

**T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**THİRAM'IN YÜZEY AKTİF MADDE MİSELLERİYLE ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ VE  
MİSEL İÇEREN ORTAMLARDA ADSORBANLAR İLE ETKİLEŞİMLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**HANİFE BİLGİÇ**

**DOKTORA TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN  
YRD.DOÇ.DR. EMEL AKYOL**

**İSTANBUL, 2015**

**T.C.**  
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**THİRAM'IN YÜZEY AKTİF MADDE MİSELLERİYLE ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ VE**  
**MİSEL İÇEREN ORTAMLARDA ADSORBANLAR İLE ETKİLEŞİMLERİNİN**  
**İNCELENMESİ**

Hanife BİLGİÇ tarafından hazırlanan tez çalışması 28.01.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümünde **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Yrd. Doç. Dr. Emel AKYOL  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Eş Danışman**

Prof. Dr. Sinem GÖKTÜRK  
Marmara Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Yrd. Doç. Dr. Emel AKYOL

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet MAHRAMANLIOĞLU

İstanbul Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Jale GÜLEN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Yeşim TALMAN

Marmara Üniversitesi

---

---

---

---

---

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2013-07-01-DOP03 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Thiram; tarımsal uygulamalarda sık kullanılan suda çözünürlüğü düşük bir pestisitdir. Pestisitlerin hazırlanmasında uygun yüzey aktif madde seçimi hem formülasyon aşamasında hem de pestisit uygulamaları yüzey ve yeraltı suları, arıtma tesisleri, gibi birçok alanda önem taşımaktadır. Ayrıca pestisitlerin çevreye olan zararlı etkilerinin ortadan kaldırılmasında adsorpsiyon yaygın ve başarılı bir yöntemdir. Yüzey aktif maddelerin çeşitli kirleticilerin adsorpsiyonuna etkisi güncel bir araştırma alanıdır.

Bu tez çalışmasında suda az çözünen bir pestisit olan thiramın farklı yüzey aktif madde misellerinde çözündürülmesi; thiramın yüzey aktif madde miselleri ile etkileşiminin spektrofotometrik, iletkenlik ve yüzey gerilim ölçümleri ile belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca thiramın pozitif ve negatif yüzey yüklerine sahip iki farklı aktif karbon numunesi ile sulu ortamda adsorpsiyon kapasitelerinin hesaplanması, kinetiğinin incelenmesi yüzey aktif madde misellerinin adsorpsiyon kapasitesine ve kinetiğine etkilerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

Tez çalışmam sırasında bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren değerli danışman hocalarım Yard. Doç. Dr. Emel AKYOL ve Prof. Dr. Sinem GÖKTÜRK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Doktora çalışması başlama kararına teşvik etmekten başlayıp tez çalışmamın sonuçlandırılmasına kadar olan süreçte her an motivasyon, bilgi ve deneyim desteği aldığım sevgili arkadaşım Dr. Elif ÇALIŞKAN SALİHİ'ye teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında yardımlarını benden esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Esin ŞENKAL, İlknur ÇOLAK, Selver PAPAĞÇI, Nazlı ERBATUR ve Fatma M. AKSAN'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca manevi desteklerini her zaman hissettiğim aileme, özellikle oğluma gösterdikleri fedakarlıktan dolayı annem Ayşe AKYILDIZ ve ablam Ayyıldız DİKER'e, her türlü koşuşturma işimde yardımını aldığım kardeşim Uğur AKYILDIZ'a, yaşamımın her aşamasında ilerlemem için teşvik eden babam Ramazan AKYILDIZ'a ve gösterdiği ilgi, destek ve sabır için eşim Nurtekin BİLGİÇ'e sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmam varlığıyla beni umutlandıran, koşulsuz mutluluğu bana tattıran canım oğlum Arhan Efe BİLGİÇ'e ithaf edilmiştir.

Ocak, 2015

Hanife BİLGİÇ

## İÇİNDEKİLER

---

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	ix
KISALTMA LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÇİZELGE LİSTESİ .....	xv
ÖZET .....	xvi
ABSTRACT.....	xviii
<b>BÖLÜM 1</b>	
<b>GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1    Literatür Özeti .....	1
1.2    Tezin Amacı .....	2
1.3    Orjinal Katkı.....	3
<b>BÖLÜM 2</b>	
<b>ÇÖZÜNDÜRME .....</b>	<b>4</b>
2.1    Yüzey Aktif Maddeler .....	4
2.1.1    Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması.....	5
2.1.1.1    Anyonik Yüzey Aktif Maddeler .....	5
2.1.1.2    Katyonik Yüzey Aktif Maddeler .....	6
2.1.1.3    Noniyonik Yüzey Aktif Maddeler.....	7
2.1.1.4    Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler .....	7
2.1.2    Yüzey Aktif Madde Çözeltilerinin Özellikleri.....	7
2.1.2.1    Misel Oluşumu .....	9
2.1.2.2    Kritik Misel Derişimi (KMD) Saptanması .....	9
2.1.3    Çözündürme Kapasitesinin Hesaplanması .....	10
2.1.4    Faz Çözünürlük Eğrileri .....	11
2.1.5    Yüzey GERİLİM .....	11
2.1.5.1    Wilhelmy Levha Yöntemleri (Wilhelmy Plate) .....	13

2.1.6	Yüzey Gerilim Ölçümleri ile Hesaplanan Maksimum Yüzey Fazlalıkları.....	14
2.1.7	İletkenlik Ölçümleri ve Etkileşim Parametreleri .....	14
2.1.8	Kantitatif Analiz .....	15
2.1.8.1	Spektroskopi.....	15
2.1.8.2	Lambert-Beer Yasası.....	16
2.1.8.3	Spektral Ölçümler ile Etken Maddenin Bağlanma Sabitinin Hesaplanması.....	17
2.1.9	Sodyum dodesil sülfat .....	18
2.1.10	Dodesiltrimetil amonyum bromür .....	18
<b>BÖLÜM 3</b>		
<b>ADSORPSİYON .....</b>		
3.1	Fizisorpsiyon ve Kemisorpsiyon .....	19
3.1.1	Katı-sıvı Ara Yüzeyinde Adsorpsiyon .....	20
3.1.2	Giles Sınıflandırması .....	22
3.1.3	Adsorpsiyon İzotermi .....	24
3.1.4	Langmuir İzotermi .....	24
3.1.5	Freundlich izotermi .....	25
3.2	Adsorpsiyon Mekanizması .....	25
3.2.1	Tanecik İçi Difüzyon.....	25
3.3	Adsorpsiyon Kinetiği.....	26
3.3.1	Lagergren 1. Derece Hız Eşitliği .....	26
3.3.2	Yalancı 2. Derece Hız Eşitliği.....	26
3.4	YAM'lerin Katı-Sıvı Ara Yüzeylerdeki Adsorpsiyon Mekanizması.....	26
3.5	Adsorban Maddeler .....	31
3.5.1	Aktif Karbon.....	32
<b>BÖLÜM 4</b>		
<b>PESTİSİTLER .....</b>		
4.1	Pestisitlerin Genel Özellikleri .....	36
4.2	Pestisit Kullanımının Tarihçesi.....	37
4.3	Pestisitlerin Sınıflandırılması .....	38
4.4	Türkiye'de Pestisitlerin Kullanımı.....	39
4.5	Pestisitlerin Giderim Yöntemleri .....	40
4.6	Thiram ( Tetrametil thiram disülfür) .....	40
<b>BÖLÜM 5</b>		
<b>KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR .....</b>		
<b>BÖLÜM 6</b>		
<b>MALZEME VE YÖNTEM .....</b>		
6.1	Kullanılan Maddeler .....	46
6.1.1	Thiram .....	46

6.1.2	Yüzey Aktif Maddeler .....	46
6.1.2.1	Sodyum dodesil sülfat (SDS) .....	46
6.1.2.2	Dodesiltrimetil amonyum bromür (DTAB).....	47
6.1.3	Aktif Karbonlar .....	47
6.1.3.1	NAK.....	47
6.1.3.2	PAK .....	47
6.2	Deneylerin Yapılışı .....	48
6.2.1	Thiramın Yüzey Aktif Madde Miselleriyle Etkileşim Deneyleri .....	48
6.2.2	Çözündürme Kapasitesi Deneyleri .....	48
6.2.3	Adsorpsiyon Deneyleri .....	49
6.2.4	Denge Süreleri ve Adsorpsiyon Kinetiği .....	49
6.2.5	Adsorpsiyon izotermi .....	50
6.3	Cihaz Listesi .....	50

## BÖLÜM 7

BULGULAR.....	53
7.1 Thiramın YAM Miselleri ile Etkileşimi.....	53
7.1.1 Thiram ve YAM'lerin Etkileşimleri için Spektrofotometrik Ölçümlerinin Değerlendirilmesi.....	54
7.1.1.1 SDS.....	54
7.1.1.2 DTAB.....	57
7.1.2 Thiram ve YAM'lerin Etkileşimleri için Yüzey Gerilim Ölçümlerinin Değerlendirilmesi.....	59
7.1.2.1 SDS.....	59
7.1.2.2 DTAB.....	60
7.1.3 Thiram ve YAM'lerin Etkileşimleri için İletkenlik Ölçümlerinin Değerlendirilmesi.....	62
7.1.3.1 SDS.....	62
7.1.3.2 DTAB.....	63
7.2 Thiramın Yüzey Aktif Madde Misellerinde Çözündürme Çalışmaları.....	64
7.2.1 SDS.....	64
7.2.2 DTAB.....	66
7.3 Thiramın Aktif Karbonlar Üzerinde Adsorpsiyonu .....	69
7.3.1 Derişimin Zamanla Değişimi.....	69
7.3.1.1 PAK .....	69
7.3.1.2 NAK.....	70
7.3.2 Adsorpsiyon Kinetiği.....	72
7.3.2.1 PAK .....	72
7.3.2.2 NAK.....	75
7.3.3 Adsorpsiyon İzotermi .....	77
7.3.3.1 PAK .....	77
7.3.3.2 NAK.....	79
7.4 Thiramın YAM Miselleri Varlığında Aktif Karbonlar Üzerinde7 Adsorpsiyonu .....	81
7.4.1 DTAB Miselleri Varlığında Derişimin Zamanla Değişimi.....	81
7.4.1.1 PAK .....	81

7.4.1.2	NAK.....	83	
7.4.2	DTAB Miselleri Varlığında Adsorpsiyon Kinetiği.....	84	
7.4.2.1	PAK .....	84	
7.4.3	Adsorpsiyon İzotermi.....	87	
7.4.3.1	PAK .....	87	
7.4.4	SDS Varlığında Derişimin Zamanla Değişimi.....	90	
7.4.4.1	PAK .....	90	
7.4.4.2	NAK.....	90	
<b>BÖLÜM 8</b>			
<b>TARTIŞMA VE SONUÇ.....</b>			<b>92</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>			<b>102</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>			<b>109</b>



## SİMGE LİSTESİ

---

$A_{\min}$	Molekül başına düşen minimum alan
$A$	Absorbans
$b$	Langmuir izoterm sabiti
$C$	Herhangi bir $t$ anındaki adsorbat derisimi
$C_0$	Başlangıç anındaki adsorbat derisimi
$C_e$	Denge anındaki adsorbat derişimi
$C_s$	Yüzey aktif madde derişimi
$C_M$	Misel derişimi
$C_{KMD}$	Yüzey aktif maddenin kritik misel derişimi
$K_b$	Bağlanma sabiti
$k$	Freundlich sabiti
$k_d$	Tanecik içi difüzyon katsayısı
$k_1$	Lagergren 1. derece esitliğine ait hız sabiti
$k_2$	Yalancı 2. derece esitliğine ait hız sabiti
$K_M$	Miselin çözündürme kapasitesi
$l$	Işığın aldığı yol
$m$	Kütle
$n$	Freundlich sabiti
$N_A$	Avagadro Sayısı
$R$	Gaz sabiti
$S$	Alan
$S_0$	Etken Maddenin sudaki çözünürlüğü
$S_1$	Misel bölgesi öncesi doğrunun eğimi
$S_2$	Misel bölgesi öncesi doğrunun eğimi
$S_T$	Yüzey aktif madde varlığında toplam etken madde çözünürlüğü
$t$	Zaman
$T$	Sıcaklık
$q$	Birim miktar adsorban tarafından herhangi bir $t$ anında adsorplanmış madde miktarı
$Q$	Langmuir izoterm sabiti
$q_e$	Birim miktar adsorban tarafından denge anında adsorplanmışmadde miktarı
$V$	Hacim
$\alpha$	Misellerin iyonlaşma derecesi
$\alpha^0$	Ortamda thiram yokken misellerin iyonlaşma derecesi
$\alpha^{\text{thiram}}$	Thiram bulunan ortamda misellerin iyonlaşma derecesi
$\beta$	Misel yükünün nötralleşme derecesi

$\beta^0$	Ortamda thiram yokken misel yükünün iyonlaşma derecesi
$\beta^{\text{thiram}}$	Thiram bulunan ortamda misel yükünün iyonlaşma derecesi
$\gamma$	Yüzey Gerilim
$\epsilon$	Etken maddenin misel varlığında ölçülen sönüm katsayısı
$\epsilon_0$	Etken maddenin sulu ortamda ölçülen sönüm katsayısı
$\kappa$	İletkenlik
$\Gamma_{\text{MAX}}$	Maksimum yüzey fazlalıkları

## KISALTMA LİSTESİ

---

AK	Aktif Karbon
DTAB	Dodesiltrimetil amonyum bromür
GTHB	Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı
KMD	Kritik misel derişimi
NAK	Negatif Yüzey Yüküne Sahip Aktif Karbon
PAK	Pozitif Yüzey Yüküne Sahip Aktif Karbon
SDS	Sodyum dodesil sülfat
YAM	Yüzey Aktif Madde

## ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Kuaterner amonyum tuzları .....	6
Şekil 2.2	YAM'lerin bazı fiziksel özelliklerinin KMD'deki değişimi .....	8
Şekil 2.3	YAM monomerlerinin kümeleşerek sulu ortamda misel oluşturması .....	9
Şekil 2.4	Faz çözünürlük grafiği .....	11
Şekil 2.5	Yüzey gerilim ölçme yöntemleri a) Du Nouy metodu b) Wilhelmy levha yöntemi c) kapiler yükselme d) damla ağırlığı .....	13
Şekil 2.6	Wilhelmy levha yöntemleri: (a) koparma (b) statik .....	13
Şekil 2.7	Elektromagnetik spektrum bölgeleri .....	16
Şekil 2.8	SDS'nin kimyasal formülü .....	18
Şekil 2.9	DTAB'ın kimyasal formülü .....	18
Şekil 3.1	Katı yüzeyindeki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun şematik gösterimi .....	20
Şekil 3.2	Katı-sıvı ara yüzeyinde adsorpsiyonun şematik gösterimi .....	21
Şekil 3.3	Çözeltiden adsorpsiyonda izoterm tipleri .....	22
Şekil 3.4	(a) İyon değişimi, (b) İyon çifti oluşması, (c) Hidrojen bağı oluşumu ile gerçekleşen YAM adsorpsiyonu .....	28
Şekil 3.5	YAM adsorpsiyon izotermi .....	30
Şekil 3.6	Adsorbanların gözenek tipleri .....	31
Şekil 3.7	Karbon yüzeyinde bulunabilecek en önemli gruplar .....	35
Şekil 4.1	Pestisit formülasyonlarındaki yardımcı maddeler .....	37
Şekil 6.1	UV Vis Spektrofotometre (Shimadzu 2100S) .....	51
Şekil 6.2	Yüzey gerilim cihazı (KSV- Sigma 701) .....	51
Şekil 6.3	Santrifüj (Universal 16 A) .....	52
Şekil 6.4	Çalkalayıcı su banyosu (GFL 1083) .....	52
Şekil 7.1	Thiram'ın adsorpsiyon spektrumu .....	53
Şekil 7.2	Thiram'ın 270 nm'deki derişim – absorbans grafiği .....	54
Şekil 7.3	Thiramın (0,04 mmol/L) absorbansının SDS derişimiyle (0,1-30 mmol/L) değişimi .....	55
Şekil 7.4	Thiramın (0,04 mmol/L) ile SDS ile etkileşimi için Benesi-Hildebrand eşitliğine göre $1/\Delta A$ ile $1/CM$ ilişkisi ( $R^2=0,99$ ) .....	56
Şekil 7.5	Thiramın (0,04 mmol/L) absorbansının DTAB derişimiyle (0,1-30 mmol/L) değişimi .....	57
Şekil 7.6	Thiramın (0,04 mmol/L) ile DTAB ile etkileşimi için Benesi-Hildebrand eşitliğine göre $1/\Delta A$ ile $1/CM$ ilişkisi ( $R^2=0,993$ ) .....	59
Şekil 7.7	SDS'nin logaritmik denge derişimleri ile yüzey gerilim değişimine	

	0,04 mmol/L sabit derişimdeki thiram etkisi (Gibbs Adsorpsiyon izotermi)(298 K) .....	60
Şekil 7.8	DTAB'ın logoritmik denge derişimleri ile yüzey gerilim değişimine 0,04 mmol/L sabit derişimdeki thiram etkisi (Gibbs Adsorpsiyon izotermi) (298 K).....	61
Şekil 7.9	SDS'nin geniş derişim aralığında iletkenlik değişimine 0,04 mmol/L sabit derişimdeki thiram etkisi (298 K).....	63
Şekil 7.10	DTAB'ın geniş derişim aralığında iletkenlik değişimine 0,04 mmol/L sabit derişimdeki thiram etkisi (298 K).....	64
Şekil 7.11	Thiramın 1-50 mM arasında farklı SDS derişimlerindeki spektrumları .....	65
Şekil 7.12	Thiram'ın SDS derişimlerine bağlı olarak çizilen faz-çözünürlük grafiği (298K) .....	66
Şekil 7.13	Thiramın SDS misellerinde liner çözündürme grafiği (298 K) .....	66
Şekil 7.14	Thiramın 7-50 mM arasında farklı DTAB derişimlerindeki spektrumları.....	67
Şekil 7.15	Thiram'ın DTAB derişimlerine bağlı olarak çizilen faz-çözünürlük grafiği (298K) .....	68
Şekil 7.16	Thiramın DTAB misellerinde liner çözündürme grafiği (298K) .....	68
Şekil 7.17	Thiramın PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait derişimin zamanla değişimi .	69
Şekil 7.18	Thiramın PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait adsorplanan madde.....	70
	miktarının zamanla değişimi .....	70
Şekil 7.19	Thiramın PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait adsorplanan thiram yüzdesinin zamanla değişimi.....	70
Şekil 7.20	Thiramın NAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait derişimin zamanla değişimi .	71
Şekil 7.21	Thiramın NAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait adsorplanan madde miktarının zamanla değişimi .....	71
Şekil 7.22	Thiramın NAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait adsorplanan madde yüzdesinin zamanla değişimi.....	72
Şekil 7.23	Thiramın PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait Lagergren 1. derece grafiği.....	73
Şekil 7.24	Thiramın PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait Yalancı 2.derece grafiği.....	73
Şekil 7.25	Thiramın PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait tanecik içi difüzyon grafiği (R <sup>2</sup> = 0,977 ) .....	74
Şekil 7.26	Thiramın NAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait Lagergren 1.derece grafiği ..	75
Şekil 7.27	Thiramın NAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait Yalancı 2.derece grafiği .....	75
Şekil 7.28	Thiramın NAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait tanecik içi difüzyon grafiği (R <sup>2</sup> =0,963).....	76
Şekil 7.29	Thiramın PAK üzerindeki adsorpsiyonlarına ait Giles izotermi.....	77
Şekil 7.30	Thiramın PAK üzerindeki adsorpsiyonlarına ait Langmuir izotermi .....	78
Şekil 7.31	Thiramın PAK üzerindeki adsorpsiyonlarına ait Freundlich izotermi .....	78
Şekil 7.32	Thiramın NAK üzerindeki adsorpsiyonlarına ait Giles izotermi .....	79
Şekil 7.33	Thiramın NAK üzerindeki adsorpsiyonlarına ait Langmuir izotermi.....	80
Şekil 7.34	Thiramın NAK üzerindeki adsorpsiyonlarına ait Freundlich izotermi.....	80
Şekil 7.35	Thiramın KMD üstü derişimde DTAB varlığında PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait derişimin zamanla değişimi .....	82
Şekil 7.36	Thiramın KMD üstü derişimde DTAB varlığında PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait adsorplanan madde miktarının zamanla değişimi .....	82

Şekil 7.37	Thiramın KMD üstü derişimde DTAB varlığında PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait adsorplanan madde yüzdesinin zamanla değişimi .....	83
Şekil 7.38	Thiramın KMD üstü derişimde DTAB varlığında NAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait derişimin zamanla değişimi .....	84
Şekil 7.39	Thiramın KMD üstü derişimde DTAB varlığında PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait Lagergren 1. Derece grafiği .....	85
Şekil 7.40	Thiramın KMD üstü derişimde DTAB varlığında PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait Yalancı 2. derece grafiği .....	86
Şekil 7.41	Thiramın KMD üstü derişimde DTAB varlığında PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait tanecik içi difüzyon grafiği ( $R^2=0,0997$ ) .....	87
Şekil 7.42	Thiramın KMD üstü derişimde DTAB varlığında PAK üzerindeki üzerindeki adsorpsiyonlarına ait Giles izotermi .....	88
Şekil 7.43	Thiramın KMD üstü derişimde DTAB varlığında PAK üzerindeki üzerindeki adsorpsiyonlarına ait Langmuir izotermi .....	88
Şekil 7.44	Thiramın KMD üstü derişimde DTAB varlığında PAK üzerindeki adsorpsiyonlarına ait Freundlich izotermi .....	89
Şekil 7.45	Thiramın KMD üstü derişimde SDS varlığında PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait derişimin zamanla değişimi .....	90
Şekil 7.46	Thiramın KMD üstü derişimde SDS varlığında NAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait derişimin zamanla değişimi .....	91
Şekil 8.1	Thiramın çözünürlük-YAM derişimi değişimi sütun grafiği .....	95
Şekil 8.2	Aktif karbonlar üzerinde adsorplanan thiram yüzdesinin SDS ve DTAB miselleri bulunan ve bulunmayan ortamlarda zamanla değişimi .....	96
Şekil 8.3	Thiramın PAK ve NAK üzerindeki adsorpsiyonları için kapasite değerlerinin karşılaştırılması ve DTAB varlığında PAK üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi .....	98

## ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 6.1	Aktif karbonların özellikleri ..... 48
Çizelge 7.1	Thiramın (0,04 mmol/L) absorbansının SDS derişimiyle (0,1-30 mmol/L) değişimi ..... 55
Çizelge 7.2	SDS ve thiram etkileşim deney sonuçlarının Benesi-Hildebrand yaklaşımına göre dzenlenenmiş Şekli ..... 56
Çizelge 7.3	Thiramın (0,04 mmol/L) absorbansının DTABderişimiyle (0,1-30 mmol/L) değişimi ..... 58
Çizelge 7.4	DTAB ve thiram etkileşim deney sonuçlarının Benesi-Hildebrand yaklaşımına göre dzenlenenmiş Şekli ..... 58
Çizelge 7.5	SDS'nin sulu ortamda 0,04 mmol/L sabit derişimde thiram varlığında Gibbs Adsorpsiyon izotermi ile hesaplanan maksimum yzey fazlalıkları ( $\Gamma_{max}$ ) ve moleköl başına dşen minimum alan ( $A_{min}$ ) ..... 60
Çizelge 7.6	DTAB'ın sulu ortamda 0,04 mmol/L sabit derişimde thiram varlığında Gibbs Adsorpsiyon izotermi ile hesaplanan maksimum yzey fazlalıkları ( $\Gamma_{max}$ ) ve moleköl başına dşen minimum alan ( $A_{min}$ ) ..... 61
Çizelge 7.7	Thiramın SDS miselleri ile etkileşim ęalıřmasında iletkenlik ölçümlerinden hesaplanan parametreleri ..... 63
Çizelge 7.8	Thiramın DTAB miselleri ile etkileşim ęalıřmasında iletkenlik ölçümlerinden hesaplanan parametreleri ..... 64
Çizelge 7.9	Thiramın PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait kinetik değerler ..... 74
Çizelge 7.10	Thiramın NAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait kinetik değerler ..... 76
Çizelge 7.11	Thiramın PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ..... 79
Çizelge 7.12	Thiramın NAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ..... 81
Çizelge 7.13	Thiramın KMD üstü derişimde DTAB varlığında PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait kinetik değerler ..... 86
Çizelge 7.14	Thiramın KMD üstü derişimde DTAB varlığında PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ..... 89

**THIRAM'IN YÜZEY AKTİF MADDE MİSELLERİYLE ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ VE  
MİSEL İÇEREN ORTAMLARDA ADSORBANLAR İLE ETKİLEŞİMLERİNİN  
İNCELENMESİ**

Hanife BİLGİÇ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Emel AKYOL

Eş Danışman: Prof. Dr. Sinem GÖKTÜRK

Pestisitlerin olumsuz etkilerinin azaltılması ile ilgili çalışmalar insan hayatı ve çevre için taşıdığı önemden dolayı büyük ilgi çekmektedir. Thiram tarımsal uygulamalarda sık kullanılan suda çözünürlüğü düşük bir pestisittir. Thiramın çözündürme çalışmaları hidrofobik grupları aynı iki farklı yüzey aktif madde olan anyonik SDS (Sodyum dodesil sülfat) ve katyonik DTAB (Dodesiltrimetil amonyum bromür) miselleri kullanılarak yapıldı. Ayrıca bu yüzey aktif madde misellerinin bulunduğu ortamda pozitif ve negatif yüzey yüküne sahip iki farklı aktif karbon numunesi ile adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi.

Model olarak seçilen Thiram'ın çözünürlük çalışmaları hem pestisit formülasyonlarında uygun yüzey aktif madde seçimi hem de pestisitlerin tarımsal uygulamalarında önem taşımaktadır. Bunun yanında thiram ve yüzey aktif maddeler arasındaki etkileşimlerin incelenmesi yüzey ve yer altı suları, arıtma tesisleri, gibi birçok alanda önemlidir. Ayrıca yüzey aktif madde içeren çözeltilerde aktif karbonlar üzerinde adsorpsiyonunun



incelenmesinin gerek toksik etkilerinin ortamdan etkin bir şekilde uzaklaştırılması gerekse etki mekanizmasının aydınlatılabilmesi açısından gerekli olacağı düşünüldü.

Bu çalışma; suda az çözünen bir organik maddenin farklı misellerde ve yüzey aktif maddelerin katı-sıvı ara yüzeyinde adsorplanması sonucunda çözündürülmesini amaçlamaktadır. Ayrıca bu maddenin misel bulunan ortamda pozitif ve negatif yüzey yüküne sahip iki farklı adsorbent ile etkileşiminin incelenmesi hedeflenmektedir.

Elde edilen sonuçlarda thiramın artan yüzey aktif madde derişimi ile çözünürlüğünün arttığı belirlendi. SDS'nin çözündürme kapasitesinin DTAB'ın çözündürme kapasitesinden daha yüksek olduğu belirlendi.

Adsorpsiyon kinetiği verileri Lagergren 1. derece ve Yalancı 2. derece kinetik eşitlikleri kullanılarak modellendi. Ayrıca tanecik içi difüzyon grafikleri de çizildi. Thiram adsorpsiyonunun hem negatif yüzey yüküne sahip hem de pozitif yüzey yüküne sahip aktif karbon numuneleri için 2. Derece kinetik modele daha çok uyum gösterdiği ve tanecik içi difüzyon mekanizmasının etkili olduğu tespit edildi.

Thiramın adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için Giles izotermi kullanıldı. Çizilen izotermiler Giles sınıflandırmasına göre L tipine uydu. Yüzey aktif madde miseli bulunmayan ortamda pozitif yüke sahip aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi negatif yüke sahip aktif karbon numunesinden daha yüksek olduğu ve yüzey aktif madde misellerinin thiramın adsorpsiyonunu azalttığı veya aktif karbon ve yüzey aktif madde yapısına bağlı olarak tamamen engellediği belirlendi. Thiramın aktif karbonlar üzerinde adsorpsiyonuna yüzey aktif madde misellerinin engelleyici etkisi thiramın miseller içerisinde çözündürülmesi ile açıklanabilir.

**Anahtar Kelimeler:** Miselde Çözündürme, Thiram, Aktif Karbon, Adsorpsiyon

**STUDIES ON SOLUBILIZATION OF THIRAM BY SURFACTANTS AND  
INTERACTIONS WITH ADSORBENTS IN THE PRESENCE OF SURFACTANT  
MICELLES**

Hanife BİLGİÇ

Department of Chemical Engineering

PhD. Thesis

Adviser: Assist. Prof. Dr. Emel AKYOL

Co-Adviser: Prof. Dr. Sinem GÖKTÜRK

Studies on reduction of negative impacts of pesticides have attracted considerable attention due to their importance in human life and environment. Thiram, poorly water soluble pesticide, is commonly used in agricultural applications. The solubilization of thiram was studied in micellar solutions of two different anionic and cationic surfactants possessing the same hydrocarbon tail but different hydrophilic head groups, namely sodium dodecyl sulphate and dodecyl trimethyl ammonium bromide. Adsorption of thiram onto different activated carbons (positively charged; PAC and negatively charged; NAC) has been also studied in the presence of this surfactant micelles.

Solubilization experiments of thiram which was chosen as a model are important for both pesticide formulations and agricultural applications. Thiram surfactant interaction studies are also important in many areas such as waste water treatment plants, surface and ground water. It was considered that investigation of adsorption on activated carbon using surfactant containing solution is necessary for both removal of toxic effects effectively from environment and clarifying of adsorption mechanism.

This study aimed to investigate solubilization of a poorly water soluble organic substance with different surfactant micelles and solubilization of surfactans on the

solid-liquid interface as a result of adsorption. It is also aimed to investigate the interaction of this substance with different adsorbents in the presence of these surfactant micelles has been investigated.

The results showed that solubility of thiram increased with increasing surfactant concentration. It is found that SDS solubilizing capacity is higher than DTAB solubilizing capacity and hydrophobic interaction is the most important factor for thiram binding to the surfactant micelles.

Adsorption kinetic data were modeled using the Lagergren first order and the pseudo second order kinetic equations. Intraparticle diffusion graphics were also plotted. The data obtained from all kinetic studies are fitted to the pseudo-second order kinetic equation better than the Lagergren first order kinetic equation for both negative and positive activated carbons. It was determined that intraparticle diffusion mechanism played important role for all adsorption experiments.

The Giles isotherms were used to understand the adsorption mechanism of thiram. Isotherms plotted appear to fit L-type according to Giles isotherm classification. Our results showed that the adsorption capacity of positively charged activated carbon for thiram was higher than the adsorption capacity of negatively charged activated carbon in the aqueous solutions. Presence of micelles diminished the adsorption of thiram or totally inhibited depending on their structures. Inhibitory effect of micelles on the adsorption of thiram can be explained as a result of incorporation of thiram to micelles.

**Keywords:** Micelar solubilization, Thiram, Activated carbon, Adsorption

#### 1.1 Literatür Özeti

Yüzey Aktif Maddeler (YAM), çok az miktarlarıyla çözüldüğü sıvının yüzey ve ara yüzey özelliğini belirgin şekilde değiştiren maddelerdir. YAM'ler çok düşük derişimde olsalar bile buldukları ortamın yüzey enerjisini genellikle birdenbire düşürürler ve bu etkileri yüzey aktivitesi olarak bilinir. YAM'lerin seyreltik çözeltileri normal bir elektrolit gibi davranırken, belli bir derişimde çeşitli fiziksel (osmotik basınç, bulanıklık, yüzey gerilim vb.) ve elektriksel özelliklerinde ani bir değişme, normalden sapma görülür. YAM çözeltilerinin belli derişimlerinin (Kritik Misel derişimi; KMD) üzerinde kümeleşerek oluşturdukları koloidal büyüklükteki partiküllere "misel" adı verilir. Miseller küreseldir ve bir kısım zıt iyonlar da misele bağlanmıştır [1], [2], [3]. Miseller biyolojik membran sistemlere model oluşturarak amfifilik moleküllerin membranlara bağlanmasının fiziksel özelliklerini çalışmaya olanak sağlarlar. YAM'lerin ilaçlarda kullanımı yüzey gerilimini düşürebilir ve ilacın organik bir çözücüdeki çözünürlüğünü artırır. YAM'ler ayrıca ilaçların içinde çözünmüş olduğu mikroemülsiyonların ve süspansiyonların stabilize edilmesinde sıkça kullanılır [4].

Pestisitler tarım ürünlerinde üretim, hasat, depolama ve taşıma esnasında zarar veren herhangi bir zararlıyı kontrol etmek veya bunların zararlarını önlemek üzere uygulanan ürünlerdir [5]. Pestisitler genellikle belli bir organizmaya karşı kullanılmaktadır. İdeal durum, pestisitlerin yalnızca hedef alınan organizmayı zehirleyip diğerlerine zarar vermemesidir. Pestisit uygulamaları sırasında toprağa karışan pestisitler, toprak erozyonu sonucu yakındaki nehir, göl ve su birikintilerinin sedimanlarında birikerek,

oradaki ekolojik sistemi negatif etkilemektedir [6]. Toprak, yeraltı ve yüzey sularının pestisitlerle kirlenmesi, pestisitlerin çevre ve insana olan zararlı etkileri nedeniyle bütün dünyada önemli bir problemdir [7].

Çevreye ve sağlığa zararlı maddeleri uzaklaştırma yöntemlerinden en yaygın olanı, katı adsorplayıcılar üzerine organik bileşiklerin tutunmasıdır. Taneciklerin bir yüzeye tutunmasına adsorpsiyon adı verilir. Adsorplanan maddeye adsorbat, ona destek olan alttaki katıya da adsorban veya substrat adı verilir. Adsorpsiyonun tersi desorpsiyondur. [8]

Aktif karbon, yapısında karbon içeren maddelerin kimyasal ya da termal aktivasyon sonucu farklı gözenek sayısı, gözenek hacmi ve yüzey alanına sahip olan işlem görmüş karbonlardır [9]. Aktif karbon, karbon ve kömür içerikli olan hemen her maddeden üretilebilmektedir. Odun, hindistan cevizi kabuğu, fındık kabuğu zeytin çekirdeği, ıstakoz kabuğu gibi biyolojik atıklardan, linyit turba ve her çeşit karbon, çürütülmüş bitkiler gibi fosil madenlerden, petrol fraksiyonları, kok ve atık araba lastikleri gibi endüstriyel atıklardan elde edilen aktif karbonlar örnek olarak verilebilirler [10]. Aktif karbonun üstün özelliklerinden birisi de insan sağlığına zararsız oluşudur. Bu özelliğinden dolayı aktif karbon, klinik toksikolojide toksik maddelerin sindirim sisteminden sistemik absorpsiyonunu önlemek ve absorplanmış olan toksik maddelerin vücuttan atılmasını artırmak amacıyla kullanılır. [11]

## **1.2 Tezin Amacı**

Bu tez çalışmasında suda az çözünen bir pestisit olan thiramın farklı YAM misellerinde çözündürülmesi; thiramın YAM miselleri ile etkileşiminin spektrofotometrik, iletkenlik ve yüzey gerilim ölçümleri ile belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca thiramın pozitif ve negatif yüzey yüklerine sahip iki farklı aktif karbon numunesi ile sulu ortamda adsorpsiyon kapasitelerinin hesaplanması, kinetiğinin incelenmesi, YAM misellerinin adsorpsiyon kapasitesine ve kinetiğine etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir.

### 1.3 Orjinal Katkı

Pestisitlerin tarım uygulamaları sırasında tek başına kullanılmaları çoğu zaman mümkün olmadığından yüzey aktif maddelerin ticari ilaç formülasyonlarında kullanımı gerekmektedir. Her pestisit için uygun yüzey aktif madde seçimi bu açıdan önem taşımaktadır. Yanlış yardımcı madde seçimi zirai ilaçlarda uygulama ve depolama sırasında çökme, ayrışma, bozulma gibi çeşitli problemlere neden olmaktadır.

Ayrıca pestisit bitkilere uygulanması sırasında ve sonrasında çeşitli nedenlerle toprağa ve suya karışan aktif maddenin pozitif ve negatif yüzey yüküne sahip çeşitli adsorban maddelerle temas etmesi kaçınılmazdır. Yapılan bu çalışma ile pestisit örneği olarak seçilen thiramın toprak, nehir, göl veya sedimanlarda pozitif veya negatif yüzey yüküne sahip çeşitli adsorban maddelerle etkileşim mekanizmasının belirlenmesi hedeflenmiştir.

Bu çalışmada thiramın iki tip farklı aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonuna yüzey aktif maddelerin etkisini incelemek ve adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmak hedeflenmiştir. Pozitif ve negatif yüzey yüküne sahip aktif karbon numuneleri kullanılarak thiramın sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için yapılan adsorpsiyon çalışmaları çeşitli izotermiler ile modellenmiştir. Yüzey aktif madde miselleri bulunan ortamda yapılan adsorpsiyon çalışmaları ile yüzey aktif madde misellerinin adsorpsiyona etkilerinin incelenmesi çevre uygulamaları için bilgi oluşturulması açısından önem taşımaktadır. Çalışılan sistem thiram, YAM ve aktif karbon içerdiğinden thiram ile YAM'ler arasındaki etkileşimler de ayrıca çalışılarak sulu ve miselli ortamda adsorpsiyon mekanizmasını aydınlatmak amaçlanmıştır.

### ÇÖZÜNDÜRME

Yüzey aktif maddeler (YAM) kritik misel derişimi (KMD) üzerinde kendiliğinden misel oluşturan maddelerdir. Bu özellikleri ile YAM'ler birçok kimyasal, fiziksel, biyofiziksel, eczacılık ve teknolojik proseslerde uygulama alanı bulurlar [2]. YAM miselleri iç kısımda hidrofobik bir çekirdek ve dış tarafta örtü diye adlandırılan bir arayüzey içerirler. YAM ve çözünen madde arasındaki etkileşim, çözünen maddenin misel içindeki yerleşimini belirler. Hidrofobik maddeler genellikle misel içerisinde çözünürken; polar moleküller daha çok miselin polar kısmında yerleşir [13].

Suda çözünürlüğü düşük olan maddeler misellerin iç kısmında çözündürülebilirler. Buna çözündürme (solubilizasyon) denir. Hidrofobik ve oleofilik çözündürülen moleküller misellerin hidrokarbon çekirdeği içinde yerleşirler. Bir misel içinde bir maddenin çözündürülmesi, polar ve polar olmayan özellikleri arasındaki denge ile ilişkilidir. Çözündürme, yüzey etkin maddenin derişimine, yapısına ve sıcaklığa bağlıdır. Çözündürme kritik misel derişiminin altında olmaz, kritik misel derişiminin üzerinde ise çözündürülen miktar doğrudan misellerin sayısı ile orantılıdır [14].

#### 2.1 Yüzey Aktif Maddeler

Bazı bileşikler kimyasal yapılarının bir sonucu olarak ara yüzeylerde birikme (yani adsorpsiyon) ve çözeltide koloidal agregatlar oluşturma eğilimi gösterir. Bu bileşiklere yüzey aktif maddeler denir. Katılar, sıvılar ve gazlar arasındaki farklı ara yüzeylerdeki bu adsorpsiyon, ara yüzeyin yapısının değişmesine neden olur. Sonuç olarak, yüzey aktif maddeler genelde yüzey gerilimini düşürürler [15], [16].

