

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI ORGANİK KİRLİLİKLERİN YÜZEY AKTİF MADDE
MODİFİYE EDİLMİŞ KİLLERLE UZAKLAŞTIRILMASI**

Kimyager Berivan TURAN

**FBE Analitik Kimya Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Sevgi KOCAOBA

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Feray AYDOĞAN

Doç. Dr. Gül HİSARLI

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	v
KISALTIMA LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1 Fenol	2
2.1.1 Fenolün Özellikleri	2
2.2 Klorofenol	8
2.3 Fenollerin Sentezi	9
2.3.1 Klorobenzenin Hidrolizi	9
2.3.2 Sodyum Benzensülfonatın Alkali Füzyonu	9
2.3.3 Kümen Prosesi.....	10
2.3.4 Fenol Kaynakları	10
2.3.5 Fenolün Kullanım Alanları	11
2.3.6 Fenol ve Türevlerinin Canlılar Üzerindeki Etkileri.....	12
2.3.6.1 Monohidroksifenoller	13
2.3.6.2 Kresoller	13
2.3.6.3 Polihidroksifenoller	13
2.3.7 Sularda Fenoller ve Bulunma Şekilleri.....	15
2.3.8 Fenolik Atıkların Giderilmesi	16
2.3.8.1 Konsantre Fenolik Atıkların Arıtılması	17
2.3.8.2 Orta Derece Konsantrasyonlu Fenolik Atıkların Arıtılması	18
2.3.8.3 Seyreltik Fenolik Atıkların Arıtılması	19
2.3.9 Fenol Giderme Yöntemleri.....	19
2.3.9.1 Adsorpsiyonun Fenol Giderimindeki Yeri.....	19
2.3.9.2 Adsorpsiyon ile Atıksulardan Organik Madde Giderimi Konusunda Yapılmış Olan Çalışmalar	21
2.4 Killer	31
2.4.1 Killerin Tanımı	31
2.4.1.1 Bentonit	32
2.4.1.2 Sepiyolit	32

2.4.2	Kil Minerallerinin Ana Özellikleri	33
2.4.2.1	Bentonit Minerallerinin Genel Özellikleri	34
2.4.2.1.1	Nem /Su Davranışları.....	34
2.4.2.1.2	Plastisite - Elastisite - Viskosite – Tikotropik Özellikleri	34
2.4.2.1.3	Katyon Değişirme Kapasiteleri	35
2.4.2.1.4	Isıl Özellikleri.....	35
2.4.2.2	Sepiyolit Minerallerinin Genel Özellikleri.....	36
2.5	Dimerik (Gemini) Yüzey Aktif Maddeler.....	36
2.5.1	Dimerik (Gemini) Yüzey Aktif Maddelerin Yapısı.....	37
2.5.2	Dimerik (Gemini) Yüzey Aktif Maddelerin Özellikleri	39
2.6	Adsorpsiyon	41
2.6.1	Adsorpsiyonun Tanımı.....	41
2.6.2	Adsorpsiyon Mekanizması	41
2.6.3	Adsorpsiyon Türleri.....	41
2.6.3.1	Değişim Adsorpsiyonu.....	42
2.6.3.2	Fiziksel Adsorpsiyon	42
2.6.3.3	Kimyasal Adsorpsiyon.....	43
2.6.3.4	Biyolojik Adsorpsiyon	43
2.6.4	Adsorbanların Özellikleri.....	44
2.6.5	Adsorpsiyon Termodinamiği.....	44
2.6.6	Adsorpsiyon İzotermi	45
2.6.6.1	Langmuir İzotermi	45
2.6.6.2	Freundlich İzotermi.....	46
2.6.7	Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	47
2.6.7.1	pH	47
2.6.7.2	Sıcaklık.....	47
2.6.7.3	Adsorban Miktarı ve Yüzey Alanı.....	47
2.6.7.4	Çözünen Maddenin Cinsi ve Özellikleri.....	47
2.6.7.5	Karıştırma hızı	48
2.6.8	Bir Çözeltilerden Kirleticinin Adsorpsiyon Yoluyla Uzaklaştırılması.....	48
2.6.9	Adsorbanlar	48
2.7	UV-Vis Spektrofotometri.....	49
2.7.1	UV-Vis Spektrofotometrinin Çalışma Prensipleri.....	49
2.7.2	UV Spektrofotometre.....	50
2.7.2.1	Işık Kaynakları	50
2.7.2.2	Monokromatörler.....	50
2.7.2.3	Dedektörler.....	51
2.7.3	Lambert-Beer Yasası ve Beer Yasasından Sapmalar	52
2.7.4	UV Spektroskopisi'nin Uygulamaları	53
3	DENEYSEL ÇALIŞMA	54
3.1	Deneylerde Kullanılan Kimyasallar, Cihaz ve Yardımcı Gereçler	54
3.2	Deneylerde Kullanılan Adsorbanlar	54
3.2.1	Adsorbanların Yüzey Aktif Maddeler ile Modifikasyonu	56
3.3	Adsorbanların Karakterizasyonu	56
3.3.1	Katyon Değişirme Kapasite Tayini (Metilen Mavisi Testi).....	56
3.3.2	NMR Spektroskopisi.....	58
3.4	Deneysel Çalışma Yöntemi.....	60

3.5	Standart Çözeltilerin Hazırlanması.....	60
3.6	Tayin Yöntemi.....	60
3.6.1	Fenol İçin Kalibrasyon Grafiği.....	61
3.6.2	4-klorofenol İçin Kalibrasyon Grafiği	61
3.7	Modifiye Bentonit İle Yapılan Çalışmalarda Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.	61
3.7.1	pH'ın Etkisi	61
3.7.2	Konsantrasyonun Etkisi	68
3.7.3	Adsorban Miktarının Etkisi.....	73
3.7.4	Sıcaklığın Etkisi.....	76
3.7.5	Karıştırma Hızının Etkisi	78
3.7.6	Kinetik Çalışma	80
3.8	Modifiye Sepiyolit İle Yapılan Çalışmalarda Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	90
3.8.1	Adsorban Miktarının Etkisi.....	90
3.8.2	Konsantrasyonun Etkisi	92
3.8.3	pH'ın Etkisi	93
3.8.4	Sıcaklığın Etkisi.....	95
3.8.5	Karıştırma Hızının Etkisi	97
3.8.6	Kinetik Çalışma	99
4	SONUÇ VE TARTIŞMA	101
4.1	Modifiye Bentonit ile Yapılan Çalışmalarda Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	101
4.1.1	pH etkisi	101
4.1.2	Konsantrasyonun Etkisi	102
4.1.3	Adsorban miktarının etkisi.....	102
4.1.4	Sıcaklığın Etkisi.....	102
4.1.5	Karıştırma Hızının Etkisi	103
4.1.6	Kinetik Çalışma	103
4.2	Modifiye Sepiyolit ile Yapılan Çalışmalarda Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	104
4.2.1	pH Etkisi.....	104
4.2.2	Konsantrasyonun Etkisi	104
4.2.3	Adsorban Miktarının Etkisi.....	105
4.2.4	Sıcaklığın Etkisi.....	105
4.2.5	Karıştırma Hızının Etkisi	105
4.2.6	Kinetik Çalışma	105
	KAYNAKLAR.....	107
	ÖZGEÇMİŞ.....	112

SİMGE LİSTESİ

b	Langmuir sabiti
Q_0	Langmuir sabiti
A	Absorbans
a	Absorptivite
b	Çözelti kalınlığı
c	Konsantrasyon
I	Yansıyan ışın
I_0	Gelen ışın
qe	Adsorpsiyon miktarı
R_L	Ayırma faktörü
T	% geçirgenlik
ΔG°	Serbest enerji değişimi
ΔH°	Entalpi değişimi
ΔS°	Entropi değişimi
ε	Molar absorptivite

KISALTMA LİSTESİ

2,4-DCP	2,4-diklorofenol
2,4-DNP	2,4-dinitrofenolün
2-CP	2- klorofenol
2M2HT	Dimetil dehidrojenize donyağı, kuarterner amonyum
2MBHT	Dimetilbenzil-hidrojenize donyağı, kuarterner amonyum
4-NP	4-nitrofenol
ACC	Ticari aktif karbon
ACL	Laboratuarda üretilmiş aktif karbon
BFA	Zengin uçucu küllü karbon
BOD	Biyolojik oksijen ihtiyacı
COD	Kimyasal oksijen ihtiyacı
Cr	p-kresol
DDMA	Dimetil amonyum
DTMA	Dodesil trimetil amonyum
GYAM	Gemini yüzey aktif maddeler
HA	Hümik asit
HDPY	Hekzadesillpiridinyum
HDTMA	Hekzadesil trimetil amonyum
KDK	Kasyon değiştirme kapasitesi
KMK	Kritik misel konsantrasyonu
M2HT	Metil-dehidrojenize-donyağı, kuarterner amonyum
MT2EtOT	Metil-bis-2-hidroksietil-donyağı kuarterner amonyum
OTMA	Oktadesil trimetil amonyum
P	Fenol
SDS	Sodyum dodesil sülfat
STMA	Setil trimetil amonyum
TGA	Termogravimetrik analizi
TMA	Tetrametil amonyum
WHO	Dünya sağlık örgütü
XPS	X-ışın foto elektron spektrometre

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Fenolün yapısı.....	2
Şekil 2.2 Fenol molekülleri arasındaki hidrojen bağının gösterimi.....	3
Şekil 2.3 Fenol ve fenolat iyonunda yük delokalizasyonunun gösterimi	4
Şekil 2.4 Çeşitli klorofenol bileşiklerinin yapısı	8
Şekil 2.5 Klorobenzenden fenol elde edilmesi reaksiyonu	9
Şekil 2.6 Sodyum benzensülfattan fenol elde edilmesi reaksiyonu.....	10
Şekil 2.7 Kümen prosesi	10
Şekil 2.8 Fenol türevleri ve fenolden elde edilen bileşiklerin kullanım alanları.....	12
Şekil 2.9 GYAM yapısının şematik gösterimi	37
Şekil 2.10 GYAM çeşitleri.....	37
Şekil 2.11 16-4-16 GYAM'ın kimyasal formülü	38
Şekil 2.12 Örnek GYAM modelleri.....	38
Şekil 2.13 Anyonik GYAM modelleri.....	38
Şekil 2.14 25°C'de GYAM	40
Şekil 2.15 25°C'de GYAM (12-2-12) ve DTAB için viskozite değişimi.....	40
Şekil 2.16 Adsorplayan ve adsorplanan katı	41
Şekil 2.17 Fiziksel ve kimyasal sorpsiyon	44
Şekil 2.18 Organik moleküllerin olası elektronik geçişleri.....	50
Şekil 2.19 Fotometre ve spektrofotometreler için cihaz tasarımı	52
Şekil 3.1 16-4-16 GYAM'a ait NMR spektrumu.....	58
Şekil 3.2 16-6-16 GYAM'a ait NMR spektrumu.....	58
Şekil 3.3 12-4-12 GYAM'a ait NMR spektrumu.....	59
Şekil 3.4 16-2-16 GYAM'a ait NMR spektrumu.....	59
Şekil 3.5 Fenol için kalibrasyon grafiği.....	61
Şekil 3.6 4-klorofenol için kalibrasyon grafiği.....	61
Şekil 3.7 Fenolün modifiye bentonite tutunması üzerine pH'ın etkisi	65
Şekil 3.8 4-klorofenolün modifiye bentonite tutunması üzerine pH'ın etkisi.....	68
Şekil 3.9 Fenolün modifiye bentonite tutunması üzerine konsantrasyonunun etkisi	70
Şekil 3.10 4-klorofenolün modifiye bentonite tutunması üzerine konsantrasyonunun etkisi ..	72
Şekil 3.11 Fenolün modifiye bentonite tutunması üzerine adsorban miktarının etkisi	74
Şekil 3.12 4-klorofenolün modifiye bentonite tutunması üzerine adsorban miktarının etkisi .	75
Şekil 3.13 Fenolün modifiye bentonite tutunması üzerine sıcaklığın etkisi	77
Şekil 3.14 4-klorofenolün modifiye bentonite tutunması üzerine sıcaklığın etkisi.....	78

Şekil 3.15 Fenolün modifiye bentonite tutunması üzerine karıştırma hızının etkisi	79
Şekil 3.16 4-klorofenolün modifiye bentonite tutunması üzerine karıştırma hızının etkisi.....	80
Şekil 3.17 Fenolün modifiye bentonite tutunmasına ait kinetik çalışma grafiği.....	84
Şekil 3.18 4-klorofenolün modifiye bentonite tutunmasına ait kinetik çalışma grafiği	87
Şekil 3.19 Organobentonitle fenol uzaklaştırma çalışmasına ait Langmuir izoterm grafiği....	88
Şekil 3.20 Organobentonitle fenol uzaklaştırma çalışmasına ait Freundlich izoterm grafiği ..	88
Şekil 3.21 Organobentonitle 4-klorofenol uzaklaştırma çalışmasına ait Langmuir izoterm grafiği	89
Şekil 3.22 Organobentonitle 4-klorofenol uzaklaştırma çalışmasına ait Freundlich izoterm grafiği	90
Şekil 3.23 Fenolün modifiye sepiyolite tutunması üzerine adsorban miktarının etkisi.....	91
Şekil 3.24 4-klorofenolün modifiye sepiyolite tutunması üzerine adsorban miktarının etkisi	91
Şekil 3.25 Fenolün modifiye sepiyolite tutunması üzerine konsantrasyonunun etkisi.....	93
Şekil 3.26 4-klorofenolün modifiye sepiyolite tutunması üzerine konsantrasyonunun etkisi .	93
Şekil 3.27 Fenolün modifiye sepiyolite tutunması üzerine pH'ın etkisi.....	95
Şekil 3.28 4-klorofenolün modifiye sepiyolite tutunması üzerine pH'ın etkisi	95
Şekil 3.29 Fenolün modifiye sepiyolite tutunması üzerine sıcaklığın etkisi.....	96
Şekil 3.30 4-klorofenolün modifiye sepiyolite tutunması üzerine sıcaklığın etkisi	97
Şekil 3.31 Fenolün modifiye sepiyolite tutunması üzerine karıştırma hızının etkisi.....	98
Şekil 3.32 4-klorofenolün modifiye sepiyolite tutunması üzerine karıştırma hızının etkisi	98
Şekil 3.33 Fenolün modifiye sepiyolite tutunmasına ait kinetik çalışma grafiği	100
Şekil 3.34 4-klorofenolün modifiye sepiyolite tutunmasına ait kinetik çalışma grafiği.....	100

ÇİZELGE LİSTESİ

Tablo 2.1 Fenolün fiziksel özellikleri	2
Tablo 2.2 Bazı fenollerin fiziksel özellikleri.....	5
Tablo 2.3 Fenol bileşikleri.....	6
Tablo 2.4 Fenol ve türevlerinin canlılar üzerindeki etkileri.....	14
Tablo 2.5 Temel atığı fenol olan endüstriler	15
Tablo 2.6 Fenolün düşük maliyetli adsorbanlara adsorpsiyonunun karşılaştırılması.....	19
Tablo 2.7 Klorofenollerin düşük maliyetli adsorbanlara adsorpsiyonunun karşılaştırılması...	20
Tablo 2.8 Sanayi sepiyolitinin fiziksel özellikleri	36
Tablo 2.9 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	44
Tablo 3.1 Deneyleerde kullanılan kimyasallar, cihaz ve yardımcı gereçler	54
Tablo 3.2 Çalışmalarda kullanılan doğal bentonitin kimyasal analizi.....	55
Tablo 3.3 Çalışmalarda kullanılan doğal sepiyolitinin kimyasal analizi	55
Tablo 3.4 14-4-14 organobentonit ile fenol gideriminde pH çalışmasının sonuçları	62
Tablo 3.5 12-4-12 organobentonit ile fenol gideriminde pH çalışmasının sonuçları	63
Tablo 3.6 16-4-16 organobentonit ile fenol gideriminde pH çalışmasının sonuçları	63
Tablo 3.7 16-2-16 organobentonit ile fenol gideriminde pH çalışmasının sonuçları	64
Tablo 3.8 16-6-16 organobentonit ile fenol gideriminde pH çalışmasının sonuçları	64
Tablo 3.9 14-4-14 organobentonit ile 4-klorofenol gideriminde pH çalışmasının sonuçları...	65
Tablo 3.10 12-4-12 organobentonit ile 4-klorofenol gideriminde pH çalışmasının sonuçları.	66
Tablo 3.11 16-4-16 organobentonit ile 4-klorofenol gideriminde pH çalışmasının sonuçları.	66
Tablo 3.12 16-2-16 organobentonit ile 4-klorofenol gideriminde pH çalışmasının sonuçları.	67
Tablo 3.13 16-6-16 organobentonit ile 4-klorofenol gideriminde pH çalışmasının sonuçları.	67
Tablo 3.14 14-4-14 organobentonit ile fenol gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları.....	69
Tablo 3.15 12-4-12 organobentonit ile fenol gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları.....	69
Tablo 3.16 16-4-16 organobentonit ile fenol gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları.....	69
Tablo 3.17 16-2-16 organobentonit ile fenol gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları.....	70
Tablo 3.18 16-6-16 organobentonit ile fenol gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları.....	70
Tablo 3.19 14-4-14 organobentonit ile 4-klorofenol gideriminde konsantrasyon çalışmasının	

sonuçları.....	71
Tablo 3.20 12-4-12 organobentonit ile 4-klorofenol gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları.....	71
Tablo 3.21 16-4-16 organobentonit ile 4-klorofenol gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları.....	71
Tablo 3.22 16-2-16 organobentonit ile 4-klorofenol gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları.....	72
Tablo 3.23 16-6-16 organobentonit ile 4-klorofenol gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları.....	72
Tablo 3.24 organobentonit ile fenol gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları	74
Tablo 3.25 organobentonit ile 4-klorofenol gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları.....	75
Tablo 3.26 organobentonit ile fenol gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları.....	76
Tablo 3.27 organobentonit ile 4-klorofenol gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları.....	77
Tablo 3.28 organobentonit ile fenol gideriminde karıştırma hızı çalışmasının sonuçları.....	79
Tablo 3.29 organobentonit ile 4-klorofenol gideriminde karıştırma hızı çalışmasının sonuçları	80
Tablo 3.30 14-4-14 organobentonit ile fenol giderimine ait kinetik çalışması değerleri.....	81
Tablo 3.31 12-4-12 organobentonit ile fenol giderimine ait kinetik çalışması değerleri.....	82
Tablo 3.32 16-4-16 organobentonit ile fenol giderimine ait kinetik çalışması değerleri.....	82
Tablo 3.33 16-2-16 organobentonit ile fenol giderimine ait kinetik çalışması değerleri.....	83
Tablo 3.34 16-6-16 organobentonit ile fenol giderimine ait kinetik çalışması değerleri.....	83
Tablo 3.35 14-4-14 organobentonit ile 4-klorofenol giderimine ait kinetik çalışması değerleri	84
Tablo 3.36 12-4-12 organobentonit ile 4-klorofenol giderimine ait kinetik çalışması değerleri	85
Tablo 3.37 16-4-16 organobentonit ile 4-klorofenol giderimine ait kinetik çalışması değerleri	85
Tablo 3.38 16-2-16 organobentonit ile 4-klorofenol giderimine ait kinetik çalışması değerleri	86
Tablo 3.39 16-6-16 organobentonit ile 4-klorofenol giderimine ait kinetik çalışması değerleri	86
Tablo 3.40 Organobentonit ile fenol uzaklaştırmasına ait Langmiur ve Freundlich izoterm değerleri	87
Tablo 3.41 Organobentonit ile 4-klorofenol uzaklaştırmasına ait Langmiur ve Freundlich izoterm değerleri	89
Tablo 3.42 12-4-12 organosepiyolit ile fenol ve 4-klorofenol giderimi çalışmasında adsorban miktarı değerleri.....	91
Tablo 3.43 12-4-12 organosepiyolit ile fenol ve 4-klorofenol giderimi çalışmasında konsantrasyon değerleri.....	92

Tablo 3.44 12-4-12 organosepiyolit ile fenol ve 4-klorofenol giderimi çalışmasında pH değerleri.....	94
Tablo 3.45 12-4-12 organosepiyolit ile fenol ve 4-klorofenol giderimi çalışmasında sıcaklık değerleri.....	96
Tablo 3.46 12-4-12 organosepiyolit ile fenol ve 4-klorofenol giderimi çalışmasında karıştırma hızı değerleri	98
Tablo 3.47 12-4-12 organosepiyolit ile fenol ve 4-klorofenol giderimi çalışmasında kinetik çalışması değerleri.....	99

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, destek ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Sevgi KOCAOBA'ya ve Sayın Doç. Dr. Feray AYDOĞAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne (Proje No: 27-01-02-04) çalışmamıza sağladığı maddi destekten dolayı teşekkür ederiz.

Hayatımın her döneminde olduğu gibi tez çalışmalarım boyunca da desteğiyle bana güç veren anneme, kız kardeşime, anneannem ve dedeme sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Endüstriyel atıksuların doğaya yaptığı etkiler önemli düzeyde, doğal dengeyi değiştirici ve bazı durumlarda geri dönülmez nitelikte olmaktadır. Bu nedenle atıksuların arıtılması günümüzün en önemli çevre konularındandır.

Atıksulardaki kirleticilerin uzaklaştırılması yöntemlerinden biri adsorpsiyondur. Adsorpsiyonda yüksek verimi nedeniyle en çok kullanılan adsorban madde ise aktif karbondur. Aktif karbonun veriminin yüksek olmasına rağmen maliyetinin yüksek olması daha ucuz adsorbanların araştırılmasına neden olmuştur. Bu nedenle daha ekonomik olan doğal killerin kullanılması yaygın olarak ele alınmaktadır. Doğal killer yüzey aktif maddelerle modifiye edilerek organik kirleticileri tutma kapasiteleri arttırılmaktadır.

Bu çalışmada fenol ve 4-klorofenolün 16-2-16, 16-4-16, 16-6-16, 14-4-14 ve 12-4-12 gemini yüzey aktif maddelerle modifiye edilmiş bentonit ve sepiyolit üzerindeki sorpsiyonu incelenmiştir. Fenol ve 4-klorofenol giderim verimi üzerine, sıcaklık (20, 40, 60 °C), başlangıç pH değeri (pH 1-9 arasında), başlangıç konsantrasyonu (10, 25, 50, 100, 250 mg/L), karıştırma hızı (50, 150, 250 rpm) ve adsorban miktarının (0,1, 0,2, 0,5, 1,0 g/50 mL) etkileri araştırılmıştır. Zamana bağlı olarak kinetik çalışma yapılarak fenol ve 4-klorofenolün modifiye edilmiş bentonit ve sepiyolitle uzaklaştırılması da incelenmiştir.

Çalışmalarda 4-klorofenolün fenole oranla modifiye sepiyolit ve bentonite daha fazla tutunduğu, sepiyolit in ise bentonite oranla fenol ve 4-klorofenölü daha fazla uzaklaştırdığı gözlenmiştir.

ABSTRACT

The effects the industrial wastewater made to the nature are at an important level and result in the irrevocable change of natural balance. Thus, the treatment of wastewaters is an important environmental concern.

One of the methods used for removal of pollutants from wastewaters is adsorption process. Due to its high fertility in the adsorption, active carbon is the most common adsorbent. However, being high of its cost causes to research cheaper adsorbents. Thus, recently the use of natural clays, which are more economical compared to active carbon, are being studied. By modifying the natural clays, the adsorption capacities are improved.

In this study, sorption of phenol and 4-chlorophenol onto bentonite and sepiolite which were modified with 16-2-16, 16-4-16, 16-6-16, 14-4-14 ve 12-4-12 gemini surfactants was investigated. The influence of temperature (20, 40, 60 °C), initial pH values (between pH 1-9), initial concentration (10, 25, 50, 100, 250 mg/L), agitation speed (50, 150, 250 rpm) and adsorbant concentration (0,1, 0,2, 0,5, 1,0 g/50 mL) were studied. Kinetic study, based on agitation time parameter for removal of phenol and 4-chlorophenol from solutions by modified bentonite and sepiolite, was also performed.

In this study, it is observed that modified bentonite and sepiolite have more adsorption capacity towards 4-chlorophenol compared to phenol, and also compared to modified bentonite, modified sepiolite showed a higher fertility for both organic pollutants.

1. GİRİŞ

Nüfusun hızla artması ve endüstrideki genişlemeler oranında su kullanımı artmakta ve böylelikle mevcut kaynaklar kirlenmektedir. Son yüzyılın en ciddi çevre problemlerinden bir tanesi zehirli atıkların güvenli bir biçimde ortadan kaldırılmasıdır. Çevreye terk edilen pek çok zehirli atığın uzun vadeli etkisi hakkında henüz yeterli bilgi mevcut değildir. Bu tür bileşiklerden olan fenol ve fenol türevleri kimya ve imalat endüstrilerinde geniş kullanımı nedeniyle özellikle endişe yaratmaktadır.

Fenol en zehirli 126 kimyasalın içinde 11. sırada yer almaktadır. Sularda mg/L mertebesinde bile olsa klorlanması esnasında belirgin bir tat ve koku değişikliğine neden olur. Ayrıca insan sağlığı için son derece zararlı bir maddedir.

Günümüzde en önemli su kirliliği problemlerinden biri insan sağlığına ve çevreye toksik etki eden organik ve inorganik maddeleri içeren atıksuların arıtılmadan veya istenen standartta indirgenmeden alıcı ortama deşarj edilmesi sonucu sudaki yaşamın zehirli hale dönüşmesi ve böylece kullanılabilir su kaynaklarının kullanılamaz hale gelmesidir. Toksik organik bir bileşik olan fenolün kaynakları öncelikle petrol rafinerisi, kimya ve plastik endüstrisi gibi endüstriler ve evsel atıksular olmasına rağmen doğal olarak da sulara bulunur. Toksik etkileri olan fenoller su kaynaklarındaki çözülmüş oksijen konsantrasyonunun azalmasına ve böylece sudaki yaşam koşullarının kötüleşmesine ve ayrıca klor ile reaksiyon yapıp klor-fenol bileşikleri meydana getirerek içme sularında istenmeyen tat ve kokuya sebep olduklarından mutlaka su ve atıksulardan belirtilen standartlara uygun olarak giderilmesi gerekir.

Fenolik kirleticilerin atıksulardan uzaklaştırılmasında aktif karbon ile olumlu sonuçlar alınmıştır. Fakat büyük bir yüzey alanına sahip aktif karbon pahalı bir adsorbandır. Elde edilişi zahmetlidir. Bu yüzden atıksu arıtılmasında ucuz, kolay elde edilebilir, adsorpsiyon kapasitesi yüksek alternatif adsorbanların araştırılmasına gidilmiştir. Bu amaçla ülkemizde bol miktarda rezerve sahip killer adsorban olarak kullanılabilir.

Killerin yüzey aktif maddelerle modifikasyonu sonucunda organokiller oluşarak killerin yüzey alanları değişmekte ve adsorpsiyon kapasiteleri artmaktadır. Modifikasyon işlemi sonucunda hidrofilik yapıda olan killer, uzun zincirli kuaterner amonyum katyonlarıyla kil katmanları arasındaki değişebilir metal iyonlarının yer değiştirmesiyle hidrofobik yapıya sahip olmaktadır. Böylelikle kilin değişim bölgesini işgal eden uzun alkil zincirine sahip organik katyon ile kilin yüzey alanı büyümektedir. Bu şekilde katyonik yüzey aktif madde ile oluşturulan organokiller geniş kullanım alanları bulmaktadırlar.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Fenol

Fenol, benzenin ya da başka bir aromatik bileşiğin halkasındaki karbon atomlarına bağlanmış bir ya da daha çok hidroksil (-OH) grubunun varlığıyla nitelenen organik bileşiklerin ortak adıdır. Bununla birlikte, fenollerin en basit üyesi olan monohidroksibenzenin (C_6H_5OH) özel adıdır. Molekül yapıları ise Şekil 2.1’de görüldüğü gibidir.



Şekil 2.1 Fenolün yapısı (YTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü, Çevre Kimyası 2 Laboratuvarı deney föyü; Ganbold, 2005)

Fenol hem doğal hem de insan aktiviteleri ile ortaya çıkan kimyasal bir maddedir. (Çaylak, 2007). Fenol bileşiği, ilk kez 1834 yılında Alman kimyacı Friedlieb Ferdinand Runge tarafından kömür katranından elde edilmiştir. 1841 yılında ise Fransız kimyacı Auguste Laurent yine kömür katranından katışıksız fenolü damıtarak adına fenik asit demiştir. Fenol, sentetik olarak ilk kez benzenin sülfolanması ve sülfonatin hidrolizi sonucu elde edilmiştir. Bugün ise fenol büyük miktarlarda sentetik yollardan elde edilmektedir (Othmer, 1982).

2.1.1 Fenolün Özellikleri

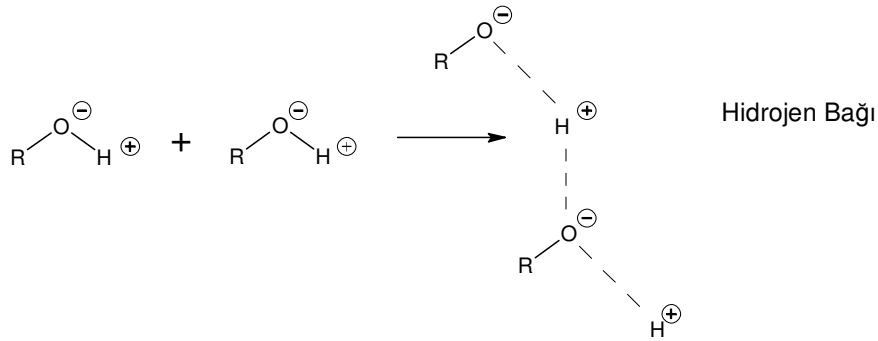
Tablo 2.1 Fenolün fiziksel özellikleri (YTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü, Çevre Kimyası 2 Laboratuvarı; Gümü, 2007)

Yapısal Formül	
Moleküler Kütle	94,11 g/mol
Yoğunluk	1,07 g/cm ³
Sudaki Çözünürlüğü	9,8 g/100 mL
Molekül Formülü	C_6H_5OH
Erime Noktası	40,5 °C

Kaynama Noktası	181,7 °C
Asidite	9,95
Molekül Tipi	Düzlemsel
Parlama Noktası	79 °C
Otomatik Ateşleme	715 °C
Erime ısısı	29 kal/g
Buharlaştırma ısısı	103,4 kal/g
Yanma ısısı	779 kal/g
20°C'de dissosiasyon sabiti; K	$1,28 \times 10^{-10}$

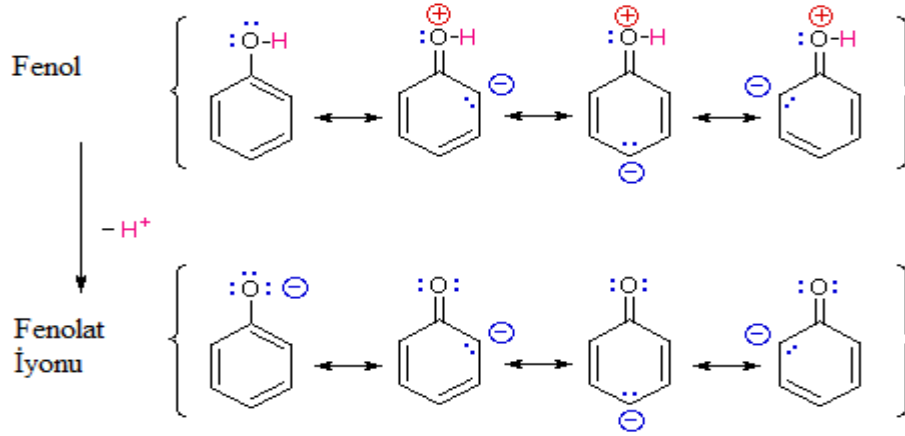
Eski adıyla “karbolik asit” olarak bilinen fenol, tatlımsı katran kokulu renksiz kristaller halindedir. Ancak havada yükseltgenerek pembemsi bir renk almaktadır. Kendilerine özgü tatları ve kokuları vardır. Monohidroksibenzen gibi tek hidroksil grubuna sahip fenollerin hoş ve tatlımsı bir kokusu varken, çift hidroksil grubuna sahip fenoller (difenoller) hafif kokulu, üç ya da daha çok hidroksil grubu içeren fenoller (polifenoller) tümüyle kokusuzdur. Erime noktası 40,5 °C olan fenol, oda sıcaklığında katı haldedir. Fenolün erime noktası, su içeriği ile değişir. 40,5 °C üzerinde organik çözücülerin çoğuyla, 65,3 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise suyla her oranda karışır. Yakıcı ve zehirli bir madde olarak bilinmektedir (Othmer, 1982). Fenol, etil eter, metil alkol, karbon tetraklorür, asetik asit, gliserol, sıvı kükürt ve benzende çözünür (Ganbold, 2005).

Yapılarında bulunan hidroksil grupları nedeniyle, fenol molekülleri arasında güçlü hidrojen bağları kurulmaktadır. Bu nedenle fenol, aynı molekül ağırlığına sahip hidrokarbonlardan daha yüksek kaynama noktasına sahiptir. Örneğin kaynama noktası 181,7 °C olan fenol ile hemen aynı molekül ağırlığa sahip toluenin kaynama noktası ise 110,6 °C'dir (Solomons, 2002).



Şekil 2.2 Fenol molekülleri arasındaki hidrojen bağının gösterimi

Fenol zayıf asidik özelliğe sahiptir (Çaylak, 2007). Fenollerin asit güçlerinin alkollerinkinden daha çok olmasının nedeni rezonansla (-OH) grubundaki hidrojen gevşekliğinin artması ve Şekil 2.3’de gösterildiği gibi fenolatın rezonansında (-) yükün halka üzerinde dağılması sonucu rezonansla kararlılık kazanması ile açıklanabilir. Aromatik halka üzerinde bulunan halojen, amin, nitro-, hidroksi-, sulfonik asit gibi gruplar bu iki etmenden bir veya ikisine olumlu yönde etkiler ve fenolün asit gücünün biraz artmasına neden olurlar (Tüzün, 1999).

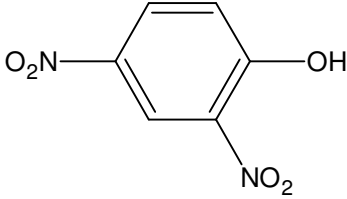
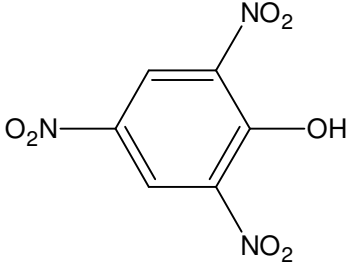


Şekil 2.3 Fenol ve fenolat iyonunda yük delokalizasyonunun gösterimi [1]

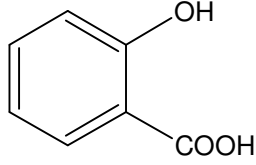
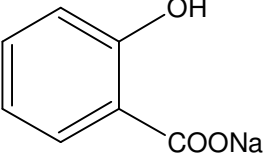
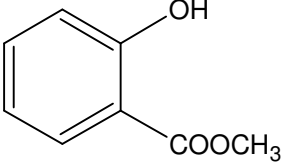
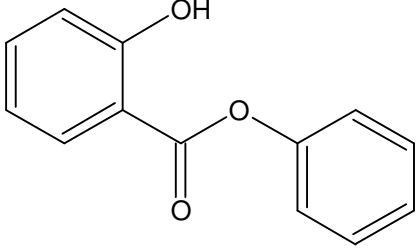
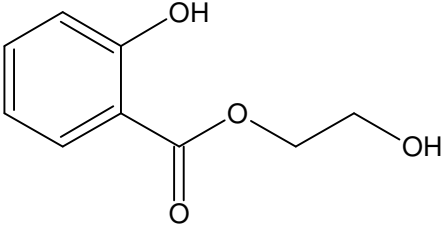
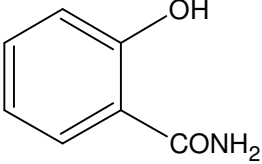
Fenolik bileşiklerin mg/L mertebesinde bile olsa suların klorlanması esnasında belirgin bir tat ve koku değişikliğine sebep olur. Ayrıca insan sağlığı için son derece zararlı bir maddedir (Dinçyürek, 2006). Fenollerin değerliği moleküllerindeki (-OH) sayısına bağlıdır. Bir (-OH) varsa 1, iki (-OH) varsa 2 değerlidir. Fenollerin sudaki eriyikleri, demir-III-klorür eriyiği ile mavi renk meydana getirir. Fenolün sudaki eriyiğine brom suyu damlatılırsa 2,4,6-tribromofenolden ibaret renksiz, kristal yapıya sahip bir çökelek meydana gelir. Bu ayırım fenol için hassastır (YTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü, Çevre Kimyası 2 Laboratuvarı).

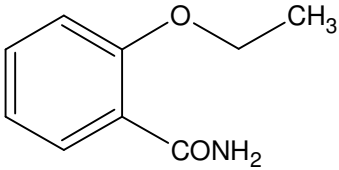
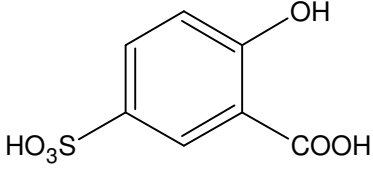
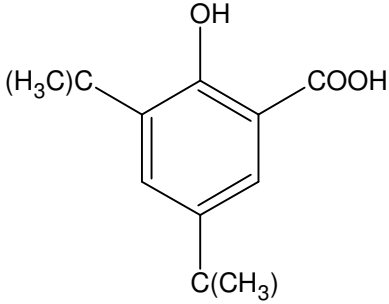
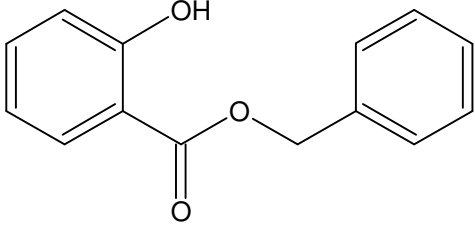
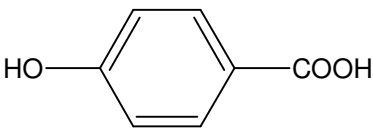
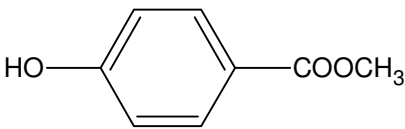
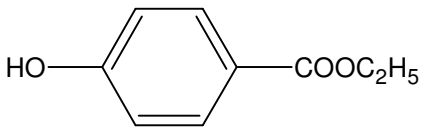
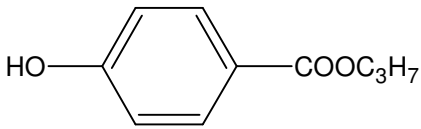
Fenoller, suda çok sınırlı olan ($pK_a=1,3 \times 10^{-10}$) hidrolizi sırasında az miktarda H^+ ve fenoksi köküne ayrışır ve bu nedenle de zayıf bir asit gibi davranır. Nitekim fenoller bu özellikleri nedeniyle kuvvetli bazlarla tepkimeye girerek fenoksit, fenolat ya da fenat denilen alkali metal tuzlarını oluştururlar. Oluşan bu tuzların hepsi sularda çözünürdür. Fenollerdeki C-OH bağını koparmak zordur. Fenoller de alkoller gibi protonlanabilirlerse de, su ayrılması ve fenil kationunun oluşması mümkün değildir. Kısacası fenoller, S_N1 tepkimesi ve halka yüzünden devrilme yapamadıklarından dolayı S_N2 tepkimeleri veremezler. Sonuç olarak fenollerin hidroksil grubunun yerine, hidrojen halojenürler, fosfor halojenürler ve tiyonil klorür ile halojen geçirilemez (Barın, 2006).

