

**T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**KARBON NANOTÜP BAZLI ADSORBENTLERİN KULLANILMASIYLA  
SULU ÇÖZELTİDEN HERBİSİT (DİKUAT DİBROMÜR) GİDERİMİ**

**Ceren ÖZCAN**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA**

**ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ARALIK 2018**

**ANTALYA**

**T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**KARBON NANOTÜP BAZLI ADSORBENTLERİN KULLANILMASIYLA  
SULU ÇÖZELTİDEN HERBİSİT (DİKUAT DİBROMÜR) GİDERİMİ**

**Ceren ÖZCAN**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA**

**ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ARALIK 2018**

**ANTALYA**

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

**KARBON NANOTÜP BAZLI ADSORBENTLERİN KULLANILMASIYLA  
SULU ÇÖZELTİDEN HERBİSİT (DİKUAT DİBROMÜR) GİDERİMİ**

**Ceren ÖZCAN**

**KİMYA**

**ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi  
tarafından FYL-2017-2479 nolu proje ile desteklenmiştir.**

**ARALIK 2018**

T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBON NANOTÜP BAZLI ADSORBENTLERİN KULLANILMASIYLA  
SULU ÇÖZELTİDEN HERBİSİT (DİKUAT DİBROMÜR) GİDERİMİ

Ceren ÖZCAN

KİMYA

ANABİLİM DALI

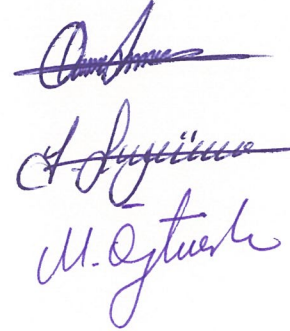
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez ~~31.12/2018~~ 31.12/2018. tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Osman DUMAN (Danışman)

Prof. Dr. Sibel TUNÇ

Prof. Dr. Mehmet ÖZTÜRK



## ÖZET

### KARBON NANOTÜP BAZLI ADSORBENTLERİN KULLANILMASIYLA SULU ÇÖZELTİDEN HERBİSİT (DİKUAAT DİBROMÜR) GİDERİMİ

Ceren ÖZCAN

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Osman DUMAN

Aralık 2018; 86 sayfa

Bu çalışmada, atık sulara yaygın olarak bulunan ve toksik bir herbisit olan dikuat dibromürün sulu çözeltiden, karbon nanotüp bazlı adsorbentler üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. İlk olarak okside edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp (OMWCNT), manyetik okside edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp (OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ve manyetik okside edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp-κ-karagenan (OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanokompozit adsorbentleri hazırlanmıştır. Temas süresinin, başlangıç herbisit konsantrasyonunun ve sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerine etkisi araştırılmış ve bu parametre değerlerinin artırılmasıyla karbon nanotüp bazlı adsorbentlerin adsorbe ettiği herbisit miktarında bir artış meydana gelmiştir. Çalışılan tüm sistemlerde 300 dakikalık temas süresi sonunda adsorpsiyon dengesine ulaşılmıştır. Deneysel adsorpsiyon kinetiği verilerinin psödo-birinci mertebe, psödo-ikinci mertebe ve Elovich kinetik modelleriyle uyumları incelenmiş ve dikuat dibromür herbisitinin karbon nanotüp bazlı adsorbentler üzerine adsorpsiyonunda deneysel kinetik verilerin psödo-ikinci mertebe kinetik modelini takip ettiği bulunmuştur. 25, 35 ve 45 °C’de elde edilen deneysel izoterm verileri en iyi uyumu Langmuir izoterm modeli ile göstermiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, en yüksek dikuat dibromür adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorbentin OMWCNT olduğu görülmüştür. 25 °C’de maksimum dikuat dibromür adsorpsiyon kapasite değerleri OMWCNT için  $16,09 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$ , OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> için  $5,784 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$  ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> için  $2,954 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Termodinamik çalışmaların sonuçları adsorpsiyon proseslerinin istemli, kendiliğinden gerçekleşen ve endotermik olduğunu göstermiştir.

**ANAHTAR KELİMELER:** Adsorpsiyon, Adsorpsiyon izotermi, Adsorpsiyon kinetiği, Dikuat dibromür, Karbon nanotüp, Manyetik adsorbent

**JÜRİ:** Prof. Dr. Osman DUMAN

Prof. Dr. Sibel TUNÇ

Prof. Dr. Mehmet ÖZTÜRK

## ABSTRACT

### REMOVAL OF HERBICIDE (DIQUAT DIBROMIDE) FROM AQUEOUS SOLUTION BY USING CARBON NANOTUBE BASED ADSORBENTS

Ceren ÖZCAN

MSc. Thesis in Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Osman DUMAN

December 2018, 86 pages

In this work, the adsorption of diquat dibromide which is a toxic herbicide and commonly found in wastewater, from aqueous solution onto carbon nanotube based adsorbents was studied. Firstly, oxidized multiwalled carbon nanotube (OMWCNT), magnetic oxidized multiwalled carbon nanotube (OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) and magnetic oxidized multiwalled carbon nanotube-κ-carrageenan (OMWCNT-κ-carrageenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanocomposite adsorbents were prepared. The effect of contact time, initial herbicide concentration and temperature on the adsorption process was investigated and an increase in the amount of herbicide adsorbed by the carbon nanotube based adsorbents was occurred with an increase in these parameter values. In all the systems studied, adsorption equilibrium was obtained at the end of 300 min contact time. The fit of experimental adsorption kinetic data with pseudo-first order, pseudo-second order and Elovich kinetic models was analyzed and it was found that the experimental kinetic data of the adsorption of diquat dibromide onto carbon nanotube based adsorbents followed the pseudo-second order kinetic model. Experimental isotherm data obtained at 25, 35 and 45 °C exhibited the best fitting with Langmuir isotherm model. As a result of the studies, it was seen that the adsorbent having the highest diquat dibromide adsorption capacity was OMWCNT. At 25 °C, maximum diquat dibromide adsorption capacity values were found to be  $16.09 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$  for OMWCNT,  $5.784 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$  for OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and  $2.954 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$  for OMWCNT-κ-carrageenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The results of thermodynamic studies showed that adsorption processes are favorable, spontaneous and endothermic.

**KEYWORDS:** Adsorption, Adsorption isotherm, Adsorption kinetic, Carbon nanotube, Diquat dibromide, Magnetic adsorbent

**COMMITTEE:** Prof. Dr. Osman DUMAN

Prof. Dr. Sibel TUNÇ

Prof. Dr. Mehmet ÖZTÜRK

## ÖNSÖZ

Son yıllarda, tarımsal faaliyetlerdeki uygulamalarında artış görülen pestisit sınıfı toksik kimyasal maddelerin toprağa ve suya karışması, çevre için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Bu nedenle, çevre kirliliğini önlemek adına yapılan çalışmalar arasında bu bileşiklerin sulardan uzaklaştırılması oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Pestisitlerin sulardan uzaklaştırılması için etkili ve uygulaması kolay olan en yaygın yöntemlerden biri adsorpsiyondur. Bu yöntemde, adsorbent olarak sıklıkla karbon bazlı materyaller kullanılmakta ve toksik madde adsorpsiyonu için özellikle karbon nanotüpler tercih edilmektedir. Kullanılan kirlenici madde özelliklerine bağlı olarak, birçok çalışmada karbon nanotüp yüzeyi çeşitli kimyasallarla modifiye edilmektedir. Bu sayede adsorbat ile adsorbent arasındaki etkileşim arttırılmakta ve kirlenici daha etkili bir şekilde uzaklaştırılmaktadır. Adsorpsiyon işleminden sonra karbon nanotüplerin de sulu ortamdan kolay bir şekilde ayrılabilmesi için son yıllarda adsorbent yüzeyine manyetik özellik kazandırılmaktadır. Böylelikle, adsorpsiyon prosesi sonunda karbon nanotüpler kuvvetli bir mıknatısla sulu ortamdan kolayca ayrılabilir.

Bu çalışmada okside edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp, manyetik okside edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp ve manyetik okside edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp- $\kappa$ -karagenan nanokompozit adsorbentleri ile sulu çözeltiden, pestisit türlerinden herbisit sınıfı bir bileşik olan dikuat dibromürün uzaklaştırılması çalışılmıştır. Bu çalışma ile kullanılan adsorbentlerin sulu çözeltiden dikuat dibromürü adsorplama performansları ilk kez incelenmiştir.

Tez çalışması, Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne "Karbon Nanotüp Bazlı Adsorbentlerin Kullanılmasıyla Sulu Çözeltiden Herbisit (Dikuat Dibromür) Giderimi" başlıklı Yüksek Lisans Tez Projesi olarak sunulmuş ve aynı birim tarafından FYL-2017-2479 nolu proje ile desteklenmiştir.

Tez çalışmam süresince, engin bilgi birikimini ve deneyimlerini bana aktaran, sabır ve desteğiyle yol gösteren, kendisiyle çalışmaktan büyük onur duyduğum değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Osman DUMAN'a (Akdeniz Üniversitesi, Fen Fakültesi), bana her konuda destek gösterip yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Sibel TUNÇ'a (Akdeniz Üniversitesi, Fen Fakültesi), Sayın Dr. Tülin GÜRKAN POLAT'a ve Sayın Dr. Bahar KANCI BOZOĞLAN'a ayrı ayrı teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca arkamda olan, ideallerim ve hedeflerim doğrultusunda beni sürekli cesaretlendiren, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen ve sevgileriyle sürekli güç veren değerli aileme de sonsuz sevgilerimle teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
AKADEMİK BEYAN.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Pestisitler.....	1
1.2. Herbisitler.....	2
1.3. Dikuat Dibromür (DQ).....	3
1.4. Kirleticilerin Sulardan Uzaklaştırılması.....	4
1.5. Adsorpsiyon.....	5
1.5.1. Adsorpsiyon türleri.....	6
1.5.2. Adsorpsiyon kinetiği.....	7
1.5.2.1. Psödo-birinci merteye kinetik modeli (Lagergren eşitliği).....	7
1.5.2.2. Psödo-ikinci merteye kinetik modeli.....	8
1.5.2.3. Elovich modeli.....	8
1.5.3. Adsorpsiyon izotermi.....	9
1.5.3.1. Langmuir izoterm modeli.....	9
1.5.3.2. Freundlich izoterm modeli.....	10
1.5.3.3. Temkin izoterm modeli.....	11
1.6. Adsorbent Maddeler, Karbon Nanotüpler ve Karagenanlar.....	12
1.6.1. Karbon nanotüpler (CNT'ler).....	12
1.6.2. CNT'lerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması.....	14
1.6.3. Manyetik CNT'ler.....	15
1.6.4. Karagenanlar.....	15
1.6.5. CNT'lerin polimerler ile modifikasyonu.....	16
1.7. Çalışmanın Amacı.....	17
2. KAYNAK TARAMASI.....	18
3. MATERYAL VE METOT.....	22

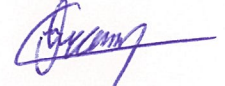


3.1. Materyal.....	22
3.2. Metot .....	22
3.2.1. MWCNT oksidasyonu ve OMWCNT-κ-karagenan hazırlanması .....	22
3.2.2. Manyetik özellikli OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> adsorbentlerinin hazırlanması .....	23
3.2.3. DQ için kalibrasyon grafiklerinin hazırlanması .....	23
3.2.4. Adsorpsiyon kinetiği ve izotermi deneyleri .....	27
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	30
4.1. Temas Süresinin ve Başlangıç DQ Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi ...	30
4.3. DQ'nun CNT Bazlı Farklı Adsorbentler Üzerine Adsorpsiyonu İçin İzoterm Verilerinin Langmuir, Freundlich ve Temkin Modelleri ile Uyumluluğu .....	56
4.4. DQ'nun CNT Bazlı Farklı Adsorbentler Üzerine Adsorpsiyonuna Ait Termodinamik Parametreler .....	77
5. SONUÇLAR .....	79
6. KAYNAKLAR .....	80
ÖZGEÇMİŞ	

## AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Karbon Nanotüp Bazlı Adsorbentlerin Kullanılmasıyla Sulu Çözümlerden Herbisit (Dikuat Dibromür) Giderimi” başlıklı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak bulunduğunu belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

31/12/2018



Ceren ÖZCAN

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

- % : Yüzde
- ° : Derece
- °C : Santigrat derece, sıcaklık birimi
- 1/n : Adsorbatın adsorpsiyon şiddetini ifade eden Freundlich sabiti
- A : Absorbans
- b : Adsorpsiyonun serbest enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti
- C<sub>0</sub> : Başlangıç herbisit konsantrasyonu
- C<sub>Ae</sub> : Denge anında adsorbent üzerine adsorplanan herbisit konsantrasyonu
- C<sub>e</sub> : Denge de çözeltideki adsorbat konsantrasyonu
- cm : Santimetre, uzunluk birimi
- cm<sup>3</sup> : Santimetreküp, hacim birimi
- dk : Dakika, zaman birimi
- g : Gram, kütle birimi
- h : Başlangıç adsorpsiyon hızı
- J : Joule, enerji birimi
- K : Kelvin, sıcaklık birimi
- K<sub>1</sub> : Adsorpsiyon ısısı ile ilişkili Temkin sabiti
- k<sub>1</sub> : Psödo-birinci mertebe hız sabiti
- K<sub>2</sub> : Temkin izoterm sabiti
- k<sub>2</sub> : Psödo-ikinci mertebe hız sabiti
- K<sub>d</sub> : Denge sabiti
- K<sub>f</sub> : Adsorbentin relatif adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Freundlich sabiti
- kg : Kilogram, kütle birimi
- kkal : Kilokalori, enerji birimi

- $K_L$  : Adsorpsiyon enerjisine bağlı Langmuir adsorpsiyon denge sabiti
- $l$  : Çözeltinin konulduğu hücre kalınlığı
- $L$  : Litre, hacim birimi
- $\ln$  : Doğal logaritma
- $m$  : Adsorbent kütlesi
- $M$  : Molarite, konsantrasyon birimi
- $m^2$  : Metrekare, alan birimi
- $mg$  : Miligram, kütle birimi
- $mL$  : Mililitre, hacim birimi
- $mm$  : Milimetre, uzunluk birimi
- $nm$  : Nanometre, uzunluk birimi
- $pH_{PZC}$  : Adsorbent yüzeyindeki toplam pozitif yük miktarının toplam negatif yük miktarına eşit olduğu pH değeri
- $q_e$  : Denge de adsorbentin gramı başına adsorplanan adsorbat miktarı
- $q_m$  : Langmuir tek tabakalı maksimum adsorpsiyon kapasitesi
- $q_t$  : Herhangi bir  $t$  anında adsorbentin gramı başına adsorplanan adsorbat miktarı
- $R$  : İdeal gaz sabiti
- $r^2$  : Korelasyon katsayısı
- $rpm$  : Dakikadaki devir sayısı
- $S_{BET}$  : Brunauer-Emmet-Teller (BET) spesifik yüzey alanı
- $T$  : Mutlak sıcaklık
- $t$  : Zaman
- $V$  : Hacim
- $V_{mezo}$  : Mezogözenek hacmi
- $V_{mikro}$  : Mikrogözenek hacmi
- $V_T$  : Toplam gözenek hacmi

- $\alpha$  : Başlangıç adsorpsiyon hızı ile ilgili Elovich sabiti
- $\Delta G$  : Gibbs serbest enerji değişimi
- $\Delta H$  : Entalpi değişimi
- $\Delta S$  : Entropi değişimi
- $\epsilon$  : Molar absorptivite
- $\mu g$  : Mikrogram, kütle birimi
- $\mu mol$  : Mikromol
- $\beta$  : Adsorpsiyon için mevcut bölgelerin sayısıyla ilgili Elovich sabiti

### **Kısaltmalar**

- AC : Aktif karbon
- AC-SA : Sülfonik asitle fonksiyonalize edilmiş aktif karbon
- AR : Allura Kırmızııııı
- BET : Brunauer-Emmett-Teller
- BG : Brillant Yeşili
- BR46 : Bazik Kırmızııııı 46
- CMMWCNT : Karboksil modifiyeli çok duvarlı karbon nanotüp
- CNT : Karbon nanotüp
- CR : Kongo Kırmızııııı
- CV : Kristal Viyole
- DQ : Dikuat dibromür
- f-CNT : Fonksiyonalize karbon nanotüp
- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-rGO : Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/indirgenmiş grafen oksit
- G : Grafen
- GG : Guar zamkı

GG-MWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	: Guar zımkı ile modifiye edilmiş manyetik çok duvarlı karbon nanotüp
GO	: Grafen oksit
LAS	: Lineer alkilbenzen sülfonat
LD <sub>50</sub>	: Akut oral %50 öldürücü doz
MB	: Metilen Mavisi
MO	: Metil Oranj
MPMWCNT	: Manyetik polimer-çok duvarlı karbon nanotüp
MWCNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
MWCNT-COOH	: Yüzeyi –COOH ile fonksiyonalize edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp
MWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	: Manyetik çok duvarlı karbon nanotüp
MWCNT-OH	: Yüzeyi –OH ile fonksiyonalize edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp
NAC	: Nitroaromatik bileşikler
OG	: Oranj G
OMWCNT	: Okside edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp
OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	: Manyetik okside edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp
OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	: Manyetik okside edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp -κ-karagenan
PR	: Ponceau 4R
RhB	: Rodamin B
SWCNT	: Tek duvarlı karbon nanotüp
SWCNT-COOH	: Yüzeyi –COOH ile fonksiyonalize edilmiş tek duvarlı karbon nanotüp
USEPA	: Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı
UV	: Ultraviyole
UV-Visible	: Ultraviyole-görünür

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. DQ'nun kimyasal yapısı .....	3
Şekil 1.2. Denge adsorpsiyon ayırım türleri ( $q_e$ , adsorbentin gramı başına adsorplanan adsorbat miktarı ve $C_e$ , dengede çözeltideki adsorbat konsantrasyonu).....	5
Şekil 1.3. Adsorpsiyon türleri .....	6
Şekil 1.4. Langmuir izoterm parametrelerinin hesaplanması .....	10
Şekil 1.5. Freundlich izoterm parametrelerinin hesaplanması.....	11
Şekil 1.6. Temkin izoterm parametrelerinin hesaplanması.....	12
Şekil 1.7. CNT türleri; A) Tek duvarlı CNT (SWCNT); B) Çok duvarlı CNT (MWCNT).....	13
Şekil 1.8. CNT'lerin farklı modifikasyon süreçleri .....	14
Şekil 1.9. Farklı karagenan türlerinin kimyasal yapısı; A) $\kappa$ -karagenan; B) $\iota$ -karagenan; C) $\lambda$ -karagenan .....	16
Şekil 3.1. Farklı konsantrasyon değerlerine sahip DQ çözeltilerinin 25 °C'de kaydedilen UV absorpsiyon spektrumları ((a): $1,5 \times 10^{-5}$ M; (b): $3,0 \times 10^{-5}$ M; (c): $4,5 \times 10^{-5}$ M; (ç): $6,0 \times 10^{-5}$ M; (d): $7,5 \times 10^{-5}$ M ve (e): $9,0 \times 10^{-5}$ M).....	24
Şekil 3.2. Farklı konsantrasyon değerlerine sahip DQ çözeltilerinin 35 °C'de kaydedilen UV absorpsiyon spektrumları ((a): $1,5 \times 10^{-5}$ M; (b): $3,0 \times 10^{-5}$ M; (c): $4,5 \times 10^{-5}$ M; (ç): $6,0 \times 10^{-5}$ M; (d): $7,5 \times 10^{-5}$ M ve (e): $9,0 \times 10^{-5}$ M).....	24
Şekil 3.3. Farklı konsantrasyon değerlerine sahip DQ çözeltilerinin 45 °C'de kaydedilen UV absorpsiyon spektrumları ((a): $1,5 \times 10^{-5}$ M; (b): $3,0 \times 10^{-5}$ M; (c): $4,5 \times 10^{-5}$ M; (ç): $6,0 \times 10^{-5}$ M; (d): $7,5 \times 10^{-5}$ M ve (e): $9,0 \times 10^{-5}$ M).....	25
Şekil 3.4. DQ için 25 °C'de ve 309 nm'de kaydedilen absorbans değerlerine karşı konsantrasyon grafiği .....	26
Şekil 3.5. DQ için 35 °C'de ve 309 nm'de kaydedilen absorbans değerlerine karşı konsantrasyon grafiği .....	26
Şekil 3.6. DQ için 45 °C'de ve 309 nm'de kaydedilen absorbans değerlerine karşı konsantrasyon grafiği .....	27
Şekil 4.1. 25 °C'de $1,5 \times 10^{-5}$ M DQ'nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için farklı zamanlarda kaydedilen absorpsiyon spektrumları (Adsorbat hacmi: 25 mL, adsorbent miktarı: 0,0100 g, toplam süre: 540 dk) .....	30
Şekil 4.2. 25 °C'de $3,0 \times 10^{-5}$ M DQ'nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için farklı zamanlarda kaydedilen absorpsiyon spektrumları (Adsorbat hacmi: 25 mL, adsorbent miktarı: 0,0100 g, toplam süre: 540 dk) .....	31
Şekil 4.3. 25 °C'de $4,5 \times 10^{-5}$ M DQ'nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için farklı zamanlarda kaydedilen absorpsiyon spektrumları (Adsorbat hacmi: 25 mL, adsorbent miktarı: 0,0100 g, toplam süre: 540 dk) .....	31

<b>Şekil 4.4.</b> 25 °C’de $1,5 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için farklı zamanlarda kaydedilen adsorpsiyon spektrumları (Adsorbat hacmi: 25 mL, adsorbent miktarı: 0,0100 g, toplam süre: 540 dk).....	32
<b>Şekil 4.5.</b> 25 °C’de $3,0 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için farklı zamanlarda kaydedilen adsorpsiyon spektrumları (Adsorbat hacmi: 25 mL, adsorbent miktarı: 0,0100 g, toplam süre: 540 dk).....	32
<b>Şekil 4.6.</b> 25 °C’de $4,5 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için farklı zamanlarda kaydedilen adsorpsiyon spektrumları (Adsorbat hacmi: 25 mL, adsorbent miktarı: 0,0100 g, toplam süre: 540 dk).....	33
<b>Şekil 4.7.</b> 25 °C’de $1,5 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için farklı zamanlarda kaydedilen adsorpsiyon spektrumları (Adsorbat hacmi: 25 mL, adsorbent miktarı: 0,0100 g, toplam süre: 540 dk).....	33
<b>Şekil 4.8.</b> 25 °C’de $3,0 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için farklı zamanlarda kaydedilen adsorpsiyon spektrumları (Adsorbat hacmi: 25 mL, adsorbent miktarı: 0,0100 g, toplam süre: 540 dk).....	34
<b>Şekil 4.9.</b> 25 °C’de $4,5 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için farklı zamanlarda kaydedilen adsorpsiyon spektrumları (Adsorbat hacmi: 25 mL, adsorbent miktarı: 0,0100 g, toplam süre: 540 dk).....	34
<b>Şekil 4.10.</b> DQ’nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonunda başlangıç adsorbat konsantrasyonunun ve temas süresinin etkileri (DQ konsantrasyonları: (●): $1,5 \times 10^{-5}$ M, (○): $3,0 \times 10^{-5}$ M, (▲): $4,5 \times 10^{-5}$ M).....	35
<b>Şekil 4.11.</b> DQ’nun OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonunda başlangıç adsorbat konsantrasyonunun ve temas süresinin etkileri (DQ konsantrasyonları: (●): $1,5 \times 10^{-5}$ M, (○): $3,0 \times 10^{-5}$ M, (▲): $4,5 \times 10^{-5}$ M).....	36
<b>Şekil 4.12.</b> DQ’nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonunda başlangıç adsorbat konsantrasyonunun ve temas süresinin etkileri (DQ konsantrasyonları: (●): $1,5 \times 10^{-5}$ M, (○): $3,0 \times 10^{-5}$ M, (▲): $4,5 \times 10^{-5}$ M).....	36
<b>Şekil 4.13.</b> 25 °C’de $1,5 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için psödo-birinci mertebe kinetik model grafiği.....	38
<b>Şekil 4.14.</b> 25 °C’de $3,0 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için psödo-birinci mertebe kinetik model grafiği.....	39
<b>Şekil 4.15.</b> 25 °C’de $4,5 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için psödo-birinci mertebe kinetik model grafiği.....	39
<b>Şekil 4.16.</b> 25 °C’de $1,5 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için psödo-birinci mertebe kinetik model grafiği.....	40
<b>Şekil 4.17.</b> 25 °C’de $3,0 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için psödo-birinci mertebe kinetik model grafiği.....	40
<b>Şekil 4.18.</b> 25 °C’de $4,5 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için psödo-birinci mertebe kinetik model grafiği.....	41
<b>Şekil 4.19.</b> 25 °C’de $1,5 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için psödo-birinci mertebe kinetik model grafiği .....	41



<b>Şekil 4.20.</b> 25 °C’de $3,0 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için psödo-birinci mertebe kinetik model grafiği .....	42
<b>Şekil 4.21.</b> 25 °C’de $4,5 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için psödo-birinci mertebe kinetik model grafiği .....	42
<b>Şekil 4.22.</b> 25 °C’de $1,5 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için psödo-ikinci mertebe kinetik model grafiği .....	43
<b>Şekil 4.23.</b> 25 °C’de $3,0 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için psödo-ikinci mertebe kinetik model grafiği .....	44
<b>Şekil 4.24.</b> 25 °C’de $4,5 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için psödo-ikinci mertebe kinetik model grafiği .....	44
<b>Şekil 4.25.</b> 25 °C’de $1,5 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için psödo-ikinci mertebe kinetik model grafiği .....	45
<b>Şekil 4.26.</b> 25 °C’de $3,0 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için psödo-ikinci mertebe kinetik model grafiği .....	45
<b>Şekil 4.27.</b> 25 °C’de $4,5 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için psödo-ikinci mertebe kinetik model grafiği .....	46
<b>Şekil 4.28.</b> 25 °C’de $1,5 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için psödo-ikinci mertebe kinetik model grafiği.....	46
<b>Şekil 4.29.</b> 25 °C’de $3,0 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için psödo-ikinci mertebe kinetik model grafiği.....	47
<b>Şekil 4.30.</b> 25 °C’de $4,5 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için psödo-ikinci mertebe kinetik model grafiği.....	47
<b>Şekil 4.31.</b> 25 °C’de $1,5 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği.....	48
<b>Şekil 4.32.</b> 25 °C’de $3,0 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği.....	49
<b>Şekil 4.33.</b> 25 °C’de $4,5 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği.....	49
<b>Şekil 4.34.</b> 25 °C’de $1,5 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği .....	50
<b>Şekil 4.35.</b> 25 °C’de $3,0 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği .....	50
<b>Şekil 4.36.</b> 25 °C’de $4,5 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği .....	51
<b>Şekil 4.37.</b> 25 °C’de $1,5 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği .....	51
<b>Şekil 4.38.</b> 25 °C’de $3,0 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği .....	52
<b>Şekil 4.39.</b> 25 °C’de $4,5 \times 10^{-5}$ M DQ’nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği .....	52

<b>Şekil 4.40.</b> DQ'nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermi (Düz çizgiler Langmuir izotermini göstermektedir) .....	56
<b>Şekil 4.41.</b> DQ'nun OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermi (Düz çizgiler Langmuir izotermini göstermektedir) .....	57
<b>Şekil 4.42.</b> DQ'nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermi (Düz çizgiler Langmuir izotermini göstermektedir) .....	57
<b>Şekil 4.43.</b> 25 °C'de DQ'nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği .....	58
<b>Şekil 4.44.</b> 35 °C'de DQ'nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği .....	59
<b>Şekil 4.45.</b> 45 °C'de DQ'nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği .....	59
<b>Şekil 4.46.</b> 25 °C'de DQ'nun OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği .....	60
<b>Şekil 4.47.</b> 35 °C'de DQ'nun OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği .....	60
<b>Şekil 4.48.</b> 45 °C'de DQ'nun OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği .....	61
<b>Şekil 4.49.</b> 25 °C'de DQ'nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği .....	61
<b>Şekil 4.50.</b> 35 °C'de DQ'nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği .....	62
<b>Şekil 4.51.</b> 45 °C'de DQ'nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği .....	62
<b>Şekil 4.52.</b> 25 °C'de DQ'nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği .....	63
<b>Şekil 4.53.</b> 35 °C'de DQ'nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği .....	64
<b>Şekil 4.54.</b> 45 °C'de DQ'nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği .....	64
<b>Şekil 4.55.</b> 25 °C'de DQ'nun OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği .....	65
<b>Şekil 4.56.</b> 35 °C'de DQ'nun OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği .....	65
<b>Şekil 4.57.</b> 45 °C'de DQ'nun OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği .....	66

<b>Şekil 4.58.</b> 25 °C’de DQ’nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği .....	66
<b>Şekil 4.59.</b> 35 °C’de DQ’nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği .....	67
<b>Şekil 4.60.</b> 45 °C’de DQ’nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği .....	67
<b>Şekil 4.61.</b> 25 °C’de DQ’nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği .....	68
<b>Şekil 4.62.</b> 35 °C’de DQ’nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği .....	69
<b>Şekil 4.63.</b> 45 °C’de DQ’nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği .....	69
<b>Şekil 4.64.</b> 25 °C’de DQ’nun OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği .....	70
<b>Şekil 4.65.</b> 35 °C’de DQ’nun OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği .....	70
<b>Şekil 4.66.</b> 45 °C’de DQ’nun OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği .....	71
<b>Şekil 4.67.</b> 25 °C’de DQ’nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği .....	71
<b>Şekil 4.68.</b> 35 °C’de DQ’nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği .....	72
<b>Şekil 4.69.</b> 45 °C’de DQ’nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği .....	72
<b>Şekil 4.70.</b> DQ’nun CNT bazlı adsorbentler üzerine adsorpsiyonu için ln K <sub>d</sub> ’ye karşı 1/T grafikleri (●: OMWCNT, ■: OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ve ▲: OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) .....	77

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 1.1.</b> Hedef zararlıya dayalı pestisit türleri.....	1
<b>Çizelge 3.1.</b> Farklı sıcaklıklarda DQ için hesaplanan molar absorptivite ve korelasyon katsayısı değerleri .....	27
<b>Çizelge 4.1.</b> MWCNT, OMWCNT, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 'e ait BET spesifik yüzey alanı (S <sub>BET</sub> ), toplam gözenek hacmi (V <sub>T</sub> ), mikrogözenek hacmi (V <sub>mikro</sub> ) ve mezogözenek hacmi (V <sub>mezo</sub> ) .....	37
<b>Çizelge 4.2.</b> 25 °C'de farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip DQ'nun OMWCNT, OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonuna ilişkin psödo-birinci merteye kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları .....	53
<b>Çizelge 4.3.</b> 25 °C'de farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip DQ'nun OMWCNT, OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonuna ilişkin psödo-ikinci merteye kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları .....	54
<b>Çizelge 4.4.</b> 25 °C'de farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip DQ'nun OMWCNT, OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonuna ilişkin Elovich kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları.....	54
<b>Çizelge 4.5.</b> 25, 35 ve 45 °C'de DQ'nun OMWCNT, OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm parametreleri ve korelasyon katsayıları .....	73
<b>Çizelge 4.6.</b> 25, 35 ve 45 °C'de DQ'nun OMWCNT, OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm parametreleri ve korelasyon katsayıları .....	74
<b>Çizelge 4.7.</b> 25, 35 ve 45 °C'de DQ'nun OMWCNT, OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonuna ilişkin Temkin izoterm parametreleri ve korelasyon katsayıları .....	74
<b>Çizelge 4.8.</b> 25, 35 ve 45 °C'de DQ'nun OMWCNT, OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler.....	78

## 1. GİRİŞ

### 1.1. Pestisitler

Dünya’da sanayileşmenin hızla yayılması, gelişen yeni teknolojiler, nüfus artışı ve bu nüfusun ihtiyaçlarını karşılamak için yaygınlaşan çarpık kentleşme (Tankiewicz vd. 2010) gibi sorunlara bağlı olarak meydana gelen çevresel bozulmalardaki artış, doğayı ve özellikle su kaynaklarını korkutucu düzeyde kirlilikle tehdit etmektedir (Pradeep vd. 2014). Sulardaki tarımsal ve endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan organik (herbisitler, pestisitler ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar gibi) ve inorganik (ağır metaller gibi) kirleticilerin varlığı ile ilgili çevresel sorunlar son zamanlarda oldukça dikkat çekici hale gelmiştir (Park vd. 2014). Tehlikeli kirleticiler arasında yer alan pestisitler, toprakta, suda, atmosferde ve tarım ürünlerinde en çok karşılaşılan ve en fazla miktarda bulunan bir kirletici sınıfıdır.

Pestisitler, tarımsal ürünlerin korunması için 1940’lardan beri yaygın bir şekilde uygulanmaktadır ve her geçen gün pestisit kullanımı giderek artmaktadır (Grung vd. 2015). Pestisitlerin yaygın kullanımı büyük çevre sorunlarına neden olmaktadır. Pestisitler; genellikle toprakla temas halindedir ve topraktan süzülerek yeraltı sularına ve akarsulara karışarak yüzey sularına ulaşırlar (Somashekar vd. 2015). Pestisit terimi; insektisit (böcek öldürücü), fungusit (mantar öldürücü), herbisit (bitki öldürücü), rodentisit (kemirgen öldürücü), mollusisit (yumuşakça öldürücü), nematisit (solucan öldürücü), bitki büyüme düzenleyicisi ve diğerleri de dahil olmak üzere çok sayıda bileşiği kapsamaktadır. Çeşitli pestisit türlerinin etkili oldukları zararlılar Çizelge 1.1’de verilmektedir.

**Çizelge 1.1.** Hedef zararlıya dayalı pestisit türleri (Kim vd. 2017)

Pestisit türü	Zararlı
Algisit	Algler
Avisit	Kuşlar
Bakterisit	Bakteriler
Fungisit	Mantarlar
Herbisit	Yabani otlar
İnsektisit	Böcekler
Mitisit	Akarlar
Mollusisit	Sümüklü böcekler ve salyangozlar
Nematisit	Nematodlar
Pisisit	Balıklar
Rodentisit	Kemirgenler

1960’larda organik fosfat insektisitleri, 1970’lerde karbamatlar ve 1980’lerde piretroidler olmak üzere diğer sentetik böcek öldürücülerin tanıtımı ve 1970’li yıllardan 1980’li yıllara kadar herbisitlerin ve mantar önleyici ilaçların kullanılmaya başlanması zararlı kontrolüne ve tarımsal üretime büyük katkı sağlamıştır (Aktar vd. 2009).

Çok sayıda avantajı olmasına rağmen, pestisitler çevreyi kirleten ve oldukça toksik olan madde sınıflarından biridir. Bu bileşikler sadece toksik değil, aynı zamanda taşınabilir ve biyolojik birikim yapabilir yeteneğe de sahiptir. Pestisitler çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçlere katılabilirler. Pestisitlerin suda varlığı oldukça tehlikelidir. Pestisitler, su ortamına girdiğinde, dünya nüfusunun büyük bir kısmı için içme suyu kaynaklarını oluşturan yüzey sularının ve yeraltı sularının kalitesini önemli ölçüde düşürürler. Bu şekilde kirlenmiş bir suya maruz kalma sadece insanların sağlığına ve yaşamına değil, aynı zamanda tüm canlı organizmalara da zararlıdır (Tankiewicz vd. 2010). İdeal olarak, bir pestisit hedeflenen zararlılara karşı öldürücü olmalı, ancak insan dahil hedef dışı hiçbir tür için zararlı olmamalıdır (Aktar vd. 2009). Bu nedenle; sudaki pestisit seviyeleri, özellikle içme suyu kaynaklarında, sürekli olarak izlenmelidir (Tankiewicz vd. 2010).

Su, pestisitlerin bir uygulama alanından çevreye ait diğer bölgelere taşınması için birincil araçtır. Hafif pestisit zehirlenme vakaları baş ağrısı, baş dönmesi, gastrointestinal bozukluklar, kol ve bacaklarda uyuşukluk, zayıflık, endişelenme ve aşırı sinirlenme ile sonuçlanabilir. Bazı pestisitlerin endokrin bozucu maddelerden olduğu kanıtlanmıştır. Bu pestisitlerin vücuttaki doğal hormonları taklit ederek vücutta önemli sağlık sorunlarına yol açtığı bilinmektedir. Pestisitlere uzun süreli düşük dozda maruz kalma sonucunda, bağışıklık sisteminin baskılanması, hormon bozukluğu, zeka geriliği, üreme anomalileri ve kanser gibi rahatsızlıklar meydana gelmektedir (Yadav vd. 2015).

## 1.2. Herbisitler

Tarımsal uygulamalarda en çok kullanılan pestisit türü, çiftçilerin yaygın biçimde kullandığı ve tüm pestisitlerin yaklaşık %70'ini oluşturan (Pico 2015) ve ürüne zarar veren yabancı otların büyümesini engelleme veya öldürme özelliğine sahip olmasının yanı sıra ürün verimi artışı da sağlayan herbisitlerdir (Mazlan vd. 2016). Herbisitler, gelişmiş ülkelerde modern tarımın temel bileşenleridir ve bunların kullanımları her geçen gün artmaktadır (Tunç vd. 2014).

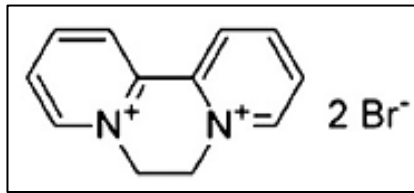
Geçmişte tarımsal uygulamalarda çeşitli amaçlarla birçok madde kullanılmıştır. Örneğin, 1700'lü yıllarda yaprak biti kontrolü için nikotin, 1800'lü yıllarda bitkinin hastalıklardan korunması için yaprak spreyi olarak bakır(II) sülfat (mavi vitriol), hububat ve soğan gibi ürünlerde seçici ot kontrolünde sülfürik asit ve tarlaları sterilize etmek amacıyla tuz kullanılmıştır. Yabancı ot öldürücü olarak ise deniz tuzu, bazı kimyasal maddeler ve zeytinyağı ve petrol yağı gibi çeşitli yağlar denenmiştir (Zimdahl 2010). 19. yüzyılın sonlarında, geniş yapraklı yabancı otların hububat tarlalarındaki seçici kontrolü uygulamaya konmuştur. 1945 yılında organik herbisitler olarak adlandırılan kimyasalların sektöre girişi, modern yabancı ot kontrolündeki ana gelişme olmuş ve bu tarihten sonra, tarımda kimyasal uygulamalar hızla yaygınlaşmaya başlamıştır. Daha eskiden kullanılan karbon disülfür, boraks ve arsenik trioksit gibi yabancı ot öldürücülerin dozaj oranlarının yaklaşık %1-2'si kadar (oldukça düşük dozlarda) kullanılan yüksek toksisiteye sahip organik herbisitler, günümüzde etkili yabancı ot kontrolü sağlamaktadır. Bu nedenle, devrim niteliğindedir (<https://www.britannica.com/science/herbicide>).

İlk kimyasal herbisitler; korozif gübreler ve basit endüstriyel kimyasallar olarak iki sınıfa ayrılmıştır. Korozif gübrelere; kalsiyum siyanamid ve magnezyum sülfat ile potasyum klorür karışımı olan kainit örnek gösterilirken, metalik tuzlar, sülfürik asit, sodyum arsenit, sodyum klorat gibi kimyasallar basit endüstriyel kimyasallar sınıfını oluşturmuştur (Zimdahl 2010). Günümüzde ise herbisitler; seçici (spesifik bitki türlerini etkileyen) ve seçici olmayan (genel olarak bitkileri etkileyen) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Bunlar sırasıyla yaprağa uygulanan ve toprağa uygulanan herbisitler olarak sınıflandırılmaktadır. Kontak herbisitler (örneğin; sülfürik asit, dikuat ve parakuat), diğer bitki organlarına taşınmadan yalnızca temas ettikleri bitki organlarını öldürür. Translokasyonlu herbisitler (örneğin; amitrol, pikloram ve 2,4-diklorofenoksi asetik asit (2,4-D)), köklere veya topraktaki işlenmiş yüzeylerden taşınan diğer organlara karşı etkilidir. Yükleme zamanı ile ilgili olarak herbisitler, ekim öncesi, ön çiçeklenme veya çiçeklenme sonrası olarak da sınıflandırılmaktadır. Ekim öncesi herbisitleri, ekin ekimi yapılmadan önce toprağa veya yabancı otlara uygulanabilmektedir (<https://www.britannica.com/science/herbicide>).

Günümüzde Türkiye’de ve Dünya’da herbisit kullanımı son derece yüksek miktardadır. Daha çok tarımda kullanılan herbisitlerin suda çözünürlüğü yüksek olduğu zaman, uygulanan tarım alanında meydana gelen yağışlarla birlikte ağaçlardaki meyvelerde bulunan herbisit kalıntılarının yağmur sularına maruz kalması neticesinde, herbisitler yeraltı sularına ve içme sularına karışabilmektedir. Toksik özelliğe sahip olan herbisitlerin yeraltı sularına karıştırılmamasına dikkat edilmelidir ve içme suyu veya sulama suyu olarak kullanılmadan önce mutlaka atık sulardan uzaklaştırılması gerekmektedir. Suda çözünür özelliğe sahip olan polar herbisitlerin yeraltı sularına veya su kaynaklarına karışmaları daha kolaydır. Kuantlar, suda çözünürlüğü yüksek olan önemli bir herbisit sınıfıdır. Dikuat, parakuat, difenzokuat vb. herbisitler kuantlar sınıfında yer almaktadır. Bu sınıftaki en önemli herbisitlerden biri, dikuat dibromürdür. Bu herbisit, halen günümüzde tarımsal bölgelerdeki atık suların analizinde en çok karşılaşılan kirleticilerdendir. Bu nedenle, dikuat dibromür herbisitinin sulardan uzaklaştırılması son derece önemlidir.

### 1.3. Dikuat Dibromür (DQ)

Herbisitlerin etkili bir türü, kuantlar olarak da bilinen kuanterner amonyum tuzları grubudur (Shawish vd. 2012). Dikuat dibromür (1,1'-etilen-2,2'-dipiridilyum dibromür veya 6,7-dihidrodipirido [1,2-a:2',1'-c] pirazindiyum dibromür), en yaygın olarak kullanılan herbisitlerden biridir ve bu zamana kadar küresel herbisit pazarının en büyük payını almıştır (Rytwo vd. 2002; Shawish vd. 2012). DQ'nun kimyasal yapısı Şekil 1.1'de gösterilmektedir.



Şekil 1.1. DQ'nun kimyasal yapısı (Shawish vd. 2012)

DQ, meyve bahçelerinde, suda zararlı ot kontrolünde ve birçok bitki için yabancı ot öldürücü ilaçların hazırlanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca; patates, pamuk, şerbetçiotu, havuç, salatalık, kavun, biber, turp, kabak ve şalgam dahil olmak üzere çeşitli gıda ürünlerinin ve bitkilerin hasat öncesi kurutma uygulamalarında oldukça etkilidir. Bazı tohumlu veya köklü bitkilerin tepelerinde yaprak dökmek için kullanılabilir. DQ, sulama sistemlerini ve tarımsal drenaj sistemlerini iyileştirme uygulamalarında da değerlendirilmektedir (Whitehead vd. 2010; Ghalwa vd. 2012; <http://www.toxipedia.org/display/toxipedia/Diquat+Dibromid>).

DQ, uygulanan bitkinin sadece parçalarına hasar veren, seçici olmayan ve hızlı etki eden bir kurutucu herbisittir. Bu bileşik iyoniktir ve kokusuzdur. DQ'nun suda yüksek çözünürlüğe sahip olması, uygulama esnasında çok az buharlaşması ve toprağa kuvvetli bağlanma yeteneği nedeniyle bu herbisit birçok tarımsal kullanım için uygundur (Vidal vd. 2004; Whitehead vd. 2010; <http://www.toxipedia.org/display/toxipedia/Diquat+Dibromid>). Yüksek çözünürlüğü (25 °C'de yaklaşık 620 g/L) sayesinde suların potansiyel bir kirleticisidir (Shawish vd. 2012). Nötr ve asidik çözeltilerde kararlıdır, ancak alkali ortamda kararsızdır. UV radyasyonu bozulur ve 9'dan yüksek çözelti pH değerlerinde bozulma artar. Zehirli bir kirleticidir (akut oral %50 öldürücü doz (LD<sub>50</sub>); sıçanlar için 215-235 mg/kg, fareler için 125 mg/kg ve inekler için 30-37 mg/kg). DQ'nun yaygın kullanımı, önemli çevresel problemler üretmektedir (Diaz vd. 2002).

DQ'ya maruz kalmanın birincil yolu yutmaktır. Bazı vakalarda DQ'nun teneffüs edilmesi ve bu herbisite cilt yoluyla maruz kalınması da toksik etkilere neden olmaktadır. DQ akciğerlerde, karaciğerde ve böbreklerde birikir. Merkezi sinir sistemini hedefler ve çoğu etkileri beyin sapında görülür (Whitehead vd. 2010). DQ, deriden absorbe edildiğinde akut toksiktir ve tekrarlanan maruziyette ciltte tahrişe, hassasiyete veya temasta ülserasyonlara neden olabilir (Ghalwa vd. 2012; Shawish vd. 2012). Katarakt oluşumu, DQ'ya kronik maruziyetin en önemli etkisidir. Bazı araştırmacılar tarafından DQ'nun doğum hasarlarına ve göz tahrişine neden olduğu ve ayrıca balıklarda, alglerde ve diğer su organizmalarında toksik etkiler gösterdiği rapor edilmiştir. DQ'nun yarılanma ömrü suda 48 saatten azdır. Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (USEPA), içme suyundaki DQ için maksimum kirlilik seviyesini 20 µg/L olarak belirlemiştir (Ghalwa vd. 2012).

#### 1.4. Kirleticilerin Sulardan Uzaklaştırılması

Aralarında çeşitli pestisitlerin, boyarmaddelerin, yüzey aktif maddelerin, bazı metal iyonlarının ve bazı organik maddelerin yer aldığı su kirleticilerinin akarsulara, yeraltı sularına ve içme sularına karışmadan önce uzaklaştırılması son derece önemlidir. Bu tür kirleticilerin sulardan uzaklaştırılmaları için kimyasal oksidasyon/reduksiyon, biyolojik arıtım, koagülasyon/flokülasyon, adsorpsiyon, membran ayırma ve iyon değişimi gibi birçok teknoloji geliştirilmiştir (Yu vd. 2014).

Pestisitlerin sudan uzaklaştırılması için fotokatalitik degradasyon, ultrasonik foto-Fenton işlemi, ileri oksidasyon prosesleri, aerobik degradasyon, elektrodializ membranları, ozonlama ve adsorpsiyon gibi birçok yöntem uygulanmaktadır (Salman vd. 2011). Bu yöntemlerden en etkili olanlarından biri adsorpsiyondur. Adsorpsiyona



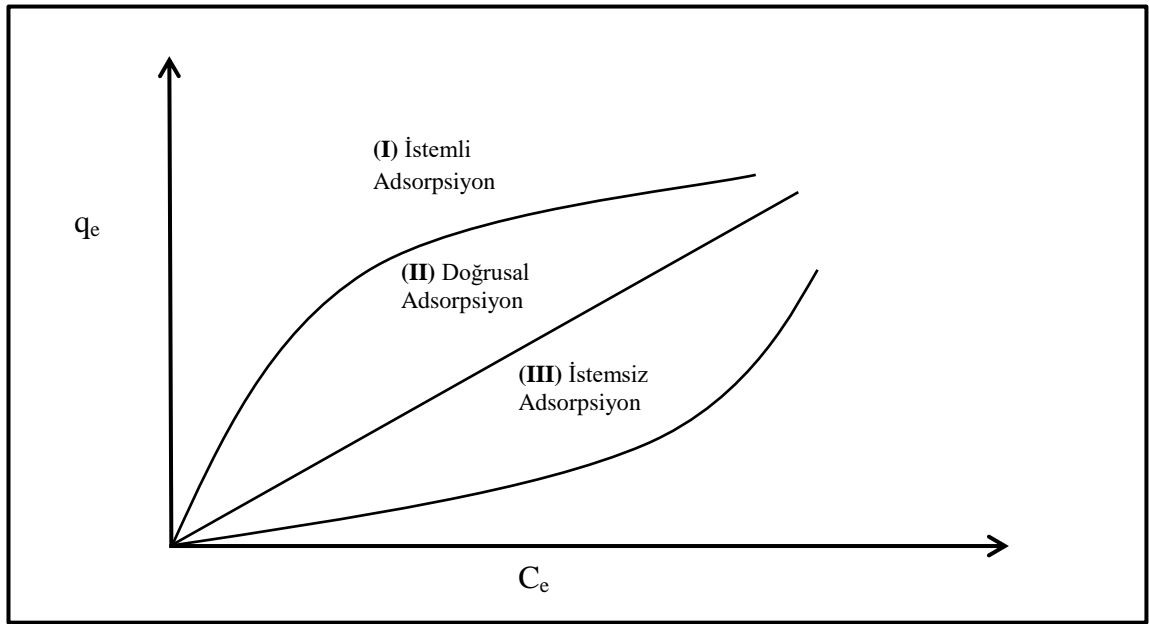
dayalı işlemler basit, yüksek verimli ve kullanımı kolaydır. Bu nedenle, endüstride sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında en yaygın olarak kullanılan yöntem adsorpsiyon yöntemidir (Yu vd. 2014).

