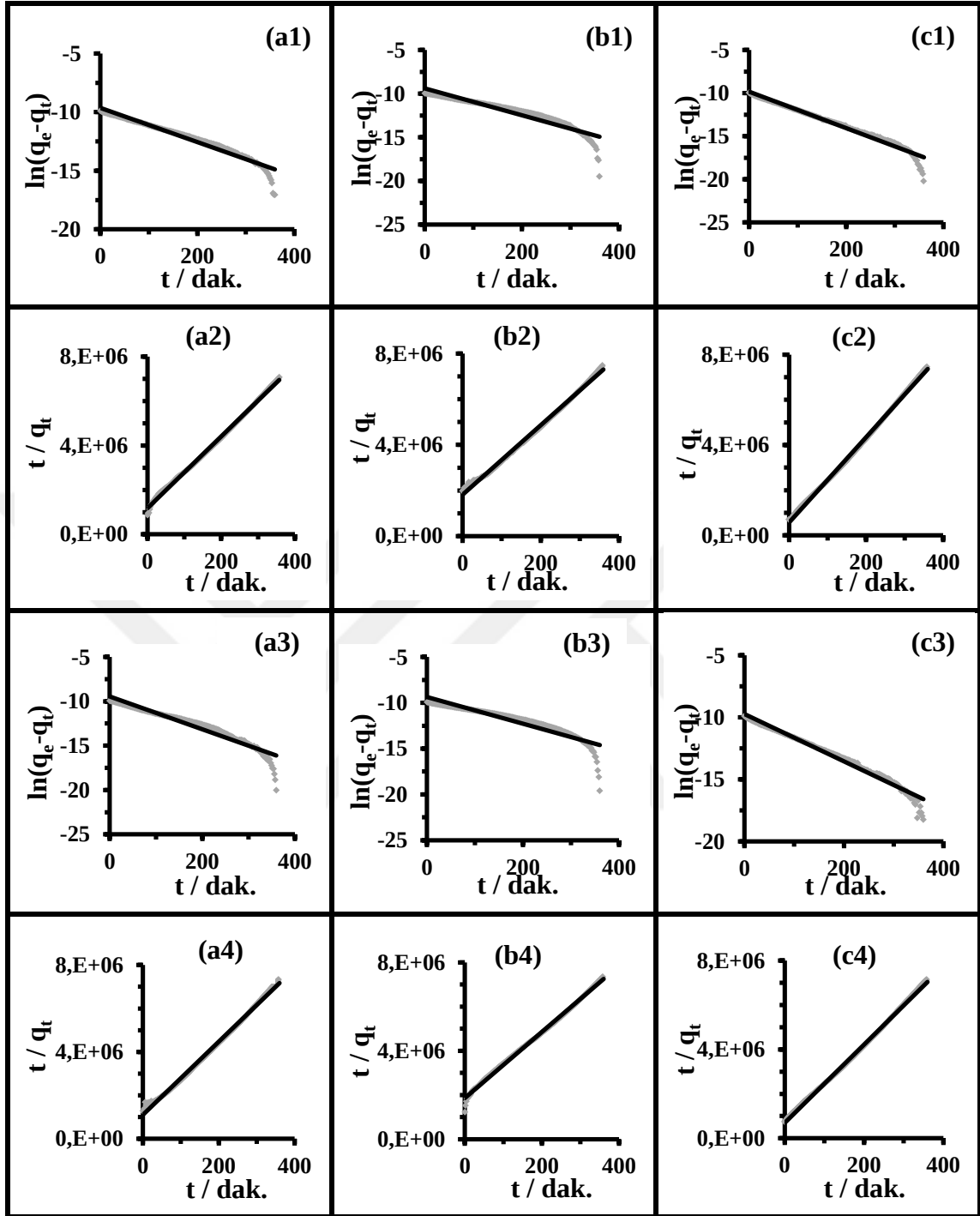
Çizelge 4.7. PQ, DQ ve DFQ çözeltilerinin elektrosorpsiyon işleminde ölçülen başlangıç ve bitiş pH değerleri

Pestisit	Başlangıç pH’ı	Açık devre adsorpsiyon son pH	-0,5 V elektrosorpsiyon son pH	-1,0 V elektrosorpsiyon son pH
PQ	6,90	7,36	7,81	7,92
DQ	6,30	6,80	7,87	7,34
DFQ	8,70	8,22	7,72	7,59

Elektrosorpsiyon yönteminde uygulanan potansiyel sayesinde polarizasyon artmış ve PQ ile DQ sulu ortamından neredeyse tamamen uzaklaştırılmıştır (sırasıyla Şekil 4.22 ve Şekil 4.23). Yapısında pozitif yüke sahip olan PQ ve DQ, başlangıçta çok az da olsa pozitif yüklü olan ($pH < pH_{pzc}$ olduğundan) AKK’nın uygulanan potansiyelle negatif yüklenmesiyle neredeyse tamamen yüzeye çekilmiştir. Sonuç olarak elektrosorpsiyon uygulaması, açık devre adsorpsiyon ile çözeltiden uzaklaştırılan PQ ve DQ pestisit miktarlarının 2 katından fazlasının uzaklaştırılabilmesini sağlamıştır (Çizelge 4.6). Ayrıca yine bu iki pestisitlerin elektrosorpsiyon ile uzaklaştırma hızlarının açık devre adsorpsiyon ile uzaklaştırma hızlarından çok daha yüksek olduğu da Şekil 4.22 ve 4.23’ten anlaşılabilmektedir. Yine bu iki şekilden PQ ve DQ için farklı 2 potansiyelin uygulamasının ne dengeye ulaşma süresinde ne de çözeltiden uzaklaştırılan pestisit miktarında belirgin bir farklılık yaratmadığı görülmektedir.

DFQ açık devre adsorpsiyon ile sulu çözeltiden neredeyse tamamen uzaklaştırılabilmişti (Şekil 4.19). Elektrosorpsiyon ile DFQ için bu uzaklaştırmanın biraz daha hızlı gerçekleştiği Şekil 4.24’ten görülebilir. Çözelti konsantrasyonunun dengeye ulaşması açık devre adsorpsiyon ile 340-350 dakika civarında gerçekleşmişken elektrosorpsiyon yöntemiyle uygulanan her 2 potansiyelde de 240-250 dakika civarında gerçekleştiği gözlemlenmektedir. DFQ’nun sulu çözelti ortamından daha hızlı şekilde uzaklaşması, artan polarizasyona bağlı olarak artan elektrostatik çekim kuvveti ile açıklanabilir. Bu da gösteriyor ki DFQ için elektrosorpsiyon tekniği, adsorpsiyon tekniğine göre hız avantajı sunarak pestisit sulu ortamdan daha kısa sürede uzaklaştırılabilmesini sağlamıştır.

PQ, DQ ve DFQ'nun elektrosorpsiyon sonuçlarının yalancı 1. mertebeden eşitlik ile değerlendirilmesi sonucu elde edilen $\ln(q_e - q_0)$ 'ye karşı t ve yalancı 2. mertebeden eşitlik ile değerlendirilmesi sonucu elde edilen t/q_t 'ye karşı t grafikleri Şekil 4.25'te verilmiştir. Bu grafiklerdeki verilerin ilgili modele göre doğrusal regresyon analizi sonucunda elde edilen doğrular da Şekil 4.25'te gösterilmiş, yine aynı analizin sağladığı model parametreleri de Çizelge 4.8'de verilmiştir. q_e , r ve k_1 ile k_2 denge adsorpsiyon miktarını, korelasyon katsayısını ve hız sabitlerini göstermektedir.



Şekil 4.25. PQ, DQ ve DFQ'nun elektrosorpsiyonu sonucunda elde edilen veriler ile yalancı 1.mertebeden eşitlik kullanılarak çizilen $\ln(q_e - q_t)$ 'ya karşı t (sırasıyla **a1**, **b1**, **c1**, **a3**, **b3**, **c3**) ve yalancı 2.mertebeden eşitlik kullanılarak çizilen t/q_t 'ye karşı t (sırasıyla **a2**, **b2**, **c2**, **a4**, **b4**, **c4**) grafikleri. **a1**, **b1**, **c1**, **a2**, **b2** ve **c2** -0,5 V, **a3**, **b3**, **c3**, **d1**, **d2**, **d3** -1,0 V uygulanan elektrosorpsiyon için çizilen grafiklerdir. ($\diamond$): deneysel noktalar (şekilde açık gri kalın çizgi olarak görünmektedir), (—): deneysel verilerin ilgili modele göre doğrusal regresyonu ile elde edilen en iyi doğrular

Çizelge 4.8. PQ, DQ ve DFQ'nun elektrosorpsiyonu sonucu deneysel ve hesaplanmış denge adsorpsiyon miktarı (q_e) değerleri, yalancı 1. mertebeden ve yalancı 2. mertebeden kinetik modellere göre hız sabitleri (sırasıyla k_1 ve k_2), yüzde bağıl sapma (P) değerleri ve korelasyon katsayıları (r)

Uygulanan potansiyeller	$q_e(mol\ g^{-1})$ <i>deneysel</i>	Yalancı 1. mertebe				Yalancı 2. mertebe			
		$k_1/(dak^{-1})$	P	$q_e/(mol\ g^{-1})$ <i>hesaplanan</i>	r	$k_2/(g\ (mol\ dak)^{-1})$	P	$q_e/(mol\ g^{-1})$ <i>hesaplanan</i>	r
PQ									
-0,5 V	5,09x10 ⁻⁵	1,46x10 ⁻²	17,29	1,88x10 ⁻⁴	0,9435	16139	5,38	5,85x10 ⁻⁵	0,9980
-1,0 V	4,91x10 ⁻⁵	1,85x10 ⁻²	37,18	3,16x10 ⁻⁴	0,9199	16861	3,32	5,77x10 ⁻⁵	0,9962
DQ									
-0,5 V	4,82x10 ⁻⁵	1,53x10 ⁻²	63,76	1,18x10 ⁻⁴	0,8730	15243	5,08	4,72x10 ⁻⁵	0,9965
-1,0 V	4,91x10 ⁻⁵	1,45x10 ⁻²	55,39	1,12x10 ⁻⁴	0,8440	14961	4,15	4,78x10 ⁻⁵	0,9974
DFQ									
-0,5 V	4,83x10 ⁻⁵	2,13x10 ⁻²	6,63	1,12x10 ⁻²	0,9606	18803	2,60	7,10x10 ⁻⁵	0,9985
-1,0 V	5,04x10 ⁻⁵	1,91x10 ⁻²	9,56	5,17x10 ⁻⁵	0,9749	17630	2,18	7,32x10 ⁻⁵	0,9986

Gerçekleştirilen elektrosorpsiyonun uyumlu olduğu kinetik modelin belirlenmesi için Bölüm 4.5'dekine benzer değerlendirme yapılmıştır. PQ, DQ ve DFQ için yalancı 2. mertebenden model ile elde edilmiş korelasyon katsayılarının, yalancı 1. mertebenden model ile elde edilenlere göre bire daha yakın olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.8). Bu parametreden yola çıkarak elektrosorpsiyon kinetiğinin yalancı 2. mertebenden model ile uyumluluğunun daha iyi olduğu söylenebilir.

Eşitlik 4.2'ye göre hesaplanmış P değerleri incelendiğinde yalancı 2. mertebenden model ile hesaplanan P değerlerinin hem yalancı 1. mertebenden model ile elde edilen değerlerden hem de belirleyici değer olan 5'ten küçük olduğu görülmektedir (Çizelge 4.8). P değerine dayanarak da yalancı 2. mertebenden modelin gerçekleşen adsorpsiyonla daha uyumlu olduğu sonucuna varılmaktadır.

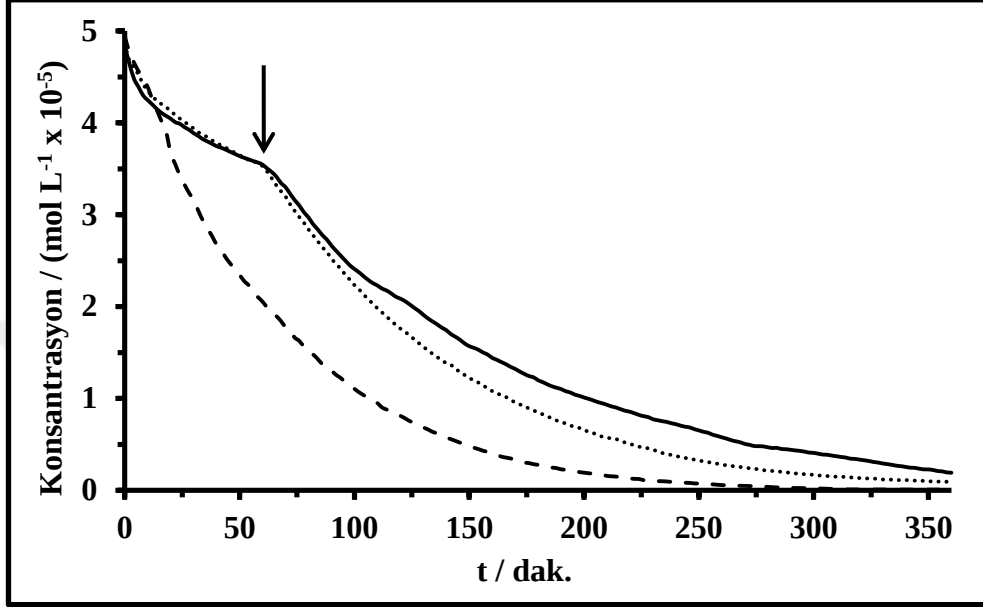
Adsorpsiyon değerlendirilmesinde yapıldığı gibi elektrosorpsiyon için de elde edilen $q_{e, \text{deneysel}}$ ile $q_{e, \text{hesaplanan}}$ değerlerinin birbirine yakınlığı incelenmiştir. Çizelge 4.8'den görüleceği üzere PQ, DQ ve DFQ için yalancı 2. mertebenden kinetik model ile elde edilen $q_{e, \text{hesaplanan}}$ değerleri $q_{e, \text{deneysel}}$ değerlerine yalancı birinci mertebenden modelle elde edilenlere göre daha yakındır. Dolayısıyla hem bu karşılaştırma hem de yukarıdaki korelasyon katsayısı ve P değerleri karşılaştırması her üç pestisit için elektrosorpsiyon kinetiğinin yalancı 2. mertebeye göre olduğunu desteklemektedir.

Sonuç olarak PQ, DQ ve DFQ'nun sulu çözeltiden AKK üzerine elektrosorpsiyon ile açık devre adsorpsiyona kıyasla daha kısa sürede ve daha fazla miktarda çekilebilmesi sağlanmıştır. Elektrosorpsiyonda uygulanan farklı büyüklükteki potansiyeller, hem dengeye ulaşma süresinde hem de çözeltiden uzaklaştırılan pestisit miktarında belirgin bir farklılık yaratmamıştır (Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24). Ayrıca Çizelge 4.8'deki hız sabiti değerlerinin uygulanan farklı potansiyellere rağmen aynı pestisit için birbirine oldukça yakın çıkması, gerçekleşen elektrosorpsiyonun birbirine oldukça yakın reaksiyon hızlarında gerçekleştiğini göstermektedir.

4.8. Adsorpsiyon ile Elektrosorpsiyonun PQ, DQ ve DFQ için Ardışık Uygulanması

Bu bölümde pestisitlerin çözeltilerinden uzaklaştırılıp AKK üzerine sorpsiyonu, açık devre adsorpsiyonun ve elektrosorpsiyonun kademeli olarak peş peşe uygulanması ile incelenmiştir. Açık devre adsorpsiyonunu takiben uygulanmış elektrosorpsiyon işleminde pestisit çözeltilerine uygulanacak potansiyel Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24 incelenerek belirlenmiş ve elektrosorpsiyonun hızlı gerçekleştiği potansiyeller olan PQ için -1,0 V, DQ için -0,5 V ve DFQ için -0,5 V tercih edilmiştir. Bölüm 4.5 ve Bölüm 4.7'deki deney başlangıç koşulları sağlandıktan sonra herhangi bir potansiyel uygulanmadan, pestisit AKK üzerine açık devre adsorpsiyonu başlatılmıştır ve 60 dakika sürdürülmüştür. Bu dakikadan itibaren her bir pestisit için belirlenmiş sabit potansiyel uygulanarak elektrosorpsiyon işlemine geçilmiş ve 360. dakikaya kadar sürdürülmüştür. Belirli aralıklarla kaydedilen taramalı kinetik spektrumlarından yararlanarak tüm işlem boyunca pestisit konsantrasyonunun zamanla azalışı Şekil 4.26'da grafiklenmiştir. Buradan 60. dakikadan itibaren uygulanmaya başlanan elektrosorpsiyonun PQ ve DQ için çözeltiden pestisitlerin uzaklaştırılmasını ciddi oranda hem hızlandırdığı hem de AKK üzerinde tutunan adsorbat miktarını arttırdığı görülmektedir. Daha önce DFQ için açık devre adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon eğrilerinin birbirine çok yakın olduğu saptanmıştı (Şekil 4.24). Bu pestisit için

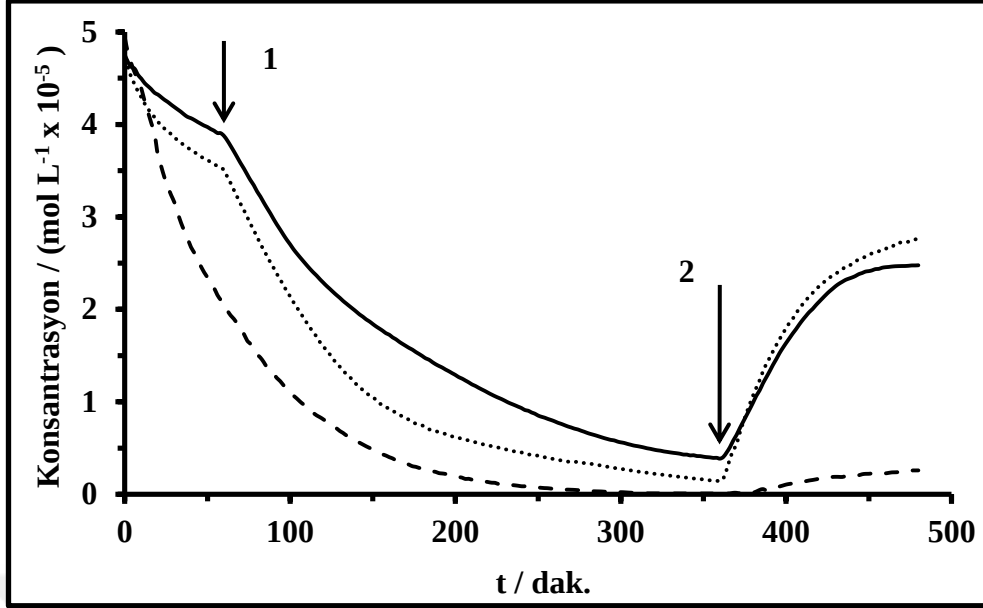
adsorpsiyonu takiben uygulanan elektrosorpsiyon işleminde de fark edilir bir değişiklik gözlemlenmemiştir. PQ, DQ ve DFQ'nun başlangıç konsantrasyonları (C_0) sırasıyla $4,86 \times 10^{-5}$ M, $4,83 \times 10^{-5}$ M ve $4,94 \times 10^{-5}$ M'dan 360 dakikanın sonunda (C_e) sırasıyla $9,36 \times 10^{-7}$ M, $1,92 \times 10^{-6}$ M, $7,34 \times 10^{-8}$ M'a azalmıştır. Eşitlik 4.1 kullanılarak hesaplanan adsorpsiyon verimleri PQ, DQ ve DFQ için sırasıyla %98,1, %96,0 ve %99,9'dir.



Şekil 4.26. PQ (····), DQ (—) ve DFQ (- -) için ilk 60 dakika açık devre adsorpsiyon ve ardından (ok ile gösterilen andan itibaren) PQ için -1,0 V, DQ ve DFQ için -0,5 V sabit potansiyel uygulamasıyla gerçekleştirilen elektrosorpsiyon süresince konsantrasyonun zamanla değişimi

4.9. PQ, DQ ve DFQ'nun Elektrosorpsiyonu

Adsorbatların adsorbentten uzaklaştırılması yani adsorbentin rejenerasyonu ekonomik olarak önemlidir. Rejenerasyon işlemi bir potansiyel yardımıyla yapıldığı zaman elektrosorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Elektrosorpsiyonu incelemek amacıyla önce Bölüm 4.8'de anlatılan açık devre adsorpsiyon ve takiben de elektrosorpsiyon işlemi pestisit çözeltilerine uygulanarak toplamda 360 dakika süreyle AKK üzerine pestisit yüklemesi yapılmıştır. 360 dakikanın sonunda potantiyostat ile uygulanan polarizasyon, aynı büyüklükte fakat ters işaretlisine (negatif polarizasyon pozitif) çevrilerek AKK üzerine tutunmuş olan pestisitlerin adsorbentten uzaklaşması (elektrosorpsiyonu) ve sulu ortama geri dönmesi 120 dakika süreyle takip edilmiştir. PQ, DQ ve DFQ için ardışık açık devre adsorpsiyon, elektrosorpsiyon ve elektrosorpsiyon işlemleri süresince çözeltideki konsantrasyonun zamanla değişimi Şekil 4.27'de verilmiştir. Buradan elektrosorpsiyon işlemiyle AKK üzerine toplanmış pestisitlerin bir kısmının çözeltiye tekrar salındığı görülmektedir.



Şekil 4.27. Açık devre adsorpsiyon, elektrosorpsiyon ve elektrodessorpsiyonun PQ (····), DQ (—) ve DFQ (- -) için ardışık uygulanması. 1 numaralı ok elektrosorpsiyonun başlangıcını (60. dakika), 2 numaralı ok ise elektrodessorpsiyonun başlangıcını (360. dakika) göstermektedir

Elektrodessorpsiyonun etkinliğini nicelleştirmek amacıyla Duman vd. (2019) tarafından verilen eşitlikler kullanılmıştır. Öncelikle açık devre adsorpsiyon başlangıcındaki (C_0) ve ikinci kademedeki elektrosorpsiyon sonundaki (C_e) konsantrasyonlar, Eşitlik 3.2’de yerine konularak birbirini takip eden adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon işlemleri sonucunda birim AKK üzerine adsorbe olan pestisit miktarı (q_e) hesaplanmıştır. Elde edilen q_e sonuçları PQ, DQ ve DFQ için sırasıyla $4,92 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$, $4,85 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ ve $5,48 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ ’dır. Elektrodessorpsiyonun sonlandırıldığı andaki birim AKK üzerinden salınan pestisit miktarı ($q_{e,desorpsiyon}$) Eşitlik 4.3 kullanılarak hesaplanmıştır;

$$q_{e,desorpsiyon} = \frac{(C_{e,desorpsiyon} - C_e) V}{m} \quad (4.3)$$

Burada $C_{e,desorpsiyon}$ elektrodessorpsiyon sonucunda ulaşılan konsantrasyonun (mol L^{-1}), (C_e) açık devre adsorpsiyon ve onu takiben yapılan elektrosorpsiyon sonundaki çözelti konsantrasyonunu (mol L^{-1}), V çözelti hacmini (L) ve m AKK ağırlığını (g) ifade etmektedir. Eşitlik 4.3 kullanılarak hesaplanan $q_{e,desorpsiyon}$ değerleri PQ, DQ ve DFQ için sırasıyla $2,78 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$, $2,28 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ ve $2,77 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$ ’dır.

Benzer şekilde elektrodessorpsiyon işleminin verimi de Eşitlik 4.4 kullanılarak hesaplanmıştır.

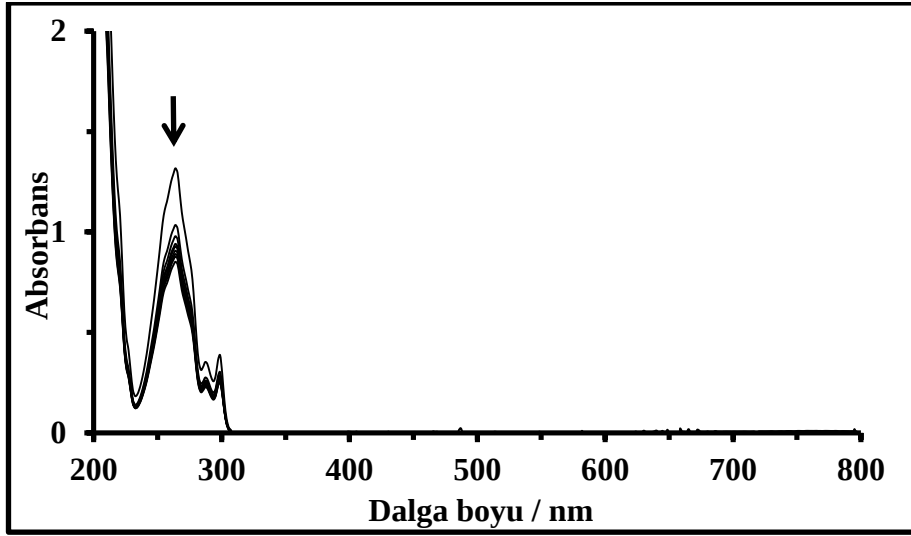
$$\% \text{ desorpsiyon verimi} = \left(\frac{q_{e,desorpsiyon}}{q_e} \right) \times 100 \quad (4.4)$$

PQ, DQ ve DFQ'nun % elektrodorsorpsiyon verimleri sırasıyla %56,5, %47,0 ve %5,1 olarak hesaplanmıştır. DFQ en düşük elektrodorsorpsiyon verimine sahip pestisitlerdir. DFQ'nun açık devre adsorpsiyon oranının diğer 2 pestisitte göre yüksek olduğu ve elektrodorsorpsiyon sonucunda da adsorpsiyon yüzdesinde belirgin bir değişim gözlemlenmediği Bölüm 4.7'de açıklanmıştır. Elektrodorsorpsiyonda uygulanan ters yöndeki potansiyel, bu pestisitlerin AKK üzerinden suya salınmasında pek etkili olmamıştır.

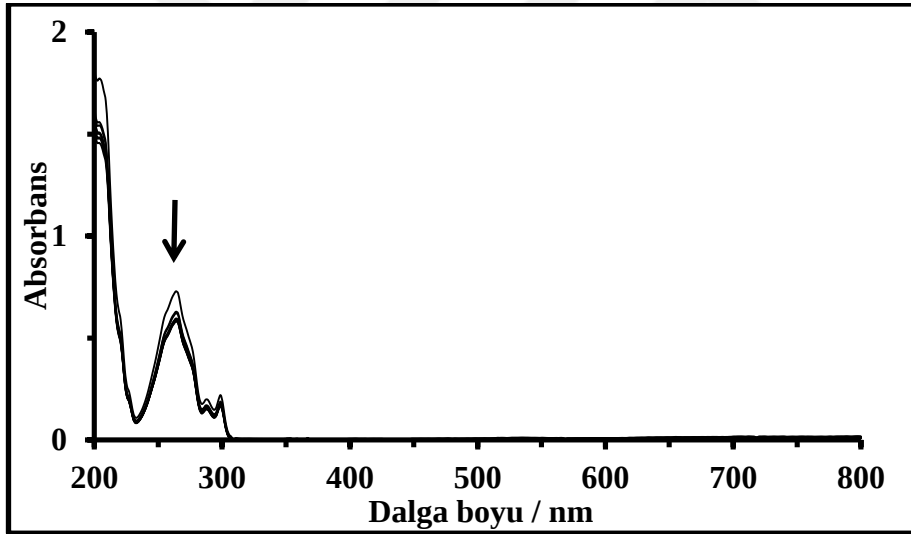
PQ ve DQ'nun elektrodorsorpsiyonunun DFQ'nunkine göre daha etkin olduğu görülmektedir. Elektrodorsorpsiyon işlemi uygulanan polarizasyon ile AKK üzerine tutunan PQ ve DQ'nun önemli bir kısmının elektrodorsorpsiyonda AKK üzerinden suya salındığı anlaşılmaktadır. Sonuç olarak PQ ve DQ için elektrodorsorpsiyon esnasında sadece elektrodorsorpsiyonla AKK üzerine tutunmuş olan pestisitlerin bir kısmının uzaklaştırılmış olduğu, ancak yüzeyin doğal yükü ile pestisit türünün ortamdaki yükü arasındaki etkileşimler ve π - π etkileşimleri ile tutunmuş olan pestisitlerin uzaklaştırılamadığı söylenebilir (Bayram vd. 2009).

4.10. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın AKK Üzerine Adsorpsiyonu

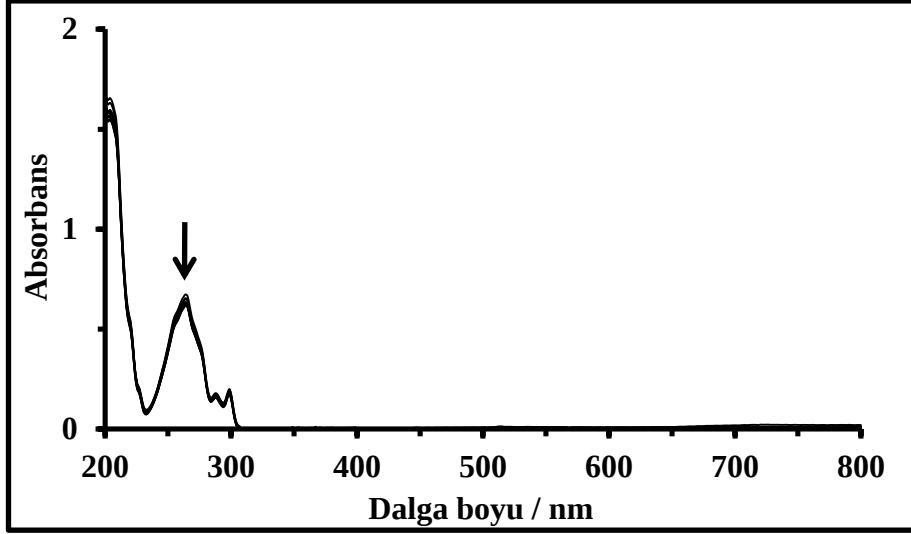
GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın AKK üzerine adsorpsiyonu Bölüm 3.7.2'de aktarılmış metot takip edilerek incelenmiştir. Adsorpsiyon işlemleri, doğru bir kıyaslama yapılabilmesi amacıyla, GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın birbirine yakın başlangıç konsantrasyonunda ve aynı hacimdeki (50 mL) çözeltilerine aynı miktardaki AKK ($45,0 \pm 0,1$ mg) daldırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Yapılan ön deneyler sonucunda adsorpsiyon süresi olarak 600 dakika uygun bulunmuştur. GLI, GLU, AMFA ve BIA çözeltilerinden doğal pH ortamında gerçekleşen adsorpsiyon esnasında 0, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 ve 600. dakikalarda örnekler alınmış ve Fmoc-Cl ile türevlendirilmiştir. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın Fmoc-Cl türevlerinin adsorpsiyon çalışmaları süresince 200-800 nm aralığında elde edilmiş spektrumları sırasıyla Şekil 4.28, Şekil 4.29, Şekil 4.30 ve Şekil 4.31'de verilmiştir. Pestisitlerin AKK üzerine gerçekleşen adsorpsiyonu sonucunda, BIA'nın çözelti konsantrasyonunun diğer 3 pestisitte oranla daha fazla azaldığı, AMFA konsantrasyonunun ise oldukça az miktarda azaldığı elde edilen spektrumlardan görülmektedir.