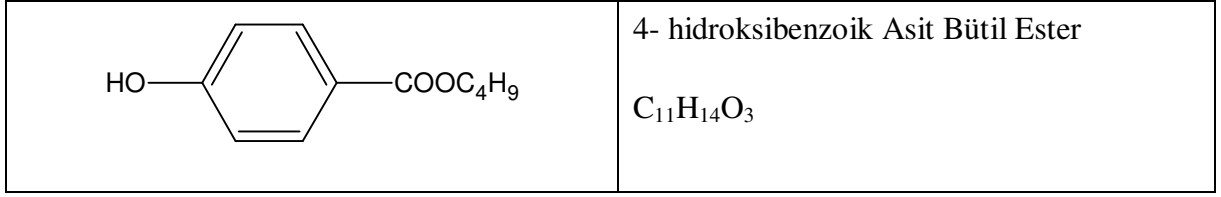
Tablo 2.2 Bazı fenollerin fiziksel özellikleri (Solomons, Fryhle 2002)

Adı	Formülü	E.N. (°C)	K.N. (°C)	Suda Çözünürlüğü (g /100 mL suda)
Fenol	C_6H_5OH	40,5	181,7	9,3
2-Metilfenol	$o-CH_3C_6H_4OH$	30	191	2,5
3- Metilfenol	$m-CH_3C_6H_4OH$	11	201	2,6
4-Metilfenol	$p-CH_3C_6H_4OH$	35.5	201	2,3
2-Klorofenol	$o-ClC_6H_4OH$	8	176	2,8
3-Klorofenol	$m-ClC_6H_4OH$	33	214	2,6
4-Klorofenol	$p-ClC_6H_4OH$	43	220	2,7
2-Nitrofenol	$o-O_2NC_6H_4OH$	45	217	0,2
3-Nitrofenol	$m-O_2NC_6H_4OH$	96		1,4
4-Nitrofenol	$p-O_2NC_6H_4OH$	114		1,7
2,4-Dinitrofenol		113		0,6
2,4,6-Trinitrofenol (pikrik asit)		122		1,4

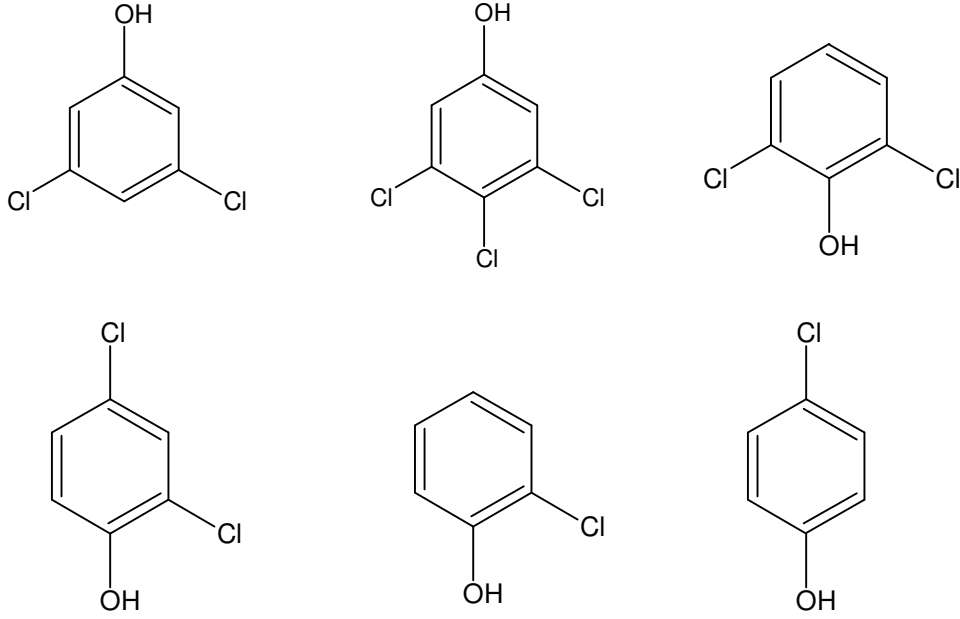
Tablo 2.3 Fenol bileşikleri (Ganbold, 2005)

Yapısı	İsim, Formül
	Salisilik Asit 2-Hidroksibenzoik asit $C_7H_6O_3$
	Sodyum Salisilat Monosodyum 2-hidroksibenzoat $C_7H_5O_3Na$
	Metil Salisilat Metil 2-hidroksibenzoat $C_8H_8O_3$
	Fenil Salisilat $C_{13}H_{10}O_3$
	Glikol Salisilat Etilen glikol monosalisilat $C_9H_{10}O_4$
	Salisilamid 2-Hidroksibenzamid $C_7H_7NO_2$

	<p>2-etoksibenzamid</p> <p>$C_9H_{11}NO_2$</p>
	<p>5-sülfosalisilik Asit</p> <p>$C_7H_{10}O_8S$</p>
	<p>3,5-di-terts-butilsalisilik Asit</p> <p>$C_{15}H_{22}O_3$</p>
	<p>Benzil Salisilat</p> <p>$C_{14}H_{12}O_3$</p>
	<p>4-hidroksibenzoik Asit</p> <p>$C_7H_6O_3$</p>
	<p>4-hidroksibenzoik Asit Metil Ester</p> <p>$C_8H_8O_3$</p>
	<p>4-hidroksibenzoik Asit Etil Ester</p> <p>$C_9H_{10}O_3$</p>
	<p>4- hidroksibenzoik Asit Propil Ester</p> <p>$C_{10}H_{12}O_3$</p>



2.2 Klorofenol



Şekil 2.4 Çeşitli klorofenol bileşiklerinin yapısı

Klorofenoller ise benzen halkasına bağlı bir ya da daha fazla klor içeren fenol yapısındaki renksiz, zayıf asidik ve zehirli organik bileşiklerdir. Bakteri, böcek ve zararlı ot öldürücü olarak kullanılan bu bileşiklerin büyük bir bölümü fenolün klorla tepkimeye sokulmasıyla, bazıları da poliklorlu benzenin hidrolizi ile elde edilir (Yener ve Aksu, 1997).

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 (Yıldız, 2007).

Herbisit, pestisit, boya, solvent ve kağıt endüstrisi atıkları çevrede klorofenollerin kaynağı olarak bulunmaktadır. Ayrıca klorofenoller suların klorlanması prosesi esnasında da oluşmaktadır. 2,4- diklorofenollerde bütün klorofenoller gibi önemli ölçüde toksiktir.

Organik bileşiklerin çevresel örneklerden uzaklaştırılması için adsorpsiyon, iyon değişimi, kimyasal oksidasyon, çökelme, solvent ekstraksiyonu ve kompleks oluşumu gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu metotlar arasında adsorpsiyonun çevresel örneklerden toksik

kirliliklerin ayrılması için kullanılan etkili bir teknik olduğu kanıtlanmıştır (Yıldız, 2007).

Petrol rafinerileri, kok kömürü, ilaç, boya, plastik, insektisit, pestisit ve kağıt endüstrileri atıksularında istenmeyen derişimlerde bulunan fenol ve o- ve p-klorofenollerin giderilmesinde kullanılan yöntemlerden biri de adsorpsiyondur (Yener ve Aksu, 1997).

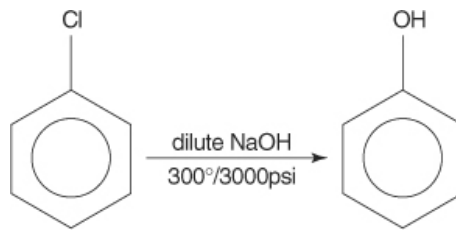
Klor içeren fenollerin zehirleyici etkisi ise izomere bağılı olarak değişim gösterir. Klorlu fenollerin çoğu deride ve gözde oldukça yıpratıcı özelliğe sahiptir ve yine zehirleyici miktarları deriden adsorplanabilir (Yener ve Aksu, 1997).

2.3 Fenollerin Sentezi

Fenol bileşiği, ilk kez 1834 yılında Alman kimyacı Friedlieb Ferdinand Runge tarafından kömür katranından elde edilmiştir. İlk üretildiği zaman karbolik asit olarak adlandırılmıştır. 1841 yılında ise Fransız kimyacı Auguste Laurent yine kömür katranından katışıksız fenolü damıtarak adına fenik asit demiştir. Birinci Dünya Savaşı'na kadar fenol üretiminde sadece kömür katranı kullanılmıştır. Fenol, sentetik olarak ilk kez benzenin sülfolanması ve sülfonatın hidrolizi sonucu elde edilmiştir. Bugün ise fenol büyük miktarlarda sentetik yollardan elde edilmektedir. Çok az bir kısmı kömür katranından elde edilmektedir (Othmer, 1982).

2.3.1 Klorobenzenin Hidrolizi

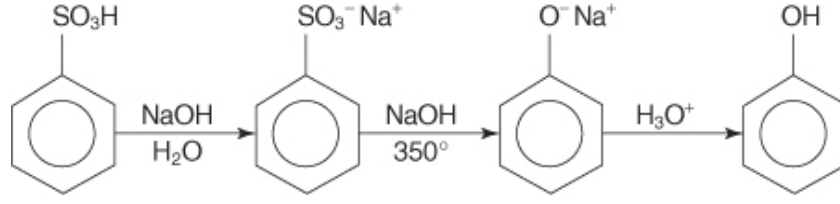
Bu yöntemde klorobenzen 350 °C sıcaklıkta sodyum hidroksit çözeltisinde ısıtılır. Reaksiyonda ortaya çıkan sodyum fenokside asit eklenmesi ile fenol elde edilir (Şekil 2.5) (Solomons, 1998).



Şekil 2.5 Klorobenzenden fenol elde edilmesi reaksiyonu [2]

2.3.2 Sodyum Benzenülfonatın Alkali Füzyonu

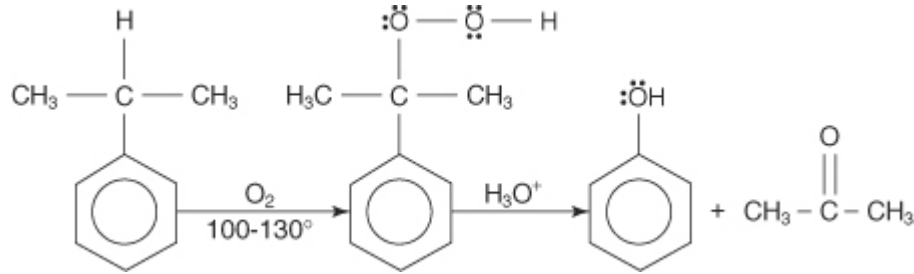
Fenolün ticari anlamda ilk sentezi 1890'da Almanya'da gerçekleşmiştir. Sodyum benzenülfonat ile sodyum hidroksit karışımının eritilişii yüksek sıcaklıkta yapıldıktan sonra oluşan fenoksit asitlendirilerek fenol oluşumu sağlanır (Şekil 2.6) (Solomons, 1998).



Şekil 2.6 Sodyum benzensülfattan fenol elde edilmesi reaksiyonu [3]

2.3.3 Kümen Prosesi

Benzenin alkillenmesi sonucu bir ara ürün olan kümen oluşmaktadır. Oksijen ile kümen hidroperoksite yükseltgenmekte daha sonra da bir asit yardımıyla parçalanarak fenol oluşumu sağlanmaktadır. Bu yöntemin bir avantajı da, 1 kg kümen başına, 0,40-0,45 kg aseton oluşmasıdır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Kümen prosesi [4]

Fenol üretiminde çıkış maddesi olarak genelde benzen kullanılmaktadır. Benzenin sülfonlanması ve klorlanması gibi proseslerle de fenol üretimi mümkündür. Benzenin çıkış maddesi olarak kullanılmadığı bir proses ise toluen-benzoik asit prosesidir. Burada, öncelikle toluen benzoik aside dönüştürülüp daha sonra yüksek sıcaklıkta fenol oluşumu sağlanmaktadır (Solomons, 1998).

2.3.4 Fenol Kaynakları

Fenol hem doğal hem de insan aktiviteleri ile ortaya çıkan kimyasal bir maddedir. Doğal olarak bazı gıdaların içinde, insan ve hayvan atıklarında, bozunmuş organik materyal içerisinde ve vücutta metabolizma ürünü olarak oluşur (Çaylak, 2007).

Fenol doğada az miktarda da olsa serbest halde veya ester şeklinde bağlı olarak bulunur. Odun, odun kömürü ve taş kömürü termik bozunması ve petrolün kreaking sonucu bol miktarlarda elde edilir. Fenol ayrıca bunların katranlarından da elde edilir (Gümüş, 2007).

2.3.5 Fenolün Kullanım Alanları

Fenolden üretilen en önemli üç ürün fenolik reçineler, bisfenol A ve kaprolaktamdır (Gümüş, 2007).

Fenolün fenolik reçine üretiminde kullanılan ve öneme sahip reaksiyonu formaldehit ile kondenzasyonu, ABD'deki fenol kullanımının % 40'ını oluşturmaktadır. Fenolün formaldehit ile kondensasyonu yapılarak fenoplastlar elde edilir (Ganbold, 2005).

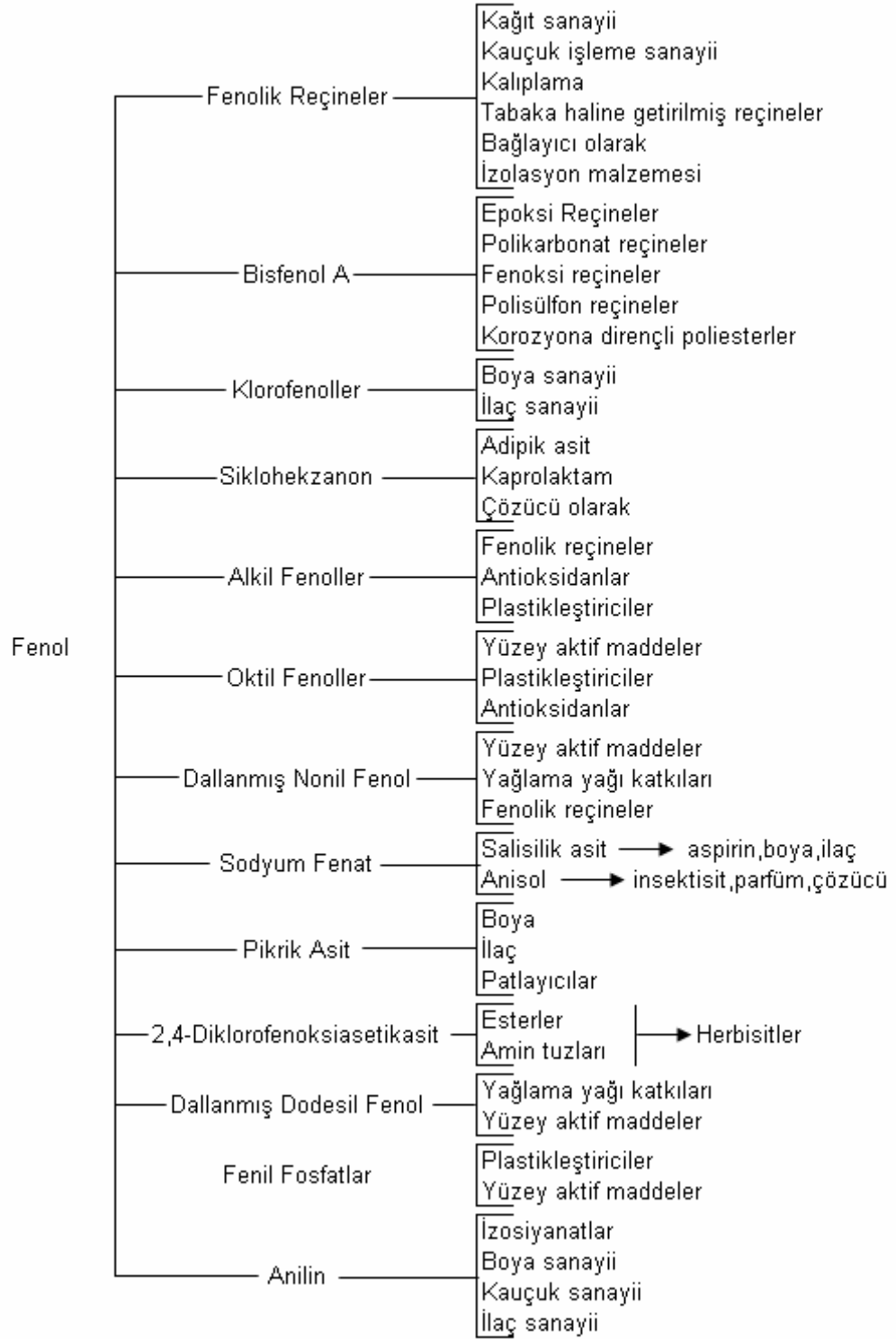
Formaldehit ile asidik ortamda reaksiyona sokulursa novalak adı verilen ve vernik endüstrisinde kullanılan bir reçine elde edilir. Formaldehit ile bazik ortamda reaksiyona sokulursa ısı ile sertleşen bakalit elde edilir (YTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü, Çevre Kimyası 2 Laboratuvarı).

Fenolik reçineler, kağıt endüstrisi, kauçuk işleme endüstrisi ile yalıtım ve yüksek sürtünmeye dayanıklı malzeme imalinde kullanılmaktadır (Çaylak, 2007).

Patlayıcı maddelerin, farmasötik ürünlerin, boyar maddelerin, sentetik tabaklama maddelerinin, emülgatörlerin, yumuşatıcıların, yağlama yağlarının, bitki koruma vasıtalarının, plastik maddelerin ve diğer birçok kimyasal ürünlerin üretiminde fenolün ara ürün olarak önemli bir yeri vardır (Ganbold, 2005).

Eskiden fenolün %1-2'lik çözeltileri tıpta kaşıntı ilacı olarak kullanılırdı. Ancak zehirli bir madde olduğu anlaşıldıktan sonra, bu maksatla olan kullanımı hemen hemen yok olmuş gibidir (YTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü, Çevre Kimyası 2 Laboratuvarı).

Hidrokinon ve benzeri bileşikler fotoğraf baskısında çokça kullanılmaktadır. Kinon-hidrokinon dönüşümlü bir tepkime olduğundan, birçok yükseltgenme indirgenme olayında yararlanılan maddelerdir. Bazı fenol bileşikleri, açık havadan bozunan yiyeceklerin korunmasında da kullanılmaktadır (Alkol, fenol ve tiyoller).



Şekil 2.8 Fenol türevleri ve fenolden elde edilen bileşiklerin kullanım alanları (Gümüş, 2007)

2.3.6 Fenol ve Türevlerinin Canlılar Üzerindeki Etkileri

Fenoller aromatik bileşikler arasında en önemlisi olarak bilinir. Başlıca 3 tipte bulunabilirler;

2.3.6.1 Monohidroksifenoller

Doğal fenol, taş kömürü katranından elde edilebilir. Ancak günümüzde sentezle de üretim yapılmaktadır. Kontrollü bazı enzim reaksiyonları yardımıyla sularda 500 mg/L'ye kadar fenolün biyolojik arıtılması güç olup 250 mg/L'ye kadar zehirli etkisi yoktur.

2.3.6.2 Kresoller

Fenollerin diğer homolog serisi kresollerdir. Kömür katranında bulunurlar ve böcek öldürücü özellikleri vardır. Kresollerin 3 türü mevcuttur; ortokresol, metakresol ve parakresol. Bazı kresollerin karışımı olan lizol, dezenfeksiyon maddesi olarak satılır. Bu öldürücü etki nedeniyle kresol içeren sanayi sularının biyolojik yöntemlerle arıtılması güç olup, 250 mg/L'ye kadar zehirli etkisi yoktur.

2.3.6.3 Polihidroksifenoller

Dihidroksifenollerin 3 izomer şekli vardır. Hepsinin de fenole alıştırılmış aktif çamur tesislerinde kolaylıkla okside edildikleri gösterilmiştir.

Trihidroksifenollere örnek olarak ise, pirogallol (1,2,3-trihidroksibenzen) verilebilir. Pirogallol, alkali çözeltilerdeki oksijeni absorbladığı için gaz veya su içindeki oksijen konsantrasyonunu belirlemede kullanılır. Ayrıca tabakhane atıksuları ile fotoğraf sanayi atıksularında pirogallol bulunur. Bu tip sular, demir içeren yüzeysel sulara deşarj edildiklerinde mürekkekbimsi demir-III-pirogallat oluştururlar (YTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü, Çevre Kimyası 2 Laboratuvarı).

Tablo 2.4 Fenol ve türevlerinin canlılar üzerindeki etkileri (YTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü, Çevre Kimyası 2 Laboratuvarı)

Bileşikler	İzlenen Maksimum Konsantrasyon		Koku Başlangıç Kons. (µg/L)*	Tat Başlangıç Kons. (µg/L)*	Tipik Limitler	
	Ham Suda (µg/L)	İçme Suyunda (µg/L)			Zehir Kons. (µg/L)	Kanser Yapıcı Kons. (µg/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-	1	<0,1	100	1	2600	(x)
2,4,6-	1	1	100	1	-	12
2,3,4,6-	<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.

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. Türk standartlarında da izin verilebilecek maksimum fenol konsantrasyonu 0,002 mg/L olarak belirlenmiştir. 2mg/L fenol konsantrasyonu balıklar için toksiktir ve 10-100 mg/L arasındaki konsantrasyonlar 96 saat içinde sulu yaşamın ölümüyle sonuçlanmaktadır (Gümüş, 2007)

Fenolik bileşikler, WHO tarafından belirlenen 126 öncelikli kirletici arasında 11. sırada yer almaktadır (Ganbold, 2005).

Fenolün bütün türevleri mikrop öldürücü olup, bu özellik halkada alkil grubu olduğu zaman daha da artar. Alkil zincirindeki karbon sayısı 6 iken öldürücü etki maksimuma erişir (Çaylak, 2007).

İnsanlar ağız yolu, solunum yolu ve deri yolu ile maruz kalabilirler. Fenolün en önemli bulunma yeri, endüstride kullanılması nedeniyle mesleki ortamlardır. Bunun yanı sıra toplum tükettiği bazı ürünler - bazı tıbbi preparatlar ve bazı gıdalar, sigara dumanı ve içme suyu ile de maruz kalabilir (Çaylak, 2007).

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 sahiptir ve yine zehirleyici miktarları deri tarafından absorplanabilir. Fenol ve homologları zehirli maddeler olup hayvansal dokular üzerinde yakıcı etkileri vardır. Bu nedenle kullanılırken deriye temas ettirilmemeli ve buharları solunmaktan kaçınılmalıdır (Dinçyürek, 2006).

2.3.7 Sularda Fenoller ve Bulunma Şekilleri

Endüstride fenol kullanım alanlarının her biri birer endüstriyel fenolik kirletici kaynağıdır. Tablo 2.5’de temel atığı fenol olan endüstriler yer almaktadır. Endüstride her üretimin kendisine özgü fenol atığı ve miktarı vardır. Örneğin kok fabrikalarının atıkları 4,5 mg/L’den 3350 mg/L’ye kadar farklılık gösterirken, azot fabrikası atıkları 250 mg/L, kauçuk ıslahı atıkları ise 3–10 mg/L’dir. Bu nedenle arıtma yöntemleri atık konsantrasyonuna göre üçe ayrılmıştır. Bunlar;

- 1-Konsantre fenolik atıkların arıtılması,
- 2- Orta derece konsantrasyonlu fenolik atıkların arıtılması,
- 3- Seyreltik fenolik atıkların arıtılmasıdır (Ganbold, 2005).

Tablo 2.5 Temel atığı fenol olan endüstriler

Endüstri	Kirlilik
Kömür gazlaştırma	Fenoller, NH_4^+ , CN^- , SCN^- , asitler, katran, NH_4^+ , CN^- , SCN^- , HCOOH
Boyalar	Klorlanmış çözücüler, nitrofenol, nitroanilin
Fiber Glas	BOD ve COD, jelatin, silikanlar, çeşitli asetatlar, fenolik reçineler
Yapışkan Üretimi	Fenol-formaldehit ve üre formaldehit reçineleri, jelatinler, nişasta, epoksi reçineler ve çözücüler, yüksek COD, ortalama BOD
Uçak ve Havaalanı, Yıkama	Yüksek konsantrasyonda COD ve deterjanlar, silikatlar, fosfatlar, kromik asit, yağlar, kerosen ve fenoller

Fenolik bileşikler ve özellikle klorlu fenolikler zehirli bileşiklerdir, koku ve tat problemine neden olurlar (Ganbold, 2005).

Klorofenollerin tat ve koku başlangıç değerleri düşüktür. Kokulu birçok klorofenol bileşiğinin (monoklorofenol ve diklorofenol) tat başlangıç değeri olarak içme suyunda 0,1 mg/L den fazla klorofenoller bulunmamalıdır. Yalnız fenol ve pentaklorürler hariç tutulmalıdırlar, çünkü bu bileşiklerin tat başlangıç değeri 100 mg/L'dir. Eğer suda 100 mg/L'nin üstünde fenol varsa bu suya klorlama yapılmaz. Klorofenollerle içme suyunun kirlenip kirlenmediğini anlamak için su kaynağının fenol ve klorlanmış fenolik pestisitle kirlenme durumu araştırılmalıdır. Ham suda fazla miktarda fenol varsa azaltılmalıdır. Bilhassa klorlama işlemine başlamadan önce sudaki az klorla fenoller, oksidasyon işlemi ile çok klorlu bileşikler daha etkili bir şekilde aktif kömür absorpsiyonuyla giderilebilir.

Fenollü sular klorlandıktan sonra esas reaksiyon ürünü olarak 2- ve 4-klorofenol, 2,4-diklorofenol ve 2,4,6-triklorofenol meydana gelir. 2,4-diklorofenol herbisitlerin (2,4-D) ara ürünü olarak ve pentaklorfenole bağlı olarak oluşur.

Pentaklorofenol odunun korunmasında 2,4,5-triklorofenol mantar giderici olarak ve 2,4,6-triklorofenol antiseptik olarak kullanılır. 2,4,6-Triklorofenol aynı zamanda insektisit olarak da önemlidir. 2,3,4,6-tetraklorofenol insektisit ve odun koruyucu olarak fazla miktarda kullanılır.

Yeraltı suyunu da içinde bulunduran kirlenmiş ham su 1-10 mg/L fenol ile mono- ve diklorofenol ihtiva eder. İçme suyunda da aynı miktarda bulunur. Ham suda 1-10 mg/L tri- ve tetraklorofenol izlenmiştir. Nadir olarak daha yüksek miktarda da olabilir (YTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü, Çevre Kimyası 2 Laboratuvarı).

2.3.8 Fenolik Atıkların Giderilmesi

Atıksulardan kirleticilerin giderilmesi konusunda çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu teknolojiler üç gruba ayrılabilir; biyolojik, kimyasal ve fiziksel arıtma. Tüm bu yöntemlerin bazı üstünlükleri ve bazı dezavantajları vardır. Yüksek maliyet ve atık kontrol problemleri nedeniyle birçok fenol uzaklaştırma yöntemi tekstil ve kağıt gibi atık miktarı yüksek endüstrilerde uygulama alanı bulamamaktadır (Ahmaruzzaman, 2008).

Günümüzde uzaklaştırma için atıksuların içeriğinden dolayı tek bir yöntem yeterli olmamakta, bunun yerine birkaç arıtma yöntemi bir arada kullanılmaktadır.

Fiziksel arıtma sistemleri elekleme, parçacıklara ayırma, akış düzenleme, sedimantasyon,

flotasyon ve filtrasyon ünitelerini, kimyasal arıtma sistemleri kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, dezenfeksiyon, klor giderme ve diğer kimyasal uygulama ünitelerini, biyolojik arıtma sistemleri aktif çamur, havalandırma havuzu, damlatma filtreleri, dönen biyolojik kontaktör, dengeleme havuzu, anaerobik sindirme ve biyolojik içerikli uzaklaştırma ünitelerini içerir (Ahmaruzzaman, 2008).

Ticari aktif karbon kullanımına dayanan adsorpsiyonun fenol uzaklaştırmadaki etkinliği, bu yöntemi diğer maliyeti yüksek metotlara göre daha tercih edilir kılmıştır. Aktif karbonun granül ya da toz hali kullanılmaktadır (Ahmaruzzaman, 2008). Ticari olarak elde edilebilir aktif karbonlar genellikle hindistan cevizi kabuğu, odun veya kömür gibi doğal maddelerden ve belli yüzey özelliklerini taşıyacak şekilde üretilir. Organik maddelerin aktif karbon ile adsorplanarak giderilmesi günümüzde en etkili ve ekonomik yoldur (Ganbold, 2005). Yüzey özellikleri, geniş bir yüzey alanı sağlayan gözenekli yapısı ve kolaylıkla kimyasal modifikasyonu yapılabilen aktif karbonun fenol tutma kapasitesi yüksektir. Fakat bunun yanında, aktif karbon kullanımının da birçok dezavantajı vardır. Yüksek maliyeti, rejenarasyonunun pahalılığı, rejenarasyonda adsorban kaybı ve tüm atık yönetim sistemlerinde etkili olamaması daha ekonomik adsorban arayışlarına neden olmuştur (Ahmaruzzaman, 2008). Araştırmalar kil, silika materyaller, zeolitler, biyoadsorbanlar, kitin ve kitosan, tarım ve endüstri yan ürünleri, çamur, kül, kömür tozu, toprak, linyit ve saman gibi düşük maliyete sahip adsorbanlar üzerinde yoğunlaşmaktadır

2.3.8.1 Konsantre Fenolik Atıkların Arıtılması

500 mg/L konsantrasyonun üzerindeki fenolik atıklar konsantre atık grubuna girmektedir (Gümüş, 2007).

Atıksulardaki yüksek konsantrasyondaki fenollerin giderilmesi ekonomiktir. Bu amaçla kullanılan yöntemler, organik bir maddenin uygun bir çözücü ile ekstraksiyonu esasına dayanır ve %98-99 oranında giderme yapılabilir. Ancak, bu derece yüksek verimlilik bile konsantre fenolik atıksuların arıtılmasında belli miktarda fenol artığı bırakmaktadır (Ganbold, 2005).

Fenol ekstraksiyonunda kullanılan çözücüler içinde en yaygın olarak benzol kullanılmaktadır. Bunun sebebi benzolün karbonizasyon proseslerinin bir yan ürünü olmasıdır. Fenol ekstraksiyonunda kullanılan diğer maddeler hafif katran yağı, naftalin içermeyen yıkama yağı ve antrasen yağıdır. Ayrıca hidrojenlendirilmiş katran yağları, gaz yağı, nafta ve karbol yağı, trikresil fosfat maddesi olarak kullanılabilir. Benzenle fenol ekstraksiyonu iki ayrı

yöntem yardımıyla gerçekleştirilmektedir. Birinci yöntemde, fenol bir çözücü (benzol) tarafından absorplanır ve sonra çözücü fenolden termal bir yöntem vasıtasıyla (buhar sıyırma gibi) ayrılıp yeniden kullanılabilir. İkinci yöntemde ise, fenol çözücü tarafından absorplanır ve bunu takiben çözücü fenolden sodyum hidroksit yıkanması ile ayrılır. Oluşan fenolat özel hücrelerde CO₂ ile muamele edilip sonra serbest fenol ve sodyum karbonat (Na₂CO₃) elde edilir. Sodyum karbonat (Na₂CO₃), kireç [Ca(OH)₂] ile muamele edilerek sodyum hidroksit yeniden oluşturulur ve sisteme geri gönderilir. Pott-Hilgenstock yöntemi olarak bilinen bu yöntem Almanya ve Polonya'da oldukça yaygındır ve bu yöntemle geri kazanılan fenol oldukça fazladır (Gümüş, 2007).

Hafif yağ ekstraksiyonu ile 1500-2000 mg/L'lerdeki fenol konsantrasyonunun 10-30 mg/L'ye düştüğünü bildirmiştir. Buradan da görüldüğü gibi, yüksek konsantrasyonlardaki fenollü çözeltiler için arıtma mümkün olsa da sonuçta artık fenol konsantrasyonu standartların üzerinde kalmaktadır (Ganbold, 2005).

2.3.8.2 Orta Derece Konsantrasyonlu Fenolik Atıkların Arıtılması

Fenol konsantrasyonu 5-500 mg/L olan atıksular bu gruba girmektedir. Halkaya bağlı grupların pozisyonu, bağlı grupların sayısı, türü, grupların boyutu ve karmaşıklığı ve bileşenlerin sayısı, bunların uzaklaştırılmasına etki eden faktörler arasındadır (Gümüş, 2007).

Orta dereceli kirlilikteki fenol içeren atıksuların arıtılmasında biyolojik arıtma geniş ölçüde kullanılmaktadır. Bu prosesler, göllerde, oksidasyon hendeklerinde ve aktive edilmiş çöp çukurlarında yapılmaktadır. Bu konsantrasyonlarındaki fenol giderimi için diğer arıtma yöntemi de aktive edilmiş karbon yöntemidir ve biyolojik arıtmaya rakip olarak görülmektedir (Ganbold, 2005).

Fenolün, kimyasal oksidasyonlar ile giderilmesi uygulamasında farklı pH'larda alüminyum ve demir tuzları ile koagülasyon sayesinde 100-125 mg/L'lik konsantrasyonlarda sadece %10-20 fenol uzaklaştırılabilmektedir. Permanganat oksidasyonu ile 125 mg/L'de %62,4'lük uzaklaştırma sağlanabilmektedir. Bununla birlikte kireç ilavesi ile %100'lük bir uzaklaştırma elde edilmiştir. Oksidasyon kimyasalı olarak ozon da kullanılabilir. Ancak fenol uzaklaştırılması için çok verimli olmasına karşın maliyeti çok yüksektir. Çok yüksek konsantrasyonlar dışında, biyolojik arıtma genellikle fenolü 0,5-1 mg/L'ye düşürebilmektedir (Ganbold, 2005).

2.3.8.3 Seyreltik Fenolik Atıkların Arıtılması

Fenolün 5 mg/L'nin altındaki konsantrasyonları seyreltik atıklar grubuna girmektedir (Gümüş, 2007). 0,1-1 mg/L'nin altındaki seviyeler için arıtma başka proseslerle sağlanabilir. Bu seyreltik fenolik atıkların arıtılmasında kimyasal ya da fizikokimyasal yöntemler biyolojik yöntemlerin yerini tutmaktadır. Aktif karbon kullanımı tersiyer arıtma prosesi olarak organiklerin uzaklaştırılması için iyi olarak kabul edilmiştir. Orta dereceli ve seyreltik fenolik atıklar için eşit etkilidir. Proses fenolün düşük pH'larında ve diğer zayıf organik asitlerde etkilidir (Ganbold, 2005).

2.3.9 Fenol Giderme Yöntemleri

2.3.9.1 Adsorpsiyonun Fenol Giderimindeki Yeri

Adsorpsiyon van der Waals kuvvetlerinin bir sonucu olarak ve/veya aktif karbon yüzeyi üzerindeki diğer adsorpsiyon yüzeylerinde oluşan daha zayıf yük transferi komplekslerinin bir sonucu olarak oluşur. Çözünmüş moleküller karbonun yapısındaki gözeneklere nüfuz ederek çözeltiden ayrılır.

Adsorpsiyon kapasitesi, bir aktif karbonun;

- a) gözenek yapısının,
- b) yüzeyin kimyasal özelliğinin,
- c) çözelti pH'ının bir fonksiyonudur.

Fenolün adsorpsiyonunu etkileyen en önemli faktörler ise öncelikle ortamın pH'sı, adsorban miktarı, adsorbanın partikül boyutu olarak sıralanabilir.

