

**ADSORPSİYON ve BİYOSORPSİYON
YÖNTEMİYLE FENOL GİDERİMİ**

Damla MUSTAFAOĞLU

**Y.Lisans Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Yrd. Doç. Dr. Zeynep CEYLAN
2011**

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ADSORPSİYON ve BİYOSORPSİYON YÖNTEMİYLE
FENOL GİDERİMİ

Damla MUSTAFAOĞLU

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM

2011

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

ADSORPSİYON VE BİYOSORPSİYON YÖNTEMLERİYLE FENOL GİDERİMİ

Yrd.Doç.Dr. Zeynep CEYLAN danışmanlığında, Damla MUSTAFAOĞLU tarafından hazırlanan bu çalışma 18/08/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından, Çevre mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği (3/3)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Doç.Dr. Emine MALKOÇ

İmza

Üye : Yrd.Doç.Dr. Zeynep CEYLAN

İmza

Üye : Yrd.Doç.Dr. Kadem MERAL

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum
Enstitü Müdürü

Prof.Dr. Ömer AKBULUT

Bu çalışma BAP proje kapsamında desteklenmiştir.

Proje No: 2009/265

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ADSORPSİYON ve BİYOSORPSİYON YÖNTEMİYLE FENOL GİDERİMİ

Damla MUSTAFAOĞLU

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Yrd.Doç. Dr. Zeynep CEYLAN

Bu çalışmada adsorpsiyon ve biyosorpsiyon yöntemleriyle, sentetik olarak hazırlanmış fenol içeren atıksuların arıtımı ayrıntılı olarak incelenmiştir. Adsorbent olarak saf montmorillonit kili ve CTAB (Cetyl trimetil amonyum bromür) ile modifiye edilmiş montmorillonit kili, biyosorbent olarak ta çay posası ile CTAB ile modifiye edilmiş çay posası kullanılmıştır. Bunların fenol giderimi mukayeseli olarak ortaya koyulmuştur.

Çalışmalarda optimal koşullar adsorpsiyon çalışmaları için ortaya konulduktan sonra aynı optimal koşullar biyosorpsiyon çalışmalarına uyarlanmıştır. Başlangıç pH'sı, başlangıç fenol konsantrasyonu, adsorbent konsantrasyonu, karıştırma hızı ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyon verimine etkileri incelenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uygunluğu araştırılmış, ve yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modellerine uygunluğu ortaya koyulmuştur.

Yapılan çalışmalar sonucunda optimum pH: 4 olarak belirlenmiş ve adsorpsiyon olayının 120 dakikada dengeye ulaştığı gözlenmiştir. 50 mg/L fenol konsantrasyonu ve 40°C'de en yüksek verime çıkmıştır. Sonuç olarak optimal koşullarda %78'lik bir verime ulaşılmıştır. Diğer taraftan, biyosorpsiyon çalışmalarında da CTAB-WT kullanıldığında en yüksek verim aynı koşullarla sağlanmış ve verim %60 olarak belirlenmiştir.

2011, 75 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Fenol giderimi, montmorillonit kili, adsorpsiyon, çay posası.

ABSTRACT

Master Thesis

REMOVAL OF PHENOL BY BIOSORPTION AND ADSORPTION

Damla MUSTAFAOĞLU

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Zeynep CEYLAN

In this study, treatment of waste water which was prepared synthetically and includes phenol with adsorption and biosorption techniques was investigated.

As an adsorbent raw montmorillonite clay and CTAB modified montmorillonite clay, as a biosorbent tea pulp and CTAB modified tea pulp were used. These's adsorption of phenol efficiencies were presented comparatively.

In these studies, after optimal conditions were set for adsorption tests, same conditions were adapted for biosorption tests. Effects of initial pH, initial concentration of phenol, initial concentration of adsorbent, stirring speed and temperature on efficiency of adsorption were investigated. Furthermore, adsorption data conformity to Freundlich and Langmuir adsorption models were studied. Kinetic studies were conducted and experimental data to the kinetic modeling of pseudo first and pseudo second order were investigated.

As a result of experiments, optimum pH is determined as 4. The equilibrium time was reached at about 120 minutes. The highest efficiencies of adsorption were obtained at phenol concentration of 50 mg/ L at 40°C

As a result, in optimal conditions highest efficiency was obtained as 78%. On the otherhand, when CTAB modified tea pulp was used in the biosorption experiments, the highest efficiency of biosorption was obtained in the optimal conditions that determined in adsorption experiment and as 60%.

2011, 75 Pages

Keywords: Phenol removal, montmorillonite clay, adsorption, waste tea.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu alışmada, danışmanlığımı üstlenen ve her türlü desteği sağlayan ok değerli hocam Sayın Yrd. Do. Dr Zeynep CEYLAN'a ayrıca tezime değerli katkılarından dolayı Sayın Doç. Dr Emine MALKOÇOĞLU'na en içten teőekkürlerimi sunarım.

Tezim boyunca, her zaman ilgi ve desteklerini gördüğüm arkadaşlarım Sayın Çevre mühendisi Zeynep TURAN ve Sayın Arş. Gör. Zeynep KARCIOĞLU'na teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benden her türlü maddi, manevi desteklerini ve hoşgörülerini esirgemeyen değerli aileme, çalışmalarım esnasında bana elinden gelen yardımı gösteren sevgili eşime sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Damla MUSTAFAOĞLU

Ağustos, 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iiix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Fenol bileşiğine genel bakış.....	4
2.1.1. Fenolün fiziksel özellikleri.....	5
2.1.2. Fenolün kimyasal özellikleri.....	6
2.1.3. Fenolün kullanım alanları.....	7
2.1.4. Fenol ve fenolik bileşiklerin insan ve canlı sağlığı üzerine etkileri.....	8
2.1.5. Fenolün hayvanlar üzerine etkileri.....	8
2.1.6. Fenolün çevreye etkileri.....	9
2.1.7. İçme sularında fenol.....	9
2.1.8. Fenollü atıksuların kaynakları.....	11
2.1.9. Fenol arıtımında kullanılan yöntemleri.....	11
2.1.10. Fenol tayininde kullanılan yöntemler.....	12
2.2. Adsorpsiyon prosesine genel bakış.....	13
2.2.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	15
2.2.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	15
2.2.3. İyonik adsorpsiyon.....	17
2.2.4. Adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı yerler.....	17
2.2.5. Adsorpsiyona etki eden faktörler.....	18
2.2.6. Adsorpsiyon izotermi.....	19
2.2.7. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	21
2.2.8. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	22
2.2.9. BET (Brunauer-Emmet-Teller) Adsorpsiyon İzotermi.....	23
2.3. Adsorbent maddelere genel bakış.....	25
2.3.1. Killer.....	25
2.3.2. Killerin sınıflandırılması.....	27
2.3.3. Minerolojik özelliklerine göre killer.....	27
2.3.4. Montmorillonit kil minerali.....	29
3. MATERYAL ve YÖNTEM	37
3.1. Materyal.....	37
3.1.1. Adsorbent ve biyosorbent.....	37
3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler.....	37
3.1.3. Deney sistemi.....	37
3.2. Metot.....	38
3.2.1. Adsorbent ile biyosorbentlerin hazırlanması.....	38
3.2.2. Aktifleştirme çalışmaları için adsorbent ile biyosorbentlerin hazırlanması.....	38

3.2.3. Fenol stok çözeltisinin hazırlanması.....	39
3.2.4. Analiz yöntemleri.....	39
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	41
4.1. CTAB-MMT ile fenol adsorpsiyonu	43
4.1.1. Başlangıç pH'ının adsorpsiyona etkisi.....	43
4.1.2. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi.....	45
4.1.3. Adsorbent dozunun adsorpsiyona etkisi	46
4.1.4. Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi	48
4.1.5. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi	49
4.1.6. Karıştırma hızının adsorpsiyona etkisi	52
4.2. Zeta Potansiyeli ve pH'ın adsorpsiyona etkisi.....	52
4.3. Deney sonuçlarının adsorpsiyon izotermi uygunluğunun araştırılması.....	55
4.4. Fenol gideriminde kinetik çalışmalar.....	60
4.5. Termodinamik çalışmalar	64
5. SONUÇ.....	69
KAYNAKLAR	72
ÖZGEÇMİŞ.....	76

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

a	Langmuir adsorpsiyon izotermine tek bir tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g)
B	BET adsorpsiyon izotermine birim adsorbent üzerine adsorplanan en yüksek madde miktarı (mg/g adsorplayıcı)
b	Langmuir adsorpsiyon izotermine ait deneysel enerji sabiti
C	Konsantrasyon (mg/L)
Ce	Ce Denge de çözeltide adsorplanmadan kalan çözünmüş konsantrasyonu (mg/L)
Cs	Çözünmüş doyum konsantrasyonu (mg/L)
Co	Çözünmüş başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
ΔG°	Entropi değişimi
ΔH°	Entalpi değişimi
ΔS°	Gibbs serbest enerji değişimi
hF	İlk adsorplama oranı (mg/(g min))
K	Adsorpsiyon denge sabiti
Kf	Freundlich izotermine adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit (L/g)
k1	Birinci derece kinetik hız sabiti (1/dak)
k2	İkinci derece kinetik hız sabiti (g/mg dak)
n	Freundlich izotermine adsorpsiyon şiddetini gösteren sabit
q=x/m	Denge de birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg adsorplanan/g adsorplayıcı)
qe	Denge anında birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

qt	t anında birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
Q₀	Enerji ile ilgili bir sabit
R	Gaz sabiti (J/K mol)
R²	Regresyon katsayısı
t	Zaman (dakika)
T	Sıcaklık (C)
T	Sıcaklık (K)
x=C_{ads}	Adsorplanan çözünenin konsantrasyonu (mg/L)
R_L	Langmuir Adsorpsiyon İzotermi denge sabiti

Kısaltmalar

CTAB	Cetyl Trimetil Amonyum Bromür
CTAB-MMT	CTAB ile modifiye edilmiş montmorillonit kili
CTAB-WT	CTAB ile modifiye edilmiş atık çay
MMT	Montmorillonit kili
TOK	Toplam Organik Karbon
WT	Atık çay (Çayın demlenip tüketildikten sonraki hali)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Fenolün fenolat anyonuna iyonlaşma reaksiyonu.....	4
Şekil 2.2.	Fenol bileşiği.....	5
Şekil 2.3.	Fenol türevlerinin kullanım alanları.....	7
Şekil 2.4.	Langmuir Adsorpsiyon İzoterminin lineerize şekli.....	22
Şekil 2.5.	Freundlich Adsorpsiyon İzoterminin lineerize şekli.....	23
Şekil 2.6.	BET Adsorpsiyon İzoterminin lineerize şekli.....	24
Şekil 2.7.	Killerin sınıflandırılması.....	27
Şekil 2.8.	Montmorillonit kil minerali örneği.....	29
Şekil 2.9.	Montmorillonitin kristal yapısı.....	30
Şekil 2.10.	Modifiye edilmeden önceki montmorillonitin FTIR spektrumu.....	32
Şekil 2.11.	CTAB ile modifiye edilmiş montmorillonitin FTIR spektrumu.....	32
Şekil 2.12.	CTAB-MMT'nin fenolü tuttuktan sonraki FTIR spektrumu.....	33
Şekil 2.13.	Modifiye edilmeden önceki çay posasının FTIR spektrumu.....	35
Şekil 2.14.	CTAB ile modifiye edilmiş çay posasının FTIR spektrumu.....	35
Şekil 2.15.	Çay posasının fenolü tuttuktan sonraki FTIR spektrumu.....	36
Şekil 4.1.	CTAB ve diğer surfaktanlarla ile modifiye edilen MMT'nin adsorpsiyon kapasitesi	42
Şekil 4.2.	CTAB'ın kimyasal formu.....	42
Şekil 4.3.	CTAB-MMT'nin fenol adsorpsiyonunda PH'nin etkisi ($C_0=100\text{mg/L}$, $m=5\text{g/L}$, $t=120\text{dk}$, $T=20^\circ\text{C}$, $K.H=200\text{rpm}$).....	44
Şekil 4.4.	CTAB-MMT'nin fenol adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi ($C_0=100\text{mg/L}$, $\text{pH}=4.0$, $m=5\text{ g/L}$ $T=20^\circ\text{C}$ $K.H=200\text{ rpm}$).....	46
Şekil 4.5.	CTAB-MMT'nin fenol adsorpsiyonunda adsorbent dozunun etkisi ve adsorpsiyon kapasitesinin değişimi ($C_0=100\text{mg/L}$, $\text{pH}=4.0$, $t=120\text{ dak}$, $T=20^\circ\text{C}$, $K.H=200\text{ rpm}$)	48
Şekil 4.6.	CTAB-MMT'nin fenol adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun etkisi ($\text{pH}=4.0$, $m=10\text{g/L}$, $t=120\text{ dak}$, $T=20^\circ\text{C}$, $K.H=200\text{ rpm}$).....	49
Şekil 4.7.	CTAB-MMT ve CTAB-WT'nin fenol adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi ($\text{pH}=4.0$, $m=10\text{g/L}$, $t=120\text{ dakika}$).....	51

Şekil 4.8.	Farklı PH değerlerine karşılık gelen zeta potansiyeli değişimi.....	54
Şekil 4.9.	Farklı sıcaklıklarda CTAB-MMT üzerinde fenol adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.....	56
Şekil 4.10.	Farklı sıcaklıklarda CTAB-MMT üzerinde fenol adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi.....	56
Şekil 4.11.	Farklı sıcaklıklarda CTAB-WT üzerinde fenol adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi.....	57
Şekil 4.12.	Farklı sıcaklıklarda CTAB-WT üzerinde fenol adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi.....	58
Şekil 4.13.	Farklı fenol konsantrasyonlarında CTAB-MMT ile fenol gideriminde lineerize edilmiş birinci derece kinetik modeli.....	62
Şekil 4.14.	Farklı fenol konsantrasyonlarında CTAB-MMT ile fenol gideriminde lineerize edilmiş ikinci derece kinetik modeli.....	63
Şekil 4.15.	Sulu solisyondan CTAB-MMT tarafından fenolün adsorpsiyonunda $\ln K_c$ ve $1/T$ grafiği.....	66
Şekil 4.16.	Sulu solisyondan CTAB- WT tarafından fenolün adsorpsiyonunda $\ln K_c$ ve $1/T$ grafiği.....	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Fenol bileşiğinin özellikleri.....	5
Çizelge 2.2.	Fenol sınır değerleri.....	10
Çizelge 2.3.	Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırılması.	16
Çizelge 2.4.	CTAB-MMT'nin adsorpsiyondan önceki ve sonraki FTIR spektrum karakteristikleri	33
Çizelge 2.5.	CTAB-WT'nin adsorpsiyondan önceki ve sonraki FTIR spektrum karakteristikleri.....	36
Çizelge 4.1.	Farklı başlangıç CTAB-MMT konsantrasyonları ile C_e ve q değerlerinin değişimi ($C_0=100$ mg/L, pH=4 T=20°C, K.H=200 rpm, t=120 dak).....	47
Çizelge 4.2.	CTAB-MMT adsorbenti ile yapılan denemelerde farklı sıcaklık değerleri için C_e ve q_e değerlerinin değişimi ($C_0=50$ mg/L, m=10 mg/L, t=120 dak, pH=4, KH=200 rpm).....	50
Çizelge 4.3.	CTAB-WT adsorbenti ile yapılan denemelerde farklı sıcaklık değerleri için C_e ve q_e değerlerinin değişimi ($C_0=50$ mg/L, m=10 mg/L, t=120 dak, pH=4, KH=200 rpm).....	51
Çizelge 4.4.	CTAB-MMT üzerine fenol adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki izoterm sabitleri.....	57
Çizelge 4.5.	CTAB-WT üzerine fenol adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki izoterm sabitleri.....	58
Çizelge 4.6.	CTAB-MMT için başlangıç fenol konsantrasyonları ve ilgili sıcaklıklardaki R_L değerleri.....	59
Çizelge 4.7.	CTAB-WT için başlangıç fenol konsantrasyonları ve ilgili sıcaklıklardaki R_L değerleri.....	59
Çizelge 4.8.	Oda sıcaklığında farklı fenol konsantrasyonlarında elde edilen birinci ve ikinci dereceden kinetik model hız sabitleri ile teorik ve deneysel q_e değerlerinin karşılaştırılması.....	64

Çizelge 4.9. Farklı sıcaklıklarda CTAB-MMT ile fenol için Kc değerleri (Co=50 mg/L, m=10 g/L, pH=4, K.H.=200 rpm, t=120dak.)....	66
Çizelge 4.10. Farklı sıcaklıklarda CTAB-WT ile fenol için Kc değerleri (Co=50 mg/L, m=10 g/L, pH=4, K.H.=200 rpm, t=120dak.).....	67
Çizelge 4.11. CTAB-MMT ve CTAB-WT üzerine fenol adsorpsiyonu için termodinamik parametreler.....	68

1. GİRİŞ

Teknolojinin gelişmesiyle endüstriyel faaliyetlerin artışı çevre kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Değişik endüstriyel faaliyetlerin sonucunda çevreye salınan kompleks yapıli kimyasallar, havaya, suya, toprağa karışarak canlı sağliğını ciddi anlamda tehlikeye düşürmüştür.

Sanayi ve endüstri kuruluşları, hayvancılık ve konutların kullanımı sonucu oluşan sular, içerdikleri sağliğa zararlı, biyolojik ve kimyasal maddelerden dolayı “atıksu” olarak tanımlanmaktadır. Petrokimya ve rafineri tesisleri, kömür fırınları, plastik endüstrisi, boya ve tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması için bir çok çalışma yapılmaktadır. Bu endüstrilerin atıksularında, organik maddeler, özellikle fenol ve türevleri bol miktarda bulunmaktadır (Barın 2006).

Fenol oldukça zehirli bir maddedir. Hatta en zehirli 126 kimyasalın içinde 11.sırada bulunan bir maddedir. Fenolün çok çeşitli kaynakları vardır. Bunlar plastik, sentetik, reçine, tekstil, kimya ve boya endüstrileri, kok ve petrol rafinesi, orlon üretim endüstrileri, ilaç endüstrisi, temizlik ürünleridir. Ayrıca yağ rafineleri, patlayıcı üretim tesisleri, fiberglas üretimi, dökümhaneler, kağıt endüstrisi, pestisit sanayinde fenol ve türevleri kullanılmaktadır. Fenol içeren bu tip endüstriyel tesislerin atıklarının sulara karışması sonucunda fenol kirliliği alarm verir.

Fenol ve fenolün klorlanmış formları pestisit olarak yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Fenol ve klorofenoller; klorofenol üretimi, kağıt ağartma, suların dezenfeksiyonu ve organik maddelerin yakılması sırasında oluşmaktadır (Puhakka *et al.* 1992).

Suyun içerisindeki çok az miktarda bulunan fenol konsantrasyonu bile suda yaşayan canlıları ve etrafındaki canlı çevreyi tehdit eder. Özellikle fenol içeren atıksuların klorlanması fenol bileşiklerini dahada toksik bir hale getirir.

Zira fenoldeki OH grubu dezenfeksiyonda kullanılan klor uygun ortam pH'ıyla halkanın orto, para ve meta pozisyonlarına Cl girmesini tetikler. Böylece klorlanmış fenol bileşikleri oluşur ki, diğer tür klorlanmış humik maddelerin yanısıra bu maddede kanserojen etki yapar.

Fenolün bütün türevleri mikrop öldürücü olup, bu özellik halkada alkil grubu olduğu zaman daha da artar. Fenol bileşikleri homologlarının çoğu zehirli maddelerdir. Fenolün su kirliliği kontrol yönetmeliğine göre kanalizasyon sistemleri ile sonuçlanan atık su alt yapı tesislerinde 20 mg/L, deniz deşarjı ile sonuçlanan sistemlerde, 10 mg/L müsadde sınırı vardır.

Klorofenoller fenolden türemiş sentetik organik bileşiklerdir. Fenol halkasındaki hidrojenlerle klor atomunun yer değiştirmesiyle özellikle endüstriyel ve ticari süreçlerde, fenolün klorlanması ya da klorobenzenin hidrolizlenmesi sonucu oluşur. Pestisit, boya, solvent ve kağıt endüstrisi atıkları çevrede klorofenollerin kaynağı olarak bulunmaktadır.

Nitrofenoller, zayıf asit olan fenollere göre daha asidik bileşiklerdir. Nitrofenoller zehirli oldukları için deri ile teması zararlıdır. Nitrofenoller, boya, ilaç ve fotoğraf kimyasallarında ara ürün olan aminofenollerin elde edilmesi için indirgenir. Nitrofenoller, boyalarda renklendirici, mantar öldürücü, ilaç sanayi ve kauçuk sanayiinde kullanılmaktadır. Bu birleşikler doğal su ortamında bulunup besin zincirine geçebilmektedir. Nitrofenollerin kanserojen ve mutajenik etkisi mevcuttur (Köroğlu 2004; Pura 1992).

Nitrofenoller genelde patlayıcı, ilaç, pestisit, pigment, boya, odun koruyucu ve lastik ile ilgili kimyasalların üretiminde ham materyal ya da ara ürün olarak kullanılmakta olup çok önemli endüstriyel organik bileşikler arasında yer almaktadırlar (Ma *et al.* 2000; Karim and Gupta 2001).

Fenol ve nitrofenoller, su ortamında oldukça düşük derisimlerde bile suda yaşayan canlılarda toksik etki göstermektedir. Nitrofenoller mikroorganizmalar için de toksiktir.

Nitrofenol'ün toksisite seviyesi fenol molekülüne bir yada daha fazla nitro grubunun bağlanmasıyla ilgilidir (Podeh *et al.* 2000).

Fenolün geri kazanımı gerek suların arıtımı gerekse endüstrinin çeşitli kollarında kullanılan bir madde olarak, üretim ekonomisine yeniden kazandırılmasını sağlamakla birlikte oldukça pahalı bir işlemdir. Fenollü atıksuların arıtılması için çeşitli arıtma teknolojileri vardır ve çoğu zaman bu metotların uygulanması birbiri içine girmektedir.

Hem fizikokimyasal hem de biyolojik arıtım yöntemleri endüstriyel ölçekli tesislerde başarıyla uygulanmakta ve oldukça iyi arıtım verimlerinin elde edildiği bildirilmektedir. Bu yöntemler; adsorpsiyon, oksidasyon, biyodisk sistem vs.

Fenol için birçok giderim yöntemi vardır. Bu yöntemler içerisinde biyolojik bozunma, kimyasal oksidasyon ve çözücüyle ayırma en çok başvurulan fenol giderim yöntemlerindedir (Juang *et al.* 2004).

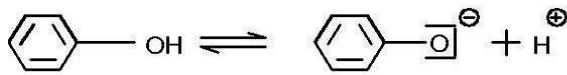
Bu çalışmada, endüstriyel bir kirletici olarak tanımlanan fenolün adsorpsiyon ve biyosorpsiyon yöntemleriyle giderimi hedeflenmiştir. Çevre Mühendisliğinde çokça kullanılan adsorpsiyon yöntemi her yönüyle ele alınarak, laboratuvar ortamında yapılan deneyler sonucunda elde edilen deney verileri yorumlanarak tartışılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1.Fenol bileşimine genel bakış

Benzen hidrojenlerinden biri veya birkaçı yerine hidroksil (OH) gruplarının girmesiyle türeyen bileşiklere fenoller denir. Fenol, karbolik asit veya hidroksil benzen de denilen, çok yönlü organik bir bileşiktir. Benzen molekülünden bir hidrojen çıkarılmasıyla geriye kalan köke (C₆H₅) "Fenil" ismi verilir. Fenil kökü, alkil kökünün tersine asitleştirici gruptur. Girdiği molekülün eşitlik özelliğini artırır. Bu bakımdan fenollerin bünyelerinde (OH) grupları bulunmasına rağmen, eşitlik özelliği gösterirler. Basit fenoller maden kömürü katranından elde edilirse de bugün ucuz olarak benzenden sentez edilmektedir. Fenollerin değeri molekülündeki (-OH) sayısına bağlıdır. Bir OH varsa 1, iki OH varsa 2 değerlidir. Fenol sıvı ve buhar halinde iken özel kokuya sahip zehirli bir maddedir. Dezenfektan olarak kullanılır. Fenoller aromatik bileşikler arasında en önemlisi olarak bilinir.