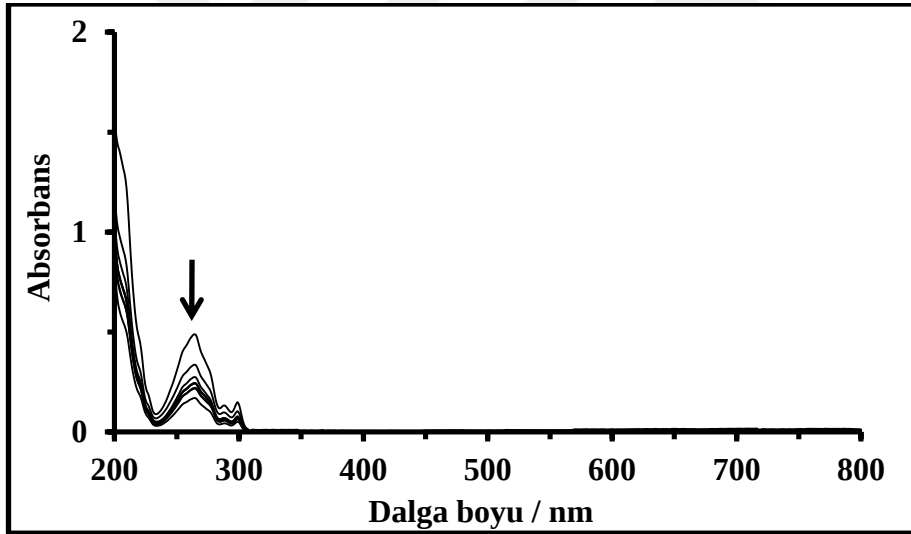
Şekil 4.28. GLI'nın adsorpsiyonu süresince 0, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 ve 600. dakikalarda alınan örneklerin Fmoc-Cl ile türevlendirildikten sonra alınan spektrumları. Başlangıç konsantrasyonu $4,79 \times 10^{-5}$ M ve AKK $45,0 \pm 0,1$ mg kullanılmıştır. Başlangıç spektrumu en üstte olup zamanla ok yönünde ilerlemiştir



Şekil 4.29. GLU'nun adsorpsiyonu süresince 0, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 ve 600. dakikalarda alınan örneklerin Fmoc-Cl ile türevlendirildikten sonra alınan spektrumları. Başlangıç konsantrasyonu $5,04 \times 10^{-5}$ M ve AKK $45,0 \pm 0,1$ mg kullanılmıştır. Başlangıç spektrumu en üstte olup zamanla ok yönünde ilerlemiştir



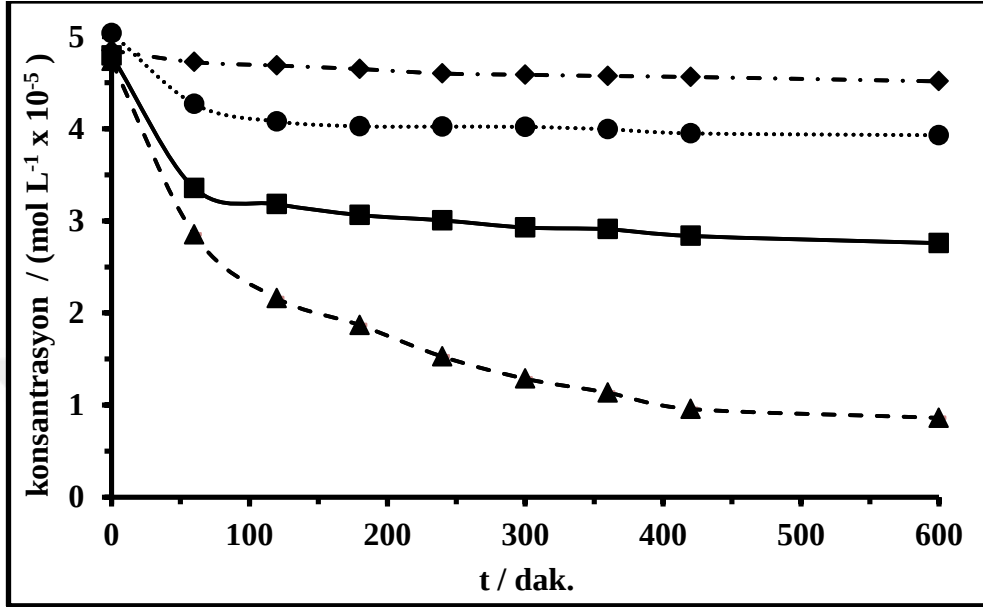
Şekil 4.30. AMFA'nın adsorpsiyonu süresince 0, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 ve 600. dakikalarda alınan örneklerin Fmoc-Cl ile türevlendirildikten sonra alınan spektrumları. Başlangıç konsantrasyonu $4,85 \times 10^{-5}$ M ve AKK $45,0 \pm 0,1$ mg kullanılmıştır. Başlangıç spektrumu en üstte olup zamanla ok yönünde ilerlemiştir



Şekil 4.31. BIA'nın adsorpsiyonu süresince 0, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 ve 600. dakikalarda alınan örneklerin Fmoc-Cl ile türevlendirildikten sonra alınan spektrumları. Başlangıç konsantrasyonu $4,73 \times 10^{-5}$ M ve AKK $45,0 \pm 0,1$ mg kullanılmıştır. Başlangıç spektrumu en üstte olup zamanla ok yönünde ilerlemiştir

Adsorpsiyon kinetiğinin ve gerçekleşen adsorpsiyon miktarının kantitatif olarak belirlenmesi amacıyla Şekil 4.28-31'deki her bir pestisit için $\lambda_{\max}$ değerlerindeki absorbanslar ilgili kalibrasyon eşitlikleri yardımıyla konsantrasyona dönüştürülmüş ve zamana karşı grafikleri çizilmiştir. Bu grafikler GLI, GLU, AMFA ve BIA için karşılaştırma yapabilmek amacıyla Şekil 4.32'de topluca verilmiştir. 600 dakika sonunda adsorpsiyonun dört pestisit için de dengeye ulaştığı görülmektedir. Bu süre sonunda gerçekleşen % adsorpsiyon verimi Eşitlik 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın sırasıyla $4,79 \times 10^{-5}$ M, $5,04 \times 10^{-5}$ M, $4,85 \times 10^{-5}$ M ve $4,73 \times 10^{-5}$ M olan başlangıç konsantrasyonları (C_0), adsorpsiyon süresi sonunda (C_e) sırasıyla $2,76 \times 10^{-5}$ M, $3,93 \times 10^{-5}$ M, $4,51 \times 10^{-5}$ M ve $8,61 \times 10^{-6}$ M'a azalmıştır. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın Eşitlik 4.1 ile hesaplanan adsorpsiyon verimleri sırasıyla %42,5, %22,0, %6,9 ve %81,8'dir.



Şekil 4.32. GLI (■), GLU (●), AMFA (◆) ve BIA (▲)'nin AKK üzerine açık devre adsorpsiyonu esnasında konsantrasyonlarındaki değişimler

Adsorbentin gözenek boyutu ve adsorbat molekül büyüklüğünün, adsorpsiyonu etkileyen parametreler arasında olduğu daha önce belirtilmişti. Pestisitlerin molekül yapıları ChemSketch programında çizilmiş ve yaklaşık molekül boyutları hesaplanmıştır. GLI, GLU, AMFA ve BIA'ya ait molekül boyutları Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın molekül boyutları

Pestisit	Genişlik (nm)	Uzunluk (nm)
GLI	0,39	0,87
GLU	0,57	1,02
AMFA	0,34	0,63
BIA	0,47	1,79

Şekil 4.8'de verilen gözenek dağılımı grafiğine göre AKK'nın toplam gözenek hacminin %100'ü GLI'nın genişliği olan 0,39 nm'den, %83'ü GLU'nun genişliği olan 0,57 nm'den, %100'ü AMFA'nın genişliği olan 0,34 nm'den ve %96'sı BIA'nın genişliği olan 0,47 nm'den büyüktür. Pestisitler uzunluklarına göre değerlendirildiğinde AKK'nın toplam gözenek hacminin %54'ü GLI'nın uzunluğu olan 0,87 nm'den, %35'i

GLU'nun uzunluğu olan 1,02 nm'den, %72'si AMFA'nın uzunluğu olan 0,63 nm'den ve %4'ü BIA'nın uzunluğu olan 1,79 nm'den büyüktür. Bu sonuçlara göre pestisitler, yapılarının daha dar olan kısımlarından (genişlik) AKK üzerine dikine adsorbe oldukları takdirde, adsorpsiyonları için daha büyük gözenek hacmine ulaşabilmektedir. En çok adsorbe olan pestisit olan BIA bu adsorpsiyon yönelimine örnek olarak verilebilir. BIA yapısının dar olan kısmından AKK üzerine adsorbe olması halinde adsorpsiyonu için daha fazla gözenek hacmine sahip olabileceği, geniş tarafından adsorbe olması durumunda ise kullanılabilir gözenek hacminin oldukça azalacağı söylenebilir. Dolayısıyla pestisitlerin esas olarak dar kısımlarından AKK üzerine adsorbe oldukları tahmin edilmektedir. Ancak hem genişlik hem de uzunluk açısından en küçük boyutlara sahip olan AMFA, en az adsorbe olan pestisit olmuştur. Küçük boyutlarına rağmen adsorpsiyonun az olması pestisit çözeltilerin pH değerleri, adsorbentin pH_{pzc} değeri ve pestisit ile AKK arasında gerçekleşmesi mümkün etkileşimler incelenerek aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Çizelge 4.10. GLI, GLU, AMFA ve BIA çözeltilerinin adsorpsiyon işlemine ölçülen başlangıç ve bitiş pH değerleri

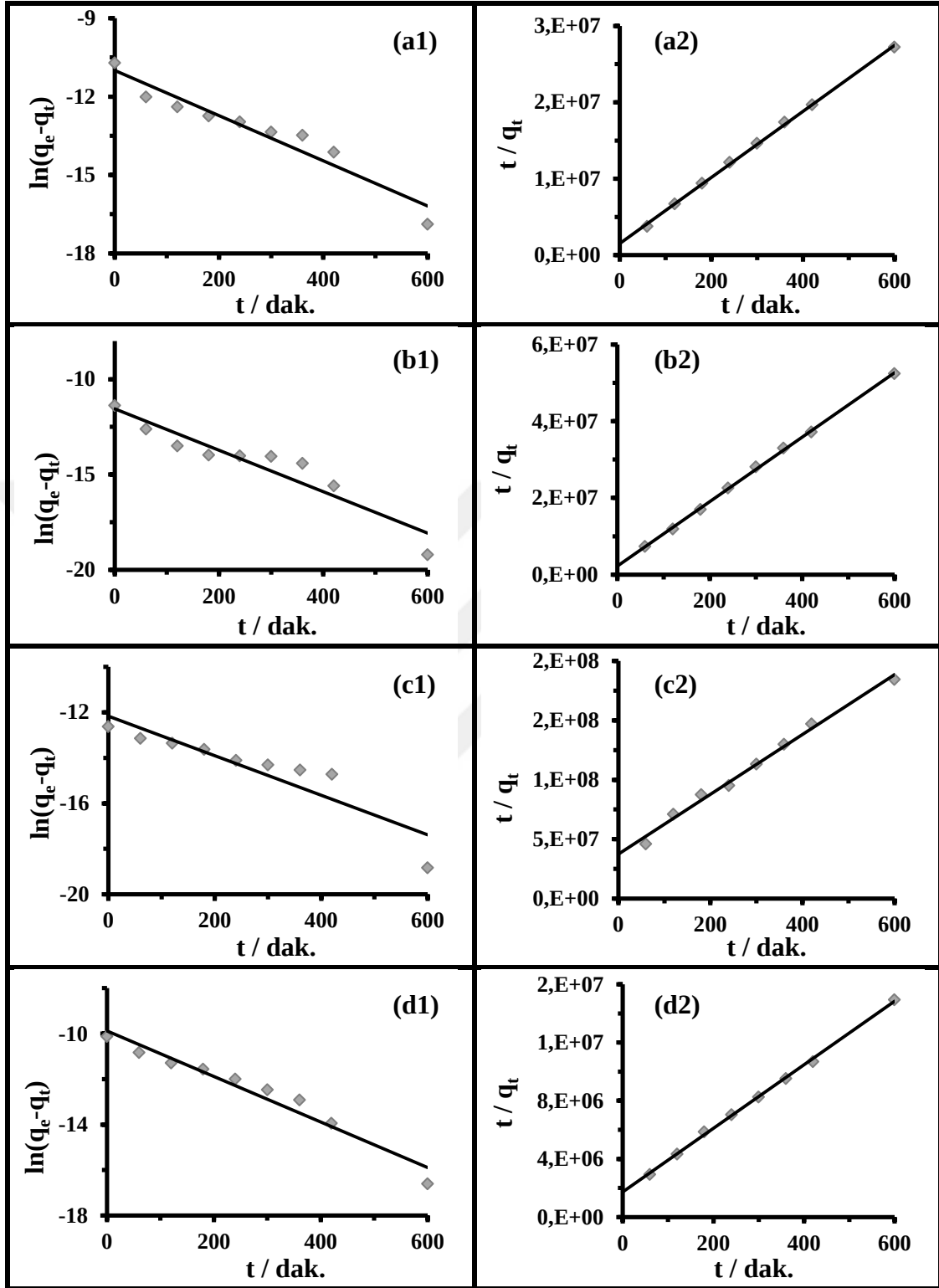
Pestisit	Başlangıç pH'ı	Son pH
GLI	5,23	6,12
GLU	5,36	5,76
AMFA	5,41	6,41
BIA	6,28	7,47

Türevlendirildikten sonra spektrofotometrik analizi yapılan pestisitler olan GLI, GLU, AMFA ve BIA, orijinal yapılarında halkaya ve konjuge çift bağlara sahip olmayan, -OH, -NH₂, -NH ve -COOH gibi iyonlaşabilir gruplara sahip amfoterik moleküllerdir (sırasıyla Şekil 2.6, Şekil 2.7, Şekil 2.8 ve Şekil 2.9). Yapılarında bulunan fosfonik asit, karboksil ve amino grupları amfoterik özellik kazandırmaktadır (Nourouzi vd 2010, Pan vd. 2019). Asit iyonlaşma sabitlerine göre glifosat GLI⁺'den GLI³⁻'ye, glufosinat ise GLU⁺'den GLU²⁻'ye kadar değişken yüklerde bulunabilmektedir (Khenifi vd. 2010). GLI'nın pKa sabitleri 0,78, 2,29, 5,96 ve 10,98'dir. GLI ancak oldukça asidik pH değerlerinde pozitif yüklenir. pH 2,29'dan büyük olduğunda kısmen negatif yüklenmeye başlar. Başlangıçta ölçülen 5,23 (Çizelge 4.10)'lük pH değerinde esas olarak negatif yüklüdür. Bu pH değerinde yüzey de pozitif yüklü olacağından elektrostatik etkileşimle bir miktar adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon gerçekleştikçe de pH değeri yüzey yükünün sıfır olacağı 7,4 pH değeri yönünde değişmektedir. Benzer açıklama diğer üç pestisit için de yapılabilir. GLU'nun pKa sabitleri 2, 2,9, 9,8'dir ve pH ancak 2,9'dan büyük olduğunda negatif yüklenmeye başlar. AMFA'nın pKa sabitleri 0,9, 5,6 ve 10,2'dir ve pH 5,6'dan itibaren molekül negatif yüklü olmaktadır (Delmonico vd. 2014; Yamaguchi vd. 2016). BIA için pKa değerleri literatürde bulunamamış olmasına rağmen yapı benzerliğinden dolayı benzer pKa değerlerine sahip olduğu tahmin edilebilir. Dolayısıyla başlangıçta negatif yüklü olan ve çözeltilerinin pH'ı 7,4 (pH_{pzc})'ten küçük olan her dört pestisit de elektrostatik kuvvetlerle az veya çok yüzeye tutunmakta ve bunun sonucunda da çözelti pH'sı pH_{pzc} değeri olan 7,4'e doğru değişmektedir.

Negatif yüklü GLI, GLU ve BIA'nın yapılarındaki karboksil grupları üzerinden pozitif yüklü AKK'ya elektrostatik etkileşimler ile adsorbe olduğu düşünülmektedir. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın fonksiyonel grupları incelendiğinde (sırasıyla Şekil 2.6, Şekil 2.7, Şekil 2.8 ve Şekil 2.9), AMFA hariç diğer 3 pestisit yapılarında karboksil grubu olduğu, AMFA'da ise fosforik asitin konjuge bazı olan fosfonik asit (fosfonat) grubunun bulunduğu görülür. Fosfonik asit, çözelti pH'ına bağlı olarak farklı formlarda ($[\text{HPO}_3]^{2-}$, $[\text{H}_2\text{PO}_3]^-$ vb.) bulunabilmektedir. Fosfat grubuna benzer şekilde fosfonik asit grubu düşük pH değerinde aktif karbona oldukça zayıf bağlanırken, pH değeri arttıkça (pH 10'a yaklaştıkça) bağlanma kuvvetlenmektedir (Ouakouak vd. 2017). AMFA çözeltisinin uygun pH değerine ulaşamaması ve bu nedenle yeterli elektrostatik etkileşimin kurulamaması, % adsorpsiyon veriminin diğer 3 pestisite göre az olmasına neden olmuş olabilir.

GLI ve GLU birbirine yakın başlangıç pH değerlerine ve molekül büyüklüklerine sahiptir. GLU ve GLI'nın fonksiyonel grupları karşılaştırıldığında, GLU'nun yapısında GLI'dan farklı olarak fosfora bağlı bir metil grubu olduğu görülür. Fosfora bağlı bu metil grubu GLU'nun AKK yüzeyi ile etkileşiminde engelleyici bir şekilde davranmış olabilir (Khenifi vd. 2010; Skeff vs. 2018). Bu durum GLU'nun GLI'ya göre daha düşük adsorpsiyon verimine sahip olmasını açıklayabilir. BIA, 4 pestisit içinde en fazla sayıda fonksiyonel gruba sahip olan pestisittir. Bu nedenle yüzeye elektrostatik ve hidrojen bağı etkileşimleriyle en kuvvetli tutunmayı gerçekleştirdiği, dolayısıyla da en fazla adsorbe olabilen pestisit olduğu söylenebilir (Moreno-Castilla 2004).

GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın adsorpsiyon sonuçlarının yalancı 1. mertebeden eşitlik ile değerlendirilmesi sonucu elde edilen $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t ve yalancı 2. mertebeden eşitlik ile değerlendirilmesi sonucu elde edilen t/q_t 'ye karşı t grafikleri Şekil 4.33'te verilmiştir. Bu grafiklerdeki verilerin ilgili modele göre doğrusal regresyon analizi sonucunda elde edilen doğrular da şekil üzerinde gösterilmiştir. Aynı analizin sağladığı model parametreleri Çizelge 4.11'de verilmiştir. q_e , r ve k_1 ile k_2 sırasıyla denge adsorpsiyon miktarını, korelasyon katsayısını ve hız sabitlerini göstermektedir.



Şekil 4.33. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın adsorpsiyonu sonucunda elde edilen veriler ile yalancı 1.mertebeden eşitlik kullanılarak çizilen $\ln(q_e - q_t)$ 'ya karşı t (sırasıyla a1, b1, c1,d1) ve yalancı 2.mertebeden eşitlik kullanılarak çizilen t/q_t 'ye karşı t (sırasıyla a2, b2, c2,d2) grafikleri. (◇): deneysel noktalar, (—): deneysel verilerin ilgili modele göre doğrusal regresyonu ile elde edilen en iyi doğrular

Çizelge 4.11. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın adsorpsiyonu sonucu deneysel ve hesaplanmış denge adsorpsiyon miktarı (q_e) değerleri, yalancı 1. mertebeden ve yalancı 2. mertebeden kinetik modellere göre hız sabitleri (sırasıyla k_1 ve k_2), yüzde bağıl sapma (P) değerleri ve korelasyon katsayıları (r)

Pestisit	$q_e / (mol g^{-1})$ deneysel	Yalancı 1. Mertebe				Yalancı 2. mertebe			
		$k_1 / (dak^{-1})$	P	$q_e / (mol g^{-1})$ hesaplanan	r	$k_2 / (g (mol dak)^{-1})$	P	$q_e / (mol g^{-1})$ hesaplanan	r
GLI	$2,34 \times 10^{-5}$	$8,60 \times 10^{-3}$	5,59	$3,34 \times 10^{-5}$	0,9267	43285	5,13	$2,14 \times 10^{-5}$	0,9991
GLU	$1,21 \times 10^{-5}$	$1,09 \times 10^{-2}$	5,85	$2,14 \times 10^{-5}$	0,8917	84055	1,84	$1,13 \times 10^{-5}$	0,9992
AMFA	$4,34 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^{-2}$	8,24	$7,20 \times 10^{-5}$	0,9553	21865	4,32	$3,94 \times 10^{-5}$	0,9988
BIA	$3,62 \times 10^{-6}$	$0,86 \times 10^{-2}$	17,46	$2,03 \times 10^{-5}$	0,8253	251620	4,05	$2,87 \times 10^{-6}$	0,9914

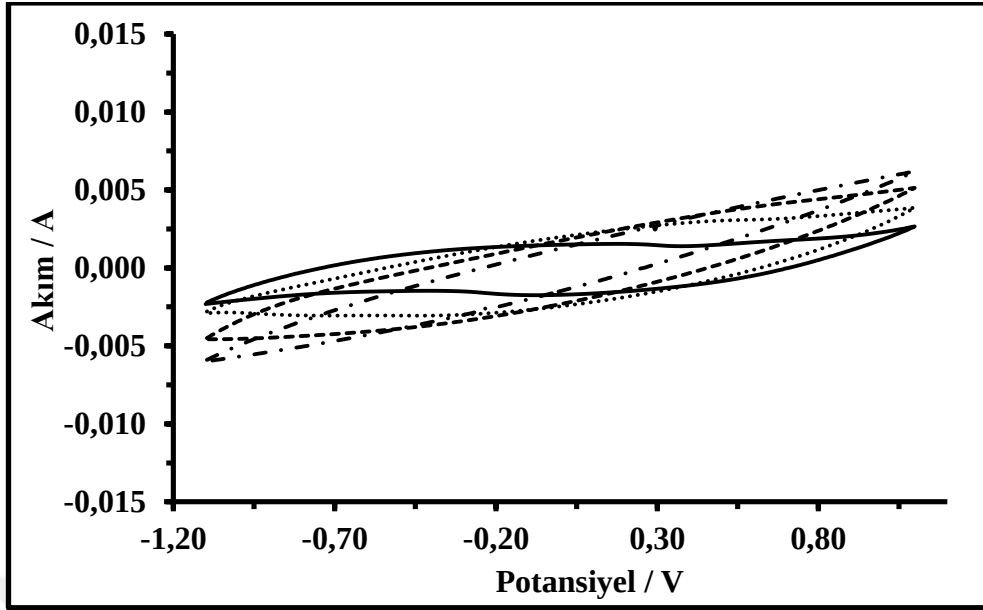
GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın adsorpsiyon kinetiği Çizelge 4.11'deki deneysel ve hesaplanan veriler kullanılarak değerlendirilmiştir. Öncelikle incelenen parametre korelasyon katsayısıdır. GLI, GLU, AMFA ve BIA için yalancı 2. mertebenden model ile elde edilmiş korelasyon katsayılarının, yalancı 1. mertebenden model ile elde edilenlere göre bire daha yakın olduğu tespit edilmiştir. Bu parametreden yola çıkarak adsorpsiyon kinetiğinin yalancı 2. mertebenden model ile uyumluluğunun daha iyi olduğu söylenebilir.

Kinetik modeller için elde edilen P değerleri karşılaştırıldığında, GLI yalancı 2. mertebenden model ile iyi derecede, GLU, AMFA ve BIA mükemmel derecede uyumluluk ($P < 5$) göstermişlerdir. Yalancı 2. mertebenden model ile hesaplanan tüm P değerlerinin yalancı 1. mertebenden model ile elde edilenlere göre düşük olmasına dayanarak, yalancı 2. mertebenden modelin her dört pestisit için gerçekleşen adsorpsiyonla daha uyumlu olduğu söylenebilmektedir.

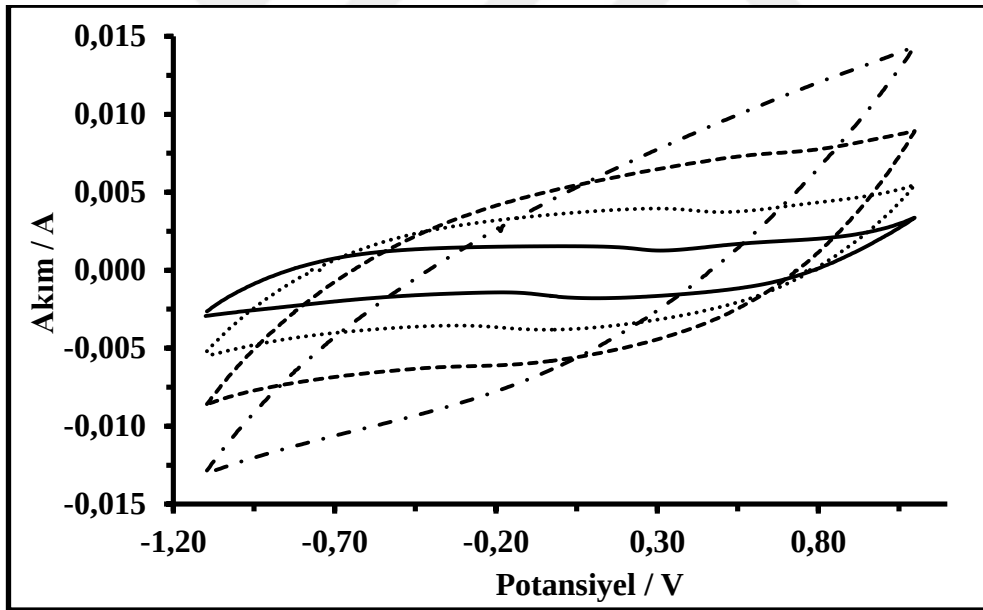
Kinetik modeller ile elde edilen q_e , hesaplanan ve q_e , deneysel değerlerinin birbirine yakınlığı, yalancı 2. mertebenden model ile elde edilenlerde daha fazladır. Dolayısıyla hem bu karşılaştırma hem de yukarıdaki korelasyon katsayısı ve P değerleri karşılaştırması her 4 pestisit için adsorpsiyon kinetiğinin yalancı 2. mertebeye göre olduğunu desteklemektedir.

4.11. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın Döngüsel Voltametri Çalışmaları

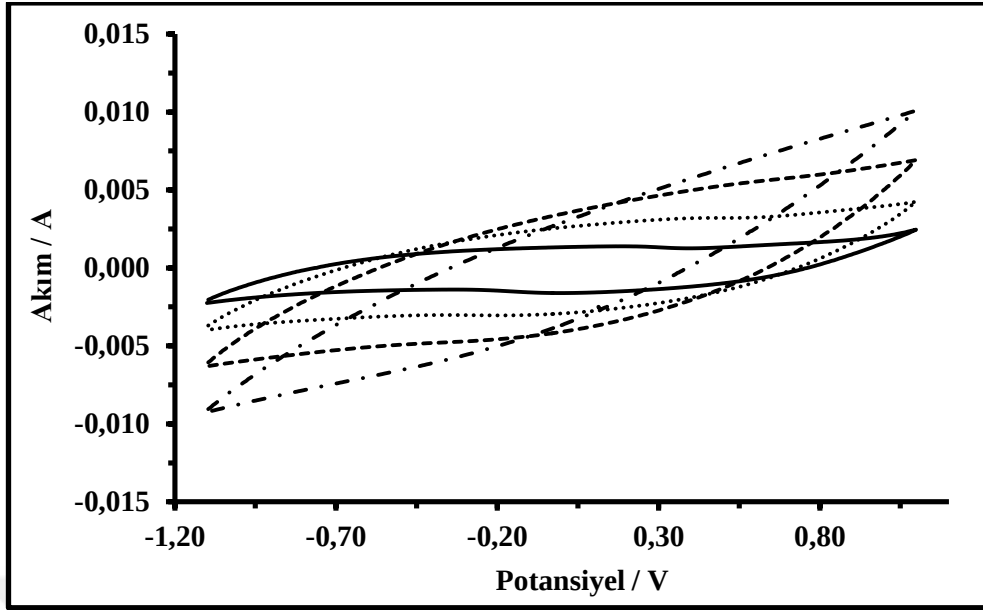
GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın dönüşümlü voltamogramları Bölüm 3.8'de anlatıldığı şekilde ve Bölüm 4.6'da kuat grubu pestisitlere uygulandığı gibi aynı potansiyel aralığında ve 2 mV s^{-1} , 5 mV s^{-1} , 10 mV s^{-1} ve 25 mV s^{-1} tarama hızlarında alınmıştır. Dönüşümlü voltamogramlar $0,01 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ destek elektrolit çözeltisi ile hazırlanmış $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ 'lık GLI, GLU, AMFA ve BIA çözeltileri kullanılarak alınmıştır. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın farklı hızlarda elde edilmiş dönüşümlü voltamogramlara ait sonuçlar ayrı ayrı sırasıyla Şekil 4.34, Şekil 4.35, Şekil 4.36 ve Şekil 4.37'te verilmiştir. Bölüm 4.6'da alınmış olan destek elektrolite ait $-1,1 \text{ V}$ ile $+1,1 \text{ V}$ potansiyel aralığında ve farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramlar (Şekil 4.14) GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın dönüşümlü voltamogramları ile karşılaştırmak için kullanılmıştır. Şekil 4.38'de 2 mV s^{-1} tarama hızında elde edilmiş $0,01 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ile $0,01 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 'de hazırlanmış GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın dönüşümlü voltamogramları aynı grafikte verilmiştir. Şekil 4.38'ten de görüleceği üzere aynı tarama hızında hem destek elektrolit olan $0,01 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 'ta hem de bu destek elektrolit ile hazırlanmış pestisit çözeltilerinde, uygulanan potansiyel aralığında herhangi bir indirgenme-yükseltgenme reaksiyonu gözlemlenmemiştir.