Tablo 2.6 Fenolün düşük maliyetli adsorbanlara adsorpsiyonunun karşılaştırılması
(Ahmaruzzaman, 2008)

Adsorban	Kapasite (mg/g)
Uçucu kül	67,00
Şeker uçucu külü	0,47–0,66
Tahta uçucu külü	5,40
KOH muameleli petrol kömürü	158,00
Al-destekli bentonit	1,81
Termal bentonit	1,30

Kömür	13,23
Kömür tozu	45,45
H ₃ PO ₄ muameleli kömür tozu	142,80
Kok tozu	0,17
Pirinç kabuğu	4,51
Kavrulmuş pirinç kabuğu	7,91
Petrol kömürü	6,01
Ticari aktif karbon	322,50
Nötralize kırmızı çamur	4,13
Lağım atığı	94,00
Aktif çamur	86,10
Kauçuk tohumu kabuğundan elde aktif çamur	15,50
Aktif lağım atığı	29,46
Isıl işlemlili lağım atığı	5,56
Linyit	10,00
Aktif karbon	13,22
Modifiye klaryon kili	1,24
Klinoptilolit	0,23
Gözenekli kil	14,50
Pirinç kabuğu	0,002
Pirinç kabuğu külü	0,886
Tavuk tüyü	19,50
Bentonit	1,70
Organokil (HTMA / smektit)	99,00
Organokil (HDPY / smektit)	109,00

Tablo 2.7 Klorofenollerin düşük maliyetli adsorbanlara adsorpsiyonunun karşılaştırılması
(Ahmaruzzaman, 2008)

	Adsorban	Kapasite (mg/g)
o-klorofenol	Kömür uçucu külü	0,8-0,1
	Kurutulmuş aktif çamur	98,7
	Uçucu kül	98,7
	Granuler aktif karbon	380,2

	Aktif çamur	102,4
2,4-diklorofenol	Uçucu kül	22
	Kömür uçucu külü	1,5-1,7
m-klorofenol	Uçucu kül	20
p-klorofenol	Samla kömürü	50
	Samla kömürü artığı	82,64
	H ₃ PO ₄ işlemlili samla kömürü artığı	243,9
	Pirinç kabuğu	14,36
	Kavrulmuş pirinç kabuğu	36,23
	Kok tozu	2,946
	Petrol kok	9,337
	Ticari aktif karbon	500
	Modifiye bentonit	176,6
	Aktif çamur	116,3
	Modifiye nişasta	68,5
	Bentonit	10,6
	Perlit	5,8
	Kurutulmuş aktif çamur	287,2
	Uçucu kül	118,6
	Granuler aktif karbon	422,1
Hindistan cevizi kabuğu kaynaklı aktif karbon	72,769	
Pentaklorofenol	Bentonit	122
	Modifiye nişasta	62,1
3,4-diklorofenol	Gözenekli kil	48,7
2,5-diklorofenol	Gözenekli kil	45,5
	Hindistan cevizi kabuğu kaynaklı aktif karbon	122,34

2.3.9.2 Adsorpsiyon ile Atıksulardan Organik Madde Giderimi Konusunda Yapılmış Olan Çalışmalar

Şentürk ve arkadaşlarının (2009), atıksulardan fenol gideriminde katyonik yüzey aktif madde

setil trimetilamonyum (STMA) bromür modifiye bentonit kullanımı çalışmasında pH, zaman, fenol konsantrasyonu, organobentonit konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. pH çalışmaları 1-11 pH aralığında çalışılmış ve 1-9 pH aralığında fenol tutulumunun neredeyse sabit, fakat pH 9 değerinin üzerinde ise aniden düştüğü gözlenmiştir. Yüksek pH değerlerinde fenolün iyonizasyon derecesi ve OH⁻ iyon konsantrasyonu artmakta, bunun sonucu olarak adsorban ve fenolat iyonları arasındaki elektrostatik itme kuvvetinin etkisiyle fenol tutulumu engellenmektedir. Bu nedenle optimum pH değeri 9 olarak belirlenmiştir. Fenol gideriminde temas zamanının etkisinin incelenmesiyle, organobentonit üzerine fenol tutulumunun 60 dakika sonunda dengeye ulaştığı görülmüştür. Başlangıç fenol konsantrasyonunun etkisi incelendiğinde ise görülmüştür ki, fenol konsantrasyonu 100 mg/L'den 1000 mg/L'ye çıkarıldığında, tutulma yüzdesi %48'den %4,5'e düşmüştür. Başlangıç fenol konsantrasyonu fenolün çözüldüğü ve organobentonit yüzeyine taşınmasında kütle transfer direncini yenmek için önemli bir parametredir. Fakat yüksek konsantrasyonlarda organobentonit aktif yüzeyindeki alanların fenol ile doymuş olması nedeni ile çözelti içindeki fenol daha fazla organobentonit yüzeyi ile temas edememektedir. Organobentonit konsantrasyonunun 1g/L'den 25 g/L'ye artırılması ile ise organobentonitin adsorpsiyon kapasitesinin (q_e) 6,0 mg/g'dan 2,6 mg/g'a düştüğü fakat fenol gideriminin %5,5'ten %58,5'e yükseldiği gözlenmiştir. Fenol gideriminin artışı aktif organobentonit bölgelerinin artışı ile ilişkilendirilirken, adsorpsiyon kapasitesinin düşüşü için iki neden öne sürülmüştür. Birincisi artan organobentonit konsantrasyonu ile organobentonit partikülleri kümelenerek yüzey alanını azaltmış ve fenol difüzyon yolu uzamıştır. İkinci olarak ise, sabit fenol konsantrasyon ve hacminde organobentonit konsantrasyonu arttıkça doymamış adsorpsiyon bölgeleri oluşmuş, bu da denge adsorpsiyon kapasitesini düşürmüştür. 0-40 °C arasında yapılan sıcaklık çalışmasında ise fenol tutulumunun 6,2 mg/g (%59 uzaklaştırma)'dan 5,2 mg/g (%49,5 uzaklaştırma)'a düştüğü gözlenmiştir. Sıcaklık ile fenol gideriminin düşüşü, artan sıcaklıkla adsorpsiyon kuvvetlerinin azalmasına bağlanmıştır.

Toth ve arkadaşları (2008) iyonik ortamın aktif karbona fenol adsorpsiyonuna etkilerini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada adsorpsiyonu etkileyen pH ayarlamalarında HCl/NaOH yerinde tampon çözelti kullanıldığında ortamdaki iyonik türlerin arttığını ve bu artışın adsorpsiyon kapasitesini düşürdüğü gözlenmiştir. Artan iyonik türler fenol ile rekabet etmekte ve adsorpsiyon bölgelerini de bloke etmektedir.

Ma ve arkadaşları (2008) dodesil benzil dimetil amonyum (DDMA) klorür, heksadesil trimetil amonyum (HTMA) bromür ve oktadesil trimetil amonyum (OTMA) bromür ile

modifiye edilmiş doğal rektorit ile fenol uzaklaştırmasını incelemişleridir. 0,2-1,0 g/L adsorban konsantrasyonlarında, 20-500 mg/L fenol solüsyonları, 3-9 pH aralığında, 4-60 °C'de ve 10dk-120 dk'da çalışılmıştır. Farklı adsorban konsantrasyonlarında denge adsorpsiyon miktarı (qe) düşerken, fenol yüzde uzaklaştırmasının arttığı gözlenmiştir. Maksimum verim ise pH 6'da yakalanmıştır. Sıcaklık arttıkça ise fenol uzaklaşma yüzdesi düşmüştür. Bu düşüşün nedeni olarak artan sıcaklıkla azalan fenol ve adsorban arasındaki soğurma kuvvetleri gösterilmiştir.

Yousef ve El-Eswed (2008); doğal zeolit üzerine klorofenoller (2-klorofenol, 4- klorofenol, 2,4,-di klorofenol) ve fenolün adsorpsiyonunda pH' ın etkisini incelemişlerdir. pH değeri arttıkça adsorpsiyonda artış göstermiştir. Ayrıca; fenol ve monoklorofenolün adsorpsiyonunun diklorofenole göre daha iyi olduğu gözlemlenmiştir.

Zhu ve arkadaşları (2007) fenollerin (fenol, p-nitrofenol ve naftol) uzaklaştırılması için tek adımda organobentonit sentezi ve uzaklaştırma prosesini çalışmışlardır. Bu çalışmada bentonitin yüzey özelliklerini hidrofiliten hidrofobiğe çevirmek için STMA bromür kullanılmış ve uzaklaştırma prosesi için katyonik yüzey aktif madde ve doğal bentonit direk olarak uzaklaştırılması istenen organikleri içeren atıksuya eklenmiştir. Böylece endüstriyel uygulamada zamandan, sudan ve enerjiden tasarruf sağlanacaktır. Yapılan çalışmada STMA bromür konsantrasyonu kritik bir değere kadar arttıkça uzaklaştırmanın arttığı gözlenmiştir. Fakat bu kritik değerden sonra ise hızla uzaklaştırma yüzdesi düşmüştür. Bunun nedeni ise yüzey aktif maddenin miktarı arttıkça bentonitin ara katmanlarında boşlukların dolması ve daha fazla molekül alamaması ile açıklanmıştır. STMA bromür konsantrasyonu arttıkça sterik etkiden dolayı miseller oluşmakta ve fenol uzaklaştırması azalmaktadır. pH ise fenol uzaklaştırmasında 3-8 pH aralığında değişim göstermemekte, fakat 8'den yüksek pH'larda fenolün kısmi iyonizasyonundan dolayı %10 oranında düşmektedir. Fakat p-nitrofenol ve naftol uzaklaştırmasında ise pH etkili olmamıştır.

Wang ve arkadaşları (2007) organik kirleticiler olan p-nitrofenol, fenol ve anilinin organik killerle adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Kullanılan organokiller montmorillonitin dimetilbenzil-hidrojenize donyağı, kuarterner ammonyum (2MBHT), dimetil dehidrojenize donyağı, kuarterner ammonyum (2M2HT), metil-bis-2-hidroksietil-donyağı kuarterner amonyum (MT2EtOT) ve metil-dehidrojenize-donyağı, kuarterner ammonyum (M2HT) ile modifiyesinden elde edilmiştir. 0,05, 0,075, 0,1, 0,125, 0,15, 0,175, 0,2 mM konsantrasyonlarındaki 20 mL'lik p-nitrofenol, fenol ve anilinin çözeltileri 50 mg organokillerle 25°C'da 24 saat boyunca karıştırıcıda muamele görmüştür. 0-2880 dk aralında

kinetik çalışması ve 4, 7 ve 9 pH'larında çalışma gerçekleştirilmiştir. 288, 298, 308 ve 318 °K'de sıcaklık etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmada pH'ın organokillere fenol tutunmasında önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Gümüş (2007); elektrokimyasal oksidasyon yöntemi ile fenol ve 4- klorofenol giderimi üzerine çalışma yapmıştır. pH 3,0' da %91,71 fenol, %96,09 4-klorofenol giderimi elde etmiştir. Fakat iletkenlik arttıkça giderim verimi azalmıştır.

Kim ve arkadaşları (2006) 2-klorofenol ve 2,4,5-triklorofenolün hekzadesiltrimetilamonyum ile modifiye edilmiş montmorillonit ile sudan uzaklaştırılmasını çalışmışlardır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmalarında çoğunlukla nötr türlerin bulunduğu 4,85 ve anyonik formların baskın olduğu 9,15 pH'leri seçilmiştir. Çalışılan her iki pH değerinde de 2,4,5-triklorofenolünün adsorpsiyonunun 2-klorofenole göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni olarak ise 2,4,5-triklorofenolün daha hidrofobik olması gösterilmiştir. 4,85 ve 9,15 pH çalışmaları karşılaştırıldığında ise düşük pH değerinde tutulmanın daha yüksek olduğu görülmüştür. Yüksek pH'larda baskın olan anyonik türler nötr hale göre daha hidrofilik ve suda çözünürlüğü daha yüksektir.

Anirudhan ve arkadaşları (2006) HDTMA⁺Cl⁻ ile modifiye edilen bentonitin atıksulardan hümik asit (HA) uzaklaştırmasını incelemişlerdir. Doğal bentonit ve modifiye bentonit ile yapılan çalışmalarda görülmüştür ki HDTMA ile modifiye edilmiş bentonit ile fenol uzaklaştırması arttırılmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki modifiye bentonit doğal bentonite göre 2,3 katı verim göstermiştir. Bu sonuç modifiye bentonitin hidrofobik doğası ve daha yüksek yüzey alanına bağlanmıştır. Adsorban miktarı ile yüzde gideriminin arttığı gözlenmiştir. Adsorban miktarı artması ile HA molekülüne karşılık adsorban parça miktarı artar ve daha çok HA molekülü bağlanabilir. 3-10 pH değerleri arasında maksimum uzaklaştırma pH 3 değerinde yakalanmıştır. pH değeri 3'ten 10'a yükseldikçe uzaklaştırma %99,2'den %15,3'e düşmüştür. Bunun nedeni olarak ise, düşük pH'larda baskın olan disosiyasyon olmamış HA molekülleri hidrofobik karakteri nedeniyle disosiyasyon HA moleküllerine göre daha çok adsorblanır. Ayrıca HA moleküllerinin kil yüzeyinde organik katyonlarla etkileşimi düşük pH'larda termodinamik açıdan daha uygundur. HA molekülündeki karboksilik asit grubundan proton çıkar ve negatif yüklü HA molekülü oluşur. Bu molekül ise pozitif yüklü yüzey tarafından daha iyi tutulur. Bunlara ek olarak pH'deki yükselme HA'nın çözünürlüğünü arttırır. Bu ise yine HA'nın tutulmasını düşürür. Temas zamanının incelenmesinde ise görülmüştür ki, adsorblanan HA miktarı zaman ile artmaktadır, fakat 6 saat sonunda doygunluğa ulaşılarak denge gözlenir. HA başlangıç konsantrasyonunun ise denge zamanında

bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Artan sıcaklık ilse uzaklaştırma yüzdesinin düşmesi ise bunun bir ekzotermik proses olduğunu göstermektedir. Bu değişimin adsorban ve HA türleri arasındaki kuvvetin artan sıcaklık ile azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Rawajfih ve arkadaşlarının (2006) yaptığı çalışmada HDTMA bromür ile modifiye edilmiş sodyum bentonit kullanılarak fenol, p-klorofenol ve 2,4-klorofenol adsorpsiyonu incelenmiştir. Yapılan çalışmada fenollerin adsorpsiyonunun hidrofobik özellikleri ile arttığı gözlenmiştir. Fenol gurubuna takılan her klor atomu ile sudaki çözünürlük azalmakta ve bentonit adsorpsiyonu artmaktadır. 2,4-klorofenol > p-klorofenol > fenol. HCl ve NaOH solüsyonları kullanılarak pH'ı 7'e ayarlanan fenol solüsyonu ve pH 7 tamponu kullanılarak hazırlanan 2,4-klorofenol ve p-klorofenol solüsyonları kullanılmıştır. Konsantrasyon etkisinin araştırıldığı çalışmada fenol solüsyonu için 100-4000 mg/L konsantrasyon aralığında ve 2,4-klorofenol ve p-klorofenol solüsyonları için 25-1000 mg/L konsantrasyon aralığında çalışılmıştır. 25°C'de 3 saat boyunca karıştırıcıda tutulan fenol solüsyonları daha sonra spektrofotometre ile analiz edilmiştir. Organobentonit miktarı arttıkça fenollerin tutunmasının da arttığı gözlenmiştir. Organobentonit konsantrasyonu 2 g/L'den 100 g/L'ye çıkarılınca fenol uzaklaştırması %10'dan %88'ye, p-klorofenol uzaklaştırması %9'dan %100'e ve 2,4-diklorofenol uzaklaştırması %68'den %100'e arttığı gözlenmiştir.

Kuleyin (2006); modifiye edilmiş zeolitle fenol ve 4-klorofenol giderimi üzerine çalışma yapmıştır. Adsorban miktarı, konsantrasyon, sıcaklık gibi etmenlerin etkisini incelemiştir. Sonuçlar modifiye zeolitin etkili bir adsorban olduğunu ve 4-klorofenolün fenolden daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir.

Yapar ve arkadaşları (2005) HDTMA-bentonite ile fenol adsorpsiyonunda adsorban konsantrasyonunun etkisini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada adsorban konsantrasyonu arttıkça fenol tutulmasının arttığı gözlenmiştir. Fakat bu artış lineer değildir. Bunun nedeni ise adsorbanın yüksek konsantrasyonlarında katyonik yüzey aktif maddeler floklar oluşturmaktadır. Artan konsantrasyon ile flokların sayısı ve boyutu artmaktadır. Bunun bir sonucu olarak parça difüzyonuna karşı direnç oluşmakta ve fenol yüzde giderim grafiğinde kademeli bir düşüş gözlenmektedir.

Srivastava ve arkadaşları (2005) tarafından zengin uçucu küllü karbon (BFA), ticari aktif karbon (ACC) ve laboratuarda üretilmiş aktif karbon (ACL) kullanılarak fenol giderimi çalışmaları yapılmıştır. Kesikli deneyler, fenol giderilmesinde farklı deneysel parametrelerin (başlangıç pH, karıştırma zamanı, adsorban miktarı ve başlangıç konsantrasyonu) etkisini

değerlendirmek için yapılmıştır. Adsorpsiyon izoterm ve adsorpsiyon üzerine sıcaklık etkilerini incelemek için başlangıç konsantrasyonu 75 – 300 mg/L arasında değişmiştir. Fenol gidermek için optimum koşulları pH 6,5; adsorban miktarı, 10 g/L ve denge zamanı 5 saat olarak saptanmıştır. Tüm fenol-adsorban sistemlere Freundlich, Langmuir, Temkin, Toth Radke–Prausnitz ve Redlich–Peterson adsorpsiyon modellerin uygunluğu incelenmiştir. Deney sonuçlarına göre bütün fenol-adsorban sistemlere Redlich–Peterson sistemin uyduğu görülmüştür.

Namane ve arkadaşları (2005) tarafından granüller aktif karbon kullanılarak çeşitli fenol bileşikleri ve asit ve baz boyaların adsorpsiyonu deneyleri yapılmıştır ve ticari aktif karbon ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada granüller aktif karbon kahve tortunun kimyasal aktivasyonu ile hazırlanmıştır. Üretilen ve ticari granüller aktif karbonlara fenollerin ve boyaların (asit ve baz) adsorpsiyon izotermeleri kesikli çalışma ile saptanmıştır. Deneysel sonuçları Freundlich ve Langmuir izoterm modellerin her ikisine uyduğu gözlenmiştir.

Ahmaruzzaman ve arkadaşları (2005) H_3PO_4 ile işlenmiş kömür ve kömür atıklarını kullanarak atık sulardan fenol giderilmesini araştırmışlar. Bu çalışmada 1000 mg/L'lik fenol konsantrasyonlu atık sular ile kesikli deneyler gerçekleştirilmiştir. Diğer düşük maliyetli adsorbanlar olan petrol kömürü, kömür cürufu ve piriç kabuk çarı da kullanılmıştır. pH, temas zamanı ve sıcaklık gibi sistem değişkenlerin etkileri araştırılmıştır. Tüm fenol adsorban sistemlere Freundlich, Langmuir ve Redlich–Peterson adsorpsiyon modellerin uygunluğu incelenmiştir. Deney sonuçlarına göre bütün fenol-adsorban sistemlere Redlich–Peterson sistemin uyduğu görülmüştür.

Yu ve arkadaşları (2004) fenol, 2-klorofenol, 4-klorofenol ve 2,4-diklorofenolün hegzadesil trimetil amonyum ve tetrametil amonyum ile modifiye edilmiş montmorillonit (HDTMA-M ve TMA-M) adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorpsiyon çalışmalarında görülmüştür ki fenolik maddelerde klor derecesi arttıkça sudaki çözünürlük azalmakta ve bu da organik kirleticinin HDTMA-M tutunmasını arttırmaktadır.

Akçay (2004), p-klorofenolün organofilik tetraetil amonyum bentonit ile uzaklaştırılmasını incelediği çalışmada çözelti konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerini gözlemlemiştir. 0,1 g modifiye kilin kullanıldığı çalışmalarda, çözelti 25°C'de 20 saat boyunca karıştırılmıştır. Analiz için UV-vis spektrofotometre kullanılmıştır. Adsorpsiyon mekanizması ilk 30 dakikada hızlı, 150 dakikadan sonra ise dengeye ulaşmıştır. Düşük sıcaklıklarda p-klorofenolün uzaklaştırılmasının daha iyi olduğu gözlenmiştir.

Park ve arkadaşları (2004) ağır metallerin varlığında fenollerin organobentonitlere ve bentonitlere adsorblanmasını incelemiştir. Ağır metallerin ve fenollerin farklı mekanizmalarla adsorblandığı (fenolün organik faza partisyonu ile uzaklaştırıldığı ve ağır metallerin ise kil minerallerinin ara katmanlarına ve kenarlarına tutunduğu) gözlenmiştir. Bu nedenle modifiye edilen organobentonitte oluşan organik fazın fenolü adsorblama oranı modifiye edilmemiş bentonite göre çok daha yüksektir. %30 gibi düşük oranda çıkan fenol uzaklaştırması ise, fenolün sudaki çözünürlüğünün diğer organiklere göre daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

İpek (2004) ters osmoz ile fenol giderme kapasitesi üzerine geleneksel ön işleme olan filtrasyon ve granüller aktif karbonun etkisini incelemiştir. pH 4 – 9 aralığında yapılan iki deney serisinin birinde fenol içeren su numunesi sadece ters osmoz membrandan geçirilmiş ve diğerinde numune ters osmoz membrandan geçirilmeden önce filtre ve ticari aktif karbondan geçirilmiştir. Sonuç olarak en iyi ters ozmos fenol giderimi ön işleme ticari aktif karbon olan deneyde elde edilmiştir. Ters ozmos ile fenol konsantrasyonu 0,25 mg/L 'e kadar düşürülmüştür.

Su ve arkadaşları (2004) tarafından sulu çözeltilerdeki fenolün farklı gözenek yapılı ve yüzey özellikli gözenekli karbonlara adsorpsiyonu incelenmiştir. Karbon numunelerini yapıları ve yüzey özelliklerini N₂ adsorpsiyonu, su buhar adsorpsiyonu, X-ışın foto elektron spektrometre (XPS), ve termogravimetrik analizi (TGA) kullanarak karakterize etmişlerdir. Azot ortamında termal işlemin yüzeydeki oksijen içeren gruplarını gidererek fenolün adsorpsiyon davranışını değiştirdiği gözlenmiştir. Termal işlem sonrası gözenekli karbonlara fenolün adsorpsiyonu gözle görülür artmıştır.

Roostaei ve arkadaşları (2003) tarafından silika jel, HiSiv 3000, aktif alümina, aktif karbon, Fitrasorb-400 ve HiSiv 1000 adsorban kullanarak sudan fenol giderimi için adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi geliştirilmiş; deneysel verilerin bu izoterm modellerine çok iyi uyduğu gözlenmiştir. Kinetik deney sonuçlarına göre adsorbanlar arasında HiSiv 1000' in adsorpsiyon hızı en yüksek olduğu görülmektedir. Partikül boyutu deneylerde partikül boyutunun değişimiyle HiSiv 1000'in kapasitesinde değişim olmadığı ancak partikül boyutunun artmasıyla adsorpsiyon hızının azaldığı görülmüştür. Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisini incelemek için 25, 40 ve 55 °C' da çalışılmıştır ve sıcaklık artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. HiSiv 1000'in termal rejenerasyonu 360 °C'de gerçekleştirilmiş ve HiSiv 1000'in adsorpsiyon kapasitesi 14 rejenerasyon devir sonra değişmemiştir.

Al-Asheh ve arkadaşları (2002) farklı yollarla aktive edilmiş ve doğal bentonit ile fenol adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Bu çalışmada setiltrimetil amonyum (STMA) bromür-bentonit, Al-hidroksi bentonit, STMA bromür/Al bentonit, sikloheksan-bentonit, termal bentonit ve doğal bentonit kullanılmıştır. Fenol uzaklaştırmasında bentonitlerin etkinlik sırası STMA/Al bentonit> Al-hidroksi bentonite> STMA bromür-bentonit> termal bentonit> sikloheksan-bentonit> doğal bentonit olarak gözlenmiştir. Bentonitler için X-ray difraksiyon sonuçları göstermiştir ki termal bentonit dışında tüm modifiye bentonitlerin ara katmanlar arası boşlukları doğal bentonite göre daha fazladır. Bu da fenol moleküllerin ara katmanlara daha rahat nüfuz etmesini sağlamaktadır. Isı değişkeni çalışmasında ise sıcaklık arttıkça fenol uzaklaştırmasının azaldığı görülmüştür. Bu da prosesin ekzotermik olduğunu ortaya koymaktadır. pH artışıyla ise fenol uzaklaştırmasının arttığı görülmüştür.

Banat ve arkadaşları (2000) fenolün bentonite adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Bu çalışmada zaman, fenol konsantrasyonu, çözücü ve pH etkileri incelenmiştir. Öncelikle fenol konsantrasyonu arttıkça (25-500 mg/L) fenol tutunmasının arttığı gözlenmiştir. Başlangıç fenol konsantrasyonu arttıkça kütle transferi artacak ve solüsyondan bentonit yüzeyine geçen fenol molekül hızı artacaktır. Yapılan çalışmada fenolün bentonit üzerinde adsorpsiyonun dengeye ulaşması için gereken zaman yaklaşık 6 saat olarak bulunmuştur. Farklı çözücü sistemlerini (sikloheksan, su, metanol) denenmesinde görülmüştür ki fenol tutulması en iyi sikloheksan çözücüsü kullanılarak elde edilmiştir. Fenol tutulması oranı sikloheksan > su > metanol olarak gözlenmiştir. Sikloheksanın apolar özelliği nedeni ile fenol ile etkileşimi düşüktür ve fenolün çözünürlüğü sınırlıdır. Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için fenol ile bentonit arasındaki etkileşimin, fenol ve çözücü arasındakinden daha kuvvetli olması gerekmektedir. Bu özellikten faydalanarak, metanol bentonitin rejenerasyonunda çözücü olarak kullanılabilir.

Çalimli ve arkadaşlarının (2000) yaptığı çalışmada HDTMA bromür ile modifiye edilmiş sodyum bentonit kullanılarak bazı organik maddelerin (metilen mavisi, benzoik asit, salisilik asit, toluen, ksilen) adsorpsiyonu incelenmiştir. 0-700 mg/L konsantrasyon aralığında hazırlanan organik madde solüsyonları 25 mL'lik setler halinde 0,1 g HDTMA-bentonit ile 48 saat boyunca 100 rpm hızında ve 25°C'de karıştırıcıda karıştırılmıştır. Organik maddelerin adsorpsiyon özellikleri en yüksek salisilik asit ve en düşük ksilen olmak üzere sırasıyla salisilik asit> benzoik asit> metilen mavisi> toluen> ksilen olarak gözlenmiştir. HDTMA-bentonitin tutma özelliği polar maddeler için daha yüksek ve apolar maddeler için daha düşüktür. Polariteye ek olarak organik maddenin çözünürlüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir.

Sudaki çözünürlüğü diğer polar maddelere göre daha düşük olan salisilik asit için modifiye edilmiş bentonit tarafından tutunma oranı en yüksektir.

Zhu ve arkadaşları (2000), katyonik dodesiltrimetil amonyum (DTMA) bromür ve anyonik sodyum dodesil sülfat (SDS) yüzey aktif maddeleri ile bentoniti modifiye ederek p-nitrofenol uzaklaştırmasını çalışmışlardır. Farklı pH'lerin çalışılmasıyla gözlenmiştir ki pKa değerinin altındaki pH'lerde giderim oranı değişmezken, pKa değerinin üstündeki pH'larda ise artmıştır.

Rosen ve arkadaşlarının (2000) gemini ve geleneksel katyonik yüzey aktif maddelerle modifiye edilmiş montmorillonit kullanarak atıksulardan 2-naftol ve 4-klorofenol giderimi üzerine yaptıkları çalışmalarda, geleneksel katyonik yüzey aktif maddeye karşı gelen gemini yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş montmorillonitin 2-naftol için 1,5-1,9 katı ve 4-klorofenol için 2-3 katı giderim sağladığı gözlenmiştir.

Daifullah ve arkadaşları (1997) tarafından aktif karbona fenol (P), m-, p-kresol (Cr), 2-klorofenol (2-CP), 4-nitrofenol (4-NP), 2,4-diklorofenol (2,4-DCP) ve 2,4-dinitrofenolün (2,4-DNP) tutulması incelenmiştir. Aktif karbon üretiminde kayısı çekirdeği kullanmıştır. Aktivasyon ise H_3PO_4 ile gerçekleştirilmiştir ki bileşikli fenoller tek bileşiklilere göre daha çok miktarda adsorplanmaktadır. $P < Cr < 2-CP < 4-NP < 2,4-DNP < 2,4-DCP$ sırayla fenol giderimi, molekül boyutlar ve asitliği artmakta ve adsorbanların çözünürlüğü azalmaktadır.

Yener ve arkadaşları (1997), granüler aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamur kullanarak fenol, o-klorofenol ve p-klorofenolün sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu, ortam pH'nın, başlangıç kirletici derişiminin ve bağlı grupların fonksiyonu olarak incelenmiş ve bu parametrelerin adsorpsiyon hızı ve verimliliği üzerine etkilerini araştırmıştır. Adsorpsiyonun matematiksel tanımlanmasında Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi kullanılmıştır. Başlangıç pH'nın fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol adsorpsiyon hızlarına etkisi incelendiğinde aktif karbon için maksimum adsorpsiyonun elde edildiği pH değerleri, fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol için sırasıyla pH: 8, pH: 1, pH: 6 olduğu, kurutulmuş aktif çamur için her üç kirleticide pH:1 değerinde en yüksek adsorpsiyon hızlarının elde edildiği, pH: 4 civarında hızların düştüğü ve pH'ın daha da artışıyla adsorpsiyon hızlarının tekrar arttığı görülmüştür. Başlangıç kirletici derişiminin fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol adsorpsiyonu üzerine etkisi incelendiğinde başlangıç kirletici miktarı arttıkça, dengede adsorplanan kirletici miktarlarının arttığı, buna karşılık verim değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi karşılaştırıldığında her üç

kirleticinin kurutulmuş aktif çamur ve aktif karbona adsorpsiyonlarının Langmuir adsorpsiyon modeline, Freundlich modeline göre daha az uyduğu görülmüştür. Aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamur karşılaştırıldığında, aktif karbon her üç kirleticiyi de kurutulmuş aktif çamurdan daha yüksek kapasiteyle adsorpladığı gözlenmiştir.

Laszlo ve çalışma arkadaşları (1996), atık materyaller ve aktif karbon kullanarak bir ya da iki bileşenli sulu çözeltilerden fenol ve 2, 3, 4-triklorofenolü gidermek için çalışmışlar ve adsorpsiyon üzerindeki aktivasyon etkinin performansını araştırmışlar. Evsel atık, tohum kabuğu, pirinç kabuğu, araba lastiği gibi atıklar önce ayıklanıp, kurutulup ve pirolize edilmiş ve sonra aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan deneysel çalışmaların sonucunda en iyi sonuçları tarımsal yan ürünlerinden elde üretilen aktif karbonlar ile göstermiş ve iki bileşenli çözeltilerden 2, 3, 4-triklorofenolün daha iyi adsorplanıp giderildiği görülmüştür.

Grant ve King (1990) fenolik bileşiklerin aktif karbon ile giderilmesi konusunda yaptıkları çalışmada, fenol ve granül aktif karbon n-heptan içinde temas ettirilmiştir. Adsorplanma sırası; p-metoksifenol > 2,4-dimetil fenol = p-klorofenol > fenol > p-nitrofenol olarak saptanmıştır.

Kim ve arkadaşları (1986), fenol uzaklaştırmak için bir granül anaerobik aktif karbon reaktörü ile adsorpsiyon, desorpsiyon ve biorejenerasyonu üzerine 200 gün süren bir çalışma yaparak 130 mg fenol/ g granül aktif karbon adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı hesaplanmıştır.

Knetting ve arkadaşları (1986), fenoller ve çok zehirli klorlu fenoliklerin granül aktif karbon adsorpsiyonuna ilişkin karşılaştırmalı bir çalışma yapmışlardır. Fenollerin giriş konsantrasyonu 100 mg/L alınarak yapılan çalışma pH 4,8–5,6 arasında yürütülmüştür. Sulardaki fenoller için karbonun adsorpsiyon kapasitesi pKa (pKa= 9,99) değerine yakın pH'larda maksimuma ulaşmakta ve pKa değerinin üzerinde ise hızla düşmektedir. Bu araştırmada kullanılan fenoliklerin granül aktif karbon tarafından adsorplanma sırası şöyledir; 2, 4, 6-triklorofenol > 2,4-diklorofenol > 2-klorofenol > 3-krezol > fenol.

Granül aktif karbon için adsorpsiyon kapasitesi 135 mg fenol/g granül aktif karbon olarak tespit edilmiştir. Sabit yatak adsorpsiyon sisteminin çok geniş bir kullanım alanı olmasından dolayı fenol ve p-klorofenolün sabit yataklı reaktörde granül aktif karbon adsorpsiyonu McKay ve Bino (1986) tarafından sistemin matematiksel modellenmesi yapılarak araştırılmış ve aynı sonuç elde edilmiştir.

McKay ve arkadaşları (1985) tarafından yapılan bir araştırmada da p-klorofenolün fenolden

daha fazla adsorplandığı görülmüştür. Klor atomunun varlığı polariteyi arttırdığından karbon yüzeyinde p-klorofenolün adsorplanması daha fazla olmaktadır.

Yonge ve arkadaşlarının (1985), granül aktif karbon ile pH 7'de (0,002 M fosfat tampon çözeltisi ile) yaptığı deneylerde dengeye 10 günde ulaşılmıştır. Granül aktif karbon ile yapılan çalışmalar sonucunda farklı giriş konsantrasyonlarının izoterm elde edilmesinde önemli bir etkiye sahip olmadığı bulunmuştur.

2.4 Killer

2.4.1 Killerin Tanımı

Kil; kayaçların ve maden kütlelerinin fiziksel nedenlerle parçalanmasıyla meydana gelen, 4 mikron veya daha küçük boyutlu taneciklerin yığılmasıyla oluşan bir tortul kayadır. Ufak boyutlara ayrılan taş ve madenlerin büyük kısmı, su veya diğer çözücü doğal sıvılar tarafından kimyasal yolla eritildikleri için taneli yapılarını koruyamamakta ve giderek ayrı bileşiklere dönüşmektedirler. Bütün bu eritici ve çözücü kimyasal etkilere rağmen, sadece küçülen ama taneli varlıklarını koruyan maddeler kili meydana getirirler (Dalgıç ve Kavak, 2004). Kil mineralinin içyapısı, atomlar arası bağ kuvvetleri etkisinde atomların diziliş biçimine bağlıdır. Atomların dizilişi düzenli ise “kristal yapı”, düzensiz ve rasgele ise “amorfl” yapı oluşur (Türköz, 2007).

Kaolinit, montmorillonit, illit, klorit, sepiyolit ve atapulgit gibi kil minerallerinden biri veya bir kaçını yanında kuvars, kristobalit, amfibol, feldispat, kalsit, magnezit, dolomit, jips, alunit ve korandum gibi kil dışı minerallerden bir veya birkaçını içeren doğal heterojen karışımlardır. Mineral içerikleri ve kimyasal bileşimlerine bağlı olarak killerin rengi, beyaz, pembe, gri, yeşil, sarı, mavi ve kahverenginin çeşitli tonlarında olabilir (Demirel vd., 1995).

Kil mineralleri iyon değiştirme kapasitesi ve adsorpsiyon özelliği olan doğal kolloidal maddeler olup; çevre mühendisliğinde genellikle su ve atıksu arıtmak için adsorban ve iyon değiştirici olarak, katı atık depolama sahalarında ise geçirimsiz tabaka olarak yeraltı suyu kirliliğinin önlenmesi için kullanılırlar (Küçükselek, 2007). Killer; yüksek alan yoğunluğu, adsorplama kapasiteleri, reolojik özellikleri, kimyasal ataleti ve insan sağlığına düşük derecede veya hiç zehirli olmama gibi özelliklerinden dolayı tıp alanında da tedavi amaçlı kullanılmaktadırlar (Dalgıç ve Kavak, 2004).

Absorbant olarak genelde kullanılan killer; simektit, atapulgit, sepiyolit, çırpıcı kili olarak sınıflandırılabilir. Simektit grubu kil minerallerinin birini veya daha fazlasını büyük oranda

içeren killere bentonit adı verilir. Bentonit esas minerali montmorillonit olan killer için yaygın ve ticari olarak kullanılan bir terim olup, en az %85 montmorillonit içeren yumuşak, koloidal özellikli bir alüminyum hidrosilikattır. Su ile karıştırıldığında hacminin birkaç katı şişen bentonitin yoğunluğu yaklaşık 2,5 g/cm tür. Çırpıcı kili ise birçok ülkede kalsiyum bentonite verilen bir isimdir ve ana içeriği montmorillonit olan ve esas değişebilir katyonu Ca²⁺ olan kil olarak tanımlanabilir. Atapulgit, (OH)₂Mg₅Si₈O₂₀(OH)₄.4H₂O formülü ile ifade edilen palygorskit grubuna ait sulu bir magnezyum, alüminyum silikattır. Sepiyolit ise (OH)₆Mg₉Si₁₂O₃₀(OH)₄.6H₂O formülüne sahip palygorskit grubu sulu Mg silikattır. Bu minerallerde kanal şeklindeki gözenekleri dolduran su molekülleri ile kristal yapıya bağlı su molekülleri de bulunmaktadır. (Demirel, 1995)

2.4.1.1 Bentonit

Bentonit, sanayi, tarım, madencilik ve mühendislik jeolojisinde kullanılan çok yönlü bir kildir. Düşük maliyeti ve ülkemizde bolca bulunuşu, bu kile olan talep artışı, bentoniti ilginç kılmaktadır.

Bentonit volkanik külün yerinde ayrışmasıyla oluşan ve büyük ölçüde montmorillonit kil mineralinden ibaret, çokça su emip şişen, ticari, olarak sondaj çamurunda, katalist, boya, plastik dolgu vb. konularda kullanılan toprağımsı bir madendir.

Bentonit esas minerali montmorillonit olan killer için yaygın ve ticari olarak kullanılan bir terim olup en az %85 montmorillonit içeren yumuşak koloidal özellikli bir alüminyum hidrosilikattır. Bentonit, ticari anlamda suyla temas geçince şişebilen, asitle aktiflendirilebilen, sondaj çamurlarını koyulaştıran ve geniş yüzey alanı gösteren bir kil mineralidir (Grim, 1968).

Mineralojik-kimyasal bileşimine, sanayi ve mühendislik uygulamalarıyla vb., kullanım alanlarına göre çeşitli sınıflandırmalar vardır.

2.4.1.2 Sepiyolit

Sepiyolit terimi ilk kez 1847 yılında Glocker tarafından tanımlanmış olup, mineralin hafif ve gözenekli yapısından dolayı Yunanca "mürekkep balığı" anlamındaki kelimedenden türetilmiş olup poligorsit grubuna dahildir (Bergaya, Beneke ve Lagaly, 2000).

Sepiyolit, Sepiyolit- Poligorskit grubuna ait, magnezyum hidrosilikattan ibaret bir kil mineralidir. Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir

yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir (Özdemir, Arslan ve Çelik,1999).

Sepiyolit kimyasal formülü, $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 'dur (Sabah ve Çelik, 1999). Lifsi morfolojisi ve lif yönünde birbirini izleyen blok ve tünel yapısı ile çok çeşitli organik ve inorganik kirleticilerin tutulması için ideal bir malzemedir (Sabah ve Çelik, 2006).

Sepiyolit, moleküler elek yapısından dolayı çok iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Sepiyolit, taban oksijen düzlemlerinden aşağı veya yukarı doğru yönelik şekilde düzenlenmiş Si-O tetrahedronları ile brusit benzeri oktahedral (sekiz yüzlü) tabakalardan oluşan bir kristal yapısına sahiptir. Burada, tepe oksijenleri aynı yönde olan tetrahedronlar, X-eksenine paralel olarak uzanan şeritleri oluştururken, zıt yönde olanları da oktahedral katyonlara bağlanarak lif doğrultusunda (X-ekseni boyunca) sürekli, dik doğrultuda (Y-ekseni boyunca) sınırlı boyutta 2:1 katmanlı yapı oluştururlar. Şeritlerin sepiyolitte üç, paligorskite ise iki piroksen zincirinin birbirine bağlanmasıyla oluşan genişlikleri vardır. Şeritler arasındaki dikdörtgen kanallarda, Ca ve Mg iyonları ile değişen miktarlarda zeolitik su bulunur. Yapı formülünde $(\text{OH})_2$ olarak gösterilen su molekülleri ise şerit kenarlarındaki oktahedral Mg'a koordine olurlar (Sabah ve Çelik,1999).