Fenoller monohidroksifenoller, kresoller, polihidroksifenoller olarak başlıca üç tipte bulunabilirler (Saka 2007). Monohidroksifenoller, aromatik bileşikler arasında en önemli organikler olarak bilinir. Bu madde içerdiği (-OH) nedeniyle ilk bakışta alkol izlenimi verse de suda çok sınırlı olan (K_a=1,2.10⁻¹⁰) hidrolizi sırasında az miktarda H⁺ ve fenolat köküne ayrışır ve bu nedenle zayıf bir asit gibi davranır.

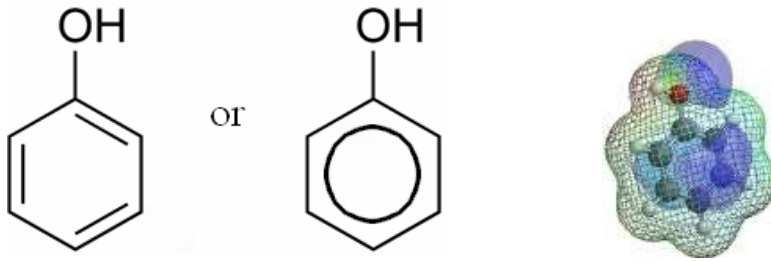


Şekil 2.1 Fenolün fenolat anyonuna iyonlaşma reaksiyonu

Kresollerin ise 3 türü mevcuttur; ortokresoller, metakresol ve parakresol. Bazı kresollerin karışımı olan lizol, dezenfeksiyon maddesi olarak satılır.

Polihidroksifenollerin de farklı şekilleri bulunmaktadır. Dihidroksifenoller, trihidroksifenoller vs. Özellikle tabakhane atıksularında ve fotoğraf sanayi atıksularında bir trihidroksifenol olan pirogallol bulunur.

2.1.1.Fenolün fiziksel özellikleri



Şekil 2.2. Fenol bileşiği

Çizelge 2.1. Fenol bileşiğinin özellikleri

Kimyasal formül	C_6H_5OH
Kütle	94,11 gr/mol
Sudaki çözünürlüğü	9,8 gr/100 mL
Molekül formülü	OC1=CC=CC=C1
Yoğunluk	1,07 g/cm ³
Erime noktası	40,5°C
Kaynama noktası	181,7°C
Asidite	9,95
Molekül tipi	Düzlemsel
Parlama noktası	79°C
Otomatik ateşleme	715°C

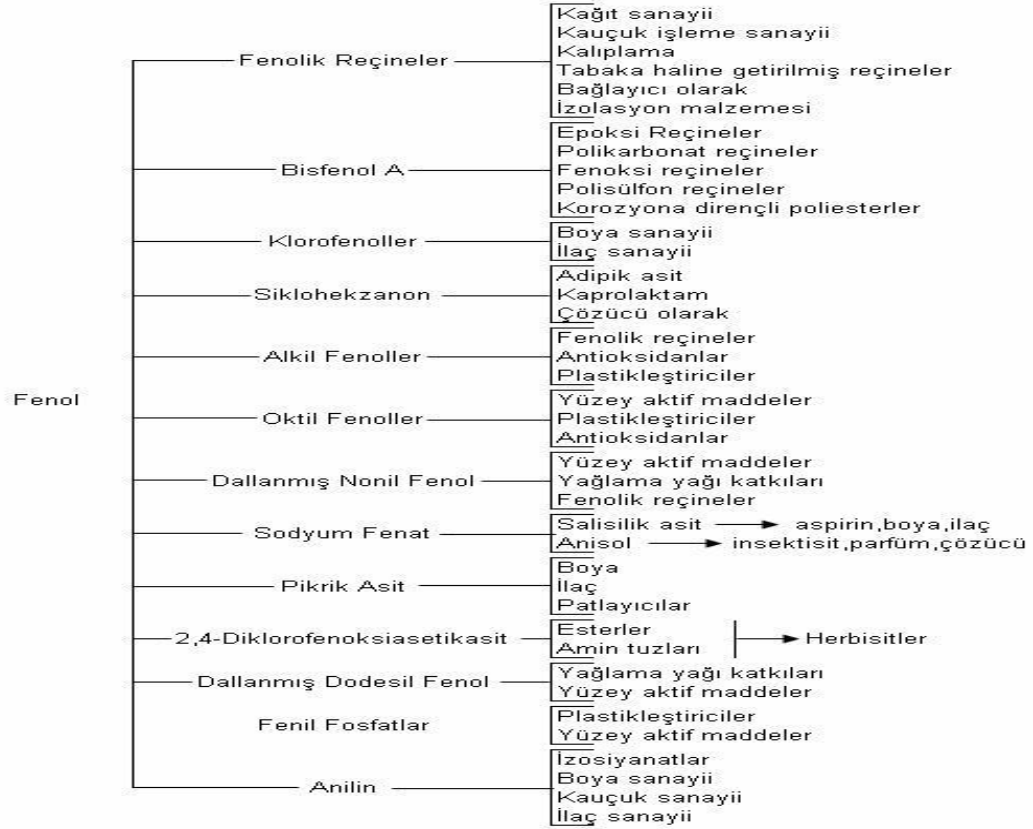
2.1.2.Fenolün kimyasal özellikleri

Fenolün kimyasal özellikleri, hidroksil gurubuyla aromatik halkanın birbiri üzerindeki etkileriyle belirlenir. Elektronegatif fenil grubu hidroksil gruba bir miktar asitlik kazandırır (DPT 1991). Bu nedenle fenol, kuvvetli bazlarla reaksiyona girerek fenoksitler, fenolatlar ve fenatları meydana getirir. Bu tuzların birçoğu, özellikle sodyum ve potasyum tuzları suda çözünür ve hepsi karbondioksit ortamında hızlı bozunarak fenolü meydana getirir. Fenoller yapı olarak alkollere benzemesine rağmen, onlardan çok daha kuvvetli asitlerdir (Gümü 2007; Günay 2010).

Fenolün sulu çözeltisi $FeCl_3$ ile mor renk verir. Bu fenolün tanınma reaksiyonudur. Fenol formaldehit ile polimerleşerek plastik oluşturabilir.

Fenoller, molekül yapıları bakımından alkollere benzese de kimyasal özellikleri bakımından farklıdır. Bunun en önemli göstergesi ise alkol molekülündeki hidroksil grubuna bağlı hidrojen atomunun asitliğinin fenol molekülündeki hidroksil grubuna bağlı hidrojen atomunununkinden çok çok az olmasıdır. Bunun sebebi ise iyonlaşma reaksiyonunda da gösterildiği üzere; fenolat anyonundaki (-) yükün 1 oksijen ve 3'de halkanın değişik pozisyonlarında olmak üzere toplamda 4 farklı noktada dağılmasından ileri gelmektedir. (-) yük dağılması fenolat anyonuna fazlaca kararlılık kazandırdığından H^+ daha kolay ayrılır ve asitlik özelliği artar.

2.1.3. Fenolün kullanım alanları



Şekil 2.3. Fenol türevlerinin kullanım alanları (Öztürk 1994; Gümü 2007; Günay 2010).

Fenol, plastik ve fenolik reçine endüstrisinde, ilaç, pestisit, patlayıcı üreticileri, orlon üretimi, azot işleme, tekstil fabrikaları, pigment, boya, kauçuk, yağ rafinerileri, kağıt deterjan, naylon endüstrilerinde kullanılır.

Dünyada ve Türkiye’de en çok fenolik reçine üretiminde, kauçuk işleme, izolasyon ve yüksek sürtünmeye dayanıklı malzemelerin imalatında kullanılmaktadır. Ayrıca fenoller antibakteriyel olarak da kullanılır (Özen 2005).

2.1.4. Fenol ve fenolik bileşiklerin insan sağlığı üzerine etkileri

Fenoller protoplazmatik zehir olduklarından tüm canlı hücre türlerine zarar verirler. Fenollerin öldürücü dozları deri tarafından absorplanabilir. Fenol varlığı (0.001-0.1mg/L) suda tat ve koku olarak anlaşılabilir (Göçmen 1983).

Fenol içeren suların içilmesi şiddetli böbrek bozukluklarına, ağır sarsıntılara ve hatta ölümlere neden olabilir. Klor içeren fenollerin zehirli etkisi ise izomere bağlı olarak değişim gösterir. Klorlu fenollerin çoğu deride ve gözde oldukça yıpratıcı özelliğe sahip olmakla beraber yine zehirleyici miktarları deri tarafından absorplanabilir (Dinçyürek 2006).

Fenole solunum yolu ve deri yolu ile yüksek dozlarda maruziyet halinde insanlarda deri, göz ve mukoz membranlarında tahriş edici edici etkisi yüksektir. İnsanlarda ağız yolu ile yüksek dozda (1 gram düzeyinde) fenol alınmasının çok ciddi toksik etkilere neden olabildiği (karaciğer, böbrek hasarı ve kalpte olumsuz etkiler biçiminde) ve hatta ölümcül etki gösterdiği bilinmektedir. Ayrıca Fenol ve türevleri kanserojen ve mutajenik etkiye sahiptirler.

Toprakta 2-5 gün, suda 9 günden fazla kalabilen fenolün büyük miktarları havada, suda ve toprakta daha uzun süre kalabilir.

2.1.5. Fenol ve fenolik bileşiklerin hayvan sağlığı üzerine etkileri

Fenol insanlarda olduğu kadar hayvanlar için de toksiktir. Fenole maruz kalan hayvanlarda akciğer tahribatı, kas titremeleri, kondüsyon düşüklüğu, iç organlarda tahribat ve hatta daha yüksek dozlarda ölümlere de yol açar.

Plankton, balık ve sıcakkanlı hayvanlara toksik etki yaptığı kesindir. Küçük memeli hayvanlar için zararlılık konsantrasyonu 420-1300 mg/kg, balıklar için 1-63 mg/L, algler için 40 mg/L, küçük yengeçler için 16 mg/L'dir. Tatlı su organizmaları içinde oldukça toksik olan fenolün 0.1-0.2 mg/L'si balıkların tadını bozmaktadır. 3-7 mg/L arasındaki konsantrasyonlarda ise öldürücü olabilir (Günay 2010).

2.1.6. Fenolün çevreye etkileri

Fenol ve bağı (substitutie) fenoller çevre kirlenmesi açısından önemli yer tutmaktadır. Bu kimyasallar, plastikler, boyalar, ilaç ve antioksidan üretimi, kağıt ve kağıt hamuru gibi pek çok endüstriyel sürecin bir bileşeni olarak karşımıza çıkmaktadır. Pek çok fenol bileşiği biyolojik sistemler üzerinde zehirli ve tehlikeli etkiye sahip olup sular vasıtasıyla besin zincirine girmektedir. Endüstriyel atıkların yüzey sularına karışması ile tabiatta doğal fenol polimerlerinin biyolojik parçalanma dengesi de olumsuz yönde etkilenmektedir. Biyoakümülyasyon özelliği de tehlikeliliğini artırmaktadır.

Doğanın kolay kolay asimile edemediği kompleks bir kimyasal olan fenol ve türevleri, özel yöntemlerle arıtılıp, çevresel ortamdan uzaklaştırılmalıdır. Özellikle Cl ya da brom bağı fenollü türevlerin zehirlilik karakterleri daha fazladır.

2.1.7. İçme sularında fenol

Fenoller yüksek toksisitesi, yüksek oksijen ihtiyacı (teorik olarak 2,4 kg O₂/kg fenol) ve düşük biyolojik parçalanma özelliğinden dolayı Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Örgütü (EPA) ve Avrupa Birliği tarafından birincil kirletici olarak adlandırılmıştır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından fenoller için sularda izin verilebilir konsantrasyon 0.001 mg/L ve izin verilebilecek maksimum konsantrasyon 0.002 mg/L olarak belirlenmiştir. 1 µg/L gibi düşük konsantrasyonda bile içme suyunda önemli tat ve koku problemleri yaratır ve organizmalara zarar verir (Şentürk ve Büyükgüngör 2009).

Çevreye atılan endüstriyel atıkların artmasıyla birlikte birçok atık türünde doygunluğa ulaşılmış ve zararları görülmeye başlanmıştır. Bu atıklardan en önemlilerinden biriside fenol ve fenol türevleridir EPA (Environmental Protection Agency) yüzey sularının maximum 1ppb fenol içerebileceğini belirtir. Bu miktardan fazla fenol içeren sular toksik etki yapacağından insan sağlığı üzerinde zararlara neden olacaktır (Günay 2010).

Fenol ve türevleri büyük ölçüde OH grubundan ve zor da olsa halka parçalanmasından dolayı yükseltgenebilir olduklarından sudaki çözülmüş oksijeni alarak suyun oksijenini azaltırlar.

İçinde fenol bulunan suların klorlanması sonucu klorofenoller meydana gelir. Kimyasal olarak canlı hücreleri yok etmek için kullanılan klorofenollerin tat ve koku başlangıç değerleri düşüktür. Kokulu birçok klorofenol bileşiminin monoklorofenol ve diklorofenol olmak üzere başlangıç değeri olarak içme suyunda 0,1 Ngr /L den fazla bulunmamalıdır.

Çizelge 2.2. Fenol sınır değerleri

Bileşikler	İzlenen max konsantrasyon		Koku Başlangıç Kons. (μ/L)*	Tat Başlangıç Kons. (μ/L)*	Tipik Limitler	
	Ham suda (μ/L)	İçme suyunda (μ/L)			Zehir Kons. (μ/L)	Kanser Yapıcı Kons. (μ/L)
Fenol	100	1	1000	100	3000	-
2 Klorofenol	10	1	1	1	-	-
4 Klorofenol	10	1	1	1	-	-
2,4 Diklorofenol	10	10	1	1	3000	-
2,6 Diklorofenol	10	1	10	1	-	-
2,4,5 Triklorofenol	1	<0,1	100	1	2600	(x)
2,4,6, Triklorofenol	1	1	100	1	-	12
2,3,4,6 tetraklorofenol	<0,1	<0,1	1000	1	-	-
Pentaklorofenol	1	1	1000	100	21	-

Pentaklorofenol istisna kabul edilerek zehirlilik limitleri hesaplanmıştır.

(x) : Çevrede bu bileşiğin davranışı farklıdır. Ayrı tasfiye edilmelidir

*: Literatürde başlangıç değerleri değişiklik göstermektedir.

2.1.8. Fenollü atıksuların kaynakları

Sulardaki kimyasal kirlenmenin önemli nedenlerinin başında endüstriyel atıklar gelmektedir. Endüstride su; soğutma, yıkama, çözücü vb. gibi çok değişik amaçlarla kullanılır ve yabancı maddeler bu işlemler sırasında sulara karışır. Özellikle petrol ve ilaç endüstrilerinin atıksularında binlerce değişik organik bileşik bulunabilir (Dökmeci 1999).

Endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan fenol içerikli atıksular ortamı tehdit eder. Daha öncede bahsedildiği gibi patlayıcılar, reçineler, kok fabrikaları, kağıt endüstrisi, fiberglas içerikli üretim tesisleri ve bunun gibi fenol kullanan kimyasal tesislerden arıtılmadan çıkan fenol sulara karışarak kirlilik oluşturur.

2.1.9. Fenol arıtımında kullanılan yöntemler

Atıksuların arıtımında temel amaç, atıksuların kirlilik derecelerinin, kullanım yerlerine göre istenilen düzeye indirilmesidir. Bu amaçla kullanılan yöntemler genelde fiziksel temel işlemler, kimyasal temel prosesler ve biyolojik prosesler olarak üç grupta toplanabilir (Metcalf and Eddy 1991).

Fenollü atıksuların arıtılması için çeşitli arıtma teknolojileri vardır ve çoğuzaman bu yöntemlerin uygulanması ardışık şekilde olur. Hem fizikokimyasal hemde biyolojik arıtma yöntemleri endüstriyel ölçekli tesislerde başarıyla uygulanmakta ve oldukça iyi arıtım verimlerinin elde edildiği bildirilmektedir (Sokol 1986).

Fenol genel olarak fizikokimyasal (adsorpsiyon), kimyasal (kimyasal oksidasyon), organik çözücülerle ekstraksiyon ve biyolojik arıtım yöntemleriyle büyük çapta yüksek verimle arıtılmaktadır.

Geleneksel olarak biyolojik arıtım, aktif karbon adsorpsiyonu, biyosorpsiyon, iyon değiştirme, ozon ile kimyasal oksidasyon ve çözücü ile ayırma atıksudan fenol ve türevlerini gidermek için çok yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir (Hamdaoui and Naffrechoux 2007).

Bu yöntemlerden adsorpsiyon oldukça etkin ve verimli olmasına karşın yatırım ve işletme maliyeti yüksek bir yöntem olduğundan ucuz ve verimli adsorbantların kullanılması gerekmektedir (Yazıcı vd 2003).

Bunun yanısıra fenol giderimi için kullanılan fiziksel ve kimyasal yöntemler arasında defenolizasyon, ekstraksiyon, buhar damıtma, elektrokimyasal teknikler de bulunmaktadır.

Bunlara ilaveten fenollü atıksuların arıtımında aktif çamur yöntemi de kullanılmaktadır. Bunun için fenollü atıksulara evsel atıksu ilavesi gereklidir. Fenol içeriğinin artmasına bağlı olarak gerekli hava miktarı ve havalandırma süresi de artar. Fenollü atıksuların yapay biyolojik arıtımında, organik madde konsantrasyonu, pH ve başlangıçta belirtilen arıtma derecesi önemli faktörlerdir (Günay 2010).

2.1.10. Fenol tayininde kullanılan yöntemler

Fenol tayini için 2 ana yöntem uygulanmaktadır.

- 4-Amino antipirin klorometrik yöntemi
- Sulu ortamdan gaz-sıvı kromatografisi yöntemi

4-Amino antipirin yöntemi iki şekilde uygulanır. Birinci yöntem çok yüksek hassasiyete sahip olup 1mg/L den daha az fenol içeren su numunelerine uygulanır. Bu yöntemde renk değişimi sulu olmayan çözeltide olur. Doğrudan fotometrik yöntem olarak isimlendirilen ikinci yöntemde ise renk değişimi sulu çözeltide olur. Bir su numunesinde bulunan çeşitli fenolik bileşiklerin relatif miktarını bulmak mümkün değildir.

Bu nedenle su numunesinde bulunan tüm fenolik bileşikler 'fenol' olarak tanımlanır ve numunede mevcut fenolik bileşiklerin minimum konsantrasyonunu ifade eder. 4-amino antipirin yöntemi ile alkil, aril, nitro, benzoil, nitroso veya aldehit guruplarının yer değiştirdiği para-bileşikli fenoller tayin edilemez.

Gaz-sıvı kromatografisi yöntemi ise 1 mg/L den daha fazla konsantrasyonda fenol bileşikleri içeren numunelerde kullanılır.

Atıksularda bulunan fenoller biyolojik ve kimyasal oksidasyon ile ayrışabilir durumda olduklarından, numune alındıktan sonra en geç 4 saat içinde analiz edilmezse 4°C veya daha düşük sıcaklıklarda saklanmalıdır. Numune, H₃PO₄ ile pH=4.0'e kadar asitlendirilir. SO₂ veya H₂S içerdiği biliniyorsa numune dikkatli bir şekilde havalandırılır veya karıştırılır ve 4°C nin altındaki sıcaklıklarda saklanır. Koruma ve saklama işlemi uygulanan numunelerin 24 saat içerisinde analiz edilmesi gerekir (Dinçyürek 2006).

2.2 Adsorpsiyon prosesine genel bakış

Adsorpsiyon olayı ilk olarak 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında A. Fontana tarafından keşfedilmiştir. Adsorpsiyon üzerine ilk sistematik araştırmayı ise 1814 yılında Saussure yapmış, adsorpsiyon terimi ise 1881 yılında Kayser tarafından ileri sürülmüştür (Ruthven 1984).

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüzeye tutunma olayıdır. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir (Ekmekyapar 2009).

Adsorpsiyon, katı bir maddenin (adsorbent-adsorban) yüzeyine kirli sulardan çözünmüş bileşenlerin (adsorbat) bağlanmasını içeren fiziko-kimyasal bir prostir. Adsorpsiyon sadece mevcut katının yüzeyinde değil aynı zamanda gözeneklerinde de olmaktadır. Bağlanma, adsorbentin yüzeyine adsorbatın tasınması ile ve kendi kendine bağlama olmak üzere iki adımda olmaktadır (Niaounakis and Halvadakis 2004).

Kütle aktarımının ters yönde olması katı fazdan sıvı veya gaz fazına doğru gerçekleşmesi durumunda olay 'desorpsiyon' adını almaktadır. Adsorpsiyon prosesinin meydana gelebilmesi için aşağıdaki üç koşulun sağlanması gerekmektedir.

- Adsorplayıcı maddenin yüzeyine tutunacak olan çözünmüş maddelerin öncelikle adsorplayıcı maddenin etrafını saran çözücü sıvı film içerisinde geçmesi gerekmektedir. Bu geçişe film difüzyonu adı verilmektedir.
- Adsorplayıcı maddenin yüzeyine gelen maddelerin, gözeneklerin iç kısımlarına girebilmeleri için por difüzyonu adı verilen bir geçişi daha tamamlamaları gerekmektedir.
- Adsorpsiyon işlemi, bu iki aşamadan sonra çözünmüş maddenin adsorplayıcı madde üzerine fiziksel kuvvetlerle bağlanmasıyla son bulmaktadır (Karpuzcu 1984).

Adsorpsiyon, hem Van der Waals etkileşimleriyle (fiziksel adsorpsiyon ya da fizisorpsiyon), hem de kimyasal bir prosesle (kimyasal adsorpsiyon ya da kemisorpsiyon) sonuçlanabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyonun aksine, kimyasal adsorpsiyon sadece mono moleküler tabaka olarak meydana gelir (Adamson 1990).

Adsorpsiyon işlemi sudaki çeşitli organik maddelerin, zehirli kimyasalların sudan uzaklaştırılmasında çokça kullanılan bir uygulamadır. Kullanılan adsorbentin ucuz olması ile dahada cazip bir arıtım metodu olan adsorpsiyon mühendislik alanında çok amaçlı kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon olayında birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan katıya adsorban denilmektedir. Üç tip adsorpsiyon çeşidi vardır. Bunlar fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iyonik adsorpsiyondur.

2.2.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonun moleküller arası düşük çekim gücünden veya Van der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür (tersinir).

Su buharının havadan veya diğer gazlardan uzaklaştırılması, endüstriyel gaz karışımı içerisindeki karbondioksit, kükürtdioksit gibi safsızlıkların giderilmesi, gaz ve sıvı karışımlardan istenmeyen kokuların uzaklaştırılması, şeker çözeltisinin renginin giderilmesi, organik sıvılar içerisinde çözünen suyun uzaklaştırılması, endüstriyel uygulamalar arasında yer alan tipik fiziksel adsorpsiyon örneklerdir.

2.2.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur (kimyasal reaksiyonların oluşumu). Genellikle adsorbat yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu monomoleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur.

Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür (tersinmez). Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması, ya da asidik-bazik ortama maruz bırakmak gibi işlemler uygulanır.

Kimyasal adsorpsiyon özellikle katı katalizör uygulamalarında önemli bir yer tutmaktadır. Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğu için adsorplama gücü yüzey özelliklerinin önemli bir fonksiyonudur.

Adsorbentin yüzey özellikleri arasında adsorpsiyon işlemini etkileyen en önemli parametre yüzey alan değeridir ve artan yüzey alan değeri ile adsorpsiyon miktarı artış gösterir. Dolayısıyla gözenekli malzemeler veya çok ufak parçalara bölünmüş katılar yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadırlar.