YAM molekülleri genel olarak doğrusal bir yapı gösterir. Doğrusal yapıdaki moleküllerin bir ucunda hidrofobik (su sevmeyen) yapıda bir hidrokarbon grubu, diğer ucunda güçlü değerlik kuvvetleri olan hidrofilik (su sever) bir grup bulunur. Yani, YAM moleküllerinin temel karakteri ikili (amfifilik) yapıda olmasıdır. “Baş grup” olarak adlandırılan YAM molekülündeki hidrofilik grup ya güçlü polar ya da yüklüdür. Hidrofobik grup ise daha çok hidrokarbon zinciri şeklinde olup “Kuyruk” olarak adlandırılır [3].

### **2.1.1 Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması**

YAM’ler, kullanılma amaçlarına, fiziksel özelliklerine, çözünebilirliklerine veya kimyasal yapılarına göre sınıflandırılabilirler. Kullanılma amacına göre yapılan sınıflandırmada; emülgatörler, ıslatıcılar, dağıtıcılar, köpürtücüler vb. gibi sınıflarda toplanabilir. Ancak tek bir YAM’nin bu farklı özelliklerin tümünü ya da birkaçını oldukça etkili bir şekilde göstermesi mümkündür. Böylece kullanıma göre yapılan sınıflandırmanın sınırlı bir değeri vardır.

Hidrofob grubun kimyasal yapısını temel alan bir sınıflandırma da yapılabilir. Hidrofob grupların kaynağı sınırlı olduğundan çok farklı özellikteki maddeler böyle bir sistemde aynı grupta toplanırlar.

Bütün bu örnekler, böyle sınıflandırmaların tam anlamıyla yeterli olamayacağını açıkça gösterir. En basit ve yaygın temel sınıflandırma hidrofilik grubun yapısına göre olabilir. Buna göre YAM’ler; Anyonik, Katyonik, Noniyonik (iyonik olmayan) ve Amfoterik olmak üzere dört ana sınıfta toplanabilirler. Hidrofil ve hidrofob grupların yapılarına ve bağlanmalarının doğrudan veya ara bağ denilen bir başka polar grup üzerinden olup olmadığına göre bu temel sınıfların alt sınıflandırması yapılabilir [3].

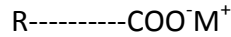
#### **2.1.1.1 Anyonik Yüzey Aktif Maddeler**

Molekülün büyük ve etkili olan kısmı, sulu çözeltide anyon olarak bulunuyorsa bu maddeye anyon aktif veya anyonik madde denir. Bu sınıfın temel alt grupları arasında karboksilatlar, sülfatlar, sülfonatlar, alkil aromatik sülfon asitler, karışık anyonik hidrofil gruplar yer alır.

En yaygın olarak kullanılan anyonik YAM’ler karboksilatlar ve sülfonatlardır [1].

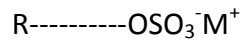


Karboksilatlar (R-COOH, R-COOX): Uzun zincirli karboksilik asitlerin sodyum ya da potasyum tuzlarıdır.



R: hidrofobik doğrusal alkil zinciri  $\text{M}^+$ :  $\text{Na}^+$  veya  $\text{K}^+$

Sülfatlar (-O-SO<sub>3</sub>H): İsminden de anlaşılacağı gibi, bu gruptaki YAM'ler hidrotropik gruba bağlı bir sülfat grubu içerirler. Bunların en belirgin özellikleri suda çözünürlüklerinin, yüzey aktivitelerinin fazla olmasıdır.

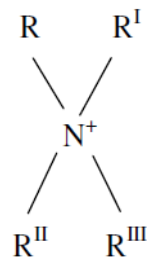


R: hidrofobik grup  $\text{M}^+$ : alkali metal iyonu ya da amonyum katyonu

### 2.1.1.2 Katyonik Yüzey Aktif Maddeler

Katyonik YAM'ler amin ve kuaterner amonyum bileşiklerinin tuzlarıdır. Aminler; primer(R-NH<sub>2</sub>), sekonder (R<sub>2</sub>-NH) ve tersiyer (R<sub>3</sub>-N) aminler sadece asidik ortamda çözünebilirken, kuaterner amonyum (R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) tuzları tüm pH'larda çözünürler. İyonik olmayan ve amfoterik YAM'lerle birlikte kullanılabilirler. Katyonik YAM'ler genellikle pahalı maddelerdir ve deterjan özellikleri zayıftır [3].

Kuaterner Amonyum Tuzları :



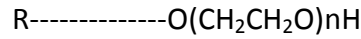
Şekil 2.1 Kuaterner amonyum tuzları

Azota bağlı dört grubun olması sonucunda azot artı yüklü olacak ve kuaterner amonyum tuzu oluşacaktır (Şekil 2.1). R ile gösterilen temel hidrofob grup iken, R<sup>I</sup>, R<sup>II</sup>

ve RIII ile gösterilenler ise kısa zincirli gruplardır ki çoğunlukla bunların iki ya da üç tanesi metil grubudur [1].

### 2.1.1.3 Noniyonik Yüzey Aktif Maddeler

Elektrik yükü taşımayan YAM'lerin, yüklü olanlara göre tuzlu ortamlara ve çözeltinin pH'ına daha az duyarlı olma üstünlükleri vardır. Noniyonik YAM'lerin en bilinen hidrofil grupları etilen oksit (EO) zincirleridir.



R : Hidrofob grup

$O(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  : Hidrofil grup

n : O ile etoksilenme derecesine bağlı olarak herhangi bir sayı

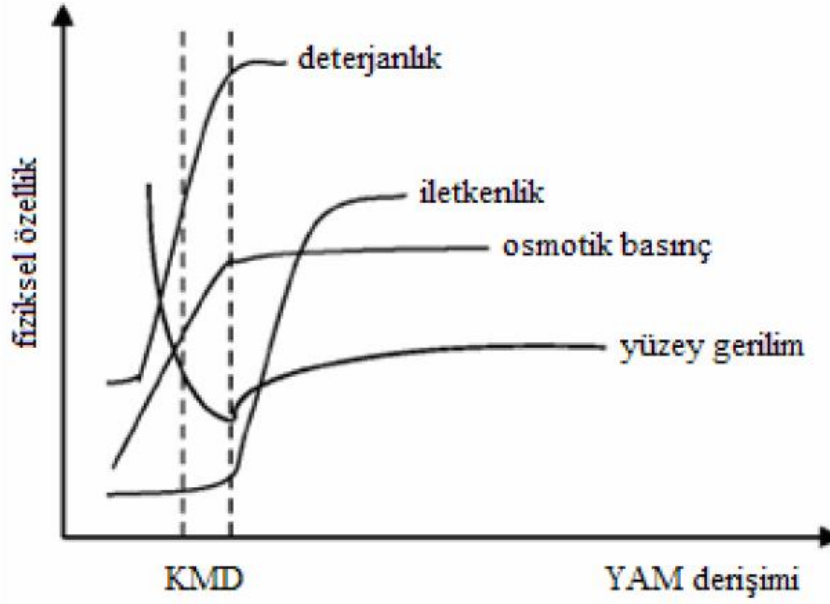
Noniyonik YAM'lerin ilginç bir özelliği de çözünürlüğünün sıcaklıkla azalmasıdır ve belli bir sıcaklıkta (bulanıklık noktası) çözeltide çökme oluşmasıdır. Noniyonik YAM'lerin çözünürlüğü hidrofilik grubun boyutuna bağlıdır [1].

### 2.1.1.4 Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler

Hem anyonik (eksi yüklü) hem katyonik (artı yüklü) fonksiyonel gruplar içeren YAM'lere amfoterik YAM'ler denir. Genelde yüksek pH'larda anyonik, düşük pH'larda katyonik özellik gösterirler. Amfoterik YAM'lerin sudaki çözünürlükleri iyonik kuvvet arttıkça artar. Amfoterik YAM'ler su sertliği, iyonik kuvvet ve pH gibi diğer YAM'lerin kullanımını engelleyen koşullarda kullanılabilirler [1], [2].

### 2.1.2 Yüzey Aktif Madde Çözeltilerinin Özellikleri

YAM'lerin önemli olan özelliklerinin çoğu saf yüzey etkilerinden çok onların kümesel özelliklerinden ileri gelir. Bu maddelerin seyreltik çözeltileri normal bir elektrolit gibi davranırken, daha yüksek derişimlerde osmotik basınç, iletkenlik, bulanıklık ve yüzey gerilim gibi fiziksel özelliklerinde ani değişiklikler oluşur (Şekil 2.2) [1],[17].



Şekil 2.2 YAM'lerin bazı fiziksel özelliklerinin KMD'deki değişimi [17]

Bu özelliklerde belli bir derişimde gözlenen sapmayı açıklayabilmek için kolloidal partiküllerin veya misellerin oluşumuyla ilgili bir hipotez ortaya atılmıştır. McBain, yüzey aktif iyonların lipofilik yapıdaki hidrokarbon zincirlerinin içeri doğru yönlendiği ve hidrofilik grubun sulu ortamla temasını sürdürerek dışarıda kalacak şekilde kümelendiklerini ileri sürmüştür. Böylece oluşan kolloidal büyüklükteki partikülleri "misel" olarak tanımlamıştır [1],[3].

KMD değeri pek çok faktöre bağlıdır. Moleküldeki hidrokarbon zinciri uzadıkça yani hidrofobik karakter arttıkça KMD değeri düşer yani daha düşük derişimlerde misel oluşumu başlar. Aşağıdaki nedenler düşük KMD'ne yol açarlar:

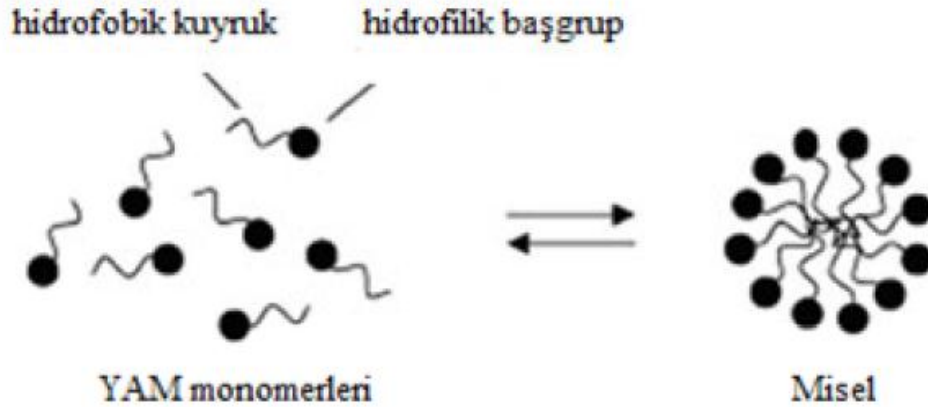
- i. Yüzey aktif moleküllerdeki hidrofobik kısmın artması; homolog seriye ilave edilen her (-CH<sub>2</sub>) grubu yaklaşık olarak KMD'ni yarı yarıya azaltması
- ii. Sıcaklığın düşmesi
- iii. Perdeleme etkileriyle baş gruplar arasındaki itme kuvvetini azaltan basit tuzların (NaCl, KCl gibi) ortama katılmasıdır [1].

### 2.1.2.1 Misel Oluşumu

Hem hidrofilik hem de hidrofobik yapılar içeren YAM'ler sulu ortamda misel denilen dinamik kümeleri oluştururlar. Misellerin kimyasal tepkimeler üzerindeki etkilerini anlayabilmek için misel oluşumunu ve yapısını bilmek gerekir. Miseller, sulu ortamda çözülmüş YAM'lerin, hidrofobik kuyruk olarak adlandırılan apolar kısımları içeride, hidrofilik baş grup olarak bilinen polar yapıları suya doğru yüzeyde olacak şekilde oluşturdukları kümelerdir.

Suda misel oluşumu, YAM moleküllerinin hidrofobik kısımlarının yan yana gelmesi ve çevrelerindeki su moleküllerinin uzaklaştırılmasıyla olur. Miselleşmeyle sistemin serbest enerjisi azalır, bunda da etkili olan entropi değişiminin pozitif olmasıdır [1].

YAM monomerlerinin sulu ortamda kümeleşerek misel oluşturması Şekil 2.3'de gösterilmiştir. Kümelesen moleküllerle monomerler arasında dinamik denge vardır [17].



Şekil 2.3 YAM monomerlerinin kümeleşerek sulu ortamda misel oluşturması [1]

### 2.1.2.2 Kritik Misel Derişimi (KMD) Saptanması

Misel oluşumu belli bir yüzey aktif madde derişiminden sonra meydana gelir. Yüzey aktif madde molekülleri artık yüzeyde adsorplanacak yer bulamadıkları için çözeltinin içine doğru ilerleyerek misel oluştururlar. Bu şekilde misel oluşumunun başladığı derişim kritik misel konsantrasyonu (KMD) olarak adlandırılır ve çözelti içerisindeki

maddenin monomerik ya da kümeleşmiş olmasına bağlı olan herhangi bir fiziksel özelliğin derişimle değişimi incelenerek tespit edilebilir. En yaygın olarak kullanılan teknikler yüzey gerilimi, bulanıklık, difüzyon, iletkenlik, ozmotik basınç, çözünürleştirme ve floresans yöntemleridir. Kritik misel konsantrasyonu bu fiziksel özelliklerin yüzey aktif madde derişimine karşı grafiğe geçirilmesi halinde bir kırılma noktası olarak gözlenir [18].

Non-iyonik yüzey aktif maddelerde elektrostatik itme etkisi olmadığından kritik misel derişimi daha düşüktür.

Misellerin genellikle küresel yapıda olduğu kabul edilir. Ancak bazı durumlarda küresellikten sapmalar meydana gelir ve kümeleşmeler elips, silindir, çift katman gibi şekiller alabilirler. Yüzey aktif madde moleküllerinin moleküler geometrisi ve yüzey aktif madde derişimi, sıcaklık, pH, ve iyonik kuvvet gibi çözelti özellikleri kritik misel derişimi ve oluşan kümeleşmelerin şekli ve büyüklüğü üzerinde etkilidir.

Misel oluşumunu etkileyen faktörler; sıcaklık, pH, elektrolit, yüzey aktif madde derişimi ve molekül yapısıdır [18].

### 2.1.3 Çözündürme Kapasitesinin Hesaplanması

YAM varlığında bir maddenin çözündürülmesi misel oluşumunun sadece KMD değerinin üzerinde başladığı ve KMD değerinin üzerindeki derişimlerde monomer halindeki YAM derişiminin toplam YAM derişiminden bağımsız olarak sabit olduğu şeklinde kabul edilen iki fazlı bir modelde gerçekleştirilir.

$$S_T = K_M(C_S - C_{KMD}) + S_0 \quad (2.1)$$

$S_T$ : YAM varlığında toplam etken madde çözünürlüğü (mol/L)

$S_0$ : Etken maddenin sudaki çözünürlüğü (mol/L)

$K_M$ : Miselin çözündürme kapasitesi (L/mol)

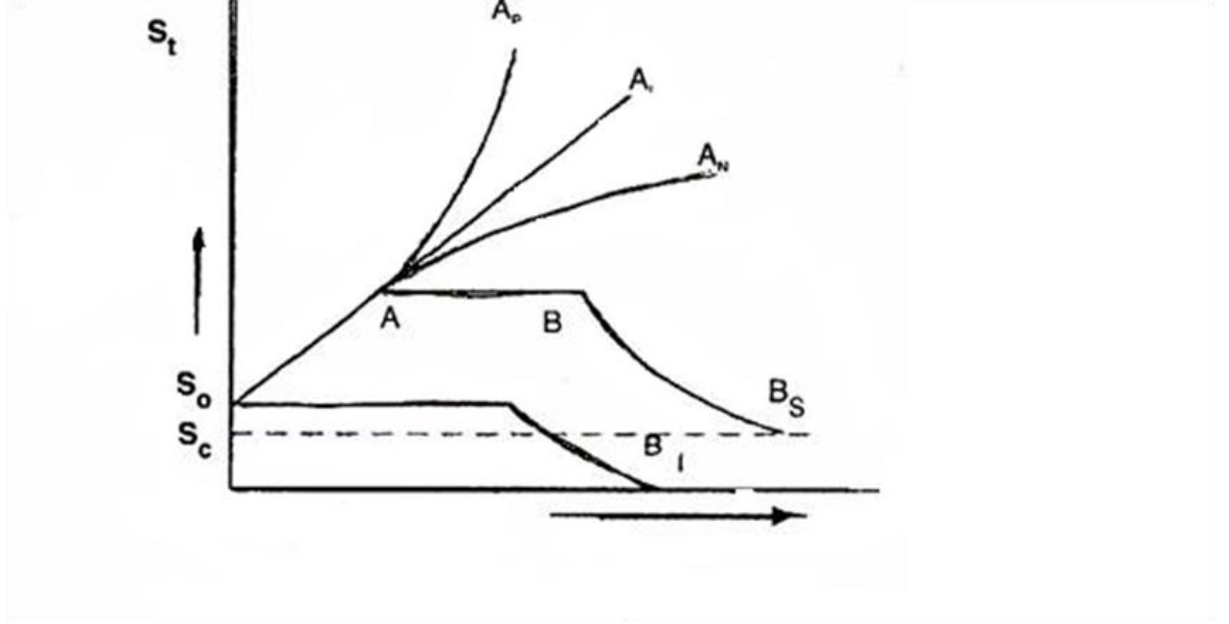
$C_S$ : YAM derişimi (mol/L)

$C_{KMD}$ : YAM'nin Kiritik Misel Derişimi (mol/L)

$S_T$ 'nin ( $C_S-C_{KMD}$ ) değişimine karşı çizilen grafiğin eğiminden  $K_M$  hesaplanır [19], [20].

#### 2.1.4 Faz Çözünürlük Eğrileri

Miselde çözündürme çalışmaları Huguchi ve Cornors tarafından önerilen faz çözünürlük grafikleri yardımıyla tanımlanır [21].



Şekil 2.4 Faz çözünürlük grafiği [21]

Şekil 2.4'de A tipi eğrileri çözünür kapsama komplekslerinin oluşumunu göstermektedir. A tipi eğriler 3'e ayrılır.  $A_L$  tipinde çözündürme YAM derişiminin bir fonksiyonudur.  $A_p$  tipi eğride pozitif sapma gözlenirken  $A_N$  tipi eğride negatif sapma gözlenir. B tipi eğriler zayıf çözünürlüğü olan kapsama komplekslerinin oluşumunu göstermektedir.  $B_s$  sınırlı çözünürlük komplekslerini,  $B_i$  çözünmeyen kompleksler oluşumunu göstermektedir [21].

#### 2.1.5 Yüzey GERİLİM

Sıvı yüzeyindeki bir molekül alınırca, gaz fazındaki birim hacimdeki molekül sayısı, sıvı fazdakinden çok daha az olduğundan, diğer bir ifadeyle çekim eşit olmadığından molekül sıvının içine doğru çekilir yani içeri doğru çeken bir kuvvet meydana gelir ve sıvının yüzeyi en küçük değeri alacak şekilde gergin bir zar şeklini alır. Bu kuvvet,

yüzeyin içeri doğru çekilmesine ve suyun damla şeklini almasına neden olan kuvvettir. Buna "yüzey gerilim" denir. Damlacığın küre şeklini alması, sıvı moleküllerinin mümkün olan en küçük yüzeye sahip olacak şekilde serbest yüzey enerjilerini azaltmak istemelerindedir [22].

Maddede bulunan "yüzey serbest enerjisi" ise, içeri doğru gitmek isteyen molekülleri, tekrar yüzeye getirmek için yapılan işe eşittir. Sıvı damlaları, bir küre şeklini almaya meyillidir. Zira bir küre, birim hacimdeki en küçük yüzey alanına sahiptir.

Başka bir ifade ile yüzey gerilim: Yüzeye paralel olarak uygulanması gereken birim uzunluktaki kuvvettir. Yüzey gerilimin simgesi " $\gamma$ " (gama) olup, birimi, cgs sistemine göre din/cm, SI sistemine göre mN/m (mili Newton / metre) dir.

Başlıca yüzey gerilim ölçme yöntemleri şunlardır (Şekil 2.5) [22]:

1. Kapillerde (kılcalda) yükselme yöntemi

2. Wilhelmy plate (plaka) yöntemi

3. Du Nouy halka yöntemi

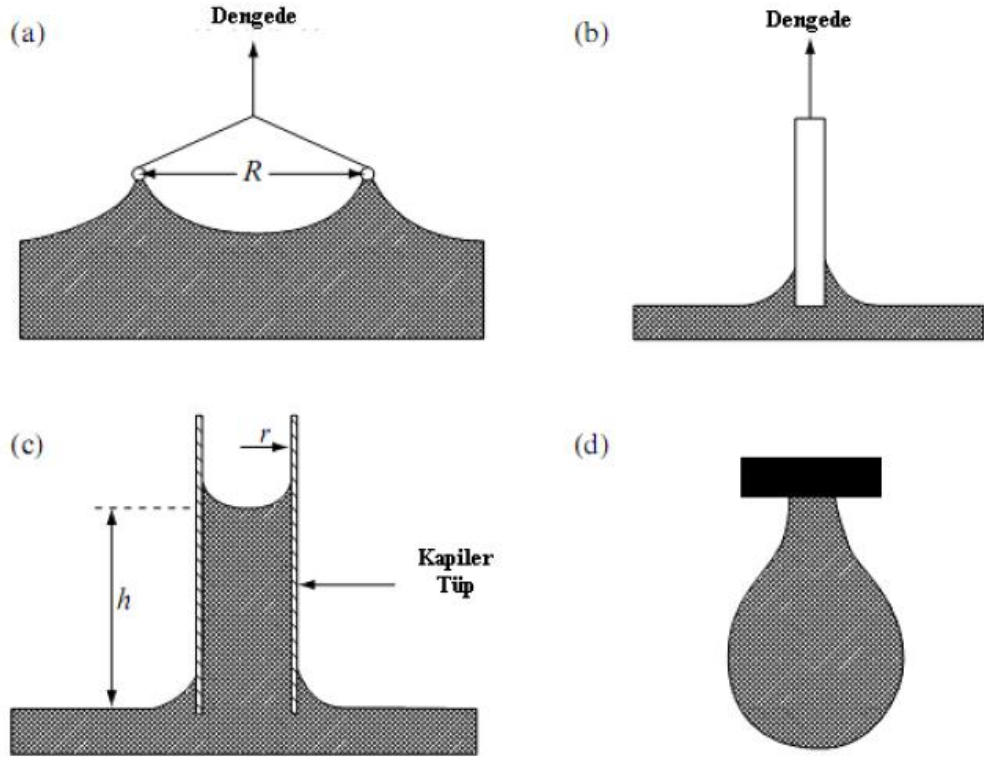
4. Damla yöntemi

- Basit damlalık yöntemi
- Donnan pipeti yöntemi
- Pendant damla yöntemi
- Sesil damla (Sessiledrop) yöntemi

5. Oscillating jet yöntemi

6. Maksimum kabarcık yöntemi

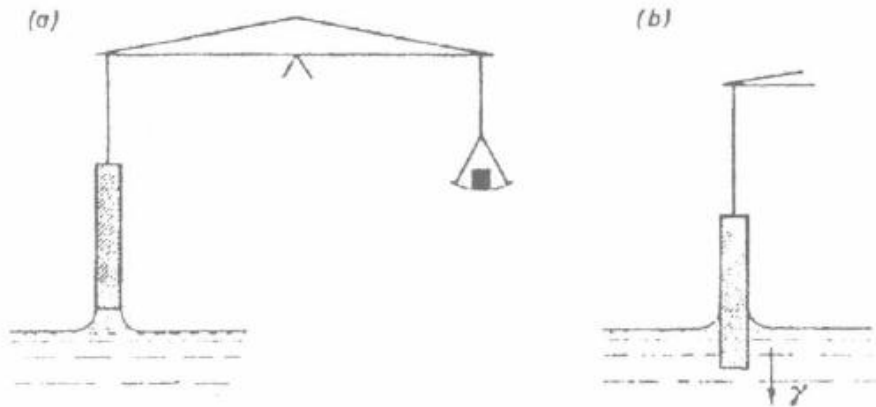
Bu yöntemlerin bazıları Şekil 2.5'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Yüzey gerilim ölçme yöntemleri a) Du Nouy metodu b) Wilhelmy levha yöntemi c) kapiler yükselme d) damla ağırlığı [23]

### 2.1.5.1 Wilhelmy Levha Yöntemleri (Wilhelmy Plate)

Uygulanışına göre, (1) koparma (ayırma) yöntemi ve (b) statik yöntem olmak üzere iki yöntemdir (Şekil 2.6). Her iki yöntemde düzenek, esas itibariyle bir terazi ile ince bir mika levha veya lamdan oluşur. Terazinin bir kolu ucuna levha asılır ve sıvıya daldırılır.



Şekil 2.6 Wilhelmy levha yöntemleri: (a) koparma (b) statik [22]



### 2.1.6 Yüzey Gerilim Ölçümleri ile Hesaplanan Maksimum Yüzey Fazlalıkları

Maksimum Yüzey Fazlalıkları ( $\Gamma_{max}$ ) Gibbs adsorpsiyon izotermi kullanılarak hesaplanır [22].

$$\Gamma_{max} = -\frac{1}{RT} \left( \frac{d\gamma}{d \ln C} \right) \quad (2.2)$$

R: Gaz sabiti (J/mol.K)

T: Sıcaklık (K)

C: YAM derişimi (mol/L)

$\gamma$ : Yüzey Gerilim (N/m)

Molekül başına düşen minimum alan ise " $A_{min}$ " ise

$$A_{min} = \frac{1}{N_A \Gamma_{max}} \quad (2.3)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanır.

$N_A$ : Avagadro sayısıdır [24].

### 2.1.7 İletkenlik Ölçümleri ve Etkileşim Parametreleri

Spesifik iletkenlik ( $\kappa$ ) değerinin deneysel olarak ölçülmesi etkileşim parametreleri incelenen çözeltinin elektrik iletkenliğinin hakkında bilgi verir. YAM derişimine bağlı olarak iletkenlik değişimini gösteren eğrinin kırılma noktası misel oluşumunun başladığını gösterir.

Spesifik iletkenlik ve YAM derişimi değişim grafiğinde eğimi farklı iki doğrunun kesişimi elde edilir. Eğimi farklı iki doğrunun eğimleri oranlandığında misel yükünün nötralleşme derecesi ( $\beta$ ) hesaplanabilir [25] ,[26].

Misel yükünün nötralleşme derecesi :

$$\beta = \frac{S_2}{S_1} \quad (2.4)$$

$S_2, S_1$ : Misel bölgesi ve misel bölgesinden önceki doğrunun eğimleri

$$\beta = 1 - \alpha \quad (2.5)$$

$\alpha$ : Miselin iyonlaşma derecesi

### 2.1.8 Kantitatif Analiz

Adsorplanan madde miktarı, adsorpsiyondan önce ve sonra ortamda bulunan adsorbat derişiminin farkı alınarak hesaplanır. Adsorbat derişimini ölçmek için, adsorbat yapısına bağlı olarak farklı yöntemler (spektroskopik yöntem, yüzey gerilimi ya da iletkenlik ölçülmesi vb.) kullanılır. [15]

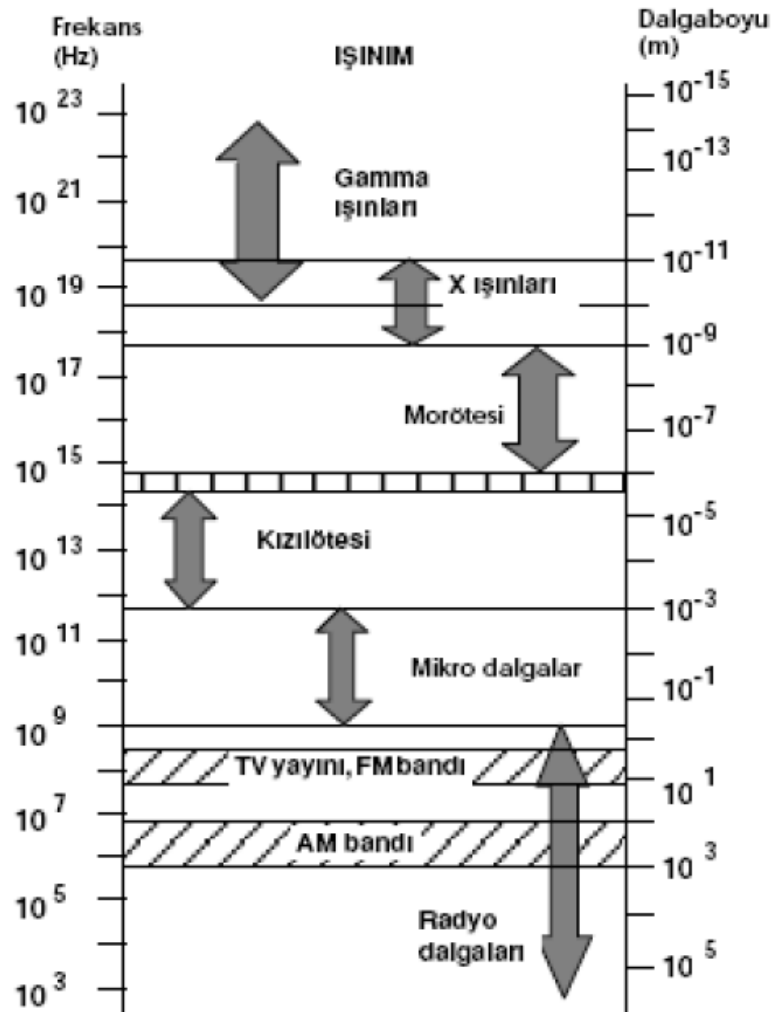
#### 2.1.8.1 Spektroskopi

Çeşitli dalga boylarında ışık demeti, şeffaf bir ortamdan geçirilirse, içinden bazı dalga boylarının kaybolduğu görülür. Buna “ışığın absorblanması” denir [27]. Absorbsiyonla, ışık enerjisi maddenin iyon, atom veya moleküllerine aktarılır. Işık enerjisini absorblamış olan iyon veya moleküller, uyarılmış hale geçerler. Çözünebilen bir maddenin analizi ve kantitatif tayini maddenin ışığı absorblama yeteneği ile yapılabilir. Işığın dalga boyu ve absorblanma yeteneği arasında çizilen eğriler maddenin “absorbsiyon spektrumlarını” verir. Bir maddenin temel haliyle uyarılmış halleri arasındaki enerji farkları başka bir maddeninkinden farklı olduğundan, her maddenin kendine özgü bir absorbsiyon spektrumu vardır [27].

Bütün frekansları kapsayan elektromanyetik ışımaya dizisine “elektromagnetik spektrum” adı verilir. Elektromagnetik spektrum frekanslara göre çeşitli bölgelere ayrılır (Şekil 2.7). Gözümüz bu spektrumun çok dar bir alanına karşı duyarlıdır ve bu bölgeye görünür bölge denir.

Elektromagnetik spektrumlardaki ışınların madde ile etkileşmesinin incelenmesine “spektroskopi” denir. Spektroskopi ile çok bileşenli karışımların kimyasal analizi çok kısa sürede en az hata ile yapılabilir. Işık absorbsiyonuyla madde miktarı arasındaki ilişki kurularak, kantitatif analiz yapılmasına ise “spektrofotometri” denir.

UV ve görünür alan spektroskopisi, “elektrik absorpsiyon spektroskopisi” olarak da bilinir; kimya ve klinik laboratuvarlarında hemen hemen bütün diğer tekniklerden fazla kullanım alanı bulan bir kantitatif analiz tekniği (spektrofotometri) olarak sıklıkla uygulanır [27[, ]28].



Şekil 2.7 Elektromagnetik spektrum bölgeleri [29].

### 2.1.8.2 Lambert-Beer Yasası

Işıma enerjisinin bir madde tarafından absorblanması ilk kez Lambert (1760) tarafından maddeye giren ve maddeden çıkan ışımının şiddetleri arasındaki ilişkinin araştırılmasıyla başlamış ve daha sonra benzer araştırmalar Beer (1852) tarafından

çözeltiler için yapılarak ışığın bir madde içinden geçişine ilişkin Lambert-Beer yasası ortaya konulmuştur (Eşitlik 2.6) [27].

$$A = c\epsilon l \quad (2.6)$$

A: Absorbans

C: Çözeltinin molar derişimi (mol/L)

ε: Molar sönüm (ekstinksiyon) katsayısı (L/mol.cm)

l: Işığın aldığı yol (cm)'yi göstermektedir.

### 2.1.8.3 Spektral Ölçümler ile Etken Maddenin Bağlanma Sabitinin Hesaplanması

Bir etken maddenin, miselle sulu faz arasındaki dağılımının denge sabiti, bağlanma sabiti ( $K_b$ ) olarak tanımlanır. Etken maddenin misele bağlanma sabitinin hesaplanması misellerle, serbest ve misele bağlı etken madde arasındaki dengeye dayanır.

Benessi-Hildebrand Eşitliği:

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{\Delta \epsilon} + \frac{1}{K_b \Delta \epsilon C_M} \quad (2.7)$$

Absorbans Farkı;

$$\Delta A = A - A_0 \quad (2.8)$$

A: Etken maddenin ortamda yüzey aktif madde miselleri bulunurken ölçülen adsorbansı

$A_0$ : Etken maddenin sulu ortamda ölçülen absorbansı

$C_M$ : Misel derişimi (mol/L)

Molar Sönüm Katsayısı Farkı;

$$\Delta \epsilon = \epsilon - \epsilon_0 \quad (2.9)$$

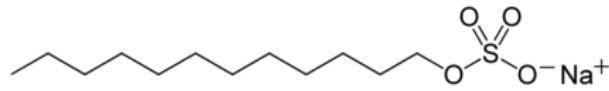
ε: Etken maddenin misel varlığındaki molar sönüm katsayısı

$\epsilon_0$ : Etken maddenin sulu ortamda hesaplanan molar sönüm katsayısı

Bu yaklaşıma göre  $1/\Delta A$  ile  $1/C_M$  arasındaki ilişki bu doğrunun eğim ve kayma değerleri kullanılarak (Kayma/eğim) bağlanma sabiti  $K_b$ 'yi verir. Kayma değerinden bulunan  $\Delta \epsilon$  değerinden ise sulu ortamdaki molar sönüm katsayısı  $\epsilon_0$  bilindiğinden miselli ortamdaki molar sönüm katsayısı  $\epsilon_M$  hesaplanabilmektedir [30],[31].

### 2.1.9 Sodyum dodesil sülfat

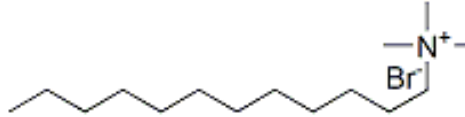
Çok kullanılan anyonik bir yüzey aktif maddedir (Şekil 2.8). Gram-pozitif bakterilere karşı bakteriyostatik etkisi vardır [16].



Şekil 2.8 SDS'nin kimyasal formülü

### 2.1.10 Dodesiltrimetil amonyum bromür

Çok kullanılan katyonik bir yüzey aktif maddedir (Şekil 2.9). Gram-pozitif bakterilerin büyük bir kısmına ve bazı gram-negatif bakterilere karşı bakterisit etki gösterir [16].



Şekil 2.9 DTAB'ın kimyasal formülü

### ADSORPSİYON

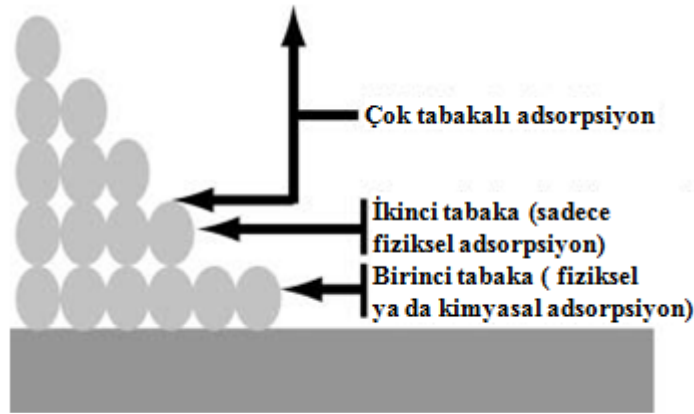
Taneciklerin bir yüzeye tutunmasına adsorpsiyon adı verilir. Adsorplanan maddeye adsorbat, ona destek olan alttaki katıya da adsorban veya substrat adı verilir. Adsorpsiyonun tersi desorpsiyondur [8].

Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşir. Aynı adsorban tarafından bazı maddeler az, bazıları çok adsorplanır, bazıları ise hiç adsorplanmaz. Bu da adsorpsiyonun “seçimsel” bir olay olduğunu gösterir [32].

#### 3.1 Fizisorpsiyon ve Kemisorpsiyon

Moleküller ve atomlar yüzeylere iki yolla tutunabilirler (Şekil 3.1). Fiziksel adsorpsiyonun kısaltılmışı anlamındaki fizisorpsiyonda, tutunan ile tutan arasında bir Van der Waals etkileşimi vardır (örneğin, bir dispersiyon veya dipolar etkileşim gibi). Van der Waals etkileşimleri uzaktan etkilidir fakat zayıf etkileşimlerdir ve bir tanecik fiziksel olarak adsorplandığında salınan enerji, yoğunlaşma entalpisi ile aynı mertebededir. Böyle küçük enerjiler, örgü titreşimleri halinde adsorplanabilirler ve termik hareket şeklinde dağıtılırlar. Yüzey boyunca çarpıp zıplayan bir molekül, enerjisini giderek kaybedecek ve sonunda tutunma olarak tanımlanan bir işlemle yüzeye bağlanacaktır. Fizisorpsiyon entalpisi, ısı sığası bilinen bir numunenin sıcaklığındaki artış ile ölçülebilir ve tipik değerler 20 kJ/mol civarındadır. Bu küçük entalpi değişimi bağ parçalanmasına yol açmak için yetersizdir ve yüzey tarafından biçimsel çarptılmaya uğrasa bile, fiziksel olarak adsorplanmış bir molekül bu nedenle kendi kimliğini korur [8].

Kimyasal adsorpsiyonun kısaltılmışı olarak kullanılan kemisorpsiyonda, moleküller veya atomlar genellikle bir kovalent bağ oluşumuyla yüzeye yapışırlar ve substrat yüzeyinde, koordinasyon sayılarını maksimuma çıkaracak yerler bulmaya çalışırlar. Kemisorpsiyon entalpisi fizisorpsiyonunkinden çok daha büyüktür ve tipik değerler 200 kJ/mol civarındadır. Yüzeye en yakın adsorplanmış atom arasındaki uzaklık, kemisorpsiyon için tipik olarak fizisorpsiyondan daha kısadır. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekül, yüzey atomlarının doymamış değerliklerini karşılamak üzere parçalanabilir ve kemisorpsiyonun bir sonucu olarak yüzeyde bu moleküllerden oluşan parçaların var olması, katı yüzeylerin reaksiyonları katalizlemesinin bir nedenidir [8].



Sekil 3.1 Katı yüzeyindeki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun şematik gösterimi [15]

### 3.1.1 Katı-sıvı Ara Yüzeyinde Adsorpsiyon

Katı yüzeyler ile çözeltiler arasındaki etkileşimler birçok biyolojik sistemde (eklem sıvılaşması ve hareket, implant reddi vb.) birinci derecede önemli olduğu kadar; mekanikte (yağlama, yapışma), tarımda (toprak nemlendirme ve havalandırma, pestisit uygulaması), iletişimde (mürekkep ve pigment dispersiyonu), elektronikte (mikrodevre üretimi), enerji üretiminde (ikincil ve üçüncül yağ geri kazanım teknikleri), gıdalarda (fırın hamurundaki nişasta-su etkileşimleri), boya üretimi ile uygulamasında (lateks polimer ve pigment dispersiyonlarının stabilizasyonu), deterjanların temizleme gücünde ve içme suları ile atık suların arıtılmasında da önemlidir [15], [33].

*Katı-sıvı ara yüzeyinde adsorpsiyon modeli*

Katı-sıvı ara yüzeyinde taneciklerin adsorpsiyonu, sistemin bileşiminin moleküler boyutlar mertebesinde katıdan sıvıya doğru değiştiği bir geçiş bölgesi oluşturur [15].