2.4.2 Kil Minerallerinin Ana Özellikleri

Kil minerallerinin, çeşitli endüstriyel proseslerde kullanımı, yapılan ve bileşimleri ile yakından ilgilidir. Tane boyu, tane şekli, yüzey kimyası, yüzey alanı, renk, aşındırma, viskozite, plastisite, absorpsiyon, adsorpsiyon v.b özellikler kil minerallerinin kullanımını önemli ölçüde etkiler. Adsorpsiyon, su veya diğer sıvıların katı kütlenin (katı malzemenin) gözeneklerinin içine girmesi olarak tanımlanır. Adsorban malzeme ise su ve diğer sıvıları bir sünger gibi gözenekleri içine alan malzeme olarak tanımlanabilir.

Adsorban olarak killerin başlıca kullanım alanları, zemin absorbantı ve kedi altlığı, tarım ilaçları taşıyıcısı v.b 'dir. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi, malzemenin büyük yüzey alanı, büyük gözenek hacmi ile yeterli gözenek büyüklüğü ve dağılımına sahip olmalarına bağlıdır. Ayrıca malzeme ıslandığında mekanik dayanımı artmalıdır.

Adsorban killeri olarak bilinen bentonit, çırpıcı kili, sepiyolit ve atapulgit bu özelliklere büyük ölçüde sahip olup bu nedenle adsorban malzeme olarak kullanılmaktadır.

Killerin adsorplama kapasitesi, gözeneklilik, özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımının asit, baz ve tuz aktivasyonu gibi kimyasal işlemler yanında ısı

işlem uygulanarak da artırılabilir (Sankaya vd., 1987; Gürgev ve Tanın 1993; Önal vd., 1993; Peker vd., 1987; Kapur vd., 1993; Griffiths 1990).

Kil tipine bağlı olarak farklı adsorpsiyon prosesleri oluşabilir, örneğin, montmorillonit gibi şişen killer suyu dış yüzeylerine ve şişmeye neden olan iç tabakalar arasına adsorplayabilir. Sepiyolit ve atapulgit gibi zincir yapılı killerde ise suyun adsorpsiyonu dış yüzeylerde ve zeolitik kanallarda oluşabilir. Bu tip killerde yapı itibariyle kristaller arası şişme olmaz. Adsorplanacak sıvının özelliği de, kil granüllerinin adsorplama kapasitesini etkiler. Sıvının yoğunluğu, viskozitesi ve yüzey gerilimi kil granüllerinin kapiler adsorpsiyonunu etkileyen önemli faktörlerdir (Demirel, 1995).

2.4.2.1 Bentonit Minerallerinin Genel Özellikleri

2.4.2.1.1 Nem /Su Davranışları

Kil minerallerinin suya karşı davranışları, bu minerallerin sınıflandırılmasında ana faktörlerden birisidir. Bentonitler esas itibariyle suda şişen Na-bentonit ve bu özelliği daha az olan, dengeli kalsiyum ve sodyum içeren bentonitler (Karışık Bentonitler) ve suda şişmeyen kalsiyum bazlı bentonitler olmak üzere üç ana grupta sınıflandırılırlar. Şişme özelliği olan Na-bentonitler bünyelerine yaklaşık 1-15 kat su alabilme özelliğine sahiptirler. Su ile karıştırıldığında koloidal özellik göstermesi, su ve bazı organik sıvı ortamda hacimce şişmesi bu killere geniş bir kullanım alanı sağlamaktadır. Şişmeyen killer olarak adlandırılan Ca-bentonitlerde ise tabakalar arasında değişebilen iyonlarda kalsiyum mevcuttur (İpekoğlu, 1997).

2.4.2.1.2 Plastisite - Elastisite - Viskosite – Tiksotropik Özellikleri

Killerin mineralojik bileşimleri ve yüzey kimyası özellikleri, plastisite, elastisite ve viskozite özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Örneğin, tane boyutu ve doğal nem içeriği kilin plastik davranışını doğrudan etkileyen birer parametredir. Tane boyutunun küçülmesi kilin plastik özelliğini artırırken, nem içeriğinin %5'in altına düşmesi ise kilin plastik özelliğini azaltmaktadır. Killerin yassı ve uzun plakalar şeklindeki tanecik yapılarının elektriksel olarak etkileşmesi ve süspansiyon ortamındaki tanelerin iyonlarla etkileşmesi viskozite davranışlarını oluşturmaktadır.

Bentonitler plastik viskozite ve görünür viskozite olarak tanımlayabileceğimiz iki ayrı viskozite davranışı gösterirler. Görünür viskozite değerleri sulu süspansiyonlarla zamanla artarken, karışım ile birlikte, makaslama geriliminin de etkisiyle hızla azalır. Killer sabit hızla

makaslama gerilimi etkisinde kaldıklarında kıvamlılığını kaybeder. İlk viskozite değerine ulaşması için süspansiyon bir süre bekletilmelidir. Kil mineralinin bu özelliği tiksotropik özellik olup, bu davranışları bentonitlere farklı uygulama alanları yaratmıştır (İpekoğlu, 1997).

2.4.2.1.3 Katyon Değişirme Kapasiteleri

Katyon değişirme kapasitesi, kil minerallerinin endüstriyel kullanımları ile ilgili en önemli parametrelerden birisidir. Mineralin 100 gramının yapısında bulunan değişebilir toplam katyonlarının eşdeğer kütle sayısı (meg) kilin katyon değişirme kapasitesini belirler. Bentonitlerin yapısında bulunan Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Al^{+3} gibi katyonlar inorganik ve organik katyonlarla yer değişirme yeteneğine sahiptir. Bentonitlerin katyon değişirme kapasiteleri ve hızları, iyon değişirme ortamının koşullarına (sıcaklık, basınç, konsantrasyon, karışım vs), bentonit cinsine ve tane boyutuna bağlıdır. Katyon cinsine göre iyon değişim hızları sırasıyla $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{+2} < \text{Mg}^{+2} < \text{NH}_4^+$ şeklindedir.

Bentonit kil mineralleri içinde kaolinitin iyon değişimi hızlı iken, semektit, attapulgit ve illitin iyon değişimi oldukça yavaştır (İpekoğlu, 1997).

2.4.2.1.4 Isıl Özellikleri

Killer ısıtıldığı zaman nem yaklaşık 105 °C, CaCO_3 ve MgCO_3 gibi safsızlıklar ise 650-850 °C de ayrışarak CO_2 gazı uzaklaşmaktadır. Kil mineralinin cinsine bağlı olarak 120-145 °C arasında adsorplanan gözenek suyu yapıdan uzaklaşır. 600-750 °C arasında, OH^- iyonlarının yapıdan uzaklaşmasıyla, bir kütle kaybı ve hacimsel küçülme meydana gelir. Isının 900 °C 'nin üzerine çıkmasıyla, yapıda cam - silikat fazı oluşmaya başlar ve bununla beraber mekanik mukavemet de hızla artar. Genellikle bentonitlerin sinterleşme sıcaklıkları 950-1100 °C arasındadır. Bu sıcaklığın üzerinde ergime noktasına ulaşılırken, ısıtılan bentonitin kimyasal ve mineralojik yapısındaki değişmelere paralel olarak tüm fizikokimyasal özellikleri de değişir (İpekoğlu, 1997).

2.4.2.2 Sepiyolit Minerallerinin Genel Özellikleri

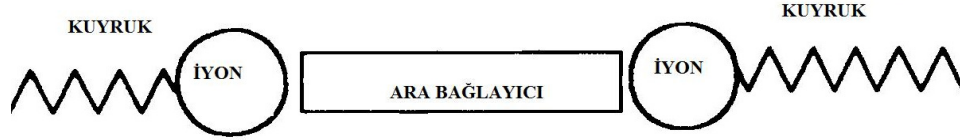
Tablo 2.8 Sanayi sepiyolitinin fiziksel özellikleri (Sabah ve Çelik,1999)

YAPI	Lifsi, toprağımsı
GÖRÜNÜM	Kaygan
RENK	Beyaz, krem, kahverengi, gri veya pembe, açık sarı
LİF BOYUTLARI	
Uzunluk	100 Å -3 ile 5
Genişlik	100–300 Å
Kalınlık	50–100 Å
GÖZENEK BOYUTLARI	
Mikropor çapı	15 Å
Mezopor yarıçapı	15–45 Å
YOĞUNLUK	2–2,5 g/ cm ³
SERTLİK (Mohs'a göre)	2–2,5
KIRILMA İNDEKSİ	1,50
KURUMA SICAKLIĞI	40 °C
ERİME SICAKLIĞI	1400–1450 °C

2.5 Dimerik (Gemini) Yüzey Aktif Maddeler

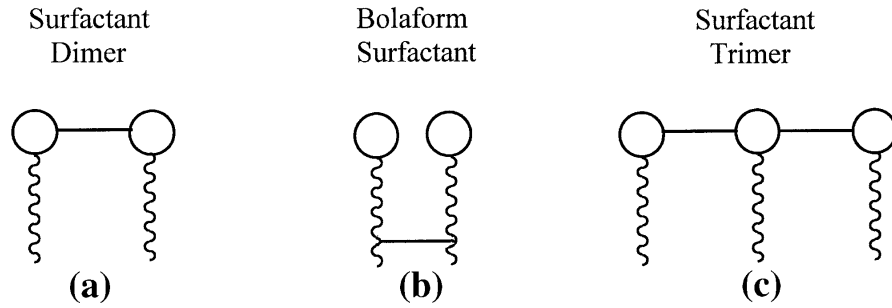
Yüzey aktif maddeler en basit tanımı ile bir sıvının yüzey gerilimini azaltan maddelerdir. Hidrofilik bir baş ve hidrofobik bir kuyruktan oluşan yüzey aktif madde molekülleri, hava ile suyun birleştiği yerde yoğunlaşırlar. Suyun içinde iken bu moleküllerin hidrofobik kısımları hava kabarcığı tarafından çekilir ve hava kabarcığının etrafını sararlar. Suyun dışında ise bunun tersi olur. Saf suyun yüzey gerilimi yüksek olduğu için su içerisindeki bir hava kabarcığı yüzeye gelince hemen patlar. Yüzey aktif maddeler ise yüzey gerilimini düşürdükleri için oluşan hava kabarcıkları yüzeye çıktığında uzun süre patlamadan kalırlar.

Geleneksel yüzey aktif maddeler (tek zincirli amfifilik moleküller) uzun hidrofobik hidrokarbon kuyruğunun iyonik veya polar hidrofilik moleküle bağlanması ile oluşur (Bagha, 2007). Öte yandan dimerik (gemini) yüzey aktif maddeler (GYAM) aynı veya farklı iki yüzey aktif molekülün bir ara bağlayıcı ile kimyasal bağından oluşmaktadır (Sekhon, 2004). Sırasıyla; hidrokarbon kuyruk/ iyonik grup/ ara bağlayıcı/ iyonik grup/ hidrokarbon kuyruk gruplarından oluşmaktadır (Bagha, 2007).



Şekil 2.9 GYAM yapısının şematik gösterimi (Moulik, 2002)

Ara bağlayıcı hidrofobik (alifatik veya aromatik) veya hidrofilik (polieter), kısa (iki metilen grubu) veya uzun (yirmi veya daha fazla metilen grubu), rijit (stilben) veya esnek (polimetilen zinciri) olabilir. Ara bağlayıcı molekül, iyonik gruplara ya da hidrokarbon gruplara bağlanabilir. Eğer ara bağlayıcı hidrokarbon zincirlerinin ortasında ya da sonlarında bağlanırsa, bu oluşumlara bolaform yapısı adı verilir ve yüzey aktif maddenin özellikleri geleneksel yüzey aktif maddelere benzemektedir (Zana, 2004).



Şekil 2.10 GYAM çeşitleri (Zana, 2002)

GYAM'ların geleneksel yüzey aktif maddelere göre üstünlükleri ise daha yüksek yüzey aktiflikleri, çok daha düşük konsantrasyon değerleri C_{20} , düşük kritik misel konsantrasyonu değerleri, düşük Krafft sıcaklıkları ve kullanışlı viskoelastik özellikleridir.

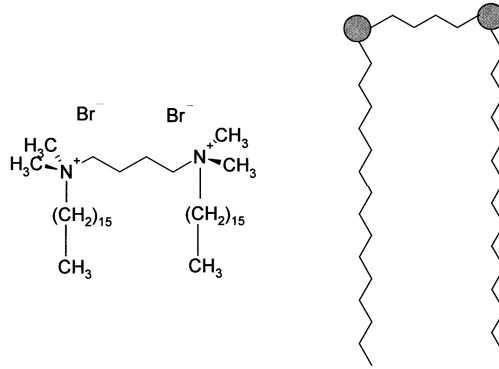
GYAM'lar konsantrasyon yönünden suyun yüzey gerilimini düşürmede üç kat ve arayüzey uygulamalarında iki kat daha etkilidir. GYAM'ların geleneksel yüzey aktif maddelere göre daha verimli ve etkili olması maliyet avantajı sağlamakta ve çevre uygulamalarında tercih edilir olmalarına neden olmaktadır. (Bagha, 2007)

2.5.1 Dimerik (Gemini) Yüzey Aktif Maddelerin Yapısı

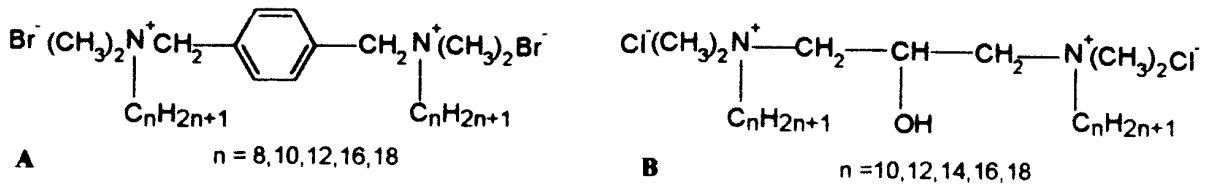
GYAM'ların bazı yapısal özellikleri aşağıdaki gibi sıralandırılabilir.

- (i) Tüm GYAM'lar iyonik veya polar yapıda başa bağlanmış olan en az iki hidrofobik zincir barındırır.

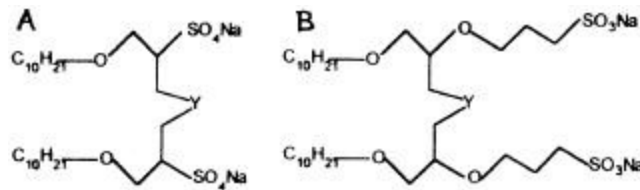
- (ii) Ara bağlayıcı kısa (iki metilen grubu) veya uzun (yirmi veya daha fazla metilen grubu), rijit (stilben) veya esnek (polimetilen zinciri), polar (polieter) veya apolar (alifatik, aromatik) olabilir.
- (iii) Polar grup, pozitif (amonyum), negatif (fosfat, sülfat, karboksilat, sulfonat) veya noniyonik (polieter, şeker) olabilir.
- (iv) GYAM'lar simetrik ya da asimetric olabilir. Polar gruplar, ve hidrofobik zincirler eş ya da farklı olabilir.
- (v) Üç veya daha fazla polar grup veya zincir içeren GYAM'lar bulunmaktadır. (Sekhon, 2004)



Şekil 2.11 16-4-16 GYAM'ın kimyasal formülü (Ranieri, 2002)



Şekil 2.12 Örnek GYAM modelleri (Moulik, 2002) A) rijit hidrofobik ara bağlayıcılı GYAM
B) esnek hidrofilik ara bağlayıcılı GAYM



Şekil 2.13 Anyonik GYAM modelleri (Moulik, 2002)

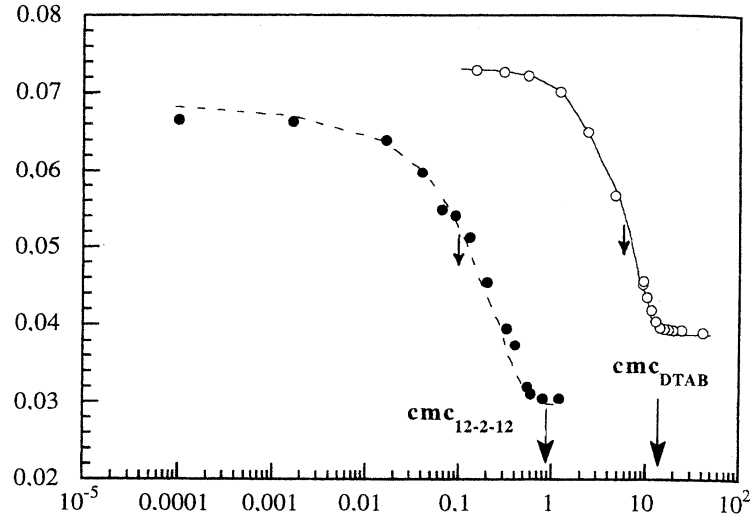
2.5.2 Dimerik (Gemini) Yüzey Aktif Maddelerin Özellikleri

(i) Etkili bir yüzey aktif maddenin suya eklenmesi, kritik misel konsantrasyonuna (KMK) ulaşıncaya kadar suyun yüzey geriliminin azalmasını sağlar. KMK, her bir yüzey aktif molekülün miseller, çift katmanlı yapılar veya vesiküller oluşturduğu noktayı gösterir. Bu kümelenme yüzey aktif maddenin yapısına, sıcaklığa, iyonik güce ve pH'a bağlıdır. GYAM'larda ara bağlayıcı zincirleri ile oluşan misellerin moleküler yapısında bazı sınırlamalar göze çarpmaktadır. Küresel kümeler oluşturan geleneksel yüzey aktif maddelerin aksine, GYAM kümelerinde hidrokarbon uçlar dışarı yönelmiştir. Kısa hidrofobik bağlayıcılar ince iplik şeklinde misel, uzun hidrofobik bağlayıcılar ise kalın çubuk şeklinde misel oluşturur.

(ii) Geleneksel yüzey aktif maddelerle karşılaştırıldığında, GYAM'lar düşük KMK değerlerine sahiptir. Örneğin $[(C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2(CH_2)_nN^+(CH_3)_2C_{12}H_{25}.2Br^-, n = 3-8]$ GYAM'ının KMK değeri 1mM iken $[C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_3Br^-]$ gibi basit yapıda bir yüzey aktif maddenin KMK değeri 16mM'dur. Daha düşük KMK değerinin nedeni olarak artan hidrokarbon grupları gösterilebilir.

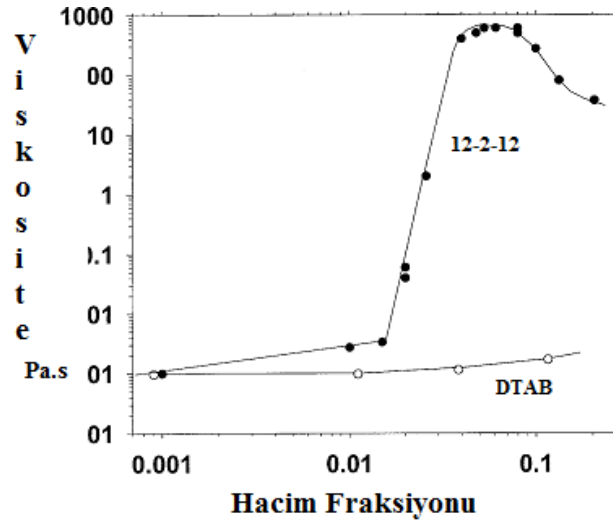
(iii) GYAM'ların kısa gösterimi hidrokarbon zincirlerindeki ve ara bağlayıcıdaki karbon sayıları ile yapılmaktadır. Örneğin 12 adet karbon atomu içeren hidrokarbon zinciri ve 3 karbon atomu içeren ara bağlayıcıdan oluşan GYAM için kısa gösterim 12-3-12 şeklindedir (Sekhon, 2004).

(iv) GYAM'lar suyun yüzey gerilimini düşürmede geleneksel yüzey aktif maddelere göre çok daha etkilidir. Bu özellik genellikle C_{20} konsantrasyonu ile karakterize edilir. C_{20} suyun yüzey gerilimini 0,02 N/m düşürmek için gereken yüzey aktif madde konsantrasyonudur. 12-2-12 GYAM için C_{20} değeri ağırlıkça %0,0083 iken geleneksel yüzey aktif maddelerden olan dodesiltrimetilamonyum bromür (DTAB) için bu değer ağırlıkça %0,21'dir. Şekil 2.14'de 25°C'de karbon sayıları 12-2-12 olan GYAM ve DTAB için KMK ve C_{20} farklı değerleri görülmektedir.



Şekil 2.14 25°C'de GYAM (12-2-12) ve DTAB konsantrasyonu ile yüzey geriliminin değişimi (Zana, 2007)

(v) Kısa ara bağlayıcıdan oluşan GYAM'ların sulu çözeltileri düşük yüzey aktif madde konsantrasyonlarında dahi çok viskoz olabilmektedir. Fakat geleneksel yüzey aktif maddeler düşük viskoziteli çözeltiler oluşturmaktadır. (Şekil 2.15)



Şekil 2.15 25°C'de GYAM (12-2-12) ve DTAB için viskozite değişimi

Bu özelliklerin yanı sıra GYAM'ların çok daha iyi çözündürme, ıslatma, köpürme ve kalsiyum-sabunu dağıtma özellikleri vardır. Bu özellikler bir yüzey aktif maddenin performansını değerlendirmede önemli parametrelerdir. Ayrıca, GYAM'ların Krafft sıcaklıkları genellikle düşüktür ve bu sayede düşük sıcaklıktaki sularda da etkili olabilmektedirler.

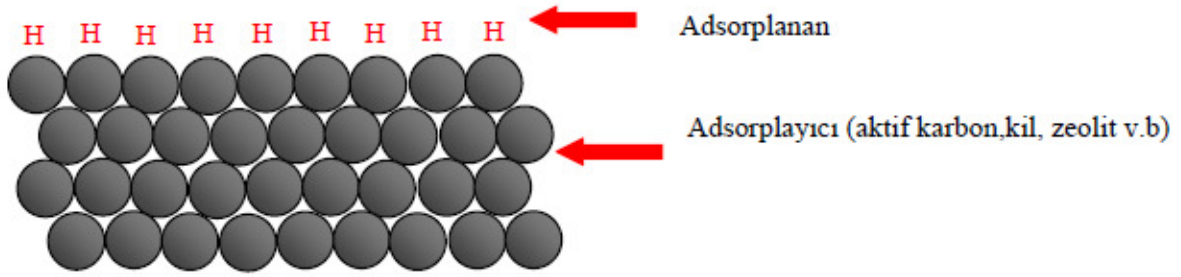
Farklı ara bağlayıcıların ve hidrokarbon zincirlerin denenmesi ile çok farklı yapıda GYAM'lar

üretilebilecektir. Bu olasılıklar yüzey aktif maddenin kimyasal yapısında sonsuz sayıda varyasyonlara imkan vermektedir (Zana, 2004).

2.6 Adsorpsiyon

2.6.1 Adsorpsiyonun Tanımı

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözülmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorban yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayıdır. Bir katı veya sıvının içinde bulunan atom, iyon veya moleküller etraftaki diğer atom, iyon veya moleküller tarafından çekilerek bir kuvvet dengesi oluşturduğu halde yüzeyde bulunan atom, molekül ya da iyonlar sadece üç taraftan çekilirler. Dolayısıyla aynı kuvvet dengesi yüzeydeki tanecikler için söz konusu olmaz. Bu nedenle katılar temasta buldukları gaz veya sıvı moleküllerini tutarlar, buna adsorpsiyon denir. Katı yüzeyinde tutulan maddeye adsorplanan, yüzeyinde tutan maddeye adsorplayan ya da adsorplayıcı denilmektedir (Küçükmidil, 2007).



Şekil 2.16 Adsorplayan ve adsorplanan katı (Yıldız, 2002)

2.6.2 Adsorpsiyon Mekanizması

Katı adsorpsiyonu genel olarak üç basamaklıdır (Delval vd., 2005);

- 1) Çözültiden sorbent yüzeyine kirliliğin taşınması
- 2) Partikül yüzeyinde adsorpsiyon
- 3) Sorbent partikülü içinde adsorpsiyon

2.6.3 Adsorpsiyon Türleri

Çözülmüş maddenin çözünürlük derecesi, iki etkili kuvvetin ilkinin şiddetinin belirlenmesinde en belirleyici faktördür. Madde çözücü sistemini ne kadar çok severse yani ne kadar hidrofilik ise, sulu çözültiden o kadar az adsorbe edilebilir. Bunun karşıtı olarak hidrofobik suyu sevmeyen bir madde sulu çözültiden o kadar iyi adsorbe edilebilecektir.

Adsorpsiyon için ikinci etkili kuvvet sıvının katıya olan eğilimidir. Bu iki kuvvetten yola çıkarak adsorpsiyon tiplerine varılır. Bu tiplerin belirlenmesinde etkili olan faktörler, sıvının adsorbana doğru elektriksel çekimi, Van der Waals çekimi ve kimyasal yapıdır. Bunlar sırasıyla değişim adsorpsiyonu, fiziksel, kimyasal ve biyolojik adsorpsiyondur (Yılmaz, 2007).

2.6.3.1 Değişim Adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu; adsorpsiyonun birinci tipi iyon değişimine dayanan adsorpsiyondur. Değişim adsorpsiyonu bir maddenin iyonlarının yüzeydeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekimi sonucu yüzeyde birikmesidir. Aynı konsantrasyondaki iki potansiyel iyonik adsorbat için iyonun yükü değişim adsorpsiyonu için belirleyici faktördür. Bundan dolayı; bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda, üç değerlikli olan iyon adsorban yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilecektir (Yılmaz, 2007).

2.6.3.2 Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorban yüzeyi ile tutunan madde arasında kimyasal bir bağ oluşmaz, sadece geçici olan fiziksel bir bağ meydana gelir. Bu durumda madde adsorban yüzeyine elektrostatik kuvvetler, dipol-dipol çekimi ve Van der Waals kuvvetleri ile geçici bir süre için tutunur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle Van der Waals kuvvetlerinin arttığı düşük sıcaklıklarda yürür. Bir veya çok tabakalı olabilen fiziksel adsorpsiyon tersinirdir. Bu adsorpsiyon tipi kendiliğinden olduğundan sistemin serbest entalpisinde azalma olur. Adsorpsiyondan önce üç boyutlu hareket edebilen moleküller, adsorplandıktan sonra iki boyutta hareket ederler ve bu şekilde moleküllerin daha düzenli hale gelmesi entropilerinin azalmasına neden olur.

Yani;

$\Delta G < 0$ ve $\Delta S < 0$ olacağından

$$\Delta H^{\circ} = \Delta G^{\circ} + T \cdot \Delta S^{\circ} \quad (2.1)$$

denkleme gereğince adsorpsiyon entalpisini ΔH daima negatiftir. Yani adsorpsiyon ısı veren bir olaydır.

Fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan ısı, adsorplanan gaz veya buharın yoğunlaşma ısısına çok yakındır ve genellikle bu ısı 5 kcal/mol civarındadır. Fiziksel adsorpsiyon hızı çok büyük olduğundan hemen adsorpsiyon dengesi kurulabilir. Ancak gözenekli adsorplayıcılarda yayılması çok yavaştır. Adsorplama büyük ölçüde küçük gözeneklerde olmaktadır. Büyük

gözeneklerde adsorpsiyon ihmal edilecek kadar azdır. Bu büyük gözenekler yalnızca gazın küçük gözeneklere yayılmasını kolaylaştırır. Adsorpsiyon dengesinin kurulma süresi bu küçük ve büyük gözeneklerin geometrisine bağlıdır.

2.6.3.3 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda; katı ile adsorplananın molekülleri arasında kimyasal reaksiyondaki kuvvetler etkindir. Katı yüzeyi ile adsorplanan molekülleri arasında bir yüzey kompleksi oluşur. Bu kompleksin sağlamlığı etkileşen moleküller arasındaki elektron yoğunluğuna ve elektron alışverişine bağlıdır (Sarıkaya,1999).

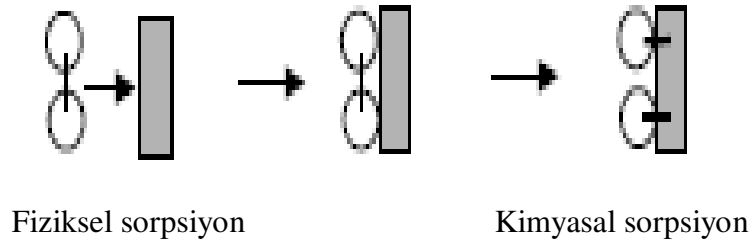
2.6.3.4 Biyolojik Adsorpsiyon

Biyosorpsiyon terimi, aerobik veya anaerobik metabolizma yoluyla oksidasyondan ziyade esasen hücre duvarında gerçekleşen, metabolizmadan bağımsız belirli sayıda prosesi (fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, elektrostatik etkileşim, iyon değişimi, kompleksleşme ve mikro çökeltme) ifade eder. Biyosorpsiyonun başlıca tercih sebepleri arasında yüksek seçicilik ve verim, uygun fiyat ve iyi giderme verimi sayılabilir.

Biyosorpsiyon genellikle atıksulardan ağır metal arıtımında kullanılmasına rağmen kirlenmiş doğal sular ve endüstriyel atıklardan organiklerin giderimi konusunda da gelecek vadede bir teknolojidir. Hem canlı hem de ölü biyokütle (ısı ile öldürülmüş, kurutulmuş, asit ve/veya kimyasal olarak muamele görmüş) tehlikeli organiklerin gideriminde kullanılabilir (Yılmaz, 2007).

Gaz katının yüzeyine bağlı kaldığı zaman, adsorplayıcı ile adsorplanan arasında yoğunlaşmaya benzer zayıf bir etkileşme veya kimyasal tepkimeye benzer kuvvetli bir etkileşme meydana gelebilir. Birinci olaya fiziksel adsorpsiyon, ikincisine ise kimyasal adsorpsiyon adı verilir. Bu iki tür adsorpsiyonun birlikte gerçekleşmesi durumunda, bu kez sorpsiyon olayından söz edilir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması şu şekilde yapılabilir:



Şekil 2.17 Fiziksel ve kimyasal sorpsiyon

Tablo 2.9 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Nuray, 2002)

Özellik	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Sıcaklık	Düşük sıcaklıklarda	Genellikle yüksek
Adsorplayan-adsorplanan ilişkisi	Herhangi bir adsorplayan-adsorplanan ikilisi arasında yürüyebilir. Olay ikilinin türüne bağlı değildir.	Adsorplayan-adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgi gerekir.
Etkin Kuvvetler	Van der Waals	Kimyasal bağ
Adsorpsiyon Isısı	Düşük	Yüksek
Tersinirlik	Tersinir	Tersinmez
Desorpsiyon	Kolay	Güç
Yüzeyin Örtülmesi	Tek ya da çok tabakalı	Tek tabakalı

2.6.4 Adsorbanların Özellikleri

Adsorbanların adsorplama yetenekleri, çevresel duyarlılıkları bazı özelliklere bağlıdır. Adsorbanlar genel olarak şu özelliklere sahip olmalıdır:

- * Zehirsiz olmalı
- * Çevre için zararsız olmalı
- * Ucuz ve kolay elde edilebilir olmalı
- * Adsorbanlarla etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar buldurmalı
- * İyi bir adsorbanın temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır.
- * Suda çözünmemeli
- * Kolayca geri kazanılabilmeli
- * Bilimsel olarak kullanılması kabul edilmiş olmalı

2.6.5 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorplanan, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (2.2)$$

ΔG° : Serbest entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi(kJ/ mol K)

ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir.

2.6.6 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge olayıdır. Denge anında adsorplanan gazın miktarı, denge basıncının ve sıcaklığın bir fonksiyonudur.

$$V = f(p, T) \quad (2.3)$$

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, zeltiden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir. Var olan adsorpsiyon süreçlerine bağlı olarak çeşitli adsorpsiyon izoterm denklemleri önerilmiştir (Günhan, 2006).

En yaygın izotermi ise Langmuir ve Freundlich izotermidir.

2.6.6.1 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi bazı kabullerden yola çıkmaktadır. Bunları şu şekilde sıralayabiliriz:

—Yüzey sınırlı sayıda siteler içerir.

—Yüzeyde tek tabakalı adsorpsiyon vardır.

-Model, yüzeyde çözünmüş madde-adsorban etkileşimi olmadığını kabul eder (Langmuir, I. 1918; Volesky, B., 2004).

$$Q_e = \frac{X}{m} = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{lineer olmayan form}) \quad (2.4)$$

X zltilinin dengedeki konsantrasyonundan başlangıç konsantrasyonunun çıkartılması ile elde edilir (meq/L), m ise znmş maddenin denge konsantrasyonudur (meq/L).

Bu eşitliğin lineer formu

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{bQ_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (\text{lineer form}) \quad (2.5)$$

C_e çözelti içerisindeki metalin denge konsantrasyonu, Q_e adsorban üzerinde sorplanan metal miktarı, b ve Q_0 Langmuir sabitleridir.

Lineer Langmuir grafikleri C_e/Q_e ile C_e arasında çizilir. Buradan adsorpsiyon katsayıları elde edilir. Langmuir eşitliği aynı zamanda R_L , ayırma faktörünün bulunmasında da kullanılır.

$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_0)} \quad (2.6)$$

C_0 başlangıç konsantrasyonudur. Tercih edilebilir bir adsorpsiyon için R_L , $0 < R_L < 1$ olmalıdır. $R_L > 1$ ise tercih edilmez, $R_L = 1$ lineer ve $R_L = 0$ ise tersinir adsorpsiyonu gösterir.

2.6.6.2 Freundlich İzotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi deneysel sonuçlardan türetilmiş ampirik bir bağıntıdır ve şu şekilde gösterilir (Freundlich, H.M.F., 1906).

$$Q_e = K_f \times C_e^n \quad (\text{lineer olmayan form}) \quad (2.7)$$

Q_e adsorban tarafından adsorplanan madde miktarını gösterir (meq/g), C_e ise çözülmüş maddenin denge konsantrasyonudur (meq/L).

Freundlich eşitliği maksimum uzaklaştırılan madde miktarını vermez. K_f ve n sabitleri adsorplayıcı bağ kuvveti ve bağ kuvvetlerinin dağılımıyla ilişkilidir. $n < 1$ olduğunda bağlanma enerjisi artan yüzey konsantrasyonu azalır. Bu olay her biri farklı bağlanma enerjilerine sahip farklı yüzey sitelerinin varlığı nedeniyle. Bu farklı yüzey siteleri yüzeyde adsorplanan madde konsantrasyonu arttıkça, en kuvvetli bağlayıcı yerlerde, sonra daha zayıf bağlayıcı yerlerde olur. Bundan dolayı ortalama bağlanma kuvveti azalır. $n < 1$ olması, adsorpsiyonun tercih edilen bir adsorpsiyon olduğunu gösterir.

(1) eşitliği, k ve n sabitlerinin kolayca tayin edilebilmesi için lineerize edildiğinde,

$$\log Q_e = \log K_f + n \log C_e \quad (\text{lineer form}) \quad (2.8)$$

haline gelir. $\log Q_e$ ile $\log C_e$ arasında çizilen grafiğin eğiminden n , kesmesinden K_f parametreleri bulunur.

2.6.7 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

2.6.7.1 pH

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonunda çözelti pH'sı etkilidir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler. Ortamın pH değeri adsorbatın oksidasyon halini belirlediği ve yüzey ile ilişkisini etkilediği için belirli bir nokta ya da aralık değerinde etkin sonuç elde edilebilir.

2.6.7.2 Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğuşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir.

2.6.7.3 Adsorban Miktarı ve Yüzey Alanı

Adsorpsiyon olayında adsorban tarafından tutulan madde miktarının, adsorbanın kütlesiyle doğru orantılı olduğu gözlenmiştir. Kütle ise yüzey alanı ile doğru orantılı olduğuna göre madde miktarı aynı zamanda yüzey alanıyla da doğru orantılıdır.

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır.

2.6.7.4 Çözünen Maddenin Cinsi ve Özellikleri

Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile, sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bu "Lundelius" kuralıdır.

Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi azalır. Çoğu zaman, herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça suda çözünürlüğü azalır. Çünkü karbon sayısı arttıkça, bileşik hidrokarbona daha fazla benzer. Bu, çözünen cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı belirten ikinci temel ifadedir (Traube Kuralı). Hidrokarbon yapı ağır bastıkça da çözünenin hidrofob özelliği artar. Hidrofob maddeler tercihli olarak adsorplanır. İyonlaşma arttıkça, adsorpsiyon azalır. Yüklü türler için adsorpsiyon minimum, nötral olanlar için maksimumdur.

2.6.7.5 Karıştırma hızı

Film ve gözenek difüzyonu tarafından kontrol edilen adsorpsiyon hızı, karıştırma hızına bağlıdır. Düşük karıştırma hızı, film difüzyonunun baskın olduğu durumda adsorban etrafında dolaşan yüzey film kalınlığını artıracak, bu da difüzyona karşı direnci arttırır (sürekli sistem). İyi karıştırma, gözenek difüzyonunu tetikler (kesikli sistem) (Firat, 2007).

2.6.8 Bir Çözeltiden Kirleticinin Adsorpsiyon Yoluyla Uzaklaştırılması

Bir çözeltiden bir kirleticinin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması üç aşamada gerçekleşir.

İlk aşamada kirletici çözelti içinden ara yüzey sınır tabakasına taşınır (çözelti taşınımı). Bu hareket genellikle, çözeltinin karıştırılmasından dolayı hızlıdır.

İkinci aşamada, hidrodinamik bir sınır tabakadan ya da hipotetik bir filmde difüzyonla geçerek yüzeyin gözenekleri içindeki bağlanma noktalarına taşınır (film taşınımı). Üçüncü aşamada ise, bağlanma gerçekleşir. Genellikle, adsorbanın dış yüzeyine az miktarda çözünen tutunurken, büyük çoğunluğu gözeneklerden içeri girip gözenek duvarları boyunca içerideki aktif adsorpsiyon merkezlerine doğru difüzenirler (partikül taşınımı). Çözünenin partikül içi yüzeylere adsorpsiyonunun genellikle çok hızlı gerçekleştiği ve toplam adsorpsiyon hızı üzerindeki etkisinin önemsiz olduğu kabul edilir.

Yavaş olan basamak adsorpsiyonun hız belirleyici basamağıdır. Eğer adsorpsiyon hızlandırılmak istenirse, en yavaş ilerleyen difüzyonla taşınımını hızlandırmak amacıyla çözelti karıştırılarak sınır tabaka kalınlığı azaltılır. Ancak karıştırma gözeneklerdeki difüzyonu hızlandırmaz (Atalay, 2007).

2.6.9 Adsorbanlar

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri yapay katıları ise aktif kömürler moleküler elekler (yapay zeolitler) silika jeller, metal oksitleri katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz (Erkayacan, 2007).