Çizelge 2.3. Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırılması

Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
-Van der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir	-Kimyasal reaksiyonlar sonucu meydana gelmektedir.
-Reaksiyon genelde tersinirdir.	- Reaksiyon genelde tersinmez
-Reaksiyon birden çok tabakada gerçekleşir.	- Reaksiyon tek tabakada gerçekleşir.
-Reaksiyon entalpisi 35kJ/mol'den daha küçüktür.	-Reaksiyon entalpisi 35kJ/mol'den daha büyüktür.
-Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon azalmaktadır.	-Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon artmaktadır.
-Adsorbat ile adsorbent arasındaki bağlar zayıftır.	- Adsorbat ile adsorbent arasındaki bağlar kuvvetlidir.
- Düşük sıcaklıklarda dahi gerçekleşebilir.	-Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir.

2.2.3. İyonik adsorpsiyon

Değişim (exchange) adsorpsiyonu, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar.

Pek çok farklı özelliklerine rağmen, çoğu durumda fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, kimi kez birlikte veya ard arda oluşurlar (Ross and Oliver 1964; Hassler 1974).

2.2.4 Adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı yerler

İçme suyu ve atıksu arıtımında önemli rol oynayan katı-sıvı adsorpsiyonu aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır.

- İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
- İnsektisid, bakterisid ve bunun gibi pestisidler biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak adsorpsiyon işlemi,
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Nitrolu ve klorlu bileşiklerin organik maddelerin uzaklaştırılması,
- TOK ve klor ihtiyacının azaltılması,
- Deklorinasyon (klor giderme) amacı ile kullanılır (Şengül ve Küçükgül 1998).

2.2.5. Adsorpsiyona etki eden faktörler

a) Sıcaklık

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir kriter olup, adsorpsiyonun tipini de karakterize eder. Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristallenme enerjisi mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi mertebesinde olduğu bilinmektedir.

b) pH

Ortamın pH'ı, birçok nedenden dolayı biyosorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojen ve hidroksit iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir. Organik asitler düşük pH değerlerinde daha fazla adsorbe olurken organik bazlar yüksek pH'larda daha iyi adsorplanırlar (Weber 1972).

c) Adsorbentin özelliği

Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan adsorpsiyonun büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbentin geniş yüzey alanına, gözenek hacmine, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması ve parçacıklı bir yapıda olması arzu edilen bir durumdur. Çünkü adsorpsiyon miktarı, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısım olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Parçacık boyutunun azalması ile adsorplama kapasitesinin arttığı belirtilmiştir (Weber and Moris 1964).

d) Karıştırma hızı

Karıştırma hızı arttıkça adsorbent ve adsorban moleküllerinin çarpışma olasılığı fazla olacağından adsorpsiyon hızı artar. Fakat karıştırma hızının çok fazla olması adsorbat ile adsorbent arasındaki bağı bozacağından belli bir karıştırma hızının üzerine çıkılmamalıdır. Ayrıca fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olma durumunda da karıştırma hızının etkisi farklı olacaktır.

e) Absorplanan madde ve çözücünün özellikleri

Çözünebilir bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptir. Çözünmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetle bağlanmışsa yani hidrofilik özellikleri ne kadar güçlü ise yüzeye tutunma o denli az olur. İnorganik bileşikler genellikle hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofobik maddeler tercihli olarak daha çok adsorplanır. Ancak çok kolay çözünen bazı bileşikler bazen kolaylıkla adsorbe olurken, zayıf bir şekilde çözünen birçok bileşik de kolay kolay adsorbe olmamaktadır (Weber 1972; Keskinler vd 1994). Bu nedenle suda çözünebilme özelliği adsorpsiyon prosesinde, farklı sonuçlar gösterebilen bir özelliktir.

2.2.6. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Çözeltide kalan derişim (C) ile adsorblayıcının birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı (q) arasındaki ilişkiler 'adsorpsiyon' izotermi olarak tanımlanır (Şengül ve Küçükgül 1990).

Adsorpsiyon bir denge prosesidir ve adsorbatın çözeltide kalan konsantrasyonu ile katı yüzeye tutunan konsantrasyonu arasında dinamik bir denge oluşana kadar sürer.

Dengenin bu durumunda adsorplanan maddenin çözeltili fazındaki konsantrasyonu sabit kalır. Bir adsorplayıcı ile tutulabilen adsorplanan miktar, adsorplanan madde konsantrasyonu ve sıcaklığının fonksiyonudur.

Genellikle adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak saptanır. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta dengedeki çözeltide kalan adsorplanan konsantrasyonuna karşı, adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir ve adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Adsorbentin birim ağırlığında adsorbe olan madde miktarı artan konsantrasyonla artar, ancak bu artış doğrusal bir artış değildir (Mckay and Bino 1985; Volesky 2000).

Adsorpsiyon izotermelerinde kullanılan adsorbent maddesi adsorpsiyon özelliklerini tanımlamak ve adsorpsiyon kapasitesini tespit etmek için kullanılmaktadır. İzotermeler;

- Alternatifler arasından en uygun adsorbenti seçmek
- Bir filtre içindeki adsorbentin ömrünü tespit etmek
- Amaç adsorplayıcının geriye kalan adsorpsiyon kapasitesini test etmektir.

Matematiksel olarak denge, adsorpsiyon izotermeleri ile açıklanmaktadır. Bir çok araştırmacı farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır (Bektaş ve Engin 2006).

Başlıca kullanılan izotermeler şöyledir.

1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi
2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi
3. BET Adsorpsiyon İzotermi
4. Temkin Adsorpsiyon İzotermi
5. Harkins- Jura Adsorpsiyon İzotermi
6. Redlich-Peterson Adsorpsiyon İzotermi
7. Dubinin –Kaganer Adsorpsiyon İzotermi
8. Polonyi Adsorpsiyon İzotermi

9. Kiselev Adsorpsiyon İzotermi
10. De Boer- Lippens (BL) Adsorpsiyon İzotermi
11. Sygin- Frumkin Adsorpsiyon İzotermi

Sıraladığımız bu adsorpsiyon izotermelerinden en çok kullanılanları ilk 3 modeldir.

2.2.7. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir tarafından 1915 yılında verilen bu kuramsal bağıntı her basınç aralığında kullanılabilir. Bu izoterm denklemini Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik, Fowler tarafından istatistik olarak türetilmiştir (Gregg and Sing 1982).

Langmuir adsorpsiyon izotermini, homojen yüzeylerdeki adsorpsiyona uygulanır. Bir çok durumda ve özellikle kimyasal adsorpsiyonda doyumluğa ulaşılır, n değeri limite gider. Bu tüm adsorbent yüzeyinin kaplandığını, adsorplanan maddenin monomoleküler yani tek bir tabaka oluşturduğunu gösterir. Langmuir bu düşünceden hareketle ‘Langmuir İzotermi’ denen bağıntıyı bulmuştur.

Langmuir adsorpsiyon izotermini ampiriktir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$q_e = X/M = a \cdot b \cdot C / (1 + bC) \quad (1.1)$$

$q_e = X/M$ = Birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı, (g/g)

a = Birim adsorplayıcı ağırlığı başına tek sıralı filmde tutulan mol sayısı ile ilgili sabit

b = Enerji ile ilgili sabit

C = Adsorpsiyondan sonra çözeltilde kalan madde derişimi (mg/L)

Langmuir adsorpsiyon izotermini linerize edilmiş şekli ile;

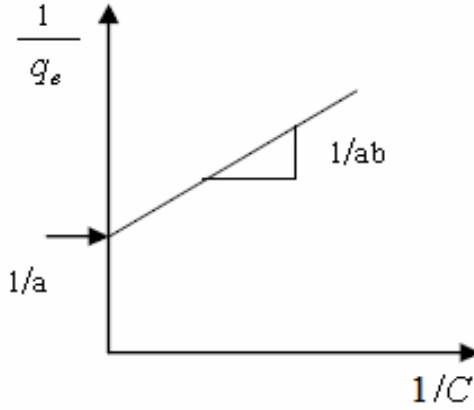
$$C/q_e = C/(X/M) = 1/a \cdot b + C/a \quad (1.2)$$

veya;

$$1/q_e = 1/(X/M) = 1/a + (1/a \cdot b) (1/C) \quad (1.3)$$

denklemini elde edilir.

C ye karşı $C/(X/M)$ değerleri veya $1/C$ ye karşı $1/(X/M)$ değerleri (Şekil 2.4) kullanılarak elde edilen bu grafikler yardımı ile a ve b değerleri hesaplanabilir.



Şekil 2.4. Langmuir Adsorpsiyon İzoterminin lineerize şekli

2.2.8. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

1926 yılında Freundlich tarafından geliştirilen ve bir çok adsorpsiyon verisi tanımlayan bir empirik eşitlik olup yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu denklem Langmuir eşitliğindeki b enerji sabitindeki heterojen yüzey enerjisi için özel bir durumdur ve adsorpsiyon ısısının değişimine bağlı olan yüzey örtüsünün fonksiyonu olarak değişir (Bektaş ve Engin 2006).

Genel olarak Freundlich Modeli kirletici konsantrasyonu arttıkça dengede adsorplanan miktarların arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden daha gerçekçi bir modeldir. Langmuir modeli ise adsorbent yüzeyinde belli sayıdaki aktif merkeze tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli kirletici konsantrasyonunda yüzeyin doygunluğa eriştiğini varsayan teorik bir modeldir (Weber 1972).

Freundlich Adsorpsiyon İzotermi aşağıdaki formül ile ifade edilir.

$$q_e = X/M = K_f \cdot C^{1/n} \quad (1.4.)$$

$q_e = X/M =$ Birim adsorblanan madde ağırlığı başına adsorblanmış madde miktarı (g/g)

$M =$ Adsorblanan maddenin ağırlığı (g)

$X =$ Adsorblanan madde miktarı (g)

$K_f =$ Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili sabit (L/g)

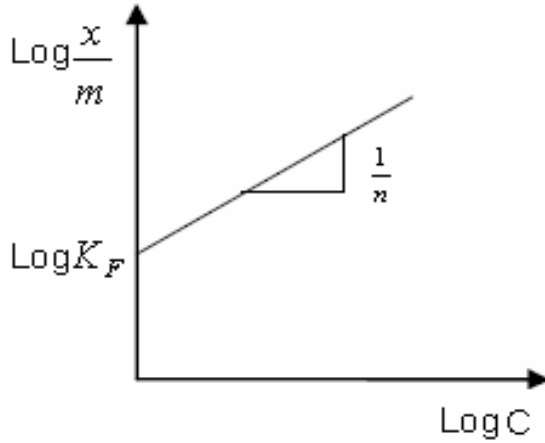
$n =$ Enerji ile ilgili sabit ($n > 1$)

$C =$ Adsorblanan maddenin çözeltideki kalıntı derişimi, (mg/L)

Freundlich bağıntısının lineerize edilmesi ile

$$\log (X / M) = \log K_f + 1 / n \log C$$

elde edilir . $\log C$ ye karşı $\log (X/M)$ değerleri kullanılarak elde edilen bu grafik yardımı ile K_f ve n değerleri hesaplanabilir.



Şekil 2.5. Freundlich Adsorpsiyon İzoterminin lineerize şekli

2.2.9. BET(Brunauer-Emmet-Teller) Adsorpsiyon İzotermi

Çok tabakalı adsorpsiyonu ifade eder. Model her bir tabakaya Langmuir modelini tatbik etmektedir. Genellikle iki adsorpsiyon tabakası olduğu ve her iki tabakanın eşit adsorpsiyon enerjisine sahip olduğu varsayımına dayanır.

BET Adsorpsiyon İzoterminin matematiksel ifadesi aşağıda verilmiştir

$$q_e = X / M = B C Q_0 / (C S - C) [1 + (B-1) (C/C S)] \quad (1.6)$$

Burada;

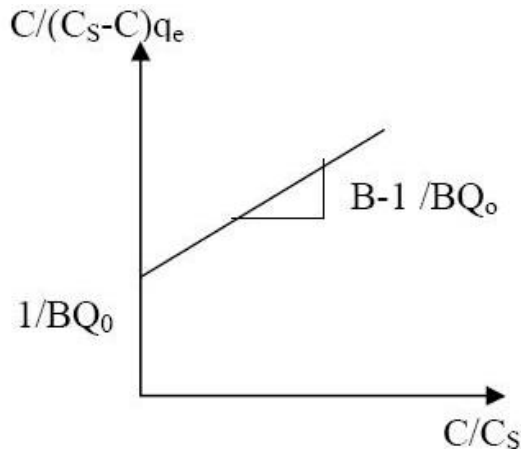
B, Q_0 = Sabitler

B = Yüzey ile enerji alış verişi ile ilgili bir sabit

Yukarıdaki bağıntı lineerize edilirse

$C / (C_S - C) q_e = 1 / BQ_0 + [(B-1) / BQ_0] (C/C_S)$ elde edilir.

C/C_S ye karşı $1 / (C_S - C) q_e$ değerleri kullanılarak elde edilen grafik yardımı ile B ve Q_0 sabitleri hesaplanabilir.



Şekil 2.6. BET Adsorpsiyon İzoterminin lineerize şekli

Bu üç izoterm de, atıksulardan elde edilen adsorpsiyon verilerinin analizinde kullanılmaktadır. Genellikle BET İzotermi Langmuir ve Freundlich İzotermi kadar sıklıkla kullanılmaz. Bu iki izoterm çevre mühendisliğinde oldukça geniş bir uygulama alanı bulmuştur (Benefield *et al.* 1982).

2.3. Adsorbent maddelere genel bakış

Suyun içindeki organik maddeleri ve kirleticileri üzerine bağlamak suretiyle sudan uzaklaştırmak için kullandığımız katılara adsorbent (adsorban) denir.

Günümüzde yüzey yapılarına, kimyasal özelliklerine, kullanılacakları sistemin özelliklerine göre farklı adsorbanlar (katılar) kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan adsorbentler başta aktif karbon olmak üzere değişik reçineler, polimerler, perlit, alümina, silika jel, fuller toprağı ve değişik kil mineralleridir (Şengül ve Küçükgül 1990).

Bu çalışmada yukarıda sıraladığımız adsorbentler arasından bir kil minerali olan montmorillonit adsorbent olarak tercih edilmiştir.

2.3.1. Killer

Killer, çok ince taneli (-0,02 mm) sedimenter oluşumlar olup, su ile muamele edildiklerinde plastik özellik kazanan, Al_2O_3 içeriğı yüksek olan minerallerdir. Bu mineraller, genellikle feldspatların veya volkanik kayaların belirli şartlar altında ayrışması sonucu meydana gelmişlerdir (Malayoğlu vd 1995; Kırıkoglu 1990).

Kil kavramı sedimenter kayaların veya toprak ve benzeri malzemelerin mekanik analizlerinde ince boyutlu malzemeyi tanıtan terim olarak kullanılır. Genelde kil terimi doğal, topraksı, ince taneli, suyun az miktarı ile karıştığında plastik olan malzemeleri içerir. Plastiklik, basınç uygulandığında deforme olan nemli malzemenin basınç kalktığında deforme olmuş şeklinin koruma özelliğidir.

Havanın ve suların etkisi altında kayaların aşınmasıyla oluşan killer ya oluştukları yerde veya taşınarak başka yerde toplanırlar.

Jeolojik olarak kil kimyasal bileşimi sulu alüminyum silis veya bazen de sulu magnezyum silis olan tane boyu çok küçük ve plastik özelliklere sahip doğal bir malzeme olarak tanımlanabilir. Kilin mühendislik tanımı ise; ana kimyasal bileşimi yine sulu alüminyum silis ve diğer bazı elementlerden oluşan plastik ve kohezif özelliğine sahip, kuruduğu zaman büzülen, ıslandığı zaman şişen ve sıkıştırıldığında suyunu dışarıya atabilen, kolloidal tane boyundaki ince dokulu toprak malzeme olarak tanımlanır.

Killer, kil minerallerinin değişik şekil ve oranlarda bir araya gelmesiyle oluşurlar. Killerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini bu kil mineralleri belirler. Kil mineralleri, sulu alümina silikatlarıdır. Bununla beraber kil fraksiyonunda azmiktarda allofan gibi kristal olmayan alüminosilikatlar, amorf organik kolloidler, Fe, Al, ve Si'un hidratoksitleri ve hidroksitleri ile primer kaya ve mineral parçacıkları da bulunur (İdiz 2008).

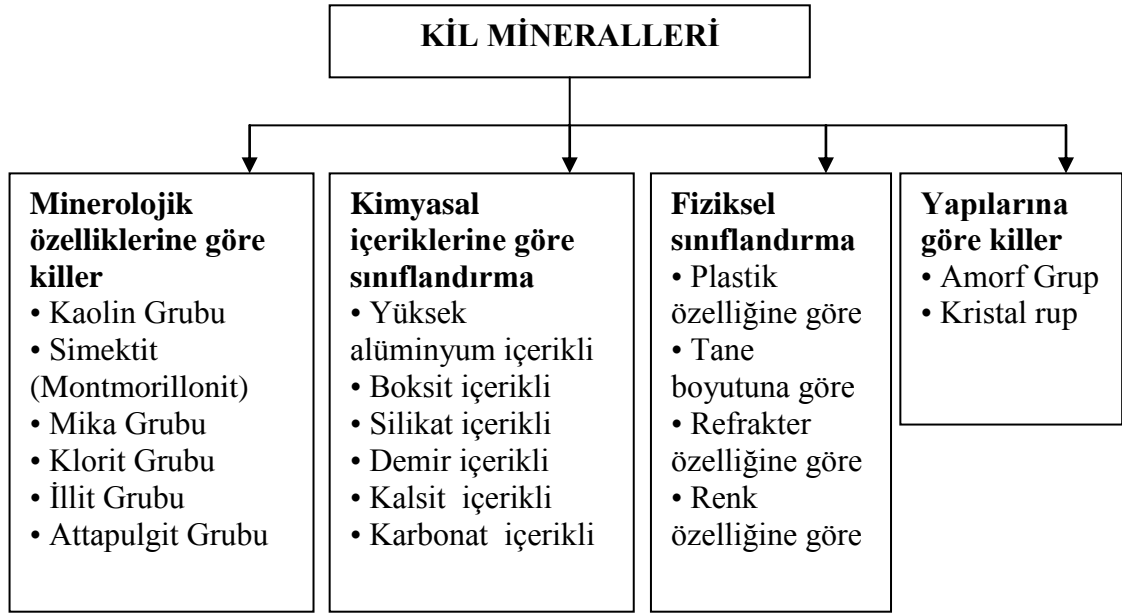
Killer su tutma ve iyon değiştirme güçleri yüksek alüminyum silis bileşikleridir. Mineral içerikleri ve minerallerin kimyasal bileşimlerine bağlı olarak, doğal killerin rengi, beyaz, gri, pembe, yeşil ve kahverenginin çeşitli tonlarında olabilir. Kil minerallerinin çok küçük boyutlu olması ve su içerisinde uzun süre kalıcı süspansiyonlar oluşturma özelliklerinden yararlanılarak killer, içerdikleri kaba safsızlıklarından kolaylıkla arınabilirler.

Hiçbir zaman saf bir şekilde bulunmayan kilin içerisinde alüminyum silikatlarla beraber demir, manganez, potasyum, kalsiyum, sodyum, kuvars gibi mineraller de bulunur. Birçok kil mineralleri ayrıca organik madde ve suda çözünebilen tuzlarda içerebilmektedirler. Kil oluşumunda ana kayaç etkili olduğu kadar, taşıma, yıkama, kimyasal reaksiyonlarda etkili olmaktadır.

Karmaşık bir yapı ve mineral içeriğine sahip killer genel olarak; seramik, döküm, gıda, petrol, sondaj, dolgu, kağıt, plastik, ilaç gibi pek çok endüstri kolunda kullanılan bir malzeme grubunu oluştururlar.

2.3.2. Killerin sınıflandırılması

Kil minerallerinin çok büyük ve karmaşık bir mineral dizisine sahip olmaları, içeriklerindeki yabancı maddelerin varlığı, oluşum yeri ve özelliklerinin değişik oluşu gibi etmenlerden dolayı değişik kategorilerde sınıflandırılabilirler.



Şekil 2.7. Killerin sınıflandırılması

2.3.3. Mineralojik özelliklerine göre killer

a) Kaolinit grubu mineraller

Grubun önemli üyeleri kaolinit, dikit ve nakrittir. Kimyasal bileşimi $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ($Al_2Si_2O_7 \cdot 2H_2O$)'dur. Yoğunluğu 2,61- 2,68 gr/cm³, Mohs sertlik skalasına göre sertliği 2- 2,5, rengi beyaz, açık kırmızı, kahverengi arası değişmektedir. Kaolinit mineralinin yatay (a, b) eksenleri boyutları 0,3- 4 mm, dikey boyutu (c eksen) 0.05- 2 mm kadardır.

b) Simektit grubu mineraller

Önceleri montmorillonit grubu olarak adlandırılan kil mineralleri simektit grubu olarak adlandırılmaktadır. Simektit yapı üniteleri, dışta iki silika tetrahedra tabakası ile aralarında bir Al oktahedra tabakalarından meydana gelmektedir. Önemli Simektit grubu mineraller, montmorillonit, bentonitler, baydellit, nontronit, hektorit, saponit, savkonittir. Bu gruptaki minerallerin yoğunluğu 2- 3 gr/cm³ ve serliği 1-2 dir.

c) İllit grubu mineraller

İllit minerallerinin yapı özellikleri genellikle mika minerallerinin yapısına benzer. Bu yapılar, simektit grubunda olduğu gibi iki silis tetrahedra tabakası arasında yer alan alüminyum oktahedraları şeklindedir.

İllit ile mika mineralleri arasındaki farklar ise, illit mika minerallerinden daha az K içerir. Mikalar iri boyutta ve iyi kristallidir, illit kristallerinin tane boyutu 0,1- 0,3 mm kadardır. İllit mineralleri, simektite göre şişmezler ve K⁺ içerirler. İllitin teorik formülü $K_{1-1.5}Al_{4-3.5}(Si_{7-6.5}Al_{1-1.5})O_{20}(OH)_4$ yoğunluğu 2,6-2,9 gr/cm³, sertliği ise mohs skalasına göre 1- 2 dir.

d) Klorit grubu mineraller

Klorit mineralleri talk, serpantin, biyotit ve Mg ve Fe'li kil mineralleri arasında bir bileşime sahiptir ve bu mineraller ile birlikte bulunurlar.

Bileşimleri $(Si,Al)_8(Mg,Fe)_6O_2(OH)_4$ 'dir. Tetrahedral tabakalarında Si⁴⁺ yerine Al³⁺ olarak (Si₃Al) veya (Si₂Al₂) şeklinde değişir. Bu iyon değişimleri nedeniyle Klorit minerallerinin bileşimleri birbirinden farklıdır. Klorit grubu minerallerin yoğunluğu 2,6-3,3 gr/cm³, sertlikleri 2- 3'dür.

Değişik kil çeşitleriyle yapılan ön çalışmalarda, montmorillonit kili, yüzey alanının geniş olması, ayrıca fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle, diğer killere nazaran daha iyi bir adsorplama özelliği göstermiştir. Bu nedenle deney çalışmalarımızı montmorillonit kili üzerinden yapmaya devam ettik.