### 1.5. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon olayı çoğu doğal olan fiziksel, biyolojik ve kimyasal sistemlerde çalışır. Çoğunlukla aktif karbon, sentetik reçineler gibi katıları kullanan adsorpsiyon prosesi endüstriyel uygulamalarda, suların ve atık suların arıtımında kirleticileri su fazından katı faza (adsorbente) aktarabilen, toksik organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında yaygın bir şekilde kullanılan, oldukça verimli ve ekonomik bir yöntemdir (Walter ve Weber 1985; Deng vd. 2012).

Adsorpsiyon prosesi, bir maddenin bir fazdan ayrılarak diğerinin yüzeyinde birikimi veya yoğunlaşması ile birlikte ayrılmasını içerir. Adsorbe edici faza “adsorbent” ve bu fazın yüzeyinde yoğunlaşan veya adsorbe edilen maddeye ise “adsorbat” denir (Walter ve Weber 1985).

Adsorpsiyon prosesi; istemli, doğrusal veya istemsiz olarak üçe ayrılabilir (Şekil 1.2).



**Şekil 1.2.** Denge adsorpsiyon ayırım türleri ( $q_e$ , adsorbent başına adsorplanan adsorbat miktarı ve  $C_e$ , dengede çözeltideki adsorbat konsantrasyonu)

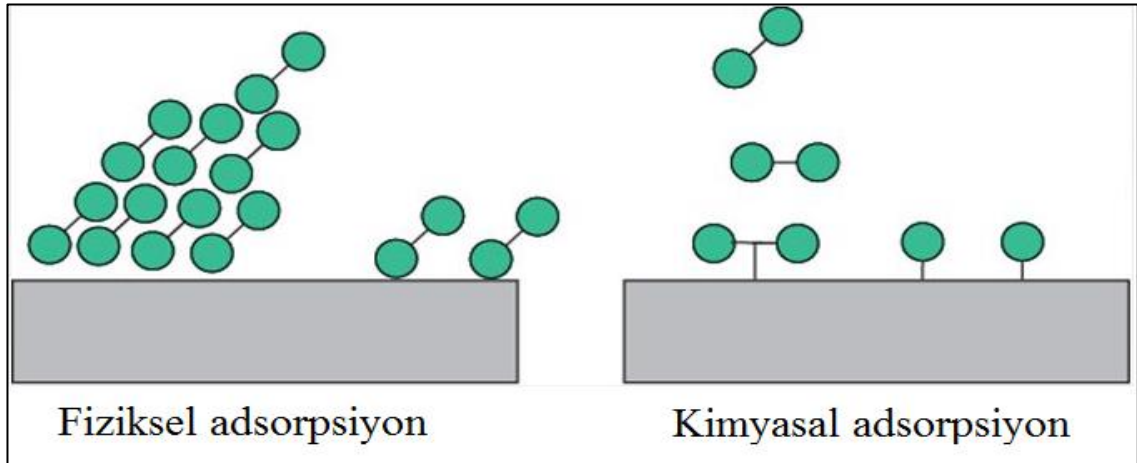
Şekil 1.2’de görüldüğü üzere, I. eğri istemli adsorpsiyon eğrisini ve III. eğri istemsiz adsorpsiyon eğrisini ifade etmektedir. II. eğri ise adsorpsiyonun doğrusal biçimini göstermektedir (Walter ve Weber 1985).

Faz konsantrasyonları arasındaki nicel bir denge dağılımı, spesifik bir adsorbat, adsorbent ve sistem koşulları setinin her bir kombinasyonu için tanımlanır.

Adsorpsiyonun fizibilitesini belirgin şekilde etkileyen dağılımın karakteristiği, adsorbantın, adsorbent ve adsorpsiyonun meydana geldiği sistemin özelliklerine ilişkin çeşitli faktörlerden etkilenir. Şekil 1.2’de I eğrisi ile gösterilenlere benzer olumlu faz ayrımı özellikleri gösteren adsorpsiyonlar, proses uygulamaları için en uygundur; diğerleri verimli ayrımlar değildir. Dengeye olumlu ayırma, verimli bir ayırma işlemi için gerekli bir şart olmasına rağmen, tek başına yeterli bir koşul değildir; denge elde etmek için gereken sürenin de pratik adsorpsiyon proseslerinin seçimi ve tasarımında dikkate alınması gerekmektedir (Walter ve Weber 1985).

### 1.5.1. Adsorpsiyon türleri

Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki adsorpsiyon türü bulunmaktadır. Adsorpsiyonun temelleri incelenirken, nispeten zayıf moleküller arası çekim kuvvetleri içeren fiziksel adsorpsiyon ile adsorbat molekülü ve adsorbent yüzeyi arasında bir kimyasal bağ oluşumunu içeren kimyasal adsorpsiyonu ayırmak gerekmektedir (Şekil 1.3). Bu ayrım kavramsal olarak yararlı olmasına rağmen, birçok durum orta derecededir ve belirli bir sistemi açıkça kategorize etmek her zaman mümkün değildir (Noll vd. 1992).



**Şekil 1.3.** Adsorpsiyon türleri (<https://www.emedicalprep.com/wp-content/uploads/2-adsorption.png>)

Fiziksel adsorpsiyon, aşağıdaki kriterlerden bir veya birkaçına göre kimyasal adsorpsiyondan ayırt edilebilmektedir (Noll vd. 1992):

1. Fiziksel adsorpsiyon, elektronların paylaşımını veya transferini içermez ve bu nedenle, etkileşen türlerin her birinin bireyselliğini daima korur. Etkileşimler tamamen geri dönüşümlüdür ve aynı sıcaklıkta desorpsiyon oluşmasına izin verir, ancak difüzyon etkileri nedeniyle bu işlem yavaş olabilir. Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal bağlanma içerir ve geri dönüşümsüzdür.

2. Fiziksel adsorpsiyon yeri spesifik değildir; adsorbe edilmiş moleküller tüm yüzeyi kaplayacak kadar özgürdür. Bu, katı adsorbentlerin spesifik yüzey alanı ölçümlerini mümkün kılar. Buna karşılık, kimyasal adsorpsiyon bölgeye özeldir ve kimyasal olarak adsorbe edilen moleküller belirli bölgelerde sabitlenir.

3. Fiziksel adsorpsiyon ısı, kimyasal adsorpsiyon ısısına göre daha düşüktür; bununla birlikte, adsorpsiyon ısı genellikle belirli bir kriter değildir (Noll vd. 1992). Basit moleküller için kimyasal adsorpsiyon ısı 15 ile 100 kkal/mol aralığında değişkenlik gösterirken, fiziksel adsorpsiyon ısı 2 ile 10 kkal/mol aralığında bulunur (Masel 1996). Fiziksel adsorpsiyon için üst limit, çok dar gözenekli adsorbentler üzerinde adsorpsiyon için 20 kkal/mol'den yüksek olabilir. Kimyasal adsorpsiyon esas olarak kimyasal bağların değerine yaklaşan yüksek adsorpsiyon ısısına yol açan büyük etkileşim potansiyelleri ile karakterize edilir. Kimyasal adsorpsiyon kimyasal bağlanma içerdiğinden, genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir ve genellikle aktivasyon enerjisiyle ilişkilendirilir (Noll vd. 1992).

### 1.5.2. Adsorpsiyon kinetiği

Belirli bir adsorbentin kinetik performansı, pilot uygulama için oldukça önemlidir. Kinetik analizden, adsorpsiyon reaksiyonunun tamamlanması için gerekli olan reaksiyon hızı belirlenebilir (Qiu vd. 2009).

Adsorpsiyon hızını ve hız kontrol basamağını incelemek için kinetik modeller kullanılmaktadır (Arasteh vd. 2010). Literatürde, adsorpsiyon kinetiğini temsil etmek için yaygın olarak kullanılan üç tür kinetik model vardır. Bunlar; psödo-birinci mertebe, psödo-ikinci mertebe ve Elovich kinetik modelleridir. Bu çalışmada elde edilen kinetik veriler, bu üç model kullanılarak analiz edilmiştir.

#### 1.5.2.1. Psödo-birinci mertebe kinetik modeli (Lagergren eşitliği)

1898'de Lagergren tarafından katı-sıvı adsorpsiyon sistemleri için psödo-birinci mertebe reaksiyon eşitliği önerilmiştir (Shek vd. 2009). Bu model, sıvı çözümlerde çözünmüş katı maddenin adsorbent üzerine adsorpsiyonu için en yaygın olarak kullanılan kinetik modellerden biridir (Arasteh vd. 2010). Psödo-birinci mertebe kinetik eşitliği, Eşitlik (1.1)'de yer almaktadır (Lagergren 1898; Tran vd. 2017):

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1.1)$$

Bu eşitliğin doğrusal formu Eşitlik (1.2)'de verilmektedir:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (1.2)$$

Burada,  $q_e$  ve  $q_t$  ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) sırasıyla dengede ve  $t$  anında adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarlarıdır ve  $k_1$  ( $\text{dk}^{-1}$ ) psödo-birinci mertebe hız sabitidir (Tran vd. 2017).

Eğer birinci mertebeden kinetik eşitlik, deneysel kinetik verilerine uygulanabilirse  $\ln(q_e - q_t)$ 'nin  $t$ 'ye karşı çizilen grafiği doğrusal olmalıdır. Doğrunun eğiminden  $k_1$  ve kayımından ( $y$ -eksenini kesim noktasından)  $q_e$  değeri belirlenebilir.

### 1.5.2.2. Psödo-ikinci mertebe kinetik modeli

Adsorpsiyon denge kapasitesine dayanan psödo-ikinci mertebe kinetik eşitliği Eşitlik (1.3)'te görüldüğü şekilde verilmektedir (Ho ve McKay 1998; Wu vd. 2001):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.3)$$

Bu eşitliğe  $t = 0$ 'da  $q_t = 0$  ve  $t = t'$ 'de  $q_t = q_t$  sınır koşullarında integral uygulandığında Eşitlik (1.4) elde edilir (Wu vd. 2001):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.4)$$

Bu eşitlikteki  $q_e$  ve  $q_t$  ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) sırasıyla dengede ve  $t$  anında adsorbent birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarlarını ve  $k_2$  ( $\text{g.mol}^{-1}.\text{dk}^{-1}$ ) psödo-ikinci mertebe hız sabitini ifade etmektedir.  $k_2.q_e^2$  çarpımı ise başlangıç adsorpsiyon hızını ( $h$ ) ( $\text{mol.g}^{-1}.\text{dk}^{-1}$ ) vermektedir (Ho ve McKay 1998; Arasteh vd. 2010).

$t/q_t$ 'nin  $t$ 'ye karşı çizilen grafiği doğrusal ilişki verirse, elde edilen deneysel kinetik veriler psödo-ikinci mertebe kinetik eşitliğe uygundur. Grafikten elde edilen doğrunun eğiminden  $q_e$  ve kayımından  $k_2$  değerleri belirlenebilir (Arasteh vd. 2010).

### 1.5.2.3. Elovich modeli

Elovich modeli, Zeldowitsch'in karbon monoksitin mangan dioksit üzerine adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalarıyla oluşturulmuştur. Son yıllarda Elovich modeli, kirleticilerin sulu çözeltilerden adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasındaki adsorpsiyon kinetiğini başarıyla tanımlamak için de kullanılmaktadır ve Eşitlik (1.5)'teki şekilde ifade edilmektedir (Zeldowitsch 1934; Arasteh vd. 2010):

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{(-\beta q_t)} \quad (1.5)$$

Bu eşitliğin  $t = 0$ 'da  $q_t = 0$  ve  $t = t'$ 'de  $q_t = q_t$  sınır koşullarında integrali alındığında Eşitlik (1.6) elde edilir:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t + t_0) \quad (1.6)$$

Burada,  $\alpha$  ( $\text{mol.g}^{-1}.\text{dk}^{-1}$ ) parametresi başlangıç adsorpsiyon hızıyla ve  $1/\beta$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) parametresi adsorpsiyon için mevcut bölgelerin sayısıyla ilgilidir ve  $t_0 = 1/\alpha\beta$ 'dir.  $t \gg t_0$  olduğunda ise Eşitlik (1.6) şu forma dönüşür:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (1.7)$$

Eğer deneysel adsorpsiyon verilerini ifade etmek için bu eşitlik geçerliyse,  $q_t$ 'nin  $\ln(t)$ 'ye karşı çizilen grafiği doğrusal bir grafik oluşturmalıdır (Arasteh vd. 2010).

### 1.5.3. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon üzerinde denge çalışmaları, adsorbentın kapasitesi hakkında bilgi verir. Bir adsorpsiyon izotermi, adsorbentın yüzey özelliklerini ve afinitesini açıklayan, bunun yanında farklı kirleticiler için adsorbentın adsorpsiyon kapasitesini karşılaştırmak için kullanılabilen belirli değerlerle karakterize edilir. Aralarında Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinin yer aldığı birkaç matematiksel model, adsorpsiyon izotermi deney verilerini tanımlamak için yaygın biçimde kullanılmaktadır (Arasteh vd. 2010). Bu çalışmada, Langmuir, Freundlich ve Temkin modelleri elde edilen adsorpsiyon izoterm verilerini analiz etmek için kullanılmıştır.

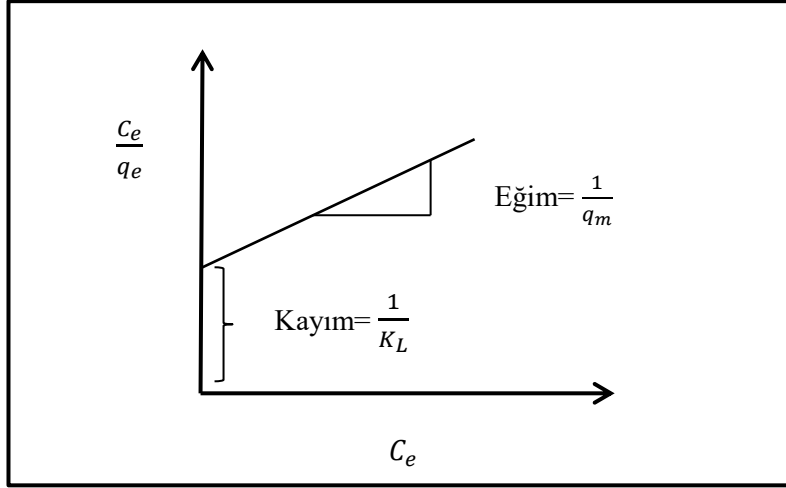
#### 1.5.3.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir modeli çeşitli varsayımları göz önünde bulundurmaktadır. Bu varsayımlara göre; adsorpsiyon lokalizedir, yüzeydeki tüm aktif bölgeler benzer enerjilere sahiptir ve yüzey adsorpsiyon enerjileri aynıdır, adsorplanan moleküller arasında hiçbir etkileşim mevcut değildir, sınırlayıcı reaksiyon basamağı heterojen katalitik reaksiyondaki gibi yüzey reaksiyonudur ve maksimum adsorpsiyonda yalnızca tek tabaka oluşur. Langmuir eşitliği ve bu eşitliğin doğrusal şekli sırasıyla, Eşitlik (1.8) ve (1.9)'da verilmektedir (Allen vd. 2004; Arasteh vd. 2010; Georgin vd. 2016; Nayak vd. 2017; <http://vlab.amrita.edu/?sub=2&brch=190&sim=606&cnt=1>):

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (1.8)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L} \quad (1.9)$$

Burada  $q_e$  ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) adsorbentın birim kütlesi başına adsorbe edilen adsorbat miktarını,  $C_e$  (M) adsorbatın denge konsantrasyonunu,  $q_m$  ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) tek tabakalı maksimum adsorpsiyon kapasitesini ve  $b$  ( $\text{L.mol}^{-1}$ ) adsorpsiyonun serbest enerjisiyle ilgili sabiti ifade etmektedir (Arasteh vd. 2010).  $q_m$  ile  $b$ 'nin çarpımı, adsorpsiyon enerjisine bağlı adsorpsiyon denge sabiti  $K_L$  ( $\text{L.g}^{-1}$ )'yi vermektedir.  $C_e/q_e$ 'ye karşı çizilen  $C_e$  grafiğinde doğrunun eğiminden  $q_m$  ve kayımından  $K_L$  değeri bulunabilir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Langmuir izoterm parametrelerinin hesaplanması

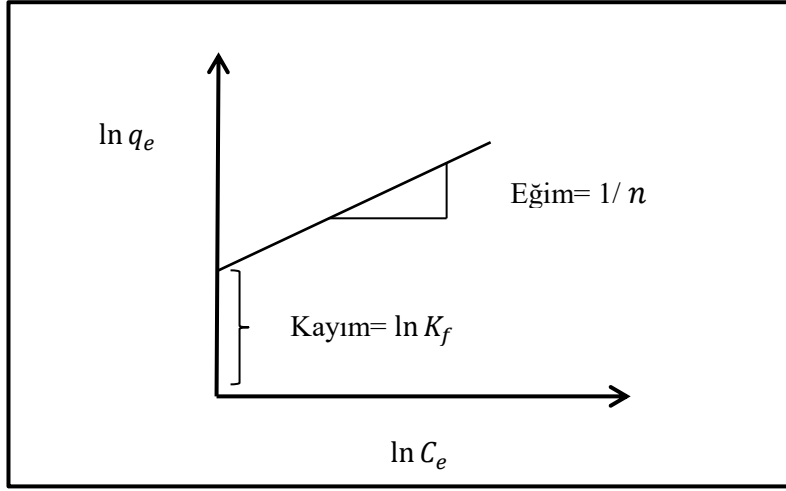
### 1.5.3.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich modeli, çok tabakalı adsorpsiyon mekanizması ile heterojen yüzey üzerine tutunmaya dayalı deneysel bir eşitliktir. Eşitlik (1.10) ve (1.11)'de sırasıyla Freundlich eşitliği ve bu eşitliğin doğrusal şekli gösterilmektedir (Freundlich 1907):

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (1.10)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.11)$$

Burada  $q_e$  ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) adsorbentin birim kütlesi başına adsorbe edilen adsorbat miktarını,  $C_e$  (M) adsorbatın denge konsantrasyonunu,  $K_f$  ( $(\text{mol.g}^{-1})(\text{L.mol}^{-1})^{1/n}$ ) adsorbentin relatif adsorpsiyon kapasitesini gösteren bir sabiti ve  $1/n$  adsorbatın adsorpsiyon şiddetini ifade etmektedir.  $\ln(q_e)$ 'ye karşı çizilen  $\ln(C_e)$  grafiğinde doğrunun eğiminden  $1/n$  ve kayımından  $K_f$  değerleri bulunabilir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Freundlich izoterm parametrelerinin hesaplanması

### 1.5.3.3. Temkin izoterm modeli

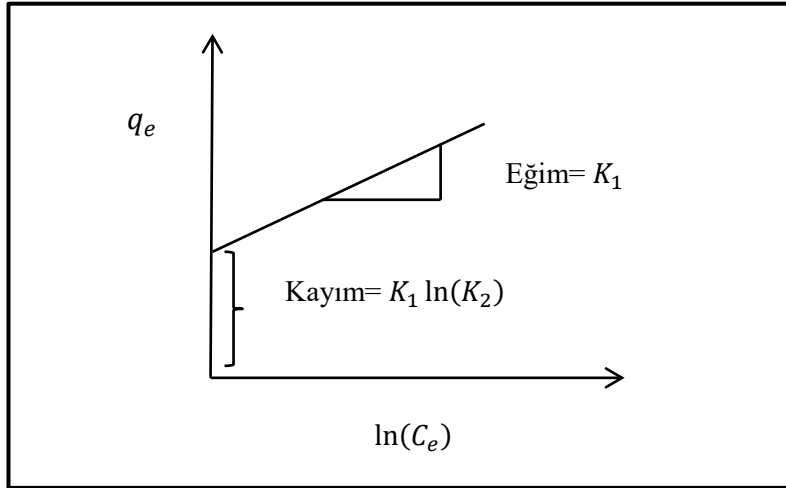
Temkin, adsorbent-adsorbat etkileşimlerinin varlığı nedeniyle, yüzey kaplanmasıyla adsorpsiyon ısısının doğrusal olarak azalması gerektiğini ileri sürmüştür. Temkin izoterm eşitliği, adsorpsiyon esnasında bağlanma enerjilerinin üniform bir dağılım gösterdiğini varsaymaktadır (Temkin and Pyzhev 1940; Arasteh vd. 2010). Temkin eşitliği, Eşitlik (1.12)'de gösterilmektedir:

$$q_e = K_1 \ln(K_2 C_e) \quad (1.12)$$

Bu eşitliğin bir başka ifadesi ise Eşitlik (1.13)'te verilmektedir:

$$q_e = K_1 \ln(K_2) + K_1 \ln(C_e) \quad (1.13)$$

Burada,  $K_1$  ( $\text{L.mol}^{-1}$ ) adsorpsiyon ısısı ile ilişkili bir sabittir ve  $K_2$  boyutsuz Temkin izoterm sabitidir. Temkin parametreleri  $K_1$  ve  $K_2$ , Şekil 1.6'da gösterilen  $q_e$ 'ye karşı  $\ln(C_e)$  grafiğinden bulunabilir (Arasteh vd. 2010).



**Şekil 1.6.** Temkin izoterm parametrelerinin hesaplanması

## 1.6. Adsorbent Maddeler, Karbon Nanotüpler ve Karagenanlar

Adsorpsiyon, kirlenmiş ortamlardan kirletici uzaklaştırma işlemi için uygulanan en yaygın tekniklerden biridir (Qiu vd. 2009). Adsorpsiyon tekniğinde kullanılan yaygın adsorbentler arasında; aktif karbon, karbon nanotüp, grafen, uçucu kül, kil, zeolit, biyokütle, moleküler elekler, polimerik adsorbentler, tarımsal atıklar ve diğer düşük maliyetli materyaller yer almaktadır (Qiu vd. 2009; Duman vd. 2016a).

Aktif karbon, organik kirleticiler için mükemmel adsorpsiyon kapasitesine sahip olması nedeniyle en yaygın kullanılan ticari adsorbenttir. Bununla birlikte, sınırlı bulunabilirlik, bazı maddeler için düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olma ve zor rejenere edilme gibi bazı eksiklikleri vardır. Son zamanlarda, atık sulardan zehirli ve zararlı organik maddelerin uzaklaştırılması için nanoyapılı materyallerin adsorbent olarak kullanılmasına büyük önem verilmektedir (Yu vd. 2014). Karbon nanotüpler, nanoyapılı materyaller arasında en sık kullanılan adsorbent türlerinden biridir.

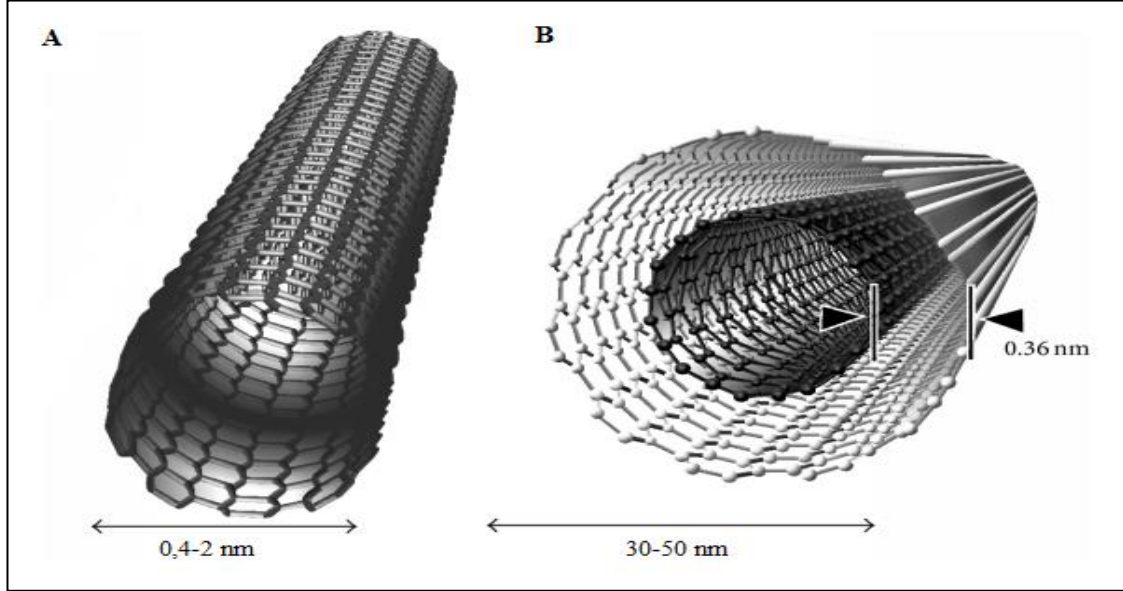
### 1.6.1. Karbon nanotüpler (CNT'ler)

1991'de Iijima tarafından keşfedilen karbon nanotüpler (CNT'ler), yaygın olarak çalışılan karbon nanomalzemelerden biridir. Toksik maddelerin adsorpsiyonu için CNT'lerin en yaygın kullanılan nanoyapılı materyal olmasının sebebi; boşluklu ve katmanlı yapıları ve geniş spesifik yüzey alanları sayesinde mükemmel adsorbent görevi yapmalarıdır (Yu vd. 2014). Etkili bir adsorbent olarak CNT'ler sulu çözeltilerden doğal organik maddeleri, antibiyotikleri, mikrokistinleri, trihalometanları, herbisitleri, endokrin bozucu bileşikler, klorofenoller ve nitrobenzen gibi geniş organik kirleticileri uzaklaştırabilmektedirler (Deng vd. 2012).

CNT'ler üç tipe sınıflandırılabilir: tek duvarlı CNT'ler (SWCNT), çok duvarlı CNT'ler (MWCNT) ve fonksiyonize CNT'ler (f-CNT) (Yu vd. 2014). Şekil 1.8'de görüldüğü üzere tek duvarlı CNT'ler, birkaç nanometrelik çaplara sahip tek katmanlı grafit silindirlere, oysa çok duvarlı CNT'ler, dış çapları 30-50 nm aralığında olan 2 ile



30 arasında değişen iç içe geçmiş silindirik yapıları içermektedirler (Deokar vd. 2017). Fonksiyonelize CNT'ler ise farklı kimyasal maddelerle modifiye edilerek yüzey yapısında çeşitli fonksiyonel gruplar bulunan türlerdir. Birçok adsorbente kıyasla, CNT'ler üstün adsorpsiyon kapasitesine katkıda bulunan yüksek en/boy oranı, geniş erişilebilir dış yüzey alanı ve iyi geliştirilmiş mezo-gözenekler gibi farklı özelliklere sahiptir (Deng vd. 2012).

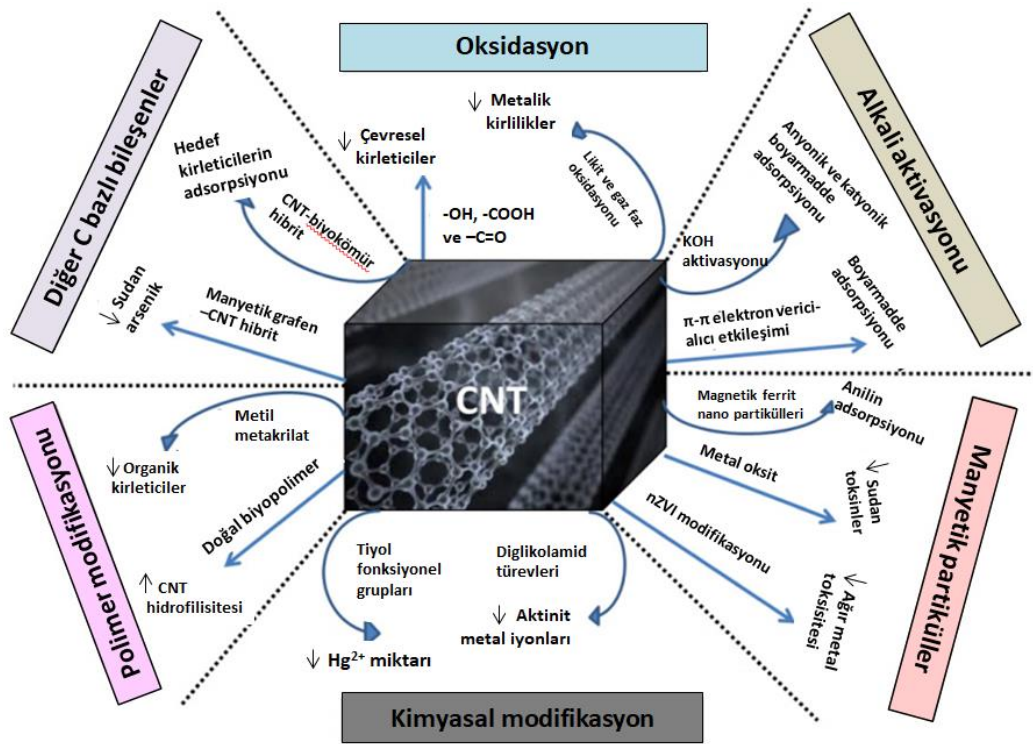


**Şekil 1.7.** CNT türleri; **A)** Tek duvarlı CNT (SWCNT); **B)** Çok duvarlı CNT (MWCNT) (Tan vd. 2014)

Son zamanlarda, içme suyu kaynaklarının ve atık suların saflaştırılmasında adsorbent olarak CNT'lerin kullanıldığı adsorpsiyon yöntemi tercih edilmektedir. Organik kirleticiler, CNT üzerine adsorpsiyonla etkili bir şekilde sulardan uzaklaştırılabilmektedir. Dioksin, siprofloksasin, polisiklik aromatik hidrokarbon, klorobenzen, klorofenol, triklorometan ve atrazin gibi kirleticileri sulardan giderme çalışmalarında CNT'lerin mükemmel adsorpsiyon davranışı gösterdikleri bildirilmiştir (Sun vd. 2012; Li vd. 2015). Farklı organik bileşiklerin çeşitli adsorpsiyon davranışlarını açıklamak için çoklu adsorpsiyon mekanizmaları (hidrofobik etkileşim,  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi ve hidrojen bağı) öne sürülmüştür (Sun vd. 2012). Bu çoklu adsorpsiyon mekanizmaları arasında; CNT'lerin dış yüzeyinde organik kimyasallar için eşit olarak dağıtılmış hidrofobik alanlardan kaynaklanan hidrofobik etkileşimler, CNT yüzeyleri ile organik moleküllerdeki benzen halkası arasındaki  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri, CNT yüzeyindeki fonksiyonel gruplardan kaynaklanan hidrojen bağları ve CNT yüzeyindeki yük nedeniyle elektrostatik etkileşimler bulunmaktadır (Pan ve Xing 2008).

Amaçlanan uygulamaya ve hedef kirleticilerin kimyasal doğasına bağlı olarak, çevresel kirleticileri etkin bir şekilde gidermek için CNT yüzeylerinde çeşitli fonksiyonel gruplar üretilebilir veya oluşturulabilir. Polar olmayan organik kirleticiler, aromatik halkaların CNT'ler ile olan etkileşimleri nedeniyle CNT'lere yüksek afinite gösterirler. Bununla birlikte, hidrofilik iyonlara veya moleküllere karşı CNT yüzeylerinin afinitesini arttırmak için CNT yüzeylerini fonksiyonlandırmaya veya

modifiye etmeye ihtiyaç duyulabilmektedir. Örneğin; CNT'lerin ağır metal kanyonlarına olan afinitelerini arttırmak için kimyasal oksidasyon ile oksijen içeren yüzey grupları (-OH, -COOH ve -C=O gibi) CNT'lerin yüzeylerinde oluşturularak CNT'ler fonksiyonize edilebilir (Sarkar vd. 2018). CNT'ler Şekil 1.8'de örneklendirildiği gibi  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4/HNO_3$ ,  $KMnO_4$ ,  $KMnO_4/H_2SO_4$ ,  $HNO_3/H_2O_2$  ve  $H_2O_2$  gibi çeşitli kimyasal ajanlarla modifiye edilerek oksidasyona veya farklı bileşik grupları kullanılarak modifikasyona uğratılabilir. Oksidasyon işlemiyle, karboksilik asit (-COOH), karbonil (-C=O) ve hidroksil (-OH) grupları gibi çeşitli hidrofilik fonksiyonel gruplar CNT yüzeyinde oluşturulur ve böylelikle çevresel kirleticiler için CNT'nin adsorpsiyon özellikleri değiştirilebilir (Deng vd. 2012).



Şekil 1.8. CNT'lerin farklı modifikasyon süreçleri (Sarkar vd. 2018)

### 1.6.2. CNT'lerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması

Küçük partikül boyutuna sahip olan CNT'lerin, çözeltilerden uzaklaştırılmaları zordur (Li vd. 2015). Genellikle, bunun için santrifüj ve filtrasyon gibi zaman alıcı geleneksel yöntemler kullanılmaktadır. Çok da etkili olmayan bu iki yöntemin başka dezavantajları da vardır. Santrifüjleme yöntemi çok yüksek hız ve enerji gerektirirken, filtrasyon yöntemleri filtre tıkanıklığına yol açabilmektedir (Li vd. 2015; Duman vd. 2016a). Bu nedenle, kullanılan adsorbentleri ayırmak amacıyla uygun maliyetli bir teknoloji geliştirmek için bir adsorbente manyetik özellik kazandırmak giderek daha fazla ilgi görmektedir (Sarkar vd. 2018).

CNT uygulamalarındaki hızlı artışla birlikte, çözeltilerden uzaklaştırılmayan CNT'lerin çevreye salınması, potansiyel çevre sorunları konusunda endişe

yaratmaktadır. Nano düzeydeki boyutları nedeniyle, CNT'ler su kaynaklarına geçtikten sonra çeşitli yollarla bitki, hayvan ve insan vücuduna girmekte ve buradaki hücrelere girerek zarar verebilmektedir. Partikül boyutu ne kadar küçükse, CNT'ler o kadar zehirli olurlar ve hücre içi metabolik yollar, oksidatif stres ve fiziksel membran hasarına neden olan ruptür vasıtasıyla insan vücuduna zarar verirler. Özellikle üzerinde kirletici tutunmuş olan CNT'lerin, kirletici taşıyıcılar olarak hareket etmeleri, kirleticilerin *in vivo* birikmesini kolaylaştırmaktadır. Bu nedenle, çevreye bırakılmadan önce CNT'ler için etkili bir ayırma yöntemi kullanılmalıdır. Santrifüj ve filtrasyon yöntemleri ile karşılaştırıldığında, manyetik ayırma yöntemi, sulu çözeltilerden CNT'lerin ayrılması için hızlı, kolay ve etkili bir teknik olarak düşünülmektedir. Adsorpsiyon çalışmalarında, manyetik CNT'ler adsorbent olarak kullanılırsa, bunlar dışarıdan uygulanacak olan bir manyetik alan ile çözeltilerden kolayca ayrılabilir (Li vd. 2015; Duman vd. 2016a).

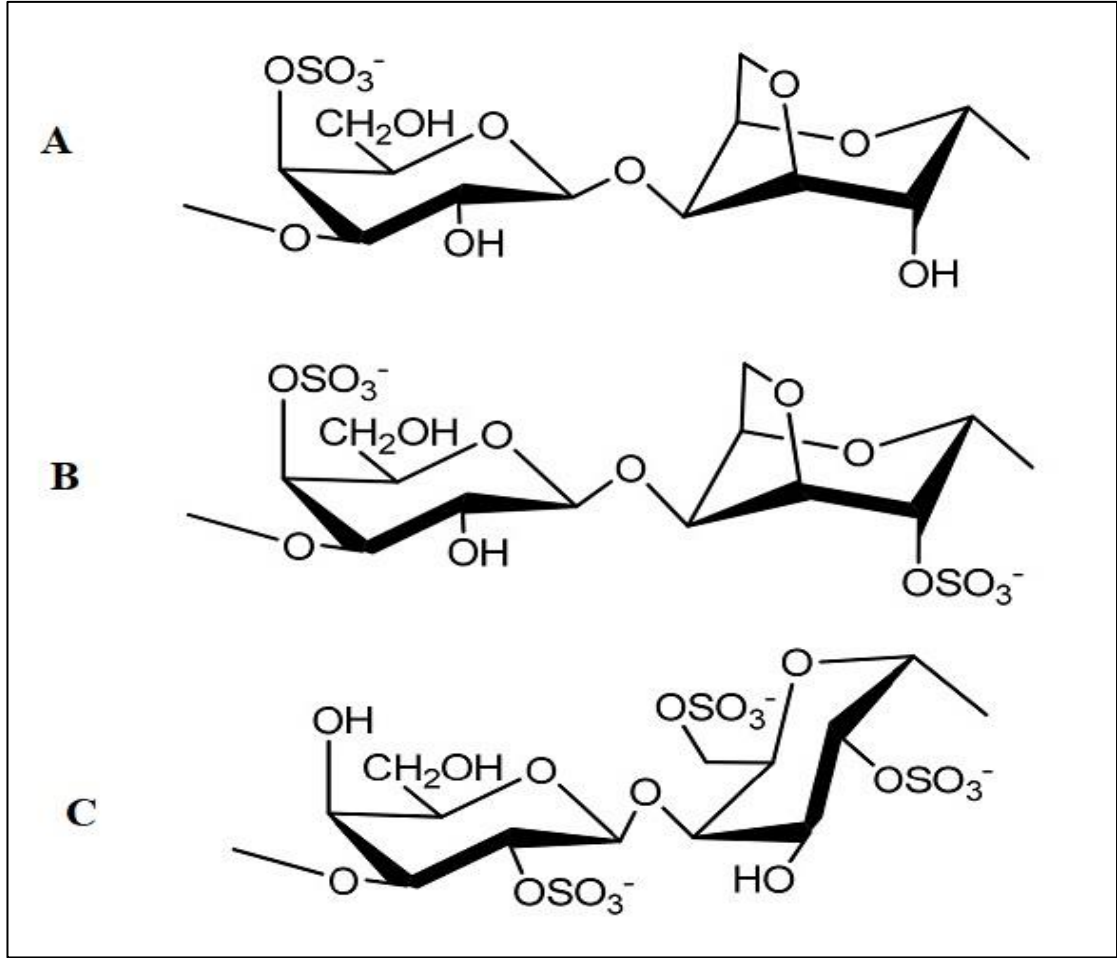
### 1.6.3. Manyetik CNT'ler

Manyetik adsorbentler, taşıyıcıların ve hücrelerin kullanımına dayanan manyetik ayırma yöntemleri, biyokimya, mikrobiyoloji ve çevre kimyası alanlarında büyük ilgi görmektedir. Geleneksel ayırma yöntemleriyle karşılaştırıldığında, manyetik ayırma yöntemi, nanoparçacıkların sulu çözeltilerden ayrılması için hızlı ve etkili bir teknik olarak düşünülmektedir. Manyetik partiküller ile birleştirilen CNT'ler sadece mükemmel bir adsorpsiyon kapasitesine sahip materyaller olarak kalmazlar, aynı zamanda manyetik özellikleri de bünyelerinde barındırırlar (Li vd. 2015).

Manyetik CNT'ler, su içinde iyi bir şekilde dağıtılabilir ve bir mıknatıs yardımı ile ortamdan kolayca uzaklaştırılabilir (Huang vd. 2015). Bunlar, genellikle saflaştırılmış MWCNT'ler üzerine  $Fe_3O_4$  nanopartiküllerin kimyasal birikimi kullanılarak hazırlanır. Manyetik adsorbentlerin hazırlanmasında  $Fe_3O_4$  nanopartiküllerinin yaygın olarak kullanılmasının sebebi, bu nanopartiküllerin maliyetinin az olması, toksisitesinin düşük olması ve çevre dostu olmasıdır. MWCNT- $Fe_3O_4$  nanokompozitleri sürekli olarak mıknatısa hızlı tepki verebilir ve adsorpsiyon sonrasında, harici bir mıknatıs ile çözeltilerden kolayca ayrılabilir. Sulu çözeltilerden kirletici uzaklaştırmayı amaçlayan adsorpsiyon çalışmalarında, özellikle son yıllarda, çeşitli manyetik adsorbentler kullanılmaktadır (Alimohammadi vd. 2016; Duman vd. 2016a).

### 1.6.4. Karagenanlar

Bir biyopolimer ailesi olan karagenanlar, kırmızı deniz yosunundan ekstrakte edilerek üretilen, suda çözünebilir, doğrusal (lineer) ve sülfatlanmış anyonik polisakkaritlerdir (Aldalbahi ve Panhuis 2012). Şekil 1.9'da kimyasal yapısı verilen üç genel karagenan ailesi (kappa, iota veya lamda) gıda endüstrisinde, jelleştirici ajan, koyulaştırıcı ve stabilizatör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunların arasında  $\kappa$ -karagenan, karagenanların en önemli ticari formudur. K-karagenan, tekrarlayan her disakkarit birimi başına bir sülfat grubu içerir. Biyolojik olarak parçalanabilen ve toksik olmayan  $\kappa$ -karagenan, oldukça negatif yüklü bir doğal polisakkarittir (Duman vd. 2016b).



**Şekil 1.9.** Farklı karagenan türlerinin kimyasal yapısı; **A)**  $\kappa$ -karagenan; **B)**  $\iota$ -karagenan; **C)**  $\lambda$ -karagenan (Jiao vd. 2011)

### 1.6.5. CNT'lerin polimerler ile modifikasyonu

Tipik olarak belirli bir element veya bileşiğe karşı adsorpsiyon eğilimini arttırmak için CNT'lerin ve diğer adsorbentlerin yüzeyini değiştirmede çeşitli polimerlerden yararlanılabilir. Özellikle doğal biyopolimerler, CNT'lerin hidrofilik yapısını arttırmak ve çevresel uygulamalarda biyoyumluluklarını geliştirmek için kullanılabilir (Sarkar vd. 2018). CNT'lerin modifikasyonu, sulu çözeltilerden organik kirleticilerin uzaklaştırılması için adsorbent üzerinde ilave işlevsel gruplar sağlayabilir (Duman vd. 2016a). CNT'lerin yüzeyindeki karboksil grupları, CNT'lerin kimyasal modifikasyonunda oldukça önemlidir. Oksidasyon işlemi ile yüzeyindeki karboksil grubu artırılan CNT'lerin, bu karboksil grupları ile doğal polimerlerin hidroksil grupları arasında ester bağlarının oluşturulması yoluyla kimyasal modifikasyon gerçekleştirilebilir (Duman vd. 2016b). CNT'lerin doğal polimerler ile modifikasyonu çalışmaları oldukça azdır (Duman vd. 2016a). Yapılan çalışmalarda; bugüne kadar kullanılan doğal polimerler genellikle nişasta (Chang vd. 2011), kitosan (Wu vd. 2007) ve guar zambıdır (Yan vd. 2012). Bu biyopolimerlerin yapıları üzerinde bir iyonik grup yoktur (Duman vd. 2016a).

Chang vd. (2011) tarafından yapılan, manyetik özellikli adsorbentlerin hidrofilik özelliğini arttırmak için MWCNT'lerin yüzeyinin çözünebilir nişasta ile modifiye edildiği çalışmada, MWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve MWCNT-nişasta-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbentlerinin anyonik Metil Oranj (MO) ve katyonik Metilen Mavisi (MB) boyarmaddelerinin adsorpsiyonundaki performansları değerlendirilmiş ve MO adsorpsiyonunda MWCNT-nişasta-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbentinin MWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbentinden daha iyi adsorpsiyon sergilediği görülmüştür. Bu sonucun, MO çözeltisinde MWCNT-nişasta-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbentinin dispersiyonunu artıran nişastanın hidrofilik özelliği ile ilgili olduğu ve katyonik MB'nin adsorpsiyonunun da anyonik MO ile benzer olduğu belirtilmiştir. Wu vd. (2007), MWCNT yüzeyinin kitosan ile kovalent olarak modifikasyonu sonucunda, zayıf arayüzey bağlanma sorunlarının azaldığını ve bazı seyreltilmiş organik asitlerde (formik asit, benzoik asit, asetik asit vb.) MWCNT'nin kararlı bir şekilde dispersiyona edildiğini bildirmişlerdir. Yan vd. (2012), guar zankı (GG) ile modifiye ettikleri manyetik MWCNT (GG-MWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) adsorbenti üzerine Nötral Kırmızı1 ve Metilen Mavisi boyarmaddelerinin adsorpsiyon davranışını incelemiş ve MWCNT ve MWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbentleri ile kıyaslandığında guar zankı ile modifiye edilen manyetik MWCNT adsorbentinin daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu durumu, GG-MWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yapısındaki GG'nin hidrofilik özelliği sayesinde adsorbentin çözeltideki dispersiyonunun artmasıyla birlikte boyarmadde moleküllerinin CNT yüzeyine difüzyonunun kolaylaşmasıyla açıklamışlardır.

Duman vd. (2016b), katyonik Metilen Mavisi (MB) boyarmaddesinin adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmada adsorbent olarak manyetik okside edilmiş MWCNT (OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ve  $\kappa$ -karagenan ile modifiye edilerek hazırlanan manyetik okside edilmiş MWCNT- $\kappa$ -karagenan (OMWCNT- $\kappa$ -karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) adsorbentlerini kullanmışlardır. OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile kıyaslandığında, OMWCNT- $\kappa$ -karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbenti ile elde edilen MB adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğunu rapor etmişlerdir.

### 1.7. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada atık sularda yaygın olarak bulunan ve toksik bir herbisit türü olan DQ'nun sulu çözeltiden, CNT bazlı adsorbentler olan; okside edilmiş MWCNT (OMWCNT), manyetik okside edilmiş MWCNT (OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ve manyetik okside edilmiş MWCNT- $\kappa$ -karagenan (OMWCNT- $\kappa$ -karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ile uzaklaştırılmasına yönelik adsorpsiyon proseslerinin kinetik, izoterm ve termodinamik verilerinin elde edilmesi ve bu üç farklı adsorbentin adsorpsiyon performanslarının karşılaştırılması amaçlanmıştır.

## 2. KAYNAK TARAMASI

Literatürde su kirliliğine sebep olan kirleticilerle ilgili yapılan pek çok çalışma bulunmaktadır. Bu kirletici gruplarından birini oluşturan boyarmaddelerin sulardan uzaklaştırılmasına yönelik yapılan bir araştırmada; Ferreira vd. (2017), kırmızı azo boyarmaddelerin (Ponceau 4R (PR), Kongo Kırmızısı (CR) ve Allura Kırmızısı (AR)) MWCNT ve aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Bu çalışmada, hem MWCNT hem de aktif karbon için adsorplanan boyarmadde kapasitesinin CR>AR>PR sırasında azaldığı rapor edilmiştir.

Sellaoui vd. (2017), sulu çözeltiden Kristal Viyole (CV) boyarmaddesinin uzaklaştırılması çalışmasında, yüzeyleri -OH (MWCNT-OH) ve -COOH (MWCNT-COOH) grupları ile fonksiyonize edilen iki MWCNT'yi adsorbent olarak kullanmışlardır. Deneysel sonuçlar, -COOH (MWCNT-COOH) ile fonksiyonize edilen adsorbentin biraz daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu ve her iki adsorbentin hemen hemen benzer performanslar sergilediğini göstermiştir. İki adsorbent arasındaki az miktardaki adsorpsiyon kapasitesi farkının, boyarmadde ile adsorbent yüzeyindeki spesifik fonksiyonel gruplar arasında meydana gelen etkileşim farklılıklarından kaynaklandığı belirtilmiştir.

Elsagh vd. (2017), sulu çözeltiden katyonik boyarmadde olan Bazik Kırmızısı 46'yı (BR46'yı) uzaklaştırmak için adsorbent olarak SWCNT'nin, karboksil grubu ile fonksiyonize edilmiş SWCNT-COOH'nin, grafenin (G'nin) ve grafen oksitin (GO'nun) performanslarını karşılaştırmışlardır. Deneysel sonuçlar dört adsorbentin de BR46 uzaklaştırılmasında başarılı olduğunu ve çeşitli adsorpsiyon izotermi kullanılarak analiz edilen denge adsorpsiyon verileri, BR46'nın adsorpsiyon izoterm davranışının Langmuir izotermine daha uygun olduğunu göstermiştir. Psödo-birinci mertebe kinetik modelin SWCNT ve SWCNT-COOH adsorbentleri için deneysel adsorpsiyon kinetiği verileriyle ve psödo-ikinci mertebe kinetik modelin G ve GO adsorbentleri için deneysel adsorpsiyon kinetiği verileriyle uyumlu olduğu bulunmuştur.

Zhao vd. (2013), Metil Oranj boyarmaddesinin MWCNT üzerine adsorpsiyonu çalışmalarını yürütürken çözelti sıcaklığının, başlangıç Metil Oranj konsantrasyonunun ve MWCNT kütlesinin adsorpsiyon prosesi üzerine etkilerini araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon miktarının çözelti sıcaklığı, başlangıç Metil Oranj konsantrasyonu ve MWCNT kütlesi arttıkça arttığını göstermiştir. Ayrıca, deneysel adsorpsiyon kinetiği verilerinin psödo-ikinci mertebe kinetik modelle iyi bir uyum gösterdiği bulunmuştur.

Bir başka çalışmada Goswami ve Phukan (2017), anyonik ve katyonik boyarmaddelerin adsorpsiyon uygulamaları için olgun çay yaprağından aktif karbon (AC) ve sülfonik asitle fonksiyonize edilmiş aktif karbon (AC-SA) hazırlamışlardır. Bu adsorbentlerin spesifik yüzey alanları sırasıyla 1313,4 m<sup>2</sup>/g ve 1169,3 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Çalışmada model boyarmadde olarak Rodamin B (RhB), Metilen Mavisi (MB), Brillant Yeşili (BG), Kristal Viyole (CV) ve Oranj G (OG) kullanılmıştır. Modifikasyondan sonra, aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin katyonik boyarmaddeler için arttığı görülmüştür. Denge adsorpsiyon verileri en iyi Langmuir modeli ile tanımlanmıştır. Adsorpsiyon kinetiği verilerinin, çalışılan kinetik modeller

içerisinde en iyi psödo-ikinci merteye kinetik modellerle uyumlu olduğu bulunmuştur. Termodinamik çalışmalar adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir.

Li vd. (2013), nitrik asit ile modifiye edilmiş aktif karbon (AC), grafen oksit (GO) ve CNT adsorbentleri ile sulu çözeltiden Metilen Mavisi (MB) adsorpsiyonunun karşılaştırmalı çalışmasını yürütmüşlerdir. Kinetik çalışmalar, adsorpsiyon kinetiği verilerinin psödo-ikinci merteye kinetik modeli izlediğini göstermiştir. Deneysel adsorpsiyon izoterm verilerinin Freundlich ve Langmuir modelleri ile uyumları test edilmiş ve Langmuir modelinin daha uyumlu olduğu görülmüştür. Adsorbentlerin MB adsorpsiyon kapasiteleri AC için 270,27 mg/g, GO için 243,90 mg/g ve CNT için 188,68 mg/g olarak hesaplanmıştır. MB'nin BET spesifik yüzey alanı ile normalize edilen adsorpsiyon kapasitesi GO için 7,50 mg/m<sup>2</sup>, CNT için 1,23 mg/m<sup>2</sup>, ve AC için 0,16 mg/m<sup>2</sup> olarak bulunmuştur. Bu durum, karbonlu maddelere MB'nin adsorpsiyonunun yalnızca geniş yüzey alanından değil, aynı zamanda  $\pi$ - $\pi$  elektron verici-alıcı etkileşimlerinden ve pozitif yüklü boyarmadde iyonları ile negatif yüklü adsorbentler arasındaki elektrostatik çekimden kaynaklandığını göstermiştir.

Yapılan bir başka araştırmada Gao vd. (2013), sulu çözeltiden anyonik azo boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında adsorbent olarak manyetik polimer-MWCNT (MPMWCNT) kompoziti kullanmışlardır. Bu MPMWCNT'ler, poli(1-glisidil-3-metilimidazolyum klorür) (iyonik sıvı bazlı polieter) ve ferroferrik oksit kullanılarak hazırlanmıştır. MPMWCNT'nin adsorpsiyon kapasitesi üç farklı anyonik azo boyarmadde (Oranj II, Günbatımı Sarısı FCF ve Amarant) kullanılarak incelenmiş ve yapılan çalışmada adsorpsiyon kinetiği ve izotermi verileri sırasıyla psödo-ikinci merteye kinetik modellerle ve Langmuir izoterm modeli ile uyumlu bulunmuştur. Ayrıca, MWCNT'lere polimer ve manyetik parçacıkların eklenmesinin, MWCNT'lerin adsorpsiyon ve ayırma performansında önemli iyileşmeler sağladığı belirtilmiştir.

Bir başka kirlenici grubu olan çeşitli pestisit türlerinin ve özellikle bunlardan biri olan herbisitlerin karbon içerikli çeşitli adsorbentler üzerine adsorpsiyonuyla ilgili literatürde çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Shen vd. (2009), pestisit olarak yaygın bir şekilde kullanılan nitroaromatik bileşiklerin (NAC'lerin), MWCNT ve nitrik asitle okside edilmiş MWCNT üzerindeki adsorpsiyon davranışını termodinamik ve kinetik olarak incelemiştir. Çalışmada adsorbat olarak; 1,3-dinitrobenzen, *m*-nitrotoluen, *p*-nitrofenol ve nitrobenzen kullanılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği, en iyi psödo-ikinci merteye kinetik model ile tanımlanmıştır. Ayrıca, adsorpsiyon izoterm verilerinin hem Langmuir hem de Freundlich modelleri ile uyum gösterdiği belirtilmiştir. Ölçülen termodinamik parametreler, nitroaromatik bileşiklerin MWCNT'ler üzerine adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. NAC'lerin adsorpsiyon hızını ve kapasitesini etkileyen başlıca faktörlerin, nitro gruplarının yapısı, sayısı ve konumu olduğu bulunmuştur. MWCNT'lerin nitrik asit ile muamelesi, hem adsorbentin spesifik yüzey alanını hem de gözenek hacmini arttırmıştır. Bu işlemle, oksijen içeren fonksiyonel grupların yapıya eklenmesi neticesinde NAC'lerin MWCNT'ler üzerine adsorplanmasında bir azalış meydana gelmiştir.



Chen vd. (2009), herbisit olarak kullanılan atrazinin, %0,85, %2,16 ve %7,07 oksijen içeren MWCNT'ler üzerine adsorpsiyon davranışını incelemişlerdir. Adsorpsiyon kapasiteleri, %0,85 oksijen içeren adsorbent için 17,35 mg/g, %2,16 oksijen içeren adsorbent için 16,65 mg/g ve %7,07 oksijen içeren adsorbent için 10,50 mg/g olarak bulunmuştur. Yapılan önceki çalışmalarda (Yang vd. 2006), hidrofilik -OH ve -COOH grupları ile fonksiyonize edilen CNT'lerin, düşük molekül ağırlıklı ve polar bileşikler için üstün adsorpsiyon performansı sergiledikleri bildirilmesine rağmen; bu çalışmada atrazin adsorpsiyonu için adsorbentteki oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığının MWCNT'lerin adsorpsiyon kapasitesini azalttığı görülmüştür.

Rodriguez-Liebana vd. (2016), fungusit sınıfı pestisitler olan metalaktil ve fludioksonil maddelerinin dokuz farklı doğal kil örneği üzerine adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Psödo-ikinci mertebeden kinetik modelin, deneysel kinetik verilerle iyi uyum gösterdiği rapor edilmiştir. Kullanılan adsorpsiyon izoterm modelleri arasında Freundlich izoterminin her iki pestisit türü için de uygun olduğu belirtilmiştir. Polar yapıdaki metalaktil adsorpsiyonunun, daha hidrofobik bir bileşik olan fludioksonilden daha hızlı ve daha fazla miktarda olduğu görülmüştür. Bu sonucun elektrostatik etkileşimlerden ya da hidrojen bağlarından kaynaklandığı düşünülmüştür.

Singh (2009); sulu çözeltideki metribuzin, metolaklor ve atrazin herbisitlerinin uçucu kül üzerine adsorpsiyonunu çalışmıştır. Bu çalışmada, adsorplanan herbisit miktarının çözeltideki uçucu kül miktarının artmasıyla arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, her bir herbisit için adsorbentın adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir.

Boruah vd. (2017) yaptıkları çalışmada, sulu çözeltideki beş farklı triazin pestisitinin (ametrin, prometrin, simazin, simeton ve atrazin) adsorpsiyonu için Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/indirgenmiş grafen oksit (rGO) nanokompozitini kullanmışlardır. Adsorpsiyon kinetik verilerinin, psödo-ikinci mertebeye kinetik modelini izlediği görülmüştür. Adsorpsiyon izoterm çalışmaları, ametrin için pH 5'te 54,8 mg/g'lık maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerine ulaşıldığını göstermiştir. Termodinamik veriler, adsorpsiyon prosesinin fiziksel olduğunu ve kendiliğinden gerçekleştiğini belirtmiştir. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO nanokompozitin aromatik halkaları ile pestisit molekülleri arasındaki kuvvetli elektrostatik, hidrofobik ve  $\pi$ - $\pi$  etkileşimlerinin, bu moleküllerin nanokompozit yüzeyi üzerinde etkin adsorpsiyonundan sorumlu olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, bu çalışmada Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO nanokompozitinin yeniden kullanım için mıknatıs kullanılarak sulu ortamdan kolayca ve hızlı bir şekilde ayrıldığı ve yedi döngüye kadar %88,66 miktarda adsorpsiyon verimliliği gösterdiği rapor edilmiştir.

Arasteh vd. (2010), herbisit endüstrisinde kullanılan 2-nitrofenolün sulu ortamdan MWCNT'ler ve karboksil grubu eklenmiş fonksiyonize MWCNT'ler (MWCNT-COOH) üzerine adsorpsiyon davranışını araştırmışlardır. MWCNT üzerinde karboksil gruplarının varlığının  $\pi$ - $\pi$  etkileşimlerini zayıflattığı ve 2-nitrofenol için adsorpsiyon kapasitesini düşürdüğü görülmüştür. Buradan adsorbentın yüzey kimyasının MWCNT'lerin adsorpsiyon yeteneğini belirlemede önemli bir rol oynadığı sonucuna varılmıştır. Kinetik veriler psödo-ikinci mertebeye kinetik model ile başarıyla temsil edilmiştir. 2-Nitrofenolün MWCNT üzerine adsorpsiyonu için deneysel izoterm verileriyle en iyi uyumu Langmuir izoterm modeli gösterirken, 2-nitrofenolün



MWCNT-COOH üzerinde adsorpsiyonu için ise hem Langmuir hem de Temkin izoterm modellerinin deneysel verilerle oldukça uyumlu olduğu görülmüştür.

Literatürde, DQ herbisitinin biyolojik kömür (Shi vd. 2015), toprak (Pateiro-Moure vd. 2010a), sepiyolit (Rytwo vd. 2002), aktif karbon (Nakamura vd. 2000) ve demir oksitle kaplanmış kuartz (Pateiro-Moure vd. 2010b) üzerine adsorplanması yoluyla sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalar bulunmaktadır. Ancak; tarımda en çok kullanılan ve atık su analizlerinde sıklıkla karşılaşılan bileşenlerden biri olan bu herbisit sudan uzaklaştırılmasında adsorbent olarak farklı türdeki CNT'lerin kullanılmasıyla bir karşılaştırma yapılmasına yönelik herhangi bir çalışmaya henüz rastlanmamıştır.

Bu çalışmada, DQ herbisitinin CNT bazlı üç farklı adsorbent (okside edilmiş MWCNT (OMWCNT), manyetik okside edilmiş MWCNT (OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ve manyetik okside edilmiş MWCNT-κ-karagenan (OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)) üzerine adsorpsiyonunun araştırılması kapsamlı bir şekilde ilk kez gerçekleştirilmiştir.

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan adsorbentlerin hazırlanması için gerekli olan çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Kullanılan karbon nanotüpün, üretici firma tarafından katalitik kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile hazırlandığı, ortalama çapının 6,6 nm, ortalama uzunluğunun 5 mm ve karbon içeriğinin %95'in üzerinde olduğu belirtilmiştir. Adsorbat olarak kullanılan dikuat dibromür monohidrat ( $C_{12}H_{12}Br_2N_2 \cdot H_2O$ , DQ), Sigma-Aldrich (Almanya) üretimidir.

MWCNT'ye manyetik özellik kazandırmak için kullanılan demir(III) klorür heksahidrat ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) ve demir(II) sülfat heptahidrat ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) yine Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Amonyum hidroksit ( $NH_4OH$ ), Merck (Almanya) firmasından sağlanmıştır.

MWCNT'nin okside edilmesinde kullanılan nitrik asit ( $HNO_3$ ) ve doğal polimer ile modifikasyonu işleminde ihtiyaç duyulan N,N-dimetilformamid ( $HCON(CH_3)_2$ ) Merck (Almanya) firmasından ve  $\kappa$ -karagenan, tiyonil klorür ( $SOCl_2$ ) ve piridin ise Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından satın alınmıştır. Deneylerin tamamında deiyonize su kullanılmıştır.

Adsorpsiyon deneyleri Nüve marka ST 402 model çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çözeltilerin absorban ölçümleri için SEM marka Cary 100 model UV-Vis spektrofotometre kullanılmıştır.

pH ölçümleri Orion marka Star A111 model pH metre ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada Memmert marka etüv ve Nüve marka EV 018 model vakum etüvü kullanılmıştır. Tartımlar 0,0001 g hassasiyete sahip Mettler Toledo marka ML204 model hassas terazi kullanılarak yapılmıştır. Yüksek sıcaklıkta çözeltilerin ısıtılmasında ve karıştırılmasında Yellow Line marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Santrifüj işlemleri Hettich marka Universal II model santrifüj cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

#### 3.2. Metot

##### 3.2.1. MWCNT oksidasyonu ve OMWCNT- $\kappa$ -karagenan hazırlanması

Çalışmada kullanılan adsorbentler, daha önce Duman vd. (2016a, b)'nin gerçekleştirmiş olduğu çalışmalarda ayrıntılı bir şekilde belirtilen prosedürlerin uygulanmasıyla hazırlanmıştır ve adsorbentlerin detaylı bir şekilde karakterizasyonları Duman vd. (2016a, b)'nin daha önceki çalışmalarında gerçekleştirilmiştir. MWCNT'nin oksidasyonu için ilk olarak, 2,5 g MWCNT tartılmış, geri soğutucu altında, yağ banyosunda 110 °C'de, 3 saat süreyle, 250 mL 7 M'lık nitrik asit ile muamele edilmiştir. Reaksiyon balonunun soğuması beklendikten sonra, katı üzerinde kalan asit kısmı atılmış ve geriye kalan kısma deiyonize su eklenerek ortamın asitliği azaltılmıştır. Daha sonra, okside edilmiş MWCNT'ler (OMWCNT) bu karışımdan Nüve erleninde vakum altında süzülerek ayrılmıştır. Süzgeç kağıdı üzerinde kalan katı kısım deiyonize su ile 8-10 kez yıkanarak yıkama suyunun nötr hale gelmesi sağlandıktan sonra 105

°C'de 24 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Bu aşamayla birlikte OMWCNT adsorbenti hazır hale getirilmiştir.

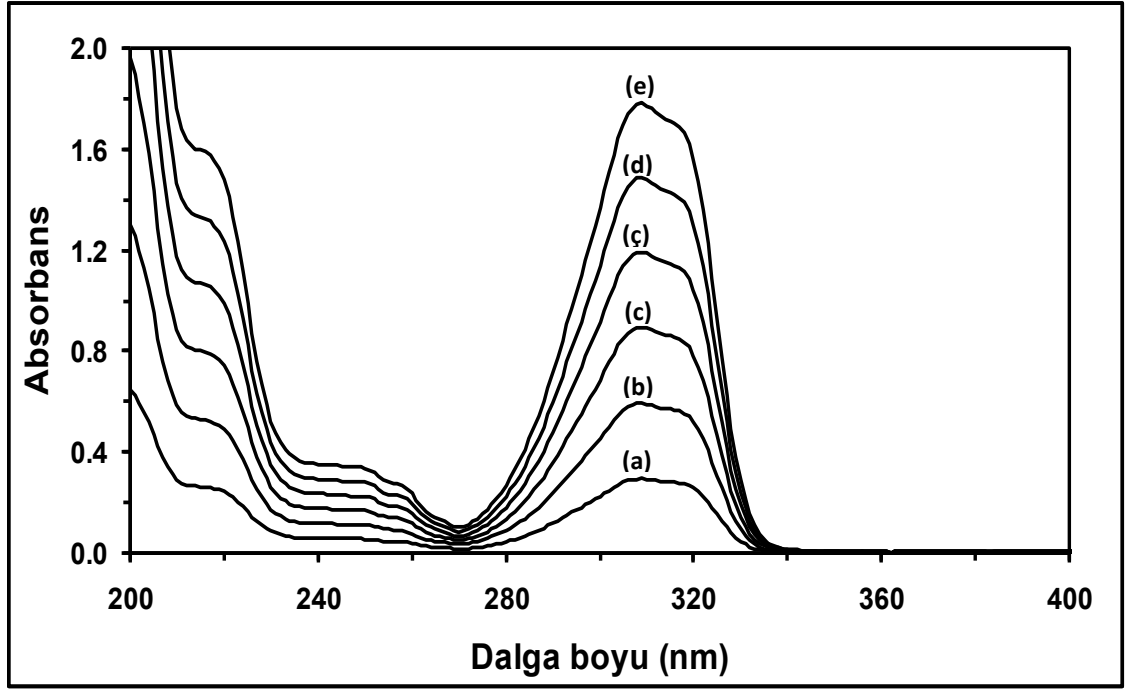
OMWCNT-κ-karagenan kompozitinin hazırlığına, 1,5 g OMWCNT'nin tartılarak, 45 mL tiyonil klorür ve 1,5 mL N,N-dimetilformamid çözeltileri içeren bir reaksiyon balonuna ilave edilmesi ile başlanmıştır. Bu karışımın reaksiyonu, 24 saat boyunca geri soğutucu altında 70 °C'de gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda, OMWCNT'ler süzülüş ve 40 °C'de vakum etüvünde kurutulmuştur. Ardından OMWCNT ve κ-karagenan, 45 mL N,N-dimetilformamid ve 1,5 mL piridin çözeltileri içeren reaksiyon balonunda, 3,3:1 ağırlık oranında (OMWCNT: κ-karagenan) bir araya getirilerek 110 °C'de 16 saat reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen ürün, oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Daha sonra, karışım süzülüş ve yapıya katılmayan κ-karagenanın fazlasını uzaklaştırmak için 85 °C sıcaklıktaki deiyonize su ile üç kez yıkanmıştır. Bu sayede hazırlanan OMWCNT-κ-karagenan 40 °C'de vakum etüvünde 48 saat kurutulmuştur.

### 3.2.2. Manyetik özellikli OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbentlerinin hazırlanması

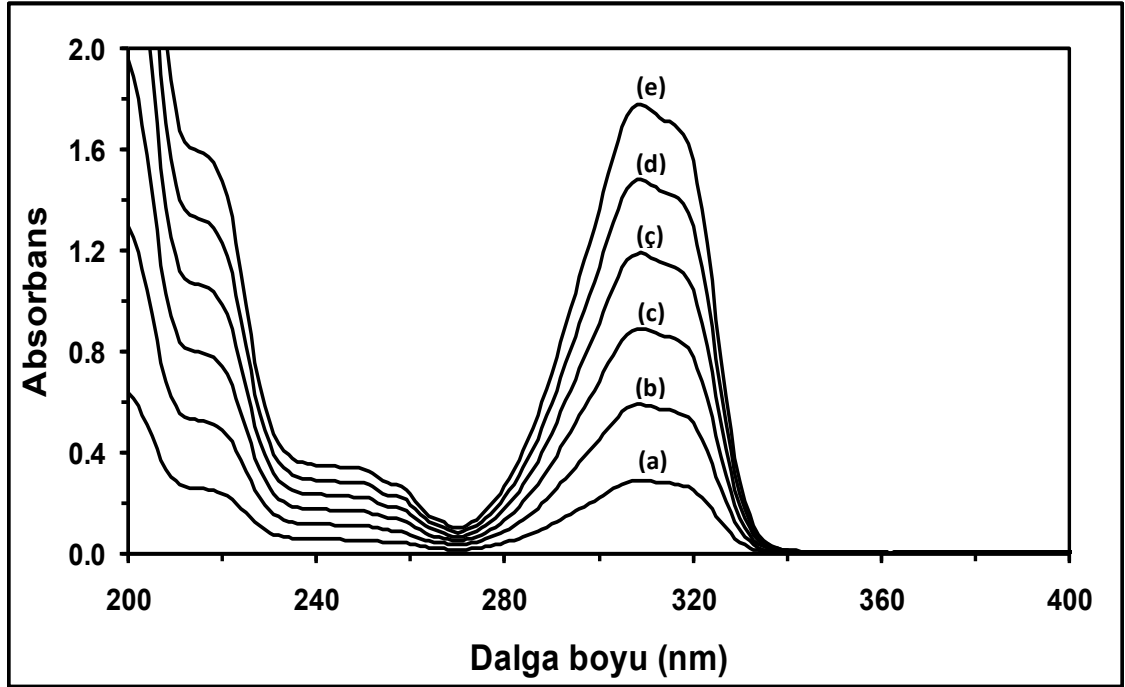
Manyetik özellikli adsorbentlerin hazırlanması için 0,3892 g FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ve 0,7568 g FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O tartılarak reaksiyon balonuna alınmış ve deiyonize su ile çözülerek 100 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltiliye 0,25 g OMWCNT (veya OMWCNT-κ-karagenan) ilave edilerek geri soğutucuda, azot atmosferi altında ve 70 °C sıcaklıkta 1 saat boyunca reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bir saat sonunda, reaksiyon ortamına NH<sub>4</sub>OH çözeltisi (%25'lik) eklenerek ortamın pH değeri 10-11 aralığına ayarlanmıştır. Oluşan koyu renkli karışım azot atmosferi altında 70 °C'de 4 saat daha karıştırılmış, ardından oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Oluşan manyetik adsorbentler bu karışımdan mıknatıs yardımıyla toplanmış ve karışımın sıvı kısmı atılmıştır. Toplanan adsorbentler 3-4 kez deiyonize suyla yıkanmış ve etüvde 50 °C sıcaklıkta 24 saat kurutulmuştur.

### 3.2.3. DQ için kalibrasyon grafiklerinin hazırlanması

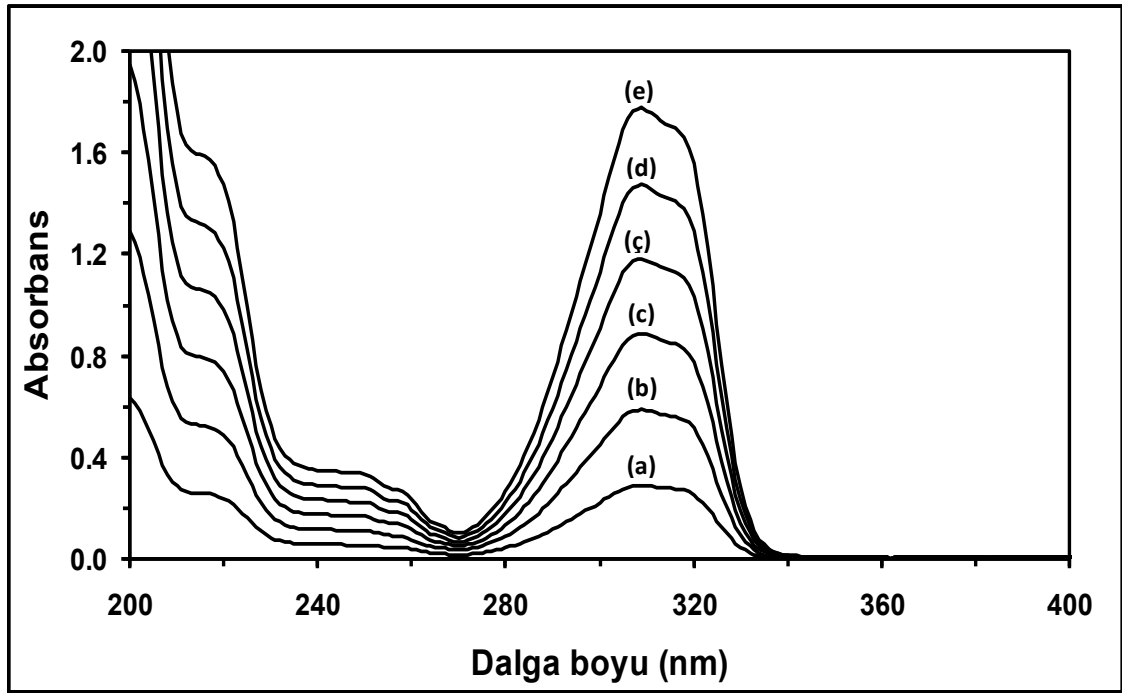
Çalışmada adsorbentler üzerine adsorplanmış DQ miktarının takip edilmesi için UV-visible spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır. Kalibrasyon grafiklerinin elde edilebilmesi için stok 1,0x10<sup>-4</sup> M'lık DQ çözeltisi kullanılarak 1,5x10<sup>-5</sup> M; 3,0x10<sup>-5</sup> M; 4,5x10<sup>-5</sup> M; 6,0x10<sup>-5</sup> M; 7,5x10<sup>-5</sup> M ve 9,0x10<sup>-5</sup> M olmak üzere altı farklı konsantrasyona sahip herbisit çözeltisi hazırlanmıştır. Adsorpsiyon izoterm çalışmaları, 25 °C, 35 °C ve 45 °C olarak belirlenen üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirileceğinden dolayı, absorbans ölçümü çalışılan tüm sıcaklıklarda yapılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin sıcaklık kontrollü SEM marka Cary 100 model UV-Vis spektrofotometre cihazında 25, 35 ve 45 °C'de adsorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Bu üç sıcaklıkta kaydedilen adsorpsiyon spektrumları sırasıyla Şekil 3.1, Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te verilmektedir.



**Şekil 3.1.** Farklı konsantrasyon değerlerine sahip DQ çözeltilerinin 25 °C’de kaydedilen UV absorpsiyon spektrumları ((a):  $1,5 \times 10^{-5}$  M; (b):  $3,0 \times 10^{-5}$  M; (c):  $4,5 \times 10^{-5}$  M; (ç):  $6,0 \times 10^{-5}$  M; (d):  $7,5 \times 10^{-5}$  M ve (e):  $9,0 \times 10^{-5}$  M)



**Şekil 3.2.** Farklı konsantrasyon değerlerine sahip DQ çözeltilerinin 35 °C’de kaydedilen UV absorpsiyon spektrumları ((a):  $1,5 \times 10^{-5}$  M; (b):  $3,0 \times 10^{-5}$  M; (c):  $4,5 \times 10^{-5}$  M; (ç):  $6,0 \times 10^{-5}$  M; (d):  $7,5 \times 10^{-5}$  M ve (e):  $9,0 \times 10^{-5}$  M)



**Şekil 3.3.** Farklı konsantrasyon değerlerine sahip DQ çözeltilerinin 45 °C’de kaydedilen UV absorpsiyon spektrumları ((a):  $1,5 \times 10^{-5}$  M; (b):  $3,0 \times 10^{-5}$  M; (c):  $4,5 \times 10^{-5}$  M; (ç):  $6,0 \times 10^{-5}$  M; (d):  $7,5 \times 10^{-5}$  M ve (e):  $9,0 \times 10^{-5}$  M)

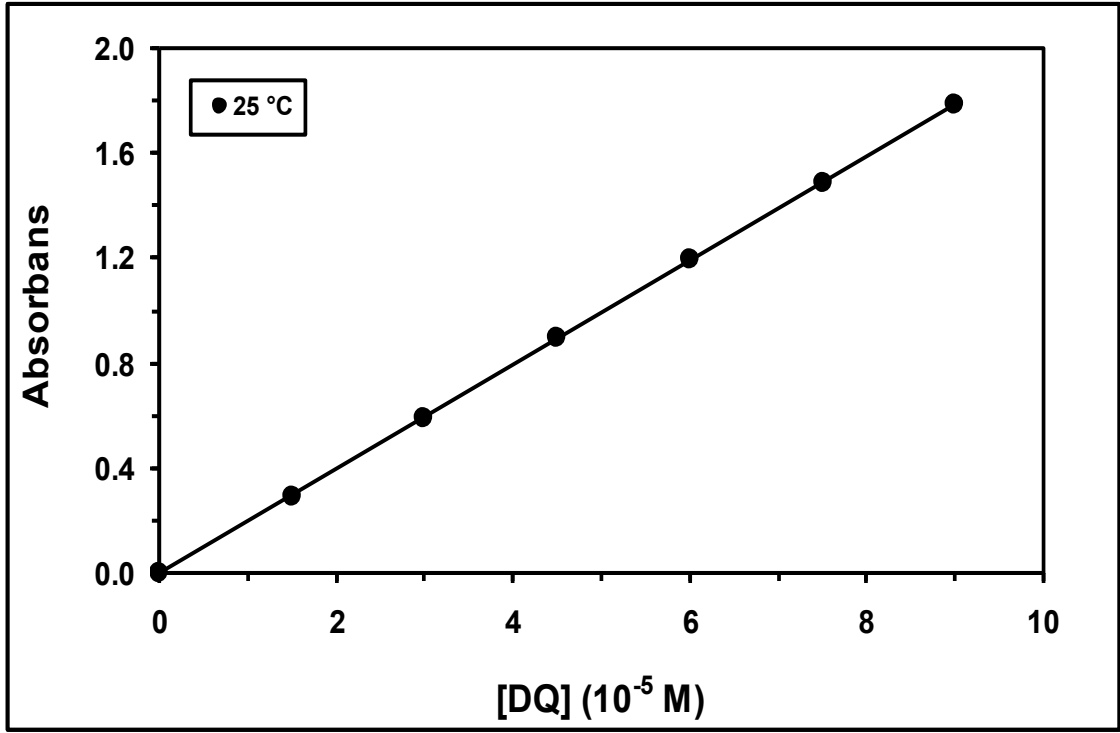
Şekil 3.1-3.3’ten görüldüğü üzere, DQ herbisiti her üç sıcaklıkta da 309 nm’de maksimum absorpsiyon dalga boyuna sahiptir.

UV-visible spektrofotometrik yöntemle DQ adsorpsiyonunun takip edilebilmesi için öncelikle, belirlenen çalışma sıcaklıklarında bu herbisitin molar absorptivite değerlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu nedenle, hazırlanan altı farklı konsantrasyondaki DQ çözeltilerinin maksimum absorplamanın gerçekleştiği dalga boyu olan 309 nm’deki absorbans değerleri ölçülmüştür. Daha sonra, Lambert-Beer eşitliği (Eşitlik (3.1)) kullanılarak kaydedilen absorbans değerlerine karşı konsantrasyon grafikleri çizilmiştir. Lambert-Beer eşitliği şu şekildedir (Skoog vd. 2007):

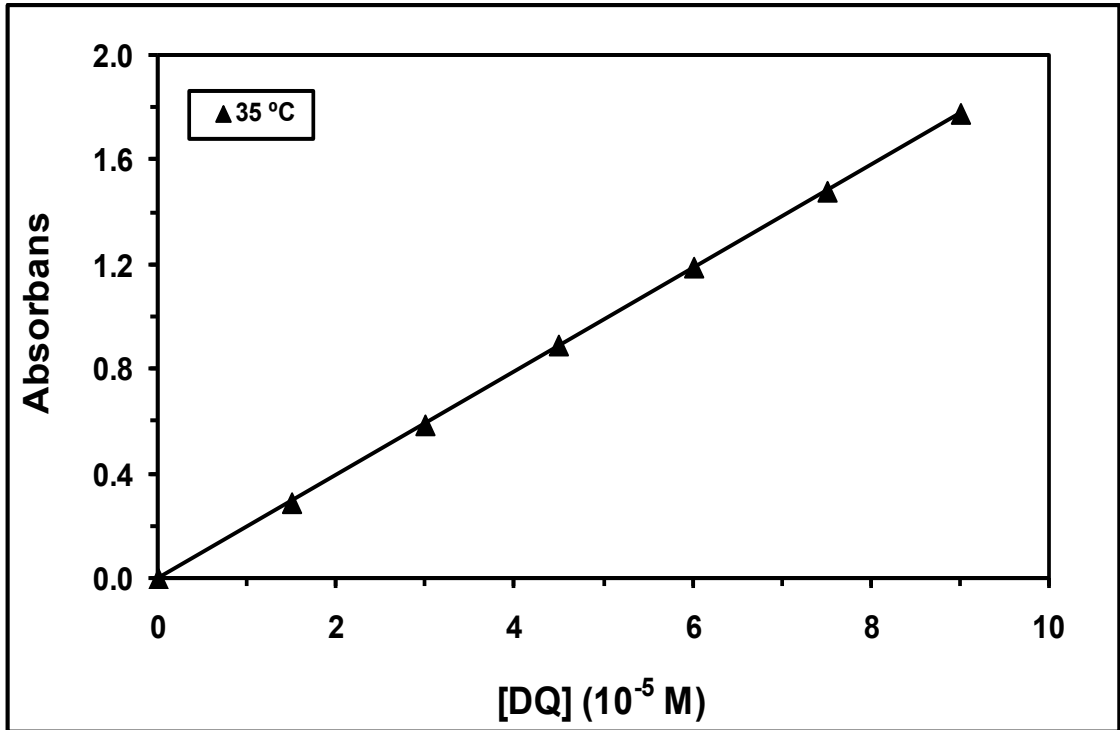
$$A = \epsilon.l.C \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte A absorbansı,  $\epsilon$  ( $M^{-1}.cm^{-1}$ ) molar absorptiviteyi, l (cm) çözeltinin bulunduğu kuvvet kalınlığını ve C (M) konsantrasyonu ifade etmektedir. Bu çalışmanın tamamında 1 cm’lik ışık yoluna sahip kuvarz kuvvetler kullanılmıştır.

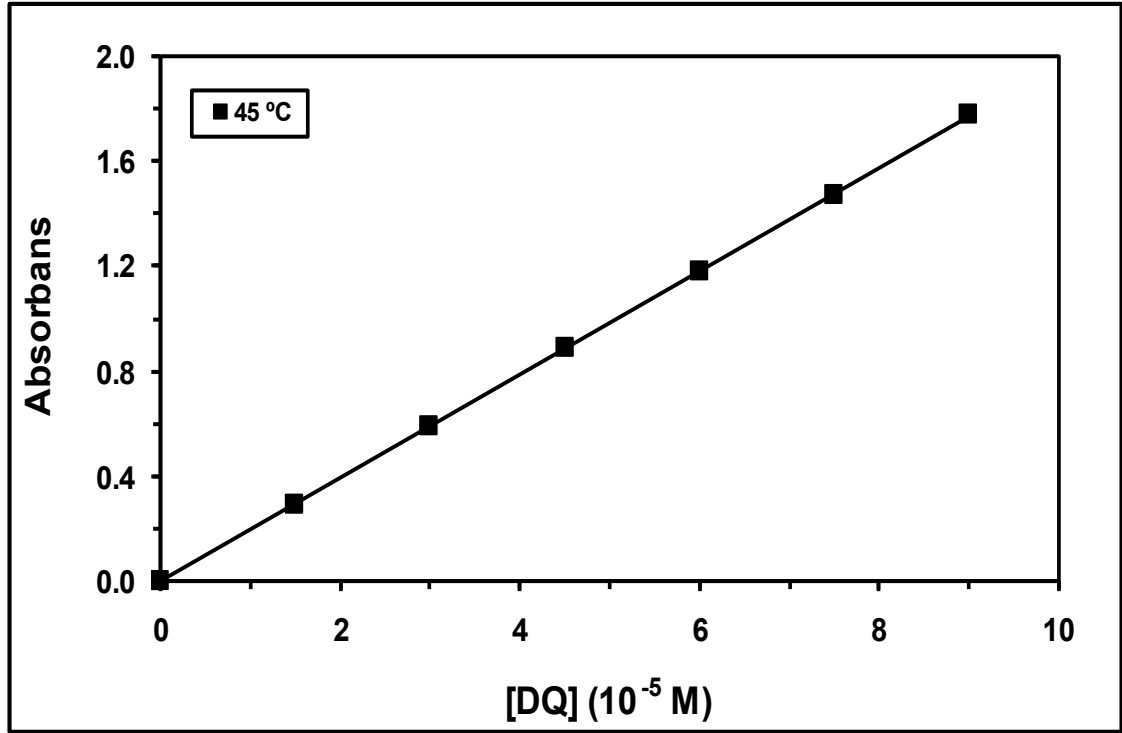
DQ için 25 °C’de kaydedilen absorbans değerlerinin kullanılmasıyla elde edilen absorbansa karşı konsantrasyon grafiği Şekil 3.4’te, 35 °C’de kaydedilen absorbans değerlerinin kullanılmasıyla elde edilen absorbansa karşı konsantrasyon grafiği Şekil 3.5’te ve 45 °C’de kaydedilen absorbans değerlerinin kullanılmasıyla elde edilen absorbansa karşı konsantrasyon grafiği Şekil 3.6’da verilmektedir.



Şekil 3.4. DQ için 25 °C’de ve 309 nm’de kaydedilen absorbans değerlerine karşı konsantrasyon grafiği



Şekil 3.5. DQ için 35 °C’de ve 309 nm’de kaydedilen absorbans değerlerine karşı konsantrasyon grafiği



**Şekil 3.6.** DQ için 45 °C'de ve 309 nm'de kaydedilen absorbans değerlerine karşı konsantrasyon grafiği

Şekil 3.4-3.6'da yer alan absorbansa karşı konsantrasyon grafiklerinin eğim değerlerinden hesaplanan molar absorptivite değerleri korelasyon katsayıları ile birlikte Çizelge 3.1'de listelenmektedir.

**Çizelge 3.1.** Farklı sıcaklıklarda DQ için hesaplanan molar absorptivite ve korelasyon katsayısı değerleri

T (°C)	$\epsilon$ (M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>
25	19820	1,000
35	19760	1,000
45	19700	1,000

### 3.2.4. Adsorpsiyon kinetiği ve izotermi deneyleri

Adsorpsiyon çalışmalarında, çalışılan her üç adsorbent için DQ'nun adsorpsiyon denge süresini belirlemek için öncelikle kinetik deneyler gerçekleştirilmiştir. Hem adsorpsiyon kinetik verilerinin hem de izoterm verilerinin elde edilmesinde kesikli (batch) adsorpsiyon tekniği uygulanmıştır. Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında başlangıç DQ konsantrasyonunun adsorpsiyon prosesi üzerine etkisini araştırabilmek için üç farklı konsantrasyonda ( $1,5 \times 10^{-5}$  M;  $3,0 \times 10^{-5}$  M ve  $4,5 \times 10^{-5}$  M)

herbisit çözeltisi kullanılmıştır. Belirli konsantrasyonda 25 mL DQ çözeltisi içeren on iki erlen hazırlanmıştır. Bu erlenler 25 °C'deki Nüve marka ST 402 model sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosuna yerleştirilerek, çözeltilerin sıcaklığının 25 °C'ye gelmesi sağlanmıştır. Ardından, her bir erlendeki herbisit çözeltisi üzerine 0,0100 g adsorbent eklenmiş ve erlenlerin kapakları kapatılarak, 150 rpm çalkalama hızında karıştırılmaya başlanmıştır. Bu erlenler belirli zaman aralıklarında (15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480 ve 540 dk) tek tek su banyosundan çıkarılmıştır. Daha sonra, örneklerdeki adsorbent ile herbisit çözeltisinin birbirinden ayrılması için OMWCNT adsorbentinin kullanıldığı deneylerde santrifüj yöntemi kullanılmıştır. Manyetik özellik içeren OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbentlerinin kullanıldığı deneylerde ise mıknatıs ile ayırma yapılmıştır. Adsorbentten ayrılan DQ çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları sıcaklık kontrollü SEM marka Cary 100 model UV-Vis spektrofotometre cihazında 25 °C sıcaklıkta kaydedilmiştir. Ardından, bu spektrumlar kullanılarak 309 nm'deki absorpsiyon değerleri elde edilmiştir. Daha sonra bu veriler, hazırlanan kalibrasyon grafiklerinden faydalanılarak konsantrasyon değerlerine dönüştürülmüştür. Eşitlik (3.2) yardımıyla t anında her bir adsorbent birim kütlesi başına adsorplanan DQ miktarı,  $q_t$  (mol.g<sup>-1</sup>) hesaplanmıştır:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte;  $C_0$  (M) başlangıç herbisit konsantrasyonunu,  $C_t$  (M) t anındaki herbisit konsantrasyonunu,  $V$  (L) çözelti hacmini ve  $m$  (g) ise adsorbent kütlesini ifade etmektedir.

Elde edilen adsorpsiyon kinetiği verilerinin, psödo-birinci mertebe (Eşitlik (1.2)), psödo-ikinci mertebe (Eşitlik (1.4)) ve Elovich (Eşitlik (1.7)) kinetik eşitlikleri ile uyumları analiz edilmiş ve her bir model için parametre ve korelasyon katsayısı değerleri hesaplanmıştır.

Kinetik çalışmaların tamamlanmasının ardından adsorpsiyon izoterm çalışmalarına başlanmıştır. Sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerine etkisini araştırmak için izoterm çalışmaları 25, 35 ve 45 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta yürütülmüştür. Yeterli miktarda stok  $1,0 \times 10^{-4}$  M DQ çözeltisinin seyreltilmesi ile OMWCNT adsorbentine ait adsorpsiyon izoterm çalışmalarında  $1,5 \times 10^{-5}$  M ile  $1,5 \times 10^{-4}$  M konsantrasyon aralığında ve OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbentlerine ait adsorpsiyon izoterm çalışmalarında  $1,5 \times 10^{-5}$  M ile  $1,0 \times 10^{-4}$  M konsantrasyon aralığında herbisit çözeltileri hazırlanmıştır. Her bir konsantrasyondaki DQ çözeltisinden 25'er mL alınarak ayrı ayrı erlenlere konulmuş ve bu erlenlerdeki çözelti sıcaklıkları istenilen çalışma sıcaklığına ulaşınca kadar erlenler Nüve marka ST 402 model sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosunda bekletilmiştir. Daha sonra, farklı konsantrasyondaki her bir herbisit çözeltisi üzerine 0,0100 g adsorbent ilave edilmiş ve erlenlerin kapakları kapatıldıktan sonra 150 rpm çalkalama hızında 24 saat karıştırılmaya bırakılmıştır. Bu süre sonunda erlenler su banyosundan çıkarılmış, içindeki adsorbent-herbisit çözeltisi karışımı, kullanılan adsorbent türüne uygun ayırma



yöntemiyle birbirinden ayrılmıştır. Adsorbentlerinden ayrılan DQ çözeltilerinden alınan örnekler SEM marka Cary 100 model UV-Vis spektrofotometre cihazına yerleştirilmiş ve örneklerin absorpsiyon spektrumları alınmıştır. Spektrumlarda 309 nm dalga boyunda kaydedilen absorbans değerleri, önceden hazırlanan kalibrasyon grafikleri kullanılarak konsantrasyon verilerine dönüştürülmüş ve denge anında adsorbent birim kütlesi başına adsorplanan herbisit miktarı,  $q_e$  ( $\text{mol.g}^{-1}$ ), Eşitlik (3.3) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} \quad (3.3)$$

Burada Eşitlik (3.2)'de olduğu gibi,  $C_0$  (M) başlangıç herbisit konsantrasyonunu,  $V$  (L) çözelti hacmini ve  $m$  (g) adsorbent kütlesini ifade etmektedir.  $C_e$  (M) ise denge anındaki herbisit konsantrasyonunu temsil etmektedir.

Hesaplamalar sonucunda elde edilen deneysel izoterm verilerinin, Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile uyumları karşılaştırılmış ve bu modellerden hangisi ile deneysel izoterm verilerinin daha iyi temsil edildiği belirlenmiştir. Tüm izoterm modelleri için parametreler ve korelasyon katsayısı değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca, farklı sıcaklıklarda elde edilen izoterm verileri ile adsorpsiyon prosesine ait termodinamik parametre (Gibbs serbest enerji değişimi,  $\Delta G^\circ$ , entalpi değişimi,  $\Delta H^\circ$  ve entropi değişimi,  $\Delta S^\circ$ ) değerleri belirlenmiştir. Entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ) değerlerini hesaplamak için Eşitlik (3.4) ve Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ) değerlerini hesaplamak için Eşitlik (3.5) kullanılmıştır (Islam vd. 2015):

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3.4)$$

$$\Delta G = -RT \ln(K_d) \quad (3.5)$$

Bu eşitliklerde  $R$  (8,314 J/mol.K) ideal gaz sabitini,  $T$  (K) çözeltinin mutlak sıcaklığını ve  $K_d$  Eşitlik (3.6)'dan hesaplanan denge sabitini ifade etmektedir (Islam vd. 2015).  $K_d$ 'nin değeri şu şekilde hesaplanmaktadır:

$$K_d = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (3.6)$$

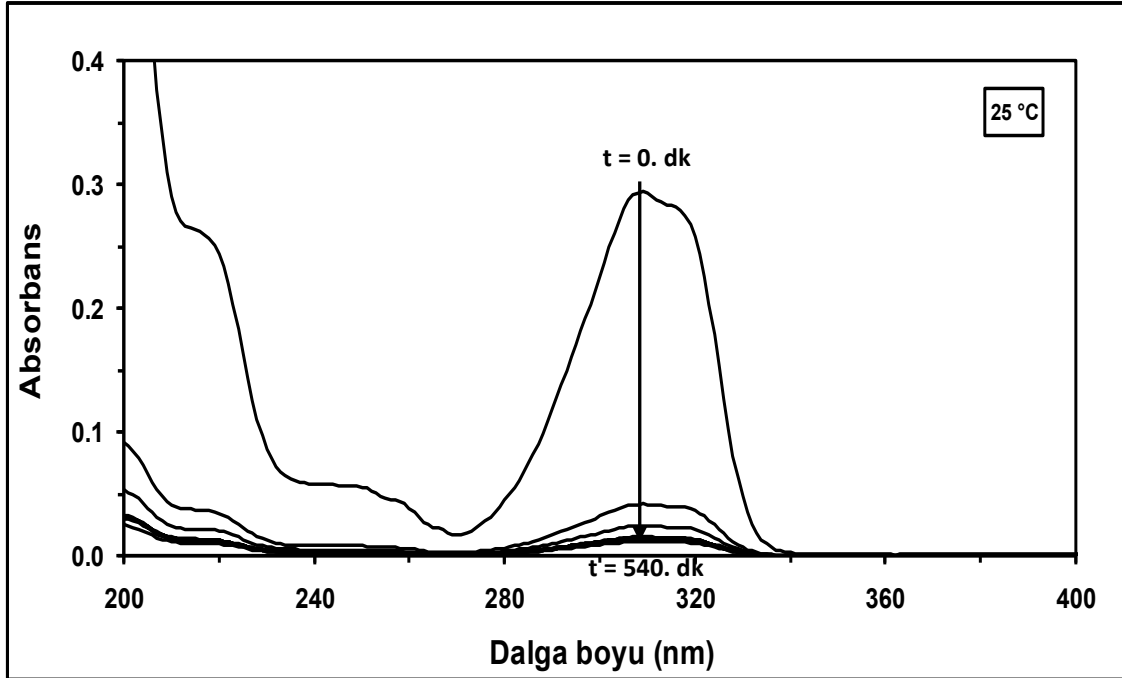
Burada,  $C_{Ae}$  (M) denge anında adsorbent üzerine adsorplanan herbisit konsantrasyonunu ve  $C_e$  (M) denge anındaki herbisit konsantrasyonunu ifade etmektedir. Eşitlik (3.4)'e göre  $\ln(K_d)$ 'nin  $1/T$ 'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden  $\Delta H$ , kayımından ise  $\Delta S$  değerleri bulunmuştur (Islam vd. 2015).

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

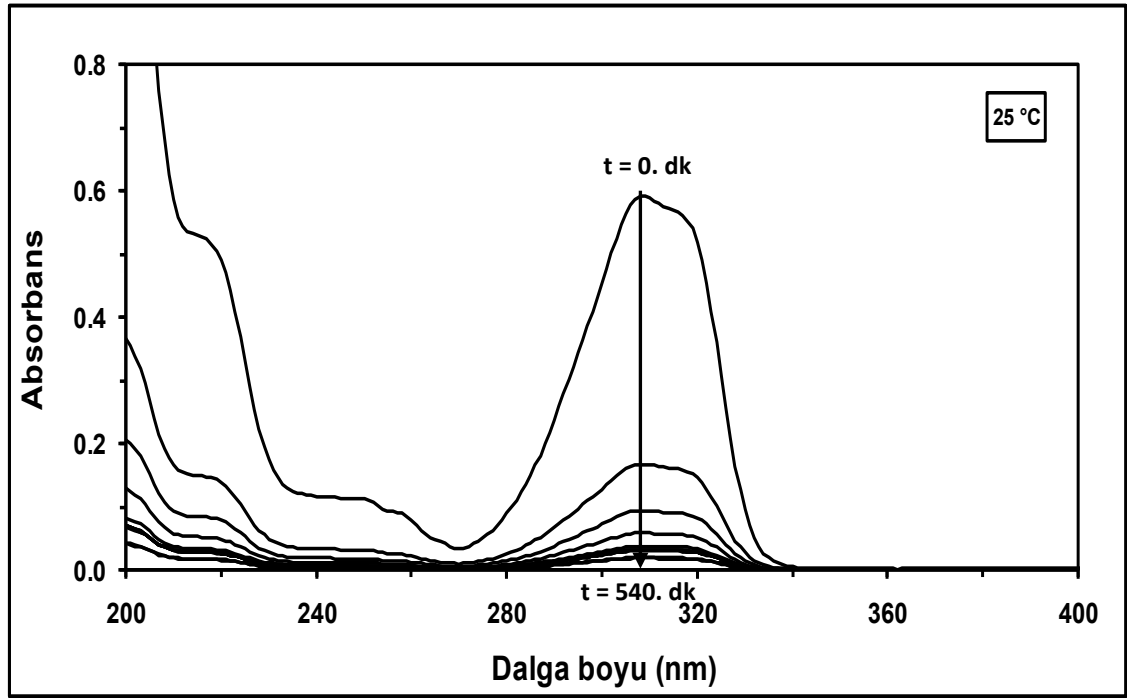
##### 4.1. Temas Süresinin ve Başlangıç DQ Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi

Yaygın olarak kullanılan herbisit türlerinden biri olan DQ'nun sulu çözeltisinin CNT bazlı adsorbentler üzerine adsorpsiyon kinetiği çalışılmış ve çözeltinin başlangıç konsantrasyonunun ve temas süresinin adsorpsiyon prosesine etkisi belirlenmiştir.

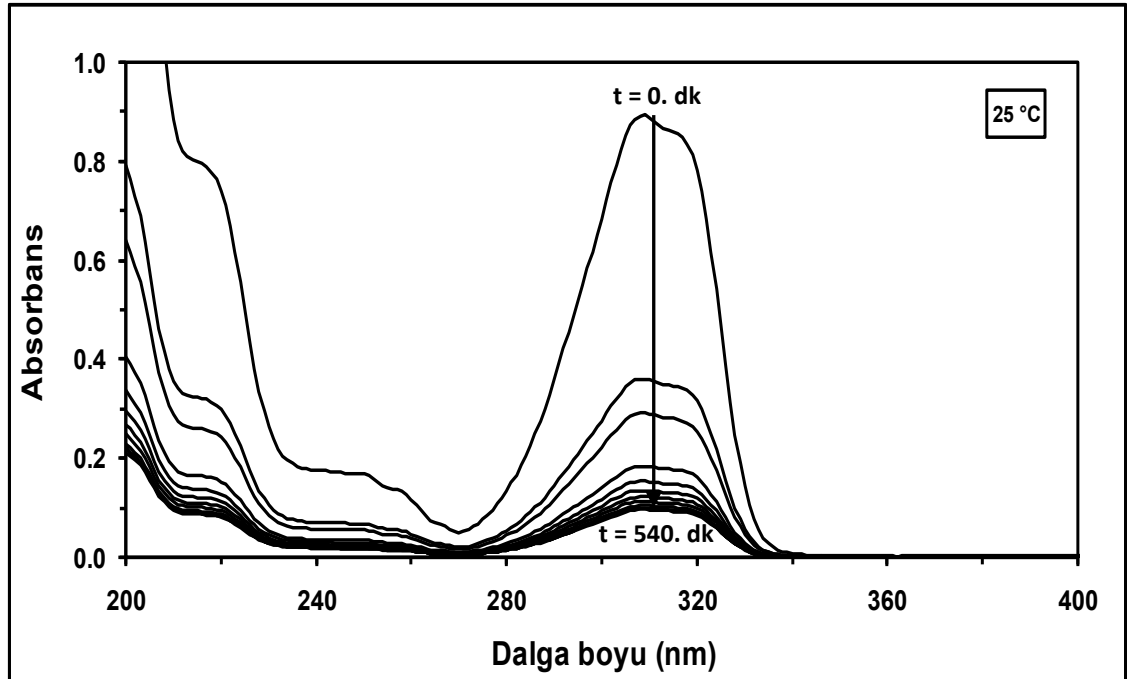
Farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip DQ sulu çözeltilerinin 25 °C'de, 0,0100 g adsorbent üzerine adsorpsiyonu sırasındaki adsorpsiyon spektrumlarının belirli zaman aralıklarındaki (15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480 ve 540 dk) değişimleri  $1,5 \times 10^{-5}$  M'lık başlangıç herbisit konsantrasyonunun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.1'de;  $3,0 \times 10^{-5}$  M'lık başlangıç herbisit konsantrasyonunun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.2'de;  $4,5 \times 10^{-5}$  M'lık başlangıç herbisit konsantrasyonunun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.3'te;  $1,5 \times 10^{-5}$  M'lık başlangıç herbisit konsantrasyonunun OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.4'te;  $3,0 \times 10^{-5}$  M'lık başlangıç herbisit konsantrasyonunun OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.5'te;  $4,5 \times 10^{-5}$  M'lık başlangıç herbisit konsantrasyonunun OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.6'da;  $1,5 \times 10^{-5}$  M'lık başlangıç herbisit konsantrasyonunun OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.7'de;  $3,0 \times 10^{-5}$  M'lık başlangıç herbisit konsantrasyonunun OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.8'de ve  $4,5 \times 10^{-5}$  M'lık başlangıç herbisit konsantrasyonunun OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.9'da gösterilmektedir.



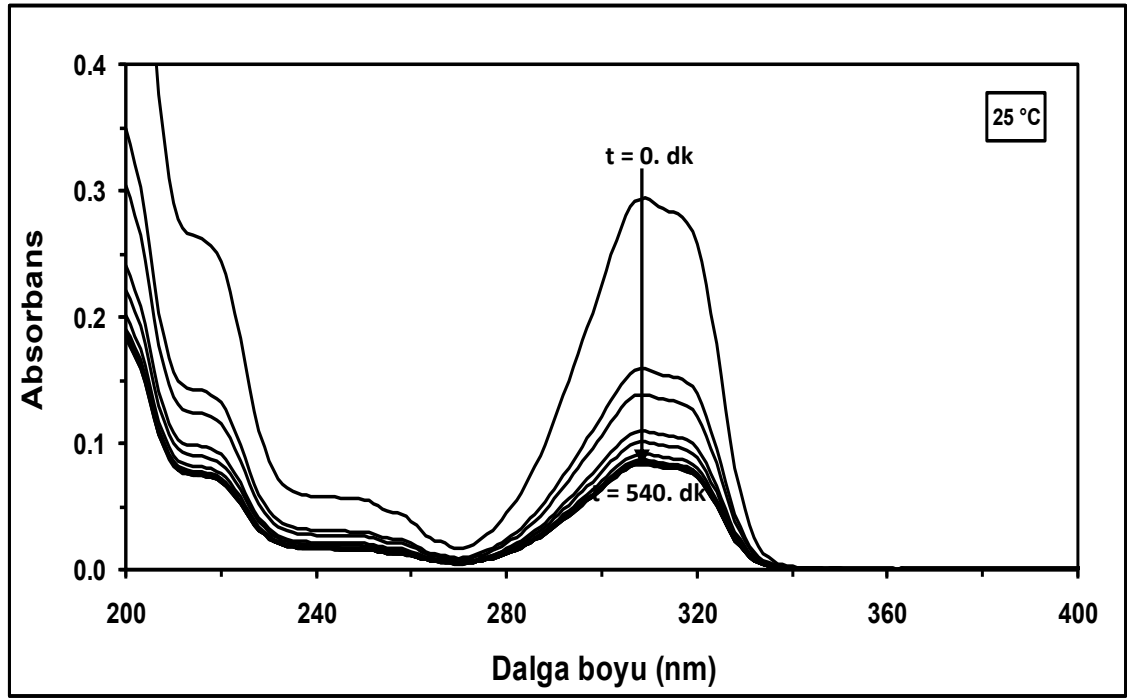
**Şekil 4.1.** 25 °C'de  $1,5 \times 10^{-5}$  M DQ'nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için farklı zamanlarda kaydedilen adsorpsiyon spektrumları (Adsorbat hacmi: 25 mL, adsorbent miktarı: 0,0100 g, toplam süre: 540 dk)



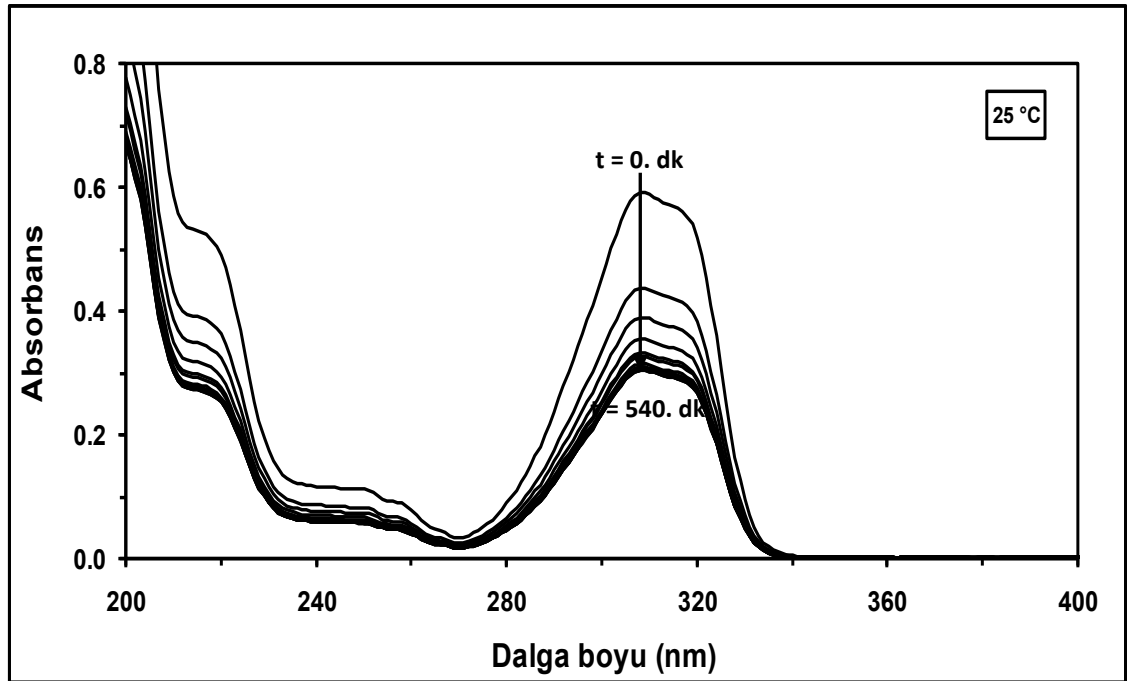
Şekil 4.2. 25 °C’de  $3,0 \times 10^{-5}$  M DQ’nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için farklı zamanlarda kaydedilen absorpsiyon spektrumları (Adsorbat hacmi: 25 mL, adsorbent miktarı: 0,0100 g, toplam süre: 540 dk)



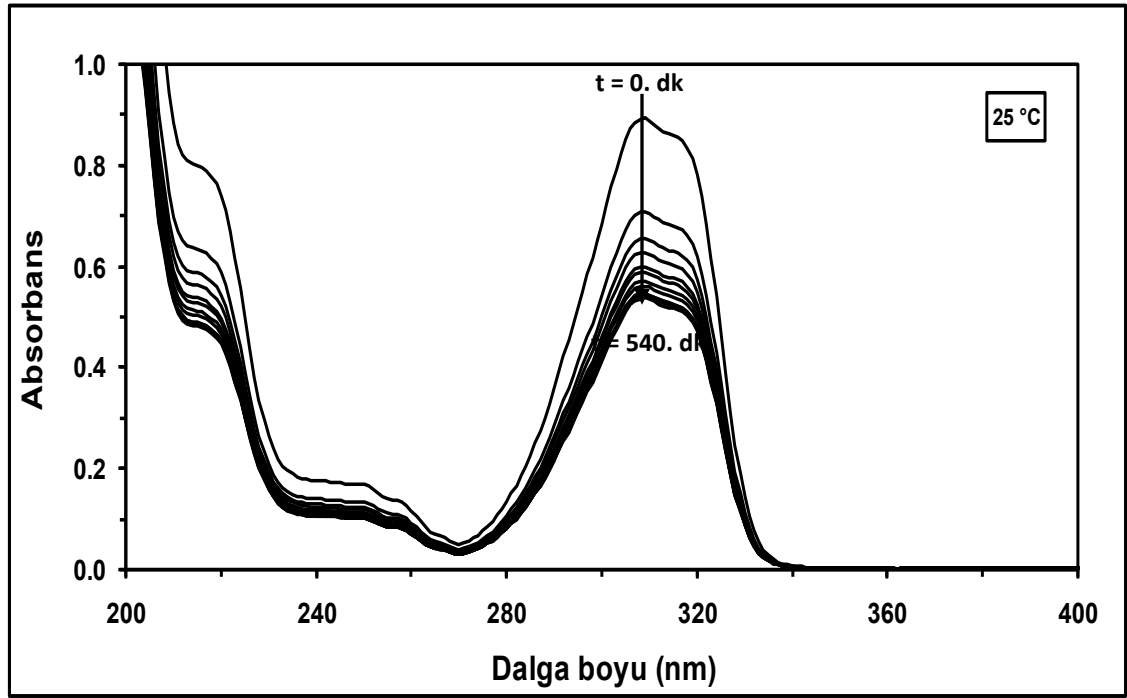
Şekil 4.3. 25 °C’de  $4,5 \times 10^{-5}$  M DQ’nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için farklı zamanlarda kaydedilen absorpsiyon spektrumları (Adsorbat hacmi: 25 mL, adsorbent miktarı: 0,0100 g, toplam süre: 540 dk)



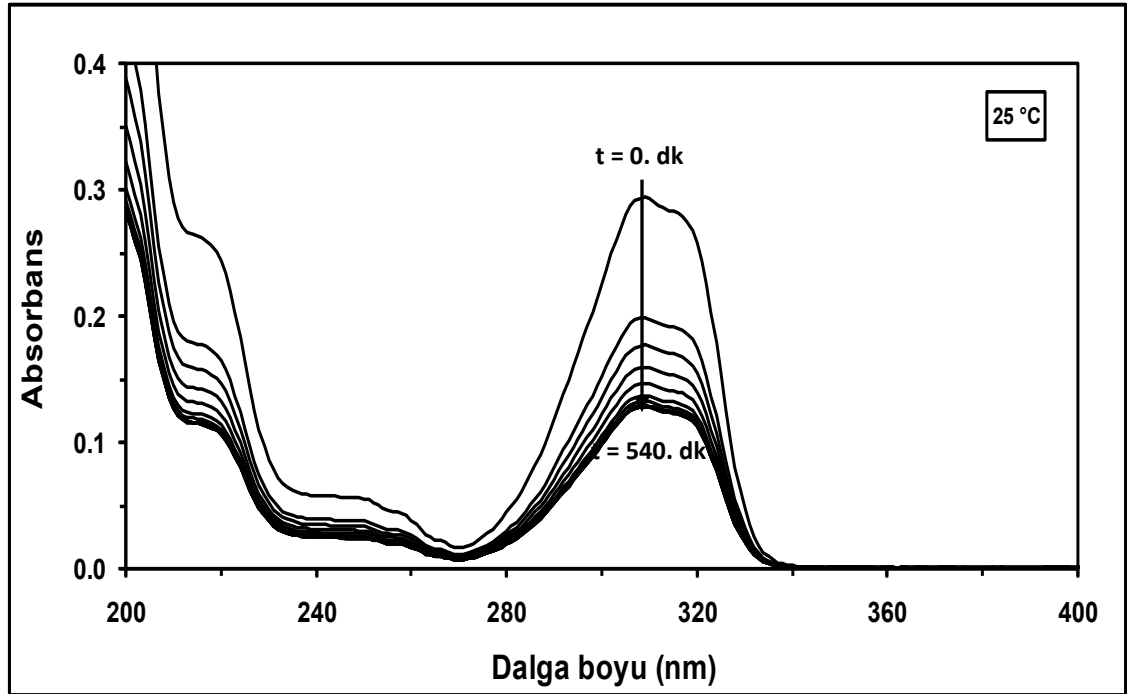
**Şekil 4.4.** 25 °C’de  $1,5 \times 10^{-5}$  M DQ’nun OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için farklı zamanlarda kaydedilen absorpsiyon spektrumları (Adsorbat hacmi: 25 mL, adsorbent miktarı: 0,0100 g, toplam süre: 540 dk)



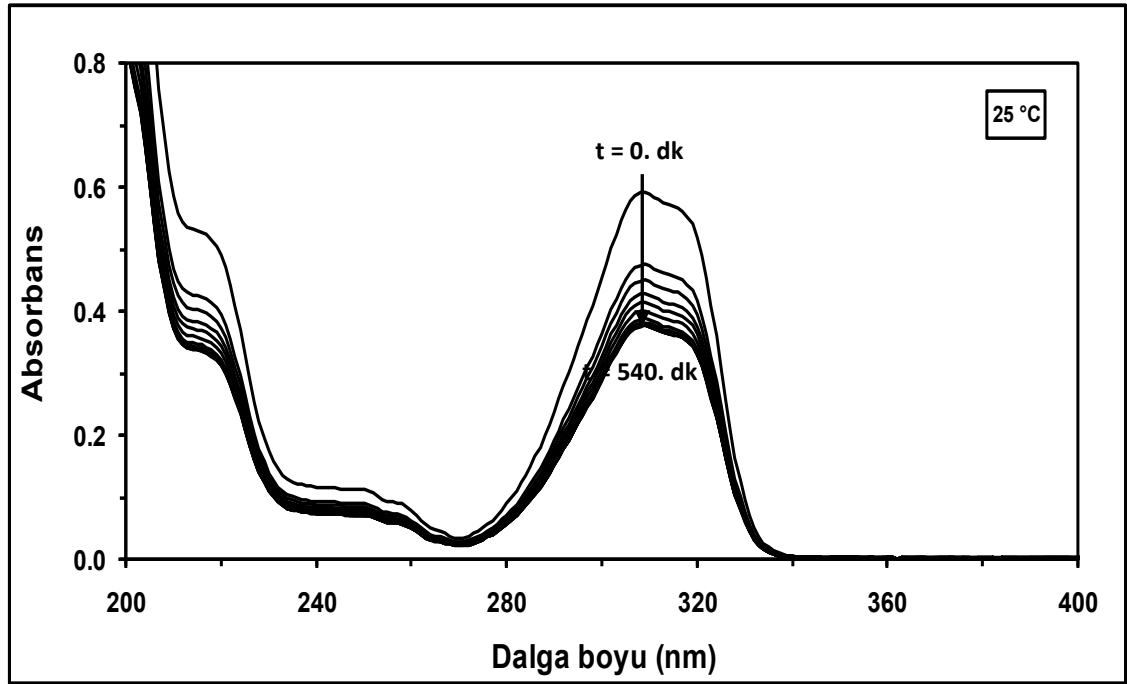
**Şekil 4.5.** 25 °C’de  $3,0 \times 10^{-5}$  M DQ’nun OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için farklı zamanlarda kaydedilen absorpsiyon spektrumları (Adsorbat hacmi: 25 mL, adsorbent miktarı: 0,0100 g, toplam süre: 540 dk)



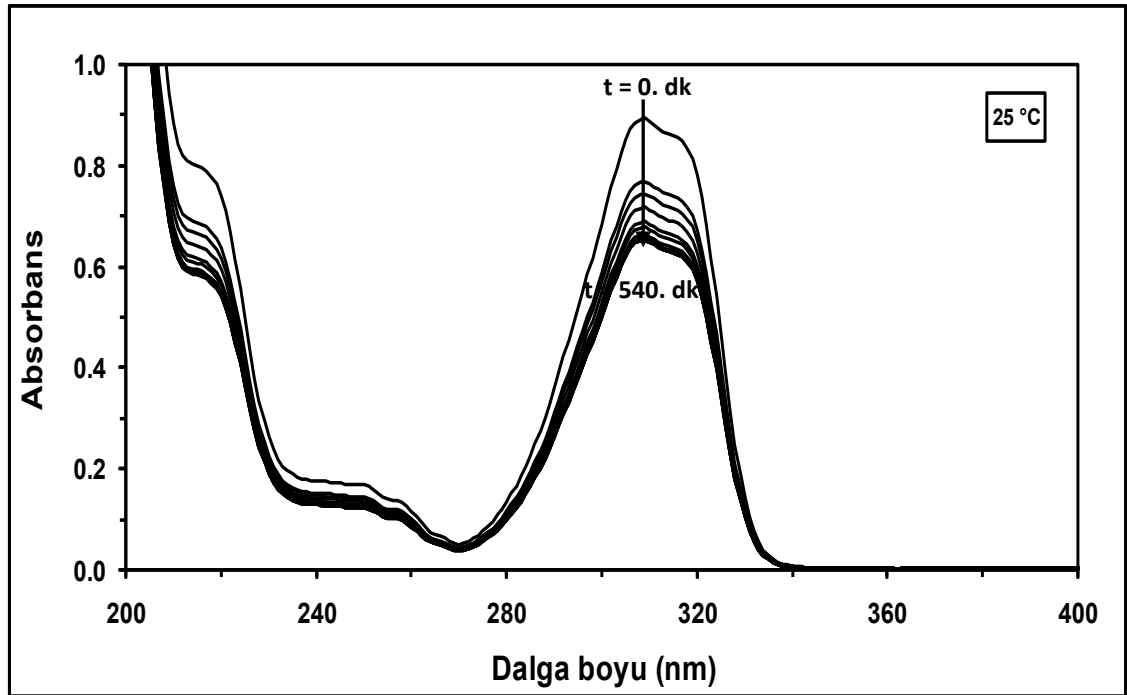
Şekil 4.6. 25 °C’de  $4,5 \times 10^{-5}$  M DQ’nun OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için farklı zamanlarda kaydedilen absorpsiyon spektrumları (Adsorbat hacmi: 25 mL, adsorbent miktarı: 0,0100 g, toplam süre: 540 dk)



Şekil 4.7. 25 °C’de  $1,5 \times 10^{-5}$  M DQ’nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için farklı zamanlarda kaydedilen absorpsiyon spektrumları (Adsorbat hacmi: 25 mL, adsorbent miktarı: 0,0100 g, toplam süre: 540 dk)



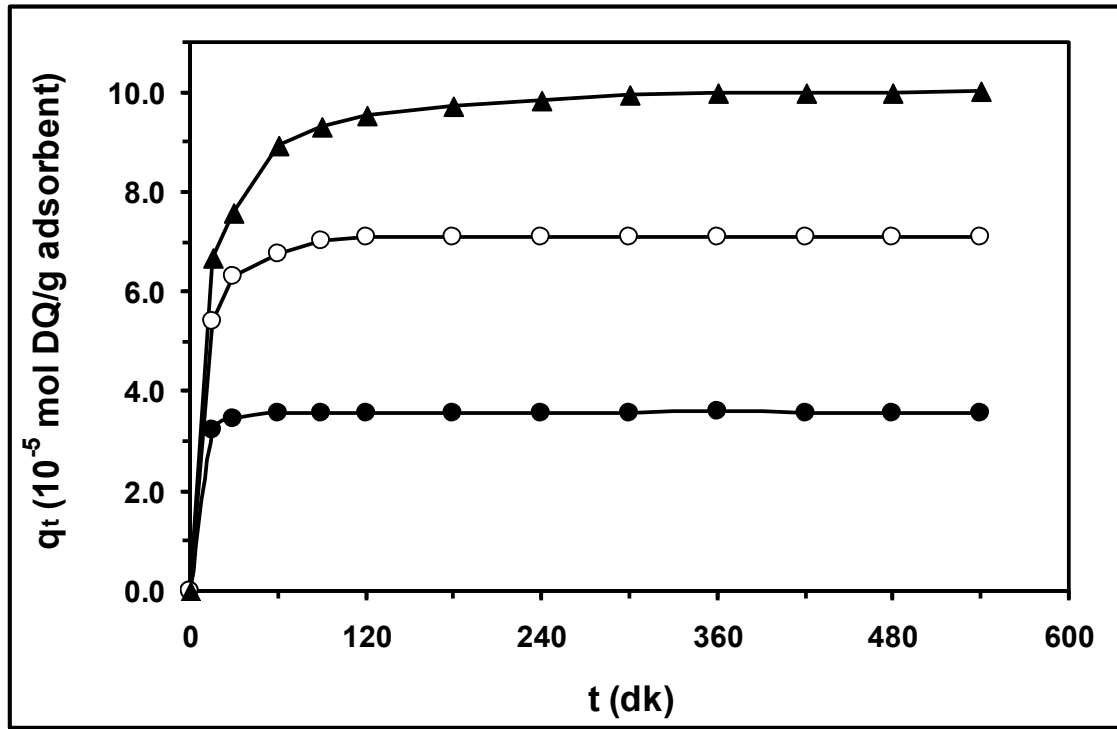
**Şekil 4.8.** 25 °C'de  $3,0 \times 10^{-5}$  M DQ'nun OMWCNT- $\kappa$ -karagenan- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  üzerine adsorpsiyonu için farklı zamanlarda kaydedilen absorpsiyon spektrumları (Adsorbat hacmi: 25 mL, adsorbent miktarı: 0,0100 g, toplam süre: 540 dk)



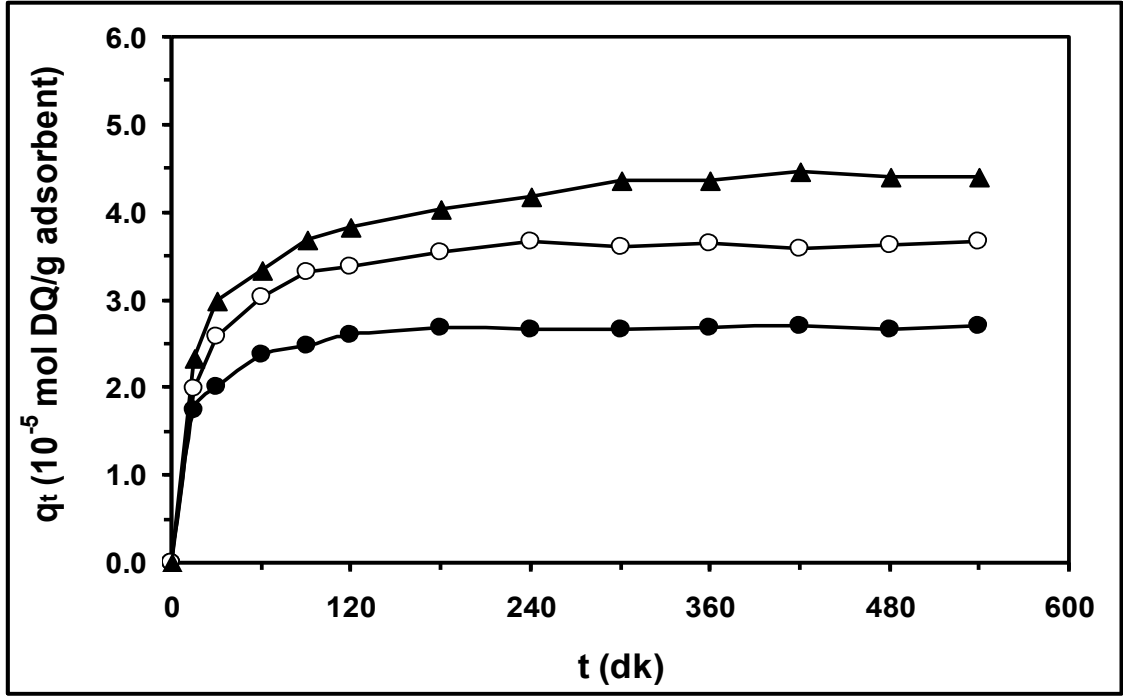
**Şekil 4.9.** 25 °C'de  $4,5 \times 10^{-5}$  M DQ'nun OMWCNT- $\kappa$ -karagenan- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  üzerine adsorpsiyonu için farklı zamanlarda kaydedilen absorpsiyon spektrumları (Adsorbat hacmi: 25 mL, adsorbent miktarı: 0,0100 g, toplam süre: 540 dk)

Bu spektrumlarda, maksimum absorplamanın yapıldığı 309 nm'deki absorpsiyon değerlerinin 0. dakikadan sonra zamanla azaldığı ve bir süre sonra değişmediği görülmektedir. Bu durum, çözelti içindeki DQ'nun adsorbent üzerine tutunan miktarının zamanla arttığını ve ilerleyen zamanlarda dengeye ulaştığını göstermektedir.

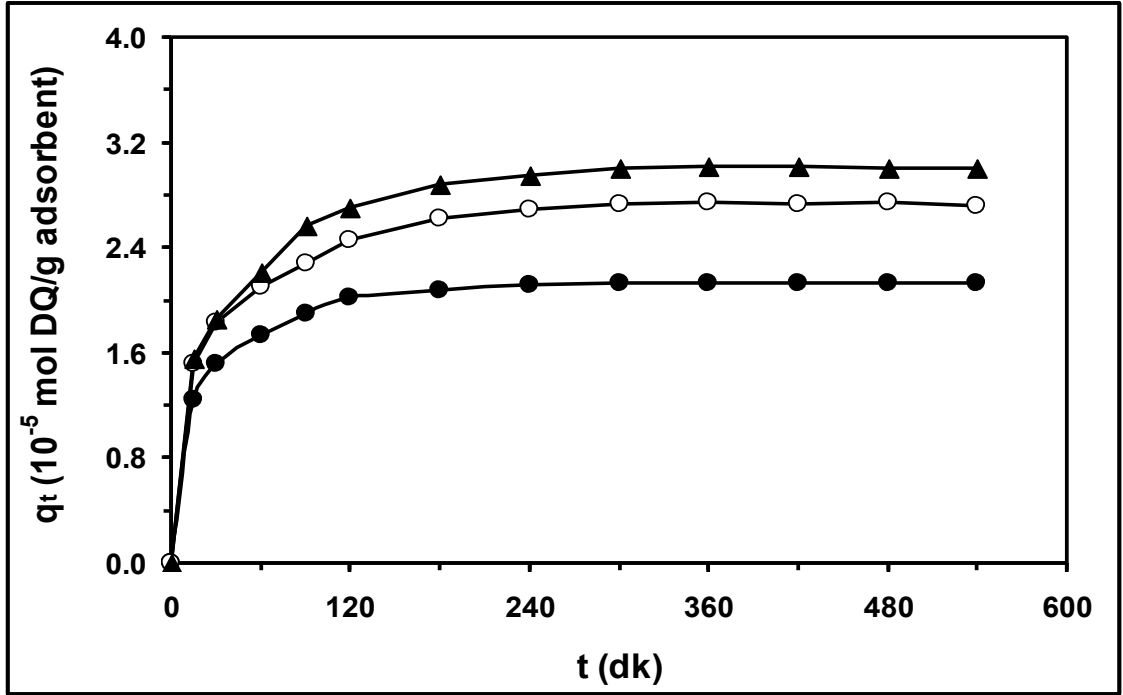
Şekil 4.1-4.9'da gösterilen ve 0 ile 540 dakika zaman aralığında kaydedilmiş olan DQ'nun üç farklı CNT adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon spektrumlarında yer alan 309 nm dalga boyundaki absorpsiyon değerleri her bir adsorbat-adsorbent sistemi için önceden hazırlanmış olan kalibrasyon grafiğinden yararlanılarak konsantrasyon değerlerine ( $C_t$ ) çevrilmiştir. Hesaplanan bu değerler kullanılarak, Eşitlik (3.2) yardımıyla belirli zamanlarda adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan DQ miktarları ( $q_t$ ) bulunmuştur. DQ'nun kullanılan adsorbent üzerine adsorpsiyonunda başlangıç herbisit konsantrasyonunun ve temas süresinin etkilerinin araştırılması için  $q_t$  değerine karşı zaman ( $t$ ) grafikleri çizilmiştir. Farklı başlangıç herbisit konsantrasyonları kullanılarak elde edilen  $q_t$ 'ye karşı  $t$  grafikleri DQ'nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.10'da, DQ'nun OMWCNT- $Fe_3O_4$  üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.11'de ve DQ'nun OMWCNT- $\kappa$ -karagenan- $Fe_3O_4$  üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.12'de gösterilmektedir.



Şekil 4.10. DQ'nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonunda başlangıç adsorbat konsantrasyonunun ve temas süresinin etkileri (DQ konsantrasyonları: (●):  $1,5 \times 10^{-5}$  M, (○):  $3,0 \times 10^{-5}$  M, (▲):  $4,5 \times 10^{-5}$  M)



Şekil 4.11. DQ'nun OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonunda başlangıç adsorbat konsantrasyonunun ve temas süresinin etkileri (DQ konsantrasyonları: (●): 1,5x10<sup>-5</sup> M, (○): 3,0x10<sup>-5</sup> M, (▲): 4,5x10<sup>-5</sup> M)



Şekil 4.12. DQ'nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonunda başlangıç adsorbat konsantrasyonunun ve temas süresinin etkileri (DQ konsantrasyonları: (●): 1,5x10<sup>-5</sup> M, (○): 3,0x10<sup>-5</sup> M, (▲): 4,5x10<sup>-5</sup> M)



Bu grafiklerde, çalışılan tüm adsorbent-adsorbat sistemleri için adsorplanan herbisit miktarında yaklaşık ilk 60 dakika içinde hızlı bir artışın olduğu görülmektedir. Bu durum, adsorpsiyon prosesinin başında adsorbentlerin yüzeylerinde herbisit moleküllerinin tutunabileceği boş bölgelerin sayıca fazla olmasından ileri gelmektedir. Hızlı artışın ardından adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan DQ miktarları yavaş bir şekilde artmaya devam etmekte ve 300 dakika sonunda adsorpsiyon dengeye ulaşmaktadır. Başlangıç herbisit konsantrasyonunun artmasıyla adsorplanan DQ miktarında bir artış meydana geldiği ve bu artışın OMWCNT için manyetik özellikli adsorbentlerden daha fazla olduğu görülmektedir. DQ için en yüksek adsorpsiyon yeteneği OMWCNT’de, daha sonra OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>’te ve en düşük adsorpsiyon yeteneği OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>’tedir. Duman vd. (2016a ve 2016b)’nin daha önce gerçekleştirmiş oldukları CNT bazlı adsorbentlerin karakterizasyon çalışmalarında elde ettikleri tüm adsorbentlere ait spesifik yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi değerleri Çizelge 4.1’de gösterilmektedir.

**Çizelge 4.1.** MWCNT, OMWCNT, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>’e ait BET spesifik yüzey alanı (S<sub>BET</sub>), toplam gözenek hacmi (V<sub>T</sub>), mikrogözenek hacmi (V<sub>mikro</sub>) ve mezogözenek hacmi (V<sub>mezo</sub>) (Duman vd. 2016a, b)

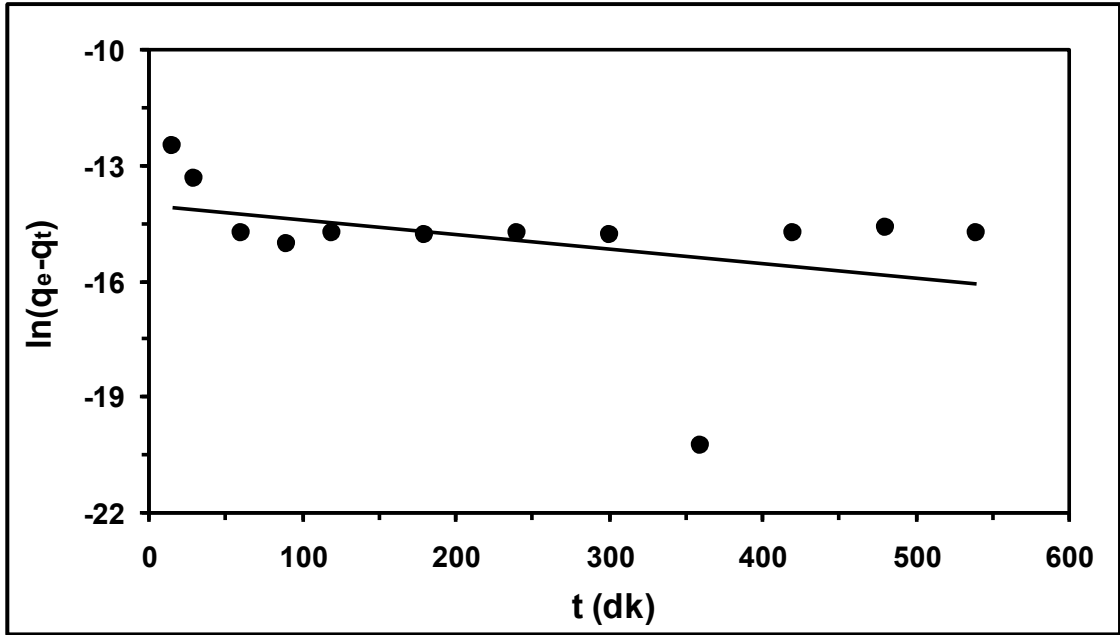
Madde	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>T</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>mikro</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>mezo</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
MWCNT	237,5	2,086	0,116	1,970
OMWCNT	238,7	1,848	0,117	1,731
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	55,43	0,136	0,0282	0,108
OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	169,0	0,987	0,0839	0,903
OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	142,2	0,915	0,0702	0,845

Bu çizelgede yer alan veriler, OMWCNT’den manyetik özellikli adsorbentler elde edilirken gerçekleştirilen modifikasyon işlemleri sırasında adsorbent yüzeyinde meydana gelen kimyasal değişimlerin, adsorbentin spesifik yüzey alanında ve toplam gözenek hacminde bir azalmaya yol açtığını göstermektedir. Bu azalmanın OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbentinde OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>’e kıyasla daha fazla olduğu görülmektedir. Şekil 4.10-4.12’de gösterilen manyetik özellikli adsorbentlerin adsorpladıkları DQ miktarlarının, OMWCNT’ye göre daha az olması ve zamanla daha az artış göstermesi adsorbentin spesifik yüzey alanı ve toplam gözenek hacminde gerçekleşen bu değişimlerden ileri gelmektedir.

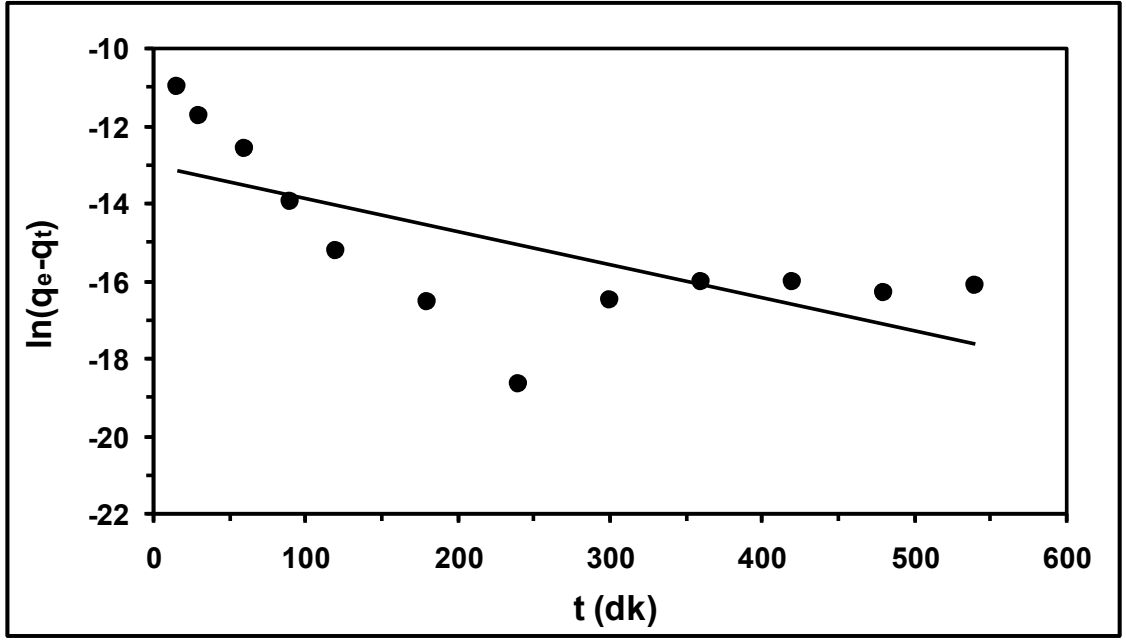
#### 4.2. DQ'nun CNT Bazlı Farklı Adsorbentler Üzerine Adsorpsiyonu İçin Kinetik Verilerin Psödo-Birinci Mertebe, Psödo-İkinci Mertebe ve Elovich Kinetik Modelleri ile Uyumları

DQ'nun CNT bazlı üç farklı adsorbent üzerine adsorpsiyonuna ait elde edilen adsorpsiyon kinetiği verilerinin psödo-birinci mertebe, psödo-ikinci mertebe ve Elovich modelleriyle uyumları test edilmiş ve deneysel kinetik verilerini en iyi temsil eden kinetik model belirlenmiştir.

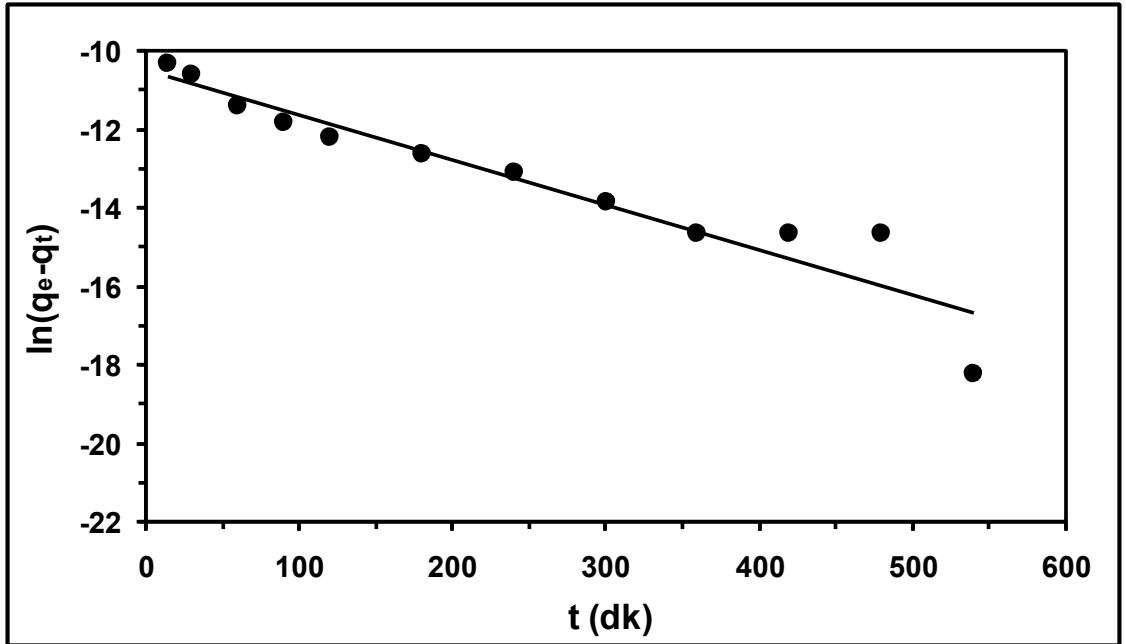
Farklı başlangıç konsantrasyon değerine sahip herbisit çözeltilerinin OMWCNT, OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon kinetiği verilerinin psödo-birinci mertebe kinetik modelle göstermiş olduğu uyumu belirlemek için Şekil 4.10-4.12'de gösterilen deneysel verilerin kullanılmasıyla Eşitlik (1.2)'ye göre  $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafikleri çizilmiştir.  $1,5 \times 10^{-5}$  M,  $3,0 \times 10^{-5}$  M ve  $4,5 \times 10^{-5}$  M başlangıç DQ konsantrasyonlarına sahip herbisitinin OMWCNT adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna ait  $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafikleri sırasıyla Şekil 4.13'te, Şekil 4.14'te ve Şekil 4.15'te;  $1,5 \times 10^{-5}$  M,  $3,0 \times 10^{-5}$  M ve  $4,5 \times 10^{-5}$  M başlangıç DQ konsantrasyonlarına sahip herbisitinin OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna ait  $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafikleri sırasıyla Şekil 4.16'da, Şekil 4.17'de ve Şekil 4.18'de ve  $1,5 \times 10^{-5}$  M,  $3,0 \times 10^{-5}$  M ve  $4,5 \times 10^{-5}$  M başlangıç DQ konsantrasyonlarına sahip herbisitinin OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna ait  $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafikleri sırasıyla Şekil 4.19'da, Şekil 4.20'de ve Şekil 4.21'de gösterilmektedir.



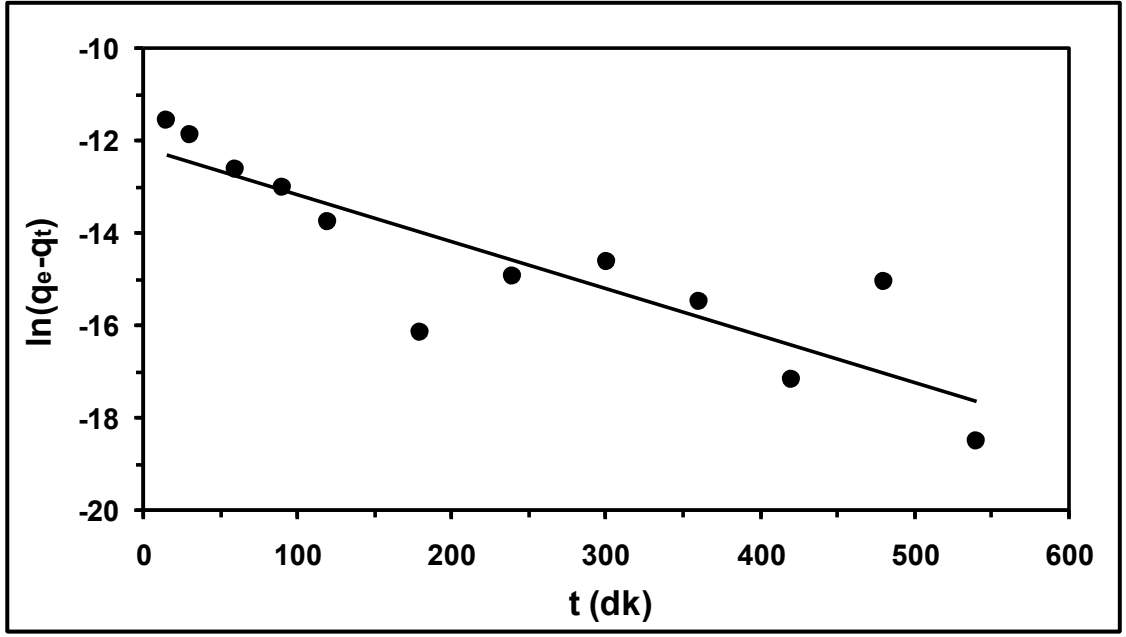
Şekil 4.13. 25 °C'de  $1,5 \times 10^{-5}$  M DQ'nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için psödo-birinci mertebe kinetik model grafiği



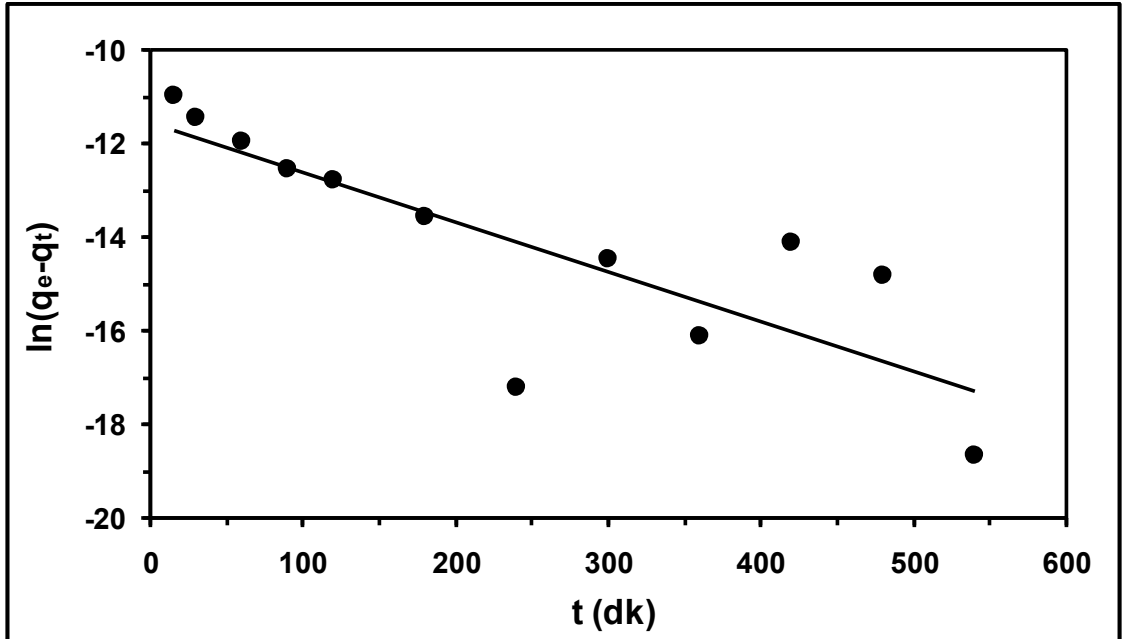
Şekil 4.14. 25 °C’de  $3,0 \times 10^{-5}$  M DQ’nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için psödo-birinci merteye kinetik model grafiği



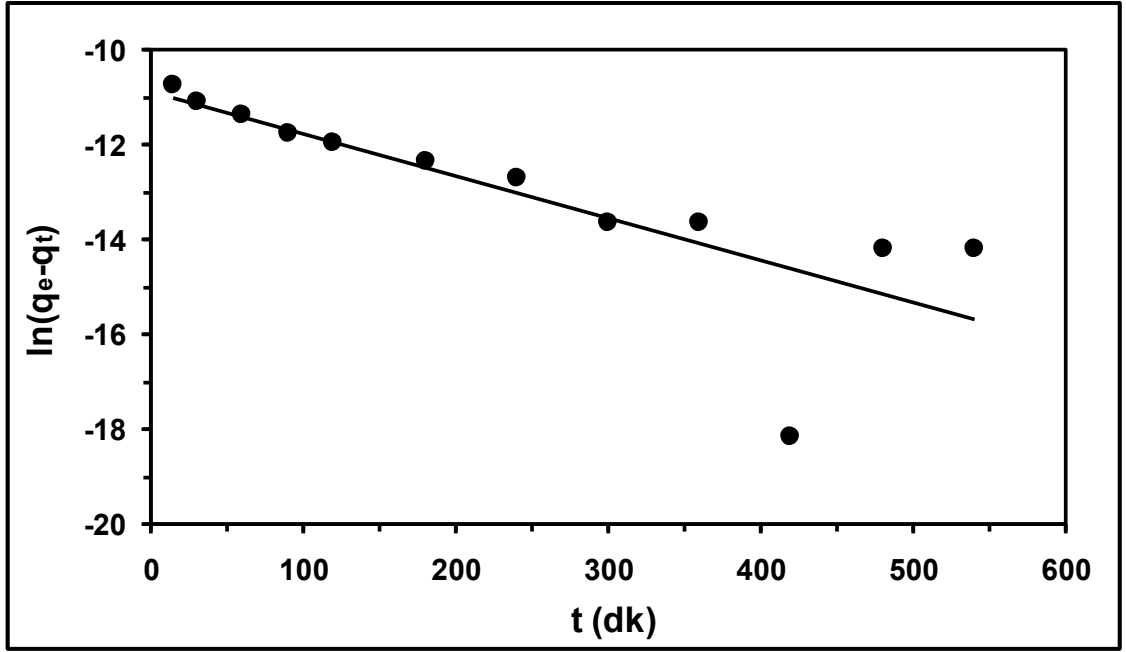
Şekil 4.15. 25 °C’de  $4,5 \times 10^{-5}$  M DQ’nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için psödo-birinci merteye kinetik model grafiği



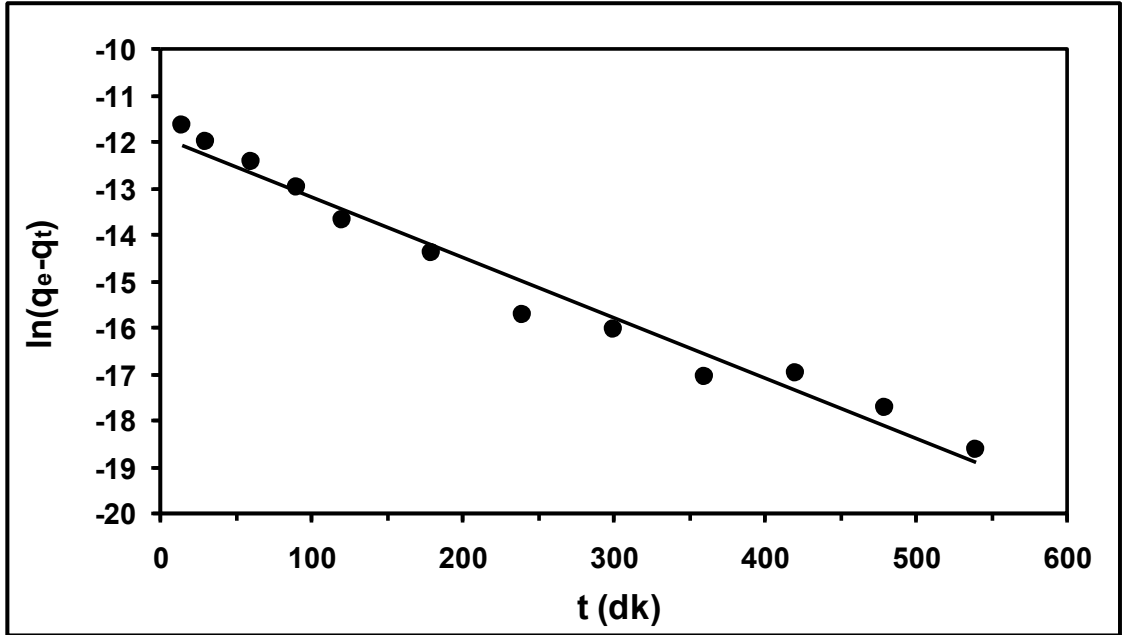
Şekil 4.16. 25 °C'de  $1,5 \times 10^{-5}$  M DQ'nun OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için psödo-birinci mertbe kinetik model grafiği



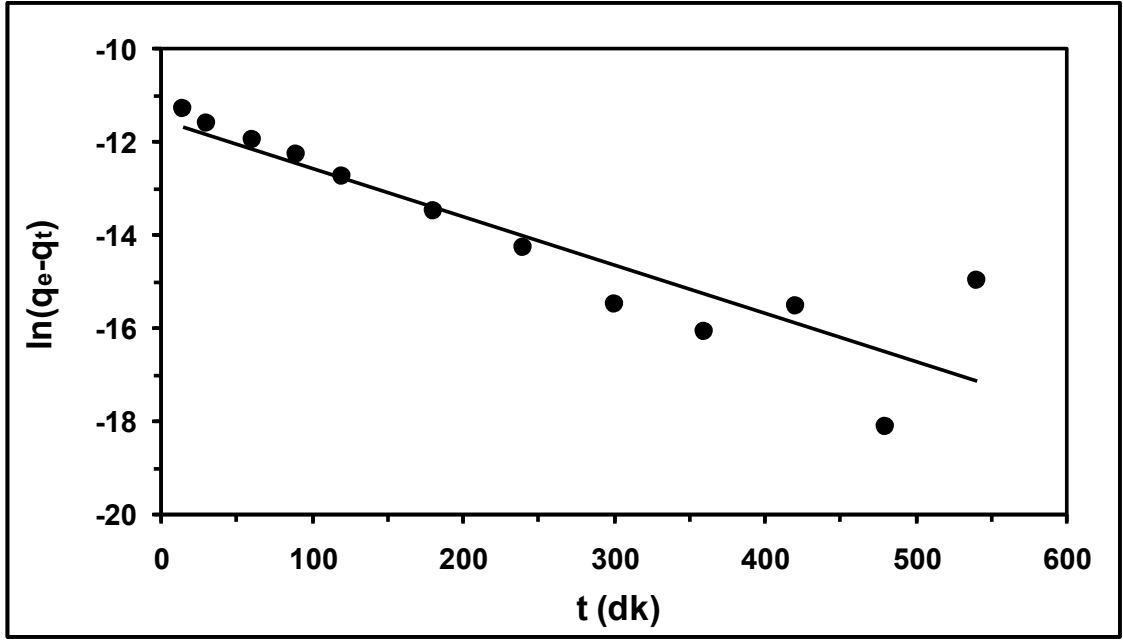
Şekil 4.17. 25 °C'de  $3,0 \times 10^{-5}$  M DQ'nun OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için psödo-birinci mertbe kinetik model grafiği



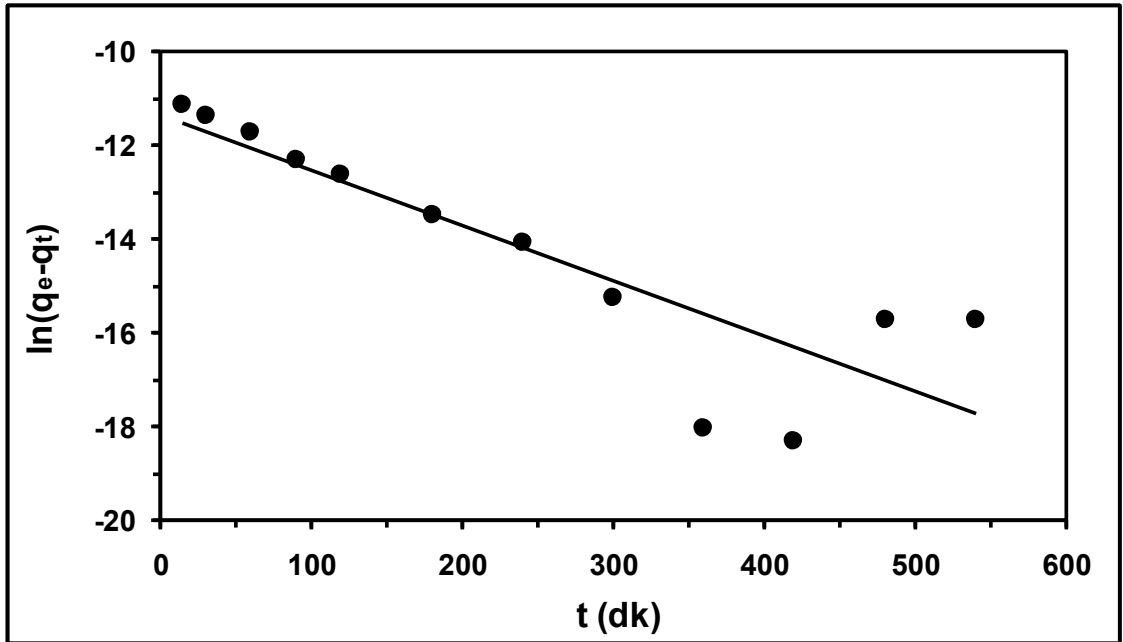
Şekil 4.18. 25 °C’de  $4,5 \times 10^{-5}$  M DQ’nun OMWCNT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  üzerine adsorpsiyonu için psödo-birinci mertebe kinetik model grafiği



Şekil 4.19. 25 °C’de  $1,5 \times 10^{-5}$  M DQ’nun OMWCNT- $\kappa$ -karagenan- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  üzerine adsorpsiyonu için psödo-birinci mertebe kinetik model grafiği

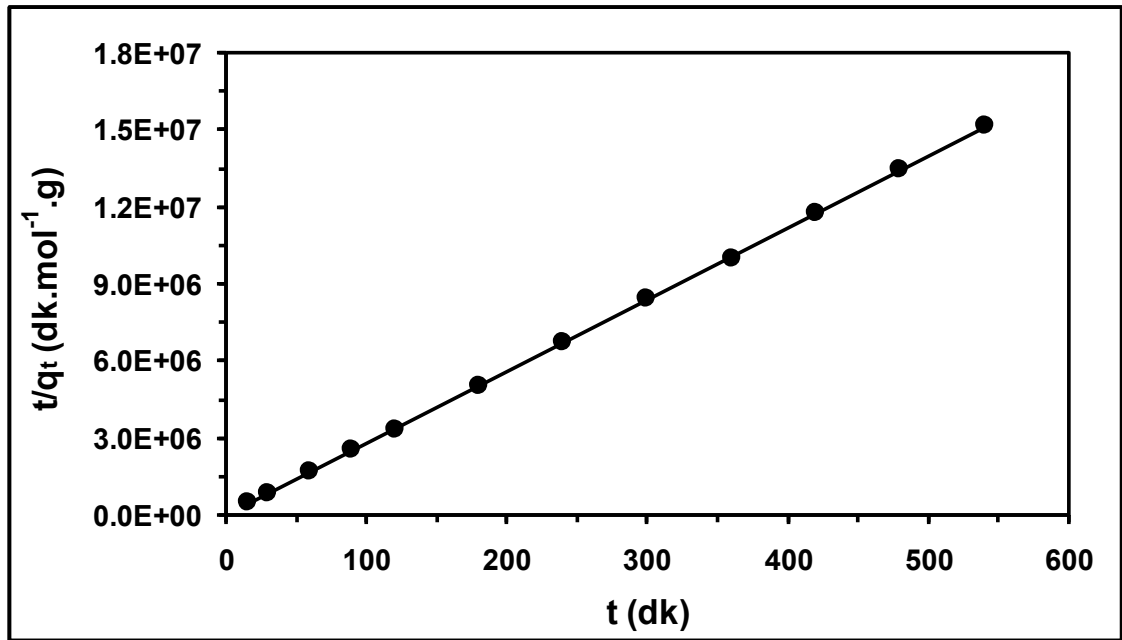


Şekil 4.20. 25 °C'de  $3,0 \times 10^{-5}$  M DQ'nun OMWCNT- $\kappa$ -karagenan- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  üzerine adsorpsiyonu için psödo-birinci mertebe kinetik model grafiği

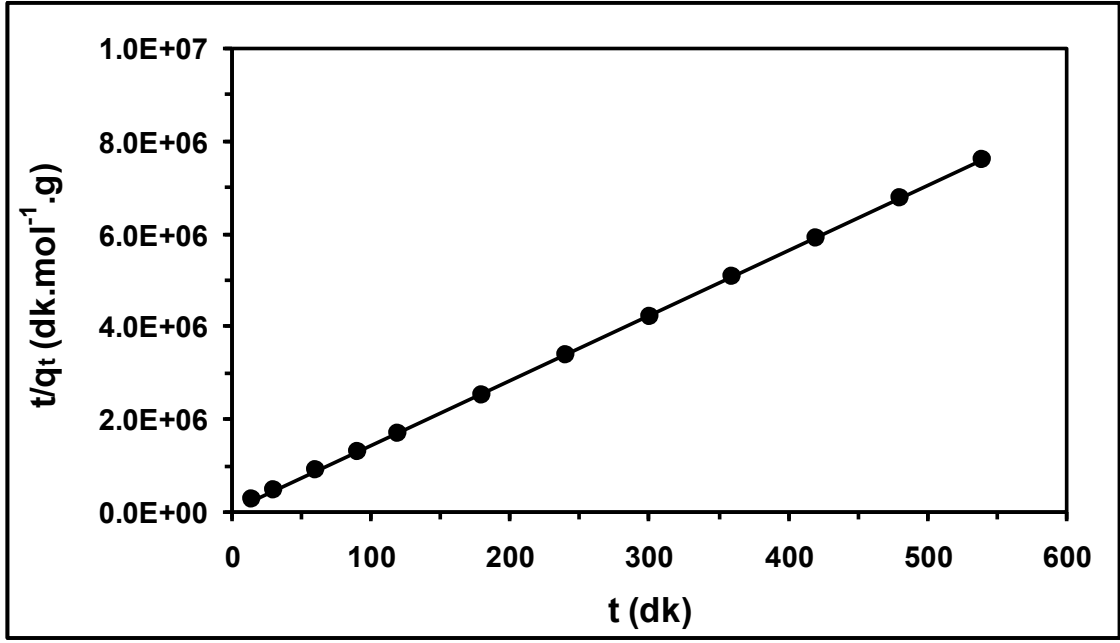


Şekil 4.21. 25 °C'de  $4,5 \times 10^{-5}$  M DQ'nun OMWCNT- $\kappa$ -karagenan- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  üzerine adsorpsiyonu için psödo-birinci mertebe kinetik model grafiği

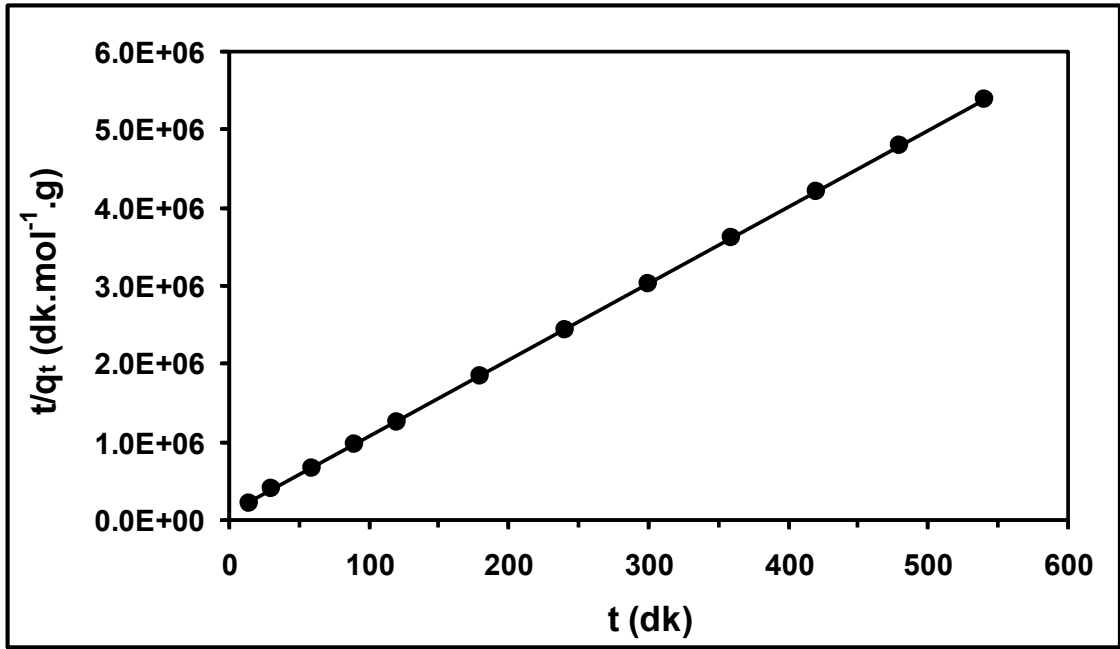
Psödo-ikinci merteye kinetik model ile farklı başlangıç konsantrasyon değerlerine sahip DQ çözeltilerinin OMWCNT, OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbentleri üzerine adsorpsiyonunun kinetik verileri arasındaki uyumu belirlemek için, Şekil 4.10-4.12’de gösterilen deneysel veriler kullanılarak ve Eşitlik (1.4)’ten faydalanılarak  $t/q_t$ ’ye karşı  $t$  grafikleri çizilmiştir. Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24 sırasıyla  $1,5 \times 10^{-5}$  M,  $3,0 \times 10^{-5}$  M ve  $4,5 \times 10^{-5}$  M başlangıç herbisit konsantrasyonuna sahip DQ’nun OMWCNT adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna ait  $t/q_t$ ’ye karşı  $t$  grafiklerini; Şekil 4.25, Şekil 4.26 ve Şekil 4.27 sırasıyla  $1,5 \times 10^{-5}$  M,  $3,0 \times 10^{-5}$  M ve  $4,5 \times 10^{-5}$  M başlangıç herbisit konsantrasyonuna sahip DQ’nun OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna ait  $t/q_t$ ’ye karşı  $t$  grafiklerini ve Şekil 4.28, Şekil 4.29 ve Şekil 4.30 sırasıyla  $1,5 \times 10^{-5}$  M,  $3,0 \times 10^{-5}$  M ve  $4,5 \times 10^{-5}$  M başlangıç herbisit konsantrasyonuna sahip DQ’nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbenti üzerine adsorpsiyonuna ait  $t/q_t$ ’ye karşı  $t$  grafiklerini göstermektedir.



Şekil 4.22. 25 °C’de  $1,5 \times 10^{-5}$  M DQ’nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için psödo-ikinci merteye kinetik model grafiği

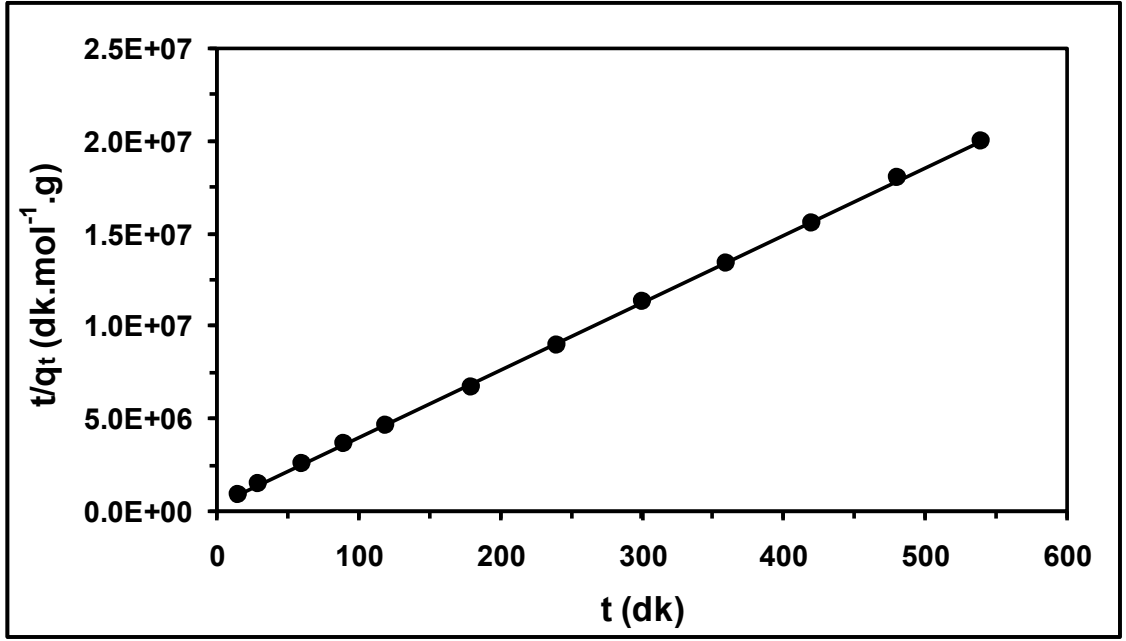


Şekil 4.23. 25 °C'de  $3,0 \times 10^{-5}$  M DQ'nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için psödo-ikinci merteye kinetik model grafiği

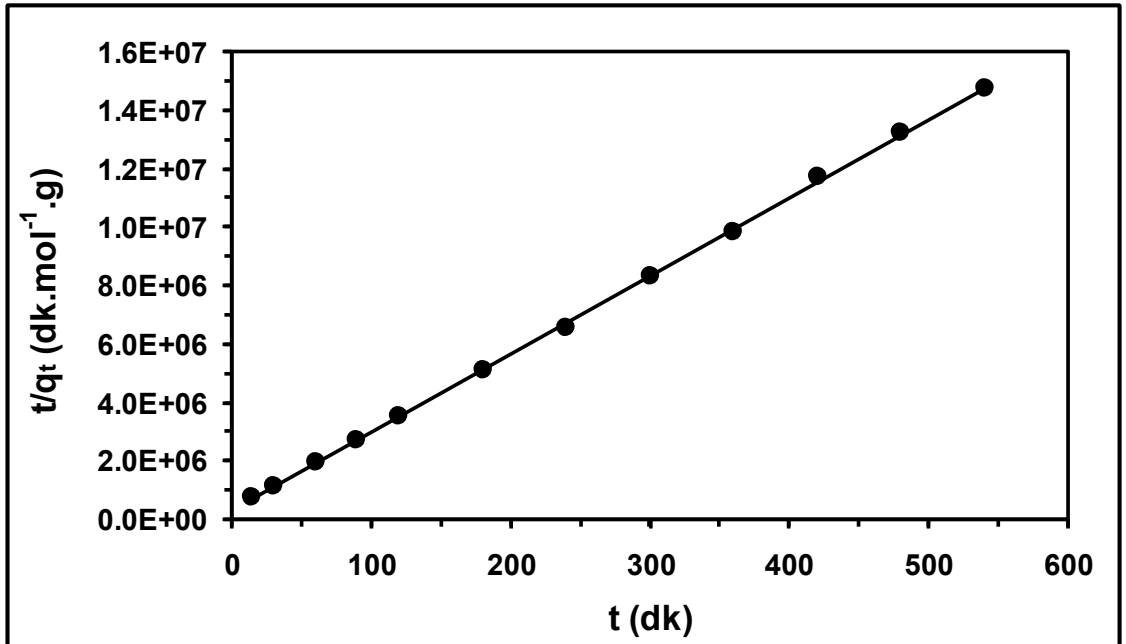


Şekil 4.24. 25 °C'de  $4,5 \times 10^{-5}$  M DQ'nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için psödo-ikinci merteye kinetik model grafiği

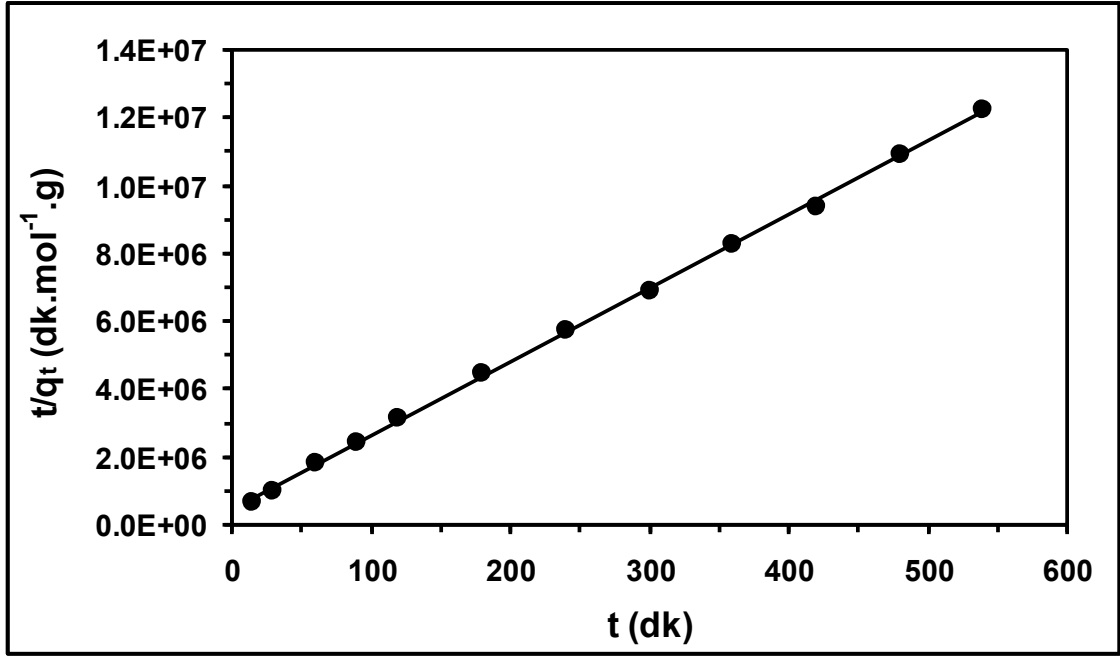




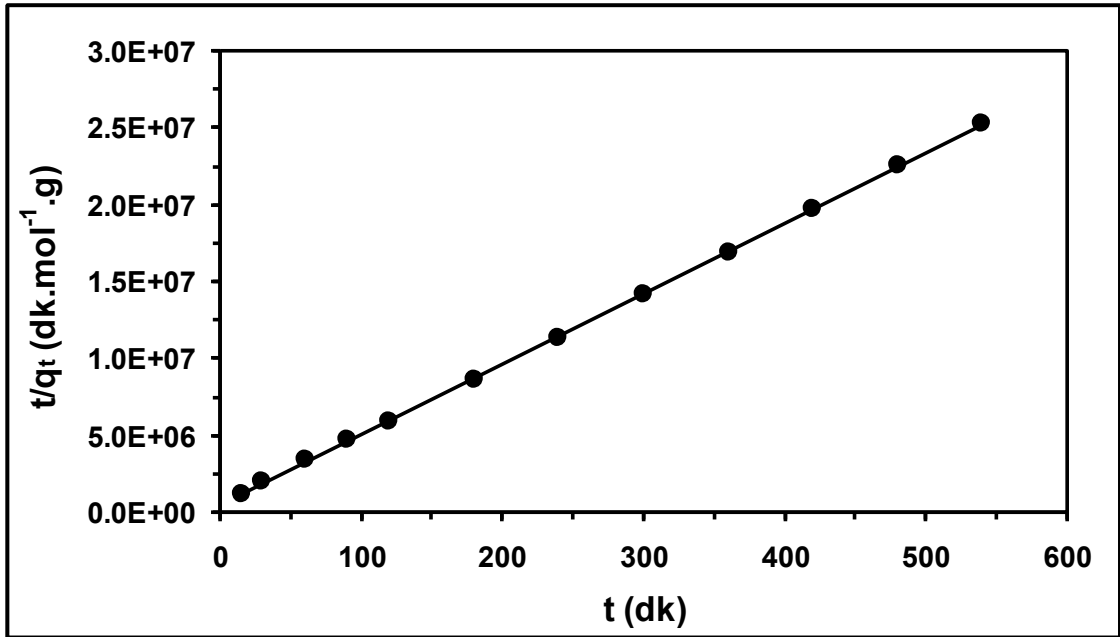
Şekil 4.25. 25 °C'de  $1,5 \times 10^{-5}$  M DQ'nun OMWCNT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  üzerine adsorpsiyonu için psödo-ikinci merteye kinetik model grafiği



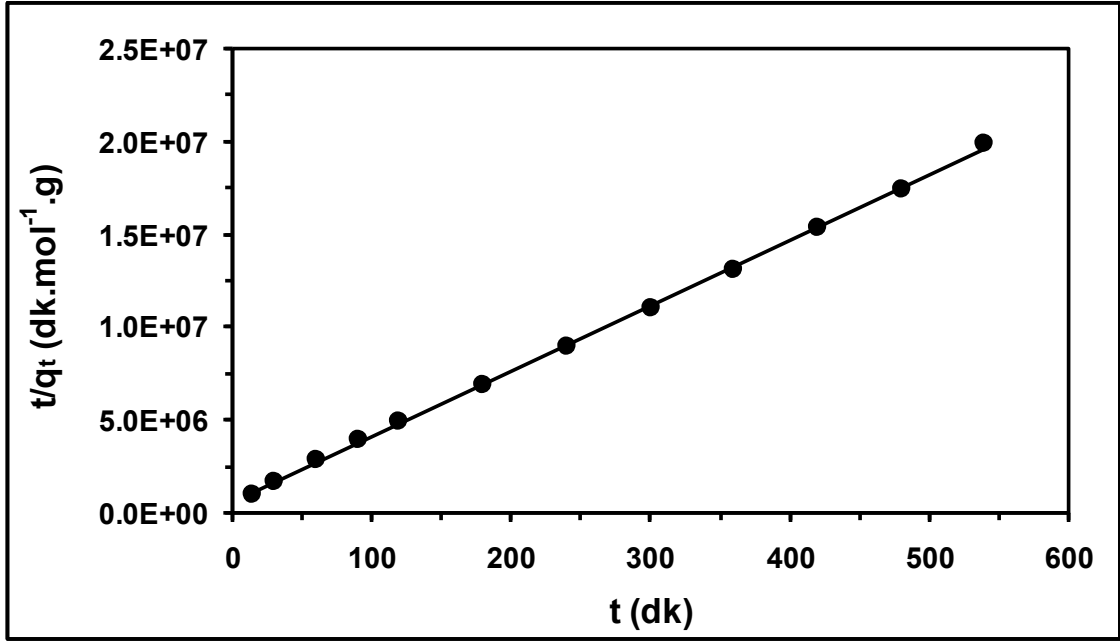
Şekil 4.26. 25 °C'de  $3,0 \times 10^{-5}$  M DQ'nun OMWCNT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  üzerine adsorpsiyonu için psödo-ikinci merteye kinetik model grafiği



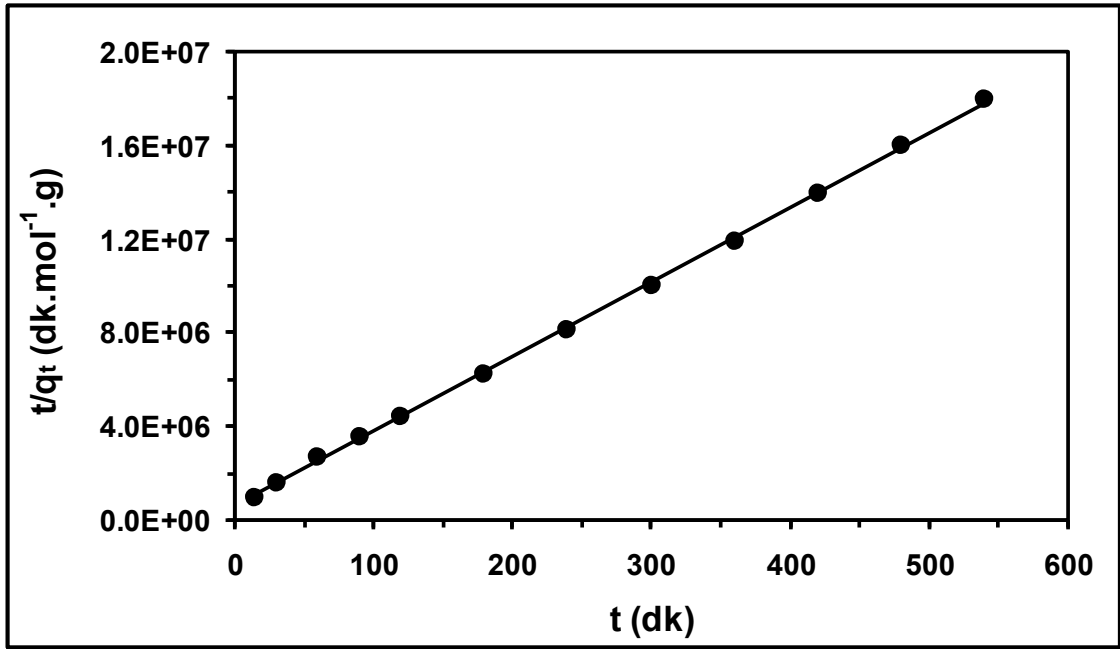
Şekil 4.27. 25 °C'de  $4,5 \times 10^{-5}$  M DQ'nun OMWCNT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  üzerine adsorpsiyonu için psödo-ikinci mertbe kinetik model grafiği



Şekil 4.28. 25 °C'de  $1,5 \times 10^{-5}$  M DQ'nun OMWCNT- $\kappa$ -karagenan- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  üzerine adsorpsiyonu için psödo-ikinci mertbe kinetik model grafiği

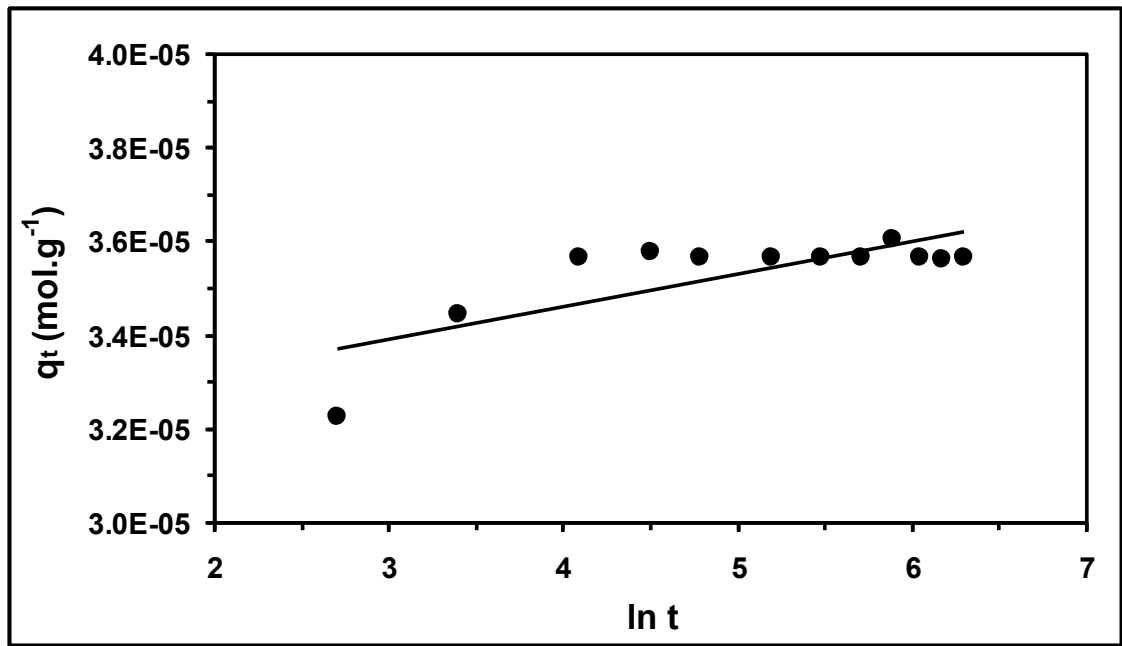


Şekil 4.29. 25 °C'de  $3,0 \times 10^{-5}$  M DQ'nun OMWCNT- $\kappa$ -karagenan- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  üzerine adsorpsiyonu için psödo-ikinci merteye kinetik model grafiği

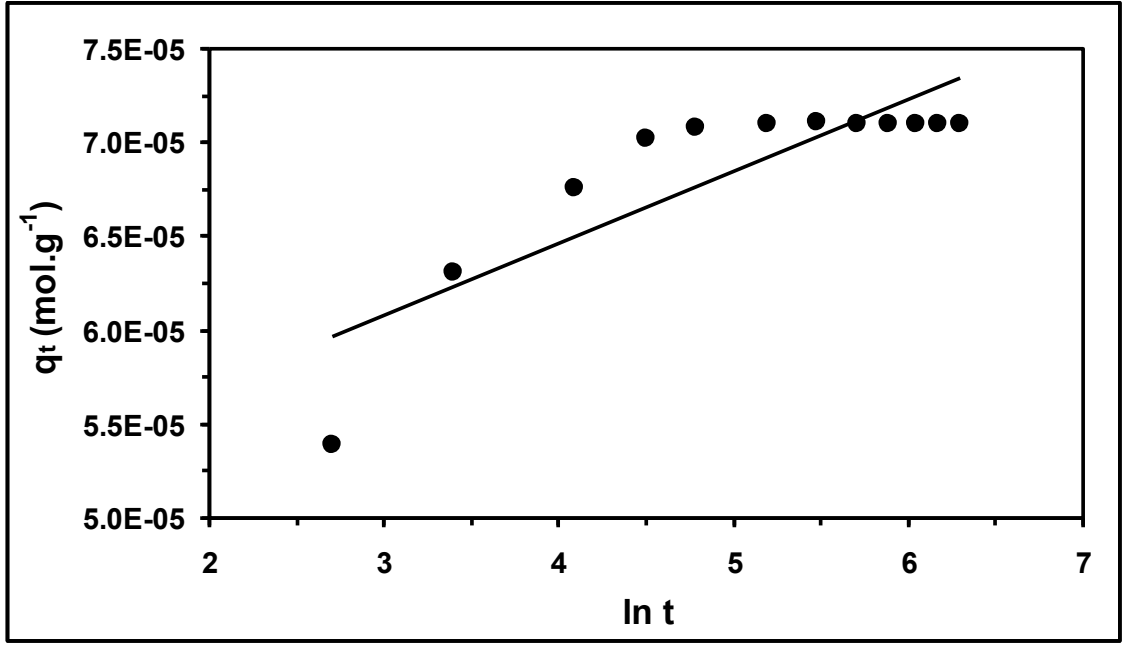


Şekil 4.30. 25 °C'de  $4,5 \times 10^{-5}$  M DQ'nun OMWCNT- $\kappa$ -karagenan- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  üzerine adsorpsiyonu için psödo-ikinci merteye kinetik model grafiği

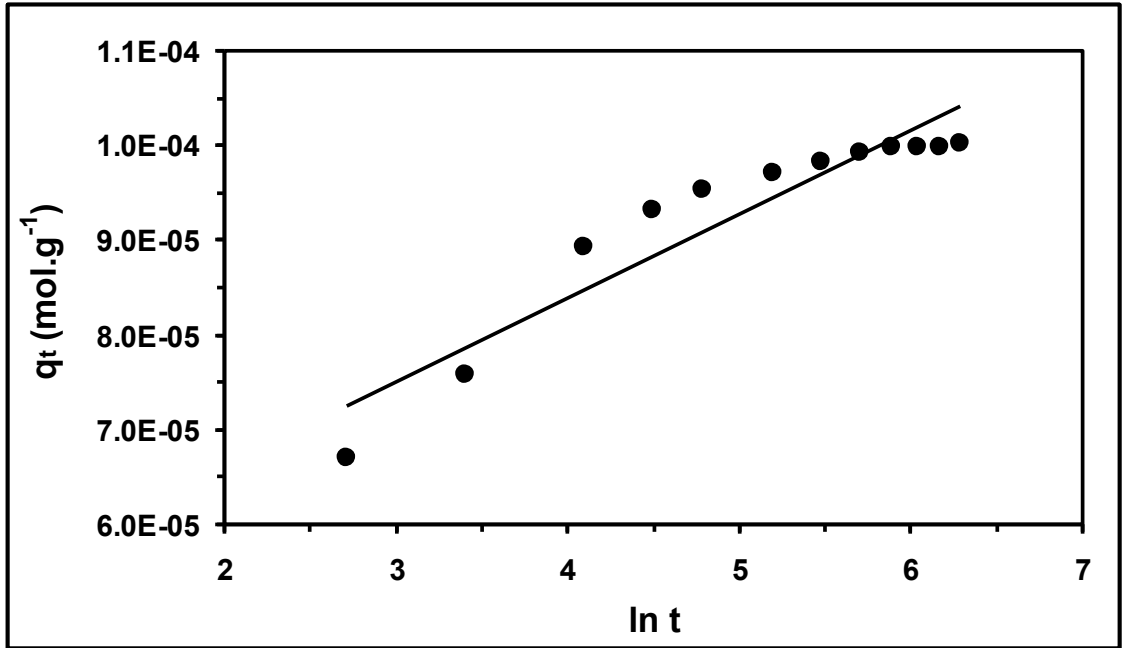
$1,5 \times 10^{-5}$  M,  $3,0 \times 10^{-5}$  M ve  $4,5 \times 10^{-5}$  M başlangıç konsantrasyonuna sahip DQ çözeltilerinin CNT bazlı üç farklı adsorbent üzerine adsorpsiyon kinetiğinin Elovich modeli ile göstermiş olduğu uyum Şekil 4.10-4.12'de gösterilen deneysel kinetik verilerin Eşitlik (1.7)'de kullanılmasıyla çizilen  $q_t$ 'ye karşı  $\ln(t)$  grafiklerinin incelenmesiyle belirlenmiştir.  $1,5 \times 10^{-5}$  M,  $3,0 \times 10^{-5}$  M ve  $4,5 \times 10^{-5}$  M başlangıç konsantrasyonuna sahip DQ'nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonuna ait  $q_t$ 'ye karşı  $\ln(t)$  grafikleri sırasıyla Şekil 4.31'de, Şekil 4.32'de ve Şekil 4.33'te;  $1,5 \times 10^{-5}$  M,  $3,0 \times 10^{-5}$  M ve  $4,5 \times 10^{-5}$  M başlangıç konsantrasyonuna sahip DQ'nun OMWCNT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  üzerine adsorpsiyonuna ait  $q_t$ 'ye karşı  $\ln(t)$  grafikleri sırasıyla Şekil 4.34'te, Şekil 4.35'te ve Şekil 4.36'da ve  $1,5 \times 10^{-5}$  M,  $3,0 \times 10^{-5}$  M ve  $4,5 \times 10^{-5}$  M başlangıç konsantrasyonuna sahip DQ'nun OMWCNT- $\kappa$ -karagenan- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  üzerine adsorpsiyonuna ait  $q_t$ 'ye karşı  $\ln(t)$  grafikleri sırasıyla Şekil 4.37'de, Şekil 4.38'de ve Şekil 4.39'da verilmektedir.



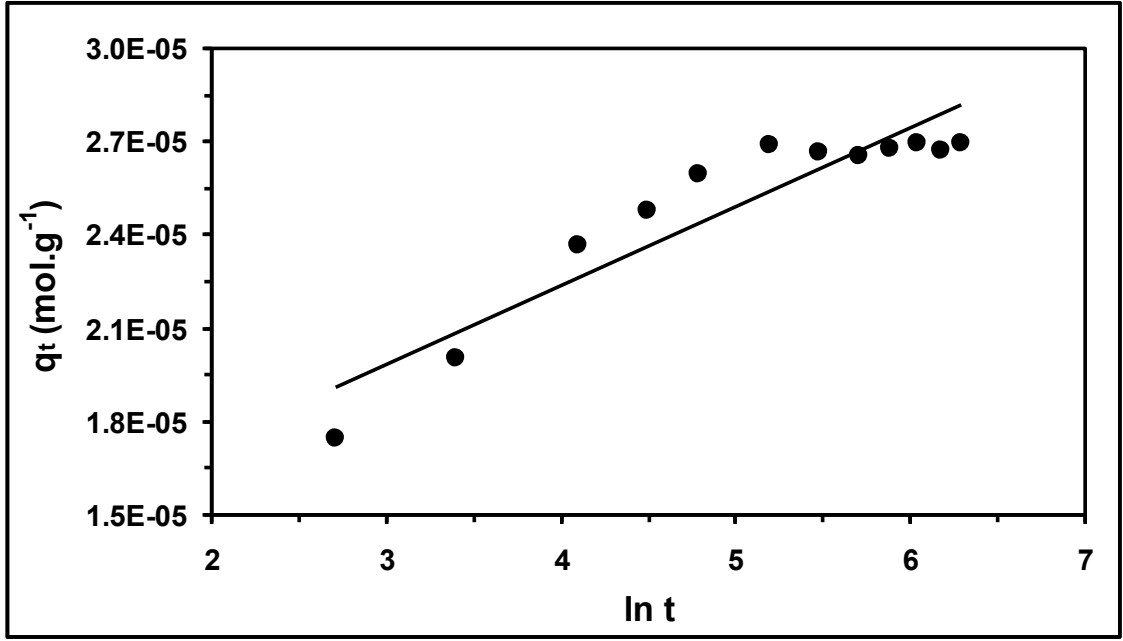
**Şekil 4.31.** 25 °C'de  $1,5 \times 10^{-5}$  M DQ'nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği



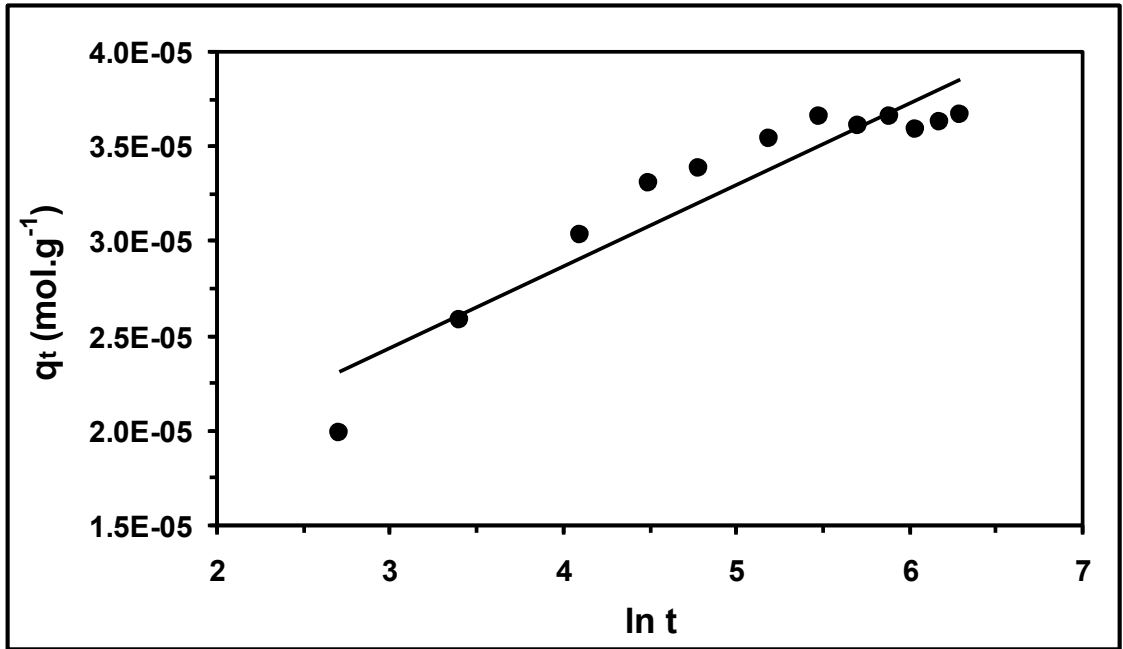
Şekil 4.32. 25 °C’de  $3,0 \times 10^{-5}$  M DQ’nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği



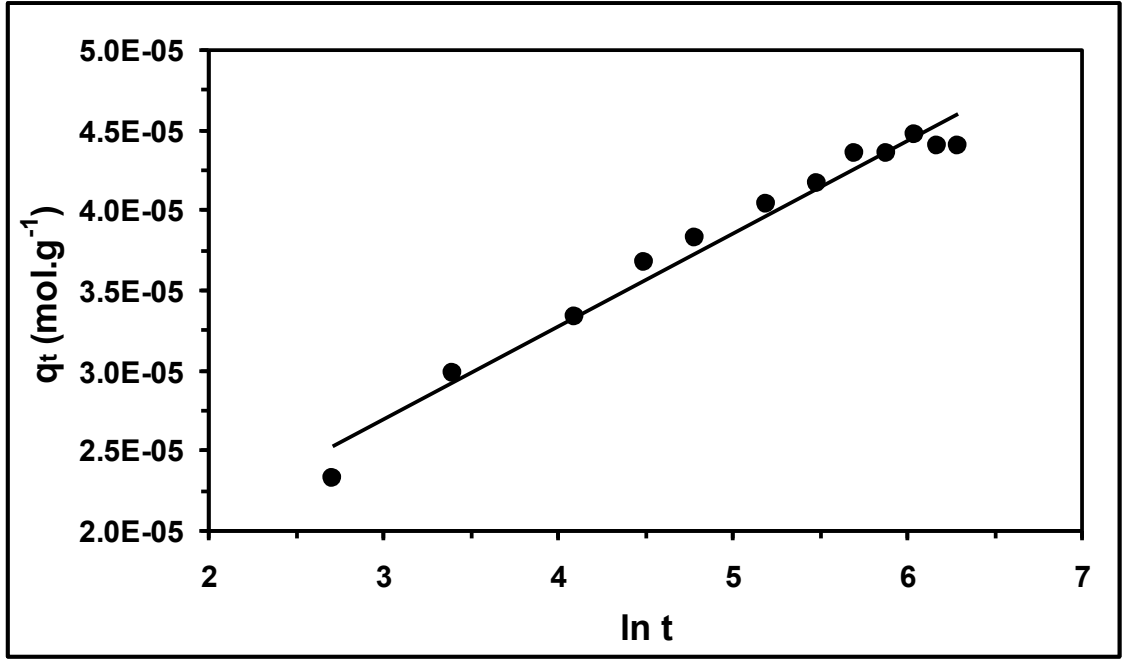
Şekil 4.33. 25 °C’de  $4,5 \times 10^{-5}$  M DQ’nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği



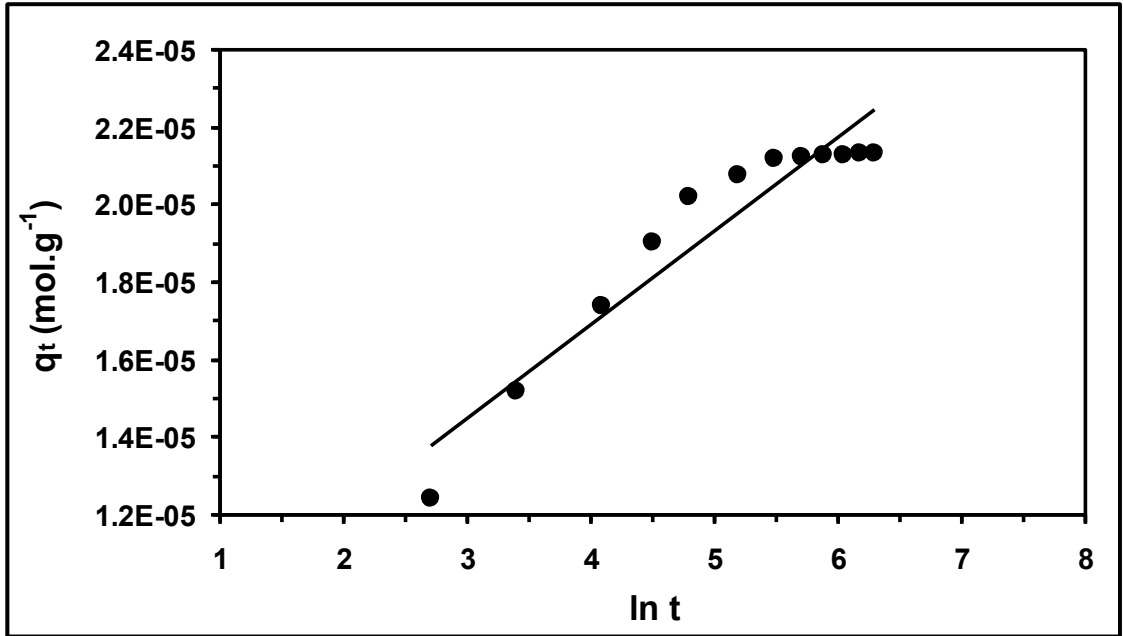
Şekil 4.34. 25 °C'de  $1,5 \times 10^{-5}$  M DQ'nun OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği



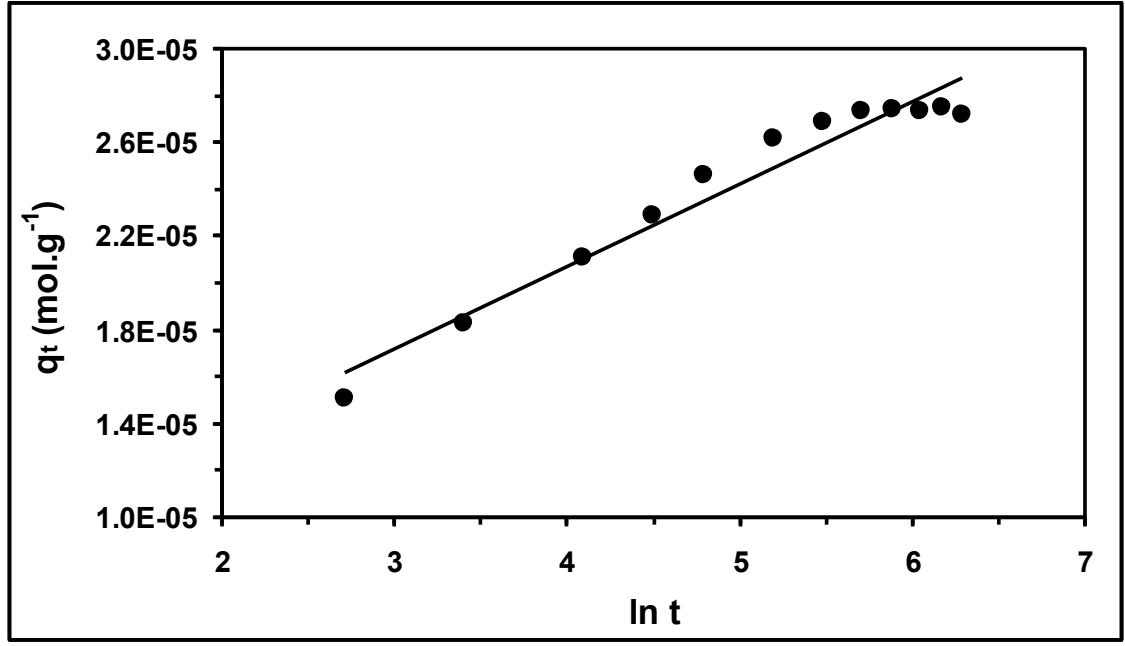
Şekil 4.35. 25 °C'de  $3,0 \times 10^{-5}$  M DQ'nun OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği



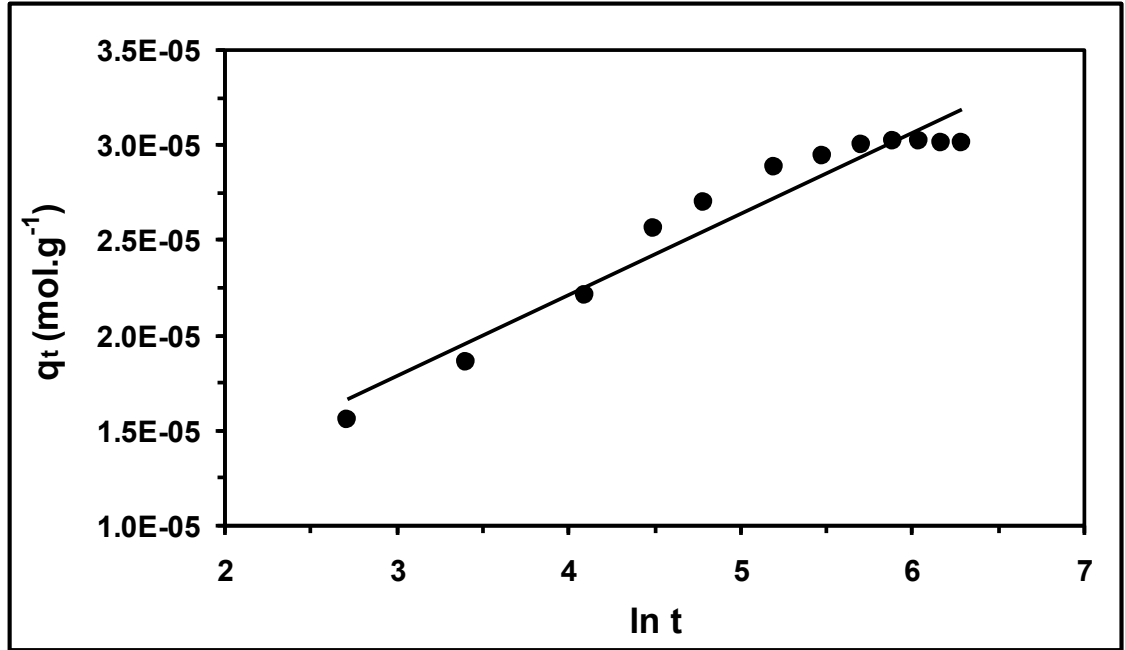
Şekil 4.36. 25 °C’de  $4,5 \times 10^{-5}$  M DQ’nun OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği



Şekil 4.37. 25 °C’de  $1,5 \times 10^{-5}$  M DQ’nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği



Şekil 4.38. 25 °C’de  $3,0 \times 10^{-5}$  M DQ’nun OMWCNT- $\kappa$ -karagenan- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği



Şekil 4.39. 25 °C’de  $4,5 \times 10^{-5}$  M DQ’nun OMWCNT- $\kappa$ -karagenan- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği



Psödo-birinci mertebe kinetik model ile uyumu belirlemek için  $1,5 \times 10^{-5}$  M,  $3,0 \times 10^{-5}$  M ve  $4,5 \times 10^{-5}$  M başlangıç herbisit konsantrasyonuna sahip DQ çözeltilerinin OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.13-4.15'te, OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.16-4.18'de ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.19-4.21'de çizilen  $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiklerinin eğimlerinden elde edilen psödo-birinci mertebe hız sabiti,  $k_1$ , değerleri ve korelasyon katsayısı değerleri Çizelge 4.2'de, psödo-ikinci mertebe kinetik model ile uyumu belirlemek için  $1,5 \times 10^{-5}$  M,  $3,0 \times 10^{-5}$  M ve  $4,5 \times 10^{-5}$  M başlangıç konsantrasyonlarına sahip DQ çözeltilerinin OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.22-4.24'te, OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.25-4.27'de ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.28-4.30'da çizilen  $t/q_t$ 'ye karşı t grafiklerinin eğimlerinden elde edilen  $q_e$  değerleri sayesinde doğruların kayımlarından elde edilen psödo-ikinci mertebe hız sabiti,  $k_2$ , ve  $k_2 \cdot q_e^2$  çarpımı ile bulunan, h ile ifade edilen başlangıç adsorpsiyon hızı ve korelasyon katsayısı değerleri Çizelge 4.3'te ve Elovich kinetik model ile uyumu belirlemek için yine  $1,5 \times 10^{-5}$  M,  $3,0 \times 10^{-5}$  M ve  $4,5 \times 10^{-5}$  M başlangıç konsantrasyonlarına sahip DQ çözeltilerinin OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.31-4.33'te, OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.34-4.36'da ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.37-4.39'da çizilen  $q_t$ 'ye karşı  $\ln(t)$  grafiklerinin eğimlerinden elde edilen  $\beta$  ve kayımlarından elde edilen  $\alpha$  değerleri, korelasyon katsayısı değerleri ile birlikte Çizelge 4.4'te gösterilmektedir.

**Çizelge 4.2.** 25 °C'de farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip DQ'nun OMWCNT, OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonuna ilişkin psödo-birinci mertebe kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları

Adsorbent	Başlangıç DQ konsantrasyonu (M)	$k_1$ ( $10^{-3} dk^{-1}$ )	$r^2$
OMWCNT	$1,5 \times 10^{-5}$	3,821	0,1425
OMWCNT	$3,0 \times 10^{-5}$	8,503	0,4657
OMWCNT	$4,5 \times 10^{-5}$	11,50	0,9047
OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$1,5 \times 10^{-5}$	10,12	0,7630
OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$3,0 \times 10^{-5}$	10,61	0,6746
OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$4,5 \times 10^{-5}$	8,869	0,6442
OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$1,5 \times 10^{-5}$	13,01	0,9746
OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$3,0 \times 10^{-5}$	10,44	0,8133
OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$4,5 \times 10^{-5}$	11,84	0,7597

**Çizelge 4.3.** 25 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip DQ’nun OMWCNT, OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonuna ilişkin psödo-ikinci mertbe kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları

Adsorbent	Başlangıç DQ konsantrasyonu (M)	k <sub>2</sub> (10 <sup>3</sup> g.mol <sup>-1</sup> . dk <sup>-1</sup> )	h (10 <sup>-5</sup> mol. g <sup>-1</sup> .dk <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>
OMWCNT	1,5x10 <sup>-5</sup>	62,89	8,037	1,000
OMWCNT	3,0x10 <sup>-5</sup>	5,241	2,678	1,000
OMWCNT	4,5x10 <sup>-5</sup>	1,139	1,182	1,000
OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,5x10 <sup>-5</sup>	4,465	0,3346	0,9998
OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3,0x10 <sup>-5</sup>	2,243	0,3137	0,9997
OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4,5x10 <sup>-5</sup>	1,074	0,2271	0,9994
OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,5x10 <sup>-5</sup>	3,879	0,1861	0,9998
OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3,0x10 <sup>-5</sup>	2,122	0,1710	0,9996
OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4,5x10 <sup>-5</sup>	1,713	0,1689	0,9996

**Çizelge 4.4.** 25 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip DQ’nun OMWCNT, OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonuna ilişkin Elovich kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları

Adsorbent	Başlangıç DQ konsantrasyonu (M)	α (10 <sup>-5</sup> mol. g <sup>-1</sup> .dk <sup>-1</sup> )	β (10 <sup>5</sup> )	r <sup>2</sup>
OMWCNT	1,5x10 <sup>-5</sup>	0,0000	14,49	0,5878
OMWCNT	3,0x10 <sup>-5</sup>	0,0002	2,611	0,7247
OMWCNT	4,5x10 <sup>-5</sup>	223,4	1,136	0,8887
OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,5x10 <sup>-5</sup>	33,07	3,968	0,8676
OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3,0x10 <sup>-5</sup>	6,135	2,326	0,8880
OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4,5x10 <sup>-5</sup>	3,029	1,727	0,9724
OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,5x10 <sup>-5</sup>	4,781	4,132	0,9095
OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3,0x10 <sup>-5</sup>	2,308	2,841	0,9531
OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4,5x10 <sup>-5</sup>	0,5059	2,342	0,9434

DQ’nun adsorpsiyon kinetiğinin hangi kinetik modelle daha iyi uyum gösterdiğini belirlemek için Çizelge 4.2-4.4’te verilen korelasyon katsayısı değerleri karşılaştırılmıştır. Bu çizelgelerde yer alan korelasyon katsayıları incelendiğinde, en

yüksek korelasyon katsayısı değerlerinin ( $r^2 \geq 0,9994$ ) Çizelge 4.3'te olduğu görülmektedir. Bu durum, DQ herbisitinin CNT bazlı adsorbentler üzerine adsorpsiyon kinetiğinin çalışılan kinetik modeller arasında en iyi psödo-ikinci merteye kinetik modellerle uyum gösterdiğini belirtmektedir. Psödo-ikinci merteye hız sabiti olan  $k_2$  ve başlangıç adsorpsiyon hızı olan  $h$  değerlerinin, başlangıç herbisit konsantrasyonu arttıkça azaldığı, bunun yanı sıra en yüksek  $h$  değerlerinin OMWCNT adsorbenti ile elde edildiği görülmektedir (Çizelge 4.3). Bu durum, DQ herbisitinin OMWCNT adsorbenti üzerine adsorpsiyonunun manyetik özellikli adsorbentlerden daha hızlı gerçekleştiği anlamına gelmektedir. K-karagenan ve  $Fe_3O_4$  ile yapılan modifikasyon işlemleri, OMWCNT adsorbenti yüzeyinde DQ ile etkileşime girebilecek alanların azalmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle; başlangıç adsorpsiyon hızı, OMWCNT ile yürütülen çalışmalarda diğer adsorbentlere kıyasla daha yüksektir.

Literatürde, çeşitli pestisitlerin veya herbisitlerin CNT'ler üzerine adsorpsiyon yoluyla sulu çözeltiden uzaklaştırılması çalışmalarında da adsorpsiyon kinetiği ile ilgili benzer sonuçlar yer almaktadır. Arasteh vd. (2010) tarafından yapılan bir araştırmada, herbisit endüstrisinde kullanılan 2-nitrofenolün MWCNT ve MWCNT-COOH adsorbentleri üzerine adsorpsiyonu çalışılmış ve farklı başlangıç konsantrasyonlarıyla yapılan çalışmada deneysel kinetik verilerin psödo-birinci merteye, psödo-ikinci merteye ve Elovich kinetik modelleri ile uyumu incelenmiş ve psödo-ikinci merteye kinetik model ile deneysel kinetik verilerin oldukça iyi uyum gösterdiği rapor edilmiştir.

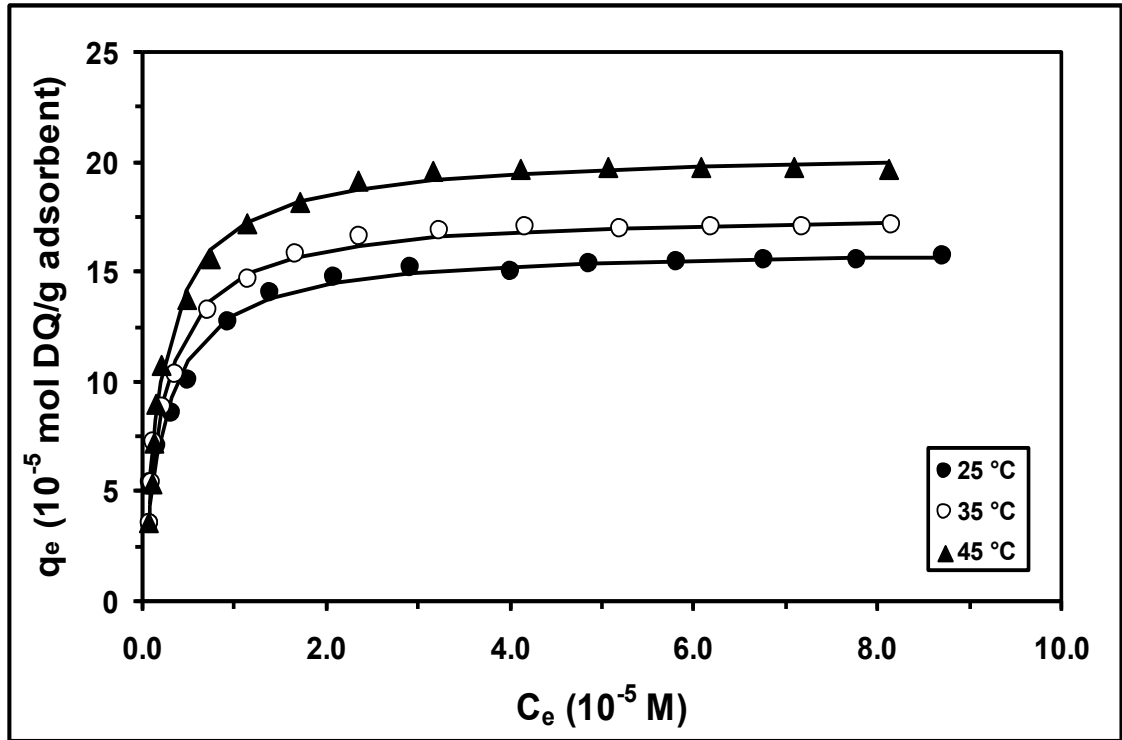
Deng vd. (2012), yaygın olarak kullanılan bir herbisit olan diüronun sulu çözeltiden MWCNT ve  $HNO_3$  kullanılarak hazırlanan okside edilmiş MWCNT (OMWCNT) üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Bu çalışmada, adsorpsiyon kinetiğinin her iki adsorbent için de benzer olduğu ve elde edilen verilerde korelasyon katsayısı değerlerinden ( $r^2 > 0,9860$ ) adsorpsiyon kinetiğinin psödo-ikinci merteye kinetik model ile uyumlu olduğu belirtilmiştir. Ayrıca; hız sabiti değerlerinden, diüronun MWCNT üzerine adsorpsiyonunun OMWCNT üzerine adsorpsiyonundan daha hızlı gerçekleştiği ve buna oksidasyon işleminin MWCNT yüzeyinde meydana getirdiği değişimin sebep olduğu bildirilmiştir.

Dehghani vd. (2016)'nin yapmış olduğu çalışmada, plastik, deri, ilaç ve pestisit endüstrisinde kullanılan toksik fenolün, SWCNT ve MWCNT üzerine adsorpsiyonunun kinetiği araştırılmıştır. Çalışmada dört farklı başlangıç fenol konsantrasyonu kullanılmış ve fenolün SWCNT ve MWCNT üzerine adsorpsiyon kinetiğinin psödo-ikinci merteye kinetik modeli takip ettiği görülmüştür.

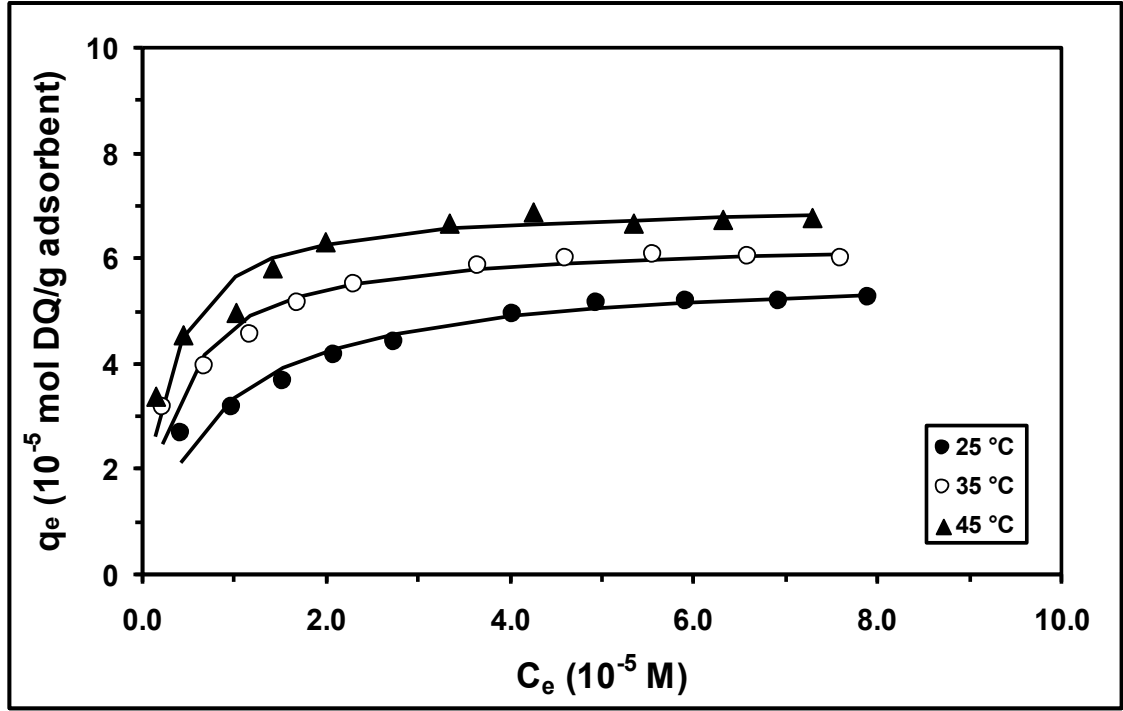
Guan vd. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada, bazı pestisit formülasyonlarında bulunan lineer alkilbenzen sülfonatların (LAS) dört farklı türünün sulu ortamdan uzaklaştırılmasında, karboksil modifiyeli MWCNT (CMMWCNT) üzerine adsorpsiyon davranışının araştırılması amaçlanmıştır. 25 °C'de farklı başlangıç LAS konsantrasyonları kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon kinetiği çalışmaları sonucu elde edilen korelasyon katsayısı değerleri incelendiğinde, LAS'ların CMMWCNT üzerindeki adsorpsiyonunun psödo-ikinci merteye kinetik modeli izlediği belirlenmiştir.

### 4.3. DQ'nun CNT Bazlı Farklı Adsorbentler Üzerine Adsorpsiyonu İçin İzoterm Verilerinin Langmuir, Freundlich ve Temkin Modelleri ile Uyumluluğu

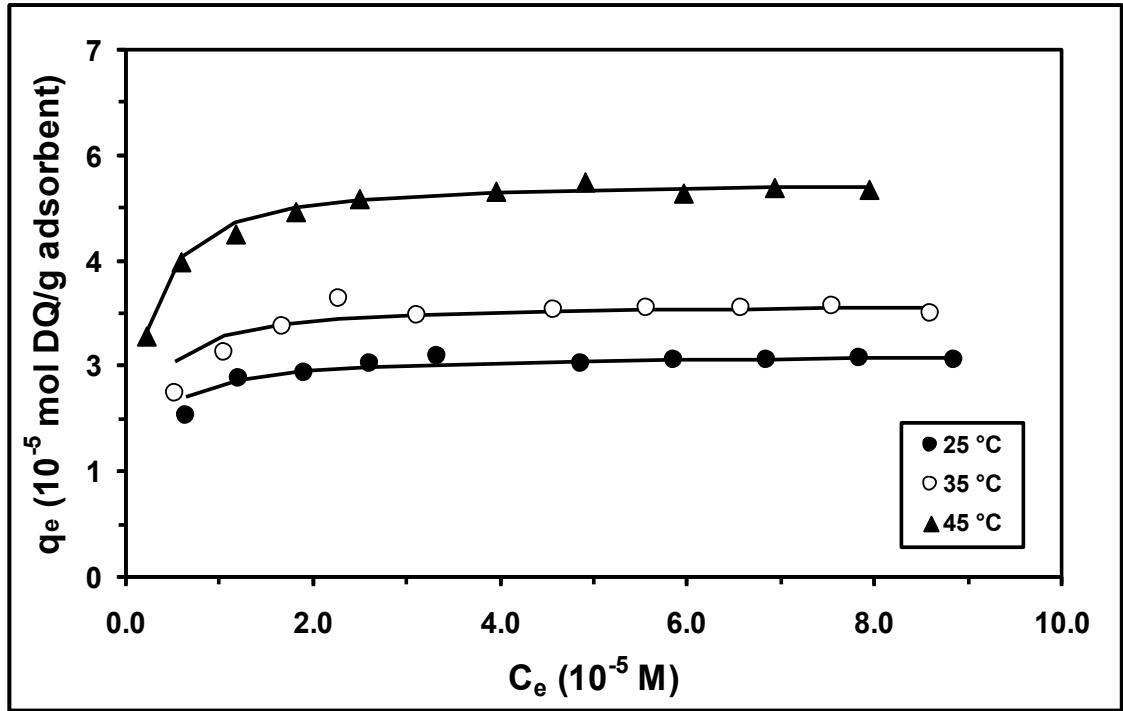
OMWCNT, OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbentleri üzerine DQ herbisitinin adsorpsiyon davranışına ait deneysel izoterm verilerini elde etmek için Bölüm 3.2.4'te anlatılan adsorpsiyon izotermi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. DQ'nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermi Şekil 4.40'ta, DQ'nun OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermi Şekil 4.41'de ve DQ'nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermi Şekil 4.42'de gösterilmektedir.



Şekil 4.40. DQ'nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermi (Düz çizgiler Langmuir izotermi göstermektedir)



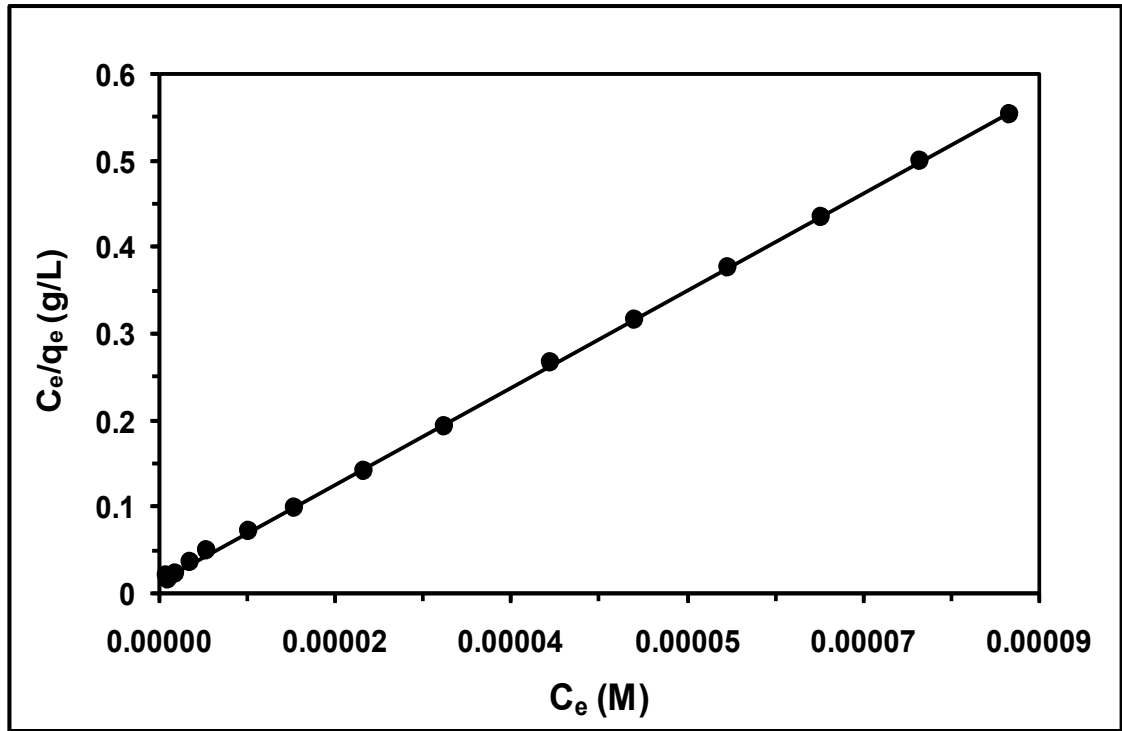
Şekil 4.41. DQ'nun OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermi (Düz çizgiler Langmuir izotermi göstermektedir)



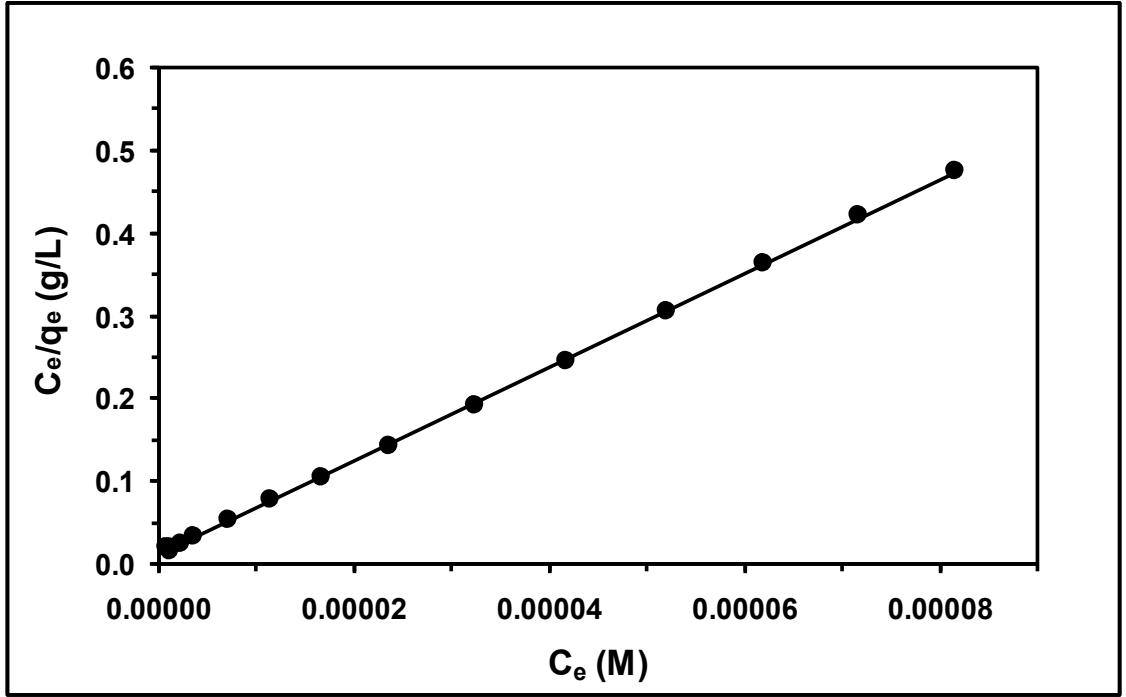
Şekil 4.42. DQ'nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermi (Düz çizgiler Langmuir izotermi göstermektedir)

OMWCNT, OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbentleri üzerine DQ'nun adsorpsiyonuna ait deneysel izoterm verilerinin, hangi adsorpsiyon izoterm modeli ile en iyi şekilde temsil edildiğini belirlemek için deneysel izoterm verilerinin Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleriyle uyumları test edilmiştir.

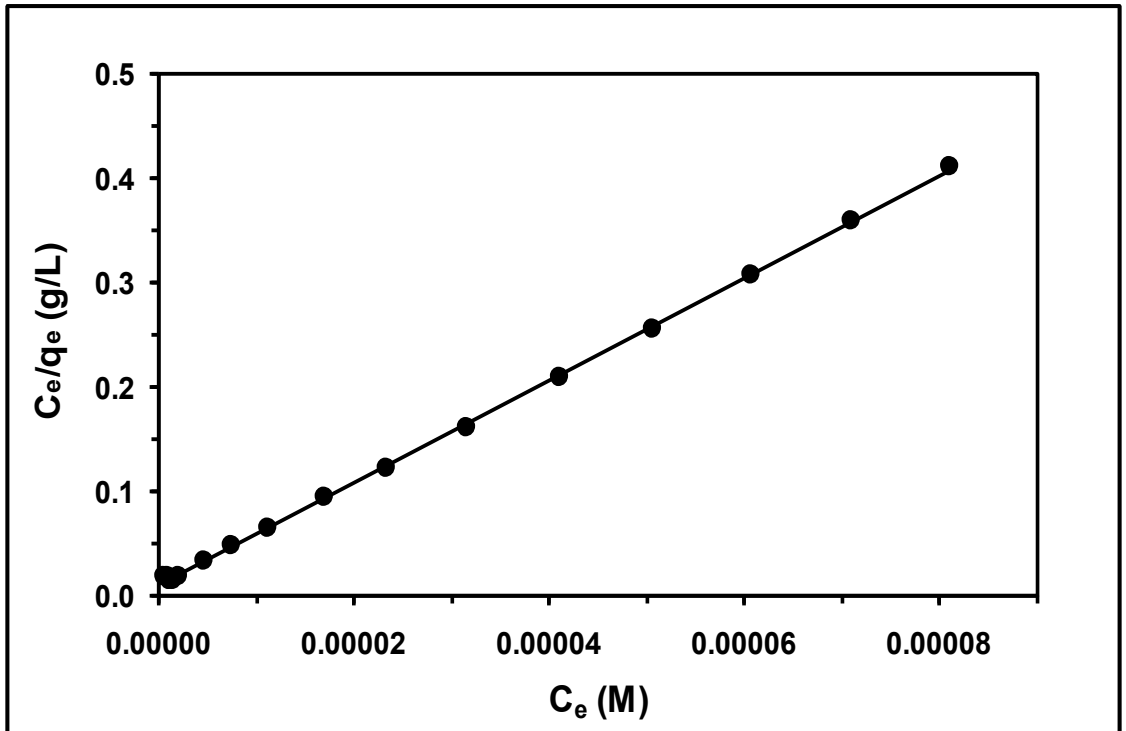
OMWCNT, OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbentleri üzerine DQ adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel izoterm verilerinin Langmuir izoterm modeli ile göstermiş olduğu uyumu belirlemek amacıyla Şekil 4.40-4.42'de yer alan deneysel veriler kullanılmış ve Eşitlik (1.9)'dan faydalanılarak  $C_e/q_e$ 'ye karşı  $C_e$  grafikleri çizilmiştir. 25, 35 ve 45 °C'de OMWCNT adsorbenti üzerine DQ'nun adsorpsiyonuna ait  $C_e/q_e$ 'ye karşı  $C_e$  grafikleri sırasıyla Şekil 4.43'te, Şekil 4.44'te ve Şekil 4.45'te; 25, 35 ve 45 °C'de OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbenti üzerine DQ'nun adsorpsiyonuna ait  $C_e/q_e$ 'ye karşı  $C_e$  grafikleri sırasıyla Şekil 4.46'da, Şekil 4.47'de ve Şekil 4.48'de ve 25, 35 ve 45 °C'de OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbenti üzerine DQ'nun adsorpsiyonuna ait  $C_e/q_e$ 'ye karşı  $C_e$  grafikleri sırasıyla Şekil 4.49'da, Şekil 4.50'de ve Şekil 4.51'de gösterilmektedir.



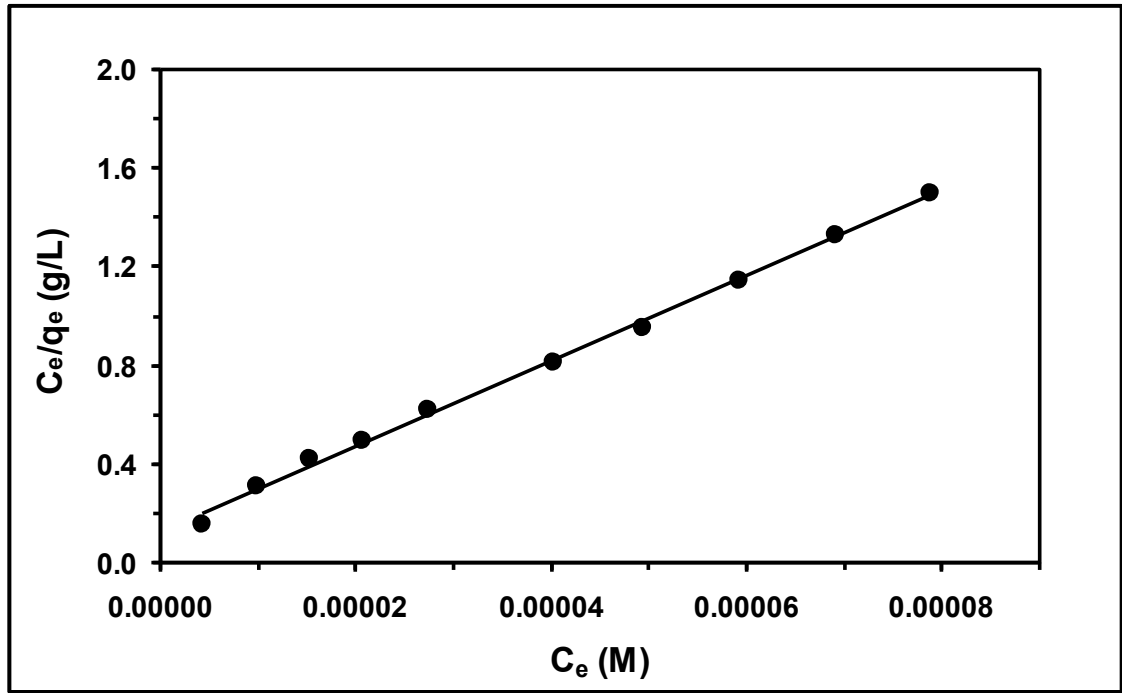
Şekil 4.43. 25 °C'de DQ'nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği



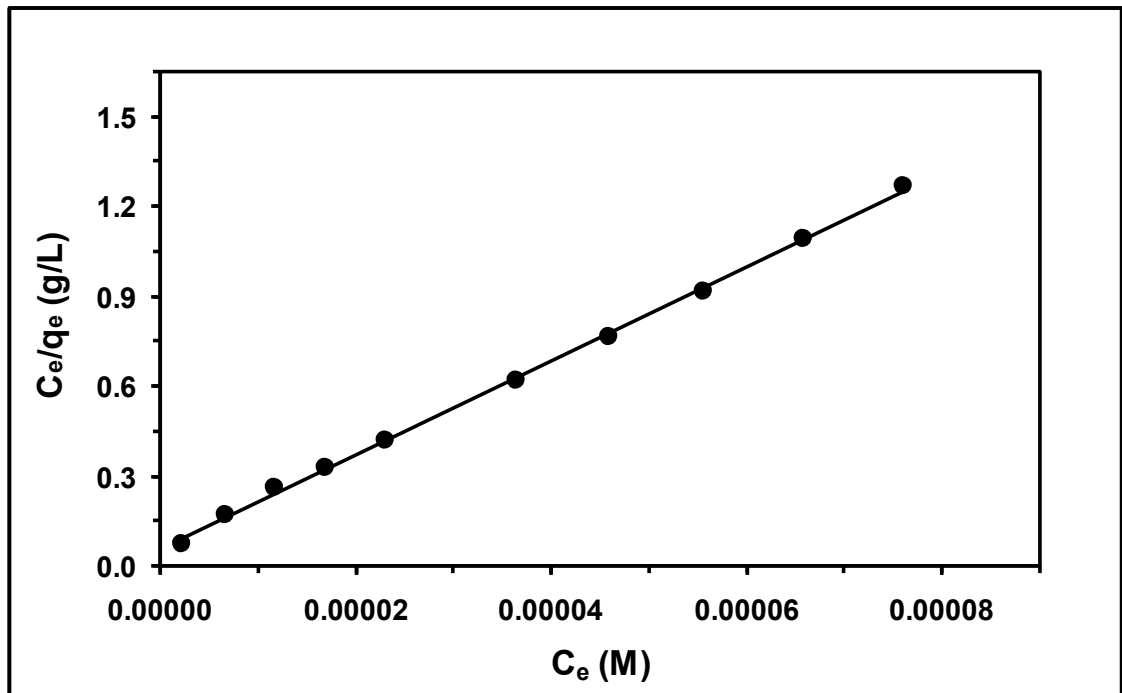
Şekil 4.44. 35 °C’de DQ’nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği



Şekil 4.45. 45 °C’de DQ’nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği

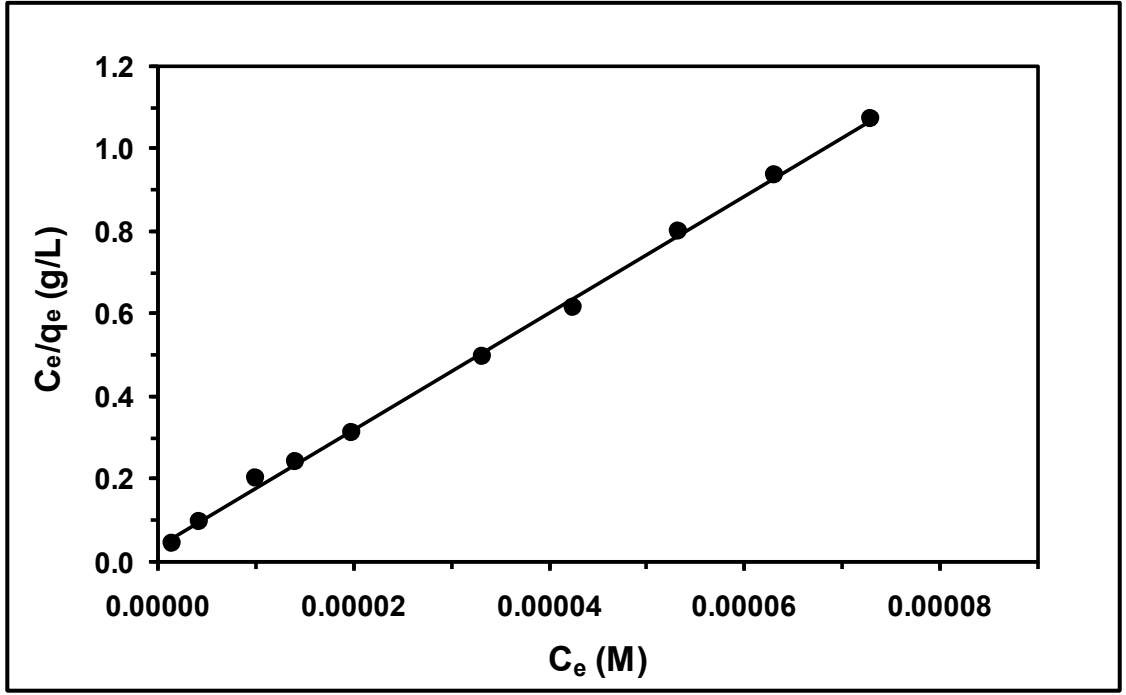


Şekil 4.46. 25 °C’de DQ’nun OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği

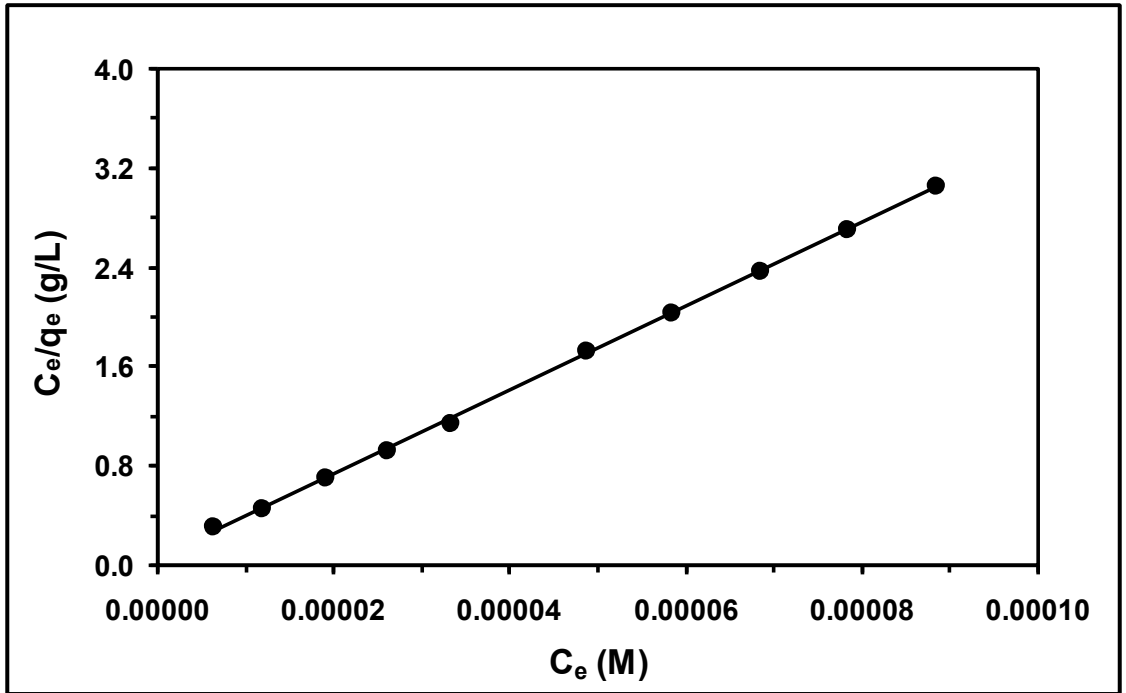


Şekil 4.47. 35 °C’de DQ’nun OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği

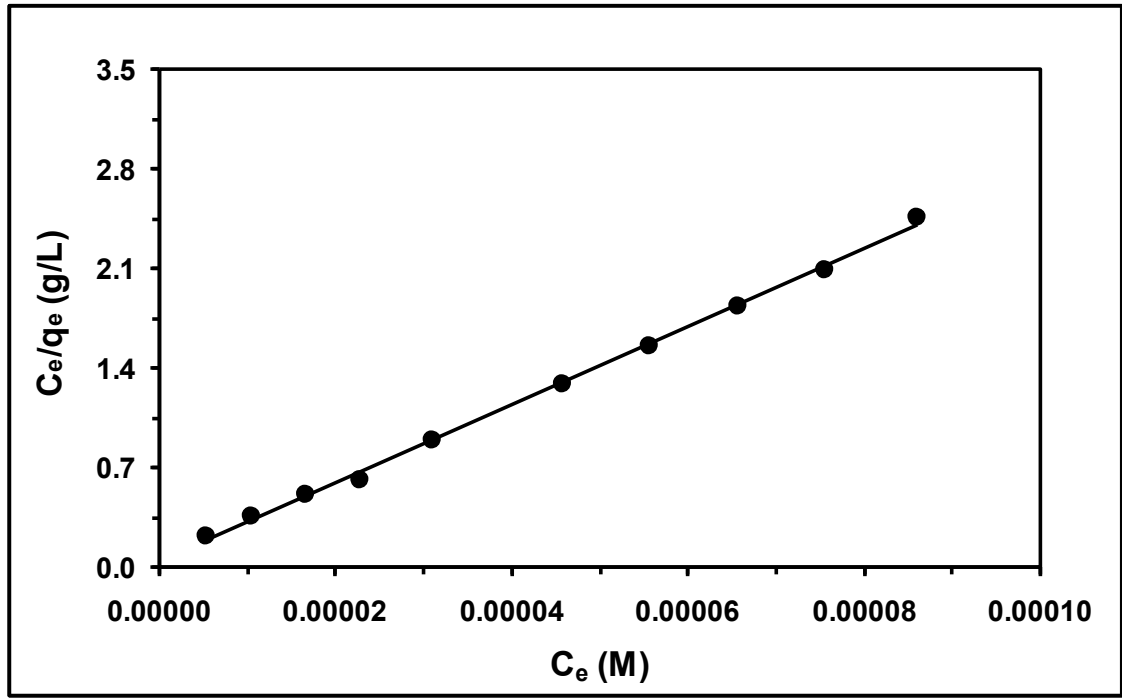




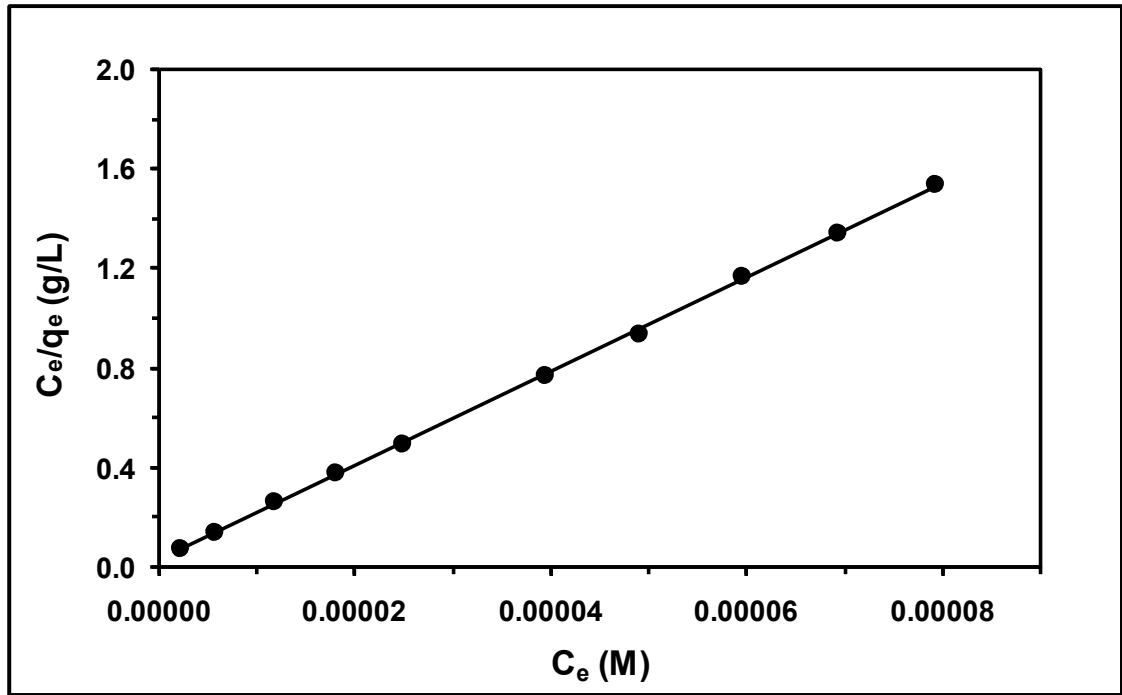
Şekil 4.48. 45 °C'de DQ'nun OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği



Şekil 4.49. 25 °C'de DQ'nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği

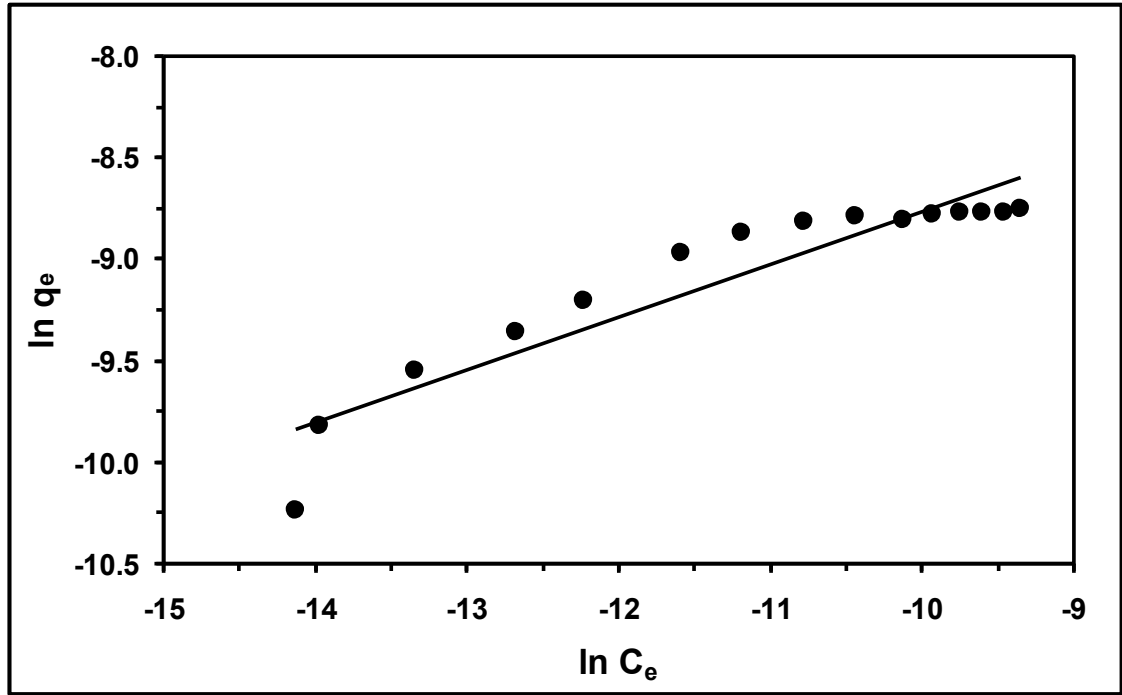


Şekil 4.50. 35 °C’de DQ’nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği

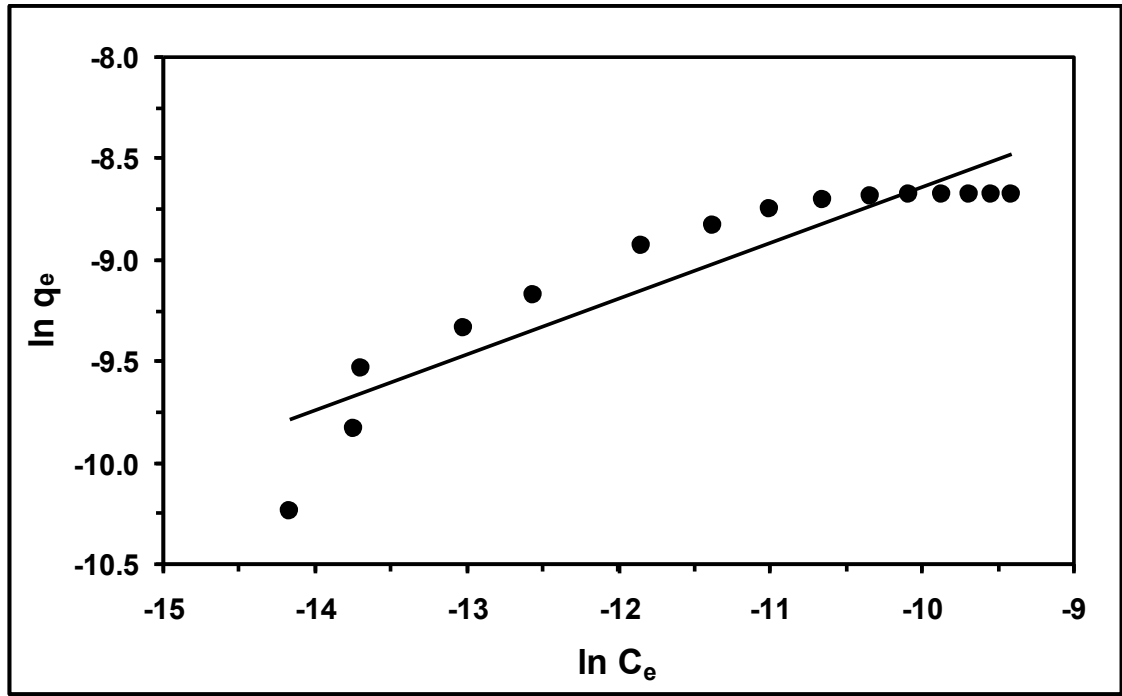


Şekil 4.51. 45 °C’de DQ’nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği

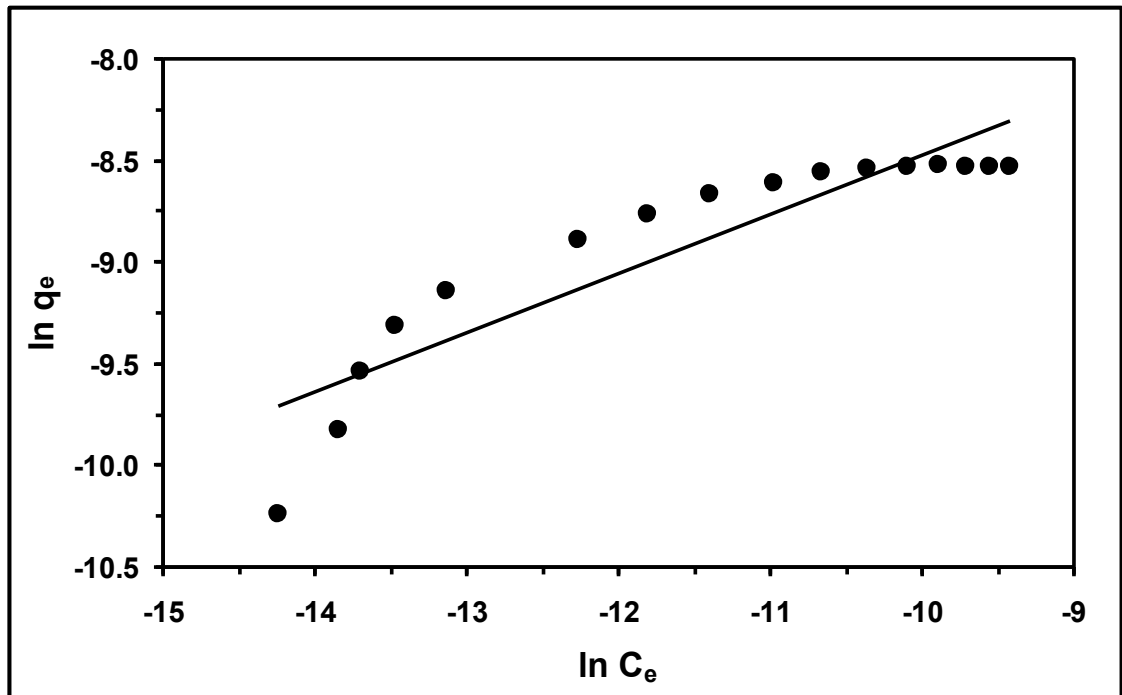
DQ'nun OMWCNT, OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbentleri üzerine adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izoterm verilerinin Freundlich izoterm modeli ile göstermiş olduğu uyumu belirlemek için Şekil 4.40-4.42'de gösterilen deneysel veriler kullanılarak, Eşitlik (1.11)'e göre  $\ln(q_e)$ 'ye karşı  $\ln(C_e)$  grafikleri çizilmiştir. 25, 35 ve 45 °C'de OMWCNT adsorbenti üzerine DQ'nun adsorpsiyonuna ait  $\ln(q_e)$ 'ye karşı  $\ln(C_e)$  grafikleri sırasıyla Şekil 4.52'de, Şekil 4.53'te ve Şekil 4.54'te; 25, 35 ve 45 °C'de OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbenti üzerine DQ'nun adsorpsiyonuna ait  $\ln(q_e)$ 'ye karşı  $\ln(C_e)$  grafikleri sırasıyla Şekil 4.55'te, Şekil 4.56'da ve Şekil 4.57'de ve 25, 35 ve 45 °C'de OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbenti üzerine DQ'nun adsorpsiyonuna ait  $\ln(q_e)$ 'ye karşı  $\ln(C_e)$  grafikleri sırasıyla Şekil 4.58'de, Şekil 4.59'da ve Şekil 4.60'ta verilmektedir.



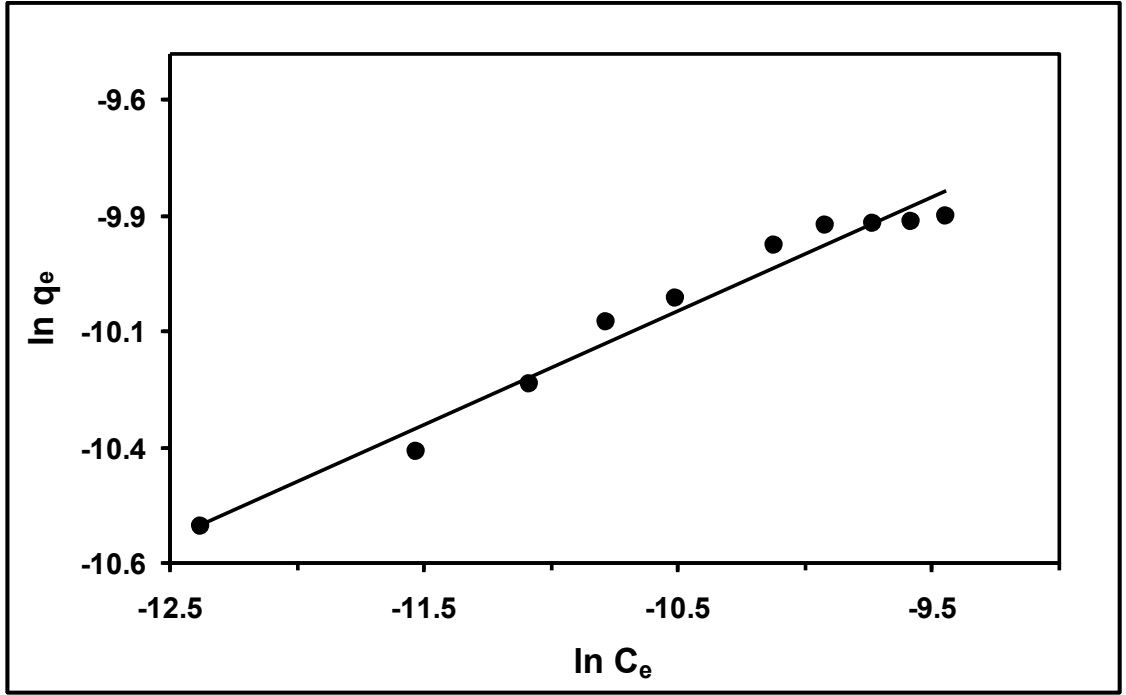
Şekil 4.52. 25 °C'de DQ'nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği



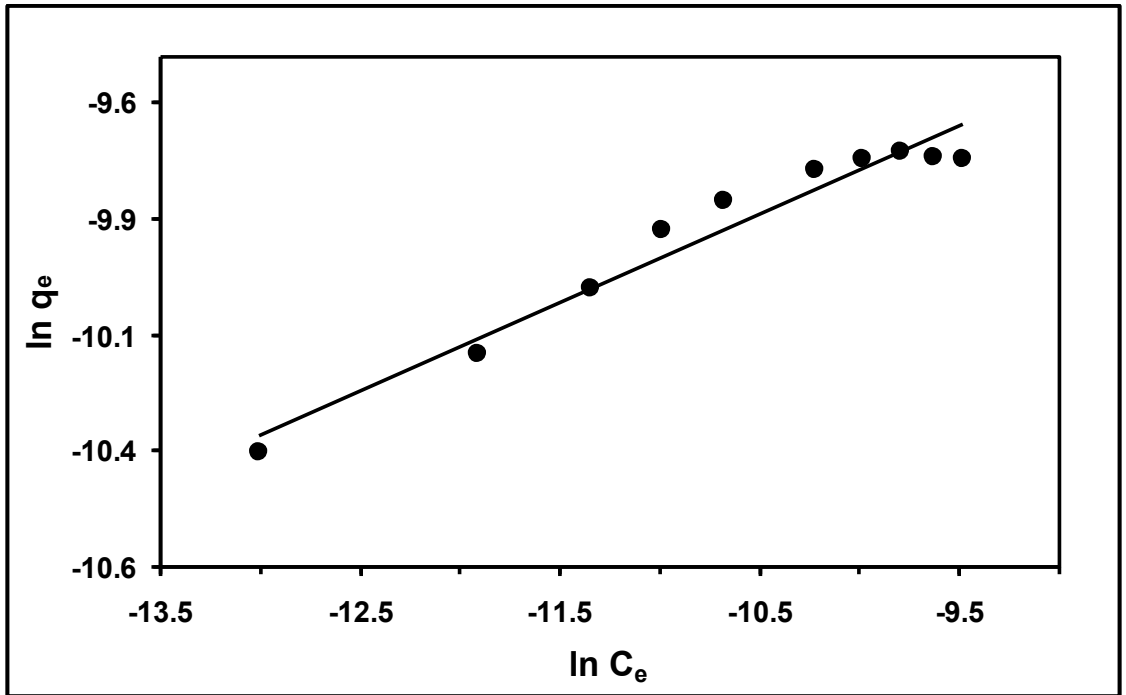
Şekil 4.53. 35 °C’de DQ’nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği



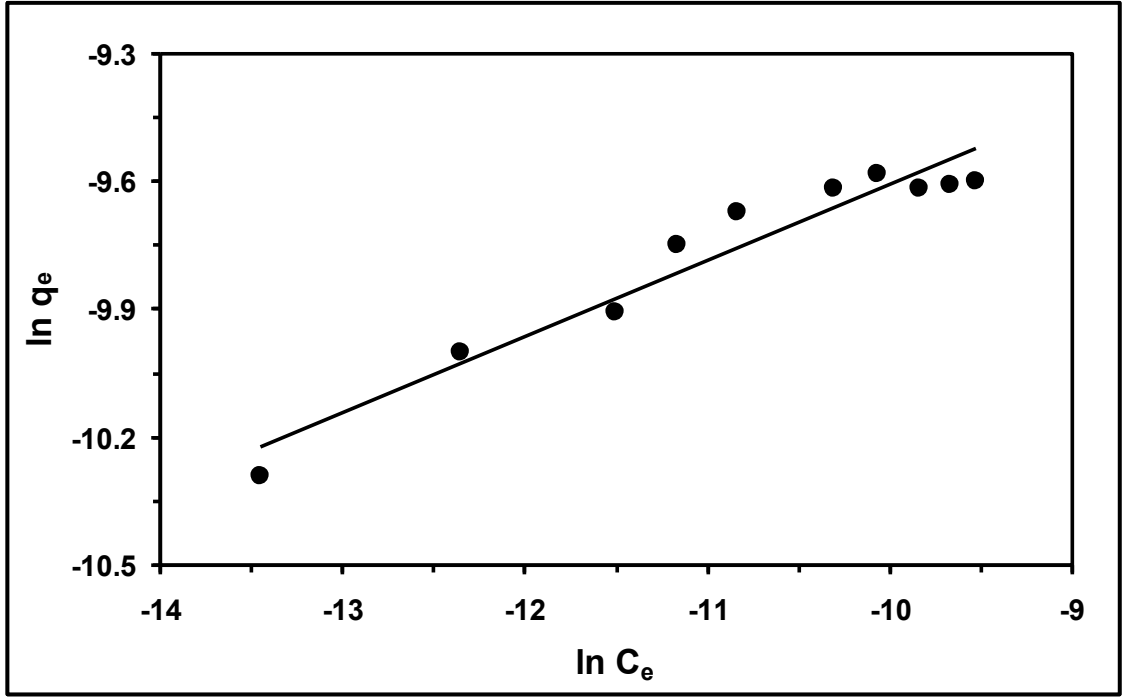
Şekil 4.54. 45 °C’de DQ’nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği



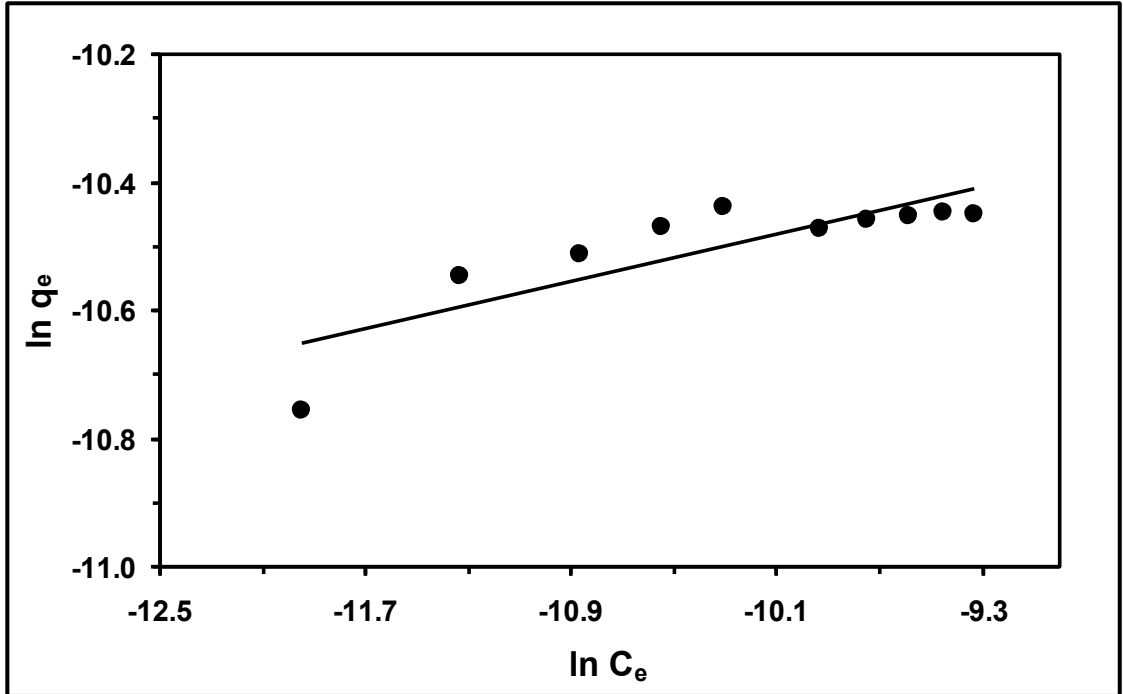
Şekil 4.55. 25 °C’de DQ’nun OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği



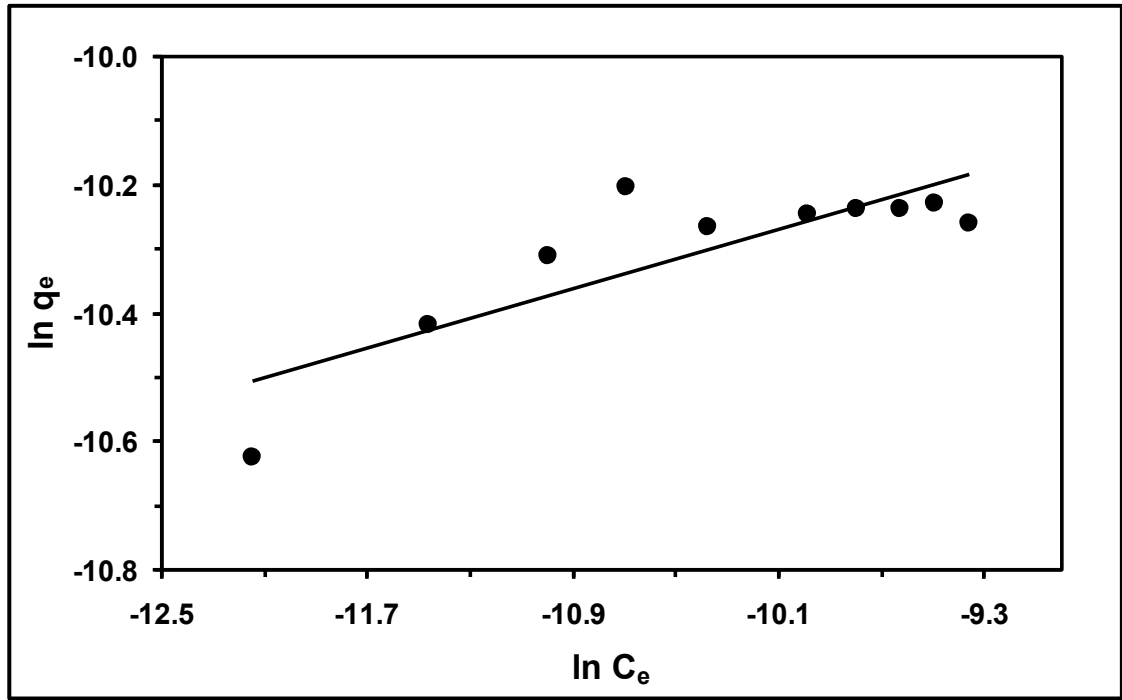
Şekil 4.56. 35 °C’de DQ’nun OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği



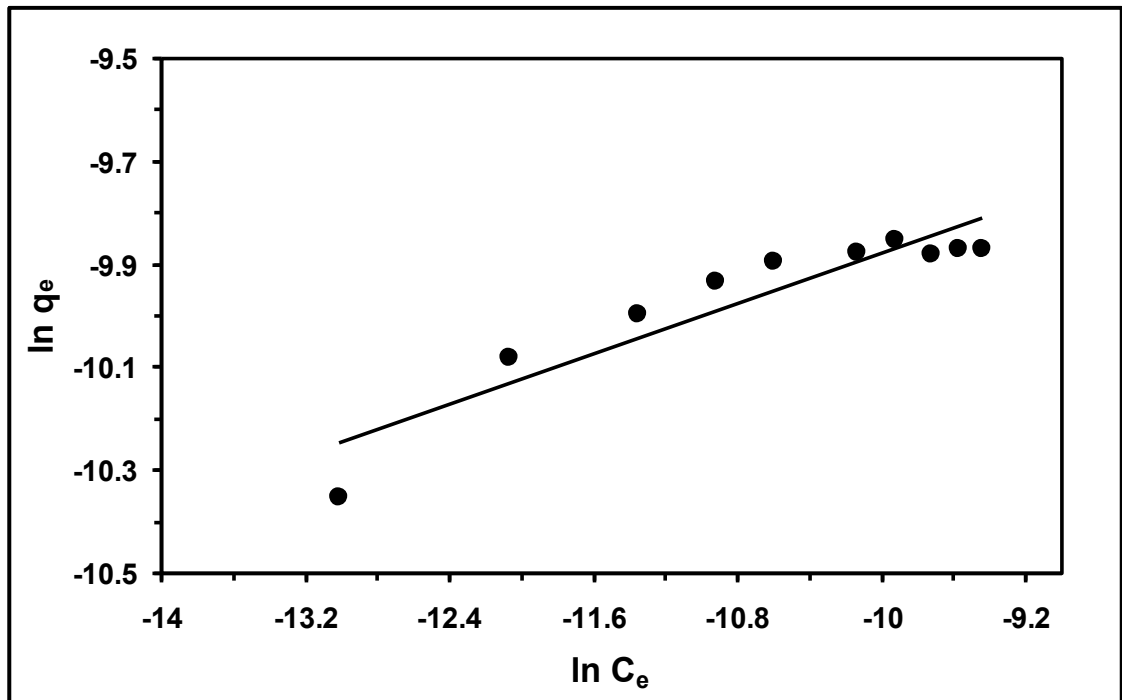
Şekil 4.57. 45 °C’de DQ’nun OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği



Şekil 4.58. 25 °C’de DQ’nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği

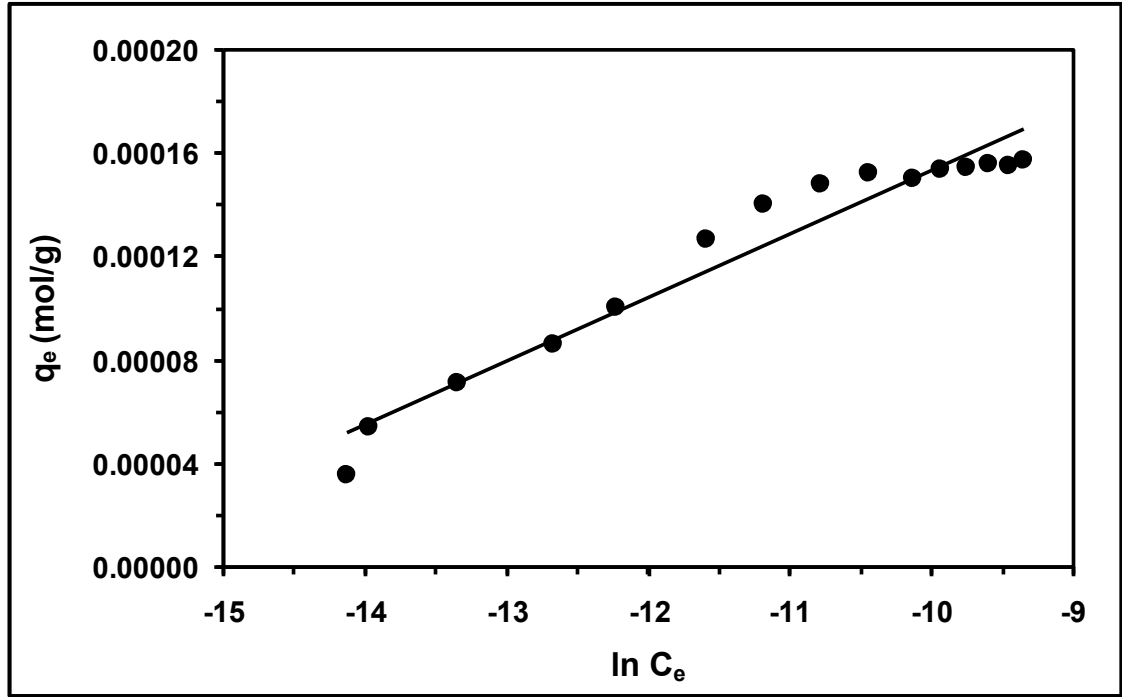


Şekil 4.59. 35 °C’de DQ’nun OMWCNT- $\kappa$ -karagenan- $Fe_3O_4$  üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği



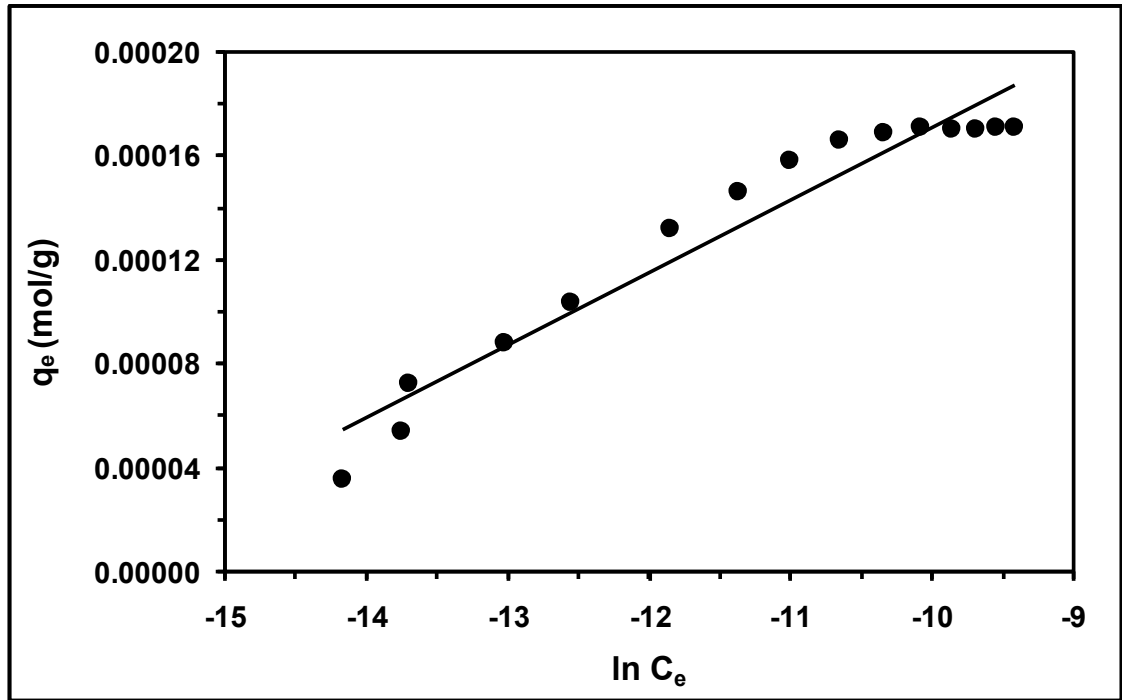
Şekil 4.60. 45 °C’de DQ’nun OMWCNT- $\kappa$ -karagenan- $Fe_3O_4$  üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği

DQ'nun CNT bazlı üç farklı adsorbent üzerine adsorpsiyonuna ait elde edilen adsorpsiyon izotermelerinin, Temkin izoterm modeli ile göstermiş olduğu uyumu belirlemek amacıyla Şekil 4.40-4.42'de yer alan deneysel veriler kullanılmış ve Eşitlik (1.13)'ten faydalanarak  $q_e$ 'ye karşı  $\ln(C_e)$  grafikleri çizilmiştir. 25, 35 ve 45 °C'de, OMWCNT adsorbenti üzerine DQ'nun adsorpsiyonuna ait  $q_e$ 'ye karşı  $\ln(C_e)$  grafikleri sırasıyla Şekil 4.61'de, Şekil 4.62'de ve Şekil 4.63'te; 25, 35 ve 45 °C'de OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbenti üzerine DQ'nun adsorpsiyonuna ait  $q_e$ 'ye karşı  $\ln(C_e)$  grafikleri sırasıyla Şekil 4.64'te, Şekil 4.65'te ve Şekil 4.66'da ve 25, 35 ve 45 °C'de OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbenti üzerine DQ'nun adsorpsiyonuna ait  $q_e$ 'ye karşı  $\ln(C_e)$  grafikleri sırasıyla Şekil 4.67'de, Şekil 4.68'de ve Şekil 4.69'da gösterilmektedir.

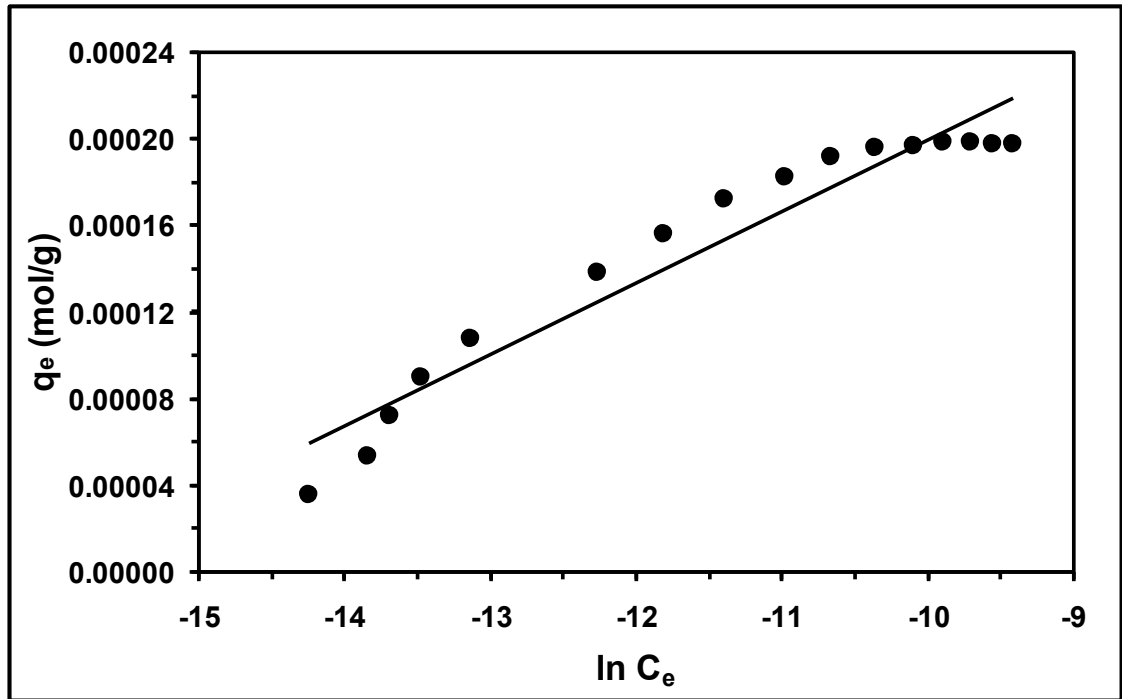


Şekil 4.61. 25 °C'de DQ'nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği

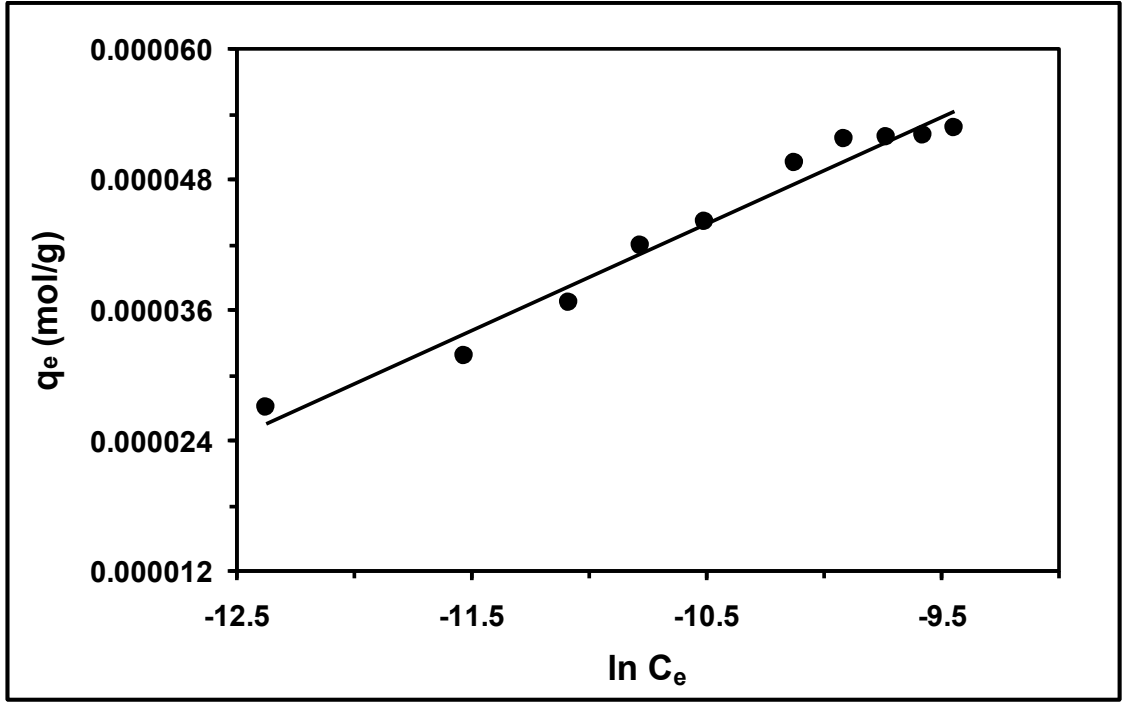




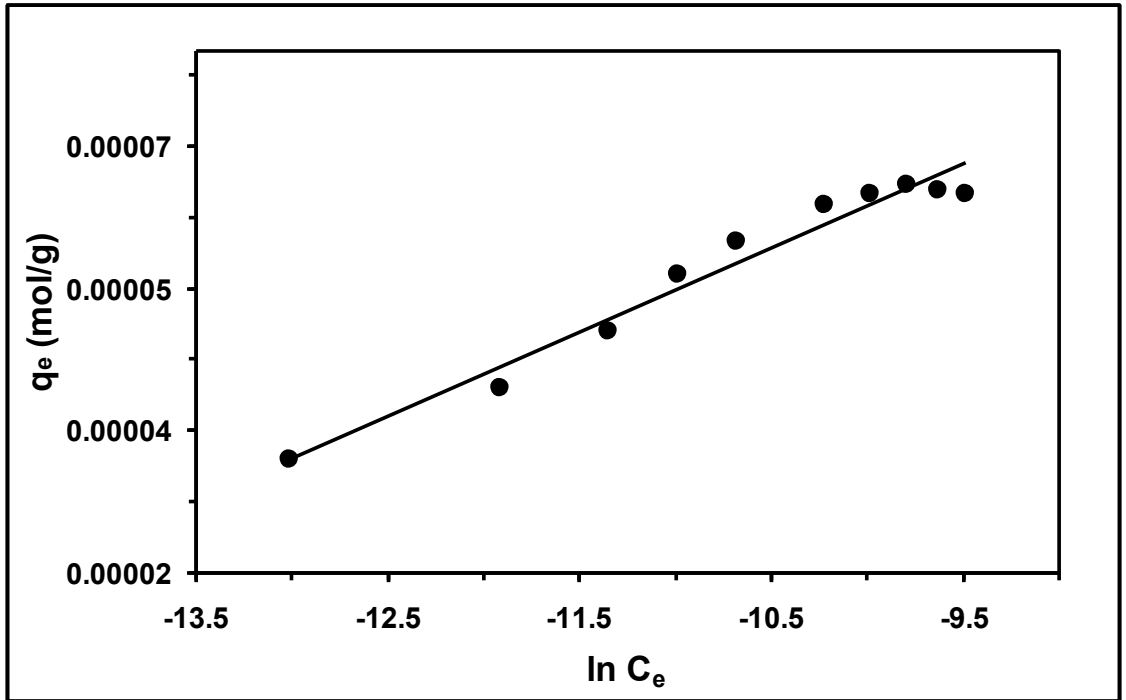
Şekil 4.62. 35 °C’de DQ’nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği



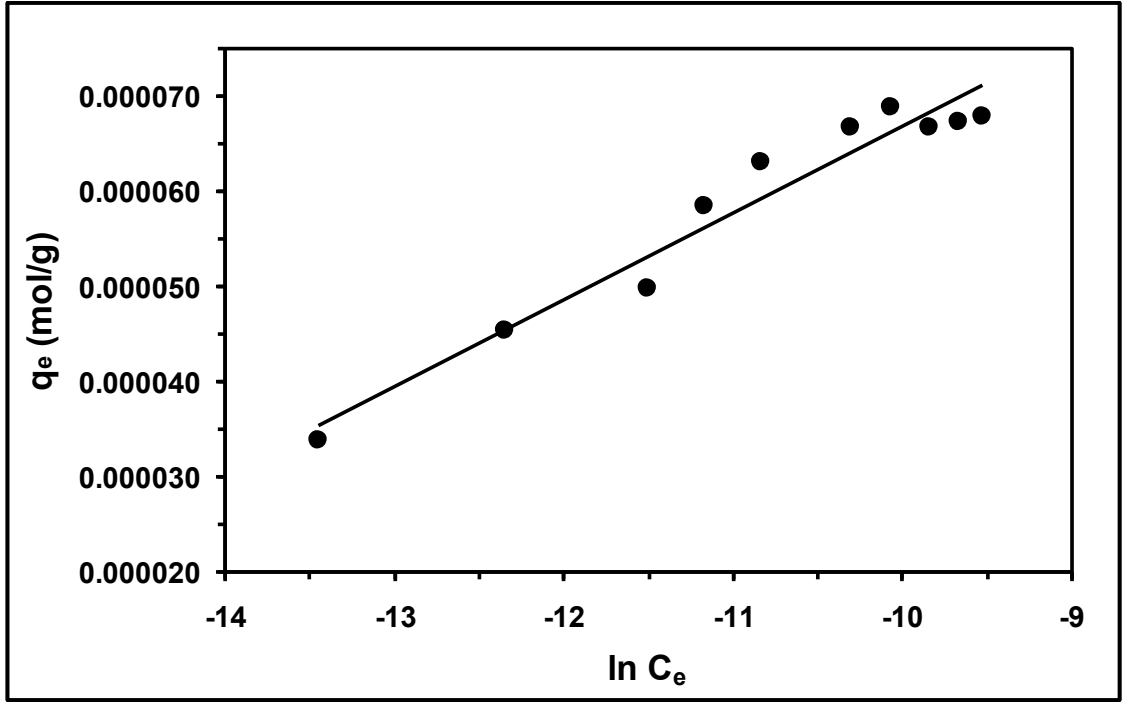
Şekil 4.63. 45 °C’de DQ’nun OMWCNT üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği



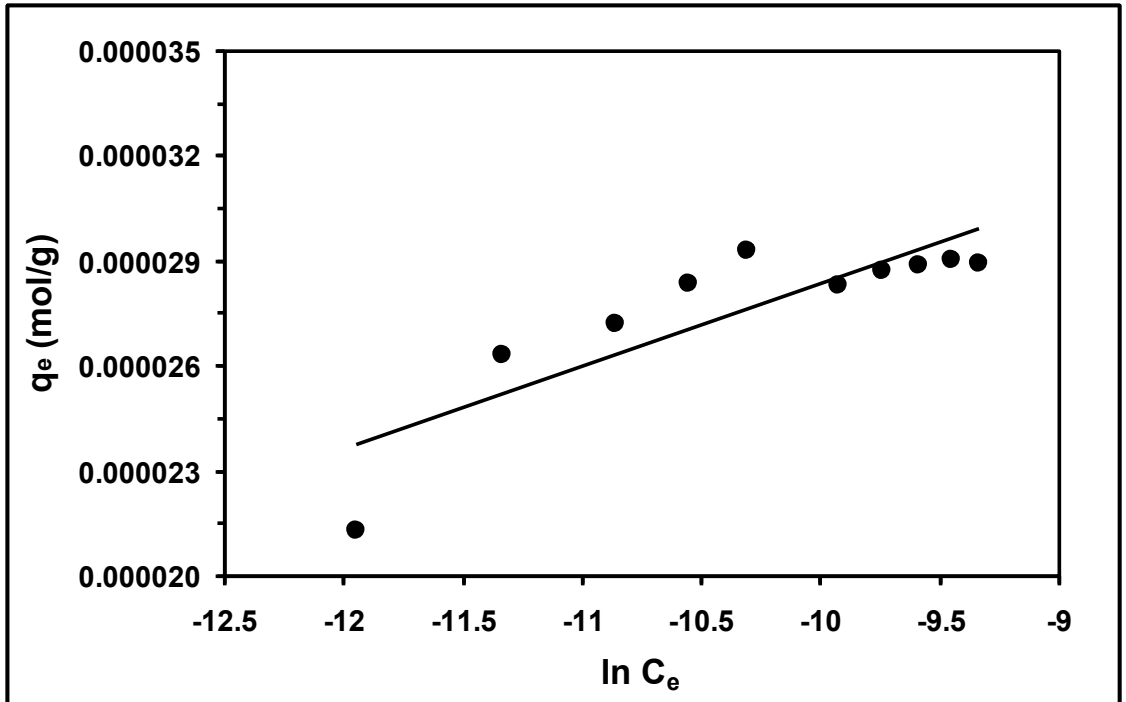
Şekil 4.64. 25 °C'de DQ'nun OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği



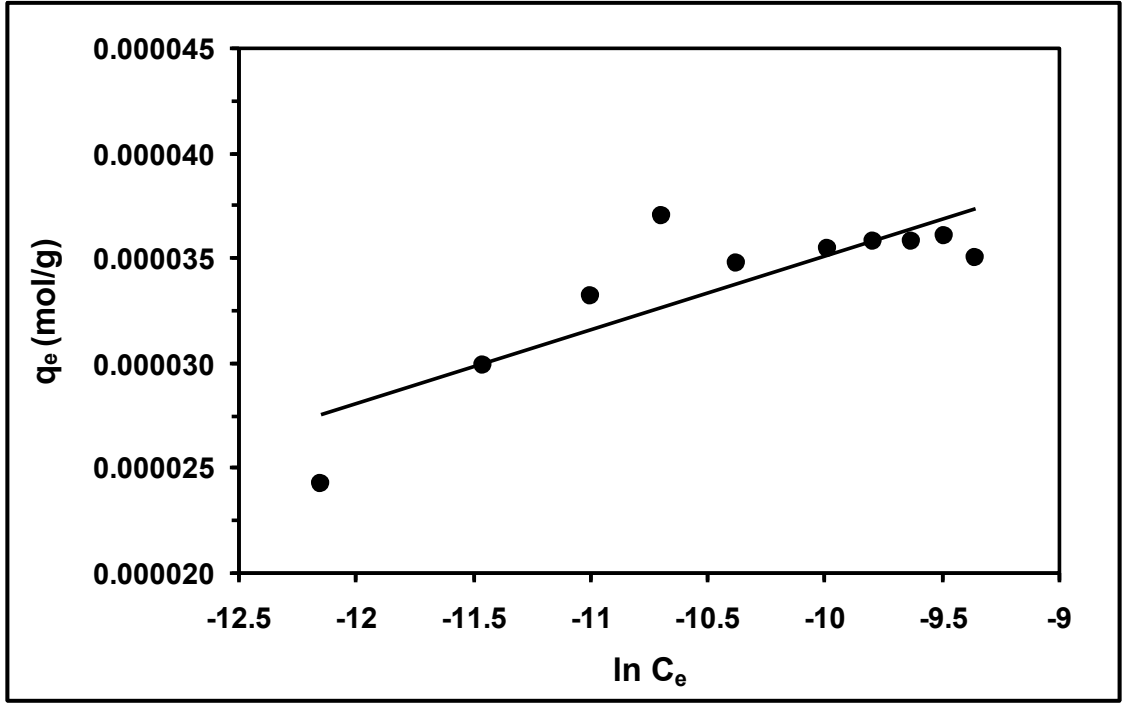
Şekil 4.65. 35 °C'de DQ'nun OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği



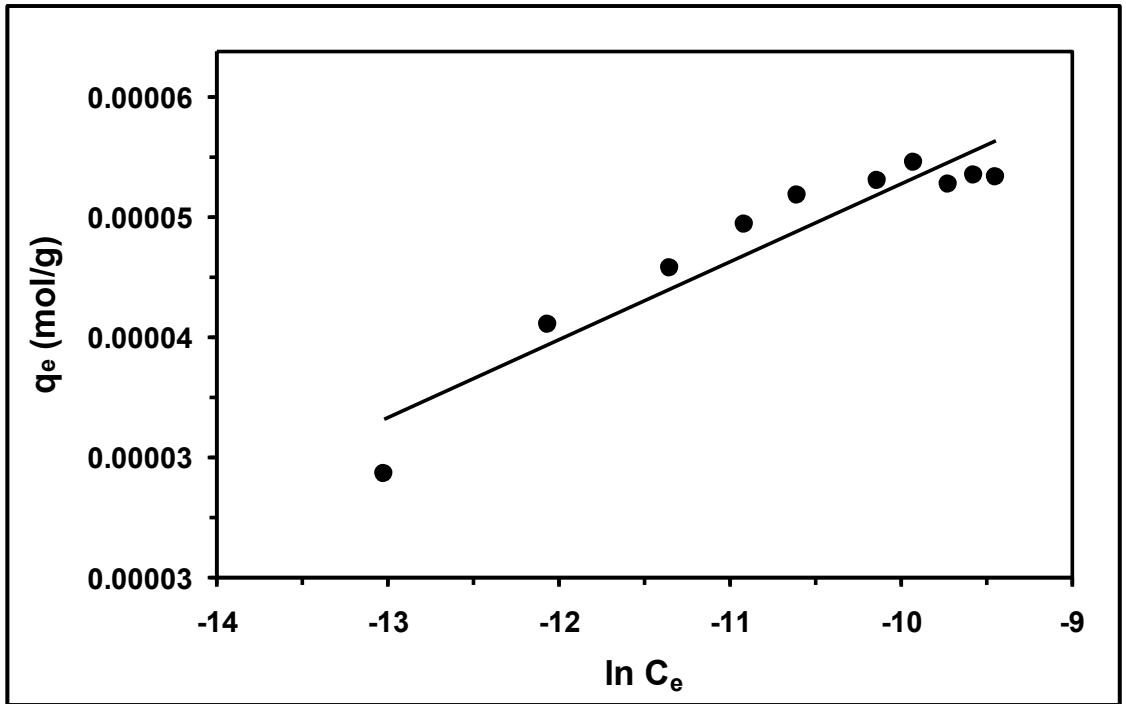
Şekil 4.66. 45 °C'de DQ'nun OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği



Şekil 4.67. 25 °C'de DQ'nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği



Şekil 4.68. 35 °C’de DQ’nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği



Şekil 4.69. 45 °C’de DQ’nun OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği

Gerçekleştirilen izoterm çalışmalarından elde edilen deneysel izoterm verilerinin, Langmuir izoterm modeli ile uyumunu belirlemek için 25, 35 ve 45 °C’de DQ’nun OMWCNT adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.43-4.45’te, OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.46-4.48’de ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.49-4.51’de gösterilen C<sub>e</sub>/q<sub>e</sub>’ye karşı C<sub>e</sub> grafiklerinin eğimlerinden elde edilen tek tabakalı maksimum adsorpsiyon kapasitesi, q<sub>m</sub>, değerleri ve kayımlarından elde edilen adsorpsiyon denge sabiti, K<sub>L</sub>, değerleri, korelasyon katsayısı değerleri ile birlikte Çizelge 4.5’te, Freundlich izoterm modeli ile uyumunu belirlemek için 25, 35 ve 45 °C’de DQ’nun OMWCNT adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.52-4.54’te, OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.55-4.57’de ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.58-4.60’ta verilen ln(q<sub>e</sub>)’ye karşı ln(C<sub>e</sub>) grafiklerinin eğimlerinden elde edilen adsorbentin adsorpsiyon şiddeti, 1/n, değerleri, kayımlarından elde edilen adsorbentin relatif adsorpsiyon kapasitesi, K<sub>f</sub>, değerleri ve korelasyon katsayısı değerleri Çizelge 4.6’da ve Temkin izoterm modeli ile uyumunu belirlemek için 25, 35 ve 45 °C’de DQ’nun OMWCNT adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.61-4.63’te, OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.64-4.66’da ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbenti üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.67-4.69’da yer alan q<sub>e</sub>’ye karşı ln(C<sub>e</sub>) grafiklerinin eğimlerinden elde edilen adsorpsiyon ısısı ile ilişkili bir sabit olan, K<sub>1</sub>, değerleri, kayımlarından elde edilen Temkin izoterm sabiti, K<sub>2</sub>, değerleri ve korelasyon katsayısı değerleri Çizelge 4.7’de gösterilmektedir.

**Çizelge 4.5.** 25, 35 ve 45 °C’de DQ’nun OMWCNT, OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm parametreleri ve korelasyon katsayıları

Adsorbent	T (°C)	q <sub>m</sub> (10 <sup>-5</sup> mol.g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (10 <sup>5</sup> L.g <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>
OMWCNT	25	16,09	4,345	0,9998
OMWCNT	35	17,66	4,680	0,9998
OMWCNT	45	20,45	4,776	0,9997
OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	25	5,784	1,370	0,9977
OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	35	6,362	2,861	0,9989
OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	45	7,038	4,105	0,9988
OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	25	2,954	6,426	0,9996
OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	35	3,638	6,833	0,9986
OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	45	5,281	7,040	0,9997

**Çizelge 4.6.** 25, 35 ve 45 °C’de DQ’nun OMWCNT, OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm parametreleri ve korelasyon katsayıları

Adsorbent	T (°C)	K <sub>f</sub> (10 <sup>-4</sup> (mol.g <sup>-1</sup> ). (L.mol <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup> )	1/n	r <sup>2</sup>
OMWCNT	25	20,85	0,2592	0,8737
OMWCNT	35	27,81	0,2756	0,8539
OMWCNT	45	37,94	0,2901	0,8319
OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	25	5,739	0,2468	0,9735
OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	35	3,959	0,1909	0,9551
OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	45	3,987	0,1781	0,9351
OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	25	0,7153	0,09263	0,7056
OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	35	1,119	0,1160	0,6995
OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	45	1,736	0,1220	0,8626

**Çizelge 4.7.** 25, 35 ve 45 °C’de DQ’nun OMWCNT, OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonuna ilişkin Temkin izoterm parametreleri ve korelasyon katsayıları

Adsorbent	T (°C)	K <sub>1</sub> (10 <sup>-6</sup> L.mol <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> (10 <sup>7</sup> )	r <sup>2</sup>
OMWCNT	25	24,55	112,9	0,9466
OMWCNT	35	28,08	97,66	0,9466
OMWCNT	45	33,12	91,89	0,9353
OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	25	9,790	32,52	0,9745
OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	35	8,870	162,6	0,9645
OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	45	9,130	333,3	0,9482
OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	25	2,360	367,7	0,7274
OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	35	3,530	457,1	0,7062
OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	45	5,200	412,0	0,8954

Çizelge 4.5-4.7’de verilen korelasyon katsayısı değerleri incelendiğinde, Langmuir izoterm modeli için korelasyon katsayısı değerlerinin 0,9977 ile 0,9998 arasında yer aldığı (Çizelge 4.5), Freundlich izoterm modeli için korelasyon katsayısı değerlerinin 0,6995 ile 0,9735 arasında yer aldığı (Çizelge 4.6) ve Temkin izoterm modeli için korelasyon katsayısı değerlerinin 0,7062 ile 0,9745 arasında yer aldığı

(Çizelge 4.7) görülmektedir. Bu sonuç, deneysel adsorpsiyon izoterm verilerini en iyi temsil eden modelin Langmuir izoterm modeli olduğunu göstermektedir.

Langmuir izoterm modeli ile deneysel izoterm verileri arasındaki iyi uyum, CNT bazlı adsorbentler üzerine DQ adsorpsiyonunun tek tabakada gerçekleştiğini, adsorplanan DQ molekülleri arasında etkileşim olmadığını, adsorbent yüzeyinin homojen olduğunu ve adsorbent yüzeyindeki tüm aktif bölgelerin aynı enerjiye sahip olduğunu ifade etmektedir.

Çizelge 4.5'teki tek tabakalı maksimum adsorpsiyon kapasitesini temsil eden  $q_m$  değerlerine göre bir sıralama yapıldığında, DQ adsorpsiyon kapasitesinin OMWCNT adsorbentinde en yüksek, OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbentinde daha düşük ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbentinde en düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, çalışmaların yürütüldüğü her üç sıcaklık değeri için de aynıdır. Benzer sonuçlara son yıllarda karbon bazlı manyetik adsorbentler kullanılarak yapılan bazı çalışmalarda da rastlanmaktadır. Xu vd. (2014) adsorbent olarak aktif karbonu ve manyetik özellikli CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-aktif karbon nanokompozit materyalini kullandıkları çalışmada Metilen Mavisi adsorpsiyonunu incelemişler ve aktif karbonun spesifik yüzey alanının ve gözenek hacminin ilave edilen CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ile azaldığını ve bunun sonucu olarak CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ilavesinin Metilen Mavisi adsorpsiyon kapasitesini ve verimliliğini düşürdüğünü bildirmişlerdir. Li vd. (2015) yaptıkları araştırmada Bisfenol A'nın sulu ortamdan uzaklaştırılması için farklı oranlarda MWCNT ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> içeren manyetik nanokompozitleri adsorbent olarak kullanmışlardır. Bu çalışmada, CNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitindeki CNT içeriğinin artışıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesinde bir artışın meydana geldiği belirlenmiş ve bu artış, nanokompozitlerin artan spesifik yüzey alanına bağlanmıştır. Baghdadi vd. (2016) hazırladıkları farklı oranlarda aktif karbon ve manyetit içeriğine sahip manyetik aktif karbon adsorbentleri üzerine sulu ortamdaki karbamezepinin adsorpsiyon davranışını incelemişlerdir. Bu çalışmada, adsorbentin manyetit içeriği arttıkça adsorpsiyon kapasitesinde meydana gelen düşüşün, adsorbentin inaktif kütledeki artıştan ileri geldiği bildirilmiştir. Lompe vd. (2017), doğal organik madde adsorpsiyonunda, toz halde aktif karbonu ve farklı oranlarda demir oksit içeriğine sahip manyetik aktif karbonu adsorbent olarak kullanmışlar ve adsorpsiyon davranışlarını kıyaslamışlardır. Diğer çalışmalarda olduğu gibi aktif karbona kıyasla artan demir oksit içeriğiyle adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerinde düşüş meydana gelmiştir ve bu düşüşe aktif karbondaki bulunan demir oksit partikülleri tarafından bloke edilen mezogözenek kaybının sebep olduğu rapor edilmiştir. DQ'nun OMWCNT, OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbentleri üzerine adsorpsiyonunda en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin OMWCNT adsorbentine ait olmasına, κ-karagenan ile yapılan modifikasyon işlemleri ve manyetik özelliği sağlayan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> partiküllerinin adsorbent yüzeyine yerleşirken, adsorpsiyonu sağlayan aktif bölgelere ait alanı daraltmış olmasının sebep olduğu düşünülmektedir.

Her üç adsorbent için de çözelti sıcaklığı arttıkça gram adsorbent başına adsorbe edilen DQ miktarının arttığı,  $q_m$  değerlerindeki artıştan anlaşılmaktadır (Çizelge 4.5). Daha önce Şekil 4.40-4.42'de verilen DQ'nun CNT bazlı adsorbentler üzerine adsorpsiyon izotermelerindeki artan sıcaklık ile adsorplanan herbisit miktarında meydana gelen artış da  $q_m$  değerlerindeki değişimi desteklemektedir. Bu artış, adsorpsiyon prosesinin tüm adsorbentler için endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

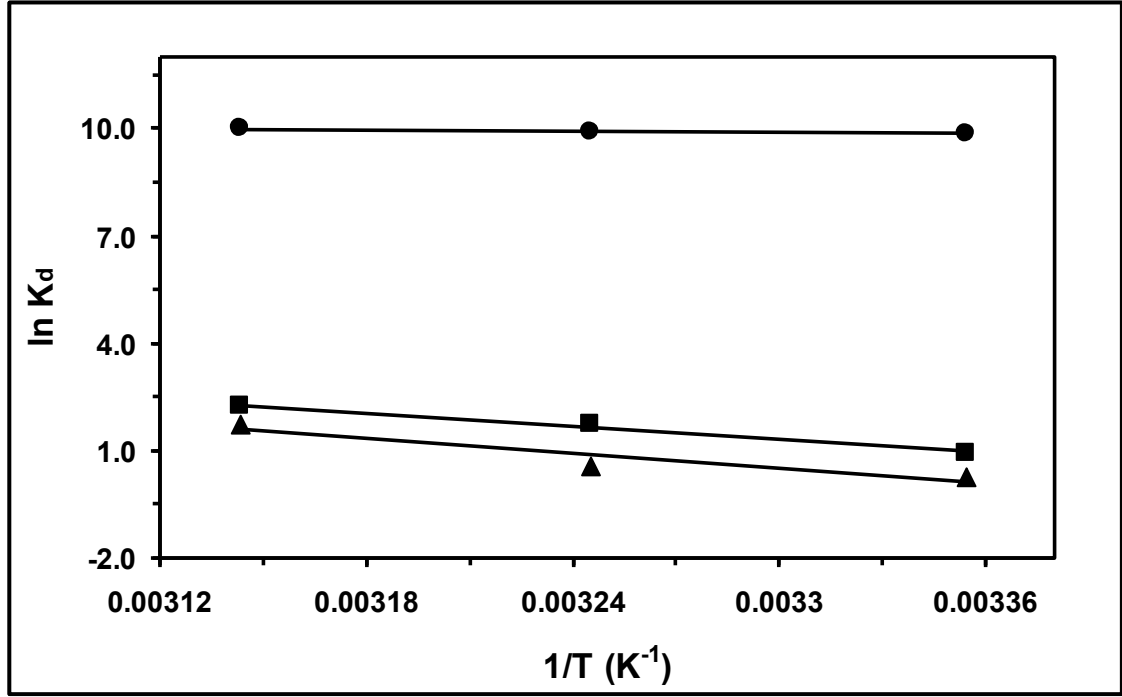
Çalışmada kullanılan CNT bazlı adsorbentlerin DQ uzaklaştırmadaki performansları literatürdeki farklı adsorbentlerle kıyaslanmıştır. Daha önce, DQ'nun oda sıcaklığında farklı içerikteki sekiz toprak numunesi üzerine adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada adsorplanan maksimum herbisit miktarının  $1,0 \times 10^{-8}$  mol.g<sup>-1</sup> ile  $2,1 \times 10^{-8}$  mol.g<sup>-1</sup> aralığında değiştiği ve Langmuir izoterm modeli parametrelerinin deneysel izoterm verilerini temsil ettiği rapor edilmiştir (Pateiro-Moure vd. 2010a).  $20 \pm 2$  °C'de yapılan bir çalışmada, amorf ve kristalin demir oksit kaplı iki farklı kuartz örneği üzerine DQ adsorpsiyonu incelenmiş, deneysel izoterm verileri Langmuir izoterm modeli ile uyumlu bulunmuş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerleri amorf demir oksit kaplı adsorbent için  $2,0 \times 10^{-6}$  mol.g<sup>-1</sup> ve kristalin demir oksit kaplı adsorbent için  $1,6 \times 10^{-6}$  mol.g<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır (Pateiro-Moure vd. 2010b). Farklı sıcaklıklarda pirolizlenmiş biyolojik kömür örnekleri ve bu biyolojik kömürlerin doğal yolla oksitlenen örnekleri üzerine sulu çözeltilerden DQ adsorpsiyonunu inceleyen ve  $25$  °C'de yürütülen bir çalışmada, kullanılan adsorbent örneğine bağlı olarak Langmuir izoterm modeli ile uyum gösteren deneysel izoterm verilerinden tek tabakalı maksimum DQ adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin  $2,3 \times 10^{-6}$  mol.g<sup>-1</sup> ile  $7,97 \times 10^{-5}$  mol.g<sup>-1</sup> aralığında değiştiği bildirilmiştir (Shi vd. 2015). Oda sıcaklığında gerçekleştirilen bir çalışmada, sodyum dodesil sülfat içeren poliüretan köpüğün DQ adsorpsiyon kapasitesi  $1,22 \times 10^{-5}$  mol.g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur (Vinhall vd. 2016). Çizelge 4.5'te yer alan tek tabakalı maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerleri, literatürde yer alan çeşitli adsorbent maddeler üzerine DQ adsorpsiyonuna dayalı diğer çalışmalarla kıyaslandığında, sulu çözeltilerden DQ uzaklaştırmada, çalışmada kullanılan CNT bazlı adsorbentler arasında özellikle OMWCNT ve manyetik özellik içeren OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbentlerinin daha verimli ve etkili adsorbentler olduğu görülmektedir.

Organik bileşiklerin adsorpsiyon davranışlarını açıklamak için elektrostatik etkileşimler,  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri ve hidrojen bağı gibi çoklu adsorpsiyon mekanizmalarından yararlanılmaktadır. Bu mekanizmalardan elektrostatik etkileşimlerin varlığı, adsorbent ve adsorbatın yüzey yükü yoğunluğuna bağlıdır ve adsorbentin yüzey yükü, adsorbat çözeltisinin pH'ı ile değişmektedir (Duman vd. 2016a). Duman vd. (2016a) yapmış oldukları çalışmada; OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve OMWCNT- $\kappa$ -karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbentleri için, adsorbent yüzeyindeki toplam pozitif yük miktarının toplam negatif yük miktarına eşit olduğu pH değeri olan pH<sub>PZC</sub> değerlerini sırasıyla, 5,3 ve 6,4 olarak bulmuşlardır. pH<sub>PZC</sub> değerinin çözelti pH'ından daha küçük olması durumunda adsorbent yüzeyi negatif yüklü ve daha büyük olması durumunda ise pozitif yüklü olmaktadır. Bu durumda, pH değeri 6,5 olan DQ çözeltilerinde manyetik özellikli OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbentinin yüzey yük yoğunluğunun negatif olduğu ve manyetik özellikli OMWCNT- $\kappa$ -karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbentinin yüzey yük yoğunluğunun çok az bir miktarda negatif olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, OMWCNT adsorbenti de yüzeyinde bulunan -COOH grupları nedeniyle DQ çözeltilerinde negatif yüklüdür (Duman vd. 2016a). Çalışmada kullanılan herbisit sulu çözeltisinde DQ, azot atomları üzerinde pozitif yüke sahiptir. Bu nedenle, adsorpsiyon mekanizması sulu çözeltide, negatif yüklü adsorbent ile pozitif yüklü DQ arasındaki elektrostatik etkileşime dayalıdır. DQ'nun CNT'ler üzerindeki adsorpsiyon davranışında, DQ moleküllerinin aromatik kısımları ile CNT bazlı adsorbentlerin hekzagonal halkaları arasında gerçekleşen  $\pi$ - $\pi$  etkileşimlerinin de etkisi vardır (Duman vd. 2016a).



#### 4.4. DQ'nun CNT Bazlı Farklı Adsorbentler Üzerine Adsorpsiyonuna Ait Termodinamik Parametreler

25, 35 ve 45 °C'de elde edilen izoterm verileri, adsorpsiyon proseslerine ait Gibbs serbest enerji değişimi, ( $\Delta G$ ), entalpi değişimi, ( $\Delta H$ ) ve entropi değişimi, ( $\Delta S$ ) gibi termodinamik parametreleri değerlendirmek için kullanılmıştır. Eşitlik (3.4)'ten faydalanılarak çizilen  $\ln K_d$ 'ye karşı  $1/T$  grafiği Şekil 4.70'te verilmektedir.



**Şekil 4.70.** DQ'nun CNT bazlı adsorbentler üzerine adsorpsiyonu için  $\ln K_d$ 'ye karşı  $1/T$  grafikleri (•: OMWCNT, ■: OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve ▲: OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

Şekil 4.70'te gösterilen  $\ln K_d$ 'ye karşı  $1/T$  grafiğinde yer alan doğruların eğimlerinden entalpi değişimi ve kayımlarından entropi değişimi değerleri bulunmuştur. Ayrıca, Eşitlik (3.5) kullanılarak Gibbs serbest enerji değişimi değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler Çizelge 4.8'de verilmektedir.

**Çizelge 4.8.** 25, 35 ve 45 °C’de DQ’nun OMWCNT, OMWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve OMWCNT-κ-karagenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler

Adsorbent	T (°C)	ΔH (kJ.mol <sup>-1</sup> )	ΔS (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	ΔG (kJ.mol <sup>-1</sup> )
OMWCNT	25	4,893	98,44	-7,353
OMWCNT	35			-7,699
OMWCNT	45			-8,176
OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	25	51,20	179,9	-2,335
OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	35			-5,919
OMWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	45			-34,19
OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	25	57,76	194,9	-0,6871
OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	35			-1,559
OMWCNT-κ-karagenan-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	45			-4,632

Bu çizelgede her üç sıcaklık değeri için de negatif bulunan ΔG değerleri, DQ herbisitinin her bir CNT bazlı adsorbent üzerine adsorpsiyonunun termodinamik açıdan istemli olduğunu ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. OMWCNT üzerine eklenen κ-karagenan ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> grupları ile ΔG değerlerinin daha az negatif değerde olması, yüzeye ilave edilen bu grupların adsorpsiyonu zorlaştırdığına ve adsorpsiyon eğilimini azalttığına işaret etmektedir. ΔG değerinin daha negatif olması, adsorpsiyonun daha güçlü ilerlediğini ifade etmektedir. Bu adsorpsiyon işlemleri için elde edilen pozitif ΔH değerlerinden adsorpsiyonun endotermik prosesle gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Aynı sonuca, daha önce Çizelge 4.5’te yer alan ve sıcaklık artışıyla tek tabakalı maksimum adsorpsiyon kapasite, q<sub>m</sub>, değerlerinde meydana gelen artıştan da ulaşılmaktadır. Adsorpsiyon işlemlerine eşlik eden entalpi değişimi değerleri, adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Çizelge 4.8’deki pozitif ΔS değerleri de adsorpsiyon işlemi süresince katı-sıvı arayüzeyinde oluşan düzensizlikteki artışı ifade etmektedir. Çeşitli pestisit sınıfı bileşiklerin adsorpsiyonuna dayalı yapılan önceki çalışmaların bazılarında da benzer sonuçlara ulaşılmıştır. Li vd. (2017), aromatik asitlerin manyetik karboksilik MWCNT’ler üzerine adsorpsiyonunun ve Boruah vd. (2017), farklı triazin pestisitlerinin Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/indirgenmiş grafen oksit üzerine adsorpsiyonunun istemli, kendiliğinden gerçekleşen ve endotermik olduğunu bildirmişlerdir.

## 5. SONUÇLAR

- $1,5 \times 10^{-5}$  M,  $3,0 \times 10^{-5}$  M ve  $4,5 \times 10^{-5}$  M başlangıç DQ konsantrasyonuna sahip sulu DQ çözeltilerinin CNT bazlı adsorbentler üzerine adsorpsiyonu sırasında adsorplanan madde miktarında ilk 60 dk içinde hızlı bir artış meydana gelmiş ve 300 dk sonunda adsorpsiyon sistemleri dengeye ulaşmıştır.
- Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında başlangıç herbisit konsantrasyonunun artmasıyla, CNT bazlı adsorbentler üzerine adsorplanan DQ miktarında bir artış meydana gelmiş ve aynı başlangıç herbisit konsantrasyonunda gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları sonucunda en yüksek herbisit adsorpsiyonunun OMWCNT adsorbentinde ve en az herbisit adsorpsiyonunun da OMWCNT- $\kappa$ -karagenan- $Fe_3O_4$  adsorbentinde olduğu görülmüştür.
- DQ'nun CNT bazlı adsorbentler üzerine adsorpsiyonuna ait deneysel kinetik verilerin psödo-birinci mertebe, psödo-ikinci mertebe ve Elovich modelleri ile uyumu araştırılmış ve psödo-ikinci mertebe kinetik modelin deneysel verileri en iyi temsil eden kinetik model olduğu bulunmuştur.
- Yapılan kinetik çalışmalarda, DQ çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonu arttıkça tüm adsorbentler için başlangıç adsorpsiyon hızının azaldığı görülmüş ve başlangıç adsorpsiyon hızının, yüzeyi  $Fe_3O_4$  veya  $\kappa$ -karagenan ile modifikasyona uğramamış OMWCNT adsorbentinde daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.
- OMWCNT, OMWCNT- $Fe_3O_4$  ve OMWCNT- $\kappa$ -karagenan- $Fe_3O_4$  adsorbentleri üzerine DQ herbisitinin adsorpsiyon davranışına ait deneysel izoterm verilerinin Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile uyumları incelenmiş ve deneysel izoterm verilerini en iyi temsil eden modelin Langmuir izoterm modeli olduğu belirlenmiştir.
- Adsorpsiyon izoterm çalışmalarının yürütüldüğü üç farklı sıcaklık değeri için de tek tabakalı maksimum adsorpsiyon kapasite ( $q_m$ ) değerinin OMWCNT adsorbentinde en yüksek, OMWCNT- $Fe_3O_4$  adsorbentinde daha düşük ve OMWCNT- $\kappa$ -karagenan- $Fe_3O_4$  adsorbentinde en düşük olduğu görülmüştür.
- Sıcaklık artışı ile  $q_m$  değerlerinde meydana gelen artıştan ve entalpi değişim değerlerinden DQ'nun OMWCNT, OMWCNT- $Fe_3O_4$  ve OMWCNT- $\kappa$ -karagenan- $Fe_3O_4$  adsorbentleri üzerine adsorpsiyonunun endotermik prosesle gerçekleştiği anlaşılmıştır.
- Yapılan termodinamik çalışmalar sonucunda, hesaplanan negatif Gibbs serbest enerji değişim değerleri DQ herbisitinin OMWCNT, OMWCNT- $Fe_3O_4$  ve OMWCNT- $\kappa$ -karagenan- $Fe_3O_4$  adsorbentleri üzerine istemli bir şekilde ve kendiliğinden adsorplandığını belirtmiştir.
- Gerçekleştirilen bu çalışma, sulardan DQ herbisitini uzaklaştırmada CNT bazlı adsorbentlerin etkili bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir.

## 6. KAYNAKLAR

- Aktar, W., Sengupta, D. and Chowdhury, A. 2009. Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. *Interdisciplinary Toxicology*, 2: 1-12.
- Aldalbahi, A. and Panhuis, M.I.H. 2012. Electrical and mechanical characteristics of buckypapers and evaporative cast films prepared using single and multi-walled carbon nanotubes and the biopolymer carrageenan. *Carbon*, 50: 1197-1208.
- Alimohammadi, V., Sedighi, M. and Jabbari, E. 2016. Response surface modeling and optimization of nitrate removal from aqueous solutions using magnetic multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4: 4525-4535.
- Allen, S.J., Mckay, G. and Porter, J.F. 2004. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280: 322-333.
- Anonymous 1: <https://www.britannica.com/science/herbicide> [Son erişim tarihi: 24.03.2018]
- Anonymous 2: <http://www.toxipedia.org/display/toxipedia/Diquat+Dibromide> [Son erişim tarihi: 24.03.2018]
- Anonymous 3: <https://www.emedicalprep.com/wp-content/uploads/2-adsorption.png> [Son erişim tarihi: 24.03.2018]
- Anonymous 4: Langmuir adsorption isotherm file online. <http://vlab.amrita.edu/?sub=2&brch=190&sim=606&cnt=1> [Son erişim tarihi: 24.03.2018]
- Arasteh, R., Masoumi, M., Rashidi, A.M., Moradi, L., Samimi, V. and Mostafavi, S.T. 2010. Adsorption of 2-nitrophenol by multi-wall carbon nanotubes from aqueous solutions. *Applied Surface Science*, 256: 4447-4455.
- Baghdadi, M., Ghaffari, E. and Aminzadeh, B. 2016. Removal of carbamazepine from municipal wastewater effluent using optimally synthesized magnetic activated carbon: adsorption and sedimentation kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4: 3309-3321.
- Boruah, P.K., Sharma, B., Hussain, N. and Das, M.R. 2017. Magnetically recoverable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene nanocomposite towards efficient removal of triazine pesticides from aqueous solution: Investigation of the adsorption phenomenon and specific ion effect. *Chemosphere*, 168: 1058-1067.
- Chang, P.R., Zheng, P., Liu, B., Anderson, D.P., Yu, J. and Ma, X. 2011. Characterization of magnetic soluble starch-functionalized carbon nanotubes and its application for the adsorption of the dyes. *Journal of Hazardous Materials*, 186: 2144-2150.
- Chen, G.C., Shan, X.Q., Zhou, Y.Q., Shen, X.E., Huang, H.L. and Khan, S.U. 2009. Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics of atrazine on surface oxidized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 169: 912-918.

- Dehghani, M.H., Mostofi, M., Alimohammadi, M., McKay, G., Yetilmezsoy, K., Albadarin, A.B., Heibati, B., AlGhouti, M., Mubarak, N.M and Sahu, J.N. 2016. High-performance removal of toxic phenol by single-walled and multi-walled carbon nanotubes: Kinetics, adsorption, mechanism and optimization studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 35: 63-74.
- Deng, J., Shao, Y.S., Gao, N.Y., Deng, Y., Tan, C.Q., Zhou, S.Q. and Hu, X.H. 2012. Multiwalled carbon nanotubes as adsorbents for removal of herbicide diuron from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 193-194: 339-347.
- Deokar, S.K., Bajad, G.S., Bhonde, P., Vijayakumar, R.P. and Mandavgane, S.A. 2017. Adsorptive removal of diuron herbicide on carbon nanotubes synthesized from plastic waste. *Journal of Polymers and the Environment*, 25: 165-175.
- Diaz, T.G., Meras, I.D. and Franco, M.F.A. 2002. Stopped flow kinetic spectrophotometric determination of diquat in waters. *Water Research*, 36: 783-787.
- Duman, O., Tunç, S., Bozoğlan, B.K. and Polat, T.G. 2016a. Removal of triphenylmethane and reactive azo dyes from aqueous solution by magnetic carbon nanotube-κ-carrageenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite. *Journal of Alloys and Compounds*, 687: 370-383.
- Duman, O., Tunç, S., Polat, T.G. and Bozoğlan, B.K. 2016b. Synthesis of magnetic oxidized multiwalled carbon nanotube-κ-carrageenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite adsorbent and its application in cationic methylene blue dye adsorption. *Carbohydrate Polymers*, 147: 79-88.
- Elsagh, A., Moradi, O., Fakhri, A., Najafi, F., Alizadeh, R. and Haddadi, V. 2017. Evaluation of the potential cationic dye removal using adsorption by graphene and carbon nanotubes as adsorbents surfaces. *Arabian Journal of Chemistry*, 10: 2862-2869.
- Ferreira, G.M.D., Ferreira, G.M.D., Hespanhol, M.C., Rezende, J.D., Pires, A.C.D., Gurgel, L.V.A. and da Silva, L.H.M. 2017. Adsorption of red azo dyes on multi-walled carbon nanotubes and activated carbon: a thermodynamic study. *Colloids and Surfaces A*, 529: 531-540.
- Freundlich, H.M. 1907. Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*, 57: 385-471.
- Gao, H., Zhao, S., Cheng, X., Wang, X. and Zheng, L. 2013. Removal of anionic azo dyes from aqueous solution using magnetic polymer multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 223: 84-90.
- Georgin, J., Dotto, G.L., Mazutti, M.A. and Foletto, E.L. 2016. Preparation of activated carbon from peanut shell by conventional pyrolysis and microwave irradiation-pyrolysis to remove organic dyes from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4: 266-275.
- Ghalwa, N.A., Abu-Shawish, H.M., Hamada, M., Hartani, K. and Basheer, A.A.H. 2012. Studies on degradation of diquat pesticide in aqueous solutions using electrochemical method. *American Journal of Analytical Chemistry*, 3: 99-105.

- Goswami, M. and Phukan, P. 2017. Enhanced adsorption of cationic dyes using sulfonic acid modified activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5: 3508-3517.
- Grung, M., Lin, Y., Zhang, H., Steen, A.O., Huang, J., Zhang, G. and Larssen, T. 2015. Pesticide levels and environmental risk in aquatic environments in China - a review. *Environment International*, 81: 87-97.
- Guan, Z., Tang, X.Y., Nishimura, T., Huang, Y.M. and Reid, B.J. 2017. Adsorption of linear alkylbenzene sulfonates on carboxyl modified multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 322: 205-214.
- Ho, Y.S. and McKay, G. 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 76: 332-340.
- Huang, Z.N., Wang, X.L. and Yang, D.S. 2015. Adsorption of Cr(VI) in wastewater using magnetic multi-wall carbon nanotubes. *Water Science and Engineering*, 8: 226-232.
- Islam, M.A., Tan, I.A.W., Benhouria, A., Asif, M. and Hameed, B.H. 2015. Mesoporous and adsorptive properties of palm date seed activated carbon prepared via sequential hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation. *Chemical Engineering Journal*, 270: 187-195.
- Jiao, G., Yu, G., Zhang, J. and Ewart, H.S. 2011. Chemical structures and bioactivities of sulfated polysaccharides from marine algae. *Marine Drugs*, 9: 196-223.
- Kim, K.H., Kabir, E. and Jahan, S.A. 2017. Exposure to pesticides and the associated human health effects. *Science of the Total Environment*, 575: 525-535.
- Lagergren, S. 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24: 1-39.
- Li, S.Z., Gong, Y.B., Yang, Y.C., He, C., Hu, L.L., Zhu, L.F., Sun, L.P. and Shu, D. 2015. Recyclable CNTs/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanocomposites as adsorbents to remove bisphenol A from water and their regeneration. *Chemical Engineering Journal*, 260: 231-239.
- Li, W.K., Zhang, H.X. and Shi, Y.P. 2017. Selective adsorption of aromatic acids by a nanocomposite based on magnetic carboxylic multi-walled carbon nanotubes and novel metal-organic frameworks. *Applied Surface Science*, 416: 672-680.
- Li, Y.H. et al. 2013. Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. *Chemical Engineering Research and Design*, 91: 361-368.
- Lompe, K.M., Menard, D. and Barbeau, B. 2017. The influence of iron oxide nanoparticles upon the adsorption of organic matter on magnetic powdered activated carbon. *Water Research*, 123: 30-39.
- Masel, R.I. 1996. Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces. A Wiley-Interscience Publication, New York, 803p.

- Mazlan, A.Z., Hussain, H. and Zawawi, M.A.M. 2016. Potential dermal exposure assessment of farmers to herbicide imazapic in an agriculture area. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 234: 144-153.
- Nakamura, T., Kawasaki, N., Tamura, T. and Tanada, S. 2000. *In vitro* adsorption characteristics of paraquat and diquat with activated carbon varying in particle size. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 64: 377-382.
- Nayak, P.K., Dash, U., Krishnan, K.R., Mishra, B.K. and Rayaguru, K. 2017. Process optimization for minimizing residual free fatty acid levels in fried mustard oil: isotherm and kinetics studies. *Journal of Food Process Engineering*, 40: e12426 (1-10).
- Noll, K.E., Gounaris, V. and Hou, W.S. 1992. Adsorption technology for air and water pollution control. Lewis Publishers, Inc., Chelsea, 347 p.
- Pan, B. and Xing, B. 2008. Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes. *Environmental Science and Technology*, 42: 9005-9013.
- Park, Y., Sun, Z.M., Ayoko, G.A. and Frost, R.L. 2014. Removal of herbicides from aqueous solutions by modified forms of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 415: 127-132.
- Pateiro-Moure, M., Arias-Estévez, M. and Simal-Gándara, J. 2010a. Competitive and non-competitive adsorption/desorption of paraquat, diquat and difenzoquat in vineyard-devoted soils. *Journal of Hazardous Materials*, 178: 194-201.
- Pateiro-Moure, M., Bermudez-Couso, A., Fernandez-Calvino, D., Arias-Estévez, M., Rial-Otero, R. and Simal-Gandara, J. 2010b. Paraquat and diquat sorption on iron oxide coated quartz particles and the effect of phosphates. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55: 2668-2672.
- Pico, Y. 2015. Pesticides and herbicides: residue determination. In: Caballero, B., Finglas, P.M. and Toldra, F. (Eds.), *Encyclopedia of Food and Health*. Elsevier, New York, 4006 p.
- Pradeep, T., Anshup and Bootharaju, M.S. 2014. Detection and extraction of pesticides from drinking water using nanotechnologies. In: Street, A., Sustich, R., Duncan, J. and Savage, N. (Eds.), *Nanotechnology Applications for Clean Water*. Elsevier, Amsterdam, 657 p.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B.C., Zhang, Q.J., Zhang, W.M. and Zhang, Q.X. 2009. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University Science A*, 10: 716-724.
- Rodriguez-Liebana, J.A., Lopez-Galindo, A., de Cisneros, C.J., Galvez, A., Rozalen, M., Sanchez-Espejo, R., Caballero, E. and Pena, A. 2016. Adsorption/desorption of fungicides in natural clays from Southeastern Spain. *Applied Clay Science*, 132-133: 402-411.
- Rytwo, G., Tropp, D. and Serban, C. 2002. Adsorption of diquat, paraquat and methyl green on sepiolite: experimental results and model calculations. *Applied Clay Science*, 20: 273-282.

- Salman, J.M., Njoku, V.O. and Hameed, B.H. 2011. Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 174: 41-48.
- Sarkar, B., Mandal, S., Tsang, Y.F., Kumar, P., Kim, K.H. and Ok, Y.S. 2018. Designer carbon nanotubes for contaminant removal in water and wastewater: a critical review. *Science of the Total Environment*, 612: 561-581.
- Sellaoui, L., Dotto, G.L., Peres, E.C., Benguerba, Y., Lima, E.C., Lamine, A.B. and Erto, A. 2017. New insights into the adsorption of crystal violet dye on functionalized multi-walled carbon nanotubes: Experiments, statistical physics and COSMO-RS models application. *Journal of Molecular Liquids*, 248: 890-897.
- Shawish, H.M.A., Ghalwa, N.A., Hamada, M. and Basheer, A.H. 2012. Modified carbon paste electrode for potentiometric determination of diquat dibromide pesticide in water and urine samples. *Materials Science and Engineering: C*, 32: 140-145.
- Shek, T.H., Ma, A., Lee, V.K.C. and McKay, G. 2009. Kinetics of zinc ions removal from effluents using ion exchange resin. *Chemical Engineering Journal*, 146: 63-70.
- Shen, X.E., Shan, X.Q., Dong, D.M., Hua, X.Y. and Owens, G. 2009. Kinetics and thermodynamics of sorption of nitroaromatic compounds to as-grown and oxidized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 330: 1-8.
- Shi, K., Xie, Y. and Qiu, Y. 2015. Natural oxidation of a temperature series of biochars: opposite effect on the sorption of aromatic cationic herbicides. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 114: 102-108.
- Singh, N. 2009. Adsorption of herbicides on coal fly ash from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 168: 233-237.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Crouch, S.R. 2007. Principles of instrumental analysis. Thomson Brooks Cole, Canada, 1039 p.
- Somashekar, K.M., Mahima, M.R. and Manjunath, K.C. 2015. Contamination of water sources in Mysore city by pesticide residues and plasticizer - a cause of health concern. *Aquatic Procedia*, 4: 1181-1188.
- Sun, K., Zhang, Z.Y., Gao, B., Wang, Z.Y., Xu, D.Y., Jin, J. and Liu, X.T. 2012. Adsorption of diuron, fluridone and norflurazon on single-walled and multi-walled carbon nanotubes. *Science of the Total Environment*, 439: 1-7.
- Tan, J.M., Arulselvan, P., Fakurazi, S., Ithnin, H. and Hussein, M.Z. 2014. A review on characterizations and biocompatibility of functionalized carbon nanotubes in drug delivery design. *Journal of Nanomaterials*, 2014: Article ID 917024.
- Tankiewicz, M., Fenik, J. and Biziuk, M. 2010. Determination of organophosphorus and organonitrogen pesticides in water samples. *Trends in Analytical Chemistry*, 29: 1050-1063.
- Temkin, M.J. and Pyzhev, V. 1940. Recent modifications to Langmuir isotherms. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 12: 217-225.



- Tran, H.N., You, S.J., Hosseini-Bandegharaei, A. and Chao, H.P. 2017. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. *Water Research*, 120: 88-116.
- Tunç, S., Duman, O., Soylu, İ. and Bozoğlan, B.K. 2014. Study on the bindings of dichlorprop and diquat dibromide herbicides to human serum albumin by spectroscopic methods. *Journal of Hazardous Materials*, 273: 36-43.
- Vidal, J.L.M., Vega, A.B., López F.J.S. and Frenich, A.G. 2004. Application of internal quality control to the analysis of quaternary ammonium compounds in surface and groundwater from Andalusia (Spain) by liquid chromatography with mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1050: 179-184.
- Vinhal, J.O., Lima, C.F. and Cassella, R.J. 2016. 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.
- Walter, J. and Weber, J. 1985. Adsorption theory, concepts and models. In: Slejko, F.L. (Ed.), *Adsorption Technology: A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application*. Tall Oaks Publishing, Inc., New Jersey, pp. 1-35.
- Whitehead, R.D., Montesano, M.A., Jayatilaka, N.K., Buckley, B., Winnik, B., Needham, L.L. and Barr, D.B. 2010. Method for measurement of the quaternary amine compounds paraquat and diquat in human urine using high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 878: 2548-2553.
- Wu, F.C., Tseng, R.L. and Juang, R.S. 2001. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. *Water Research*, 35: 613-618.
- Wu, Z., Feng, W., Feng, Y., Liu, Q., Xu, X., Sekino, T., Fujii, A. and Ozaki, M. 2007. Preparation and characterization of chitosan-grafted multiwalled carbon nanotubes and their electrochemical properties. *Carbon*, 45: 1212-1218.
- Xu, J., Xin, P., Gao, Y., Hong, B., Jin, H., Jin, D., Peng, X., Li, J., Gong, J., Ge, H. and Wang, X. 2014. Magnetic properties and methylene blue adsorptive performance of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/activated carbon nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 147: 915-919.
- Yadav, I.C., Devi, N.L., Syed, J.H., Cheng, Z.N., Li, J., Zhang, G. and Jones, K.C. 2015. Current status of persistent organic pesticides residues in air, water, and soil, and their possible effect on neighboring countries: a comprehensive review of India. *Science of the Total Environment*, 511: 123-137.
- Yan, L., Chang, P.R., Zheng, P. and Ma, X. 2012. Characterization of magnetic guar gum-grafted carbon nanotubes and the adsorption of the dyes. *Carbohydrate Polymers*, 87: 1919-1924.
- Yang, K., Zhu, L. and Xing, B. 2006. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by carbon nanomaterials. *Environmental Science and Technology*, 40: 1855-1861.

- Yu, J.G., Zhao, X.H., Yang, H., Chen, X.H., Yang, Q., Yu, L.Y., Jiang, J.H. and Chen, X.Q. 2014. Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes. *Science of the Total Environment*, 482-483: 241-251.
- Zeldowitsch, J. 1934. Über den mechanismus der katalytischen oxydation von CO an MnO<sub>2</sub>. *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, 1: 364-449.
- Zhao, D., Zhang, W., Chen, C. and Wang, X. 2013. Adsorption of methyl orange dye onto multiwalled carbon nanotubes. *Procedia Environmental Sciences*, 18: 890-895.
- Zimdahl, R.L. 2010. A History of Weed Science in the United States. Elsevier, New York, 224 p.

## ÖZGEÇMİŞ

**CEREN ÖZCAN**  
cerenozcan@akdeniz.edu.tr



## ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans 2016-	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Antalya
Lisans 2008-2013	Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara

## MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

Araştırma Görevlisi 2018-	Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Antalya
------------------------------	--

## ESERLER

### Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

1- 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and OMWCNT-κ-carrageenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites. Environmental Pollution, 244, 723-732.