Adsorbanlar birçok özelliğe sahiptir. En önemli noktalardan biri adsorbanın gözenek yapısıdır. Çünkü gözenek difüzyonu adsorpsiyon oranını, gözeneklerin yüzey alanı ise adsorpsiyon kapasitesini belirler. Adsorbanların gözenek yapılarının daha fazla açılmasıyla daha yüksek adsorpsiyon oranları elde edilir. Büyük moleküller matriksdeki küçük gözenekler

içerisinden geçemez. Bu nedenle, bu gözenekler büyük moleküller için aktif yüzey alanı olarak kullanılamaz.

Küçük gözenekli adsorbanların, büyük molekülleri adsorplama zorluğu nedeniyle adsorpsiyon kapasitesi düşüktür. Bu nedenle taşıyıcı matrisin gözenek yapısının iyileştirilmesi (optimize edilmesi), hem adsorpsiyon oranının, hem de adsorpsiyon kapasitesinin artırılması açısından önem taşımaktadır (Atalay, 2007).

Yaygın olarak kullanılan endüstriyel adsorbanlar arasında çevre kirliliğini kontrol amacıyla, şu anda kullanılan adsorbanların en önemlisi, yüksek gözenekliliğe sahip aktif karbonlardır. Ticari olarak aktif karbonlar, odun, turba, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, fındıkkabuğu ve yağ ürünlerinden elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktive edilmesiyle elde edilirler [5]. Organik kirleticilerin atıksulardan uzaklaştırılmasında aktif karbon ile olumlu sonuçlar alınmıştır. Fakat aktif karbonun pahalı bir adsorban olması kullanımında en büyük dezavantajdır. Bu yüzden atıksu arıtılmasında ucuz, kolay elde edilebilir, adsorpsiyon kapasitesi yüksek doğal adsorbanların kullanımı yaygınlaşmıştır.

2.7 UV-Vis Spektrofotometri

2.7.1 UV-Vis Spektrofotometrinin Çalışma Prensibi

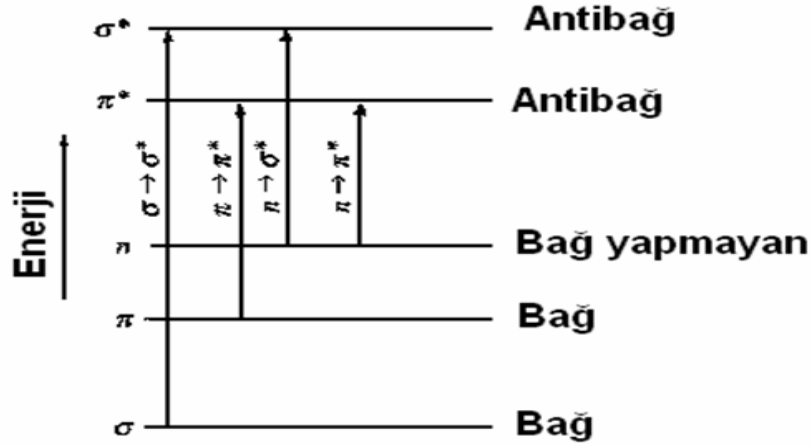
160–780 nm dalga boyları arasındaki ışığın β ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayinlerinde kullanılır. UV spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır.

UV' de geçişler:

π , σ ve n orbitalleri arasındaki geçişler (organik moleküllerde)

d ve f orbitalleri arasındaki geçişler (koordinasyon komplekslerinde)

Yük aktarım geçişleri (hem organik moleküller ve hem de komplekslerde)



Şekil 2.18 Organik moleküllerin olası elektronik geçişleri

2.7.2 UV Spektrofotometre

UV spektrofotometresi tek ya da çift ışık kaynaklı olabilir. Tek ışık yollu spektrofotometrelerde aynı dalga boyunda çözücüye karşı ışık yolu kapatılarak sıfır geçirgenlik ayarı ve de ışık yolu açılarak %100 geçirgenlik ayarı yapılır. Aynı dalga boyunda analit içeren çözeltinin absorbanası ölçülür.

Çift ışık yollu cihazlarda her dalga boyu için ayrı ayrı 0 ve 100 ayarları yapmak yerine, monokromatörden çıkan ışık eşit şiddette iki demete bölünerek birinin ölçülecek örneğe diğerinin çözücünün bulunduğu kaba gönderilmesiyle ölçüm süresi azaltılır. Böylece örnekteki geçirgenlik değeri sürekli olarak çözücününki ile karşılaştırılmış olur.

2.7.2.1 Işık Kaynakları

UV ve GB (Görünür bölgede) de Döteryum, W, H_2 , Civa buhar ve Xe lambası gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Tungsten (W) lambası görünür ve yakın IR arasında ışık yayar. Elektrik akımı ile ısıtılan tungstenden yayılan ışık bir siyah cisim ışıması olup, 320 nm ile 3000 nm arasındaki bölgeyi kapsar. UV bölgede en çok kullanılan (180-380 nm) hidrojen ve döteryum elektriksel boşalım lambalarıdır. Düşük basınçta (5 mm Hg) H_2 veya D_2 gazı içeren bu lambalarda 40 V luk doğru akım uygulanarak elektriksel boşalım elde edilir. Xe ark lambası 150-700 nm de ışık yayar. Civa buhar lambası her iki bölgede de ışığa yayar.

2.7.2.2 Monokromatörler

Birçok spektroskopik yöntemde ışınların dalga boyunu sürekli olarak değiştirmek istenir veya gerekir. Bu işlem, spektrum taranması olarak adlandırılır. Monokromatörler spektral

taramaları yapabilmek için tasarlanmış sistemlerdir. UV-görünür ve IR ışınlar için kullanılan monokromatörler mekanik açıdan aynı tasarlanmış olup, yapılarında slitler, mercekler, pencereler ve optik ağ veya prizmalar içerirler. Ancak bu bileşenlerin yapımında kullanılan malzemeler dalga boyu aralıkları dikkate alınarak seçilir (Skoog, vd. , 1998)

2.7.2.3 Dedektörler

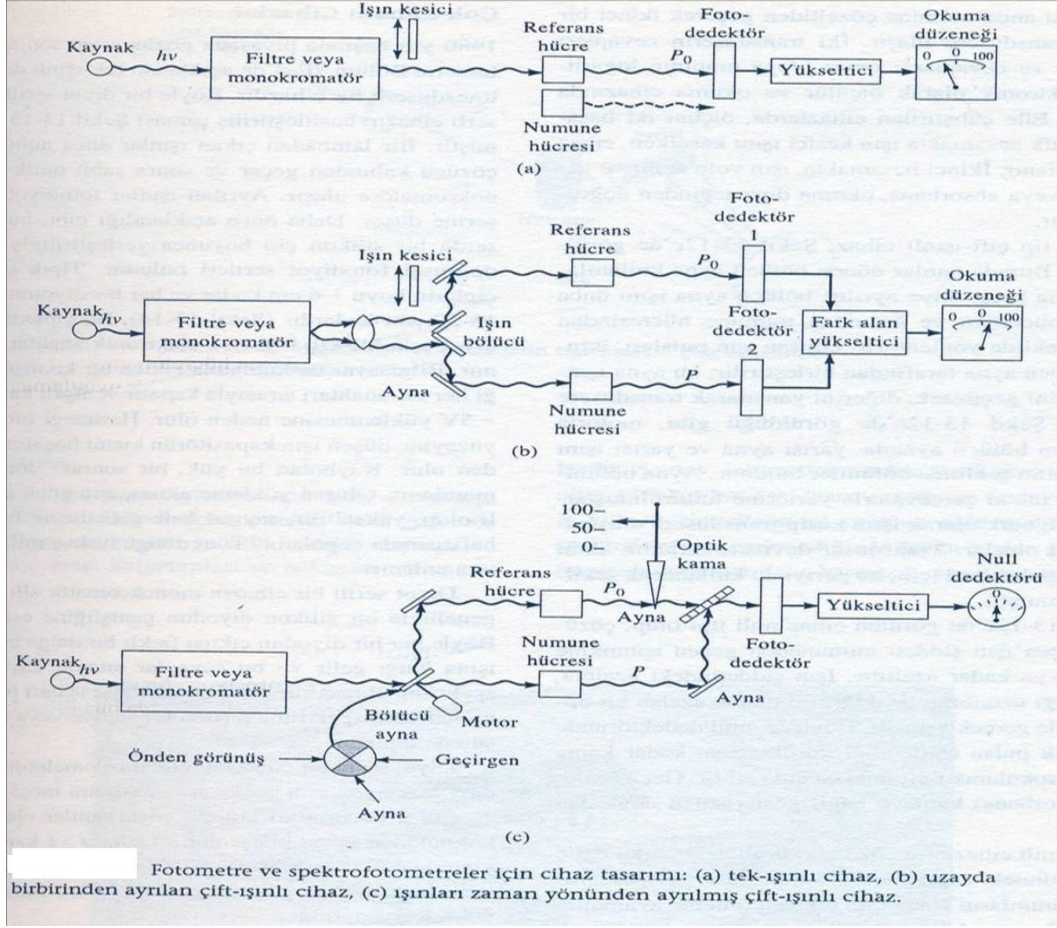
Dedektör terimi basınç, sıcaklık, elektriksel yük, elektromanyetik ışın, nükleer ışın, tanecikler veya moleküller gibi parametrelerden birinin çevresindeki değişimleri algılayan, kaydeden veya gösteren bir mekanik, elektriksel veya kimyasal düzeneği ifade eder.

Maddenin ışığı absorplayıp absorplamadığını anlamak için ışık kaynağından gelen ışığın şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan düzeneklerdir. UV-görünür bölgede kullanılabilen üç tür dedektör vardır:

—Fotovoltaik dedektörler

—Fototüp

—Foto çoğaltıcı tüp (Skoog, vd. , 1998).



Şekil 2.19 Fotometre ve spektrofotometreler için cihaz tasarımı. a-) Tek-ışınlı cihaz, b) Uzayda birbirinden ayrılan çift-ışınlı cihaz, c-) Işınları zaman yönünden ayrılmış çift-ışınlı cihaz

2.7.3 Lambert-Beer Yasası ve Beer Yasasından Sapmalar

Monokromatik bir ışın demeti dik açı ile b cm kalınlığındaki bir madde çözeltisine gönderildiğinde ışının şiddetindeki azalma üç şeye bağlıdır:

- 1) Gelen ışının I_0 şiddetine,
- 2) Absorplayıcı maddenin çözeltideki c konsantrasyonuna,
- 3) Madde tabakasının ışının geçtiği yöndeki kalınlığına

$$\frac{I}{I_0} = T = 10^{-abc} \quad (2.8)$$

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = abc = A = -\log T \quad (2.9)$$

I: Yansıyan ışın, I_0 : Gelen ışın, T : % geçirgenlik, A: Absorbans, a: Absorptivite (L/g.cm) ,b: Çözelti kalınlığı (cm), c: Konsantrasyon (g /mL)

Eşitlikte konsantrasyon c, mol/L alınır a yerine ϵ , yani molar absorptivite adını alır.

$$\frac{I}{I_0} = T = 10^{-\epsilon bc} \quad (2.10)$$

ϵ : molar absorptivite (L/mol.cm)

Beer Kanunu genellikle 0,01 M'dan büyük derişimlerde doğrusallıktan sapar. Yüksek derişimlerde absorpsiyon yapan moleküller arası uzaklık azalır ve moleküllerin yük dağılımı bozulur. Bu da absorpsiyonu etkiler, çözeltilerin seyreltilmesi bunu giderir.

Analitin ayrışması durumunda ise kimyasal sapma görülür. Bu genellikle asit/baz indikatörlerinin sulu çözeltilerinde gözlenir.

Ayrıca monokromatörün dalga boyunu tam olarak ayıramadığında az da olsa sapma görülür. Prizma, mercek ve filtrelerin yüzeyinde oluşan kaçak ışınlar da sapmalara neden olur. Aletsel sapmalarda daima düşük absorbans okuması gözlenir.

2.7.4 UV Spektroskopisi'nin Uygulamaları

Genellikle kantitatif ve kalitatif amaçlı uygulamaları vardır. Kalitatif analizde sınırlı bir uygulama alanı bulunmaktadır. Çünkü burada absorpsiyon maksimum ve minimumların sayısı çok azdır. Bu da kesin bir kalitatif analiz yapmayı zorlaştırır.

Kantitatif analiz içinse en yararlı ve en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Beer yasası kullanılarak maddeyle ilgili kantitatif tanımlamalar yapılmasına yardımcı olur.

3 DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasallar, Cihaz ve Yardımcı Gereçler

Tablo 3.1 Deneylerde kullanılan kimyasallar, cihaz ve yardımcı gereçler

Kullanılan Kimyasal	Temin edilen firma
Fenol	Riedel-de Haen
4-klorofenol	Fluka
N,N-Dimetilhekzadesilamin	Fluka
N,N-Dimetiltetradesilamin	Fluka
N,N-Dimetildodesilamin	Fluka
1,2-Dibromoetan	Fluka
1,4-Dibromobütan	Fluka
1,6-Dibromoheksan	Fluka
Etanol	Riedel
Aseton	Riedel
Dietil eter	Riedel
Amonyak	Merck
Hidroklorik asit	Merck
Hidrojen peroksit	Merck
Sülfürik asit	Merck
Metilen mavisi	Merck
Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	Üretici ve Model
UV-Vis spektrofotometresi	Agilent 8453 Technologies
Orbital çalkalayıcı	GFL 3015
Santrifüj cihazı	Hettich EBA 20
Su banyolu çalkalayıcı	GFL 1083
pH-metre	Inolab WTW pH720
NMR Spektroskopisi	Varian-INOVA 500 MHz (CDCl ₃)

Deneyisel çalışmalarda bidistile su kullanılmıştır.

3.2 Deneylerde Kullanılan Adsorbanlar

Bentonit ve sepiyolit Türkiye’de bulunması kolay ve ucuz, ayrıca doğal olduğundan dolayı adsorban malzeme olarak seçilmiş ve seçilen organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Organik maddelerin tutunmasını arttırmak için doğal bentonit ve sepiyolit yüzey aktif maddeler ile modifiye edilmiştir. Kullanılan Reşadiye yöresine ait doğal bentonit ve sepiyolite ait özellikler Tablo 3.2 ve Tablo 3.3’de verilmiştir.

Tablo 3.2 Çalışmalarda kullanılan doğal bentonitin kimyasal analizi

Bileşim	% İçerik
SiO ₂	53,72
Al ₂ O ₃	19,12
CaO	5,28
(FeO+ Fe ₂ O ₃)	4,93
Na ₂ O	3,64
MgO	3,29
TiO ₂	0,85
K ₂ O	0,44
MnO	*
P ₂ O ₅	*
K.K.**	8,75

* Tayin edilemedi

** K.K: Kızdırma kaybı

Tablo 3.3 Çalışmalarda kullanılan doğal sepiyolitinin kimyasal analizi

Bileşim	% İçerik
SiO ₂	58,7
MgO	25,0
Al ₂ O ₃	0,5
CaO	0,5
(FeO+ Fe ₂ O ₃)	0,05
TiO ₂	0,05
Na ₂ O	0,05
MnO	*
P ₂ O ₅	*
K.K.**	14,8

* Tayin edilemedi

** K.K: Kızdırma kaybı

Deneysel çalışmanın ilk aşamasında bentonit ve sepiyolitın modifikasyonu için organik yüzey aktif maddeler hazırlandı. Bentonit ve sepiyolitın hazırlanan yüzey aktif maddeler ile modifiye edilmesinin ardından bidistile su ile standart, analitik saflıkta fenol ve 4-klorofenol çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler ile optimum koşullar belirlenmiştir. Fenol'ün ve 4-klorofenolün modifiye bentonit ve sepiyolit ile uzaklaştırılmasında bazı parametreler incelenmiştir. Bu parametreler; adsorban miktarı, konsantrasyon, sıcaklık, karıştırma hızı ve pH'tır. Bu koşullar belirlendikten sonra da kinetik çalışma yapılmıştır. Elde edilen uzaklaştırma sonuçlarına göre de Langmuir ve Freundlich eşitlikleri kullanılarak izotermeler elde edilmiştir.

3.2.1 Adsorbanların Yüzey Aktif Maddeler ile Modifikasyonu

Doğal bentonit ve sepiyolitın modifikasyonu için karbon sayısı 12-16 arasında değişen katyonik uçlar ile karbon sayısı 2-4 arasında değişen ara bağlayıcılar içeren dimerik (gemini) yüzey aktif maddelerle (GYAM) çalışılmıştır. Bu çalışmada $C_{18}H_{39}N$, $C_{16}H_{35}N$ ve $C_{14}H_{31}N$ kimyasalları katyonik uç olarak $C_2H_4Br_2$, $C_4H_8Br_2$ ve $C_6H_8Br_2$ kimyasalları ise ara bağlayıcı olarak kullanılmıştır.

GYAM sentezinde Bagha ve arkadaşlarının (2007) metodu uygulanmıştır. Ara bağlayıcı ve katyonik uçlar 1:2 oranlarında kuru etanolde çözülmüş, elde edilen çözelti azot atmosferinde geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Karışım soğutulduğunda çöken GYAM kristalleri süzildükten sonra safsızlıklardan arındırma amacıyla aseton ile yıkanarak etil alkol-dietil eter (1:2) karışımından kristallendirilmiştir.

Bentonit ve sepiyolitın GYAM ile modifikasyonunda Kuleyin'in (2007) metodu izlenmiştir. Elde edilen GYAM'ların bentonit ve sepiyolite bağlanması işlemi için seçilen GYAM 0,03 mol/L konsantrasyonunda 100 mL etanolde çözülmüştür. Hazırlanan çözeltilere 10 g bentonit veya sepiyolit eklenmiş ve karışım 24 saat mekanik karıştırıcıda karışmaya bırakılmıştır. 24 saat sonunda karışım süzülüş ve süzüntü modifiye bentonit ve sepiyolit bağlanmamış GYAM'ların giderilmesi amacı ile sırasıyla etanol, distile su ve son olarak etanol ile yıkanarak 50 °C'ye ayarlanmış etüvde kurumaya bekletilmiştir. Kuruyan modifiye bentonit ve sepiyolit ezilerek toz haline getirilmiş ve adsorpsiyon çalışmaları için kullanılmıştır.

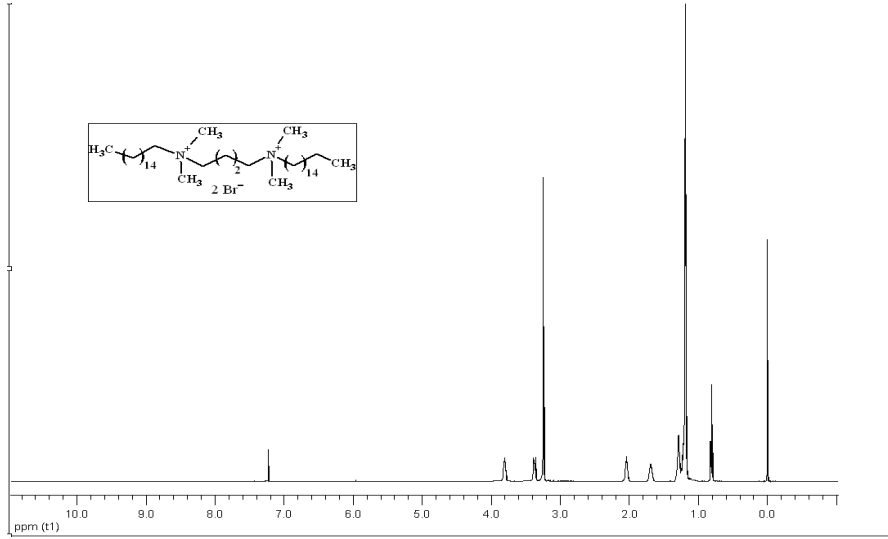
3.3 Adsorbanların Karakterizasyonu

3.3.1 Katyon Değiştirme Kapasite Tayini (Metilen Mavisi Testi)

Kil mineralleri bazı katyon ve anyonları absorbe ederek bu katyon ve anyonları değiştirebilen

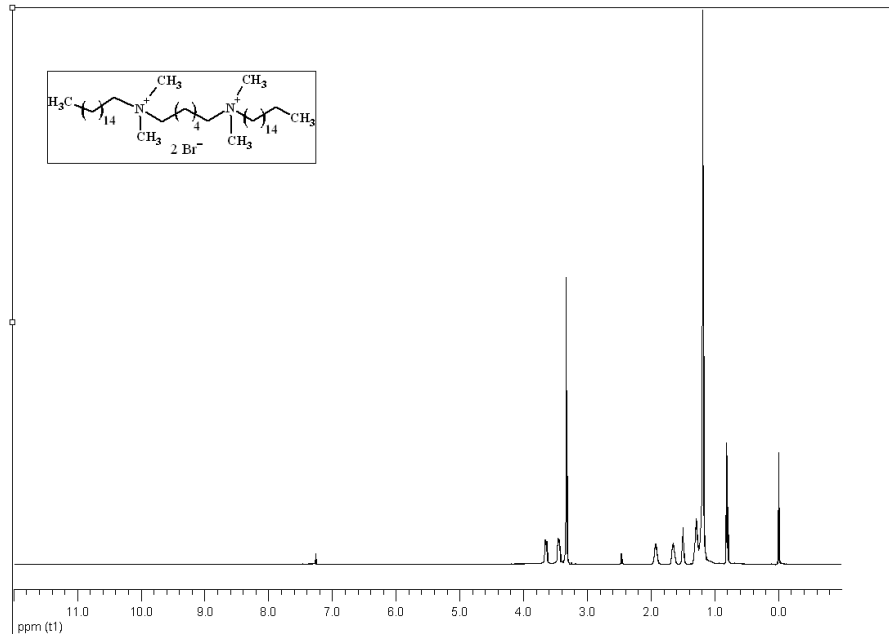
3.3.2 NMR Spektroskopisi

Şekil 3.1, 3.2, 3.3 ve 3.4’de verilen GYAM NMR spektrumlarından, sentezi yapılan 16-4-16, 16-6-16, 12-4-12 ve 16-2-16 GYAM’larının elde edildiği görülmüştür.



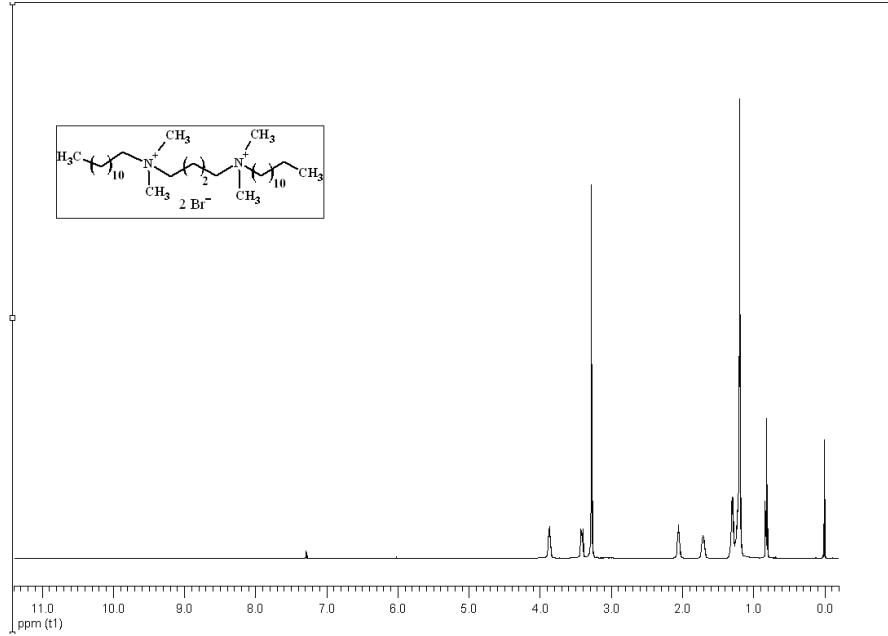
Şekil 3.1 16-4-16 GYAM'a ait NMR spektrumu.

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 0,81$ (t, $J=6,8$ Hz, 6H, CH_3), $\delta = 1,20$ (m, 44H, CH_2), $\delta = 1,28$ (brs, 8H, CH_2), $\delta = 1,69$ (brs, 4H, CH_2), $\delta = 2,04$ (brs, 4H, CH_2), $\delta = 3,24$ (s, 12H, N- CH_3), $\delta = 3,37$ (m, 4H, CH_2), $\delta = 3,80$ (m, 4H, CH_2) ppm.



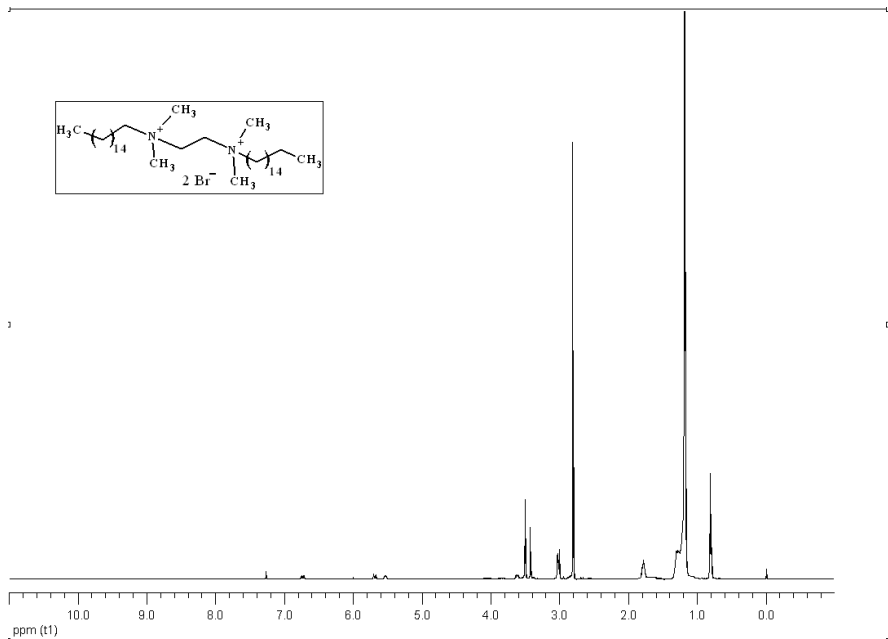
Şekil 3.2 16-6-16 GYAM'a ait NMR spektrumu.

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 0,81$ (t, $J=6,8$ Hz, 6H, CH_3), $\delta = 1,20$ (m, 44H, CH_2), $\delta = 1,28$ (brs, 8H, CH_2), $\delta = 1,49$ (brs, 4H, CH_2), $\delta = 1,65$ (brs, 4H, CH_2), $\delta = 1,92$ (brs, 4H, CH_2), $\delta = 3,32$ (s, 12H, N- CH_3), $\delta = 3,44$ (m, 4H, CH_2), $\delta = 3,64$ (m, 4H, CH_2) ppm (Şekil 3.2)



Şekil 3.3 12-4-12 GYAM'a ait NMR spektrumu.

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 0,81$ (t, $J=6,8$ Hz, 6H, CH_3), $\delta = 1,21$ (m, 28H, CH_2), $\delta = 1,28$ (brs, 8H, CH_2), $\delta = 1,70$ (brs, 4H, CH_2), $\delta = 2,04$ (brs, 4H, CH_2), $\delta = 3,27$ (s, 12H, N- CH_3), $\delta = 3,40$ (m, 4H, CH_2), $\delta = 3,86$ (m, 4H, CH_2) ppm.



Şekil 3.4 16-2-16 GYAM'a ait NMR spektrumu.

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta= 0,80$ (t, $J=6,8$ Hz, 6H, CH_3), $\delta= 1,24$ (m, 48H, CH_2), $\delta= 1,78$ (brs, 4H, CH_2), $\delta= 2,80$ (s, 12H, N- CH_3), $\delta= 3,02$ (m, 4H, CH_2), $\delta= 3,42$ (m, 4H, CH_2), $\delta= 3,50$ (m, 4H, CH_2) ppm (Şekil 3.4).

3.4 Deneysel Çalışma Yöntemi

Fenol ve 4-klorofenol adsorpsiyonunun incelendiği çalışmalarda etki eden çözeltinin pH değeri, çözelti derişimi, adsorban miktarı, sıcaklık, karıştırma hızı ve süresi gibi faktörleri incelemek üzere organik maddelerin standart çözeltilerinden kullanılacak hacimlerde karıştırılmıştır. Diğer tüm koşullar değiştirilerek en uygun durum ve optimum koşullar tespit edilmeye çalışılmıştır. Giderilen fenolik madde derişimleri çözeltide kalan fenolik madde analizleri ile ortaya çıkan farktan belirlenmiştir. Deney sonuçları UV-Vis spektrometre ile analiz edilerek belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerine uygulanmıştır. Bu eşitliklerin ışığında izoterm sabitleri hesaplanmıştır.

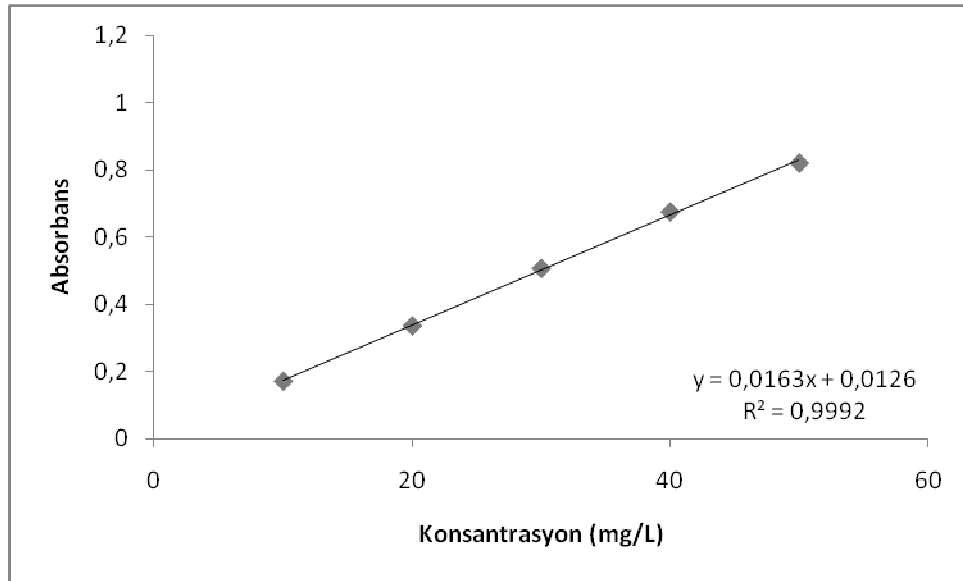
3.5 Standart Çözeltilerin Hazırlanması

Standart fenolik madde çözeltilerinin hazırlanması sırasında katı fenol, 4-klorofenol maddeleriyle bidistile su kullanılarak hazırlanan 1000 mg/L stok çözeltiden seyreltilerek kullanılmıştır. Stok çözeltilerden istenilen konsantrasyonlarda örnekler taze hazırlanarak kullanılmıştır.

3.6 Tayin Yöntemi

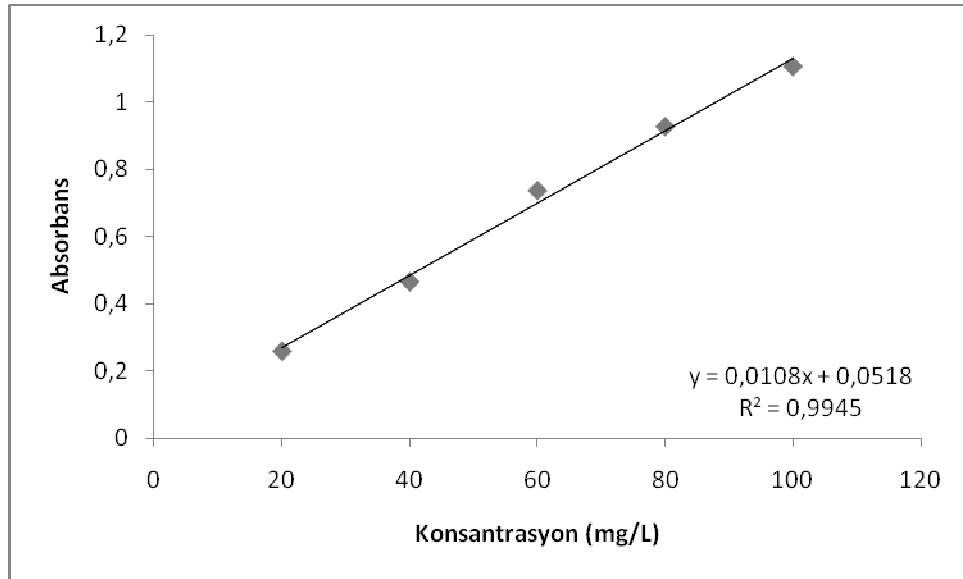
Adsorpsiyon olayının izlenmesi sırasında, metal iyonlarının derişimleri UV-Vis Spektrometresi kullanılarak belirlenmiştir. UV-Vis cihazının fenol için 10-50 mg/L ve 4-klorofenol için 20-100 mg/L derişim aralığında doğrusal cevap verdiği gözlenmiştir. Fenol ve 4-klorofenol için kalibrasyon verileri kalibrasyon grafikleri de Şekil 3.5 ve 3.6'da verilmiştir.

3.6.1 Fenol İçin Kalibrasyon Grafiği



Şekil 3.5 Fenol için kalibrasyon grafiği

3.6.2 4-klorofenol İçin Kalibrasyon Grafiği



Şekil 3.6 4-klorofenol için kalibrasyon grafiği

3.7 Modifiye Bentonit İle Yapılan Çalışmalarda Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

3.7.1 pH'ın Etkisi

Ortamın pH değeri, adsorpsiyon sırasında denge olaylarının yönünü belirlediği, adsorbanın yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve adsorplanan türleri etkilediğinden oldukça önemlidir. Modifiye bentonite üzerine fenol ve 4-klorofenol tutunmasında ortamın pH değerinin

etkisinin incelenmesi pH 1-9 aralığında yapılan deneylerle belirlenmiştir. Şekil 9’da metal iyonlarının tutunması üzerine pH’ın etkisi gösterilmiştir. Çözeltilerin pH değerleri 1M HCl, 0,1M HCl, 1 M NH₃ ve 0,1 M NH₃ kullanılarak istenilen pH değerine ayarlanmıştır. Bu amaçla 50 mg/L derişim ve 50 mL hacim değerine sahip fenol ve 100 mg/L derişim ve 50 mL hacim değerine sahip 4-klorofenol çözeltileri pH 1-9 aralığındaki değerlere ayarlanarak fenol ve 4-klorofenol çözeltileri içerisine sırasıyla 0,5 g ve 0,2 g modifiye bentonit ilave edilmiş 250 rpm hızda, oda sıcaklığında ve 60 dakika süre ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışım 60 rpm hızda 5 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan fenol ve 4-klorofenol derişimleri UV-Vis spektrometri cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki fenol ve 4-klorofenol derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan fenol ve 4-klorofenol miktarları hesaplanmıştır. Bu işlem tüm modifiye bentonit çeşitlerine uygulanmıştır. Tablo 3.4-3.8 arasında fenol ve Tablo 3.9-3.12 arasında 4-klorofenol için uzaklaştırma yüzdesi değerleri ve Şekil 3.7 ve 3.8’de adsorban miktarı ile uzaklaştırılan fenol ve 4-klorofenol yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir.