2.3.4. Montmorillonit kil minerali

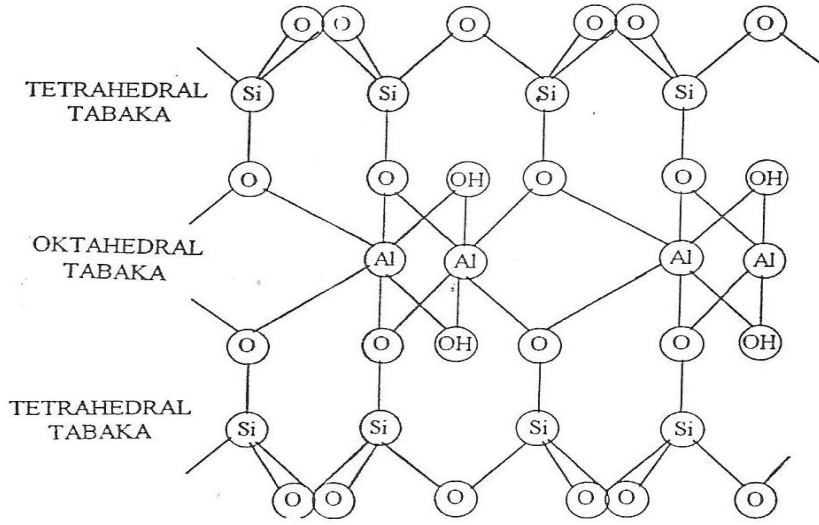
Montmorillonit (MMT), bentonit kilinin bir minerali olup, simektit ailesinin (genişleyen kafes yapılı killer) bir üyesidir. Bazı bentonitlerin MMT oranı %90'a kadar çıkmaktadır (İdiz 2008). MMT minerolojik özelliğine göre simektit grubuna, kimyasal olarak silikat içerikli gruba, yapısına göre kristal kil minerallerinin üç tabakalı kil minerali grubuna dahildir.



Şekil 2.8. Montmoriilonit kil minerali örneği

MMT'nin genel formülü $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2n\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Montmorillonitin kimyasal yapısını alüminyum hidrosilikatlar oluşturmaktadır. MMT kil mineralinde, bir yapısal ünite 3 tabakadan meydana gelir. Ortada alüminyum iyonlarının yer aldığı oktahedral tabaka, her iki uçta, silisyumdioksidin oluşturduğu tetrahedral tabakalar tarafından araya alınmıştır. Tetrahedral ve oktahedral tabakalar arasında kuvvetli bir iyonik bağ olmasına karşın, kil minerallerinin üst üste gelmesiyle oluşan birim tabakalar birbirlerine zayıf bağlarla bağlanmıştır (Şeren 2000).

Bir MMT mineral taneciği, suyu giderilmiş halde yaklaşık 20 tane birim ünite içerir. MMT, negatif yüklü silikat tabakaları arasında değiştirilebilir katyonik türleri içeren tabakalı bir yapıya sahiptir. MMT'nin negatif yükü, tabakalardaki Si atomunun Al tomuyla ya da Al atomunun Mg atomuyla yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Bu negatif yük tabakalar arası bölgede bulunan katyonik türlerle (Ca^{+2} , Na^{+} gibi) dengelenmektedir (Clark and Rhodes 2000).



Şekil 2.9. Montmorillonitin kristal yapısı

Killer, yüksek yüzey alanlarıyla adsorplama, negatif elektrik yükleri ile katyon değiştirme kapasitesine sahiptirler. Bir değişikliğe uğratılmamış kilin termal kararlılığı 200°C ' ye kadar, yüzey alanı $30\text{-}70\text{ m}^2/\text{g}$, tabakalar arası uzaklık $10\text{-}20\text{ \AA}$, asitlik $30\text{ mmol}/100\text{ g}$ 'dir (Bahranowski *et al.* 2000).

Katyonik tür olarak Na^{+} içeren montmorillonit örneğinin 2:1 yüzey silikası su ile temasta şişer. $\text{M}_{2,3}(\text{OH})_6$ formu genellikle iç yüzeyi bir oktahedral tabaka ile beraber bunun arasında iki SiO_4 tetrahedral tabaka bulunur. Tetrahedral yüzey yüzey Al^{+3} den Si^{+4} e doğru ve oktahedral yüzey Mg^{+2} veya Zn^{+2} den Al^{+3} doğru sonuçta kil yüzeyi net bir negatif yükü yüklenir. Yük kilin yüzeyindeki H^{+} , Na^{+} veya Ca^{+2} vasıtasıyla dengeli hale gelir. Sulu çözeltide su montmorillonitin boşluklarını kapatır. Kilin genişmesi de önemlidir (Juang *et al.* 2003).

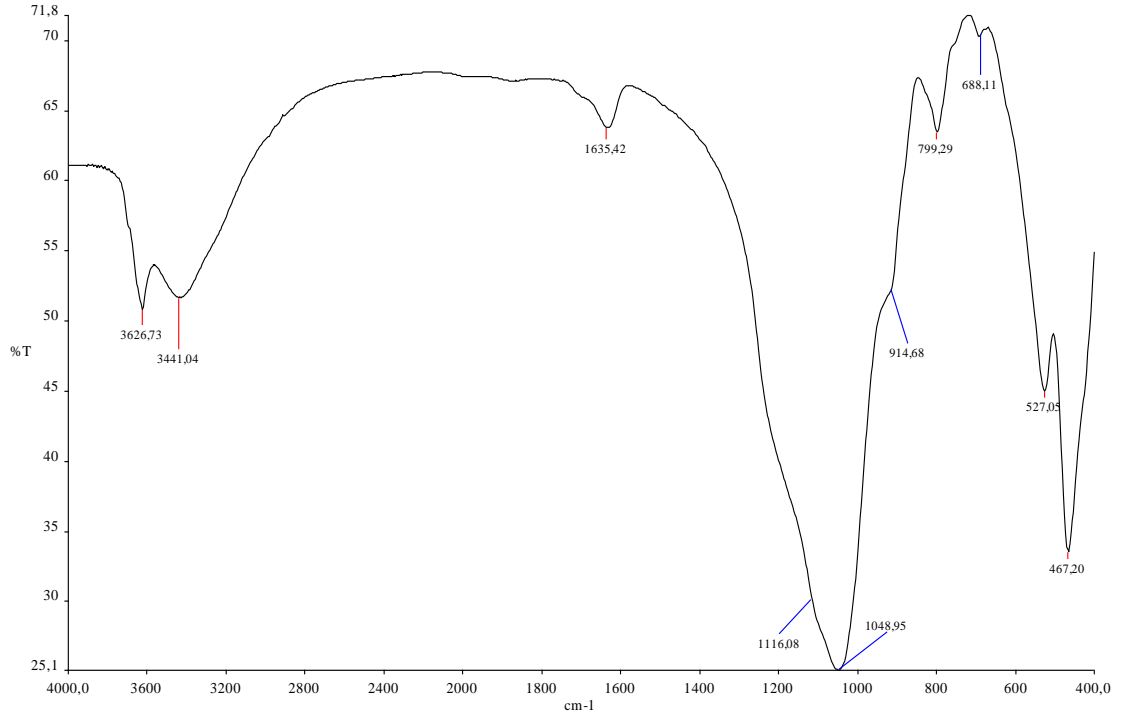
Killer ekonomik olmaları ve kirleticileri yüzeyde tutabilmeleri nedeniyle son zamanlarda adsorpsiyon proseslerinde çokça kullanılmaktadır.

Organokiller ile sudan organik madde giderme işlemi aktif karbon ve polimerik reçineden ucuz olduğundan çok geniş ölçüde çalışılmıştır. İşlemler ve karakteristik buluşlar sonucunda organokilin önemli ölçüde fenol giderdiği de tespit edilmiştir (Juang *et al.* 2003).

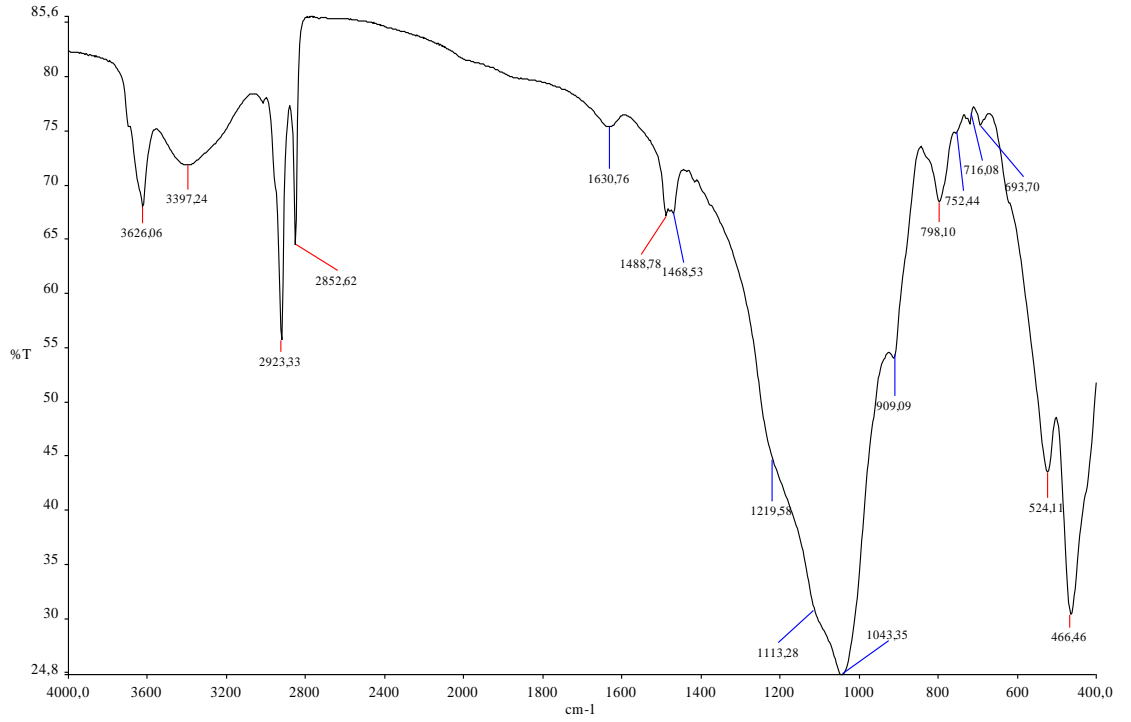
Bu çalışmada öncelikle hiçbir işleme tabi tutulmamış montmorillonit kili ile fenol adsorpsiyonu çalışılmış fakat ham kil ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında girişim etkilerinden dolayı tatmin edici sonuçlara ulaşılamamış bu sebeble ham kil bir ön saflaştırma prosesini takiben adsorpsiyon kapasitesi en yüksek olan bir sürfaktan (yüzey aktif madde) ile modifiye edilerek (CTAB) organokile çevrilip hidrofobik karakter kazandırıldıktan sonra fenol adsorpsiyonunda dikkate değer sonuçlara ulaşılmıştır.

Aşağıdaki şekillerde saf kil, modifiye kil, modifiye kille adsorblanmış fenole ait FTIR spektrumları görülmektedir. Gerek kilin modifikasyondan önceki ve sonraki gerekse modifiye kilin fenolü adsorpsiyonundan sonraki spektrumlarda da görüldüğü üzere adsorpsiyon önce ve sonrasında değişen moleküler yapı ve buna bağlı olarakta değişen titreşim sinyalleri aşağıda detaylı olarak yorumlanmıştır.

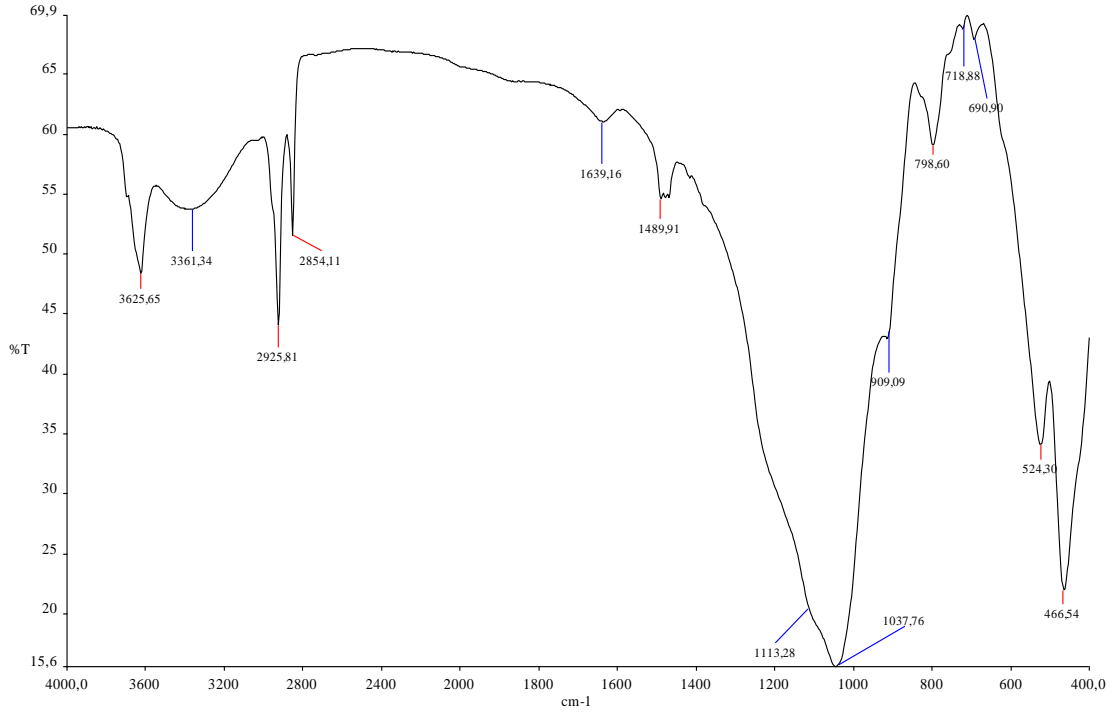
Yukarıda anlatılan prosesler biyosorbent olarak kullanılan çay posasına da uygulanmıştır. Çay posası, CTAB ile modifiye edilmiş çay posası ve modifiye edilmiş çay posası ile adsorblanmış fenolü gösteren FTIR'lar ve bunlara ait yorumlar da aşağıda gösterilmektedir.



Şekil 2.10 Modifiye edilmeden önceki montmorillonitin FTIR spektrumu



Şekil 2.11 CTAB ile modifiye edilmiş montmorillonitin FTIR spektrumu



Şekil 2.12 CTAB-MMT'nin fenolü tuttuktan sonraki FTIR spektrumu

Çizelge 2.4. CTAB-MMT'nin adsorpsiyondan önceki ve sonraki FTIR spektrum karakteristikleri

IR Piki	SAPTAMALAR			
	Adsorp. Önce	Adsorp. Sonra	Farklar	Fonksiyonel Gruplar
1	3626-3441	3625-3390	1 - 51	(-OH) gerilme ve titreşimi kil ve kilin tuttuğu H ₂ O-'ya ait eğilme
2	2923	2925	2	Hekzadekile ait (CH ₃ -) grubunun CH ₃ titreşimi (simetrik asimetric) metil
3	2852	2854	2	Hekzadekile ait (CH ₂ -) (simetrik asimetric) metilenik
4	1488	1490	2	(CH ₃ -) ve (CH ₂ -) ait eğilme titreşimleri
5	1046	1043	3	Montmorillonit kiline ait spesifik titreşim
6	3100-3389	3200-3400	100-11	Fenoldaki aromatik halkaya ait (C-H) titreşimleri
7	1479	1481	2	Fenoldaki aromatik halkaya ait aromatik (C=C) titreşimleri

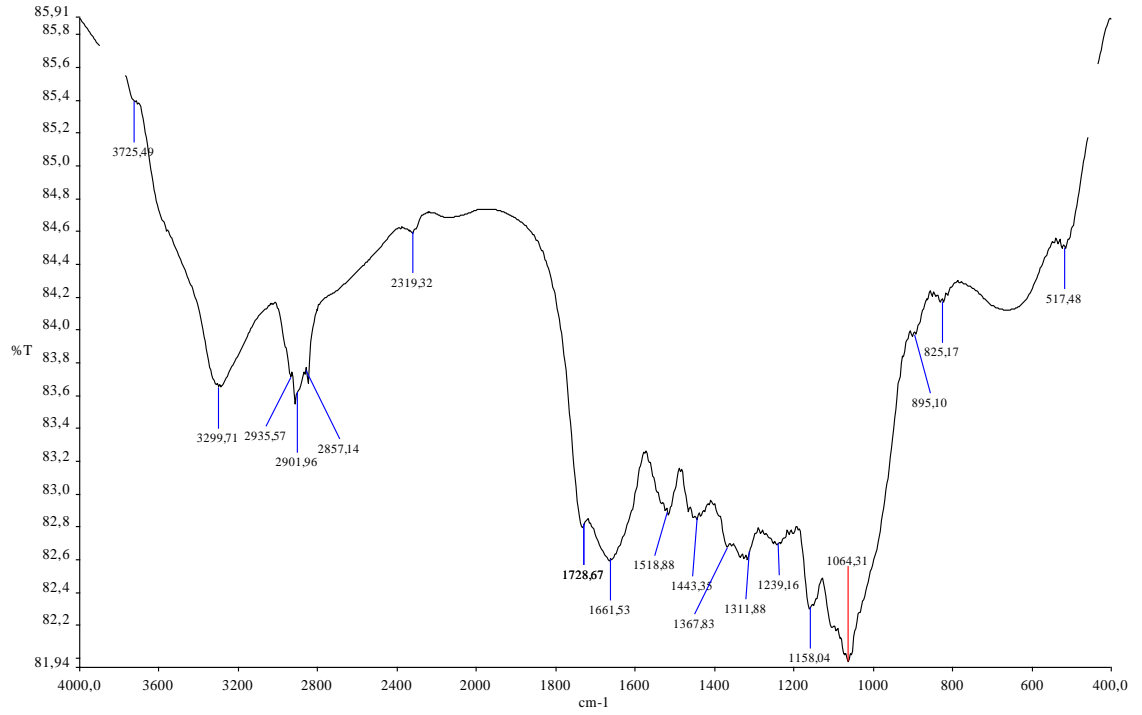
3441 cm^{-1} 'deki MMT'nin tuttuğu H_2O 'ya ait $-\text{OH}$ gerilme titreşimi, CTAB ile MMT'nin modifiye edilmesiyle, bağ zayıfladığı için daha düşük dalga sayılarına 3390 cm^{-1} kaymıştır.

MMT'nin spesifik CH_3 ve CH_2 gruplarının simetrik – asimetrik gerilme titreşimleri ise 2852-2923 ve CH_3 grubunun ayrıca 1488 cm^{-1} 'deki eğilme titreşimleri tablo ve grafiklerde dikkat çekmektedir.

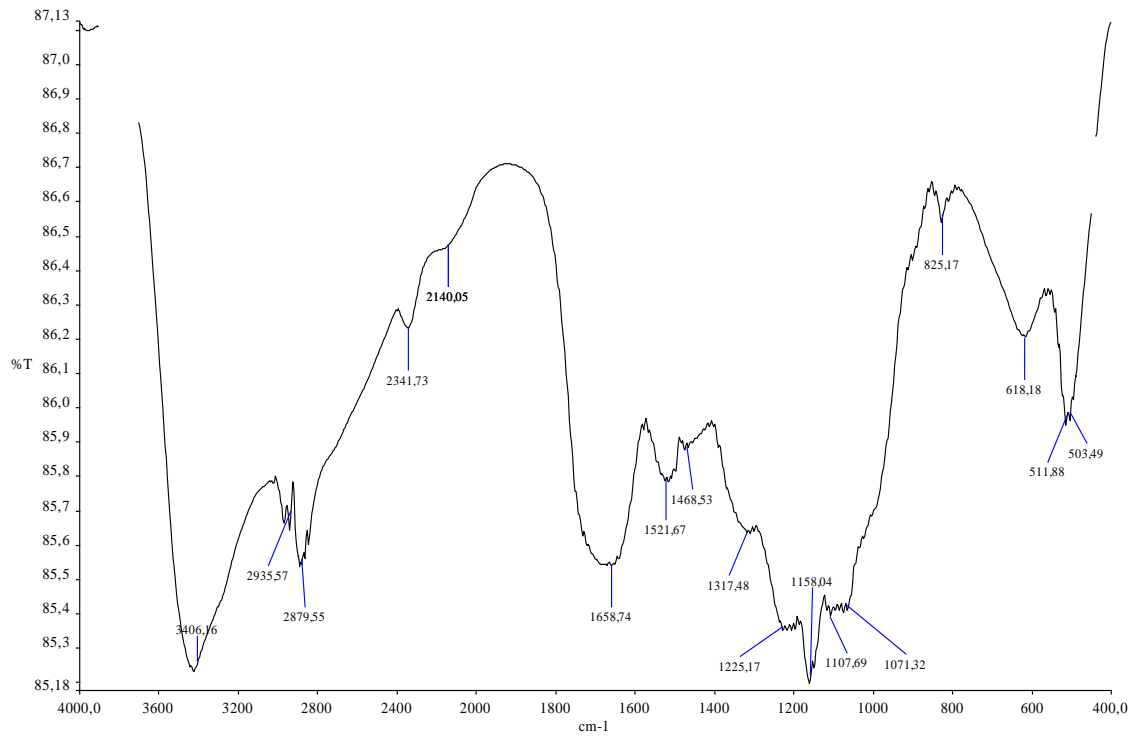
Bu bantların şiddetleri bilindiğı üzere surfaktandaki C (Karbon) sayısı arttıkça (hekzadesil -18°C) artmıştır.

1635 cm^{-1} 'deki saf MMT'ye ait H_2O 'nun $-\text{OH}$ eğilme titreşimi CTAB ile modifiye edilmesiyle 1640 cm^{-1} 'lere kadar kaymıştır.

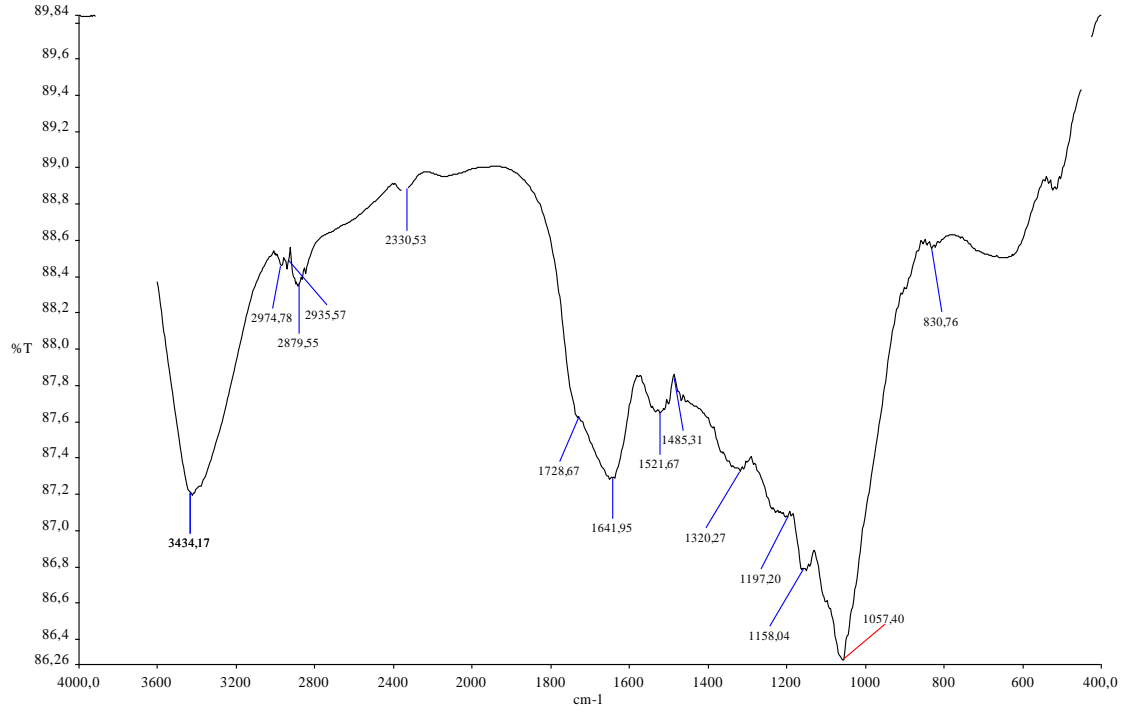
Modifikasyon süresince kendiliğinden olan bu durum adsorpsiyon bant şiddetlerinin düşmesi de bize yine modifikasyon sonucu kilin tutmuş olduğu H_2O moleküllerinin yerine, onların ayrılarak; surfaktanın katyon iyonlarının, hidrat iyonları yerine geçmesiyle gerçekleştiğini ispat etmektedir. Bu gözlemde bize MMT'nin surfaktanla modifiye edilmek suretiyle hidrofilik karakterden hidrofobik karaktere geçişini göstermektedir.



