

**MODİFİYE EDİLMİŞ ALKİL AMONYUM  
NANOBENTONİT KULLANILARAK KESİKLİ  
SİSTEMDE SULU ORTAMDA BULUNAN FENOL  
ve 4-KLOROFENOLÜN UZAKLAŞTIRILMASI**

Dilek KAYIRAN

DANIŞMAN

Doç. Dr. Mustafa UÇAR

KİMYA ANABİLİM DALI

Temmuz, 2013

Bu tez çalışması 12 FEN. BİL. 05 numaralı proje ile BAP tarafından desteklenmiştir.

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MODİFİYE EDİLMİŞ ALKİL AMONYUM NANO Bentonit**  
**KULLANILARAK KESİKLİ SİSTEMDE SULU ORTAMDA BULUNAN**  
**FENOL ve 4-KLOROFENOLÜN UZAKLAŞTIRILMASI**

**Dilek KAYIRAN**

**DANIŞMAN**

**Doç. Dr. Mustafa UÇAR**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**Temmuz, 2013**

## TEZ ONAY SAYFASI

Dilek KAYIRAN tarafından hazırlanan “Modifiye edilmiş alkil amonyum nanobentonit kullanılarak kesikli sistemde sulu ortamda bulunan fenol ve 4-klorofenolün uzaklaştırılması” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 03/07/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Doç. Dr. Mustafa UÇAR

**Başkan** : Doç. Dr. Gülderen UYSAL AKKUŞ  
Afyon Kocatepe Üniversitesi  
Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü İmza

**Üye** : Doç. Dr. Mustafa UÇAR  
Afyon Kocatepe Üniversitesi  
Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü İmza

**Üye** : Doç. Dr. Ahmet YILDIZ  
Afyon Kocatepe Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü İmza

Afyon Kocatepe Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun  
...../...../..... tarih ve  
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....  
Prof. Dr. Mevlüt DOĞAN  
Enstitü Müdürü

**BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI**  
**Afyon Kocatepe Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;**

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

**beyan ederim.**

**03/07/2013**

**İmza**

**Dilek KAYIRAN**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### MODİFİYE EDİLMİŞ ALKİL AMONYUM NANOBENTONİT KULLANILARAK KESİKLİ SİSTEMDE SULU ORTAMDA BULUNAN FENOL ve 4- KLOROFENOLÜN UZAKLAŞTIRILMASI

Dilek KAYIRAN

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

**Danışman:** Doç. Dr. Mustafa UÇAR

Fenol ve klorofenoller, düşük derişimlerde bile suda yaşayan canlılarda toksik etki gösterirler. Bu çalışmada fenol ve 4-klorofenolün modifiye edilmiş alkil amonyum nanobentonit kullanılarak kesikli sistemde, sulu ortamdan uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Fenol ve 4-klorofenolün adsorplanmasında denge zamanının belirlenmesi, adsorpsiyon hızına başlangıç derişiminin etkisi, pH etkisi ve rejenerasyon olanağı incelenmiştir. Bu amaçla modifiye edilmiş alkil amonyum nanobentonit numunelerine, fenol ve 4-klorofenolün değişik zaman aralıklarında adsorpsiyon olayı incelenerek artan fenol ve 4-klorofenol derişimleri ile adsorpsiyon denge zamanı belirlenmiştir. Nanobentonite adsorplanma miktarı; fenol için 4,69 mg/g, 4-klorofenol için 6,18 mg/g sırasına göre artış göstermektedir ve maksimum adsorpsiyon denge süresi yaklaşık 45 dakika olarak bulunmuştur. Ayrıca, nanobentonitlerin 30 % (v/v)' luk etanol çözeltisi kullanılarak rejenerasyon olanağı incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları 25, 35 ve 45°C'lerde gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilmiş alkil amonyum nanobentonit numunelerine adsorpsiyondan önce ve sonra FTIR, SEM, EDX, DTA-TGA XRD, KDK, XRF ve kimyasal analizleri yapılmıştır. Ayrıca fenol ve 4-klorofenol'ün başlangıç konsantrasyonlarının modifiye edilmiş alkilamonyum nanobentonitin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluğu araştırılmıştır. Deney sonuçlarının Freundlich izoterm modeline daha uygun olduğu belirlenmiştir.

**2013, xiii + 86 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Bentonit, Modifikasyon, Adsorpsiyon, Fenoller, Atık su

## **ABSTRACT**

M. Sc. Thesis

REMOVAL of PHENOL and 4- CHLOROPHENOL from AQUEOUS SOLUTION  
Using MODIFIED ALKLYLAMMONIUM NANOBEENTONITE by BACK SYSTEM

Dilek KAYIRAN

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

**Supervisor:** Assoc. Prof. Dr. Mustafa UÇAR

Phenol and 4-chlorophenol are toxic to other organisms in aqueous media even at very low concentrations. This study deals with the removal of phenol and 4-chlorophenol from the aqueous media in a batch system by the use of modified alkylammonium nanobentonite. The equilibrium time of the adsorption of phenol and 4-chlorophenol, the effect of the initial concentration upon the adsorption rate, the effect of the pH and the possibility of regeneration have been examined. Apart from those, the possibility of regenerating the used nanobentonite with the use of 30 % (v/v) ethanol solution. The adsorption studies carried out at 25°C, 35°C and 45°C temperatures.

Modified alkylammonium nanobentonite examined by the use of FTIR, SEM, EDX, XRD, XRF, CEC and DTA-TGA and chemical analysis techniques before and after the adsorption process. Also the effect of the initial phenol and 4-chlorophenol concentration on the removal efficiency and the related adsorption isotherms Langmuir and Freundlich was investigated. The adsorption was observed to take place according to the Freundlich isotherm.

**2013, xiii + 86 pages**

**Key words:** Bentonite, Modification, Adsorption, Phenols, Waste water

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Mustafa UÇAR yönetiminde hazırlanarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada tez konumu seçen, planlanmasında, yürütülmesinde ve hazırlanmasında bana her konuda yardımcı olan, çalışmalarım sırasında ilgi ve desteğini gördüğüm, danışmanım Doç. Dr. Mustafa UÇAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Modifiye edilmiş nanobentonitin temin edilmesinde desteklerini gördüğüm saygı değer Polonya/Lublin Maria Curie-Sklodowska üniversitesi kimya bölüm hocalarından olan Prof. Dr. Marek MAJDAN hocama teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın sonuçlanmasına kadar bilimsel alt yapımı oluşturan ve şekillendiren tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen annem Dilber KAYIRAN'a, babam Recep KAYIRAN'a ve abim Mehmet Ali KAYIRAN'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Dilek KAYIRAN  
AFYONKARAHİSAR, 2013

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

|   |      |
|---|------|
| ÖZET .....  | i    |
| ABSTRACT .....                                    | ii   |
| TEŞEKKÜR .....                                    | iii  |
| İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....                           | iv   |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....              | vii  |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                             | ix   |
| ÇİZELGELER DİZİNİ.....                            | xii  |
| RESİMLER DİZİNİ .....                             | xiii |
| 1. GİRİŞ .....                                    | 1    |
| 2. LİTERATÜR BİLGİLERİ .....                      | 3    |
| 2.1 Bentonitin Tanımı, Tarihçesi ve Önemi .....   | 3    |
| 2.1.1 Bentonitlerin Özellikleri .....             | 5    |
| 2.1.1.1 Şişme Özelliği .....                      | 5    |
| 2.1.1.2 Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) .....     | 5    |
| 2.1.1.3 Plastiklik Özelliği .....                 | 6    |
| 2.1.1.4 Reolojik Özelliği .....                   | 6    |
| 2.1.1.5 Adsorplama Özelliği .....                 | 6    |
| 2.1.2 Bentonitin Kullanım Alanları .....          | 7    |
| 2.2 Bentonitlerin Modifiye Edilmesi .....         | 7    |
| 2.2.1 Modifiye Bentonit (Organobentonitler) ..... | 7    |
| 2.2.1.1 Adsorptif Bentonitler .....               | 10   |
| 2.2.1.2 Organofilik Bentonitler .....             | 10   |
| 2.3 Termal Özellikler .....                       | 11   |
| 2.3.1 Termogravimetrik Analiz (TGA) .....         | 11   |
| 2.3.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA) .....      | 11   |
| 2.4 Adsorpsiyon Tekniği.....                      | 12   |
| 2.4.1 Adsorpsiyon Tanımı ve Özellikleri .....     | 12   |
| 2.4.2 Adsorpsiyon Tipleri.....                    | 13   |
| 2.4.2.1 Değişim Adsorpsiyonu .....                | 13   |
| 2.4.2.2 Fiziksel Adsorpsiyon .....                | 14   |
| 2.4.2.3 Kimyasal Adsorpsiyon.....                 | 14   |
| 2.4.3 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler .....      | 15   |



|  |    |
|--|----|
| 2.4.3.1 Adsorbentin Yüzey Alanı .....  | 16 |
| 2.4.3.2 Adsorbentin Partikül Boyutu .....  | 16 |
| 2.4.3.3 Adsorbe Olan Maddenin (Adsorbat) Molekülünün Büyüklüğü .....   | 16 |
| 2.4.3.4 Adsorbatın Çözünürlüğü .....   | 17 |
| 2.4.3.5 Adsorpsiyon Ortamının PH Değeri.....   | 17 |
| 2.4.3.6 Adsorpsiyon Sıcaklığı.....   | 18 |
| 2.4.3.7 Karıştırma Hızı .....  | 19 |
| 2.4.3.8 Temas Süresi.....  | 19 |
| 2.4.4 Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi.....   | 20 |
| 2.4.4.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....   | 21 |
| 2.4.4.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi .....  | 22 |
| 2.4.5 Adsorpsiyon Kinetiği.....  | 23 |
| 2.4.6 Adsorpsiyon Termodinamiği.....   | 24 |
| 2.5 Fenol ve Klorofenollerin Tanımı ve Özellikleri .....   | 25 |
| 2.5.1 Fenol ve 4 Klorofenolün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....  | 26 |
| 2.5.2 Fenol ve Klorofenollerin Kullanım Alanları .....   | 27 |
| 2.5.3 Fenol İçeren Atık Suların Kaynakları.....  | 28 |
| 2.5.4 Fenollerin Çevreye ve İnsan Sağlığına Etkileri.....  | 29 |
| 2.5.5 Fenol ve Türevlerinin Atık Sulardan Uzaklaştırma Yöntemleri .....  | 29 |
| 2.5.6 Fenol ve Türevlerinin Uzaklaştırılması ile ilgili Son Yıllarda Yapılmış<br>Olan Bazı Önemli Çalışmalar ..... | 30 |
| 3. MATERYAL ve METOT .....   | 36 |
| 3.1.Nanobentonit Karakterizasyonu.....   | 36 |
| 3.1.1 Nanobentonitin Mineralojik Analizi.....  | 36 |
| 3.1.2 Nanobentonitin SEM ve EDX Analizi .....  | 36 |
| 3.1.3Diferansiyel Termal (DTA) ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA).....   | 37 |
| 3.1.4 Kimyasal Analiz ve Tane Boyut Analizi .....  | 37 |
| 3.1.5 Nanobentonitin FT-IR Analizi.....  | 38 |
| 3.2 Deneysel Çalışmalar .....  | 38 |
| 3.2.1 Bentonitin Modifikasyonu .....   | 38 |
| 3.2.2 Adsorpsiyon Deneyleri .....  | 39 |
| 3.2.3 Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) Tayini .....   | 40 |
| 3.2.4 Rejenarasyon Deneyleri.....  | 40 |

|   |    |
|---|----|
| 4. BULGULAR .....   | 42 |
| 4.1 XRD Analizlerinin Değerlendirilmesi .....                     | 42 |
| 4.2 SEM ve EDX Analizlerinin Değerlendirilmesi .....              | 44 |
| 4.3 DTA – TGA Analizlerinin Değerlendirilmesi .....               | 48 |
| 4.4 Kimyasal Analiz .....   | 51 |
| 4.5 FT-IR Analizi.....  | 51 |
| 4.6 Tane Boyut Analizi .....                                      | 56 |
| 4.7 Adsorpsiyon Deney Sonuçları .....                             | 56 |
| 4.7.1 Kalibrasyon Grafikleri.....                                 | 56 |
| 4.7.2 Adsorpsiyon Süresinin Etkisi .....                          | 57 |
| 4.7.3 pH'ın Etkisi .....  | 58 |
| 4.7.4 Adsorban Dozunun Fenol Adsorpsiyonu Üzerindeki Etkisi ..... | 59 |
| 4.7.5 Sıcaklığın Etkisi.....                                      | 60 |
| 4.7.6 Konsantrasyon Etkisi.....                                   | 61 |
| 4.8 Adsorpsiyon İzotermi .....                                    | 62 |
| 4.8.1 Freundlich İzoterm Modeli.....                              | 63 |
| 4.8.2 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi .....                         | 65 |
| 4.9 Katyon Değişim Kapasitesi Tayini .....                        | 68 |
| 4.10 Rejenerasyon İşlemi.....                                     | 68 |
| 5. SONUÇ .....  | 68 |
| 6. KAYNAKLAR.....   | 71 |
| 7.EKLER.....  | 83 |
| 8. ÖZGEÇMİŞ .....   | 86 |

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

|                |   |
|----------------|---|
| A, Ads.        | Adsorpsiyon   |
| C              | Konsantrasyon   |
| C <sub>a</sub> | Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L) |
| C <sub>e</sub> | Denge anındaki konsantrasyon (mg/L)                     |
| C <sub>o</sub> | Başlangıç konsantrasyonu (mg/L)                         |
| K <sub>c</sub> | Denge sabiti  |
| K <sub>F</sub> | Freundlich sabiti                                       |
| K <sub>L</sub> | Langmuir Sabiti   |
| R              | Gaz sabiti 8,314 j/mol.°K                               |
| T              | Mutlak sıcaklık (Kelvin)                                |
| ppb            | Milyarda bir (parts per billion) µg/L                   |
| ppm            | Milyonda bir (parts per million) mg/L                   |
| q <sub>e</sub> | Denge anında adsorpsiyon kapasitesi                     |
| q <sub>t</sub> | t zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi                    |
| ΔG°            | Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)                  |
| ΔH°            | Entalpi değişimi (kJ/mol)                               |
| ΔS°            | Entropi değişimi (kJ/mol)                               |
| µ              | Mikron  |
| µm             | Mikrometre  |

## **Kısaltmalar**

|                 |   |
|-----------------|---|
| ASTM            | Malzemelerin testi için Amerikan Derneği  |
| BDMODA-Cl       | Benzildimetiloktadesilamonyum klorit      |
| DDA-Br          | Dimetildioktadesilamonyum bromit          |
| d <sub>10</sub> | % 10'a karşılık gelen tane boyutu         |
| d <sub>50</sub> | % 50'ye karşılık gelen tane boyutu        |
| d <sub>90</sub> | % 90'ye karşılık gelen tane boyutu        |
| D / D           | Devir / Dakika                            |
| DRİFT           | Yansıma                                   |
| DTA             | Diferansiyel Termal Analiz                |
| EDX             | Enerji Açılımlı X- Işını Spektrometresi   |
| EPA             | Çevre Koruma Ajansı (ABD)                 |
| FT-IR           | Fourier Transform Infrared Spektroskopisi |
| HDTMA-Br        | Hekzadesiltrimetilamonyum bromit          |
| KDK             | Katyon Değişim Kapasitesi                 |
| SEM             | Taramalı Elektron Mikroskobu              |
| SWAXS           | Küçük ve geniş açıyla X-ray saçılma       |
| TGA             | Termogravimetrik Analiz                   |
| TSE             | Türk Standartları Enstitüsü               |
| UV-Vis          | Ultraviyole Absorpsiyon Spektroskopi      |
| XRD             | X-ışını kırınımı                          |
| XRF             | X-ışınları floresans                      |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|   | <b>Sayfa</b> |
|---|--------------|
| Şekil 2.1 Bentonitin teorik yapısı .....  | 5            |
| Şekil 2.2 Montmorillonitin Yapısı .....   | 8            |
| Şekil 2.3 Alkil amonyum tuzları ile sentezlenmiş organobentonitin yapısı,<br>a) kil yüzeyi b) Alkil amonyum tuzları ile modifiye edilmiş kil yüzeyi.....                        | 8            |
| Şekil 2.4 Organobentonitin organik kirletici ile etkileşimi .....   | 9            |
| Şekil 2.5 Kil ve hidrofobik organik kirleticilerin etkileşmesi .....  | 9            |
| Şekil 2.6 Adsorban ve adsorbat.....   | 12           |
| Şekil 2.7 Langmuir İzotermi .....   | 22           |
| Şekil 3.1 Kalibrasyon deneyleri işlem basamakları .....   | 41           |
| Şekil 3.2 Adsorpsiyon deneyleri işlem basamakları .....   | 41           |
| Şekil 4.1 Modifiye edilmiş nanobentonitin a) fenolün adsorpsiyon sonrası<br>b) 4-klorofenolün adsorpsiyon sonrası c) modifiye edilmiş<br>nanobentonitin XRD analiz grafiği..... | 43           |
| Şekil 4.2 Modifiye edilmiş nanobentonitin adsorpsiyon öncesi DTA-TGA analiz<br>grafiği .....  | 50           |
| Şekil 4.3 Modifiye edilmiş nanobentonite fenolün adsorpsiyonu sonrası DTA-TGA<br>analiz grafiği.....  | 50           |
| Şekil 4.4 Modifiye edilmiş nanobentonite 4-klorofenolün adsorpsiyonu sonrası<br>DTA-TGA analiz grafiği.....   | 50           |
| Şekil 4.5 Modifiye edilmiş nanobentonitin FT-IR spektrumu .....   | 53           |
| Şekil 4.6 a) Fenolün FT-IR spektrumu b) Fenol adsorpsiyonu sonrası modifiye edilmiş<br>nanobentonitin FT-IR spektrumu .....   | 54           |

|   |    |
|---|----|
| Şekil 4.7 a) 4-klorofenolün FT-IR spektrumu b) 4-klorofenolün adsorpsiyonu sonrası modifiye edilmiş nanobentonitin FT-IR spektrumu..... | 55 |
| Şekil 4.8 Modifiye edilmiş nanobentonitin boyut dağılım eğrileri .....  | 56 |
| Şekil 4.9 Fenolün kalibrasyon eğrisi .....  | 57 |
| Şekil 4.10 4-klorofenolün kalibrasyon eğrisi .....  | 57 |
| Şekil 4.11 Modifiye edilmiş nanobentonite fenol ve 4-klorofenol adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi .....                             | 58 |
| Şekil 4.12 Modifiye edilmiş nanobentonite fenol ve 4-klorofenol adsorpsiyonunun pH ile değişimi .....                                   | 58 |
| Şekil 4.13 Adsorban (bentonit) doz miktarı .....  | 59 |
| Şekil 4.14 Modifiye edilmiş nanobentonite adsorplanan fenol ve 4-klorofenolün konsantrasyon değişimi .....                              | 61 |
| Şekil 4.15 Modifiye edilmiş nanobentonite adsorplanan fenol ve 4- klorofenolün giderim değerleri .....                                  | 61 |
| Şekil 4.16 Modifiye edilmiş nanobentonite adsorplanan fenolün denge izotermi .....  | 62 |
| Şekil 4.17 Modifiye edilmiş nanobentonite adsorplanan 4-klorofenolün denge izotermi .....   | 62 |
| Şekil 4.18 Modifiye edilmiş nanobentonite adsorplanan fenolün Freundlich adsorpsiyon izoterm eğrileri .....                             | 63 |
| Şekil 4.19 Modifiye edilmiş nanobentonite adsorplanan 4-klorofenolün Freundlich adsorpsiyon izoterm eğrileri .....                      | 64 |
| Şekil 4.20 Modifiye edilmiş nanobentonite adsorplanan fenol'ün Langmuir izoterm eğrisi ( $C_e/q_e - C_e$ ) .....                        | 65 |
| Şekil 4.21 Modifiye edilmiş nanobentonite adsorplanan 4-klorofenolün Langmuir izoterm eğrisi ( $C_e/q_e - C_e$ ) .....                  | 65 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Şekil 4.22</b> Modifiye edilmiş nanobentonite adsorplanan fenol'ün Langmuir izoterm eğrisi ( $1/C_e-1/q_e$ ) .....       | 66 |
| <b>Şekil 4.23</b> Modifiye edilmiş nanobentonite adsorplanan 4-klorofenolün Langmuir izoterm eğrisi ( $1/C_e-1/q_e$ ) ..... | 66 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|  | <b>Sayfa</b> |
|--|--------------|
| <b>Çizelge 2.1</b> Bentonitin özelliklerine göre kullanım alanları.....  | 6            |
| <b>Çizelge 2.2</b> Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması .....  | 15           |
| <b>Çizelge 2.3</b> Fenol / 4-klorofenolün bazı fiziksel özellikleri.....   | 27           |
| <b>Çizelge 4.1</b> EDX verilerinin karşılaştırılması .....   | 46           |
| <b>Çizelge 4.2</b> Modifiye edilmiş nanobentonitin kimyasal analizi .....  | 51           |
| <b>Çizelge 4.3</b> Modifiye edilmiş nanobentonite, infrared spektroskopisi sonucu seçilen<br>IR bantları ve karşılık gelen gruplar.....                      | 53           |
| <b>Çizelge 4.4</b> Modifiye edilmiş nanobentonit'e adsorplanan fenolün Infrared<br>spektroskopisi seçilen IR bantları ve karşılık gelen gruplar .....        | 54           |
| <b>Çizelge 4.5</b> Modifiye edilmiş nanobentonit'e adsorplanan 4-klorofenolün Infrared<br>spektroskopisi seçilen IR bantları ve karşılık gelen gruplar ..... | 55           |
| <b>Çizelge 4.6</b> Modifiye edilmiş nanobentonitin $d_{10}$ , $d_{50}$ ve $d_{90}$ değerleri .....   | 56           |
| <b>Çizelge 4.7</b> Modifiye edilmiş nanobentonitin entalpi ve entropi değişimleri .....  | 60           |
| <b>Çizelge 4.8</b> Modifiye edilmiş nanobentonitin Freundlich İzoterm katsayıları.....   | 64           |
| <b>Çizelge 4.9</b> Modifiye edilmiş nanobentonitin Langmuir İzoterm katsayıları .....  | 66           |
| <b>Çizelge 4.10</b> Modifiye edilmiş nanobentonite ait KDK değerleri .....   | 67           |
| <b>Çizelge 4.11</b> Modifiye edilmiş nanobentonit rejenerasyon değerleri.....  | 67           |



## RESİMLER DİZİNİ

|  | Sayfa |
|--|-------|
| <b>Resim 2.1</b> Büyük bir bentonit parçası .....  | 3     |
| <b>Resim 2.2</b> Bentonitin elektron mikroskobundaki görüntüsü.....  | 4     |
| <b>Resim 4.1</b> Modifiye edilmiş nanobentonitin adsorpsiyon öncesi SEM analiz<br>görüntüsü.....                 | 45    |
| <b>Resim 4.2</b> Modifiye edilmiş nanobentonite fenolün adsorpsiyon sonrası SEM analiz<br>görüntüsü .....        | 45    |
| <b>Resim 4.3</b> Modifiye edilmiş nanobentonite 4-klorofenolün adsorpsiyon sonrası SEM<br>analiz görüntüsü ..... | 45    |
| <b>Resim 4.4</b> Modifiye edilmiş nanobentonitin EDX verileri .....  | 47    |
| <b>Resim 4.5</b> Modifiye edilmiş nanobentonite fenolün adsorpsiyonu sonrası EDX<br>verileri. ....               | 47    |
| <b>Resim 4.6</b> Modifiye edilmiş nanobentonite 4-klorofenolün adsorpsiyonu sonrası<br>EDX verileri .....        | 47    |

## 1. GİRİŞ

Bentonit, ticari anlamda suyla temasa geçince şişebilen, asitle aktiflendirilebilen, sondaj çamurlarını koyulaştıran ve geniş yüzey alanı gösteren bir kil mineralidir (İpekoğlu vd. 1997). Ülkemizde Çanakkale, Edirne, Ankara, Eskişehir, Kütahya, Balıkesir, Çankırı, Konya, Çorum, Tokat ve Ordu illerinde çokca bulunmakta olup, fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle endüstride çok geniş kullanım alanlarına sahiptir (Christidis *et al.* 1993). Şişme kapasitesi, kation değişim kapasitesi (KDK), ağartma, reolojik özellikler, bağlayıcılık bentonitin en önemli özellikleri arasında yer alır. Pek çok sanayi dalında, nihai ürüne bazı çekici özellikler vermek için bentonitin sadece küçük oranları kullanılmaktadır. Na-bentonitler büyük oranda sondaj ve döküm sanayinde kullanılırken Ca-bentonitlerin en önemli kullanım alanlarından birisi de gıda sektörüdür. Ca-bentonitler gıda sektöründe yağların ağartılmasında, şarapların renginin açılmasında ve hayvansal besinlerde katkı maddesi olarak önemli miktarlarda kullanılmaktadır (Murray 1991-2000).

Fenoller, atık sularda bulunan en yaygın kirleticilerdir. Bu bileşikler; demir-çelik, kok, petrokimya, çözücü, boya, ilaç ve kağıt endüstrileri atık sularıyla alıcı ortamlara taşınırlar (Perrich 1981 and Chitra *et al.* 1996). Ayrıca fenol içeren sulara dezenfeksiyon amacıyla klorlamanın uygulandığı durumlarda da kirlilik söz konusudur. Bu nedenle fenol ve klorofenoller, EPA 'Environmental Protection Agency' (Çevre Koruma Ajansı, ABD) tarafından önemli kirleticiler olarak sınıflandırılmakta, su ortamından uzaklaştırılmalarına ve tayinlerine büyük önem verilmektedir.

Fenol ve klorofenol türevlerinin su ortamından uzaklaştırılmasında biyolojik arıtma, aktif karbon adsorpsiyonu ve çözücü ekstraksiyonu gibi tekniklerden yararlanılmaktadır (Kumar *et al.*1987 and Brasquet *et al.*1996). Ancak birçok araştırmacı bu metotların ekonomik ve pratik olmadığını, yeni ve daha etkin adsorbentlerin kullanılabileceğini belirtmektedir. Günümüzde bu bileşiklerin su ortamından uzaklaştırılmasında zeolit, bentonit, sepiyolit, modifiye edilmiş manyetik maya ve polimerik mikroküreler gibi değişik adsorbentlerin kullanıldığı adsorpsiyon sistemleri dikkat çekmektedir (Şenel vd. 2006, Kuleyin 2007, Ablak 2010).

Bentonitlerle yapılan çalışmalarda, doğal bentonitin geniş yüzey alanına sahip olmasına rağmen hidrofilik yüzey özelliğinden dolayı atık sulardaki organik kirleticilerin adsorpsiyonunda etkili olmadığı bulunmuştur. Bentonitlerden daha fazla verim alabilmek amacıyla, bentonitlerin organik katyonlarla yüzey özelliklerinin değiştirilmesi gibi etkinleştirme çalışmaları yapılmakta ve bu amaçla organobentonitler sentezlenmektedir. Organobentonitler, organofilik yüzey özelliği kazandığından, su içerisindeki polar ve iyonik olmayan organik kirleticilerin adsorpsiyonunda doğal bentonitlere göre daha etkilidir (Gitipour *et al.* 1997, Yıldız vd. 2004).

Bentonitler, seramik, deterjan, ilaç ve kozmetik, lastik ve inşaat gibi sanayi dallarında ve petrol rafinasyonu, yağlı zeminlerin temizlenmesi hayvan altlığı gibi alanlarda da geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu amaçla yeni sentezlenen nanobentonitler fenol ve türevlerinin adsorpsiyon işleminde kullanılmıştır.

Killerin yüzey aktif maddelerle modifikasyonu sonucunda organo-killer oluşarak killerin yüzey alanları değişmekte ve adsorpsiyon kapasiteleri artmaktadır. Modifikasyon işlemi sonucunda hidrofilik yapıda olan killer, uzun zincirli kuarterner 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 organo-killer geniş kullanım alanları bulmaktadırlar (Özcan vd. 2004; Özcan vd. 2005; Özcan vd. 2006a; Li and Bowman 2001, Öncü 2006).

Bu tez çalışmasında, Polonya/Lublin Maria Curie-Sklodowska Üniversitesi Kimya bölüm hocalarından Prof. Dr. Marek Majdan ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu modifiye edilmiş alkil amonyum nanobentonit kullanılarak, atık sulardan fenol ve 4-klorofenol türevinin uzaklaştırılmasında kullanabilirliği araştırılmıştır.

## 2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

### 2.1 Bentonitin Tanımı, Tarihçesi ve Önemi

Bentonit terimi, Amerika'da, 19. yüzyılda Wyoming eyaletinde Ford Benton'da işletilmeye başlanan killere verilen bir ad olarak kullanılmıştır. Aslında bentonit, simektit grubu kil minerallerinin oluşturduğu bir kildir. Bentonit volkanik külün ayrışmasıyla oluşan ve büyük ölçüde montmorillonit kil mineralinden oluşan, çokça su emip şişen bir kil türüdür (Balkan 2006). Büyük bir bentonit parçası Resim 2.1' de gösterilmiştir.



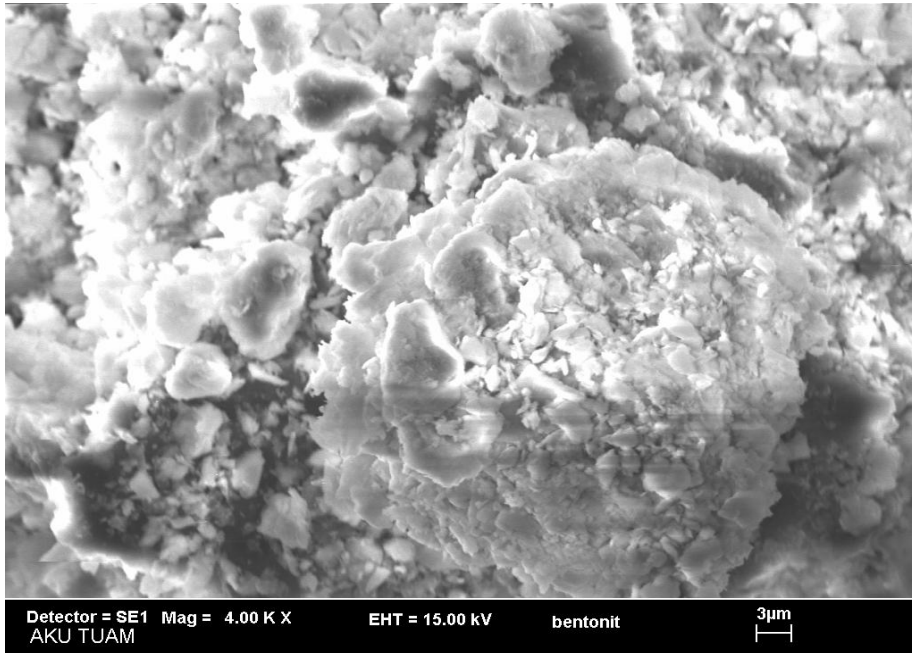
**Resim 2.1** Büyük bir bentonit parçası (Akçay 2006)

Bentonitin formülü,  $Al_4Si_8O_{20}(OH_4).nH_2O$ 'dur. Yapıyı oluşturan mineralin büyük çoğunluğu montmorillonitdir. Bu mineralin bünyesinde ise kalsiyum, sodyum ve magnezyumu içerir (Balkan 2006). Bentonit silisyum dioksit, alüminyum oksit (alümina) ve magnezyumoksit gibi ısıya dayanıklı bileşenlerden oluşmuştur.

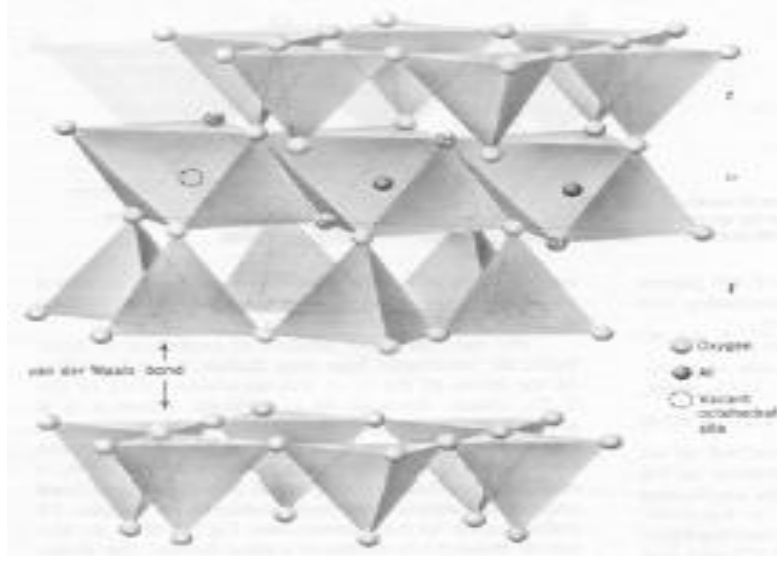
Montmorillonit smektit olarak adlandırılan şerit silikatlar ailesinin bir türüdür. Bentonitin en önemli özelliği şişmesi ve suyu emmesidir. Bentonit ince tanelidir ve gözenekli bir yapıya sahiptir. Bentonit, yoğunluğu  $2,2-2,7 \text{ gr/cm}^3$ , su emince şişen ve yüksek biçimlenme özelliğine (plastisiteye) sahip olan doğal bir kildir. Bentonitin yapıştırıcı özelliği vardır. Ateşe ve ısıya dayanıklıdır, iyon değiştirme özelliğine

sahiptir. Bentonitin kristal yapısı, şerit şeklinde ve üç katlıdır. Bu katlar, dizilmiş sekizyüzlü ve dörtyüzlüden oluşmuştur. Dörtyüzlünün merkezinde Silisyum, sekizyüzlünün merkezinde ise Al, Mg, Na, Ca, Fe, Li vb gibi katyonlar bulunur. Hidrojen molekülü 1 Angström (metrenin 10 milyarda biri veya 0,1 nanometre)'dir. Tek bir smektit (bentonit) kristalinin tane boyutu 2 mikrondan (metrenin milyonda birinden) daha küçüktür. İnce taneli ve gözenekli bir yapıya sahip olan bentonit, nanoteknolojinin benzersiz bir elemanıdır.

En önemli özelliklerinden biri suyu emince, kabarıp şişmesi, jelimsi bir kitle meydana getirmesidir. % 1-2 ölçüsünde bentonit, su içine konularak kuvvetli şekilde çalkalanırsa, dibe çökmeden suda askıda kalır. Bentonitin kıvamlılık (tikotropi) özelliği, su ile temasa geçtiğinde jel, çalkalandığında sıvı hale gelebilme özelliğidir. Çok değişik renklerde gözlenebilen bentonitin iyon (katyon) değiştirme kapasitesi oldukça yüksektir. Süspansiyon halindeki kolloid bentonit taneleri negatif yüklüdür.



**Resim 2.2** Bentonitin elektron mikroskobundaki görüntüsü



**Şekil 2.1** Bentonitin teorik yapısı

## 2.1.1 Bentonitlerin Özellikleri

### 2.1.1.1 Şişme Özelliği

Bentonitleri diğer kil minerallerinden ayıran en önemli özelliktir. Şişme, bentonitin bünyesine fiziksel suyu alarak kristal yapısının genişlemesi olayıdır. Bentonit yaklaşık olarak kendi kütlelerinin beş katı kadar suyu adsorbe edebilir ve bu suyu 100-150 °C gibi düşük sıcaklıklarda kaybeder. Bentonitler, kurutulduğu zaman ilk hacmine geri döner. Bentonitin bünyesindeki fiziksel su, kilin fiziksel ve kimyasal özeliğini kontrol eden en önemli faktördür (Yıldız 2004).

### 2.1.1.2 Katyon Değişim Kapasitesi (KDK)

Kil minerallerinin katmanları arasında  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  gibi inorganik ve organik katyonlarla yer değiştirebilen katyonlar vardır. Bu inorganik katyonlara “Değişebilen Katyonlar” denir. Montmorillonit mineralinin ve diğer kil minerallerinin 100 gramında bulunan değişebilir inorganik katyonların mili eşdeğer molar kütle sayısına “Katyon Değişim Kapasitesi” denir (Yıldız 2004).

### 2.1.1.3 Plastiklik Özeliği

Kilin su içeriğindeki değişim ile kazandığı bir özelliktir. Kildeki su miktarının azalması kilin katılaşması, kildeki su miktarının artması ise kile akıcılık özeliği kazandırır (Yıldız 2004).

### 2.1.1.4 Reolojik Özeliği

Bentonitler akma noktası, akış tipi, viskozite gibi reolojik özeliğe sahiptir. Bu özellik kilin su içeriği ile değişir. Bentonitlerin birçok kullanımının temelinde, katkı maddelerinin eklenmesi ile viskozite ve tiksotropi (görünür viskozitenin belli bir kayma hızında zamanla değişmesi) özelliklerindeki değişim gelmektedir (Yıldız 2004).

### 2.1.1.5 Adsorplama Özeliği

Montmorillonit kil minerali diğer kil minerallerine göre daha yüksek yüzey alanına sahiptir ( $\approx 800 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Yüzey alanının büyük kısmını mikro ve mezo gözenek duvarları oluşturmaktadır. Bu özelliğinden dolayı adsorplama kapasitesi oldukça yüksektir.

**Çizelge 2.1.** Bentonitlerin özelliklerine göre kullanım alanları (Yıldız 2004).

|                              |   |
|------------------------------|---|
| Şişme Özeliği                | İnşaat Mühendisliği (temel ve baraj yapılarında su ve sıvı sızdırmazlığında)  |
| Kasyon Değiştirme Kapasitesi | Harç yapımı, Yapıştırıcılar, Seramik  |
| Plastiklik Özeliği           | Boya Sanayi, Seramik, Sondajda sondaj çamuru jelleştirmede  |
| Reolojik Özeliği             | Gübre Yapımı, Ağartma toprağı hazırlanması  |
| Adsorplama Özeliği           | Yemelik ve Sıvı yağların ağartılmasında, Berraklaştırma İşlemlerinde (şarap ve meyve suları), Kağıt Sanayi, Sabun Üretimi, İlaç Sanayi, Atık Su vs. |

## **2.1.2 Bentonitin Kullanım Alanları**

Endüstriyel kullanımlar için bentonitin değerlendirilmesinde, kimyasal bileşimden ziyade fiziksel özellikleri önemlidir.

- Sondaj sanayinde sondaj çamuru olarak,
- Döküm sanayinde kalıpta genişleme ve deformasyonu önlemek için; silis kumuna % 4-6 oranında ilave edilerek kullanılır,
- Pelet sanayinde demir cevherinin peletlenmesinde kullanılır,
- Gübre sanayinde granül gübre üretiminde taşıyıcı madde olarak; bitkiye suyun dengeli verilmesini, toprağın havalanmasını ve gübrenin her sulama periyodunda homojen olarak bitkiye verilmesini sağlamak için kullanılır,
- Kağıt sanayinde modifiye edilerek kalsitin yerine kullanılır,
- Kedi kumu olarak kullanılır,
- Ağartma toprağı olarak; yenilebilir yağların ağartılmasında ve mineral yağların rejenerasyonunda kullanılır. Ağartma toprağının, yağ sektöründeki işlevi; renk pigmentlerinin (klorofiller, karotenoidler, hidrokarbonlar vs.) yüksek oranda adsorplanması, bakiye sabun tutulması, serbest yağ asitlerinde artışın önlenmesi, yüksek filtrasyon hızı, oksidasyon ürünlerinin önlenmesi, yağın peroksit değerinin düşürülmesi ve yağ içerisindeki ağır metallerin tutulmasıdır (İpekoğlu vd. 1997).

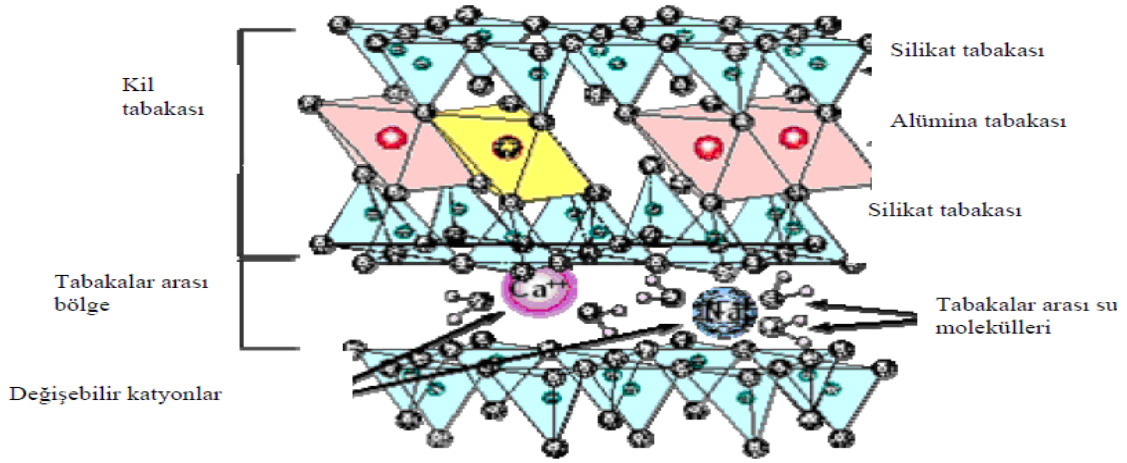
Son yıllarda bentonit üzerine yapılan çalışmalarda, bentonitin adsorbent olarak oldukça etkili olduğu görülmüştür (Başbuğ 2008).

## **2.2. Bentonitlerin Modifiye Edilmesi**

### **2.2.1 Modifiye Bentonit (Organobentonitler)**

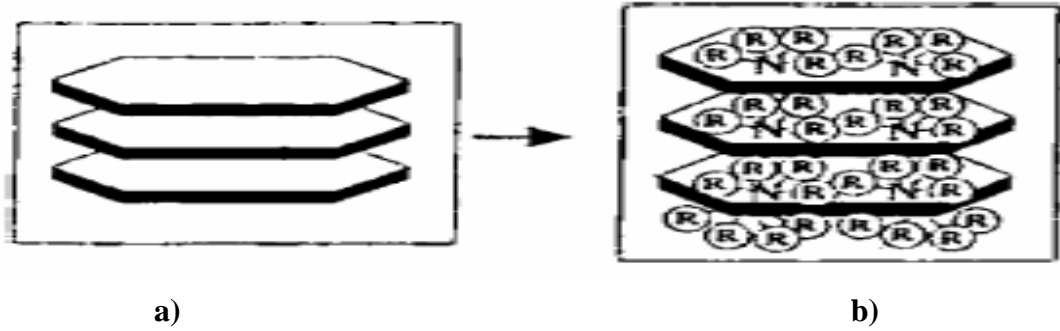
Doğal bentonitlerin yapısındaki değişebilir inorganik katyonların su ile güçlü hidrasyonu sonucu, bentonitlerin yüzeyi hidrofilik (su sever) özellik gösterir. Bu nedenle doğal bentonitler, atık sulardaki organik kirleticilerin gideriminin de etkili değildirler (Şekil 2.2) (Yıldız 2004).





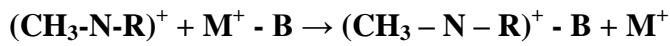
Şekil 2.2 Montmorillonitin Yapısı

Bentonitlerin adsorplama kapasitelerini artırmak amacıyla organobentonitler sentezlenmektedir. Doğal bentonitin yapısındaki değişebilir inorganik katyonlar basit iyon değişim tepkimeleri ile birçok organik katyon ile yer değiştirebilir. Bunun sonucunda yüzey, hidrofilikten organofiliğe dönüşür. Bu işlemde alkil amonyum tuzları kullanılmaktadır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Alkil amonyum tuzları ile sentezlenmiş organobentonitin yapısı,

a) kil yüzeyi b) Alkil amonyum tuzları ile modifiye edilmiş kil yüzeyi (Wibulswas 2004).

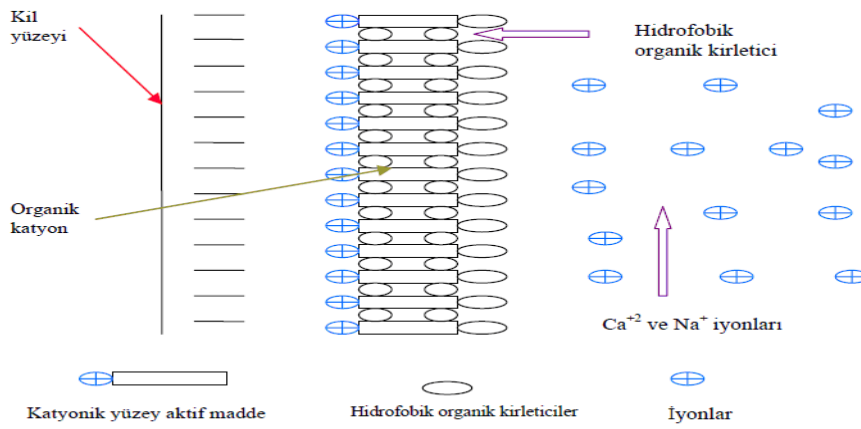


Burada;

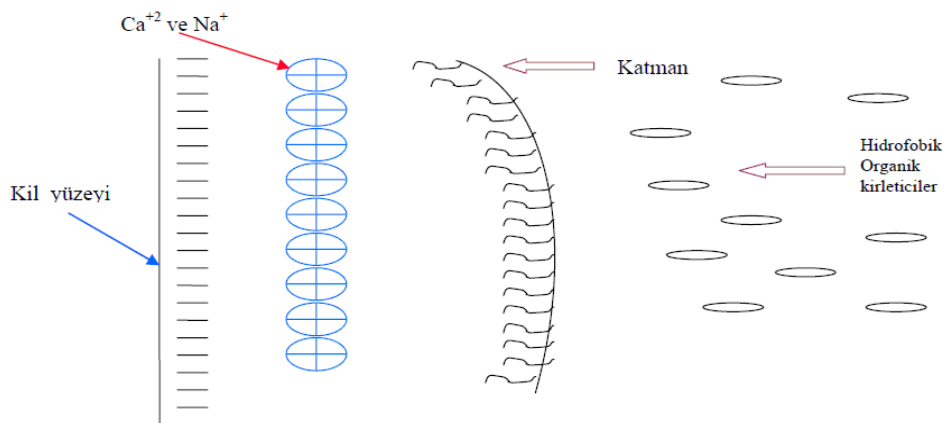
M<sup>+</sup> : Değişebilir inorganik katyonlar

R : Alkil grup

Organobentonit oluşumu sırasında organik katyonun bentonit katmanları arasındaki yerleşimi, katyonun boyutuna ve kilin katyon değişim kapasitesine (KDK) bağlı olarak değişmektedir. İyon değişim tepkimesi sonucunda, montmorillonit minerallerinin katmanları arasındaki değişebilir katyonlar yerine büyük organik katyonlar geçer ve katmanlar arası uzaklık artar. Bu organik katyonlar bentonit yüzeyine organofilik ( $\approx$ hidrofilik=su sevmeyen yüzey) özelliği kazandırır. Bundan dolayı organobentonitler, atık sudaki organik kirleticilerin adsorpsiyonunda, doğal bentonitlere göre daha etkilidir (Şekil 2.4, Şekil 2.5).



Şekil 2.4 Organobentonitin organik kirletici ile etkileşimi (Li *et al.* 2000)



Şekil 2.5 Kil ve hidrofovik organik kirleticilerin etkileşmesi (Li *et al.* 2000)

Son yıllarda organobentonitlerin adsorplama özelliklerinin incelenmesi konusunda yapılan yoğun araştırmalar; temiz bir çevre için sorun oluşturan endüstri atık sularının

arıtılması, tehlikeli madde stabilizasyonu ve organik buhar karışımlarının ayrılmasında kromotografik ortam olarak kullanılması ekonomik bir malzemenin kullanılabilirliğini ortaya çıkarabildiğinden büyük öneme sahiptir (Yıldız 2004).

Organobentonitler yapılarındaki organik katyonların moleküler yapısına bağlı olarak iki grupta incelenir (Zhu *et al.* 2000).

### 2.2.1.1 Adsorptif bentonitler

Kısa zincirli alkil grubuna sahip organik katyon içeren organobentonitlerdir. Adsorptif bentonitlerde adsorpsiyon mekanizması yüzey adsorpsiyonu şeklindedir. Burada kısa alkil zincirli organik katyon (benziltrimetilamonyum bromür (BTEAB), tetrametilamonyum bromür (TMAB) vb.) bentonit yüzeyine apolar özellik kazandırarak adsorplanacak moleküllerin yüzeye tutunmasını sağlar.



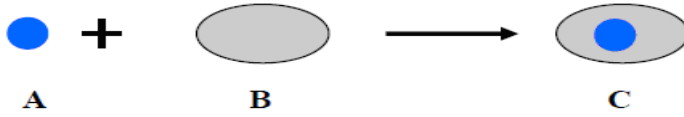
A: Organik kirletici

B: Kısa alkil zincirli organobentonit

C: Adsorpsiyon prosesini tanımlayan organobentonit

### 2.2.1.2 Organofilik bentonitler

Uzun zincirli organik katyona sahip organobentonitlerdir. Organofilik bentonitlerde adsorplama mekanizması, dağılım prosesi şeklindedir. Burada büyük organik katyon (heksadesiltrimetilamonyum bromür (HDTMAB), oktadesiltrimetilamonyum bromür (ODTMAB) vb.) organik faz yaratarak adsorplanacak moleküllerin bu faz içinde dağılımını sağlar (Yıldız 2004).



A: Organik kirletici

B: Uzun alkil zincirli organobentonit

C: Dağılım prosesini tanımlayan organobentonit

## 2.3. Termal Özellikler

### 2.3.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Modifiye edilmiş nanobentonitin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri, modifiye edilmiş nanobentonit örneğinin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izlenen bir tekniktir. Termogravimetrik analiz sonunda modifiye edilmiş nanobentonit örneğinin bozunmaya başladığı sıcaklık ve % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir.

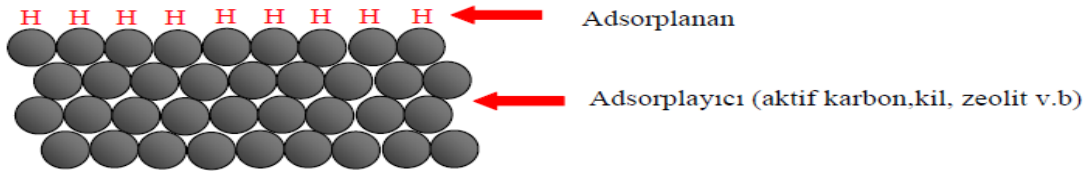
### 2.3.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu metotta kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak modifiye edilmiş nanobentonit ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Modifiye edilmiş nanobentonit numunesinin düzgün bir şekilde ısıtılması sırasında, numuneyi oluşturan fiziksel ve kimyasal bileşimleri değişikliklere uğrarken, oluşturdukları sıcaklık farklılaşmaları, ekzotermik ve endotermik olarak açığa çıkar. Modifiye edilmiş nanobentonit numunesi ısıtılırken ekzotermik bir olay cereyan ederse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olayda ise ters yönde bir sıcaklık farkı meydana gelir. Endotermik reaksiyonların yüksek sıcaklığa doğru kayması, mineralin iyi kristalize olma durumu ile orantılıdır.

## 2.4. Adsorpsiyon Tekniği

### 2.4.1 Adsorpsiyon Tanımı ve Özellikleri

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı (adsorban), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan (adsorbat) adı verilir. Şekil 2.6'da adsorplanan ve adsorplayıcı katının temsili şekli görölmektedir.



Şekil 2.6 Adsorban ve adsorbat

Adsorpsiyon, bir çözeltilde çözülmüş halde bulunan maddelerin, uygun bir ara yüzey üzerinde toplanması işlemidir. Ara yüzey sıvı ile bir gaz, bir katı ya da bir diğer sıvı arasında olabilir. Atık su arıtımı ile ilgili olarak adsorpsiyon ise atık sularda çözülmüş olan bazı organik kirleticilerin, uygun bir katı yüzey üzerinde tutulması olarak tanımlanabilir (Metcalf and Eddy 1972).

Adsorplayıcı (kil, bentonit vb.) bir maddenin üzerine adsorplanan (Adsorbat; fenol, klorofenol vb.) madde miktarı aşağıda verilen bağıntı ile hesaplanır (El-Nahhal and Safi 2003).

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (2.1)$$

Burada;

$q_e$  = Denge anında birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı, mg/g

$C_0$  = Başlangıçtaki çözeltildeki madde derişimi, mg/L

$C_e$  = Dengeki çözeltilde kalan madde derişimi, mg/L

$V$  = Çözelti hacmi, L

$m$  = Adsorban miktarı, g

Adsorpsiyon sonucu adsorpsiyon verimi aşağıdaki bağıntıya göre hesaplanır.

$$q_e \text{ (ulaşılacak istenen) (mg/g)} = \frac{C_0 - 0}{m} * V \quad (2.2)$$

$$q_e \text{ (bulunan) (mg/g)} = \frac{C_0 - C_e}{m} * V \quad (2.3)$$

$$\text{Adsorpsiyon verimi} = \frac{q_e \text{ (bulunan)}}{q_e \text{ (ulaşılacak istenen)}} * 100 \quad (2.4)$$

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara gözenek adı verilir. Çözünmüş parçacıklar ile adsorplanan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç değişik adsorpsiyon tanımlanmaktadır Bunlar; fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyondur (Webber 1972, Uçar 2009).

#### 2.4.2 Adsorpsiyonun Tipleri

Çözünmüş 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 adsorbanta doğru elektriksel çekimi, Van der Waals çekimi ve kimyasal yapıdır. Bunlar sırasıyla değişim adsorpsiyonu, fiziksel, kimyasal ve biyolojik adsorpsiyondur (Tsezos and Veolesky 1981).

##### 2.4.2.1 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 adsorbant yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilecektir (Şencan 2001).

#### **2.4.2.2 Fiziksel Adsorpsiyon**

Fiziksel adsorpsiyon ise, düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve denge çok kolay kurulur. Su ve atık sulardaki birçok kirleticilerin ve gazların aktif karbon üzerine adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur. Bu tip adsorpsiyon da gazların ideal halden sapmalarına sıvılaşımlarına sebep olan kuvvetin Van der waals kuvvetleriyle aynı cinsten olduğu kabul edilmektedir. Bu kuvvetler uzun mesafede etkili olmakla birlikte zayıftırlar. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonla adsorbant yüzeyine bağlanan molekül veya iyonun yapısı değişmez ve bağlandığı yüzeyde nispeten hareketlidir. Adsorpsiyon dengesi geri dönüşümlü olup, enerji ihtiyacı azdır. Adsorpsiyon enerjisi  $-40 \text{ kJ/mol}$ 'den küçüktür. Bu tip adsorpsiyonda, adsorblanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilir. Adsorpsiyonun miktarı, sıcaklığın artması veya adsorbe edilen bileşiğin kritik sıcaklığının biraz yukarısına çıktığı takdirde hızlı bir şekilde azalır. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olduğundan konsantrasyonun düşmesi halinde adsorbe olan molekül yüzeyden ayrılır (Şencan 2001).

#### **2.4.2.3 Kimyasal Adsorpsiyon**

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbent ve adsorbat arasında kimyasal bağlanma olur. Bu genellikle kovalent bağlıdır. Adsorpsiyon tek tabakalıdır, yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitince adsorpsiyon durur. Bu esnada açığa çıkan aktivasyon enerjisi  $10-50 \text{ kcal/mol}$ 'dür. Kimyasal adsorpsiyon spesifik olup, fiziksel adsorpsiyondakinden daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinir değildir. Fakat yüksek sıcaklıklara ısıtma ile molekül ayrılması sağlanır ve kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği yaklaşık  $200^\circ\text{C}$ 'in üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi, kimyasal bağları kırabilecek veya yeni bağ yapabilecek büyüklüktedir. Kimyasal adsorpsiyonu içeren işlemler, Çevre Mühendisliği'nde çok önemli değildir (Gül 2001). Kimyasal adsorpsiyon "aktiflenmiş

adsorpsiyon" olarak da adlandırılmaktadır (Tsezos and Volesky 1981, Sencan 2001). Kimyasal adsorpsiyon ekzotermik (ısıveren) bir süreç olarak bilinmektedir. Buna rağmen, kimyasal adsorpsiyonda bir molekül ayrıştığında ve molekülün ayrışma enerjisi yüzeyde olan bağların oluşum enerjisinden büyük olduğunda süreç endotermik olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyon ısısı seviyesindedir. Adsorplanmış tabaka mono moleküler kalınlıktadır (Tsezos and Volesky 1981). Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür (Çizelge 2.2) (Yılmaz 2007).

**Çizelge 2.2** Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Tsezos and Volesky 1981).

| <b>Parametre</b>  | <b>Fiziksel Adsorpsiyon</b>                                   | <b>Kimyasal Adsorpsiyon</b>                          |
|-------------------|---|--|
| Adsorplayıcı      | Tüm katı maddeler   | Bazı katı maddeler                                   |
| Adsorplanan       | Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar, çözünmüş katılar | Bazı kimyasal reaktif maddeler                       |
| Sıcaklık          | Düşük sıcaklık  | Yüksek sıcaklık                                      |
| Adsorpsiyon ısısı | Düşük   | Yüksek   |
| Hız               | Çok hızlı   | Sıcaklığa bağlı olarak değişir.                      |
| Desorpsiyon       | Yüksek geri dönüşüm   | Geri dönüşümsüz                                      |
| Bağ kuvvetleri    | Moleküller arasında   | Moleküller içinde                                    |
| Entalpi etkisi    | Daima ekzotermik yoğunlaşma mertebesinde                      | Çoğunlukla ekzotermik reaksiyon ısıları mertebesinde |
| Önem              | Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için                  | Yüzey- reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif     |

### 2.4.3 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörlerin başlıcaları; yüzey alanı, adsorbentin yapısı ve parçacık boyutu, karıştırma hızı, adsorbatın çözünürlüğü ve molekül büyüklüğü, pH değeri ve sıcaklıktır (Nas 2006, Yılmaz 2007 ).



### **2.4.3.1 Adsorbentin Yüzey Alanı**

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısım olarak tanımlanır. Bu nedenle belirli ağırlıktaki katı adsorbentin sağlayacağı adsorpsiyon miktarı, katının daha küçük parçalara ayrılmış ve poroz (gözenek) hali için daha büyüktür (Şengül ve Küçükgül 1997, Melcalf and Eddy 2003, Nas 2006).

Dolayısı ile adsorpsiyon miktarı, katı adsorbentin birim yüzey ağırlığı ile yani iyi bölünmüş ve çok gözenekli olması ile artış gösterir. Adsorbentin yüzey alanını tayin etmek kolay olmadığından adsorbantın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Adsorbantın yüzey alanı genişledikçe adsorplanan miktarda artacaktır (Şencan 2001, Nas 2006).

### **2.4.3.2 Adsorbentin Partikül Boyutu**

Bir karbon partikülünün büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Yani adsorpsiyon hızı, partikül boyutu azaldıkça artmaktadır. Sabit boyuttaki parçacıkların adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon oranı belli bir doz aralığındaki adsorbantın dozajı ile yaklaşık lineer olarak değişmektedir. Bu dozaj çözelti fazında kalan safsızlık konsantrasyonunda büyük değişimler meydana getirmemektedir. Kalan safsızlık derişimdeki büyük farklar, adsorpsiyon kapasitesi ve hızı için ikinci bir değişkeni işaret etmektedir. Atık su arıtımında kullanılan toz aktif karbonların adsorpsiyon hızı granül aktif karbonların adsorpsiyon hızından daha büyüktür (Keskinler vd. 1994, Nas 2006).

### **2.4.3.3 Adsorbe Olan Maddenin (Adsorbant) Molekülünün Büyüklüğü**

Molekülleri adsorplamak amacıyla bir karbon partikülünün gözeneklerine girdiği için, moleküler boyut adsorpsiyonda önemli bir rol oynar. Aktif karbon gibi gözenekli yapıdaki malzemeler için büyük partiküllerin küçük partiküllere dönüştürülmesi karbondaki adsorpsiyon için uygun olan ince porlar açar. Böylece karbon adsorpsiyona elverişli hale gelir. Aktif karbon için yüzey alanı birkaç yüz  $m^2$ 'den  $1500 m^2/g$ 'a kadar

değişebilmektedir. Ancak bu alanın tümü sudaki adsorbat tarafından kullanılmamaktadır (Şengül ve Küçükgül 1997, Melcalf and Eddy 2003, Nas 2006).

#### **2.4.3.4 Adsorbatın Çözünürlüğü**

Adsorpsiyon en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük adsorpsiyon arasındaki ilişkiye bağlı olarak, adsorpsiyon oluşmadan önce, çeşitli şekildeki adsorbat-çözelti arasındaki bağının kırılması ile açıklanabilir (Şencan 2001). Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorbat-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür. Su ve atık sularındaki bileşiklerin çoğu iyonik türde ortamda bulunmakta veya bulunma potansiyeline sahiptirler. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkileri incelendiğinde, yüklü türler için adsorpsiyonun minimum ve nötr türler için ise maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Çözünür bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptirler. Bu yüzden çözünmeyen bileşiklerden daha zor adsorbe olurlar. Bununla birlikte zayıf bir şekilde çözünen birçok bileşik de, kolay kolay adsorbe olamazlar. Ancak çok kolay çözünen bileşiklerde bazen kolaylıkla adsorbe olabilirler (Gül 2001, Nas 2006).

#### **2.4.3.5 Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri**

Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH'sı bir veya birkaç nedenden dolayı 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 adsorpsiyonunu etkilemekte ve pH'da iyonlaşma derecesini kontrol etmese de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorblanması ancak spesifik pH değerlerinde önemli iken anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen %100 iyon giderme verimine sahip olabilmektedirler. Genel olarak tipik organik kirleticilerin sudan adsorpsiyonu azalan pH ile artmaktadır (Şencan 2001, Nas 2006).

#### 2.4.3.6 Adsorpsiyon Sıcaklığı

Birçok tepkimede genellikle sıcaklık arttığında tepkime hızının arttığı ifade edilmektedir. Adsorpsiyon işleminde ise sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon tipini karakterize ederek, esas olarak adsorpsiyon hızı üzerine etkilidir (Şencan 2001). Adsorpsiyon tepkimeleri ekzotermik tepkimeler olduğu için sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon oranı artmaktadır. Adsorpsiyon işlemi bir denge işlemi olduğundan, çok büyük sıcaklık düşüşleri adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilemez (Gül 2001). Doğal olarak bir sistem en düşük enerjiye ve en yüksek entropiye ulaşma eğilimindedir. Bundan dolayı negatif  $\Delta H^\circ$  (ısı açığa çıkar) ve pozitif  $\Delta S^\circ$  (entropi artar) değerine sahip bir reaksiyon, ürünlerin oluşumu yönünde ilerler.  $\Delta H^\circ$  değeri negatif ve  $\Delta S^\circ$  değeri pozitif ise, reaksiyon istemlidir.  $\Delta H^\circ$  değeri pozitif ve  $\Delta S^\circ$  değeri negatifse reaksiyon istemsizdir.

Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ), adsorpladığı ısıya eşittir. Standart entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ), reaksiyonda girenlerin ve ürünlerin tamamının standart hallerinde buldukları zaman adsorplanan ısıya eşittir. Bu durumda reaksiyon oluşurken reaksiyona girenler ısı absorplıyorsa,  $\Delta H^\circ$  pozitifdir.  $\Delta H^\circ$  pozitif ise reaksiyon endotermiktir.  $\Delta H^\circ$  negatif ise reaksiyon ekzotermiktir. Prosesin standart molar ve Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G^\circ$ ) aşağıdaki eşitlik ile belirlenir. Bir reaksiyonun itici gücü Gibbs serbest enerji ile ifade edilir. Sabit sıcaklık ve standart şartlar altında, bir adsorpsiyon prosesinde standart entropi değişimi aşağıdaki eşitlikden hesaplanabilir (Wang *et al.* 2005, Wang and Li 2005).

$$\Delta G^\circ = RT \ln(K) \quad (2.5)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T(\Delta S^\circ) \quad (2.6)$$

Negatif  $\Delta G^\circ$  değerlerinde prosesin mümkün olduğunu ( $K>1$ ), adsorpsiyonun doğal olarak kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir, yani tepkime ekzotermiktir. Eğer bunun tersi bir durum ortaya çıkar ise reaksiyon endotermiktir.

Sabit basınç altında bir reaksiyonun denge sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki aşağıdaki

şekilde tanımlanmış olup, bu eşitlik Van't Hoff eşitliği olarak bilinmektedir (Şencan 2001).

$$\frac{d \ln(K)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (2.7)$$

Bu eşitlik farklı sıcaklık ve denge sabitlerinde integre edilirse eşitlik aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = \frac{\Delta H_{ads}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (2.8)$$

Bu bağıntıya göre; farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon denge izoterm verilerinden elde edilecek denge sabiti değerlerine karşı  $\ln(K) - (1/T)$  verileri grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden  $\Delta H^\circ$  belirlenebilir (Nas 2006).

#### **2.4.3.7 Karıştırma Hızı**

Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por 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 por difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı etmen olabilmektedir (Şencan 2001, Nas 2006).

#### **2.4.3.8 Temas Süresi**

Adsorbent, etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplar. Adsorbent ile çözeltinin ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında azalma görülür. Adsorpsiyon yönteminde kullanılan adsorbent ve adsorbata ait optimum temas süresinin bulunması, özellikle bu adsorbat karakterine sahip endüstriyel

atık suyun arıtılmasında önemlidir (Bayrak 2006, Nas 2006).

#### 2.4.4 Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur. Çözelti belirli bir miktardaki adsorbant ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorplanan maddenin konsantrasyonu, adsorplayıcı yüzeyindeki derişimle dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişimi sabit kalır. Bir adsorbent ile adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta denge durumundaki çözeltide kalan çözünen derişimine karşı, birim adsorbant ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen bir sonuç fonksiyonu elde edilir. Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden birçok model ortaya konulmuştur (Şencan 2001). Adsorpsiyon izotermi Çevre Mühendisliği uygulamalarında yaygın olarak su ve atık sularda kirleticiler için adsorpsiyon davranışının tanımlamak da kullanılmaktadır. Bir adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbent birim ağırlığında adsorblanan madde miktarı ile su ve atık suda kalan madde miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren eğridir. Adsorpsiyon izotermi; adsorbent verilen atık suyun arıtımında kullanımının ekonomik olup olmayacağını, adsorbent adsorbe edebileceği maksimum kirletici miktarını, adsorblayıcı içindeki adsorbent ömrünü tahmin etmede kullanılır (Gül 2001).

İzoterm, çeşitli miktarlardaki maddenin veya farklı konsantrasyonlardaki atık suyun sabit miktardaki su numunesiyle adsorpsiyon üzerine farklı fizikokimyasal parametreler etkisinin ortaya konulduğu bir işlemdir (Aksu ve Tezer 2005). Adsorblayıcının en önemli özelliklerinden birisi birikebilecek yani adsorplanacak madde miktarıdır. Sabit sıcaklıkta,  $q_e$  (birim adsorbant üzerinde biriken madde miktarı) ile  $C_e$  (çözeltideki maddenin denge konsantrasyonu) arasındaki denge bağıntısı adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Genel olarak adsorbantın birim ağırlığında adsorblanan madde miktarı derişimle artar. Fakat bu artış doğru orantılı değildir. Az miktarda kirletici madde içeren sularda denge şartlarına ulaşmak kritiktir. Küçük hatalar, sonucu önemli ölçüde etkileyebilir. Çevre mühendisliğinde farklı tipde izotermi mevcut olup, su ve atık su arıtımında en fazla kullanılan izotermi aşağıdaki şekilde tanımlanabilir (Aksu ve Tezer 2005, Wang *et al.* 2005, Nas 2006).

- ❖ Langmuir izotermin
- ❖ Freundlich izotermin
- ❖ Temkin izotermin
- ❖ B.E.T(Brunaver, Emmett, Teller) izotermin
- ❖ Redlich-Peterson izotermin
- ❖ Tempkin izotermin
- ❖ Toth izotermin
- ❖ Polonyi Adsorpsiyon İzotermin
- ❖ Dubinin-Radushkevich (DR) Adsorpsiyon İzotermin

Bu tez çalışmasında Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermeleri incelendiğinden diğer izoterm çeşitlerine değinilmemiştir.

#### 2.4.4.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermin

Homojen yüzeylerdeki adsorpsiyona uygulanır ve şu varsayımlara dayanır. Adsorbent üzerindeki aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge mevcut olup, aktivasyon enerjisi sabittir. Adsorpsiyon tek tabakalı şekilde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorbent yüzeyine bağlanan hiçbir molekülün hareket etmediği doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Ayrıca, adsorpsiyon hızı adsorplanan maddenin derişimi ve adsorbentin örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılı olup, adsorplanan moleküller arasında bir girişimin yokluğu varsayımlarına dayandırılmıştır (Langmuir 1916, Kobya 2004, Ho *et al.* 2005, Allen *et al.* 2004, Jumasih *et al.* 2005, Yılmaz 2007). Langmuir izoterm eşitliği aşağıdaki gibidir;

$$q_e = \frac{Q^{\circ} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2.9)$$

$K_L$  = Adsorbentin adsorptivitesine bağlı olan bir sabit (L/mg).

$Q^{\circ}$  = Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g).

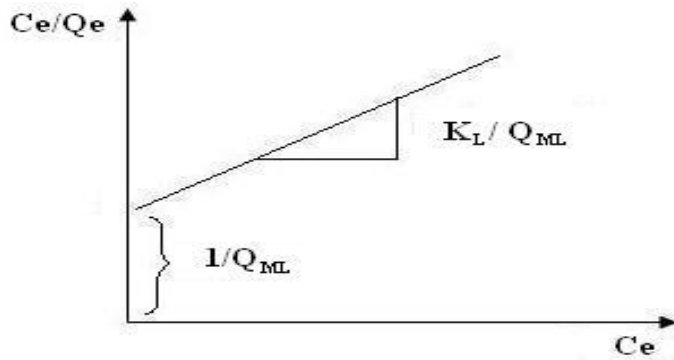
Bu eşitliğin doğrusallaştırılmasıyla 2 denklem elde edilebilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q^0} + \frac{1}{K_L Q^0} \quad (2.10)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{K_L Q^0} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (2.11)$$

Elde edilen (2.10) eşitliği aracılığıyla  $C_e/q_e$  e karşı  $C_e$  grafiği çizilerek izoterm elde edilmiş olur. Grafiğin y eksenini kesim noktası  $1/K_L Q^0$ 'ı, eğimi  $1/Q^0$ 'ı verir. Elde edilen (2.11) eşitliği aracılığıyla  $1/q_e$ 'e karşı  $1/C_e$  grafiği çizilerek izoterm elde edilmiş olur. Grafiğin y eksenini kesim noktası  $1/Q^0$ 'ı, eğimi  $1/K_L Q^0$ 'ı verir.

Langmuir adsorpsiyon izotermi çoğunlukla fiziksel adsorpsiyon verilerine daha çok uyum sağlamaktadır. Şekil 2.7'de Langmuir adsorpsiyon izotermi gösterilmiştir (Yörükoğulları 1997, Nas 2006).



Şekil 2.7 Langmuir İzotermi

#### 2.4.4.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich Modeli, adsorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için tanımlanmıştır. Freundlich denklemi sadece fiziksel adsorpsiyon için geçerlidir ve yüzeye adsorbe olan moleküller arasında etkileşimin olmadığı kabul edilir. Freundlich izotermi, seyreltik çözeltiler ve sınırlı konsantrasyon aralıkları için uygundur. İzoterm denklemi aşağıdaki gibidir:

$$q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (2.12)$$

$q_e$  = Denge anında birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),  
 $C_e$  = Denge, adsorplanmadan çözültide kalan madde konsantrasyonu (mg/L),  
 $K_F$  = Freundlich sabiti; sıcaklığa, adsorbana ve adsorplanan bileşiğe bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti,  
 $1/n$  = Freundlich sabiti; adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesi

Bu eşitliğin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen eşitlik aracılığıyla  $\log q_e$ 'ye karşı  $\log C_e$  grafiği çizilerek izoterm elde edilir:

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (2.13)$$

Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası  $\log K_F$ 'yi ve eğimi de  $1/n$  i vermektedir.

#### 2.4.5 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Bir çözültideki adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması 4 temel basamakta gerçekleşmektedir (Sawyer and McCarty 1978, Chu and Chen 2002, Keskin vd. 2003):

1. Film tabakası difüzyonu (Bulk solution transport): Bu basamak adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Sınır tabakası difüzyonu (film mass transfer/boundary layer diffusion): Adsorbat çözülti içinden adsorbanın gözeneklerine (yüzey sınır tabakasına) doğru ilerler.
3. Parçacık içi difüzyon (intraparticle diffusion): Adsorbat adsorbanın gözenek boşluklarına hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. Sorpsiyon: adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyinde tutunmasıdır.



#### 2.4.6 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun kendiliğinden olabilme için eşitlik 2.14' de  $\Delta H^0$  ve  $\Delta G^0$  değerlerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir (Aksu 2002, Nollet *et al.* 2003).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.14)$$

$\Delta G$  = Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

$\Delta H$  = Entalpi değişimi (kJ/mol)

$\Delta S$  = Entropi değişimi (kJ/mol)

$T$  = Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle denge sabiti olan  $K_c$  eşitlik 2.13 yardımı ile hesaplanır (Nollet *et al.* 2003).

$$K_c = C_a / C_e \quad (2.15)$$

$K_c$  : Denge sabiti

$C_a$  : Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)

$C_e$  : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

Eşitlik 2.13 yardımı ile bulunan  $K_c$  sabitinin başlangıç adsorbat konsantrasyonlarına ( $C_0$ ) karşı grafiğe geçirilmesi ile bulunan (oluşan doğrunun kesim noktası)  $K_c^0$ , Eşitlik 2.14' ya yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^0 = -R * T * \ln K_c^0 \quad (2.16)$$

$$\ln K_c^0 = \frac{\Delta S^0 - \Delta H^0}{R} * \left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.17)$$

$R$  = Gaz sabiti (8,14 J/mol K)

Eşitlik 2.15 kullanılarak,  $\ln K_c^0$  değerinin  $1/T$  değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ve kesim noktası ile  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$  değerleri hesaplanmaktadır.  $\Delta H^0$ 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik,  $\Delta G^0$ 'nin negatif değerleri

adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir.  $\Delta S^\circ$ 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı gösterir (Nollet *et al.* 2003, Uçar 2009).

## 2.5 Fenol ve Klorofenollerin Tanımı ve Özellikleri

Fenoller, benzen halkasına doğrudan bağlı hidroksil gurubu bulduran bileşiklerdir. Fenol, monohidroksibenzenin ( $C_6H_5OH$ ) özel adı ve ayrıca hidroksibenzenden türemiş olan bileşik sınıfının genel adıdır (Odabaşoğlu 2005).

Literatürde basitçe fenol olarak tarif edilmesine rağmen, fenol deyimini polifenoller, klorofenoller ve fenoksitler gibi çeşitli birbirine benzeyen kimyasal bileşikleri kapsamaktadır (Yıldız vd. 2004).

Fenol ilk defa 1839 yılında F. Runge tarafından kömür katranından ayrılmış ve "karbolik asit" olarak adlandırılmıştır. Bu tarihten sonra fenolün benzenin sülfolanması ve sülfonun hidrolizi yoluyla ilk defa sentetik olarak elde edilmesine kadar geçen sürede kömür katranı fenol elde edilmesinde kullanılan tek kaynak olma özelliğini korumuştur (Korkut 2003).

Fenoller aromatik halkaya direk olarak bağlı  $^-OH$  grubuna sahip alkollerden farklıdır (Morrison and Boyd 1987). Fenoller yapı olarak alkollere benzemesine rağmen, onlardan çok daha kuvvetli asitlerdir. Birçok alkolün pKa değeri 18 dolaylarındadır. Bununla birlikte, fenollerin pKa değerleri 11'den daha küçüktür (Odabaşoğlu 2005). Kimyasal formülü  $C_6H_5OH$  ve molekül ağırlığı 94,144 g/mol'dür. Zayıf asit özelliği gösterdiği için aşındırıcıdır bu nedenle deriyle temas etmemesi gerekmektedir. Kolayca tutuşur ve suda çabuk çözünür. 250 °C'de fenolün buhar basıncı 0,41 mm Hg ve log  $K_{ow}$  1,46'dır. Fenol havada 40 ppb'de çoğu insanın algılayabileceği keskin bir koku bırakmaktadır. Bu oran suda yaklaşık 1–8 ppm'dir (ATSDR 1998, Güler 2008).

Klorofenoller benzen halkasına bağlı bir ya da daha fazla klor içeren fenol yapısındaki

renksiz, zayıf asidik ve zehirli organik bileşiklerdir. Bu bileşiklerin büyük bir bölümü fenolün klorla tepkimeye sokulmasıyla, bazıları da poliklorlu benzenin hidrolizi ile elde edilir. Örneğin 2-klorofenoller, fenollerin direkt klorlanması ya da diklorobenzenin hidrolizi ile üretilmektedir. Direk klorlama işlemi, 50–150°C sıcaklıkta erimiş fenol içerisinde klor gazının geçirilmesiyle yapılmaktadır. 4-klorofenoller de, 2-klorofenollere benzer şekilde, fenollerin direkt klorlanması yöntemiyle ya da poliklorlubenzenlerin hidroliziyle elde edilmektedir. Poliklorlu benzenlerin hidroliziyle 4-klorofenol eldesinde halojenli benzenlerin uygun şekle sahip izomerlerine gereksinim vardır. Klorofenoller soğutucu, yangın geciktirici, boya, çözücü, herbisit ve pestisit olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Aksu ve Yener 1999, Ünal 2001). Düşük konsantrasyonlar da bile yüksek toksik özellik gösterdiklerinden dolayı alıcı ortama deşarjından önce dikkatli arıtım gerektiren ve atık sularda bulunan en yaygın organik kirleticilerdir (Aksu ve Yener 2001).

### **2.5.1 Fenol ve 4-Klorofenolün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri**

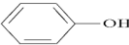
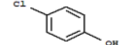
Fenol kendine özgü kokusu olan renksiz bir katıdır ve kristal yapıdadır. Fakat açık havada bırakılan fenol örnekleri çoğu kez yükseltgenerek renkli ürünlere dönüşürler. Fenol örneğine bir miktar hidrokinon (1,4 dihidroksibenzen) eklenirse, fenolün havada yükseltgenmesi önlenir (Hart *et al.* 1998). Fenol moleküllerinde bulunan hidroksil grupları fenollerin de alkol gibi güçlü moleküller arası hidrojen bağları yapabilmelerini sağlamaktadır. Bu hidrojen bağları fenollerin kaynama noktalarının, aynı molekül kütlesine sahip hidrokarbonların kaynama noktalarından daha yüksek olmasına yol açar.

Örneğin, fenol ve toluenin molekül ağırlıkları aynı olduğu halde, fenolün kaynama noktası (182,0°C) toluenin noktasından (110,60°C) daha yüksektir. Fenol hidrojen bağları oluşturarak suda bir miktar çözünse bile muhtemelen sudaki hidrojen bağlarından dolayı fenollerin çoğu suda çözünmeyen ya da çok az çözünen bileşiklerdir (Morrison and Boyd 1987, İkizler 1993, Solomons and Fryhle 2002). Fakat etil alkol, kloroform, etil eter, etil asetat, toluen, gliserol gibi organik çözücülerde çok daha iyi çözünebilmektedir (Pazarlıoğlu 1996). Yüksek molekül ağırlığına sahip fenoller ise suda çözünmezler. Fenollerin suda çözünürlükleri içerdikleri hidroksil grubu sayısının

artması ile artmaktadır. Tüm fenoller potasyum ve sodyum hidroksit çözeltilerinde çözünürler. Ayrıca 650°C'nin üzerinde su ile her oranda karışabilirler. Fenolün erime noktası 430°C olmasına rağmen su içerdiği zaman erime noktası düşmekte ve oda sıcaklığında sıvı halde bulunmaktadır (Ün 1984).

Bu özelliklerin yanı sıra fenol ve 4-klorofenollere ait bazı fiziksel özellikler Çizelge 2.3' de verilmektedir (Güler 2008).

**Çizelge 2.3** Fenol /4-klorofenolün Bazı Fiziksel Özellikleri (Morrison and Boyd 1987, İkizler 1993, Solomons and Fryhle 2002).

| Adı                         | Formülü                                | Molekül yapısı  | EN (°C) | KN(°C) | Yoğunluk     | Suda Çöz. (g/100g H <sub>2</sub> O, 25°C de) |
|-----------------------------|--|---|---------|--------|--------------|--|
| Fenol                       | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH       |  | 43,0    | 182    | 1,058 (20°C) | 9,30   |
| 4-klorofenol (p-klorofenol) | 1,4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH |  | 43,0    | 220    | 1,265 (20°C) | 2,70   |

## 2.5.2 Fenol ve Klorofenollerin Kullanım Alanları

1930'lu yıllarda bakalit gibi fenol-formaldehit reçinelerinin üretiminde kullanılan fenol, Birinci Dünya Savaşı yıllarında patlayıcı yapımında kullanılan pikrik asit üretiminde kullanılmıştır. Günümüzde ise pikrik asit, ilaç, boya ve patlayıcı sanayinde kullanılmaktadır. Aspirin ve boyarmadde üretiminde hammadde olarak kullanılan karboksifenoller (salisilat), fenollerden elde edilirler. Fenolün ticari olarak en çok kullanıldığı alan, formaldehitler ile girdikleri kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşturdukları Bisfenol A (difenil propan) üretimidir. Bisfenol A, epoksi, polikarbonat fenoksi ve polisülfonat reçineler ile korozyona dayanıklı poliester üretiminde kullanılmaktadır. Kağıt endüstrisi, kauçuk işleme endüstrisi, izolasyon sistemleri ile yüksek sürtünmeye dayanıklı malzemelerin üretiminde kullanılmakta olan fenolik reçineler de fenollerden yapılmaktadır. Fenolik reçinelerin dışında, fenollerin en sık kullanıldığı alanlardan biri de plastik sanayidir. Fenoller plastik üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır (Banat *et al.* 2000, Yıldız vd. 2004).

Bunların dışında fenoller, uzun yıllar zararlı böceklerin ve otların öldürülmesinde kullanılmıştır. Bu amaçla klorofenol, nitrofenol ve krezol gibi fenol türevleri kullanılmaktadır. Fenol, anestezi etkilerinden dolayı, ilaç sektöründe, özellikle merhemlerde, göz ve kulak damlalarında, boğaz pastillerinde ve antiseptik losyonlarda kullanılmaktadır. Fenolün % 1–2'lik seyreltik çözeltileri tıpta kaşıntıya karşı ilaç olarak kullanılmaktadır. Ancak derişimi artırıldığında deri ve mukozayı tahriş ettiği ve sinir sistemini etkileyen çok zehirli bir madde olduğundan dolayı, antiseptik olarak kullanımı büyük ölçüde azalmıştır (Viraraghavan and Alfaro 1998, Baron *et al.* 2002).

Ayrıca fenoller, yağ rafinerileri, kok fırınları (karbonizasyon prosesleri), tekstil endüstrisi, fiberglas üretimi vb. gibi bir çok endüstri alanında da kullanılmaktadır. Fenol ve fenolün klorlanmış formları pestisit olarak yoğun bir şekilde kullanılmaktadır.

Fenol ve klorofenoller, klorofenol üretimi esnasında, kağıt ağartma işlemi sırasında, suların dezenfeksiyonu ve organik maddelerin yakılması sırasında oluşmaktadır (Ladislaio and Galil 2004). Fenol ve klorofenollerin yoğun şekilde kullanılması sonucunda yeraltı ve yüzeysel sularda değişik konsantrasyonlarda fenol ve klorofenol kirliliğine rastlanmaktadır (Yener 1997). 4-klorofenol, kimyasal aracı madde olarak, mineral yağların arıtımında seçici çözücü ve etanol için bir doğallaştırıcıdır. 4-klorofenol tuzları gazolin için anti yapıştırıcı ajan, yakıt gazlarının saflaştırılmasında yıkama sıvısı ve mikrop öldürücü (germisit) olarak kullanılır. 4-klorofenol ve onun alkali metal tuzları *p*-kresol ya da fenolden daha iyi mikrop öldürücü güce sahiptir (Yener 1997).

### **2.5.3 Fenol İçeren Atık Suların Kaynakları**

Atık su; evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlarda yağışlarla yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda oluşan sular olarak tanımlanabilir. Fenol içeren atık suların

oluşmasına yol açan birçok endüstriyel faaliyet arasında, yağ rafinerileri, kimyasal tesisler, patlayıcı üreticileri, reçine üretimi ve kok fırınları önemli yer tutmaktadır. Fenol içeren atık suların diğer kaynakları arasında orlon üretimi, kağıt üretim tesislerinde kostik havalı temizleyiciler, azot işleme, tekstil fabrikaları, fiberglas üretimi, dökümhaneler ve kullanılmış kauçukların geri kazanıldığı tesisler gösterilebilir. İçme ve besin endüstrisi sularında fenolün varlığı suyun tadını bozar. Fenol içeren su klorlandığında zehirli poliklorlu fenoller oluşur. EPA 'Environmental Protection Agency' (Çevre Koruma Ajansı, ABD) yüzey sularının 1 ppb' den az fenol içerebileceğini belirtmektedir. Bu nedenle klorofenoller, EPA ve Avrupa Birliği tarafından önemli kirleticiler olarak sınıflandırılmakta ve su ortamından uzaklaştırılmalarına büyük önem verilmektedir (Denizli vd. 2001).

#### **2.5.4 Fenollerin Çevreye ve İnsan Sağlığına Etkileri**

Fenoller yüksek toksisitesi, yüksek oksijen ihtiyacı (teorik olarak, 2,4 kg O<sub>2</sub>/kg fenol) ve düşük biyolojik parçalanma özelliğinden dolayı EPA ve Avrupa Birliği tarafından birincil kirletici olarak adlandırılmıştır. Dünya sağlık örgütü (WHO) tarafından fenoller için sularda izin verilebilir konsantrasyon 0,001 mg/L ve izin verilebilecek maksimum konsantrasyon 0,002 mg/L olarak belirlenmiştir. Fenol konsantrasyonu 2 mg/L'nin üzerine çıktığında deniz faunası üzerinde toksik etki gösterir ve 10 ile 100 mg/L arasındaki konsantrasyonda ise 96 saat içinde sucül yaşamın ölmesiyle sonuçlanır (Körbahti ve Tanyolaç 2003). 1 µg/L gibi düşük konsantrasyonda bile içme suyunda önemli tat ve koku problemleri yaratır ve organizmalara zarar verir. Fenol içeren atık suların insanlar tarafından tüketilmesi kılcal damarların zarar görmesine yol açarak şiddetli ağrılara ve en sonunda da ölüme sebep olur (Rao and Viraraghavan 2002). Fenollü bileşiklerin çoğu insan sağlığına zarar verici potansiyele sahip oldukları için tehlikeli kirletici olarak sınıflandırılır. Bu sebeple fenolik maddeler alıcı su ortamlarına deşarj edilmeden önce dikkatli arıtım gerektiren çok yaygın organik kirleticiler arasındadır (Hamdaoui and Naffrechoux 2007).

### **2.5.5 Fenol ve Türevlerinin Atık Sulardan Uzaklaştırma Yöntemleri**

Fenolik bileşikleri demir, çelik, kok, petrokimya, çözücü, boya, ilaç ve kağıt endüstrileri atık sularıyla alıcı ortama taşınırlar. Fenol bileşiklerini atık sulardan uzaklaştırmak için birkaç metod vardır. Bunlar; fizikokimyasal davranışlı işlemler, kimyasal yükseltgenme ve biyolojik bozunmadır. İkincil biyolojik davranışlı işlemler yüksek derişimindeki atık sulara başarılı bir şekilde muamele edilemez. Birçok araştırmacı belirtilen yöntemlerin ekonomik ve pratik olmadığını, yeni ve daha etkin adsorbentlerin kullanılabileceğini belirtmektedir. Bu bileşiklerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında modifiye edilmiş manyetik mayanın yanında klinoptilolit, bentonit, sepiyolit ve polimerik mikroküreler gibi adsorbanların kullanıldığı adsorpsiyon sistemleri de dikkat çekmektedir (Sabah 1998, Denizli vd. 2001, 2002, Kuleyin 2007, Yavuz vd. 2006, Ablak 2010).

Bunlara ilaveten son yıllarda manyetik ayırma teknikleri, biyolojik bilimler ve biyoteknolojinin birçok alanında farklı uygulama amacıyla kullanılmaktadır (Kumar *et al.* 1987, Yavuz vd. 2006, Ablak 2010).

Fenol bileşenlerinin halkaya bağlı gruplarının pozisyonu, sayısı, türü, grupların boyutu, karmaşıklığı ve bileşenlerin sayısı, bunların uzaklaştırılmasını etkileyen faktörler arasındadır. Orta derecede fenolik kirlilik içeren atık suların arıtımında adsorpsiyon yöntemi ve bununla beraber biyolojik arıtım, (havalandırmalı stabilizasyon havuzları) kullanılan yöntemler arasındadır.

### **2.5.6 Fenol ve Türevlerinin Uzaklaştırılması ile İlgili Son Yıllarda Yapılmış Olan Bazı Önemli Çalışmalar**

Viraraghavan ve Alfaro, turba, uçucu kül ve bentonit ile atık sulardan fenollerini uzaklaştırmasında kullanmışlardır. Turba, uçucu kül, ve bentonit üzerine fenolün denge adsorpsiyon zamanı sırasıyla 16, 5 ve 16 saat olarak bulunmuştur. Bu denge zamanlarında pH 4- 5 aralığında fenölü adsorpladığını bulmuşlardır (Viraraghavan and Alfaro 1998).

Banat ve arkadaşları (2000), sucul sistem içerisindeki fenolün bentonit üzerine olan adsorpsiyon davranışı ile ilgili yapmış oldukları çalışmada proses üzerinde etkili olan parametreleri temas zamanı, pH ve başlangıç fenol konsantrasyonu olarak bildirmiştir. Yapılan çalışmada adsorpsiyon prosesi 6 saat içinde dengeye ulaşmıştır. Adsorpsiyondan önce ve sonra çözeltinin pH'sı ölçülmüş ve bu iki pH değeri arasında farklılık olduğu görülmüştür. pH değerindeki bu farklılığın fenolün iyonizasyonuna bağlı olduğu belirtilmiştir. Bentonitin adsorpsiyon verimi çözülden partikül yüzeyine olan sürücü gücün kütle transferine bağlı olarak başlangıç fenol konsantrasyonundaki artış ile artmıştır. Diğer tarafta, bentonit üzerine adsorbe olan fenol yüzdesi başlangıç fenol konsantrasyonu arttığı zaman azalmış ve bentonitin fenolü adsorplama kapasitesi 1 mg/g ile sınırlı kalmıştır.

Aksu ve Yener, 2-4 klorofenolün aktive edilmiş çamur ve uçucu kül ve öğütülmüş karbon ile bunların uzaklaştırılmasını çalışmışlardır. Fenollerin adsorbentlere bağlanma kapasitesinin başlangıç konsantrasyonuna, başlangıç pH'sına ve benzen halkasına bağlanmış fonksiyonlu gruplar olduğu gözlemlenmiştir (Aksu ve Yener 2001).

Klorofenollerin (fenol, 3-klorofenol, 4-klorofenol ve 2,4,6-triklorofenol) uzaklaştırılması için Cibacron Blue F3GA takılı PHEMA mikroküreler adsorban olarak kullanılmıştır (Denizli vd. 2001). PHEMA mikroküreler, azobisizobutironitril'in başlatıcı olarak kullanımında HEMA'nın değiştirilmiş-süspansiyon polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. %55 şişme oranına sahip olan ve 16,5 µmol Cibacron Blue F3GA/g polimer takılı bu mikroküreler daha sonra sulu ortamdan klorofenollerin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Klorofenollerin adsorpsiyon hızları çok yüksek ve dengeye ulaşma zamanı 20 dakikadır. Cibacron Blue takılı mikroküre üzerine klorofenollerin maksimum adsorpsiyonları, fenol için 88,8 µmol/g, 2,4,6-triklorofenol için 94,6 µmol/g, 3-klorofenol için 97,6 µmol/g ve 4-klorofenol için 109,1 µmol/g'dır. Afinité sırası 4-klorofenol > 3-klorofenol > 2,4,6-triklorofenol > fenol şeklinde azalmaktadır. Klorofenollerin adsorpsiyonu artan pH ile birlikte azalmaktadır, en iyi adsorpsiyon pH=2 da gerçekleştirilmiştir. %30 (v/v) metanol çözeltisi kullanılarak nitrofenollerin desorpsiyonu elde edilmiştir. Cibacron Blue F3GA takılı mikroküreler adsorpsiyon kapasitesinde dikkate değer bir kayıp



olmaksızın en az beş kez kullanılabilceği bulunmuştur (Denizli vd. 2001).

Aktive edilmiş karbon üzerine fenol ve türevlerinin adsorpsiyonu Dabrowski ve arkadaşları tarafından ayrıntılı bir şekilde tartışılmıştır. Fenolik bileşiklerin adsorpsiyonunda, karbon yüzey fonksiyonu etkisi, çözeltinin pH'ı ve heterojenlik etkisi tartışıldı. En önemli görüş fenolün adsorpsiyonunun tersinmez olduğu ve aktive edilmiş karbon yüzeyine farklı substitue grup içeren fenolik bileşiklerin etkisi de incelenmiştir (Dabrowski *et al.* 2005).

Ablak, 2010 modifiye edilmiş manyetik mayalara fenol ve klorofenollerin adsorpsiyonu çalışmasında; fenol ve klorofenollerini modifiye edilmiş manyetik maya kullanılarak kesikli sistemde, sulu ortamdan uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Fenol ve klorofenol türevlerinin adsorplanmasında denge zamanının belirlenmesi, adsorpsiyon hızına başlangıç derişimin etkisi, PH etkisi ve rejenerasyon olanağı incelenmiştir. Modifiye edilmiş manyetik mayaya adsorplanma miktarı; fenol, 3- klorofenol, 4- klorofenol ve 2,4,6- triklorofenol sırasına göre artış göstermektedir ve maksimum adsorpsiyon süresi yaklaşık 45 dk olarak bulunmuştur. 15, 25 ve 35 süspansiyon sıcaklıklarında yapılan adsorpsiyon deneylerinde ise sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Ayrıca fenol ve klorofenol başlangıç konsantrasyonlarının modifiye edilmiş manyetik mayanın adsorpsiyon izotermine etkisi araştırılmış ve langmuir modeline uygun olduğu gözlenmiştir (Ablak 2010)

Literatürde fenol ve 4-klorofenolün atık sulardan uzaklaştırılması konusunda yapılan yeni bir çalışmada ise Çankırı-Çorum yöresinden temin edilen HDTMA (hekzadesiltrimetil amonyumbromür) ve BDTDA (Benzildimetil amonyumklorür) ile modifiye edilmiş klinoptilolit örnekleri kullanılmıştır. Adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi için 24 saate kadar çıkılan deneysel çalışma sonucunda, yaklaşık 30 dakika gibi bir sürede maksimum adsorpsiyon miktarına ulaşıldığı ve 4 saat kadar bir süreden sonra değişim olmadığı gözlenmiştir. Bu çalışma sonunda 4-klorofenolün, fenolden daha çok adsorplanma kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon izotermi araştırılarak denge de elde edilen verilerin en iyi Freundlich izoterm modeline uygun olduğu belirlenmiştir (Kuleyin 2007).

Uçucu kül molekülleri fenol ve 2-klorofenol adsorpsiyonu üzerine yapılmış bir çalışmada, yüzeyi uçucu kül ile modifiye edilmiş zeolitler kullanılarak atık sulardan fenol ve 2- klorofenollerini uzaklaştırmak için metod geliştirilmiştir. Uçucu kül ile modifiye edilen zeolit üzerine fenolün adsorpsiyonu ticari olarak satılan zeolitlerden 3,24 kez daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon çalışmaları, adsorbent dozajı, pH'ı, başlangıç konsantrasyonu optimum şartlarda ( $C_0=50$  mg/L, optimum dozaj=2 mg/L,  $t= 24h$ ,  $pH=7$ ) gerçekleştirildi. Fenol ve 2- klorofenolün adsorpsiyon hızı nötral pH'da maksimum olarak bulunmuştur. Fenol ve 2- klorofenol için denge adsorpsiyon verileri Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur. Yüksek pH'larda fenolün adsorpsiyonu azaldığı görülmüştür. 2-klorofenol'ün fenolden daha yüksek zeolit yüzeylerine fiziksel olarak adsorpladığı bulunmuştur (Sanjay *et al.* 2008).

4-Nitrofenolün bentonitle adsorpsiyonu çalışmasında, sulu çözeltilerden 4-Nitrofenolün bentonitle adsorpsiyonu 298, 318, ve 338 K sıcaklıklarda araştırılmıştır. Optimum bentonit dozu 20 g/L olarak belirlenmiştir. 4-Nitrofenolün bentonitle adsorpsiyonu denge durumuna 2 saatte ulaşmaktadır. Deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar adsorpsiyon prosesinin daha iyi anlaşılabilmesi için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleriyle karşılaştırılmıştır. Sonuçlara göre 4-Nitrofenolün bentonitle adsorpsiyonunun Freundlich modeline uygun olduğu belirlenmiştir. Yapılan kinetik çalışmalarda 4-Nitrofenolün bentonitle adsorpsiyonunun Lagergren pseudo-second-order kinetik modeline uygun olduğu belirlenmiştir (Yılmaz vd. 2008).

Ahmaruzzaman, düşük maliyetli adsorbentlerin fenolik bileşiklerin adsorpsiyonu üzerine review (araştırma) yazmıştır. Fenollerin uzaklaştırılması için ticari aktif karbonun etkili bir adsorbent ve yaygın kullanılmasına rağmen, yüksek maliyeti sebebiyle kullanımı sınırlıdır. Bu sebeple daha düşük maliyetli adsorbentler incelenmiştir. Bunlar; doğal malzemeler, atıklar, tarım ve endüstri atık maddeleri gibi biyoadsorbentler pahalı olmayan adsorbentler olarak belirtilmiştir. Bu adsorbentlerin fenolik bileşikler üzerine avantaj ve dezavantajları tartışılmıştır. Özellikle endüstri atıklarının çevre ve saflaştırma amaçları için gelecek vaat edebileceği belirtilmiştir (Ahmaruzzaman 2008).

Majdan ve arkadaşları, sodyum bentonit ile BDMODA-Cl (benzildimetikoktadesilamonyum klorür), HDTMA-Br (hekzodesiltrimetilamonyum bromür), DDA-Br (dimetiloktadesilamonyum bromür) ile modifiye ederek FT-IR, DRIFT (yansıma), SWAXS (küçük ve geniş açıyla X-ray saçılma) spektrumlarını incelemiştir. FT-IR spektrumlarında C-H gerilme titreşimleri  $\nu_{\text{sym}(\text{CH}_2)}$ ,  $\nu_{\text{asym}(\text{CH}_2)}$ , yüzey aktif madde konsantrasyonu ile bentonit fazda metilen zinciri daha düşük frekanslara doğru ( $\nu_{\text{sym}(\text{CH}_2)}$  için 2855 den 2851  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{asym}(\text{CH}_2)}$  için 2927 den 2918  $\text{cm}^{-1}$ ) kayma olduğu görülmüştür. DRIFT spektrumları yüzey katyonlarla sodyum bentonit üzerine yüksek frekanslara doğru gerilme titreşiminde değişim ortaya çıkmıştır. SWAXS spektrumları ve bentonit SEM görüntüleri, BDMODA-Cl ve HDTMA-Br ile karşılaştırıldığında DDA-Br farklı soğurma mekanizmasına sahip olduğunu bulmuşlardır (Majdan *et al.* 2008).

Uçar (2009) tarafından yapılan tez çalışmasında, atık sularda bulunan fenol ve klorofenol türevlerinin aktive edilmiş klinoptilolit ile uzaklaştırılması incelenmiştir. Fenol ve klorofenol türevlerini uzaklaştırmak için Manisa-Gördes ve Sivas-Divriği yöresinden alınan klinoptilolit örnekleri kullanılmıştır. Klinoptilolitin maksimum adsorpsiyon denge süresi yaklaşık 45 dakika olarak bulunmuştur. Fenol veya klorofenollerin adsorplayan klinoptilolitin ortam pH' ı doğal pH (pH= 6,25  $\pm$ 0,1), fenol ve klorofenollerin başlangıç derişimi 200 ppm olduğunda 79,848 mg/g; 3-klorofenol için 78,768 mg/g; 2-klorofenol için 65,927 mg/g; 4-klorofenol için 63,813 mg/g fenol, adsorpladığı belirlenmiştir. Adsorplama sırası 3-klorofenol > 2-klorofenol > 4-klorofenol > fenol sırasına göre azalmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalara göre en uygun adsorpsiyon izoterm modelinin Freundlich izoterm modeli olduğu belirlenmiştir. Klinoptilolitlerin, aktive edilmeden önce ve aktive edildikten sonra yapılan adsorpsiyon deneylerinde, aktive edildikten sonra ki klinoptilolitin adsorpsiyon kapasitesinde artma gözlenmiştir. Buna göre Manisa - Gördes ve aktive edilmiş Sivas - Divriği klinoptilolitlerinin fenol ve klorofenollerin uzaklaştırılmasında etkili bir adsorbent olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Şentürk vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada doğal bentonit, bir katyonik yüzey modifiye edilerek, CETYL trimethylammonium bromür (CTAB), sulu çözeltiden fenolün uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanılmıştır. Doğal ve modifiye bentonit (Organobentonit), FT-IR (Fourier Transform Infrared Spektrometresi) XRD (X- ışını kırınımı) ve SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) gibi enstrümental tekniklerle tanımlanmıştır. Fenol adsorpsiyon çalışmalarında kesikli sistem kullanılmıştır. pH etkisi, temas süresi, derişim ve sıcaklık etkisi araştırılmıştır. Maksimum fenol adsorplanması, pH=9,0'da olduğu gözlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon süresi bir saat olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon izotermi, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri araştırılmış, her iki modelede uyduğu görülmüştür. Organobentonite ve tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 333 mg/gr olarak bulunmuştur. Fenol rejenarasyonu için %20 (v/v)' lik aseton kullanılmıştır.

Yapılan bir başka tez çalışmasında ise atık sulardan fenolün uzaklaştırılmasında adsorban olarak aktif hale getirilen karbonun ve sentetik reçinelerin kullanımının uygulanabilirliği araştırılmıştır. Kömür, uçucu kül, çamur ve zeolit gibi adsorbanlar aktif karbon ve sentetik reçine gibi yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Aktif hale getirilen karbonun sentetik reçine ile mukayesesi araştırılmıştır. Adsorbanın fenol ve türevleri için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür (Lin *et al.* 2009).

### **3. MATERYAL ve METOT**

#### **3.1. Nanobentonit Karakterizasyonu**

Polonya/Lublin yöresine ait modifiye edilmiş nanobentonit örneğinin mineralojik ve kimyasal özelliklerini belirlemek için XRD, SEM, Diferansiyel Termal, Termal Gravimetrik Analizleri (DTA-TGA) ve X-ışını floresans (XRF) analizleri yapılmıştır.

##### **3.1.1 Nanobentonitlerin Mineralojik Analizi**

X-Işınları Kırınımı, XRD (X-Ray Diffraction) X-ışınları tarafından oluşturulan kırınım deseninden atomik düzeyde bilgi edinmek için kullanılmaktadır. X-ışınları ölçümleri kristale zarar vermeksizin yapısı hakkında bilgi veren güçlü bir yöntemdir. X-ışınları kırınımı günümüzde malzeme karakterizasyonu için endüstriyel ve bilimsel araştırmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir X-ışınları kırınım deseninden bilinmeyen bir malzemenin kristal yapısı hakkında bilgi elde edilebilir. Bu çalışmada Polonya/Lublin yöresine ait jeolojik özellikte modifiye edilmiş nanobentonit örneklerinin XRD analizi Shimadzu marka XRD-6000 model cihazı ile yapılmıştır.

##### **3.1.2 Nanobentonitlerin SEM ve EDX Analizi**

Nanobentonit numunelerinin küçük parçacık boyutlarından dolayı, genellikle taramalı elektron mikroskobu kullanılır. Fenol ve 4-klorofenolün adsorpsiyon sonrası ayrılan nanobentonit numuneleri öncelikle gün ışığında kurutularak nemi alınmıştır. Daha sonra Elektron Mikroskop Analizinde (SEM) kullanılmak üzere yüzeyleri karbonla kaplanarak analiz için uygun hale getirilmiştir. Nanobentonit numuneleri EO 1430 VP marka SEM cihazı ve ardından Röntec marka EDX (Enerji Açılımlı X-ışını Spektrometresi) dedektörü ile karakterize edilmiştir. Numune üzerinde seçilen rastgele bir nokta veya düzlem üzerinde yapılan analiz sonucunda yapıda bulunan katyon çeşitleri belirlenmiş ve sonuçları Resim 4.2- Resim 4.3'de gösterilmiştir.

### **3.1.3 Diferansiyel Termal (DTA) ve Termal Gravimetrik Analizleri (TGA)**

Malzeme bünyesinde meydana gelen ağırlık değişimleri (su kaybı, organik madde uzaklaşması gibi) termogravimetri (TG), ekzotermik ya da endotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimleri diferansiyel termal analiz (DTA) cihazı ile belirlenmiştir. TGA-DTA analizleri için 0-10 mg aralığında numune kullanılmıştır. Modifiye edilmiş nanobentonitin termal dayanımı ve ağırlık kaybı tespiti için kimya bölümümüzde bulunan DTA-TGA analizi Shimadzu DTG-60 marka cihazında gerçekleştirilmiştir. DTA analizi için uygun hale getirilen modifiye edilmiş nanobentonitten az miktarda alınarak cihaza yerleştirilmiş ve gerekli ayarlar yapılarak DTA-TGA analizleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.2-Şekil 4.4' de verilmiştir.

DTA yönteminde sıcaklık arttırımı ile örnek üzerindeki enerji değişimleri gözlemlenir; bu veriler ile oluşturulan DTA eğrileri incelenerek malzemelerin kristal yapılarındaki ve kimyasal bileşimlerindeki değişimlerin belirlenmesi için kullanılabilir (Kara 1999). DTA yönteminde örnek ve inert referans malzemeye aynı anda aynı kaynak tarafından sıcaklık arttırımı uygulandığında, meydana gelen endotermik veya ekzotermik reaksiyonlar nedeniyle, referans malzeme ve örnekte sıcaklık farkları ortaya çıkar; bu farklar kaydedilerek DTA eğrileri oluşturulur (Yariv 2004). DTA eğrilerinden yararlanılarak malzemelerin kristal yapılarındaki ve kimyasal bileşimlerindeki değişimler belirlenebilir (Kara 1999).

### **3.1.4 Kimyasal Analizi ve Tane Boyut Analizi**

X-ışınları Floresans (XRF) spektroskopisi elementel kompozisyonu belirlemede kullanılan önemli yöntemlerden biridir. Bentonitin XRF analizi ve tane boyut analizi Afyon Kocatepe Üniversitesinde yer alan Akredite Doğaltaş Analiz Laboratuvarında Malvern Masterizer 2000 cihazında 'Lazer Difraktometre Yöntemiyle' kuru ölçüm yapılmıştır.

### 3.1.5 FT-IR Analizi

Infrared yöntemi kullanılarak yapılan ölçümlerde, granül numuneler kullanılmıştır. Modifiye edilmiş nanobentonitin FT-IR analizi FT-IR Perkin Emler 460 spektrum BXI FT-IR Spektrumu Cihazında gerçekleştirilmiştir. KBr diskleri hazırlanarak adsorpsiyon öncesi ve sonrası numunelerin FT-IR spektrumları alınmıştır.

### 3.2 Deneysel Çalışmalar

Fenol ve 4-klorofenol'in asidik (pH=3, pH=5, pH=6,38) ve bazik (pH=8, pH=10 ve pH=11) bölgelerde kalibrasyon grafikleri çizilip, yine aynı pH'lar da fenol ve 4-klorofenolün adsorplanmasında denge zamanının belirlenmesi, adsorpsiyon hızına başlangıç derişiminin etkisi, adsorpsiyon yapacak olan modifiye edilmiş nanobentonit dozajı belirlenmiştir. Modifiye edilmiş nanobentonit yüzeyine maksimum adsorplanma zamanı belirlendikten sonra adsorpsiyonun maksimum olduğu pH belirlenmiş, adsorplanan madde miktarı bulunarak bu pH'da reaksiyonun entalpi değeri hesaplanmıştır. Ayrıca nanobentonitin tekrar kullanılabilmesi için rejenerasyon olanağı da incelenmiştir. Kullanılan kimyasallar (Fenol, 4-klorofenol, etil alkol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), HCl, CH<sub>3</sub>COOH/NaCH<sub>3</sub>COO, NaOH, NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>) Merck firmasından satın alınmış olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.

#### 3.2.1 Bentonitin Modifikasyonu

Bu çalışmada adsorplayıcı madde Polonya/Lublin Maria Curie- Sklodowska üniversitesi kimya bölüm hocalarından olan Prof. Dr. Marek Majdan ve çalışma arkadaşlarının sentezlemiş olduğu modifiye edilmiş alkil amonyum nanobentonit kullanılmıştır (Majdan *et al.* 2008). Modifikasyon işlemi ise 2. bölümde belirtildiği şekilde yapılmıştır.

### 3.2.2 Adsorpsiyon Deneyleri

Fenol ve 4-klorofenolün sulu ortamdan uzaklaştırılmasında kesikli adsorpsiyon sistemi kullanılmıştır. Deneyler DR 5000 spektrofotometre ve bilgisayar kontrollü çift ışın yollu UV/Vis Spektrofotometre cihazı ile yapılmıştır.

Fenol ( $\lambda=272$  nm) ve 4-klorofenol ( $\lambda=280$  nm) için UV-Vis deneyleri her bir maddenin kendi dalga boyunda çalışılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinin ilk aşamasında; 100 ppm'lik hazırlanan stok çözeltilerden maksimum 100 ppm'e kadar değişen konsantrasyonlarda toplam 10 mL'lik fenol ve 4-klorofenol çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra bu çözeltilere pH (3-11) aralığında pH ayarlaması yapılmış ve bu çözeltilerin UV cihazı ile absorbans değerleri okunmuş ve bulunan absorbans değerlerine karşı konsantrasyon değerleri (Abs-C) grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Ardından ölçülen absorbans değerleri kalibrasyon grafiğinden bulunan eğimden faydalanarak adsorplanan madde miktarı bulunmuştur.

Adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi aşaması olan ikinci aşamasında, 100 mg/L sabit konsantrasyonda hazırlanan fenol ve 4-klorofenol çözeltilerine istenen pH ayarı (tampon çözelti) yapıldıktan sonra manyetik karıştırıcıya alınmış ve 15 dakikadan 24 saat arası süresi dolan çözeltiler santrifüjleme (Sigma marka 10000 devir/dakika da 10 dakika oda sıcaklığında) ve süzme aşamalarından sonra uygun şekilde çözeltiler alınarak, UV cihazı ile adsorbans değeri okunmuştur. Kalibrasyon ve adsorpsiyon deneyleri işlem basamakları Şekil 3.1 ve Şekil 3.2 'de verilmiştir.

Konsantrasyon değişimi modifiye edilmiş nanobentonitin adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek için, fenol ve 4-klorofenolün başlangıç konsantrasyon değerleri 100 mg/L'den - 1000 mg/L'ye kadar değiştirilerek ölçüm alınmıştır. Sıcaklığın, modifiye edilmiş nanobentonitin adsorpsiyon kapasitesine etkisini araştırmak için  $T=25$  °C,  $35$  °C ve  $45$  °C sıcaklıklarında adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

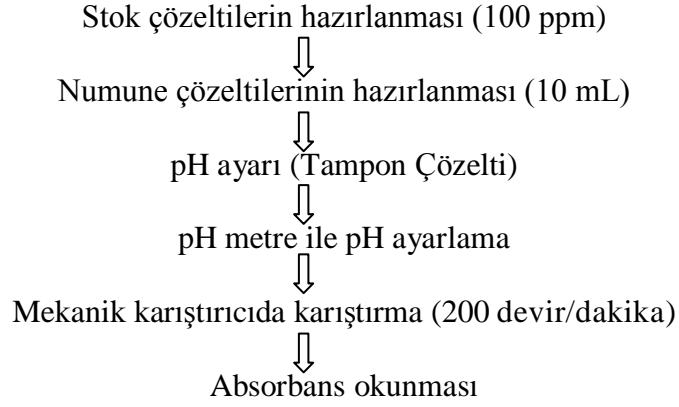


### 3.2.3. Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) Tayini

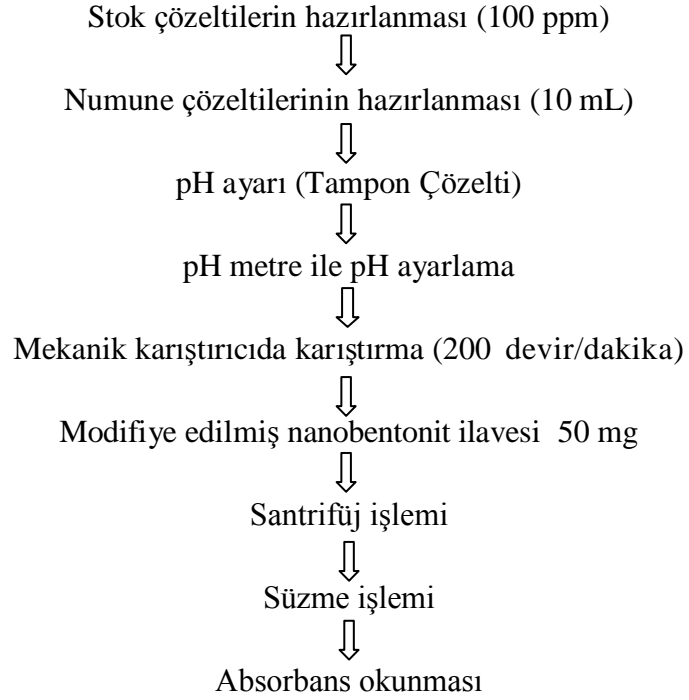
Katyon değiştirme kapasitesi, katyonik tür bir iyon değiştiricinin 1 gramının ekivalent-g (eşdeğer-g) veya miliekivalent- g olarak değiştirebildiği katyon miktarıdır. Bentonit ve kil gibi minerallerin Katyon değişimi kapasitesi değeri ASTM 837C standartları izlenerek bulunabilir. Bentonit numunesinden 1,572 g alınarak 25 mL saf su ile manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve bu karışımdan 50 mL erlen içerisine 3 mL alınarak karışıma 10 mL saf su ilave edilmiştir. Sırasıyla hacimce %10'luk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> özeltisinden 15 mL ve 5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> özeltisinden 0,5 mL ilave edilmiş ve bu karışım magnetik karıştırıcıda ısıtılarak karıştırılmıştır. Kaynamaya başladığı andan itibaren 10 dk kaynatılarak karıştırılmış, daha sonra bu karışım su banyosunda soğutulmuş ve 100 mL' lik erlene alınarak saf su ile 50 mL' ye tamamlanmıştır. Bu karışım manyetik karıştırıcı ile 0,01 mol/L derişimindeki metilen mavisinden 1 mL ilave edilerek 1 dak karıştırılmış ve sonra bu karışımdan baget yardımıyla bir damla alınarak filtre kâğıdının üzerine damlatılmıştır. Toplam damlatılan metilen mavisi değeri, sabit bir sayısal değer olan 0,184 değerine bölünerek katyon değişim kapasitesi meq/100 gr olarak hesaplanmıştır.

### 3.2.4 Rejenarasyon Deneylei

Modifiye edilmiş nanobentonitin tekrar kullanabilme olanağını incelemek için adsorpsiyon işleminden sonra, deney tüpünde kalan katı kısım % 30 (v/v)'luk etanol çözeltisi ile muamele edilmiş ve rejenarasyon olanağı incelenmiştir.



Şekil 3.1 Kalibrasyon deneyleri işlem basamakları



Şekil 3.2 Adsorpsiyon deneyleri işlem basamakları

## 4. BULGULAR

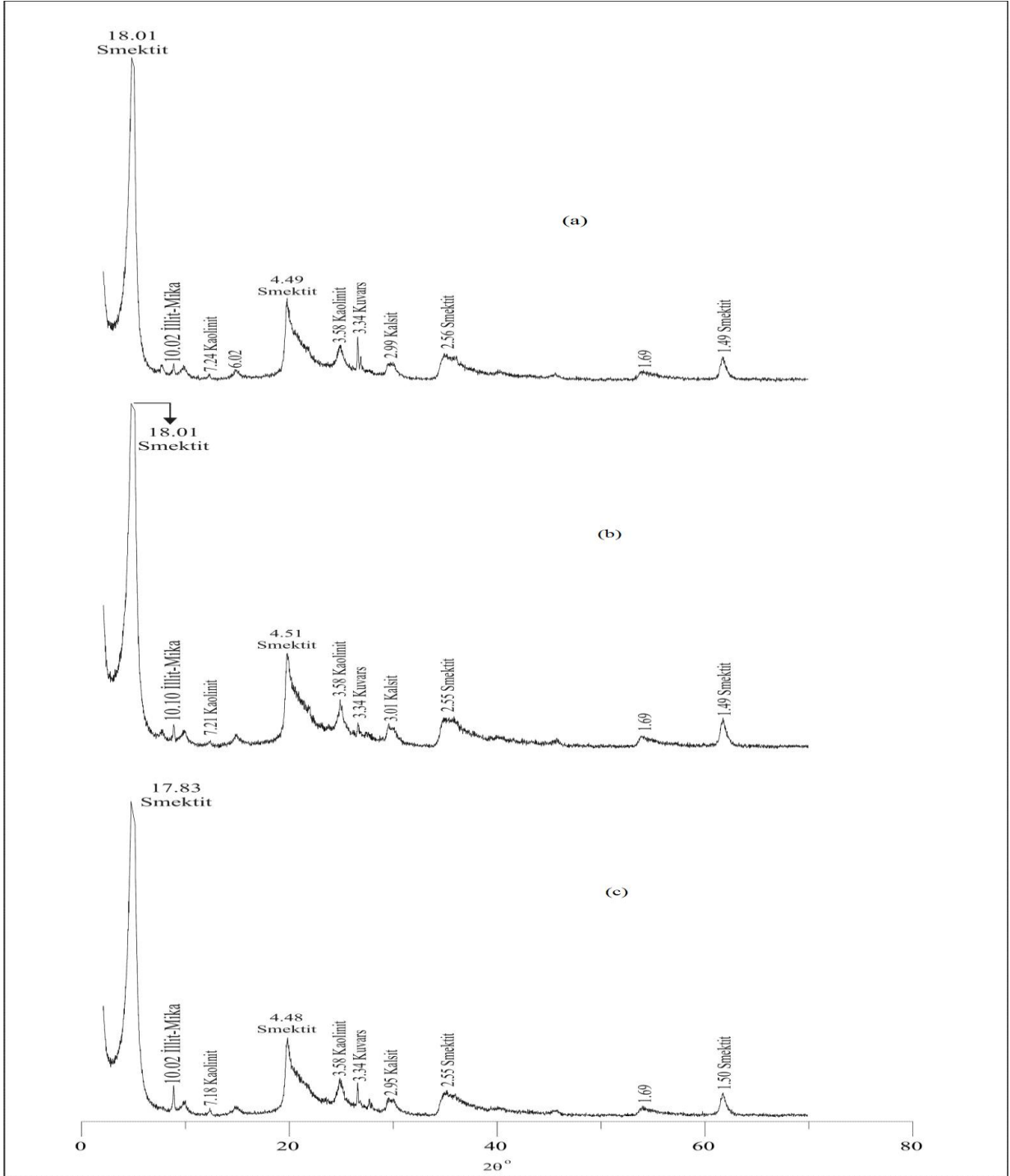
### 4.1. XRD Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

X-ışını kırınımı yöntemi moleküllerdeki veya katı maddelerdeki atomların pozisyonunu hassas bir şekilde belirlemede sık kullanılan ve belirsizliği en az olan yöntemlerden biridir (Dann 2002).

Nanobentonit örneğinin XRD analizi yardımıyla kalitatif mineralojik bileşimi belirlenmiştir (Şekil 4.1). Ayrıca modifiye edilmiş bentonit örneklerin mineralojik bileşiminde meydana gelen değişimi gözlemleyebilmek için nanobentonitin adsorpsiyon öncesi ve sonrası örneklerinin XRD analizi yapılmış ve XRD grafikleri Şekil 4.1’de verilmiştir. XRD analizleri sonucuna göre, nanobentonit örneği smektit, illit-mika, kaolinit, kuvars, kalsit gibi mineraller içermektedir.

Şekil 4.1 incelendiğinde modifiye edilmiş nanobentonitin XRD grafiğinde katman kalınlığı ( $d_{001}$ ) 17,83 iken modifiye edilmiş nanobentonitin fenol ve 4-klorofenolü adsorpladığında  $d_{001}$  değeri 18,01’e yükselmiştir.

Ayrıca modifiye edilmiş nanobentonitin fenol ve 4-klorofenolü adsorpladığında değerlerde az da olsa değişim gözlenmiştir.



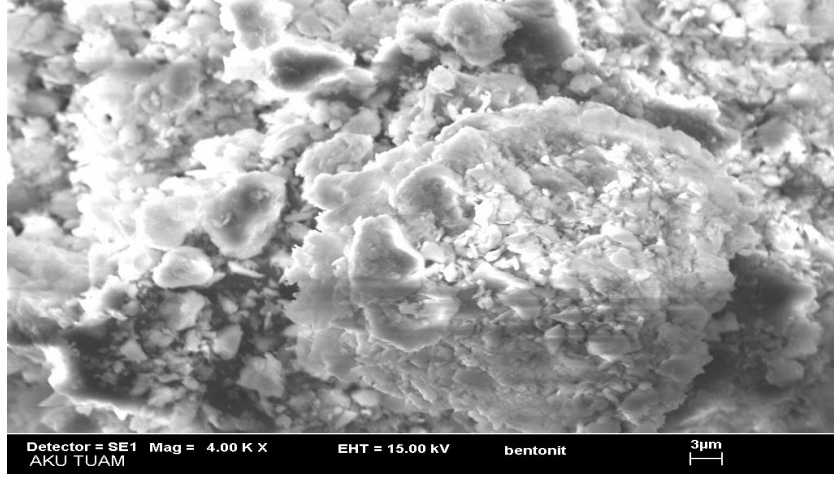
**Şekil 4.1** Modifiye edilmiş nanobentonitin a) Fenolün adsorpsiyon sonrası b) 4-klorolofenolün adsorpsiyon sonrası ve c) Modifiye edilmiş nanobentonitin XRD analiz grafiği

## 4.2 SEM ve EDX Analizlerinin Değerlendirilmesi

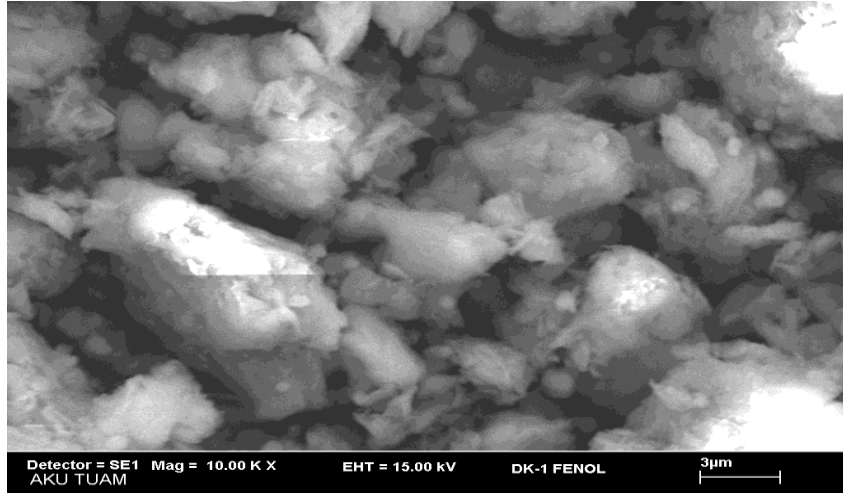
Taramalı Elektron Mikroskopi yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromanyetik lenslerle inceltelen elektron demeti ile incelenecek malzemeyi analiz etme imkanı sunar.

SEM tekniği ile incelenen numuneler iletken olanlar ve olmayanlar şeklinde iki kategoriye ayrılabilir. Bentonit gibi iletken olmayanları Au, C, Au/Pd, Al gibi birçok ince iletken araç tabakası ile kaplamak yeterli olmuştur. Bu amaçla çalışılan numuneler karbon (C) ile kaplanarak SEM görüntüleri alınmıştır.

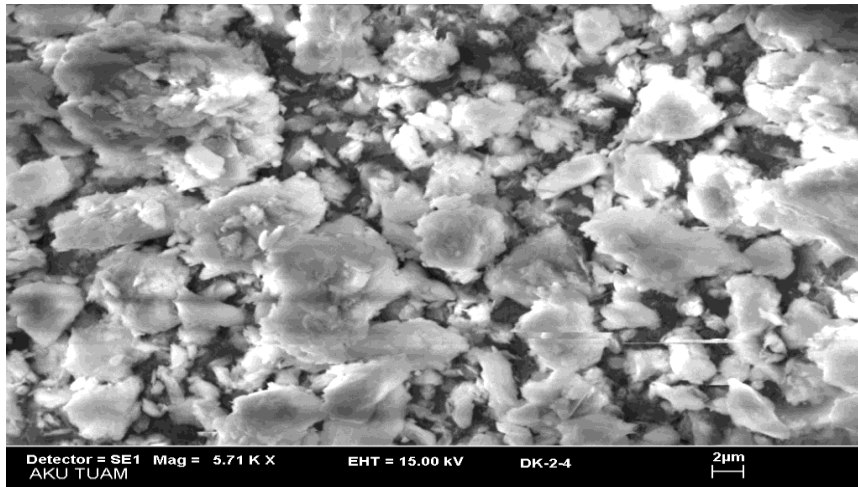
Fenol ve 4 - klorofenolün adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki SEM görüntüleri Resim 4.1, Resim 4.2 ve Resim 4.3' de verilmiştir.



**Resim 4.1** Modifiye edilmiş nanobentonitin adsorpsiyon öncesi SEM analiz görüntüsü



**Resim 4.2** Modifiye edilmiş nanobentonite fenol'ün adsorpsiyon sonrası SEM analiz görüntüsü



**Resim 4.3** Modifiye edilmiş nanobentonite 4-klorofenolün adsorpsiyon sonrası SEM analiz görüntüsü

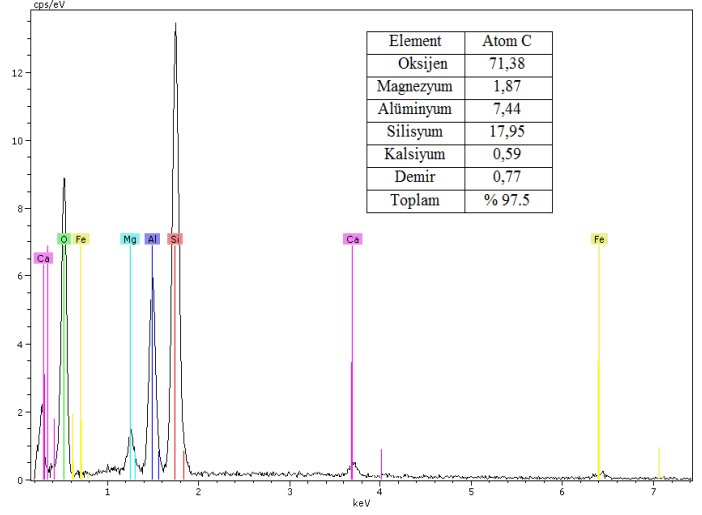
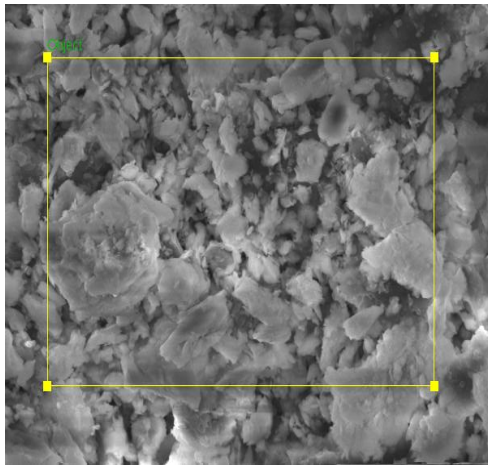
Fenol ve 4-klorofenolün su ortamından uzaklaştırılmasında kullanılan adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki SEM görüntüsü ve EDX verileri Resim 4.4 - Resim 4.6'da verilmiştir. EDX verilerinin karşılaştırılması ise Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Resim 4.4 ve Çizelge 4.1 incelendiğinde modifiye edilmiş nanobentonitin adsorpsiyon öncesinde oksijen, magnezyum (Mg), alüminyum (Al), silisyum (Si), kalsiyum (Ca), ve demir (Fe) gibi elementler belirlenmiş olup, bu elementler simektit mineralinin kristal yapısını oluşturmaktadır. Adsorpsiyon öncesi modifiye nanobentonit örneğine göre fenol ve 4-klorofenol adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş modifiye nanobentonit örneklerinin EDX verileri (Resim 4.5 ve Resim 4.6) incelendiğinde Mg, Ca, ve Fe içeriklerinde artışlar gözlenmiş olup bu artışların adsorpsiyon süreciyle ilişkili olduğu düşünülmektedir.

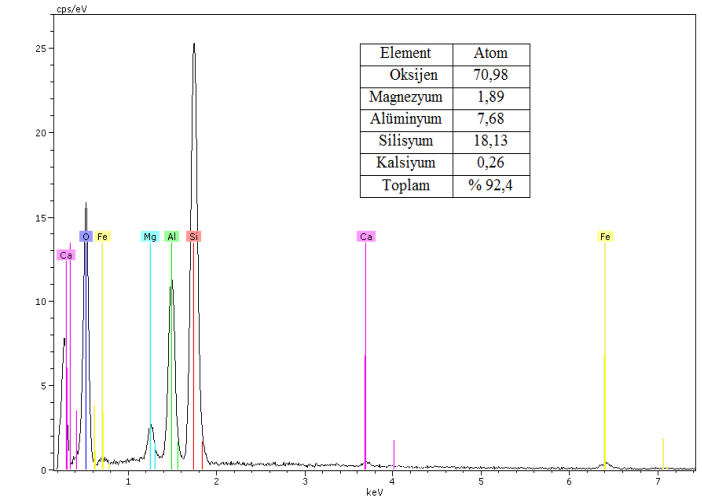
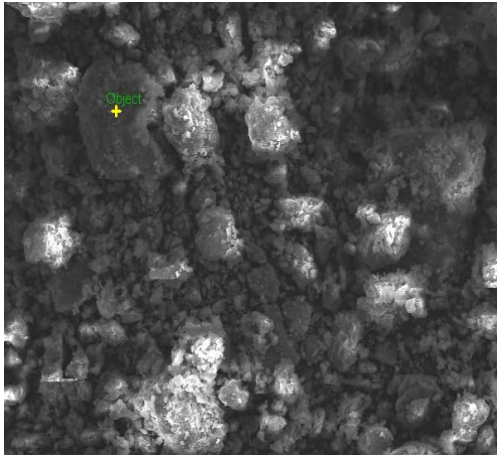
Çizelge 4.1 de de modifiye nanobentonit, fenol ve 4-klorofenolün adsorpsiyon sonrası EDX verileri karşılaştırılmıştır. Çizelge 4.1 incelendiğinde modifiye edilmiş nanobentonit numunesine 4-klorofenol adsorplandığında magnezyum, alimunyum ve kalsiyum iyonlarının miktarında fenole göre daha belirgin bir düşme olduğu görülmektedir. Bunun sebebi bu katyonların fenolat iyonu ile az da olsa çökelek oluşturduğu söylenebilir. Ayrıca adsorpsiyon sonrasında demir elementine rastlanmamıştır.

**Çizelge 4.1** EDX verilerinin karşılaştırılması

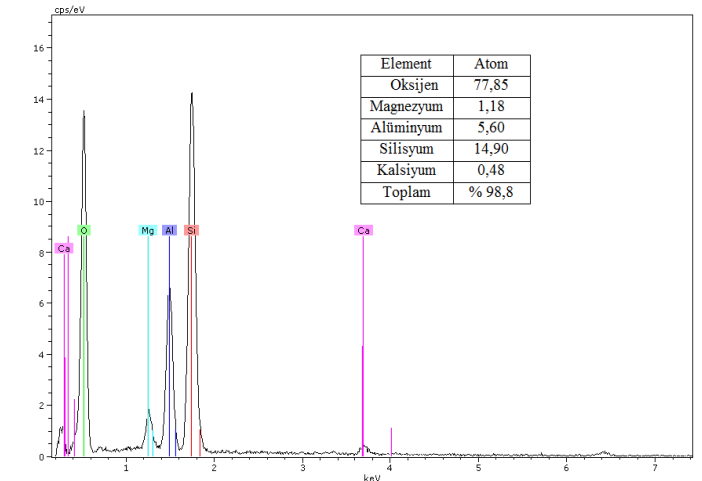
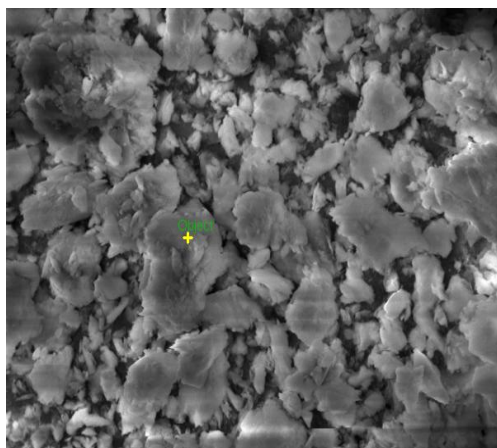
| <b>Element</b> | <b>Modifiye nanobentonit</b> | <b>Fenol</b> | <b>4- klorofenol</b> |
|----------------|------------------------------|--------------|----------------------|
| Oksijen        | 71,38                        | 70,98        | 77,85                |
| Magnezyum      | 1,87                         | 1,89         | 1,18                 |
| Alimunyum      | 7,44                         | 7,68         | 5,60                 |
| Silisyum       | 17,95                        | 18,13        | 14,90                |
| Kalsiyum       | 0,59                         | 0,26         | 0,48                 |
| Demir          | 0,77                         | -            | -                    |



**Resim 4.4** Modifiye edilmiş nanobentonitin SEM görüntüsü ve EDX verileri



**Resim 4.5** Modifiye edilmiş nanobentonite fenolün adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü ve EDX verileri



**Resim 4.6** Modifiye edilmiş nanobentonite 4-klorofenolün adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü ve EDX verileri



### 4.3 DTA-TGA Analizlerinin Değerlendirilmesi

DTA yönteminde sıcaklık arttırımı ile örnek üzerindeki enerji değişimleri gözlemlenir; bu veriler ile oluşturulan DTA eğrileri incelenerek malzemelerin kristal yapılarındaki ve kimyasal bileşimlerindeki değişimlerin belirlenmesi için kullanılabilir (Kara 1999).

Bu amaçla yapılan modifiye edilmiş nanobentonit numunelerinin termal dayanımlarının ve kütle kayıplarının tespiti için yapılan DTA-TGA analiz grafikleri Şekil 4.2 -Şekil 4.4' de verilmiştir.

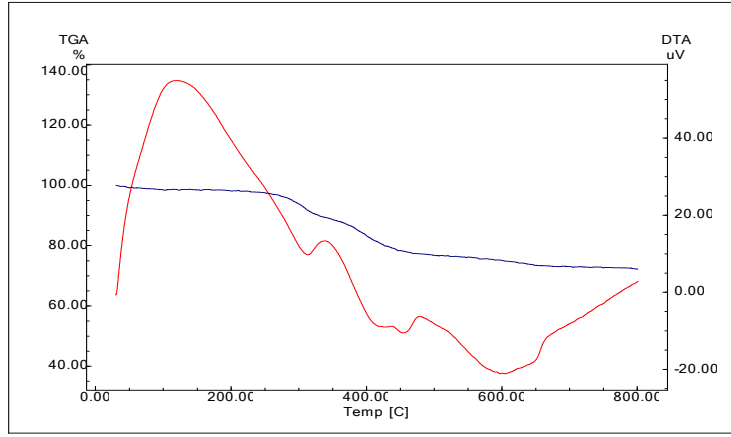
Termogravimetrik analiz yöntemi modifiye bentonitlerin ve bentonit yüzeyine tutunan organik moleküllerin ısıl dayanımını araştırmak için kullanılmaktadır. Bu amaçla yöntemde, örnekler 700-1000°C arasındaki bir sıcaklığa çıkarılarak, artan sıcaklıkla meydana gelen kütle kaybı incelenerek (Bors *et al.* 2001, Xie *et al.* 2001a, 2001b, Kozak and Domka 2004, Dultz *et al.* 2005, Yıldız vd. 2006, Akçay 2006, Zhu and Zhu 2007, Majdan *et al.* 2008, Atia 2008) organo-bentonitin bozunum sıcaklığı ve modifikasyonda kullanılan organik maddenin kil yüzeyinden ayrılma ve/veya yanma sıcaklığı belirlenmektedir (Liu *et al.* 2008). Bu veriler kullanılarak oluşturulan termogravimetri (TG) analiz eğrisi kütle kaybının sıcaklığa veya zamana bağlı değişimini gösterir. Termogravimetri eğrisindeki adımların anlaşılmasını kolaylaştırmak için ise, zamana bağlı kütle değişim hızının izlenebildiği, derivatif termogravimetri (DTG) eğrisi sıklıkla kullanılır (Yariv 2004).

Bentonit gibi killer ısıtıldıkları zaman, 80-160°C arasında absorpsiyon suları, 400-600°C arasında da yapı suları yapıdan uzaklaşır (Sanıgök 1987).

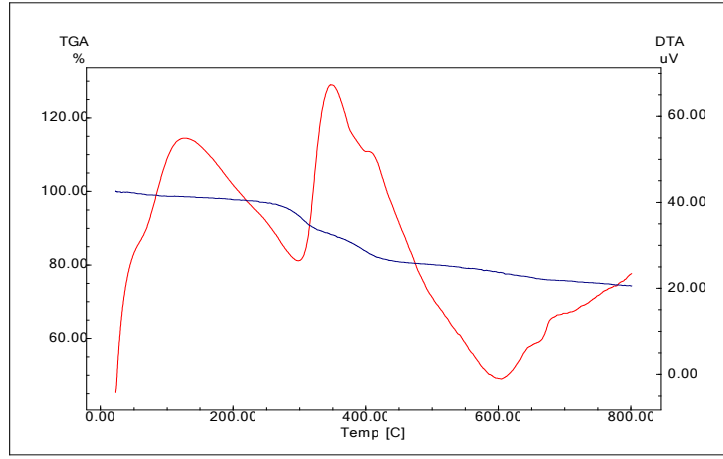
Organobentonitlerde ise, 200°C'nin altındaki birinci bölgede, malzemede partiküller arasında bulunan veya kristallerin dış yüzeyine tutunan su açığa çıkarken, 200-500°C arasındaki ikinci bölgede organik malzemenin bozunduğu, 500-800°C arasındaki üçüncü bölgede kristal kafese kovalent bağla bağlı olan hidroksil gruplarının uzaklaştığı ve 800-1000°C arasındaki son bölgede de organik karbonla inorganik oksijen arasında reaksiyon gerçekleşerek malzemeden CO<sub>2</sub> çıkışı olduğu belirlenmiştir (Oruçoğlu vd. 2010).

Şekil 4.2 ve Şekil 4.4' de nanobentonit numunlerinin DTA grafiği incelendiğinde nanobentonitin 150°C de yapısındaki zayıf ve kuvvetle bağlanmış suyun atılarak bir ekzotermik pik oluşturduğu görülmüştür. Şekil 4.3'de, Şekil 4.2 ve 4.4' den farklı olarak 400°C de de ekzotermik pik görülmüştür. Bunun sebebi, 400°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda hidroksil gruplarının ve CO<sub>2</sub>'in uzaklaşması gibi olaylara bağlı olarak da kütle kaybı azalması gerçekleşebilir.

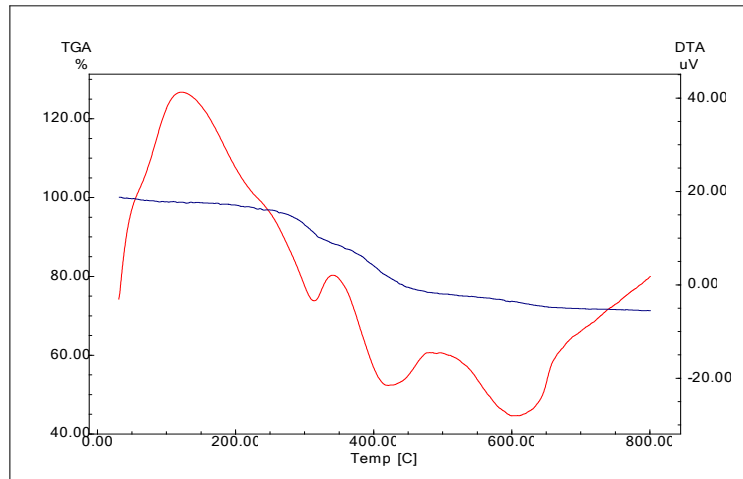
Nanobentonit rneklerinin TGA analiz sonuçları incelendiğinde, yaklaşık olarak 400°C' den başlayarak tüm örneklerin kütlesinin azaldığı görülmektedir. Bu azalma gözeneklerindeki fiziksel adsorplanmış suyun desorplanması ile ilgilidir. Fakat tamamen kütle kaybolmamaktadır. DTA-TGA grafiğinde grldğu gibi kütle kaybı sadece 400°C' ye kadar değil 800°C sıcaklığa kadar devam etmektedir. Buna göre nanobentonitin i gözeneklerindeki suyun desorplanması için 400°C' nin üzerinde sıcaklık gerektiği görülmektedir.



**Şekil 4.2** Modifiye edilmiş nanobentonitin adsorpsiyon öncesi DTA-TGA analiz grafiği



**Şekil 4.3** Modifiye edilmiş nanobentonite fenol'ün adsorpsiyon sonrası DTA-TGA analiz grafiği ( $C_0=100$  mg/L,  $T= 25$  °C,  $pH= 6,38$  k/s=5g/L, karıştırma hızı= 200 D/D)



**Şekil 4.4** Modifiye edilmiş nanobentonite 4-klorofenol'ün adsorpsiyon sonrası DTA-TGA analiz grafiği ( $C_0=100$  mg/L,  $T= 25$  °C,  $pH= 6,38$  k/s=5g/L, karıştırma hızı= 200 D/D)

#### 4.4 Kimyasal Analiz

Modifiye edilmiş nanobentonitin kimyasal analizi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Akredite Doğaltaş Analiz Laboratuvarında yapılmış olup sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

**Çizelge 4.2** Modifiye edilmiş nanobentonitin kimyasal analizi

| <b>Bileşen</b>                 | <b>%</b> |
|--------------------------------|----------|
| SiO <sub>2</sub>               | 47,42    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 16,60    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,54     |
| CaO                            | 1,92     |
| MgO                            | 2,77     |
| K <sub>2</sub> O               | 0,27     |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,13     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,10     |
| SO <sub>3</sub>                | 0,01     |
| F                              | 0,12     |
| Cl                             | 0,08     |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,13     |
| MnO                            | 0,07     |
| ZnO                            | 0,01     |
| As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,01     |
| ZrO <sub>2</sub>               | 0,01     |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0,07     |
| A.Z. (LOI)                     | 27,79    |

A.Z. (LOI): Ateş zaiyatı

#### 4.5 FT-IR Analiz Sonuçları

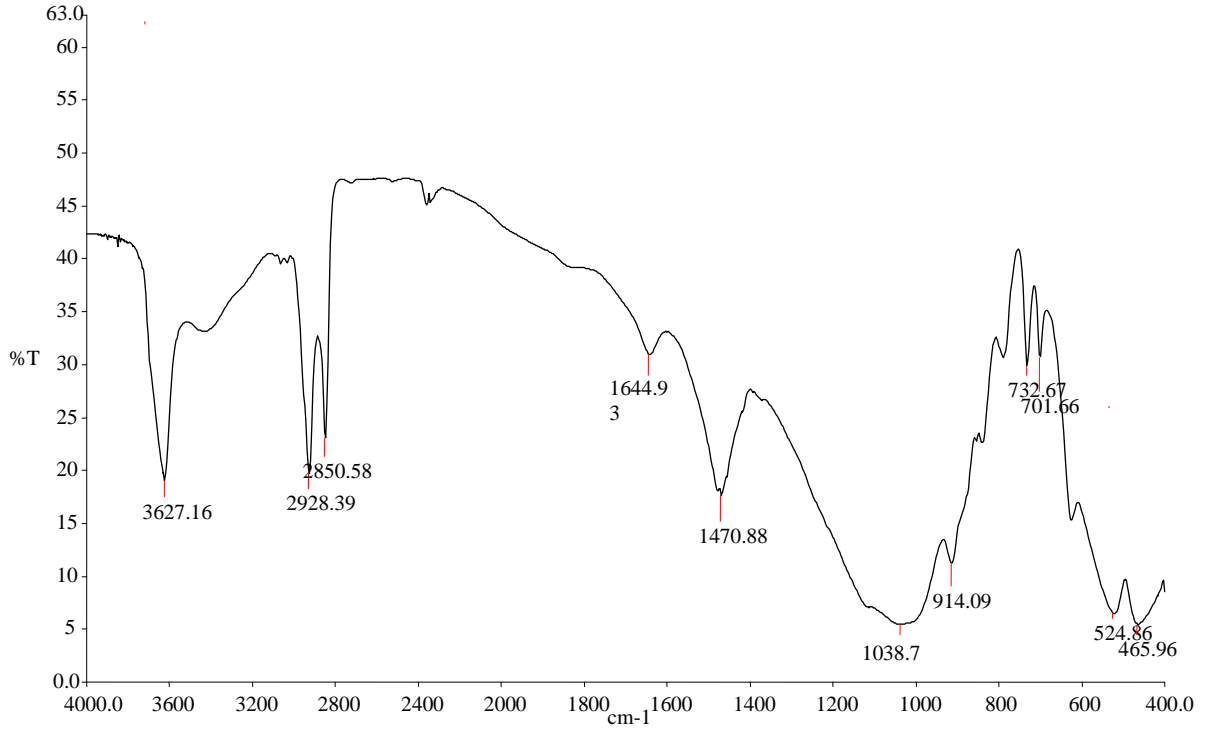
FT-IR analizi sonucuna göre elde edilen grafikler Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’ de verilmiştir.

Şekil 4.5’de adsorpsiyon yapmamış modifiye edilmiş nanobentonitin grafiği ile Çizelge 4.3 de de C ile belirgin dalga boyları verilmiştir.

Çizelge 4.4 ve Şekil 4.6 incelendiğinde incelendiğinde adsorpsiyon sonrasında pik şiddetlerinde değişim olduğu gözlenmektedir. Bu piklerin dışında dalga sayısı 626,25’ de adsorpsiyon bandları olan alüminosilikat oksijen dörtüzlü zincir salınımindan

kaynaklanan pik ve 467,54 dalga sayısında ise Al-O titreşim piki görülmektedir (Rıvera *et al* 2000, Yin-Xing *et al.* 1992). Bu dalga sayılarında adsorpsiyondan sonra fazla bir değişim görülmemektedir. Fenoller (3600- 3650) ve (3550- 3450) arasında  $\text{OH}^-$  gerilmesi piki, 1200 dalga sayısında da  $\text{OH}^-$  eğilme piki vermektedir. Bu dalga sayılarında adsorpsiyondan sonra fazla bir değişim görülmemektedir. Fenolün C ile ilgili belirgin pikleri ise Çizelge 4.4 de verilmiştir.

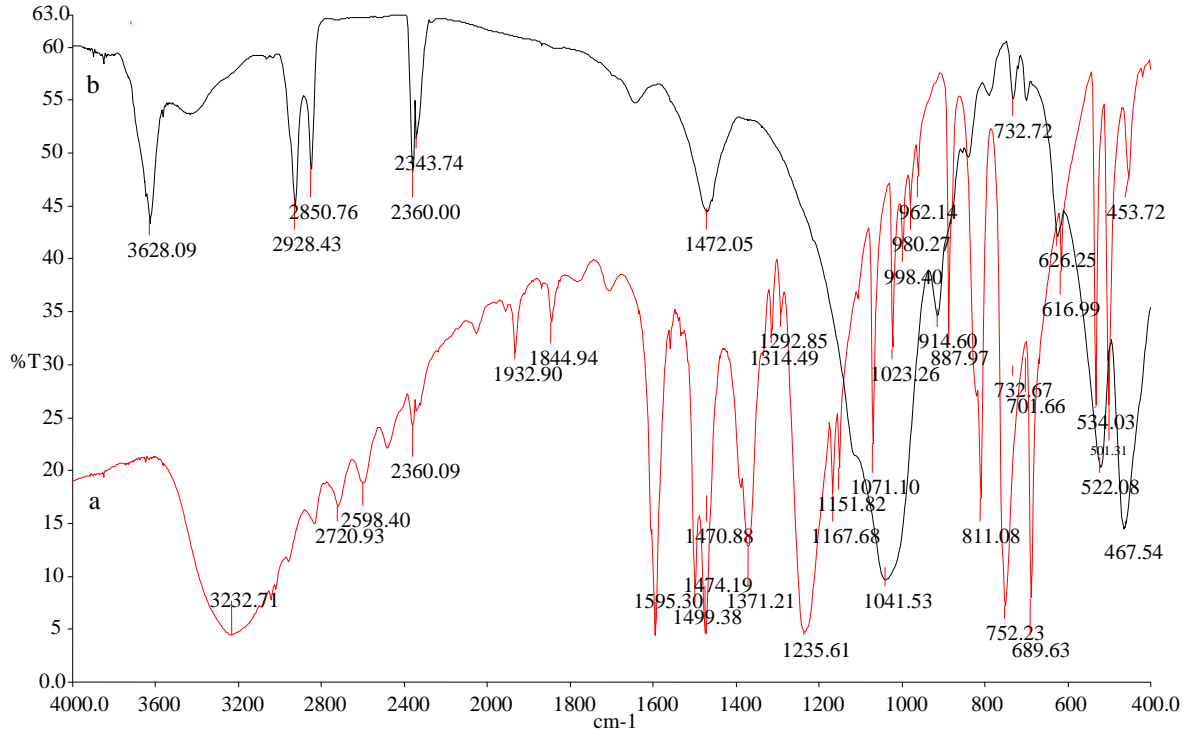
Su molekülleri anyonik karakterli kristal yapıya genellikle hidrojen bağı ile bağlıdır ve aynı zamanda diğer su molekülleri ve yapısal oksijenler arasında köprü oluşturur. Burada modifiye bentonitte bulunan su molekülleri ile fenolat (fenolün sulu çözeltinde  $\text{OH}^-$  iyonundan,  $\text{H}^+$  iyonunun ayrılmasıyla kalan yapı) arasında hidrojen bağının gerçekleşmesi de mümkündür. Ayrıca, 1150 ve (970-920)  $\text{cm}^{-1}$  bölgelerinde Si-O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> gibi yapılara ait pikler daha önceden yapılan literatür çalışmalarından bilinmektedir (Stuard *et al.* 1996). Buna göre bu bölgelerde fenol adsorpsiyonu sonrasında bu yapıların olabileceği söylenebilir.



Şekil 4.5 Modifiye edilmiş nanobentonitin FT-IR spektrumu

Çizelge 4.3 Modifiye edilmiş nanobentonite, infrared spektroskopisi sonucu seçilen IR bantları ve karşılık gelen gruplar

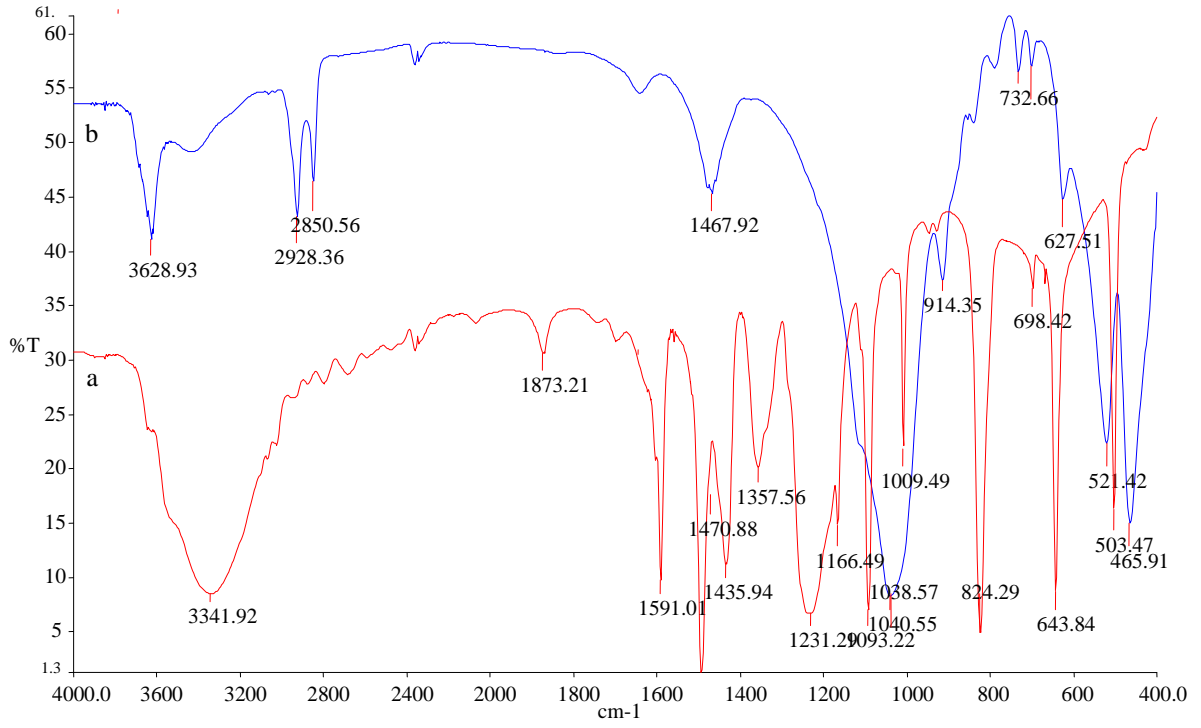
| Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> ) | Gruplar              |
|----------------------------------|----------------------|
| 3700-3600                        | OH gerilme piki      |
| 2928-2850                        | CH titreşimi         |
| 1666                             | C=C zincir gerilmesi |
| 1036                             | (Al, Si) -O bağı     |
| 732                              | Si- O bağı           |



**Şekil 4.6** a) Fenol'ün FT-IR spektrumu b) Fenol adsorpsiyonu sonrası modifiye edilmiş nanobentonitin FT-IR spektrumu

**Çizelge 4.4** Modifiye edilmiş nanobentonite fenolün adsorpsiyonu ve fenolün infrared spektroskopisi sonucu seçilen önemli IR bantları ve karşılık gelen gruplar

| Dalga Sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Gruplar              |
|-----------------------------------|----------------------|
| 3700-3600                         | OH gerilme piki      |
| 2928-2850                         | CH titreşimi         |
| 1472                              | C=C zincir gerilmesi |
| 1041                              | (Al, Si) -O bağı     |
| 732                               | Si- O bağı           |



**Şekil 4.7** a) 4-klorofenolün FT-IR spektrumu b) 4-klorofenol adsorpsiyonu sonrası modifiye edilmiş nanobentonitin FT-IR spektrumu

**Çizelge 4.5** Modifiye edilmiş nanobentonite 4-klorofenolün adsorpsiyonu ve 4-klorofenolün infrared spektroskopisi sonucu seçilen önemli IR bantları ve karşılık gelen gruplar

| Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> ) | Gruplar              |
|----------------------------------|----------------------|
| 3700-3600                        | OH gerilme piki      |
| 2928-2850                        | CH titreşimi         |
| 1467                             | C=C zincir gerilmesi |
| 1040                             | (Al, Si) -O bağı     |
| 732                              | Si- O bağı           |

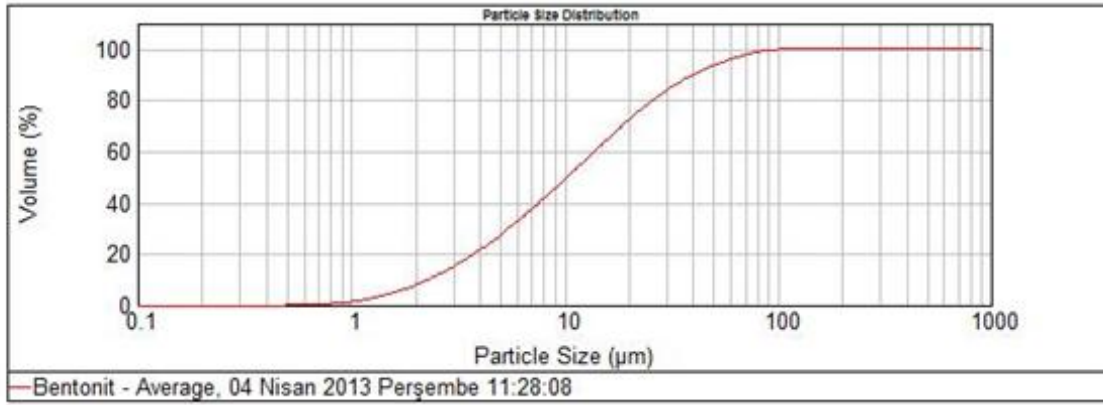


#### 4.6 Tane Boyut Analizi

Modifiye edilmiş nanobentonitin tane boyut analizi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Akredite Doğaltaş Analiz Laboratuvarında yapılmış olup sonuçları Çizelge 4.6 ve Şekil 4.8’ de verilmiştir.

**Çizelge 4.6** Modifiye edilmiş nanobentonitin  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  ve  $d_{90}$  değerleri

| Numune Adı | $d_{10}$<br>( $\mu\text{m}$ ) | $d_{50}$<br>( $\mu\text{m}$ ) | $d_{90}$<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Bentonit   | 2,302                         | 10,325                        | 40,263                        |



**Şekil 4.8** Modifiye edilmiş nanobentonitin boyut analizi dağılım eğrileri

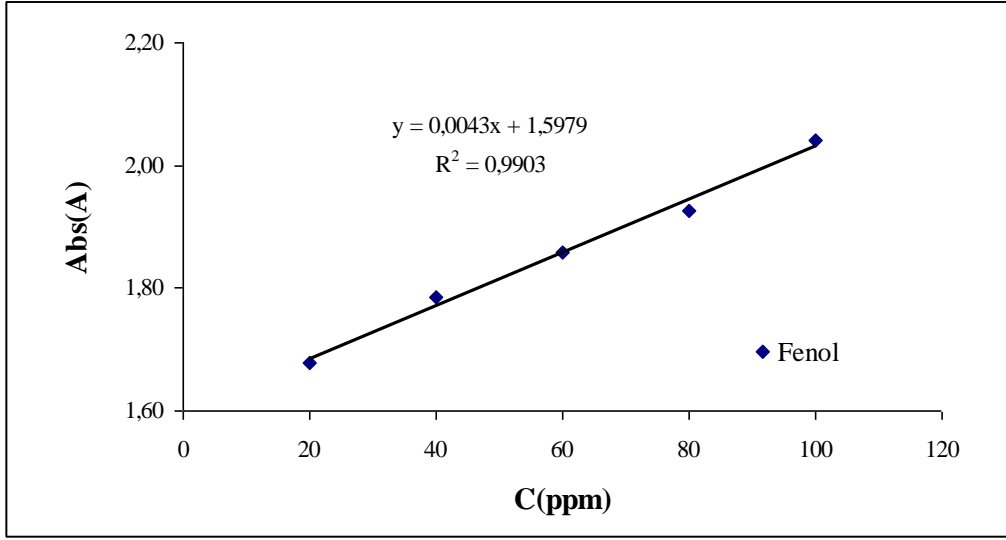
Çizelge 4.6 ve Şekil 4.8 incelendiğinde göre modifiye edilmiş nanobentonit numunlerinin % 100’ü 120 mikronun altındadır.

#### 4.7 Adsorpsiyon Deney Sonuçları

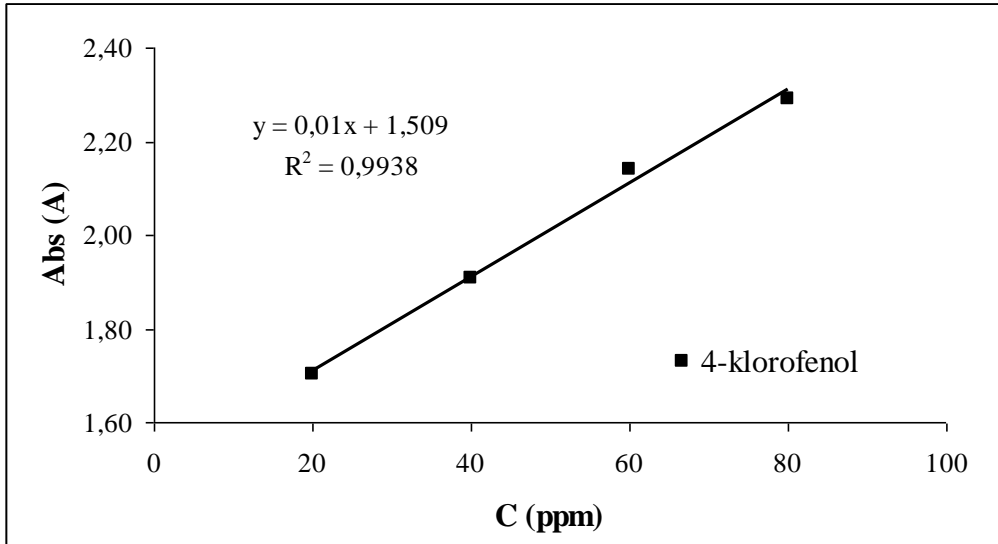
##### 4.7.1 Kalibrasyon Grafikleri

Doğal pH’ da ( $6,38 \pm 1$ ) fenol ve 4-klorofenolün kalibrasyon grafikleri fenol için Şekil 4.9 ve 4- klorofenol için Şekil 4.10’ da verilmiştir.

Diğer kalibrasyon grafikleri Ek-1 de verilmiştir.



Şekil 4.9 Fenolün kalibrasyon eğrisi



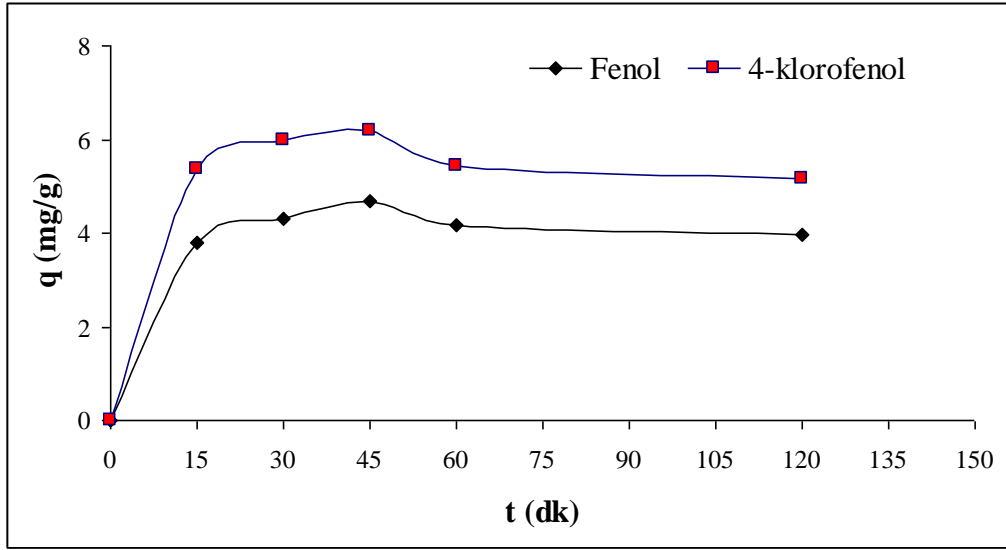
Şekil 4.10 4-klorofenolün kalibrasyon eğrisi

#### 4.7.2 Adsorpsiyon Süresini Etkisi

Modifiye edilmiş nanobentonite adsorplanan fenol ve 4-klorofenolün zamana bağlı değişimi Şekil 4.11' de görülmektedir.

Şekil 4.11 incelendiği zaman adsorplama süresinin 15 dakikadan yaklaşık 45 dakikaya kadar hızlı bir şekilde arttığı daha sonra hemen hemen sabit bir

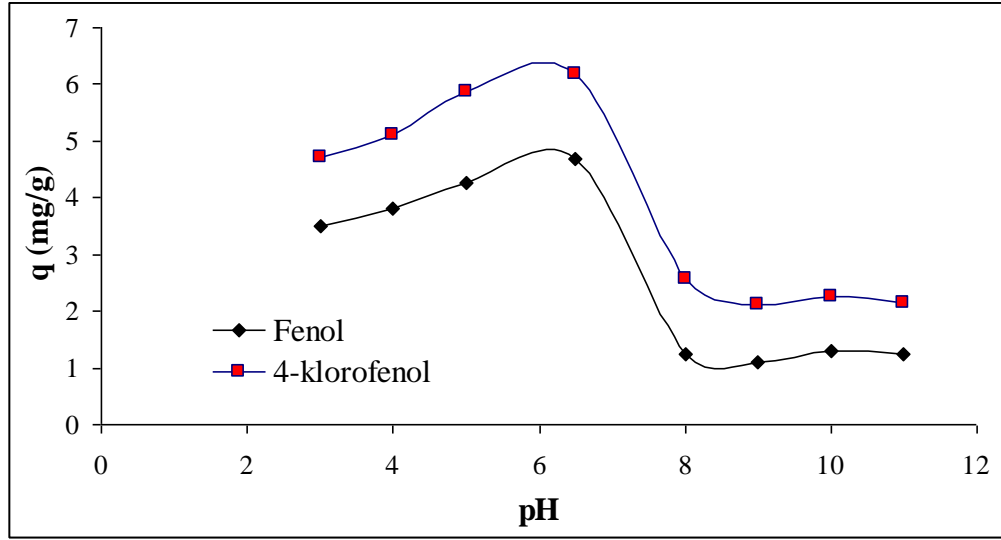
değerde kaldığı görülmektedir. Adsorpsiyon süresinin zamanla değişip değişmediğini kontrol etmek için yaklaşık 24 saate kadar çıkılmış ve adsorplanan madde miktarında önemli bir değişikliğin olmadığı gözlenmiştir. Bu nedenle adsorpsiyon denge süresi 45 dakika olarak belirlenmiştir. Modifiye edilmiş nanobentonitin 4-klorofenolü adsorplaması fenole göre daha fazla olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11 Modifiye edilmiş nanobentonit fenol ve 4- klorofenol adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi ( $C_0=100$  mg/L,  $T= 25$  °C,  $pH= 6,38$   $k/s=5$ g/L, karıştırma hızı= 200 D/D)

#### 4.7.3 pH'ın Etkisi

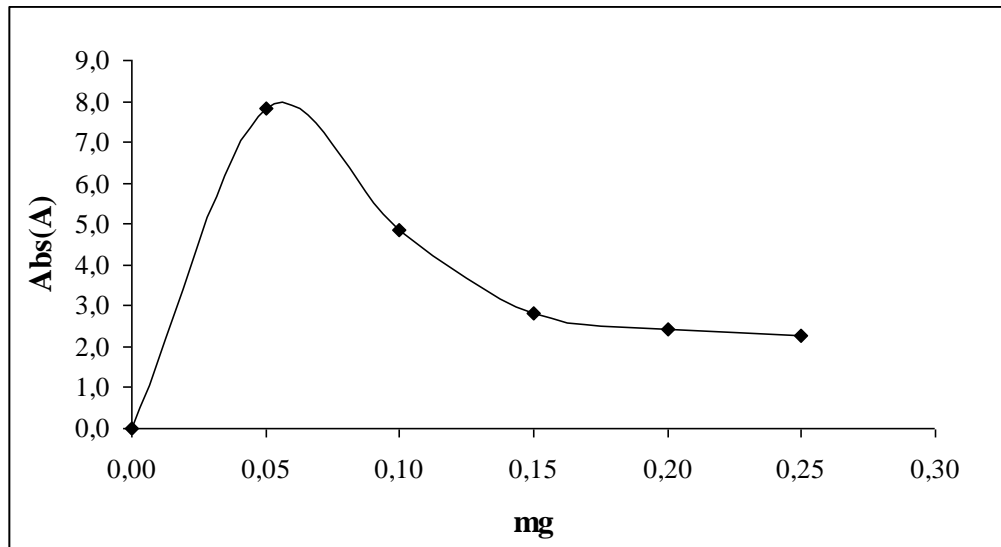
Fenol ve 4-klorofenol adsorpsiyonuna pH etkisi incelenmiş ve sonuçları Şekil 4.12'de verilmiştir. Fenol ve 4- klorofenolün maksimum adsorpsiyonu,  $pH= 6,38$  civarında gerçekleşmiştir.  $pH= 6,38$  de adsorplanan madde miktarları; fenol için 4,32 mg/g; 4-klorofenol için 6,18 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorplama sırası 4-klorofenol > fenol şeklinde azaldığı bulunmuştur.



**Şekil 4.12** Modifiye edilmiş nanobentonite fenol ve 4-klorofenol adsorpsiyonunun pH ile değişimi ( $C_0=100$  mg/L,  $T = 25$  °C,  $k/s=5$  g/L,  $t= 45$  dk karıştırma hızı= $200$  D/D)

#### 4.7.4 Adsorban Dozunun Fenol Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

Optimum başlangıç pH (6,38) değerleri ve denge zamanı (45 dk.) belirlendikten sonra modifiye edilmiş nanobentonitin fenol adsorpsiyonu üzerine etkisini incelemek amacıyla 50-100-150-200-250 mg aralıklarında bentonit numuneleri kullanılarak deneyler yapılmıştır. Deneyler sonucu elde edilen değerler Şekil 4.13’ de verilmiştir.



**Şekil 4.15** Adsorban (bentonit) doz miktarı ( $C_0=100$  mg/L,  $T = 25$  °C,  $t= 45$  dk karıştırma hızı= $200$  D/D)

#### 4.7.5 Sıcaklığın Etkisi

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerji değerini bulmak için denge sabiti olan  $K_c$  değeri eşitlik 2.15'e göre bulunmuştur. Eşitlik 2.15 ile bulunan  $K_c$  sabitinin başlangıç adsorbat derişimlerine ( $C_o$ ) karşı grafiğe geçirilmesi ile bulunan (oluşan doğrunun kesim noktası)  $K_c^o$ , eşitlik 2.16 'da yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunmuştur.

Fenol ve 4- klorofenölü adsorplayan modifiye edilmiş nanobentonitin Gibbs serbest enerji değerleri ( $\Delta G^o$ ) negatif değerlerde bulunmuştur. İşlemin serbest enerji değerlerinin negatif çıkması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir.

Değişik sıcaklıklarda, modifiye edilmiş nanobentonit ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde sıcaklık arttıkça modifiye edilmiş nanobentonitin adsorpsiyon kapasitesinde azalma olduğu görülmüştür. Çizelge 4.8' de modifiye edilmiş nanobentonit entalpi ve entropi değişimleri görülmektedir.  $\Delta H^o$  değerlerinin negatif çıkması sistemin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalmıştır. Adsorpsiyonun kendiliğinden olabilmesi için  $\Delta H^o$  ve  $\Delta G^o$  değerlerinin negatif (ekzotermik) olması gerekmektedir (Nollet *et al.* 2003). Adsopsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir.  $\Delta S^o$ 'in pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyinde rastlantısallığın artışını göstermektedir. Bu sebeple,  $\Delta S^o$  değerlerinin negatif olması ve  $\Delta H^o$  değerlerine göre küçük olmasından dolayı sistemin entropi değil, entalpi güdümlü olduğu söylenebilir.

**Çizelge 4.7** Modifiye Edilmiş Nanobentonitin Entalpi ve Entropi Değişimleri

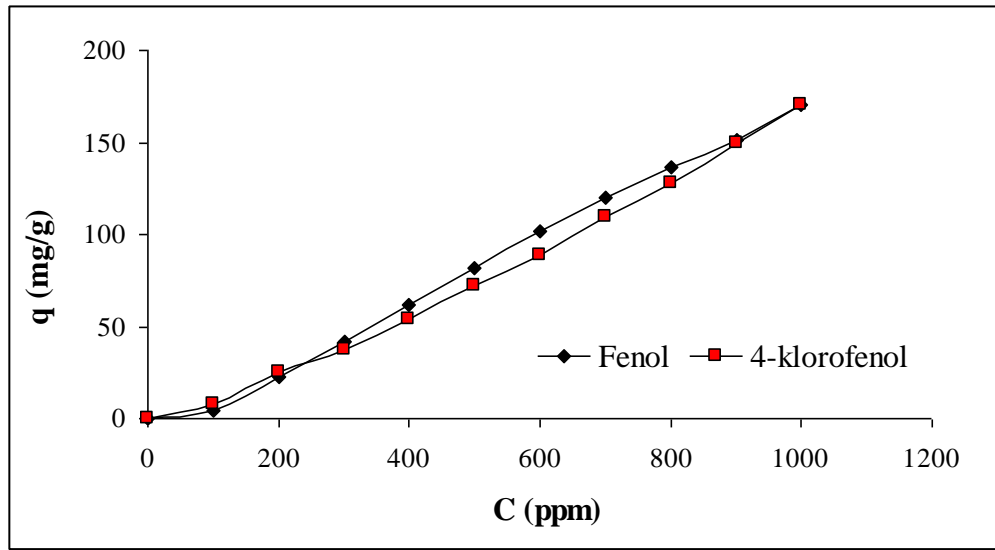
| Adsorbat     | $\Delta H^o$<br>(kJ/mol) | $\Delta S^o$<br>(kJ/mol) | $\Delta G^o$ (kJ/mol) |        |        |
|--------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|--------|--------|
|              |                          |                          | 298 °K                | 318 °K | 338 °K |
| Fenol        | -10,122                  | -0,028                   | -1,594                | -1,340 | -0,884 |
| 4-klorofenol | -19,752                  | -0,059                   | -2,128                | -1,187 | -0,934 |

#### 4.7.6 Konsantrasyon Etkisi

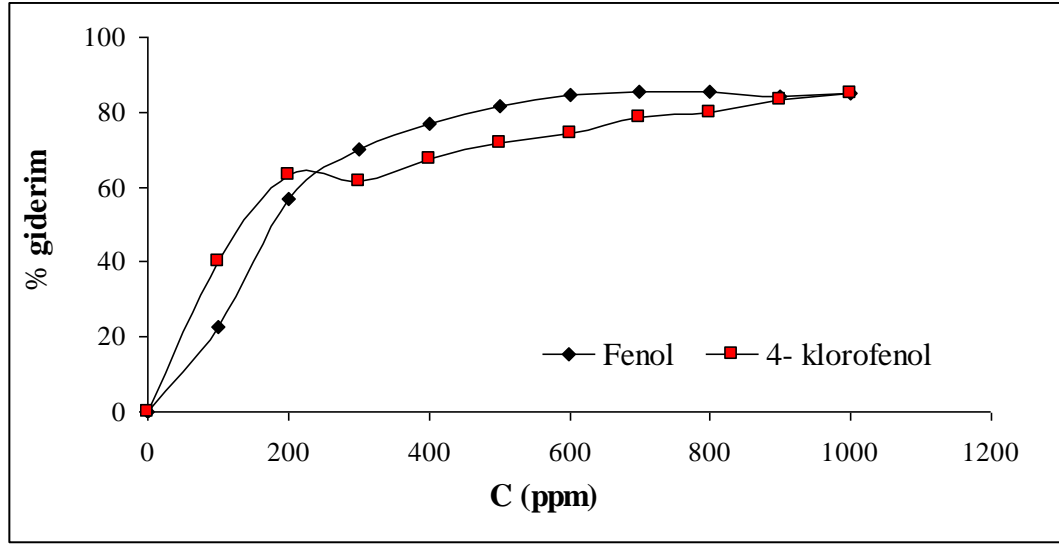
Fenol ve 4- klorofenolün modifiye edilmiş nanobentonit tarafından adsorplanma oranlarının başlangıç derişimine bağlı olarak değişimleri Şekil 4.14' de verilmiştir.

Fenol ve 4-klorofenollerin başlangıç konsantrasyon değerleri 1000 mg/L değerine çıkartıldığında, fenol ve 4-klorofenolün adsorpsiyon kapasitelerinin artmaya devam ettiği gözlenmiştir.

Fenol ve 4- klorofenolün 1000 mg/L başlangıç konsantrasyonlarına bağlı adsorpsiyon miktarları ve % giderim değerleri Şekil 4.15'de verilmiştir. Fenol ve 4-klorofenolün başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon miktarı ve buna bağlı olarak giderim verimi de artış göstermiştir. Bu değerler eşitlik 2.4 kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.14 Modifiye edilmiş nanobentonite adsorplanan fenol ve 4-klorofenolün konsantrasyonla değişimi (pH= 6,38, T= 25°C, karıştırma hızı=200 D/D, k/s= 5 g/L, t= 45 dk)

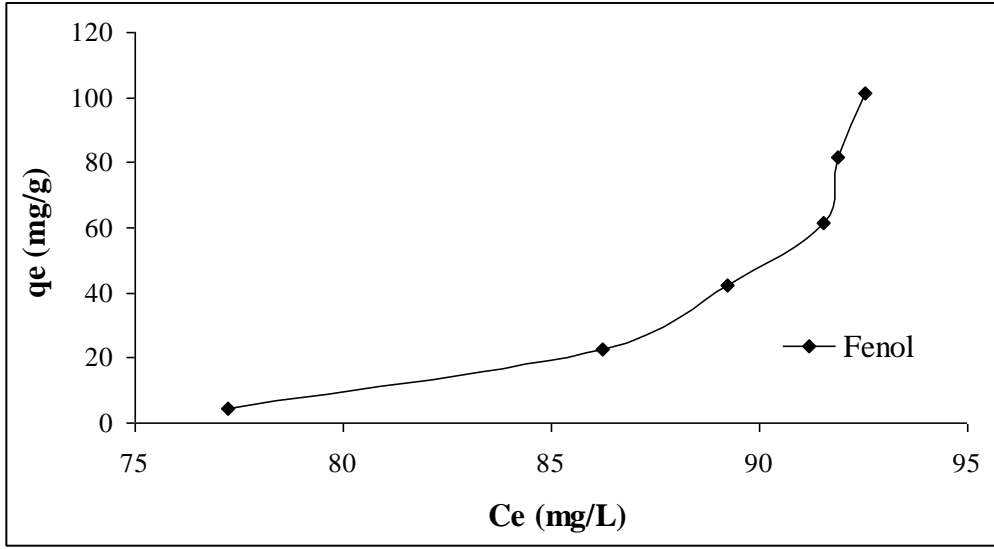


**Şekil 4.15** Modifiye edilmiş nanobentonite adsorplanan fenol ve 4- klorofenolün % giderim değerleri (pH = 6,38, T= 25°C, karıştırma hızı=200 D/D, k/s=5 g/L, t= 45 dk).

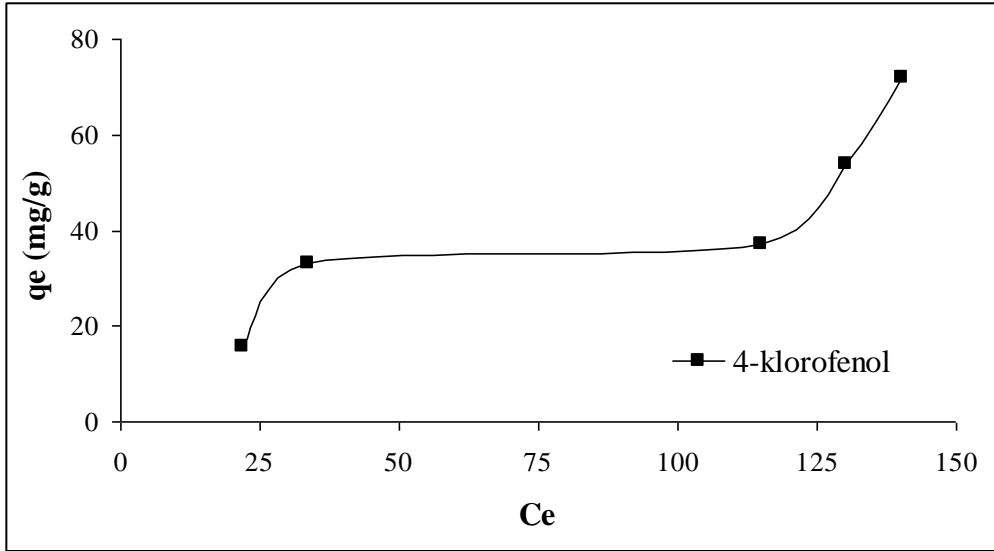
#### 4.8 Adsorpsiyon İzotermleri

Fenol ve 4- klorofenolün modifiye edilmiş nanobentonit ile izoterm çalışmaları oda sıcaklığında (25 °C) ve 200 mg/L ile 1000 mg/L başlangıç konsantrasyonları arasında 45 dakika karıştırmak sureti ile gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilmiş nanobentonite adsorplanan fenol ve 4-klorofenolün denge izoterm eğrileri Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’ de verilmiştir.

Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’ de görüldüğü gibi modifiye edilmiş nanobentonite adsorplanan fenol ve 4-klorofenolün denge konsantrasyonu ile adsorplanan miktarları doğrusal (lineer) olarak artmamaktadır. Denge adsorpsiyon sonuçları Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre test edilmiştir. Nanobentonite fenol ve 4-klorofenolün adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluk durumu korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) ile incelenmiştir. Korelasyon katsayısının 0 ile 1 arasında değerler aldığı ve bu değer 1’e yaklaştıkça uygunluğunun arttığı literatürde yapılan bazı çalışmalardan da bilinmektedir (Başbüyük ve Forster 2003).



Şekil 4.16 Modifiye edilmiş nanobentonite adsorplanan fenolün denge izotermi ( $t= 45$  dk.,  $pH=6,38$ ,  $T= 25$  °C,  $k/s= 5$  g/L)

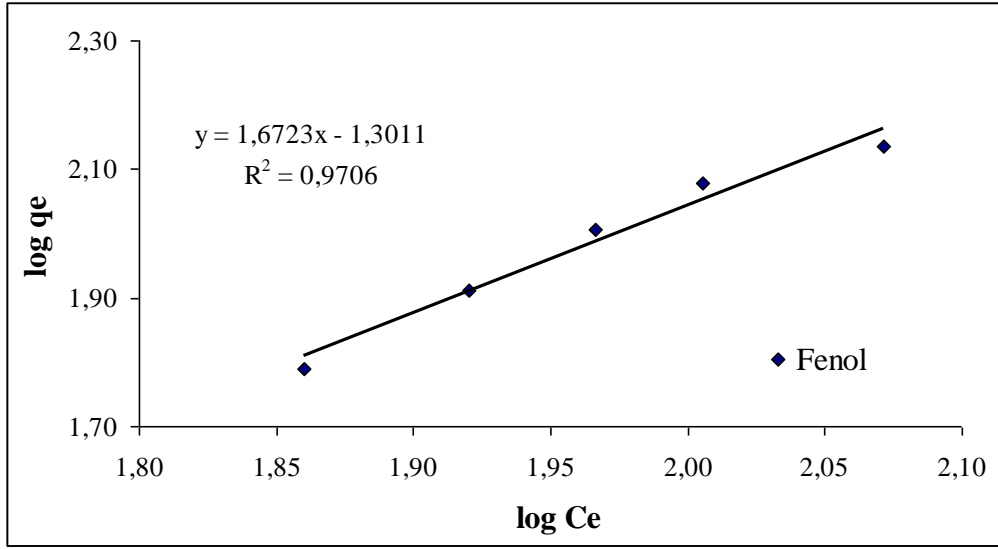


Şekil 4.17 Modifiye edilmiş nanobentonite adsorplanan 4-klorofenolün denge izotermi ( $t= 45$  dk.,  $pH= 6,38$ ,  $T= 25$  °C,  $k/s= 5$  g/L)

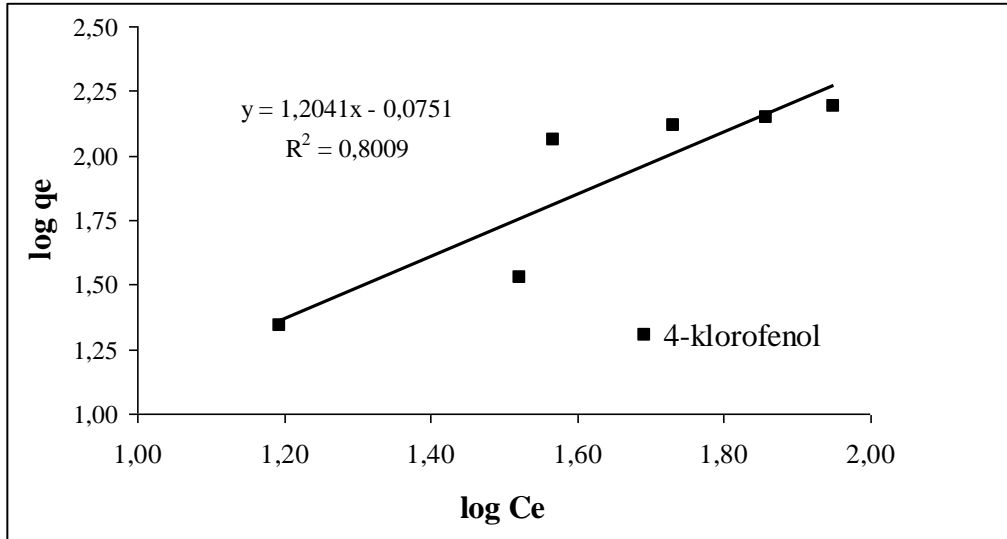
#### 4.8.1 Freundlich İzoterm Modeli

Modifiye edilmiş nanobentonitin denge izoterm verileri kullanılarak eşitlik 2.12 ve 2.13 nolu denklemlerden hareketle Freundlich izoterm eğrileri çizilmiştir. Bu grafikler Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da verilmiştir.





**Şekil 4.18** Modifiye edilmiş nanobentonite adsorplanan fenolün Freundlich adsorpsiyon izoterm eğrileri (t= 45 dk, pH= 6,38, T= 25 °C, k/s= 5 g/L)



**Şekil 4.19** Modifiye edilmiş nanobentonite adsorplanan 4-klorofenolün Freundlich adsorpsiyon izoterm eğrileri (t= 45 dk, pH= 6,38, T= 25 °C, k/s= 5 g/L)

Denge izoterm katsayıları ise Çizelge 4.8' da verilmiştir.

**Çizelge 4.8** Modifiye edilmiş nanobentonitin Freundlich İzoterm Katsayıları (T= 25 °C, pH=6,8 karıştırma hızı=200 D/D, k/s= 5 g/L).

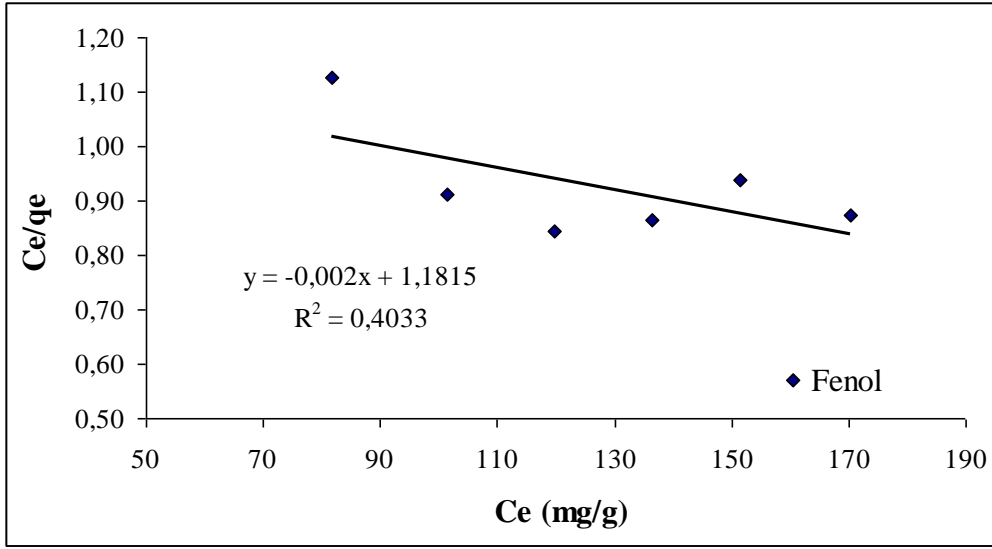
| Adsorban     | Freundlich Katsayıları | Fenol  | 4-klorofenol |
|--------------|------------------------|--------|--------------|
| Nanobentonit | $K_F$                  | 0,0049 | 0,8650       |
|              | $1/n$                  | 1,6723 | 1,2020       |
|              | $R^2$                  | 0,9706 | 0,9416       |

Çizelge 4.8 incelendiğinde genel olarak  $R^2$  değerlerinin 0,9'dan büyük olduğu görülmektedir. Burada,  $1/n$  değeri heterojenlik faktörünü ifade etmektedir.  $K_F$  değeri ise adsorpsiyon kapasitesini gösteren bir sabittir. Modifiye edilmiş nanobentonite fenol ve 4-klorofenolün adsorpsiyonu sonucu elde edilen  $K_F$  değerlerinin adsorpsiyon miktarlarıyla orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. Örneğin modifiye edilmiş nanobentonit için en yüksek  $K_F$  değeri 4-klorofenol için bulunmuştur. Yapılan adsorpsiyon deneylerinde de modifiye edilmiş nanobentonite en yüksek adsorpsiyon miktarı, 4-klorofenol de bulunmuştur.

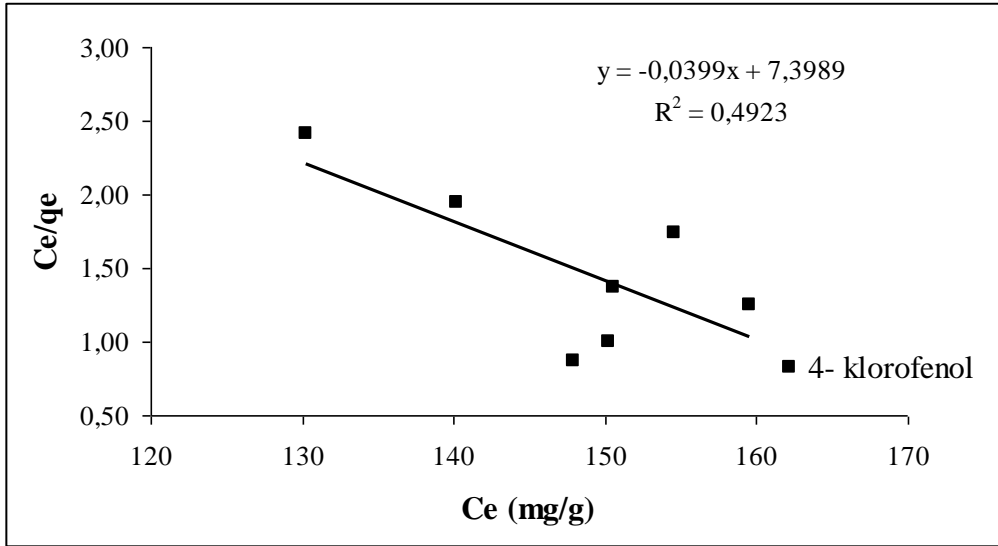
Deneysel verilerin Freundlich izotermine uygunluğu adsorbant yüzeyinin heterojenliğini ifade etmektedir.  $1/n$  değeri adsorbant/adsorbat sisteminin uygunluğu ve kapasitesi hakkında bilgi vermektedir. Pek çok durumda  $1 < n < 10$  arasındaki değerler adsorpsiyonun verimli olduğunu ifade etmektedir (Annadurai *et al.* 2000).

#### **4.8.2 Langmuir İzoterm Modeli**

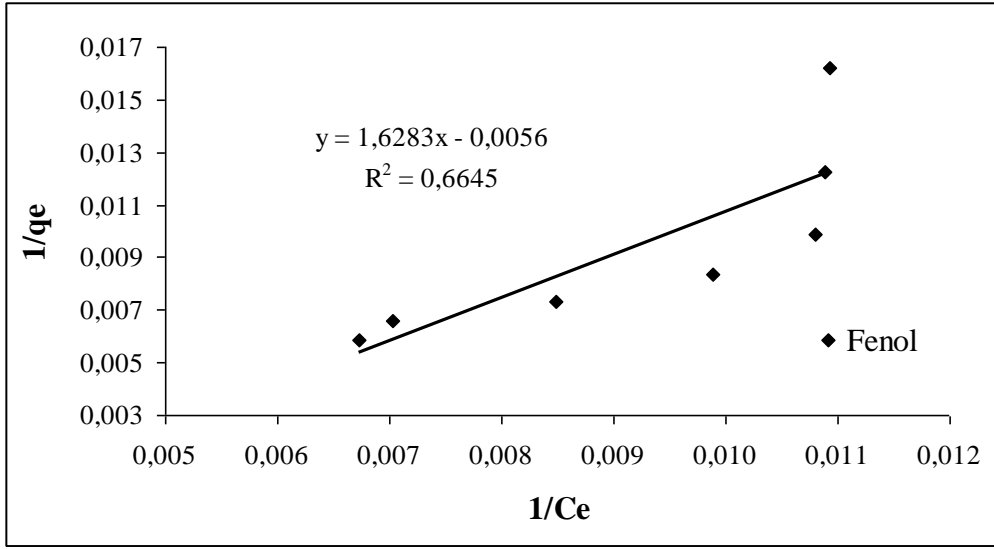
Denge adsorpsiyon verilerinden ve eşitlik 2.10 nolu Langmuir izoterm denkleğinden yararlanılarak modifiye edilmiş nanobentonitin Langmuir grafiğı elde edilmiş ve Şekil 4.20 ve Şekil 4.21' de verilmiştir. Şekil 4.25 ve 4.26' e göre Langmuir izoterm eğrisinin eğimi negatif çıkmış ve uygun bir grafik elde edilememiştir, sırasıyla korelasyon katsayıları ( $R^2=0,4033$  ve  $R^2= 0,4923$ ) olan modifiye edilmiş ve nanobentonitin Langmuir izoterm modeline uymadığı görülmektedir. Langmuir tarafından türetilen ikinci bir eşitlik (eşitlik 2.11) uygulandığında ise eğim pozitif çıkmıştır ( $R^2=0,6645$  ve  $R^2= 0,8467$ ), fakat elde edilen parametreler  $q_m$  ve  $K_L$  değerleri negatif çıkmıştır (Şekil 4.22 ve Şekil 4.23). Bu çalışmaya göre Langmuir izoterm sabitleri için bulunan negatif değerler adsorpsiyon prosesinin açıklanmasında Langmuir izoterm modelinin uygun olmadığını göstermektedir.



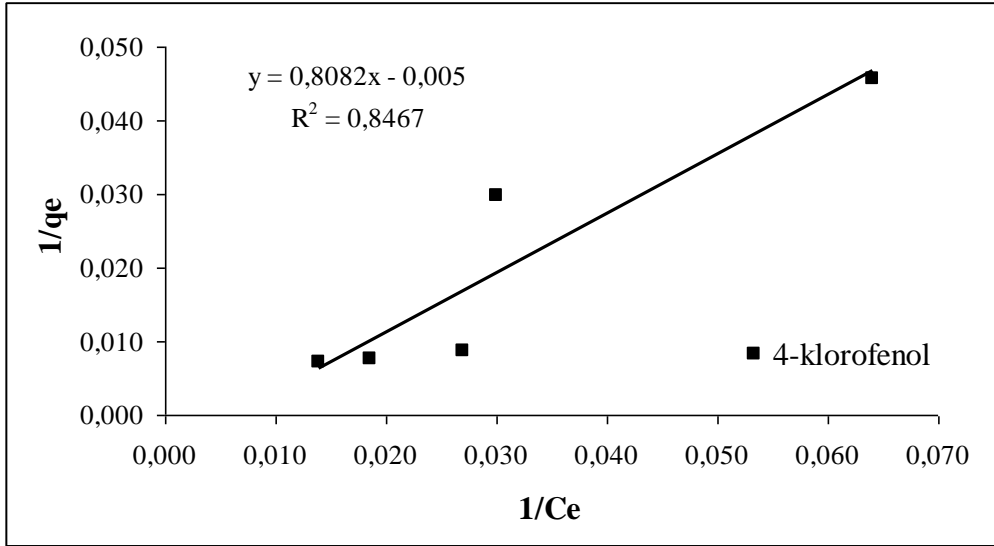
Şekil 4.20 Modifiye edilmiş nanobentonite adsorplanan fenolün Langmuir izoterm eğrisi ( $C_e/q_e - C_e$ )



Şekil 4.21 Modifiye edilmiş nanobentonite adsorplanan 4-klorofenol' ün Langmuir izoterm eğrisi ( $C_e/q_e - C_e$ )



Şekil 4.22 Modifiye edilmiş nanobentonite adsorplanan fenolün Langmuir izoterm eğrisi (1/Ce-1/qe)



Şekil 4.23 Modifiye edilmiş nanobentonite adsorplanan 4- klorofenolün Langmuir izoterm eğrisi (1/Ce-1/qe)

Çizelge 4.9 Modifiye edilmiş nanobentonitin Langmuir İzoterm katsayıları

| Adsorban     | Langmuir Katsayıları | Fenol     | 4-klorofenol |
|--------------|----------------------|-----------|--------------|
| Nanobentonit | $K_L$                | -0,0030   | 0,0600       |
|              | $Q^o$                | -178,5710 | -20,0000     |
|              | $R^2$                | 0,6645    | 0,8467       |

#### 4.9 Katyon Değişim Kapasitesi Tayini

Modifiye edilmiş nanobentonit ile adsorplama yapmış ve modifiye edilmiş nanobentonit numunesine ait KDK değerleri Çizelge 4.11' de verilmiştir

Çizelge 4.10 Modifiye nanobentonite ait KDK değerleri

| KDK<br>(meq/100g) | Modifiye<br>bentonit | Fenol<br>adsorplamış<br>modifiye<br>bentonit | 4-klorofenol<br>adsorplamış<br>modifiye<br>bentonit |
|-------------------|----------------------|--|---|
|                   | 27,17                | 16,30  | 10,87   |

KDK genelde (meq/100g) birimiyle ifade edilir ve bu değer ne kadar büyükse modifiye bentonit o kadar katyon tutabilir demektir.

#### 4.10 Rejenerasyon İşlemi

Adsorpsiyon işlemi sonrası modifiye edilmiş nanobentonit numuneleri %30 (v/v) etanol çözeltisi ile muamele edilmiş ve rejenerasyon olanağı incelenmiştir. Rejenerasyon sonunda adsorpsiyon değerleri okunmuş ve bu işlem aynı modifiye edilmiş nanobentonit numunesi için 3 kez tekrarlanmıştır ve alınan sonuçlar Çizelge 4.12' de görülmektedir.

Çizelge 4.11 Modifiye edilmiş nanobentonit rejenerasyon değerleri (t= 45 dk., C<sub>0</sub>= 100 mg/L, karıştırma hızı=200 D/D, k/s=5 g/L)

| Rejenerasyon | 1.Rej. |                  |                          | 2. Rej. |                  |                          |
|--------------|--------|------------------|--------------------------|---------|------------------|--------------------------|
|              | Abs.   | C <sub>son</sub> | q <sub>e</sub><br>(mg/g) | Abs.    | C <sub>son</sub> | q <sub>e</sub><br>(mg/g) |
| Fenol        | 0,431  | 86,31            | 2,74                     | 0,272   | 53,19            | 0,33                     |
| 4-klorofenol | 0,448  | 89,85            | 2,03                     | 0,299   | 58,81            | 0,31                     |

## 5. SONUÇ

Modifiye edilmiş nanobentonit için adsorpsiyon denge zamanı, 100 mg/L başlangıç derişiminde fenol ve 4-klorofenol için belirlenmiştir. Bu maddelerin adsorpsiyonunun başlangıçta son derece hızlı olduğu ve yaklaşık 45 dakika içinde doygunluk yüzey konsantrasyonuna ulaştığı gözlenmiştir.

Fenol ve 4-klorofenolü adsorplayan modifiye edilmiş nanobentonit ( $k/s=5$  g/L,  $T=25$  °C) ortam pH' ı doğal pH ( $pH= 6,38 \pm 1$ ) olarak bulunmuştur. Fenol ve 4-klorofenolün başlangıç derişimi 100 mg/L olduğunda fenol için 4,69 mg/g, 4-klorofenol için 6,18 mg/g adsorpladığı bulunmuştur. Adsorplama sırası 4- klorofenol > fenol sırasına göre azalmaktadır.

Farklı pH' larda yapılan adsorpsiyon deneylerinde maksimum adsorpsiyonun doğal pH değerinin yaklaşık  $pH=6,38\pm 1$  olduğu belirlenmiştir. Daha yüksek pH'larda adsorpsiyon miktarının azaldığı gözlenmiştir.

Modifiye edilmiş nanobentonite fenol ve 4-klorofenolün adsorpsiyonu fenollerle bentonit yüzeyi arasındaki elektrostatik kuvvetten kaynaklanan çekim ile olduğu düşünülmektedir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbant ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır.

Modifiye edilmiş nanobentonitin tekrar kullanılabilme olanağını incelemek için, adsorpsiyon denemesinde kullanılan bentonit %30 (v/v) etanol çözeltisi ile muamele edilmiş ve en az 3 kez kullanılabilceği bulunmuştur. Nanobentonit numunlerinin DTA grafiği incelendiğinde nanobentonitin 150°C de yapısındaki zayıf ve kuvvetle bağlanmış suyun atılarak bir ekzotermik pik oluşturduğu bulunmuştur.

Yapılan deneysel çalışmalara göre en uygun adsorpsiyon izoterm modelinin Freundlich izoterm modeli olduğu belirlenmiştir.

25 °C, 35°C ve 45 °C süspansiyon sıcaklıklarında yapılan adsorpsiyon deneylerinde ise sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon değerlerinin azaldığı görülmüştür. Adsorpsiyon veriminin % 98-%99 değerine kadar çıkması, uygulanan adsorpsiyon modeli sonucunda adsorpsiyon ısısının 10 kcal /mol' den düşük çıkması, fenol ve 4-klorofenolün genel olarak fiziksel olarak adsorplandığını göstermektedir. Ayrıca adsorplanan ile adsorplayan arasında bağ Vander Waals kuvvetleri tarafından sağlamaktadır.

Modifiye edilmiş nanobentonit Gibbs Serbest enerji değişimi değerleri incelendiğinde bu değerlerin negatif olduğu görülmektedir. Gibbs Serbest enerji değişimi değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Farklı sıcaklıklarda yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda  $\Delta H$  değerlerinin (fenol için -10,122 kJ/mol, 4-klorofenol için -19,752 kJ/mol) ve  $\Delta S^\circ$  değerlerinin (fenol için -0,0028, 4-klorofenol için -0,059 kJ/mol) negatif olduğu görülmektedir.  $\Delta H$  değerlerinin negatif olması tepkimenin ekzotermik olduğunu  $\Delta S^\circ$  değerlerinin negatif olması ise sistemin düzensizliğinde azalma olduğunu göstermektedir. Hem  $\Delta H$ ' in hem de  $\Delta S^\circ$  'negatif olması tepkimenin düşük sıcaklıklarda istemli olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak yapılan bu tez çalışmasından elde edilen bulgulara göre fenol ve 4-klorofenolün modifiye edilmiş nanobentonit kullanılarak fenol ve 4-klorofenolün uzaklaştırılmasında etkili doğal bir adsorbent olarak kullanılabilmesi sonucuna varılmış ve çok düşük maliyetli ve kolay bir yöntemle uzaklaştırılabileceği tespit edilmiştir.

## 6. KAYNAKLAR

- Ablak H. (2010). Modifiye edilmiş manyetik mayalara fenol ve klorofenollerin adsorpsiyonu. Yüksek lisans tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), (1998). Toxicological profile for phenol. Update. Atlanta, GA.
- Ahmaruzzaman Md. (2008). Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, **143**: 48-67
- Akçay M. (2006) Characterization and adsorption properties of tetrabutyl ammonium montmorillonite (TBAM) clay: Thermodynamic and kinetic calculations, *Journal of Colloid and Interface Science*, **296**:16–21.
- Akçay D. (2006). Poli(metil metakrilat)/Bentonit Nanokompozitin Kütle Polimerizasyonu Yöntemiyle Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aksu, Z. Yener, J. (2001). Comparative adsorption/biosorption study of monochlorinated phenols onto various sorbents. *Waste Management*, **21**:695-702.
- Aksu, Z. (2002). Determination of the Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of The Batch Biosorption of Nickel (II) Ions onto *Chlorella Vulgaris*, *Process Biochemistry*, **38**: 89- 99.
- Aksu, Z., Tezer, S., (2005). Biosorption Of Reactive Dyes On The Green Alga *Chlorella Vulgaris*. *Process Biochemistry*, **40**: 1347–1361.
- Allen, S.J. McKay G., Porter J.F. (2004). Adsorption Isotherm Models For Basic Dye Adsorption By Peat In Single And Binary Component Systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, **280(2)**:322-333



- Annadurai, G., Babu, S.R., Mahesh, K.P.O., Murugesan, T. (2000). Adsorption and bio-degradation of phenol by chitosan-immobilized *Pseudomonas putida* (NICM 2174). *Bioprocess Engineering*, **22**:493-501.
- Atia, A.A. (2008). Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite. *Applied Clay Science*, **41**:73–84.
- Başbuğ M, (2008). Bentonit ve Ponza İle Sulu Çözeltilerden ve Tekstil Atık Suyundan Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- Başbüyük, M. and Forster, C. F. (2003). An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BI-N) on to Live Activated Sludge System. *Process Biochem*, **38**:1311-1316.
- Balkan R. (2006). Bentonit, Kaolin ve Sepiyolit'in Bazı Organik Moleküllerinin Adsorplamasının Infrared İncelemeleri. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Banat, F. A., Al-Bashir, B., Al-Asheh, S., Hayajneh, O. (2000). Adsorption of phenol by bentonite. *Environmental Pollution*, **107**:391±398.
- Baron, J. S., N. L. Poff, P. L. Angermeier, C. N. Dahm, P. H. Gleick, N. G. Hairston, R. B. Jackson, C. A. Johnston B. D. Richter, and A. D. Steinman. (2002). Meeting ecological and societal needs for freshwater. *Ecological Applications* **12**:1247–1260.
- Bayrak, E. H. (2006). Adsorpsiyon ile Renk ve Ağır Metal Giderimi ve Biyolojik Yöntemler. Yüksek Lisans Semineri, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Çevre Teknolojisi Ana Bilim Dalı, Sivas

- Bors, J., Patzko, A., Dekany, I. (2001). Adsorption behavior of radioiodides in hexadecylpyridiniumhumate complexes, *Applied Clay Science*, **19**: 27-37.
- Brasquet, C., Roussy, J. (1996 ). *Environ. Technol.* **17**: 1245-1252.
- Christidis, G. ve Scott, P. W., (1993). Laboratory Evaluation of Bentonites, *Industrial Minerals*, August, p 51 – 57
- Chitra, S. and Chandrakasan, G., *J. Environ (1996).Sci. Health A* **31 3**: 599-619.
- Chu, H. C. and Chen, K. M. (2002a). Reuse of Activated Sludge Biomass: I. Removal of Basic Dyes from Wastewater by Biomass. **37**: 595-600. CHU, H. C. and CHEN, K. M., 2002b. Reuse of Activated Sludge
- Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Hubicki, Z., Barczak, M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review. *Chemosphere* **58**:1049-1070
- Dann, S.E. (2002) *Reactions and Characterization of Solids (Basic Concepts In Chemistry)*, Royal Society of Chemistry, Chambridge, 201.
- Denizli, A., Özkan G and Uçar M, (2001). Removal of Chlorophenols from aquatic systems with dye-affinity microbeads. *Separation and Purification Technology*, **24**:255-262.
- Denizli, A., Özkan G. and Uçar M., (2002), Dye-affinity microbeads for removal of phenol and nitrophenols from aquatic systems. *Journal of Applied Polymer Science.*, **83** (11), 2411-2418.
- Denizli, A., Özkan G and Uçar M, (2001). Removal of Chlorophenols from Aquatic Systems with Dye-affinity Microbeads. *Separation and Purification Technology*, **24**: 255-262

- Dultz, S., Riebe, B., Bunnenberg, C. (2005). Temperature effects on iodine adsorption on organo-clay minerals II. Structural effects, *Applied Clay Science*, **28**:17– 30.
- El-Nahhal, Y.Z and Safi J.M. (2003). Adsorption of Phenanthrene on Organoclays from Distilled and Saline Water , *Journal of Colloid and Interface Science, Article in Pres.* 97.
- Gitipour, S., Bowers, M. T., and Bodocsi, A. (1997). The use of modified bentonite for removal of aromatic organics from contaminated soil. *J. Colloid Interface Sci.*, **196**:191–198.
- Gül T., (2001). Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Bir Arastırma. Yüksek Lisans Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze,Kocaeli
- Güler İ. (2008). Atık Sulardan Fenol ve Türevlerinin Biyolojik Yöntemlerle Gideriminin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Hamdaoui, O., Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*. **147**:381–394.
- Hart, H., Hart, D. J., Craine, L. E., (1998). *Organik Kimya*. (Editör: T. Uyar), Palme Yayıncılık, 9. Baskı, Ankara, 208-227s.
- Ho, Y-S., Chiu W-T., Wang C-C. (2005). Regression Analysis For The Sorption Isotherms Of Basic Dyes On Sugarcane Dust. *Bioresource Technology*, **96(11)**:1285-1291
- İkizler, A. (1993). *Organik Kimyaya Giriş*. 3. Baskı, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Genel Yayın No: 15, Fakülte Yayın No:4, Trabzon. 398 s.

- İpekoğlu, B., Kurşun, İ., Bilge, Y., Barut, A. (1997). Türkiye Bentonit Potansiyeline Genel Bir Bakış. 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 16-17 Ekim İzmir, 51-57.
- Jumasiah, A. Chuah, T.G. Gimbon, J. Choong T.S.Y. ve Azni I. (2005). Adsorption Of Basic Dye Onto Palm Kernel Shell Activated Carbon: *Sorption Equilibrium And Kinetics Studies*, Desalination.**186(1-3)**: 57-64.
- Kara, M. (1999). Toksik Ağır Metal İyonlarının Sepiyolit Üzerine Adsorpsiyon Mekanizması. Dr. Tezi, İTÜ, İstanbul, 247 sayfa.
- Keskinler, B., Çakıcı, A. ve Yıldız, E. (1994). Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler Ders Notları, Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Ders Notları Sayı No:35, Erzurum, p:148-175
- Keskinkan, O., Göksu, M. Z. L., Yuceer, A., Basıbuyuk, M., Forster, C. F. (2003). Heavy Metal Adsorption Characteristics of A Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum spicatum*). Process Biochem., **39(2)**: 179-183.
- Kobya M. (2004). Removal Of Cr(VI) From Aqueous Solutions By Adsorption Onto Hazelnut Shell Activated Carbon: Kinetic And Equilibrium Studies. *Bioresource Technology*, **91(3)**:317-321.
- Korkut S. (2003). Kimyasal oksidasyonla atıksulardan fenol giderimi. Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu 4, Gebze,Kocaeli
- Kozak, M., Domka, L. (2004) Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **65**:441–445.
- Körbahti, B. K., Tanyolaç, A., (2003). Modeling of a continuous electrochemical tubular reactor for phenol removal. *Chemical Engineering Communications*, **190**:5, 749-762.

- Kuleyin A. (2007). Removal of Phenol and 4-Chlorophenol by Surfactant- Modified Natural Zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, **144**:307 – 315.
- Kumar, S., Upadhyay , S:N., and Upadhyay, Y.D. J. Chem. (1987). *Technol. Biotechnol*, **37**: 281-290.
- Ladislao, B., Galil, N. (2004). Biosorption of phenol and chlorophenols by acclimated residential biomass under bioremediation conditions in a sandy aquifer. *Water Research*, **38**:267-276.
- Langmuir, I. (1916), The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J.y American Chem.Soc*, **38**:2221–2232.
- Li, L.Y and Denham, W.T. (2000). The Hydraulic Conductivity and Adsorptivity of Organoclay in a Sand-Bentonite Barrier to Hydrophobic Organic Chemicals. *Environmental Techonolgy*, **21**; 1429-1443.
- Li, Z. ve Bowman, R.S. (2001). Retention of inorganic oxyanions by organokaolinite. *Water Res.*, **35**:3771-3776.
- Lin S., Juang R. (2009). Adsorption of Phenol and its Derivatives From Water Using Synthetic Resins and Low-cost Natural Adsorbents: A review, *Journal of Environmental Management*, **90**:1336–1349.
- Liu, R., Frost, R.L., Martens, W.N., Yuan, Y. (2008) Synthesis, characterization of mono, di and tri alkyl surfactant intercalated Wyoming montmorillonite for the removal of phenol from aqueous systems, *Journal of Colloid and Interface Science*, **327**: 287–294. Kibited **1**(4) (2010) G21 – G37
- Majdan, M., Maryuk, O., Gladysz-Plaska, A., Pikus, S., Kwiatkowski, R. (2008). Spektral characteristics of the bentonite loaded with benzyldimethyloctadecyl ammonium chloride, hexadecyltrimethyl ammonium bromide and

dimethyldioctadecyl ammonium bromide, *Journal of Molecular Structure*, **874**: 101–107.

Metcalf, L. and Eddy, H. P. (1972). *Wastewater Engineering*. Mc. Graw Hill, 346-353, USA. Mortland.

Melcalf, L. and Eddy, H.P. (2003). *Wastewater Encgineering*. McGraw Hill, New Yorg.

Morrison, R. T., Boyd, R. N., (1987). *Organic Chemistry*. Allyn and Bacon, Inc. 5. Baskı, United States, America, 997-1016s.

Murray, H. H. (1991). Overview-clay mineral applications. *Applied Clay Science*, **5**: 379- 395.

Murray, H. H., (2000). Traditionl and new applications for kaolin, smectite and palygorskite: A general overview. *Applied Clay Science*, **17**: 207-221.

Nas M. Z. (2006). *Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderimi*. Yüksek Lisans Tezi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze

Nollet, H, Roels M., Lutgen P. (2003). Removal of PCBs from Wastewater Using Fly Ash. *Chemosphere*, **53**: 655- 665.

Odabaşoğlu, M., (2005). *Organik Kimya Aromatik Bilesikler*. No:119 Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun, 271.

Oruçoğlu, E. ve Hacıyakupoğlu, S. (2010). Organo-bentonitler ve karakterizasyonlarında kullanılan yöntemler. İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Enerji Enstitüsü, Ayazağa Kampüsü, İstanbul

Öncü E. M. (2006). Killer üzerine çok halkalı organik bileşiklerin adsorpsiyonu.

Yüksek Lisans tezi, Fen bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.

Özcan, A.S., Erdem, B. ve Özcan, A. (2004). Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite. *J. Colloid Interface Sci.*, **280**: 44-54.

Özcan, A.S., Erdem, B. ve Özcan, A. (2005). Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **266**: 73-81.

Özcan, A. ve Özcan, A.S. (2005). Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite. *J. Hazard. Mater.*, **125**:252- 259.

Özcan, A., Öncü, E.M. ve Özcan, A.S. (2006a). Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **277**:90-97.

Pazarlıoğlu, N. K. (1996). Biodegradation of phenol from industrial wastewaters by using immobilized *Pseudomonas putida* DSM 50026, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 104 s.

Perrich, J. R., (1981). Activated Carbon Adsorption for Wastewater Treatment. CRC Press, Boca Raton, FL.

Rao, J. R., Viraraghavan, T. (2002). Biosorption of phenol from an aqueous solution by *Aspergillus niger* biomass. *Bioresource Technology*, **85**:165–171.

Rivera- Garza, M, Olguin, M.T, Garcia- Sosa, I, Alcántara D, Rodríguez-Fuentes G. (2000). Silver Supported on Natural Mexican Zeolite as an Antibacterial Material, *Microporous and Mesoporous Materials* **39**: 431- 444.

Sabah E. (1998). Çeşitli Amin Türleri Kullanılarak Sepiyolitin Adsorpsiyon Mekanizmasının Açıklanması. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 245 s.

Sanıgök, Ü. (1987). *Anorganik Endüstriyel Kimya*, Güryay Matbaacılık, İstanbul.

Sanjay P, K., Priti A, M., Amit K, B., Sadhana S, R. (2008). Adsorption of phenol and *o*- chlorophenol on surface altered fly ash based molecular sieves. *Chemical Engineering Journal*, **138**:73-83.

Sawyer, C. N., Mccarty, P. L. (1978). *Chemistry for Environmental Engineering*. McGraw Hill Inc., Singapore, 519s.

Solomons, T. W. G., Fryhle, C. B. (2002). *Organik Kimya*. 7. Basımdan Çeviri (Editörler: Gural Okay, Yılmaz Yıldırım). Literatür Yayınları: 84, İstanbul. 1258 s.

Stuard, B., George B., McLntyre, P, (1996) *Modern Infrared Spectroscopy*, p. **38**:55-70, 109- 111, John Wiley Sons, Chichester.

Şencan, S. (2001). Düşük Maliyetli Adsorbentler ile Nikel İyonu Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 176.

Şenel S, Kara A, Alsancak G, Denizli A, *J. Hazardous Materials*, (2006). **B138**:317-324.

Şengül, F. ve Küçükgül, E.Y. (1997). Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal temel İşlemler ve Süreçler, 4. Baskı, D.E.Ü Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir.

Şenturk H.B., 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*, **172**: 353–362.

Tsezos, M., ve Volesky, B. (1981). Biosorption of Uranium and Thorium; *Biotech and Bioeng*, **23**:583-604.

Uçar S. (2009). Sulu Ortamda Bulunan Fenol ve Klorofenollerin Aktive Edilmiş Klinoptilolit Kullanılarak Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.

Ün, R. (1984). *Organik Kimya*. T.C. İstanbul Üniversitesi Yayınları Sayı: 3220, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, 759-762s.

Ünal, M. Ü. (2001). Endüstriyel atıksulardan klorlu fenollerin biyolojik yöntemlerle parçalanması. *Ekoloji Çevre Dergisi*, Cilt: 11, Sayı: 41, 16-19.

Viraraghavan, T. and De Maria Alfaro, F. (1998). Adsorption of Phenol from Wastewater by Peat, Fly Ash and Bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, **57**:59-70

Wang, S., Li, H. (2005). Kinetic Modelling and Mechanism of Dye Adsorption on Unburned Carbon, *Journal of Colloid and Interface Science* vol. **295**:71-78.

Wang, S., Zhu, Z., H. (2005). Sonochemical Treatment Of Fly Ash for Dye Removal From Wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, vol. **126**:91-95.

Webber, J. R. (1972). Physicochemical Processes for Water Quality Control. *Wiley-Interscience*, 640p., USA.

Wibulswas, R. (2004). Batch and fixed bed sorption of methylene blue on precursor and QACs modified montmorillonite. *Separation and Purification Technology* (Article in Press)

- Xie, W., Gao, Z., Liu, K., Pan, W.P., Vaia, R., Hunter, D., Singh, A. (2001a) Thermal characterization of organically modified montmorillonite, *Thermochimica Acta*, **367-368**: 339-350.
- Xie, W., Gao, Z., Pan, W.P., Hunter, D., Singh, A., Vaia, R. (2001b) Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite, *Chemistry of Materials*, **13**: 2979-2990.
- Yariv, S. (2004) The role of charcoal on DTA curves of organo-clay complexes: an overview, *Applied Clay Science*, **24**, 225– 236.
- Yavuz, H., Denizli, A., Güngüneş, H., Safrikova, M., Safarik I.m(2006). Biosorption of Mercury on Magnetically Modified Yeast Cells, *Separation and Purification Technology*, **52**: 253–260.
- Yener, J., Aksu, Z. (1999). Atıksulardaki fenol ve klorofenollerin aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonu. Tr. *J. of Engineering and Environmental Science*, **23**: 93-104.
- Yener, J. (1997). Atıksulardaki Fenol ve Monoklorofenollerin Değişik Adsorbent ve Biyosorbentlerle Gideriminin Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 108 s.
- Yıldız, Y. Ş., Bingül, Z., İrdemez, Ş., Demircioğlu, N. (2004). Aktif karbon kullanarak atıksulardan fenol giderimi. *I. Ulusal Çevre Kongresi*, Sivas 13-15 Ekim 2004. 473-478, Türkiye.
- Yıldız N. (2004). Süperkritik Akışkan Ortamında Adsorbantların Rejenerasyonu. Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri, Ankara.
- Yıldız N, M. Erol, Z.Aktas, and A.Çalıklı, (2004). Adsorption of aromatic

hydrocarbons on BTEA-bentonite. *Adsorption Science and Technology*, **22 (2)**: 145-154.

Yıldız, N., Gönülşen, R., Çalıklı, A. (2006) Tek ve çift katyonlu organobentonitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu, *Kibited*, **1, 2**, 93-105.

Yılmaz N. (2007), Doğal Kil Minerali Bentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Sivas

Yılmaz, E., Yazıcı, R., Top, S., Sekman, E., Bilgili, M.S., Varank, G., Demir, A., İmrek (2008). 4-Nitrofenolün Bentonitle Adsorpsiyonu, Üniversite Öğrencileri III. Çevre Sorunları Kongresi, İstanbul, pp. 321-327

Yin-Xing, Z., Tuel A., Tearit Y.B., Naccache. (1992). Synthesis of Gallosilicates-MTW- Type Structure Zeolites: Evidence of Ga- Substituted T atoms, *Zeolites* **12**:138- 141.

Zhu, L. And Chen, B. (2000). Sorption Behavior of p-nitrophenol on the Interface between Anion-Cation Organobentonite and Water. *Env.Sci. and Tech.* **32**: 3374-3378.

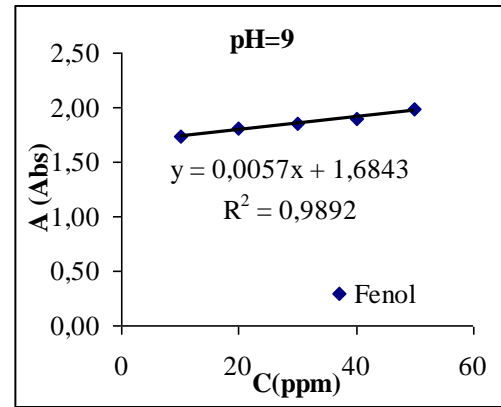
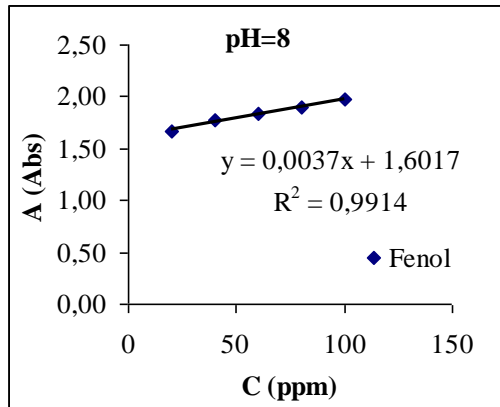
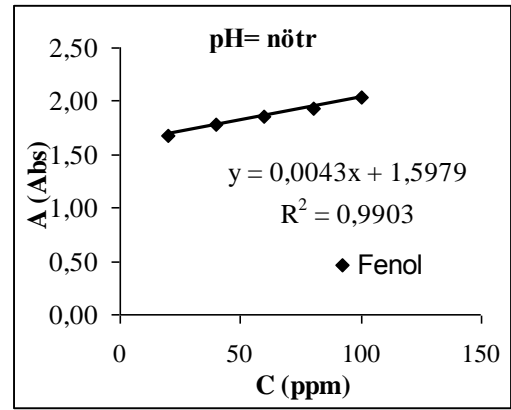
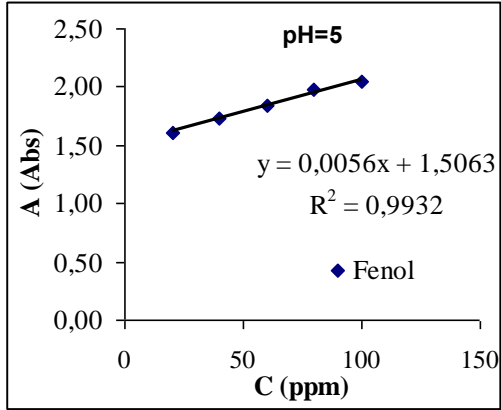
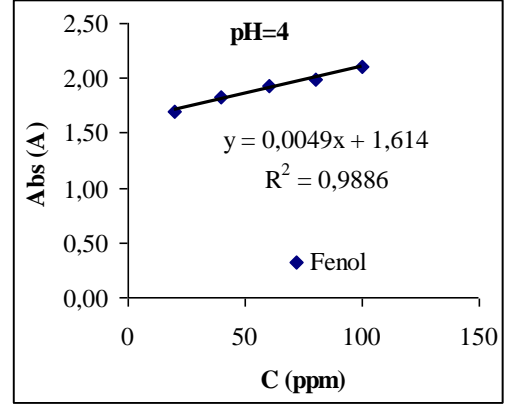
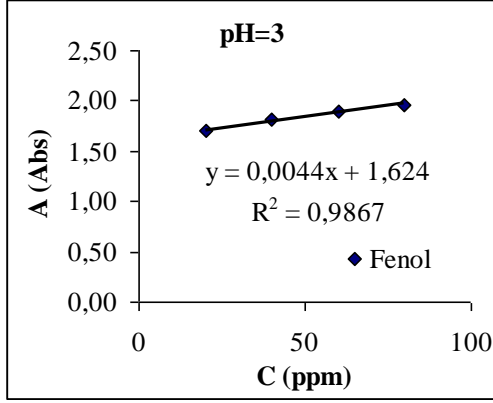
Zhu, L., Zhu, R. (2007). Simultaneous sorption of organic compounds and phosphate to inorganic-organic bentonites from water, *Separation and Purification Technology*, **54**: 71-76.

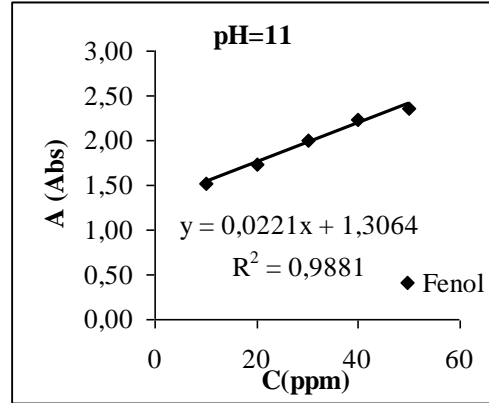
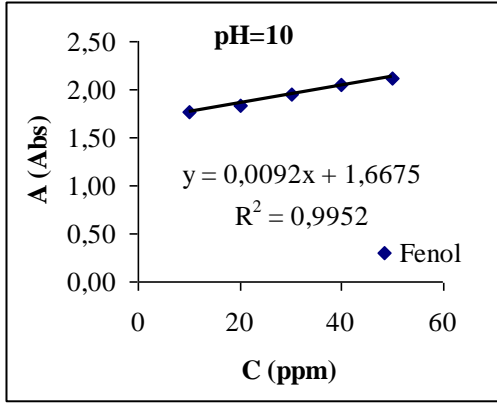
### **İnternet Kaynakları**

1. <http://www.metalurjist.gen.tr>  
Bentonit nedir? Yusuf Ziya

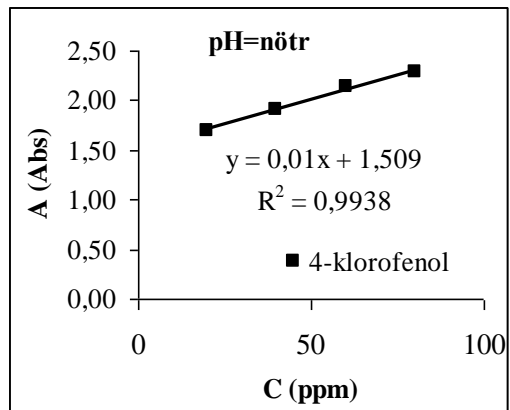
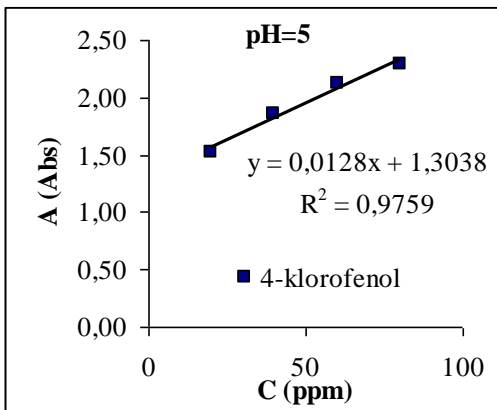
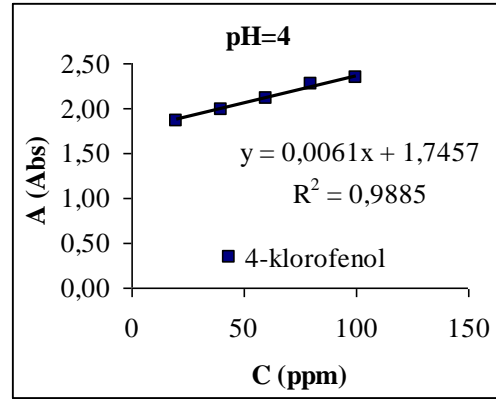
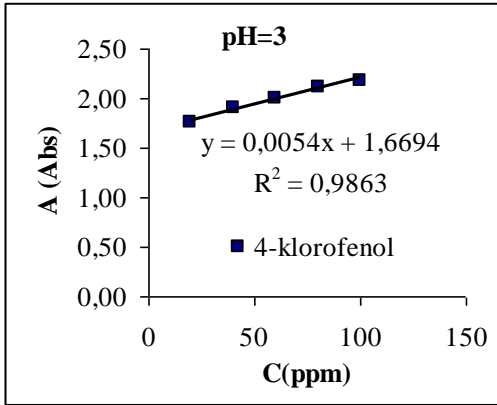
## EKLER

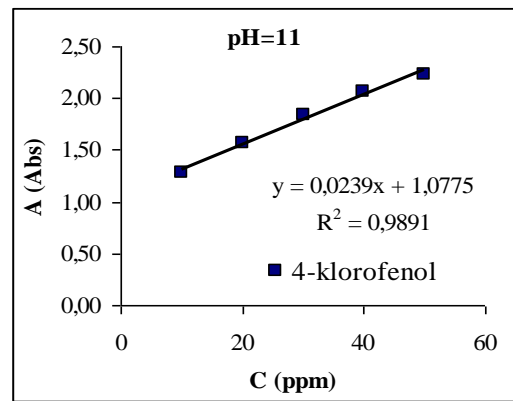
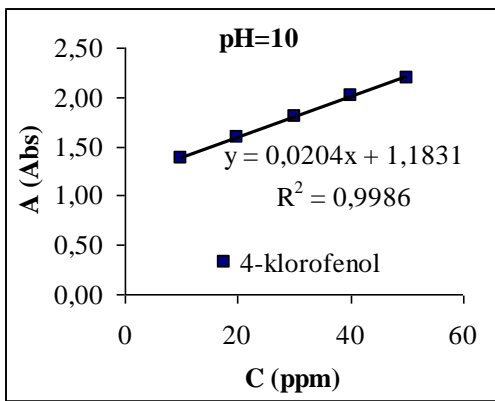
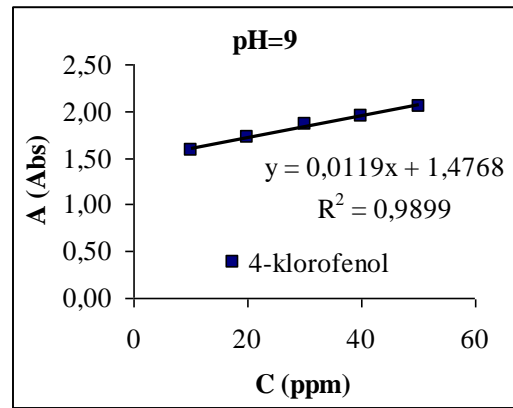
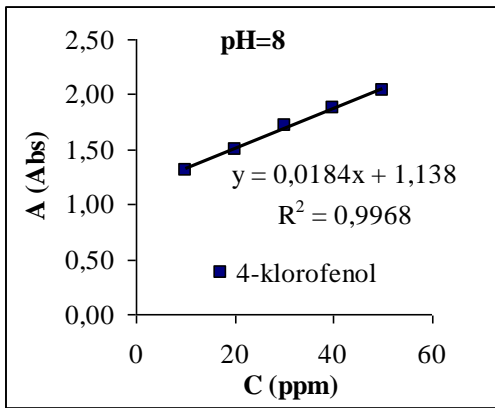
### Fenol'ün Kalibrasyon Grafikleri





#### 4- klorofenol'ün Kalibrasyon Grafikleri





## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Dilek KAYIRAN  
Doğum Yeri ve Tarihi : Afyonkarahisar, 12.07.1985  
Yabancı Dili : İngilizce  
İletişim (Telefon/e-posta) : dilekkayiran@hotmail.com

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Afyon Yabancı Dil Ağırlıklı Lise (2002)  
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi  
Kimya Bölümü (2010)

### Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl :

2012 Haziran - : Temel Çevre Teknolojileri Kimya San. Tic. Ltd. Şti  
(Afyon)

### Yayımları (SCI ve diğer) :

1. Uçar, M., Evcin, A., Kayıran, D., ve Ünverdi, H., “4-Klorofenolün Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katkılı Hidroksiapatit İle Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması”, Kod No: HC104, sayfa. 155, Uluslararası Katılımlı VIII. Seramik Kongresi, 22-24 Kasım 2012, Afyonkarahisar/Türkiye.
2. Evcin, A., Uçar, M., Kayıran, D., Selimoğlu, M., “4-Klorofenolün Hidroksiapatit ile Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması”, Kod No: HC105., sayfa. 156, Uluslararası Katılımlı VIII. Seramik Kongresi 22-24 Kasım 2012, Afyonkarahisar/Türkiye.
3. Uçar, M., Kayıran, D., Majdan, M., “Kesikli Sistemde Modifiye Edilmiş Alkil Amonyum Nanobentonit Kullanılarak Sulu Ortamda Bulunan Fenol ve 4-Klorofenolün Uzaklaştırılması”, PS-53, sayfa 81, Kromotografi 2013 Kongresi, 19-22 Haziran 2013, Bursa/Türkiye.