Tablo 3.4 14-4-14 organobentonit ile fenol gideriminde pH çalışmasının sonuçları

Organobentonit	pH	Başlangıç fenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan fenol konsantrasyonu (mg/L)	Fenol uzaklaştırma (%)
14-4-14 organobentonit	1,09	41,91	38,20	8,84
	2,00	46,20	39,42	14,68
	3,03	46,40	37,43	19,34
	3,91	45,93	35,54	22,60
	4,89	45,40	35,16	22,56
	6,13	46,26	35,39	23,51
	7,03	41,61	31,40	24,53
	8,03	44,57	33,09	25,76
	8,95	45,57	33,70	26,05

Tablo 3.5 12-4-12 organobentonit ile fenol gideriminde pH çalışmasının sonuçları

Organobentonit	pH	Başlangıç fenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan fenol konsantrasyonu (mg/L)	Fenol uzaklaştırma (%)
12-4-12 organobentonit	1,09	41,91	38,57	7,95
	2,00	46,20	39,71	14,06
	3,03	46,40	37,88	18,37
	3,91	45,93	35,83	21,98
	4,89	45,40	35,42	21,98
	6,13	46,26	35,40	23,47
	7,03	41,61	31,64	23,95
	8,03	44,57	33,45	24,95
	8,95	45,57	33,39	26,72

Tablo 3.6 16-4-16 organobentonit ile fenol gideriminde pH çalışmasının sonuçları

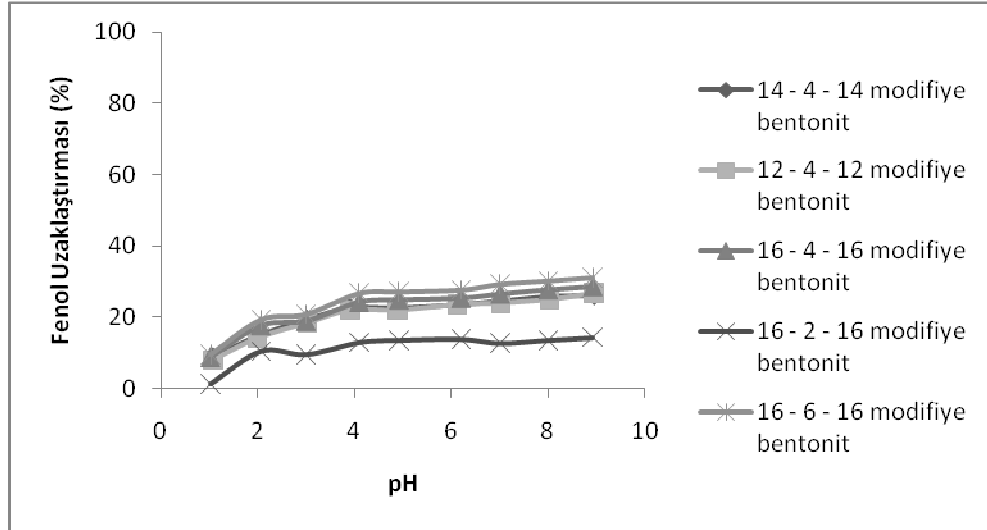
Organobentonit	pH	Başlangıç fenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan fenol konsantrasyonu (mg/L)	Fenol uzaklaştırma (%)
16-4-16 organobentonit	1,03	43,04	39,24	8,83
	2,07	47,07	38,75	17,67
	3,00	46,72	37,87	18,95
	4,10	46,63	35,33	24,22
	4,92	46,53	34,97	24,86
	6,20	46,29	34,55	25,37
	7,01	44,37	32,61	26,50
	8,00	45,65	33,00	27,70
	8,92	45,82	32,73	28,56

Tablo 3.7 16-2-16 organobentonit ile fenol gideriminde pH çalışmasının sonuçları

Organobentonit	pH	Başlangıç fenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan fenol konsantrasyonu (mg/L)	Fenol uzaklaştırma (%)
16-2-16 organobentonit	1,03	43,04	42,52	1,20
	2,07	47,07	42,13	10,49
	3,00	46,72	42,27	9,54
	4,10	46,63	40,59	12,95
	4,92	46,53	40,22	13,58
	6,20	46,29	39,87	13,87
	7,01	44,37	38,73	12,71
	8,00	45,65	39,46	13,56
	8,92	45,82	39,26	14,31

Tablo 3.8 16-6-16 organobentonit ile fenol gideriminde pH çalışmasının sonuçları

Organobentonit	pH	Başlangıç fenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan fenol konsantrasyonu (mg/L)	Fenol uzaklaştırma (%)
16-6-16 organobentonit	1,03	43,04	38,96	9,47
	2,07	47,07	37,99	19,29
	3,00	46,72	37,00	20,82
	4,10	46,63	34,18	26,69
	4,92	46,53	33,91	27,13
	6,20	46,29	33,48	27,67
	7,01	44,37	31,38	29,27
	8,00	45,65	31,86	30,21
	8,92	45,82	31,55	31,15



Şekil 3.7 Fenolün modifiye bentonite tutunması üzerine pH'ın etkisi

Tablo 3.9 14-4-14 organobentonit ile 4-klorofenol gideriminde pH çalışmasının sonuçları

Organobentonit	pH	Başlangıç 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	4-klorofenol uzaklaştırma (%)
14-4-14 organobentonit	1,09	126,75	38,20	69,86
	2,00	116,01	39,42	66,02
	3,03	124,59	37,43	69,96
	3,91	126,72	35,54	71,95
	4,89	123,76	35,16	71,59
	6,13	111,48	35,39	68,26
	7,03	113,90	31,40	72,43
	8,03	121,79	33,09	72,83
	8,95	108,59	33,70	68,97

Tablo 3.10 12-4-12 organobentonit ile 4-klorofenol gideriminde pH çalışmasının sonuçları

Organobentonit	pH	Başlangıç 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide kalan 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	4-klorofenol uzaklaştırma (%)
12-4-12 organobentonit	1,09	103,10	78,82	23,55
	2,00	106,70	87,35	18,14
	3,03	112,10	93,11	16,94
	3,91	110,14	83,03	24,62
	4,89	108,61	77,67	28,49
	6,13	102,40	72,45	29,25
	7,03	104,21	73,85	29,13
	8,03	101,85	66,64	34,57
	8,95	96,23	70,61	26,62

Tablo 3.11 16-4-16 organobentonit ile 4-klorofenol gideriminde pH çalışmasının sonuçları

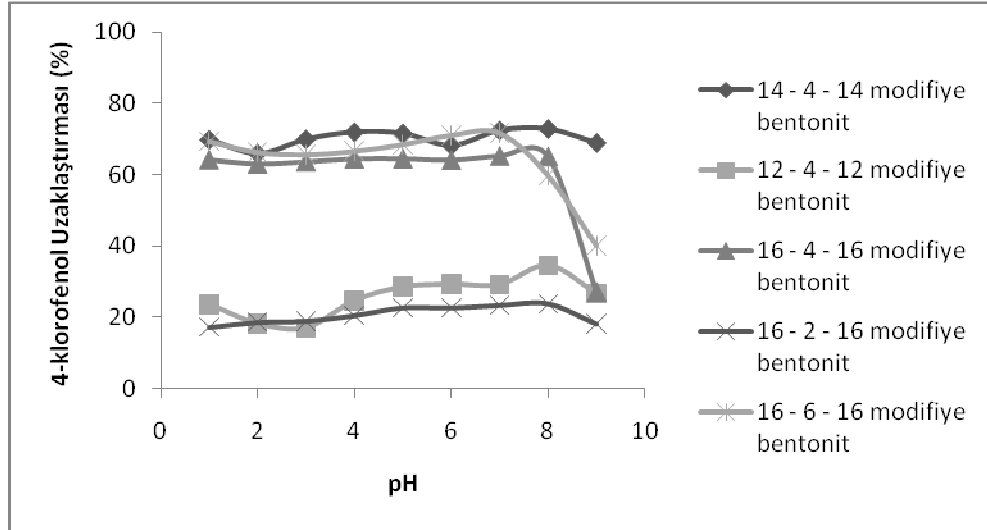
Organobentonit	pH	Başlangıç 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide kalan 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	4-klorofenol uzaklaştırma (%)
16-4-16 organobentonit	1,03	103,10	36,92	64,19
	2,07	106,70	79,06	63,02
	3,00	112,10	77,71	63,63
	4,10	110,14	70,54	64,47
	4,92	108,61	67,46	64,5
	6,20	102,40	68,31	64,1
	7,01	104,21	32,61	65,26
	8,00	101,85	33,00	65,11
	8,92	96,23	32,73	27,23

Tablo 3.12 16-2-16 organobentonit ile 4-klorofenol gideriminde pH çalışmasının sonuçları

Organobentonit	pH	Başlangıç 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	4-klorofenol uzaklaştırma (%)
16-2-16 organobentonit	1,03	126,75	104,89	17,25
	2,07	116,01	94,38	18,64
	3,00	124,59	100,96	18,96
	4,10	126,72	100,73	20,51
	4,92	123,76	95,76	22,63
	6,20	111,48	86,31	22,58
	7,01	113,90	87,35	23,31
	8,00	121,79	92,88	23,74
	8,92	108,59	88,82	18,21

Tablo 3.13 16-6-16 organobentonit ile 4-klorofenol gideriminde pH çalışmasının sonuçları

Organobentonit	pH	Başlangıç 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	4-klorofenol uzaklaştırma (%)
16-6-16 organobentonit	1,03	103,10	31,69	69,26
	2,07	106,70	36,07	66,20
	3,00	112,10	38,59	65,57
	4,10	110,14	36,84	66,55
	4,92	108,61	34,30	68,42
	6,20	102,40	29,70	71,00
	7,01	104,21	29,62	71,58
	8,00	101,85	41,01	59,73
	8,92	96,23	57,61	40,13



Şekil 3.8 4-klorofenolün modifiye bentonite tutunması üzerine pH'ın etkisi

3.7.2 Konsantrasyonun Etkisi

Fenol ve 4-klorofenollerin modifiye bentonit üzerine tutunmasına bu maddelerin derişimlerinin etkisi incelenmiştir. Bu çalışma için fenol ve 4-klorofenol ile ayrı ayrı 10, 25, 50, 100, 250 mg/L derişimlerinde ve 50 mL hacminde birer seri çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir fenol çözeltisi içerisine 0,5 g modifiye bentonit ve her bir 4-klorofenol çözeltisi içerisine 0,2 g modifiye bentonit ilave edilerek oda sıcaklığında ve çözeltinin pH'sında 30 dakika süre ile 250 rpm hızda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışım 60 rpm hızda 5 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan fenol ve 4-klorofenol derişimleri UV-Vis spektrometri cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki fenol ve 4-klorofenol derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan fenol ve 4-klorofenol miktarları hesaplanmıştır. Bu işlem tüm modifiye bentonit çeşitlerine uygulanmıştır. Tablo 3.14-3.18 arasında fenol ve Tablo 3.19-3.22 arasında 4-klorofenol için uzaklaştırma yüzdesi değerleri ve Şekil 3.9 ve 3.10'da adsorban miktarı ile uzaklaştırılan fenol ve 4-klorofenol yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir.

Tablo 3.14 14-4-14 organobentonit ile fenol gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Başlangıç fenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide kalan fenol konsantrasyonu (mg/L)	Fenol uzaklaştırma (%)
14-4-14 organobentonit	10,53	8,67	17,62
	27,80	22,15	20,34
	51,63	37,58	27,21
	103,10	75,69	26,59
	249,62	188,34	24,55

Tablo 3.15 12-4-12 organobentonit ile fenol gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Başlangıç fenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide kalan fenol konsantrasyonu (mg/L)	Fenol uzaklaştırma (%)
12-4-12 organobentonit	10,53	8,41	20,16
	27,80	20,48	26,32
	51,63	36,45	29,41
	103,10	75,13	27,13
	249,62	183,45	26,51

Tablo 3.16 16-4-16 organobentonit ile fenol gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları

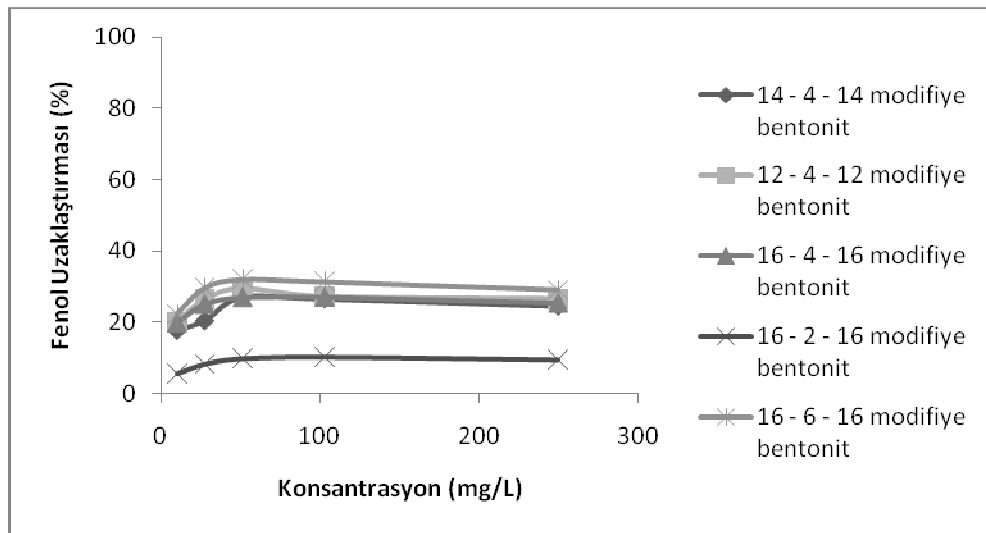
Organobentonit	Başlangıç fenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide kalan fenol konsantrasyonu (mg/L)	Fenol uzaklaştırma (%)
16-4-16 organobentonit	10,53	8,42	20,03
	27,80	20,82	25,12
	51,63	37,71	26,97
	103,10	75,21	27,05
	249,62	186,04	25,47

Tablo 3.17 16-2-16 organobentonit ile fenol gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Başlangıç fenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan fenol konsantrasyonu (mg/L)	Fenol uzaklaştırma (%)
16-2-16 organobentonit	10,53	9,94	5,61
	27,80	25,49	8,30
	51,63	46,52	9,89
	103,10	92,46	10,32
	249,62	225,83	9,53

Tablo 3.18 16-6-16 organobentonit ile fenol gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Başlangıç fenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan fenol konsantrasyonu (mg/L)	Fenol uzaklaştırma (%)
16-6-16 organobentonit	10,53	8,18	22,30
	27,80	19,54	29,72
	51,63	35,05	32,11
	103,10	70,73	31,40
	249,62	176,91	29,13



Şekil 3.9 Fenolün modifiye bentonite tutunması üzerine konsantrasyonunun etkisi

Tablo 3.19 14-4-14 organobentonit ile 4-klorofenol gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Başlangıç 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	4-klorofenol uzaklaştırma (%)
14-4-14 organobentonit	11,12	7,40	33,46
	28,90	15,45	46,54
	49,84	27,83	44,16
	102,33	64,99	36,49
	253,61	166,05	34,53

Tablo 3.20 12-4-12 organobentonit ile 4-klorofenol gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Başlangıç 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	4-klorofenol uzaklaştırma (%)
12-4-12 organobentonit	11,12	6,55	41,12
	28,90	16,40	43,26
	49,84	25,31	49,21
	102,33	58,23	43,10
	253,61	155,89	38,53

Tablo 3.21 16-4-16 organobentonit ile 4-klorofenol gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları

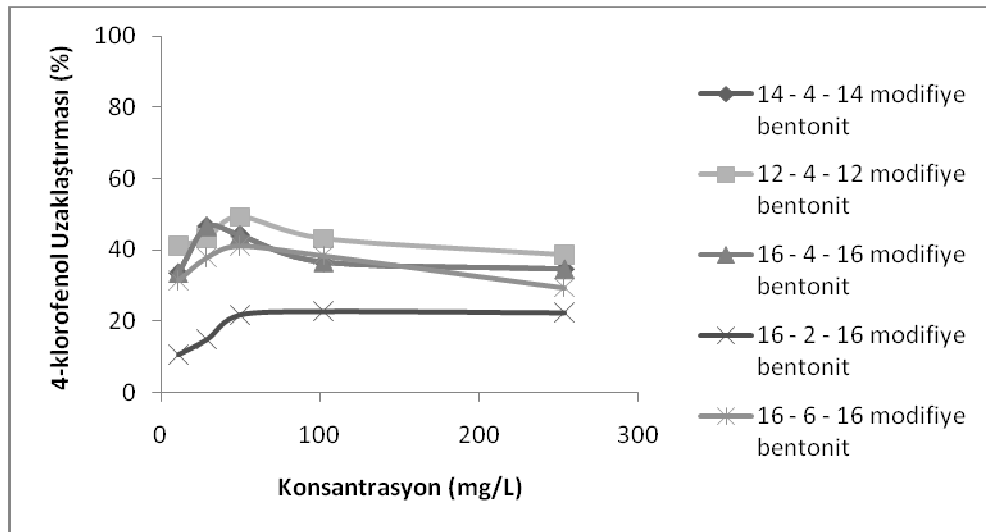
Organobentonit	Başlangıç 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	4-klorofenol uzaklaştırma (%)
16-4-16 organobentonit	11,12	7,40	33,46
	28,90	15,45	46,54
	49,84	27,83	44,16
	102,33	64,99	36,49
	253,61	166,05	34,53

Tablo 3.22 16-2-16 organobentonit ile 4-klorofenol gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Başlangıç 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	4-klorofenol uzaklaştırma (%)
16-2-16 organobentonit	11,12	9,93	10,71
	28,90	24,58	14,96
	49,84	38,96	21,83
	102,33	79,02	22,78
	253,61	196,78	22,41

Tablo 3.23 16-6-16 organobentonit ile 4-klorofenol gideriminde konsantrasyon çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Başlangıç 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	4-klorofenol uzaklaştırma (%)
16-6-16 organobentonit	11,12	7,61	31,52
	28,90	17,94	37,93
	49,84	29,33	41,16
	102,33	63,01	38,42
	253,61	179,05	29,40



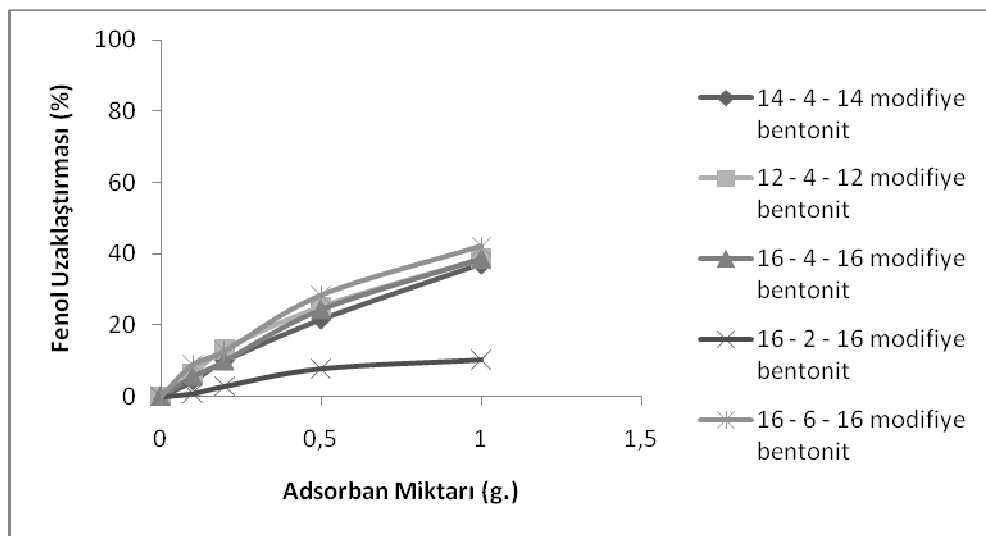
Şekil 3.10 4-klorofenolün modifiye bentonite tutunması üzerine konsantrasyonunun etkisi

3.7.3 Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorban miktarının yetersiz olması adsorpsiyon işleminin etkin bir şekilde gerçekleşmesine engel olmakta, gerekenden fazla olması ise gereksiz ekonomik ve deneysel yük anlamına gelmektedir. Bu nedenle modifiye bentonit üzerine fenol ve 4-klorofenol tutunması işleminde en uygun adsorban miktarı belirlenmiştir. Bu amaçla, 50 mL hacim ve 50 mg/L derişime sahip standart fenol ve 50 mL hacim ve 100 mg/L derişime sahip standart 4-klorofenol çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler içerisine 0,1, 0,2, 0,5 ve 1,0 g miktarlarında modifiye bentonit ilave edilerek oda sıcaklığında ve çözeltilerin pH'sında ve 30 dakika süre ile 250 rpm hızda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışım 60 rpm hızda 5 dakika süre ile santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan fenol ve 4-klorofenol derişimleri UV-Vis spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki fenol ve 4-klorofenol derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan fenol ve 4-klorofenol miktarları hesaplanmıştır. Bu işlem tüm modifiye bentonit çeşitlerine uygulanmıştır. Tablo 3.24'de fenol ve Tablo 3.25'de 4-klorofenol için uzaklaştırma yüzdesi değerleri ve Şekil 3.11 ve 3.12'de adsorban miktarı ile uzaklaştırılan fenol ve 4-klorofenol yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir.

Tablo 3.24 Organobentonit ile fenol gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları

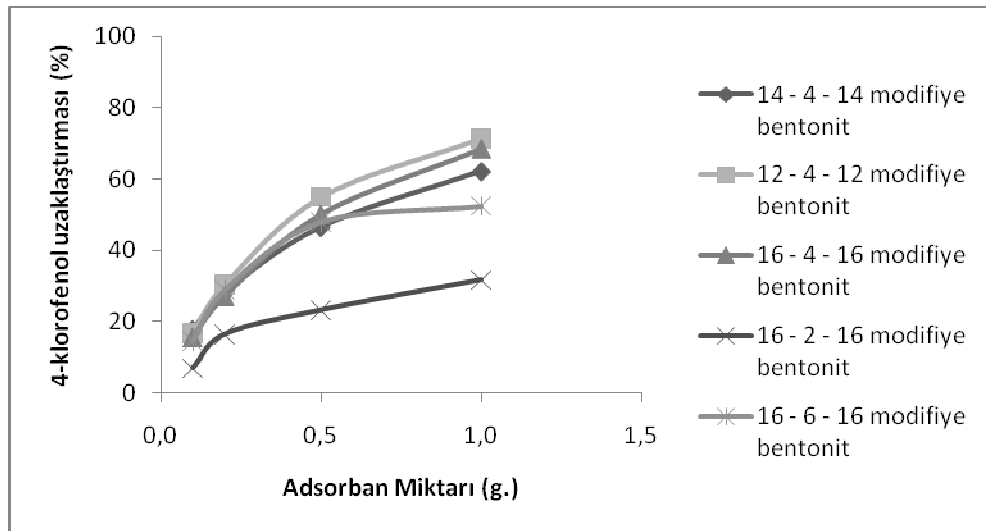
Organobentonit	Adsorban miktarı (g)	Başlangıç fenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide kalan fenol konsantrasyonu (mg/L)	Fenol uzaklaştırma (%)
14-4-14 organobentonit	0,10	46,17	44,17	4,34
	0,20	46,17	41,58	9,95
	0,50	46,17	36,25	21,49
	1,00	46,17	29,08	37,02
12-4-12 organobentonit	0,10	46,17	43,23	6,36
	0,20	46,17	40,07	13,22
	0,50	46,17	34,56	25,16
	1,00	46,17	28,37	38,55
16-4-16 organobentonit	0,10	46,17	43,57	5,63
	0,20	46,17	41,58	9,95
	0,50	46,17	34,95	24,31
	1,00	46,17	28,37	38,57
16-2-16 organobentonit	0,10	47,40	46,98	0,89
	0,20	47,40	46,03	2,88
	0,50	47,40	43,75	7,69
	1,00	47,40	42,59	10,16
16-6-16 organobentonit	0,10	47,40	43,12	9,04
	0,20	47,40	41,35	12,76
	0,50	47,40	33,96	28,35
	1,00	47,40	27,44	42,10



Şekil 3.11 Fenolün modifiye bentonite tutunması üzerine adsorban miktarının etkisi

Tablo 3.25 Organobentonit ile 4-klorofenol gideriminde adsorban miktarı çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Adsorban miktarı (g)	Başlangıç 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	4-klorofenol uzaklaştırma (%)
14-4-14 organobentonit	0,10	96,84	79,59	17,82
	0,20	96,84	69,55	28,18
	0,50	96,84	51,76	46,55
	1,00	96,84	36,60	62,20
12-4-12 organobentonit	0,10	96,84	80,63	16,74
	0,20	96,84	67,46	30,34
	0,50	96,84	43,65	54,92
	1,00	96,84	27,69	71,41
16-4-16 organobentonit	0,10	96,84	81,62	15,72
	0,20	96,84	70,46	27,24
	0,50	96,84	48,31	50,11
	1,00	96,84	30,52	68,49
16-2-16 organobentonit	0,10	95,32	88,74	6,90
	0,20	95,32	79,66	16,43
	0,50	95,32	73,21	23,20
	1,00	95,32	65,12	31,68
16-6-16 organobentonit	0,10	95,32	81,36	14,64
	0,20	95,32	67,81	28,86
	0,50	95,32	49,52	48,04
	1,00	95,32	45,34	52,43



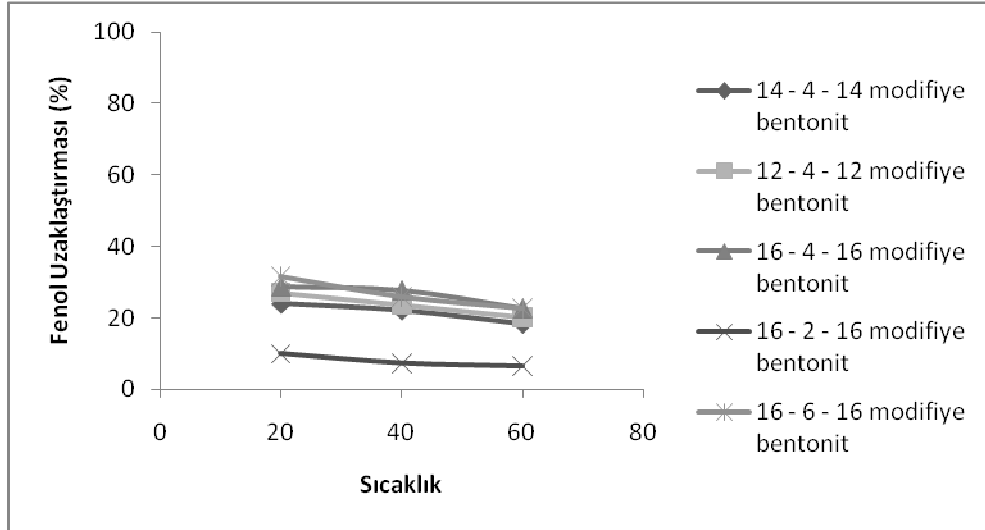
Şekil 3.12 4-klorofenolün modifiye bentonite tutunması üzerine adsorban miktarının etkisi

3.7.4 Sıcaklığın Etkisi

Fenol ve 4-klorofenollerin modifiye bentonit üzerine tutunmasına sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Bu çalışma için 50 mg/L derişimlerinde ve 50 mL hacminde fenol ve 100 mg/L derişimlerinde ve 50 mL hacminde 4-klorofenol çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir fenol çözeltisi içerisine 0,5 g modifiye bentonit, her bir 4-klorofenol çözeltisi içerisine 0,2 g modifiye bentonit ilave edilerek çözeltilerin pH'sında 30 dakika süre ile 250 rpm hızda 20, 40 ve 60°C'ye ayarlanmış su banyosunda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışımlardan alınan 10 mL örnekler 60 rpm hızda 5 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan fenol ve 4-klorofenol derişimleri UV-Vis spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki fenol ve 4-klorofenol derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan fenol ve 4-klorofenol miktarları hesaplanmıştır. Bu işlem tüm modifiye bentonit çeşitlerine uygulanmıştır. Tablo 3.26'da fenol ve Tablo 3.27'de 4-klorofenol için uzaklaştırma yüzdesi değerleri ve Şekil 3.13 ve 3.14'de adsorban miktarı ile uzaklaştırılan fenol ve 4-klorofenol yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir.

Tablo 3.26 Organobentonit ile fenol gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları

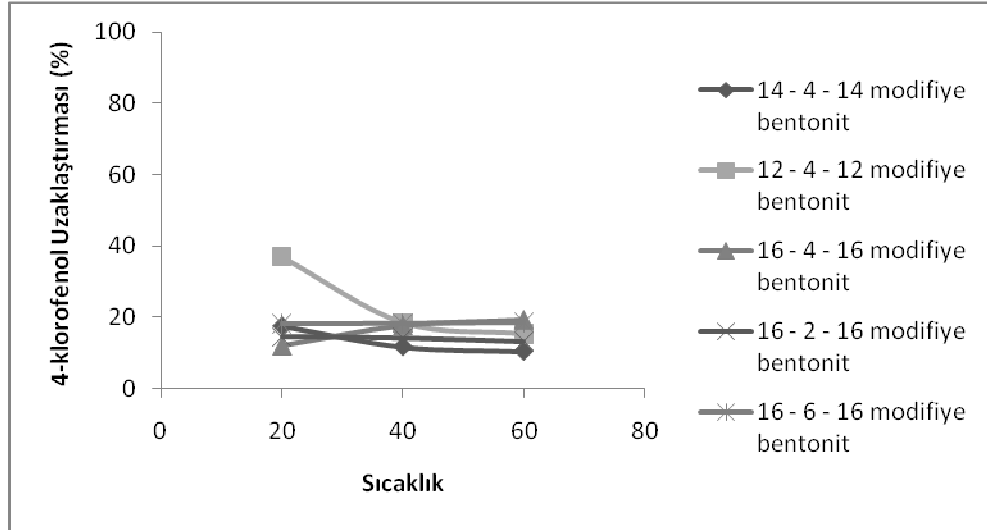
Organobentonit	Sıcaklık (°C)	Başlangıç fenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan fenol konsantrasyonu (mg/L)	Fenol uzaklaştırma (%)
14-4-14 organobentonit	20	47,40	36,03	23,98
	40	47,40	36,93	22,08
	60	47,40	38,73	18,28
12-4-12 organobentonit	20	47,40	34,55	27,10
	40	47,40	36,19	23,64
	60	47,40	37,88	20,08
16-4-16 organobentonit	20	46,17	32,93	28,69
	40	46,17	33,39	27,68
	60	46,17	35,69	22,70
16-2-16 organobentonit	20	46,17	41,58	9,95
	40	46,17	42,78	7,34
	60	46,17	43,19	6,46
16-6-16 organobentonit	20	48,27	32,99	31,66
	40	48,27	34,19	25,96
	60	48,27	35,71	22,67



Şekil 3.13 Fenolün modifiye bentonite tutunması üzerine sıcaklığın etkisi

Tablo 3.27 Organobentonit ile 4-klorofenol gideriminde sıcaklık çalışmasının sonuçları.

Organobentonit	Sıcaklık (°C)	Başlangıç 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	4-klorofenol uzaklaştırma (%)
14-4-14 organobentonit	20	98,60	81,35	17,50
	40	98,60	87,04	11,72
	60	98,60	88,32	10,43
12-4-12 organobentonit	20	98,60	62,16	36,96
	40	98,60	80,46	18,40
	60	98,60	83,62	15,19
16-4-16 organobentonit	20	98,60	86,85	11,92
	40	98,60	81,19	17,66
	60	98,60	79,58	19,29
16-2-16 organobentonit	20	99,12	84,82	14,43
	40	99,12	85,13	14,11
	60	99,12	85,99	13,25
16-6-16 organobentonit	20	99,12	81,05	18,23
	40	99,12	80,89	18,39
	60	99,12	80,67	18,61



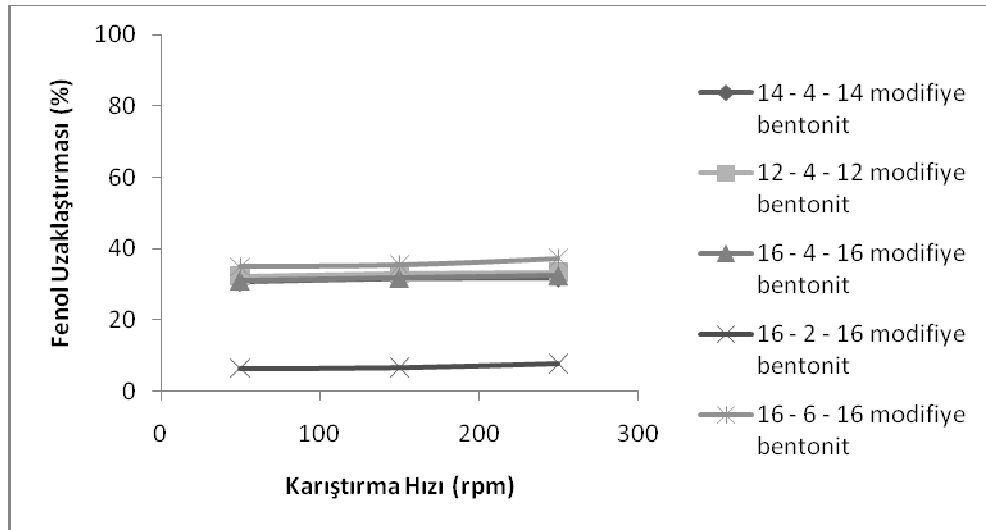
Şekil 3.14 4-klorofenolün modifiye bentonite tutunması üzerine sıcaklığın etkisi

3.7.5 Karıştırma Hızının Etkisi

Fenol ve 4-klorofenollerin modifiye bentonit üzerine tutunmasına karıştırma hızının etkisi incelenmiştir. Bu çalışma için 50 mg/L derişimlerinde ve 50 mL hacminde fenol ve 100 mg/L derişimlerinde ve 50 mL hacminde 4-klorofenol çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir fenol çözeltisi içerisine 0,5 g modifiye bentonit, her bir 4-klorofenol çözeltisi içerisine 0,2 g modifiye bentonit ilave edilerek oda sıcaklığında, çözeltilerin pH'ında 30 dakika süre ile 50, 150 ve 250 rpm hızda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışımlardan alınan 10 mL örnekler 60 rpm hızda 5 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan fenol ve 4-klorofenol derişimleri UV-Vis spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki fenol ve 4-klorofenol derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan fenol ve 4-klorofenol miktarları hesaplanmıştır. Bu işlem tüm modifiye bentonit çeşitlerine uygulanmıştır. Tablo 3.28'de fenol ve Tablo 3.29'da 4-klorofenol için uzaklaştırma yüzdesi değerleri ve Şekil 3.15 ve 3.16'da adsorban miktarı ile uzaklaştırılan fenol ve 4-klorofenol yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir.

Tablo 3.28 Organobentonit ile fenol gideriminde karıştırma hızı çalışmasının sonuçları

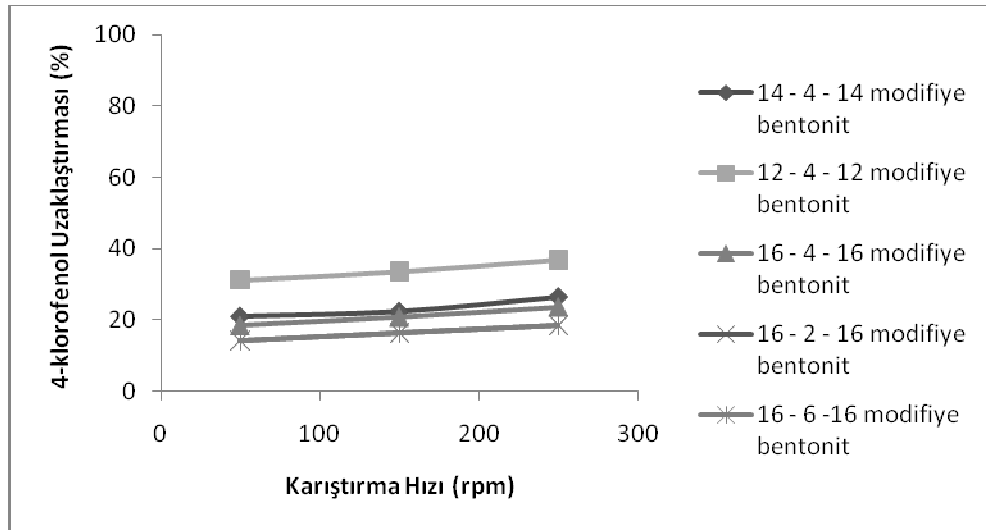
Organobentonit	Karıştırma hızı (rpm)	Başlangıç fenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan fenol konsantrasyonu (mg/L)	Fenol uzaklaştırma (%)
14-4-14 organobentonit	250	48,27	32,93	31,78
	150	48,27	32,98	31,68
	50	48,27	33,50	30,60
12-4-12 organobentonit	250	48,27	32,16	32,38
	150	48,27	32,29	31,69
	50	48,27	32,67	30,95
16-4-16 organobentonit	250	48,64	32,89	32,38
	150	48,64	33,22	31,69
	50	48,64	33,59	30,95
16-2-16 organobentonit	250	48,64	44,88	7,73
	150	48,64	45,37	6,71
	50	48,64	45,51	6,43
16-6-16 organobentonit	250	48,64	30,47	37,36
	150	48,64	31,44	35,35
	50	48,64	31,66	34,90



Şekil 3.15 Fenolün modifiye bentonite tutunması üzerine karıştırma hızının etkisi

Tablo 3.29 Organobentonit ile 4-klorofenol gideriminde karıştırma hızı çalışmasının sonuçları

Organobentonit	Karıştırma hızı (rpm)	Başlangıç 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	4-klorofenol uzaklaştırma (%)
14-4-14 organobentonit	50	98,63	77,97	20,95
	150	98,63	76,63	22,31
	250	98,63	72,60	26,39
12-4-12 organobentonit	50	98,63	67,83	31,23
	150	98,63	65,53	33,56
	250	98,63	62,32	36,81
16-4-16 organobentonit	50	97,37	79,41	18,45
	150	97,37	77,05	20,87
	250	97,37	74,27	23,72
16-2-16 organobentonit	50	97,37	83,56	14,18
	150	97,37	81,44	16,36
	250	97,37	79,37	18,49
16-6-16 organobentonit	50	97,37	76,77	21,16
	150	97,37	76,29	21,65
	250	97,37	73,49	24,52



Şekil 3.16 4-klorofenolün modifiye bentonite tutunması üzerine karıştırma hızının etkisi

3.7.6 Kinetik Çalışma

Adsorban olarak kullanılan modifiye bentonitten 0,5' şer gramlık tartım alınarak 300 mL, 50 mg/L'lik fenol ve 100 mg/L'lik 4-klorofenol çözeltileriyle 3 saat süreyle oda sıcaklığında ve çözeltinin pH'sında karıştırma yapılmıştır. 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180. dakikalarda

çözeltilerden 10' ar mL örnek alınarak 60 rpm hızda 5 dakika santrifüj edilerek ayrılmış ve sulu fazda kalan fenol ve 4-klorofenol derişimleri UV-Vis spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki fenol ve 4-klorofenol derişimleri arasındaki fark yardımıyla tutunan yani uzaklaştırılan fenol ve 4-klorofenol miktarları hesaplanmıştır. Bu işlem tüm modifiye bentonit çeşitlerine uygulanmıştır. Tablo 3.30-3.34 arasında fenol ve tablo 3.35-3.39 arasında 4-klorofenol için uzaklaştırma yüzdesi değerleri ve Şekil 3.17 ve 3.18'de adsorban miktarı ile uzaklaştırılan fenol ve 4-klorofenol yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerine uygulanmıştır. Bu eşitliklerin ışığında izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Organobentonit ile fenol uzaklaştırmasına ait Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri Tablo 3.40'da, fenol uzaklaştırmasına ait Langmuir ve Freundlich izoterm grafileleri ise sırasıyla Şekil 3.19 ve 3.20'de verilmiştir. Organobentonit ile 4-klorofenol uzaklaştırmasına ait Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri Tablo 3.41'de, 4-klorofenol uzaklaştırmasına ait Langmuir ve Freundlich izoterm grafileleri ise sırasıyla Şekil 3.21 ve 3.22'de verilmiştir.

Tablo 3.30 14-4-14 organobentonit ile fenol giderimine ait kinetik çalışması değerleri

Organobentonit	Zaman (dk)	Başlangıç fenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan fenol konsantrasyonu (mg/L)	Fenol uzaklaştırma (%)
14-4-14 organobentonit	5,00	46,17	41,74	9,59
	10,00	46,17	38,78	16,01
	20,00	46,17	36,74	20,44
	30,00	46,17	34,41	25,49
	45,00	46,17	32,47	29,68
	60,00	46,17	31,10	32,64
	90,00	46,17	28,80	37,63
	120,00	46,17	27,01	41,51
	180,00	46,17	26,96	41,62

Tablo 3.31 12-4-12 organobentonit ile fenol giderimine ait kinetik çalışması değerleri

Organobentonit	Zaman (dk)	Başlangıç fenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide kalan fenol konsantrasyonu (mg/L)	Fenol uzaklaştırma (%)
12-4-12 organobentonit	5,00	48,27	42,44	12,07
	10,00	48,27	40,32	16,46
	20,00	48,27	37,49	22,34
	30,00	48,27	35,22	27,04
	45,00	48,27	31,13	35,50
	60,00	48,27	29,68	38,52
	90,00	48,27	28,03	41,92
	120,00	48,27	26,60	44,90
	180,00	48,27	26,29	45,54

Tablo 3.32 16-4-16 organobentonit ile fenol giderimine ait kinetik çalışması değerleri

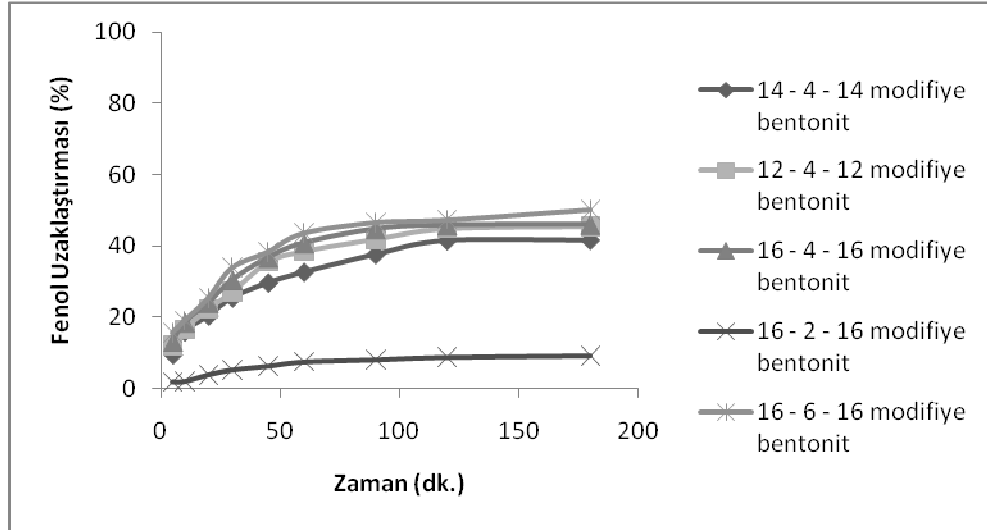
Organobentonit	Zaman (dk)	Başlangıç fenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide kalan fenol konsantrasyonu (mg/L)	Fenol uzaklaştırma (%)
16-4-16 organobentonit	5,00	48,27	41,88	13,22
	10,00	48,27	39,33	18,51
	20,00	48,27	36,65	24,07
	30,00	48,27	33,57	30,44
	45,00	48,27	30,54	36,72
	60,00	48,27	28,59	40,77
	90,00	48,27	26,69	44,70
	120,00	48,27	26,17	45,79
	180,00	48,27	26,08	45,98

Tablo 3.33 16-2-16 organobentonit ile fenol giderimine ait kinetik çalışması değerleri

Organobentonit	Zaman (dk)	Başlangıç fenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan fenol konsantrasyonu (mg/L)	Fenol uzaklaştırma (%)
16-2-16 organobentonit	5,00	48,27	47,40	1,80
	10,00	48,27	47,35	1,90
	20,00	48,27	46,44	3,78
	30,00	48,27	45,75	5,21
	45,00	48,27	45,24	6,27
	60,00	48,27	44,65	7,50
	90,00	48,27	44,35	8,11
	120,00	48,27	44,02	8,81
	180,00	48,27	43,79	9,27

Tablo 3.34 16-6-16 organobentonit ile fenol giderimine ait kinetik çalışması değerleri

Organobentonit	Zaman (dk)	Başlangıç fenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan fenol konsantrasyonu (mg/L)	Fenol uzaklaştırma (%)
16-6-16 organobentonit	5,00	47,48	40,03	15,69
	10,00	47,48	38,45	19,02
	20,00	47,48	35,43	25,38
	30,00	47,48	31,39	33,90
	45,00	47,48	29,26	38,37
	60,00	47,48	26,75	43,66
	90,00	47,48	25,35	46,62
	120,00	47,48	25,00	47,36
	180,00	47,48	23,64	50,21



Şekil 3.17 Fenolün modifiye bentonite tutunmasına ait kinetik çalışma grafiği

Tablo 3.35 14-4-14 organobentonit ile 4-klorofenol giderimine ait kinetik çalışması değerleri

Organobentonit	Zaman (dk)	Başlangıç 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	4-klorofenol uzaklaştırma (%)
14-4-14 organobentonit	5	46,17	41,74	9,59
	10	46,17	38,78	16,01
	20	46,17	36,74	20,44
	30	46,17	34,41	25,49
	45	46,17	32,47	29,68
	60	46,17	31,10	32,64
	90	46,17	28,80	37,63
	120	46,17	27,01	41,51
	180	46,17	26,96	41,62

Tablo 3.36 12-4-12 organobentonit ile 4-klorofenol giderimine ait kinetik çalışması değerleri

Organobentonit	Zaman (dk)	Başlangıç 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	4-klorofenol uzaklaştırma (%)
12-4-12 organobentonit	5	48,27	42,44	12,07
	10	48,27	40,32	16,46
	20	48,27	37,49	22,34
	30	48,27	35,22	27,04
	45	48,27	31,13	35,50
	60	48,27	29,68	38,52
	90	48,27	28,03	41,92
	120	48,27	26,60	44,90
	180	48,27	26,29	45,54

Tablo 3.37 16-4-16 organobentonit ile 4-klorofenol giderimine ait kinetik çalışması değerleri

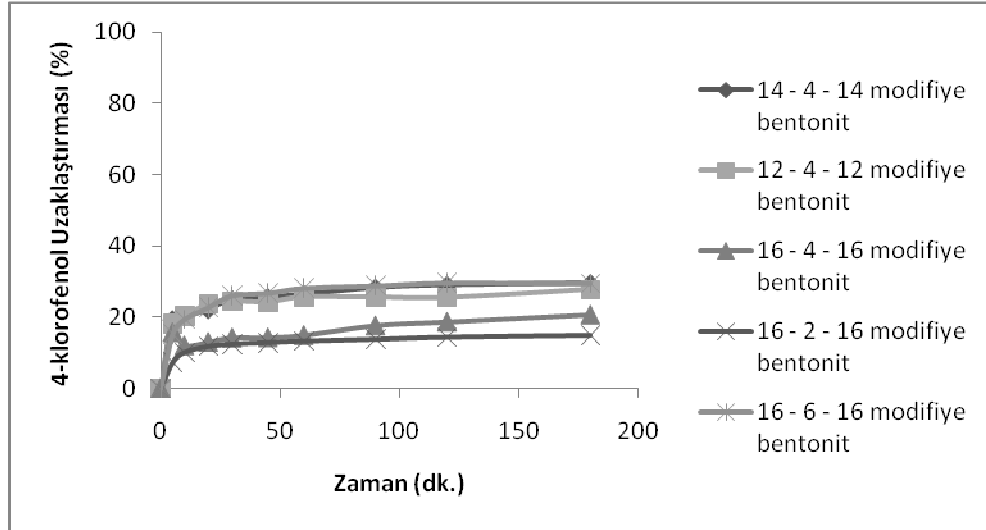
Organobentonit	Zaman (dk)	Başlangıç 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltide kalan 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	4-klorofenol uzaklaştırma (%)
16-4-16 organobentonit	5	48,27	41,88	13,22
	10	48,27	39,33	18,51
	20	48,27	36,65	24,07
	30	48,27	33,57	30,44
	45	48,27	30,54	36,72
	60	48,27	28,59	40,77
	90	48,27	26,69	44,70
	120	48,27	26,17	45,79
	180	48,27	26,08	45,98

Tablo 3.38 16-2-16 organobentonit ile 4-klorofenol giderimine ait kinetik çalışması değerleri

Organobentonit	Zaman (dk)	Başlangıç 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide kalan 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	4-klorofenol uzaklaştırma (%)
16-2-16 organobentonit	5,00	48,27	47,40	1,80
	10,00	48,27	47,35	1,90
	20,00	48,27	46,44	3,78
	30,00	48,27	45,75	5,21
	45,00	48,27	45,24	6,27
	60,00	48,27	44,65	7,50
	90,00	48,27	44,35	8,11
	120,00	48,27	44,02	8,81
	180,00	48,27	43,79	9,27

Tablo 3.39 16-6-16 organobentonit ile 4-klorofenol giderimine ait kinetik çalışması değerleri

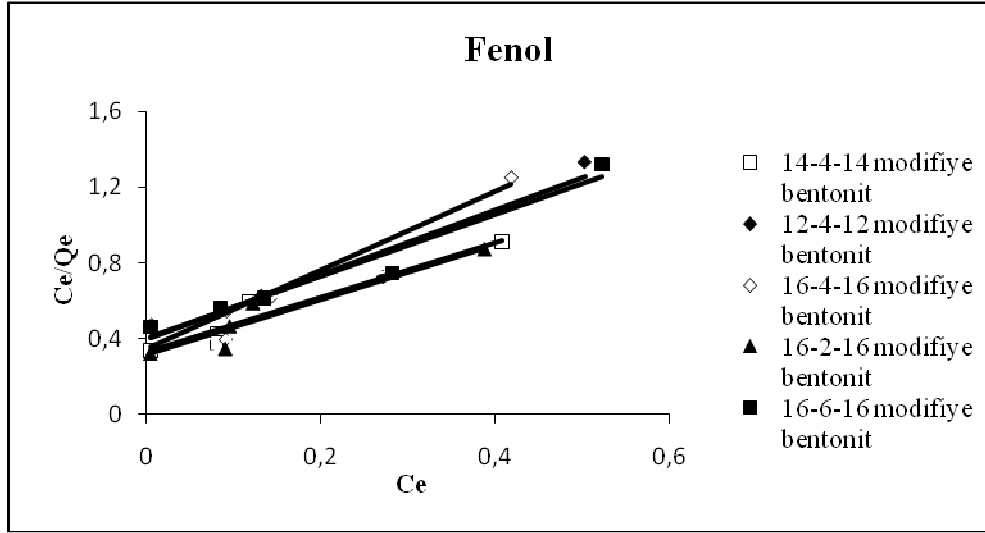
Organobentonit	Zaman (dk)	Başlangıç 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	Çözültide kalan 4-klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	4-klorofenol uzaklaştırma (%)
16-6-16 organobentonit	5,00	47,48	40,03	15,69
	10,00	47,48	38,45	19,02
	20,00	47,48	35,43	25,38
	30,00	47,48	31,39	33,90
	45,00	47,48	29,26	38,37
	60,00	47,48	26,75	43,66
	90,00	47,48	25,35	46,62
	120,00	47,48	25,00	47,36
	180,00	47,48	23,64	50,21



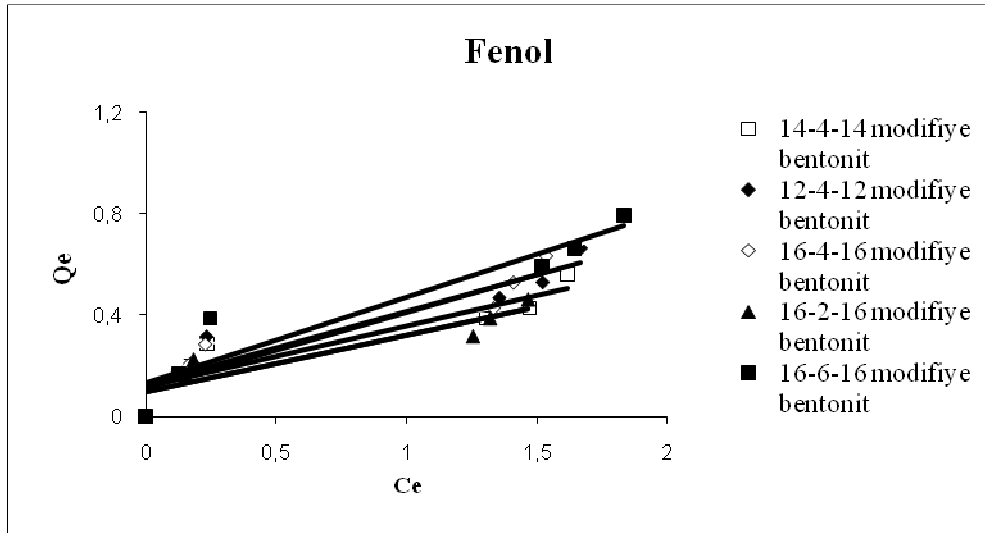
Şekil 3.18 4-klorofenolün modifiye bentonite tutunmasına ait kinetik çalışma grafiği

Tablo 3.40 Organobentonit ile fenol uzaklaştırmasına ait Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri

Modifiye bentonit	Langmuir izoterm metodu				Freundlich izoterm metodu			
	Fenol	b	Q_0	R^2	R_L	K_f	n	R^2
12-4-12		1,716	0,395	0,942	0,827	0,289	0,124	0,864
14-4-14		1,453	0,328	0,935	0,818	0,239	0,119	0,819
16-2-16		1,457	0,314	0,906	0,842	0,223	0,096	0,835
16-4-16		2,076	0,349	0,927	0,830	0,299	0,112	0,865
16-6-16		1,629	0,405	0,955	0,820	0,338	0,132	0,890



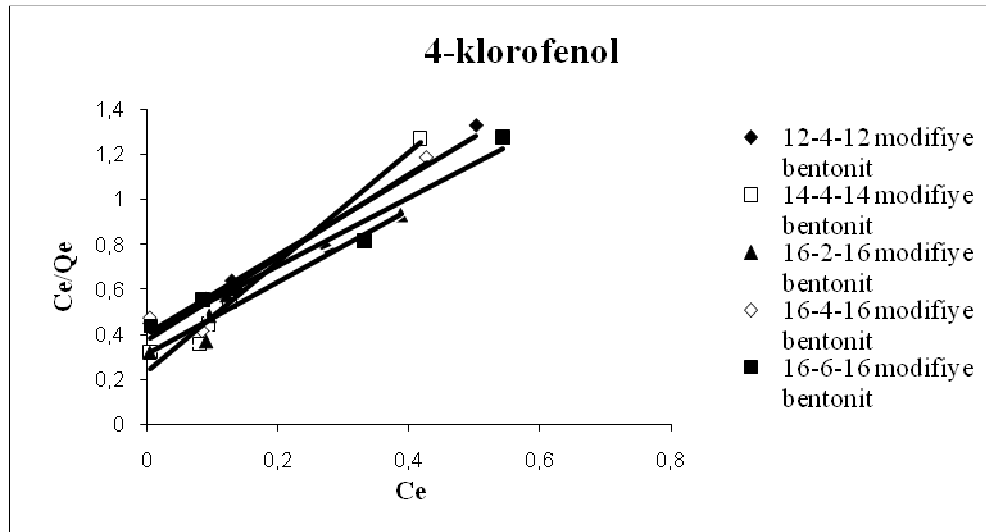
Şekil 3.19 Organobentonitle fenol uzaklaştırma çalışmasına ait Langmuir izoterm grafiği



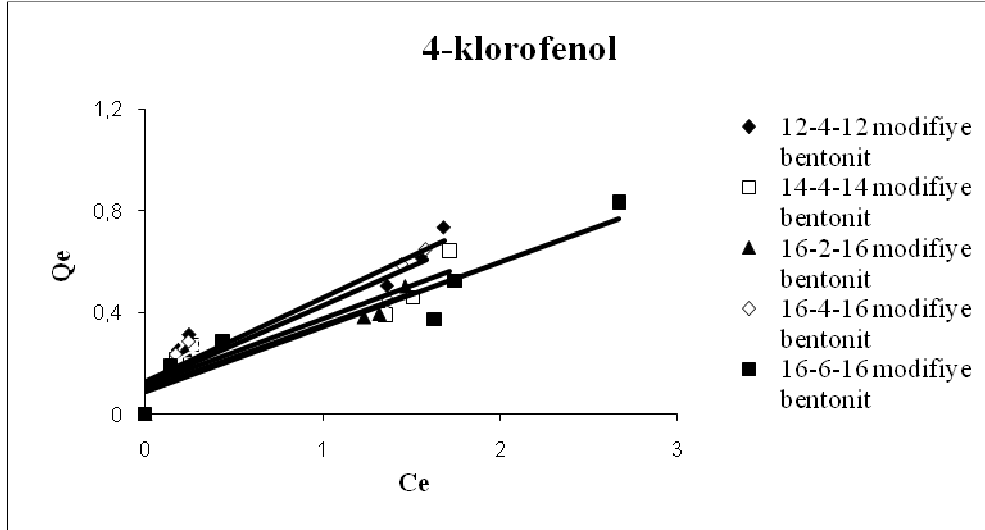
Şekil 3.20 Organobentonitle fenol uzaklaştırma çalışmasına ait Freundlich izoterm grafiği

Tablo 3.41 Organobentonit ile 4-klorofenol uzaklaştırmasına ait Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri

Modifiye bentonit	Langmuir izoterm metodu				Freundlich izoterm metodu		
	b	Q_0	R^2	R_L	K_f	n	R^2
12-4-12	1,742	0,403	0,971	0,835	0,329	0,128	0,891
14-4-14	2,433	0,237	0,980	0,827	0,262	0,112	0,837
16-2-16	1,610	0,312	0,947	0,840	0,250	0,101	0,857
16-4-16	1,839	0,377	0,941	0,827	0,308	0,120	0,872
16-6-16	1,504	0,405	0,973	0,838	0,255	0,087	0,902



Şekil 3.21 Organobentonit ile 4-klorofenol uzaklaştırma çalışmasına ait Langmuir izoterm grafiği



Şekil 3.22 Organobentonitle 4-klorofenol uzaklaştırma çalışmasına ait Freundlich izoterm grafiği

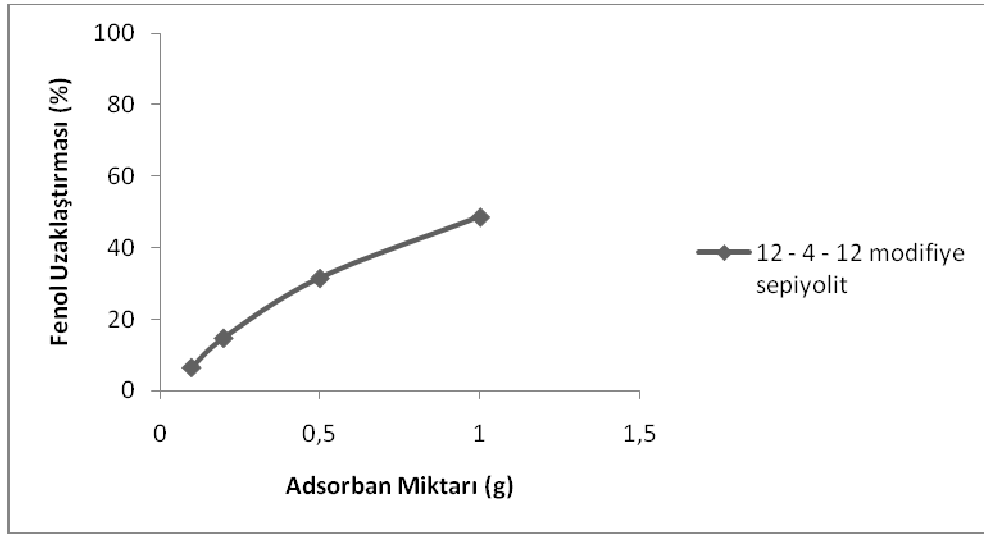
3.8 Modifiye Sepiyolit İle Yapılan Çalışmalarda Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

3.8.1 Adsorban Miktarının Etkisi

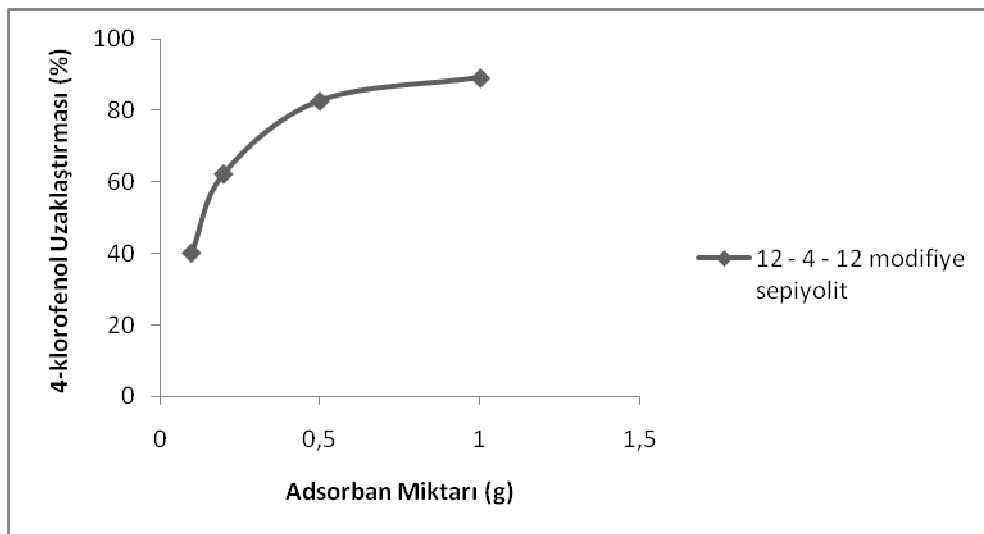
Adsorpsiyon sırasında adsorban miktarının yetersiz olması adsorpsiyonu engelleyecek yönde etki edeceğinden madde uzaklaştırılmasının tam olarak gerçekleşmesine engel olur. Adsorban miktarının fazla olması ise deneysel yük oluşturur. Ayrıca ekonomik açıdan tercih edilmez. Bu olumsuz etkileri engellemek için fenol ve 4-klorofenol uzaklaştırılmasında kullanılacak uygun adsorban miktarı belirlenmiştir. Bunun için 100 mg/L konsantrasyonda, 50 mL hacimde standart fenol ve 4-klorofenol çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin her birine sırasıyla 0,1-0,2-0,5-1 g miktarlarında modifiye sepiyolit ilave edilmiştir. Karışımlar oda sıcaklığında ve çözeltinin pH'sında 30 dakika süre ile 250 rpm hızda karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra da 5 dakika 60 rpm hızda santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonucu sulu fazda kalan fenol ve 4-klorofenol konsantrasyonu UV-Vis spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Başlangıçtaki fenol ve 4-klorofenol konsantrasyonu ile sulu fazda kalan fenol ve 4-klorofenol konsantrasyonu arasındaki fark tutunan yani uzaklaştırılan fenol ve 4-klorofenol miktarını verecektir. Tablo 3.42'de fenol ve 4-klorofenol için uzaklaştırma yüzdesi değerleri ve Şekil 3.23 ve 3.24'de adsorban miktarı ile uzaklaştırılan fenol ve 4-klorofenol yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir.

Tablo 3.42 12-4-12 organosepiyolit ile fenol ve 4-klorofenol giderimi çalışmasında adsorban miktarı değerleri

Adsorban Miktarı (g)	Fenol Uzaklaştırma (%)	4-klorofenol Uzaklaştırma (%)
0,10	6,54	40,17
0,20	14,81	62,29
0,50	31,58	82,71
1,00	48,70	89,17



Şekil 3.23 Fenolün modifiye sepiyolite tutunması üzerine adsorban miktarının etkisi



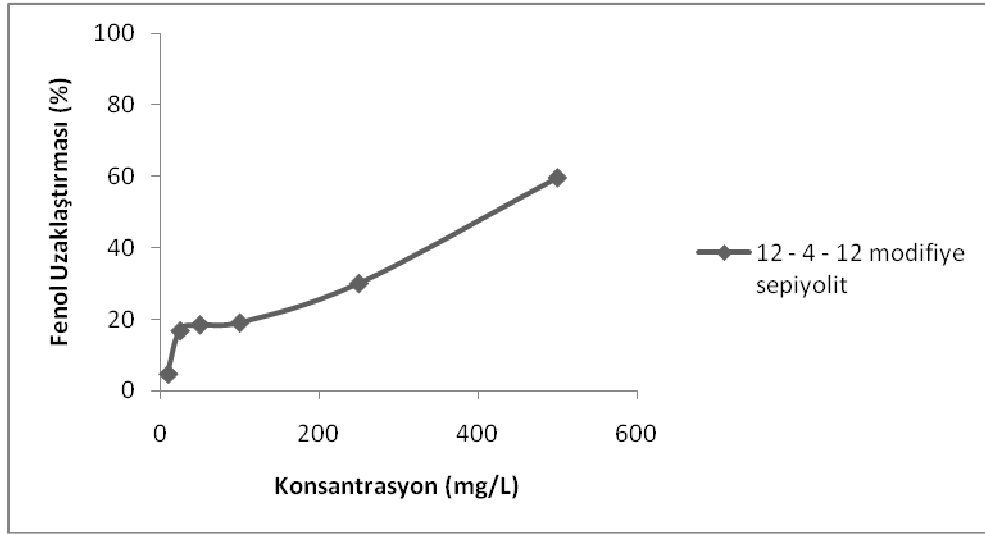
Şekil 3.24 4-klorofenolün modifiye sepiyolite tutunması üzerine adsorban miktarının etkisi

3.8.2 Konsantrasyonun Etkisi

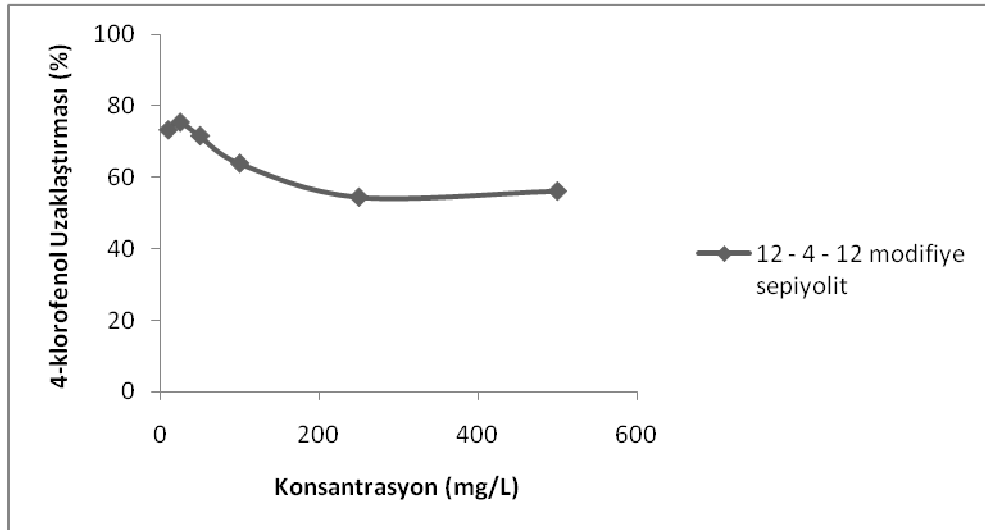
Fenol ve 4-klorofenolün modifiye sepiyolit üzerine olan adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi incelenmiştir. Bu çalışma için fenol ve 4-klorofenol ile ayrı ayrı 10, 25, 50, 100, 250, 500 mg/L derişimlerinde ve 50 mL hacminde birer seri çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir çözeltiye 0,2 g modifiye sepiyolit ilave edilmiştir. Karışımlar oda sıcaklığında ve çözeltinin pH'sında 30 dakika süre ile 250 rpm hızda karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra da 5 dakika 60 rpm hızda santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonucu sulu fazda kalan fenol ve 4-klorofenol derişimleri UV spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Başlangıçtaki fenol ve 4-klorofenol derişimleri ile sulu fazda kalan fenol ve 4-klorofenol derişimleri arasındaki fark tutunan yani uzaklaştırılan fenol ve 4-klorofenol miktarlarını verecektir. Tablo 3.43'de fenol ve 4-klorofenol için uzaklaştırma yüzdesi değerleri ve Şekil 3.25 ve 3.26'da konsantrasyon ile uzaklaştırılan fenol ve 4-klorofenol yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir.

Tablo 3.43 12-4-12 organosepiyolit ile fenol ve 4-klorofenol giderimi çalışmasında konsantrasyon değerleri

Konsantrasyon (mg/L)	Fenol Uzaklaştırma (%)	4-klorofenol Uzaklaştırma (%)
10	4,84	73,32
25	16,85	75,43
50	18,56	71,67
100	19,12	64,00
250	30,07	54,53
500	59,56	56,23



Şekil 3.25 Fenolün modifiye sepiyolite tutunması üzerine konsantrasyonunun etkisi



Şekil 3.26 4-klorofenolün modifiye sepiyolite tutunması üzerine konsantrasyonunun etkisi

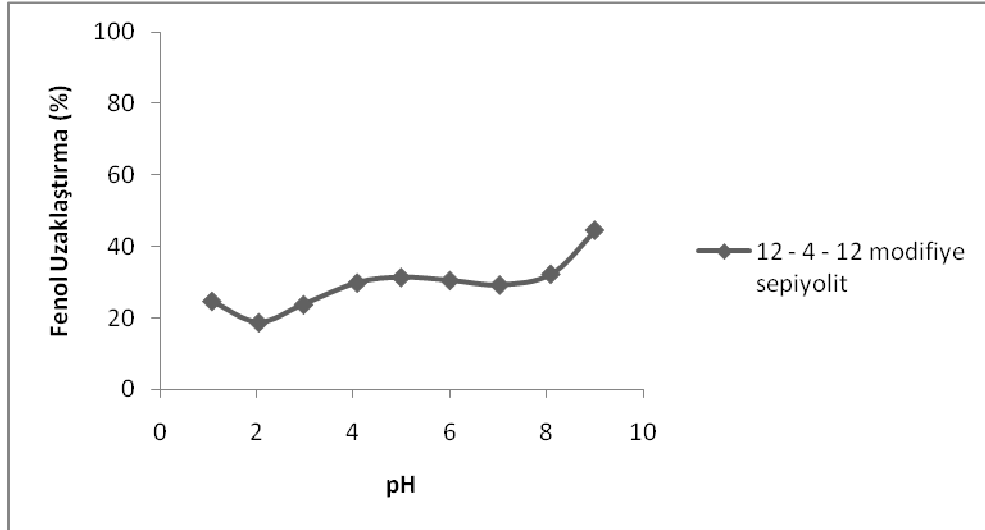
3.8.3 pH'nin Etkisi

Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH'ı adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Hidrojen (H^+) ve Hidroksil (OH^-) iyonlarının kuvvetli bir şekilde adsorbe olmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenmektedir. Asidik veya bazik bileşiğin iyonlaşması adsorpsiyonu etkilemekte ve pH'da iyonlaşma derecesini kontrol etmese de adsorpsiyonu etkilemektedir. Fenol ve 4-klorofenol'ün modifiye sepiyolit üzerine adsorpsiyonunu incelemek için; 1-9 pH aralığında çalışılmıştır. Çözeltilerin pH değerleri 1 M HCl, 0,1 M HCl, 1 M NH_3 ve 0,1 M NH_3 kullanılarak istenilen pH değerine ayarlanmıştır. Bu

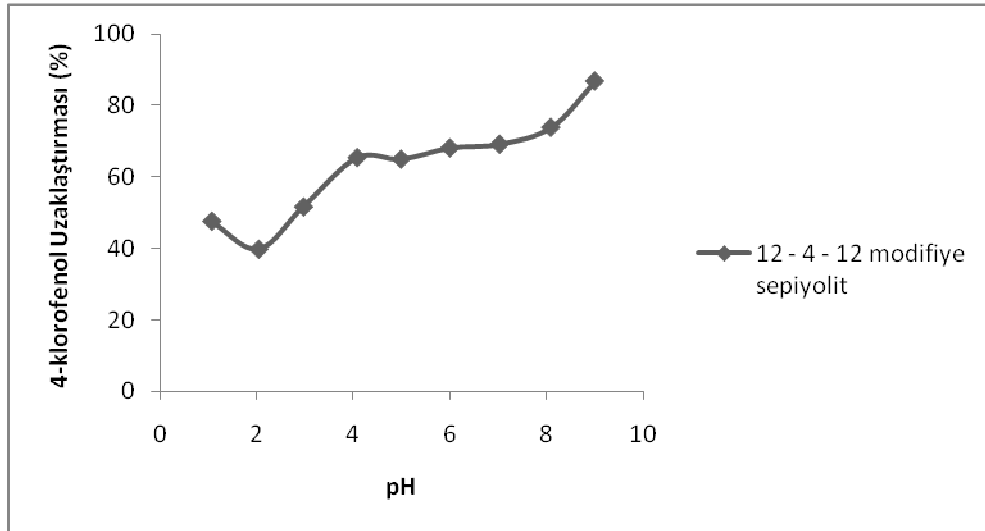
amaçla 100 mg/L derişim ve 50 mL hacim değerine sahip ayrı fenol ve 4-klorofenol çözeltileri pH 1-9 aralığındaki değerlere ayarlanarak fenol ve 4-klorofenol çözeltileri içerisine sırasıyla 0.5 g ve 0.2 g modifiye sepiyolit ilave edilmiştir. Karışımlar oda sıcaklığında 30 dakika süre ile 250 rpm hızda karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra da 5 dakika 60 rpm hızda santrifüj edilmiştir. Böylece pH'ın etkisiyle adsorplanan fenol ve 4-klorofenol çözeltilerinin konsantrasyonu belirlenmiştir. Başlangıçtaki fenol ve 4-klorofenol derişimleri ile sulu fazda kalan fenol ve 4-klorofenol derişimleri arasındaki fark tutunan yani uzaklaştırılan fenol ve 4-klorofenol miktarlarını verecektir. Tablo 3.44'de fenol ve 4-klorofenol için uzaklaştırma yüzdesi değerleri ve şekil 3.27 ve 3.26'da pH ile uzaklaştırılan fenol ve 4-klorofenol yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir.

Tablo 3.44 12-4-12 organosepiyolit ile fenol ve 4-klorofenol giderimi çalışmasında pH değerleri

pH	Fenol Uzaklaştırma (%)	4-klorofenol Uzaklaştırma (%)
1,07	24,71	47,51
2,04	18,80	39,68
2,97	23,76	51,53
4,08	29,80	65,31
4,99	31,34	64,87
6,00	30,47	68,04
7,03	29,19	69,06
8,09	32,22	73,78
9,00	44,41	86,73



Şekil 3.27 Fenolün modifiye sepiyolite tutunması üzerine pH'ın etkisi



Şekil 3.28 4-klorofenolün modifiye sepiyolite tutunması üzerine pH'ın etkisi

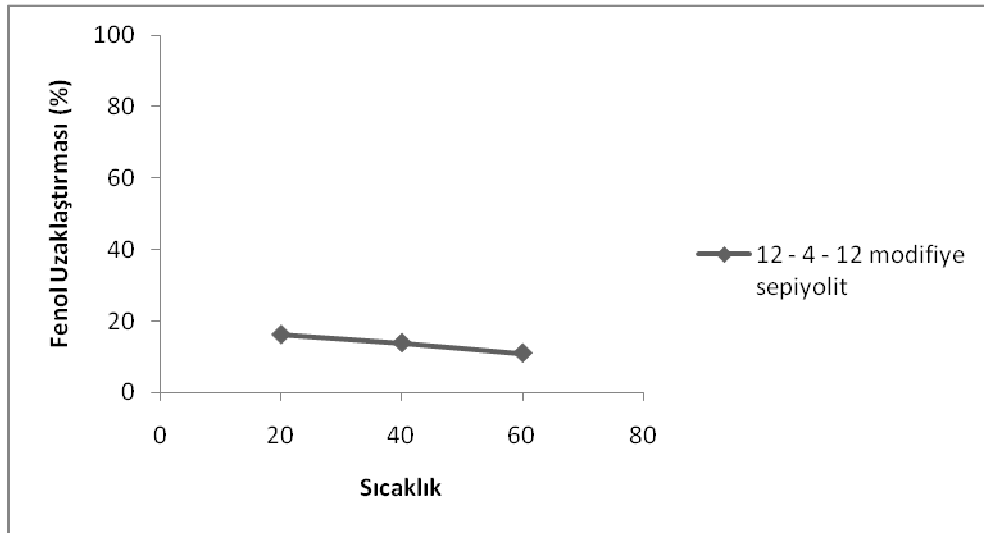
3.8.4 Sıcaklığın Etkisi

Adsorpsiyon tepkimeleri genellikle ekzotermik tepkimeler olduğu için sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon oranı artmaktadır. Adsorpsiyon işlemi bir denge olayı olduğundan, çok büyük sıcaklık düşüşleri adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilememektedir. Ayrıca sıcaklık arttıkça makro moleküllerin zincir esnekliği etkilenmekte ve desorpsiyona neden olabilmektedir. Bu sebeple fenol ve 4-klorofenolün modifiye sepiyolit üzerine adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi incelenmektedir. Bu çalışma için fenol ve 4-klorofenol çözeltilerinden 100 mg/L konsantrasyonunda 50 mL hacminde ayrı olarak 3'er adet fenol ve 4-klorofenol çözeltileri hazırlanmıştır. Çalışılan sıcaklık değerleri 20, 40 ve 60°C'dir. Her bir çözelti üzerine fenol için 0,5 g ve 4-klorofenol için 0.2 g modifiye sepiyolit ilave edilerek çözeltinin pH'ında

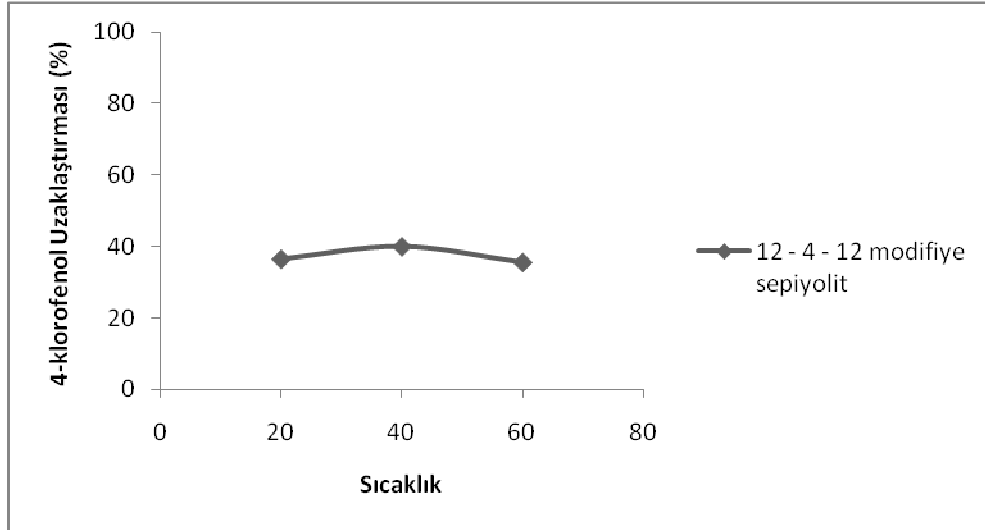
sırasıyla 20-40-60 °C sıcaklığa getirilmiş karıştırıcıda 30 dakika karıştırılır. Karışımlar 5 dakika 60 rpm hızda santrifüjlenir. Sulu faz UV-Vis spektrofotometrede analiz edilir. Böylece sıcaklık etkisiyle adsorplanan fenol ve 4-klorofenol konsantrasyonu belirlenir. Başlangıçtaki fenol ve 4-klorofenol derişimleri ile sulu fazda kalan fenol ve 4-klorofenol derişimleri arasındaki fark tutunan yani uzaklaştırılan fenol ve 4-klorofenol miktarlarını verecektir. Tablo 3.45’de fenol ve 4-klorofenol için uzaklaştırma yüzdesi değerleri ve şekil 3.29 ve 3.30’da sıcaklık ile uzaklaştırılan fenol ve 4-klorofenol yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir.

Tablo 3.45 12-4-12 Organosepiyolit ile fenol ve 4-klorofenol giderimi çalışmasında sıcaklık değerleri

Sıcaklık (°C)	Fenol Uzaklaştırma (%)	4-klorofenol Uzaklaştırma (%)
20	16,14	36,48
40	13,85	39,94
60	11,01	35,57



Şekil 3.29 Fenolün modifiye sepiyolite tutunması üzerine sıcaklığın etkisi



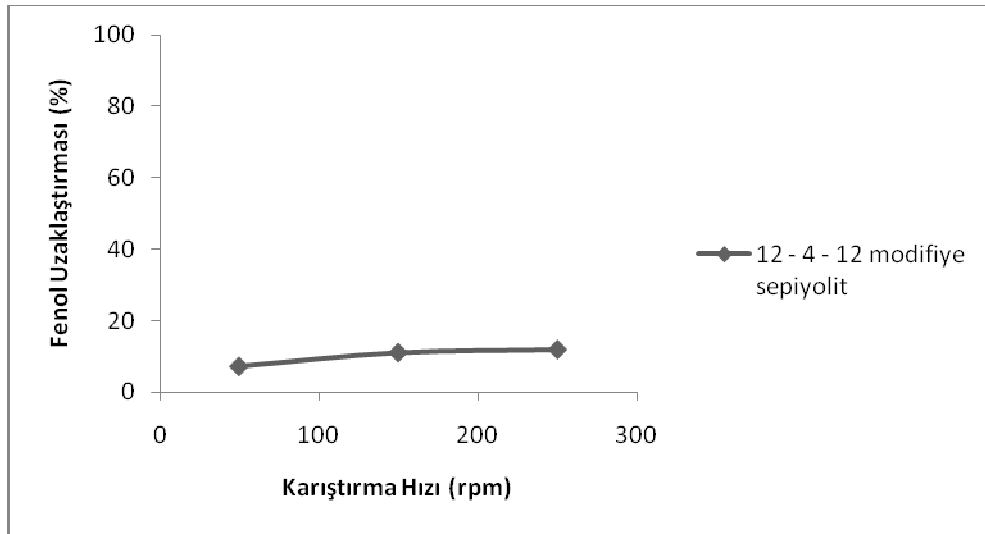
Şekil 3.30 4-klorofenolün modifiye sepiyolite tutunması üzerine sıcaklığın etkisi

3.8.5 Karıştırma Hızının Etkisi

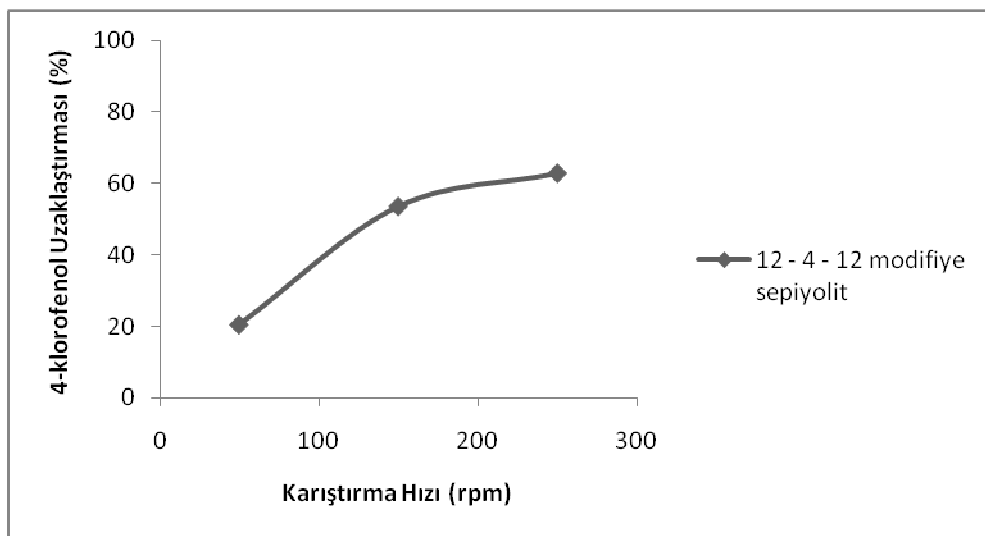
Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da gözenek difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli bir karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde gözenek difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı etmen olabilmektedir (Yılmaz, 2007). Bu amaçla oda sıcaklığında ve çözeltinin pH'sında, 100 mg/L konsantrasyon ve 50 mL hacimde fenol ve 4-klorofenol çözeltilerine 0,2 g modifiye sepiyolit ilave edilerek 50-150-250 rpm hızlarda 30 dakika karıştırılır. Daha sonra 5 dakika 60 rpm hızda santrifüjlenir. Santrifüj sonucu alınan sulu faz UV-Vis spektrometrede analiz edilir. Analiz sonucunda sulu fazda kalan fenol ve 4-klorofenol konsantrasyonu belirlenmektedir. Başlangıçtaki fenol ve 4-klorofenol derişimleri ile sulu fazda kalan fenol ve 4-klorofenol derişimleri arasındaki fark tutunan yani uzaklaştırılan fenol ve 4-klorofenol miktarlarını verecektir. Şekil 21'de karıştırma hızı etkisi ile uzaklaştırılan yüzde konsantrasyon verilmiştir. Tablo 3.46'da fenol ve 4-klorofenol için uzaklaştırma yüzdesi değerleri ve şekil 3.31 ve 3.32'de karıştırma hızı ile uzaklaştırılan fenol ve 4-klorofenol yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir.

Tablo 3.46 12-4-12 Organosepiyolit ile fenol ve 4-klorofenol giderimi çalışmasında karıştırma hızı değerleri

Karıştırma Hızı (rpm)	Fenol Uzaklaştırma (%)	4-klorofenol Uzaklaştırma (%)
50	7,32	20,44
150	11,14	53,47
250	11,99	62,72



Şekil 3.31 Fenolün modifiye sepiyolite tutunması üzerine karıştırma hızının etkisi



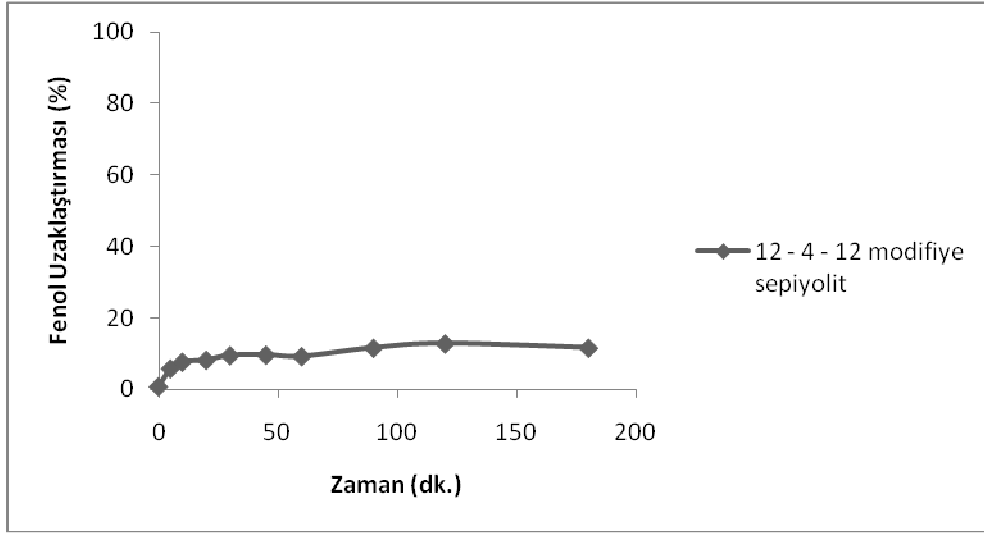
Şekil 3.32 4-klorofenolün modifiye sepiyolite tutunması üzerine karıştırma hızının etkisi

3.8.6 Kinetik Çalışma

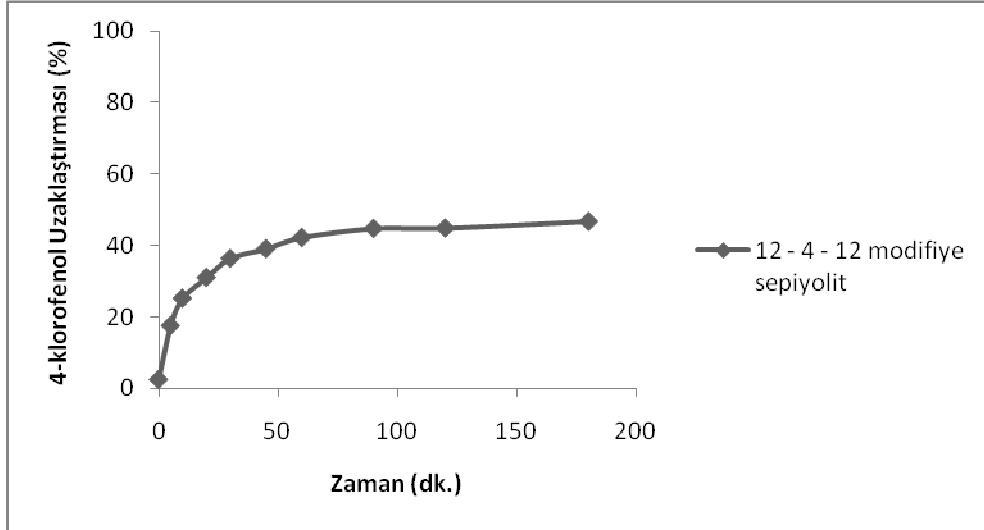
Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin çözülmüş madde-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Gaz ya da sıvı fazda bulunan çözülmüş madde, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Film tabakasına gelen çözülmüş madde buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler. En son olarak da çözülmüş madde adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir. Bu amaçla 1 g modifiye sepiyolit tartılarak 500 mL fenol çözeltisiyle ve 0,5 g modifiye sepiyolit tartılarak 300 mL 4-klorofenol çözeltisiyle karıştırılmaktadır. Bu karışımlar oda sıcaklığında ve çözeltinin pH'sında 250 rpm hızda 3 saat karıştırılır. Karışımlardan 0, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120 ve 180. dakikalarda 10' ar mL örnek alınıp tüplere konulmaktadır. Örnekler 60 rpm hızda 5 dakika santrifüj edilmektedir. Santrifüj sonucu alınan sulu faz UV-Vis spektrometrede analiz edilmektedir. Analiz sonucu sulu fazda kalan fenol ve 4-klorofenol konsantrasyonu belirlenmektedir. Başlangıçtaki fenol ve 4-klorofenol derişimleri ile sulu fazda kalan fenol ve 4-klorofenol derişimleri arasındaki fark tutunan yani uzaklaştırılan fenol ve 4-klorofenol miktarlarını verecektir. Tablo 3.47'de fenol ve 4-klorofenol için uzaklaştırma yüzdesi değerleri ve şekil 3.33 ve 3.34'de zamana bağlı olarak uzaklaştırılan fenol ve 4-klorofenol yüzdesi arasında çizilen grafik verilmiştir.

Tablo 3.47 12-4-12 Organosepiyolit ile fenol ve 4-klorofenol giderimi çalışmasında kinetik çalışması değerleri

Zaman (dk.)	Fenol Uzaklaştırma (%)	4-klorofenol Uzaklaştırma (%)
0	0,89	2,36
5	5,91	17,53
10	7,73	25,22
20	8,28	31,06
30	9,57	36,43
45	9,70	39,16
60	9,29	42,30
90	11,62	44,85
120	12,82	44,95
180	11,64	46,83



Şekil 3.33 Fenolün modifiye sepiyolite tutunmasına ait kinetik çalışma grafiği



Şekil 3.34 4-klorofenolün modifiye sepiyolite tutunmasına ait kinetik çalışma grafiği

4 SONUÇ VE TARTIŞMA

Endüstriyel ve evsel atıklardan çevreye yayılan kirleticiler ciddi çevre kirliliğine neden olmakta ve her türlü canlı organizmaya etki ederek kısa ve uzun dönemde çeşitli ekolojik, fizyolojik ve ekonomik sorunların ortaya çıkmasına neden olmaktadır.

Endüstrilerden kaynaklanan atıksular evsel atıksulara göre kaynak, miktar ve karakter açısından büyük farklılıklar gösterirler. Endüstriyel atıksuların doğaya yaptığı etkiler önemli düzeyde, doğal dengeyi değiştirici ve bazı durumlarda geri dönülmez nitelikte olmaktadır. Bu nedenle endüstri tesisinin çıkış sularının doğal su ortamlarının kirlenmesini engelleyecek şekilde arıtılması gerekmektedir.

Fenol hem doğal hem de insan aktiviteleri ile ortaya çıkan kimyasal bir maddedir. Endüstride fenol kullanım alanlarının her biri birer endüstriyel fenolik kirletici kaynağıdır. Fenol ve türevlerinin buldukları ortamdan giderilmesi amacı ile çeşitli yöntemler kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, fenol ve 4-klorofenolün yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş killerle adsorpsiyonunun incelenmiştir ve adsorpsiyona etki edebilecek çözeltinin pH'ı, çözelti derişimi, adsorban miktarı, sıcaklık, karıştırma hızı ve süresi gibi parametreler incelenmiş ve optimum koşullar tespit edilmiştir. Ayrıca adsorpsiyon işlemleri sonucunda elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulanmıştır.

4.1 Modifiye Bentonit ile Yapılan Çalışmalarda Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

4.1.1 pH etkisi

Ortamın pH değeri, adsorpsiyon sırasında denge olaylarının yönünü belirlediği, adsorbanın yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve adsorplanan türleri etkilediğinden oldukça önemlidir.

pH değişiminin adsorpsiyona etkisini görebilmek için 1'den 9'a kadar değişik pH değerlerinde çalışılmıştır ve organik maddelerin bentonit üzerindeki pH değişimleri incelendiğinde 4-klorofenolün adsorpsiyonunda 1-8 arasında pH değişimlerinden fazla etkilenmediği fakat pH 9 değerinde adsorpsiyonda bir miktar düşüş olduğu gözlemlenmiştir. Buna karşılık 1-9 pH aralığında pH arttıkça fenol yüzde uzaklaştırma değerlerinde bir miktar artış gözlemlenmiştir.

Çökme olayından kaçınmak için pH:5 optimum pH olarak seçilmiştir.

4.1.2 Konsantrasyonun Etkisi

10 ile 250 mg/L arasında fenol ve 4-klorofenol içeren farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmış ve bu değişik başlangıç konsantrasyonlarıyla 0,5 g organobentonitte adsorplanan fenol ve 0,2 g organobentonitte adsorplanan 4-klorofenol miktarındaki değişim incelenmiştir.

Çözeltinin derişimi artıkça fenol için adsorbanın yüzeyinde tutunan miktarda az bir artış gözlemlenirken belli bir konsantrasyondan sonra sabit kaldığı görülmüştür. 4-klorofenolde ise önce uzaklaştırma yüzdelerinde artış ve sabit kalma izlenmiştir. Daha uzun zincirli modifiye bentonitlerle yapılan uzaklaştırma çalışmalarında ise 50 mg/L konsantrasyondan sonra azalma gözlenmiştir. Bunun sebebi ortamda madde miktarı artıkça adsorban yüzeyinde daha fazla madde tutunacak, gözenekler dolmaya başladığında adsorplanan madde miktarı giderek azalacaktır. Bu nedenle çok yüksek konsantrasyon değerlerinde çalışmaktan vazgeçilmiştir.

4.1.3 Adsorban miktarının etkisi

Adsorban miktarının yetersiz olması adsorpsiyon işleminin etkin bir şekilde gerçekleşmesine engel olmakta, gerekenden fazla olması ise gereksiz ekonomik ve deneysel yük anlamına gelmektedir. Bu nedenle bentonit üzerine fenol ve 4-klorofenol tutunması işleminde en uygun adsorban miktarı belirlenmiştir. Bu amaçla 0,1, 0,2, 0,5 ve 1,0 g miktarlarında modifiye bentonit kullanılmıştır. Fenol ve 4-klorofenol uzaklaştırılmasında adsorban miktarının etkili olduğu görülmüştür. Adsorban miktarı artıkça fenol ve 4-klorofenol uzaklaştırma yüzdeleri de artış göstermiştir. Fakat aşırı adsorban kullanımından kaçınmak için 0,5 g adsorban miktarı optimum koşul olarak seçilmiştir.

4.1.4 Sıcaklığın Etkisi

Modifiye edilmiş bentonitin sulu çözeltiden fenol ve 4-klorofenol adsorpsiyonuyla ilgili veriler incelendiğinde sıcaklık artıkça fenol ve 4-klorofenol adsorpsiyonunun azaldığı gözlenmektedir. Sıcaklık artıkça adsorpsiyonun azalması adsorbanın aktif bölgelerinin kısmen olumsuz etkilendiğini düşündürmektedir. Bu sonuç Ma ve arkadaşlarının (2008) çalışmasına da uyum göstermektedir. Bu çalışmada sıcaklık artışı ile adsorpsiyon düşüşünün nedeni olarak artan sıcaklıkla azalan fenol ve adsorban arasındaki soğurma kuvvetleri gösterilmiştir. Anirudhan ve arkadaşları (2006) sıcaklık üzerine yaptıkları çalışmada da adsorpsiyon prosesinin ekzotermik bir proses olduğunu ve bu nedenle sıcaklık artışıyla adsorpsiyonda düşüş görüldüğü belirtilmiştir.

4.1.5 Karıştırma Hızının Etkisi

Fenol ve 4-klorofenol'ün kil üzerine adsorpsiyonunda, karıştırma hızının etkisi incelendiğinde fenol ve 4-klorofenolün uzaklaştırılması üzerine önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür. Sadece 4-klorofenolde 150 rpm'den sonra az bir artış olduğu için 250 rpm karıştırma hızı optimum karıştırma hızı olarak seçilmiştir.

Deneysel çalışmalarda incelenen parametrelerde fenol uzaklaştırması için en uygun modifiye bentonitin 16-6-16 olduğu, 4-klorofenol için ise 12-4-12 ve 14-4-14 oldukları bulunmuştur.

4.1.6 Kinetik Çalışma

Bu çalışmada adsorban olarak kullanılan modifiye bentonitten 0,5' er gramlık tartım alınarak 300 mL, 50 mg/L'lik fenol ve 100 mg/L'lik 4-klorofenol çözeltileriyle 3 saat süreyle oda sıcaklığında ve çözeltilinin pH'sında karıştırma yapılmış ve belli aralıklarla örnek alınıp analiz edilmiştir. Bu çalışmaların sonucunda zamanla uzaklaştırma yüzdelerinin 90. dakikaya kadar artış gösterdiği daha sonra sabit kaldığı görülmüştür. Buna göre adsorban, fenol ve 4-klorofenol çözeltileriyle ne kadar fazla muamele edilirse edilsin bir noktaya kadar artış göstermekte fakat belli bir değerden sonra karıştırma süresi artıktıkça gözenekler dolduğu için tutunan miktarın değişmediğini göstermektedir.

Adsorpsiyon işlemleri sonucunda elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulanmıştır. Langmuir izotermi; adsorpsiyon enerjisinin sabit olup adsorpsiyon yoğunluğundan bağımsız olduğunu, adsorplanan metal türleri arasında etkileşimin olmadığını ve adsorban yüzeyinin tek tabakalı olarak kaplandığını kabul eder. Langmuir izotermi, düşük adsorpsiyon yoğunluklarında lineer adsorpsiyonu ve daha yüksek metal konsantrasyonlarında maksimum yüzey kaplanmasını öngörür.

Şekil 3.20 ve 3.22 ile Tablo 3.40 ve 3.41'de verilen denklemler ve izoterm katsayıları incelendiğinde fenolün modifiye bentonitlerdeki adsorpsiyon değerleri Freundlich izotermi için sırası ile 12-4-12

R^2 : 0,864, 14-4-14 R^2 : 0,819, 16-2-16 R^2 : 0,835, 16-4-16 R^2 : 0,865, 16-6-16 R^2 : 0,89 olarak bulunmuştur. 4-klorofenol içinse bu değerler; 12-4-12 R^2 : 0,891, 14-4-14 R^2 : 0,837, 16-2-16 R^2 : 0,857, 16-4-16 R^2 : 0,872, 16-6-16 R^2 : 0,902 olarak bulunmuştur.

Şekil 3.19 ve 3.21 ile Tablo 3.40 ve 3.41'de Langmuir izoterm katsayıları incelendiğinde ise sırası ile 12-4-12 R^2 : 0,942, 14-4-14 R^2 : 0,935, 16-2-16 R^2 : 0,906, 16-4-16 R^2 : 0,927, 16-6-16

R^2 : 0,955 olarak hesaplanmıştır. 4-klorofenol içinse bu değerler; 12-4-12 R^2 : 0,971, 14-4-14 R^2 : 0,980, 16-2-16 R^2 : 0,947, 16-4-16 R^2 : 0,941, 16-6-16 R^2 : 0,973 tür.

Görüldüğü gibi her bütün modifiye adsorbanlar için Langmuir izoterminin uygun sonuçlar verdiği ancak Freundlich izoterminin bentonit adsorpsiyonunda daha düşük değer aldığı tespit edilmiştir. Freundlich izoterminde doygunluğa ulaşma noktası yoktur ve konsantrasyon arttıkça adsorpsiyonunda arttığı temeline dayanmaktadır.

Sonuç olarak elde edilen veriler Freundlich izoterminden daha çok Langmuir izotermine uymaktadır ve adsorpsiyon olayının büyük ölçüde gerçekleştiği söylenebilir.

4.2 Modifiye Sepiyolit ile Yapılan Çalışmalarda Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

4.2.1 pH Etkisi

pH değişiminin adsorpsiyona etkisini görebilmek için 1'den 9'a kadar değişik pH değerlerinde çalışılmıştır ve organik maddelerin sepiyolit üzerindeki pH değişimleri incelendiğinde, pH 1'den 9'a çıktıkça fenol ve 4-klorofenolün yüzde uzaklaştırma değerlerinde artış olduğu gözlemlenmiştir. Sepiyolitin çalışılan fenol ve 4-klorofenölü bağlaması, özellikle 4-klorofenol için, pH' ya kuvvetli bağlıdır. Çökme olayından kaçınmak için pH: 5 optimum pH olarak seçilmiştir. Bu pH değerindeki maksimum uzaklaştırma yüzdeleri fenol için %31,34, 4-klorofenol için %64,87 olmuştur.

4.2.2 Konsantrasyonun Etkisi

10 ile 250 mg/L arasında fenol ve 4-klorofenol içeren farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmış ve bu değişik başlangıç konsantrasyonlarıyla 0,5 g sepiyolitte adsorplanan fenol ve 0,2 g sepiyolitte adsorplanan 4-klorofenol miktarındaki değişim incelenmiştir.

Çözeltinin derişimi artıkça fenol için adsorbanın yüzeyinde tutunan miktarda konsantrasyonla birlikte artış gözlenirken, 4-klorofenolün adsorpsiyonunda ise 25 mg/L'den sonra düşüş gözlenmiştir. Bunun sebebi ortamda madde miktarı artıkça adsorban yüzeyinde daha fazla madde tutunacak, gözenekler dolmaya başladığında adsorplanan madde miktarı giderek azalacaktır. Bu nedenle çok yüksek konsantrasyon değerlerinde çalışmaktan vazgeçilmiştir.

Konsantrasyon çalışmalarındaki en yüksek uzaklaştırma yüzdeleri fenol için %30,07, 4-klorofenol içinse %75,43 olarak bulunmuştur.

4.2.3 Adsorban Miktarının Etkisi

Sepiyolit üzerine fenol ve 4-klorofenol tutunması işleminde en uygun adsorban miktarı belirlenmiştir. Bu amaçla 0,1, 0,2, 0,5 ve 1,0 g miktarlarında modifiye sepiyolit kullanılmıştır. Fenol ve 4-klorofenol uzaklaştırılmasında adsorban miktarının etkili olduğu görülmüştür. Adsorban miktarı arttıkça fenol ve 4-klorofenol uzaklaştırma % leri de artış göstermiştir. 4-klorofenol uzaklaştırması fenole göre daha fazla miktarda gözlenmiştir. 0,5 g adsorban ilavesinden sonra adsorpsiyon değerlerinde fenolde daha fazla bir artış görülmüş fakat 4-klorofenolde ki artış önemli ölçüde olmamıştır. Bu nedenle de 0,5 g adsorban miktarı optimum koşul olarak seçilmiştir. Bu adsorban miktarındaki uzaklaştırma yüzdeleri fenol için % 31,60, 4-klorofenol için % 89,17 olarak bulunmuştur.

4.2.4 Sıcaklığın Etkisi

Modifiye edilmiş sepiyolit sulu çözeltiden fenol ve 4-klorofenol adsorpsiyonuyla ilgili veriler incelendiğinde sıcaklık arttıkça fenolde adsorpsiyonun azaldığı gözlenmekte 4-klorofenolde 40°C'de önce az bir artış görülürken daha sonra 60°C'de azaldığı görülmektedir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun azalması adsorbanın aktif bölgelerinin kısmen olumsuz etkilendiğini düşündürmektedir.

4.2.5 Karıştırma Hızının Etkisi

Fenol ve 4-klorofenol'ün kil üzerine adsorpsiyonunda, karıştırma hızının etkisi incelendiğinde fenolde belirgin bir artış gözlenmezken 4-klorofenolde 250 rpm'de maksimuma ulaşmıştır. Bu nedenle 250 rpm karıştırma hızı optimum karıştırma hızı olarak seçilmiştir. Bu hızda uzaklaştırma yüzdesi fenol için %11,99, 4-klorofenol için %65 olmuştur.

4.2.6 Kinetik Çalışma

Bu çalışmada adsorban olarak kullanılan modifiye sepiyolitten 0,5' er gramlık tartım alınarak 300 mL, 50 mg/L'lik fenol ve 100 mg/L'lik 4-klorofenol çözeltileriyle 3 saat süreyle oda sıcaklığında ve çözeltinin pH'sında karıştırma yapılmış ve belli aralıklarla örnek alınıp analiz edilmiştir. Bu çalışmaların sonucunda zamanla uzaklaştırma yüzdelerinin 90. dakikaya kadar artış gösterdiği daha sonra sabit kaldığı görülmüştür. Buna göre adsorban, fenol ve 4-klorofenol çözeltileriyle ne kadar fazla muamele edilirse edilsin bir noktaya kadar artış göstermekte fakat belli bir değerden sonra karıştırma süresi arttıkça gözenekler dolduğu için tutunan miktarın değişmediğini göstermektedir.

Sonuç olarak;

Yapılan deneysel çalışmaların sonucunda bulunan değerler incelendiğinde doğal bir adsorban olan modifiye edilmiş bentonit ve sepiyolit fenol ve 4-klorofenolün uzaklaştırılmasında uygun bir adsorban olarak kullanılabileceği gözlenmiştir. Yu ve arkadaşlarının (2004) ve Rawajfih ve arkadaşlarının (2006) yaptıkları çalışmalarda da gözleendiği gibi 4-klorofenolün fenole göre her iki adsorbanda da tutunması daha yüksektir. Yapılan çalışmalarda da fenollerin adsorpsiyonunun hidrofobik özellikleri ile arttığı gözlenmiştir. Fenol gurubuna takılan her klor atomu ile sudaki çözünürlük azalmakta ve organokillere adsorpsiyonu artmaktadır. Düşük oranda çıkan fenol uzaklaştırması ise, fenolün sudaki çözünürlüğünün diğer organiklere göre daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Park 2004). Optimum koşullar olarak; pH: 5, konsantrasyon: 100 mg/L, adsorban miktarı: 0,5 g ve karıştırma süresi: 30 dakika ve karıştırma hızı 250 rpm olarak belirlenmiştir. Sepiyolit ile fenol ve 4-klorofenol'ün tutunma miktarları 4-klorofenol > fenol şeklinde gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

Ahmarruzzaman, M., (2008), "Adsorption of Phenolic Compounds On Low Cost Adsorbents: A Review", *Advances in Colloidal and Interface Science*, 143:48-67.

Ahmaruzzaman, M., Sharma, D.K. (2005), "Adsorption of Phenols from Wastewater", *Journal of Colloid and Interface Science* 287, 14–24.

Akçay M. (2004), "Characterization and Determination of the Thermodynamic and Kinetic Properties of p-CP Adsorption Onto Organophilic Bentonite From Aqueous Solution", *Journal of Colloid and Interface Science*, 280: 299-304.

Al-Asheh S., Banat F. (2003), "Adsorption of Phenol Using Different Types of Activated Bentonites", *Separation and Purification Technology*, 33:1-10.

Alpağut, M. (1995), "Atıksulardan Fenol Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Anirudhan T.S., Ramachandran M. (2006), "Surfactant-modified Bentonite as Adsorbent for the Removal of Humic Acid from Wastewaters", *Applied Clay Science*.

Atalay, N. (2007), "Ni (II) İyonlarının Poli (2,5- dihidro-2,5-dimetoksifuran) Üzerine Adsorpsiyonu", Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale.

Bagha A.R.T., Bahrami H., Movassagh B., Arami M., Menger F.M. (2007), "Interactions of Gemini Cationic Surfactants with Anionic Azo Dyes and Their Inhibited Effects on Dyeability of Cotton Fabric", *Dyes and Pigments*, 72: 331-338.

Banat F., Al-Bashir B. (2000), "Adsorption of Phenol by Bentonite", *Environmental Pollution*, 107:391-398.

Caturla, F., Martinez, J.M., Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinose, F., Torregrosa, R. "Adsorption of Substituted Phenols on Activated Carbon", *Journal of Colloid and Interface Science* 124, 528–534.

Çalılımlı A., Çelik A., Yıldız N. (2000), "Adsorption of Some Organic Compounds by HDTMA-Bentonite", *Reviews in Chemical Engineering*, 16: 3.

Çaylak, E. (2007), "Ucuz Adsorban Kullanımıyla Sulardan Cr(VI), Fenol ve Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir.

Çevre Mühendisliği Bölümü, Çevre Kimyası 2 Laboratuvarı deney föyü, Fenol Tayini, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Daifullah, A.A., Girgis, B.S. (1997), "Removal of some Substituted Phenols by Activated Carbon Obtained from Agricultural Waste", *Water Research*, 32(4): 1169–1177.

Dalgıç, A., Kavak, O. (2004), "Kil Mineralleri ve Sağlık", *Dicle Tıp Dergisi* 2004 Cilt 31 Sayı: 2; 173 – 78.

Degremont, (1991), "Water Treatment Handbook", 6 th Edition, Lavosier Publishing 1. FRANSA.

Demirel H., Karapınar N. ve Akça K., Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 21-22 Nisan 1995, İzmir.

Demirel, H., Karapınar, N., Akça, K. (1995), "Bentonit ve Diğer Killerin Absorbant Olarak Kullanımı", Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir.

Dinçyürek, Ö. (2006), "Termik Santral Uçucu Kül Tiplerinin Atıksulardaki Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderim Etkinliklerinin Karşılaştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.

DPT Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, Genel Endüstri Mineralleri IV (Bentonit-Barit-Diatomit-Aşındırıcılar) Çalışma Grubu Raporu, DPT: 2621 - ÖİK: 632, 2001

Erkayacan, H. (2007), "Yerfıstığı Kabuğunun Adsorban Olarak Kullanımı", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Fırat, B. (2007), "Atık Sulardan Kurşun (III) ve Bakır (II) İyonlarının Yumurta Kabuğu ile Uzaklaştırılması ve Optimum Koşulların Belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.

Freundlich, H.M.F. (1906) "Over the Adsorption in Solution", J. Phys. Chem. 57, 385-470.

Ganbold, B. (2005), "Akrif Karbon ve İyon Değiştiriciler Kullanılarak Sudan Fenol Giderilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Gökırmak, E. (2006), "Kil Mineralleri Üzerine Ağır Metal Adsorpsiyonu", Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van.

Gümüş, D. (2007), "Elektrokimyasal Oksidasyon Yöntemi ile Fenol ve 4-klorofenol Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.

Günhan, G. (2006), "Bazı Boyar Maddelerin Sepiyolit Üzerindeki Adsorpsiyonunun İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.

Ipek, U. (2004), "Phenol Removal Capacity of RO with and without Pre-treatment", Filtration & Separation 41, 39-40.

İpekoğlu, B., Kurşun İ., Bilge Y. ve Barut A., 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 16-17 Ekim 1997, İzmir.

Kim J., Shin W., Song D., Choi S. (2006), "Sequential Competitive Sorption and Desorption of Chlorophenols in Organoclay", Korean J. Chem. Eng., 23(1): 63-70.

Kim, B.R., Chain, E.S.K., Cross, W.H., Cheng, S. (1986), "Adsorption, Desorption, and Bioregeneration in an Anaerobic, Granular Activated Carbon Reactor for the Removal of Phenol", Journal WPCF, 58(1): 35-40.

Kuleyin A. (2007), "Removal of Phenol and 4-chlorophenol by Surfactant-modified Natural Zeolite", *Journal of Hazardous Materials*, 144: 307-315.

Langmuir, I. (1918) "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum", *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361-1403.

Ma X., Huang Y. (2008), "Adsorption of Phenol With Modified Rectorite from Aqueous Solution", *Chemical Engineering Journal* 141: 1-8.

Mckay, G., Bino, M.J. , Altameni, A.R. (1985), "The Adsorption of Various Pollutants From Aqueous Solutions on to Activated Carbon", *Water Research*. 19(4): 491-495.

Namane, A., Mekarzia A., Benrachedi, A.K., Bensemra, N.B., Hellal, A. (2005), "Determination of the Adsorption Capacity of Activated Carbon Made from Coffee Grounds by Chemical Activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 ", *Journal of Hazardous Materials*, 119: 189-194.

Odabaşoğlu, M. (2005) *Organik Kimya Aromatik Bilesikler*. No:119 Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun.

Othmer, K. (1982), *Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley-Interscience, U.S.

Özdemir, O., Arslan, F., Çelik, M. S. (1999), "Uzun Zincirli Benzen Sülfonatların Sepiyolit Tarafından Adsorplanması", 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İstanbul.

Park J., Lee T., Choi J. (2004), "Organobentonites for Sorption and Degradation of Phenol in the Presence of Heavy Metals", *Water Air and Soil Pollution*, 154: 225-237.

Parsons, W.A., (1965), "Chemical Treatment of Sewage and Industrial Wastes", National Lime Association, Washington.

Patterson, J.M. (1975), "Wastewater Treatment Technology", Ann Arbor Science Publication, Michigan, 199-214.

Rawajfih Z., Nsour N. (2006), "Characteristics of Phenol and Chlorinated Phenols Sorption Onto Surfactant Modified Bentonite", *Journal of Colloid and Interface Science*, 298: 39-49.

Roostaei, N., Tezel, F.H., (2003), "Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Adsorption", *Journal of Environmental Management*, 70: 157-164.

Rosen M.J., Li F. (2000), "Adsorption of Gemini and Conventional Cationic Surfactants onto Montmorillonite and the Removal of Some Pollutans by the Clay", *Journal of Colloidal and Interface Science*, 224: 265-271.

Sabah, E., Çelik, M. S. (2006), "Atık Sulardaki Kirleticilerin Sepiyolit ile Uzaklaştırılması", *Kibited (Kil Bilimi ve Teknoloji Dergisi)*, 1(1): 55-72.

Sabah, E., Çelik, M. S., (1999), "Sepiyolit: Özellikleri ve Kullanım Alanları", 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İZMİR.

Solomons, T.W. (1992), "Organic Chemistry", 5.Edition, University of South Florida, New York, Chester, Brisbane, Toronto, Singapore, 936–943.

Srivastava, S.K. , Pant, N., Pal, N. (1987), "Studied on the Efficiency of a Local Fertilizer Waste as a Low cost Adsorbent", *Water Research.* , 21(11): 1389-1394.

Su, F., Lv, L., Hui, T.M. , Zhao, X.S. (2004), "Phenol Adsorption on Zeolite-Templated Carbons with Different Structural and Surface Properties", *Carbon*, 43: 1156–1164.

Şentürk H., Özdeş D., Gündoğdu A., Duran C., Soylak M. (2009), "Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Adsorption onto Organomodified Tirebolu Bentonite: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Study", *Journal of Hazardous Materials (basımda)*.

Toth A., Novak C., Laszlo K. (2008), "The Effect of Ionic Environment on the Adsorption of Phenol", *Progr Colloid Polym Sci*, 135:148-156.

Türköz, M. (2007), "Yüksek Plastisiteli Killerin Şişme Potansiyelinin Direkt Deneylerle Belirlenmesi ve Karşılaştırmalı Analiz", *Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.*

Wang M.K., Ko C.H., Fan C., Chiang P.N., Lin K.C. (2007), "p-Nitrophenol, Phenol and Aniline Sorption by Organo-clays", *Journal of Hazardous Materials*, 149(2): 275-282.

Yapar S., Özbudak V. (2005), "Effect of Adsorbent Concentration to the Adsorption of Phenol on Hexadecyltrimethylammonium-Bentonite", *Journal of Hazardous Materials*, B1212: 135-139.

Yener, J., Aksu, Z., (1997), "Atık Sulardaki Fenol ve Klorofenollerin Aktif Karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamurda Adsorpsiyonu", *Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences*, 23: 93–104.

Yılmaz, N. (2007), "Doğal Kil Minerali Bentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu", *Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas.*

Yonge, D.R., Keinath, T.M., Poznanska, K., Jiang, Z.P. (1985), "Single-Solute Irreversible Adsorption on Granular Activated Carbon", *Environmental Science Technology* 19(2): 467–472.

Yousef, R. I. , El- Eswed, B. (2008) "The effect of pH on the adsorption of phenol and chlorophenols on to natural zeolite", *Collids and Surfaces A; Physicochem Eng. Aspects*, 334: 92–99.

Yu J., Shin M., Noh J., Seo J. (2004), "Adsorption of Phenol and Chlorophenols on Hexadecyltrimethylammonium- and Tetramethylammonium-Montmorillonite From Aqueous Solutions", *Geosciences Journal*, Vol.8, 2:191-198.

Zhu L., Chen B. (2000), "Sorption Behavior of p-nitrofenol and the Interface Between Anion-Cation Organobentonite and Water", *Environmental Sci. Technol.*, 34: 2997-3002.

Zhu L., Ma J. (2007), "Removal of Phenols from Water Accompanied with Synthesis of Organobentonite in One Step Process", *Chemosphere* 68: 1883-1888.

Web Kaynakları

[1] <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/alcohol2.htm>

[2] <http://www.cliffsnotes.com/WileyCDA/CliffsReviewTopic/Synthesis-of-Phenols.topicArticleId-23297,articleId-23263.html>

[3] <http://www.cliffsnotes.com/WileyCDA/CliffsReviewTopic/Synthesis-of-Phenols.topicArticleId-23297,articleId-23263.html>

[4] <http://www.cliffsnotes.com/WileyCDA/CliffsReviewTopic/Synthesis-of-Phenols.topicArticleId-23297,articleId-23263.html>

[5] www.kimyaevi.org.tr

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 24.03.1980

Doğum yeri İstanbul

Lise 1992-1999 Nişantaşı Anadolu Lisesi

Lisans 1999-2005 Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat
Fakültesi
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 2006-2009 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Analitik Kimya Anabilim Dalı

Çalıştığı kurumlar

2005-2008 ADCO Petrol Katkıları San Tic AŞ
2008-2009 ExxonMobil Türkiye