Şekil 2.13. Modifiye edilmeden önceki çay posasının FTIR spektrumu



Şekil 2.14. CTAB ile modifiye edilmiş çay posasının FTIR spektrumu



Şekil 2.15. Çay posası'nın fenolü tuttuktan sonraki FTIR spektrumu

Çizelge 2.5. CTAB-WT'nin adsorpsiyondan önceki ve sonraki FTIR spektrum karakteristikleri

IR Piki	SAPTAMALAR			
	Adsorb. Önce	Adsorb. Sonra	Farklar	Fonksiyonel Gruplar
1	3422	3428	2	Bağlı (-OH) gruplar
2	2941-2885	2947-2885	5-0	CTAB ın (CH ₃ -) (CH ₂ -) gruplarına ait spesifik sinyaller
3	2347	2341	6	Çay posasına ait spesifik sinyal
4	1683	1644	39	Spesifik (-C=O) titreşimi
5	1521	1532	11	Hekzadekile ait (CH ₃ -) (CH ₂ -) 'lerinin eğilme titreşimi
6	1057	1158	101	Çay posasına ait spesifik pik

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1 Adsorbent ve biyosorbent

Çalışmada adsorbent olarak kullanılan MMT Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Biyosorbent olarak da demlenmiş çayın içildikten sonraki posası kullanılmıştır.

3.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler

Kullanılan kimyasal maddeler Merck, Sigma-Aldrich ve Birka marka olup, yapay atıksu hazırlamak için katı formda fenol kullanılmıştır. pH'ı ayarlamak için H_2SO_4 ve NaOH, aktifleştirme çalışmaları için Aldrich marka CTAB ve Birka marka aseton kullanılmıştır. Ayrıca fenol tayini için reaktif olarak; Amonyum hidroksit, fosfat tampon çözeltisi, 4-aminoantiprine çözeltisi ve potasyum ferrisiyanid çözeltisi kullanılmıştır.

3.1.3 Deney sistemi

Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon denemeleri 200 mL çalışma hacminde 250 mL lik erlenler kullanılarak kesikli çalışan bir sistemde yapılmıştır. Sabit sıcaklık ve karıştırma hızında çalışabilen markası Saeng, modeli Skır 601 L olan bir çalkalayıcıdan, adsorbentin fenol çözeltisine eklendiği an $t=0$ anı olarak kabul edilip belli aralıklarla örnekler alınmıştır. Alınan örnekler Life Sciences Valuprep 25 mm şırınga filtre ve 0,45 nm plastik membrana sahiptir. Bu filtre şırıngadan süzölmüş ve süzöntü, adsorplanmadan kalan fenol konsantrasyonunu tayin etmek için kullanılmıştır. Süzöntüde kalan fenol konsantrasyonu Shimadzu UV-160A marka spektrofotometre kullanılarak fotometrik olarak analizi yapılmıştır. pH okumaları ise Multi 340i model WTW marka çoklu parametre ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2. Metot

3.2.1. Adsorbent ile biyosorbentlerin hazırlanması

Ham montmorillonit kili K-10 toz, Aldrich firmasından temin edilmiştir. Saflaştırılmış MMT'yi elde etmek için 10.0 gr ham MMT 500 mL distile su içerisine ilave edilmiş, öncelikle 6000 rpm'de 1.5 saat süreyle mekanik bir karıştırıcı yardımıyla karıştırılmış, daha sonra kil süspansiyonu oda sıcaklığında bir gece magnetik karıştırıcıda (IKAMAC RH MOTOR JANKEF KUNNEL marka) 300 rpm'de bırakılmıştır. Karışım önce 1500 rpm'de 5 dakika, daha sonra 4500 rpm'de 30 dakika santrifüjlenmiştir. Elde edilen adsorbent 105°C de 4 saat süreyle fırında kurutulmuş ve MMT 200 mesh'lik elek yardımıyla elenerek sabit bir boyuta getirilmiştir (Wang 2008).

Demlenmiş çay filtrelenerek, renk vermeyinceye kadar saf suda yıkanmıştır. Filtre kağıdının üzerine yayılarak 3 gün boyunca kurutulmuştur daha sonra da 105°C de bir gece kurutulmuştur.

3.2.2. Aktifleştirme çalışmaları için adsorbent ve biyosorbentin hazırlanması

Aktifleştirme çalışmaları için 20 gram montmorillonit kili için 20 mol/m³ (7,289 g) CTAB, ve 5 mL aseton karıştırılarak saf su ile 1000 mL ye tamamlanmıştır. 1 saat boyunca magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra Nuche Erleni ile montmorillonit kili karışımdan ayrılmıştır. Kil saf su ile yıkandıktan sonra modifikasyon işlemi tamamlanmıştır. MMT son olarak 100°C derecede 24 saat etüvde kurutulmuş ve 200 mesh'lik elek yardımıyla elenerek sabit bir boyuta getirilmiştir. (Juang *et al.* 2003).

Aseton süspansiyonu dengelemek için kullanılmıştır. Karışım pH değeri 5 ve içerisindeki brom iyonu yok oluncaya kadar saf su ile defalarca yıkanmıştır.

Bromun varlığı, hazırlanan AgNO_3 (0.1M) çözeltisi ile analiz edilerek kontrol edilmiştir. Modifikasyondan önceki ve sonraki BET yüzey alanı ve ortalama gözenek boyutu sırasıyla, $250 \text{ m}^2/\text{g} - 2,8\text{nm}$ ve $55 \text{ m}^2/\text{g} - 4,5 \text{ nm}$ olarak değişmiştir.

Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon mukayesesinin sağlıklı yapılabilmesi için Çay posası da aynen MMT gibi aktifleştirilmiştir ve modifikasyondan önceki ve sonraki BET yüzey alanı ve ortalama gözenek boyutu, sırasıyla $45 \text{ m}^2/\text{g} - 2,2 \text{ nm}$ (partikül boyutu 0.35mm) ve $9,0 \text{ m}^2/\text{g} - 3,7 \text{ nm}$ olarak değiştiği belirlenmiştir.

3.2.3 Fenol stok çözeltisinin hazırlanması

Fenol stok çözeltisinin hazırlanması için 1gram katı formdaki fenolden alınarak saf su ile 1000 mL'ye tamamlanır. Böylece 1000 ppm'lik stok çözelti hazırlanmış olur. Değişik konsantrasyonlarda hazırlanan fenol çözeltileri 1000 ppm stok çözeltilerden alınıp seyreltilerek kullanılmıştır.

3.2.4. Analiz yöntemleri

Adsorpsiyon sonucunda çözeltide kalan fenol konsantrasyonunun tespiti için öncelikle 1mL'lik fenol numunelerine reaktifler ilave edilmiştir. Bu reaktiflerin hazırlanışı şöyledir;

Amonyum hidroksit, 0,5 N NH_4OH : 35 mL derişik NH_4OH , destile su ile 1 L'ye tamamlanır.

Fosfat Tampon Çözeltisi : 104,5 g K_2HPO_4 ve 72,3 gr KH_2PO_4 suda çözülür ve 1 L'ye seyreltilir. pH'ı 6,8 olmalıdır.

4- Amino antipirin çözeltisi : 2,0 g 4- amino antipirin suda çözülür ve 100 mL'e seyreltilir. Günlük olarak hazırlanmalıdır.

Potasyum Ferrisiyanür çözeltisi: 8,0 g $K_3Fe(CN)_6$ destile suda çözülür ve 100 mL'ye seyreltilir gerekirse filtre edilir. Kahverengi cam şişede saklanmalıdır. Bu çözelti de haftalık olarak taze hazırlanmalıdır. Bu çözeltiler hazırlandıktan sonra sırasıyla 2,5 mL Amonyum hidroksit, 2,5 mL fosfat tamponu, 1mL Amino antipirin çözeltisi, 1mL Potasyum Ferrisiyanür çözeltisi numune üzerine eklenir ve toplam hacim 100 mL ye tamamlanır. Örnekler iyice çalkalanıp 2 dk bekletildikten sonra spektrofotometrede 500 dalga boyunda ölçüm yapılır.

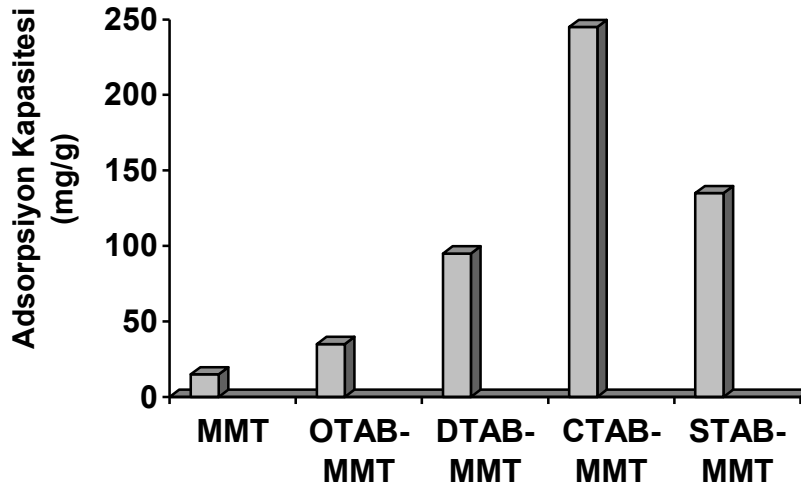
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu araştırma için yapılan ön çalışmalarda adsorbent olarak montmorillonit, illit, kaolinit kili fenol adsorpsiyonu için denenmiş ve montmorillonit kili diğerlerine oranla fenolü daha iyi adsorpladığı gerekçesiyle adsorpsiyon çalışmaları montmorillonit ile devam ettirilmiştir. Biyosorbent olarak çay posası ve kuşburnu posası denenmiş ve çay posasının fenolü adsorplama kapasitesinin kuşburnu posasına göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Hiçbir işleme tabi tutulmamış saf MMT ve saf çay posasının fenol adsorpsiyonunda verimi daha yüksekler çıkarabilmek için adsorbentlerin her ikisi de CTAB ile aktifleştirmiştir. Bu aktifleştirme sonucunda, adsorplama kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir. Bu nedenle, yapılan deneylerde adsorbent olarak CTAB-MMT ve biyosorbent olarak CTAB-WT kullanılmıştır. CTAB-MMT ile yapılan deneylerde optimum koşulların aynısı CTAB-WT'ye uygulanmıştır. Denemelerin sonucunda fenolü CTAB-MMT adsorbentinin, CTAB-WT biyosorbentine göre daha yüksek verimle giderdiği saptanmıştır.

Genel olarak adsorpsiyon, kovalent bağ, elektrostatik hareket, hidrojen bağı veya çözünen ve çözünmeyen madde arasında polar olmayan etkileşim gibi bir takım güçler tarafından yönetilir. Bu etkiler, adsorpsiyon türünü belirler. Toplam adsorpsiyon genellikle yukarıdaki güçlerin bir kısmının veya tamamının kümülatif sonucudur.

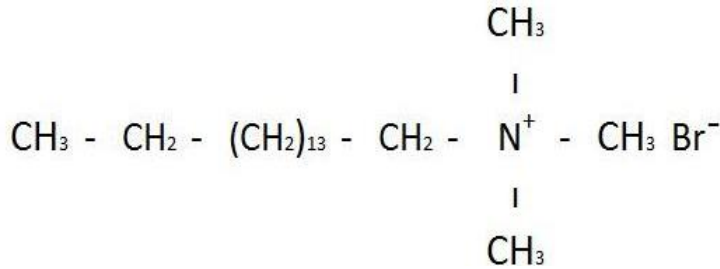
Surfaktanlar adsorpsiyon mekanizmasındaki çeşitli iyonları ve kuvvetleri kontrol etmektedirler. Özellikle kilin modifikasyonu ile çeşitli iyonlar ve kilin hazırlanmasında kullanılan CTAB gibi katyonik aktif maddeler için iyon-kil ve surfaktan-kil etkileşiminin bilinmesi gerekir (Gürses vd 2010).

Yapılan bir çalışmada, kongo kırmızısı içerikli atık suyun adsorpsiyonunda MMT farklı kimyasal surfaktanlarla aynı koşullarda modifiye edilmiş ve bunların adsorpsiyon kapasitelerini araştırmıştır. Farklı kimyasallarla modifiye edilen MMT'nin Şekil 4.1'de görüldüğü gibi CTAB ile aktifleştirilmesi sonucunda, adsorpsiyon kapasitesinin diğer kimyasallara göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.1. CTAB ve diğer surfaktanlarla ile modifiye edilen MMT'nin adsorpsiyon kapasitesi (Wang 2008).

CTAB, 16 karbonlu uzun hidrokarbon zincirinden dolayı en popüler katyonik surfaktan (yüzey aktif madde) dır.



Şekil 4.2. CTAB'ın kimyasal formu

Yukarıdaki grafikte de görüldüğü gibi 16 karbon sayısı içeren surfaktana kadar adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi 16 karbona sahip CTAB'dır. Surfaktanın içeriği 16 karbondan fazla oldukça lineer alkil zinciri uzayıp sterik etki baskın olduğu için adsorpsiyon kapasitesi düşmeye başlamıştır. Bu nedenle STAB (18 karbonlu) surfaktanında adsorpsiyon kapasitesi düşüktür. Bu gerekçeyle deneyimizde kullanılan montmorillonit kili CTAB surfaktanyla modifiye edilmiştir.

4.1. CTAB-MMT ile fenol adsorpsiyonu

4.1.1. Başlangıç pH'ının adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon kapasitesini etkileyen en önemli parametre adsorpsiyon ortamının pH'ıdır. Başlangıç pH'ı adsorpsiyon mekanizmalarıyla ilgilidir ve bu fizikokimyasal etkileşimin doğasını yansıtır (Malkoç ve Nuhoğlu 2006).

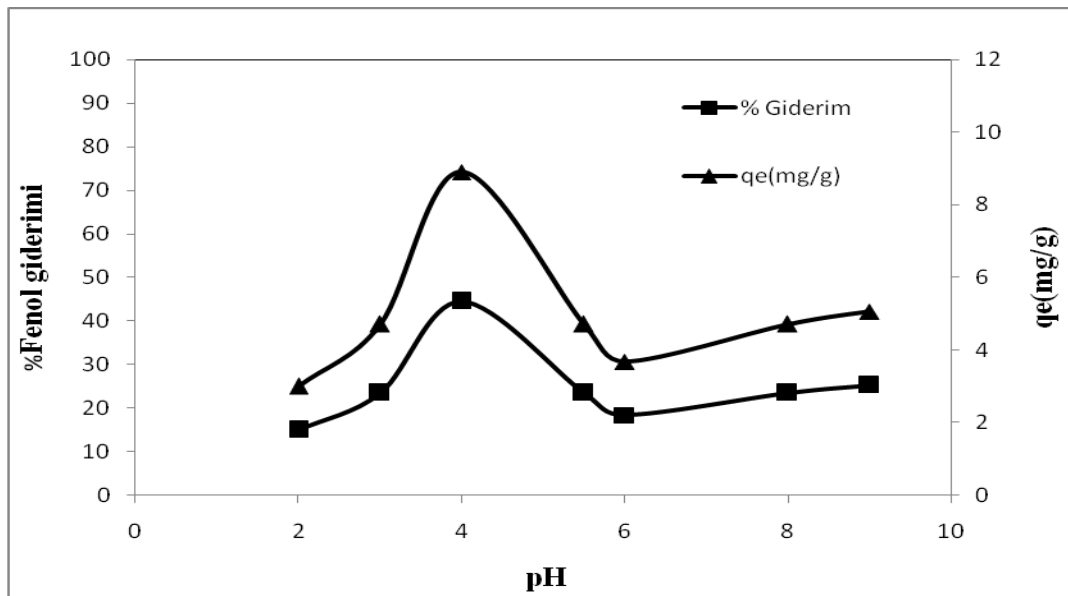
Ortamın pH değeri birçok nedenden dolayı adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojen ve hidroksit iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenmektedir. Aynı zamanda asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkileyen bir faktördür (Sağ 1993).

CTAB-MMT ile fenol gideriminde, pH'ın 2-4 aralığı denenmiştir. Şekil 4.3'de görüldüğü gibi pH'ın 2 den 4'e yükselmesiyle adsorpsiyon verimi artmıştır. pH:4 ten sonra adsorpsiyon veriminde azalma görülmüştür. Bazik değerler için fazla bir değişim olmamıştır. En yüksek verime pH'ın 4 değerinde % 44,5 ile ulaşılmıştır. pH: 9'da ise %25 verim tespit edilmiştir.

Optimum giderme veriminin pH'ın 4 olarak saptanması ve çözeltilerinin doğal pH'ının 5,4 civarında olması bu değeri optimum pH aralığına çekmek için kullanılacak kimyasal miktarının az olması önemli bir avantaj olarak düşünülmektedir.

pH'ın 4'ten daha küçük değerlerinde çözeltideki yüksek H^+ iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak, Şekil 2.1'de gösterilen denge reaksiyonu gereğince H^+ iyonu konsantrasyonu artışıyla denge sola yani fenol molekülü tarafına kayar ve fenolat anyonu konsantrasyonu azalır. Oysaki adsorbent üzerindeki adsorpsiyonda etkin olan iyon formu fenolat anyonudur.

Fenol anyonunun adsorpsiyonu pozitif yüklü merkezlere bağlanma ile olmaktadır. pH 4-5 civarında fenolat anyon konsantrasyonu fazla olacağından uygun formda bağlanma söz konusudur. Ancak çok yüksek pH'larda (pH 6, 7, 8) bir düşüş olduğu grafikten gözlenmektedir. Bu durumda da artan negatif iyon konsantrasyonu (OH^-) ile adsorbent yüzeyinde fenolat bağlayan merkezlere bu sefer de OH^- iyonlar hucum edecek ve bu bölgelerde ki negatif yük yoğunluğundan dolayı adsorpsiyon yine engellenecektir. Fenol adsorpsiyonunun optimum pH değerinde yapılması fenol giderim veriminin artmasında önemli bir etkidir.



Şekil 4.3. CTAB-MMT'nin fenol adsorpsiyonunda pH'nin etkisi ($C_0= 100\text{mg/L}$, $m=5\text{g/L}$, $t=120\text{dk}$, $T= 20^\circ\text{C}$, $K.H=200\text{ rpm}$)

Düşük pH değerlerinde; CTAB-MMT'nin fonksiyonel grupları protonlaşmış olacak ve sonuçta adsorpsiyon ortamındaki negatif yüklü iyonlara karşı pozitif yük merkezleri artmış olacaktır. Zayıf asit olan fenol kısmen çözünüp iyonize olacak ve bu iyonlarla negatif yük arasında hemen adsorbantın protonlanmış amino grupları ile elektrostatik çekim nedeniyle bağ oluşacaktır. pH arttıkça da, tam tersi bir durum söz konusu olacak ve kilin genel yüzey yükü negatif iyonlarla kaplanıp adsorpsiyon merkezleri azalacaktır (Dursun ve Kalaycı 2005).

Fenolün kendi doğal pH'ı olan 5.4 ve üzeri pH'larda daha kolay çözünüp zira fenolün H^+ iyonunu vermesi kolaylaşacak ve bu iyonik gücü artırmak, adsorpsiyon kapasitesinde artışa neden olacaktır (Lin *et al.* 2009).

Yaptıkları çalışmada, fenol içerikli solüsyondan CTAB-MMT ile adsorpsiyon denemelerinde farklı pH değerlerine karşı fenol giderimini göstermişler ve en yüksek adsorpsiyon verimine pH 4'te %55 ile ulaşmışlardır (Juang *et al.* 2003)

Yapılan çalışmada, anyonik bir boya olan kongo kırmızısı içerikli atık suyun CTAB-MMT ile adsorpsiyonu çalışılmış ve 4-9 arası pH değerleri denenmiş, sonuç olarak asidik ortamda adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu grafikte gösterilmiştir. Başlangıç konantrasyonu 1000 mg/L olan atık suyun pH: 4 teki adsorpsiyon kapasitesi 381 mg/g iken pH: 9 da bu değer 344 mg/g değerine düşmüştür. Adsorpsiyon kapasitesindeki azalmanın anyonik boya molekülleri ile alkali pH değerlerinde ortamda artan hidroksi iyonları arasındaki itmeye bağlı olabileceği düşünülmüştür (Wang 2008).

4.1.2 Temas süresinin adsorpsiyona etkisi

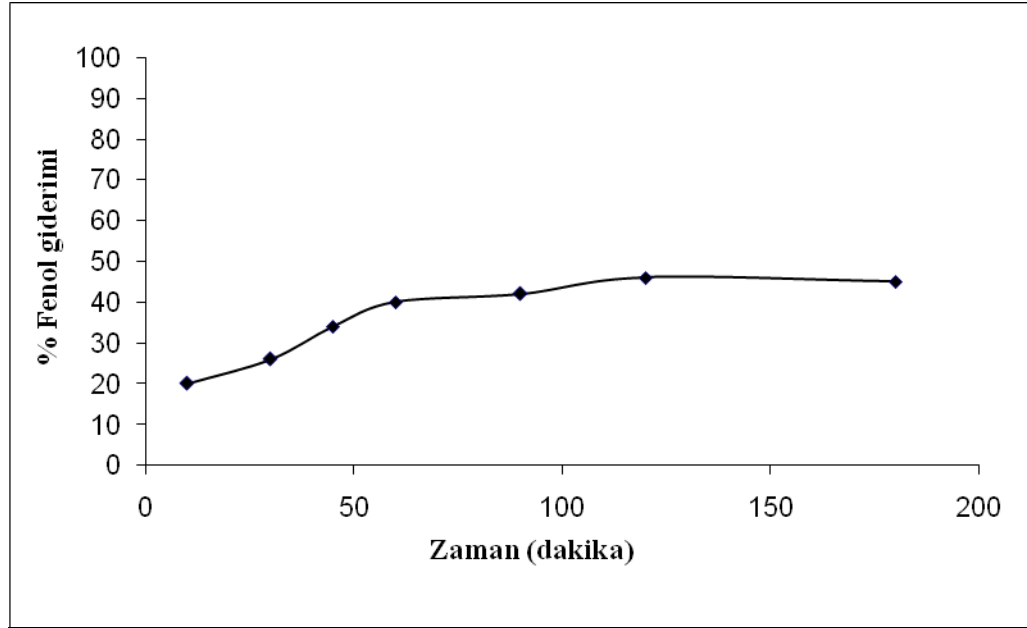
Adsorpsiyon olayının tam anlamıyla gerçekleşebilmesi için adsorbent ile adsorbat etkileşiminde belirli bir sürenin geçmesi gerekmektedir ki, buna temas süresi denir. Bazı adsorpsiyon çalışmalarında bu temas süresi 15 dakika olurken bazı adsorpsiyon çalışmalarında ise bu süre 12 saati bile bulabilmektedir.

Başlangıçta adsorbentin boş yüzey bölgeleri, adsorpsiyon için müsaittir. Zamanla, genellikle de 3 saat içerisinde, adsorbent yüzeyinde hızlı bir şekilde birikim oluşur. Bu olay çok hızlıdır. Daha sonra adsorbentte kalan boş yüzeyler ile fenol arasında itici güçlerin olması nedeniyle fenol adsorpsiyonu zorlaşır.

Fenol molekülleri küçüktür ve adsorbent bölgeleri dolana dek adsorpsiyon transferi devam eder. Adsorbent yüzeyi dolduktan sonra itici güç azalacaktır (Azam *et al.* 2009).

Yapılan bir çalışmada fenol içeren çözeltilerin CTAB-MMT ile adsorpsiyon denemelerinde adsorpsiyonun 150 dakikada dengeye ulaştığını tespit etmişlerdir (Juang *et al.* 2003)

Sabit bir başlangıç konsantrasyonunda fenol gideriminin zamana karşı grafiği Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi fenol miktarının yaklaşık %35'lik büyük bir kısmı ilk 50 dakikada adsorplanmıştır. 120 dakikada adsorpsiyon dengeye ulaşmıştır. Bundan sonraki dakikalarda fenol giderimi sabit kalmış ve bu nedenle CTAB-MMT ile fenol gideriminde temas süresi 120 dakika alınmıştır.