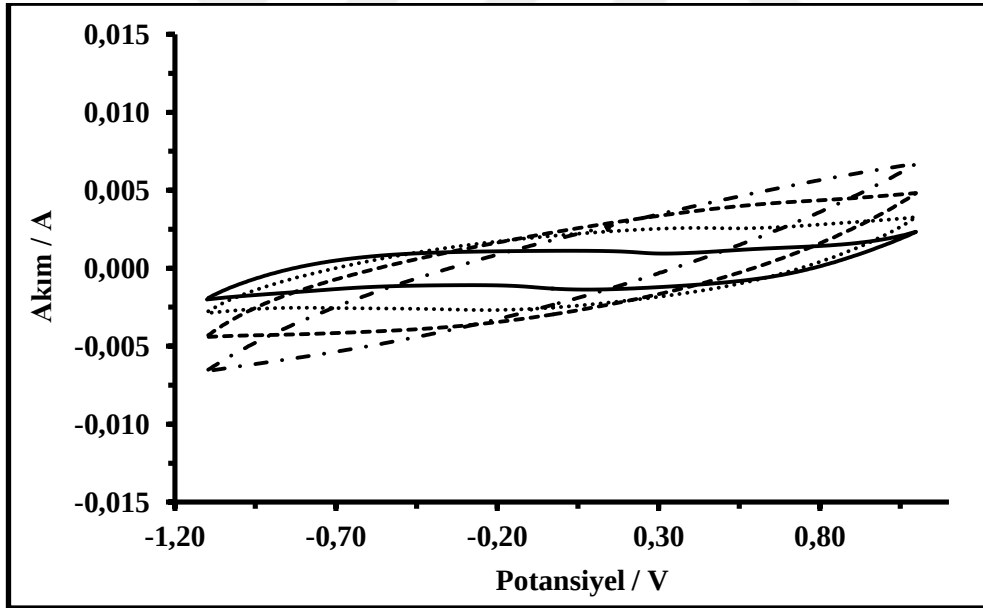
Şekil 4.34. 0,01 M Na₂SO₄ ile hazırlanmış 1×10^{-3} M GLI çözeltisine ait farklı tarama hızlarında elde edilmiş döngüsel voltamogramlar. 2 mV s^{-1} (—), 5 mV s^{-1} (····), 10 mV s^{-1} (---), 25 mV s^{-1} (·-·-)



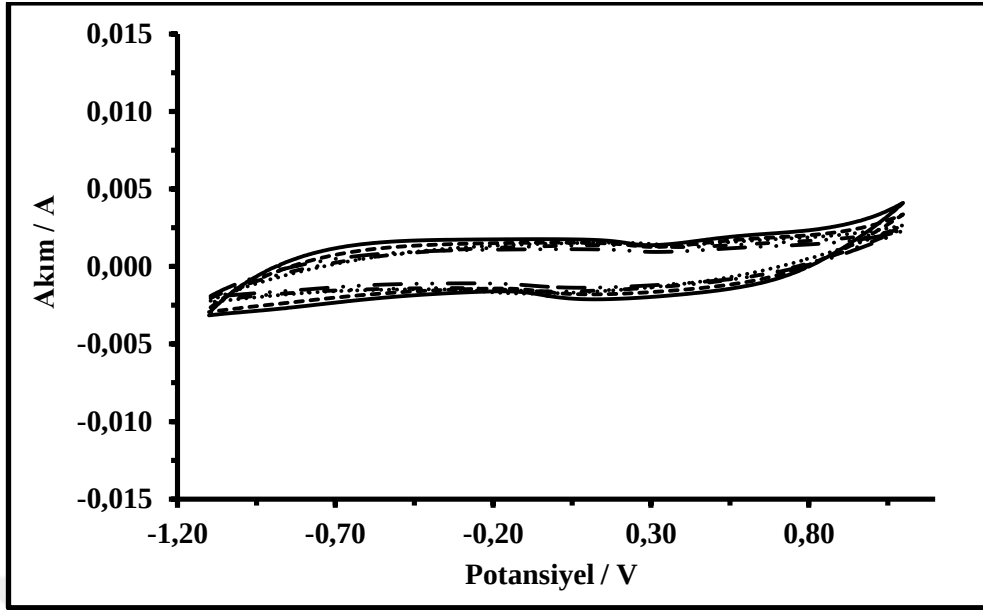
Şekil 4.35. 0,01 M Na₂SO₄ ile hazırlanmış 1×10^{-3} M GLU çözeltisine ait farklı tarama hızlarında elde edilmiş döngüsel voltamogramlar. 2 mV s^{-1} (—), 5 mV s^{-1} (····), 10 mV s^{-1} (---), 25 mV s^{-1} (·-·-)



Şekil 4.36. 0,01 M Na₂SO₄ ile hazırlanmış 1×10^{-3} M AMFA çözeltisine ait farklı tarama hızlarında elde edilmiş döngüsel voltamogramlar. 2 mV s^{-1} (—), 5 mV s^{-1} (····), 10 mV s^{-1} (---), 25 mV s^{-1} (·-·-)



Şekil 4.37. 0,01 M Na₂SO₄ ile hazırlanmış 1×10^{-3} M BIA çözeltisine ait farklı tarama hızlarında elde edilmiş döngüsel voltamogramlar. 2 mV s^{-1} (—), 5 mV s^{-1} (····), 10 mV s^{-1} (---), 25 mV s^{-1} (·-·-)

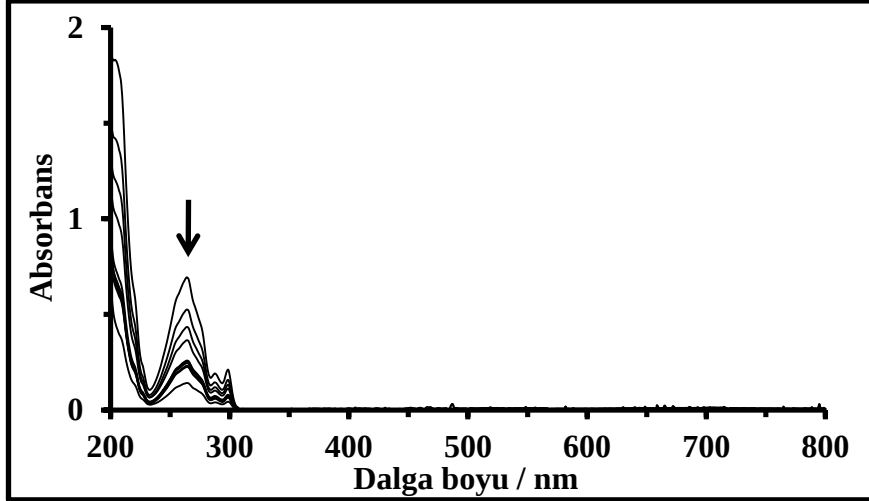


Şekil 4.38. 2 mV s⁻¹ tarama hızında alınmış 0,01 M Na₂SO₄ (—), GLI (····), GLU (- -), AMFA (— · —) ve BIA'ya (— · —) ait dönüşümlü voltamogramlar

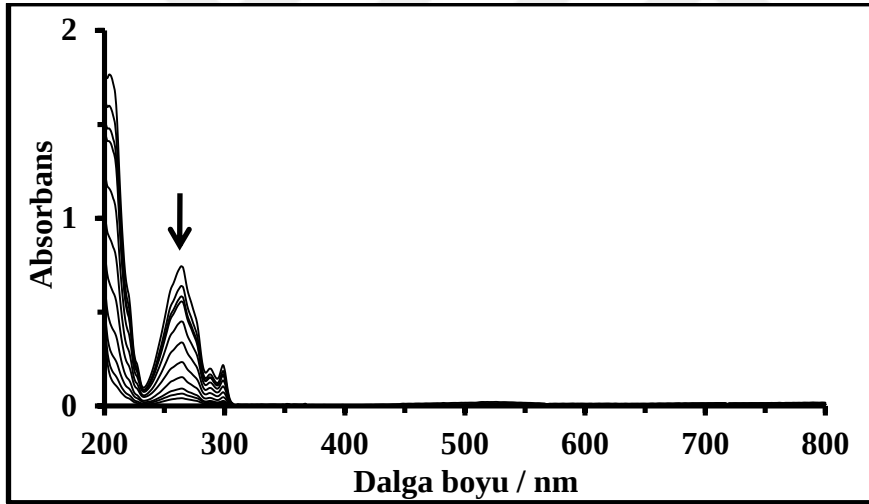
4.12. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın AKK Üzerine Elektrosorpsiyonu

GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın AKK üzerine elektrosorpsiyonu Bölüm 3.9.2'de aktarılan metot takip edilerek gerçekleştirilmiştir. Elektrosorpsiyon işlemi, adsorpsiyon ile doğru kıyaslama yapabilmek amacıyla birbirine yakın başlangıç konsantrasyonunda aynı hacimde (50 mL) pestisit çözeltisi ve aynı miktarda AKK ($45,0 \pm 0,1$ mg) kullanılarak yapılmıştır. Elektrosorpsiyon GLI, GLU ve BIA için 600 dakika, AMFA için ise 840 dakika sürmüştür. AMFA'nın elektrosorpsiyon süresinin uzun tutulmasının nedeni, çözeltinin dengeye ulaşma süresinin diğerlerine göre daha uzun olmasıdır.

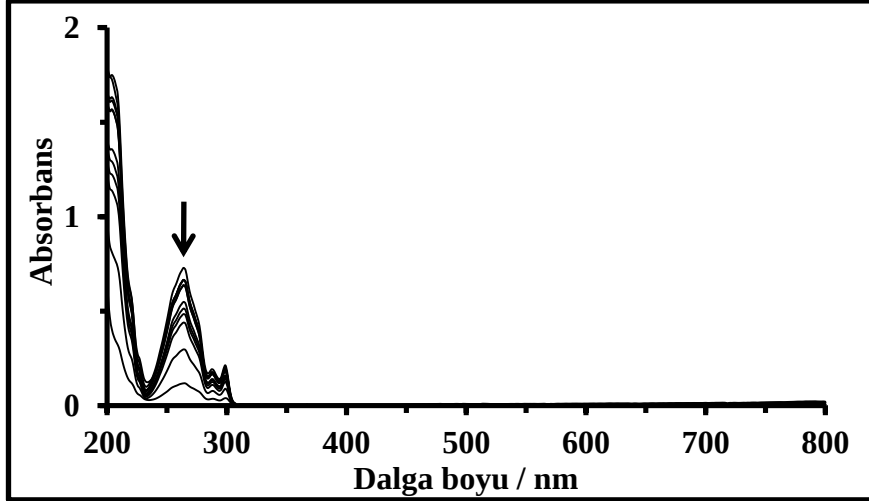
Elektrosorpsiyon GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın doğal pH ortamında tek bir potansiyel (+1,0 V) uygulanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bunun nedeni PQ, DQ ve DFQ için yapılan farklı potansiyellerdeki elektrosorpsiyonun, sonuçlarda belirgin bir farklılığa neden olmamasıdır. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın elektrosorpsiyonu süresince 200-800 nm aralığında elde edilen spektrumları sırasıyla Şekil 4.39, Şekil 4.40, Şekil 4.41 ve Şekil 4.42'de verilmiştir. Spektrumlar GLI, GLU ve BIA için 0, 20, 40, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 ve 600. dakikalarda; AMFA için 0, 20, 40, 60, 120, 180, 300, 360, 420, 510, 660 ve 840. dakikalarda alınan ve sonra da Fmoc-Cl ile türevlendirilen örneklerdir.



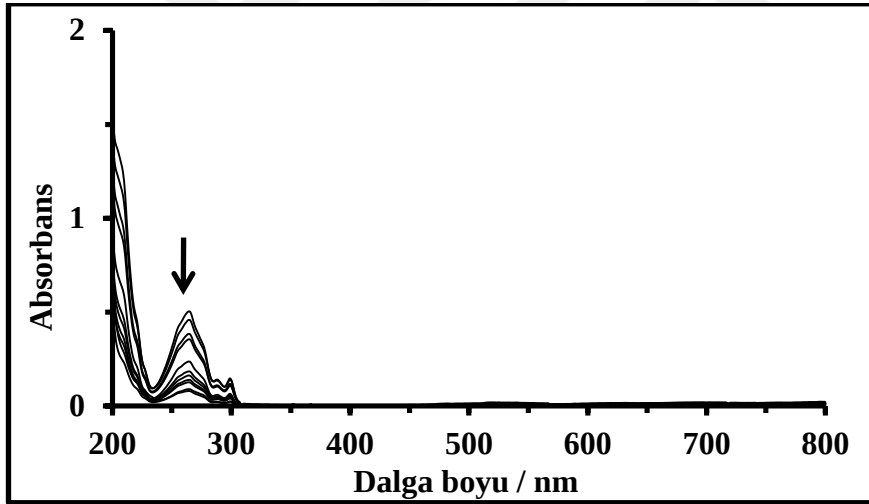
Şekil 4.39. GLI'nın +1,0 V potansiyel uygulaması ile gerçekleşen elektrosorpsiyonuna ait 0, 20, 40, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 ve 600. dakikalarda alınan ve Fmoc-Cl ile türevlendirilen örneklerin spektrumları. Başlangıç konsantrasyonu $4,82 \times 10^{-5}$ M ve AKK $45,0 \pm 0,1$ mg'dır. Başlangıç spektrumu en üstte olup zamanla ok yönünde ilerlemiştir



Şekil 4.40. GLU'nun +1,0 V potansiyel uygulaması ile gerçekleşen elektrosorpsiyonuna ait 0, 20, 40, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 ve 600. dakikalarda alınan ve Fmoc-Cl ile türevlendirilen örneklerin spektrumları. Başlangıç konsantrasyonu $4,95 \times 10^{-5}$ M ve AKK $45,0 \pm 0,1$ mg'dır. Başlangıç spektrumu en üstte olup zamanla ok yönünde ilerlemiştir



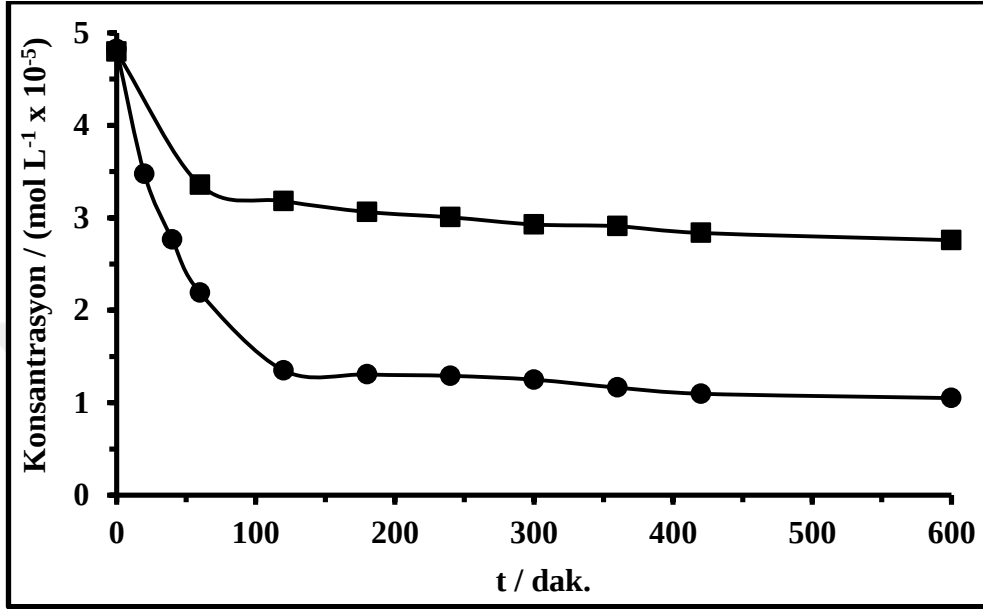
Şekil 4.41. AMFA'nın +1,0 V potansiyel uygulaması ile gerçekleşen elektrosorpsiyonuna ait 0, 20, 40, 60, 120, 180, 300, 360, 420, 510, 660 ve 840. dakikalarda alınan ve Fmoc-Cl ile türevlendirilen örneklerin spektrumları. Başlangıç konsantrasyonu $4,92 \times 10^{-5}$ M ve AKK $45,0 \pm 0,1$ mg'dır. Başlangıç spektrumu en üstte olup zamanla ok yönünde ilerlemiştir



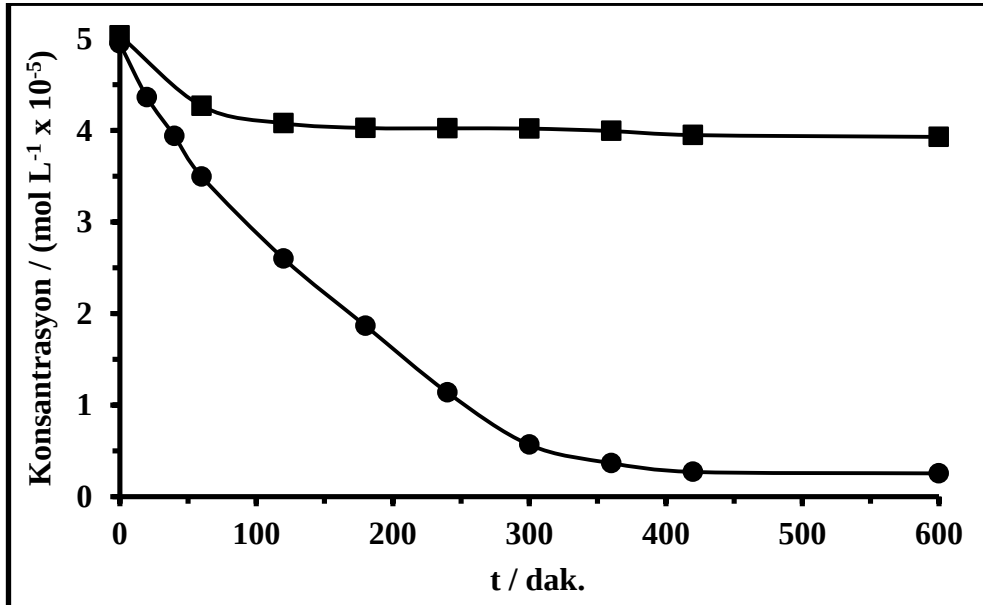
Şekil 4.42. BIA'nın +1,0 V potansiyel uygulaması ile gerçekleşen elektrosorpsiyonuna ait 0, 20, 40, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 ve 600. dakikalarda alınan ve Fmoc-Cl ile türevlendirilen örneklerin spektrumları. Başlangıç konsantrasyonu $4,88 \times 10^{-5}$ M ve AKK $45,0 \pm 0,1$ mg'dır. Başlangıç spektrumu en üstte olup zamanla ok yönünde ilerlemiştir

Spektrumlardan elektrosorpsiyonda pestisitlerin çözeltilerden açık devre adsorpsiyondakine göre (Şekil 4.28-31) daha fazla uzaklaştırıldığı görsel olarak izlenebilmektedir. Adsorpsiyon ile sulu çözeltisinden hemen hemen hiç uzaklaştırılamamış olan AMFA, elektrosorpsiyon ile AKK üzerine adsorbe olmuştur. Aynı şekilde GLU ve GLI'da da çözeltiden uzaklaştırmada önemli artışlar gözlemlenmiştir. BIA da diğer pestisitler gibi gerçekleşen elektrosorpsiyon ile çözeltiden daha fazla uzaklaştırılmıştır.

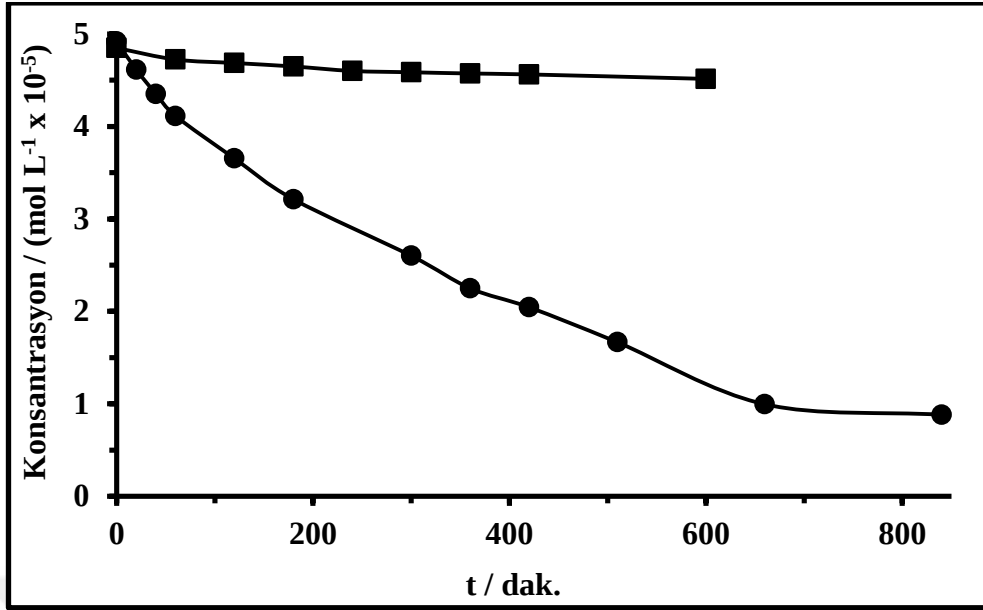
Elektrosorpsiyon kinetiğinin ve gerçekleşen elektrosorpsiyon miktarının kantitatif olarak belirlenmesi amacıyla $\lambda_{\max}$ değerlerindeki deneysel absorban verileri konsantrasyona dönüştürülerek zamana karşı grafiklenmiştir. GLI, GLU, AMFA ve BIA için elde edilen grafikler sırasıyla Şekil 4.43, Şekil 4.44, Şekil 4.45 ve Şekil 4.46’da gösterilmiştir. Karşılaştırma yapabilmek amacıyla ilgili açık devre adsorpsiyon grafikleri (Şekil 4.32’de topluca verilen) de bu şekiller içinde yer almıştır.



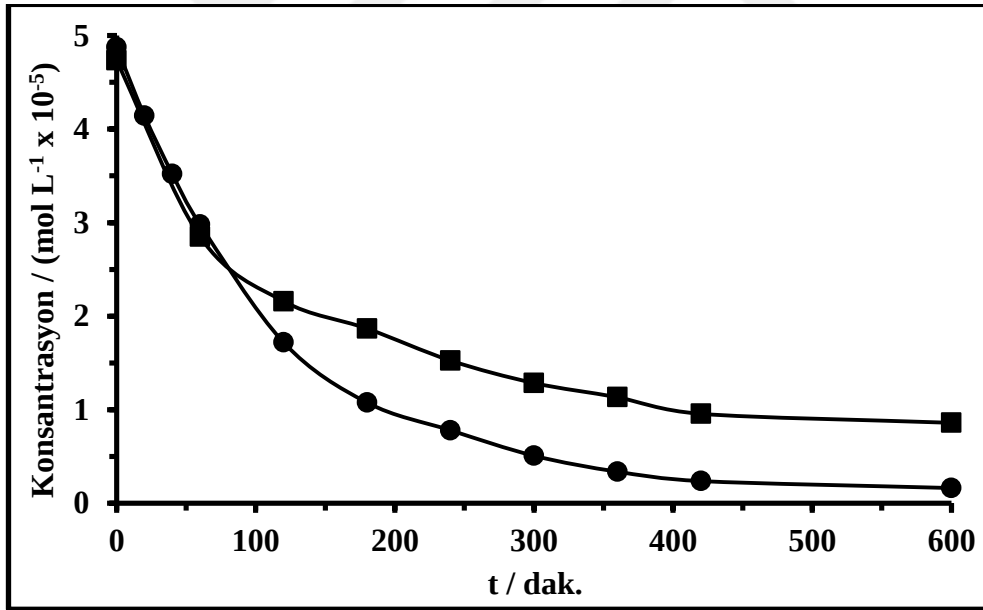
Şekil 4.43. GLI’nın açık devre adsorpsiyon (■) ile +1,0 V (●) potansiyel uygulanarak yapılmış elektrosorpsiyon çalışmalarına ait konsantrasyona karşı zaman eğrileri



Şekil 4.44. GLU’nun açık devre adsorpsiyon (■) ile +1,0 V (●) potansiyel uygulanarak yapılmış elektrosorpsiyon çalışmalarına ait konsantrasyona karşı zaman eğrileri



Şekil 4.45. AMFA'nın açık devre adsorpsiyon (■) ile +1,0 V (●) potansiyel uygulanarak yapılmış elektrosorpsiyon çalışmalarına ait konsantrasyona karşı zaman eğrileri



Şekil 4.46. BIA'nın açık devre adsorpsiyon (■) ile +1,0 V (●) potansiyel uygulanarak yapılmış elektrosorpsiyon çalışmalarına ait konsantrasyona karşı zaman eğrileri

GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın sırasıyla $4,82 \times 10^{-5}$ M, $4,95 \times 10^{-5}$ M, $4,92 \times 10^{-5}$ M ve $4,88 \times 10^{-5}$ M olan başlangıç konsantrasyonları (C_0) 600 dakikalık (AMFA için 840 dakika) +1,0 V potansiyel uygulaması ile gerçekleştirilen elektrosorpsiyon işlemi sonucunda (C_e) sırasıyla $1,05 \times 10^{-5}$ M, $2,54 \times 10^{-6}$ M, $8,81 \times 10^{-6}$ M ve $1,63 \times 10^{-6}$ M'a azalmıştır. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın elektrosorpsiyonu sonucunda Eşitlik 4.1'e göre hesaplanan % elektrosorpsiyon verimleri Çizelge 4.12'de verilmiştir. Ayrıca aynı

çizelgede elektrosorpsiyon uygulaması ile adsorpsiyona göre gözlemlenen yüzde değişimler de 4. sütunda verilmiştir.

Çizelge 4.12. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın elektrosorpsiyonu ile açık devre adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan % adsorpsiyon/elektrosorpsiyon verimleri ve elektrosorpsiyon ile açık devre adsorpsiyon arasında gözlemlenen % değişimler

Pestisit	% elektrosorpsiyon ve açık devre adsorpsiyon verimleri		Adsorpsiyona göre elektrosorpsiyondaki değişim
	+1.0 V elektrosorpsiyon	Adsorpsiyon	
GLI	78,2	42,5	%84 artış
GLU	94,9	22,0	%331 artış
AMFA	82,3	6,9	%1094 artış
BIA	96,6	81,8	%15 artış

GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın elektrosorpsiyon başlangıcındaki ve sonundaki pH değerleri Çizelge 4.13'te verilmiştir. Bölüm 4.7'de PQ, DQ ve DFQ'nun elektrosorpsiyonundaki pH değişiklikleri için yapılan açıklamaya benzer bir şekilde, tampon kullanılmadan hazırlanan pestisit çözeltilerinde uygulanan potansiyel nedeniyle pH değişimleri gözlemlenmiştir (Nui ve Conway 2002; Bayram 2011). Pestisitlerin pH'ları 0,79 – 2,01 birim aralığında artış göstermiştir. Elektrosorpsiyon süresince meydana gelen pH değişimlerinin açık devre adsorpsiyon süresince meydana gelen pH değişimlerinden biraz daha fazla olduğu (BIA için olan hariç) dikkat çekmiştir. Bu da uygulanan potansiyelin OH^- - H_3O^+ dengesine daha fazla etki etmesinden kaynaklanabilir.

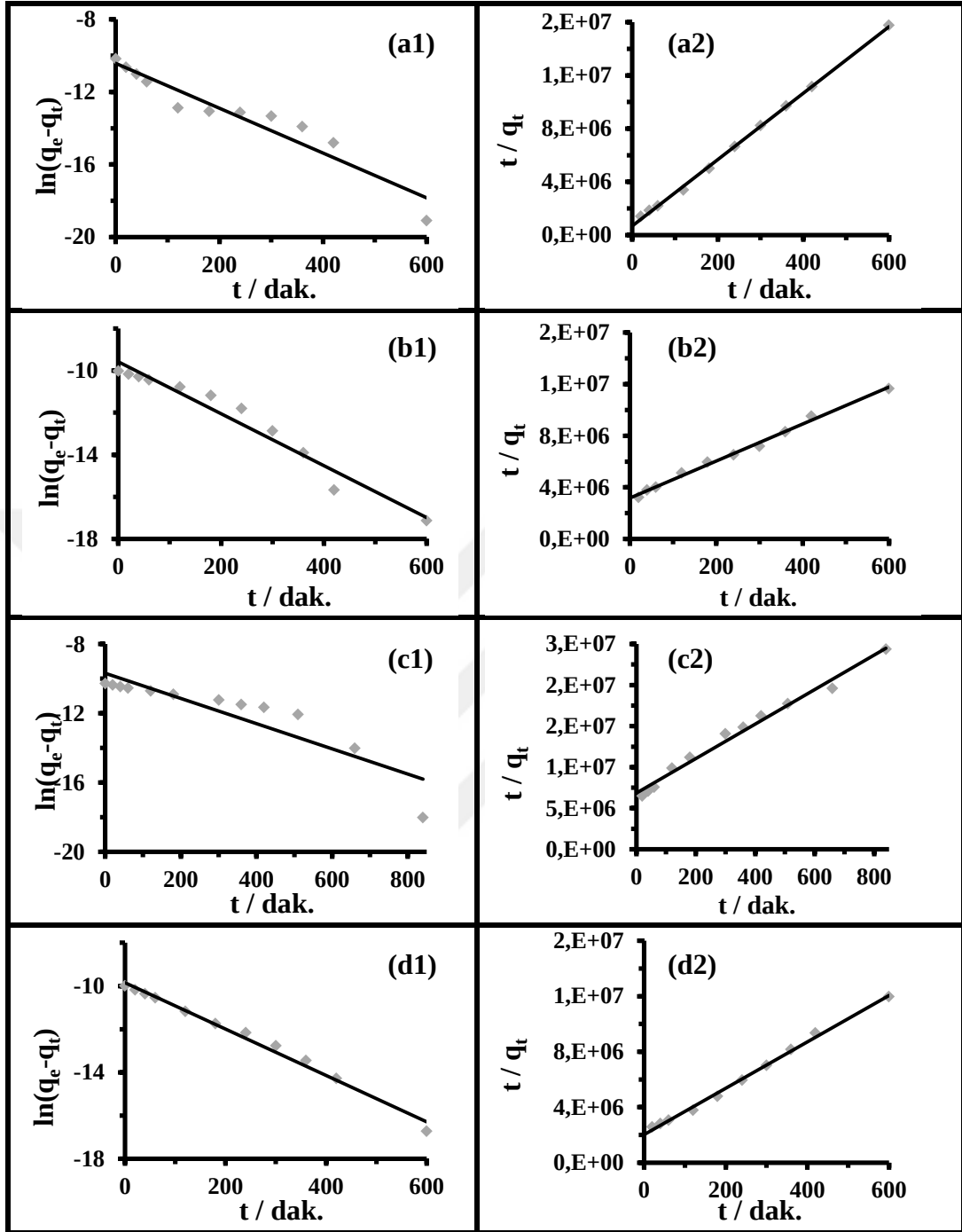
Çizelge 4.13. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın AKK üzerine elektrosorpsiyonuna ait başlangıç ve bitiş pH değerleri

Pestisit	Başlangıç pH'ı	+1,0 V elektrosorpsiyon sonunda pH
GLI	5,23	6,43
GLU	5,36	6,85
AMFA	5,41	7,47
BIA	6,28	7,10

Elektrosorpsiyonda uygulanan +1,0 V potansiyel nedeniyle artan polarizasyon, özellikle GLU ve AMFA'nın AKK üzerine adsorpsiyonunu dikkat çekici bir şekilde arttırmıştır (Çizelge 4.12). Artan elektrostatik etkileşim sonucunda AMFA açık devre adsorpsiyon ile %6,9'luk verimle uzaklaştırılmışken elektrosorpsiyon ile %82,3'luk

uzaklaştırma verimine ulaşmıştır. Benzer şekilde açık devrede %22,0 adsorpsiyon verimine sahip olan GLU, elektrosorpsiyon ile %94,9 verime ulaşmıştır. Artan polarizasyonun olumlu etkileri GLI ve BIA'da da görülmektedir (Çizelge 4.12). Açık devre adsorpsiyon ile %81,8 oranında adsorbe olan BIA polarizasyonun artışı ile %95'in üzerinde bir adsorpsiyon verimine sahip olurken, GLI'nın %42,5 olan açık devre adsorpsiyon verimi elektrosorpsiyon ile %78,2'ye ulaşmıştır. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın doğal pH değerlerinin pH_{pzc} 'den küçük olması nedeniyle pozitif olarak yüklenen AKK, uygulanan potansiyel ile daha fazla pozitif yüklenmiştir. Amfoterik özellik gösteren pestisitler de, AKK'nın daha fazla pozitif yüklenmesi sonucunda, polarize olarak elektrostatik etkileşimi arttırmış, böylece adsorpsiyona göre daha fazla miktarda AKK üzerine adsorbe olmuşlardır. Sonuç olarak elektrosorpsiyon adsorbat-adsorbent etkileşimini kuvvetlendirerek uzaklaştırma verimini artırmıştır.

GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın elektrosorpsiyon sonuçlarının yalancı 1. mertebeden eşitlik ile değerlendirilmesi sonucu elde edilen $\ln(q_e - q_i)$ 'ye karşı t ve yalancı 2. mertebeden eşitlik ile değerlendirilmesi sonucu elde edilen t/q_t 'ye karşı t grafikleri Şekil 4.47'de verilmiştir. Bu grafiklerdeki verilerin ilgili modele göre doğrusal regresyon analizi sonucunda elde edilen doğrular da Şekil 4.47'de gösterilmiş, yine aynı analizin sağladığı model parametreleri de Çizelge 4.14'te verilmiştir. q_e , r ve k_1 ile k_2 sırasıyla denge adsorpsiyon miktarını, korelasyon katsayısını ve hız sabitlerini göstermektedir.



Şekil 4.47. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın +1,0 V elektrosorpsiyonu sonucunda elde edilen veriler ile yalancı 1.mertebeden eşitlik kullanılarak çizilen $\ln(q_e - q_t)$ 'ya karşı t (sırasıyla a1, b1, c1, d1) ve yalancı 2.mertebeden eşitlik kullanılarak çizilen t/q_t 'ye karşı t (sırasıyla a2, b2, c2, d2) grafikleri. (◇): deneysel noktalar, (—): deneysel verilerin ilgili modele göre doğrusal regresyonu ile elde edilen en iyi doğrular

Çizelge 4.14. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın elektrosorpsiyonu sonucu deneysel ve hesaplanmış denge adsorpsiyon miktarı (q_e) değerleri, yalancı 1. mertebeden ve yalancı 2. mertebeden kinetik modellere göre hız sabitleri (sırasıyla k_1 ve k_2), yüzde bağıl sapma (P) değerleri ve korelasyon katsayıları (r)

Pestisit	$q_e / (\text{mol g}^{-1})$ deneysel	Yalancı 1. mertebe				Yalancı 2. mertebe			
		$k_1 / (\text{dak}^{-1})$	P	$q_e / (\text{mol g}^{-1})$ hesaplanan	r	$k_2 / (\text{g} (\text{mol dak})^{-1})$	P	$q_e / (\text{mol g}^{-1})$ hesaplanan	r
GLI	$4,14 \times 10^{-5}$	$1,24 \times 10^{-2}$	20,08	$6,43 \times 10^{-4}$	0,9164	24990	4,13	$3,78 \times 10^{-5}$	0,9962
GLU	$5,11 \times 10^{-5}$	$1,23 \times 10^{-2}$	41,51	$3,15 \times 10^{-5}$	0,9585	14341	5,43	$4,43 \times 10^{-5}$	0,9947
AMFA	$3,55 \times 10^{-5}$	$1,07 \times 10^{-2}$	10,21	$7,28 \times 10^{-4}$	0,9889	16726	4,37	$4,51 \times 10^{-5}$	0,9966
BIA	$4,23 \times 10^{-5}$	$0,73 \times 10^{-2}$	123,06	$2,55 \times 10^{-5}$	0,8105	21023	5,06	$3,38 \times 10^{-5}$	0,9863

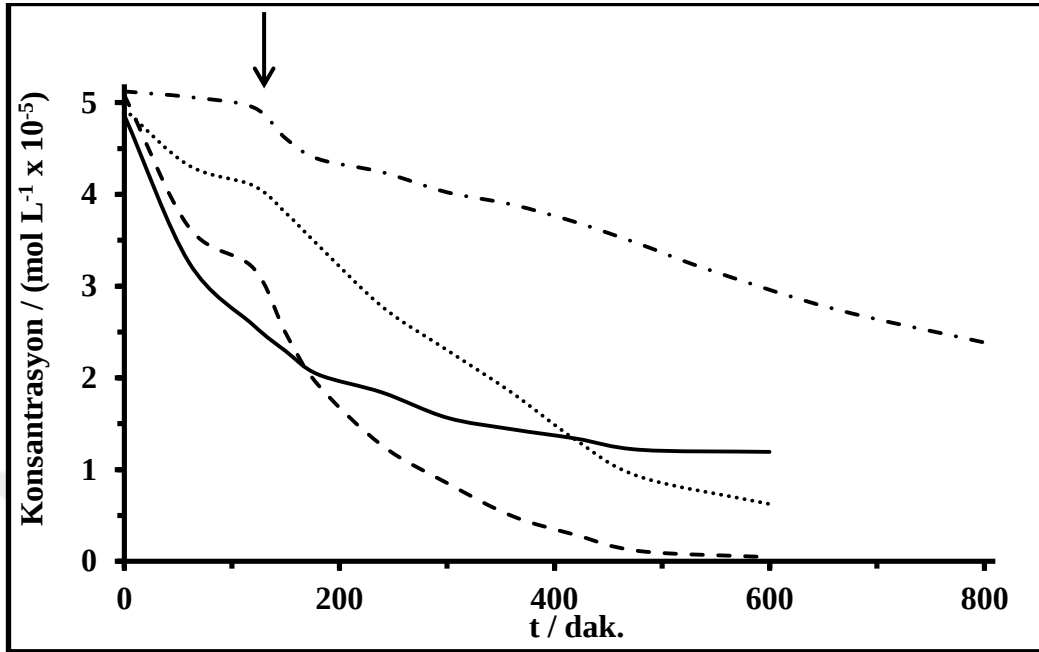
GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın elektrosorpsiyon kinetiği Çizelge 4.14'deki deneysel ve hesaplanan veriler kullanılarak değerlendirilmiştir. Yalancı 2. mertebenden model ile elde edilmiş korelasyon katsayılarının yalancı 1. mertebenden model ile elde edilenlere göre bire daha yakın olduğu tespit edilmiştir. Bu parametreden yola çıkarak adsorpsiyon kinetiğinin yalancı 2. mertebenden model ile uyumluluğunun daha iyi olduğu söylenebilir. Eşitlik 4.2'ye göre hesaplanmış P değerleri incelendiğinde, GLU ve BIA yalancı 2. mertebenden model için iyi derecede, GLI ve AMFA mükemmel derecede uyumluluk ($P < 5$) göstermişlerdir. Yalancı 2. mertebenden model ile hesaplanan tüm P değerlerinin yalancı 1. mertebenden elde edilenlere göre düşük olmasına dayanarak, yalancı 2. mertebenden modelin gerçekleşen adsorpsiyonla daha uyumlu olduğu söylenebilmektedir.

Kinetik modelin belirlenmesinde son olarak $q_{e, deneysel}$ ve $q_{e, hesaplanan}$ değerlerinin birbirine yakınlığı incelenmiştir. Çizelge 4.14'ten görüleceği üzere GLI, GLU, AMFA ve BIA için yalancı 2. mertebenden kinetik model ile edilen $q_{e, hesaplanan}$ değerleri $q_{e, deneysel}$ değerlerine yalancı birinci mertebenden modelle elde edilenlere göre daha yakındır. Dolayısıyla hem bu karşılaştırma hem de yukarıdaki korelasyon katsayısı ve P değerleri karşılaştırması her dört pestisit adsorpsiyon kinetiğinin yalancı 2. mertebeye göre olduğunu desteklemektedir.

4.13. Adsorpsiyon ile Elektrosorpsiyonun GLI, GLU, AMFA ve BIA için Ardışık Uygulanması

Bu bölümde pestisitlerin çözeltilerinden uzaklaştırılıp AKK üzerine sorpsiyonu, açık devre adsorpsiyonun ve elektrosorpsiyonun kademeli olarak peş peşe uygulanması ile incelenmiştir. Açık devre adsorpsiyonunu takiben +1,0 V'luk sabit potansiyelde elektrosorpsiyon uygulanmıştır. Bölüm 4.10 ve Bölüm 4.12'deki deney başlangıç koşulları sağlandıktan sonra herhangi bir potansiyel uygulanmadan, pestisit AKK üzerine açık devre adsorpsiyonu başlatılmış ve 120 dakika sürdürülmüştür. Bu dakikadan itibaren +1,0 V sabit potansiyel uygulanarak elektrosorpsiyon işlemine geçilmiş ve 600. dakikaya kadar sürdürülmüştür. GLI, GLU ve BIA çözeltilerinden 0, 60, 120, 150, 180, 240, 300, 360, 420, 480 ve 600. dakikalarda (AMFA için 0, 60, 120, 150, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 540, 660, 810. dakikalarda) alınmış ve Fmoc-Cl ile türevlendirilmiş örneklerin spektrumlarından yararlanarak tüm işlem boyunca pestisit konsantrasyonunun zamanla azalışı Şekil 4.48'de grafiklenmiştir. Şekil 4.48'den, 120. dakikadan itibaren uygulanmaya başlanan elektrosorpsiyonla BIA, GLU ve AMFA konsantrasyonunun belirgin bir şekilde azaldığı görülmektedir. Elektrosorpsiyon GLI'nın uzaklaştırılmasında açık devre adsorpsiyona göre belirgin bir değişikliğe yol açmamıştır. Açık devre adsorpsiyonundaki konsantrasyon azalma eğilimi elektrosorpsiyonda da artmadan devam etmiştir. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın başlangıç konsantrasyonları (C_0) sırasıyla $4,86 \times 10^{-5}$ M, $4,93 \times 10^{-5}$ M, $5,12 \times 10^{-5}$ M ve $5,08 \times 10^{-5}$ M'dan 600 dakikanın (AMFA için 810 dakika) sonunda (C_e) sırasıyla $1,19 \times 10^{-5}$ M, $6,25 \times 10^{-6}$ M, $2,36 \times 10^{-5}$ M ve $4,60 \times 10^{-7}$ M'a azalmıştır. Toplam (adsorpsiyon artı elektrosorpsiyon) uzaklaştırma verimi GLI, GLU, AMFA ve BIA için sırasıyla %75,5, %87,3, %53,9 ve %99,1 şeklinde gerçekleşmiştir. GLI, GLU ve AMFA için adsorpsiyon ve elektrosorpsiyonun ardışık uygulanması sonundaki verimlerin, sadece elektrosorpsiyon uygulamasındaki verimlerden biraz düşük olması ardışık uygulamadaki elektrosorpsiyon süresinin biraz kısalığından kaynaklanabilir.

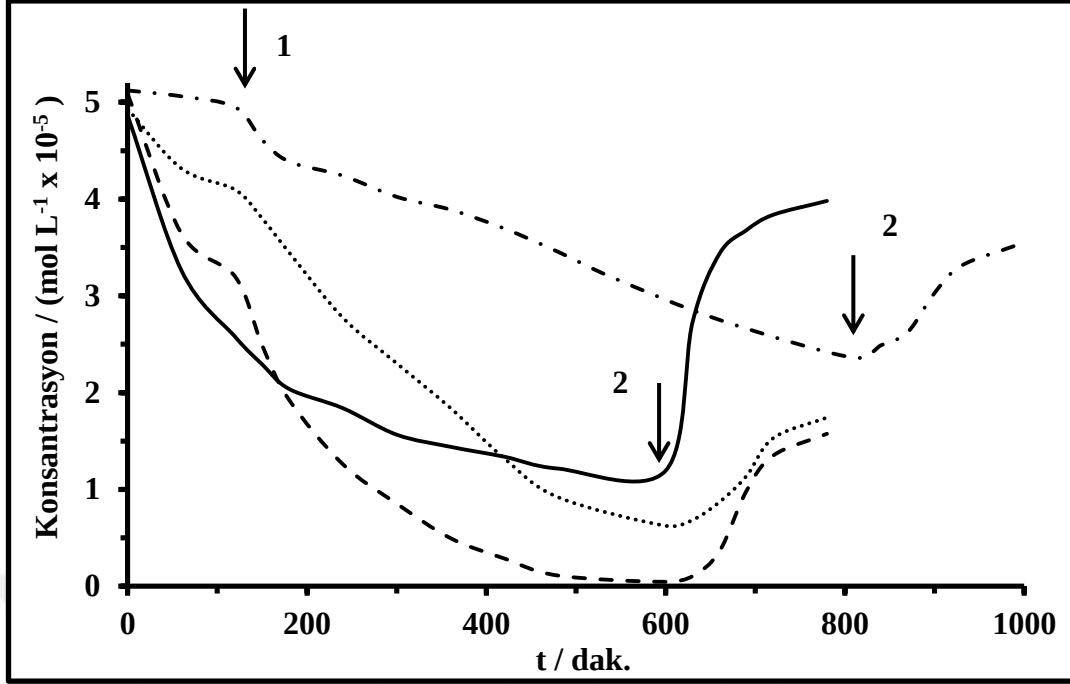
Zaten Şekil 4.48'den özellikle AMFA ve GLU için ardışık uygulamanın durdurulduğu anda konsantrasyon azalmasının devam etmekte olduğuda görülmektedir.



Şekil 4.48. GLI (—), GLU (····), AMFA (— · —) ve BIA (— —) için açık devre adsorpsiyonu takiben +1,0 V elektrosorpsiyon uygulaması süresince konsantrasyonun zamanla değişimi. İlk 120 dakika açık devre adsorpsiyon, ardından ok ile gösterilen andan itibaren elektrosorpsiyon uygulanmıştır

4.14. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın Elektrosorpsiyon Çalışmaları

Bölüm 4.9'da PQ, DQ ve DFQ için uygulanan elektrosorpsiyon işlemi GLI, GLU, AMFA ve BIA için de uygulanmıştır. Bölüm 4.13'te anlatılan açık devre adsorpsiyon ve takiben de elektrosorpsiyon işlemi pestisit çözeltilerine uygulanarak toplamda 600 dakika süreyle (AMFA için 810 dakika) AKK üzerine pestisit yüklemesi yapılmıştır. Elektrosorpsiyonun sonunda potansiyostat ile uygulanan polarizasyon, aynı büyüklükte fakat ters işaretlisine (pozitif polarizasyon negatife) çevrilerek AKK üzerine tutunmuş olan pestisitlerin adsorbentten uzaklaşması ve sulu ortama geri dönmesi 180 dakika süreyle takip edilmiştir. GLI, GLU, AMFA ve BIA için ardışık açık devre adsorpsiyon, elektrosorpsiyon ve elektrosorpsiyon işlemleri süresince çözeltideki konsantrasyonun zamanla değişimi Şekil 4.49'da verilmiştir.



Şekil 4.49. Açık devre adsorpsiyon, elektrosorpsiyon ve elektrodesorpsiyonun GLI (—), GLU (·····), AMFA (— · —) ve BIA (- -) için ardışık uygulanması. 1 numaralı ok elektrosorpsiyonun başlangıcını (120. dakika), 2 numaralı ok ise elektrodesorpsiyonun başlangıcını (GLI, GLU, BIA için 600., AMFA için 810. dakika) göstermektedir

Elektrodesorpsiyonun verimi Bölüm 4.9’da anlatıldığı şekilde hesaplanmıştır. Öncelikle GLI, GLU, AMFA ve BIA’nın açık devre adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon sonunda birim AKK üzerine adsorbe olan pestisit miktarı (q_e) Eşitlik 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan q_e sonuçları GLI, GLU, AMFA ve BIA için sırasıyla $3,76 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$, $3,95 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$, $2,22 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ ve $4,94 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ ’dir.

Elektrodesorpsiyonun sonlandırıldığı andaki birim AKK üzerinden salınan pestisit miktarı ($q_{e,desorpsiyon}$) Eşitlik 4.3 kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan $q_{e,desorpsiyon}$ değerleri GLI, GLU, AMFA ve BIA için sırasıyla $2,02 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$, $7,93 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$, $6,54 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$ ve $1,02 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ ’dir.

Elektrodesorpsiyonun verimi Eşitlik 4.4 kullanılarak hesaplanmıştır. GLI, GLU, AMFA ve BIA’nın % elektrodesorpsiyon verimleri sırasıyla %53,7, %20,1, %29,5 ve %20,7’tir.

Elektrosorpsiyon ile BIA’nın çözeltisinden uzaklaştırılması açık devre adsorpsiyona göre verimde %15 artış sağlamıştı. BIA’nın elektrodesorpsiyonunda ise yaklaşık %20 oranında geri salınımı gerçekleşmiştir. Benzer bir durum GLI’da da yaşanmıştır. Elektrosorpsiyon ile açık devre adsorpsiyona göre %36 oranında uzaklaştırma artışı görülmüşken, elektrodesorpsiyonla önemli bir kısmının (%53’ünün) suya geri salınması sağlanmıştır. BIA ve GLI’nın elektrodesorpsiyonunda, sadece elektrosorpsiyon ile AKK üzerine adsorbe olan pestisit miktarından biraz daha fazlasının elektrodesorpsiyon ile suya geri salındığı görülmektedir. GLU ve AMFA için elektrosorpsiyonda açık devre adsorpsiyona göre oldukça yüksek bir uzaklaştırma verim

artışı sağlanmış olmasına rağmen, elektrodosorpsiyonda bu artışın çok altında bir geri salınım olduğu dikkat çekmiştir. Bu iki pestisit Şekil 4.49'daki zamana karşı konsantrasyon eğrileri incelendiğinde, 180 dakikalık elektrodosorpsiyon sonunda konsantrasyonlarının henüz tam olarak dengeye ulaşmadığı görülebilir. Elektrodosorpsiyon süresinin uzatılması durumunda uzaklaştırma veriminin biraz daha artacağı söylenebilir. Bayram ve Ayrancı (2010) elektrodosorpsiyonda uygulanan anodik potansiyel altında AKK'nın direk oksidasyonu neticesinde oluşan oksijen komplekslerinin gözenek girişlerinde adsorbatları bloklayarak özellikle mikro gözeneklere hapsedebildiğini belirtmiştir. GLU ve AMFA için benzeri bir engelleme de gerçekleşerek elektrodosorpsiyon veriminin düşük olmasına yol açmış olabilir.

4.15. Tez Kapsamındaki Pestisitlerin Adsorpsiyon ve Elektrosorpsiyonlarının Genel Değerlendirmesi ve Sonuçlarının Literatür ile Karşılaştırılması

Tez kapsamındaki pestisitlerin adsorpsiyon, elektrosorpsiyon, adsorpsiyonu takiben elektrosorpsiyon ve elektrodosorpsiyon çalışmalarına ait sonuçları toplu bir şekilde Çizelge 4.15'te verilmiştir.

Çizelge 4.15. PQ, DQ, DFQ, GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın adsorpsiyon, elektrosorpsiyon, adsorpsiyonu takiben elektrosorpsiyon ve elektrodosorpsiyon çalışmalarına ait % adsorpsiyon verim sonuçları

	PQ	DQ	DFQ	GLI	GLU	AMFA	BIA
adsorpsiyon verimi, %	47,1	45,9	99,9	42,5	22,0	6,9	81,8
uygulanan potansiyeller	-0,5 V / -1,0 V	-0,5 V / -1,0 V	-0,5 V / -1,0 V	+1,0 V	+1,0 V	+1,0 V	+1,0 V
elektrosorpsiyon verimi, %	98,1 / 96,7	98,3 / 98,7	99,1 / 99,4	78,2	94,9	82,3	96,6
adsorpsiyonu takiben elektrosorpsiyon verimi, %	98,1	96,0	99,9	75,5	87,3	53,9	99,1
elektrodosorpsiyon verimi, %	56,5	47,0	5,1	53,7	20,1	29,5	20,7

Hem doğrudan hem de türevlendirilerek sorpsiyon deneyleri gerçekleştirilen pestisitlerin adsorpsiyon kinetiklerinin yapılan değerlendirmeler sonucunda yalancı 2. merteben kinetik model ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar literatür ile de uyumludur. Ho ve McKay (1999) literatürde bulunan sulu ortamdan boya, pestisit, metal iyonu vb. kirleticilerin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasına ait 11 çalışmanın verilerini, yalancı 2. dereceden kinetik modeli kullanarak tekrar değerlendirmişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda yalancı 1. mertebeden kinetik model ile uyumlu olduğu bildirilen pek çok adsorpsiyon işleminin aslında yalancı 2. mertebeden kinetik model ile daha uyumlu olduğunu ortaya çıkmıştır. Yine bu çalışmada dengedeki adsorpsiyon

kapasitesinin önceden bilinme gereksiniminin olmaması ve hız sabiti ile başlangıç hızı gibi parametrelerinin elde edilebilmesi yalancı 2. mertebeden eşitliğin sağladığı avantajlar olarak belirtilmiştir.

Çeşitli adsorbent maddeler kullanılarak yapılan PQ'nun (Hamadi vd. 2004; Tsai vd. 2005; Cocenza vd. 2012; Vinhal vd. 2016a), DQ'nun (Hao vd. 2015; Vinhal vd. 2016a; Vinhal vd. 2017; Duman vd. 2019) ve DFQ'nun (Vinhal vd. 2016a; Vinhal vd. 2016b; Vinhal vd. 2017) adsorpsiyon çalışmaları da yalancı 2. mertebeden kinetik model ile uyumlu bulunmuştur. Aynı şekilde GLI'nın (Khenifi vd. 2010; Cui vd. 2012; Chen vd. 2016; Yamaguchi vd. 2016; Ding vd. 2018), GLU'nun (Khenifi vd. 2010; Skeff vd. 2018) ve AMFA'nın (Mata vd. 2014; Skeff vd. 2018) adsorpsiyon sonuçları da yalancı 2. mertebeden kinetik model ile uyumluluk göstermiştir.

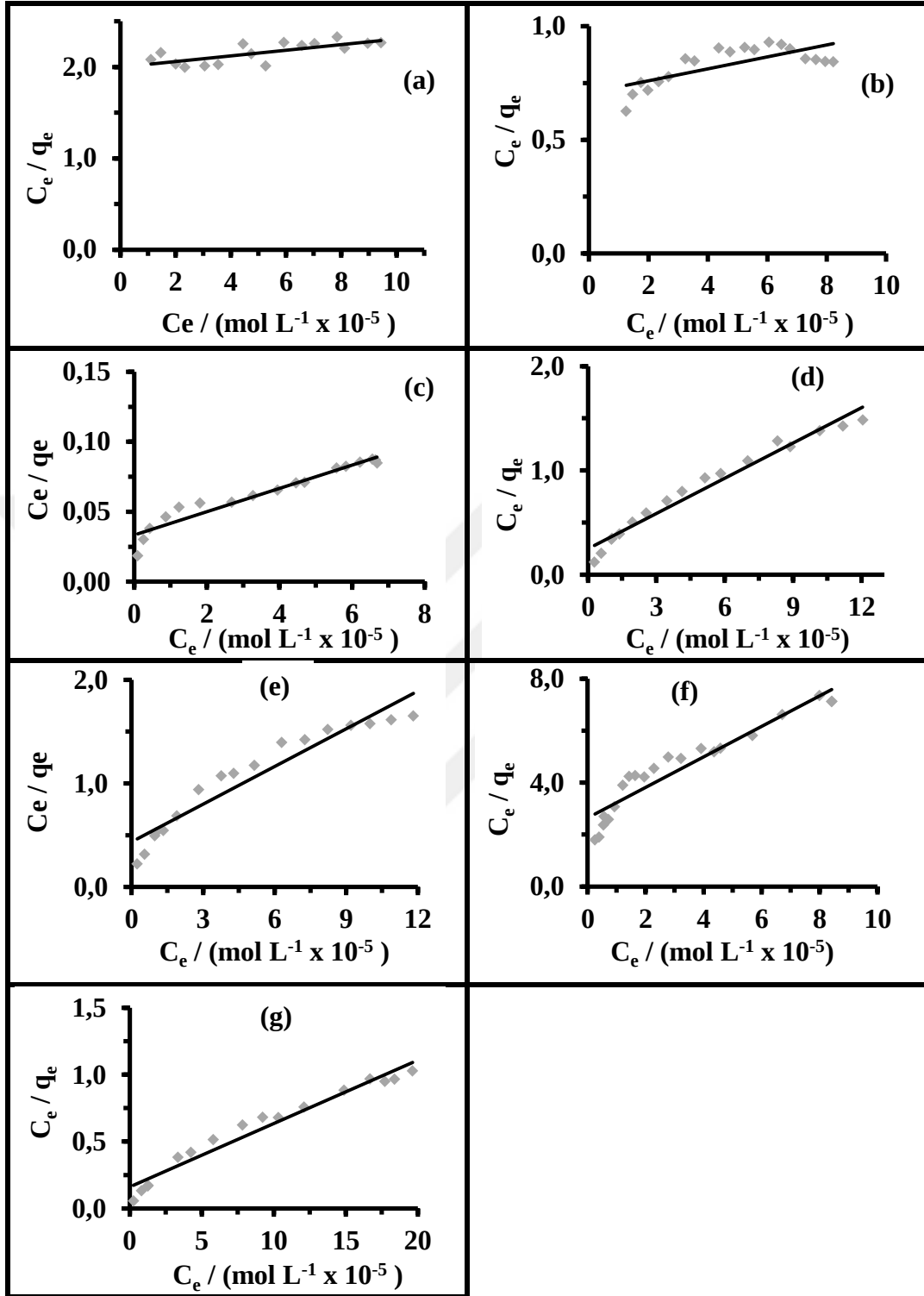
4.16. Pestisitlerin Adsorpsiyon İzotermlerine Ait Sonuçlar

İzoterm çalışmaları Bölüm 3.10'da aktarılmış olan metot takip edilerek yapılmıştır. Deneysel olarak elde edilen veriler, en bilinen ve en yaygın izoterm modelleri olan Langmuir (Eşitlik 2.2) ve Freundlich (Eşitlik 2.3) izoterm modellerinin doğrusal formlarına uyarlanmıştır.

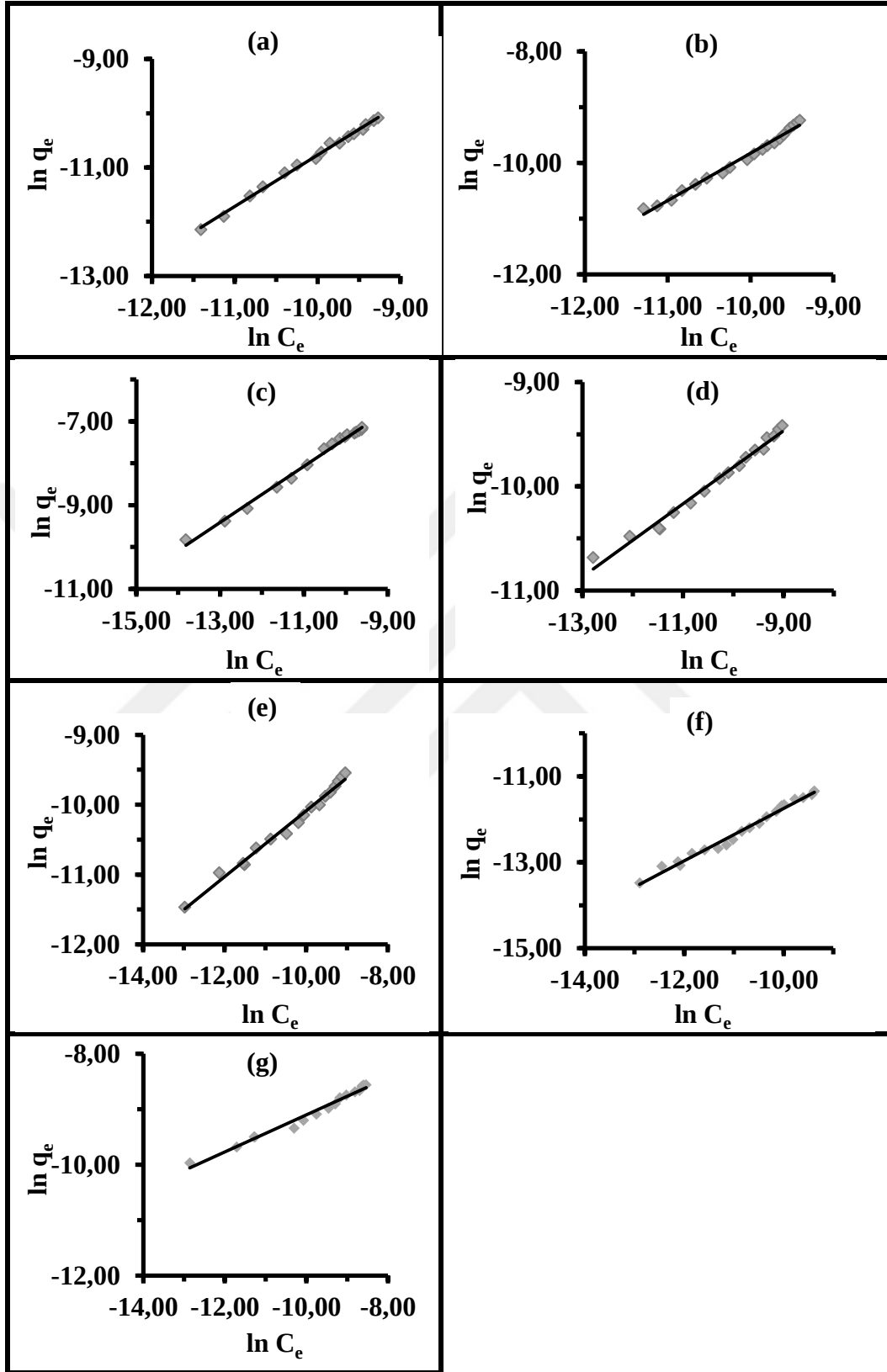
PQ, DQ, DFQ, GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın izoterm çalışmaları sonucunda elde edilen verilerin Langmuir izoterm modeli ile işlenmesiyle çizilen (C_e/q_e) 'ye karşı C_e grafikleri Şekil 4.50'de verilmiştir. Grafikteki verilerin doğrusal regresyon analizi ile işlenmesiyle elde edilen en iyi doğruların eğimi q_m değerine, kayımı ise b değerine karşılık gelmektedir.

PQ, DQ, DFQ, GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın izoterm çalışmaları sonucunda elde edilen verilerin Freundlich izoterm modeli ile işlenmesiyle çizilen $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafikleri Şekil 4.51'de verilmiştir. Grafikteki verilerin doğrusal regresyon analizi ile elde edilen en iyi doğruların eğimi $1/n$ değerine, kayımı ise $\ln K_F$ değerine karşılık gelmektedir.

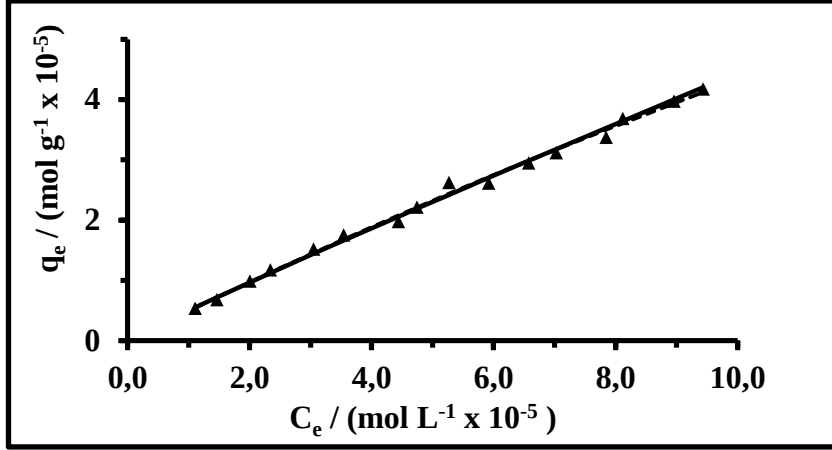
PQ, DQ, DFQ, GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın adsorpsiyon izoterm verilerinin Langmuir ve Freundlich modellerine uyarlanmasıyla elde edilen izoterm eğrileri sırasıyla Şekil 4.52, Şekil 4.53, Şekil 4.54, Şekil 4.55, Şekil 4.56, Şekil 4.57 ve Şekil 4.58'de verilmiştir.



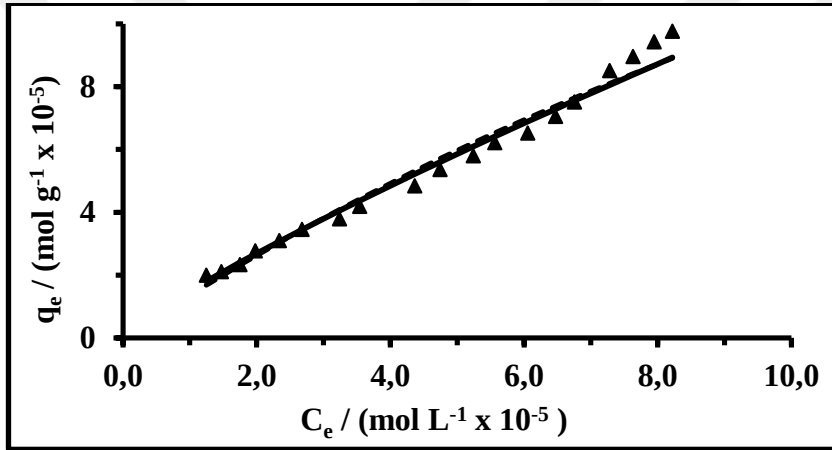
Şekil 4.50. Langmuir izoterm modeline göre çizilmiş C_e/q_e 'ye karşı C_e grafikleri. (a) PQ, (b) DQ, (c) DFQ, (d) GLI, (e) GLU, (f) AMFA, (g) BIA. ($\diamond$) deneysel noktaları, (—) regresyon analizi sonucu elde edilen en iyi doğruyu göstermektedir



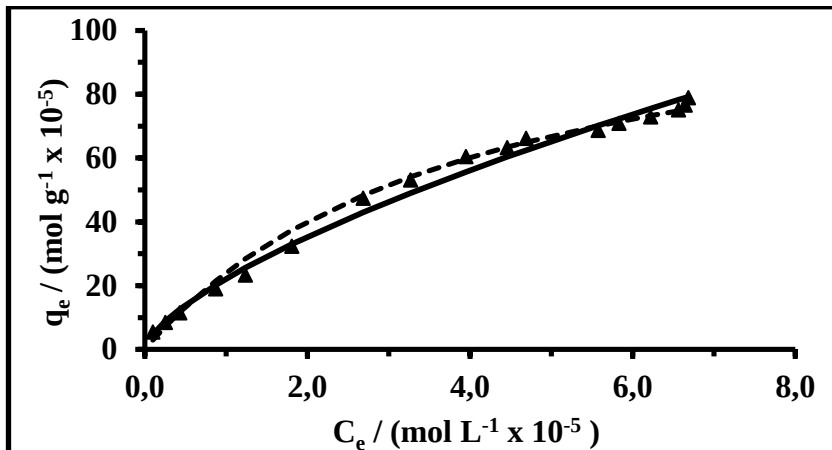
Şekil 4.51. Freundlich izoterm modeline göre çizilmiş $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafikleri. **(a)** PQ, **(b)** DQ, **(c)** DFQ, **(d)** GLI, **(e)** GLU, **(f)** AMFA, **(g)** BIA. ($\diamond$) deneysel noktaları, (—) regresyon analizi sonucu elde edilen en iyi doğruyu göstermektedir



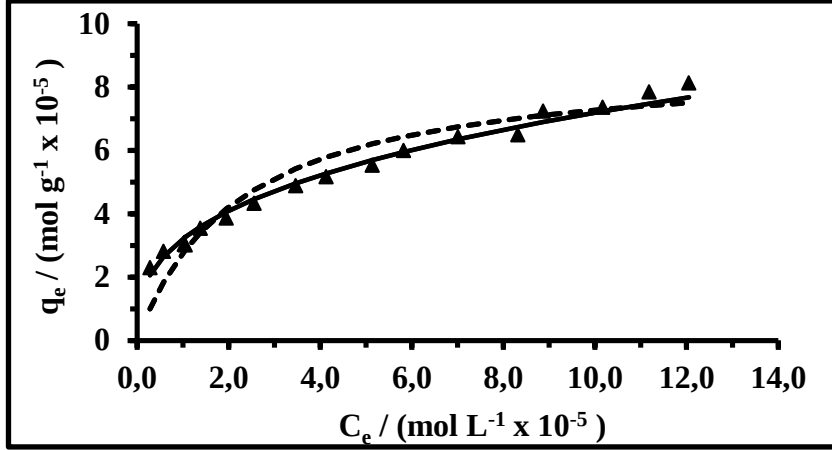
Şekil 4.52. PQ'nun deneysel (▲) adsorpsiyon verilerinin Langmuir (- - -) ve Freundlich (-) izoterm modellerine göre işlenmesiyle elde edilen q_e 'ye karşı C_e eğrileri



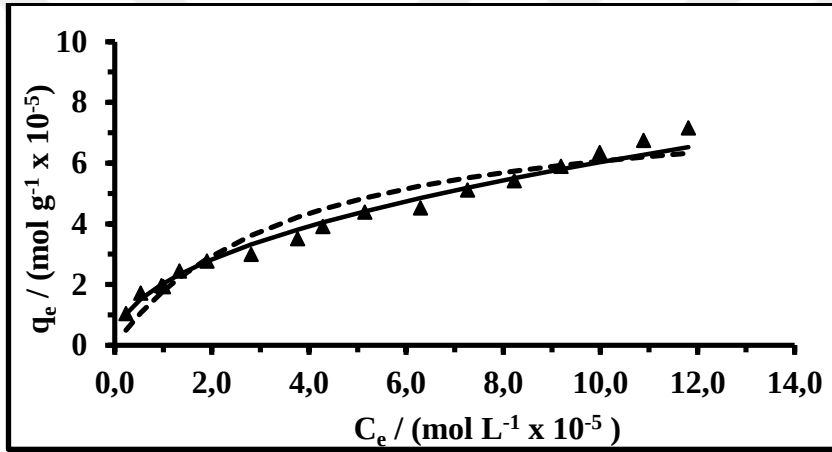
Şekil 4.53. DQ'nun deneysel (▲) adsorpsiyon verilerinin Langmuir (- - -) ve Freundlich (-) izoterm modellerine göre işlenmesiyle elde edilen q_e 'ye karşı C_e eğrileri



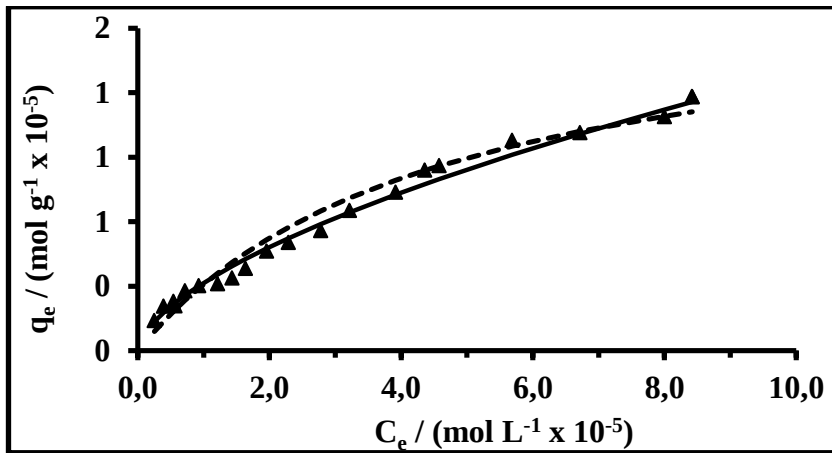
Şekil 4.54. DFQ'nun deneysel (▲) adsorpsiyon verilerinin Langmuir (- - -) ve Freundlich (-) izoterm modellerine göre işlenmesiyle elde edilen q_e 'ye karşı C_e eğrileri



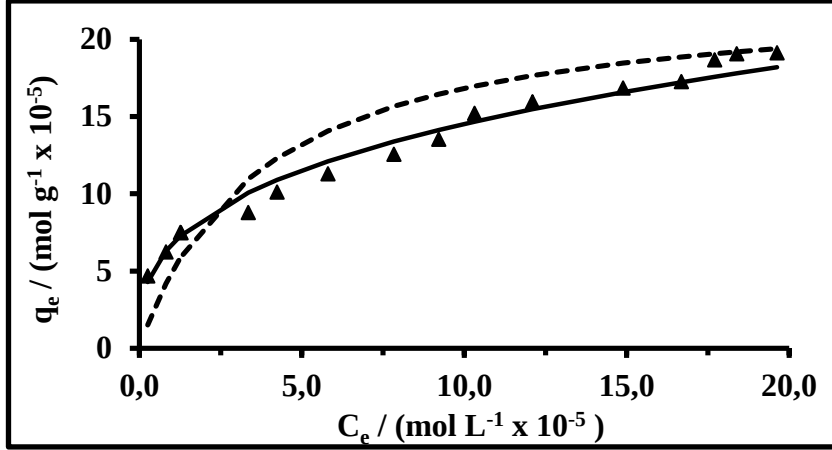
Şekil 4.55. GLI'nın deneysel (▲) adsorpsiyon verilerinin Langmuir (- - -) ve Freundlich (-) izoterm modellerine göre işlenmesiyle elde edilen q_e 'ye karşı C_e eğrileri



Şekil 4.56. GLU'nun deneysel (▲) adsorpsiyon verilerinin Langmuir (- - -) ve Freundlich (-) izoterm modellerine göre işlenmesiyle elde edilen q_e 'ye karşı C_e eğrileri



Şekil 4.57. AMFA'nın deneysel (▲) adsorpsiyon verilerinin Langmuir (- - -) ve Freundlich (-) izoterm modellerine göre işlenmesiyle elde edilen q_e 'ye karşı C_e eğrileri



Şekil 4.58. BIA'nın deneysel (▲) adsorpsiyon verilerinin Langmuir (- - -) ve Freundlich (—) izoterm modellerine göre işlenmesiyle elde edilen q_e 'ye karşı C_e eğrileri

PQ, DQ, DFQ, GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın AKK üzerine adsorpsiyonu sonucunda elde edilen izoterm parametreleri Çizelge 4.16'da verilmiştir. Çizelgedeki parametreler incelenerek izotermelerin hangi izoterm model ile daha uyumlu olduğu belirlenmiştir. Değerlendirme esnasında ilk bakılan parametre korelasyon katsayılarıdır. Korelasyon katsayısının bire yakın olması deneysel verilerin o modele uygunluğunun bir göstergesidir. Modelleri kıyaslarken korelasyon katsayılarının birbirine yakın olması ve dolayısıyla uygun modeli belirlemede kararsız bıraktığı durumda değerlendirmeye alınan diğer bir parametre de P değeridir. İzoterm modellerine uyumluluk değerlendirilirken daha küçük P değerine sahip olan modelin daha uyumlu olduğu söylenebilir. Ayrıca $P < 5$ olması durumunda da mükemmel bir uyum söz konusudur.

Çizelge 4.16'da verilmiş olan korelasyon katsayıları incelendiğinde; Freundlich izoterm modeli ile elde edilen korelasyon katsayılarının Langmuir izoterm modeli ile elde edilenlere göre bire daha yakın olduğu görülmektedir. Dolayısıyla korelasyon katsayısı kriterine göre tüm pestisitlerin adsorpsiyon izotermlerinin Freundlich modeli ile daha uyumlu olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.16. PQ, DQ, DFQ, GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın AKK üzerine adsorpsiyonunun izoterm parametreleri

Pestisit	Langmuir				Freundlich			
	$q_m / (\text{mol g}^{-1})$	$b / (\text{L mol}^{-1})$	r	P	$K_F / (\text{mol}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1})$	$1/n$	r	P
PQ	$3,22 \times 10^{-4}$	$1,55 \times 10^3$	0,5389	3,20	$2,73 \times 10^{-1}$	0,95	0,9959	3,52
DQ	$3,80 \times 10^{-4}$	$3,72 \times 10^3$	0,5317	5,96	$2,60 \times 10^{-1}$	0,85	0,9883	4,66
DFQ	$1,20 \times 10^{-3}$	$2,50 \times 10^4$	0,9323	7,83	$4,98 \times 10^{-1}$	0,67	0,9936	5,75
GLI	$8,88 \times 10^{-5}$	$4,52 \times 10^4$	0,9682	10,75	$1,81 \times 10^{-3}$	0,35	0,9836	3,54
GLU	$8,25 \times 10^{-5}$	$2,81 \times 10^4$	0,9180	12,95	$4,62 \times 10^{-3}$	0,47	0,9877	3,92
AMFA	$1,71 \times 10^{-5}$	$2,21 \times 10^4$	0,9031	13,72	$3,54 \times 10^{-3}$	0,61	0,9873	5,85
BIA	$2,12 \times 10^{-4}$	$3,00 \times 10^4$	0,9604	17,95	$3,14 \times 10^{-3}$	0,33	0,9800	4,48

Çizelge 4.16'daki P değerine göre kıyaslama yapıldığında, PQ hariç, Freundlich modeli ile hesaplanan tüm P değerlerinin Langmuir modelinden elde edilenlere göre daha düşük değerler olduğu görülmektedir. PQ için her iki model ile elde edilen P değerleri birbirine oldukça yakın ve her ikisi de kritik 5 değerinden küçüktür (Langmuir 3,20, Freundlich 3,52). Sadece korelasyon katsayıları kıyaslandığında Freundlich izoterm modeli ile elde edilen değer Langmuir'den elde edilene göre bire daha yakındır. Esasen Freundlich modelinde hesaplanan P değerlerinin çoğu mükemmel uyumluluğun kriteri olan 5'ten küçük değerdedir. Dolayısıyla tüm pestisitlerin Freundlich izoterm modeli ile daha uyumlu olduğu söylenebilir.

0 ile 1 arasında değere sahip olan $1/n$, heterojenlik faktörü olarak bilinmektedir. $1/n$ değerinin sıfıra yaklaşması adsorbent madde yüzeyinde meydana gelen adsorpsiyonun daha heterojen bir şekilde gerçekleştiğini ve $1/n$ değerinin 1'den küçük olması da uygun bir adsorpsiyonun gerçekleştiğini ifade etmektedir (Dada vd. 2012). Çizelge 4.16'daki $1/n$ değerleri incelendiğinde GLI ve BIA'nın adsorpsiyonunun diğerlerine göre daha heterojen, PQ'nun ise diğerlerine göre en homojen şekilde AKK üzerine adsorbe olduğu görülmektedir.

Freundlich sabiti, K_F , adsorpsiyon kapasitesini ifade eden bir büyüklüktür. Doğrudan analizi yapılan pestisitler olan PQ, DQ ve DFQ için K_F değerlerinin sıralaması $DFQ > PQ > DQ$ şeklindedir (Çizelge 4.16) ve % adsorpsiyon verimi sıralamasıyla uyumludur. Türevlendirilerek analizi yapılan pestisitler olan GLI, GLU, AMFA ve BIA için adsorpsiyon kapasitesi sıralaması $GLU > AMFA > BIA > GLI$ şeklindedir. GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın % adsorpsiyon verimine göre sıralaması ile izoterm çalışmaları ile belirlenen adsorpsiyon kapasitesi sonuçlarına göre sıralaması karşılaştırıldığında, sıralama arasında bazı farklılıklar tespit edilmiştir. Kinetik çalışmalarının henüz dengeye ulaşılmadan durdurulması ve izoterm çalışma aralığının yeteri kadar geniş tutulmamış olması bu farklılıklara neden olmuş olabilir.

Sonuç olarak izoterm parametreleri değerlendirildiğinde pestisitlerin AKK üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeli ile uyumlu olduğu görülmektedir. Dolayısıyla AKK üzerinde çok tabakalı ve heterojen bir adsorpsiyon meydana gelmiştir. Literatürde tez kapsamındaki pestisitler kullanılarak yapılan çalışmalar neticesinde deneysel veriler ile uyumluluğu belirlenmiş izoterm modelleri Çizelge 4.17'de verilmiştir. Tabloda verilen adsorpsiyon kapasiteleri ile tez çalışması kapsamında belirlenen adsorpsiyon kapasiteleri (K_F) (Çizelge 4.16) kıyaslandığında AKK'nın çalışılan pestisitler için diğer tüm adsorbentlerden daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca çalışma kapsamı dışındaki pestisitlerin aktif karbon ile yapılan izoterm çalışmalarında da (Ayrancı ve Hoda 2004a; Ayrancı ve Hoda 2005; Cougnaud vd. 2005; Ania ve Beguin 2007a ve 2007b, Salman vd. 2011a ve 2011b) deneysel verilerin Freundlich izoterm modeline uyumluluğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.17. Tez kapsamındaki pestisitlerin literatürde farklı adsorbentler kullanılarak belirlenmiş olan izoterm modelleri, adsorpsiyon kapasiteleri ve bu kapasite değerlerin bu tez kapsamında raporlanan birimlere göre çevrilmiş sonuçları

Adsorbat	Adsorbent	İzoterm modeli	Adsorpsiyon Kapasitesi			Referans
			Orjinal literatür değeri	(mol g ⁻¹) birimi ile	(mol ^{1-(1/n)} L ^{1/n} g ⁻¹) birimi ile	
PQ	Diatomize toprak	Freundlich	K _F = 12,80 (mg g ⁻¹ (L mg ⁻¹) ^{1/n})	-	4,98 x 10 ⁻⁵	Tsai vd. 2005
	Ağartma toprağı	Freundlich	K _F = 36,02 (mg g ⁻¹ (L mg ⁻¹) ^{1/n})	-	1,40 x 10 ⁻⁴	Tsai vd. 2004
	Kitosan ve aljinat	Freundlich	K _F = 15,47 mmol L ⁻¹ g ⁻¹	-	1,55 x 10 ⁻²	Cocenza vd. 2012
	Aktif karbon	Langmuir	q _m = 75,8 mg g ⁻¹	2,95 x 10 ⁻⁴	-	Hamadi vd. 2004
	Aktif karbon kumaş	Freundlich	-	3,22 x 10 ⁻⁴	2,73 x 10 ⁻¹	Tez çalışması
DQ	Manyetik grafenoksit nanokompozit	Langmuir	q _m = 74,85 mg g ⁻¹	2,18 x 10 ⁻⁴	-	Hao vd. 2015

Çizelge 4.17'nin devamı.

Adsorbat	Adsorbent	İzoterm modeli	Adsorpsiyon Kapasitesi			Referans
			Orjinal literatür değeri	(mol g ⁻¹) birimi ile	(mol ^{1-(1/n)} L ^{1/n} g ⁻¹) birimi ile	
DQ	MWCNT,					
	MWCNT-Fe ₃ O ₄ , MWCNT-kappa karagenan-Fe ₃ O ₄	Langmuir	q _m = 74,0 mg g ⁻¹	2,15 x 10 ⁻⁴	-	Duman vd. 2019
	Aktif karbon kumaş	Freundlich	-	3,80 x 10 ⁻⁴	2,60 x 10 ⁻¹	Tez çalışması
GLI	Kitosan ve kitosan+aljinat	Freundlich	K _F = 4,57 mg g ⁻¹	-	1,35 x 10 ⁻⁶	Carneiro vd. 2015
	Gotit	Freundlich	K _F = 41000 µmol kg ⁻¹	-	4,1 x 10 ⁻⁵	Waiman 2012
	Manyetik MnFe ₂ O ₄ grafen kompoziti	Freundlich	K _F = 18,1 (mg g ⁻¹ (L mg ⁻¹) ^{1/n})	-	1,07 x 10 ⁻⁴	Yamaguchi vd. 2016
	Reçine	Langmuir	q _m = 833 mg g ⁻¹	4,93 x 10 ⁻³	-	Chen vd. 2016
	Karboksimetil-kitosan- grafen aerogel	Langmuir	q _m = 578 mg g ⁻¹	3,42 x 10 ⁻³	-	Ding vd. 2018
	Grafen oksit-MnFe ₂ O ₄	Langmuir	q _m = 6,78 mg g ⁻¹	4,01 x 10 ⁻⁵	-	Marin vd. 2019

Çizelge 4.17'nin devamı.

Adsorbat	Adsorbent	İzoterm modeli	Adsorpsiyon Kapasitesi			Referans
			Orjinal literatür değeri	(mol g ⁻¹) birimi ile	(mol ^{1-(1/n)} L ^{1/n} g ⁻¹) birimi ile	
GLI	MnO ₂ / toz aktif karbon	Langmuir	q _m = 283,1 mg g ⁻¹	1,67 x 10 ⁻³	-	Cui vd. 2012
	Ni ₂ AlNO ₃ tabakalı çift hidroksit	Langmuir	q _m = 172,4 mg g ⁻¹	1,02 x 10 ⁻³	-	Khenifi vd. 2010
	Deniz tortusu	Freundlich	K _F = 397,7 L kg ⁻¹	-	2,35 x 10 ⁻⁴	Skeff vd. 2018
	Aktif karbon kumaş	Freundlich	-	8,88 x 10 ⁻⁵	1,81 x 10 ⁻³	Tez çalışması
GLU	Ni ₂ AlNO ₃ tabakalı çift hidroksit	Langmuir	q _m = 175,4 mg g ⁻¹	1,04 x 10 ⁻³	-	Khenifi vd. 2010
	Aktif karbon kumaş	Freundlich	-	8,25 x 10 ⁻⁵	4,62 x 10 ⁻³	Tez çalışması
AMFA	Deniz tortusu	Freundlich	K _F = 73,5 L kg ⁻¹	-	3,31 x 10 ⁻⁵	Skeff vd. 2018
	Aktif karbon kumaş	Freundlich	-	1,71 x 10 ⁻⁵	3,54 x 10 ⁻³	Tez çalışması

4.17. Pestisitlerin AKK Üzerine Adsorpsiyonu ve Elektrosorpsiyonu Sonrasında Elde Edilmiş Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri

Adsorbent materyal olarak kullanılan AKK'nın adsorpsiyon öncesi morfolojik analizi Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yapılmış, elde edilen görüntüler Şekil 4.59'da verilmiştir. PQ, DQ, DFQ, GLI, GLU, AMFA ve BIA'nın adsorbent madde üzerine adsorpsiyonu ve elektrosorpsiyonu sonucunda AKK'nın morfolojisindeki değişimler de SEM analizleri ile takip edilmiş ve görüntüler sırasıyla Şekil 4.60, Şekil 4.61, Şekil 4.62, Şekil 4.63, Şekil 4.64, Şekil 4.65, Şekil 4.66'da gösterilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde adsorpsiyonun ve elektrosorpsiyonun karbon fiberler üzerinde çok fazla adsorbat birikimine neden olmadığı izlenimini edinilmektedir. Bu durum Eşitlik 4.5'de tarif edilen “yüzde kaplama” (θ) ile açıklanabilir (Ayrancı ve Conway 2001c);

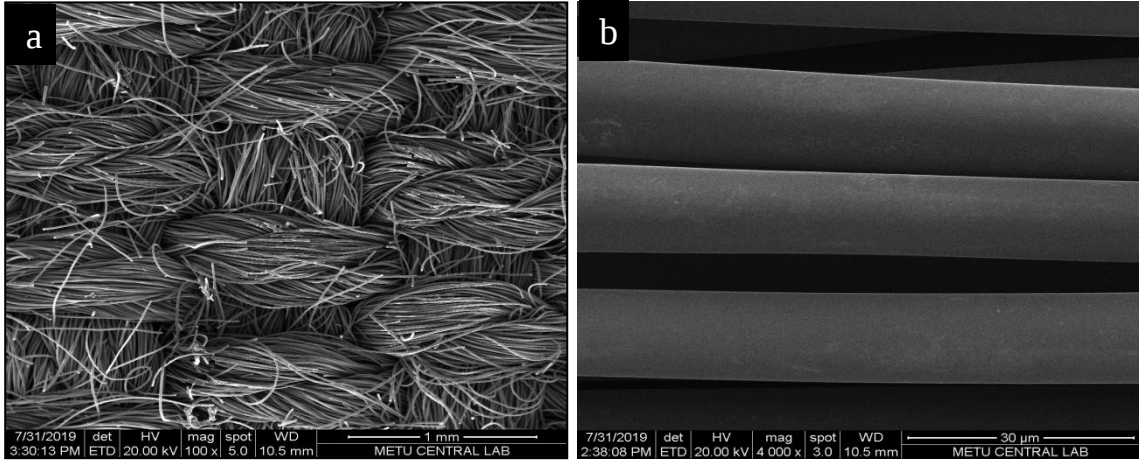
$$\theta = \frac{(C_0 - C_f) V N_0}{5.0 \times 10^{17} \times 1870 \times m} \times 100 \quad (4.5)$$

Burada C_0 ve C_f adsorpsiyonun/elektrosorpsiyonun başlangıcındaki ve sonundaki konsantrasyonları, V örnek hacmini, N_0 Avogadro sayısını ve m 'de AKK ağırlığını belirtmektedir. $5,0 \times 10^{17}$ sabiti de 200 Å^2 moleküler alana karşılık gelen m^2 yüzey başına molekül cinsinden yaklaşık doyma değeridir. Pestisitlerin adsorpsiyonu ve elektrosorpsiyonu sonucunda hesaplanan θ değerleri Çizelge 4.18'de verilmiştir.

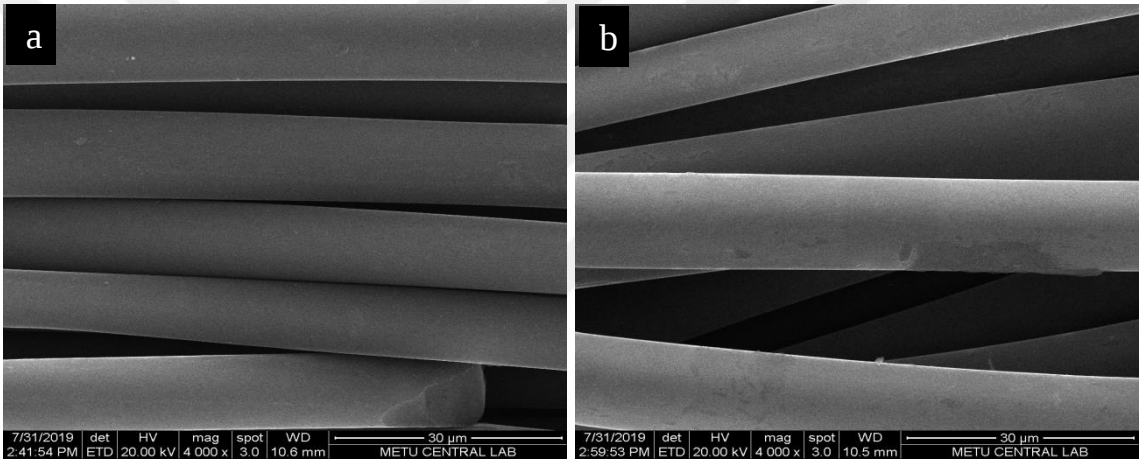
Çizelge 4.18. Pestisitlerin adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon sonucunda hesaplanan θ değerleri

Adsorbat	θ	
	Adsorpsiyon	Elektrosorpsiyon
PQ	1,53	3,16
DQ	1,47	3,16
DFQ	3,24	3,28
GLI	1,51	2,67
GLU	0,78	3,29
AMFA	0,23	2,72
BIA	2,79	3,33

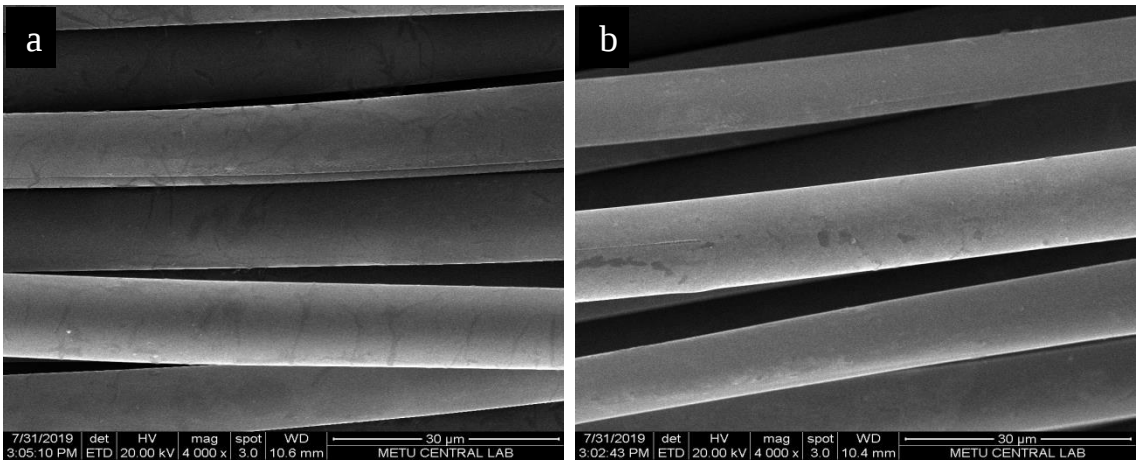
Bu değerler gösteriyor ki pestisitlerin adsorpsiyonu veya elektrosorpsiyonu ile AKK'nın oransal olarak çok küçük bir kısmı kaplanmaktadır. AKK'nın toplam özgül yüzey alanının çok yüksek olması, adsorplanan toplam pestisit önemli miktarda olmasına rağmen SEM görüntülerinde yüzeyde çok az adsorpsiyon olduğu izlenimine sebep olmaktadır.



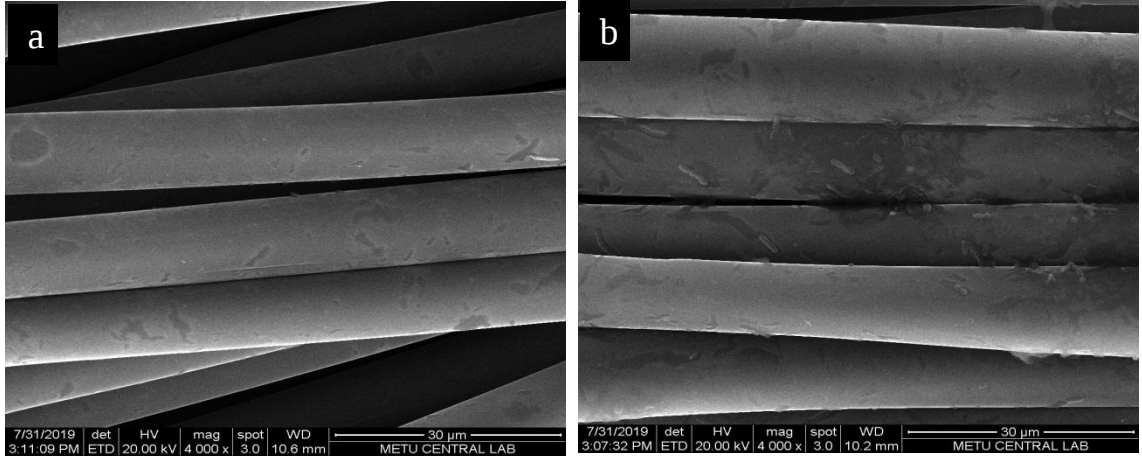
Şekil 4.59. Adsorpsiyon/elektrosorpsiyon uygulanmamış AKK'nın (a) 100 kat ve (b) 4000 kat büyütülmüş görüntüleri



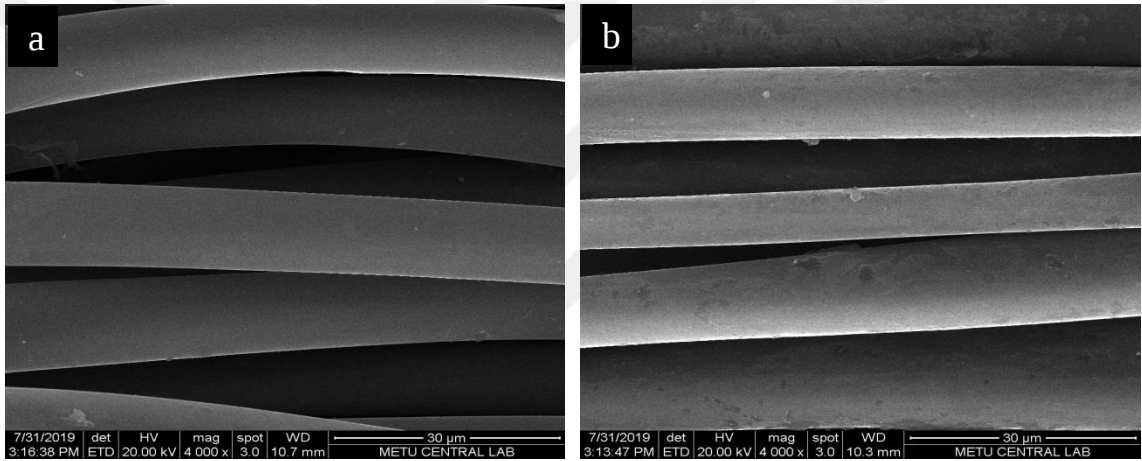
Şekil 4.60. PQ'nun (a) adsorpsiyon ve (b) elektrosorpsiyon uygulamalarından sonra AKK'ın 4000 kat büyütülmüş görüntüleri



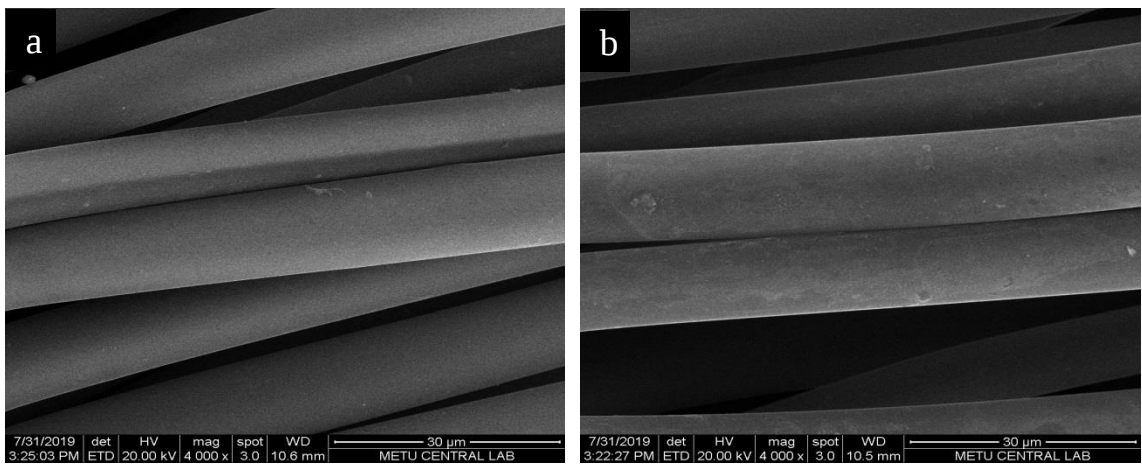
Şekil 4.61. DQ'nun (a) adsorpsiyon ve (b) elektrosorpsiyon uygulamalarından sonra AKK'ın 4000 kat büyütülmüş görüntüleri



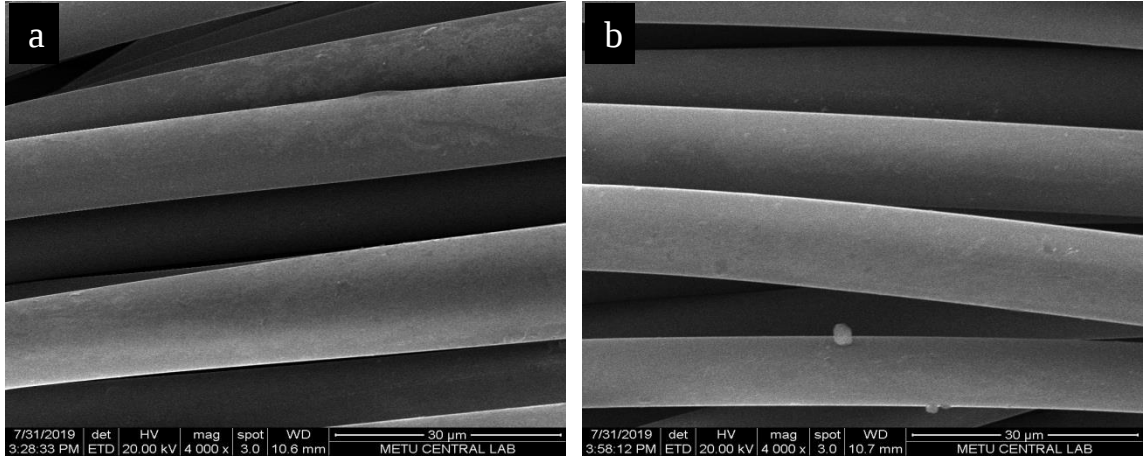
Şekil 4.62. DFQ'nun (a) adsorpsiyon ve (b) elektrosorpsiyon uygulamalarından sonra AKK'ın 4000 kat büyütülmüş görüntüleri



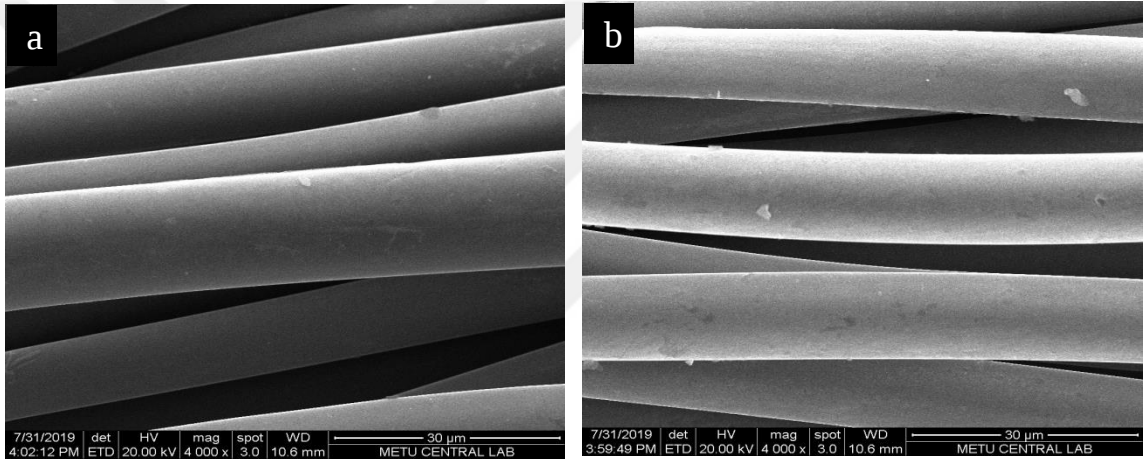
Şekil 4.63. GLI'nın (a) adsorpsiyon ve (b) elektrosorpsiyon uygulamalarından sonra AKK'ın 4000 kat büyütülmüş görüntüleri



Şekil 4.64. GLU'nun (a) adsorpsiyon ve (b) elektrosorpsiyon uygulamalarından sonra AKK'ın 4000 kat büyütülmüş görüntüleri



Şekil 4.65. AMFA'nın (a) adsorpsiyon ve (b) elektrosorpsiyon uygulamalarından sonra AKK'ın 4000 kat büyütülmüş görüntüleri



Şekil 4.66. BIA'nın (a) adsorpsiyon ve (b) elektrosorpsiyon uygulamalarından sonra AKK'ın 4000 kat büyütülmüş görüntüleri

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada yüksek polariteli pestisitler olan parakuat, dikuat, difenzokuat, glifosat, glufosinat, aminometilfosfonik asit ve bialafosun sulu çözeltilerinden, aktif karbon kumaş üzerine, adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması incelenmiştir.

Adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon PQ, DQ, DFQ için in-situ, GLI, GLU, AMFA ve BIA için ise ex-situ analizler ile takip edilmiştir. Adsorpsiyon sonuçlarının kinetik modellere ait eşitlikler ile değerlendirilmesi sonucunda, tüm pestisitler için gerçekleşen adsorpsiyonların yalancı 2. mertebeden model ile daha uyumlu olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon çalışmaları ile aynı şartlar altında gerçekleştirilen elektrosorpsiyon çalışmaları kıyaslandığında, elektrosorpsiyon ile elde edilen % adsorpsiyon verimlerinin açık devre adsorpsiyona göre (DFQ için olanı hariç) daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu değişim elektrosorpsiyon işleminde uygulanan potansiyel ile artan polarizasyonun, adsorbat-adsorbent arasındaki elektrostatik çekimi kuvvetlendirerek uzaklaştırma verimini attırdığını göstermektedir. Adsorpsiyon uygulamalarında elektrosorpsiyonun avantajı açık bir şekilde görülmüştür. DFQ'nun elektrosorpsiyona gerek olmadan açık devre adsorpsiyonda bile çok yüksek verimle uzaklaştırıldığı saptanmıştır.

Adsorbent olarak kullanılan kumaşın rejenerasyonu da çalışma kapsamında incelenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda her bir pestisit, farklı oranlarda da olsa, kumaş üzerinden sulu ortamına geri salınımı kısmen sağlanmıştır. Karbon kumaş granüler aktif karbona göre maliyetli olsa da, rejenere edilebilir olması karbon kumaşa da ekonomik özellik kazandırmaktadır.

Gerçekleşen pestisit adsorpsiyonunun izoterm çalışmaları sonucunda tüm pestisitlerin Freundlich izoterm modeline uygun bir şekilde AKK üzerine adsorbe olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla adsorpsiyonun çok tabakalı ve heterojen bir şekilde gerçekleştiği söylenebilir.

AKK'nın, çalışılan pestisitler için, adsorpsiyon kapasitesi izoterm çalışmaları sonucunda belirlenmiş ve literatürdeki değerler ile kıyaslanmıştır. AKK kullanılarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri, aktif karbon türevi ve farklı adsorbentler kullanılarak yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen değerlerden yüksek bulunmuştur. Çalışmada kullanılan AKK'nın yüksek özgül yüzey alana sahip olması, daha yüksek adsorpsiyon kapasite değerlerine ulaşılabilmesini sağlamıştır.

Suda çözünmesi oldukça kolay olan ve bu nedenle de doğal su kaynaklarını rahatlıkla kontamine eden yüksek polariteli pestisitlerin, bulaştığı sulu ortamlardan adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon yoluyla, aktif karbon kumaş üzerine yüksek oranda adsorbe edilerek uzaklaştırılması başarılmıştır.

6. KAYNAKLAR

- Addorisio, V., Pirozzi, D., Esposito, S., Sannino, F. 2011. Decontamination of waters polluted with simazine by sorption on mesoporous metal oxides. *Journal of Hazardous Materials*, 196, 242–247.
- Ahmad, A.L., Tan, L.S., Shukor, S.R.A. 2008. Dimethoate and atrazine retention from aqueous solution by nanofiltration membranes. *Journal of Hazardous Materials*, 151 (1), 71–77.
- Ahmaruzzaman, M. 2008. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 143 (1-2), 48–67.
- Agrawal, A., Pandey, R.S., Sharma, B. 2010. Water Pollution with Special Reference to Pesticide Contamination in India. *Journal of Water Resource and Protection*, 02 (05), 432–448.
- Aktar, W., Sengupta, D., Chowdhury, A. 2009. Impact of pesticides use in agriculture: Their benefits and hazards. *Interdisciplinary Toxicology*, 2 (1), 1–12.
- Alewu B., Nosiri C. 2011. Pesticides and Human Health. In: Stoytcheva, M. (Ed.), *Pesticides in the Modern World- Effects of Pesticides Exposure*. InTech, Shangai, pp 231-250.
- Ania, C.O., Béguin, F. 2007a. Mechanism of adsorption and electrosorption of bentazone on activated carbon cloth in aqueous solutions. *Water Research*, 41 (15), 3372–3380.
- Ania, C.O., Béguin, F. 2007b. Electrochemically assisted adsorption/desorption of bentazone on activated carbon cloth. *Adsorption*, 13 (5–6), 579–586.
- Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J.C., and García-Río, L. 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 12 (34), 247–260.
- Ayranci, E., Conway, B.E. 2001a. Removal of phenol, phenoxide and chlorophenols from waste-waters by adsorption and electrosorption at high-area carbon felt electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 513 (2), 100–110.
- Ayranci, E., Conway, B.E. 2001b. Adsorption and electrosorption of ethyl xanthate and thiocyanate anions at high-area carbon-cloth electrodes studied by in situ UV spectroscopy: Development of procedures for wastewater purification. *Analytical Chemistry*, 73(6), 1181–1189.
- Ayranci, E., Conway, B. E. 2001c. Adsorption and electrosorption at high-area carbon-felt electrodes for waste-water purification: Systems evaluation with inorganic, S-containing anions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31 (3), 257–266.
- Ayranci, E., Hoda, N. 2004a. Adsorption of bentazon and propanil from aqueous solutions at the high area activated carbon-cloth. *Chemosphere*, 57 (8), 755–762.
- Ayranci, E., Hoda, N. 2004b. Studies on removal of metribuzin, bromacil, 2,4-D and atrazine from water by adsorption on high area carbon cloth. *Journal of Hazardous Materials*, 112 (1–2), 163–168.

- Ayranci, E., Bayram, E. 2005. Adsorption of phthalic acid and its esters onto high-area activated carbon-cloth studied by in situ UV-spectroscopy. *Journal of Hazardous Materials*, 122 (1–2), 147–153.
- Ayranci, E., Hoda, N. 2005. Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth. *Chemosphere*, 60 (11), 1600–1607.
- Ayranci, E., Duman, O. 2009. In-Situ UV-visible spectroscopic study on the adsorption of some dyes onto activated carbon cloth. *Separation Science and Technology*, 44 (15), 3735–3752.
- Ayranci, E., Duman, O. 2010. Structural effects on the interactions of benzene and naphthalene sulfonates with activated carbon cloth during adsorption from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 15 (61), 70–76.
- Bansal, R.C., Goyal, M. 2015. Activated Carbon Adsorption. CRC Press, pp. 170
- Bayram, E., Hoda, N., Ayranci, E. 2009. Adsorption/electrosorption of catechol and resorcinol onto high area activated carbon cloth. *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2–3), 1459–1466.
- Bayram, E. 2011. Atık sularda bulunabilen bazı organik bileşiklerin aktif karbon kumaş elektrodu kullanılarak sulu çözeltilerinden elektrosorpsiyon yolu ile uzaklaştırılmasının incelenmesi. Doktora tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya, 150 s.
- Bayram, E., Ayranci, E. 2012. Structural effects on electrosorptive behavior of aromatic organic acids from aqueous solutions onto activated carbon cloth electrode of a flow-through electrolytic cell. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 683, 14–20.
- Bayram, E., Kizil, C., Ayranci, E. 2018. Flow-through electrosorption process for removal of 2,4-D pesticide from aqueous solutions onto activated carbon cloth fixed-bed electrodes. *Water Science and Technology*, 77 (3), 848–854.
- Bergmann, C.P., Machado, F.M. 2015. Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications. Springer, Switzerland, pp. 122.
- Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., Sillanpää, M. 2013. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*, 219, 499–511.
- Bloomfield, J. P., Williams, R. J., Gooddy, D. C., Cape, J. N., & Guha, P. 2006. Impacts of climate change on the fate and behaviour of pesticides in surface and groundwater-a UK perspective. *Science of the Total Environment*, 369 (1–3), 163–177.
- Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D.I., Reynel-Ávila, H.E. 2017. Adsorption processes for water treatment and purification. Springer, Cham, 256 s.
- Bradú, C., Magureanu, M., Parvulescu, V.I. 2017. Degradation of the chlorophenoxyacetic herbicide 2,4-D by plasma-ozonation system. *Journal of Hazardous Materials*, 336, 52–56.
- Cao, L., Ma, D., Zhou, Z., Xu, C., Cao, C., Zhao, P., Huang, Q. 2019. Efficient photocatalytic degradation of herbicide glyphosate in water by magnetically

- separable and recyclable BiOBr/Fe₃O₄ nanocomposites under visible light irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 368, 212–222.
- Carneiro, R.T.A., Taketa, T.B., Gomes Neto, R.J., Oliveira, J.L., Campos, E.V.R., de Moraes, M.A., da Silva, C.M.G., Beppu, M.M., Fraceto, L.F. 2015. Removal of glyphosate herbicide from water using biopolymer membranes. *Journal of Environmental Management*, 151, 353–360.
- Cartaxo, M.A.M., Borges, C.M., Pereira, M.I.S., Mendonça, M.H. 2015. Electrochemical oxidation of paraquat in neutral medium. *Electrochimica Acta*, 176, 1010–1018.
- Causserand, C., Aimar, P., Cravedi, J.P., Singlande, E. 2005. Dichloroaniline retention by nanofiltration membranes. *Water Research*, 39, 1594–1600.
- Celis, E., Elefsiniotis, P., Singhal, N. 2008. Biodegradation of agricultural herbicides in sequencing batch reactors under aerobic or anaerobic conditions. *Water Research*, 42 (12), 3218–3224.
- Celzard, A., Albiniak, A., Jasienko-Halat, M., Marêché, J.F., Furdin, G. 2005. Methane storage capacities and pore textures of active carbons undergoing mechanical densification. *Carbon*, 43, 1990–1999.
- Chai, X., He, Y., Ying, D., Jia, J., Sun, T. 2007. Electrosorption-enhanced solid-phase microextraction using activated carbon fiber for determination of aniline in water. *Journal of Chromatography A*, 1165 (1-2), 26–31.
- Chamkasem, N., Morris, C., Harmon, T. 2015. Direct determination of glyphosate, glufosinate and ampa in milk by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of Regulatory Science*, 02, 20–26.
- Chamkasem, N., Morris, C., Harmon, T. 2017. Determination of paraquat and diquat in potato by liquid chromatography/tandem mass spectrometer. *Journal of Regulatory Science*, 05, 1–8.
- Chen, F., Zhou, C., Li, G., Peng, F. 2016. Thermodynamics and kinetics of glyphosate adsorption on resin D301. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, 1665–1669.
- Chingombe, P., Saha, B., Wakeman, R.J. 2005. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. *Carbon*, 43 (15), 3132–3143.
- Cocenza, D.S., De Moraes, M.A., Beppu, M.M., Fraceto, L.F. 2012. Use of biopolymeric membranes for adsorption of paraquat herbicide from water. *Water, Air, and Soil Pollution*, 22 (36), 3093–3104.
- Conte, L.O., Schenone, A.V., Giménez, B.N., Alfano, O.M. 2019. Photo-Fenton degradation of a herbicide 2,4-D in groundwater for conditions of natural pH and presence of inorganic anions. *Journal of Hazardous Materials*, 372, 113–120.
- Conway, B.E., Ayranci, E., Al-Maznai, H. 2001. Use of quasi-3-dimensional porous electrodes for adsorption and electrocatalytic removal of impurities from wastewaters. *Electrochimica Acta*, 47, 705–718.
- Cougnaud, A., Faur, C., Le Cloirec, P. 2005. Removal of pesticides from aqueous solution: Quantitative relationship between activated carbon characteristics and adsorption properties. *Environmental Technology*, 26, 857–866.

- Coupe, R.H., Kalkhoff, S.J., Capel, P.D., Gregoire, C. 2012. Fate and transport of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters of agricultural basins. *Pest Management Science*, 681, 16–30.
- Crini, G. 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 979, 1061–1085.
- Crini, G., Badot, P. M. 2008. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science Oxford*, 334, 399–447.
- Cui, H., Li, Q., Qian, Y., Zhang, Q., & Zhai, J. 2012. Preparation and adsorption performance of MnO_2/PAC composite towards aqueous glyphosate. *Environmental Technology United Kingdom*, 33 (17), 2049–2056.
- Dada, A.O., Olalekan, A.P., Olatunya, A.M., Dada, O. 2012. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn^{2+} Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3 (1), 38–45.
- Daneshvar, N., Aber, S., Khani, A., Khataee, A.R. 2007. Study of imidaclopride removal from aqueous solution by adsorption onto granular activated carbon using an on-line spectrophotometric analysis system. *Journal of Hazardous Materials*, 144 (1–2), 47–51.
- Delmonico, E.L., Bertozzi, J., de Souza, N.E., Oliveira, C.C. 2014. Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid for assessing the quality tap water using SPE and HPLC. *Acta Scientiarum - Technology*, 36 (3), 513–519.
- Diefendorf, R.J. 2000. Pitch precursor carbon fiber. In: Tsu-Wei C. (Ed). *Comprehensive composite materials*. Elsevier, Oxford, pp. 35–80.
- Ding, C., Wang, X., Liu, H., Li, Y., Sun, Y., Lin, Y., Sun, W., Zhu, X., Dai, Y., Luo, C. 2018. Glyphosate removal from water by functional three-dimensional graphene aerogels. *Environmental Chemistry*, 156, 325–335.
- Dotto, G.L., Moura, J.M., Cadaval, T.R.S., Pinto, L.A.A. 2013. Application of chitosan films for the removal of food dyes from aqueous solutions by adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 214, 8–16.
- Druart, C., Millet, M., Scheifler, R., Delhomme, O., de Vaufléury, A. 2011. Glyphosate and glufosinate-based herbicides: fate in soil, transfer to, and effects on land snails. *Journal of Soils and Sediments*, 11 (8), 1373–1384.
- Duman, O., Ayranci, E. 2010. Adsorptive removal of cationic surfactants from aqueous solutions onto high-area activated carbon cloth monitored by in situ UV spectroscopy. *Journal of Hazardous Materials*, 174 (1–3), 359–367.
- Duman, O., Özcan, C., Gürkan Polat, T., Tunç, S. 2019. Carbon nanotube-based magnetic and non-magnetic adsorbents for the high-efficiency removal of diquat dibromide herbicide from water: OMWCNT, OMWCNT- Fe_3O_4 and OMWCNT-K-carrageenan- Fe_3O_4 nanocomposites. *Environmental Pollution*, 244, 723–732.

- Duran, G.M., Contento, A.M., Ríos, Á. 2013. Use of Cdse/ZnS quantum dots for sensitive detection and quantification of paraquat in water samples. *Analytica Chimica Acta*, 801, 84–90.
- EPA. 1995. Reregistration eligibility decision (RED) diquat dibromide. *Prevention, Pesticides, and Toxic Substances*. pp. 304.
- Fernandez, M., Ibanez, M., Pico, Y., Manes, J. 1998. Spatial and temporal trends of paraquat, diquat, and difenzoquat contamination in water from marsh areas of the Valencian community Spain. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 353, 377–384.
- Fontmorin, J.M., Huguet, S., Fourcade, F., Geneste, F., Floner, D., Amrane, A. 2012. Electrochemical oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid: Analysis of by-products and improvement of the biodegradability. *Chemical Engineering Journal*, 195–196, 208–217.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H. 2009. A short review of activated carbon assisted electrosorption process: An overview, current stage and future prospects. *Journal of Hazardous Materials*, 170 (2–3), 552–559.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H. 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156 (1), 2–10.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H. 2010. Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process. *Journal of Hazardous Materials*, 175 (1–3), 1–11.
- Fortenberry, G.Z., Beckman, J., Schwartz, A., Prado, J.B., Graham, L.S., Higgins, S., Lackovic, M., Mulay, P., Bojes, H., Waltz, J., vd. 2016. Magnitude and characteristics of acute paraquat- and diquat-related illnesses in the US: 1998–2013. *Environmental Research*, 146, 191–199.
- Gill, H.K., Garg, H. 2014. Pesticides: Environmental Impacts and Management Strategies. In: Larramendy, M.L. and Soloneski, S. (Eds), *Pesticides - Toxic Aspects*. Intech, Croatia, pp. 187–230.
- Goel, A., Agarwal, P. 2007. Pesticide poisoning. *The National Medical Journal of India*, 20 (4), 181–191.
- Gouy, M. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un electrolyte. *Journal of Physics Theoretical Applications*, 9 (1), 457–468.
- Guo, H., Gao, Y., Guo, D., Liu, W., Wang, J., Zheng, J., Zhong, J., Zhao, Q. 2019. Sensitive, rapid and non-derivatized determination of glyphosate, glufosinate, bialaphos and metabolites in surface water by LC–MS/MS. *SN Applied Sciences*, 1, 305.
- Gurdak, J.J. 2014. Groundwater vulnerability. In: Eslamian, S. (Ed). *Handbook of engineering hydrology*. Taylor Francis Group, Boca Raton. pp. 18.
- Hamadi, N.K., Swaminathan, S., Chen, X.D. 2004. Adsorption of paraquat dichloride from aqueous solution by activated carbon derived from used tires. *Journal of Hazardous Materials*, 112 (1–2), 133–141.

- Hamdaoui, O. 2006. Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *Journal of Hazardous Materials*, 135 (1-3), 264-273.
- Han, S., Liu, K., Hu, L., Teng, F., Yu, P., Zhu, Y. 2017. Corrigendum: superior adsorption and regenerable dye adsorbent based on flower-like molybdenum disulfide nanostructure. *Scientific Reports*, 7, 43599.
- Hao, Y., Wang, Z., Gou, J., Wang, Z. 2015. Kinetics and thermodynamics of diquat removal from water using magnetic graphene oxide nanocomposite. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 93 (10), 1713–1720.
- Helmholtz, H. 1879. Studien über elektrische Grenzschichten. *Annalen der Physik*, 7, 337–382.
- Ho, Y.S. 2006. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136 (3), 681–689.
- Ho, Y.S., McKay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34 (5), 451–465.
- Hu, Y.S., Zhao, Y.Q., Sorohan, B. 2011. Removal of glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual. *Desalination*, 271 (1–3), 150–156.
- Huston, P.L., Pignatello, J.J. 1999. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. *Water Research*, 33 (5), 1238–1246.
- Ignatowicz, K. 2009. Selection of sorbent for removing pesticides during water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 169 (1–3), 953–957.
- Ikehata, K., El-Din, M.G. 2005. Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone-based advanced oxidation processes: A review part II. *Ozone: Science and Engineering*, 27 (3), 173–202.
- Jayaraj, R., Megha, P., Sreedev, P. 2016. Review Article. Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. *Interdisciplinary Toxicology*, 9 (3–4), 90–100.
- Jia, B., Zhang, W. 2016. Preparation and Application of Electrodes in Capacitive Deionization CDI: a State-of-Art Review. *Nanoscale Research Letters*, 11, 1–25.
- Kaczyński, P., Tozowicka, B. 2015. Liquid chromatographic determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid residues in rapeseed with MS/MS detection or derivatization/fluorescence detection. *Open Chemistry*, 13, 1011–1019.
- Kausar, A., Iqbal, M., Javed, A., Aftab, K., Nazli, Z.H., Bhatti, H.N., Nouren, S. 2018. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 395–407.
- Kazui, Y., Seto, Y., Inoue, H. 2014. Phosphorus-specific determination of glyphosate, glufosinate, and their hydrolysis products in biological samples by liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Forensic Toxicology*, 32 (2), 317–322.

- Keller, G., Spatola, L., McCabe, D., Martinell, B., Swain, W., John, M.E. 1997. Transgenic cotton resistant to herbicide bialaphos. *Transgenic Research*, 66, 385–392.
- Khenifi, A., Derriche, Z., Mousty, C., Prévot, V., Forano, C. 2010. Adsorption of Glyphosate and Glufosinate by Ni_2AlNO_3 layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, 47(3–4), 362–371.
- Kim, K.H., Kabir, E., Jahan, S.A. 2017. Exposure to pesticides and the associated human health effects. *Science of the Total Environment*, 575, 525–535.
- Kitous, O., Cheikh, A., Lounici, H., Grib, H., Pauss, A., Mameri, N. 2009. Application of the electrosorption technique to remove Metribuzin pesticide. *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2–3), 1035–1039.
- Lagergren, S. 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, Band, 24 (4), pp. 1-39.
- Lambert, S.D., Graham, N.J.D., Croll, B.T. 1996. Degradation of selected herbicides in a lowland surface water by ozone and ozone-hydrogen peroxide. *Ozone: Science & Engineering*, 18 (3), 251-269.
- Lan, H., He, W., Wang, A., Liu, R., Liu, H., Qu, J., Huang, C.P. 2016. An activated carbon fiber cathode for the degradation of glyphosate in aqueous solutions by the Electro-Fenton mode: Optimal operational conditions and the deposition of iron on cathode on electrode reusability. *Water Research*, 105, 575–582.
- Lee, T., Ooi, C.H., Othman, R., Yeoh, F.Y. 2014. Activated carbon fiber - The hybrid of carbon fiber and activated carbon. *Reviews on Advanced Materials Science*, 362, 118–136.
- Linde, C.D. 1994. Physico-chemical properties and enviromental fate of pesticides. EPA Department of pesticide regulation, enviromental monitoring and pest management branch. California, EH 94-03, 1-53.
- Liu, H., Cai, X., Wang, Y., Chen, J. 2011. Adsorption mechanism-based screening of cyclodextrin polymers for adsorption and separation of pesticides from water. *Water Research*, 45 (11), 3499–3511.
- Liu, Q. S., Zheng, T., Wang, P., Jiang, J. P., & Li, N. 2010. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical Engineering Journal*, 157 (2–3), 348–356.
- López-Bernabeu, S., Ruiz-Rosas, R., Quijada, C., Montilla, F., Morallón, E. 2016. Enhanced removal of 8-quinolinecarboxylic acid in an activated carbon cloth by electroadsorption in aqueous solution. *Chemosphere*, 144, 982–988.
- López-Ramón, M.V., Fontecha-Cámara, M.A., Álvarez-Merino, M.A., Moreno-Castilla, C. 2007. Removal of diuron and amitrole from water under static and dynamic conditions using activated carbons in form of fibers, cloth and grains. *Water Research*, 41 (13), 2865–2870.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C. 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 473–474, 619–641.

- M'Bra, I.C., Atheba, G.P., Robert, D., Drogui, P., Trokourey, A. 2019. Photocatalytic degradation of paraquat herbicide using a fixed bed reactor containing TiO₂ nanoparticles coated onto β -sic alveolar foams. *American Journal of Analytical Chemistry*, 10 (5), 171–184.
- Mailhot, H., Peters, R.H. 1988. Empirical relationships between the 1-octanol/water partition coefficient and nine physicochemical properties. *Environmental Science & Technology*, 22 (12) 1479-1488.
- Marin, P., Bergamasco, R., Módenes, A.N., Paraiso, P.R., Hamoudi, S. 2019. Synthesis and characterization of graphene oxide functionalized with MnFe₂O₄ and supported on activated carbon for glyphosate adsorption in fixed bed column. *Process Safety and Environmental Protection*, 123, 59–71.
- Martin-Gullon, I., Font, R. 2001. Dynamic pesticide removal with activated carbon fibers. *Water Research*, 35 (2), 516–520.
- Mata, K., Corazza, M.Z., De Oliveira, F.M., De Toffoli, A.L., Teixeira Tarley, C.R., Moreira, A.B. 2014. Synthesis and characterization of cross-linked molecularly imprinted polyacrylamide for the extraction/preconcentration of glyphosate and aminomethylphosphonic acid from water samples. *Reactive and Functional Polymers*, 83, 76–83.
- Melchiorri, D., Reiter, R.J., Sewerynek, E., Hara, M., Chen, L., Nistico, G. 1996. Paraquat toxicity and oxidative damage. *Biochemical Pharmacology*. 51, 1095–1099.
- Menchen, A., Heras, J.D., Alday, J.J.G. 2017. Pesticide contamination in groundwater bodies in the Júcar River European Union Pilot Basin SE Spain. *Environmental Monitoring and Assessment*, 189,146-164.
- Menendez, J.A., Illan-Gomez, M.J., Leon, L.Y., Rodovic. L.R. 1995. On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons. *Carbon*, 33 (11), 1655-1659.
- Mercurio, P., Flores, F., Mueller, J.F., Carter, S., Negri, A.P. 2014. Glyphosate persistence in seawater. *Marine Pollution Bulletin*, 85 (2), 385–390.
- Moctezuma, E., Leyva, E., Monreal, E., Villegas, N., Infante, D. 1999. Photocatalytic degradation of the herbicide “paraquat.” *Chemosphere*, 39 (3), 511–517.
- Moreno-Castilla, C. 2004. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42 (1) 83-94.
- Mostafalou, S., Abdollahi, M. 2013. Pesticides and human chronic diseases: Evidences, mechanisms, and perspectives. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 268 (2), 157–177.
- Moussavi, G., Hosseini, H., Alahabadi, A. 2013. The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH₄Cl-induced activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 214, 172–179.
- Nakamura, T., Kawasaki, N., Ogawa, H., Tanada, S., Kogirima, M., Imaki, M. 1999. Adsorption removal of paraquat and diquat onto activated carbon at different adsorption temperature. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 70 (3–4), 275–280.

- Niu, J., Conway, B.E. 2002. Development of techniques for purification of waste waters: Removal of pyridine from aqueous solution by adsorption at high-area C-cloth electrodes using in situ optical spectrometry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 521 (1–2), 16–28.
- Nourouzi, M.M., Chuah, T.G., Choong, T.S.Y. 2010. Adsorption of glyphosate onto activated carbon derived from waste newspaper. *Desalination and Water Treatment*, 24 (1–3), 321–326.
- Osano, O., Oladimeji, A.A., Kraak, M.H.S., Admiraal, W. 2002. Teratogenic effects of amitraz, 2,4-dimethylaniline, and paraquat on developing frog *Xenopus* embryos. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 43 (1), 42–49.
- Osman, K.A. 2011. Pesticides and human health. In: Stoytcheva, M. (Ed). Pesticides in the modern world-effects of pesticides exposure. InTech, Rijeka. pp. 205-230.
- Ouakouak, A., Youcef, L., Boulanouar, D., Achour, S. 2017. Adsorptive removal of phosphate from groundwater using granular activated carbon. *International Journal of Engineering Research in Africa*, 32, 53–61.
- Özkara, A., Akyıl, D., Konuk, M. 2016. Pesticides, Environmental Pollution, and Health. In: Larramendy, M.L. and Soloneski, S. (Eds), *Environmental Health Risk - Hazardous Factors to Living Species*. Intech, Croatia, pp. 3-27.
- Pan, S., Chen, X., Li, X., Jin, M. 2019. Nonderivatization method for determination of glyphosate, glufosinate, bialaphos, and their main metabolites in environmental waters based on magnetic metal-organic framework pretreatment. *Journal of Separation Science*, 42 (5), 1045–1050.
- Papadakis, E. N., Vryzas, Z., Kotopoulou, A., Kintzikoglou, K., Makris, K. C., & Papadopoulou-Mourkidou, E. 2015. A pesticide monitoring survey in rivers and lakes of northern Greece and its human and ecotoxicological risk assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 116, 1–9.
- Pateiro-Moure, M., Pérez-Novo, C., Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J. 2007. Influence of copper on the adsorption and desorption of paraquat, diquat, and difenzoquat in vineyard acid soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55 (15), 6219–6226.
- Pérez-Lucas, G., Vela, N., El Aatik, A., Navarro, S. 2018. Environmental risk of groundwater pollution by pesticide leaching through the soil profile. In: Larramendy, M., Soloneski, S. (Ed), *Use and misuse and their impact in the environment*. InTech, Rijeka, pp. 1-27.
- Piriapittaya, M., Jayanta, S., Mitra, S., Leepipatpiboon, N. 2008. Micro-scale membrane extraction of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water followed by high-performance liquid chromatography and post-column derivatization with fluorescence detector. *Journal of Chromatography A*, 1189 (1–2), 483–492.
- Pirsaheb, M., Limoe, M., Namdari, F., Khamutian, R. 2015. Organochlorine pesticides residue in breast milk: A systematic review. *Medical Journal of the Islamic Republic of Iran*, 29, 228.

- Plakas, K.V., Karabelas, A.J., Wintgens, T., Melin, T. 2006. A study of selected herbicides retention by nanofiltration membranes-The role of organic fouling. *Journal of Membrane Science*, 284 (1–2), 291–300.
- Plakas, K. V., Karabelas, A. J. 2012. Removal of pesticides from water by NF and RO membranes - A review. *Desalination*, 287, 255–265.
- Prieto-Garcia, F., Cortés Ascencio, S. Y., Oyarzun, J. C. G., Hernandez, A. C., Alavarado, P. V. 2012. Pesticides: classification, uses and toxicity. Measures of exposure and genotoxic risks. *Journal of Research in Environmental Science and Toxicology*, 1 (11), 2315–5698.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B.C., Zhang, Q.J., Zhang, W.M., Zhang, Q.X. 2009. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University: Science A*, 10 (5), 716–724.
- Qiu, W., Zheng, Y. 2009. Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash. *Chemical Engineering Journal*, 145 (3), 483–488.
- Reichenberger, S., Bach, M., Skitschak, A., Frede, H.G. 2007. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; A review. *Science of the Total Environment*, 384 (1–3), 1–35.
- Rodrigo, M.A., Cañizares, P., Buitrón, C., Sáez, C. 2010. Electrochemical technologies for the regeneration of urban wastewaters. *Electrochimica Acta*, 55 (27), 8160–8164.
- Rojano-Delgado, A.M., Priego-Capote, F., De Prado, R., De Castro, M.D.L 2014. Qualitative/quantitative strategy for the determination of glufosinate and metabolites in plants. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 406 (2), 611–620.
- Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Karim, W.A.W.A., Idris, A. 2011. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, 280 (1–3), 1–13.
- Salman, J.M., Hameed, B.H. 2010. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon. *Desalination*, 256 (1–3), 129–135.
- Salman, J.M., Njoku, V.O., Hameed, B.H. 2011a. Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 174 (1), 41–48.
- Salman, J.M., Njoku, V.O., Hameed, B.H. 2011b. Bentazon and carbofuran adsorption onto date seed activated carbon: Kinetics and equilibrium. *Chemical Engineering Journal*, 173 (2), 361–368.
- Sanchis, S., Polo, A.M., Tobajas, M., Rodriguez, J.J., Mohedano, A.F. 2014. Coupling Fenton and biological oxidation for the removal of nitrochlorinated herbicides from water. *Water Research*, 49, 197–206.
- Santos, M.A. 1990. Managing Planet Earth: Perspectives on Population, Ecology, and the Law. Bergin & Garvey, Westport, Connecticut, ABD, p. 44.

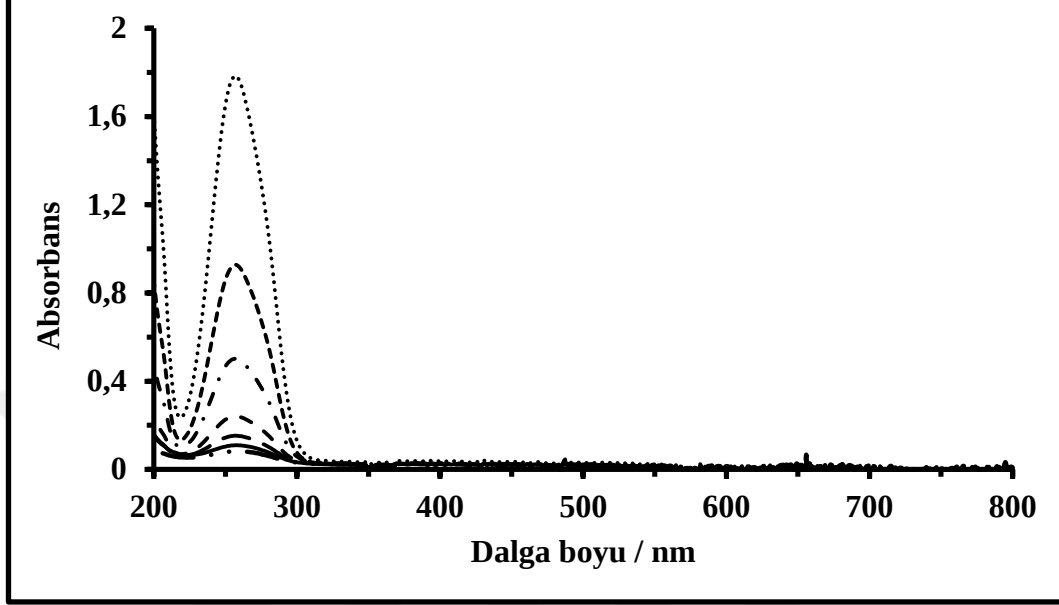
- Santos, M.S.F., Alves, A., Madeira, L.M. 2011. Paraquat removal from water by oxidation with Fenton's reagent. *Chemical Engineering Journal*, 175 (1), 279–290.
- Shafeeyan, M.S., Daud, W.M.A.W., Houshmand, A., Shamiri, A. 2010. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89 (2), 143–151.
- Sherma, J., Zweig, G. 2013. Paper chromatography. Elsevier, London. pp. 628
- Shifu, C., Yunzhang, L. 2007. Study on the photocatalytic degradation of Glyphosate by TiO₂ photocatalyst. *Chemosphere*, 67 (5), 1010-1017.
- Skeff, W., Recknagel, C., Düwel, Y., Schulz-Bull, D.E. 2017. Adsorption behaviors of glyphosate, glufosinate, aminomethylphosphonic acid, and 2-aminoethylphosphonic acid on three typical Baltic Sea sediments. *Marine Chemistry*, 198, 1–9.
- Stamati, P., Maipas, S., Kotampasi, C., Stamatis, P., & Hens, L. 2016. Chemical pesticides and human health: the urgent need for a new concept in agriculture. *Frontiers in Public Health*, 4, 1–8.
- Stern, A. 1924. On the counter-transference in psychoanalysis. *The Psychoanalytic Review*, 11 (2), 166-174.
- Stojek, Z. 2010. The Electrical Double Layer and Its Structure. In: Schloz, F. (Ed), *Electroanalytical methods: guide to experiments and applications*. Springer, Berlin. Pp. 1–7.
- Shen, W., Li, X., Lu, X., Guo, W., Zhou, S., Wan, Y. 2018. Experimental study and isotherm models of water vapor adsorption in shale rocks. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 52, 484–491.
- Singh, B., Singh, K. 2016. Microbial degradation of herbicides. *Critical Reviews in Microbiology*, 42 (2), 245–261.
- Taha, S.M., Amer, M.E., Elmarsafy, A.E., Elkady, M. Y. 2014. Adsorption of 15 different pesticides on untreated and phosphoric acid treated biochar and charcoal from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (4), 2013–2025.
- Tano, Z.J. 2011. Identity, physical and chemical properties of pesticides. In: Stoytcheva, M. (Ed.), *Pesticides in the modern world—trends in pesticide analysis*, InTech, Rijeka, pp. 1–18.
- Togue Kamga, F. 2019. Modeling adsorption mechanism of paraquat onto Ayous Triplochiton scleroxylon wood sawdust. *Applied Water Science*, 9 (1), 1–7.
- Tsai, W.T., Chen, H.R. 2013. Adsorption kinetics of herbicide paraquat in aqueous solution onto a low-cost adsorbent, swine-manure-derived biochar. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10 (6), 1349–1356.
- Tsai, W.T., Hsien, K.J., Chang, Y.M., Lo, C.C. 2005. Removal of herbicide paraquat from an aqueous solution by adsorption onto spent and treated diatomaceous earth. *Bioresource Technology*, 96 (6), 657–663.

- Tsai, W.T., Lai, C.W., Hsien, K.J. 2004. Adsorption kinetics of herbicide paraquat from aqueous solution onto activated bleaching earth. *Chemosphere*, 55 (6), 829–837.
- Tsai, W.T. 2019. Trends in the use of glyphosate herbicide and its relevant regulations in Taiwan: A water contaminant of increasing concern. *Toxics*, 7 (4), 1-9.
- Tuxen, N., Tüchsen, P.L., Rügge, K., Albrechtsen, H.J., Bjerg, P.L. 2000. Fate of seven pesticides in an aerobic aquifer studied in column experiments. *Chemosphere*, 41 (9), 1485–1494.
- Vinhal, J.O., Lima, C.F., Cassella, R.J. 2016a. Sorption of the herbicides diquat and difenzoquat from aqueous medium by polymeric resins in the presence of sodium dodecylsulfate: Kinetic and mechanistic study. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 51 (7), 482–489.
- Vinhal, J.O., Lima, C.F., Cassella, R.J. 2016b. Polyurethane foam loaded with sodium dodecylsulfate for the extraction of “quat” pesticides from aqueous medium: Optimization of loading conditions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 131, 72–78.
- Vinhal, J.O., Nege, K.K., Lage, M.R., José, J.W., Lima, C.F., Cassella, R.J. 2017. Adsorption of the herbicides diquat and difenzoquat on polyurethane foam: Kinetic, equilibrium and computational studies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 145, 597–604.
- Vreeken, R.J., Speksnijder, P., Bobeldijk-Pastorova, I., Noij, T.H.M. 1998. Selective analysis of the herbicides glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water by on-line solid-phase extraction-high- performance liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 794 (1–2), 187–199.
- Waiman, C.V., Avena, M.J., Garrido, M., Fernández Band, B., Zanini, G.P. 2012. A simple and rapid spectrophotometric method to quantify the herbicide glyphosate in aqueous media. Application to adsorption isotherms on soils and goethite. *Geoderma*, 170, 154–158.
- Wauchope, R.D., Estes, T.L., Allen, R., Baker, J.L., Hornsby, A.G., Jones, R.L., Richards, R.P., Gustafson, D. I. 2002. Predicted impact of transgenic, herbicide-tolerant corn on drinking water quality in vulnerable watersheds of the mid-western USA. *Pest Management Science*, 58 (2), 146–160.
- WHO, 2009. Classification of pesticides by hazard and guidelines to classification. World Health Organization. pp. 81.
- Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M. 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184.
- Yahya, M.A., Al-Qodah, Z., Ngah, C.W.Z. 2015. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, 218–235.

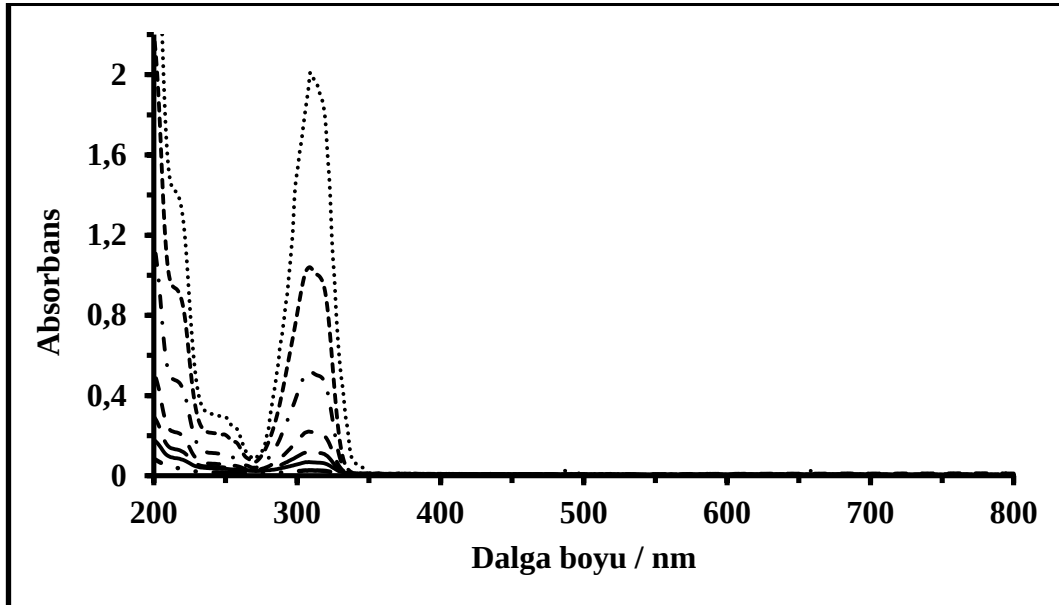
- Yamaguchi, N.U., Bergamasco, R., Hamoudi, S. 2016. Magnetic MnFe_2O_4 -graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water. *Chemical Engineering Journal*, 295, 391–402.
- Zacharia, J.T. 2011. Identity, physical and chemical properties of pesticides. In: Stoytcheva, M. (Ed), *Pesticides in the modern world - trends in pesticides analysis*, InTech, Rijeka, pp. 1-18.
- Zhang, W. 2018. Global pesticide use: Profile, trend, cost / benefit and more. *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences*, 8 (1), 1–27.
- Zhang, L.L., Zhao, X.S. 2009. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*. 38, 2520-2531.
- Zhu, J., Cheng, C., Yang, X., Wang, Y., Qiu, L., Li, D. 2013. Dynamic electrosorption analysis as an effective means to characterise the structure of bulk graphene assemblies. *Chemistry - A European Journal*, 19 (9), 3082–3089.

7. EKLER

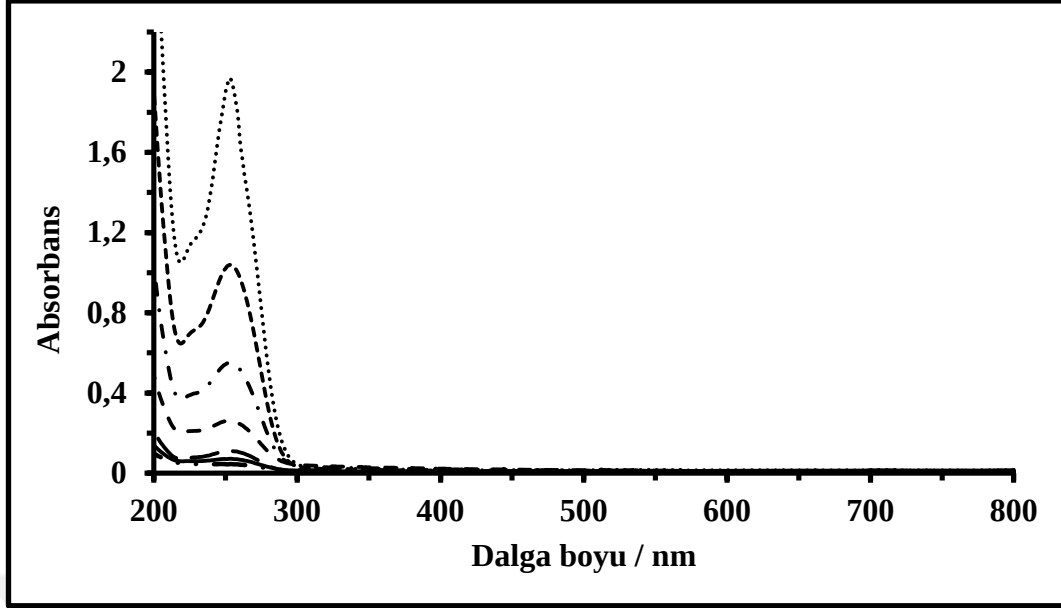
EK-1. Kalibrasyon Eğrilerinin Türetilmesi için Kullanılan Farklı Konsantrasyonlardaki Pestisitlerin veya Türevlerinin UV-VIS Spektrumları



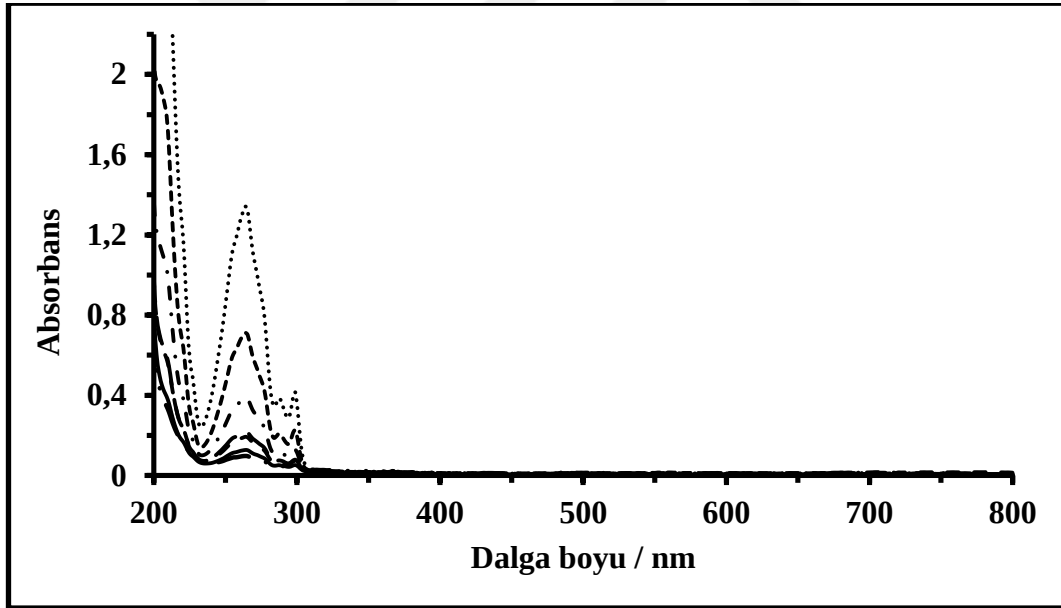
Şekil 7.1. PQ'nun farklı konsantrasyonlarda 200-800 nm aralığında alınmış spektrumları. (·····) 1×10^{-6} M, (—) $2,5 \times 10^{-6}$ M, (---) 5×10^{-6} M, (- - -) 1×10^{-5} M, (-·-·) $2,5 \times 10^{-6}$ M, (---) 5×10^{-5} M, (·····) 1×10^{-4} M.



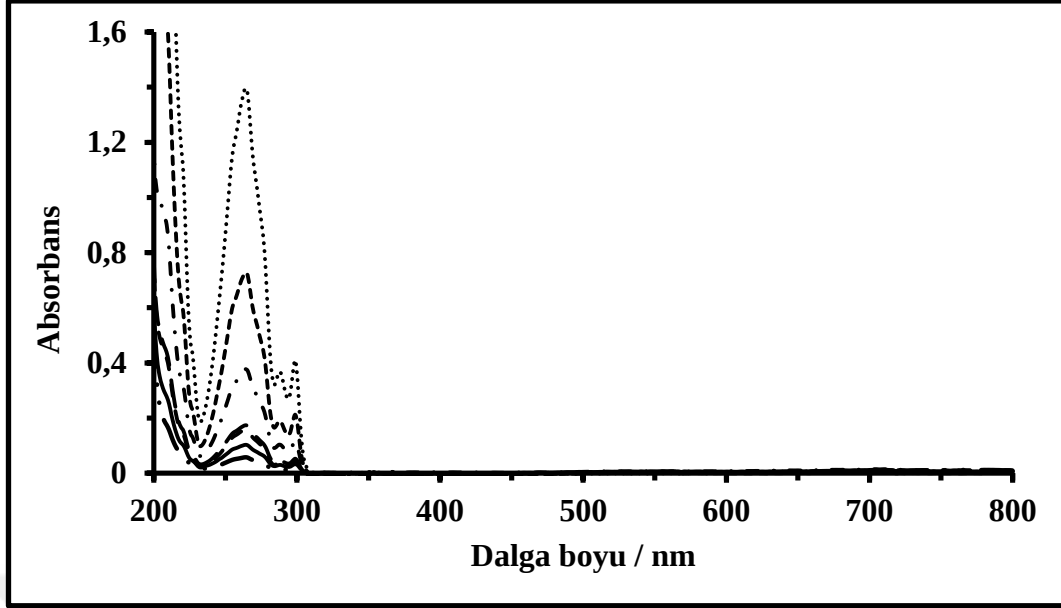
Şekil 7.2. DQ'nun farklı konsantrasyonlarda 200-800 nm aralığında alınmış spektrumları. (·····) 1×10^{-6} M, (—) $2,5 \times 10^{-6}$ M, (---) 5×10^{-6} M, (- - -) 1×10^{-5} M, (-·-·) $2,5 \times 10^{-6}$ M, (---) 5×10^{-5} M, (·····) 1×10^{-4} M.



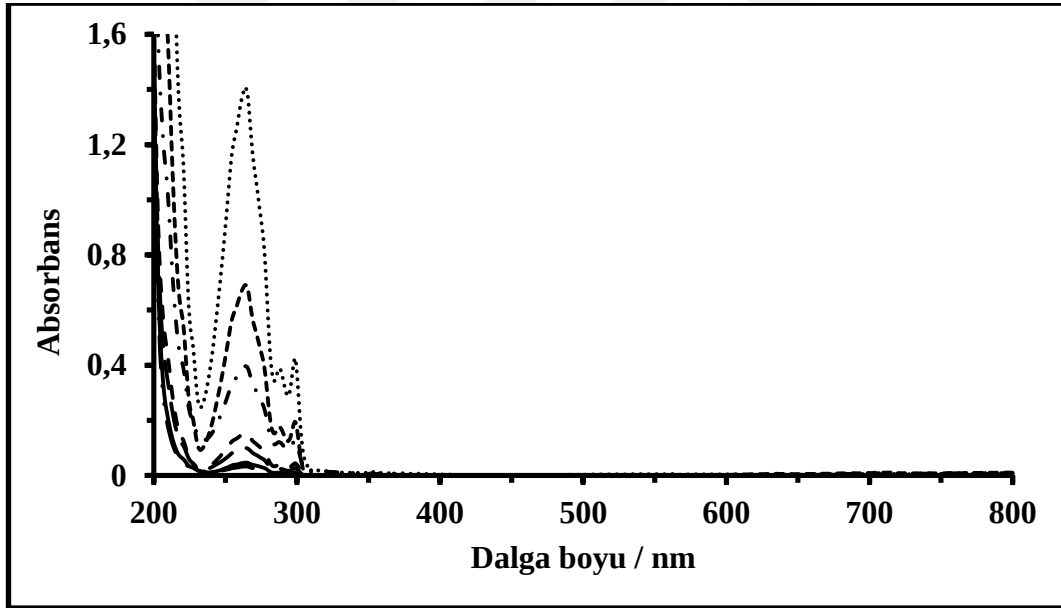
Şekil 7.3. DFQ'nun farklı konsantrasyonlarda 200-800 nm aralığında alınmış spektrumları. (····) 1×10^{-6} M, (—) $2,5 \times 10^{-6}$ M, (— —) 5×10^{-6} M, (- - -) 1×10^{-5} M, (-·-) $2,5 \times 10^{-5}$ M, (---) 5×10^{-5} M, (····) 1×10^{-4} M.



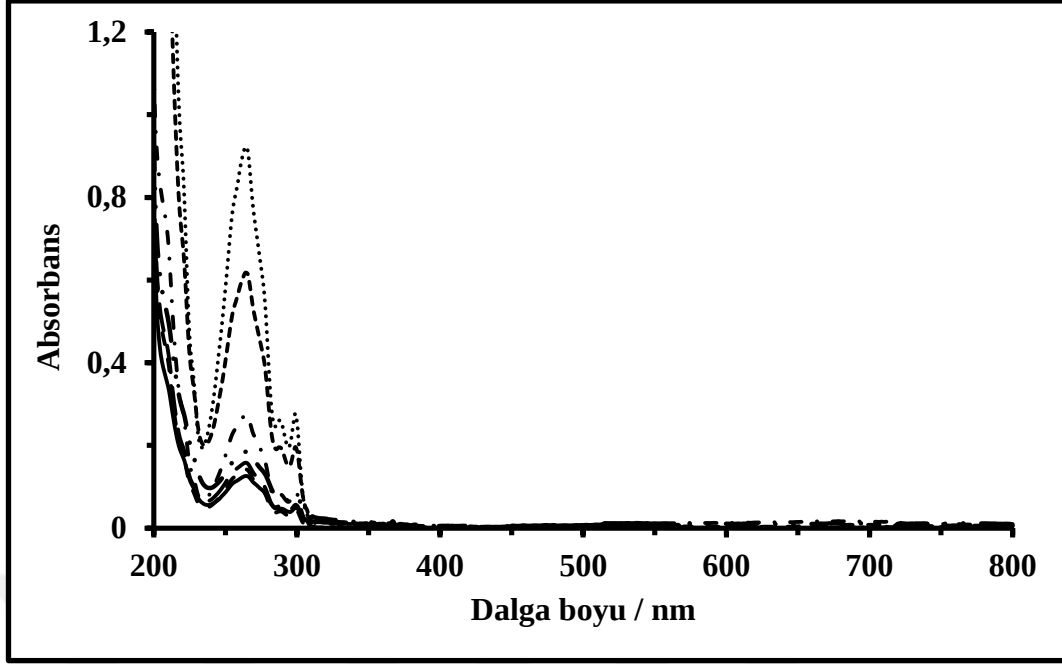
Şekil 7.4. GLI'nın Fmoc-Cl türevinin farklı konsantrasyonlarda 200-800 nm aralığında alınmış spektrumları. (····) 1×10^{-6} M, (—) $2,5 \times 10^{-6}$ M, (— —) 5×10^{-6} M, (- - -) 1×10^{-5} M, (-·-) $2,5 \times 10^{-6}$ M, (---) 5×10^{-5} M, (····) 1×10^{-4} M.



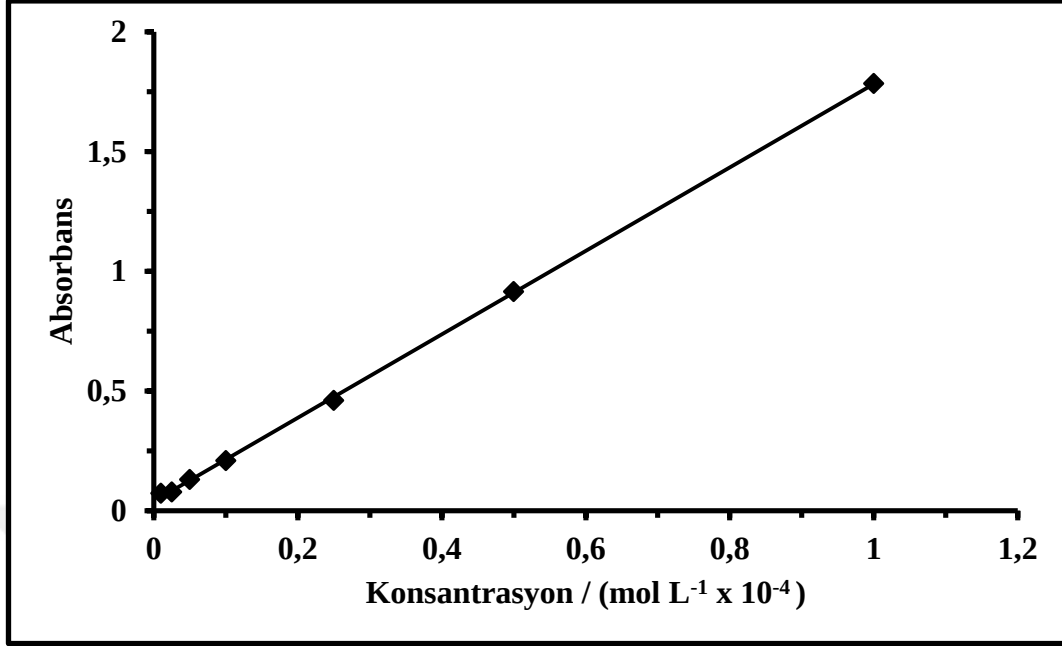
Şekil 7.5. GLU'nun Fmoc-Cl türevinin farklı konsantrasyonlarda 200-800 nm aralığında alınmış spektrumları. (····) 1×10^{-6} M, (—) $2,5 \times 10^{-6}$ M, (— —) 5×10^{-6} M, (- - -) 1×10^{-5} M, (- · -) $2,5 \times 10^{-5}$ M.



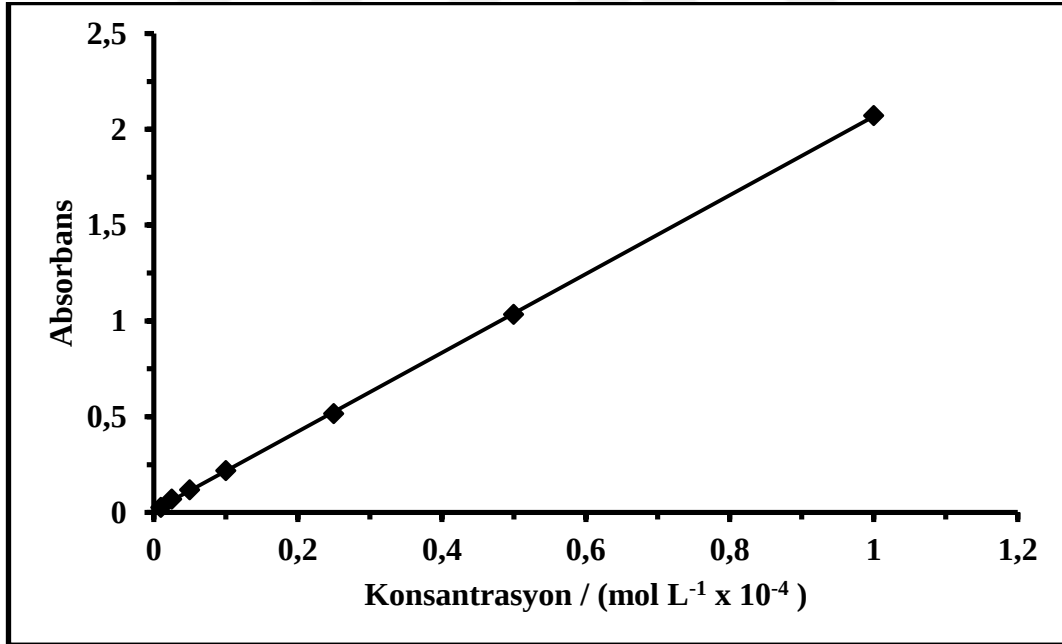
Şekil 7.6. AMFA'nın Fmoc-Cl türevinin farklı konsantrasyonlarda 200-800 nm aralığında alınmış spektrumları. (····) 1×10^{-6} M, (—) $2,5 \times 10^{-6}$ M, (— —) 5×10^{-6} M, (- - -) 1×10^{-5} M, (- · -) $2,5 \times 10^{-5}$ M.



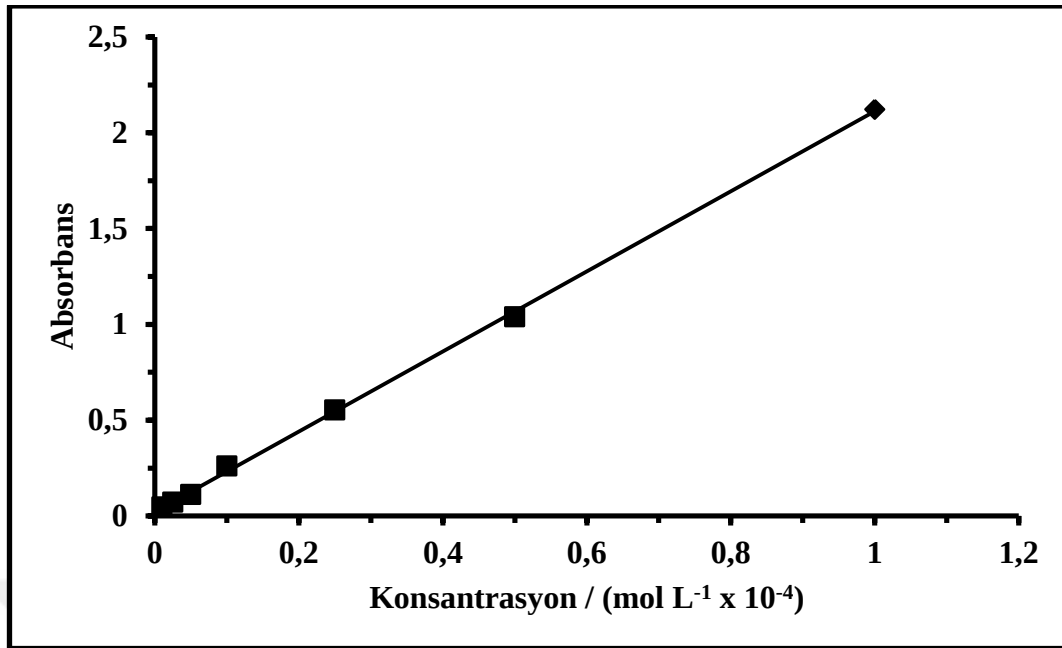
Şekil 7.7. BIA'nın Fmoc-Cl türevinin farklı konsantrasyonlarda 200-800 nm aralığında alınmış spektrumları. (····) 1×10^{-6} M, (—) $2,5 \times 10^{-6}$ M, (— — —) 5×10^{-6} M, (- - -) 1×10^{-5} M, (- · - ·) $2,5 \times 10^{-5}$ M, (- - - · - -) 5×10^{-5} M, (····) 1×10^{-4} M.

EK-2. Pestisitlerin Kalibrasyon Eğrileri

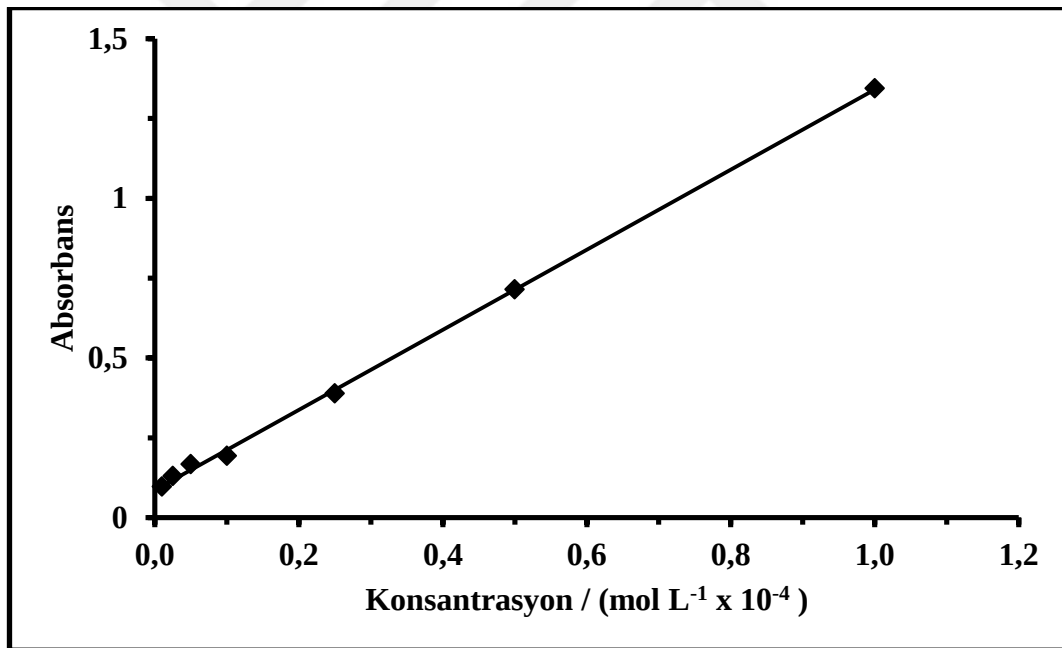
Şekil 7.8. PQ'ya ait kalibrasyon eğrisi



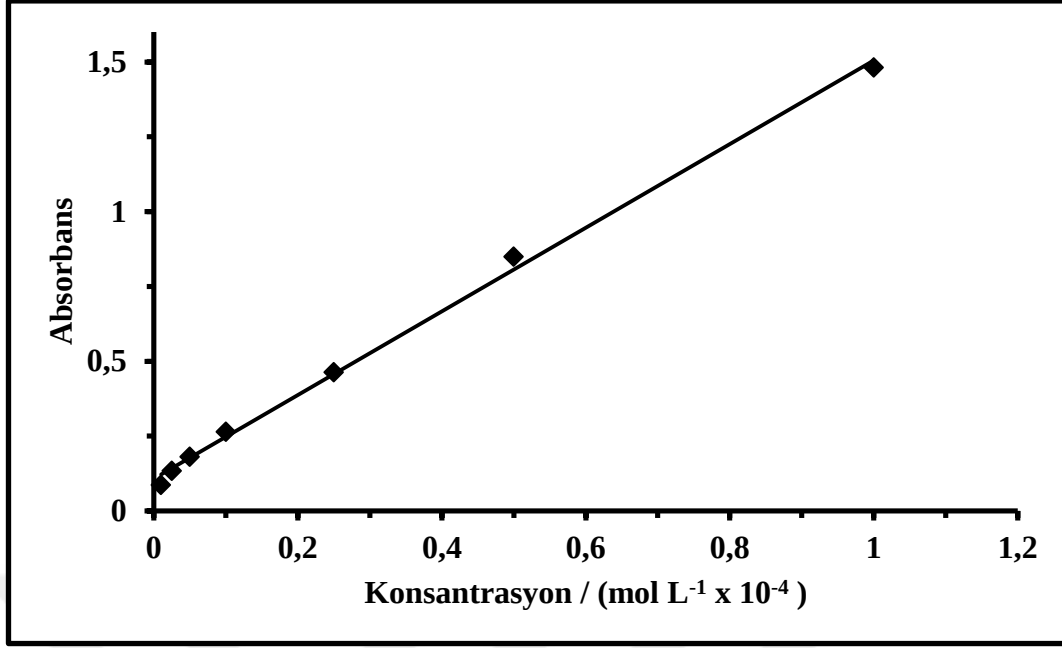
Şekil 7.9. DQ'ya ait kalibrasyon eğrisi



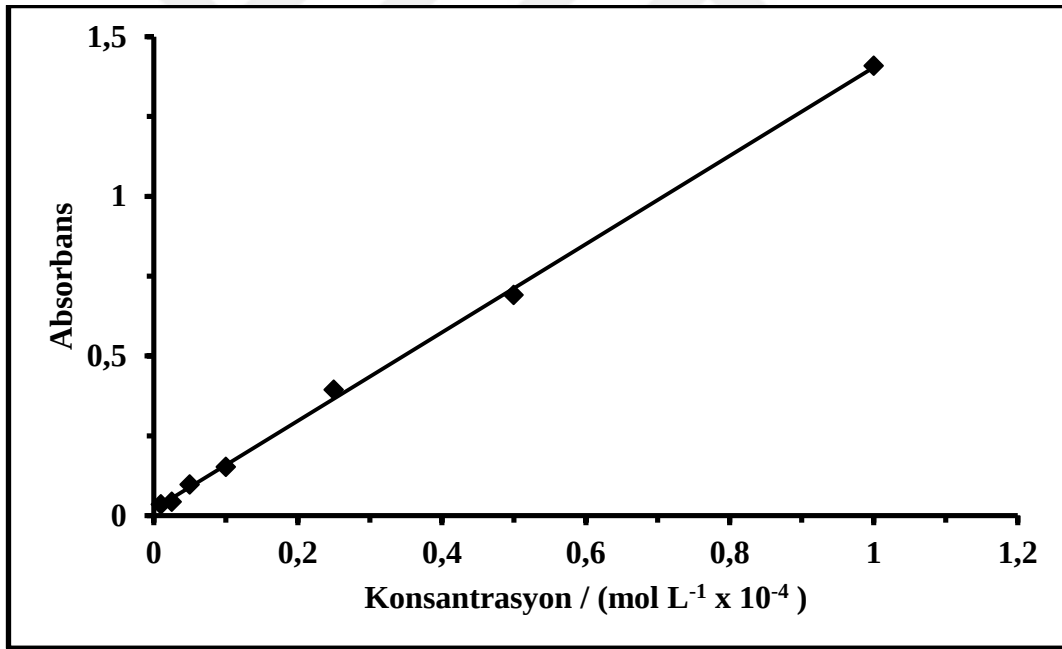
Şekil 7.10. DFQ'ya ait kalibrasyon eğrisi



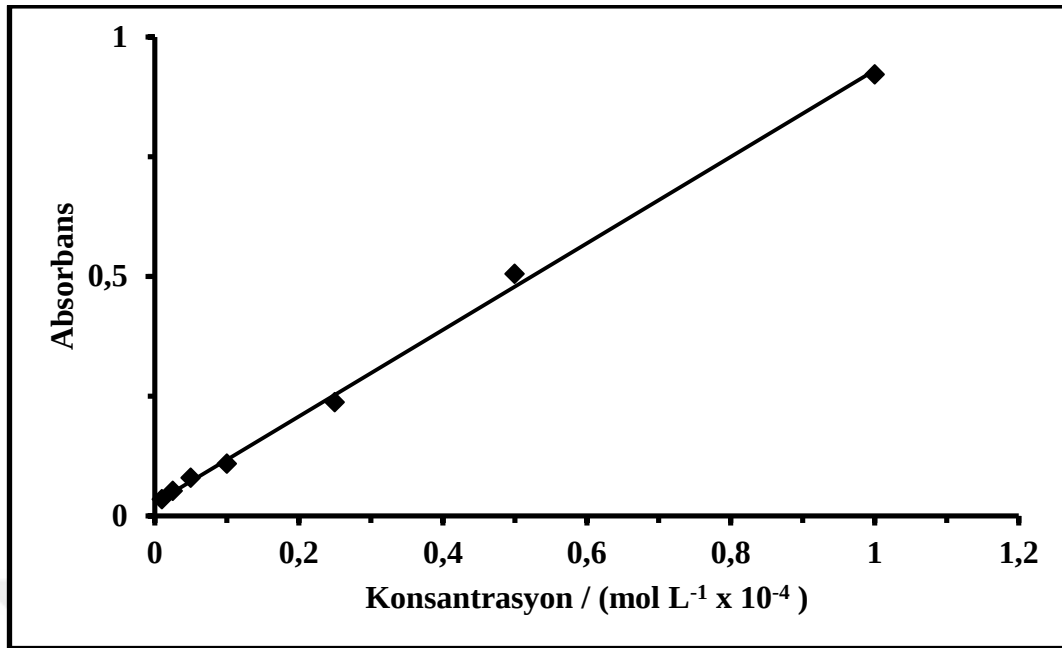
Şekil 7.11. GLI'nın Fmoc-Cl türevine ait kalibrasyon eğrisi



Şekil 7.12. GLU'nun Fmoc-Cl türevine ait kalibrasyon eğrisi



Şekil 7.13. AMFA'nın Fmoc-Cl türevine ait kalibrasyon eğrisi



Şekil 7.14. BIA'nın Fmoc-Cl türevine ait kalibrasyon eğrisi

EK-3. AKK'nın DFT Analizi Sonucuna Göre Gözenek Hacminin Gözenek Genişliğine Karşı Dağılımı

Çizelge 4.19. AKK'nın DFT analizi sonucuna göre gözenek hacminin gözenek genişliğine karşı dağılımı

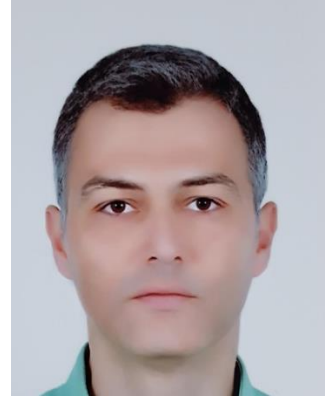
Gözenek genişliği (nm)	Gözenek hacmi dV / (cc Å ⁻¹ g ⁻¹)	Gözenek genişliği (nm)	Gözenek hacmi dV / (cc Å ⁻¹ g ⁻¹)	Gözenek genişliği (nm)	Gözenek hacmi dV / (cc Å ⁻¹ g ⁻¹)
0,39862	0	0,982344	0,101476	2,418073	0,001821
0,417027	0,019281	1,027619	0,064461	2,529431	0,00117
0,436282	0,025034	1,074977	0,032327	2,645915	0,001044
0,456423	0,032449	1,124516	0,054031	2,767761	0,000815
0,477491	0,042936	1,176335	0,081249	2,895215	0,0007
0,499529	0,051795	1,230539	0,069813	3,028536	0,000567
0,522581	0,059501	1,287238	0,043718	3,167992	0,000419
0,546694	0,064772	1,346547	0,032716	3,313868	0,000411
0,571917	0,065916	1,408585	0,034117	3,466458	0,000293
0,598301	0,065636	1,473479	0,04732	3,626072	0,000275
0,625899	0,059776	1,54136	0,039488	3,793032	0,000199
0,654768	0,050641	1,612366	0,024299	3,967677	0,000177
0,684965	0,039988	1,686639	0,016838	4,15036	0,000225
0,716552	0,033252	1,764331	0,017746	4,341452	0,000214
0,749593	0,032602	1,8456	0,018484	4,541339	0,00018
0,784156	0,037462	1,930608	0,010994	4,750428	0,000201
0,820308	0,050758	2,01953	0,005937	4,969139	0,000213
0,858125	0,076215	2,112544	0,003856	5,197918	0,000177
0,897682	0,106416	2,20984	0,004168	5,437227	0,000123
0,939061	0,118893	2,311614	0,002152		

ÖZGEÇMİŞ

TİMUR TONGUR

timurtongur@akdeniz.edu.tr

timurtongur@hotmail.com



ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Doktora 2014-2020	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya A.B.D., Antalya
Yüksek Lisans 2011-2014	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya A.B.D., Antalya
Lisans 1999-2004	Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara

MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

Öğretim Görevlisi 2018-Devam Ediyor	Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Antalya
Uzman 2014-2018	Akdeniz Üniversitesi Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar Laboratuvarı, Antalya

ESERLER

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

- 1- Sahin E.M., **Tongur T.**, Ayranci E. (2019). Removal of azo dyes from aqueous solutions by adsorption and electrosorption as monitored with in-situ UV-visible spectroscopy. *Separation Science and Technology*. Doi: 10.1080/01496395.2019.1676786
- 2- Dogan S., **Tongur T.**, Erkeymaz T., Erdogan G., Unal B., Şik B., Simsek T. (2019). Traces of intact paraben molecules in endometrial carcinoma, *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 31158-31164. Doi: 10.1007/s11356-019-06228-1
- 3- **Tongur T.**, Erkan N., Ayranci E. (2018). Investigation of the composition and antioxidant activity of acetone and methanol extracts of *Daphne sericea* L. and *Daphne gnidioides* L. *Journal of Food Science and Technology-Mysore*, 55 (4), 1396-1406. Doi: 10.1007/s13197-018-3054-9
- 4- Kilic S., Cam İ.B., **Tongur T.**, Kilic M. (2018). Health risk assessment of exposure to heavy metals and aflatoxins via dietary intake of dried red pepper from marketplaces in Antalya, Southern Turkey. *Journal of Food Science*, 83 (10), 2675-2681 Doi: 10.1111/1750-3841.14322
- 5- Kilic S., **Tongur T.**, Kilic M., Erkeymaz T. (2018). Determination of some endocrine-disrupting metals and organochlorinated pesticide residues in baby food and infant formula in Turkish markets. *Food Analytical Methods*, 11 (12), 3352-3361. Doi: 10.1007/s12161-018-1299-6
- 6- Konak U.I., Certel M., Şik B., **Tongur T.** (2017). Development of an analysis method for determination of sulfonamides and their five acetylated metabolites in baby foods by ultra-high performance liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry (Orbitrap-MS). *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies In The Biomedical and Life Sciences*. 1057, 81-91. Doi: 10.1016/j.jchromb.2017.04.050
- 7- Arslan M., Öten M., Erkeymaz T., **Tongur T.**, Kiliç M., Elmasulu S., Cinar A. (2017). β -N-oxalyl-L-2,3-diaminopropionic acid, L-homoarginine, and asparagine contents in the seeds of different genotypes *Lathyrus sativus* L. as determined by UHPLC-MS/MS. *International Journal of Food Properties*, 20 (1), 108-118. Doi: 10.1080/10942912.2017.1289961
- 8- Şik B., **Tongur T.**, Erkeymaz T. , Yatmaz H.A. (2016). Development and validation of a rapid and environmentally friendly analysis method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by modification of QUECHERS extraction method. *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 17 (2), 435-444.

Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

1- Şık B., Yıldız G., Erkeymaz T., **Tongur T.** LC/MS ile birleştirilmiş yüksek alan asimetrik dalga iyon hareketliliği spektrometresi (FAIMS) ve gıda analizlerinde kullanımı. *Akademik Gıda*, 11 (3-4), 96-100

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

1-Topuz O.K., **Tongur T.** (2018). Rainbow trout egg as a bioactive compound delivering vehicle: determination of food colorant (brillant blue) intake capacity. Agrosym 2018, IX International Agricultural Symposium

2-Kiliç S., Kiliç M., **Tongur T.**, Çam İ.B. (2018). Determination of the aflatoxin in red Peppers. ITAC 2018, Sivas, Türkiye, 20-23 Haziran 2018, pp.124-124

3-Kiliç M., Kiliç S., **Tongur T.**, Erkeymaz T. (2018). Determination of cadmium, lead and organochlorine pesticides in baby formulas and baby food. ITAC 2018, Sivas, Türkiye, 20-23 Haziran 2018, pp.115-115

4-Kiliç M., Kiliç S., Çam İ.B., **Tongur T.** (2018). Determination of elements in red pepper samples by ICP-MS. ITAC 2018, Sivas, Türkiye, 20-23 Haziran 2018, pp.116-116

5-Erkeymaz T., Kiliç S., Kiliç M., **Tongur T.** (2018). "UHPLC-MS/MS tandem kütle spektrometresi ile arı sütünde ve arı ürünlerinde 10-HDA içeriğinin belirlenmesi", ITAC 2018, Sivas, Türkiye, 20-23 Haziran 2018, pp.196-196

6-Kiliç S., Çam İ.B., Kiliç M., **Tongur T.** (2018). Risk Assessment of lead element in red peppers collected from marketplaces in Antalya, Southern Turkey. ICACA 2018: 20th International Conference on Agricultural Chemistry and Agrochemicals, Kopenhag, Danimarka, 11-12 Haziran 2018, 12 (6), pp.40-40

7-Doğan S., Erkeymaz T., **Tongur T.**, Erdoğan G., Ünal B., Şık B., Simsek T. (2018) The role of xenoestrogens (parabens) in endometrial carcinoma, 25th European Congress of Obstetrics and Gynaecology, Antalya, Türkiye, 17-21 Mayıs 2017, pp.234-234

8-Cengiz M.F., Gümüş C., **Tongur T.**, Erkeymaz T., Basançelebi O., Bilgin A.K. (2017). Compositions of amino acids in different varieties of salep tubers", 1st International Congress on Medicinal and Aromatic Plants, Konya, Türkiye, 9-12 Mayıs 2017, pp.193-193

9-Cengiz M.F., Ersoy N., **Tongur T.**, Erkeymaz T., Basançelebi O. (2017). Amino acid compositions of some important aromatic plants. 1st International Congress on Medicinal and Aromatic Plants, Konya, Türkiye, 9-12 Mayıs 2017, pp.189-189

10-Kiliç S., **Tongur T.**, Kiliç M., ErKaymaz T. (2017). Mineral and fatty acid composition of nigella sativa oil. 1st International Congress on Medicinal and Aromatic Plants, Konya, Türkiye, 9-12 Mayıs 2017, pp.141-141

11-**Tongur T.**, Kiliç S., ErKaymaz T. , Kiliç M. (2017). Effect of accelerated solvent extraction (ASE) system temperature on the amount of phenolic acids in the methanolic extract of chamomile (*matricaria chamomilla* L.). 1st International Congress on Medicinal and Aromatic Plants, Konya, Türkiye, 9-12 Mayıs 2017, pp.132-132

12-Cengiz M.F., **Tongur T.**, ErKaymaz T. (2016). Comparison of amino acid profile of gelatine from different animal sources (bovine, porcine and fish). FSD 2016, 2nd Congress on Food Structure & Design, Antalya, Türkiye, 26-28 Ekim 2016, pp.116-116

13-Akar T., Cengiz M.F., Tekin M., ErKaymaz T., **Tongur T.** (2016). Protein contents and amino acid profiles of einkorn and emmer wheat candidate lines. FSD 2016, 2nd Congress on Food Structure & Design, ANTALYA, TÜRKİYE, 26-28 Ekim 2016, pp.127-127

14-Şik B., **Tongur T.**, ErKaymaz T. , Yatmaz H.A. (2015). QUECHERS ekstraksiyon metodunu modifiye ederek sularda polisiklik aromatik hidrokarbonların belirlenmesi için çevre dostu bir analiz yöntemi geliştirilmesi ve validasyonu. Ulusal Su ve Sağlık Kongresi, Antalya, Türkiye, 26-30 Ekim 2015, ss.398-401

15-Kiliç M., Eroğlu E., Çam İ.B., **Tongur T.** (2015). An investigation of keto-enol tautomerism in 2,4-di-tert-butyl-6-(z)-[(2-or 4- fluorophenyl)imino] methyphenol by spectroscopic and quantum chemical calculation methods. TURCMOS 2015 2.International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy, Antalya, Türkiye, 13-18 Eylül 2015, pp.211-211

16-Kiliç M., Kiliç S., Şik B., **Tongur T.** (2014). ICP-MS cihazı ile içme ve kullanma sularında bazı eser elementlerin belirtilmesi", EsAn-2014 3. Eser Analiz Çalıştayı, Tokat, Türkiye, 15-18 Mayıs 2014, ss.123-123

17-**Tongur T.**, Şik B., ErKaymaz T. , Yıldız G. (2014). LC-MS/MS cihazı kullanılarak meyvelerde pestisit analizi ve metot validasyon çalışmaları. EsAn-2014 3. Eser Analiz Çalıştayı, Tokat, Türkiye, 15-18 Mayıs 2014, ss.24-24

18-**Tongur T.**, Kiliç S., Kiliç M., Veziroğlu S. (2014). Eser madde analizlerinde orbitrap kütle spektrometreleri. EsAn-2014 3. Eser Analiz Çalıştayı, Tokat, Türkiye, 15-18 Mayıs 2014, ss.159-159

19-ErKaymaz T., Şik B., **Tongur T.**, Yıldız G. (2014). Gıdalarda GC-MS/MS cihazı kullanılarak çoklu pestisit kalıntı analiz yöntemlerinin geliştirilmesi. EsAn-2014 3. Eser Analiz Çalıştayı, Tokat, Türkiye, 15-18 Mayıs 2014, ss.25-25)