Şekil 3.2 Katı-sıvı ara yüzeyinde adsorpsiyonun şematik gösterimi [15]

Saf bir sıvı durumunda (Şekil 3.2a), ara yüzeyde sıvı moleküllerinin derişimi sıvı faza göre daha yüksektir. Bu durum pozitif adsorpsiyon ya da katı yüzeyin solvasyonunu gösterir. Eğer sıvı molekülleri ile katı arasında özel etkileşimler oluyorsa, adsorplanan moleküllerde spesifik bir yönlenme meydana gelir ve bu da ara yüzey yakınındaki sıvının yoğunluk, dielektrik sabiti ya da diğer fiziksel (hatta kimyasal) özelliklerinde değişime sebep olur. Katalitik süreçler gibi bazı özel durumlar dışında, bu etkiler pratikte büyük önem taşımaz. Pratikte önem taşıyan ve ilgi çeken kısım ise, sıvı fazdaki ikinci bir bileşenin (sıvıda çözülmüş olan maddenin moleküllerinin) katı-çözelti ara yüzeyinde adsorpsiyonudur. Çözelti durumunda (Şekil 3.2b), çözünen maddenin derişiminin ara yüz yakınında daha yüksek olması çözünen madde moleküllerinin pozitif adsorpsiyonunu gösterir [15].

Herhangi bir katı-sıvı ara yüzeyinde, ihmal edilebilecek kadar küçük bile olsa bir miktar adsorpsiyon meydana gelir. Hatta adsorpsiyon nadir olarak negatif de olabilir ki, bu durumda çözülmüş bileşenin derişimi ara yüzey yakınında sıvı faza göre daha düşüktür. Sıvı fazın bir ya da daha fazla bileşeninin ara yüzeyde pozitif ve güçlü olarak adsorplandığı sistemler daha ilgi çekicidir. Bu durum pratikte çok önemlidir ve katı-sıvı ara yüzeylerini avantaj sağlayacak şekilde değiştirmemize imkan sağlar [15].

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya denge derişimi arasındaki bağıntı “adsorpsiyon izotermi” olarak adlandırılır. Adsorpsiyon izotermi tipik olarak adsorbe edilen madde miktarının ( $q$ ), adsorbatın çözeltideki derişiminin fonksiyonu olarak türetilir [28], [32].

$$q = v \frac{(C_0 - C)}{m} \quad (3.1)$$



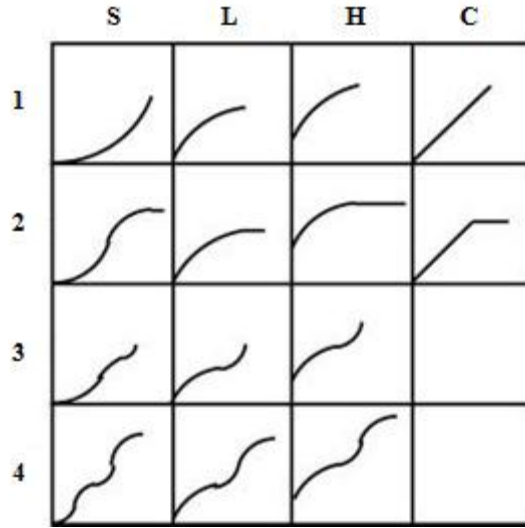
$C_0$ = Adsorplanan çözeltinin başlangıç derişimi (mmol/L)

$C$ = Adsorpsiyon sonrası adsorbat derişimi (mmol/L)

$m$ = Adsorban miktarı (g)

### 3.1.2 Giles Sınıflandırması

Adsorpsiyon eğrilerinin tipinden yararlanılarak, adsorbanın adsorbat moleküllerine olan ilgisi, adsorbat moleküllerinin yüzeyde yönelme biçimi, adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi edinilir. Çeşitli adsorpsiyon izotermelerini inceleyen Giles, izoterm eğrisinin başlangıç eğimine dayanan bir sınıflandırma oluşturmuştur. Giles sınıflandırmasında 4 tip izoterm mevcuttur ve bunlar S, L, H, ve C tipi izotermelerdir (Şekil 3.3). Yüksek derişimler söz konusu ise, alt sınıflardan da bahsedilir [15], [34].



Şekil 3.3 Çözeltiden adsorpsiyonda izoterm tipleri [15]

S-tipi izotermde, başlangıç eğiminin değişimi derişim arttıkça adsorpsiyonun kolaylaştığını gösterir. Pratikte S eğrisi genelde su üç durumda oluşur:

Adsorbat molekülü,

- monofonksiyonel ise (bu durum misel halinde değil, tek birim halinde adsorplanmasına sebep olur),
- moleküller arası çekim varsa (bu durum adsorplanmış tabakada düzenli bir dizilişle dikey olarak yerleşmesine sebep olur),

- adsorban için (adsorbat ile çözücü molekülleri ya da başka bir adsorbatın molekülleri arasında) kuvvetli bir yarışma varsa [34].

L-tipi (Langmuir) izoterm, en yaygın olandır. Burada başlangıç eğiminin değişimi, adsorbandaki bölgeler doldukça adsorbat moleküllerinin boş adsorpsiyon bölgeleri bulmalarının zorluğundaki artışı gösterir. Ayrıca adsorplanmış moleküller dikey olarak yerleşmediği gibi, çözücü ile kuvvetli bir yarışma da yoktur. Bu eğriyi veren sistem şu özellikleri taşır:

- moleküller muhtemelen yatay olarak adsorplanmıştır,
- moleküller eğer art arda adsorplanmış iseler, çözücü ile az miktarda yarışma oluşur (örneğin; adsorbat ve adsorbanın yüksek derecede polar olduğu sistemler, moleküller arası çekimin çok güçlü olduğu monofonksiyonel iyonik maddelerin olduğu sistemler) [34].

H-tipi izoterm, L-tipinin özel bir şeklidir ve adsorbatın adsorbana olan yüksek ilgisini gösterir. Bu sebeple izotermin başlangıç kısmı dikeydir. Adsorplanan türler iyonik miseller ya da polimerik moleküller gibi genelde büyük birimlerdir. Fakat bazen bu adsorplanmış türlerin yüzeye çok daha düşük ilgi gösteren diğer türler ile değişilen tek iyonlar olduğu da görülür [34].

C-tipi izoterm, adsorbatın mümkün olan maksimum adsorpsiyona kadar çözelti ve adsorban arasında sabit bölüşüldüğünü gösterir. Maksimum adsorpsiyonda ani bir değişimle yatay bir plato oluşur. Bu eğriyi veren sistem şu özellikleri taşır:

- Farklı kristallenme dereceleri olan bölgeler ve esnek moleküller taşıyan gözenekli bir adsorbanın olması,
- Adsorbana çözücünden daha yüksek ilgi gösteren bir adsorbatın olması,
- Adsorbanın kristal bölgelerine nüfuz etme gücü çözücünden daha iyi olan bir adsorbatın olması.

Doğrusallık, adsorpsiyon bölgeleri sayısının sabit kaldığını gösterir; yani daha çok adsorbat adsorplandıkça yeni adsorpsiyon bölgeleri oluşuyor olmalıdır [34].

### 3.1.3 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde derişimi ve çözültide kalan madde derişimi arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözülti fazındaki derişiminde bir değişiklik olmaz. Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdos tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırımcı farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. En genel kullanım gören izotermi Freundlich ve Langmuir denklemleridir [28], [32], [35], [36], [37].

### 3.1.4 Langmuir İzotermi

Kimyasal adsorpsiyon için türetilmiş olup, aynı zamanda tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözültiden adsorpsiyon için de geçerlidir [28].

Üç varsayıma dayanır:

- Adsorpsiyon tek tabakalı kaplamanın ötesine geçmez.
- Bütün adsorpsiyon bölgeleri eşdeğerdir ve yüzey mikroskobik düzeyde mükemmel derecede düzgündür.
- Belli bir bölgede adsorplanacak bir molekülün tutunma yeteneği komşu bölgelerin dolu ya da boş olmasından bağımsızdır [8].

Langmuir izoterminin doğrusal şekli aşağıdaki gibidir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Qb} + \frac{1}{Q} C_e \quad (3.2)$$

$C_e/q_e$  ile  $C_e$  arasında çizilen grafiğin eğim ve kesmesinden adsorbanın adsorplama kapasitesi hakkında bilgi veren  $Q$  ve  $b$  sabitleri hesaplanır [28].

Adsorpsiyonun etkinliğine belirleyen boyutsuz denge parametresi  $R_L$  (3.3) eşitliği kullanılarak hesaplanır.  $R_L$ 'nin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyonun tercih edilir olduğunu göstermektedir [38].

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (3.3)$$

### 3.1.5 Freundlich izotermi

İdeal olarak temiz ve homojen (Langmuir eşitliğinin türetilmesinde düşünüldüğü gibi) olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için deneysel çalışmalara dayanılarak türetilmiştir [28].

Freundlich izoterminin doğrusal şekli aşağıdaki gibidir:

$$\ln q_e = \ln k + n \ln C_e \quad (3.4)$$

In  $C_e$  ile In  $q_e$  arasında çizilen grafiğin eğiminden  $n$ , eğrinin ordinatı kestiği noktadan ise  $k$  bulunur [28].

## 3.2 Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyonun üç basamakta gerçekleştiği varsayılır:

1. Adsorbatın, çözüldüğü ortamdan adsorbanın dış yüzeyine kütle transferi ya da film difüzyonu,
2. Adsorbatın, adsorbanın gözenekleri içinde tanecik içi difüzyonu ya da geçişi,
3. Adsorbatın, adsorbanın dış ya da iç kısımlarındaki bölgelere adsorpsiyonu.

Bu basamaklardan biri ya da herhangi bir bileşimleri hız kontrol basamağı olabilir. Ancak çoğu kez üçüncü basamak çok hızlıdır ve adsorban-adsorbat etkileşimlerinin karmaşıklığına bağlı olarak bir çok alt basamağı kapsayabilir [39], [40].

### 3.2.1 Tanecik İçi Difüzyon

Tanecik içi difüzyon,

$$q = k_d t^{1/2} \quad (3.5)$$

eşitliği ile verilir.  $q$  ile  $t^{1/2}$  arasında bir grafik çizildiğinde, grafikte başlangıç eğrisini takiben doğrusallık ve bundan sonra da düzlük elde edilmesi, adsorpsiyonun iki mekanizmasının olduğunu ve dengeye ulaştığını gösterir. Başlangıç eğrisi film difüzyonunun, doğrusal kısım ise tanecik içi difüzyonun baskın olduğunu gösterir. Doğrusal kısmın orijinden geçmemesi, sistemde hızı kontrol eden tek basamağın

tanecik içi difüzyon olmadığını gösterir. Doğrusal kısmın eğimi  $k_d$ , tanecik içi difüzyon katsayısını verir [40], [41], [42].

### 3.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Deneylerden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi belirlenir.

#### 3.3.1 Lagergren 1. Derece Hız Eşitliği

Lagergren 1. derece hız eşitliğinin doğrusal şekli aşağıdaki gibidir:

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.6)$$

$\ln(q_e - q)$  ile  $t$  arasında grafik çizildiğinde bir doğru elde edilir. Doğrunun eğiminden adsorpsiyon hız sabiti,  $k_1$  bulunur [42].

#### 3.3.2 Yalancı 2. Derece Hız Eşitliği

Yalancı 2. derece hız eşitliğinin doğrusal şekli aşağıdaki gibidir:

$$\left(\frac{t}{q}\right) = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} (t) \quad (3.7)$$

$t/q$  ile  $t$  arasında grafik çizildiğinde bir doğru elde edilir. Doğrunun eğim ve kesmesinden  $k_2$  yani adsorpsiyon hız sabiti bulunur [42].

### 3.4 YAM'lerin Katı-Sıvı Ara Yüzeylerdeki Adsorpsiyon Mekanizması

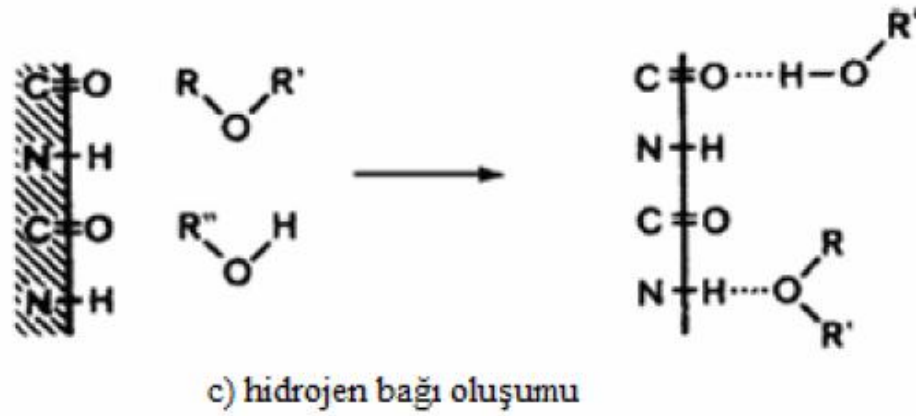
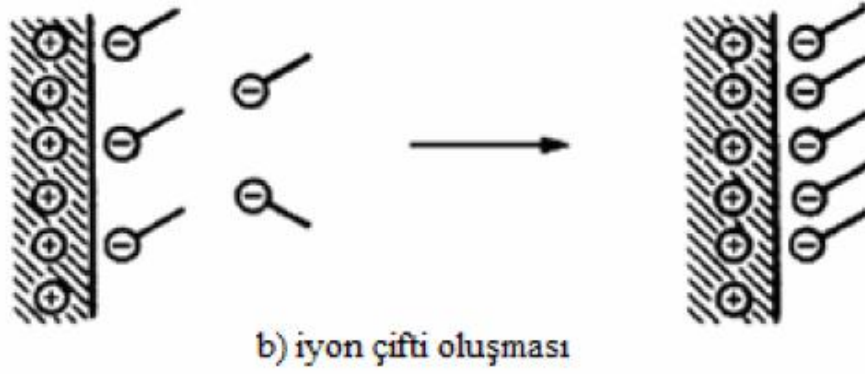
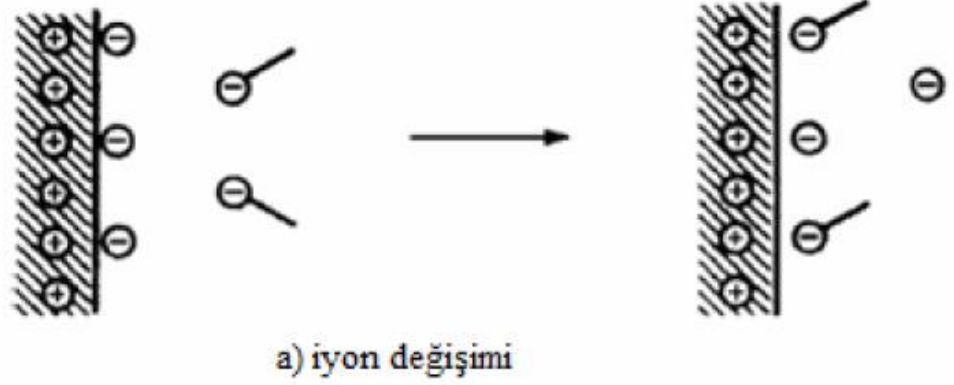
YAM'lerin katı-sıvı ara yüzeylerdeki adsorpsiyonunu çeşitli faktörler etkiler.

- i) Katı yüzeydeki (adsorban) fonksiyonel grupların yapısı (yüzeyde yüklü bölgelerin veya nonpolar grupların bulunup bulunmaması)

- ii) Adsorplanacak YAM'nin (adsorbatın) yapısı (iyonik veya noniyonik olması, hidrofobik kuyruk kısmının uzun veya kısa olması, düz zincirli veya dallanmış olması, alifatik veya aromatik olması)
- iii) Sulu fazın özellikleri (pH, elektrolit içeriği, kısa halkalı polar çözücü (alkol, üre vb) içerip içermemesi ve sıcaklık)

Bu faktörler hangi tip adsorpsiyonun oluşacağını, adsorpsiyon etkinliğini belirlemektedir. YAM'lerin katı yüzeyde adsorplanması genellikle misellerle değil YAM iyonlarıyla gerçekleşir. YAM'lerin sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda çeşitli mekanizmalar rol oynar [2], [43].

- İyon değişimi: Çözeltiden gelen yüzeye adsorplanmış zıt yüklü iyonların, benzer yüklü YAM iyonlarıyla yer değiştirmesi (Şekil 3.4.a)
- İyon çifti oluşması: Çözeltiden gelen yüzeye adsorplanmış zıt yüklü iyonların işgal etmediği boş bölgelere YAM iyonlarının tutunması (Sekil 3.4.b)
- Hidrofobik bağlanma: Hem YAM moleküllerindeki hidrofobik kısımlar arasındaki karşılıklı çekim hem de sulu çözeltiden kaçma eğilimlerinin katı yüzeye adsorplanmalarına izin verecek kadar büyük olması ile kuyruk kısımlarının kümeleşmesiyle hidrofobik bağlanma oluşur. YAM moleküllerinin sulu fazdan adsorbana daha önceden adsorplanmış başka bir YAM'nin üstüne veya yanına adsorplanmasıyla da bu mekanizma gerçekleşebilir.
- Elektronlarının polarizasyonu ile adsorpsiyon: YAM elektronca zengin aromatik çekirdek içerdiğinde ve katı yüzeyde fazlasıyla yüklü bölgeler varsa; adsorbandaki pozitif bölgelere ilgisiyle adsorpsiyon gerçekleşir.
- Dispersiyon (ayrılma) kuvvetleriyle adsorpsiyon: Adsorban ile adsorbat arasındaki London–van der Waals kuvvetleriyle gerçekleşir ve diğer adsorpsiyon mekanizmalarını tamamlayıcı olduğu için de önemlidir.
- Hidrojen bağı: Adsorbanla adsorbat arasında hidrojen bağı oluşumu ile gerçekleşir (Şekil 3.4.c).



şekil 3.4 (a) İyon değişimi, (b) İyon çifti oluşması, (c) Hidrojen bağı oluşumu ile gerçekleşen YAM adsorpsiyonu [43]

Adsorplanmış tabakada moleküllerin yerleşimi YAM'lerin kimyasal yapısına, çözültideki konsantrasyonlarına, adsorban-adsorbat arasındaki etkileşime ve adsorplanmış YAM'ler arasındaki etkileşime bağlıdır. Bilindiği gibi adsorplanmış tabakadaki değişiklikler adsorpsiyon ölçümleriyle direk olarak tayin edilemezler. Ancak adsorpsiyon izotermelerinin tipinden moleküllerin yüzeye nasıl yönlendiği anlaşılabilir. Çözücü ile adsorbat arasındaki etkileşim enerjisi adsorbat ile adsorban arasındaki etkileşim enerjisinden büyükse S- tipli adsorpsiyon izotermi oluşur. Bu tip bir izoterm adsorplanmış moleküller katı yüzeyde dikey olarak yerleştiğinde görülür. Eğer adsorplanmış moleküller yüzeye yatay olarak tutunmuşsa izoterm Langmuir izotermi olarak da bilinen L- şeklindedir [44].

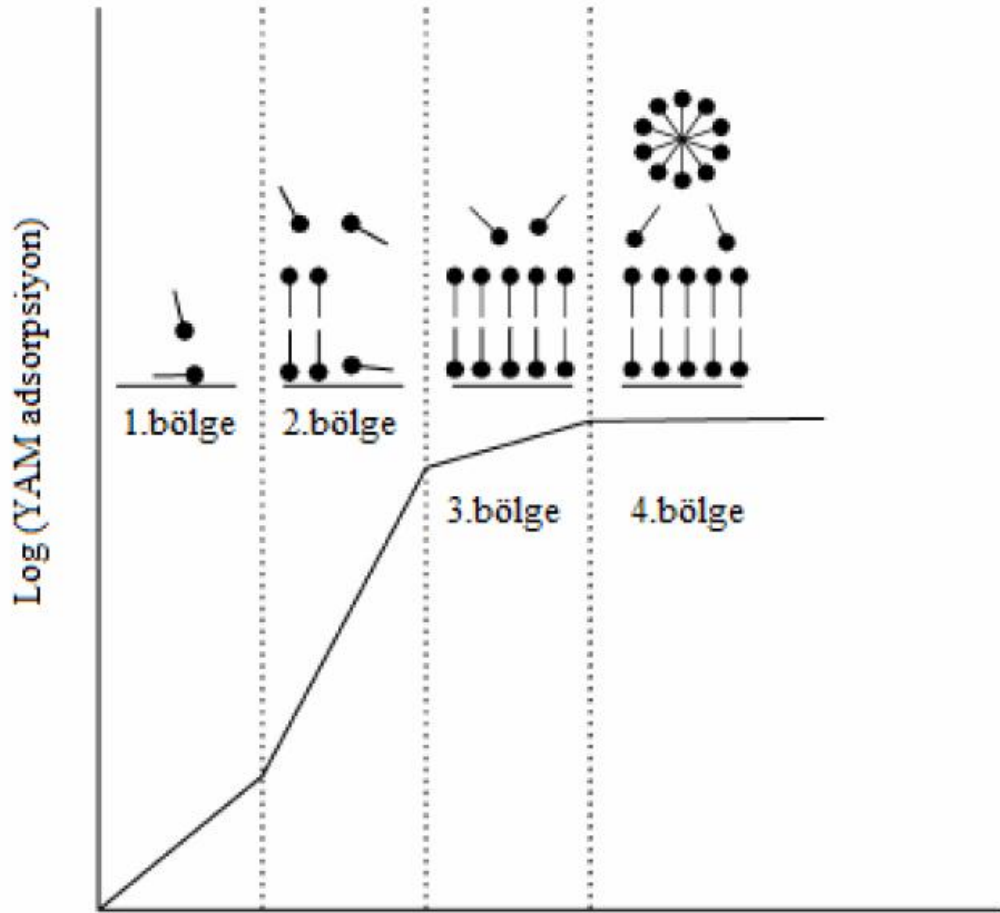
İyonik YAM'lerin zıt yüklü yüzeylerde adsorpsiyonunda adsorpsiyon izotermi S- şeklindedir ve tipik olarak 4 bölgeye ayrılır (Şekil 3.4).

1. bölge: Adsorpsiyon yoğunluğunun düşük olduğu bölgedir, YAM'ler monomer olarak adsorplanır ve birbirleriyle etkileşmezler. Bu bölgedeki adsorpsiyon YAM iyonları ile yüklü katı yüzey arasındaki elektrostatik etkileşim sonucu gerçekleşir.
2. bölge: Yüzeye yaklaşan YAM iyonlarının hidrofobik kısımlarının birbirleriyle ve daha önceden adsorplanmış YAM'lerle etkileşimi sonucunda adsorpsiyonda belirgin bir artış gözlenir. Hidrofobik kısımların KMD altında görülen bu kümeleşmelerine "yarı-misel (hemimicelle) veya beraber adsorpsiyon (cooperative adsorption)" denir. Bu bölgede katının yüzeyi zıt yüklü YAM iyonlarının adsorpsiyonuyla nötralleşir ve 2. bölgenin sonunda YAM iyonu ile aynı yükü taşıyan katı yüzey elde edilir.
3. bölge: Yüzeye gelen iyonlar ile aynı yükü taşıyan katı arasındaki elektrostatik itmeyi yenebilmek için adsorpsiyon izotermine eğimi azalır. Katı yüzey tek tabaka YAM ile kaplandığında adsorpsiyon tamamlanır. Adsorpsiyon süreci YAM misellerinden çok monomerleri



kapsadığından, adsorpsiyonun tamamlanması genellikle KMD'ne yakın bölgede gerçekleşir.

4. bölge: Plato bölgesi olarak adlandırılır. 3. bölgeden 4. bölgeye geçiş genellikle YAM'nin KMD üstünde gerçekleşir [2], [43], [45].



Şekil 3.5 YAM adsorpsiyon izotermi [45]

Hidrofobik kısımlar arasındaki çekim iyonik hidrofilik kısımlar arasındaki itmeyi yenemezse (hidrofobik zincir kısa ise veya sulu çözeltinin iyonik kuvveti düşük ise) hidrofobik zincirler oluşmaz ve izotermde 2. bölge görülmez. Böylece izotermin şekli L-tipine döner. Noniyonik YAM monomerleri ise yüzeydeki hidroksil grupları ile polyoksietilen zincirinin hidrojen bağı oluşturması ile adsorplanır, monomerler arasında bir etkileşim olmaz [46], [47], [48].

### 3.5 Adsorban Maddeler

Metaller ile plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptir. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katıları ise aktif karbonlar, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz [28].

Adsorban maddeler (adsorbanlar) gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek denir. Adsorbanların gözenekleri üç sınıfta toplanır: Makrogözenekler, mezogözenekler ve mikrogözenekler (Şekil 3.6). Genişliği 50 nm'nin üstünde olan gözenekler makrogözenekler, 2-50 nm arasında değişen gözenekler mezogözenekler, 2 nm'den küçük gözenekler ise mikrogözenekler olarak adlandırılır [28].



Şekil 3.6 Adsorbanların gözenek tipleri [49]

Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine, özgül gözenek hacmi; bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise, özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı arttığından özgül yüzey alanı da artar. Bir başka deyişle, özgül yüzey alanının büyüklüğü, özgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına, adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorplama gücü kimyasal yapısının yanında,

özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişir [28].

Bir adsorban maddenin endüstriyel projelerde kullanılabilmesi için genellikle su özelliklerine sahip olması istenir;

- Büyük miktarlarda bulunabilmesi ve nispeten ucuz olması,
- Tutulması arzu edilen gazlara ve sıvılara karşı yüksek kapasitesinin olması,
- Bir karışımdan belirli bir veya birkaç madde ayrılmak isteniyorsa bu maddelere karşı seçicilik göstermesi,
- Rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilmesi [50].

Organik ve inorganik kirliliklerin sulardan uzaklaştırılmasında en çok kullanılan adsorbanlar aktif karbon, alümina, silikajel, iyon değiştirici reçine ve aktif silikadır. Bunların yanında ağaç kabuğu, mısır koçanı, ayçiçeği kabukları, mangal kömürü, aktifleştirilmiş kil gibi daha ucuz hammaddelerin adsorpsiyon yetenekleri incelenmiştir. Bu adsorbanlar, ağır metaller, pestisitler, fosfat, virüs ve sülfatları da tutabilmektedirler.

Adsorbanların fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu:

- Azot ( $N_2$ ) adsorpsiyonu ile yüzey alanının, gözenek hacminin ve gözenek boyut dağılımının belirlenmesi,
- Sıfır yük noktasının ( $pH_{PZC}$ ) belirlenmesi,
- Elementel analiz,
- FTIR (Fourier Transform Infrared) spektrofotometresi ile yüzeydeki fonksiyonel grupların belirlenmesini kapsar [51].

### 3.5.1 Aktif Karbon

Aktif karbon yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon prosesi ile iç yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça geliştirilmiş adsorbent malzeme olarak tanımlanabilmektedir. Bu yapıyı ifade eden herhangi bir kimyasal formül bulunmamaktadır. Aktif karbonun genişletilmiş yüzey alanı, mikro gözenekli yapısı,

yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi eşsiz bir adsorbent olarak kullanılmasını sağlar. Aktif karbonların gözenek hacmi genellikle 0.2 ml/g'dan daha büyük ve iç yüzey alanı ise 400 m<sup>2</sup>'den (azot gazı kullanılarak BET yöntemine göre ölçülen yüzey alanı) daha yüksektir. Gözenek çapı ise 3 Å ile birkaç bin angstrom arasında değişmektedir [52].

Organik esaslı aktif karbon; bileşim olarak % 87-97 oranlarında karbon içermekte olup geri kalan oranlarda ise hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içerebilir. Öte yandan kullanılan hammaddeye ve proseste katılan diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri de içerebilmektedir [52].

Aktif karbon bulunan ilk adsorbent olarak dikkati çekmesine ve hala endüstride geniş bir kullanım alanına sahip olmasına rağmen hazırlanması için uygun yöntemin geliştirilmesi ve gözenek yapısının anlaşılması yolundaki gelişmeler halen devam etmektedir [53].

Aktif karbonu diğer adsorbentlerden ayıran özellikler arasında;

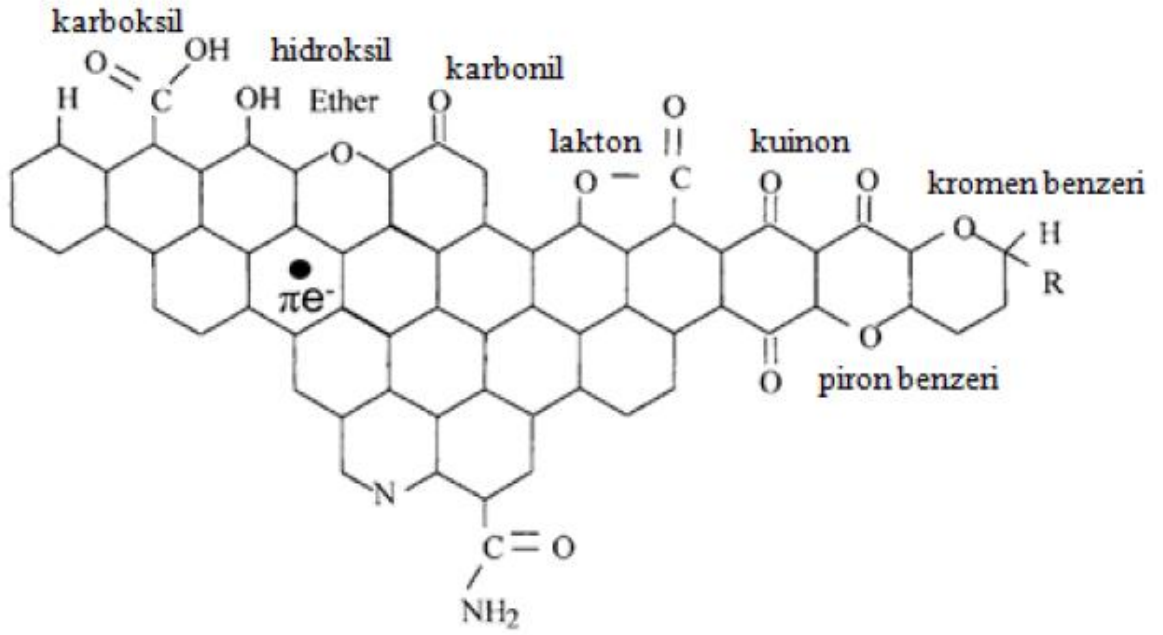
- Ayırma ve saflaştırma gibi endüstriyel prosesler öncesinde nem giderme işlemine gereksinim duymaması,
- Geniş ve girilebilir iç yüzey alanı sayesinde polar olmayan veya çok az polar olan molekülleri adsorplama özelliğine sahip olması,
- Adsorpsiyon temelinin VanderWals bağlarına dayanması ve bunun sonucu olarak da rejenerasyon için gerekli olan enerji ihtiyacının diğer adsorbentlere oranla düşük olması yer almaktadır [54].

Aktif karbonun geniş yüzey alanı esas olarak mikrogözeneklerin varlığının bir sonucudur ve adsorpsiyonun büyük bir kısmı bu gözeneklerde meydana gelir. Bununla birlikte, adsorbatın mikrogözeneklere ulaşmasında geçit işlevi gördüklerinden mezogözenekler ve makrogözenekler de adsorpsiyon sürecinde önemli bir rol oynar. Ancak büyük boyutlu bazı organik moleküller durumunda, mikrogözeneklerin boyutları adsorbat moleküllerinin içeri giremeyeceği kadar küçük olabilir ya da şekilleri molekül şekline uygun olmayabilir. Bu da aktif karbonun özgül yüzey alanının adsorpsiyon kapasitesi ile

orantılı olmayabileceği anlamına gelir. Gözenek boyut dağılımı dikkate alınması gereken bir etkidir [55].

Serbest elektronların (özellikle polar veya polarize olabilen maddeler) varlığı, aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini etkilemektedir. Aktif karbon, oksijen ve hidrojenle kimyasal bağ yapmış elementleri içermektedir. Bu elementler hammaddeden gelebilmekte veya ideal olarak gerçekleştirilemeyen karbonizasyon sonucunda ortaya çıkmakta ve aktivasyon süresince yüzeyle kimyasal bağ yapmaktadır. Mineral madde, oksijen ve hidrojen aktif karbonun özelliklerini etkilemektedir. Elektrolit ve elektrolit olmayan çözeltilerin adsorpsiyonunda mineral maddenin küçük miktarları bile önem taşımaktadır [56].

Karbon yapısının uçlarında yerleşmiş olan karbon atomları doymamış atomlardır, yani çiftleşmemiş elektronları vardır. Bu bölgeler genelde yüzey gruplarını oluşturan hetero atomlara bağlıdır (Şekil 3.7). Bu gruplar arasında en yaygın olanı oksijen içeren yüzey gruplarıdır. Fonksiyonel gruplarla ilişkili olan yüzey bölgeleri toplam yüzey alanının küçük bir kısmını oluşturmalarına rağmen, aktif karbonun kimyasal yapısındaki küçük değişiklikler adsorpsiyon kapasitesinde önemli değişikliklere sebep olabilir. Yüzey gruplarının varlığı ya da yokluğu karbonun farklı adsorbatlarla olan etkileşimini önemli derecede etkiler. İlk olarak, oksijen içeren yüzey grupları polardır ve varlıkları genelde hidrofobik olan karbon yüzeyinin hidrofiliğinin artmasına sebep olur. İkinci olarak ise yüzey grupları karbonun asidik ya da bazik olan karakterini etkiler.  $pH_{PZC}$  değeri ile ilişkili olarak dikkate alınacak diğer bir etken ise çalışılan ortamın pH'ıdır [55].



Şekil 3.7 Karbon yüzeyinde bulunabilecek en önemli gruplar [55]

Aktif karbonlar parçacık boyutlarına göre iki gruba ayrılabilir: toz aktif karbon, granüler aktif karbon. Granüler aktif karbonun ortalama tanecik boyutu 1-5 mm arasındadır ve şekillendirilmiş ya da şekillendirilmemiş tipte olabilir. Toz aktif karbon ile karşılaştırıldığında avantajlı tarafı kullanımı sırasında basınç düşüşünün daha az olması ve daha kolay rejenere ya da reaktifte edilerek tekrar kullanılabilmesidir [55].

## BÖLÜM 4

---

### PESTİSİTLER

Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığına (GTHB) göre pestisit, zirai mücadele araştırma ve uygulamalarında kullanılan her türlü kimyasal madde ve preparatları şeklinde tanımlanır. Pestisit, insan ve hayvan vücudu ile bitkiler üzerinde veya çevresinde yaşayan, besin kaynaklarının üretim, depolanma ve tüketimi sırasında besin değerini düşüren ya da zarara uğratan böcek, kemirici, yabancı ot, mantar gibi canlı formlarının yıkıcı etkilerini azaltmak için kullanılan kimyasal maddelerdir. Pestisit, zararlı organizmaları engellemek, kontrol altına almak, ya da zararlarını azaltmak için kullanılan maddelerden oluşan karışımdır. Pestisit, kimyasal bir madde, virüs ya da bakteri gibi biyolojik bir ajan, anti mikrobik, dezenfektan olabilir [5], [57].

Ülkemizde pestisitler “bitki koruma ürünü” “zirai mücadele ilacı”, “tarım ilacı” olarak da ifade edilmektedir.

#### 4.1 Pestisitlerin Genel Özellikleri

Pestisitler bitkilere oldukları gibi uygulanmazlar. Bunlar zehirli maddeler oldukları için, zararlılara karşı daha emniyetli, daha ekonomik ve insan ve çevre sağlığı açısından daha az zararlı olacak şekilde bazı yardımcı maddeler ile (katı, sıvı) karıştırılarak kullanılırlar. Bu fiziksel karışıma formülasyon ilaç denir.

Pestisit Formülasyonu; Zararlıları daha etkili, daha ekonomik, insan ve çevre sağlığına daha az zararlı olacak şekilde kontrol etmek için biyolojik etkinliği olan bir veya birkaç maddenin yardımcı maddelerle yapılan fiziksel karışımdır.

Bu formülasyonun içinde:

1. Etkili madde veya aktif madde
2. Yardımcı maddeler,
3. Emülgatörler ve
4. Dolgu maddeleri

bulunmaktadır. Bu maddeler; katı ve sıvı ilaç formülasyonları için ayrı ayrı özelliklerde olmaktadır [58], [59].

Etkili Madde (Aktif Madde): Pestisitte gerçek biyolojik aktiviteyi sağlayan madde veya maddelere denir. Hastalıklar, zararlılar ve diğer etmenler üzerine biyolojik etki yapan maddelerdir.

Yardımcı Madde: Bir pestisitte, etkili madde dışında kalan bütün maddeler olarak tanımlanabilir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 Pestisit formülasyonlarındaki yardımcı maddeler [59]

#### 4.2 Pestisit Kullanımının Tarihçesi

Pestisitlerin bir kısmının ilk kullanılışı yüzyıllar (yy) öncesine kadar uzanır. Pestisit olarak ilk kullanılan maddeler arsenik ve kükürttür. Kükürdün fungusit ve insektisit özelliğine



sahip olduğu yaklaşık 3000 yıl öncesinden bilinmekteydi. Daha sonra botanik kökenli maddeler, örneğin; nikotin kullanılmaya başlanmıştır. Krizantemden elde edilen pyrethrum 19. yy'dan başlanarak kullanıma girmiştir. Fakat sentetik pestisitlerin kullanımın yaygınlaşması 20.yy'ın ortalarındadır. Diklorodifenoltrikloretanın (DDT) insektisit özelliğinin 1939, 2,4D' nin herbisit özelliğinin 1941 yılında bulunmasıyla tarımda gerçek kimyasal devrim başlamıştır [57], [58], [60].

### 4.3 Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitler çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler:

- Formülasyon şekillerine göre
- Kullanma tekniğine göre
- Bileşimindeki etkili madde grubuna göre
- İlacın fiziki haline göre
- Etki şekillerine göre
- Kontrol ettiği zararlının bulunduğu yer ve konukçu durumuna göre
- Kullanıldıkları zararlı grubuna göre
- Zararlının biyolojik dönemine göre

En sık kullanılan sınıflandırma şekli; kullandıkları zararlılara göre yapılandır. Bu sınıflandırmanın ana başlıkları;

- Böcekleri öldürenler (İnsektisidler)
- Mantarları öldürenler (Fungusitler)
- Mantarların faaliyetlerini durduranlar (Fungistatikler)
- Yabancı otları öldürenler (Herbisitler)
- Örümcekleri öldürenler (Akarisitler)
- Bakterileri öldürenler (Bakterisitler)
- Yaprak bitlerini öldürenler (Afisitler)

- Kemiricileri öldürenler (Rodentisitler)
- Nematodları öldürenler (Nematisitler)
- Salyangozları öldürenler (Molluskisitler)
- Yosunları öldürenler (Algisitler)
- Kuşları öldürenler veya kaçırınlar (Avenisitler)
- Kaçırıcılar (Repellentler)
- Çekiciler (Atraktanlar)

şeklindedir [60].

#### **4.4 Türkiye’de Pestisitlerin Kullanımı**

Pestisitlerin Türkiye’de 1965 yılından sonra teknik madde ve formülasyon olarak üretilmeye başlanmıştır. Ülkemizde imal ve ithal edilen ve piyasaya sunulan tüm pestisitler, 6968 sayılı Ziraî Mücadele ve Ziraî Karantina Kanunu ve ilgili mevzuatlar gereği, Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı (GTHB) ruhsat ve kontrolüne tabidir. Halk sağlığı alanında kullanılanlar ise Sağlık Bakanlığı tarafından yapılmaktadır [60].

Tarım ilacının üretimi tüm dünyada olduğu gibi Türkiye’de etkili madde üretimi ve formülasyon üretimi olmak üzere iki aşamada gerçekleşmektedir. GTHB tarafından formülasyon üretim izni verilen işletmelerin toplam üretim kapasitesi yaklaşık 519.770 ton/ yıl ‘dır [58].

Türkiye’deki pestisit kalıntı çalışmaları ilk olarak 1959’da Ankara Ziraî Mücadele Enstitüsünün Kalıntı Laboratuvarı’nda başlamıştır. Bu yıllardan itibaren Türkiye’de pestisitlerin gıda güvenliği üzerindeki etkilerini azaltmak ve kontrol altına almak için birçok çalışma yapılmıştır. AB yasal mevzuatına uygun olarak kalıntı limitleri belirlenmeye çalışılmaktadır. Bitki sağlığı alanında AB uyum çalışmaları devam etmektedir [61]

#### 4.5 Pestisitlerin Giderim Yöntemleri

Pestisitlerin giderimi için çok çeşitli yöntemler vardır. Toz aktif karbon filtrasyonu, granüler aktif karbon filtrasyonu ve ters ozmoz yöntemleriyle bazı pestisitlerin çok yüksek verimlerde giderildiği bilinmektedir. Ancak pek çok pestisit için bu yöntemler henüz incelenmemiştir [62]. Uçucu pestisitler için en etkili yöntem havayla sıyırmadır. İlave bir maliyet istemediği için en yaygın kullanılan giderim yöntemi ise toz aktif karbonla filtrasyondur. EPA tarafından yayınlanan bir raporda bazı pestisitlerin (Atrazin, Simazin, Metribuzin, Alaklor, Metolaklor, Linuron, Karbofuran) çeşitli metotlarla giderimi incelenmiştir. Koagülasyon metodu ile yapılan çalışmalarda giderim çok düşüktür veya görülmemiştir. İyon değiştiricilerle yumuşatma yönteminde karbofuran maddesinin tamamı giderilirken diğer pestisitlerde giderim gözlenmemiştir. Alaklor maddesinin kimyasal oksidasyonla giderim çalışmalarında ozonla oksidasyonda % 75–97 giderim görülürken; hidrojenperoksit, potasyum permanganat ve klordioksitle giderim elde edilememiştir. Klorlama ile oksidasyonda pestisitlerde giderim ya çok düşüktür ya da yoktur. Toz aktif karbonla adsorpsiyonda Atrazin için giderim yüzdesi % 28–87 ve Alaklor için % 33–94 arasında değişmektedir. Granül aktif karbonla yapılan çalışmalarda en yüksek giderim % 72 ile Alaklor için elde edilmiştir. Ultrafiltrasyon ile giderimde organoklorürlü pestisitlerle tam giderime ulaşılmıştır. Dört farklı membranla yapılan nanofiltrasyon çalışmalarında Diuron maddesinde % 90, Atrazin ve Simazin maddelerinin % 90'dan fazla giderim görülmüştür. En yüksek giderim % 95 ile Bentazon maddesinde elde edilmiştir [63].

#### 4.6 Thiram ( Tetrametil thiram disülfür)

Thiram, tarlada ürünün zarar görmesini ve toplanmış ürünün depolama ve taşıma esnasında kötüleşmesini önlemek için kullanılan bir dimetil ditiyokarbamat sınıfında bir fungusittir. Dolayısıyla tohum koruyucu olarak ve meyve, sebze, süs bitkileri ve çim tohumlarını birçok mantar hastalığından korumak için kullanılır. Ayrıca meyve ağaçlarını ve süs bitkilerini tavşanların, kemirgenlerin ve geyiklerin zararlarından korumak için hayvan kovucu olarak kullanımı vardır. Thiram; toz, akışkanlaşabilen ve ıslanabilen toz, suda dağılabilen granüller ve suda süspansiyon formlarında bulunur. Diğer fungusitlerle de bir arada kullanılabilir. İnsanlardaki yaralarda; örneğin güneş

yanığı, deriye doğrudan uygulama veya sabunun içinde bir bileşik şeklinde bakterisit olarak da kullanılır [64], [65].

Amerika'da yılda yaklaşık 75.000 kg Thiram, 142 milyon m<sup>2</sup>'lik alandaki çilek, elma ve şeftaliye uygulanmaktadır. Bir yılda yaklaşık 286 ton Thiram 1,3 milyar kilogram tohumun korunması için kullanılmaktadır [63]. Thiram, Türkiye'de en çok kullanılan beş fungusitten biridir. 2002 yılında fungusit tüketimindeki payı % 5,58 dir. Thiram düşük-orta dayanıklılığa sahiptir. Killi veya yüksek organik madde içeren topraklarda hemen hemen hareketsizdir. Suda çok az çözüldüğü ve toprak partiküllerine adsorplanma eğilimi kuvvetli olduğu için yeraltı suyu kirliliğine yol açması beklenmemektedir. Topraktaki yarılanma ömrü toprağın türüne göre değişmektedir. Kumlu toprakta bu süre 2 ay iken kompost toprağında 1 haftadır. Kuşlar için toksik olmayan Thiram maddesi balıklar için çok toksiktir. Alabalık için LC50 değeri 0,13 mg/L iken sazan için 4 mg/L'dir. Thiram'ın sucul mikroorganizmalarda birikmediği kabul edilmektedir. Arılar için toksik değildir.

Thiram, soluma ve yutma durumunda hafif toksik olduğu halde deri yoluyla alımda orta toksiktir. Akut dozlarda insanlarda baş ağrısı, baş dönmesi, yorgunluk, mide bulantısı, ishal ve diğer mide-bağırsak problemlerine yol açar. Sıçanlarda yüksek Thiram dozları kas koordinasyonunda bozukluğa, hiperaktiviteyi takip eden hareketsizlik, kas hareketlerinde kayıp, nefes alma zorluğu ve çırpınlara sebep olmuştur. Thiram, gözleri, deriyi ve solunum sistemini tahriş eder.

Kronik solunum veya cilt hastalıkları olan kişilerin Thiram'a maruz kalmış olma riskleri yüksektir. Kronik dozlarda; insanlarda akut toksisite belirtilerinin yanı sıra uyku hali, şaşkınlık, koordinasyon bozukluğu ve zayıf düşme gibi belirtiler görülür. Thiram, uzun süreler ve tekrar tekrar maruz kalma durumunda insanlarda alerji, gözlerde sulanma ve ışığa hassasiyete neden olur. Kanserojen ve mutajen etkiye neden olmayan thiram; yüksek dozlar söz konusu olduğunda teratojen etkiye sebep olur [64], [65].

### KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Yapılan kapsamlı literatür çalışmasında pek çok pestisit [66] çeşitli adsorbanlarla sudan giderimi çalışmalarına çok sık rastlanmaktadır. Thiramın bentonit [67], sepiolit [68], humik asit [69] ve aktif karbon [68], [70], [71] kullanılarak yapılan giderim çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

Pradas vd. [68] thiramın aktif karbon ve sepiolit üzerinde adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Thiramın aktif karbon ve sepiolit üzerinde farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon çalışmaları yapılmış; aktif karbon numuneleri ile %98-100 sepiolit ile ise %14-52 arasında giderim sağlanmıştır. Adsorpsiyonun tek tabakalı olarak gerçekleştiği düşünülmüş; thiramın yüzey alanı  $53 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  olarak kabul edilip buradan karbon ve sepiolit için yüzey alanı hesaplanmıştır. Ayrıca yapılan termodinamik çalışmada aktif karbon adsorpsiyonunun sepiolite oranla daha egzotermik olduğu tespit edilmiştir. Pradas vd. farklı bir çalışmalarında [67] thiramın asit ve termal olarak muamele edilen çeşitli bentonitler üzerinde adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorpsiyon izotermi Giles sınıflandırmasına göre L tipi olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon verileri Freundlich modeli ile uyum göstermiştir.

Zahoor [70] thiramın sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorbent olarak aktif karbon kullanmış ve adsorpsiyon verilerini Freundlich ve Langmuir izotermi ile modellemiştir. Ayrıca adsorpsiyon kinetiğini 1. derece ve Yalancı 2 derece eşitliklerini kullanarak değerlendirmiş ve çalışılan derişim aralığında Yalancı 2. derece modele birinci derece kinetik modelden daha iyi uyum sağladığını belirlemiştir. Ayrıca adsorpsiyon mekanizmasında hem partikül içi difüzyon hem de sınır tabakası

mekanizmasının önemli rol oynadığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmasının farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi ile elde edilen termodinamik verilerden adsorpsiyonun endotermik olduğu belirlenmiştir.

Filipe vd. [69] thiramın toprak içerisindeki davranışına yönelik olarak toprak bileşenlerinden humik asit üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon özelliklerini incelemiştir. Thiram tek başına ve formüle edilmiş ilaç olmak üzere iki farklı şekilde kullanılmış ayrıca elektrolit bir ortam yaratmak amacıyla 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  çözeltisi kullanılmıştır. Kinetik çalışmada thiramın ilk iki saatte %85 oranında adsorplandığı ve sistemin 15 saatte dengeye ulaştığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon modelleri uygulandığında BET, Langmuir ve Freundlich modellerine uygun olduğu fakat en iyi uyumu BET adsorpsiyon izotermi ile sağladığı belirlenmiştir. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon yüzdesi azalmıştır. Fakat desorpsiyon yüzdesi belli noktaya kadar (6-8 ppm) artmış sonrasında azalmıştır. Desorpsiyon çalışmasında aktif madde olarak kullanılan thiram ile formüle edilmiş thiram arasında farklılık tespit edilmiştir.

Mısırlı [71] kömür madeni atıklarının  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{ZnCl}_2$  ile kimyasal aktivasyonu ile elde edilen adsorbentler hazırlamış ve en yüksek yüzey alanına sahip adsorbenleri thiramın uzaklaştırılmasında kullanmıştır. Adsorpsiyon kinetik sonuçları Lagergren denklemi ile modellenmiştir. Tanecikçi difüzyon modeli adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılabilmesi için uygulanmış ve adsorpsiyon mekanizmasına etki ettiği belirlenmiştir. Denge verileri Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılarak analiz edilmiştir.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  kullanılarak elde edilen adsorbentin thiram için Langmuir izoterm sabiti (Q) 307 mg/g olarak bulunmuştur.

Literatürde bazı pestisitlerin çeşitli YAM'ler varlığında çözündürülmesi çalışmalarına alachlor [72], metil paration [73] gibi bazı pestisitler için rastlanırken; thiramın YAM misellerinde çözündürülme çalışmasına rastlanmamıştır.

Xiarchos ve Doulia [72] yaptıkları çalışmada alachlorun noniyonik oktilfenol etoksilatlar ve etoksiledesil alkol ile çözündürme çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. Çözündürmenin deneysel verilerinin birinci derece kinetik modele uyduğunu belirlenmiştir. YAM'nin hidrofobik özelliği arttıkça alachlor çözündürülmesi artmıştır. Ayrıca çalışmada YAM derişimi ve yapısının çözündürme hızına etkisi araştırılmıştır.

Zeng ve arkadaşları [73] hidrofobik organik bileşenler ile kirlenmiş toprağın iyileştirilmesi amacıyla kullanılmak üzere YAM ile çözündürme ve sorpsiyon çalışmaları yapmışlardır. Çalışmada methyl-parathion adlı pestisit kirletici olarak; çözündürme için ise noniyonik YAM'ler (Brij 35 ve Tween 80) ve hidroksipropil- $\beta$ -siklodektrin kullanılmıştır. YAM'lerin toprak tarafından sorpsiyonu, toprak iyileştirmesinde YAM'lerin kullanımı açısından olumsuz etki yaratmaktadır. Zira YAM'nin toprak bileşenleri tarafından adsorplanması sonucu kirleticinin misel ortamında çözündürmesi için gerekli derişimde YAM ortamda bulunamamaktadır. Bu nedenle hidrofobik kirleticilerin topraktan uzaklaştırılması amacıyla kullanılacak YAM; kirletici için yüksek çözünürlüğe sahipken, düşük katı faz sorpsiyon potansiyeline sahip olmalıdır. Çalışmada methyl-parathion çözündürülmesi için hidroksipropil- $\beta$ -siklodektrin kullanılması hidrofobik kirleticilerin topraktan uzaklaştırılması açısından etkin sonuçlar ortaya koymuştur. Zira hidroksipropil- $\beta$ -siklodektrin tipik YAM'lere oranla daha düşük çözündürme kapasitesine sahip olmasına rağmen toprak ve sedimentlerle etkileşimi birçok YAM'ye oranla çok daha düşüktür ayrıca toksik değildir ve bioparçalanabilir özelliği ile toprakta ilave kirliliğe sebep olmaz.

Pestisitlerin adsorpsiyonuna YAM etkisini araştıran az sayıda çalışma [74], [75] olmakla birlikte thiram adsorpsiyonuna YAM etkisini içeren herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Benzer çalışmalar olarak; thiramın toprak [76] üzerindeki adsorpsiyonuna bakır iyonlarının etkisi ve kil [77] üzerindeki adsorpsiyonuna karboksilat ve karbonat iyonlarının etkisini inceleyen çalışmlar literatürde yer almaktadır.

Adsorbanların yüzeyini modifiye ederek adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması amacıyla organik ve inorganik maddelerin adsorpsiyonuna YAM'lerin etkisi ve adsorpsiyona etki eden parametrelerin belirlenmesi amacıyla da YAM'lerin tek başına adsorpsiyonu da pek çok çalışmanın konusu olmuştur [78], [79], [80], [81], [82], [83].

Beşeri ilaç etken maddelerinin aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonlarına YAM etkisini inceleyen az sayıda çalışma [84], [85] literatürde yer almaktadır. Çalışkan çalışmasında beş farklı ilaç etken maddesinin; prometazin, triflupromazin, trimetoprim, karbamazepin, ibuprofen; aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunu ve bu ilaç etken

maddelerinin adsorpsiyonuna YAM etkisini incelemiştir. Yüzey aktif madde varlığının adsorpsiyon kapasiteleri üzerinde önemli etkileri olduğunu, ancak adsorpsiyon süreçlerinin denge süresine etki etmediğini belirlemiştir. Aktif karbon adsorpsiyonunda bütün ilaç etken maddelerinin hem sulu ortamda hem de YAM varlığındaki adsorpsiyonlarının derişimin zamanla değışimleri kinetik modellere uygulandığında Lengerren 1. derece hız eşitliğinden çok Yalancı 2. derece eşitliğine uyduğunu belirlemiştir. Aktif karbon ile KMD altında ve üstündeki derişimlerde SDS varlığında yürütülen adsorpsiyon deneylerinde, bütün ilaç etken maddelerinin adsorpsiyon kapasitelerinin önemli ölçüde azaldığı görülmüş SDS'nin aktif karbona olan yüksek ilgisi dikkate alınarak; KMD altında bu durumun (+) yüklü karbon yüzeyi için (-) yüklü SDS molekülleri ile ilaç etken maddeleri arasındaki yarışmadan kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu da aktif karbon yüzeyinin bir kısmının çok kısa bir süre içinde SDS molekülleri ile kaplandığını ve ilaç etken maddelerinin sulu ortama kıyasla yüzeye ulaşmakta zorlandığını gösterir. Aktif karbon ile KMD altında ve üstündeki derişimlerde katyonik DTAB bulunan ortamda yapılan adsorpsiyon deneylerinde, çalışılan tüm ilaç etken maddelerinin adsorpsiyon kapasitelerinin düştüğü gözlenmiş, DTAB bulunan ortamda yapılan adsorpsiyonlarda adsorpsiyon kapasiteleri prometazin, triflupromazin, trimetoprim, karbamazepin için, SDS varlığında yapılan adsorpsiyon çalışmalarındaki değerlerden daha düşük bulunmuştur. Erdinç ve diğ. Erdinç vd. [85] yaptıkları çalışmada fenotiyazin grubu bir ilaç etken maddesi olan tiyoridazin hidroklorürün adsorpsiyonunu sulu ortamın yanında anyonik (sodyum dodesil sülfat, lityum dodesil sülfat), katyonik (setiltrimetilamonyum bromür) ve noniyonik (TX-100) yüzey aktif maddeler varlığında çalışmışlar; adsorpsiyonun anyonik ve katyonik yüzey aktif maddeler varlığında azaldığını, TX-100 varlığında ise arttığını tespit etmişlerdir. Ayrıca adsorpsiyon miktarındaki bu değışimlerin ilaç etken maddesi ile yüzey aktif maddeler arasındaki etkilşimin derecesine bağılı olduğunu göstermişlerdir.



### MALZEME VE YÖNTEM

#### 6.1 Kullanılan Maddeler

Kullanılan tüm kimyasalların fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıda belirtilmiştir.

##### 6.1.1 Thiram

Koruma Klor Alkali Firmasından temin edildi.

Diğer kimyasal adları : Tetrametil thiram disülfür

Molekül formülü :  $[(CH_3)_2N-CS_2-CS_2-N(CH_3)_2]$

Suda Çözünürlüğü: 30 mg/L

Molekül ağırlığı: 240,4g/mol [65]

##### 6.1.2 Yüzey Aktif Maddeler

###### 6.1.2.1 Sodyum dodesil sülfat (SDS)

Sigma-Aldrich firmasından temin edildi.

Diğer kimyasal adları : Dodesil sodyum sülfat, Dodesil sülfat sodyum tuzu, Lauril sülfat

sodyum tuzu, Sodyum lauril sülfat

Molekül formülü :  $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$

Molekül ağırlığı : 288,38 g/mol

KMD: 2,31 g/L ( $8 \cdot 10^{-3}$  M) [86]

### 6.1.2.2 Dodesiltrimetil amonyum bromür (DTAB)

Sigma-Aldrich firmasından temin edildi.

Diğer kimyasal adı : Lauriltrimetil amonyum bromür

Molekül formülü :  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$

Molekül ağırlığı : 308,34 g/mol

KMD: 4,32 g/L ( $14 \cdot 10^{-3}$  M) [86]

### 6.1.3 Aktif Karbonlar

Adsorbanların karakterizasyonu için yapılan analizler, İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde gerçekleştirildi.

#### 6.1.3.1 NAK

Norit firmasından temin edilen NAK, kurutma dışında herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan kullanıldı. Kurutma işlemi gece boyunca 373 K'de yapıldı. NAK'nın fiziksel özellikleri Çizelge 6.1 'de verildi.  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  değeri Noh ve Schwarz [87], [88] tarafından tarif edilen kütle titrasyonu yöntemi kullanılarak 2,98 olarak bulundu.

#### 6.1.3.2 PAK

Merck firmasından temin edilen PAK, kurutma dışında herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan kullanıldı. Kurutma işlemi gece boyunca 373 K'de yapıldı. PAK'nın fiziksel özellikleri Çizelge 6.1 'de verildi.  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  değeri Noh ve Schwarz [87], [88] tarafından tarif edilen kütle titrasyonu yöntemi kullanılarak 9,59 olarak bulundu.

Çizelge 6.1 Aktif karbonların özellikleri

Aktif Karbonlar	BET m <sup>2</sup> /g	Mikrogözenek Alanı m <sup>2</sup> /g	Mikrogözenek Hacmi m <sup>3</sup> /g	pH <sub>pzc</sub>	Üretici Firma
NAK	851	517	0,239	2,98	Norit
PAK	792	473	0,193	9,59	Merck

## 6.2 DeneYlerin Yapılışı

### 6.2.1 Thiramın Yüzey Aktif Madde Miselleriyle Etkileşim DeneYleri

Thiramın sulu ortamda spektrumları çizdirilerek; absorbans-derişim değişim verileri yardımıyla kalibrasyon grafikleri oluşturuldu. Kalibrasyon grafikleri yardımıyla Lambert-Beer Yasası ile sudaki molar sönüm katsayıları hesaplandı. Thiramın anyonik SDS ve katyonik DTAB ile etkileşimi 0,04 mmol/L sabit derişimdeki thiramın UV Spektrofotometresinde 270-280 nm'deki absorbansının YAM derişimiyle değişimi izlenerek çalışıldı. Tüm çalışmada, çözeltilerin taze (günlük) hazırlanmasına ve çözeltiler hazırlandıktan sonra absorbans ölçümü için geçen sürenin her ölçüm için aynı olmasına özen gösterildi. Tüm absorbanslar en az 3'er kez ölçüldü ve ortalamaları alındı.

Thiramın suda çözüdüğü derişimler için çözüdürme mekanizmasını aydınlatabilmek için yapılan etkileşim çalışmaları spektrofotometrik ölçümlerin yanında yüzey gerilim ve iletkenlik ölçümlerinin birlikte yürütülmesiyle incelendi. Thiramın anyonik SDS ve katyonik DTAB ile etkileşimi 0,04 mmol/L sabit derişimdeki thiramın yüzey gerilim ve iletkenlik değerlerinin YAM derişimiyle değişimi ölçülerek izlenerek çalışıldı.

### 6.2.2 Çözündürme Kapasitesi DeneYleri

Bu çalışmada thiramın SDS ve DTAB miselleri tarafından çözüdürme çalışmaları spektrofotometrik ölçümlerle yürütüldü. Thiramın SDS ve DTAB miselleri ile çözüdürme çalışmaları için SDS ve DTAB YAM'lerinin çeşitli derişimlerindeki sulu çözeltilerine aşırı miktarda thiram ayrı ayrı ilave edilerek dengeye gelene dek sabit

sıcaklıkta çalkalayıcıda karıştırıldı (24 saat). Çalışılan her bir sistem dengeye ulaştıktan sonra santrifüj, filtrasyon ve gerekli seyreltme işlemleri yapılarak spektrofotometrik yöntemle absorbanları kaydedildi. Önceden oluşturulan kalibrasyon eğrileri yardımıyla çözünen etken madde miktarı saptandı. Toplam etken madde derişiminin YAM derişimine karşı grafiğe geçirilmesiyle faz çözünürlük grafikleri çizildi.

### **6.2.3 Adsorpsiyon Deneyleri**

Adsorpsiyon deneylerine başlamadan önce en uygun adsorban/adsorbat oranını bulabilmek için farklı adsorban/adsorbat oranlarında ön denemeler yapıldı. En uygun oran 20 mg adsorban/200 mL adsorbat çözeltisi olarak belirlendi ve adsorpsiyon çalışmaları sırasında bu oran korundu. Adsorpsiyon deneyleri 500 mL'lik kahverengi erlenlerde ve termostatlı çalkalayıcı su banyosu kullanılarak yapıldı. Adsorpsiyon sırasında ya da sonrasında alınan numunelerin absorbanları UV spektrofotometresi ile ölçüldü ve önceden hazırlanmış kalibrasyon eğrileri yardımıyla derişimleri hesaplandı. Ölçüm için gerekli olduğunda uygun oranlarda seyreltmeler yapıldı. Yapılan her deney üç kez tekrarlandı. Hazırlanan tüm çözeltiler herhangi bir pH ayarlaması yapılmadan ve bekletilmeden kullanıldı.

### **6.2.4 Denge Süreleri ve Adsorpsiyon Kinetiği**

Denge sürelerini saptamak için 0,1 mM başlangıç derişimindeki adsorbat çözeltileri kullanıldı. Adsorbat çözeltisine adsorban eklendikten sonra 298 K'de çalkalama başlatıldı ve belli zaman aralıklarında numune alındı. Böylece adsorbat derişiminin zamanla değişimi ve artık adsorbat derişiminin değişmediği denge süresi tespit edildi. YAM'lerin adsorpsiyonların denge süresi ve hızına etkisinin belirlenmesi için aynı deneyler 298 K'de her bir adsorbat ve her bir adsorban için KMD üstü YAM varlığında da tekrarlandı. KMD üstü DTAB ve SDS derişimleri 20 mM olarak kullanıldı. Bu deneyler sonucunda elde edilen derişimin zamanla değişimi verileri kullanılarak kinetik hesaplar yapıldı.

### **6.2.5 Adsorpsiyon izotermi**

Adsorbanların adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyonların tipinin belirlenmesi amacıyla, 0,1 mM adsorbat başlangıç derişiminde 298 K sıcaklıkta adsorpsiyon deneyleri yapıldı. Bu deneylerde her bir örnek daha önceden tespit edilen denge süresi kadar çalkalandı. Adsorpsiyon sonrasındaki denge derişimi değerleri ölçülen UV absorpsiyon spektrumları ve önceden hazırlanmış kalibrasyon eğrileri yardımı ile hesaplandı. YAM'lerin adsorpsiyona olan etkisinin belirlenmesi için aynı deneyler her bir adsorbat ve her bir adsorban için 298 K'de KMD üstü YAM varlığında da tekrarlandı. KMD üstü DTAB ve SDS derişimleri 20 mM olarak kullanıldı.

### **6.3 Cihaz Listesi**

Terazi: Scaltec SBA 31

Kondüktometre: WTW Cond 730

UV Vis Spektrofotometre: Shimadzu 2100S (Şekil 6.1)

Yüzey gerilim cihazı: KSV- Sigma 701 (Şekil 6.2)

Santrifüj: Universal 16 A (Şekil 6.3)

Çalkalayıcı su banyosu: GFL 1083 (Şekil 6.4)

Thiramın yüzey aktif maddelerle etkileşim mekanizmasını aydınlatmak için kullanılan yüzey gerilim ve iletkenlik ölçüm çalışmaları Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Eczacılık Temel Bilimleri Anabilim Dalı Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.1 UV Vis Spektrofotometre (Shimadzu 2100S)



Şekil 6.2 Yüzey gerilim cihazı (KSV- Sigma 701)



Şekil 6.3 Santrifüj (Universal 16 A)

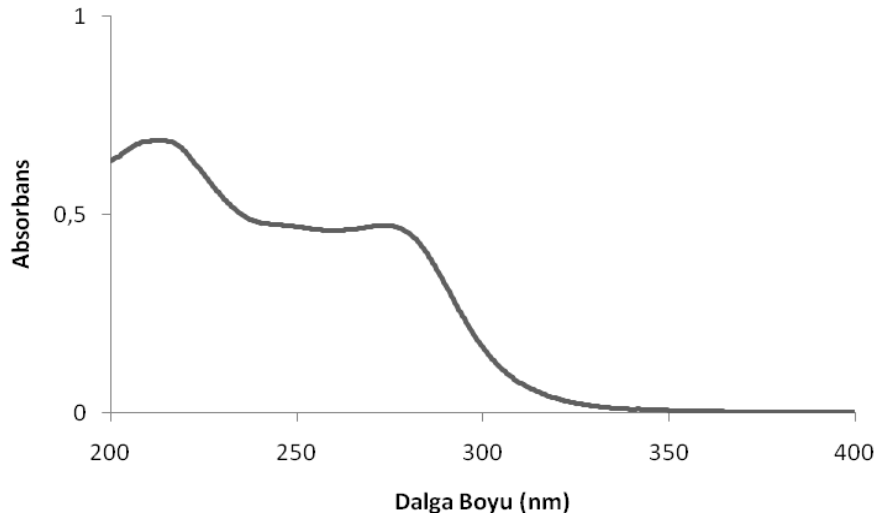


Şekil 6.4 Çalkalayıcı su banyosu (GFL 1083)

#### 7.1 Thiramın YAM Miselleri ile Etkileşimi

Thiramın YAM misellerinde çözündürme mekanizması hakkında bilgi edinebilmek amacıyla spektrofotometrik, yüzey gerilim ve iletkenlik özelliklerine YAM derişiminin etkisi araştırıldı. Bu amaçla spektrofotometrik, yüzey gerilim ve iletkenlik olmak üzere 3 farklı enstümental ölçüm yapılarak thiramın mikrohidrofobik ortamda nasıl davranış gösterdiğinin aydınlatılabilmesi amaçlandı.

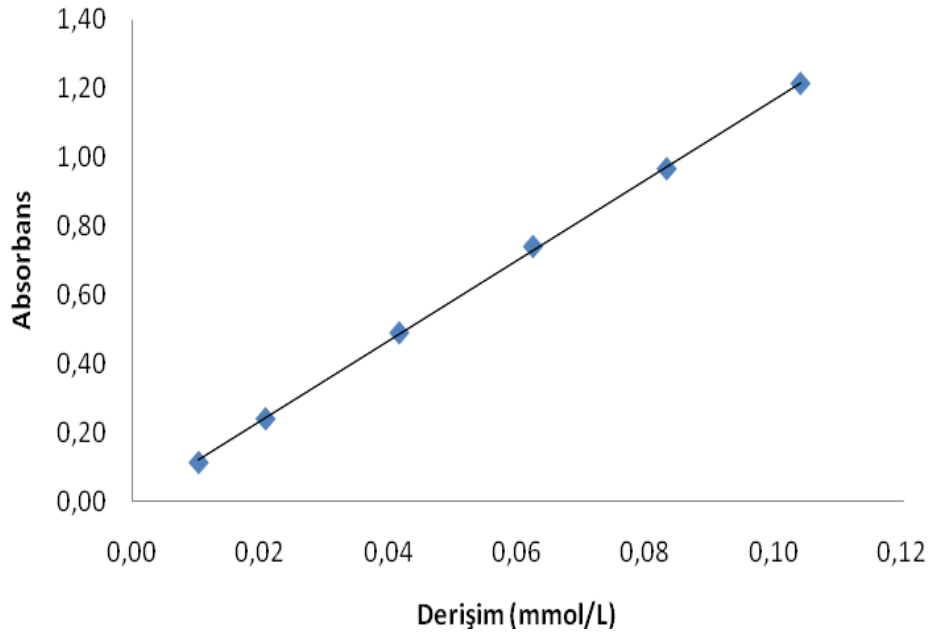
Thiramın sulu ortamda spektrumları çizdirildi, hem etkileşim hem de adsorpsiyon çalışmalarında thiramın maksimum absorbans gösterdiği dalga boyu olan 270 nm 'deki piki izlendi (Şekil 7.1).



Şekil 7.1 Thiram'ın absorpsiyon spektrumu



Thiramın sulu ortamda çizdirilen spektrumları kullanılarak absorbans derişim değişim verileri yardımıyla kalibrasyon grafiği oluşturuldu (Şekil 7.2). Kalibrasyon grafiği yardımıyla Lambert-Beer Yasası'na uyduğu derişim aralığında molar sönüm katsayısı 11698 L/mol cm ( $R^2=0,9997$ ) olarak hesaplandı (Şekil 7.2).



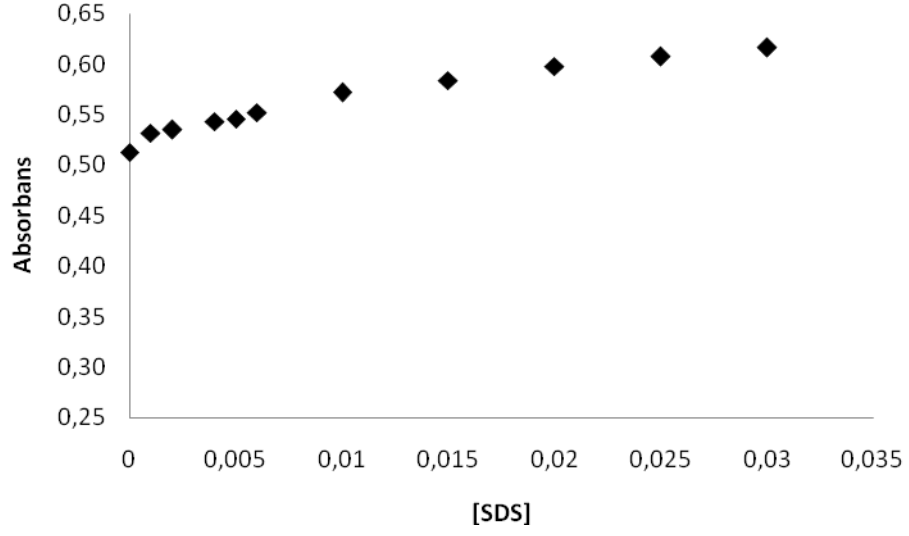
Şekil 7.2 Thiram'ın 270 nm'deki derişim – absorbans grafiği

### 7.1.1 Thiram ve YAM'lerin Etkileşimleri için Spektrofotometrik Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

#### 7.1.1.1 SDS

Thiramın yüzey aktif madde miselleri ile etkileşimleri UV-Vis spektrofotometrik ölçümleri ile izlendi. Bu amaçla thiramın suda serbestçe çözüdüğü sabit derişim olarak 0,04 mmol/L seçildi. Thiramın SDS ile etkileşimi, 0,04 mmol/L sabit derişimdeki thiram ile farklı derişimlerdeki SDS'nin hazırlanan çözeltilerinde thiramın'ın 270 nm'deki absorbansının değişimi incelenerek çalışıldı. 0,04 mmol/L sabit derişimdeki thiramın sulu ortamda 270 nm'deki absorbansının SDS derişimi ile değişim deney sonuçları ve

grafiği sırasıyla Çizelge 7.1 ve Şekil 7.3’de gösterildi. Benesi-Hildebrand yaklaşımına göre düzenlenen deney sonuçları Çizelge 7.2’de grafiği Şekil 7.4’de verildi.



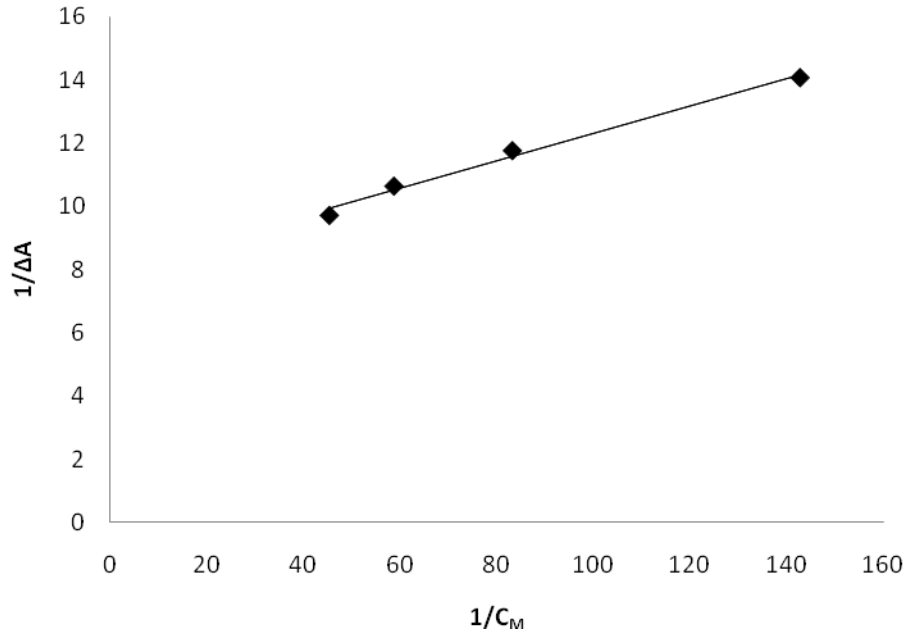
Şekil 7.3 Thiramın (0,04 mmol/L) absorbansının SDS derişimiyle (0,1-30 mmol/L) değişimi

Çizelge 7.1 Thiramın (0,04 mmol/L) absorbansının SDS derişimiyle (0,1-30 mmol/L) değişimi

SDS Derişimi (M)	Absorbans	SDS Derişimi (M)	Absorbans
0	0,513	0,01	0,572
0,001	0,532	0,015	0,584
0,002	0,535	0,02	0,598
0,004	0,543	0,025	0,607
0,005	0,546	0,03	0,616
0,006	0,552	-	-

Çizelge 7.2 SDS ve thiram etkileşim deney sonuçlarının Benesi-Hildebrand yaklaşımına göre düzenlenmiş şekli

SDS (M)	$\Delta A$	$1/\Delta A$	$C_M$ (mol/L)	$1/C_M$
0,015	0,071	14,08	0,007	142,85
0,02	0,085	11,76	0,012	83,33
0,025	0,094	10,63	0,017	58,82
0,03	0,103	9,70	0,022	45,45

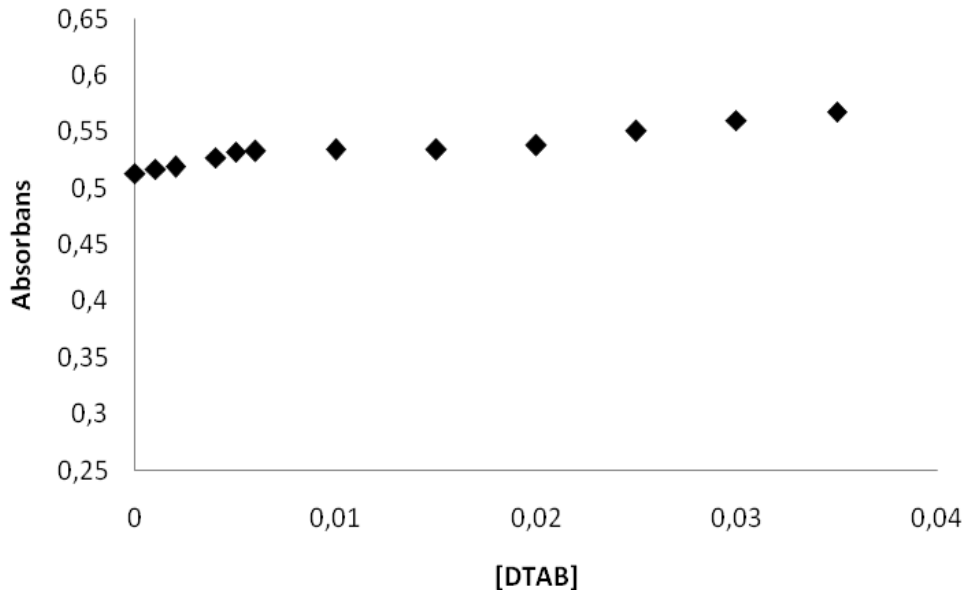


Şekil 7.4 Thiramın (0,04 mmol/L) SDS ile etkileşimi için Benesi-Hildebrand eşitliğine göre  $1/\Delta A$  ile  $1/C_M$  ilişkisi ( $R^2=0,999$ )

Benesi-Hildebrand eşitliğine göre SDS'nin KMD üstü derişimleri için  $1/\Delta A$  ile  $1/C_M$  arasındaki ilişki Şekil 7.4'de görüldüğü gibi doğrusaldır. Bu doğrunun kesme/eğiminden thiramın SDS'ye bağlanma sabiti ( $K_b$ ) 182,3 (L/mol) olarak hesaplandı.

### 7.1.1.2 DTAB

Thiramın yüzey aktif madde miselleri ile etkileşimleri UV-Vis spektrofotometrik ölçümleri ile izlendi. Bu amaçla thiramın suda serbestçe çözündüğü sabit derişim olarak 0,04 mmol/L seçildi. Thiramın DTAB ile etkileşimi, 0,04 mmol/L sabit derişimdeki thiram ile farklı derişimlerdeki DTAB'ın hazırlanan çözeltilerinde thiramın'ın 270 nm'deki absorbansının değişimi incelenerek çalışıldı. 0,04 mmol/L sabit derişimdeki thiramın sulu ortamda 270 nm'deki absorbansının DTAB derişimi ile değişim deney sonuçları ve grafiği sırasıyla Çizelge 7.3 ve Şekil 7.5'de gösterildi. Benesi-Hildebrand yaklaşımına göre düzenlenen deney sonuçları Çizelge 7.4'de grafiği Şekil 7.6'de verildi.



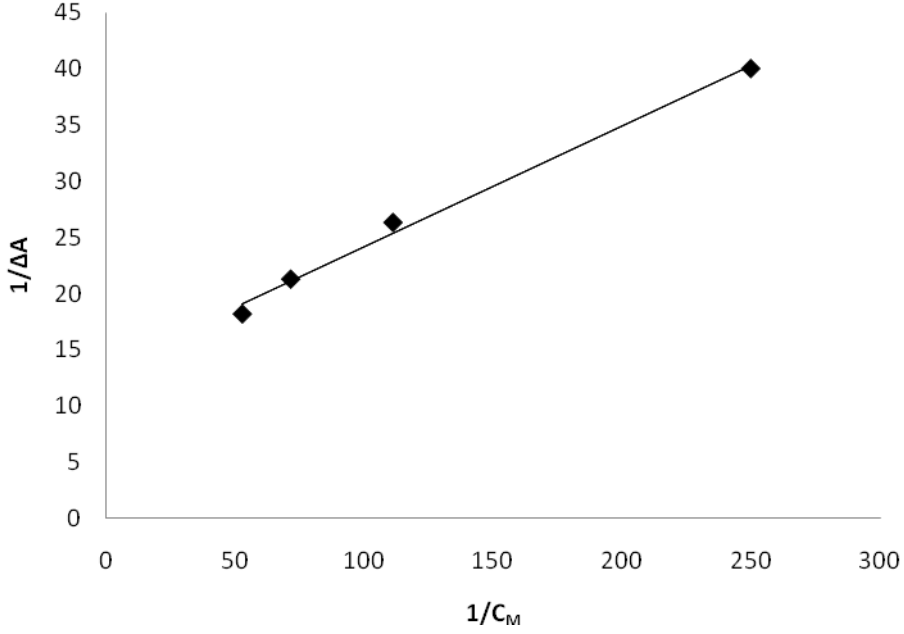
Şekil 7.5 Thiramın (0,04 mmol/L) absorbansının DTAB derişimiyle (0,1-30 mmol/L) değişimi

Çizelge 7.3 Thiramın (0,04 mmol/L) absorbansının DTABderişimiyle (0,1-30 mmol/L) değışimi

SDS Derişimi (M)	Absorbans	SDS Derişimi (M)	Absorbans
0	0,513	0,01	0,534
0,001	0,519	0,015	0,538
0,002	0,527	0,02	0,551
0,004	0,532	0,025	0,556
0,005	0,533	0,03	0,568
0,006	0,534	-	-

Çizelge 7.4 DTAB ve thiram etkileşim deney sonuçlarının Benesi-Hildebrand yaklaşımına göre düzenlenmiş şekli

DTAB (M)	$\Delta A$	$1/\Delta A$	$C_M$ (M)	$1/C_M$
0,02	0,025	40,00	0,004	250
0,025	0,038	26,31	0,009	111,11
0,03	0,047	21,27	0,014	71,43
0,035	0,055	18,18	0,019	52,63



Şekil 7.6 Thiramın (0,04 mmol/L) DTAB ile etkileşimi için Benesi-Hildebrand eşitliğine göre  $1/\Delta A$  ile  $1/C_M$  ilişkisi ( $R^2=0,993$ )

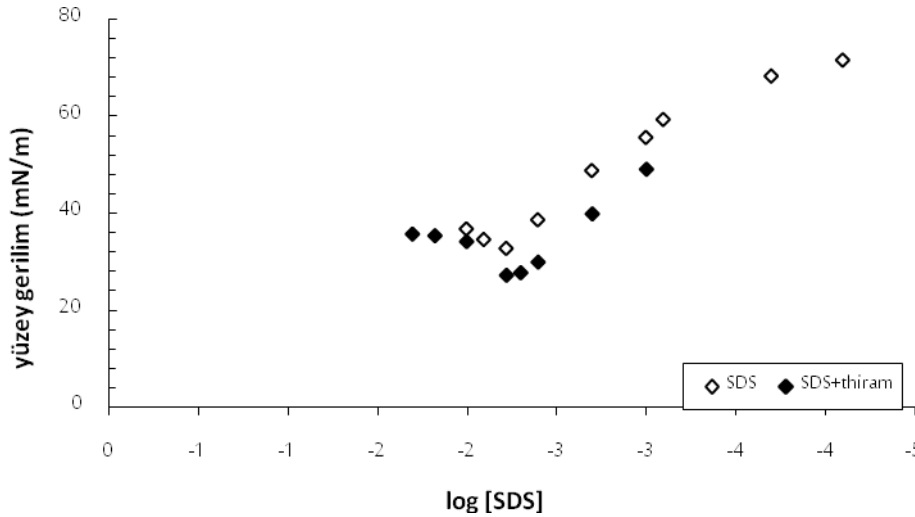
Benesi-Hildebrand eşitliğine göre DTAB'ın KMD üstü derişimleri için  $1/\Delta A$  ile  $1/C_M$  arasındaki ilişki Şekil 7.6'da görüldüğü gibi doğrusaldır. Bu doğrunun kesme/eğiminden thiramın DTAB'a bağlanma sabiti ( $K_b$ ) 124,2 (L/mol) olarak hesaplandı.

## 7.1.2 Thiram ve YAM'lerin Etkileşimleri için Yüzey Gerilim Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

### 7.1.2.1 SDS

SDS'nin geniş derişim aralığında thiram yokken yüzey gerilimleri ölçülerek yüzey gerilim-derişim değişim grafikleri oluşturuldu. Daha sonra 0,04 mmol/L sabit derişimdeki thiram geniş derişim aralıklarında SDS çözeltileri hazırlanarak bir gece bekletildi. Dengeye geldikten sonra yüzey gerilim ölçümleri yapılarak; yüzey gerilim logaritmik derişim değişim grafikleri oluşturuldu (Şekil 7.7). 0,04 mmol/L sabit derişimdeki thiramın SDS varlığındaki denge derişimi ile yüzey gerilimleri arasında çizilen grafiğe bağlı olarak maksimum yüzey fazlalıkları ( $\Gamma_{max}$ ) Gibbs Adsorpsiyon

izotermi ile hesaplandı. Molekül başına düşen minimum alan " $A_{min}$ " ise (2.3) eşitliği kullanılarak hesaplandı ve Çizelge 7.5'de gösterildi.



Şekil 7.7 SDS'nin logaritmik denge derişimleri ile yüzey gerilim değişimine 0,04 mmol/L sabit derişimdeki thiram etkisi (Gibbs Adsorpsiyon izotermi)(298 K)

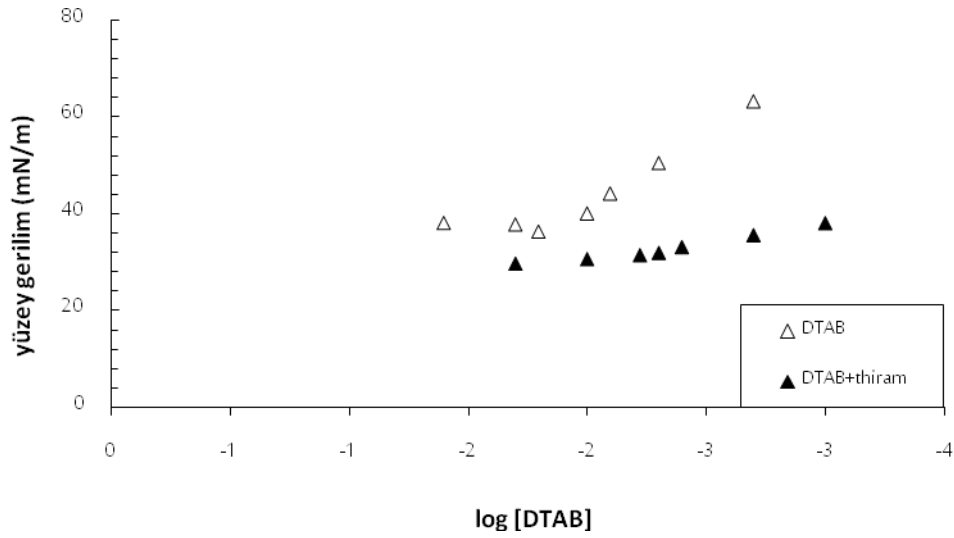
Çizelge 7.5 SDS'nin sulu ortamda 0,04 mmol/L sabit derişimde thiram varlığında Gibbs Adsorpsiyon izotermi ile hesaplanan maksimum yüzey fazlalıkları ( $\Gamma_{max}$ ) ve molekül başına düşen minimum alan ( $A_{min}$ )

	SDS	
	$\Gamma_{max}$ (mmol/m <sup>2</sup> )	$A_{min} \times 10^{-2}$ (Å <sup>2</sup> )
<b>YAM</b>	5,23	3,18
<b>YAM+Thiram</b>	5,19	3,20

#### 7.1.2.2 DTAB

DTAB'ın geniş derişim aralığında thiram yokken yüzey gerilimleri ölçülerek yüzey gerilim-derişim değişim grafikleri oluşturuldu. Daha sonra 0,04 mmol/L sabit

derişimdeki thiram geniş derişim aralıklarında SDS çözeltileri hazırlanarak bir gece bekletildi. Dengeye geldikten sonra yüzey gerilim ölçümleri yapılarak; yüzey gerilim logaritmik derişim değişim grafikleri oluşturuldu (Şekil 7.8). 0,04 mmol/L sabit derişimdeki thiramın DTAB varlığındaki denge derişimi ile yüzey gerilimleri arasında çizilen grafiğe bağlı olarak maksimum yüzey fazlalıkları ( $\Gamma_{max}$ ) Gibbs Adsorpsiyon izotermi ile hesaplandı. Molekül başına düşen minimum alan " $A_{min}$ " ise (2.3) eşitliği kullanılarak hesaplandı ve Çizelge 7.6'da gösterildi.



Şekil 7.8 DTAB'ın logaritmik denge derişimleri ile yüzey gerilim değişimine 0,04 mmol/L sabit derişimdeki thiram etkisi (Gibbs Adsorpsiyon izotermi) (298 K)

Çizelge 7.6 DTAB'ın sulu ortamda 0,04 mmol/L sabit derişimde thiram varlığında Gibbs Adsorpsiyon izotermi ile hesaplanan maksimum yüzey fazlalıkları ( $\Gamma_{max}$ ) ve molekül başına düşen minimum alan ( $A_{min}$ )

	DTAB	
	$\Gamma_{max}$ (mmol/m <sup>2</sup> )	$A_{min} \times 10^{-2}$ (Å <sup>2</sup> )
<b>YAM</b>	5,40	3,07
<b>YAM+Thiram</b>	1,5	11,0

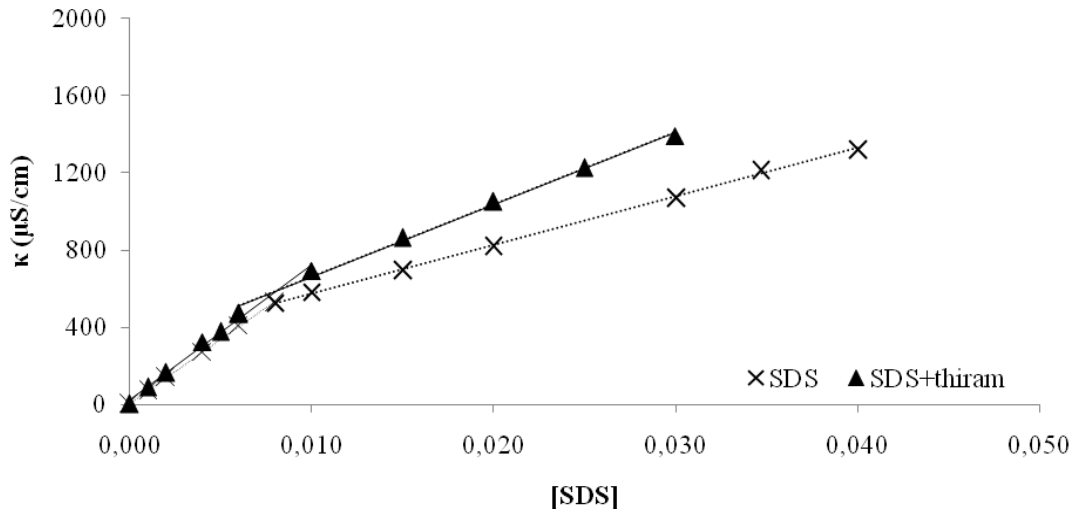


### 7.1.3 Thiram ve YAM'lerin Etkileşimleri için İletkenlik Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

YAM'lerin çözeltilerinin belirgin elektriksel özellikleri, iletkenlik derişim eğrileri birbiriyle KMD'de kesişen iki doğru içermesidir. Çalışmada kullanılan iyonik YAM'lerin ilk önce geniş derişim aralıklarında ortamda thiram yokken sulu ortamda iletkenlikleri ölçülerek, iletkenlik-derişim grafikleri oluşturuldu. Bu grafikler yardımıyla iki doğrunun eğimleri oranından miselin iyonlaşma derecesi ( $\alpha$ ) ve misel yükünün nötralleşme derecesi ( $\beta$ ) hesaplandı. Sonuçların değerlendirilmesinde KMD öncesi eğim  $S_1$  ve KMD sonrası eğim  $S_2$  olarak gösterilmiştir. SDS ve DTAB'ın sulu ortamda ve Thiram varlığında  $\alpha$  ve  $\beta$  değerleri hesaplanarak karşılaştırıldı.

#### 7.1.3.1 SDS

SDS'nin geniş derişim aralığında thiram yokken iletkenlikleri ölçülerek iletkenlik değişimi-derişim grafikleri oluşturuldu. Daha sonra 0,04 mmol/L sabit derişimdeki thiram geniş derişim aralıklarında SDS çözeltileri hazırlanarak bir gece bekletildi. Dengeye geldikten sonra iletkenlik ölçümleri yapılarak; iletkenlik - derişim değişim grafiği oluşturuldu (Şekil 7.9).



Şekil 7.9 SDS'nin geniş derişim aralığında iletkenlik değişimine 0,04 mmol/L sabit derişimdeki thiram etkisi (298 K)

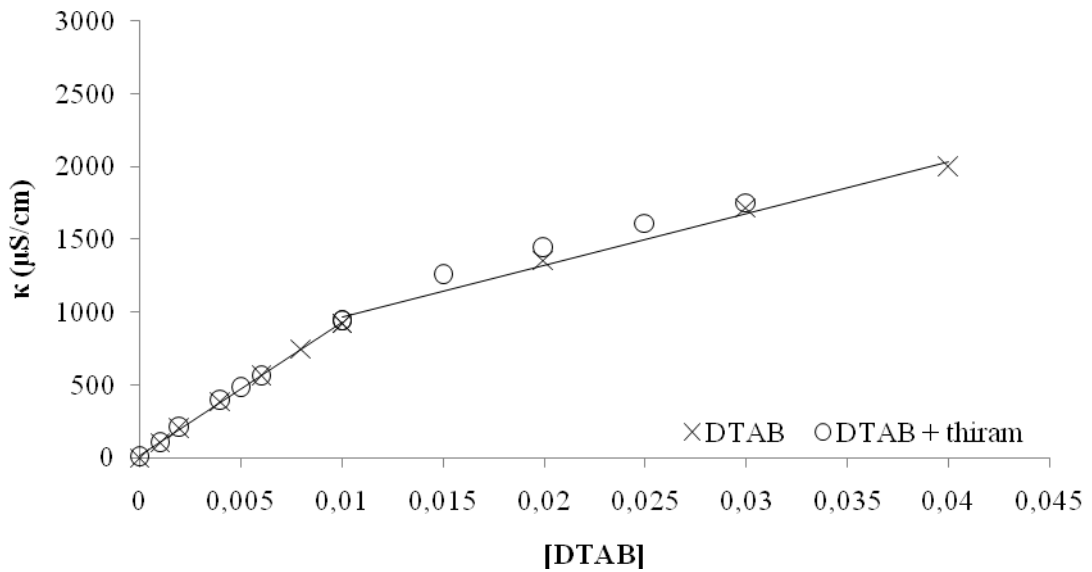
Oluşturulan iletkenlik - derişim değişim grafiği eğimleri kullanılarak misel yükünün nötralleşme derecesi ( $\beta$ ) ve (2.5) eşitliği kullanılarak miselin iyonlaşma derecesi ( $\alpha$ ) hesaplandı. (Çizelge 7.7)

Çizelge 7.7 Thiramın SDS miselleri ile etkileşim çalışmasında iletkenlik ölçümlerinden hesaplanan parametreleri

YAM	KMD (mM)	$\alpha^0$	$\beta^0$	$\alpha^{\text{thiram}}$	$\beta^{\text{thiram}}$
SDS	8,0	0,620	0,380	0,462	0,538

### 7.1.3.2 DTAB

DTAB'ın geniş derişim aralığında thiram yokken iletkenlikleri ölçülerek iletkenlik değişimi-derişim grafikleri oluşturuldu. Daha sonra 0,04 mmol/L sabit derişimdeki thiram geniş derişim aralıklarında DTAB çözeltileri hazırlanarak bir gece bekletildi. Dengeye geldikten sonra iletkenlik ölçümleri yapılarak; iletkenlik - derişim değişim grafiği oluşturuldu (Şekil 7.10).



Şekil 7.10 DTAB'ın geniş derişim aralığında iletkenlik değişimine 0,04 mmol/L sabit derişimdeki thiram etkisi (298 K)

Oluşturulan iletkenlik - derişim değişim grafiği eğimleri kullanılarak misel yükünün nötralleşme derecesi ( $\beta$ ) ve (2.5) eşitliği kullanılarak miselin iyonlaşma derecesi ( $\alpha$ ) hesaplandı. (Çizelge 7.8)

Çizelge 7.8 Thiramın DTAB miselleri ile etkileşim çalışmasında iletkenlik ölçümlerinden hesaplanan parametreleri

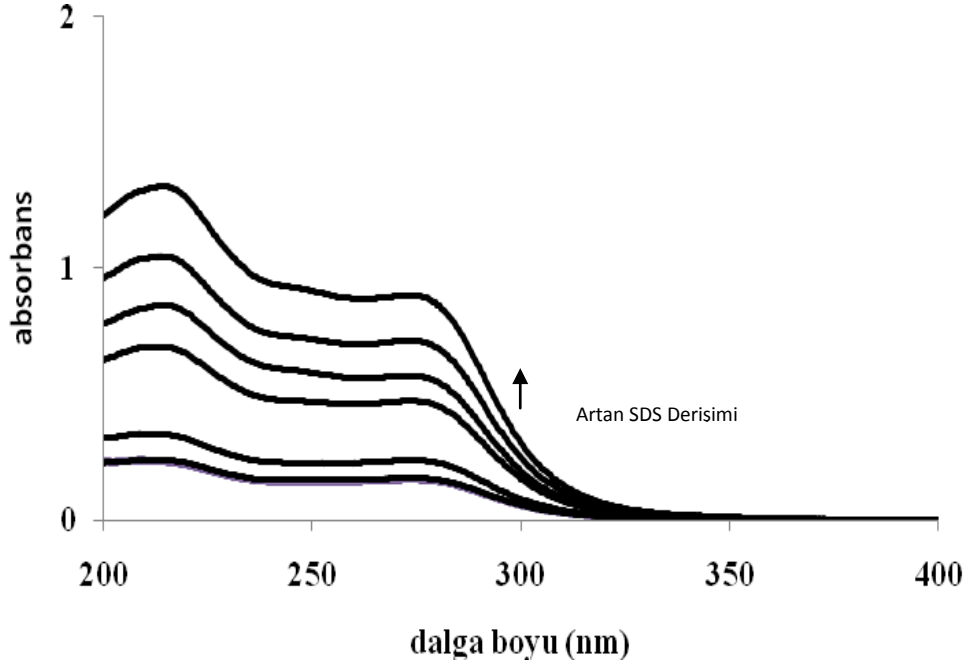
YAM	KMD (mM)	$\alpha^0$	$\beta^0$	$\alpha^{\text{thiram}}$	$\beta^{\text{thiram}}$
DTAB	10,0	0,612	0,388	0,639	0,361

## 7.2 Thiramın Yüzey Aktif Madde Misellerinde Çözündürme Çalışmaları

Thiramın YAM misellerinde çözündürme çalışmalarında farklı derişimlerde YAM çözeltilerine aşırı miktarda thiram ilave edildi ve 24 saat sabit sıcaklıkta çalkalayıcıda karıştırıldı. Çalışılan her bir sistem dengeye ulaştıktan sonra santrifüj işlemi uygulanarak aşırı thiram çözeltiden ayrıldı. Elde edilen çözelti seyreltildi ve spektrofotometrik yöntemle absorpsanları kaydedildi. Önceden oluşturulan kalibrasyon eğrileri yardımıyla çözünen thiram miktarı belirlendi.

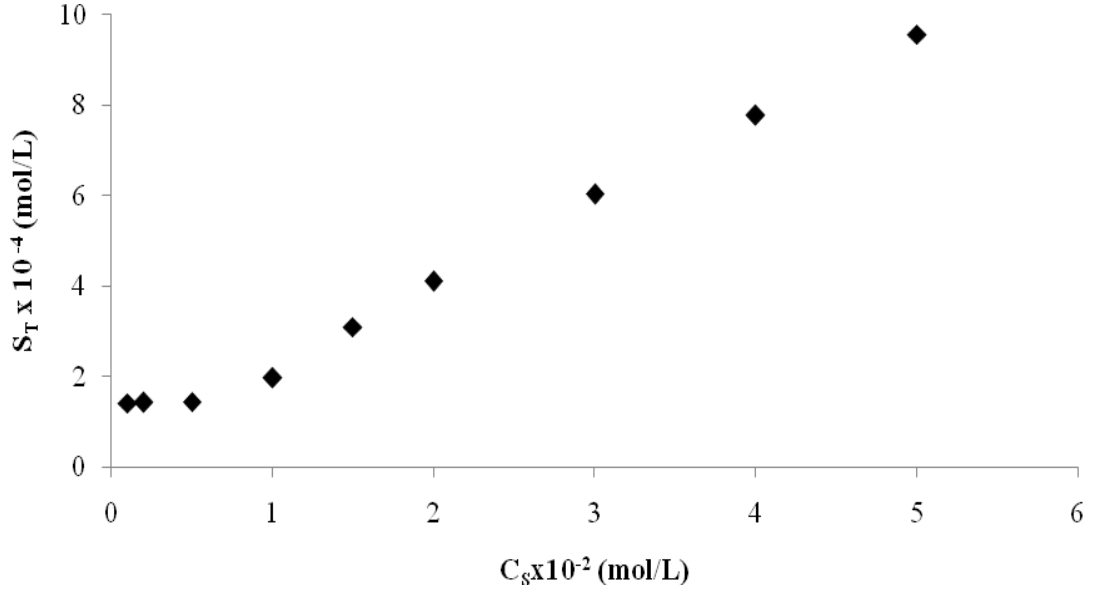
### 7.2.1 SDS

Şekil 7.11'de thiramın farklı SDS derişimleri için çizdirilen absorpsiyon spektrumları gösterildi. Thiramın kaydedilen absorpsiyon spektrumlarında SDS'nin KMD altı ve üstü derişimleri için dalga boyunda kayda değer bir spektral değişim gözlenmezken SDS'nin KMD üstü derişimlerinde absorpsan artışı izlendi.

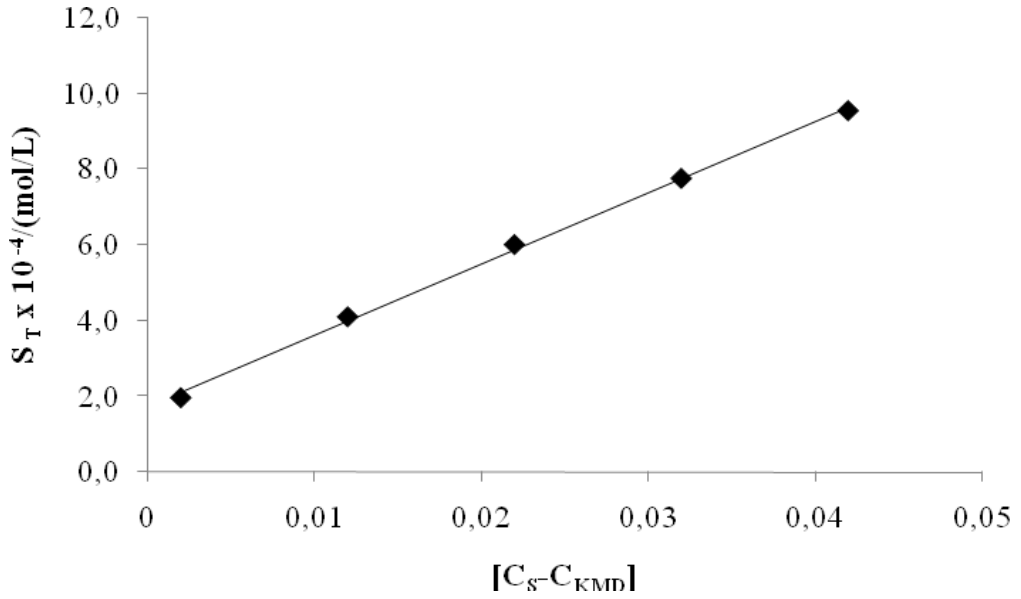


Şekil 7.11 Thiramın 1-50 mM arasında farklı SDS derişimlerdeki spektrumları

Faz çözünürlük çalışmaları Higuchi-Connors yöntemi kullanılarak yapıldı. Kalibrasyon eğrileri yardımıyla çözünen etken madde miktarı saptandı. Thiram derişiminin YAM derişimine karşı grafiğe geçirilmesiyle faz çözünürlük grafiği oluşturuldu ve Higuchi-Connors'a sınıflandırmasına göre çözündürmenin  $A_L$  tipine uyduğu tespit edildi (Şekil 7.12). Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlarla (2.1) eşitliği kullanılarak thiramın lineer çözündürme grafiği oluşturuldu ve SDS'nin çözündürme kapasitesi ( $K_M$ )  $153,3 M^{-1}$  olarak hesaplandı (Şekil 7.13).



Şekil 7.12 Thiram'ın SDS derişimlerine bağı olarak çizilen faz-çözünürlük grafiğı.  
(298K)

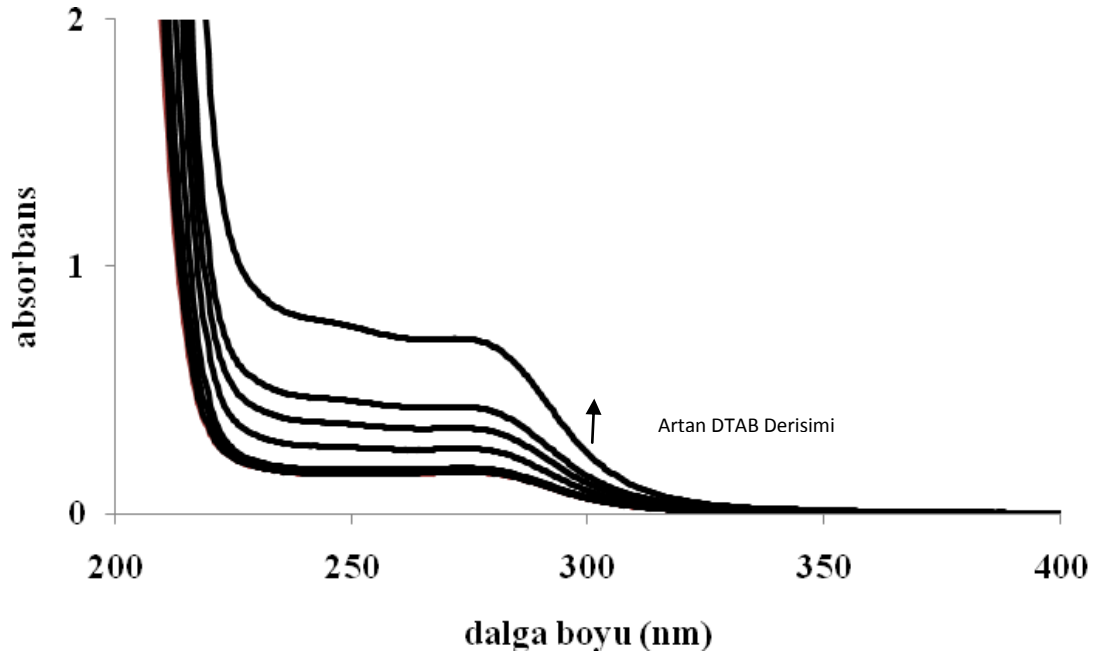


Şekil 7.13 Thiramın SDS misellerinde liner çözündürme grafiğı (298 K)

### 7.2.2 DTAB

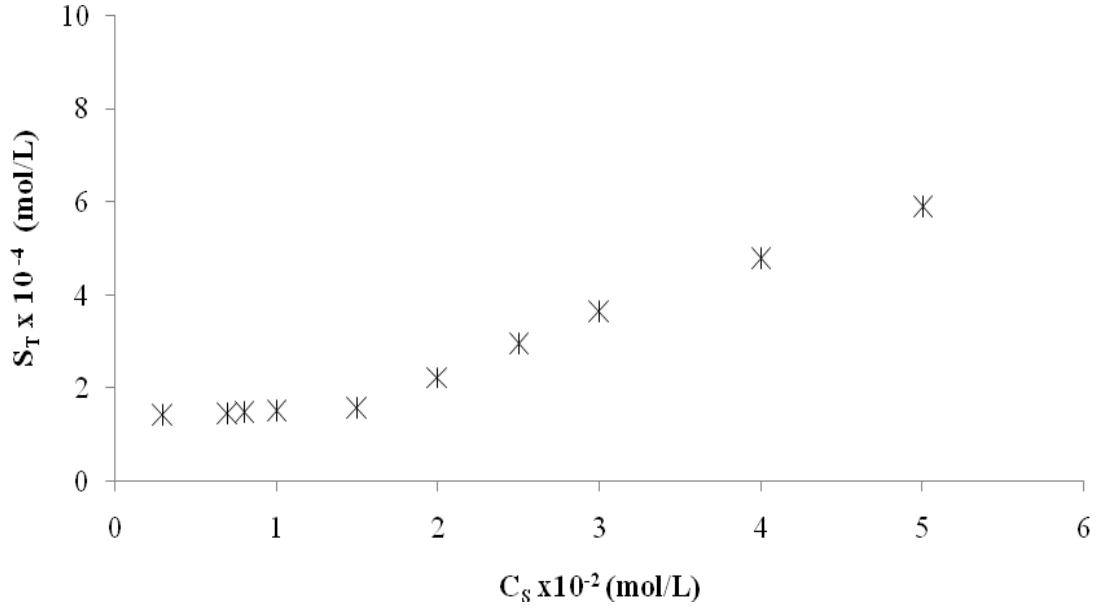
Şekil 7.14'de thiramın farklı DTAB derişimleri için çizdirilen absorpsiyon spektrumları gösterildi. Thiramın kaydedilen absorpsiyon spektrumlarında DTAB'ın KMD altı ve üstü

derişimleri için dalga boyunda kayda değer bir spektral değişim gözlenmezken DTAB'ın KMD üstü derişimlerinde absorbands artışı izlendi.

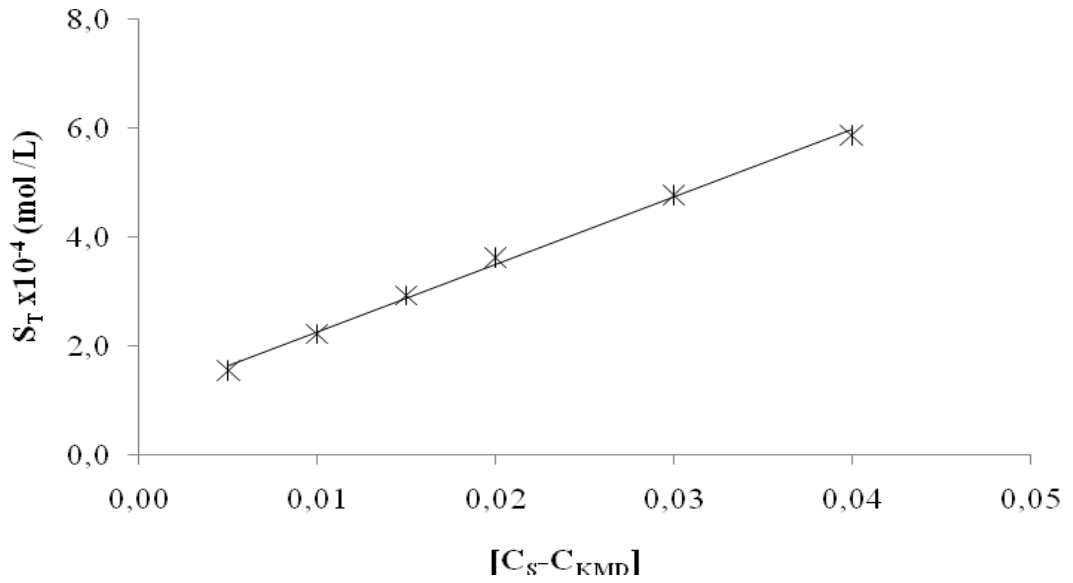


Şekil 7.14 Thiramın 7-50 mM arasında farklı DTAB derişimlerindeki spektrumları

Faz çözünürlük çalışmaları Higuchi-Connors yöntemi kullanılarak yapıldı. Kalibrasyon eğrileri yardımıyla çözünen etken madde miktarı saptandı. Thiram derişiminin YAM derişimine karşı grafiğe geçirilmesiyle faz çözünürlük grafiği oluşturuldu ve Higuchi-Connors'a sınıflandırmasına göre çözündürmenin  $A_L$  tipine uyduğu tespit edildi (Şekil 7.15). Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlarla (2.1) eşitliği kullanılarak thiramın lineer çözüdürme grafiği oluşturuldu ve DTAB'ın çözüdürme kapasitesi ( $K_M$ )  $100,4 M^{-1}$  olarak hesaplandı (Şekil 7.16).



Şekil 7.15 Thiram'ın DTAB derişimlerine bağlı olarak çizilen faz-çözünürlük grafiği (298K)



Şekil 7.16 Thiramın DTAB misellerinde liner çözündürme grafiği (298K)

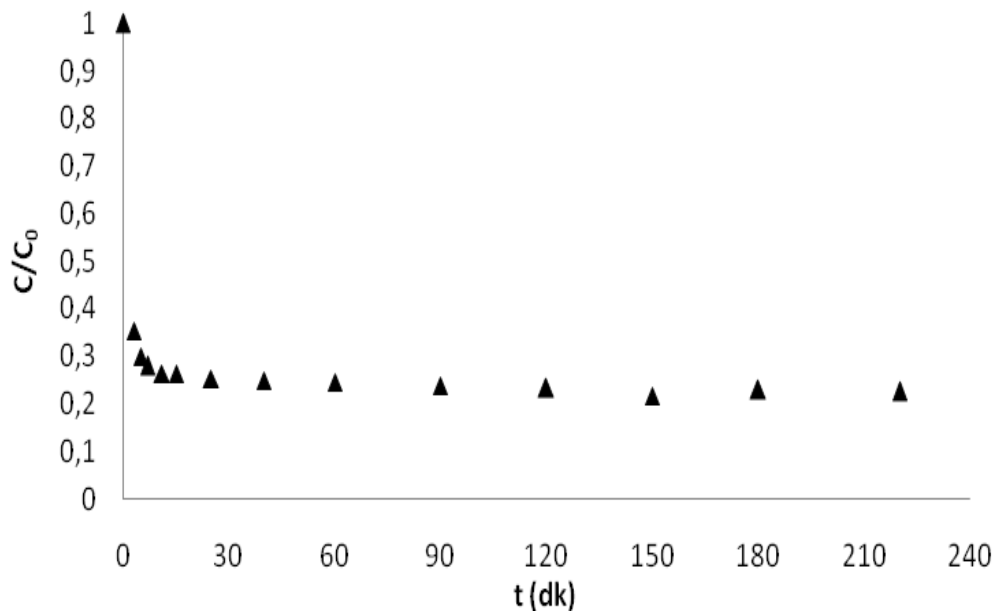
### 7.3 Thiramın Aktif Karbonlar Üzerinde Adsorpsiyonu

#### 7.3.1 Derişimin Zamanla Değişimi

Thiramın 0,1 mM başlangıç derişim kullanılarak 298 K'de derişimin zamanla değişimi izlendi ve denge süreleri bulundu.

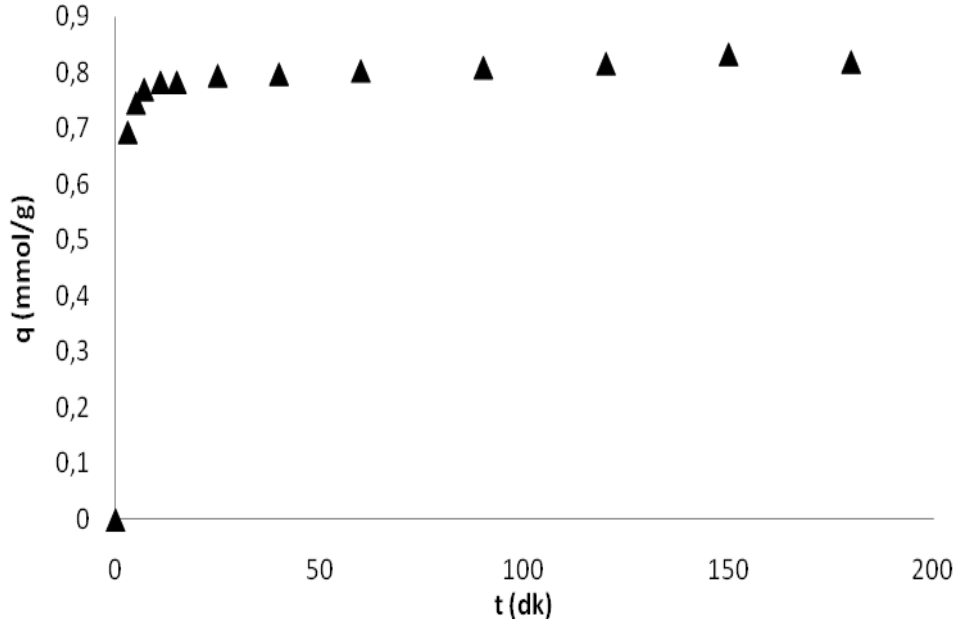
##### 7.3.1.1 PAK

Thiram için 0,1 mM başlangıç derişimi kullanılarak PAK üzerinde 298 K'de elde edilen derişimin, adsorplanan madde miktarının ve adsorplanan madde yüzdesinin zamanla değişimi sırasıyla Şekil 7.17, Şekil 7.18 ve Şekil 7.19'da gösterildi. Şekillerden de görüldüğü gibi denge süresi 60 dk (1sa) olarak tespit edildi.

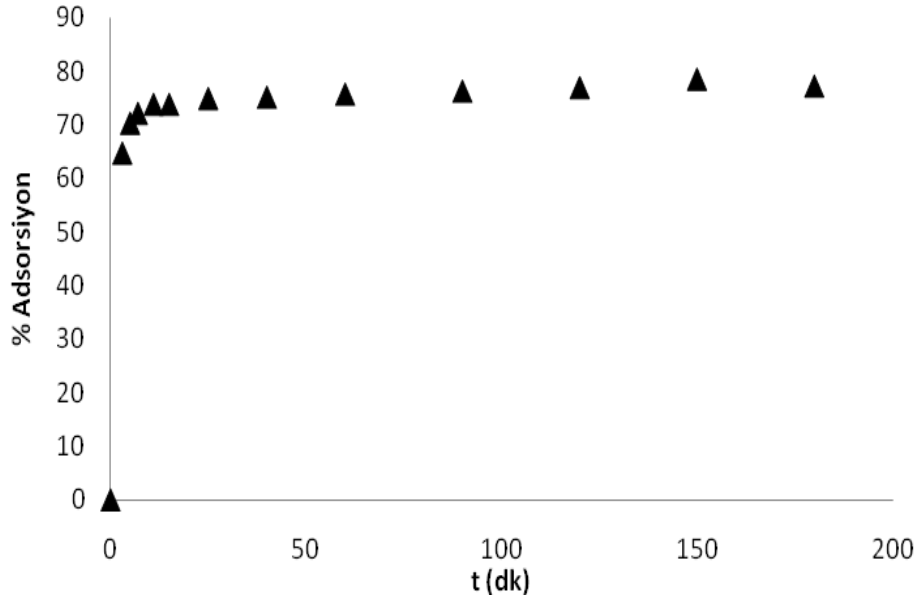


Şekil 7.17 Thiramın PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait derişimin zamanla değişimi





Şekil 7.18 Thiramın PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait adsorplanan madde miktarının zamanla değişimi

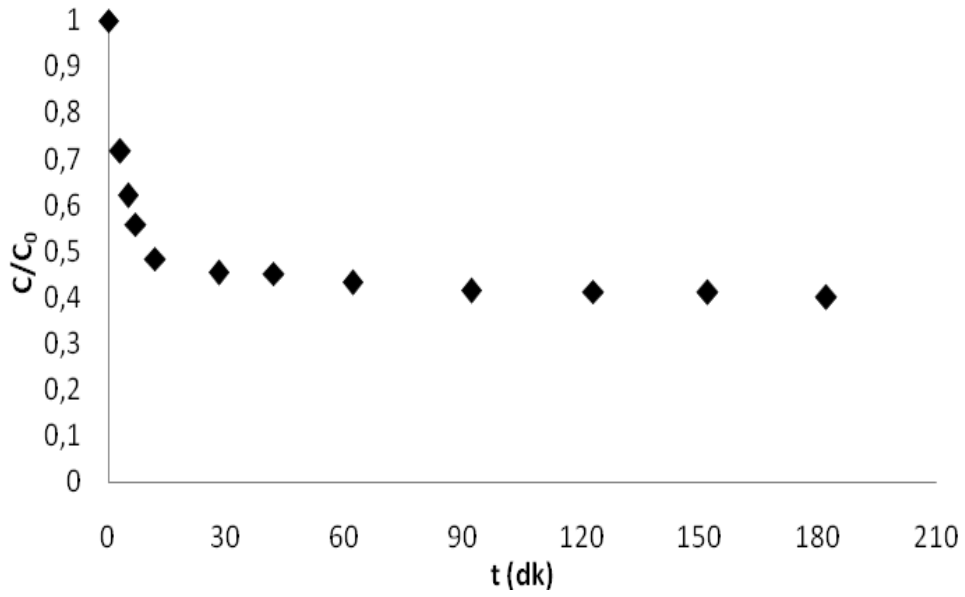


Şekil 7.19 Thiramın PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait adsorplanan thiram yüzdesinin zamanla değişimi

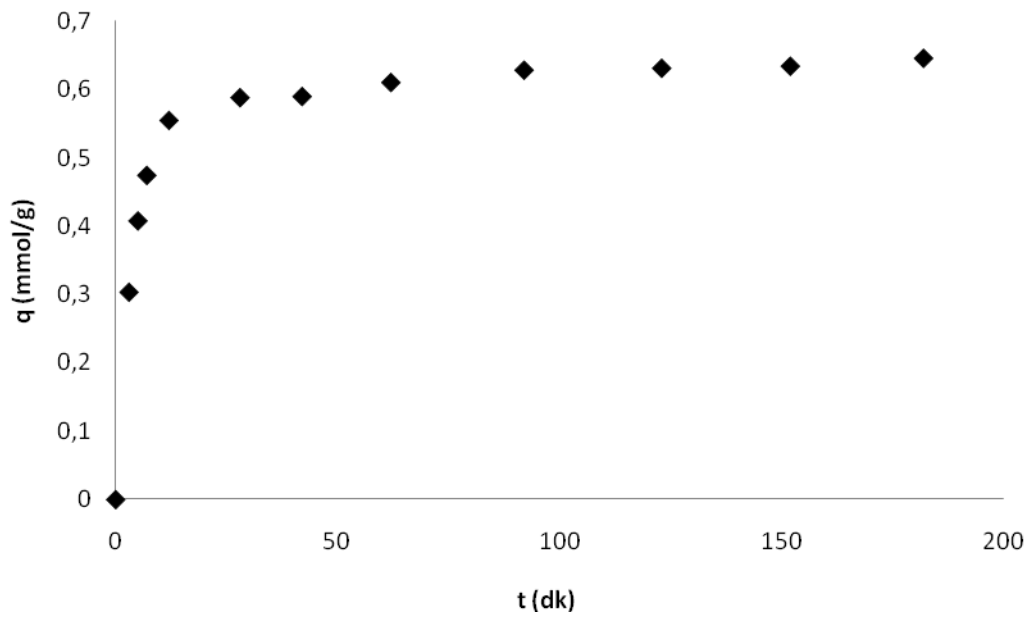
### 7.3.1.2 NAK

Thiram için 0,1 mM başlangıç derişimi kullanılarak NAK üzerinde 298 K'de elde edilen derişimin, adsorplanan madde miktarının ve adsorplanan madde yüzdesinin zamanla

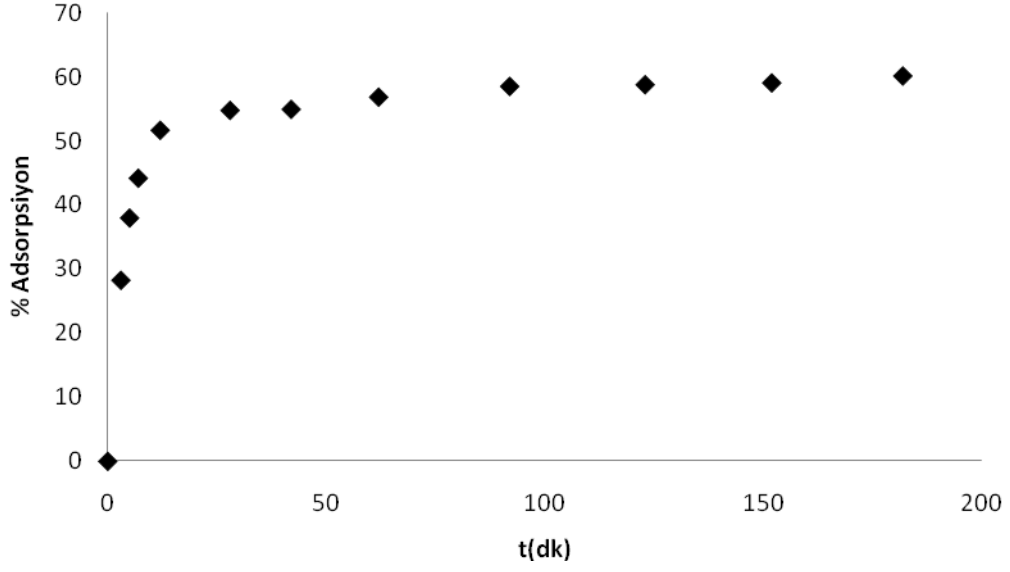
değişimi sırasıyla Şekil 7.20, Şekil 7.21 ve Şekil 7.22'da gösterildi. Şekillerden de görüldüğü gibi denge süresi 60 dk (1sa) olarak tespit edildi.



Şekil 7.20 Thiramın NAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait derişimin zamanla değişimi



Şekil 7.21 Thiramın NAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait adsorplanan madde miktarının zamanla değişimi



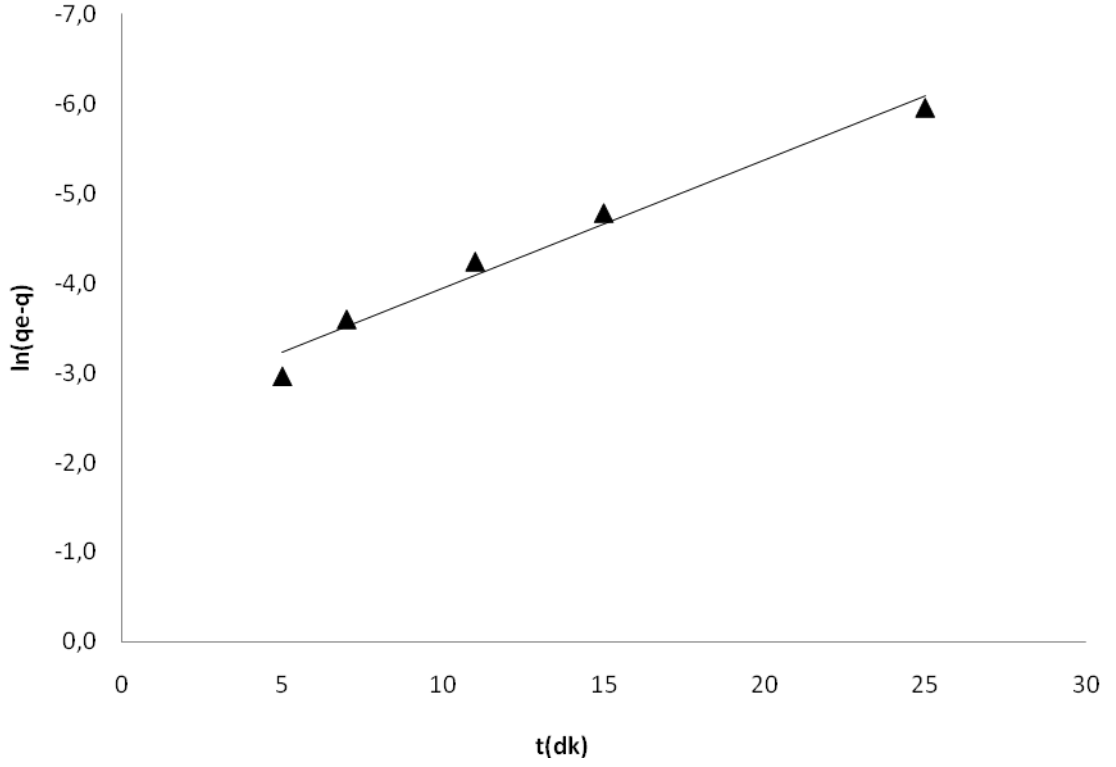
Şekil 7.22 Thiramın NAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait adsorplanan madde yüzdesinin zamanla değişimi

### 7.3.2 Adsorpsiyon Kinetiği

Değişimin zamanla değişimi verileri Lagergren 1. derece ve Yalancı 2. derece eşitlikleri kullanılarak modellendi. Ayrıca adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması amacıyla tanecik içi difüzyon grafikleri çizildi.

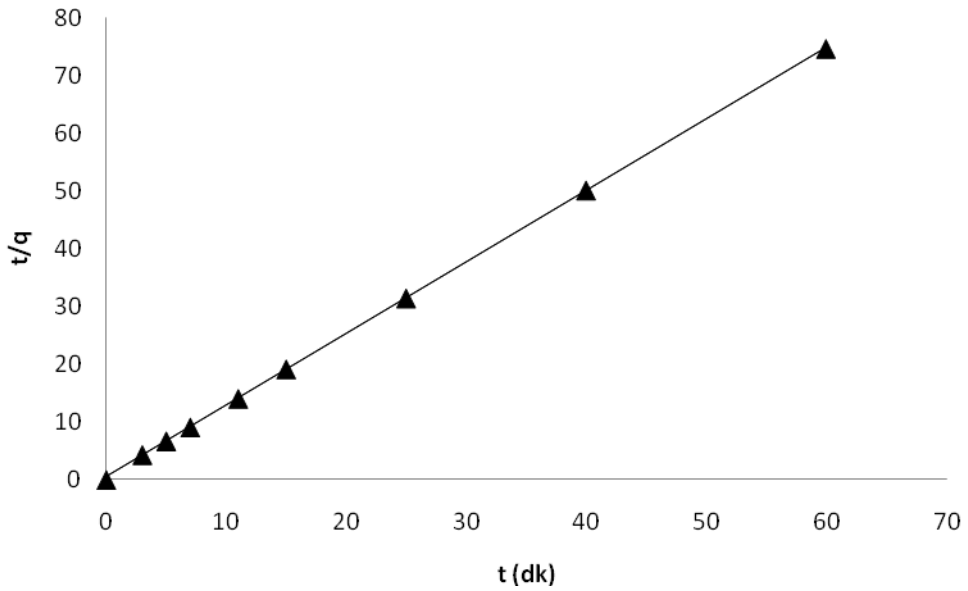
#### 7.3.2.1 PAK

Thiramın PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait (3.6) eşitliği kullanılarak çizilen Lagergren 1. derece hız grafiği Şekil 7.23'de gösterildi. Grafiğin eğim ve kesmesinden hesaplanan hız sabiti ( $k_1$ ) ve adsorpsiyon kapasitesi ( $q_1$ ) değerleri Çizelge 7.9'da verildi.



Şekil 7.23 Thiramın PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait Lagergren 1. derece grafiği

Thiramın PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait (3.7) eşitliği kullanılarak çizilen Yalancı 2. Derece hız grafiği Şekil 7.24'de gösterildi. Grafiğin eğim ve kesmesinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi ( $q_2$ ) ve hız sabiti ( $k_2$ ) değerleri Çizelge 7.9 'da verildi.

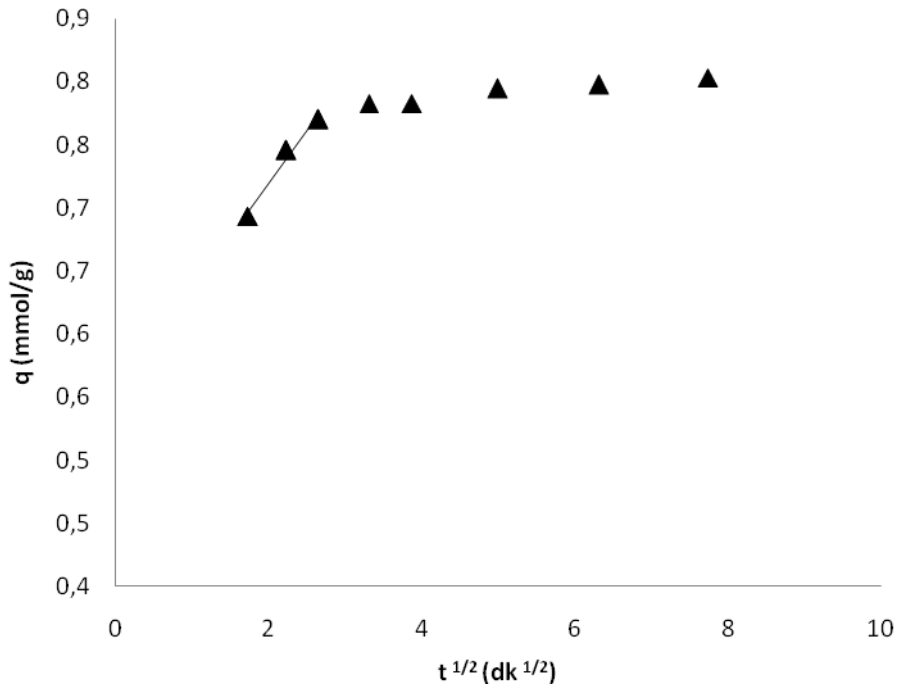


Şekil 7.24 Thiramın PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait Yalancı 2.derece grafiği

Çizelge 7.9 Thiramın PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait kinetik değerler

Lagergren 1. derece			Yalancı 2. derece		
$k_1$ (1/dk)	$q_1$ (mmol/g)	$R^2$	$k_2$ (g/mmol.dk)	$q_2$ (mmol/g)	$R^2$
0,143	0.081	0.975	0,417	0,806	0,999

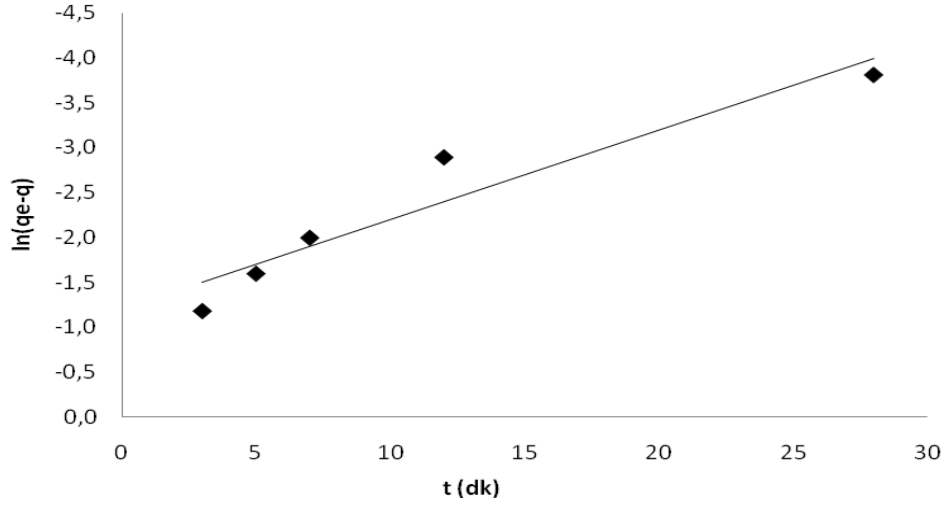
Thiramın PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait tanecik içi difüzyon grafiği Şekil 7.25’de gösterildi ve grafiğin doğrusal kısmının eğiminden tanecik içi difüzyon katsayısı ( $k_d$ ) 0,0841 mmol/g dk<sup>1/2</sup> olarak hesaplandı.



Şekil 7.25 Thiramın PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait tanecik içi difüzyon grafiği ( $R^2= 0,977$ )

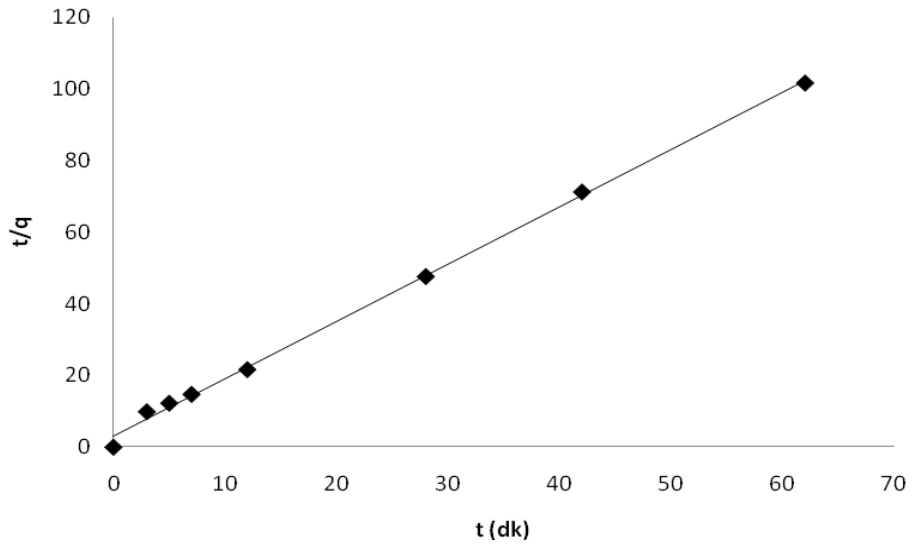
### 7.3.2.2 NAK

Thiramın NAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait (3.6) eşitliği kullanılarak çizilen Lagergren 1. derece hız grafiği Şekil 7.26'de gösterildi. Grafiğin eğim ve kesmesinden hesaplanan hız sabiti ( $k_1$ ) ve adsorpsiyon kapasitesi ( $q_1$ ) değerleri Çizelge 7.8'de verildi.



Şekil 7.26 Thiramın NAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait Lagergren 1. derece grafiği

Thiramın NAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait (3.7) eşitliği kullanılarak çizilen Yalancı 2. Derece hız grafiği Şekil 7.27'de gösterildi. Grafiğin eğim ve kesmesinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi ( $q_2$ ) ve hız sabiti ( $k_2$ ) değerleri Çizelge 7.10'da verildi.

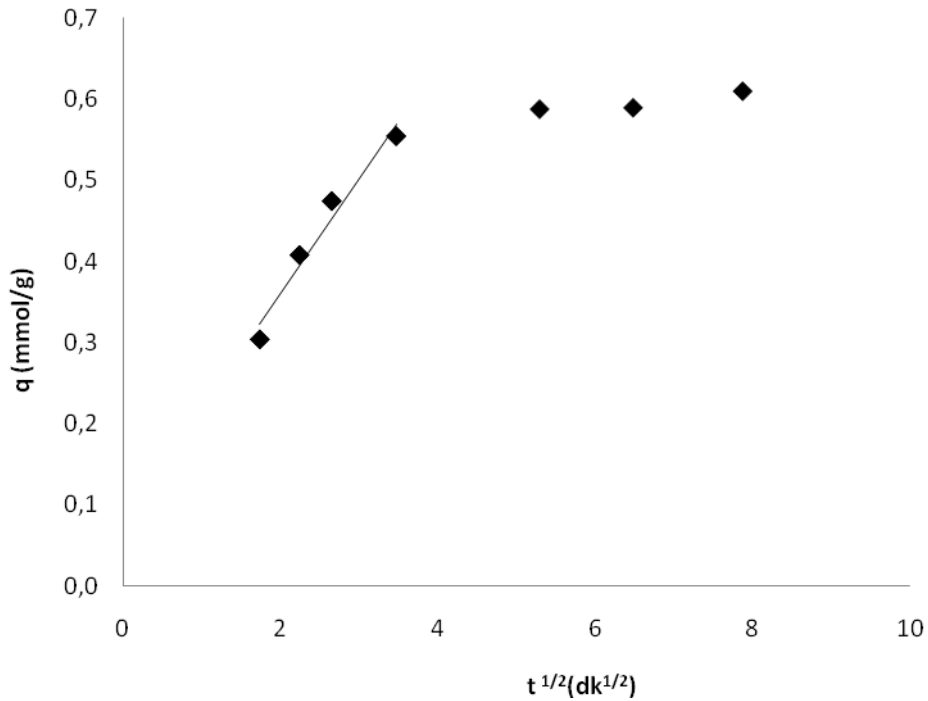


Şekil 7.27 Thiramın NAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait Yalancı 2. derece grafiği

Çizelge 7.10 Thiramın NAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait kinetik değerler

Lagergren 1. derece			Yalancı 2. derece		
$k_1$ (1/dk)	$q_1$ (mmol/g)	$R^2$	$k_2$ (g/mmol.dk)	$q_2$ (mmol/g)	$R^2$
0,1	0,302	0,911	0,126	0,624	0,998

Thiramın NAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait tanecik içi difüzyon grafiği Şekil 7.28’de gösterildi ve grafiğin doğrusal kısmının eğiminden tanecik içi difüzyon katsayısı ( $k_d$ ) 0,1425 mmol/g dk<sup>1/2</sup> olarak hesaplandı.



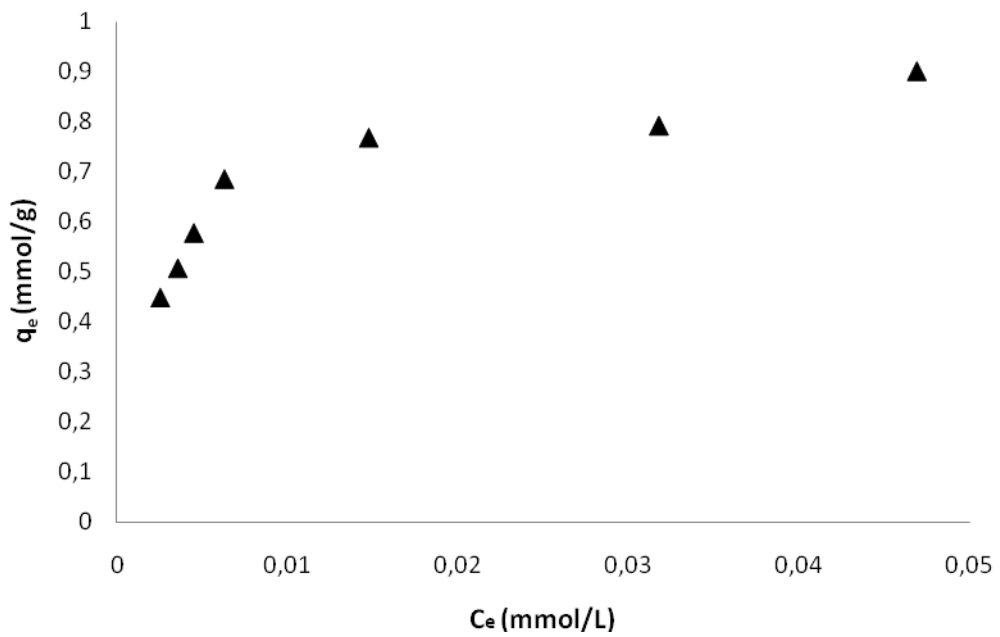
Şekil 7.28 Thiramın NAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait tanecik içi difüzyon grafiği ( $R^2=0,9639$  )

### 7.3.3 Adsorpsiyon İzotermi

Thiramın aktif karbonlar üzerindeki adsorpsiyonları 0,1 mM derişimde 0,2 L thiram çözeltilisine 0,01-0,1 g aktif karbon ilave edilerek 298 K'de çalışıldı ve elde edilen veriler Giles, Langmuir ve Freundlich izotermi ile modellendi.

#### 7.3.3.1 PAK

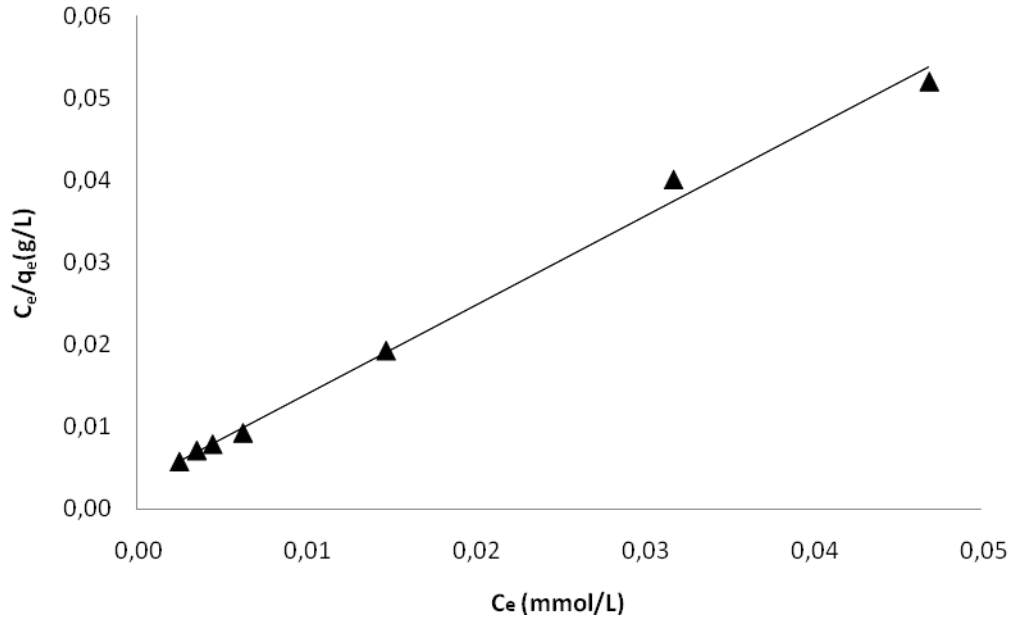
Thiramın PAK'ya olan ilgisinin belirlenmesi amacıyla Giles izotermi çizildi (Şekil 7.29).  $q_e$  ile  $C_e$  arasında çizilen grafikler Giles sınıflandırmasına göre L tipine uymaktadır.



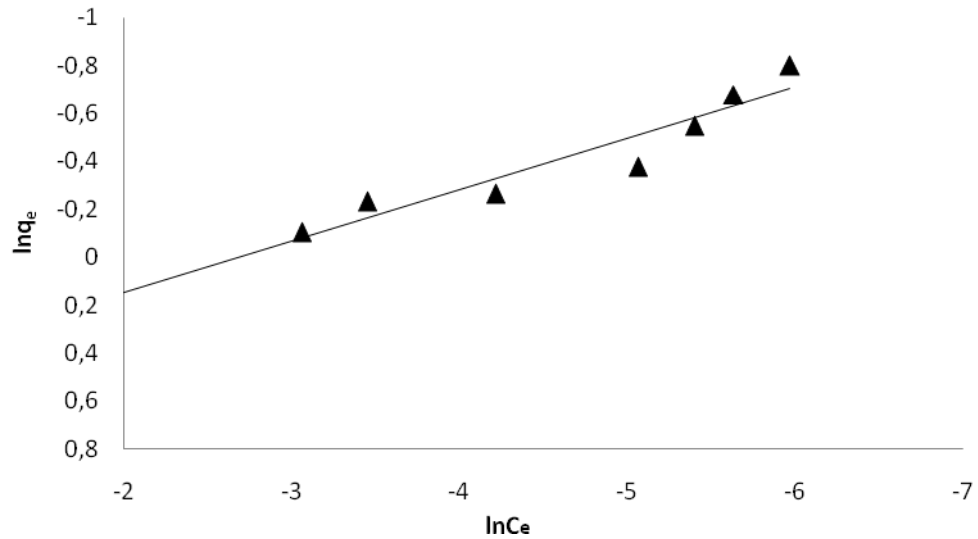
Şekil 7.29 Thiramın PAK üzerindeki adsorpsiyonlarına ait Giles izotermi

Adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi amacıyla (3.2) eşitliği kullanılarak  $C_e/q_e$  ile  $C_e$  arasında çizilen Langmuir izotermi eğim ve kesmelerinden Langmuir sabitleri Q ve b hesaplandı (Şekil 7.30). Adsorpsiyonun etkinliğini belirleyen denge parametresi  $R_L$  (3.3) eşitliği kullanılarak hesaplandı. Bulunan değerler Çizelge 7.11'de verildi.





Şekil 7.30 Thiramın PAK üzerindeki adsorpsiyonlarına ait Langmuir izotermi  
 Adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi amacıyla (3.4) eşitliği kullanılarak  $\ln q_e$  ile  $\ln C_e$  arasında çizilen Freundlich izotermine eğim ve kesimlerinden Freundlich sabitleri  $n$  ve  $k$  hesaplandı (Şekil 7.31). Bulunan değerler Çizelge 7.11’de verildi.



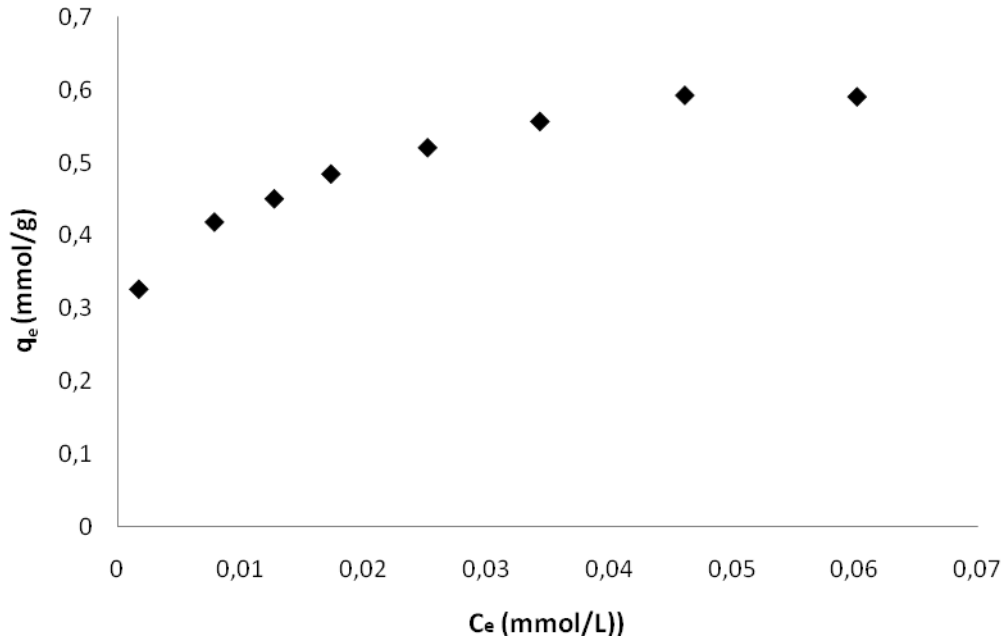
Şekil 7.31 Thiramın PAK üzerindeki adsorpsiyonlarına ait Freundlich izotermi

Çizelge 7.11 Thiramın PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Langmuir izotermi				Freundlich izotermi		
Q (mmol/g)	b (L/mmol)	R <sup>2</sup>	R <sub>L</sub>	n	K	R <sup>2</sup>
0,926	0,003	0,994	1.00	0,214	1,77	0,897

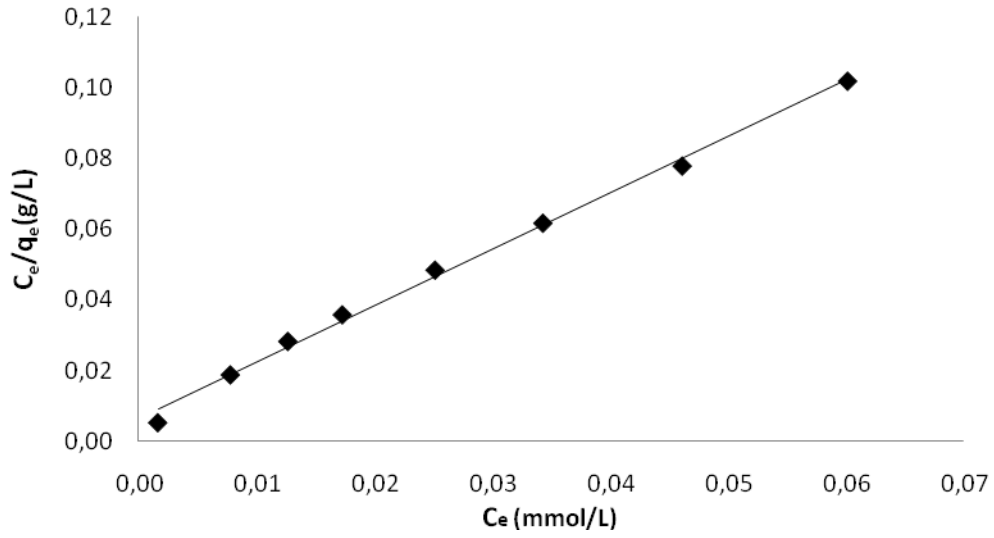
### 7.3.3.2 NAK

Thiramın NAK'ya olan ilgisinin belirlenmesi amacıyla Giles izotermi çizildi (Şekil 7.32).  $q_e$  ile  $C_e$  arasında çizilen grafikler Giles sınıflandırmasına göre L tipine uymaktadır.



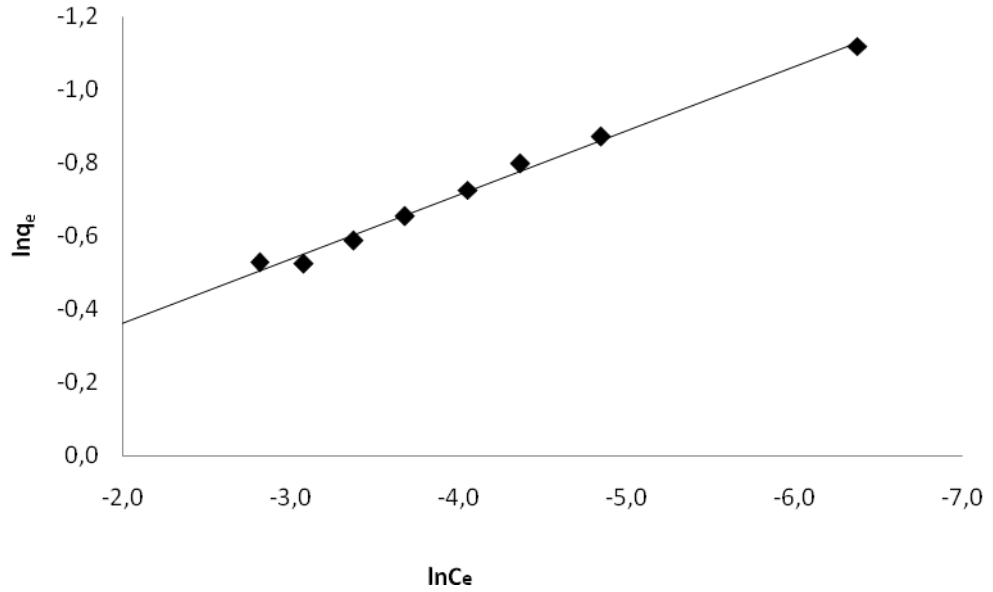
Şekil 7.32 Thiramın NAK üzerindeki adsorpsiyonlarına ait Giles izotermi

Adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi amacıyla (3.2) eşitliği kullanılarak  $C_e / q_e$  ile  $C_e$  arasında çizilen Langmuir izotermi eğim ve kesmelerinden Langmuir sabitleri Q ve b hesaplandı (Şekil 7.33). Adsorpsiyonun etkinliğini belirleyen denge parametresi  $R_L$  (3.3) eşitliği kullanılarak hesaplandı. Bulunan değerler Çizelge 7.12'de verildi.



Şekil 7.33 Thiramın NAK üzerindeki adsorpsiyonlarına ait Langmuir izotermi

Adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi amacıyla (3.4) eşitliği kullanılarak  $\ln q_e$  ile  $\ln C_e$  arasında çizilen Freundlich izotermi eğim ve kesimlerinden Freundlich sabitleri  $n$  ve  $k$  hesaplandı (Şekil 7.34). Bulunan değerler Çizelge 7.12’de verildi.



Şekil 7.34 Thiramın NAK üzerindeki adsorpsiyonlarına ait Freundlich izotermi

Çizelge 7.12 Thiramın NAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Langmuir izotermi				Freundlich izotermi		
Q (mmol/g)	b (L/mmol)	R <sup>2</sup>	R <sub>L</sub>	n	K	R <sup>2</sup>
0,625	0,009	0,996	1,00	0,175	1,01	0,992

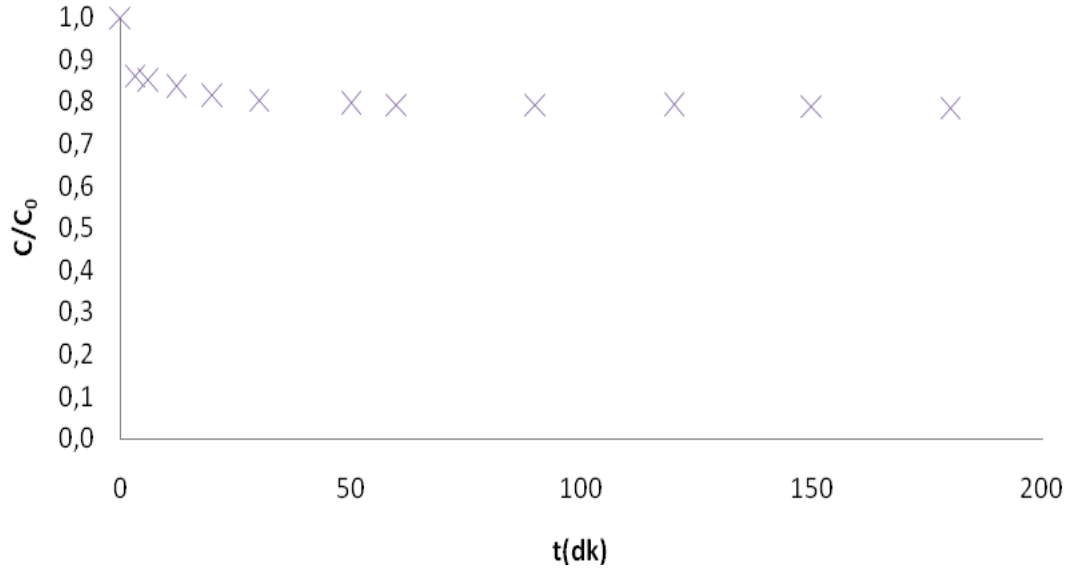
#### 7.4 Thiramın YAM Miselleri Varlığında Aktif Karbonlar Üzerinde Adsorpsiyonu

##### 7.4.1 DTAB Miselleri Varlığında Derişimin Zamanla Değişimi

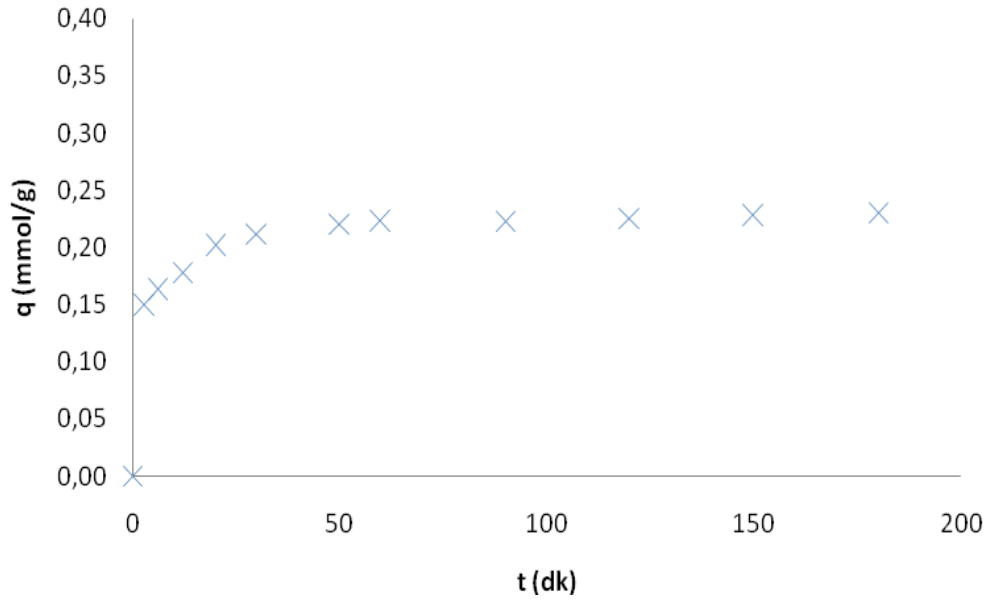
Thiramın 0,1 mM başlangıç derişim kullanılarak 298 K'de KMD üstündeki (20 mM) derişimde DTAB varlığında derişimin zamanla değişimi izlendi ve denge süreleri bulundu.

##### 7.4.1.1 PAK

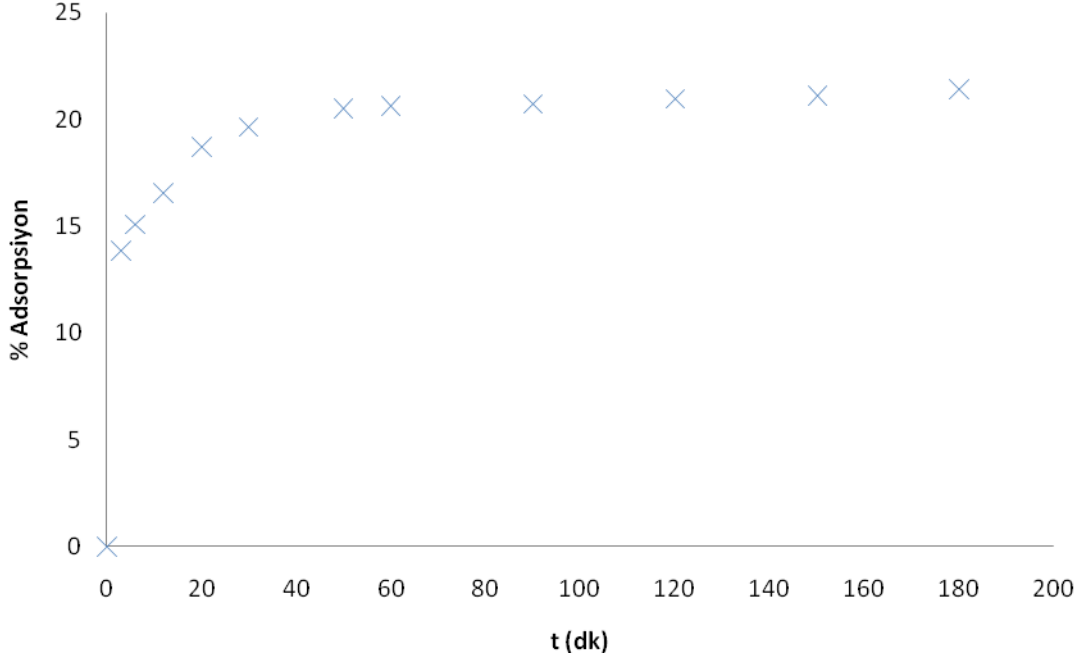
Thiram için 0,1 mM başlangıç derişimi kullanılarak PAK üzerinde 298 K'de KMD üstündeki derişimde DTAB varlığında elde edilen derişimin ve adsorplanan madde miktarının ve adsorplanan madde yüzdesinin zamanla değişimi sırasıyla Şekil 7.35, Şekil 7.36 ve Şekil 7.37'de gösterildi. Şekillerden de görüldüğü gibi denge süresi 60 dk (1sa) olarak tespit edildi.



Şekil 7.35 Thiramın KMD üstü derişimde DTAB varlığında PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait derişimin zamanla değişimi



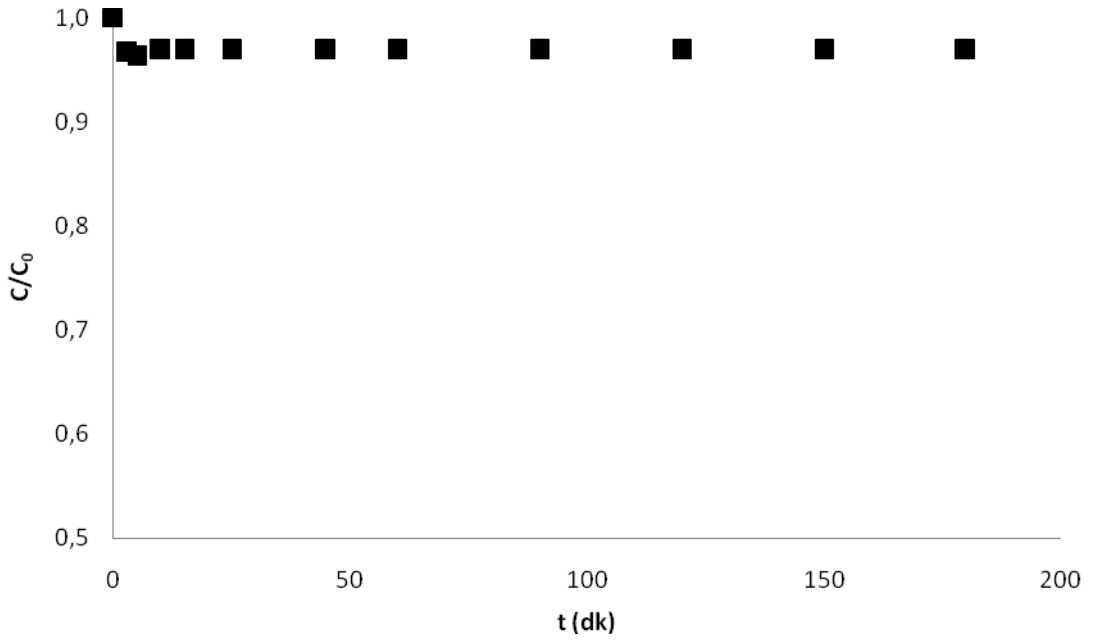
Şekil 7.36 Thiramın KMD üstü derişimde DTAB varlığında PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait adsorplanan madde miktarının zamanla değişimi



Şekil 7.37 Thiramın KMD üstü derişimde DTAB varlığında PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait adsorplanan madde yüzdesinin zamanla değişimi

#### 7.4.1.2 NAK

Thiram için 0,1 mM başlangıç derişimi kullanılarak NAK üzerinde 298 K'de KMD üstündeki derişimde DTAB varlığında elde edilen derişimin ve adsorplanan madde miktarının zamanla değişimi Şekil 7.38'de gösterildi. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon süresi ile thiramın derişiminde belirgin bir değişim görülmedi.



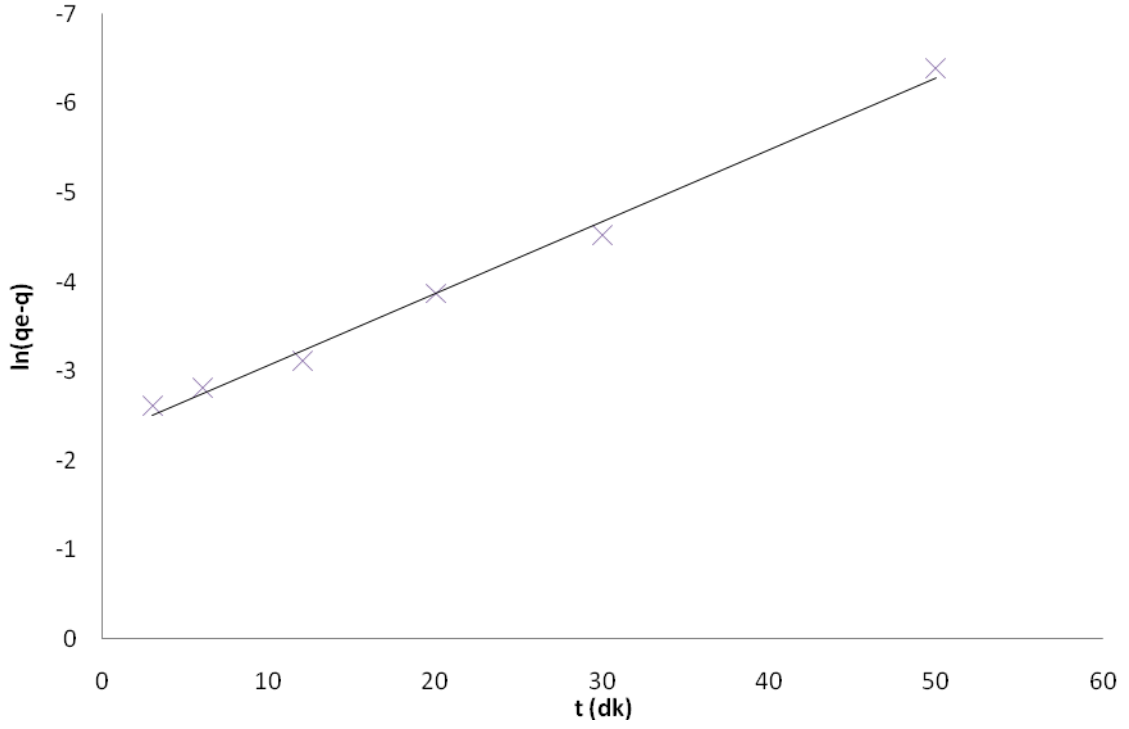
Şekil 7.38 Thiramın KMD üstü derişimde DTAB varlığında NAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait derişimin zamanla değişimi

#### 7.4.2 DTAB Miselleri Varlığında Adsorpsiyon Kinetiği

Derişimin zamanla değişimi verileri Lagergren 1. derece ve Yalancı 2. derece eşitlikleri kullanılarak modellendi. Ayrıca adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması amacıyla tanecik içi difüzyon grafikleri çizildi.

##### 7.4.2.1 PAK

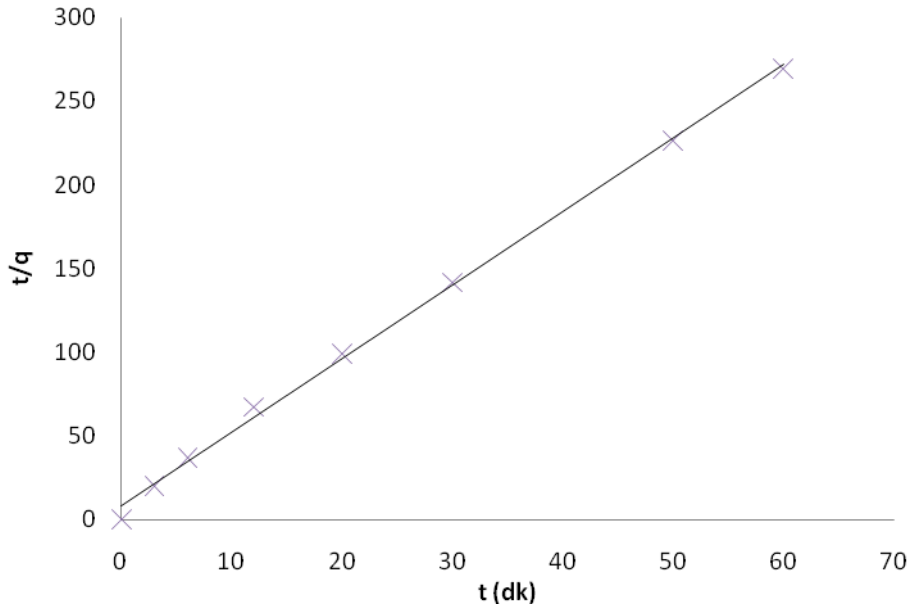
Thiramın KMD üstü derişimde DTAB varlığında PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait (3.6) eşitliği kullanılarak çizilen Lagergren 1. Derece hız grafiği Şekil 7.39'da gösterildi. Grafiğin eğim ve kesmesinden hesaplanan hız sabiti ( $k_1$ ) ve adsorpsiyon kapasitesi ( $q_1$ ) değerleri Çizelge 7.13 'de verildi.



Şekil 7.39 Thiramın KMD üstü derişimde DTAB varlığında PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait Lagergren 1. Derece grafiği

Thiramın KMD üstü derişimde DTAB varlığında PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait (3.7) eşitliği kullanılarak çizilen Yalancı 2. Derece hız grafiği Şekil 7.40'da gösterildi. Grafiğin eğim ve kesmesinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi ( $q_2$ ) ve hız sabiti ( $k_2$ ) değerleri Çizelge 7.13'de verildi.



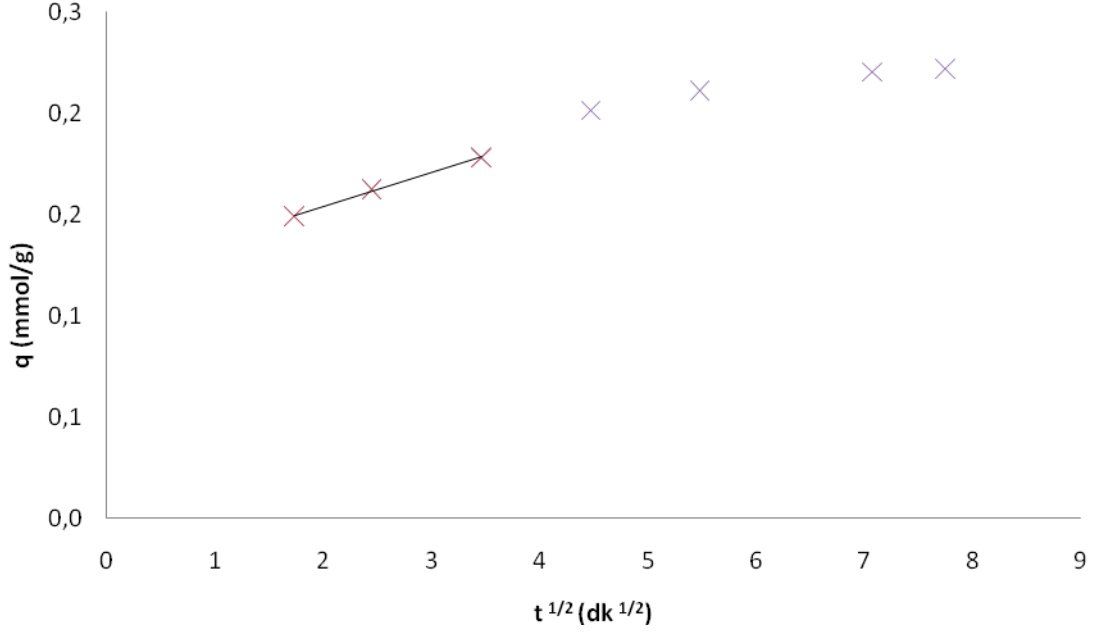


Şekil 7.40 Thiramın KMD üstü derişimde DTAB varlığında PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait Yalancı 2. derece grafiği

Çizelge 7.13 Thiramın KMD üstü derişimde DTAB varlığında PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait kinetik değerler

Lagergren 1. derece			Yalancı 2. derece		
$k_1$ (1/dk)	$q_1$ (mmol/g)	$R^2$	$k_2$ (g/mmol.dk)	$q_2$ (mmol/g)	$R^2$
0,08	0,104	0,993	0,006	0,228	0,998

Thiramın PAK üzerindeki KMD üstündeki derişimde DTAB varlığında adsorpsiyonuna ait tanecik içi difüzyon grafiği Şekil 7.41'de gösterildi ve grafiğin doğrusal kısmının eğiminden tanecik içi difüzyon katsayısı ( $k_d$ ) 0,016 mmol/g dk<sup>1/2</sup> olarak hesaplandı.



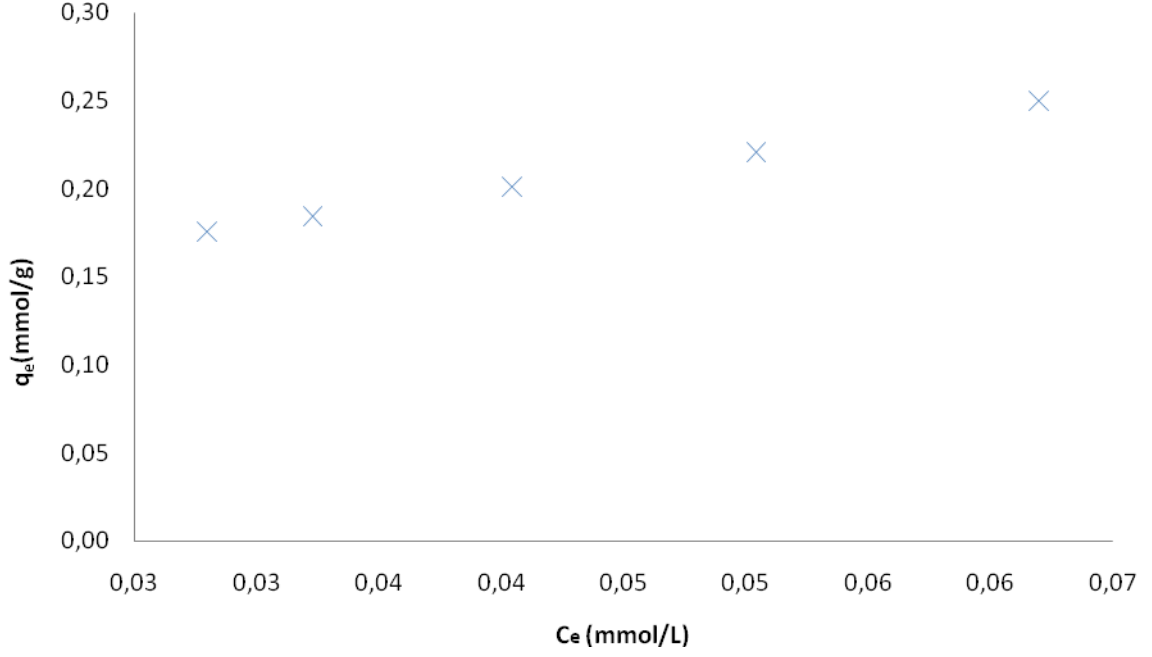
Şekil 7.41 Thiramın KMD üstü derişimde DTAB varlığında PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait tanecik içi difüzyon grafiği ( $R^2=0,0997$ )

### 7.4.3 Adsorpsiyon İzotermi

Thiramın aktif karbonlar üzerindeki adsorpsiyonu 0,1 mM thiram derişiminde 0,01-0,1 g aralığında aktif karbon numunesi ilave edilerek 298 K'de; KMD üstü derişimde (20 mM) DTAB varlığında çalışıldı ve elde edilen veriler Giles, Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılarak modellendi.

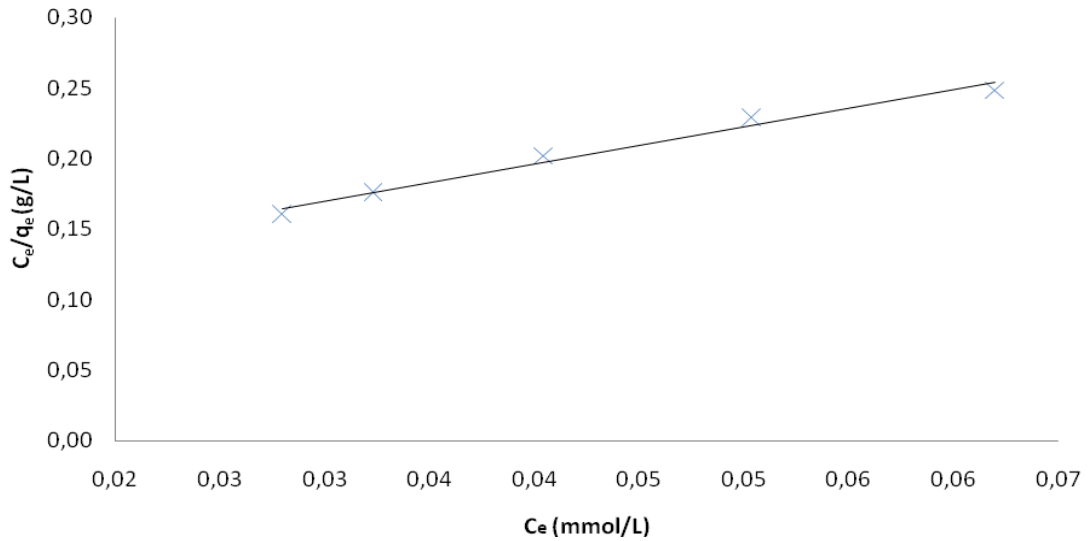
#### 7.4.3.1 PAK

Thiramın KMD üstündeki derişimde DTAB bulunan ortamda PAK'a olan ilgisinin belirlenmesi amacıyla Giles izotermi çizildi (Şekil 7.42).  $q_e$  ile  $C_e$  arasında çizilen grafikler Giles sınıflandırmasına göre L tipine uymaktadır.



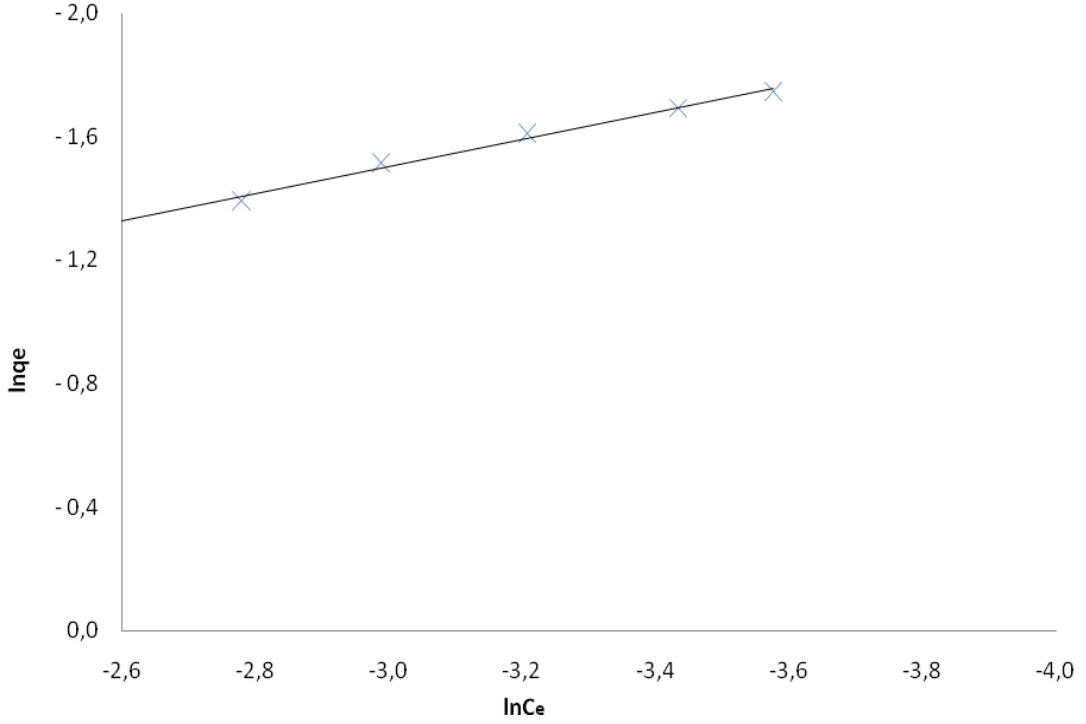
Şekil 7.42 Thiramın KMD üstü derişimde DTAB varlığında PAK üzerindeki üzerindeki adsorpsiyonlarına ait Giles izotermleri

Adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi amacıyla (3.2) eşitliği kullanılarak  $C_e/q_e$  ile  $C_e$  arasında çizilen Langmuir izotermlerinin eğim ve kesmelerinden Langmuir sabitleri Q ve b hesaplandı (Şekil 7.43). Adsorpsiyonun etkinliğini belirleyen denge parametresi  $R_L$  (3.3) eşitliği kullanarak hesaplandı. Bulunan değerler Çizelge 7.14'de verildi.



Şekil 7.43 Thiramın KMD üstü derişimde DTAB varlığında PAK üzerindeki üzerindeki adsorpsiyonlarına ait Langmuir izotermleri

Adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi amacıyla (3.4) eşitliği kullanılarak  $\ln q_e$  ile  $\ln C_e$  arasında çizilen Freundlich izotermelerinin eğim ve kesmelerinden Freundlich sabitleri  $n$  ve  $k$  hesaplandı (Şekil 7.44). Bulunan değerler Çizelge 7.14 'de verildi.



Şekil 7.44 Thiramın KMD üstü derişimde DTAB varlığında PAK üzerindeki adsorpsiyonlarına ait Freundlich izotermeleri

Çizelge 7.14 Thiramın KMD üstü derişimde DTAB varlığında PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

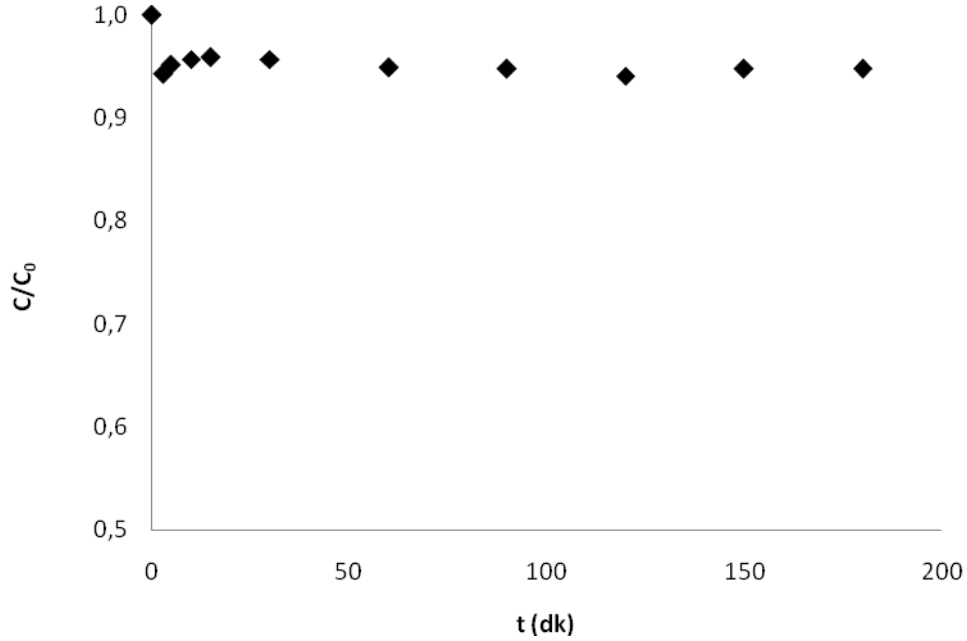
Langmuir izotermeleri				Freundlich izotermeleri		
Q (mmol/g)	b (L/mmol)	R <sup>2</sup>	R <sub>L</sub>	n	k	R <sup>2</sup>
0,381	0,239	0,988	1,02	0,438	0,83	0,981

#### 7.4.4 SDS Varlığında Derişimin Zamanla Değişimi

Thiramın 0,1 mM başlangıç derişim kullanılarak 298 K'de KMD üstündeki (20 mM) derişimde SDS varlığında derişimin zamanla değişimi izlendi.

##### 7.4.4.1 PAK

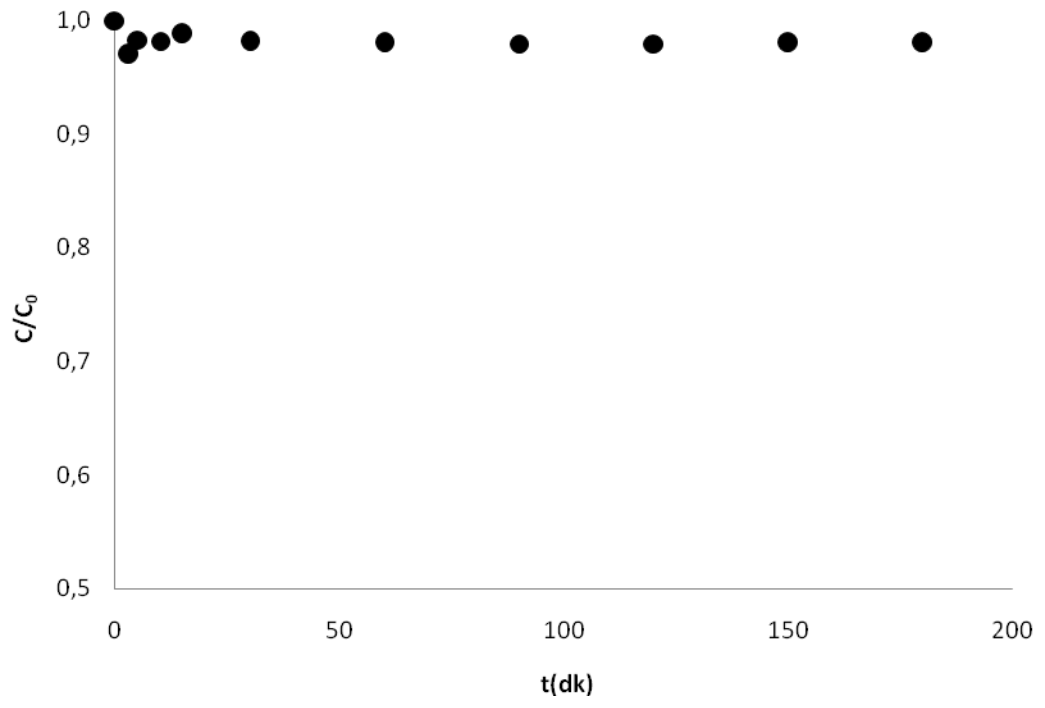
Thiram için 0,1 mM başlangıç derişimi kullanılarak PAK üzerinde 298 K'de KMD üstündeki derişimde SDS varlığında elde edilen derişimin şekil 7.45'de gösterildi. şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon süresi ile thiramın derişiminde belirgin bir değişim görülmeydi.



şekil 7.45 Thiramın KMD üstü derişimde SDS varlığında PAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait derişimin zamanla değişimi

##### 7.4.4.2 NAK

Thiram için 0,1 mM başlangıç derişimi kullanılarak NAK üzerinde 298 K'de KMD üstündeki derişimde SDS varlığında elde edilen derişimin zamanla değişimi şekil 7.46'da gösterildi. şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon süresi ile thiramın derişiminde belirgin bir değişim görülmeydi.



Şekil 7.46 Thiramın KMD üstü derişimde SDS varlığında NAK üzerindeki adsorpsiyonuna ait derişimin zamanla değişimi

### TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında suda düşük çözünürlüğe sahip bir pestisit olan thiramın anyonik yüzey aktif maddelerden SDS miselleri ve katyonik YAM'lerden DTAB miselleri varlığındaki davranışları ve yine aynı misellerle çözündürülmeleri araştırılarak sulu ortamda ve miseller varlığındaki NAK ve PAK aktif karbonları üzerindeki adsorpsiyon mekanizmaları aydınlatılmaya çalışıldı. Bu amaçla thiramın SDS ve DTAB ile etkileşimleri YAM'lerin geniş derişim aralıklarında spektrofotometrik, iletkenlik ve yüzey gerilim ölçümleri ile incelendi. Çalışmanın ikinci bölümünde yüzey aktif madde miselleri bulunan ortamda thiramın pozitif ve negatif yüzey yüküne sahip iki farklı aktif karbon üzerinde adsorpsiyonları incelendi ve sulu ortam ile karşılaştırıldı.

Spektrofotometrik ölçümlerle yapılan etkileşim çalışmalarında SDS ve DTAB'ın KMD'ne kadar thiramın 270 nm'deki absorbansı sabit kalırken KMD değerinin üzerinde misel oluşumunun başlamasıyla thiramın absorbans değerinde artış gözlemlendi.

Thiramın misellere bağlanma sabitleri KMD üstündeki derişimlerde geçerli olan Benesi-Hildebrand yaklaşımı uygulanarak hesaplandı. Thiramın anyonik SDS miselleriyle etkileşiminin derecesi ve bağlanma sabitinin thiramın DTAB miselleriyle etkileşim derecesinden daha kuvvetli ve bağlanma sabitinin daha büyük olduğu tespit edildi;  $K_b^{SDS} > K_b^{DTAB}$ .

Thiram'ın YAM'lerle olan etkileşimlerinin mekanizmasını aydınlatılmak için spektrofotometrik ölçümlerle birlikte yürütülen iletkenlik ve yüzey gerilim ölçümleri ile elde edilen deney sonuçları değerlendirildiğinde baskın bir hidrofobik etkileşimin varlığının sözkonusu olduğu görüldü. Bu nedenle thiramın iyonik YAM'nin ara yüzey

özelliklerine etkisinin belirlenebilmesi amacıyla yapılan yüzey gerilim ölçümleri Gibbs Adsorpsiyon İzotermi kullanılarak değerlendirildi. SDS için yüzey fazlalığının ( $\Gamma_{max}$ ) thiram etkisiyle 5,23 mmol/m<sup>2</sup> değerinden 5,19 mmol/m<sup>2</sup> değerine düştüğü; molekül başına düşen minimum alan değerinin ( $A_{min}$ ) ise 3,18 x10<sup>-2</sup> Å<sup>2</sup> 'den 3,20x10<sup>-2</sup> Å<sup>2</sup> değerine yükseldiği tespit edildi. DTAB için ise yüzey fazlalığı değerinin ( $\Gamma_{max}$ ) thiram etkisiyle 5,40 mmol/m<sup>2</sup> değerinden 1,5 mmol/m<sup>2</sup> değerine düştüğü; molekül başına düşen minimum alan değerinin ( $A_{min}$ ) ise 3,07x10<sup>-2</sup> Å<sup>2</sup> 'den 11 x10<sup>-2</sup> Å<sup>2</sup> değerine yükseldiği tespit edildi. Thiramın YAM'lerin yüzey gerilim değerlerine etkisi incelendiğinde thiramın SDS miselleriyle olan etkileşimlerinin DTAB'dan daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu eğilim YAM'lerin hidrofobik karakterleri ile açıklanabilir. Yüzey gerilim değerlerinin DTAB çözeltisinde thiram etkisiyle daha fazla azalması; DTAB thiram arasındaki etkileşimin SDS thiram arasındaki etkileşime oranla daha az olduğunu göstermektedir. Bu davranış thiramın SDS misellerinin daha derinine, (çekirdeğe doğru) yönelmesinin DTAB misellerine oranla daha yüksek olduğunu göstermektedir. Hesaplanan  $\Gamma_{max}$  ve  $A_{min}$  değerleri SDS için çok az değişmekle birlikte DTAB'da  $\Gamma_{max}$  belirgin şekilde düşmüş;  $A_{min}$  yine belirgin şekilde artmıştır.

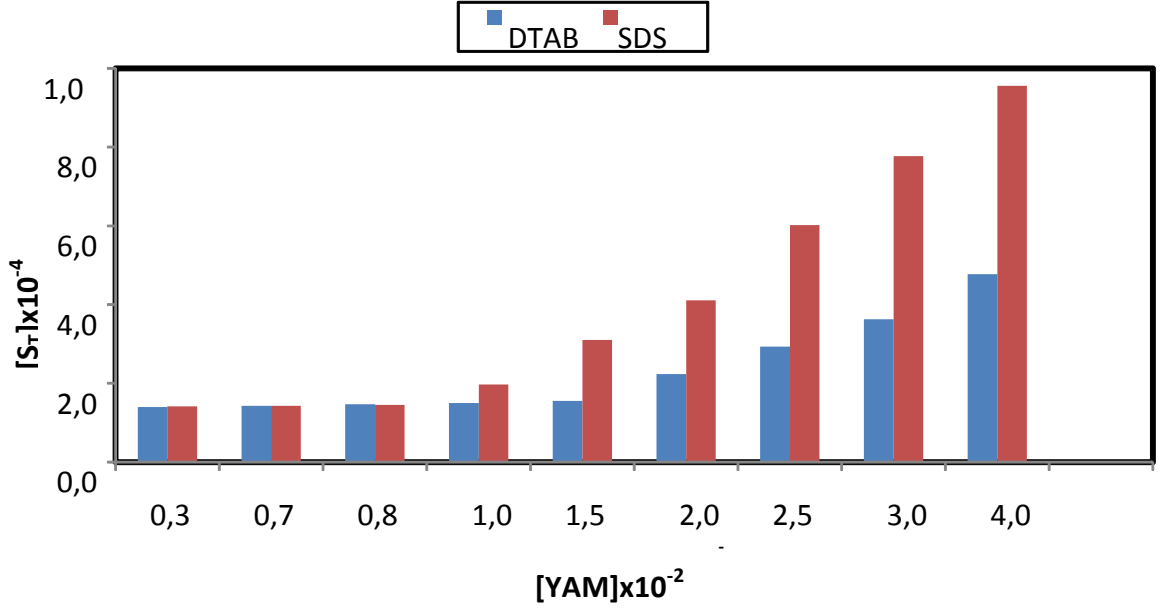
Thiramın anyonik SDS ve katyonik DTAB ile olan etkileşimlerini incelemek için yapılan iletkenlik ölçümlerinde; 0,04 mM sabit derişimdeki thiramın YAM çözeltilerinin sulu ortamdaki iletkenlik değerlerine etkisi izlendi. Ortamda bulunan thiramın varlığı, seyreltik çözeltilerinde normal bir elektrolit gibi davranan YAM'lerin sulu çözeltilerinde iletkenlik ölçümlerinde gözlenen doğrusal değişimlerinde belirgin bir şekil değişikliğine neden olmadığı görüldü. 0,04 mM sabit derişimdeki thiram'ın SDS ve DTAB'ın KMD değerinde de bir değişikliğe neden olmadığı saptandı [86]. DTAB çözeltisinde iletkenlik DTAB derişimi değişim grafiği thiram varlığı ile etkilenmemiş; misel yükünün nötralleşme derecesi ve misellerin iyonizasyon derecesi değerleri neredeyse sabit kalmıştır. Bu durum DTAB ile thiram arasında zayıf olan etkileşimin sonucudur. SDS varlığında ise KMD değerinin üzerindeki derişimlerde görülen thiram varlığındaki artış yine thiramın SDS misellerine olan bağlanma eğilimini gösterir. Bu durum KMD değerinin üzerinde SDS çözeltisinin derişimi arttıkça misel derişiminin ve bunun sonucunda misel yüzeyinin de artmasıyla açıklanabilir. İletkenlik ölçümleri ile thiram ve YAM arasındaki etkileşimlerin nicel bir ifadesi olan misel yükünün nötralleşme derecesi



ve miselin iyonlaşma derecesi hesaplamalarında da kullanılabilir. Çizelge 7.7 ve Çizelge 7.8'de görüldüğü gibi anyonik SDS'nin iyonlaşma derecesi ( $\alpha^0$ ) thiram varlığında azalırken, nötralleşme derecesi ( $\beta$ ) ise sulu ortama göre artma gösterdi. SDS misellerinin nötralleşme dereceleri ( $\beta^0$ ) değerlerinde görülen bu artma thiramın anyonik misellere olan bağlanma eğilimini göstermektedir.

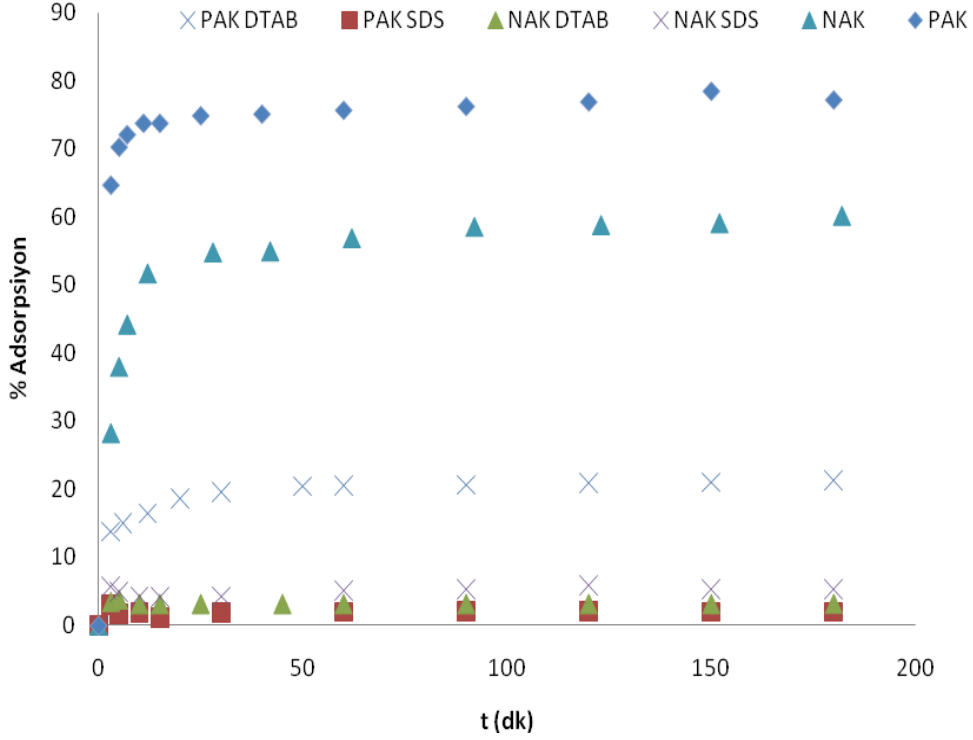
Çözündürme çalışmaları sırasında kullanılan ve thiramın farklı misel derişimlerinde SDS ve DTAB içeren çözeltilerinin spektral davranışları incelendiğinde; hem KMD üstü hem de KMD altı derişimlerde yapılan ölçümlerde absorbsiyon spektrumlarında kayda değer bir değişiklik gözlenmemiştir. Ölçülen absorbsans değerleri KMD değerlerine kadar neredeyse sabittir, KMD değerinin üzerindeki YAM derişimlerinde ise thiramın ölçülen absorbsans değeri artış göstermiştir. Bu durum misel içinde çözündürülen thiram miktarındaki artıştan kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak artan SDS ve DTAB miselleriyle birlikte misele bağlanan thiram miktarı artmış ve bu artışın sonucu olarak YAM derişiminin artması absorbsans değerinin de artmasına neden olmuştur.

YAM derişimi ile thiramın çözünürlük değışimi gösteren faz diyagramları Higuchi ve Cornnors sınıflandırmasına göre hem SDS hem de DTAB için  $A_L$  tipine uygundur [21].  $A_L$  tipi çözündürmede, çözündürme YAM derişiminin bir fonksiyonudur. Her iki yüzey aktif madde için de faz diyagramları KMD altı ve üstü olmak üzere iki ana kısma ayrılmıştır. KMD değerine kadar çözünen thiram miktarında kayda değer artış görülmezken; KMD üstünde artan SDS ve DTAB konsantrasyonları ile thiram çözünürlüğü artmış ve bu artış lineer şekilde gerçekleşmiştir (Şekil 8.1). Çözündürme kapasitesi ( $K_M$ ) DTAB için  $100,4 M^{-1}$  ve SDS için  $153,3 M^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.



Şekil 8.1 Thiramın çözünürlük-YAM derişimi değişimi sütun grafiği

Thiramın iki farklı tip aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon deney sonuçları 298K’de adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi amacıyla Freundlich ve Langmuir izotermine uygulandı. Freundlich ve Langmuir izoterminden hesaplanan parametrelerden ve korelasyon katsayılarından ( $R^2$ ), thiramın aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon deney sonuçları tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon olarak bilinen Langmuir izotermine daha fazla uyduğu görüldü. 298 K’de ve 0,1 mM başlangıç derişiminde thiram için derişimin zamanla değişimi izlenerek aktif karbonlar üzerinde adsorpsiyonunun denge süreleri NAK ve PAK için 60 dakika olarak belirlendi. Şekil 8.2’de görüldüğü gibi sulu ortamda dengeye gelinceye kadar adsorplanan thiram miktarı artarken; denge süresinden sonra neredeyse sabit kaldığı görüldü.



Şekil 8.2 Aktif karbonlar üzerinde adsorplanan thiram yüzdesinin SDS ve DTAB miselleri bulunan ve bulunmayan ortamlarda zamanla değişimi

Derişimin zamanla değişimi deneyleri 20 mM derişimlerdeki YAM varlığında da tekrarlandı ve her iki YAM varlığında da thiram adsorpsiyonun belirgin şekilde etkilendiği görüldü. Thiramın NAK üzerinede adsorpsiyonunda hem SDS hem de DTAB misellerinin bulunduğu ortamda adsorpsiyon derişimi zamanla değişim göstermemiş, başlangıç derişiminde sabit kalmıştır. Bu durum, NAK üzerinde thiramın adsorplanma eğiliminin YAM miselleri tarafından engellendiğini gösterir. Thiramın PAK üzerinde adsorpsiyonunda SDS misellerinin bulunduğu ortamda adsorpsiyon derişim zamanla değişim göstermemiş, başlangıç derişiminde sabit kalmıştır. Bu durum yine misel varlığında thiramın adsorplanma eğiliminin azaldığının bir göstergesidir. Thiramın PAK üzerinde adsorpsiyonunda ise DTAB misellerinin bulunduğu ortamda adsorpsiyon derişimi zamanla azalış göstermiş, fakat bu azalma misel bulunmayan ortama göre daha az gerçekleşmiştir. PAK üzerinde ise thiram adsorpsiyonunda DTAB miselleri yine adsorplanma eğilimini azaltıcı etki göstermiş fakat tamamen engellememiştir.

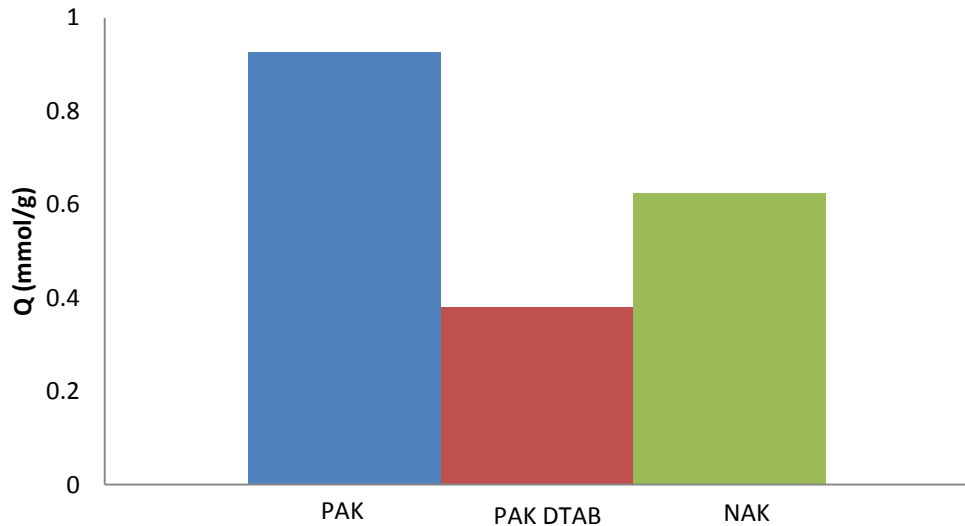
Ortamda DTAB misellerinin bulunmasının adsorpsiyonun denge süresini etkilemediği tespit edildi ve sulu ortamdaki ile aynı şekilde denge süresi 60 dakikada olarak belirlendi. Benzer şekilde Grzadka [89] da benzer şekilde polisakkarit adsorpsiyonunda ortamda YAM varlığının denge süresine önemli bir etkide bulunmadığını tespit etmiştir. Diğer bir çalışmada ise Çalışkan [84] çeşitli ilaç etken maddelerinin aktif karbon ve bentonit üzerindeki adsorpsiyonlarına YAM varlığının denge süresine etki etmediğini belirlemiştir.

Bu çalışmada ayrıca thiramın sulu ortamdaki adsorpsiyon dinamiklerini araştırmak için Lagergren 1. derece ve yalancı 2. derece hız denklemleri kullanılarak hız sabitleri hesaplandı. Thiramın sulu ortamdaki hem NAK hem de PAK üzerindeki adsorpsiyonunun Yalancı 2. derece eşitliğine daha iyi uyduğu görüldü. YAM miselleri bulunan ortamda derişimin zamanla değişimi verileri NAK için hem SDS hem de DTAB miselleri bulunan ortamda; PAK için ise SDS miselleri bulunan ortamda elde edilen sonuçlarda derişim neredeyse sabit kaldığından hız sabitleri hesaplanamadı. PAK için DTAB miselleri bulunan ortamda ise derişimin zamanla değişimi değerleri Lagergren 1. derece ve Yalancı 2. derece eşitliklerine uygulanarak hız sabitleri hesaplandı ve  $R^2$  değerleri esas alınarak yapılan karşılaştırma sonucunda adsorpsiyonun sulu ortama benzer şekilde Yalancı 2. derece eşitliğine daha iyi uyduğu görüldü. 2. derece hız denkleminde hesaplanan  $q_e$  değerleri ile deneysel  $q_e$  değerleriyle uyumlu olması da bu sonucu desteklemektedir.

Adsorpsiyon mekanizmasını daha iyi anlayabilmek ve adsorpsiyon hızını kontrol eden adımı belirleyebilmek amacıyla sulu ortamda elde edilen derişimin zamanla değişimi verilerine tanecik içi difüzyon eşitliği uygulanarak ilgili sabitler hesaplandı. Çizilen grafikler yardımıyla çalışılan şartlarda adsorpsiyon mekanizmasında tanecik içi difüzyonun rol oynadığı görüldü. Aynı denklem PAK üzerinde thiram adsorpsiyonuna 20 mM DTAB misellerinin bulunduğu ortamda elde edilen derişimin zamanla değişimi verilerine de uygulandı. Tanecik içi difüzyon katsayıları  $k_d$  NAK için  $0,1425 \text{ mmol/g.dk}^{0.5}$ , PAK için  $0,0841 \text{ mmol/g.dk}^{0.5}$  ve PAK için DTAB miselleri bulunan ortamda ise  $0,0168 \text{ mmol/g.dk}^{0.5}$  olarak tespit edildi.

Sulu ortamda yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda thiramın NAK ve PAK üzerindeki adsorpsiyonlarının Giles sınıflandırmasına göre L tipine uyduğu belirlendi. L tipi izotermde başlangıç eğiminin değişimi, adsorbantdaki bölgeler doldukça adsorbat moleküllerinin boş adsorpsiyon bölgeleri bulmalarının zorluğundaki artışı gösterir. Bu tip izotermde adsorplanmış moleküller dikey olarak yerleşmediği gibi, çözücü ile kuvvetli bir yarışma da yoktur. Elde edilen izoterm tipi sonuçları Zahor tarafından yapılan çalışma ile uyum göstermektedir [70]. Adsorpsiyon deneyleri 298 K'de PAK üzerinde 20 mM DTAB derişiminde tekrarlandı ve bu derişimdeki DTAB bulunan ortamda adsorpsiyon izotermine şekline değişiklik olmadığı belirlendi.

Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich eşitlikleri kullanılarak modellendi ve ilgili sabitler hesaplandı. Elde edilen izotermilerin  $R^2$  değerleri esas alınarak yapılan karşılaştırmada adsorpsiyonların Langmuir eşitliğine Freundlich eşitliğinden daha iyi uyduğu görüldü. Adsorpsiyon deneyleri 298 K'de PAK üzerinde 20 mM DTAB derişiminde tekrarlandı ve bu derişimdeki DTAB aynı şekilde Langmuir eşitliğine daha fazla uyum görüldü. Thiramın NAK ve PAK adsorpsiyonları için Langmuir izoterminden bulunan adsorpsiyon kapasitesi (Q) değerleri Şekil 8.3'de karşılaştırıldı. Ayrıca PAK üzerinde thiram adsorpsiyonuna DTAB misellerinin etkisi ile adsorpsiyon kapasitesinin 0,926mmol/g'dan 0,381 mmol/g'a düştüğü belirlendi.



Şekil 8.3 Thiramın PAK ve NAK üzerindeki adsorpsiyonları için kapasite değerlerinin karşılaştırılması ve DTAB varlığında PAK üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi

Yapılan çalışma ile SDS ve DTAB misellerinin thiramın hem NAK hem de PAK üzerindeki adsorpsiyonlarına belirgin bir etkisinin olduğu tespit edildi.

Thiramın YAM'ler varlığında adsorpsiyonu thiram, misel, aktif karbon ve su içeren oldukça kompleks bir sistemdir. Bu dört farklı bileşen aktif karbon üzerine thiram adsorpsiyonunu ayrı ayrı etkilemektedir. Bu kapsamda adsorpsiyona misel etkisinin tahmin edilmesi adsorpsiyon ile eşzamanlı devam eden kompleks mekanizmalar nedeniyle kolay değildir. Thiramın adsorpsiyonuna misel etkisinde birçok farklı faktör engelleyici etkiye sebep olmasına rağmen; thiramın miseller tarafından çözündürülmesi hidrofobik etkileşimlerden dolayı en önemli sebeptir. Misel varlığında adsorpsiyon sırasında thiram ve iyonik miseller arasında sorpsiyon için yarışma meydana gelebilmektedir.

Misel bulunmayan ortamda thiram aktif karbonun aktif bölgelerinde tutunmaktadır fakat iyonik YAM'lerin bulunduğu ortamda aktif bölgelerle bu moleküller temas etmekte; belki de miseller veya hidrofobik kısımlar bazı aktif bölgeler tarafından tutulmaktadır. Adsorbe edilen iyonik YAM aktif karbon yüzeyinin yük dağılımını etkileyebilmektedir. SDS molekülü çözelti içinde dodosil sülfat anyonu ( $DS^-$ ) ve sodyum katyonu ( $Na^+$ ) olarak dissosiyasyon olmaktadır. Anyonik yapıdaki SDS molekülü dodesil sülfat ( $SD^-$ ) iyonu sebebiyle negatif yüzey yapısına sahip NAK üzerinde kolay adsorbe olamazken pozitif yüzey yapısına sahip PAK üzerinde kolaylıkla adsorplanabilir. Aynı şekilde DTAB molekülü de çözelti içinde dodosiltrimetilamonyum katyonu ( $DTA^+$ ) ve bromür anyonu ( $Br^-$ ) olarak dissosiyasyon olmaktadır. Katyonik yapıdaki DTAB molekülü ( $DTA^+$ ) iyonu sebebiyle pozitif yüzey yapısına sahip PAK üzerinde kolay adsorbe olamazken negatif yüzey yapısına sahip NAK üzerinde kolaylıkla adsorplanabilir.

Literatürde yer alan çalışmada Çalışkan [84] YAM varlığında yapılan ilaç etken maddelerinin adsorpsiyon çalışmalarının daha iyi anlaşılabilmesi için SDS ve DTAB'ın aktif karbon üzerinde tek başına adsorpsiyonları çalışmıştır. Bu çalışmalar sonucunda (-) yüklü SDS'nin (+) yüklü AK yüzeyine, (+) yüklü DTAB'dan daha fazla adsorplanma eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. Adsorpsiyon verilerine Langmuir eşitliği uygulanarak elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri SDS için 483,09 mg/g, DTAB için 296,74 mg/g

olarak hesaplanmıştır. YAM'lerin aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonlarının çok kısa sürede (yaklaşık 5 dakika içinde) gerçekleştiğini tespit etmiştir. [84]

Miseller varlığında thiramın sulu ortamdaki adsorpsiyonunda görülen azalma hem thiramın aktif kömür üzerindeki adsorpsiyonunun thiramın misellere bağlanması üzerinden yürümesi hem de alternatif olarak anyonik misellerde çözünmesiyle açıklanabilir. Diğer bir deyişle, SDS ve DTAB misellerinin thiramın aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunu engelleyici etkisi thiram molekülünün anyonik SDS ve katyonik DTAB misellerine bağlanmayı aktif karbonlar üzerinde adsorplanmaya tercih ettiğini göstermektedir. Thiramın DTAB miselleri bulunan ortamda PAK üzerindeki adsorpsiyonunda da  $q_0$  değerinde görülen azalma bu durumu desteklemektedir.

Thiramın SDS ve DTAB'a bağlanma eğilimleri kıyaslandığında SDS'nin daha etkin olduğu tespit edilmiştir, aynı durum thiramın PAK üzerindeki adsorpsiyonunda SDS'nin engelleyici etkisinin daha fazla olmasından da görülmektedir. Aynı şekilde yapılmış olan etkileşim çalışmalarında da thiramın SDS miselleri ile birleşmesinin DTAB'a oranla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. SDS ve DTAB farklı misel boyutlarına ve hidrofobik özelliklere sahip olmakla birlikte farklı kümeleşme sayılarına da sahiptir (SDS için  $N=71$  ve DTAB için  $N=50$ ) [2]. Kümeleşme sayıları da gözönüne alındığında thiram molekülü için SDS'nin DTAB'a göre daha tercih edilir olduğunu ve yüksek çözündürme gücünü açıklamaktadır.

Ortam derişimlerine dayanarak karşılaştırma yapıldığında SDS derişimi thiram derişimine oranla çok daha yüksektir. Bunun sonucunda hem adsorbe olan SDS miktarı daha yüksek hem de thiramın SDS misellerine bağlanması daha teşvik edicidir. Aynı karşılaştırma DTAB için de yapıldığında aynı şekilde ortamdaki DTAB derişimi thiramdan çok daha yüksektir. Thiramın PAK üzerindeki adsorpsiyonu DTAB ve PAK yüzeyi arasındaki elektrostatik itmeden dolayı engellenmiştir. NAK kendisi negatif yüzey yüküne sahiptir ve pozitif yüke sahip DTAB miselleri NAK yüzeyinde kolaylıkla adsorplanabilir ve thiram misel içerisinde çözündürülmüş olmasına rağmen DTAB aktif bölgelerde adsorplanmış thiram ile yer değiştirebilir. Diğer yandan anyonik SDS negatif yüzey yüküne sahiptir ve farklı olarak negatif yüzey yüküne sahip NAK üzerinde elektrostatik itmeye rağmen beklenmeyen şekilde adsorplanmış, ve thiram misel

içerisinde çözüldürülerek NAK üzerindeki adsorpsiyonu engellenmiştir. Aynı yaklaşım PAK için düşünülüğünde aynı engelleyini etki SDS için geçerli iken DTAB için geçerli değildir. Zira PAK üzerinde DTAB miselleri bulunan ortamda thiram adsorpsiyonu gerçekleşmiştir ve Langmuir adsorpsiyon izoterminden  $q_0$  adsorpsiyon kapasitesi sulu ortama göre % 58 düşük olmakla birlikte hesaplanabilmiştir.

Etkileşim, çözüldürme ve adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlara dayanarak; thiramın 20 mM DTAB bulunan ortamda DTAB ve PAK arasındaki itme sonucu PAK içerisine penetre olabildiği ve adsorpsiyon için yer bulabildiği anlaşılmaktadır. Ayrıca adsorpsiyon afinitesi ve hidrofobisite arasında ilişki olduğu olduğu çıkmakta ve adsorpsiyon hidrofobik etkileşime dayandırılmaktadır. Genellikle katıların sulu çözeltilerden katı yüzeyine adsorpsiyonunda hidrofobik etkileşim itici gücü oluşturur. [90],[91]

Sonuç olarak; thiram hidrofobik karakterli suda çözünlüğü oldukça düşük bir pestisit, DTAB miselleri bulunan ortamda PAK üzerinde adsorpsiyonunun gerçekleşmesi katyonik DTAB molekülü ile (+) yüklü PAK arasında ortaya çıkan itmeden kaynaklanabilmektedir. 20 mM DTAB bulunan ortamda thiramın PAK üzerindeki adsorpsiyon kapasitesindeki düşme bir kısım thiramın DTAB misellerinde çözüldürülmüş olması ile açıklanabilir. Bu tez çalışmasının sonuçları son yıllarda oldukça önem kazanan yüzey değiştirerek adsorpsiyon kapasitesinin artırılması için yapılan çalışmalar açısından büyük önem taşımaktadır.



## KAYNAKLAR

---

- [1] Baykut S. ve Biran M., (1996). Yüzey Aktif Maddeler ve Fizikokimyası, Sayı: 3385, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- [2] Rosen M. J., (1978). Surfactants and Interfacial Phenomena, John Wiley and Sons, USA.
- [3] Clint J.H., (1992). Surfactant Aggregation, Blackie and Son Ltd., London.
- [4] Kawakami K., Takayoshi Y., Yasushi M., Eri K., Koji T., Yoshitaka N. ve Kazuyoshi M., (2002). "Microemulsion formulation for enhanced absorption of poorly soluble drugs: I. Prescription design", Journal of Controlled Release, 81:65-74.
- [5] Özmen, Y., Aygören, E., Dursun H. Y., Karaca, S., Kismir, A. ve Türkmen, Z., (2006). İSO Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013), Tarım İlaçları Çalışma Grubu Raporu, Ankara.
- [6] Turgut C., Ateş D. ve Örnek H., (2007). "Tarım İlaçlarının Çevreye Karışma Yolları ve Çevresel Riskleri", Tarım İlaçları Kongresi, 26-27 Ekim 2007, Ankara.
- [7] Philip H.H., Michalenko E.M., Jarvis W.F., Basu D.K., Sage G.W., Meyland W.M., Beauman J.A. ve Gray D.A., (1991). Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals, III , Chelsea.
- [8] Atkins, P.W., (2001). Fizikokimya, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- [9] Özgen Ö., (2004). Asetaminofen Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [10] Guo J. ve Lua A.C., (2002). "Microporous activated carbons prepared from palm shell by thermal activation and their application to sulfur dioxide adsorption", J. Colloid Interf. Sci., 251:242-247.
- [11] Gaudreault P., (2006). "Activated carbon revisited", Clinical Pediatric Emergency Medicine, 6:76-80.
- [12] Lange, K.R., (1999). Surfactants, A Practical Handbook, Hanser Publishers, Münih.

- [13] Jones, M. ve Leroux, J., (1999). "Polymeric micelles-a new generation of colloidal drug carriers", *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 48:101-111.
- [14] Schott H., (2000). *Collaidal dispersions, Remingtons's Pharmaceutical Sciences*, 20th. Ed. (Ed. AR Gennaro), Lippincott Williams&Wiikins, Baltimore Maryland.
- [15] Myers, D., (1999). *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [16] Florence, A.T. ve Attwood T., (2006). *Physicochemical Principles of Pharmacy*, Pharmaceutical Press, Londra.
- [17] Rangel-Yagui C.O., Pessoa-Jr A. ve Tavares C., (2005). "Micellar solubilization of drugs", *J. Pharm. Pharm. Sci.*, 8: 147-163.
- [18] Ünsal H., (2008). *Hibrit Yüzey Aktif Maddeleri Kullanarak Çok Bölmeli Misellerin Elde Edilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [19] Yang, G., Jain, N., ve Yalkowsky, S.H., (2004). "Combined effect of SLS and (SBE)7M- $\beta$ -CD on the solubilization of NSC-639829", *International Journal of Pharmaceutics*, 269:141-148.
- [20] Yalkowsky, S.H. ve Banerjee, S., (1992). *Aqueous solubility, methods of estimation for organic compounds*, Marcel Dekker, New York.
- [21] Higuchi T. ve Connors K.A. (1965). "Phase-solubility techniques", *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentatio*, 4:117-122.
- [22] Gönül, N., (2000). *Çok Fazlı Sistemler 1 Yüzey Kimyası ve Kolloidler*, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, Ankara.
- [23] Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B. ve Lindman, B., (2003). *Surfactants and Polymers In aqueous solution*, Second Edition, Great Britain.
- [24] Florence, A.T. ve Atwood, D., (1998). *Physicochemical Principles of Pharmacy*, Pharmaceutical Press, Londra.
- [25] Hiemenz, P.C., (1986). *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York.
- [26] Göktürk, S. ve Aslan, S. (2014). "Study on binding properties of poorly soluble drug trimethoprim in anionic micellar solutions", *Journal of Dispersion Science and Technology*, 35:84-92.
- [27] Yıldız A. ve Genç Ö., (1993). *Enstrümantal Analiz*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, A-64, Ankara.
- [28] Sarıkaya Y., (1993). *Fizyokimya*, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 1993.
- [29] Orhun Ö. ve Tanıslı M., (2004). *Elektromagnetik Dalgalar*, Ankara Üniversitesi Yayınları, Ankara.

- [30] Benesi, H. A. ve Hildebrand, J. H. (1949). "A Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Iodine with Aromatic Hydrocarbons", *Journal of American Chemical Society*, 71:2703–2707.
- [31] Göktürk, S., ve Tuncay, M., (2003). "Spectral Studies of Safranin-O in Different Surfactant Solutions", *Spectrochimica Acta A*, 59: 1857-1866.
- [32] Berkem A.R., Baykut S. ve Berkem M.L. (1994). *Fizikokimya*, 2. Cilt, İstanbul Üniversitesi Basımevi, İstanbul.
- [33] Rouquerol, F., Rouquerol, J. ve Sing, K., (1999). *Adsorption by Powders & Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, Londra.
- [34] Giles, C.H., Macewan, T.H., Nakhwa, S.N. ve Smith, D.J., (1960). "Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids", *J. Chem. Soc.*, 786: 3973-3993.
- [36] Ng J.C.Y., Cheung W.H. ve Mc Kay G., (2003). "Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan", *Chemosphere*, 52: 1021-1030.
- [37] Aksu Z., Çalık A., Dursun A.Y., Demircan Z.(1999). "Biosorption of iron (III)-cyanide complex anions to *rhizopus arrhizus*: application of adsorption isotherms", *Process Biochem.*, 34:483-491.
- [38] Debnath, S. ve Ghosh, U.C., (2008). "Kinetics, Isotherm and Thermodynamics for Cr(III) and Cr(VI) Adsorption From Aqueous Solutions by Crystalline Hydrated Titanium Oxide" *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 40:67-77.
- [39] Street, G., (1994). "Highly Selective Separations in Biotechnology", Blackie Academic and Professional, London.
- [40] Cheung, W.H., Szeto, Y.S. ve McKay, G., (2007). "Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan", *Bioresource Technology*, 98:2897-2904.
- [41] Mahramanlıoğlu, M., Kızılcıklı, I., Biçer. İ. Ö., (2002). "Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth", *Journal of Fluorine Chemistry*, 115:41-47.
- [42] Lewinsky, A.A., (2007). *Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis*, Nova Science Publishers, New York.
- [43] Paria, S., ve Khilar, K.C., (2004). "A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface" *Adv. Colloid Interfac.*, 110: 75-95.
- [44] Sineva, A.V., Parfenova, A.M. ve Fedorova, A.A., (2007). "Adsorption of micelle forming and non-micelle forming surfactants on the adsorbents of different nature", *Colloid Surface A*, 306: 68 - 74.

- [45] Adak, A., Bandyopadhyay, M. ve Pal, A., (2005). "Adsorption of anionic surfactant on alumina and reuse of the surfactant-modified alumina for the removal of crystal violet from aquatic environment", *J. Environ. Sci. Heal. A*, 40:167–182.
- [46] Curbelo, F.D.S., Santanna, V.C., Neto, E.L.B., Dutra, Jr. T.V., Dantas, T.N.C., Neto, A.A.D., Garnica, A.I.C., (2007). "Adsorption of nonionic surfactants in sandstones" *Colloid Surface A* 293:1-4, 2007.
- [47] González – Garcia, C.M., González – Martin, M.L. ve V. Gomez – Serrano, V.,(2001). "Analysis of the adsorption isotherms of a non-ionic surfactant from aqueous solution onto activated carbons", *Carbon*, 39: 849-855.
- [48] González–Garcia C.M., González–Martin M.L., González J.F., Sabio E., Ramiro A. ve Ganán J., (2004). "Nonionic surfactants adsorption onto activated carbon. Influence of polar chain length", *Powder Technol.*, 148: 32-37.
- [49] Raju, K.S., (2011). *Fluid Mechanics, Heat Transfer, and Mass Transfer: Chemical Engineering Practice*, John Wiley and Sons, New Jersey.
- [50] Yücel, H., (1984). *Adsorpsiyon Temel İşlemi ve Uygulamaları*, *Kimya Mühendisliği*, 108, 5-14, 1984.
- [51] Knappe, D., (2004). *Effects Of Activated Carbon Characteristics On Organic Contaminant Removal*, IWA Publishing, Londra.
- [52] Küçükgül, E.Y., (2004). "Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi", *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6: 41-56.
- [53] Martinez, M. L., Torres M. M., Guzman C. A. ve Maestri D.M., (2006). "Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells", *Industrial Crops and Products*, 23: 23–28.
- [54] Yang, T. Y., (2003). *Adsorbents: Fundamentals And Applications*, A John Wiley&Sons Inc Publications, New Jersey.
- [55] Badosz, T.J., (2006). *Interface Science and Technology Volume 7: Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Academic Press, Amsterdam.
- [56] Cheremisinoff P.N. ve Ellerbusch F., (1978). *Carbon Adsorption Handbook*, Ann Arbor Science Publishers, Inc., New York.
- [57] T.C. Resmi Gazete, Bitki Koruma Ürünlerinin Kontrol Yönetmeliği, (27939), 20 Mayıs 2011.
- [58] Özmen, Y., (2007). "AB Müktesebatına Göre Hazırlanan Bitki Koruma Ürünlerinin Piyasaya Arzı ile İlgili Yönetmelik'in Genel Bir Değerlendirmesi" *Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi Bildiriler Kitabı*, Ankara, 1-12.
- [59] Güler, Ç. ve Çobanoğlu Z., (1997). *Pestisitler*, T.C. Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi, 52, Ankara.
- [60] Öztürk, S., (1990). *Tarım İlaçları*, Hasad Yayıncılık, İstanbul.

- [61] Gürkan, O., Güzelordu, T., Burçak, A.A., (2007). "Avrupa Birliği Bitki Koruma Ürünleri Politikası ve Türkiye", Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi Bildiriler Kitabı, Ankara.
- [62] Vergili, İ., (2006). Sulardan Adsorpsiyonla Organik Madde Gideriminin Spektral Adsorpsiyon Katsayısı (SAK254) Parametresi ile İzlenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [63] U.S. EPA, (2001). The incorporation of water treatment effects on pesticide removal and transformations in food quality protection act (FQPA) drinking water assessments, United States Environmental Protection Agency, [http://www.epa.gov/oppfead1/trac/science/water\\_treatment.pdf](http://www.epa.gov/oppfead1/trac/science/water_treatment.pdf), 20 Ekim 2014.
- [64] PMEP - Pesticide Management Education Program, (1993). EXTOKNET, Extension Toxicology Network, Pesticide Information Profiles, Cornell University, <http://pmp.cce.cornell.edu/profiles/extoknet/>, 20 Ekim 2014.
- [65] EXTOKNET - Extension Toxicology Network, (1996). Pesticide Information Profiles, Oregon State University, <http://extoknet.orst.edu/pips/ghindex.html>, 20 Ekim 2014.
- [66] Kyriakopoulos, G. ve Doulia, D., (2006). "Adsorption of Pesticides on Carbonaceous and Polymeric Materials from Aqueous Solutions: A Review" Separation & Purification Reviews, 35: 97–191.
- [67] Pradas, E.G., Sánchez, M.V., Garcia, A.V., Viciano, M.S., Bueno, F.R. ve Rodríguez, A.G., (1988). "Removal of tetramethyl thiuram disulphide from aqueous solution by chemically modified bentonite" Journal of Chemical Technology and Biotechnology 42: 105–112.
- [68] Pradas, E.G., Sánchez, M.V., Garcia, A.V., Viciano, M.S., Bueno, F.R. ve Rodríguez, A.G., (1987). " Adsorption of thiram from aqueous solution on activated carbon and sepiolite" Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 39: 19-27
- [69] Filipe, O.M.S., Vidal, M.M., Duarte, A.C., and Santos, E.B.H. (2009). "Adsorption–Desorption Behavior of Thiram onto Humic Acid" Journal of Agricultural Food and Chemistry, 57: 4906–4912.
- [70] Zahoor, M. (2010)." Removal of thiram from aqueous solutions", Journal of the Chinese Chemical Society, 57: 1361-1366.
- [71] Mısırlı, T., (2004). Kömür Madeni Atıklarından Elde Edilen Adsorbentlerle Boyar Madde ve Pestisit Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [72] Xiarchos, I. ve Doulia D., (2006)." Effect of nonionic surfactants on the solubilization of alachlor" Journal of Hazardous Materials, 136: 882–888.
- [73] Zeng, Q., Tang, H., Liao, B., Zhong, T. ve Tang, C., (2006). "Solubilization and desorption of methyl-parathion from porous media: A comparison of hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin and two nonionic surfactants", Water Research, 40: 1351–1358.

- [74] Abu-Zreig, M., Rudra, R.P., Dickinson, W.T. ve Evans, L.J., (1999). "Effect of surfactants on sorption of atrazine by soil", *Journal of Contaminant Hydrology*, 36: 249–263
- [75] Esumi, K., Takeda, Y. ve Koide, Y., (1998). "Competitive adsorption of cationic surfactant and pesticide on Iaponite", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 135:59-62.
- [76] Filipe, O.M.S., Costa, C.A.E., Vidal, M. M. ve Santos, E.B.H., (2013). "Influence of soil copper content on the kinetics of thiram adsorption and on thiram leachability from soils" *Chemosphere*, 90:432–440.
- [77] Stathi, P., Christoforidis, K.C., Tshipis, A., Hela, D.G. ve Deligiannakis, Y. (2006). "Effects of Dissolved Carboxylates and Carbonates on the Adsorption Properties of Thiuram Disulfate Pesticides" *Environmental Science and Technology*, 40: 221–227.
- [78] El-Nahhal, Y., (2003). "Adsorption mechanism of chloroacetanilide herbicides to modified montmorillonite", *J. Environ. Sci. Heal. B.*, 38: 591-604.
- [79] Başar, C.A., Karagündüz, A., Çakıcı, A. ve Keskinler, B., (2004). "Removal of surfactants by powdered activated carbon and microfiltration", *Water Res.*, 38:2117-2124.
- [80] Hua Wu, S. ve Pendleton, P.(2001). "Adsorption of anionic surfactant activated carbon: effect of surface chemistry, ion strength, and hydrophobicity", *J. Colloid Interf. Sci.*, 243:306-315.
- [81] Mishra S.K., Kanungo S.B., Rajeev, (2003). "Adsorption of sodium dodecyl benzenesulfonate onto coal", *J. Colloid Interf. Sci.*, 267:42-28.
- [82] Jansen, J., Treiner, C., Vaution, C. ve Puisieux, F., (1994). "Surface modification of alumina particles by nonionic surfactants: adsorption of steroids, barbiturates and pilocarpine", *Int. J. Pharm.*, 103: 19-26.
- [83] Mısırlı, T., (2008). *Çeşitli Adsorbentlerle Sulu Çözeltilerden Brij-35, Trito X-100 ve CTAB Uzaklaştırılması*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [84] Çalışkan, E., (2011). *Bazı İlaç Etken Maddelerinin Sulu Ortamda ve Yüzey Aktif Maddeler Varlığında Adsorpsiyonun İncelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [85] Erdinç, N., Göktürk, S. ve Tunçay, M., (2010). "A study on the adsorption characteristics of an amphiphilic phenothiazine drug on activated charcoal in the presence of surfactants", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 75: 194-203.
- [86] Bahri, M.A., Hoebeke, M., Grammenos, A., Delanaye, L., Vandewalle, N. ve Seret, A., (2006). "Investigation of SDS, DTAB and CTAB micelle microviscosities by electron spin resonance", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 290: 206-212.

- [87] Noh, J.S. ve Schwarz, J.A., (1989). "Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration", *J. Colloid Interf. Sci.*, 130:157-164.
- [88] Cabal, B., Budinova, T., Ania, C.O., Tsyntsarski, B., Parra, J.B. ve Petrova, B., (2009). "Adsorption of naphthalene from aqueous solution on activated carbons obtained from bean pods", *Journal of Hazardous Materials*, 161:1150-1156.
- [89] Grządka, E., (2011). "Competitive adsorption in the system: carboxymethylcellulose/surfactant/electrolyte/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Cellulose*, 18: 291-308.
- [90] Maity, N. ve Payne, G.F. (1991). " Adsorption from aqueous solutions based on a combination of hydrogen bonding and hydrophobic interactions", *Langmuir*, 7: 1241-1254
- [91] Dutta, M., Baruah, R. ve Dutta N.N. (1997). "Adsorption of 6-aminopenicillanic acid on activated carbon", *Separation and Purification Technology*, 12: 99-108.

## ÖZGEÇMİŞ

---

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** :Hanife BİLGİÇ  
**Doğum Tarihi ve Yeri** :23.01.1981  
**Yabancı Dili** :İngilizce  
**E-posta** :hanifeakyildiz@yahoo.com

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	İTÜ	2007
Lisans	Kimya Mühendisliği	YTÜ	2002
Lise	Fen	Cibali Lisesi	1997

### İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2007-2015	Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı	Mühendis
2006-2007	Gemsan Genel Endüstri Maddeleri A.Ş.	Arge Mühendisi
2003-2005	Alfa Kimya San.Tic.A.Ş.	Arge Mühendisi



## YAYINLARI

### Makale

1. Bilgiç, H., Göktürk, S., Akyol, E., (2014). "Solubilization and Interactions of Thiram with Surfactants: Micellar Effects on Adsorption Characteristics of Thiram onto Activated Carbon" Journal of Dispersion Science and Technology.
2. Yavuz R., Akyıldız, H., Karatepe, N Çetinkaya, E., (2010). "Influence of Preparation Conditions on Porous Structures of Olive Stone Activated by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>" Fuel Processing Technology 91: 80-87.

### Bildiri

1. Bilgiç, H., Göktürk, S., Akyol, E. (2013). "Solubilization of Poorly Soluble Organic Pesticide Thiram By Micellization", 44th World Chemistry Congress İstanbul
2. Bilgiç, H., Göktürk, S., Akyol, E. (2014). "Removal of Pesticide Thiram from Water with Activated Carbon", 2nd International Conference On Environmental Science And Technology Antalya

### Proje

1. 2006 - 2007 İTÜ Bilimsel Araştırma Projesi - Araştırmacı  
Zeytin yağı fabrikalarının yan ürünü olan pirinadan elde edilen zeytin çekirdeği hammadde olarak kullanılması ile farklı aktivasyon koşullarında aktif karbon numuneleri üretilmesi
2. 2013 - 2015 YTÜ Bilimsel Araştırma Projesi - Araştırmacı  
Thiramın Yüzey Aktif Madde Misellerinde Çözündürülmesi ve Misel İçeren Ortamlarda Adsorbanlarla Etkileşiminin İncelenmesi