Şekil 4.4. CTAB-MMT'nin fenol adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi (Co=100mg/L, pH=4.0, m= 5 g/L T=20 °C K.H=200 rpm)

4.1.3. Adsorbent dozunun adsorpsiyona etkisi

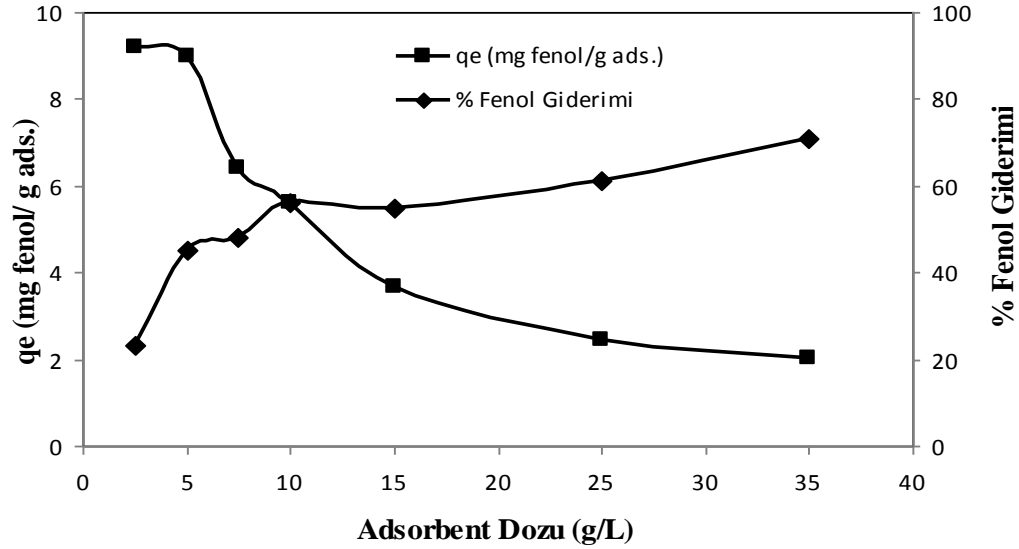
Adsorpsiyon çalışmalarında genellikle adsorbent dozundaki artış, adsorpsiyon verimini pozitif yönde etkileyen bir parametredir. Fakat mühendislik çalışmalarında, önemli olan mümkün olduğunca düşük adsorbent dozuyla yüksek verim elde etmektir. Bu nedenle verimin yüksek olduğu optimum bir adsorbent dozu belirlenir.

Fenolün adsorpsiyon yüzdesindeki artış muhtemelen adsorbent konsantrasyonunun artışı sonucunda aktif adsorpsiyon bölgelerinin artması nedeniyle olmuştur (Srivastava *et al.* 2006). Buna karşın adsorpsiyon kapasitesi adsorbent dozu arttıkça azalmaktadır.

Adsorbent dozunun fenol giderimine etkisi sunulmuştur. Adsorbent dozu arttıkça fenol adsorpsiyonundaki verimin arttığı Şekil 4.5'te görülmektedir. Buna karşın birim adsorbent başına düşen adsorplanan fenol miktarı azalmaktadır. Yani adsorpsiyon kapasitesinde düşük dozlarda artış ve yüksek dozlarda ise azalma gözlenmiştir. Adsorbent miktarı artırıldıkça adsorpsiyon verimide hızla artmıştır. Adsorbent dozu 35 mg/L'ye çıkarıldığında verimde hızla artarak %71 e kadar çıkmıştır. Buna rağmen qe denge konsantrasyonu ise hızla düşmüştür. Deneyimizde optimal adsorbent konsantrasyonu 10 gr/L tercih edilmiştir. Daha yüksek dozlar maliyeti artıracağından tercih edilmemiştir.

Çizelge 4.1. Farklı başlangıç CTAB-MMT konsantrasyonları ile C_e ve q_e değerlerinin değişimi ($C_0=100$ mg/L, pH=4 T=20°C, K.H=200 rpm, t=120 dak)

m (g/L)	C_e (mg /L)	q_e (x/m) (mg/g)
5	55,112	8,978
10	44,012	5,599
15	47,710	3,486
25	39,000	2,440
35	28,011	2,057



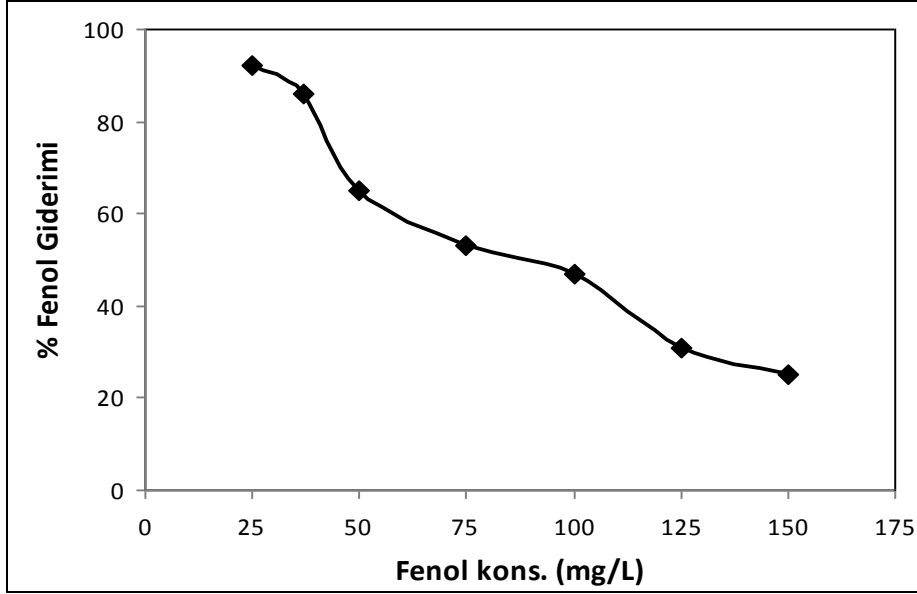
Şekil 4.5. CTAB-MMT'nin fenol adsorpsiyonunda adsorbent dozunun etkisi ve adsorpsiyon kapasitesinin değişimi ($C_0=100\text{mg/L}$, $\text{pH}=4.0$, $t=120\text{ dak}$, $T=20^\circ\text{C}$, $K.H=200\text{ rpm}$)

4.1.4 Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi

Başlangıç fenol konsantrasyonunu artırılması kütle transferini zorlaştırır. Bu nedenle fenolün partikül yüzeyine geçişi yavaşlar (Banat *et al.* 2000).

Art arda kütle transferleriyle adsorbat, adsorbentin gözeneklerinden geçer. İlk olarak adsorbat, adsorbent parçacığının içinde aktif bölgeler içine ilerler, son olarak film difüzyonu yoluyla göç eder. Bu olay oldukça uzun bir süre alır (Hameed and Rahman 2008).

CTAB-MMT'nin fenol giderimine, başlangıç fenol konsantrasyonunun etkisi incelenirken fenol konsantrasyonu 25-150 mg/L arasında alınmıştır. Şekil 4.6'da görüldüğü gibi 25 mg/L fenol konsantrasyonunda verim %92 iken 150 mg/L fenol konsantrasyonunda verim %25'e düşmüştür. 25 mg/L başlangıç konsantrasyonunda C_e değerleri 80. dakikadan sonra bariz olarak gözlenemeyeceği için, optimum başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olarak tercih edilmiştir.



Şekil 4.6. CTAB-MMT'nin fenol adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun etkisi (PH=4.0, m=10g/L, t=120 dak, T=20°C, K.H=200 rpm)

Yapılan bir çalışmada modifiye edilmiş Tirebolu Bentoniti ile fenol giderimi çalışılmış ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır. pH'ın 9, temas süresinin 60 dakika ve bentonit dozunun 10 g/L olduğu şartlar altında 100-1000 mg/L aralığında fenol konsantrasyonları denenmiştir. Sonuç olarak fenol giderme veriminin %48'den %4,5'e kadar indiği tespit edilmiştir (Şentürk vd 2009).

4.1.5 Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Sıcaklık parametresi adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Adsorpsiyon olayı sadece fiziksel olaylarla meydana gelirse sıcaklığın artması adsorpsiyon kapasitesinde azalmaya neden olmaktadır. Genellikle sıcaklıktaki artış iyon difüzyonundaki artıştan dolayı sorpsiyon hızında da artışa neden olmaktadır (Benguella and Benaissa 2002).

Sıcaklık artışıyla adsorpsiyon veriminin artması gözenek boyutunun sıcaklıkla genişlemesiyle veya bağ kopması yüzünden adsorbent yüzeyinde bazı yeni aktif yerlerin oluşmasıyla açıklanabilir (Dursun ve Kalaycı 2005).

Ayrıca artan sıcaklıkla adsorbent üzerindeki bağlanma bölgelerinin sayısının arttığı ve daha çok bölgenin aktif hale geldiği söylenmektedir (Cruz *et al.* 2003).

Sıcaklık parametresi incelenirken CTAB-MMT ve CTAB-WT adsorbentleri kullanılmıştır. 15, 25, 30 ve 40°C derecelerde fenol konsantrasyonu 50, 75, 100 ve 125 mg/L olarak denenmiştir. Şekil 4.7’de görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla orantılı bir şekilde fenol adsorpsiyon veriminde arttığı gözlenmiştir. Aynı zamanda CTAB-MMT’nin fenolü adsorplama kapasitesinin CTAB-WT’ye göre daha yüksek olduğuda görülmektedir.

CTAB-MMT ve CTAB-WT ile fenol gideriminde sıcaklık arttıkça adsorpsiyon veriminin artması reaksiyonun endotermik yapıda olduğunu ve sadece fiziksel değil kimyasal adsorpsiyon olabileceğini de göstermektedir. Hesaplanan ΔH değerlerinin 35 kJ/mol üzerinde olması adsorpsiyonun kimyasal yürüdüğünü desteklemektedir.

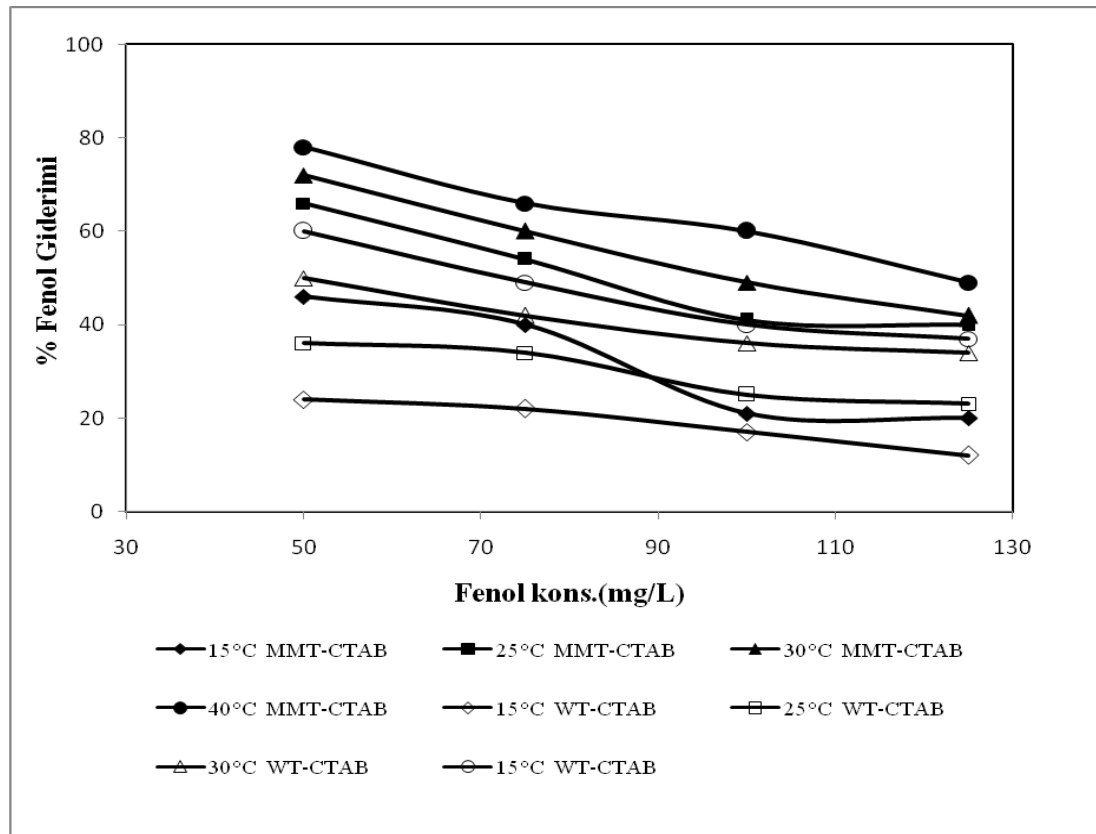
CTAB-MMT’ nin adsorplama kapasitesi sıcaklık arttıkça artmış 40°C de ve 50 mg/L de maksimum verim %78’e ulaşmıştır. Deneyimizde 40°C’ nin üzerindeki sıcaklıklara çıkıldığında CTAB daki bozulma girişim yapmakta ve bu nedenle sağlıklı bir sonuç çıkmamaktadır. Bu nedenle denenen en yüksek sıcaklık 40°C dir.

Çizelge 4.2. CTAB-MMT adsorbenti ile yapılan denemelerde farklı sıcaklık değerleri için C_e ve q_e değerlerinin değişimi. ($C_0=50$ mg/L, $m=10$ mg/L, $t=120$ dak, $pH=4$, $KH=200$ rpm)

Sıcaklık (°C)	C_e (mg / L)	$q_e(x/m)$ (mg/g)
15	27,779	2,222
25	17,112	3,288
30	14,256	3,574
40	11,904	3,809

Çizelge 4.3. CTAB-WT adsorbenti ile yapılan denemelerde farklı sıcaklık değerleri için C_e ve q_e değerlerinin değişimi. ($C_0=50$ mg/L, $m=10$ mg/L, $t=120$ dak, $pH=4$, $KH=200$ rpm)

Sıcaklık (°C)	C_e (mg / L)	$q_e(x/m)$ (mg/g)
15	39,816	1,101
25	33,362	1,663
30	25,860	2,414
40	20,714	2,928



Şekil 4.7. CTAB-MMT ve CTAB-WT'nin fenol adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi ($pH=4.0$, $m=10$ g/L, $t=120$ dakika)

Yapılan bir çalışmada, adsorpsiyon veriminin sıcaklıkla doğru orantılı olmasını, artan sıcaklığın adsorbentin iç yapısında, kirletici iyonlarının daha uzak yerlere gidebilmesi için artan bir etki yapabileceği şeklinde açıklamışlardır (Özer *et al.* 2004).

Yapılan bir diğer çalışmada, anyonik bir boya olan congo kırmızısı içerikli atık suyun CTAB-MMT ile adsorpsiyonu çalışılmış ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir. Optimum sıcaklık 50°C olarak belirlenmiştir (Wang 2008).

Yapılan başka bir çalışmada DTMA-bentonit ile RM19 boyasının adsorpsiyonu çalışılmış ve DTMA-bentonit üzerine RM19'un adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık artışı ile azaldığı gözlenmiştir. Bu durum RM19 boyar maddesinin adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu ve DTMA-bentonit ile RM19 arasındaki etkileşimin zayıf olması da olayın fiziksel adsorpsiyonla gerçekleştiğini göstermiştir (Ömeroğlu 2007).

4.1.6. Karıştırma hızının adsorpsiyonuna etkisi

Bu çalışmada 50-100-150-200-250-300 rpm karıştırma hızları denenmiş ve deneyimizde karıştırma hızının fenol adsorpsiyonu üzerine önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür. Bu nedenle çalışmalarımız 200 rpm karıştırma hızıyla yürütülmüştür.

Yaptıkları çalışmada artan karıştırma hızının, dengeye ulaşmak için gerekli olan zamanı çok az etkilediği sonucuna ulaşmışlardır (Ho and McKay 1999). Ayrıca karıştırma hızının artmasıyla, sınır tabakanın reaksiyon direncinin azalabileceği, daha iyi ve daha uniform karışım elde edildiği de söylenmektedir. Karıştırma hızı ne kadar büyük olursa, partikülü çevreleyen sınır tabaka o kadar azalır (Ekmekyapar 2009).

4.2. Zeta potansiyeli ve pH'in adsorpsiyon üzerine etkisi

Sıvı ortamlarda katı kolloid tanecikler bir elektriksel alanda hareket ederler. Bu durum, maddenin elektrik yükü taşıdığını göstermektedir. Tanecikler (+) yüklü veya (-) yüklü olabilirler.

Taneciğin birincil yükünün ve işaretinin büyüklüğünün ortamın pH'sı ve iyon miktarıyla ilgili olduğu bilinmektedir. Tanecik sisteminin tamamı göz önüne alındığında bu sistemin net bir elektrik yüküne sahip olmadığı görülmektedir. Buda, taneciğin birincil yükünün sıvı fazdaki ile ters olduğunu gösterir. Bu durum elektriksel bir çift tabaka oluşmasına neden olur. Çünkü katı parçacık ile su arasında bir ara yüzeyde, suyun elektriksel işareti zıt yüküdür. Kolloidal sistemlerde oluşan, çift tabaka, yüklü kolloid ile bu yüklü kolloidin yüzeyine yakın olan ters yüklü iyonlardan oluşur. Bu ters yüklü iyonlar bu ara bölgeye elektrostatik olarak çekilirler.

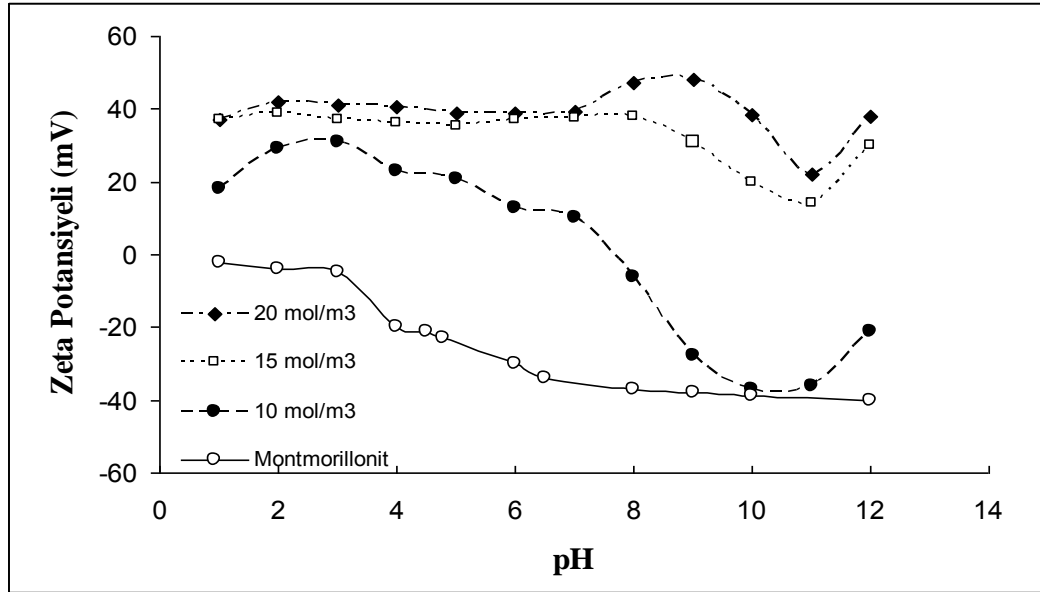
Sistemde iki zıt proses söz konusudur. Biri difüzyon, diğeri de elektriksel potansiyeldir. Çözelti ister yüksek, ister düşük konsantrasyonlu olsun tanecik yüzeyindeki potansiyel sabittir (Ekmekyapar 2004).

Çift tabakada ve difüze tabakası adını verdiğimiz dış tabakada bir elektriksel potansiyel mevcuttur. Örneğin partikül yüzeyinde, zıt iyonların konsantrasyonları en büyüktür. Yüzeyden uzaklaştıkça, zıt iyon konsantrasyonu azalır. Bu yüzden, elektriksel potansiyel oluşur. Yüzeydeki bu potansiyele zeta potansiyeli adı verilir. Bu potansiyel kolloid süspansiyonunun kararlılığı ile ilgili bir potansiyeldir (Keskinler vd 1994).

Çalışmalar, deneysel araştırmalarda kullanılan adsorbent ve biyosorbentin, sahip oldukları yüzey yüklerinin fenol giderimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Zeta potansiyel ölçümleri, Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında bulunan Zeta Meter 3.0 cihazı ile yapılmıştır.

Bu cihaz, voltaj ve tane hızını dikkate alarak, zeta potansiyel değerini otomatik olarak hesaplayabilmektedir. Ölçümler fenol için 2 g adsorbent / 200 mL çözelti için ham MMT kil ve CTAB-MMT kil için yapılmıştır. CTAB-MMT adsorbenti için farklı CTAB miktarlarıyla modifiye edilmiş kil kullanılmış ve değişik pH değerlerine bağlı olarak 120 dakikalık bir karıştırma süresinden sonra zeta potansiyelleri ölçülmüştür.

Tüm deneylerde pH ayarlayıcısı olarak asidik ortamlarda H_2SO_4 , alkali ortamlarda ise NaOH kullanılmıştır. pH'ya bağlı olarak yapılan zeta potansiyel ölçümleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8'de pH değişimine karşın zeta potansiyelini gösteren grafik gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Farklı PH değerlerine karşılık gelen zeta potansiyeli değişimi

Şekil 4.8'de gösterildiği gibi hiçbir işleme tabi tutulmamış yani modifiye edilmemiş MMT ve farklı CTAB dozlarıyla modifiye edilen MMT ile yapılan denemelerde görüldü ki modifiye edilmemiş MMT yüzey yükü bütün pH değerlerinde negatif çıkmıştır ve 10mol/m³ CTAB dozunda yapılan deneylerde yüzey yükü pH artışıyla negatif bulunmuştur, fakat 15 mol/m³ ve 20 mol/m³ CTAB dozlarıyla modifiye edilen MMT ile yapılan deneylerde ise yüzey yükü giderek artmış ve pozitif değerlere ulaşmıştır. En optimum ve pozitif değer 20 mol/m³ CTAB dozuyla modifiye edilen MMT ile yapılan deneylerde elde edilmiştir. Bu nedenle çalışmalarda yapılan bütün deneyler 20 mol/m³ (7,289 g) CTAB dozlarıyla modifiye edilen MMT ile yapılmıştır.

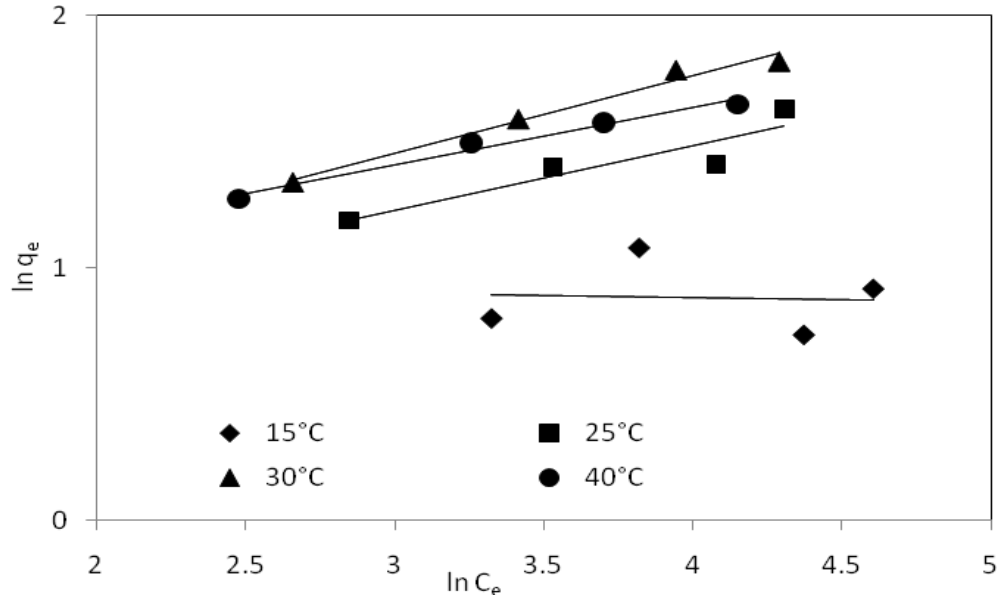
4.3. Deney sonuçlarının adsorpsiyon izotermlerine uygunluğunun araştırılması

Adsorpsiyon izotermlerinin amacı; toplu olarak adsorbat konsantrasyonunun ara yüzeyde adsorbe miktarı ile ilişkili olduğunu anlatmaktır. (Malkoç ve Nuhoglu 2006)

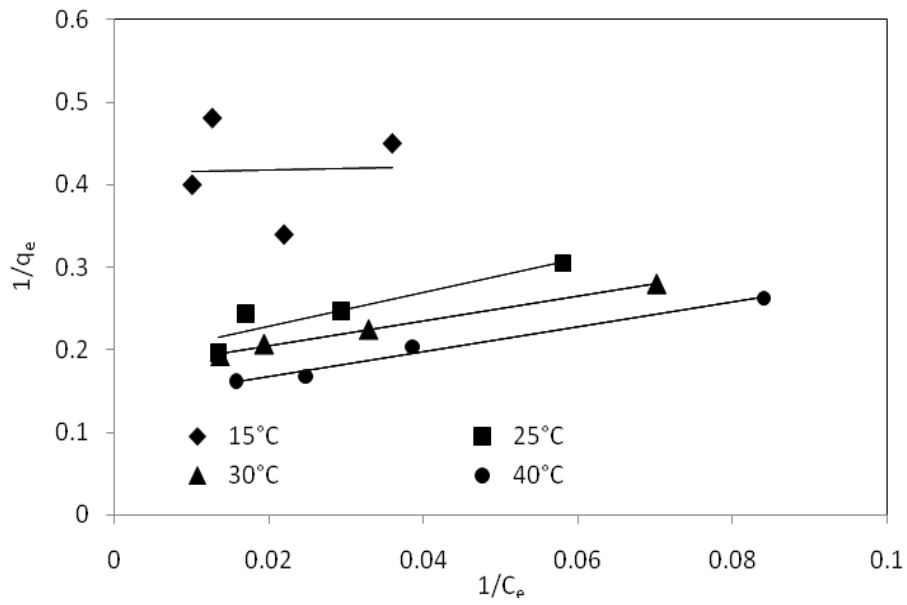
Denge izotermleri belirlemek için, başlangıç fenol konsantrasyonu 50-125 mg/L arasında değişen değerlerde ve adsorbent konsantrasyonu 10 g/L'de sabit tutularak, 15, 25, 30 ve 40°C sıcaklıklarda CTAB-MMT ve CTAB-WT için grafikler çizilmiştir. Eldeki sonuçlar lineerize edilmiş Langmuir ve Freundlich İzotermlerine uygulanarak bu izotermlere uygunluğu incelenmiştir.

Bahsedilen izotermlerin, izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.4 ve 4.5'te bulunmaktadır. CTAB-MMT ve CTAB-WT için denge verileri en iyi Langmuir izotermine uygunluk göstermiştir. Fakat deneysel veriler 15°C sıcaklık değerinde hiçbir izoterme uygunluk göstermemiştir.

Langmuir modeli, adsorbent yüzeyinin homojen olduğunun bir göstergesidir. Langmuir adsorpsiyon izoterminin temel varsayımı da adsorban yüzeyinde adsorbatın tek tabakalı olmasına dayanmaktadır. Deneysel sonuçlar en iyi Langmuir modeline uygun olduğundan, bu CTAB-MMT ve CTAB-WT'nin daha homojen bir yapı gösterdiğinin kanıtıdır.



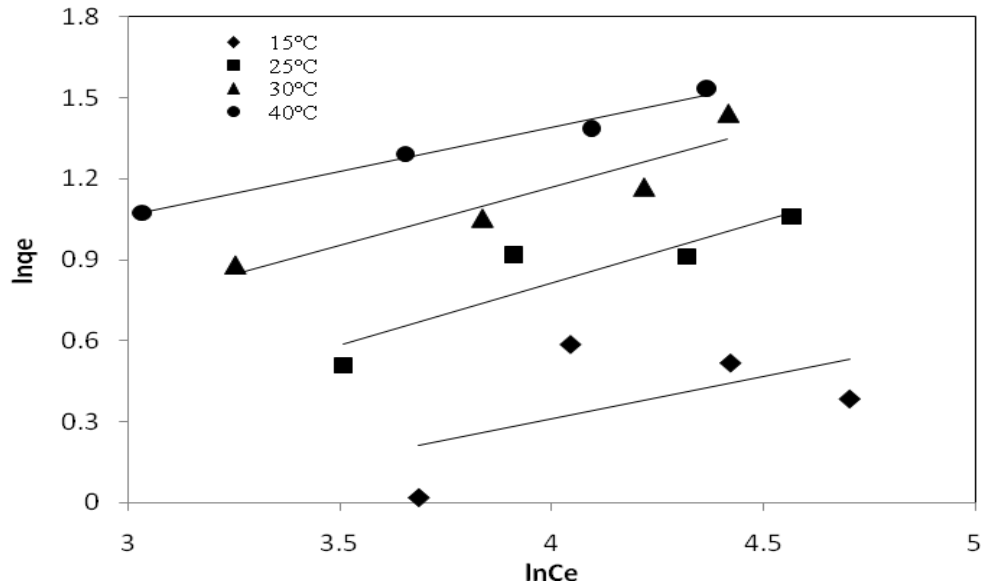
Şekil 4.9. Farklı sıcaklıklarda CTAB-MMT üzerinde fenol adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi



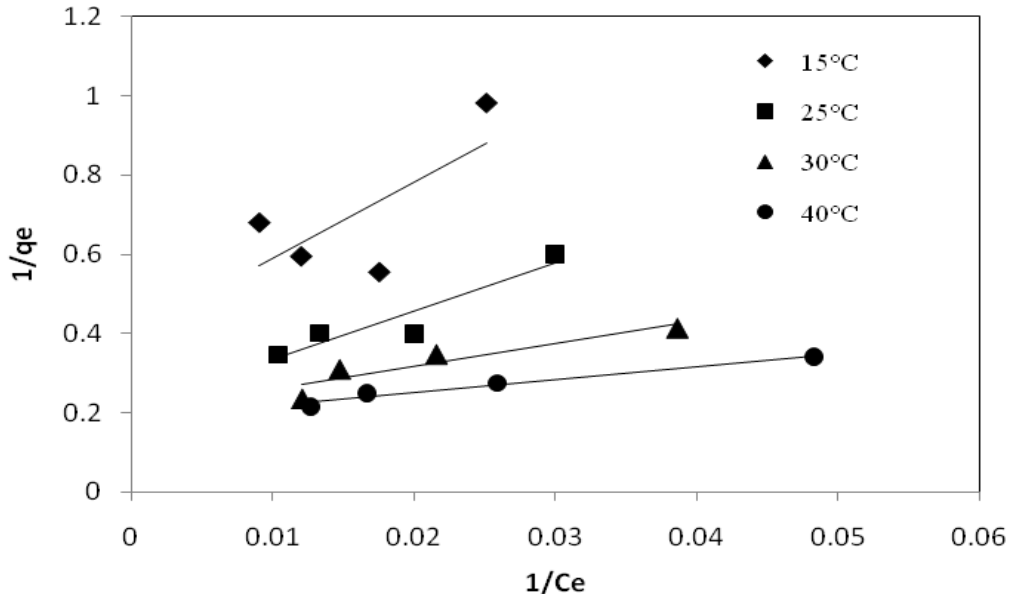
Şekil 4.10. Farklı sıcaklıklarda CTAB-MMT üzerinde fenol adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi.

Çizelge 4.4. CTAB-MMT üzerine fenol adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki izoterm sabitleri.

CTAB-MMT						
Sıcaklık	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
°C	Q ₀ (mg/g)	b (L/g)	R ²	K _f (L/g)	n	R ²
15°C	10,48	0,47	-	-	-	-
25°C	0,49	10,88	0,8604	1,58	3,89	0,8542
30°C	0,65	8,63	0,9961	1,70	3,24	0,9808
40°C	0,67	5,11	0,9806	2,08	4,43	0,9802



Şekil 4.11. Farklı sıcaklıklarda CTAB-WT üzerinde fenol adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi



Şekil 4.12. Farklı sıcaklıklarda CTAB-WT üzerinde fenol adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi

Çizelge 4.5. CTAB-WT üzerine fenol adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki izoterm sabitleri.

CTAB-WT						
Sıcaklık	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
°C	Q ₀ (mg/g)	b (L/g)	R ²	K _f (L/g)	n	R ²
15°C	0,05	49,33	0,5047	0,37	3,16	0,8077
25°C	0,08	56,36	0,8716	0,36	2,17	0,8205
30°C	0,17	28,41	0,8853	0,57	2,28	0,8762
40°C	0,30	17,76	0,9698	1,08	3,05	0,9817

Bir Freundlich İzoterm sabiti olan K_f değerinin büyüklüğü sulu ortamdan CTAB-MMT' nin fenol adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunu göstermiştir. 15, 25, 30, 40°C'de değerler okunmuş ve en yüksek K_f değeri CTAB-MMT ve CATB-WT için 40°C'de tespit edilmiştir.

Langmuir izoterminin temel özelliği bir adsorpsiyon sisteminin olumlu ya da olumsuz olup olmadığını tahmin etmek için sürekli bir boyutsuz ayırma faktörü veya denge parametresi olarak anılan değer bulmaktır.

Bu R_L ile ifade edilebilir. $R_L > 1$ durumunda izotermin uygun olmadığını $R_L = 1$ ise izotermin lineer olduğunu, $0 < R_L < 1$ ise izotermin uygun ve dengede olduğunu söyleyebiliriz. Deneyde hesaplanan R_L değerleri adsorpsiyon sürecinin olumlu olduğunun göstergesidir. R_L değerleri aşağıdaki formül ile ifade edilebilir.

$$R_L = \frac{1}{1 + b.C_0}$$

Çizelge 4.6. CTAB-MMT için başlangıç fenol konsantrasyonları ve ilgili sıcaklıklardaki R_L değerleri

C_0 (mg/L)	RL			
	15°C	25°C	30°C	40°C
50	0,04000	0,00200	0,00230	0,00180
75	0,03000	0,00100	0,00160	0,00120
100	0,02000	0,00100	0,00120	0,00090
125	0,02000	0,00070	0,00090	0,00070

Çizelge 4.7. CTAB-WT için başlangıç fenol konsantrasyonları ve ilgili sıcaklıklardaki R_L değerleri

C_0 (mg/L)	RL			
	15°C	25°C	30°C	40°C
50	0,00041	0,00035	0,00071	0,00112
75	0,00033	0,00024	0,00047	0,00075
100	0,00023	0,00018	0,00035	0,00056
125	0,00016	0,00014	0,00028	0,00045

Yapılan bir çalışmada, DTMA-bentonit ile RM19 boyası gideriminde adsorpsiyon izotermi incelenmiş, izotermilerin korelasyon değerleri hesaplanmış ve 20, 30, 40°C'lerde Freundlich izotermi için R^2 değerleri sırasıyla 0.958, 0.947, 0.971 bulunurken; Langmuir izotermi için aynı sıcaklıklar için R^2 değerleri sırasıyla, 0.995, 0.995, 0.982 bulunmuştur. R^2 değerlerinin 1'e daha yakın olması gerekçesiyle adsorpsiyon Langmuir izotermine daha fazla uygunluk göstermiştir (Ömeroğlu 2007).

Yapılan bir diğer çalışmada, modifiye montmorillonit adsorbenti ile fenol ve nitrofenol giderimi yapılmış ve Langmuir izotermine fenol için R^2 değeri 0.9991 bulunurken, nitrofenol için R^2 değeri 0.9937 hesaplanmış ve Langmuir izotermine iyi derecede uyum gösterdiği belirtilmiştir. (Juang *et al.* 2004).

4.4. Fenol gideriminde kinetik çalışmalar

Adsorpsiyon kinetiğinin hesaplanmasıyla, etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Kinetik çalışması, adsorpsiyon hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözeltilde bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması 4 önemli aşamada incelenebilir.

- a) Sıvı veya gaz fazda bulunan adsorbat molekülleri, adsorbani kaplayan bir film tabakasına difüze olur.
- b) Film tabakasına gelen adsorbatın, adsorbanın gözeneklerine difüzyonu.
- c) Adsorbatın, adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeylere difüzyonu (partikül içi difüzyon).
- d) Adsorbatın, adsorbanın gözenek yüzeyinde tutunması (sorpsiyon) (Karadaş 2004).

CTAB-MMT yüzeyinde fenolün adsorpsiyon kinetiklerini analiz etmek amacıyla, adsorplanan miktar ve zaman arasındaki ilişkiler Lagergren denklemi ve ikinci dereceden reaksiyon gibi çeşitli modellerin farklı matematiksel ifadeleri kullanılarak araştırılmıştır.

Lagergren'in birinci dereceden denklemi bir sulu solisyondan çözünenin adsorpsiyonu için kullanılan en yaygın denklemdir. Bu denklem yeniden düzenlenmiş ve lineerize edilmiştir (Fierro *et al.* 2008).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

Burada; k_1 (1/dak) yalancı birinci derece adsorpsiyon için hız sabitidir. q_e (mg/g), denge anında birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarını, q_t (mg/g) ise t anında birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarını, t (dak) denge anındaki zamanı göstermektedir. Farklı sıcaklıklarda t 'ye karşılık $\ln(q_e - q_t)$ grafiği çizilerek, grafiğin eğim ve kaymalarından q_e değerleri hesaplanır.

$1/T$ 'ye karşı $\ln k_1$ grafiği çizilerek aktivasyon enerjisi (E_a) bulunabilir.

$$k_1 = A.e^{-E_a/RT}$$

$$\ln k_1 = \ln A - E_a / RT$$

Burada E_a aktivasyon enerjisi (kJ/mol), T (K) sıcaklıktır, R (J/K mol) gaz sabitidir ve değeri 8,314 J/K mol (1,987 kal/K mol)'dür.

İkinci dereceden kinetik model (Ho denklemi) şöyle ifade edilir;

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Burada k_2 (g/mg dak), yalancı ikinci derece adsorpsiyon için hız sabitidir. Adsorpsiyon reaksiyonu için yalancı ikinci derece kinetik eşitliğinin uyumlu olup olmadığı t/q_t 'nin t 'ye karşı grafiğinin düz bir doğru vermesi ile anlaşılacaktır. Deneysel sonuçlardan elde edilen t/q_t değerlerinin t 'ye karşı çizilen doğruların eğimlerinden ve kaymalarından k_2 ve q_e değerleri hesaplanabilir.

Burada da yine birinci derecede olduğu gibi $1/T$ 'ye karşı $\ln k_2$ grafiği çizilerek aktivasyon enerjisi (E_a) bulunabilir.

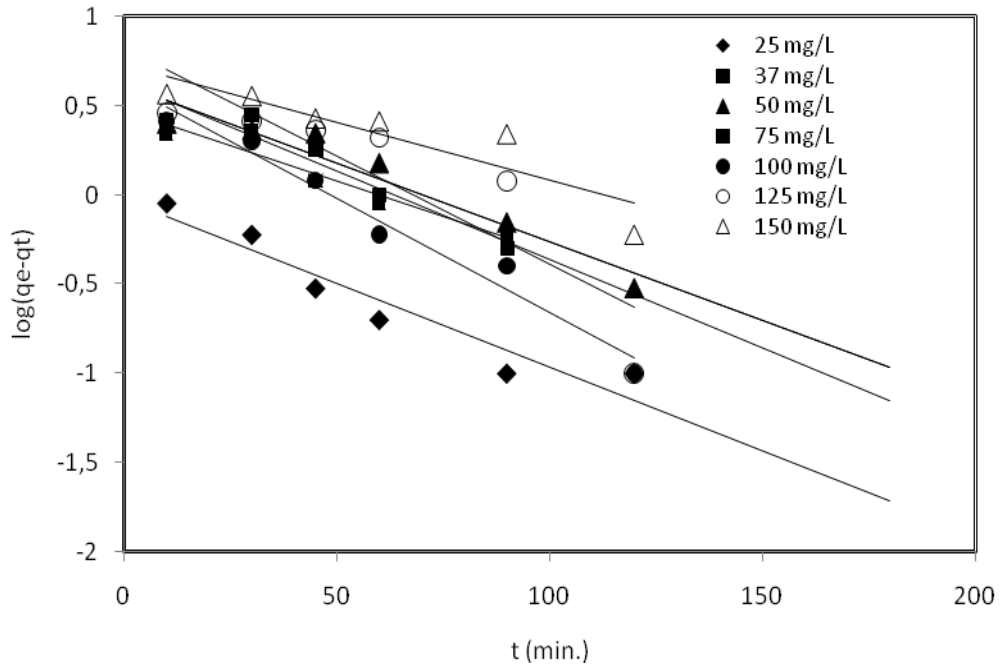
$$K_2 = A.e^{-E_a/RT}$$

$$\ln k_2 = \ln A - E_a / RT$$

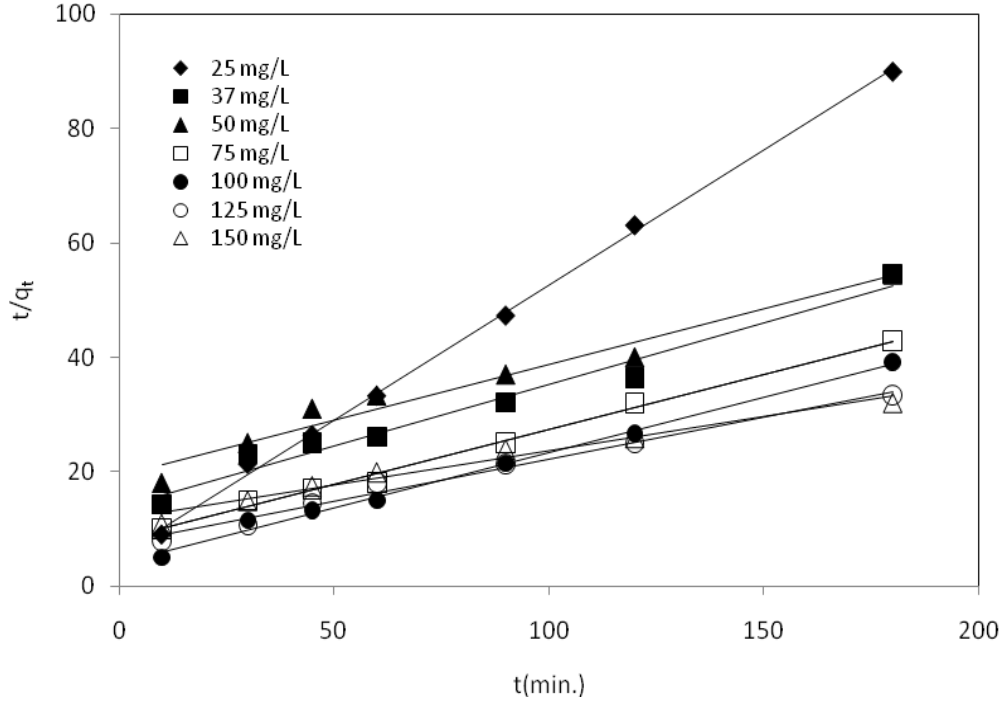
$$h = k_2 q_e^2$$

Burada h ilk adsorplama oranıdır. (mg/(g min)).

Fenol konsantrasyonu 25'ten 150 mg/L'ye artarken, ilk adsorpsiyon oranını temsil eden h 'ın, 0.180'den 0.083 mg/(g min)'e azalma gösterdiği görülmüştür.



Şekil 4.13. Farklı fenol konsantrasyonlarında CTAB-MMT ile fenol gideriminde lineerize edilmiş birinci derece kinetik modeli.



Şekil 4.14. Farklı fenol konsantrasyonlarında CTAB-MMT ile fenol gideriminde lineerize edilmiş ikinci derece kinetik modeli.

Kinetik modellerin geçerliliği Çizelge 4.8’de verilen R^2 değeriyle test edilmiştir. Birinci dereceden model için korelasyon katsayısı ikinci kinetik modele göre daha az uygunluk göstermektedir. Birinci dereceden model için korelasyon katsayısının genellikle 0.93’den daha az olduğuna dikkat edilmelidir. İkinci dereceden denklemin uygulanması durumunda tümü 0.95 ten büyük daha iyi regresyon katsayıları bulunur.

Çizelge 4.8. Oda sıcaklığında farklı fenol konsantrasyonlarında elde edilen birinci ve ikinci dereceden kinetik model hız sabitleri ile teorik ve deneysel q_e değerlerinin karşılaştırılması

C_0 (mg/L)	Birinci dereceden kinetik modeli				İkinci dereceden kinetik model			
	$q_{e,exp.}$	k_1 (1/dak)	q_e	R^2	k_2 (gr/(mg/dk))	q_e	h (mg/(g.dk))	R^2
25,00	2,00	0,022	0,10	0,9102	0,0401	2,12	0,180	0,9986
37,00	3,30	0,023	1,87	0,9129	0,0033	4,65	0,070	0,9703
50,00	3,50	0,020	1,86	0,9304	0,0016	5,58	0,050	0,9518
75,00	4,20	0,018	1,61	0,9121	0,0046	5,18	0,123	0,9944
100,00	4,60	0,029	1,85	0,9693	0,0089	5,19	0,242	0,9937
125,00	5,40	0,028	2,27	0,7601	0,0029	6,77	0,134	0,9849
150,00	5,60	0,015	2,08	0,8039	0,0012	8,33	0,083	0,9715

4.5. Termodinamik çalışmalar

Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını inceler. Kimyasal reaksiyonlara eşlik eden termal olayların ve reaksiyona giren maddelerin termal özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi reaksiyonların istemliliği hakkında genel bir kriter ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur. Bir maddenin yapısında depoladığı her türlü enerjinin toplamına “ısı kapsamı” ya da “entalpi” denir ve ΔH ile simgelenir. Fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsünü Entropi ifade eder. Bir diğer deyişle sistemde içe dönüştürülemeyen enerjinin miktarıdır ve ΔS ile simgelenir. Denge halinin ve istemliliğin derecesini ifade etmek için kullanılan en uygun termodinamik hal fonksiyonu serbest enerji olarak kabul edilir (Özli 2010).

Adsorpsiyon termodinamiği, adsorpsiyon davranışları üzerine fikir edinmek için çalışılmıştır. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi parametreler aşağıdaki termodinamik denklemlere göre hesaplanır. $1/T$ 'ye karşı $\ln K_c$ grafiği çizilerek ΔH° ve ΔS° bulunur.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_c$$

K_c , adsorplanan fenol konsantrasyonunun, çözültide kalan fenol konsantrasyonuna oranıdır. ΔG° yukarıdaki formülden hesaplanırken, ΔH° ve ΔS° $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ grafiğinin doğru denklemi üzerinden hesaplanır. Bütün bu değerler hesaplanmış tablo ve grafiklerle gösterilmiştir.

$$\ln K_c = \Delta S^{\circ} / R - \Delta H^{\circ} / RT$$

Burada ΔG° (kJ/mol) aktivasyon serbest enerjisi, ΔH° (kJ/mol) aktivasyon entalpisi ve ΔS° (kJ/mol K) ise aktivasyon entropisidir.

$$\ln K = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT}$$

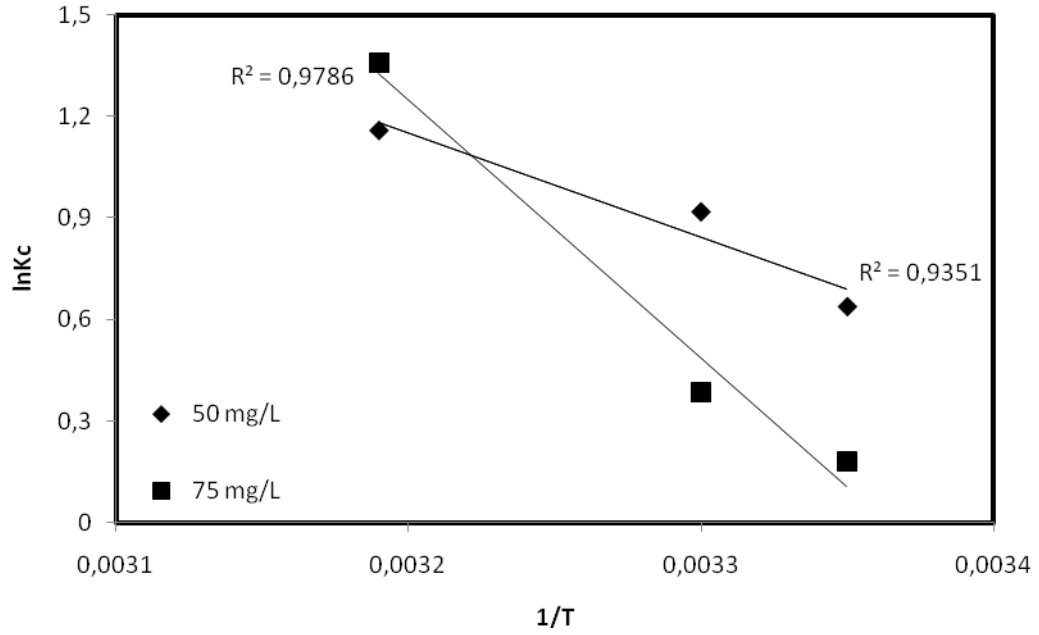
Burada gaz sabiti $R = (8,314 \text{ J / mol K})$, (T) Kelvin cinsinden sıcaklık değeri, (K) adsorpsiyon denge sabiti olarak tanımlanır. K_c değeri aşağıdaki formülle ifade edilebilir.

$$K_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e}$$

Burada C_0 başlangıç fenol konsantrasyonu, C_e ise adsorpsiyon neticesinde adsorplanmadan kalan fenol konsantrasyonudur. Deneyimizde CTAB-MMT ve CTAB-WT için fenol gideriminde Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10'da gösterilen değerler farklı sıcaklıklar için hesaplanmış ve termodinamik parametreler bulunmuştur.

Çizelge 4.9. Farklı sıcaklıklarda CTAB-MMT ile fenol için Kc değerleri (Co=50 mg/L, m=10 g/L, pH=4, K.H.=200 rpm, t=120dak.)

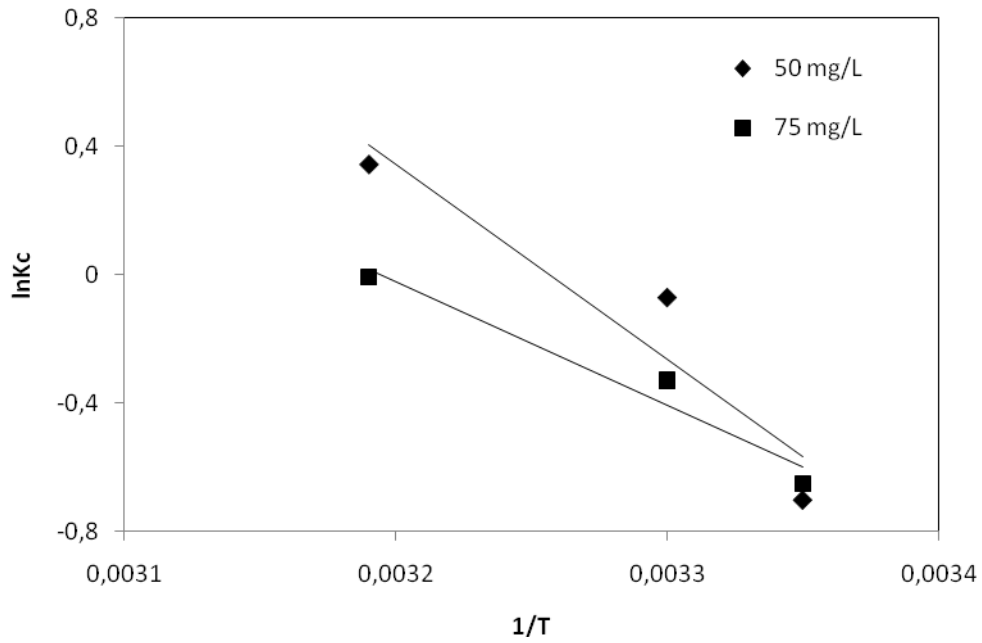
T(K)	Ce (mg/L)	Co (mg/L)	C=Co-Ce (mg/L)	Kc=C/Ce (mg/L)	ln Kc	ΔG° (kJ/mol)
288	27,77	50	22,23	0,80	-0,22	0,52
298	17,33	50	32,67	1,88	0,58	-1,43
303	14,25	50	35,74	2,50	0,91	-2,29
313	11,90	50	38,09	3,20	1,16	-3,01



Şekil 4.15. Sulu solisyondan CTAB-MMT tarafından fenolün adsorpsiyonunda lnKc ve 1/T grafiği

Çizelge 4.10. Farklı sıcaklıklarda CTAB-WT ile fenol için Kc değerleri. (Co=50 mg/L, m=10 g/L, pH=4, K.H.=200 rpm, t=120dak.)

T(K)	Ce (mg/L)	Co (mg/L)	C=Co-Ce (mg/L)	Kc=C/Ce (mg/L)	ln Kc	ΔG° (kJ/mol)
288	39.81	50	10.19	0.25	-1.36	3.25
298	33.36	50	16.64	0.49	-0.69	1.70
303	25.86	50	24.14	0.93	-0.069	0.17
313	20.71	50	29.29	1.41	0.34	-0.88



Şekil 4.16. Sulu solisiyondan CTAB-WT tarafından fenolün adsorpsiyonunda lnKc ve 1/T grafiği

Çizelge 4.11. CTAB-MMT ve CTAB-WT üzerine fenol adsorpsiyonu için termodinamik parametreler.

Adsorbentler	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
CTAB-MMT için	25,55	91,37
CTAB-WT için	50,57	164,7

Termodinamik çalışmalar neticesinde bulunan ΔG° değerlerinin negatif olması, olayın kendiliğinden yani spontan olarak gerçekleştiğini, ΔS° değerlerinin pozitif olması entropinin, yani düzensizliğin ve reaksiyon istemliliğinin arttığını, ΔH° değerinin pozitif olması ise sistemin dışardan enerji aldığını yani endotermik olduğunu göstermektedir.

5. SONUÇ

1-) Bu çalışmada bir adsorbent ile biyosorbentin atıksulardan fenolün adsorpsiyonla giderimi üzerine, mukayeseli çalışması yapılmıştır. Adsorbent olarak saf montmorillonit kili ve CTAB ile modifiye edilmiş montmorillonit kili, biyosorbent olarak ta yaygın atıklardan olan demlenmiş çay posası ve bunun yine CTAB ile modifiye edilmiş hali kullanılmıştır. Gerek adsorbent gerek biyosorbentle fenol giderimi kesikli sistemle çalışılmıştır. Deney sonucunda elde edilen veriler ışığında fenol gideriminde; CTAB-WT ile %60, CTAB- MMT ile %78 verime ulaşılmıştır. Böylece fenol gideriminde CTAB-MMT nin, CTAB-WT'den daha başarılı olduğu söylenebilir.

2-) Fenolün CTAB-MMT ile adsorpsiyon hızını, kapasitesini ve şiddetini doğrudan etkileyen faktörün pH parametresi olduğu belirlenmiş ve en yüksek verime pH 4'te ulaşıldığı görülmüştür.

3-) Adsorbsiyonun büyük bir kısmının ilk 50 dakikada tamamlandığı ve sistemin 120 dakikada dengeye ulaştığı tespit edilmiştir.

4-) Adsorbent (CTAB-MMT) dozu olarak 5-35 g/L aralığında değerler çalışılmış, ancak maliyeti artırmamak adına optimum doz 10 g/L olarak belirlenmiştir.

5-) Başlangıç fenol konsantrasyonunun artmasıyla birim adsorbent başına düşen fenol konsantrasyonu artacağından adsorpsiyonun verimi düşmektedir. 25-150 mg/L aralığında çalışılmış ve optimal konsantrasyonun 50 mg/L olduğu belirlenmiştir. Başlangıç fenol konsantrasyonu 25 mg/L iken verim % 92 olurken, 150 mg/L iken verimin % 25'e düştüğü tespit edilmiştir.

6-) Sıcaklık parametresinin adsorpsiyon prosesleri üzerine çok önemli etkiye sahip olduğu bilinmektedir.

Deneyimizde 10-40°C aralığında sıcaklık değerlerinde çalışılmış ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığı görülmüştür. 10°C'de verim %42 iken 40°C'de ise verim %78 olarak belirlenmiştir. 45°C ve üzerindeki sıcaklıklara CTAB molekülünün hassasiyetinden dolayı çıkılamamıştır (Wang 2008).

7-) Karıştırma hızının beklendiği üzere adsorpsiyon verimine çok fazla etki etmediği görülmüştür.

8-) Adsorbent olarak kullandığımız CTAB-MMT ile yapılan çalışmalarda tespit edilen optimum değerler biyosorbent olarak kullandığımız CTAB-WT'ye aynen uygulanmış ve mukayeseleri yapılmıştır.

9-) FT-IR verilerine göre; saf MMT'nin tuttuğu H₂O'ya ait -OH gerilme ve eğilme titreşim sinyallerinin, MMT'nin CTAB ile modifiye edilmesi suretiyle dikkate değer kayma göstermesi ayrıca MMT'nin spesifik CH₃ ve CH₂ gruplarına ait simetrik - asimetrik gerilme ve eğilme titreşim sinyalleri, CTAB molekülünün kil tarafından yüzeyi modifiye etmek üzere tutulduğunu ve fenol adsorpsiyonunun da etkin rol oynadığını göstermektedir. Modifikasyon süresince adsorpsiyon bant şiddetlerinin düşmesi de bize yine modifikasyon sonucu kilin tutmuş olduğu H₂O moleküllerinin ayrılarak; surfaktanın katyon iyonlarının, hidrat iyonları yerine geçmesiyle gerçekleştiğini ispat etmektedir. Bu gözlemde bize MMT'nin surfaktanla modifiye edilmek suretiyle hidrofilik karakterden hidrofobik karaktere geçişini ve böylece fenola olan ilginin iyice arttığını göstermektedir. Ayrıca 3200-3400 ve 1481 cm⁻¹ lerdeki fenolün aromatik halkasına ait C-H ve C=C titreşim sinyalleri de fenolün modifiye edilmiş kil tarafından tutulduğunun göstergesidir.

10-) Adsorpsiyon çalışmalarımızın Langmiur ve Freundlich İzotermine uygunluğu araştırılmış ve bunlardan Langmiur İzoterm Modeline uyduğu tespit edilmiştir.

Elde edilen verilere göre CTAB-MMT ve CTAB-WT kullanılarak yapılan denemelerde; 40°C de Langmiur Adsorpsiyon İzotermine göre belirlenen monolayer adsorpsiyon kapasite değerleri CTAB-MMT için Q₀=0.67 mg/g ve CTAB-WT için Q₀ =0.30 mg/g olarak hesaplanmıştır.

11-) Kinetik modellerin geçerliliğini gösteren regresyon katsayısı verilerine göre adsorpsiyon çalışmalarımızın 1.derece kinetik modelden ziyade 2. derece kinetik modele daha fazla uyum sağladığı gözlenmiştir.

12-) Termodinamik çalışmalar neticesinde; CTAB-MMT ile yapılan çalışmalarda $\Delta H^\circ(\text{kJ/mol})=25.55 \text{ kJ/mol}$ $\Delta S^\circ=91.37 \text{ J/mol K}$ ve $\Delta G^\circ= -3.01 \text{ kJ/mol}$ CTAB-WT ile yapılan çalışmalarda $\Delta H^\circ(\text{kJ/mol})=50.57 \text{ kJ/mol}$ $\Delta S^\circ=164.7 \text{ J/mol K}$ ve $\Delta G^\circ= - 0.88 \text{ kJ/mol}$ olarak bulunmuştur.

13-) Yapılan zeta potansiyeli ölçümlerinde modifiye edilmemiş MMT nin yüzey yükü tüm pH değerlerinde negatif bulunmuştur. İncelenen CTAB doz değişimleriyle 0,01 mol/L, 0,15 mol/L ve 0,02 mol/L şeklinde artırılan CTAB dozlarıyla modifiye edilen MMT'nin yüzey yükü giderek artmış ve pozitif değerlere ulaşmıştır. Optimal değer 0,02 mol/L (7.289 g) CTAB dozuyla yakalandığı için modifikasyonda bu doz kullanılmıştır. Tüm bu bilgiler ışığında; 0,02 mol/L CTAB dozunda tüm yüzeyi + yüklü bir surfaktanla kaplanan kil ve çay posasının fenolat anyonu ile iyonik etkileşim neticesinde tutunduğu ve kendiliğinden yürüyen iyonik adsorbsiyonun olduğu söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Adamson, A.W., 1990. Physical Chemistry of Surfaces, Wiley, New York.
- Arzu, Y., Dursun, C., Kalaycı, S., 2005. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto chitin, Journal of Hazardous Materials B123, 151–157.
- Azam, T., Mohd Din, B.H. Hameed, Abdul L. Ahmad. 2009. Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell, Journal of Hazardous Materials, 161, 1522–1529
- Bahranowski K., Kielski A., Sewicka E. M., Wisla-Walsh E., 2000, Influence of doping with copper on the texture of pillared montmorillonite catalysts. Microporous and Mesoporous Materials, 41, 201-215
- Banat, F.A., B. Al-Bashir b, S. Al-Asheh a, O. 2000. Hayajneh, Adsorption of phenol by bentonite, Environmental Pollution 107, 391-398
- Barın, A.Y., 2006. Fenolün sulu ortamlarda kuagülasyon yöntemi ile uzaklaştırılması.Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Bektaş, N., ve Engin, G., 2006. Adsorpsiyon Proseslerinde Kullanılan Genel Amaçlı İzoterm Modellerinin İncelenmesi CEVKOS, Gebze.
- Benfield, L.D., Judkins JR, J. F. and Weand B.L., 1982. Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment. Englewood Cliffs, 433-435 p, New Jersey.
- Clark J. H., Rhodes C. N., 2000, Clean synthesis using porous inorganic solid catalysts and supported reagents.
- Cruz, C.C.V., Da Costa A.C.A., Henriques C.A. and Luna A.S., 2003. Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. biomass. Bioresource Technology, Vol. 91, Issue 3, 249-257.
- Dinçyürek Ö., 2006. Termik santral uçucu kül tiplerinin atıksulardaki fenolün adsorpsiyon yöntemi ile giderimi.Y.Lisans tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Dökmeci, İ., 1999. Toksikoloji. Nobel Tıp Kitabevleri, (3. baskı), s 339, 346, 488-501.
- Ekmekyapar, F., 2004. Bakır ve kurşun iyonlarının *Cladonia rangiformis* Hoffm. İle biyosorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, A.Ü., Fen Bilimleri Ens., Çevre Müh. Anabilim Dalı, Erzurum.
- Ekmekyapar, Z., 2009. Doğal ve işleme tabi tutulmuş adsorbentler ile atıksulardan ağırmetal giderimi.Yüksek Lisans Tezi, A.Ü., Fen Bilimleri Ens., Çevre Müh., Anabilim Dalı, Erzurum.
- Fierro, V., Fernandez, V., Montane, D., and Celzard, A., 2008. Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 111, Issues 1-3, 276-284.
- Gümü D. , 2007. Elektrokimyasal oksidasyon yöntemi ile fenol ve 4 klorofenol giderimi.Y.Lisans Tezi, 19 Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun
- Günay, N., 2010. Döner biyodisk reaktörde fenol giderimi.Yüksek Lisans Tezi Fen Bilimleri Ens., Çevre Müh., Anabilim Dalı, Erzurum
- Göçmen, A., 1983. Haliç Sularında Fenoller, Eser Elementler, Sülfür Asidi ve oksitlenebilirlik değerlerinin incelenmesi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Gregg, S.J., Sing, K.S.W., 1982. Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London.
- Gupta, V.K., Gupta M. and Sharma S., 2001. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud-an aluminium industry waste. Water Research, 35 (5), 1125-1134.
- Gürses, A., Karaca, S., Aksakal, F., ve Açıkyıldız, M., 2010. Manomer and micellar adsorptions of CTAB onto the clay/water interface. Journal homepage, 264, 165-172.
- Hamdaoui, O., and Naffrechoux, E., 2007. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. Journal Hazardous Materials. 381-394.
- Hameed, B.H., Rahman. A.A., 2008. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material, Journal of Hazardous Materials 160,576–581.
- Hassler, J. W., 1974. Purification with activated carbon: Chemical Publishing Co., USA, p 390.
- İdiz, N., 2008. Montmorillonit kilinin değişik metallere ile desteklenmesi ve oluşan katalizörün kullanım alanlarının araştırılması. Yüksek Lisans Tezi Fen Bilimleri Ens., Kimya Anabilim Dalı, Trakya Üni. Edirne
- Juang, R., Lin, S.. and Tsao, K., 2002. Mecanism of sorption of phenols from aqueous solutions onto surfactant-modified montmorillonite. Journal of Colloid and interface Science 254, 234-241.
- Juang, R., Lin, S.. and Tsao, K., 2004. Sorption of phenols from water in column systems using surfactant-modified montmorillonite. Journal of Colloid and Interface Science 269, 46-52.
- Karadaş, M., 2004. Perlitin bazı yüzey aktif madde çözeltilerindeki elektrokinetik ve adsorpsiyon özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens, Çevre Müh. Anabilim Dalı, Balıkesir.
- Karpuzcu, M., 1984. Çevre Mühendisliğine Giriş, İTÜ İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- Keskinler, B., Çakıcı A. ve Yıldız E., 1994. Çevre Mühendisliğinde Temel İşlemler ve Prosesler. A. Ü., Mühendislik Fakültesi, Çevre Müh. Böl., Ders Notları No:35, 356, F Erzurum.
- Kırkoğlu, S., 1990. Endüstriyel Hammaddeler. İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, 1. Baskı, Sayı: 1418, 272 s., İstanbul.
- Köroğlu, F.N., 2004. Nitrofenollerin iyonik ve iyonik olmayan organobentonitlere adsorpsiyon ve desorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Ma, S.Y., Li, Z.H., and Liu, RZ., 2000. Studies on the structure of *N*-protonated porphyrin. Part II. The effects of the substituting groups *m*-(*p*-carboxylatophenyl) and *m*-(*p*-nitrophenyl). Journal of Molecular Structure. Vol.528. 121-134.
- Malayoğlu, U., ve Akar, A., 1995. Killerin sınıflandırılmasında ve kullanım alanlarının saptanmasında aranan kriterlerin irdelenmesi. Sempozyum, Maden Müh. Anabilim Dalı, Dokuz Eylül Üni, İzmir.

- Malkoç, E., Nuhoğlu, Y., and Abalı, Y., 2006. Cr(VI) adsorption by waste acorn of *Quercus ithaburensis* in fixed beds: Prediction of breakthrough curves. *Chemical Engineering Journal*, 119, 61-68.
- Mckay, G., Bino, M.J., Altamemi, A.R., 1985, The Adsorption of Various Pollutants From Aqueous Solutions on to Activated Carbon, *Water Research.*, Vol.19, No.4, 491-495.
- Metcalf & Edy, Inc., 1991. *Wastewater Engineering*. McGraw-Hill, NewYork.
- Ömeroğlu, Ç., (2007). Reaktif mavisı boyarmaddesinin organo-kil üzerine adsorpsiyonunun incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri, Kütahya.
- Özen, A., (2005). Fenolün ozonla giderimi ve ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğine etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Özer, A., Özer D., and Özer A., 2004. The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. *Process Biochem.* In press.
- Özli, H.Ş., 2010. Sulu Çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının limon kabuğu ve kömürleşmiş limon kabuğu ile adsorpsiyonu. Yüksek lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Kimya Müh. Ana Bilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Öztürk, F., 1994. Fotodegradasyon ile lineer alkil benzen sülfonat (LAB) ve fenol giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Podeh, M., Bhattacharya, S., and Qu, M., 2000. Effects of nitrophenols on acetate utilizing methanogenic systems. *Water Research.* Vol. 29. 391-399.
- Puhakka, J., and Jarvinen, K., 1992. Aerobic fluidized-bed treatment of polychlorinated phenolic wood preservative constituents. *Water Research.* Vol. 26. Issue 6 765-770.
- Pura, S., 1992. Nitrofenollerin killer üzerindeki adsorpsiyonunun incelenmesi, İstanbul, Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Fiziksel Kimya Programı, İstanbul.
- Ross, S., and Oliver, J.P., 1964. *On Physical Adsorption*: John Wiley and Sons, USA, p 9-11, 17-18, 126-127.
- Ruthven, D.W., 1984. *Principles of Adsorption*, John Wiley and Sons, New York.
- Sağ, Y., 1993. Atıksulardaki ağır metal iyonlarının giderilmesi ve geri kazanılması için en uygun biyosorbent türünün seçilmesi ve değişik reaktör sistemlerinin matematiksel incelenmesi. Doktora Tezi, Hacettepe Üni, Fen Bil. Ens., Kimya Müh. Anabilim Dalı, Ankara.
- Saka, G., (2007). Biyoteknolojik olarak fenollerin giderimi. Y.Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Sokol, W., 1986. Oxidation of Phenol by P. Putida, *Biotech. Bioeng.*, 32 : 1065-1075.
- Şengül, F., Küçükgül, Y.E., 1998. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, Müh. Mim. Fak. Yayın Bürosu, 162-165, İzmir.
- Şentürk, İ. ve Büyükgüngör, H..2009. *Aspergillus niger* ile sucul ortamdan fenol bileşiklerinin biyosorpsiyonu. Makale, Çevre Müh. Anabilim Dalı, Ondokuz Mayıs Üni. Samsun

- Şentürk, H., Özdeş, D., Gündoğdu, A., Duran, C ve Soylak, M., 2009. Removal of phenol from aqueous solution by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite : Equilibrium, kinetik and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 353-362.
- Şeren G., 2000, Bazı eser elementlerin bentonit üzerinde zenginleştirilerek alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayini, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü Ankara.
- Tan, A., 2006 Atıksularda bazı kirlilik parametrelerinin incelenmesi. Yüksek.Lisans Tezi Anorganik Kimya Anabilim Dalı, Trakya Üni., Edirne.
- Volesky, B., 2000. *Biosorption of Heavy Metals*. CRC Press, Inc., 396 p, Florida, USA.
- Wang, L., Wang, A., 2008. Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials* 160, 173-180.
- Weber, J. R., 1972. *Physicochemical processes for water quality control*. Wiley-Interscience, 640 p, USA.
- Weber, W.J., and Morris, J.C., 1964. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J. San. Engt. Div.*, 89: 31-39.
- Yazıcı, B., Erbil, M., Aslan, G 2003. The effect of pH, temperature and concentration on electrooxidation of phenol, *Journal of Hazardous Materials*, 124:37-43.
- Ya-qiong Wang., Bin Gu., and Wen-lin Xu Electro-catalytic degradation of phenol on several metal-oxide anodes *Journal of Hazardous Materials*, Volume 162, ssues 2-3, 15 March 2009, Pages 1159-1164.

ÖZGEÇMİŞ

Erzurum'da 1983 yılında doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 2002 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden 2006 yılında mezun oldu. 2007 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı.