

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİYOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

**FABRİKA KATI ORGANİK ATIĞININ BİYOSORBENT OLARAK
KULLANIMIYLA GERÇEKLEŞTİRİLEN FENOL BİYOSORPSİYONUNUN
ELEKTROKİMYASAL İZLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ERDEM NAZİLLİ

TEZ DANIŞMANI
PROF. DR. ÜLKÜYE DUDU GÜL
İKİNCİ TEZ DANIŞMANI
DR. ÖĞRETİM ÜYESİ GÜLŞAH ÇONGUR

BİLECİK, 2021

10421003

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİYOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

**FABRİKA KATI ORGANİK ATIĞININ BİYOSORBENT OLARAK
KULLANIMIYLA GERÇEKLEŞTİRİLEN FENOL BİYOSORPSİYONUNUN
ELEKTROKİMYASAL İZLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ERDEM NAZİLLİ

TEZ DANIŞMANI
PROF. DR. ÜLKÜYE DUDU GÜL
İKİNCİ TEZ DANIŞMANI
DR. ÖĞRETİM ÜYESİ GÜLŞAH ÇONGUR

BİLECİK, 2021

10421003

BEYAN

“Fabrika Katı Organik Atığının Biyosorbent Olarak Kullanımıyla Gerçekleştirilen Fenol Biyosorpsiyonunun Elektrokimyasal İzlenmesi” adlı yüksek lisans tez projesinin hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel ahlak kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve sayı bilgilerinin beyan edilmesi gerekmektedir.			
DESTEK ALINMIŞTIR		DESTEK ALINMAMIŞTIR	
		X	
Destek alındı ise;			
Destekleyen kurum;			
Desteğin Türü		Proje Numarası	
1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)			
2- TÜBİTAK			
Diğer;.....			
ETİK KURUL onayı var ise;			
ETİK KURUL karar tarih/sayı:		/.....	

Erdem NAZİLLİ

Tarih

.....

İmza

.....

ÖN SÖZ

Tez çalışmam boyunca danışmanlığımı yürüten, bilgi, tecrübe ve yardımlarını esirgemeyen, değerli danışman hocam Prof. Dr. Ülküye Dudu GÜL'e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Yüksek lisans sürecimde bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım ikinci danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Gülşah ÇONGUR'a, laboratuvar çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen Arş. Gör. Şule Aybüke YAVUZ'a ve Çevre Yüksek Mühendisi Gizem BAYAZIT'a, biyosorbent temini ve manevi desteklerinden dolayı Çevre Yüksek Mühendisi Mert AKAY'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim ve hayatımın her anında maddi ve manevi destekleriyle yanımda olan değerli eşim Teslime NAZİLLİ'ye ve biricik kızım Zeynep Ülkü NAZİLLİ'ye, annem Hülya ESKİ'ye, babam Mustafa NAZİLLİ'ye, abim Mücahit NAZİLLİ ile eşi Ceylan NAZİLLİ'ye ve kardeşim Aydın NAZİLLİ'ye sonsuz teşekkür ederim.

Erdem NAZİLLİ

2021

ÖZET

FABRİKA KATI ORGANİK ATIĞININ BİYOSORBENT OLARAK KULLANIMIYLA GERÇEKLEŞTİRİLEN FENOL BİYOSORPSİYONUNUN ELEKTROKİMYASAL İZLENMESİ

Dünya’da ve ülkemizde gelişen nüfus ile artan endüstriyel üretim, ciddi çevre sorunlarını beraberinde getirmiştir. En önemli çevre sorunlarından su kirliliğinin sebepleri arasında fenol bulunmaktadır. Fenolik bileşikler yüksek toksisite, yüksek oksijen ihtiyacı, askıda katı madde, yağ ve kokudan dolayı atık sularda birincil kirletici olarak kabul görmektedir. Fenolik bileşiklerin ve biyolojik parçalanmaya dirençli organiklerin giderimi için geleneksel arıtma yöntemleri yetersiz kalabilmektedir. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’nde görüldüğü gibi alıcı ortam deşarj standart değerleri çok düşüktür ve deşarj öncesi mutlaka giderilmesi gerekmektedir.

Biyosorbent, Bilecik’te alkol üretimi yapan bir fabrikada likör üretimi proses çıktısı olan limon posası katı organik atığından elde edildi. Biyosorpsiyon deneyleri sıcaklık ve hız kontrollü karıştırıcı ile belirli miktarda fenol içeren sıvı ortamlarda gerçekleştirildi. Yaptığımız elektrokimyasal çalışmalarda üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Bu sistem bir çalışma elektrotu, bir referans elektrot ve bir yardımcı (karşıt) elektrottan oluşmaktadır. Çalışma elektrotu kalem grafit elektrottur (PGE). Referans elektrot Ag/AgCl referans elektrotudur (BAS, Model RE-5B, W. Lafayette, USA). Yardımcı elektrot ise platin teldir. Gerçekleştirdiğimiz tüm elektrokimyasal ölçümler dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile 0,5 V- +1,2 V potansiyel aralığında ve 50 mV/s tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir. Biyosorpsiyon sonrası biyosorbentteki değişikliklerin incelenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniği ile mikroskobik analizler gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, temas süresi arttıkça biyosorpsiyon daha efektif bir şekilde gerçekleştirilebilmiş, ancak 6 saat sonrasında % giderim en yüksek seviyeye ulaşmış (%88,36) ve süre uzadıkça biyosorpsiyon etkinliğinde artış gözlemlenmemiştir. 6 saat biyosorpsiyon süresi bu çalışma için optimum olarak belirlenmiştir. Biyosorbentin gözenekli yapısının biyosorpsiyon sonrasında kaplanarak fenol gideriminin başarılı bir şekilde gerçekleştirilebildiği tespit edilmiştir. Böylece elektrokimyasal ve mikroskobik sonuçların birbiri ile uyumlu olduğu ve biyosorpsiyonun geliştirilen biyosorbent ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilebildiği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fenol, Arıtma, Atık Su, Elektrot, Biyosorpsiyon.

ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL MONITORING OF PHENOL BIOSORPTION BY USING FACTORY SOLID ORGANIC WASTE AS A BIOSORBENT

Increasing industrial production with the developing population in the world and in our country has brought serious environmental problems. One of the most important environmental problems is phenol among the causes of water pollution. Phenolic compounds are accepted as primary pollutants in wastewater due to their high toxicity, high oxygen demand, suspended solids, oil and odor. Conventional treatment methods may be insufficient for the removal of phenolic compounds and organics resistant to biodegradation. As seen in the Water Pollution Control Regulation, the receiving environment discharge standard values are very low and must be removed before discharge.

The biosorbent was obtained from the solid organic waste of lemon pulp, which is the output of the liquor production process in a factory producing alcohol in Bilecik. Biosorption experiments were carried out in liquid media containing a certain amount of phenol with a temperature and speed controlled stirrer. In our electrochemical studies, a triple electrode system was used. This system consists of a working electrode, a reference electrode and an auxiliary (opposite) electrode. The working electrode is a pencil graphite electrode (PGE). The reference electrode is the Ag/AgCl reference electrode (BAS, Model RE-5B, W. Lafayette, USA). The auxiliary electrode is a platinum wire. All electrochemical measurements we performed were carried out with the cyclic voltammetry (CV) technique in the potential range of 0.5 V- 1.2 V and with a scanning speed of 50 mV/s. Microscopic analyzes were carried out with scanning electron microscopy (SEM) technique to examine the changes in the biosorbent after biosorption. In this study, biosorption could be performed more effectively as the contact time increased, however, the % removal reached the highest level (88.36%) after 6 hours, and no increase in biosorption efficiency was observed as the time extended. The biosorption time of 6 hours was determined as optimum for this study. It was determined that the porous structure of the biosorbent was coated after biosorption and phenol removal could be achieved successfully. Thus, it has been shown that the electrochemical and microscopic results are compatible with each other and that the biosorption can be successfully performed with the developed biosorbent.

Keywords: Phenol, Treatment, Wastewater, Electrode, Biosorption.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖN SÖZ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. ENDÜSTRİYEL ATIK SULARDAN FENOL GİDERİMİNİN ÖNEMİ	2
2.1. Fenol Yapısı ve Özellikleri.....	2
2.2. Fenoller ve Türevlerinin Fiziksel Özellikleri	2
2.3. Fenol ve Türevlerinin Kullanım Alanları	4
2.4. Doğal Ürünlerdeki Fenolik Bileşiklerin Olumlu Etkileri	4
2.5. Atık Sularda Fenol	6
2.6. Fenollerin Çevreye ve İnsan Sağlığına Olumsuz Etkileri.....	9
3. ATIK SULARDAN FENOL GİDERİM YÖNTEMLERİ	11
3.1. Fiziksel Arıtma	11
3.1.1. Buharlaştırma yöntemi.....	11
3.1.2. Filtrasyon yöntemi	12
3.1.3. Santrifüj yöntemi	12
3.2. Kimyasal Arıtma	12
3.2.1. Koagülasyon ve flokülasyon yöntemi	13
3.2.2. Elektrokimyasal yöntemler	13
3.2.3. Elektrokimyasal arıtma yöntemlerinin uygulama alanları.....	13
3.3. Biyolojik Arıtma.....	14

3.3.1. Aerobik yöntem	14
3.3.2. Anaerobik yöntem	15
3.3.3. Biyosorpsiyon yöntemi	15
3.3.4. Biyosorpsiyonu etkileyen faktörler	16
3.3.4.1. pH.....	16
3.3.4.2. Karıştırma hızı.....	16
3.3.4.3. Sıcaklık	17
3.3.4.4. Biyosorbent miktarı	17
3.3.4.5. Temas süresi.....	17
3.3.4.6. Başlangıç kirletici derişimi	17
3.3.5. Biyosorpsiyon yönteminin avantaj ve dezavantajları.....	18
3.3.6. Biyosorpsiyon izotermi	18
3.3.6.1. Langmuir izotermi	19
3.3.6.2. Freundlich izoterm modeli	19
3.4. İleri Arıtma Yöntemleri.....	20
3.4.1. Adsorpsiyon yöntemi	20
3.4.2. Membran yöntemi.....	20
3.5. Kombine Arıtma Yöntemi	21
3.6. Elektrokimyasal Yöntemlerin Çevresel İzleme Sistemlerinde Kullanımı	21
3.6.1. Voltametri	21
3.6.2. Dönüşümlü voltametri (CV).....	21
3.6.3. Üçlü elektrot sistemi	22
3.6.4. Çalışma elektrotu çeşitleri.....	23
4. LİTERATÜR ÖZETİ	25
4.1. Fenolün Atık Sulardan Arıtımı İçin Yapılan Çalışmalar.....	25

4.2. Fenolün Elektrokimyasal Tayinine Yönelik Yapılan Çalışmalar	28
5. MATERYAL METOT	32
5.1. Materyal	32
5.1.1. Cihazlar	32
5.1.2. Elektrokimyasal hücre elemanları	32
5.1.3. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler	32
5.2. Metot	33
5.2.1. Biyosorbentin hazırlanması	33
5.2.2. Fenol çözeltisinin hazırlanması	34
5.2.3. Fosfat tampon çözeltisinin hazırlanması	34
5.3. Biyosorpsiyon Deneyleri	34
5.3.1. Çalkalama etkisi ve pH	35
5.3.2. Fenol konsantrasyonu	35
5.3.3. Sıcaklık	35
5.3.4. Temas Süresi	35
5.3.5. Biyosorpsiyon izoterm ve kinetik modelleri hesaplamaları	35
5.3.6. Biyosorbent karakterizasyonu	38
5.3.7. Fenol biyosorpsiyonunun elektrokimyasal analizi	38
6. BULGULAR	39
6.1. Çalkalama ve pH'nın Fenol Biyosorpsiyonuna Etkisinin Elektrokimyasal Olarak İncelenmesi	39
6.2. Fenol konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisinin elektrokimyasal olarak incelenmesi	41
6.3. Sıcaklığın fenol biyosorpsiyonuna etkisinin elektrokimyasal olarak incelenmesi	43
6.4. Temas süresinin fenol biyosorpsiyonuna etkisinin elektrokimyasal olarak incelenmesine yönelik elde edilen bulgular	45

6.5. Biyosorbentin fenol biyosorpsiyonu öncesi ve sonrasında mikroskopik karakterizasyonu	46
6.6. Biyosorpsiyon İzoterm ve Kinetik Hesaplamaları.....	43
6.6.1. Biyosorpsiyon izotermi.....	43
6.6.2. Biyosorpsiyon kinetikleri.....	43
7. SONUÇ.....	48
KAYNAKÇA.....	50



TABLÖLER LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Fenolün Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri	3
Tablo 2.2. Fenol Ve Türevlerinin Kullanım Alanları	5
Tablo 2.3. Endüstriyel Atık Sulardan Kaynaklı Fenol Konsantrasyonu	7
Tablo 2.4. Atık Suların Atık Su Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atık Su Standartları	8
Tablo 2.4. Kömür Hazırlama, İşleme Ve Enerji Üretme Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atık Su Standartları (Kok Ve Havagazı Üretimi Ve Benzerleri)	8
Tablo 2.5. Tekstil Sanayii (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi, Örgü Kumaş Terbiyesi, Halı Terbiyesi, Sentetik Tekstil Terbiyesi Ve Benzerleri)	8
Tablo 2.6. Petrol Sanayii (Petrol Rafinerileri, Petrol Dolum Tesisleri Ve Benzerleri, Hidrokarbon Üretim Tesisleri)	8
Tablo 2.7. Kimya Sanayii (Petrokimya Ve Hidrokarbon Üretim Tesisleri)	9
Tablo 2.8. Kıta İçi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri	9
Tablo 2.9. Deniz Suyunun Genel Kalite Kriterleri	9
Tablo 2.10. Çeşitli Fenolik Bileşiklerin Sağlığı Etkileyecek Sınır Konsantrasyon Değerleri	10
Tablo 3.1. Biyosorpsiyon Yönteminin Avantajları	18
Tablo 4.1. Fenolün Elektrokimyasal Tayinine Yönelik Yapılan Çalışmalar	29
Tablo 6.1. 50 µg/Ml Fenol Varlığında 25 °C’de 24 Saat Boyunca Gerçekleştirilen Biyosorpsiyon Öncesi Ve Sonrasında Ölçülen Fenol Sinyalleri, Fenol Sinyallerine Ait Pik Potansiyeli Değerleri Ve % Giderim Değerleri	40
Tablo 6.2. Farklı Konsantrasyonlarda Fenol Varlığında Çalkalamalı Ortamda 25 °C’de 24 Saat Boyunca Gerçekleştirilen Biyosorpsiyon Öncesi Ve Sonrasında CV Yöntemi İle Ölçülen Fenol Yükseltgenme Sinyalleri Ve Sinyallere Dayalı Hesaplanan % Giderim Değerleri	42
Tablo 6.3. 15 µg/Ml Fenol Varlığında 5°C, 25°C Ve 50°C’de Çalkalamalı Ortamda Ve 24 Saat Boyunca Gerçekleştirilen Biyosorpsiyon Öncesi Ve Sonrasında CV Yöntemi İle Ölçülen Fenol Yükseltgenme Sinyalleri Ve % Giderim Değerleri	40
Tablo 6.4. Fenol Biyosorpsiyonu İzoterm Hesapları	44
Tablo 6.5. Fenol Biyosorpsiyonu Kinetik Hesapları	44

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1. Üçlü Elektrot Sistemi Ve Elektrokimyasal Hücre Düzeneği	23
Şekil 3.2. Kalem Grafit Elektrot	24
Şekil 5.1. Fenolün Moleküler Yapısı	33
Şekil 5.1. Etüve Kurutulmak İçin Yerleştirilen Fabrika Katı Organik Atığı	34
Şekil 6.1.1 50 µg/Ml Fenol Varlığında (I) Ph 1,0; (II) Ph 3,0 Ve (III) Ph 5,0 Ortamında (A) Çalkalamalı, (B) Statik Olarak 25 °C’de 24 Saat Boyunca Gerçekleştirilen Biyosorpsiyon Öncesi (A) Ve Sonrasında (B) CV Yöntemi İle Ölçülen Fenol Yükseltgenme Sinyallerine Ait Voltamogramlar	35
Şekil 6.2. (A) 15 µg/Ml, (B) 25 µg/Ml, (C) 50 µg/Ml, (D) 75 µg/Ml Ve (E) 100 µg/Ml Fenol Varlığında Çalkalamalı Ortamda 25 °C’de 24 Saat Boyunca Gerçekleştirilen Biyosorpsiyon Öncesi (A) Ve Sonrasında (B) CV Yöntemi İle Ölçülen Fenol Yükseltgenme Sinyallerine Ait Voltamogramlar	42
Şekil 6.3. 15 µg/Ml Fenol Varlığında (A) 5°C, (B) 25°C Ve (C) 50°C’de Çalkalamalı Ortamda Ve 24 Saat Boyunca Gerçekleştirilen Biyosorpsiyon Öncesi (A) Ve Sonrasında (B) CV Yöntemi İle Ölçülen Fenol Yükseltgenme Sinyallerine Ait Voltamogramlar	40
Şekil 6.4. 15 µg/Ml Fenol Varlığında 25°C’de Çalkalamalı Ortamda Ve Farklı Süreler Boyunca Gerçekleştirilen Biyosorpsiyon Öncesi Ve Sonrasında CV Yöntemi İle Ölçülen Fenol Yükseltgenme Sinyallerine Dayalı Hesaplanan % Giderim Değerleri	45
Şekil 6.5. 15 µg/Ml Fenol Varlığında 25°C’de Çalkalamalı Ortamda Ve 6 Saat Boyunca Gerçekleştirilen Biyosorpsiyon Öncesi (A) Ve Sonrasında (B) Biyosorbente Ait SEM Görüntüleri. Büyütme 2000x, Hızlandırma Potansiyeli 10 Kv’dur	42

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

PGE: Kalem Grafit Elektrot

CV: Dönüşümlü Voltametri

SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu

CPE: Karbon Pasta Elektrotlar

GCE: Camsı Karbon Elektrotlar

SPE: Perde Baskılı Karbon Elektrotlar

PGE: Kalem Grafit Elektrotlar

KOI: Kimyasal Oksijen İhtiyacı

AKM: Askında Katı Madde

o-NP: o-Nitrofenol

AP: 4- Aminofenol

2-Me-4-NP: 2-metil-4-nitrofenol

4-NP: 4-nitrofenol

2-NP: 2-Nitrofenol

PCP: Pentaklorofenol

p-NP : p-nitrofenol

BPA: Bisfenol A

SWV: Kare Dalga Voltametri

EIS: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

DPV: Diferansiyel Puls Voltametrisi

DAB: 3,3'-diaminobenzidin

GCE: Camı Karbon Elektrot

AgNP: Gümüş Nanoparçacıklar

MWCNT: Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler

PDQCM: Dopamin – Kinon Krom (III) – Mikrosferler

GPE: Grafit Pasta Elektrotu

3AT5T: 3- amino-1, 2, 4-riazol-5tiyol

CD-GNs: Grafen Nano Tabaklar

Ag@MOF-5(Zn): Gümüş Katkılı Çinko İçeren Metal Organik Çerçeveler

AuNPs/CNTs: Karbon Nanotüplere Eklenmiş Altın Nanoparçacıklı Elektrot

Tyr-NiZn-MOF: 2D bimetallik Metal Organik Çerçeve Nano Tabakalarının Trozinaz

m-GMN: Metil Germanan

AgNPs-rGO: Gümüşü Azaltılmış Grafen Oksit

FA-rGO/CoPcNRs: Nanokompozit Fulvik Asit İndirgenmiş Grafen Oksit ve Ftalosiyanın Nanoçubukları

PANI-GO: Kısmen İndirgenmiş GO Levha Kaplı Polianilin Nanotüpler

Au-T3T: 1H-1,2,4, triazole-3-thiol Altın Elektrot

1. GİRİŞ

Artan nüfus ve gelişen teknolojiyle birlikte endüstriyel kapasitede artış göstermektedir. Bu durum doğal kaynakların ve suyun tüketimini arttırmaktadır. Endüstriyel alanlarda tüketilen sular doğaya tekrar kirli su olarak dönmektedir. Fenol bileşikleri genellikle kağıt ve zeytinyağı üretim tesisleri, reçine, boya ve çözücülerinin üretildiği alanlar, yağ rafineleri, patlayıcı madde üretim yerleri, kimyasal tesisler, kok fırınları, kostik havalı temizleyiciler, tekstil üretim tesisleri, dökümhaneler, kauçuk geri kazanım tesisleri, demir çelik fabrikaları ve havagazı üretim tesislerinde meydana gelen atık sularında önemli miktarda bulunmaktadır. Fenolik reçineler ise işleme endüstrisi ile izolasyon ve yüksek sürtünmeye dayanıklı malzeme imalatında kullanılmaktadır. Bu nedenle, atık suların doğal su kaynaklarının kirlenmesini engelleyecek şekilde arıtılması zorunlu hale gelmiştir. Özellikle endüstriyel atık suların yapısında bulunan fenoller bir veya daha fazla hidroksil grubunun aromatik halkaya bağlı olduğu aromatik kalıcı organik bileşiklerdir. Ayrıca fenoller dezenfektan olarak kullanıldığı gibi göz, burun damlaları, ağrı kesici merhemler, boğaz pastilleri ve spreyleerin içerisinde de kullanılmaktadır.

Su kalitesini önemli derecede etkileyen fenol çok düşük miktarlarda bile istenmemektedir. Fenolün 2,5 mg/L derişimi istenmeyen tat ve kötü kokuya sebep olmaktadır. Yüksek derişimleri ise ortamda bulunan tüm canlılık faaliyetlerinin sona ermesine neden olmaktadır. Zararlı etkileri sebebiyle birincil kirleticiler arasında bulunmaktadır.

Bu çalışmada, atık sularda yoğun olarak bulunan fenolün yapısı, özellikleri ve arıtma yöntemleri ayrıntılı olarak incelenmiş, bir fabrika katı atığının biyosorbent olarak kullanılmasına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiş ve fenol giderimi yeni bir analiz sistemi ile elektrokimyasal olarak tayin edilmiştir. Deneysel koşullar elektrokimyasal analiz sonuçlarına dayalı olarak optimize edilmiş ve optimum koşullar altında mikroskobik karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Sonuçlar biyosorpsiyon verimliliği açısından literatürdeki diğer çalışmalarla kıyaslanarak tartışılmıştır. Geliştirilen elektrokimyasal analiz yönteminin sisteme sağladığı avantajlara da kapsamlı bir şekilde değinilmiştir.

2. ENDÜSTRİYEL ATIK SULARDAN FENOL GİDERİMİNİN ÖNEMİ

2. 1. Fenol Yapısı ve Özellikleri

Benzen halkasına OH⁻ molekül grubunun bağlanmasıyla oluşan organik bileşiklere fenol denmektedir. Bir diğer tanımında ise bir veya daha fazla hidroksil grubunun aromatik halkaya bağlı olduğu aromatik kalıcı organik bileşiklerdir. Fenolün yapısında bulun OH⁻ molekülünün sayısı kaç değerli olduğunu göstermektedir (Li vd., 2009: 462).

2. 2. Fenoller ve Türevlerinin Fiziksel Özellikleri

Saf durumda renksiz veya beyazımsı pembe renkte katı kristal şeklindedir. Fenoller buruk bir kokuya sahip ve yapısı itibariyle yakıcı olduğu bilinmektedir. Fenol doğal olarak doğada olduğu gibi insan faaliyetleri sonucunda da üretilmektedir. İnsan ve hayvanların atıklarında, gıdalarda ve bozulmuş organik maddelerde bulunmaktadır. Etil alkol, eter gibi çeşitli çözücülerde çözünürlük oranı oldukça yüksektir (Kumar vd., 2016: 25).

Çabuk tutuşan ve suda çabuk çözünen fenolün havada 40 ppb, suda ise 1-8 ppm den fazla bulunması durumunda yaydığı koku sayesinde net bir şekilde varlığı belli olmaktadır. Oda sıcaklığında katı halde bulunan fenol, erime sıcaklığının üzerindeki değerlerde organik çözücülerin çoğuyla karışmaktadır. Fakat bünyesinde su içerdiği zaman erime noktası düşmekte ve oda sıcaklığında bile sıvı halde bulunmaktadır (Ün, 1984: 760). Fenolün fiziksel ve kimyasal özellikleri ise Tablo 2.1.'de belirtilmiştir.

Tablo 2.1. Fenolün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Özellik	Açıklama
Ampirik (kimyasal) formülü	C_6H_6O / C_6H_5OH
Kimyasal ad	Fenol, fenik asit, karbolik asit, hidroksi benzen
Tescilli ticari isimleri	Karbolik asit, fenik asit, fenik alkol
Molekül ağırlığı (g/mol)	94,11
Molar hacim (cm^3/mol , 25°C)	90
Kaynama noktası (°C)	181,75
Erime noktası (°C)	40,91
Buhar basıncı (Pa)	47
Parlama noktası (°C)	79
Tutuşma sıcaklığı (°C)	715
Sıvı yoğunluğu (g/cm^3 , 20°C)	1,058
Sulu çözelti pH'sı	6
Doygun hava içindeki hacim yüzdesi (25°C)	0,046 %
Ayrışma sabiti	$1,3 \times 10^{-10}$
Suda moleküler dağılma gücü (cm/s)	$6,0 \times 10^{-4}$
Aşırı serbest enerji (kJ/mol)	10
Asidite sabiti, pKa (25°C'da, H_2O içerisinde)	10,02
Görüntü	Renksiz (beyaz-pembe)
Koku	Katran gibi, keskin

Kaynak: (Balcı, 2010: 5, Doğanay, 2013: 50)

2.3. Fenol ve Türevlerinin Kullanım Alanları

İlk defa 1834 yılında Alman kimyager Runge tarafından kömür katranından elde edilmiş ve karbolik asit adı verilmiştir. 1860 yılında ilk ticari amaçlı üretimi yapılmıştır. Günümüzde sentetik olarak üretilmeye devam edilmektedir. Fenol günlük yaşamda en fazla otomotiv, yapı, yapıştırıcı ve fenolik reçine olarak kullanılmaktadır. Ayrıca naylon ve epoksi üretimlerinde ve bisfenol-A elde etmek için de kullanılmaktadır. Bakteri ve mantarlar için toksik olan fenol ve türevleri dezenfektan olarak kullanıldığı gibi anestetik etkileri sebebiyle göz, kulak, burun damlaları, ağrı kesici merhemler, yanık biyolojik losyonu, boğaz pastilleri ve spreylerin içerisinde de kullanılmaktadır (EPA, 2002: 50).

2.4. Doğal Ürünlerdeki Fenolik Bileşiklerin Olumlu Etkileri

Fenolik bileşikler otooksidasyonun önlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Yapılan son araştırmalarda fenolik bileşiklerin, antialerjik, antitrombik, antienflamatuar, antidiyabetik, antimikrobiyal, antipatojenik, antiviral özelliklerini ve kardiyovasküler hastalıklar, kanser osteoporoz, diyabetes mellitus ve nörodejeneratif hastalıklarda koruyucu etkileri olduğu belirtilmiştir. Kılcal dolaşım sistemlerinde geçirgenlik özelliğini düzenleyici ve kan basıncını düşürücü yapısıyla bazı araştırmalarda P vitamini olarak da adlandırılmıştır (Saldamlı, 2014: 976). Beslenme açısından olumlu etkileri sebebiyle fenolik bileşikler için biyoflavonoid de denmektedir (Burak ve Çimen, 1999: 300). Çizelge 2.2’ de fenol ve türevlerinin kullanım alanları gösterilmiştir.

Fenole maruz kalınabilecek en önemli kaynaklar üretim süreçlerinin bulunduğu yerlerdir. Bunun dışında ise insanlar ilaçlar, losyonlar, gıdalar ve tütün tüketimi ile maruz kalabilmektedirler (Dursun, 2005: 152). Fenol ve özellikle homologları zehirli oldukları için hayvansal dokulara yakıcı etkilerde bulunmaktadır. Bundan dolayı deriye temas ettirilmemesi ve buharının solunmaması gerekmektedir. Solunum, ağız veya deri yoluyla vücuda alınabilen fenol, geniş bir yayılım göstermektedir. Vücuttan atılmasının ilk yolu ise üre şeklinde olmaktadır. Ağızdan alınan fenol için öldürücü miktarı 50–500 mg/kg olarak belirtilmiştir (Busca vd., 2008: 280).

Tablo 2.2. Fenol ve Türevlerinin Kullanım Alanları

Fenolik reçineler	Kâğıt endüstrisi Kauçuk işleme sanayi Kalıplama Tabaka haline getirilmiş reçineler
Bisfenol A	Epoksi reçineler Plastik gıda sanayi Mutfak gereçleri
Klorofenoller	Boya sanayi İlaç sanayi
Sikloheksanon	Adipik asit Kaproilaktam
Alkil fenoller	Fenolik reçineler Anti oksidanlar Plastikleştiriciler
Oktil fenoller	Yüzey aktif maddeler Plastikleştiriciler Antioksidanlar
Dallanmış Nonil fenol	Yüzey aktif maddeler Yağlama yağı katkıları Fenolik reçineler
Sodyum fenat	Salisilik asit; aspirin, boya, ilaç Anisol; insektisit, parfüm, çözücü
Pikrik asit	Boya İlaç Patlayıcılar
2,4-Diklorofenoksiasetik asit	Herbisitler Pestisitler
Dallanmış dodesil fenol	Yağlama yağı katkıları Yüzey aktif maddeler

Kaynak: (Balcı, 2010: 89, Kurtoğlu, 2020: 295, Çelik ve Şahin, 2020: 9)

2.5. Atık Sularda Fenol

Fenol içeren suların tüketilmesi böbrek bozukluklarına, ağır sarsıntılara, hatta ölümlere sebep olabilmektedir. (Öztürk, 2018: 50). Tüm canlı yaşamları üzerinde olumsuz etkileri olup, sudaki varlığı tat ve koku ile fark edilmektedir. Özellikle balığın tat ve koku değişikliği sebebiyle bakteri, alg ve insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir (Verschuere, 1977: 50). Suda çözünmüş olarak bulunan fenoller oksijeni tüketmeleri sebebiyle suda yaşayan diğer canlı türlerini tehdit etmektedir. Bunun dışında bünyesinde fenol bulunduran suların klorlanması sonucunda kanserojen poliklorlu bileşikler oluşmaktadır. Bu bileşikler canlılara direk zehir etkisi yaratmaktadır. Bundan dolayı fenol derişiminin 1 ppb sınırını geçmemesi istenmektedir (Kaya, 2018: 50). Tablo 2.3.' de endüstriyel atık sulardan kaynaklı fenol konsantrasyonları gösterilmiştir (Pazarlıoğlu, 1996: 104).

Tablo 2.3. Endüstriyel Atık Sulardan Kaynaklı Fenol Konsantrasyonu

Endüstriyel kaynaklar	Fenol Konsantrasyonu (mg/L)
Petrol rafinerisi	40-185
Petrokimya	200-1220
Tekstil	100-150
Deri	4,4-5,5
Kömür ocağı (fenolsüzleştirme olmaksızın)	600-3900
Kömür dönüşümü	1700-7000
Demir endüstrisi	5,6-9,1
Kauçuk endüstrisi	3-10
Selüloz ve kâğıt endüstrisi	22
Ahşap koruma endüstrisi	50-953
Fenolik reçine üretimi	1600
Cam elyafı üretimi	40-2564
Boya üretimi	1,1
Kömür (fenol arıtımı olmaksızın) (fenol arıtımı ile)	28-12000 4,5-150
Mineral yağ endüstrisi	50-600
Benzen saflaştırma	210
Azot	250
Kömür katranı	300
Plastik fabrikası	600-2000

Kaynak: (Pazarlıoğlu, 1996: 104)

Fenolün Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde bulunan parametreleri ve değerlikleri çizelge 2.4., 2.5., 2.6., 2.7., 2.8., 2.9. ve 2.10.' da belirtilmiştir (Su, 2004: 50).

Tablo 2.4. Atık Suların Atık Su Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atık Su Standartları

Parametre	Birim	Kanalizasyon Sistemleri Tam Arıtma ile Sonuçlanan Atık Su Altyapı Tesislerinde	Kanalizasyon Sistemleri Derin Deniz Deşarjı ile Sonuçlanan Atık Su Altyapı Tesislerinde
Fenol	(mg/L)	20	10

Kaynak: (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004: 50)

Tablo 2.5. Kömür Hazırlama, İşleme ve Enerji Üretme Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atık Su Standartları (kok ve havagazı üretimi ve benzerleri)

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Fenol	(mg/L)	1.0	0.5

Kaynak: (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004: 50)

Tablo 2.6. Tekstil Sanayii (dokunmuş kumaş terbiyesi, örgü kumaş terbiyesi, halı terbiyesi, sentetik tekstil terbiyesi ve benzerleri)

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Fenol	(mg/L)	1.0	0.5

Kaynak: (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004: 50)

Tablo 2.7. Petrol Sanayii (petrol rafinerileri, petrol dolum tesisleri ve benzerleri, hidrokarbon üretim tesisleri)

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Fenol	(mg/L)	2.0	1.0

Kaynak: (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004: 50)

Tablo 2.8. Kimya Sanayii (petrokimya ve hidrokarbon üretim tesisleri)

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Fenol	(mg/L)	2.0	1.0

Kaynak: (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004: 50)

Tablo 2.9. Kıta İçi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri

	Su Kalite Sınıfları			
Su Kalite Parametreleri	I	II	II	IV
Fenolik Maddeler (uçucu) (mg/L)	0.002	0.001	0.1	>0.1

Kaynak: (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004: 50)

Tablo 2.10. Deniz Suyunun Genel Kalite Kriterleri

Parametre	Kriter
Fenoller (mg/L)	0.001

Kaynak: (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004: 50)

2.6. Fenollerin Çevreye ve İnsan Sağlığına Olumsuz Etkileri

Fenollerin sınır değerlerinin üzerinde olması sonucu çevre kirliliği oluşmaktadır. Oluşan bu kirliliğin baş üreticisi endüstriyel tesisler olarak karşımıza çıkmaktadır. Yüzey ve yer altı sularına karışan endüstriyel kaynaklı fenoller, doğal fenollerin biyolojik parçalanma sürecini olumsuz etkilemektedir. Canlılık faaliyetlerine büyük zararları olan fenollerin çevre açısından miktar ve yer tespitlerinin yapılması gerekmektedir. Ayrıca yapılacak olan arıtma işlemlerinin sonucunda fenollerin geri kazandırılması çevre ve ekonomi açısından önemli adım olacaktır (Kayserili, 2011: 50).

Fenoller doğal ortamların temel yapısına kolay ulaşarak genotoksik, mutajenik ve hepatoksik etkiler göstererek respirasyon ve fotosentezin kataliz sistemini olumsuz yönde etkilemektedir. Fenole 14 günden daha az maruz kalmanın sonucunda akut etkisi ortaya çıkmaktadır. Fakat maruz kalma süresi 365 günden daha fazla olursa kronik rahatsızlıklar ortaya çıkabilmektedir. Bu rahatsızlıklara iştahsızlık, kilo kaybı, baş dönmesi, ishal, idrarda oluşan koyu siyah renk oluşumu, sindirim sisteminde meydana gelen tahrişler, karaciğer ve böbrekte oluşan hasarlar ve sinir sisteminde geri dönülemez hasarlar örnek olarak verilebilmektedir. Bazı fenol türevlerinin sağlığı etkileyecek sınır konsantrasyon değerleri çizelge 2.11.' de verilmektedir (Balcı, 2010: 50).

Tablo 2.11. Çeşitli Fenolik Bileşiklerin Sağlığı Etkileyecek Sınır Konsantrasyon Değerleri

Bileşikler	İzlenen Maksimum Konsantrasyon		Koku Başlangıç Konsantrasyon Değerleri. (µg/L)	Tat Başlangıç Konsantrasyon Değerleri. (µg/L)	Tipik Limitler	
	Ham Suda (µg/L)	İçme Suyunda (µg/L)			Zehir Kons. (µg/L)	Kanser Yapıcı Kons. (µg/L)
Fenol	100	1	1000	100	3000	-
2-Klorofenol	10	1	1	1	-	-
4-Klorofenol	10	1	1	1	-	-
2,4 Diklorofenol	10	10	1	1	3000	-
2,4,5 Triklorofenol	1	<0.1	100	1	2600	-
2,4,6 Triklorofenol	1	1	100	1	-	12
2,6 Diklorofenol	10	1	10	1	-	-
Pentakloro fenol	1	1	1000	100	21	-

Kaynak: (Balcı, 2010: 89)

3. ATIK SULARDAN FENOL GİDERİM YÖNTEMLERİ

Bozunmaya uğramış organik maddelerde ve canlıların dışkılarında tespit edilen fenolün genelde endüstriyel kirliliklere bağlı olduğu söylenmektedir. Kaynağı ne olursa olsun insan ve çevre sağlığı açısından oluşabilecek tehlikelerin önlenmesi için suda bulunan fenolün giderilmesi gerekmektedir. Fenol gideriminde fiziksel, kimyasal, biyolojik, ileri arıtma ve kombine arıtma kullanılan arıtma yöntemleri olarak belirtilmektedir. Uygulanacak olan yöntemin belirlenmesi fenol derişimine göre değişmektedir (Gönen, 2000: 50).

Fenol bileşikleri genellikle kâğıt ve zeytinyağı üretim tesisleri, boya ve çözücülerinin üretildiği alanlar, yağ rafineleri, patlayıcı madde üretim yerleri, kimyasal tesisler, kok fırınları, kostik havalı temizleyiciler, tekstil üretim tesisleri, dökümhaneler, kauçuk geri kazanım tesisleri, demir çelik fabrikaları ve havagazı üretim tesislerinde meydana gelen atık sularında önemli miktarda bulunmaktadır. Fenolik reçineler ise işleme endüstrisi ile izolasyon ve yüksek sürtünmeye dayanıklı malzeme imalatında kullanılmaktadır. Bu nedenle, atık suların doğal su kaynaklarının kirlenmesini engelleyecek şekilde arıtılması zorunlu hale gelmiştir (Awad vd., 2020: 301).

3.1. Fiziksel Arıtma

Fiziksel arıtma yöntemleri genellikle yapılacak geniş kapsamlı giderimlerin ön işlemlerinden oluşmaktadır. Bu metotların başında buharlaştırma gelmektedir. Bu yöntem lagün havuzlarında uygulanmaktadır. Lagün havuzlarının ölçüleri büyük önem taşımaktadır. Fiziksel arıtmanın dezavantajları uzun zaman ve yer ihtiyacı olarak ön plana çıkmaktadır. Derinlik ve uzunluk ölçüleri buharlaşma işleminin süresini belirlemektedir. Diğer önemli konu ise havuzun bulunduğu yerin hava şartlarıdır. Sürekli yağış alan nemli bölgelerde bu işlem uzun süresi nedeniyle cazip değildir. En önemli avantajları ise daha çok ön arıtım olarak kullanılmasından dolayı verim beklentisinin düşük olması, kimyasal madde ihtiyacının minimum seviyede olması ve maliyet açısından uygun olmasıdır. Diğer yöntemler filtrasyon ve santrifüj prosesleridir (Peker, 2007: 258).

3.1.1. Buharlaştırma yöntemi

Isı enerjisi kullanılarak suyun buharlaştırılması yöntemidir. Bu işlem genellikle doğal koşullarda yapılmaktadır. Sığ havuzlarda biriktirilen atık sular güneş ve ortam sıcaklığı ile

buharlaştırılmaktadır. Yöntemin en önemli avantajı doğal ortamda yapılabiliyor olması ve işletme maliyetinin düşük olmasıdır. Dezavantajları ise geniş alan ihtiyacı, meteorolojik şartların uygunsuz olabilmesi ve kötü koku olarak belirtilmektedir. Doğal yöntem haricinde evaporatör uygulamaları güncel olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu yöntemin özellikle Kjeldahl azotu ve Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) gideriminde başarılı olduğu görülmüştür (Dereli vd., 2017: 390).

3.1.2. Filtrasyon yöntemi

Günümüz proseslerinde filtrasyon sistemleri renk, Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve Askında Katı Madde (AKM) gibi istenmeyen yapıların uzaklaştırılmasında aktif olarak kullanılmaktadır. Filtrasyon sistemleri genellikle oluşturulan arıtma sisteminin başlangıç veya sonuç periyodunda yer almaktadır. Sırasıyla ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon şeklinde kullanımları yaygındır. Membran teknolojileri koagülasyon ve flokülasyon gibi flokleşmiş katıların arıtılması için özel tasarlanmış malzemelerdir. Yönetimin avantajları alan ihtiyacının ve kontrol noktalarının az olmasıdır. Dezavantajları ise değişim sıklıklarına göre filtrelerin yenilenmesi ve katı partiküllerden kaynaklanan tıkanmaların açılması için kullanılan kimyasalların oluşturduğu maliyet olarak belirtilmektedir (Ünal vd., 2018: 310).

3.1.3. Santrifüj yöntemi

Santrifüj uygulandığı atık suların üç ayrı fazı mevcuttur. Yüzeyde oluşan yağ tabakası, orta tabakada karışık atık su ve dibinde çöken katı parçacıklar. Bu prosesin en önemli avantajı yüzeyde oluşan yağ tabakasının geri kazanılmasını sağlamasıdır. Dezavantajı ise uygulanan bu yöntemin deşarj standartlarına uygun arıtma verimine sahip olamamasıdır. Bundan dolayı tek başına yeterli bir arıtma şekli değildir (Erdem, 2015: 100).

3.2. Kimyasal Arıtma

Kimyasal arıtma yöntemleri tek başına etkili olduğu gibi biyolojik arıtmadan önce veya sonra da kullanılmaktadırlar. Koagülasyon, flokülasyon, elektrokimyasal ve ileri oksidasyon en fazla kullanılan kimyasal arıtma yöntemleri arasındadır (Michalacak, 2013: 1400). Kimyasal arıtma yöntemlerinde genellikle $FeCl_3$, $FeSO_4$, $Ca(OH)_2$, H_2SO_4 , HCl gibi çeşitli kimyasallar aktif olarak kullanılmaktadır. Kimyasal arıtma sonunda inorganik içerikler büyük ölçüde giderilirken, organik içerikler tam olarak giderilmemektedir. En önemli dezavantajlarından biri

proses sonunda ortaya çıkan kimyasal çamurun bertarafı ve maliyetidir. Avantajları ise kullanılan kimyasallar ve diğer ekipmanların arıtma yönünden verimli sonuçlar verebilmesidir (Tsonis, 1989: 450).

3.2.1. Koagülasyon ve flokülasyon yöntemi

Yapılan işlemin asıl amacı, atık suda bulunan partiküllerin kimyasal ilavesiyle yumaklar halinde uzaklaştırılmasıdır. Yöntemin en önemli avantajları basit ve işlevsel olmasıdır (Barın, 2006: 91). Yöntemin dezavantajları ise kimyasal madde ihtiyacı, pH takibi gerektirmesi, aşırı çamur oluşumu ve yüksek bertaraf maliyetleri, işletme taleplerinin yüksek olması şeklinde belirtilmektedir (Dölgen ve Alpaslan, 2020: 1320).

3.2.2. Elektrokimyasal yöntemler

Elektrokimya, katodun ve anodun bulunduğu bir hücre sisteminde yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerini (redoks tepkimeleri) inceleyen ve kimya biliminin bir alt dalı olan bilim dalıdır. Redoks tepkimeleri sırasında elektron alışverişi gerçekleşir. Anotta yükseltgenme, katotta ise indirgenme reaksiyonu meydana gelir (Atkins, 2015: 38).

Atıksulardan yapılan giderim çalışmalarında elektrokimyasal yöntemlere dayalı uygulamalarda, atıksuda bulunan partiküllerin elektriksel yüklerinden yararlanılır (Akbaş, 2014: 28). Elektrotlarda meydana gelen oksijen ve hidrojen gazları kolloidlere yapışarak yüzeye doğru çıkmasını sağlarlar. Ekstra kimyasal ajan kullanılmadan ve daha az çamur üreterek kompleks organik bileşikleri okside etmesi sayesinde koagülasyon ve flokülasyona göre daha etkin bir yöntemdir (Durna ve Nevim, 2021: 23) ve son yıllarda kullanılan en aktif giderim yöntemi olarak bilinmektedir (Deliktaş ve Yavuz, 2021: 16). Elektrokoagülasyon, elektrooksidasyon ve elektroflotasyon olmak üzere farklı Elektrotlarda meydana gelen oksijen ve hidrojen gazları kolloidlere yapışarak yüzeye doğru çıkmasını sağlarlar (Hamutoğlu, 2012: 240).

3.2.3. Elektrokimyasal arıtma yöntemlerinin uygulama alanları

Elektrokimyasal arıtma yöntemleri atık su arıtma yöntemlerinde çoğunlukla kullanılan bir yöntemdir. Uygulama alanlarına örnek olarak içme suyu, evsel atık su, tekstil, restoran, mezbaha, süt endüstrisi, çöp sızıntı suları, kâğıt endüstrisi, deterjan ve maden atık suları verilmektedir. Elektrokimyasal yöntemler deflorinasyon, ağır metal, yağ, organik madde, akıda

katı madde, renk, fenol, nitrat, arsenik, poliaromatik organik kirlilik, lignin ve organik kirlilik gideriminde aktif olarak kullanılabilmektedir (İlhan vd., 2007: 7).

3.3. Biyolojik Arıtma

Çevre dostu yöntem olması sebebiyle biyolojik arıtma tercih edilen giderim yöntemlerinden biridir. Mikroorganizmaların arıtma sırasında ortama uyum sağlayabilmesi önemli bir unsurdur. Fenolik maddelerin ortamda bulunan mikroorganizmaları inhibe etmemesi üzerinde dikkat edilmesi gereken en önemli noktadır (Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006: 222). En önemli avantajı kimyasal yöntemlere göre daha ucuz olmasıdır. Fenol giderimi yapan mikroorganizmalar bakteriler, mayalar, funguslar ve mikroalglerdir (Scragg, 2006: 797).

Mikroorganizmalara uygun şartların oluşturulduğu biyolojik sistemde en ideal arıtım için gerekli olan parametreler sıcaklık, pH, besin miktarı, oksijen derişimi, fenol derişimi ve atık suyun bünyesinde bulunan organiklerin derişimidir. Ani mikroorganizma sayısındaki değışimler sonucunda sistem verimi düşerek mikroorganizmaların ölümüne yol açabilir. Fenol bileşiklerince zengin olan atık suların arıtma işlemleri gerçekleşmeden önce bazı uygulamalarda evsel atık sularla seyreltme yöntemiyle kirlilik konsantrasyonu azaltılmaktadır. Fenol giderimi için en çok kullanılan biyolojik yöntemler aktif çamur, lagonlar, damlamalı filtre ve oksidasyon havuzları sayılabilir (Barlas, 2010: 32). Biyolojik arıtma yöntemleri literatür çalışmalarında aerobik, anaerobik ve biyosorpsiyon olarak üç ayrı başlıkta incelenmektedir (Polonio vd., 2015: 600).

3.3.1. Aerobik yöntem

Aerobik ortamda aerobik mikroorganizmalar tarafından organik kirlilik yüklerini okside ederek organik madde giderimi sağlarken biyokütlenin oluşturulduğu bir arıtma şeklidir (Rozzi ve Malpei, 1996: 138). Oluşturulan biyolojik ortam şartlarının en iyi şekilde korunması ve dikkatle takip edilmesi gerekmektedir. Seçilen mikroorganizma türü ve ortama adaptasyonu ayrıca önemlidir (Ayed, 2017: 130). Bazı aerobik bakteriler fenollerini enerji kaynağı olarak kullanıp minimum konsantrasyon seviyelerine kadar parçalayabilme özelliğine sahiptirler. Aerobik mikroorganizmalar atık sulardaki kirleticilerin bozunmasını sağlayarak arıtma sonrasında ortaya çıkacak olan suyun toksisitesini azaltmaktadır (Göğüş vd., 2009: 274).

Yüksek oranlarda organik kirlilik yüküne sahip endüstriyel atık suların, seyreltme işlemi uygulanmadan veya bir ön işlem yapılmadan aerobik şartlarda arıtılması mümkün değildir. Aerobik arıtımın en büyük dezavantajı arıtma sonrası ortaya çıkan biyolojik çamurdur. Çamur miktarı mikroorganizma miktarıyla doğru orantılı hareket etmektedir. Ayrıca yönetimi zor ve maliyetli proseslerdir (Kılıç vd., 2009: 5).

3.3.2. Anaerobik yöntem

Anaerobik ortamda organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından parçalanarak CO₂, CH₄, H₂S ve NH₃ gibi gazların ortaya çıktığı arıtma şeklidir. Hidroliz, asit ve metan olarak üç ana işlemten meydana gelmektedir. Atmosfere açık olmamasından dolayı istenmeyen müdahalelere karşı daha dayanıklıdır. Anaerobik arıtma fenolik bileşiklerin bulunduğu atık suların arıtımında diğer yöntemlere göre en fazla kullanılan bir işlemdir (Karahan, 2008: 42).

Anaerobik arıtmanın yönteminin en önemli avantajları, reaktörlerin yüksek organik besleme hızlarına uyum sağlayabilmesi, çamur üretiminin az olması, düşük miktarda enerji ihtiyacına sahip olması, proses sırasında ortaya çıkan yüksek enerji içeriğine sahip biyogazın elde edilmesi, birden çok mikroorganizma çeşidinin kullanılabilirliği ve aerobik arıtma sistemlerine göre daha az yer kaplamasıdır. En büyük dezavantajı ise yüksek miktarda fenolik bileşik ve diğer inhibitörlerin bulunması durumunda arıtma performansının düşmesidir. Bundan dolayı aerobik arıtma olduğu gibi anaerobik arıtmada da bir ön işlem veya seyreltme işlemi yapılması gerekmektedir. Çünkü fenolik bileşiklere sahip atık sularda aromatik bileşenler ve lidipler vardır ve metan bakterileri üzerinde toksik etki yaratmaktadırlar (Ammary, 2005: 160).

3.3.3. Biyosorpsiyon yöntemi

Biyosorpsiyon, biyokütle tarafından boya gibi kirleticilerin tutularak sulu ortamlardan uzaklaştırılmasıdır. Bu yöntemin en önemli avantajları düşük maliyetli olması, hızlı olması ve geri dönüşümlü olması sebebiyle etkin bir yöntemdir (Davis, vd., 2003). Temel olarak biyosorpsiyon yönteminde iki faz bulunmaktadır. Birinci faz, katı faz yani biyo-emicidir. İkinci faz ise boyanın çözüldüğü sıvı faz yani solventtir (Michalak, vd., 20013)

Kimyasalların adsorpsiyon işlemi sonucunda bünyede birikimi olarak da bilinmektedir. Genellikle boya gideriminde aktif olarak kullanılmaktadır (İkizoğlu ve Haskök, 2005: 38). Boyar madde içeren atık sular aşırı toksik bir yapıya sahip oldukları için mikroorganizma veya

organiklerle yapılan biyosorpsiyon işlemi düşük maliyeti, hızlı olması ve geri dönüşümlü olması sebebiyle avantajlı gözükmemektedir. Ayrıca proses sonunda ekstra atık çıkışı olmaması nedeniyle cazip bir alternatiftir (Türkay, 2018: 915).

Fenol ve türevlerinin sulardan giderimi için kullanılan yöntemlerden biyosorpsiyonun en yaygın kullanılan uygulaması aktif karbondur. Bu yöntemin en önemli avantajı yüksek fenol giderimi iken en önemli dezavantajı pahalı olmasıdır. Karmaşık gözenekleri sayesinde geniş yüzey alanına sahip olan aktif karbonlar toz ve granül formlarda kullanılmaktadır. Aktif karbon genellikle kolonlara doldurulması ve akabinde atık suyun kolonda iletilmesi ile giderimini sağlamaktadır. Yüksek maliyet sebebiyle günümüzde aktif karbonun yerine ekonomik alternatif bulunması için çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalara örnek olarak arıtma tesislerinden çıkan aktif çamur ve mantar biyokütleleri gösterilmektedir (Bülbül ve Aksu, 1997: 178).

3.3.4. Biyosorpsiyonu etkileyen faktörler

Biyosorpsiyon yöntemini etkileyen en önemli faktörler pH, karıştırma hızı, sıcaklık, biyosorbent miktarı, temas süresi ve başlangıç kirletici derişimidir. (Stanley & Ogden, 2003: 291). Biyosorpsiyon için belirlenen bu parametreler her organizma için farklılık göstermektedir. Birbirleriyle paralel hareket sağladıkları gibi zıt yönde azalış ve artış gösterebilmektedirler. En doğru sonuca ulaşabilmek için biyosorpsiyona etki eden tüm parametrelerin en geniş aralıklarda uygulanması ve optimum sonuçlara ulaşılması gerekmektedir (Yu vd., 2003: 59).

3.3.4.1. pH

Biyosorpsiyonun gerçekleşeceği ortamın pH'ı verim ve zaman açısından çok önemlidir. pH, sulu çözeltilerde H^+ ve OH^- iyonlarının, katı parçacıkların üzerine tutunabilme özelliğini etkilemesi sebebiyle biyosorpsiyon yönteminin en önemli parametreleri arasındadır (Doğan vd., 2009: 179). Organik asitler düşük pH'da yüksek seviyede adsorbe olurlarken organik bazlar yüksek pH'da yüksek seviyede adsorplanmaktadırlar (Parab vd., 2010: 607).

3.3.4.2. Karıştırma hızı

Biyosorpsiyona etki eden diğer bir faktör karıştırma hızıdır. Por difüzyonu veya film difüzyonu ile biyosorpsiyonun karıştırma hızını kontrol edilmektedir. Karıştırma işlemi yapıldığı takdirde tanecik yüzeyine etki eden sıvı miktarı artacak ve sıvı ile katı parçacı arasında

oluşan yüzey film kalınlığı azalacaktır. Optimum hız ve sürenin belirlendiği biyosorpsiyon işlemlerinde verimin en yüksek olduğu sonuca ulaşılmış olacaktır (Ahmad vd., 2005: 373).

3.3.4.3. Sıcaklık

Biyosorpsiyonu etkileyen faktörler arasında sıcaklıkta yer almaktadır. Sıcaklığın enyüksek seviyede olması her zaman biyosorpsiyonda artış sağlamayabilir. Kullanılan biyosorbentın özelliklerine göre optimum sıcaklık değerleri değişiklik gösterebilmektedir. Biyosorbent tarafından tutulan iyonlar kontrolsüz sıcaklık değişimleri sonucunda ortama geri bırakılabilmektedir. Endotermik veya egzotermik olarak gerçekleşen biyosorpsiyon işlemlerinde sıcaklık değişimlerine dikkat edilmelidir (Deng vd., 2007: 223).

3.3.4.4. Biyosorbent miktarı

Biyosorpsiyonu etkileyen önemli faktörlerden biri biyosorbent miktarıdır. Yapılan birçok çalışmada biyosorbent miktarının biyosorpsiyon verimini arttırdığı görülmüştür. Ayrıca biyosorbent miktarının aynı kalması ve atık su içerisindeki kirlilik konsantrasyonunun azalması durumunda biyosorpsiyon veriminde azalma göstermektedir. Yine aynı şekilde biyosorbent miktarında artış olurken kirlilik konsantrasyonun aynı kaldığı durumlarda ise biyosorpsiyon veriminde artış görülmektedir (Yu vd., 2003: 59).

3.3.4.5. Temas süresi

Biyosorpsiyonda temas süresi etkili faktörler arasındadır. Literatür çalışmalarında değinildiği gibi temas süresinin biyosorpsiyonun başladığı ilk dakikalara göre daha uzun sürmesi giderim veriminde artış gösterdiğini ortaya koymuştur (Vijayaraghavan ve Yun, 2008: 272).

3.3.4.6. Başlangıç kirletici derişimi

Biyosorpsiyonun verimini ve süresini etkileyen önemli parametrelerden biri başlangıç kirletici derişimidir. Biyosorpsiyonun gerçekleşeceği atık sularda başlangıç kirletici derişiminin düşük olması biyosorbentın yüksek giderim verimine sahip olmasını sağlamaktadır (Akar ve Divrikoğlu, 2010: 7274).

3.3.5. Biyosorpsiyon yönteminin avantajları

Atık suların arıtımında kullanılan yöntemlerden biyolojik arıtmanın alt basamaklarından biyosorpsiyon yönteminin avantajları Çizelge 3.1. 'de belirtilmiştir.

Tablo 3.1. Biyosorpsiyon Yönteminin Avantajları

Biyosorpsiyon Yönteminin Avantajları
Biyokütle atıklardan veya doğal bir kaynaktan basit ve ucuz yoldan elde edilebilir.
Biyokütle cansız olduğundan üreme parametreleri elimine edilebilir.
Biyosorbent genellikle bir iyon tutucu gibi davranmaktadır.
Toksiste miktarının yüksek olmasından dolayı etkilenmezler.
Biyosorpsiyon işlemi sonunda atık oluşumu gözlemlenmez.
Çevre dostu ve ekonomik bir yöntemdir.
Matematiksel tanımlamaya müsait bir sisteme sahiptir.

Kaynak: (Matheickal ve Yu, 1997: 952)

3.3.6. Biyosorpsiyon izotermi

Biyosorpsiyon yönteminin uygulandığı atık sularda bazı parametreler sabit tutulduğu gibi bazı parametreler ise değişkenlik göstermektedir. Sabit sıcakta biyosorpsiyon işlemi gerçekleştirildiğinde adsorplanan miktar ile denge derişimi veya denge basıncı arasındaki ilişkiye anlatmaya yarayan olguya biyosorpsiyon izotermi denmektedir (Tez ve Yurdakoç, 2000: 153).

Eşit ve ısı anlamına gelen 'iso ve therm' kelimelerinden meydana gelen izoterm, sabit sıcaklıkta denge şartlarının grafiği olarak belirtilmektedir. 1 g biyosorbanda adsorplanan maddenin kütlesinin (qe) büyük olması, biyosorbanın yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Ters durumda ile doğru orantılı olarak biyosorpsiyon kapasitesinin düşük olacağını göstermektedir. Biyosorban kullanımının ekonomik olup olmadığı ve adsorplanan madde miktarının belirlenmesi gibi durumları gösteren izoterm modellerinden sık kullanılanlar, Freundlich ve Langmuir izotermi'dir (Kayacan, 2007: 84).

3.3.6.1. Langmuir izotermi

1915 yılında geliştirilen yöntem, adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğunu, adsorplananlar arasında bir bağ olmadığını, tutulan maddenin moleküllerinin yer değiştirmediğini kabul etmektedir. Biyosorpsiyon hızı, adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve boş alanlarıyla, desorpsiyon hızı ise adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılı olarak hareket etmektedir (Yazıcı, 2007: 63).

Langmuir izoterm eşitliği Eşitlik (3.1)'de gösterilmiştir (Langmuir, 1918: 1363).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{q_m} * K_L \right) * 1/C_e \quad (3.1)$$

q_e : Dengedeki birim biyosorban üzerine adsorplanan madde miktarı

q_m : Maksimum tek tabakalı biyosorpsiyon kapasitesi

C_e : Dengede adsorplanmadan kalan madde miktarını

K_L : Langmuir adsorpsiyon sabiti

Langmuir izotermi için ayırma faktörü parametresi olarak tanımlanan R_L değeri sabiti hesaplanır ve 0 ile 1 arasında değerlikleri elverişli olduğunu gösterir (Hameed vd., 2007: 198). R_L değer sabiti eşitliği (3.2)'de gösterilmiştir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L * C_0} \quad (3.2)$$

C_0 : Maksimum adsorbat derişimi

K_L : Langmuir izoterm sabiti

3.3.6.2. Freundlich izoterm modeli

Çözünen madde konsantrasyonunun sınırlı olduğu değerliklerde biyosorpsiyonu açıklamaktadır. Bu izoterm yönteminde konsantrasyon arttıkça biyosorpsiyonun arttığı belirtilmiştir. Doygunluk seviyesinin olmaması maksimum biyosorpsiyon kapasitesinin olmadığını göstermektedir (Pekin, 1985: 133). Eşitlik (3.3)'de formülü belirtilmiştir.

$$\ln q_d = \ln K_f + \frac{1}{n} * \ln C_e \quad (3.3)$$

Burada;

q_e : Denge de adsorplanan madde miktarı

C_e : Denge halinde adsorplanmadan kalan madde miktarını

K_F ve n : Freundlich izoterm sabitlerini göstermektedir.

3.4. İleri Arıtma Yöntemleri

Toksik bileşiklerin atık sudaki biyolojiyi olumsuz etkilemesi halinde uygulanarak parçalanması zor organiklerin ayrıştırılmasını sağlayan bir yöntemdir. İleri oksidasyon yöntemlerine ozonlama, UV radyasyonu, fotokataliz, hava oksidasyonu ve fenton prosesi örnek verilebilir. Bu proseste oksidasyon potansiyeli ve oksidant temas süresi önemli parametrelerdir. pH ayarı, seyreltme ve kimyasal ekleme gibi durumlarda yüksek fenol giderimi sağlanmaktadır. Yöntemin dezavantajları, yönetim zorluğu, enerji ve kimyasal ihtiyaçlarının yüksek olmasıdır (Boczka ve Fernandes, 2017: 620).

3.4.1. Adsorpsiyon yöntemi

Adsorpsiyon, atık su içerisinde çözünmüş halde bulunan maddelerin ara yüzeyde toplanmasıdır. Son dönemlerde kullanılan fiziksel yapısı ve kimyasal özellikleri farklı birçok adsorban kullanılmaktadır. Günümüzde en yaygın kullanılan adsorbant aktif karbondur. Diğer kullanılan adsorbantlar ise, zeolit, bentonit ve kildir. Adsorpsiyon yönteminin avantajı düşük yatırım maliyetine sahip olmasıdır. Dezavantajı ise işletme maliyetlerinin yüksekliğidir. (Santos vd., 2008: 1002).

3.4.2. Membran yöntemi

Membran prosesler gelecekte yaygın kullanılacağı düşünülen bir yöntemdir. En büyük avantajı alan ihtiyacının az olması ve kimyasal kullanılmamasıdır. Membran arıtma sonucunda iki ayrı faz ortaya çıkmaktadır. Bunlar konsantrat ve permeat olarak adlandırılmaktadır. Konsantrat genellikle kurutma işlemi sonrasında bertarafı için yakma tesislerine gönderilir veya doğrudan düzenli depolama sahalarına geri gönderilmektedir. Dezavantajları ise ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin yüksek olmasıdır (Özkan, 2017: 1061).

3.5. Kombine Arıtma Yöntemi

Yapılan çalışmalar incelendiğinde içerisinde fenol bulunan atık suların arıtılması için kullanılan yöntemlere ek olarak kombine yöntemlerde denendiği görülmüştür. Çalışmalar sonucunda proseslerden herhangi birisinin tek başına en yüksek verimde çalışmasına rağmen deşarj kriterlerini karşılamadığı görülmüştür. Ön arıtma işlemi uygulandıktan sonra ana arıtma işleminin uygulanmasının daha verimli olduğu sonucuna varılmıştır. Kombine arıtma yönteminin en önemli avantajı arıtma veriminin yüksek olmasıdır. Dezavantajları ise yüksek yatırım ve işletme maliyetlerinin yanında yüksek alan ihtiyacı olarak belirtilmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002:51).

3.6. Elektrokimyasal Yöntemlerin Çevresel İzleme Sistemlerinde Kullanımı

Fenolün ya da farklı çevresel kirleticilerin elektrokimyasal tayinine yönelik çalışmalarda, dönüşümlü voltametri, kare dalga voltametrisi, diferansiyel puls voltametrisi gibi voltametrik yöntemler ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) tercih edilmektedir. Voltametrik yöntemler kısa sürede doğru ve güvenilir sonuçlar vermeleri, pratik olmaları ve laboratuvar-üstü-çip tasarımlarına uyarlanabilmeleri açısından sıklıkla kullanılan yöntemlerdir.

3.6.1. Voltametri

Voltametri, 1920 yılının başlarında literatüre giren polarografi tekniğine dayalı geliştirilen bir elektrokimyasal yöntemdir. Bu yöntemde, elektrokimyasal hücreye zamana bağlı olarak potansiyel uygulanır ve potansiyele karşı akımın ölçüldüğü grafikler (voltamogramlar) elde edilir. Yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarına girebilen moleküllerin analizleri farklı voltametrik tekniklerle gerçekleştirilebilir (Çongur vd., 2019: 22). Başta çevre (Congur ve Gül, 2021: 9; Congur, 2021: 25; Kaewket vd., 2021 :38; Dueraning vd., 2016: 138) ve sağlık (Soltani, 2021: 12, Ji vd., 2020: 7) olmak üzere pek çok farklı alanda kullanılmaktadır.

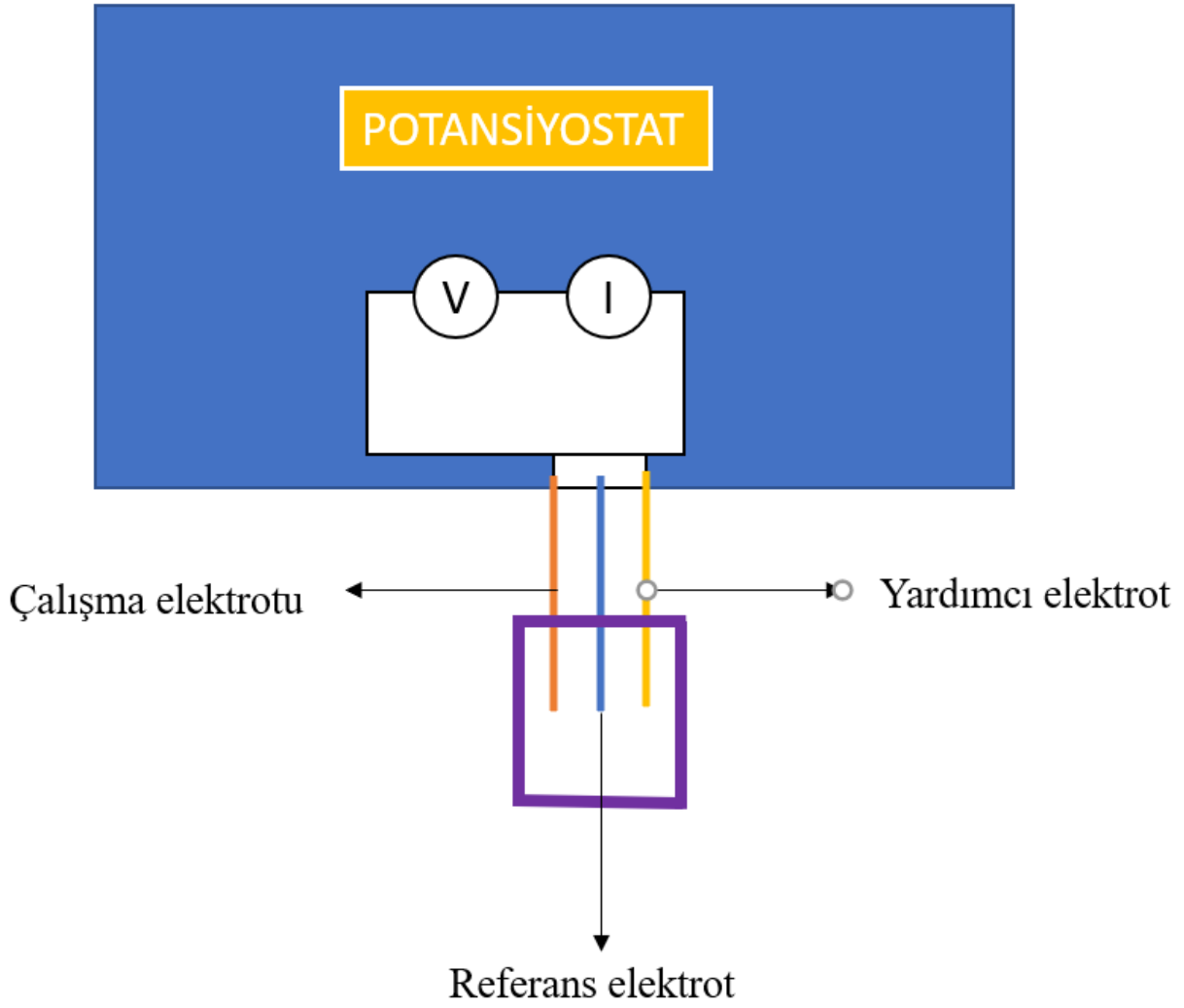
3.6.2. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi en temel voltametrik tekniklerdendir. Sıklıkla bir molekülün yükseltgenme ve/veya indirgenme reaksiyonlarına girip giremeyeceği yani elektroaktif yapıda olup olmadığının tespiti için kullanılmaktadır. Böylece reaksiyon mekanizması tespit edilerek CV ya da diğer voltametrik yöntemlerle elektrokimyasal analizler gerçekleştirilebilir. İlk elektrokimyasal analizlerin gerçekleştirilmesi ve sistem tasarımı için

kullanılmakla birlikte, kantitatif analizlerin gerçekleştirilebileceği seçimli ve duyarlı analiz platformlarının geliştirilmesine yönelik çalışmalarda da sıklıkla kullanılmaktadır (Çongur ve Gül, 2021: 9; Çongur, 2021: 25; Schneider vd., 2014: 430; Kang vd., 2012: 804).

3.6.3. Üçlü elektrot sistemi

Elektrokimyasal yöntemlerde genellikle çalışma elektrotu, referans elektrot ve karşıt elektrottan oluşan bir üçlü elektrot sistemi kullanılır. Bu sistemin ölçümlerin gerçekleştirileceği tampon çözelti ortamına aktarılmasıyla elektrokimyasal hücre oluşturulmuş olunur (Çongur, 2012: 7; Çongur vd., 2019: 22). Şekil 3.6.3.1.' de üçlü elektrot sistemi ve elektrokimyasal hücre düzeneği verilmiştir. Üçlü elektrot sisteminde yer alan *referans elektrot*; değişkenlik gösteren deneysel koşullar altında dahi sabit potansiyele sahip olan elektrottur. Üçlü elektrot sisteminde yer alan bir diğer elektrot olan *karşıt elektrot*; yüksek iletkenliğe sahip olup akım geçişini kesintisiz bir şekilde sağlayan ancak herhangi bir indirgenme-yükseltgenme reaksiyonu vermeyen elektrottur. Yardımcı elektrot olarak da bilinmektedir. Üçlü elektrot sisteminde indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları *çalışma elektrotu* üzerinde gerçekleşir. Böylece istenen hedef molekülün elektrokimyasal analizi gerçekleştirilir. İdeal bir çalışma elektrotu; sağlam ve dayanıklı olmakla birlikte aynı zamanda ucuz ve kolay elde edilebilir olmalı ve karmaşık hazırlık basamaklarını içermeksizin doğa dostu ve çalışan dostu uygulamalara sahip olmalıdır. Tekrarlanabilir ve güvenilir sonuçlar vermeli, hassas ve seçimli analizleri mümkün kılmalıdır. Sayılan ideal özellikleri elde edebilmek amacıyla, altın, platin, cıva, çinko oksit gibi farklı metal elektrotlar ve camsı karbon elektrot, karbon pasta elektrot, perde baskılı elektrot ve kalem grafit elektrot gibi farklı karbon elektrotlar geliştirilmiştir (Çongur, 2012: 7; Çongur vd., 2019: 22; Sharma, 2018: 80; Vidic ve Manzano, 2021: 13; Ambaye vd., 2020: 225).



Şekil 3.1. Üçlü elektrot sistemi ve elektrokimyasal hücre düzeneği

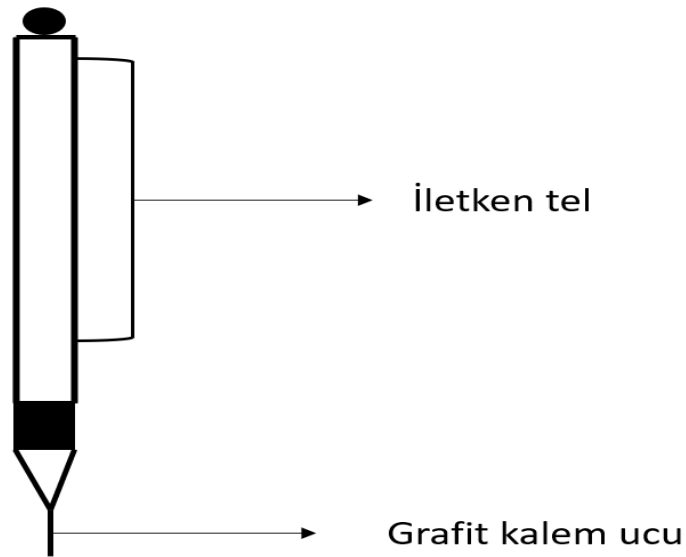
3.6.4. Çalışma elektrotu çeşitleri

Elektrokimyasal yöntemlerin uygulanmasında pek çok farklı çalışma elektrot çeşidi kullanılmakla birlikte çalışma elektrotları genel olarak, cıva kökenli elektrotlar, metal elektrotlar, karbon elektrotlar ve dönen elektrotlar olarak dört ana başlık altında toplanabilir. Karbon elektrotlar ise geniş çalışma aralığına sahip olmaları, geniş bir potansiyel aralığında yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının izlenmesini mümkün kılmaları, düşük elektrik direncine ve düşük artık akımına sahip olmaları sebebiyle elektrokimyasal (biyo)sensörlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalarda sıklıkla tercih edilmektedirler. Çalışmalarda sıklıkla kullanılan karbon elektrotlar türleri aşağıdaki gibidir (Çongur, 2012: 7; Çongur vd., 2019: 22; Çongur ve Gül, 2021: 9; Çongur, 2021: 25).

- Karbon pasta elektrotlar (CPE)
- Camı karbon elektrotlar (GCE)

- Perde baskılı karbon elektrotlar (SPE)
- Kalem grafit elektrotlar (PGE)

Sayılan karbon elektrotları içerisinde maliyeti düşük, ekstra kimyasal ajan kullanımını ve uzun ön hazırlık prosedürlerini gerektirmeksizin pratik bir şekilde hazırlanabilen, doğa dostu ve çalışan dostu yapıda olan, aynı zamanda seçimli ve hassas bir şekilde analizlerin yapılmasını mümkün kılan ve küçültülebilir sistemler için model tasarımların oluşturulabileceği karbon elektrot kalem grafit elektrottur (PGE, şekil 3.6.4.1). Kalem uç, doğal grafitin kil ve balmumu karışımına dağıtılmasından sonra ısıtılma işlemi uygulanması sonucu üretilmektedir. Kurşun kalem uçları farklı sertlik ve çapta olup kolaylıkla temin edilebilmektedir. Geniş uygulama alanı olan PGE'ler, gıda, sağlık, tarım, çevre gibi pek çok farklı alanda elektrokimyasal tanı sistemlerinin geliştirilmesi amacıyla kullanılmaktadırlar (Çongur, 2012: 7; Çongur vd., 2019: 22).



Şekil 3.2. Kalem Grafit Elektrot

4. LİTERATÜR ÖZETİ

4.1. Fenolün Atık Sulardan Arıtımı İçin Yapılan Çalışmalar

Kasırğa 1988 yılında yaptığı bir çalışmada fenol içeriği yüksek zeytin yağı karasuyunun buharlaştırma için lagünlere verilmesi üzerine çalışmıştır. Düşük derinliklere sahip lagünlerde yapılan kurutma işlemi sonunda kalan katı maddeleri tarım ve ormansal atıklarla fermente ederek komposta yakın bir malzeme elde ettiklerini belirtmiştir. Kötü koku, sızma tehlikesi ve geniş alan ihtiyacı gibi ihtiyaçların dezavantajları olduğunu vurgulamıştır (Kasırğa, 1988: 50)

Yener ve Aksu 1999 yılında yayınlanan çalışmalarında atık sularda bulunan fenol ve klorofenollerin aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamur adsorpsiyonu yöntemiyle giderimi üzerine araştırma yapmışlardır. Aktif karbonun fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol için verimli olduğunu fakat maliyetinin yüksek olduğunu belirtmiştir. Kurutulmuş aktif çamurun ise aktif karbona yakın giderim sonuçları vermesinden dolayı kullanılabileceği sonucuna varmışlardır (Yener ve Aksu, 1999: 102).

Ünal 2001 yılında yapmış olduğu çalışmada biyolojik yöntemler kullanarak klorlu fenollerin giderimini araştırmıştır. Yapmış olduğu literatür incelemesinde klorlu fenollerin giderimin kullanılabilecek mikroorganizma çeşitliliğinin fazla olduğunu fakat enzim seçimlerine dikkat edilmesi gerektiğini belirtmiştir (Ünal, 2001: 18).

Çelikkalkan 2002 yılında yapmış olduğu çalışmada zeytinyağı üretim tesislerinden kaynaklanan atık suların fizikokimyasal yöntemlerle yapılan ön arıtmanın verimi üzerine inceleme yapmıştır. Yaptığı deneyler sonucunda koagülant konsantrasyonu için en yüksek KOİ giderim verimini %52 ile demir sülfattan almıştır. Sonrasında uygulanan fenton oksidasyonunda ise %90,6 giderim verimi sağlamıştır. Tüm deneyler sonunda ise giderimi sağlanan atık suyun kanalizasyona deşarjı ve orada tekrar biyolojik arıtmaya maruz bırakılmasının yararlı olacağını belirtmiştir (Çelikkalkan, 2002: 50).

Yavuz 2004 yılında yaptığı çalışmada elektrokimyasal yöntemlerle petrol rafinesi atık suyundan fenol giderimini incelemiştir. Elmas elektrot kullandığı deneyinde %99 fenol, %95 KOİ giderimi sağlamıştır. Bu sonuçlar elektrokimyasal yöntemlerin fenol ve KOİ giderimin etkili bir yöntem olduğunu ortaya koymaktadır (Yavuz, 2004: 50).

Gümüş, 2007 yılında yaptığı çalışmada elektrokimyasal oksidasyon yöntemini kullanarak atık suda bulunan fenol ve 4-klorofenol giderimini incelemiştir. En yüksek verim elde edilen şartları ise pH değeri 3, akım yoğunluğu 5mA/cm^2 , süre 5 dakika ve giderim verimi %98,34 olarak belirtmiştir. Belirlenen tüm parametreler için artış sağlandığında verimin düştüğünü tespit etmiştir (Gümüş, 2007: 50).

Ün vd. 2008 yılında zeytin yağı üretiminden kaynaklı karasuyun elektrokimyasal yöntemlerle arıtılması üzerine çalışma yapmışlardır. Deneyler sırasında KOİ, yağ-gres, fenol ve bulanıklık üzerine incelemiştir. Demir ve alüminyum elektrotlar kullandığı çalışmasında yağ-gres, fenol ve bulanıklık değerleri için %99,5 giderim sağlamışlardır (Ün vd., 2008: 449).

Karacakaya, 2009 yılında yapmış olduğu çalışmasında reaktif boyar madde ve fenol içeren atık suların arıtımında siyanobakteriler kullanmıştır. *Synechocystis* sp. ve *Phormidium* sp. siyanobakterileriyle 25 ppm de Reactive Red, Black B ve Remazol Blue boyları için giderim çalışmaları yapmıştır. Deneyler sonucunda aldığı en yüksek değer %37,5 olmuştur (Karacakaya ve Dönmez, 2009: 50).

Dinçyürek ve Bayat 2009 yılında yaptıkları çalışmada adsorpsiyon yöntemiyle evsel atık sudaki fenolün giderimini incelemiştir. Termik santral uçucu külleri ile aktif karbonun karşılaştırmasını yaptıkları çalışmalarında Seyitömer uçucu külünde %80 ve aktif karbonda %85 verim elde etmişlerdir. Uçucu kül ile en yüksek verim sağlanamasa bile elde edilen giderimin işletme açısından kullanılabilirliğini ortaya koymuşlardır (Dinçyürek ve Bayat, 2009: 50).

Kılıç vd. 2009 yılında yaptıkları çalışmada zeytin karasuyunun arıtma yöntemlerini incelemiştir. Fenol ve KOİ gideriminin %90 olduğu kombine biyolojik arıtmayı en verimli yöntem olarak belirlemiştir. Sonuç kombine arıtma yöntemlerinin verimli olduğunu fakat yüksek maliyetlerinden dolayı kullanışlı olmadığını tespit etmişlerdir (Kılıç vd., 2009: 6).

Balcı (2010) yaptığı çalışmada elektrokimyasal yöntemlerle atık sularda fenol giderimi üzerine araştırmalar yapmıştır. Yaptığı deneyler sonucunda en uygun elektrotun altın (Au) olduğunu belirlemiştir. Fakat uzun zaman ve emek istemesinin yanında maliyetinin yüksek olması dezavantajı olarak öne çıkmıştır (Balcı, 2010: 50).

Katal ve Pahlavanzadeh 2011 yılında yaptıkları çalışmada kâğıt fabrikası atık sularının elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtımını araştırmışlardır. Alüminyum ve demir elektrot kombinasyonlarının karşılaştırıldığı deneyde en yüksek fenol gideriminin 5-7 pH aralığında 20°C’de %98 Fe-Fe tipi elektrotla sağlandığını tespit etmişlerdir (Katal ve Pahlavanzadeh, 2011: 203).

Yılmaz ve Köksal 2017 yılında yaptıkları çalışmada Antep fıstığı işleme sanayi atık sularının elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımını incelemişlerdir. Boru tipi anot elektrot ve paslanmaz çelik katot elektrot kullandıkları deneylerinde %70 KOİ ve %92 fenol giderimi sağlamışlardır (Yılmaz ve Köksal, 2017: 101).

Can, 2020 yılında yaptığı çalışmada fenolün atık sulardan mineralizasyonu için elektrooksidasyon yöntemini kullanmıştır. BDD, Pt ve MMO elektrotlarından en verimli toplam organik karbon gideriminin %100 ile BDD elektrotu olduğu sonucuna varmıştır. 300 dakikalık çalışmanın sonucunda en verimli giderim süresinin 180. dakika olduğunu belirlemiştir. Yüksek maliyetine rağmen verimli giderim sağlaması sebebiyle tercih edilebileceğine değinmiştir (Can, 2020: 955).

Dölgen ve Alpaslan (2020) yapmış oldukları çalışmada sofralık zeytin üretiminden kaynaklı atık suların arıtma yöntemlerini araştırmışlardır. Kimyasal, biyolojik ve fiziksel arıtma yöntemlerine değindikleri çalışmalarında fenol ve tuzun geri kazanılabilirliğine dikkat çekmişlerdir (Dölgen ve Alpaslan, 2020: 1325).

Akın (2020) yaptığı çalışmada atık sularda bulunan Remazol Black B boyar maddesi, kadminyum(II) ve fenolün adsorpsiyon yöntemiyle arıtılmasını incelemiştir. Deneylerde kullandığı en yüksek verimi 25°C’de 7 pH değerinde %82’lik giderim ile kimyasal modifikasyon yapılmış kompozit adsorbent göstermiştir (Akın, 2020: 112).

Örnek çalışmalarda görüldüğü gibi kullanılan arıtma yöntemlerinin her biri yüksek arıtma verimine sahiptirler. Bazı çalışmalar arıtma yöntemi tek başına kullanılmadığı gibi sistemlerin birbirini desteklemesi sağlanmıştır. Bu sayede arıtımı verimini arttırarak daha verimli prosesler ortaya koyulmuştur.

4.2. Fenolün Elektrokimyasal Tayinine Yönelik Yapılan Çalışmalar

Fenol hem doğal prosesler hem de endüstriyel işlemler sonucunda ortaya çıkması, ayrıca fenol ve fenolik bileşiklerin pek çok farklı ürünün ham maddesi olarak kullanılması sebebiyle farklı su kaynaklarını kirleten başlıca ajanlardan birisi olarak bilinmektedir. Elektrokimyasal tayin platformları ise ucuz, pratik, hassas, seçimli, duyarlı, pratik, çalışan ve doğa dostu olma, ayrıca sahada analizleri mümkün kılma gibi üstün özellikleri nedeniyle klasik spektroskopik ve kromatografik yöntemlere kıyasla fenol analizlerinde tercih edilmektedirler. Tablo 4.2.1.' de fenolün elektrokimyasal tayinine yönelik son yıllarda yapılan bazı çalışmalar verilmiştir.



Tablo 4.1. Fenolün Elektrokimyasal Tayinine Yönelik Yapılan Çalışmalar

Analit	Elektrot tipi	Tayin yöntemi	Numune	Çalışma Aralığı	Tayin sınırı	Kaynakça
Fenol	AgNP/MWCNT /GCE	SWV	Musluk suyu	2,6- 56 μ M ve 65 –160 μ M	3,1 μ M	Goulart vd., (2017)
AP, Fenol, 4-NP	PDQCM/GPE	CV	Musluk ve nehir suyu	2,5- 107,5 μ M	0,5 μ M, 0,6 μ M ve 0,8 μ M	Shahbakhsh & Noroozifar (2018)
o-NP	CD-GNs/GCE	DPV	Su numunesi	5- 400 μ M	0,3 μ M	Liu vd., (2013)
2-Me-4-NP, 2-NP ve 2-NP	Ag@MOF-5(Zn)/GCE	CV	Musluk suyu	0,1-1000 μ M (2-Me-4-NP), 0,1 μ M-500 μ M (4-NP), 0,1 μ M- 200 μ M	0,056 μ M (2-Me-4-NP), 0,057 μ M (4-NP), 0,09 μ M (2-NP)	Yadav vd., (2016)
Fenol	AuNPs/CNTs	DPV	Petrol endüstrisi atık suyu	1- 200 μ M	6 nM	Bo ve Zhibo, (2020).
Fenol	Tyr-NiZn-MOF/GCE	CV	Musluk suyu	0,08- 58,2 μ M	6,5 nM	Wen vd., (2020)
Fenol	m-GMN/c-PGE	CV	Tampon çözelti, Musluk suyu, içme suyu, atık su	1-7 μ g/mL	3,72 μ M (tampon çözeltide)	Congur (2021)
Fenol	DTAB/PGE	CV	Tampon çözelti, Musluk suyu, atık su	1-5 μ g/mL	0,16 μ g/mL (tampon çözeltide), 0,12 (musluk suyunda) μ g/mL ve 0,24 μ g/mL (atıksuda)	Congur ve Gül., (2021)
PCP	AgNPs-rGO/GCE	DPV	İçme suyu	0,008- 10 μ M	0,0037 μ M	Wang vd., (2020)

tablonun devamı Tablo 4.1.

Fenol ve <i>p</i> -NP	FA-rGO/CoPcNRs	DPV	Nehir suyu	2- 160 μ M (fenol), 2 μ M-140 μ M (<i>p</i> -NP)	0,65 μ M (fenol ve <i>p</i> -NP)	Zhang vd., (2019)
BPA ve fenol	PANI-GO/GCE	DPV	Musluk suyu	2 nM- 3 μ M (BPA), 10 nM-10 μ M (fenol)	0,5 nM (BPA) ve 4,5 nM (Fenol)	Zhu vd., (2019)
Fenol	Au-T3T/Altın elektrot	DPV	Musluk suyu	0,1- 36 μ M	0,012 μ M	Calam (2020)

Shahbakhsh ve Noroozifar (Shahbakhsh ve Noroozifar, 2018: 439) tarafından rapor edilen bir çalışmada, hidrokuinon, katekol, 4- aminofenol (AP), fenol ve 4-nitrofenolün (4-NP) eş zamanlı elektrokimyasal tayini amacıyla poli(dopamin-kinon krom(III)-mikrosferler (PDQCM)) modifiye grafit pasta elektrotu (GPE/PDQCM) kullanılmıştır. GPE'nin PDQCM ile modifikasyonu CV ve EIS yöntemleri ile elektrokimyasal olarak, taramalı elektron mikroskopisi (SEM) tekniği ile mikroskobik olarak karakterize edilmiştir. Sayılan analitlerin eş zamanlı tayininin test edilmesi amacıyla her bir analite ait yükseltgenme sinyali CV yöntemi ile ölçülmüştür ve hedef analitlerin birbirine girişim yapmaksızın tayin edilebileceği sonucuna varılmıştır. Diferansiyel puls voltametrisi (DPV) yöntemi ile pH ve tarama hızının etkisi incelenmiştir. Hidrokinon, katekol, AP, fenol ve 4-NP için fosfat tampon çözeltisi (pH 2,0) içerisinde tayin sınırı değerleri sırasıyla 0,5, 0,6, ve 0,8 μ M olarak bulunmuştur. Geliştirilen voltametrik sensör sisteminin gerçek örnekteki uygulamasının gösterilebilmesi amacıyla çeşme suyu ve dere suyu örneklerinde hedef analitlerin tayini test edilmiştir.

Bir diğer çalışmada ise (Goulart, 2017: 12) camısı karbon elektrot (GCE) çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) ve gümüş nanoparçacıklar (AgNP) ile elektrokimyasal biriktirme yöntemi kullanılarak modifiye edilmiş (AgNP/MWCNT/GCE); hidrokuinon, katekol, bisfenol A ve fenolün eş zamanlı tayini AgNP/MWCNT/GCE ve kare dalga voltametri (SWV) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Fenol çalışma aralığı 2,4- 152 μ M olarak tespit edilmiştir. AgNP/MWCNT/GCE yüzeyi mikroskobik ve elektrokimyasal olarak karakterize edilmiştir.

Deneyisel parametrelerin optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve hedef analitler için DL değerleri hesaplanmıştır. Geliştirilen elektrot sisteminin tekrarlanabilirliği ve stabilitesi de test edilmiştir.

Liu ve arkadaşları tarafından rapor edilen bir çalışmada (Liu vd., 2013: 5), β -siklodekstrin ile fonksiyonelleştirilmiş grafen nanotabakalarıyla (GN) modifiye GCE (CD-GNs/GCE) ile o-nitrofenolün (o-NP) elektrokimyasal tayini gerçekleştirilmiştir. o-NP'nin modifiye edilmemiş GCE, GN/GCE ve CD-GNs/GCE ile elektrokimyasal tayini CV yöntemi kullanılarak yapılmış ve duyarlı tayinin CD-GNs/GCE ile gerçekleştirilebildiği saptanmıştır. Tarama hızı ve pH gibi deneyisel koşulların optimizasyonu CV yöntemi ile gerçekleştirilmiş, o-NP optimize edilen deneyisel koşullarda ve DPV yöntemi ile voltametrik olarak tayin edilmiştir. CD-GNs/GCE ile o-NP'ye ait DL değeri 0,3 μ M olarak saptanmıştır. Geliştirilen sensör sistemiyle o-NP tayini göl suyu örneklerinde de gerçekleştirilmiş, ek olarak geliştirilen sensörün stabilitesi ve tekrarlanabilirliği de test edilmiştir.

Bir diğer çalışmada ise (Congur, 2021), yeni nesil 2 boyutlu ve grafen benzeri bir nanomalzeme olan metil germanan (m-GMN) ile modifiye PGE'ler geliştirilmiş (m-GMN/c-PGEs) ve fenolün CV yöntemi ile voltametrik tayini gerçekleştirilmiştir. PGE'nin m-GMN modifikasyonuna yönelik deneyisel parametreler optimize edilmiştir. Geliştirilen elektrot sisteminin hem elektrokimyasal hem de mikroskobik karakterizasyonu yapılmıştır. Voltametrik fenol analizleri hem m-GMN ile modifiye edilmiş hem de modifiye edilmemiş elektrotlarla gerçekleştirilmiş ve m-GMN/c-PGE'lerle daha duyarlı bir şekilde analizlerin gerçekleştirilebildiği tespit edilmiştir. Bu çalışmada -GMN/c-PGE'lerle belirlenen fenole ait DL değeri 3,72 μ M olarak saptanmıştır.

Tablo 4.1.' de yer alan ve açıklanan tüm çalışmalar fenolün elektrokimyasal analizlerine yönelik çalışmaları kapsamaktadır. Ancak, fenolün biyosorpsiyon yöntemi ile su kaynaklarından giderimi ve bu giderimin elektrokimyasal analizine yönelik literatürde herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

5. MATERYAL METOT

5.1. Materyal

5.1.1. Cihazlar

Tüm deneylerde kullanılan cihazlar aşağıdaki gibidir:

Hassas terazi (TW423L, Shimadzu)

pH-metre (Mettler Toledo)

Sıcaklık ve hız kontrollü çalkalayıcı (H1 1960, Termal)

Santrifüj (1-14 Model, D-37520, Sigma)

Elek (0,5 mm, Utest)

Öğütücü (Fore Test Cihazları)

Etüv (EN 932-5, Nüve)

Potansiyostat (IVIUM Compactstat.e, IVIUM Release 4.951 yazılım paketiyle, Hollanda).

5.1.2. Elektrokimyasal hücre elemanları

Tüm elektrokimyasal çalışmalarda üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Bu sistem bir çalışma elektrotu, bir referans elektrot ve bir yardımcı (karşıt) elektrottan oluşmaktadır. Çalışma elektrotu kalem grafit elektrottur (PGE) (Tombow, Japonya). Referans elektrot Ag/AgCl referans elektrotudur (BAS, Model RE-5B, W. Lafayette, USA). Yardımcı elektrot ise platin teldir.

5.1.3. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

Tüm deneylerde kullanılan kimyasallar aşağıda sıralanmıştır:

Fenol (C_6H_5OH , Sigma-Aldrich)

Dipotasyummonohidrojenfosfat (K_2HPO_4 , Merck)

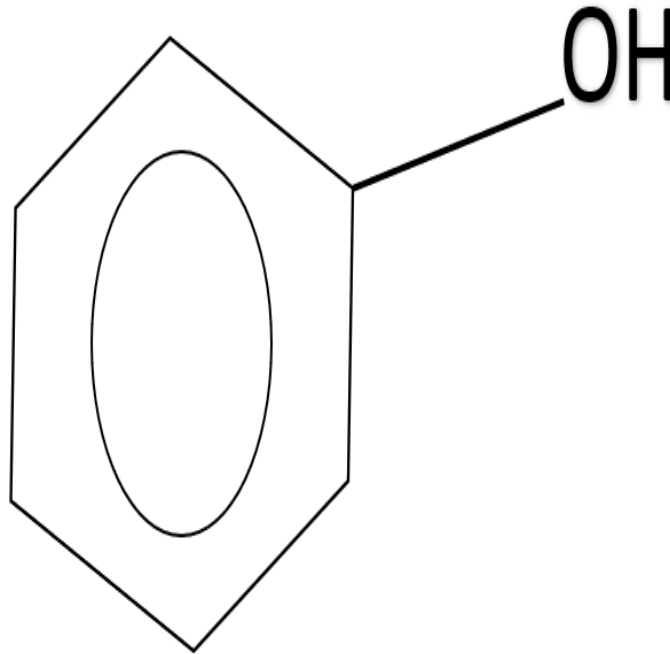
Potasyumdihidrojenfosfat (KH_2PO_4 , Merck)

Sodyum klorür ($NaCl$, Sigma-Aldrich)

Hidroklorik asit (HCl) (%37, Merck)

Sodyum hidroksit ($NaOH$, Merck)

Fenolün moleküler formülü Şekil 5.1.' de verilmiştir.



Şekil 5.1. Fenolün Moleküler Yapısı

5.2. Metot

5.2.1. Biyosorbentin hazırlanması

Tez çalışmasında kullanılan katı organik atık muhteviyatı fabrikada üretim esnasında kullanılan limon suyu alındıktan sonra açığa çıkan posadan oluşmaktadır. Bu katı organik atık

kurutulduktan sonra fenol giderimi deneylerinde biyosorbent olarak kullanıldı. Fabrika Üretim Tesisinden alınan katı organik atık, saf su ile en az iki kez yıkandıktan sonra önce oda sıcaklığında 24 saat ve sonra 60 °C'de bir gece etüvde (Şekil 5.2.) kurutuldu. Kurutulan atıklar havanda toz haline getirildikten sonra +4 °C'de buzdolabında saklandı. Biyosorpsiyon deneyleri esnasında katı atıktan kurutularak elde edilen biyosorbent eşit tanecik boyutu kullanılabilmesi amacıyla 150 µm gözenekli eleklerden geçirildi (Gül vd, 2019: 192). Tüm deneylerde biyosorbent 0,1 g/L olacak şekilde hazırlandı.



Şekil 5.2. Etüve Kurutulmak İçin Yerleştirilen Fabrika Katı Organik Atığı

5.2.2. Fenol çözeltisinin hazırlanması

Stok fenol çözeltisi farklı pH değerlerine sahip ultra saf su içerisinde 1000 µg/mL konsantrasyonunda olacak şekilde hazırlandı.

5.2.3. Fosfat tampon çözeltisinin hazırlanması

0,05 M fosfat tampon çözeltisi (pH 7,4; PBS) tüm elektrokimyasal analizlerin gerçekleştirilmesi amacıyla kullanıldı. PBS (pH 7,4); 0,04 mol K_2HPO_4 , 0,01 mol KH_2PO_4 ve 0,02 mol NaCl 1 litre ultra saf suda olacak şekilde hazırlandı.

5.3. Biyosorpsiyon Deneyleri

Biyosorpsiyon deneyleri sıcaklık ve hız kontrollü karıştırıcı ile belirli miktarda fenol içeren sıvı ortamlarda 250 mL erlen de gerçekleştirildi. Daha sonra belirlenen zaman aralıklarında 10 mililitrelik numuneler alındı ve 10.000 rpm'de 5 dakika santrifüjlendi. Elde edilen süpernetant fenol tayini için kullanıldı. Maksimum fenol biyosorpsiyonu için gerekli

optimal koşulların belirlenmesine yönelik çalkalama etkisi ve pH, fenol konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresi deneyleri yapıldı.

5.3.1. Çalkalama etkisi ve pH

Biyosorpsiyonda pH ve çalkalamanın etkisinin belirlenmesi amacıyla pH 1, 3 ve 5 gibi farklı pH değerlerine sahip ultra saf suda hazırlanan 50 µg/mL fenol varlığında çalkalamalı ve statik olarak birbirinden bağımsız 25°C’de 24 saat boyunca biyosorpsiyon işlemi gerçekleştirildi. Santrifüjleme ve süpernatant elde etme işlemleri bölüm 5.3.’ te anlatıldığı gibi yapıldı.

5.3.2. Fenol konsantrasyonu

Fenol konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisinin incelenmesi amacıyla 15-100 µg/mL konsantrasyon aralığında fenol ultra saf suda (pH 1,0) hazırlandı ve biyosorpsiyon işlemi 25°C’de 24 saat boyunca çalkalamalı ortamda gerçekleştirildi. Santrifüjleme ve süpernatant elde etme işlemleri bölüm 5.3.’ te anlatıldığı gibi yapıldı.

5.3.3. Sıcaklık

Sıcaklığın biyosorpsiyona etkisinin incelenmesi amacıyla 15 µg/mL konsantrasyonunda ve ultra saf suda (pH 1,0) hazırlanan fenol ile biyosorpsiyon işlemi 5°C, 25°C ve 50°C’de 24 saat boyunca çalkalamalı ortamda gerçekleştirildi. Santrifüjleme ve süpernatant elde etme işlemleri bölüm 5.3.’ te anlatıldığı gibi yapıldı.

5.3.4. Temas Süresi

Temas süresinin biyosorpsiyona etkisinin incelenmesi amacıyla 15 µg/mL konsantrasyonunda ve ultra saf suda (pH 1,0) hazırlanan fenol ile biyosorpsiyon işlemi 25°C’de 15 dk, 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk, 2 saat, 4 saat, 6 saat, 8 saat ve 24 saat boyunca çalkalamalı ortamda gerçekleştirildi. Santrifüjleme ve süpernatant elde etme işlemleri bölüm 5.3.’ te anlatıldığı gibi yapıldı.

5.3.5. Biyosorpsiyon izoterm ve kinetik modelleri hesaplamaları

Yapılan tez çalışmasında en yaygın izoterm modellerinden Freundlich ve Langmuir kullanıldı. Biyosorpsiyon izoterm modelleri biyosorbat ve biyosorbent arasındaki etkileşimler ve olası maksimum biyosorpsiyon kapasitesi üzerinde bilgilendirme yapmaktır. Freundlich

izotermi temel düzeyde heterojen yüzey enerjileri olan biyosorbentlerin yapısında bulunan biyosorpsiyonu tanımlar (Freundlich,1926: 5). Yapılan deneylerde kullanılan Freundlich modeline ait Nonlinear ve Lineer izoterm denklikleri aşağıda belirtilmiştir (Anastopoulos ve Kyzas, 2015: 81).

$$\text{Non-linear Freundlich: } q_e = K_f * C_e^{1/n} \quad (5.1)$$

$$\text{Lineer Freundlich: } \ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5.2)$$

Bu denklikte;

q_e = Birim biyokütle üzerinde tutulan birim madde ağırlığı (mg/g)

C_e = Biyosorplama olayı sonunda biyosorplanan maddenin denge halindeki derişimi (mg/L)

K_F = Freundlich biyosorpsiyon katsayısı

n = Karakteristik Freundlich izoterm sabiti

Langmuir izotermi biyosorbat yüzeyinde bulunan tüm bağlayıcıların adsorplanan molekülleri bir tabaka halinde adsorpladığını ve bağlayıcı birimlerin eşit afiniteye sahip olduğunu kabul eder. Bu izotermin özellikle vurguladığı nokta tek tabakalı biyosorpsiyon gerçekleştirildiğidir. Biyosorpsiyon gerçekleştiği sırada biyosorbat moleküllerinin biyokütleyle tutunduğunu ve yer değişikliği yapmadığını varsayar.

Biyokütleyi tek bir yüzey tabakası gibi görerek, tabakanın doyumluk seviyesine ulaşmasıyla maksimum biyosorpsiyonun gerçekleşeceğini kabul eder (Weber, 1972: 221). Hesaplamalarda kullanılan Non- Lineer Langmuir izoterm eşitlikleri Eşitlik (5.3) ve (5.4)'te verilmiştir.

$$\text{Non-linear Langmuir: } q_e = \frac{(q_m * K_L * C_e)}{(1 + K_L * C_e)} \quad (5.3)$$

$$\text{Lineer Langmuir: } \frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m} * K_L \right) + \left(\frac{1}{q_m} * C_e \right) \quad (5.4)$$

Bu eşitlikte;

q_e = Dengede adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_m = Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_e = Biyosorplama olayı sonunda biyosorplanan maddenin denge halindeki derişimi (mg/L)

K_L = Enerji ile ilgili Langmuir biyosorpsiyon sabiti

Kinetik modellemeler ise kesikli biyosorpsiyon prosesleri için en uygun koşullar tahmin edilmesine yardımcı olmaktadır. Kinetik modeller genellikle birçok parametre için hız kontrol hakkında bilgiler sunmaktadır. Yapılan tez çalışmasında genellikle yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik modellemeler kullanıldı. Bu modellemelerin eşitlikleri Eşitlik (5.5) ve (5.6)'da verilmiştir.

Nonlinear yalancı birinci dereceden model eşitliği:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (5.5)$$

Lineer Yalancı birinci dereceden model eşitliği:

$$\frac{\log(q_e - q_t)}{-k_1} = 2,303 t + \log q_e \quad (5.6)$$

Non-linear ve Lineer yalancı ikinci dereceden model denklıkları Denklik (5.7) ve (5.8)'de verilmiştir.

Non- linear Yalancı ikinci dereceden model denklığı:

$$q_t = \frac{k_2 * q_e^2 * t}{(1 + k_2 * q_e^2 * t)} \quad (5.7)$$

Lineer Yalancı ikinci dereceden model denklığı:

$$q_t = \frac{1}{k_2 * q_e^2 * t + \left(\frac{1}{q_e * t}\right)} \quad (5.8)$$

Bu denklemlerde;

q_t : t zamanında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g).

t: t zamanında adsorplanan miktar (dak)

k_1 : Yalancı birinci dereceden hız sabiti (dak^{-1})

k_2 : Yalancı ikinci dereceden hız sabiti (g/mgdak)

5.3.6. Biyosorbent karakterizasyonu

Biyosorpsiyon sonrası biyosorbentteki değişikliklerin incelenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniği ile mikroskobik analizler gerçekleştirildi. Bu amaçla 15 $\mu\text{g/mL}$ konsantrasyonunda ultra saf suda (pH 1,0) hazırlanmış fenol ile biyosorpsiyon işlemi 25°C’de 24 saat boyunca çalkalamalı ortamda gerçekleştirildi. Santrifüjleme ve süpernatant elde etme işlemleri bölüm 5.3.’ te anlatıldığı gibi yapıldı. Biyosorbent distile su ile yıkandı ve gece boyunca kurumaya bırakıldı.

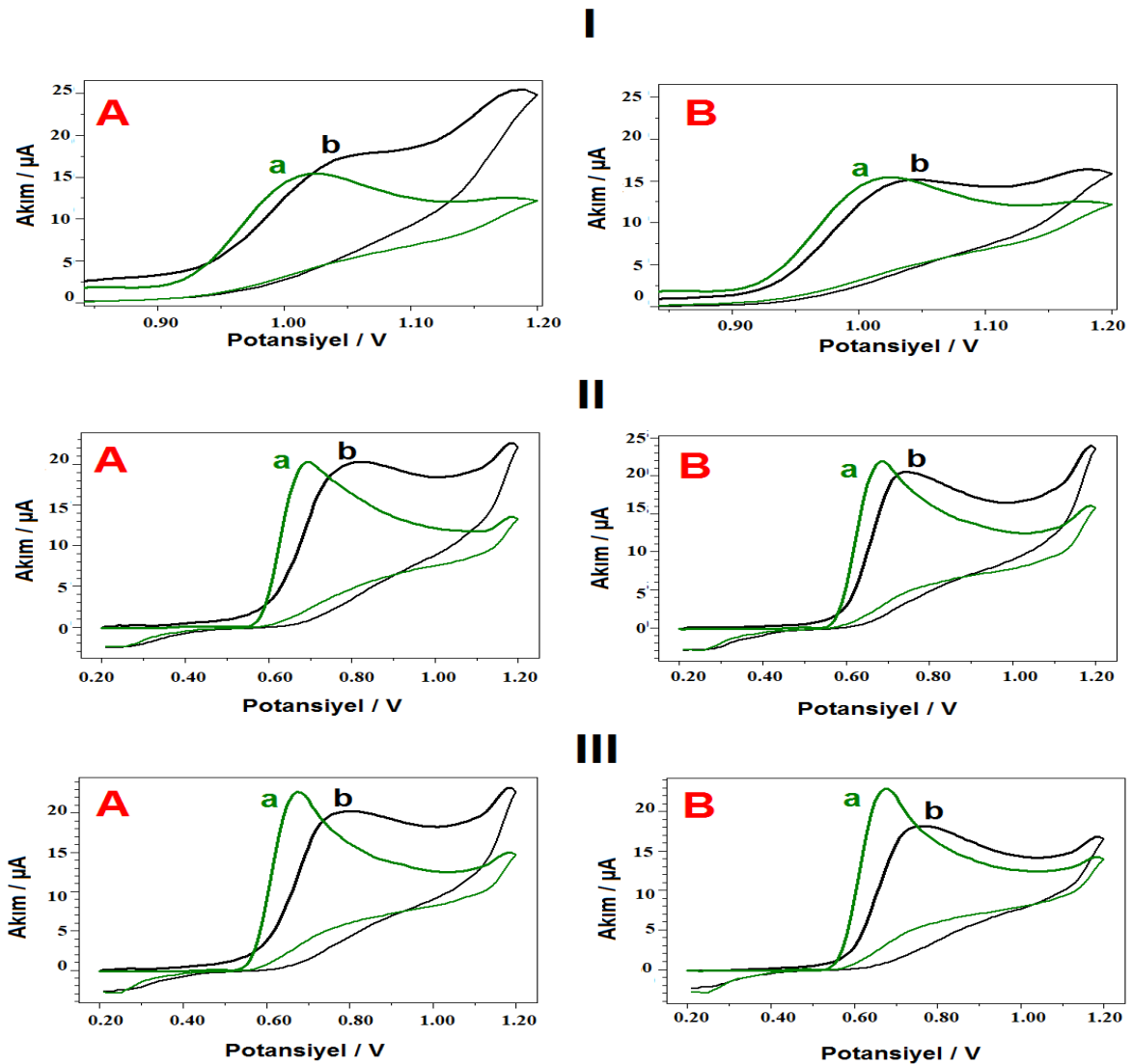
5.3.7. Fenol biyosorpsiyonunun elektrokimyasal analizi

Biyosorpsiyon işleminin elektrokimyasal analizleri amacıyla, biyosorpsiyon öncesi ve sonrası elde edilen 1mL süpernatant, 1mL PBS (pH 7,4) içeren 2 mL’lik elektrokimyasal hücre içerisine aktarıldı. PGE, referans elektrot ve yardımcı elektrottan oluşan üçlü elektrot sistemi elektrokimyasal hücreye aktarıldı ve ölçümler gerçekleştirildi. Tüm elektrokimyasal ölçümler dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile 0,5 V- +1,2 V potansiyel aralığında ve 50 mV/s tarama hızıyla gerçekleştirildi. Fenolün yükseltgenme sinyalinde meydana gelen azalışlar biyosorpsiyon işlemi açısından yorumlandı.

6. BULGULAR

6.1. Çalkalama ve pH'nın Fenol Biyosorpsiyonuna Etkisinin Elektrokimyasal Olarak İncelenmesi

Bölüm 5.3.1' de anlatıldığı gibi farklı pH değerlerine sahip ultra saf su ortamında ve hem statik hem de çalkalamalı ortamda biyosorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Biyosorpsiyon öncesi ve sonrasında elde edilen örnekler bölüm 5.3.7.' de anlatıldığı gibi CV yöntemi ile elektrokimyasal olarak analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.1.' de verilmiştir.



Şekil 6.1. 50 µg/mL Fenol Varlığında (I) pH 1,0; (II) pH 3,0 ve (III) pH 5,0 Ortamında (A) Çalkalamalı, (B) Statik Olarak 25 °C'de 24 Saat Boyunca Gerçekleştirilen

Biyosorpsiyon Öncesi (a) ve Sonrasında (b) CV Yöntemi ile Ölçülen Fenol Yükseltgenme Sinyallerine Ait Voltamogramlar

Bu çalışma sonucunda, biyosorpsiyon öncesi ve sonrasında ölçülen fenol sinyalleri, fenol sinyallerine ait pik potansiyeli değerleri ve % giderim değerleri Tablo 6.1.' de verilmiştir.

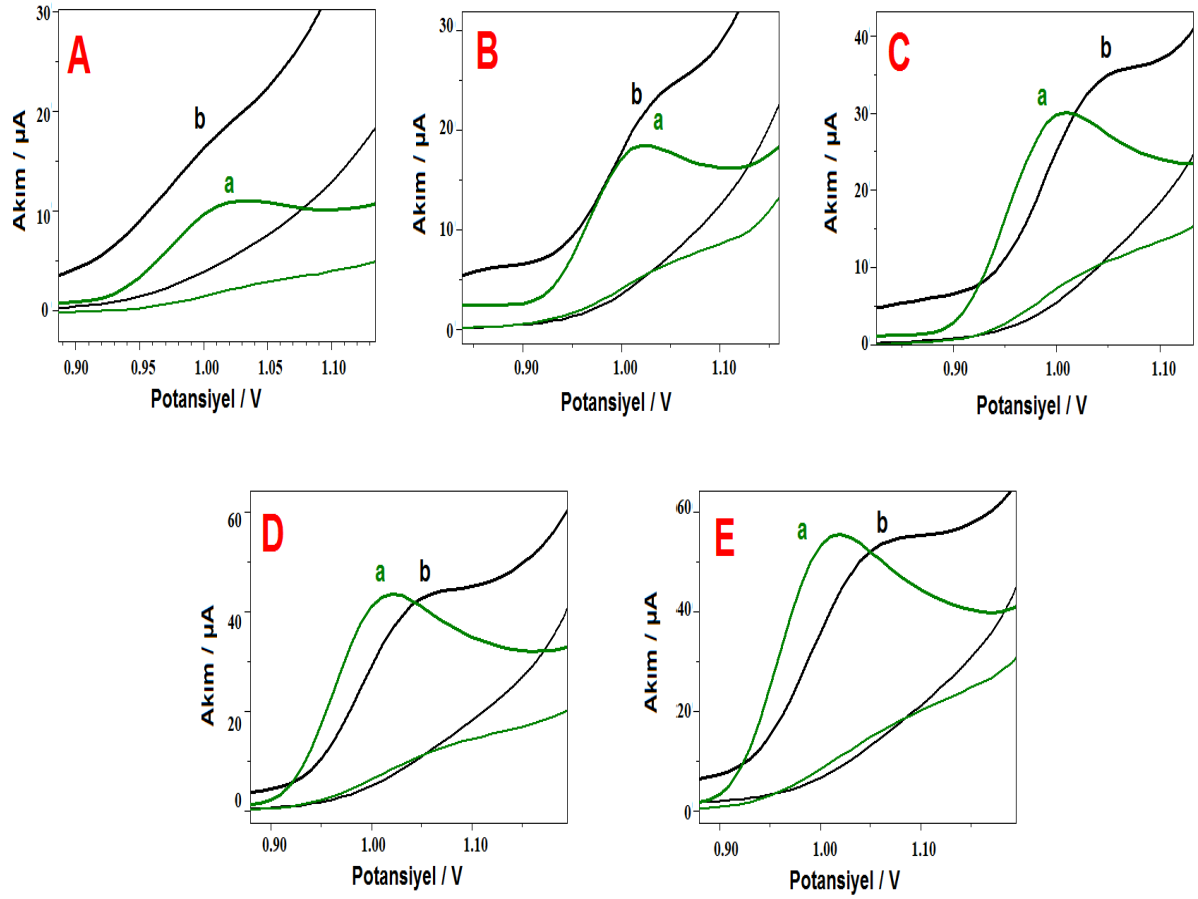
Tablo 6.1. 50 µg/mL Fenol Varlığında 25 °C’de 24 Saat Boyunca Gerçekleştirilen Biyosorpsiyon Öncesi ve Sonrasında Ölçülen Fenol Sinyalleri, Fenol Sinyallerine Ait Pik Potansiyeli Değerleri ve % Giderim Değerleri

		Çalkalamalı		Statik	
		Önce	Sonra	Önce	Sonra
pH 1,0	Fenol sinyali (µA)	17,46	8,45	17,34	12,71
	Fenol sinyaline ait pik potansiyeli (V)	1,02	1,03	1,02	1,02
	% giderim	%51,61		%26,72	
pH 3,0	Fenol sinyali (µA)	17,81	9,52	18,54	12,94
	Fenol sinyaline ait pik potansiyeli (mV)	0,69	0,80	0,69	0,75
	% giderim	%46,56		%30,23	
pH 5,0	Fenol sinyali (µA)	19,39	10,06	19,69	11,90
	Fenol sinyaline ait pik potansiyeli (mV)	0,68	0,80	0,68	0,76
	% giderim	%48,13		%39,58	

Bu çalışmada hem pH'nın hem de çalkalamanın fenol giderimine etkisi elektrokimyasal olarak analiz edilmiştir. Biyosorpsiyon öncesinde elde edilen fenol yükseltgenme sinyallerine bakıldığında, pH değerinin değişmesiyle fenol yükseltgenme sinyaline ait pik potansiyeli değerinin CV ölçümü için belirlenen potansiyel aralığında sola doğru kaydığı, yine bu pik potansiyeli değerlerinin özellikle çalkalamalı ortamda ve yüksek pH değerlerinde gerçekleştirilen biyosorpsiyon işlemi sonrasında belirgin bir değişiklik göstererek sağa doğru kaydığı görülmektedir. Her bir pH değerinde hem statik hem de çalkalamalı ortamda gerçekleştirilen biyosorpsiyon işlemi sonrasında hesaplanan fenol sinyalindeki azalışlar % giderim olarak Tablo 6.1.' de verilmiştir. En fazla giderimin pH 1,0 ve çalkalamalı ortamda gerçekleştiği görülmüş, çalışmalara bu koşullarda devam edilmiştir.

6.2. Fenol Konsantrasyonunun Biyosorpsiyona Etkisinin Elektrokimyasal Olarak İncelenmesi

Bölüm 6.1.' de anlatıldığı gibi farklı konsantrasyonlarda fenol varlığında biyosorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Her bir konsantrasyondaki fenol varlığında gerçekleştirilen biyosorpsiyon öncesi ve sonrasında elde edilen örnekler bölüm 5.3.7. de anlatıldığı gibi CV yöntemi ile elektrokimyasal olarak analiz edilmiştir. CV yöntemi ile elde edilen voltamogramlar Şekil 6.2.' de ve bu voltamogramlara ait sinyaller ile % giderim değerleri Tablo 6.2.' de verilmiştir.



Şekil 6.2. (A) 15 µg/mL, (B) 25 µg/mL, (C) 50 µg/mL, (D) 75 µg/mL ve (E) 100 µg/mL Fenol Varlığında Çalkalamalı Ortamda 25 °C’de 24 Saat Boyunca Gerçekleştirilen Biyosorpsiyon Öncesi (a) ve Sonrasında (b) CV Yöntemi ile Ölçülen Fenol Yükseltgenme Sinyallerine Ait Voltamogramlar

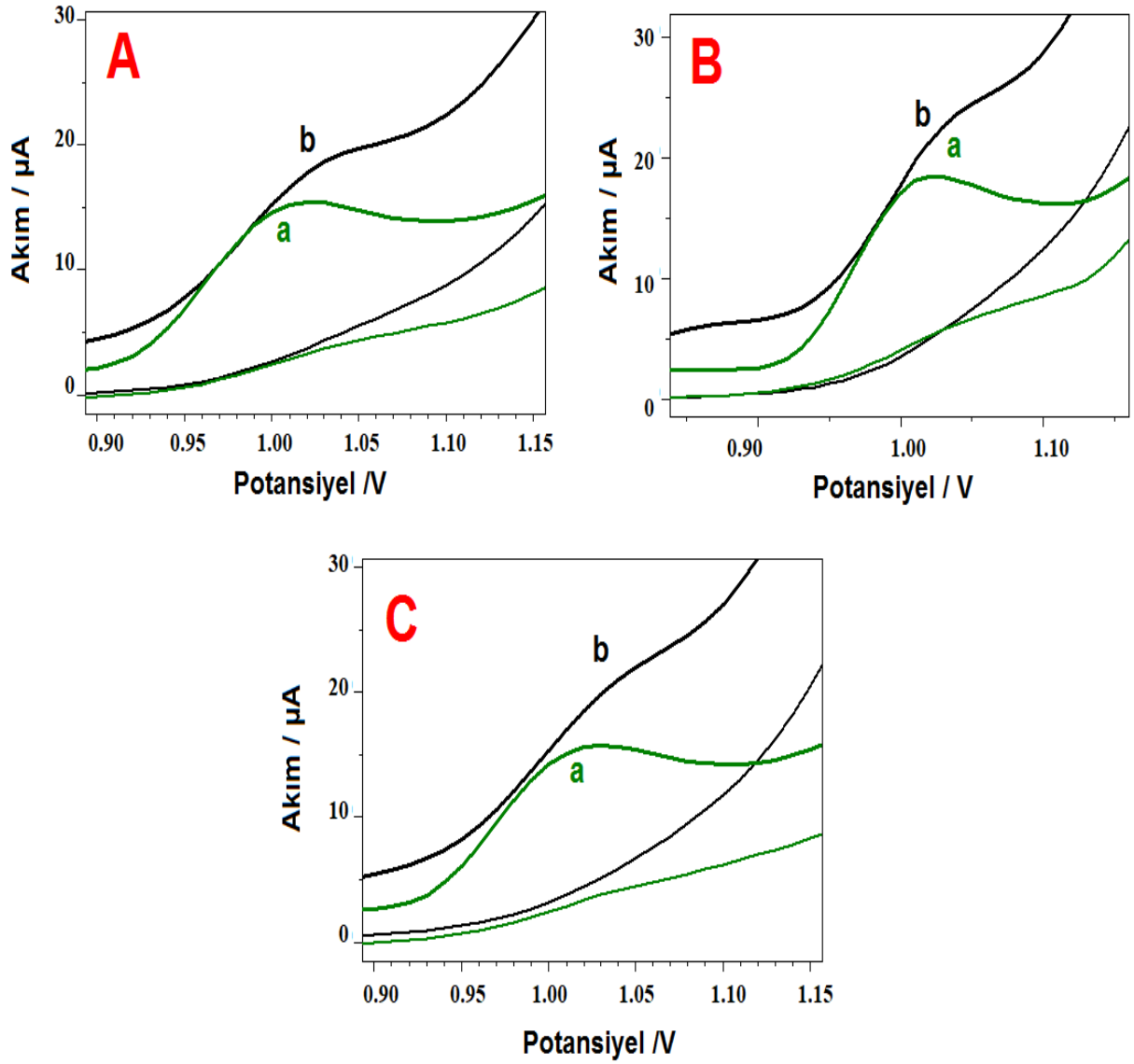
Tablo 6.2. Farklı Konsantrasyonlarda Fenol Varlığında Çalkalamalı Ortamda 25 °C’de 24 Saat Boyunca Gerçekleştirilen Biyosorpsiyon Öncesi ve Sonrasında CV Yöntemi ile Ölçülen Fenol Yükseltgenme Sinyalleri ve Sinyallere Dayalı Hesaplanan % Giderim Değerleri

Fenol konsantrasyonu ($\mu\text{g/mL}$)	Önce (μA)	Sonra (μA)	% Giderim
15	5,21	0,57	%89,01
25	8,64	2,91	%66,29
50	17,46	8,45	%51,61
75	28,88	12,85	%55,52
100	37,29	19,09	%48,79

Bu çalışmada fenol konsantrasyonu arttıkça ölçülen fenol sinyali hem biyosorpsiyon öncesi hem de sonrasında arttığı görülmüştür. % giderim değerlerinin konsantrasyon arttıkça azaldığı görülmüştür. Bu çalışmaya ait konsantrasyon aralığında en yüksek % giderim en düşük konsantrasyon seviyesi olan 15 $\mu\text{g/mL}$ fenol varlığında elde edilmiştir. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından çocukların içme suyunda bulunan 6 $\mu\text{g/mL}$ fenole 10 gün boyunca maruz kalması sonucunda herhangi bir yan etki görülmediği ve 2 $\mu\text{g/mL}$ konsantrasyon seviyesine kadar fenolün herhangi bir yan etkisinin görülmediği bildirilmiştir (EPA). Bu çalışmada fenol konsantrasyonu arttırıldıkça fenol sinyali de hem biyosorpsiyon öncesi hem de biyosorpsiyon sonrasında doğrusal olarak artmış olup, 6 $\mu\text{g/mL}$ konsantrasyon seviyesinden bir yüksek konsantrasyon seviyesi olan 15 $\mu\text{g/mL}$ fenol konsantrasyonu devam eden çalışmalar için seçilmiştir.

6.3. Sıcaklığın Fenol Biyosorpsiyonuna Etkisinin Elektrokimyasal Olarak İncelenmesi

Sıcaklığın fenol biyosorpsiyonuna etkisinin incelenmesi amacıyla, biyosorpsiyon işlemi 15 $\mu\text{g/mL}$ fenol varlığında farklı sıcaklıklarda bölüm 5.3.3.' de anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiş, biyosorpsiyon öncesi ve sonrasında elde edilen örneklerle gerçekleştirilen elektrokimyasal analizlere ait sonuçlar Şekil 6.3.' de ve Tablo 6.3.' de verilmiştir.



Şekil 6.3. 15 $\mu\text{g/mL}$ Fenol Varlığında (A) 5°C, (B) 25°C ve (C) 50°C’de Çalkalamalı Ortamda ve 24 Saat Boyunca Gerçekleştirilen Biyosorpsiyon Öncesi (a) ve Sonrasında (b) CV Yöntemi ile Ölçülen Fenol Yükseltgenme Sinyallerine Ait Voltamogramlar

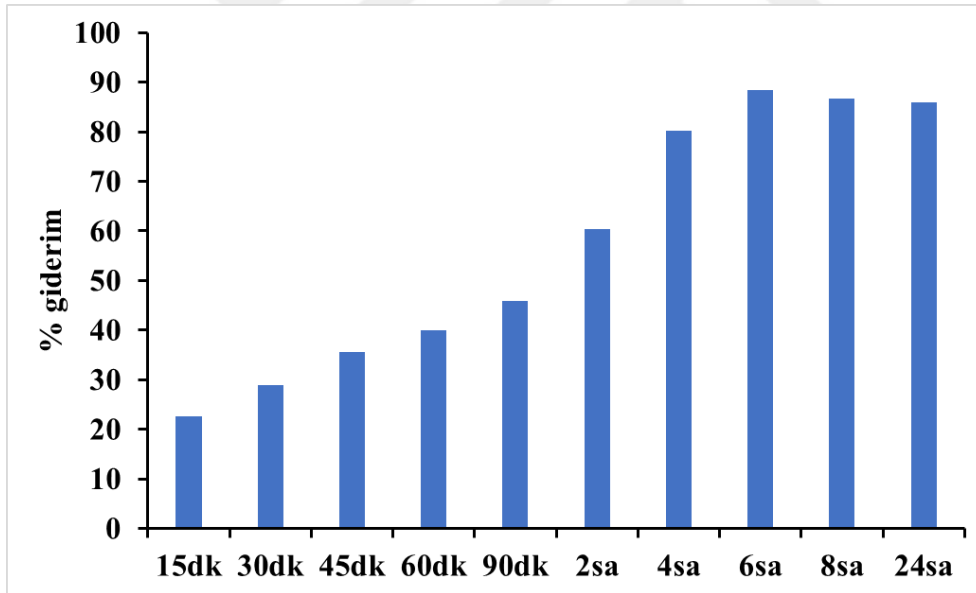
Tablo 6.3. 15 $\mu\text{g/mL}$ Fenol Varlığında 5°C, 25°C ve 50°C’ de Çalkalamalı Ortamda ve 24 Saat Boyunca Gerçekleştirilen Biyosorpsiyon Öncesi ve Sonrasında CV Yöntemi ile Ölçülen Fenol Yükseltgenme Sinyalleri ve % Giderim Değerleri

	Önce (µA)	Sonra (µA)	% Giderim
5°C	7,32	3,01	%56,39
25°C	5,43	0,62	%88,77
50°C	7,14	1,72	%75,28

Sıcaklığın fenol biyosorpsiyonuna etkisinin elektrokimyasal olarak incelendiği bu çalışmada, en fazla fenol gideriminin 25°C’de gerçekleştiği saptanmıştır. Çalışmalara 25°C sıcaklığı ile devam edilmiştir.

6.4. Temas Süresinin Fenol Biyosorpsiyonuna Etkisinin Elektrokimyasal Olarak İncelenmesine Yönelik Elde Edilen Bulgular

Fenol biyosorpsiyonu farklı sürelerde bölüm 5.3.4.’ de anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir. Biyosorpsiyon öncesi ve sonrasında elde edilen örneklerle gerçekleştirilen elektrokimyasal analizlere ait sonuçlar Şekil 6.4.’te verilmiştir.



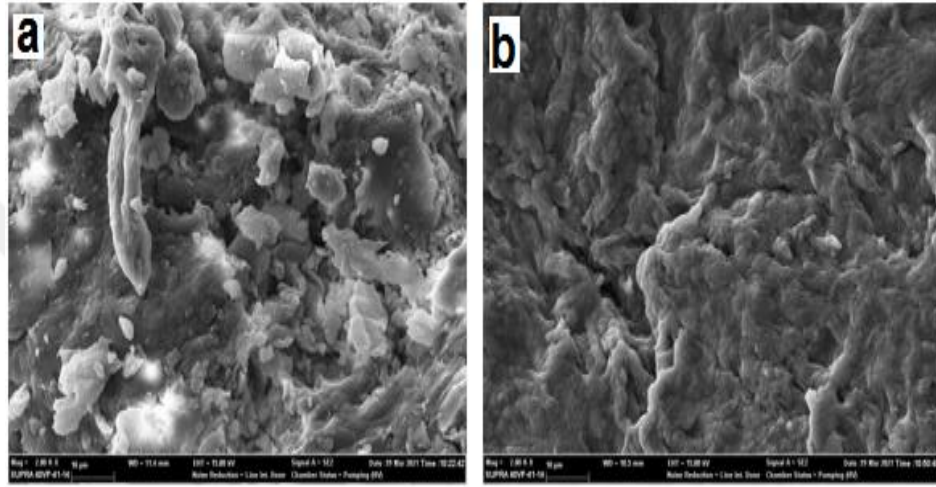
Şekil 6.4. 15 µg/mL Fenol Varlığında 25°C’de Çalkalamalı Ortamda ve Farklı Süreler Boyunca Gerçekleştirilen Biyosorpsiyon Öncesi ve Sonrasında CV Yöntemi ile Ölçülen Fenol Yükseltgenme Sinyallerine Dayalı Hesaplanan % Giderim Değerleri

Bu çalışmada, temas süresi arttıkça biyosorpsiyonun daha efektif bir şekilde gerçekleştirilebilmiş, ancak 6 saat sonrasında % giderim en yüksek seviyeye ulaşmış (%88,36)

ve süre uzadıkça biyosorpsiyon etkinliğinde artış gözlemlenmemiştir. 6 saat biyosorpsiyon süresi bu çalışma için optimum olarak belirlenmiştir.

6.5. Biyosorbentin Fenol Biyosorpsiyonu Öncesi ve Sonrasında Mikroskobik Karakterizasyonu

Optimum koşullar altında gerçekleştirilen biyosorpsiyon öncesi ve sonrasında biyosorbent bölüm 5.3.6.' da anlatıldığı gibi SEM tekniği ile mikroskobik olarak karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.5.' de verilmiştir.



Şekil 6.5. 15 µg/mL fenol varlığında 25°C’de çalkalamalı ortamda ve 6 saat boyunca gerçekleştirilen biyosorpsiyon öncesi (a) ve sonrasında (b) biyosorbente ait SEM görüntüleri.

Büyütme 2000x, hızlandırma potansiyeli 10 kV’ dur.

Şekil 6.5.’ de biyosorbentin biyosorpsiyon öncesi tüm diğer organik moleküllerde olduğu gibi gözenekli yapısı net bir şekilde görülebilmektedir (Ighalo and Adeniyi, 2020). Fenol biyosorpsiyonu sonrasında ise bu gözenekler kapanmış ve biyosorbentin yüzeyi fenol ile kaplanmıştır.

6.6. Biyosorpsiyon İzoterm ve Kinetik Hesaplamaları

6.6.1. Biyosorpsiyon İzotermi

Tez çalışmasında biyosorpsiyon mekanizmasında yaygın olarak kullanılan Freundlich ve Langmuir izotermi çalışılmıştır. Bu izoterm hesaplamalarını içeren bilgiler Tablo 6.4.’de verilmiştir. Fenolün biyosorbent üzerinde adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izotermine ait korelasyon değerleri sırasıyla 0,975 ve 0,977 olarak hesaplanmıştır. Literatürde yapılan bir çalışmada pirinç değirmeni kalıntısı, buğday değirmeni kalıntısı ve muz kabukları atıklarının fenol giderme etkinlikleri araştırılmıştır (Girish, and Ramachandramurthy,

2013: 275). Yapılan tez çalışmasından elde edilen sonuçlara benzer şekilde bu çalışmada da fenol biyosorpsiyonunun Freundlich izoterm modeline uygun olduğu saptanmış olup, bu çalışmada kullanılan tüm katı atıklar değerlendirildiğinde en yüksek fenol giderim kapasitesi 6.189 mg/g olarak belirlenmiştir. Freundlich izotermi ile uyumluluk sonucuna göre fenolün biyosorbent yüzeyine adsorpsiyonu heterojen bir işlemdir (L. Tabana, vd., 2020: 4273).

Tablo 6.4. Fenol Biyosorpsiyonu İzoterm Hesaplamaları

	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\max}$	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
	(mg/g)	(L/mg)		(L/mg)		
Biyosorbent	9,52	1,06	0,975	36,198	0,964	0,977

6.6.2. Biyosorpsiyon Kinetikleri

Tez çalışmasındaki biyosorpsiyon deneyleri neticesinde elde edilen değerler kullanılarak yalancı birinci ve ikinci dereceden biyosorpsiyon kinetik modellerinin hesaplamaları yapılmıştır. Yalancı birinci derece modelin korelasyonu 0,962 olarak hesaplanırken, deneysel q_{exp} değeri 33,70 mg/g ve hesaplanan q_{ecal} değeri 13,97 mg/g olarak bulunmuştur. Bu iki değer birbirine yakın değildir. Öte yandan yalancı ikinci dereceden model için hesaplanan korelasyon değeri 0,977 olarak bulunmuş ve bu değer yalancı birinci dereceden korelasyondan daha yüksektir. Ayrıca, yalancı ikinci derece modeli hesaplamalarında deneysel q_{exp} değeri 33,70 mg/g ve hesaplanan q_{ecal} değeri 33,33 mg/g olarak saptanmıştır. Hem deneysel hem de hesaplanan q_e değerleri birbirine çok yakındır. Bu nedenle atık biyosorbent üzerindeki fenol biyosorpsiyonu yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygundur (Tablo 6.5.). Yakın zamanda Kumar vd. (2021), fenol bileşiklerinin atık meyve kabuğu kaynaklı adsorban tarafından adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğunu göstermiştir (Kumar, N. S. 2021: 2586). Bu çalışmanın kinetik model hesaplamalarının sonuçları en son literatür sonuçlarıyla örtüşmektedir.

Tablo 6.5. Fenol Biyosorpsiyonu Kinetik Hesaplamaları

	Yalancı birinci derece model				Yalancı ikinci derece model			
	$q_{e_{cal}}$	$q_{e_{exp}}$	k_1	R^2	$q_{e_{cal}}$	$q_{e_{exp}}$	k_2	R^2
Biyosorbent	13.97	33.70	0.6909×10^{-3}	0.962	33.33	33.70	1424.44	0.976

7. SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında yapılan çalışmalar ile hem bir fabrika atığının geri kazanımıyla bir çevresel kirleticisi olan fenolün giderimine yönelik çalışmalarda kullanılabilecek bir biyosorbent, ekstra kimyasal madde kullanımı ve yüksek sıcaklık uygulamaları gibi çevresel yük oluşturacak deneysel adımlardan uzak bir şekilde geliştirilebilmiş, hem de bu biyosorbent kullanılarak fenol giderimi elektrokimyasal olarak ucuz, pratik ve hassas bir şekilde çevre dostu ve çalışan dostu bir metodoloji ile izlenebilmiştir. Literatürde fenolün biyosorpsiyon yöntemi ile giderimine yönelik (Singh ve Balomajumder, 2017: 14; Villegas, 2016: 160; Karatay vd., 2014: 1225) ve fenolün elektrokimyasal tayinine yönelik (Goulart vd., 2017; Shahbakhsh & Noroozifar 2018; Liu vd., 2013; Yadav vd., 2016; Bo ve Zhibo, 2020; Wen vd., 2020; Congur 2021; Congur ve Gül., 2021; Wang vd., 2020; Zhang vd., 2019; Zhu vd., 2019; Calam 2020) pek çok çalışma bulunmakla birlikte, fenol biyosorpsiyonunun elektrokimyasal tayinine yönelik herhangi bir çalışma rapor edilmemiştir. Bu bağlamda bu tez çalışması kapsamında yapılan tüm deneysel uygulamalar bu alanda yapılacak çalışmalara yön verici niteliktedir.

Sihem ve arkadaşları 2 saat içerisinde fenol giderimini maksimum %70 giderim oranı ile gerçekleştirebilecek bir tahıl yan ürünlerine dayalı biyosorbent geliştirmişlerdir. Ancak bu biyosorbentin tasarımı sırasında 600 °C gibi yüksek sıcaklık uygulamaları gerekmektedir. Çalkalamalı ortam ve pH'nın etkisi, fenol konsantrasyonunun etkisi, sıcaklık ve temas süresinin etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, herhangi bir sıcaklık uygulaması gerekmeksizin (oda sıcaklığında, 25°C) ve literatürde yer alan diğer çalışmalara kıyasla (Singh ve Balomajumder, 2017: 14; Karatay vd., 2014: 1225) 6 saat gibi daha kısa bir sürede fenol biyosorpsiyonu maksimum %88,36 giderimle gerçekleştirilebilmiştir.

Goulart ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları çalışmada optimum pH değerini 3 olarak belirmemişler ve tez çalışmasında belirlenen optimum pH değerine göre nötr faza daha yakın bir sonuç elde etmişlerdir. Ayrıca yaptıkları deneylerde 70°C dereceye var sıcaklıklar

kullanılırken tez çalışmasında yapılan tüm deneyler oda sıcaklığında, ön işlem süresi ise 12 saat gibi uzun sürelerde gerçekleştirilmiştir. 5 ile 100 mV/s tarama hızı kullanmışlarsa bile yapılan tez çalışmasında sabit 50 mV/s tarama hızıyla çalışılmıştır. Kullandıkları elektrot modifiye edilmiş olduğu için ön hazırlık şartı gerektirmektedir fakat yapılan tez çalışmasında kullanılan kalem grafit elektrotun geliştirilmesi için hiçbir ön işlem veya bir malzeme modifikasyonuna ihtiyaç duyulmamış, herhangi bir enzim ya da benzeri bir reseptör molekül kullanılmaksızın fenol dönüşümlü voltametri yöntemi ile kalem grafit elektrotlarla tayin edilebilmiştir.

Hem bir fabrika atığının kullanılması hem de kısa sürede ve sıcaklık uygulaması olmaksızın giderimin efektif bir şekilde gerçekleştirilmesi açısından biyosorpsiyon işlemine ait operasyonel maliyetler minimuma indirgenebilmiştir. Biyosorpsiyonun pratik, ucuz, hassas ve örnek başında analizini gerçekleştirebilmek amacıyla geliştirilen ve tek kullanımlık PGE'lere dayalı elektrokimyasal analiz sistemi ile fenol biyosorpsiyonu başarılı bir şekilde izlenebilmiştir. PGE'lerle ve CV yöntemi ile gerçekleştirilen elektrokimyasal analizler sadece 40 saniye sürmüştür. Ek olarak PGE'lerin geliştirilmesi için hiçbir ön işlem ya da bir malzeme modifikasyonuna ihtiyaç duyulmamış, herhangi bir enzim ya da benzeri bir reseptör molekül kullanımı olmaksızın fenol CV yöntemi ile PGE'lerle tayin edilebilmiştir. Böylece PGE'lere dayalı geliştirilen elektrokimyasal sensör sistemi ile biyosorpsiyonun sahada pratik bir şekilde izlenmesini sağlayabilecek bir yeni analiz platformu bu tez kapsamında geliştirilebilmiştir (Silhem vd., 2012: 1139).

Optimum deneysel koşullarda gerçekleştirilen mikroskobik karakterizasyon çalışması sonucunda ise biyosorbentin gözenekli yapısının biyosorpsiyon sonrasında kaplanarak fenol gideriminin başarılı bir şekilde gerçekleştirilebildiği tespit edilmiştir. Böylece elektrokimyasal ve mikroskobik sonuçların birbiri ile uyumlu olduğu ve biyosorpsiyonun geliştirilen biyosorbent ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilebildiği gösterilmiştir.

Bu çalışma, su kaynaklarının hızla azaldığı ve çevresel felaketlerin çoğaldığı günümüz dünyasında, endüstriyel aktivitelerin sonucu olarak ortaya çıkan kirleticilerin çevresel kaynaklardan pratik bir şekilde giderimi ve bu giderimin örnek başında, hızlı, ucuz ve çalışan ve doğa dostu bir yöntemle izlenebilmesi açısından gelecek çalışmalara öncülük etme niteliğindedir.

KAYNAKÇA

Ahmad, AL., Bhatia, S., Ibrahim, N., & Sumathi, S. (2005). Adsorption of Residual Oil From Palm Oil Mill Effluent Using Rubber Powder, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 22(3), 371-379.

Akar, T., & Divrikoglu, M. (2010). Biosorption Applications of Modified Fungal Biomass for Decolorization of Reactive Red 2 Contaminated Solutions: Batch and Dynamic Flow Mode Studies. *Bioresource Technology*, 101, 7271-7277.

Akbaş, H. (2014). *Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Renk Gideriminin İncelenmesi*. Namık Kemal Üniversitesi Çevre Mühendisliği Yüksek Lisans Tezi, 28.

Akçay, B.K. (2015). *İvabradin Etkin Maddesinin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve Voltametrik Yöntemler ile Tayini*. Atatürk Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, 36.

Akın, A. B. (2020). *Kil ve Aktif Çamur Bir Arada Kullanılarak Kompozit Adsorbentlerin Üretilmesi ve Endüstriyel Atıksulardaki Çeşitli Kirleticilerin Gideriminde Uygulamalarının Araştırılması*. Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Doktora Tezi, 112.

Aladağ, N. (2016). *Nanolif Kaplı Kalem Grafit Biyosensör Yüzeyinde Spesifik Nükleik Asit Dizilerinin Hibridizasyonunun Elektrokimyasal Olarak Tespiti*. Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı Doktora Tezi, 23.

Ambaye, A. D., Kefeni, K. K., Mishra, S., Nxumalo, E., & Ntsendwana, B. (2020). Recent developments in nanotechnology-based printing electrode systems for electrochemical sensors. *Talanta*, 225, 121951.

Ammary B.Y. (2005). Treatment of Olive Mill Wastewater Using Anaerobic Sequencing Batch Reactor. *Desalination*, 177, 1(3), 157–165.

Anastopoulos, I., & Kyzas, G. (2015). Progress in Batch Biosorption of Heavy Metals onto Algae, *Journal of Molecular Liquids*, 209, 77-86.

Atkins, P. (2015). *Chemistry: a very short introduction*. Oxford University Press, 38.

Avcu, F. (2010). *Atıksulardaki Fenolün Elektrooksidasyon ile Arıtılması için Elektroaktif Elektrot Geliştirilmesi*. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 29.

Awad, A. M., Jalab, R., Benamor, A., Nasser, M. S., Ba-Abbad, M. M., El-Naas, M., & Mohammad, A. W. (2020). Adsorption of Organic Pollutants by Nanomaterial-based Adsorbents: An overview. *Journal of Molecular Liquids*, 112335, 301.

Ayed, L., Asses, N., Chammem, N., Othman, N.B., & Hamdi, M. (2017). Advanced Oxidation Process and Biological Treatments for Table Olive Processing Wastewaters: Constraints and a Novel Approach to Integrated Recycling Process: A Review, *Biodegradation*, 28(2-3), 125-138.

Balcı, M. (2010). *Fenol Tayini İçin Elektrokimyasal Yöntem Geliştirilmesi*. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 89.

Barın, A.Y. (2006). *Fenolün Sulu Ortamlardan Koagülasyon Yöntemi ile Uzaklaştırılması*. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans Tezi, 91.

Barlas, N. (2010). *Adapte Bakteri Kültürleri Kullanımının Deşarj Noktalarında Su Kalitesi Üzerinde İyileştirici Etkilerinin Araştırılması*. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 32.

Baysal, G. (2020). *3-Amino-1, 2, 4-Triazol-5-Tiyol ile Modifiye Edilen Kalem Grafit Elektrot Yüzeyinde 2-Nitrofenol'ün Elektrokimyasal Davranışı ve Tayini*. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, 83.

Bo, Z., & Zhibo, T. (2020). Synthesis of Au Nanoparticles Decorated Carbon Nanotubes as an Electrochemical Sensor for Phenol Determination in Petrochemical Wastewater. *International Journal Electrochem. Science*. 15, 6180.

Boczka, G., & Fernandes, A. (2017). Wastewater Treatment by Means of Advanced Oxidation Processes at Basic pH Conditions, A Review. *Chemical Engineering Journal*, 320, 608-633.

Burak, M., & Çimen, Y. (1999). Flavonoidler ve Antioksidan Özellikleri. *Türkiye Klinikleri Tıp Bilimleri Dergisi*, 19, 296-304.

Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C., & Arrighi, L. (2008). Technologies for the Removal of Phenol From Fluid Streams: A Short Review of Recent Revelopment. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 265-288.

Bülbül, G., & Aksu, Z. (1997). Atıksulardaki Fenol Kirliliğinin Serbest ve Ca-Aljinata Tutuklanmış P. putida ile Giderilmesinin Kesikli Karıştırmalı Tepkime Kabında Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi. *Turkish Journal Engineering Environmental Science*, 21, 175-181.

Calam, T. T. (2020). Investigation of the Electrochemical Behavior of Phenol Using 1H-1, 2, 4-Triazole-3-Thiol Modified Gold Electrode and Its Voltammetric Determination, *Journal of Gazi University Faculty of Engineering and Architecture*, 35:2, 835.

Can, O. T. (2020). Fenol Çözeltisinin Farklı Elektrotlar Kullanılarak Elektrooksidasyonu. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 9(2), 952-957.

ChemSrc. (2021).Safranin O'nun Fiziksel Özellikleri [Erişim: 22.06.2021,https://www.chemsrc.com/en/cas/477-73-6_244097.html].

Congur, G. (2021) Development of a Novel Methyl Germanane Modified Disposable Sensor and Its Application for Voltammetric Phenol Detection, *Surfaces and Interfaces*, 25, 101268.

Congur, G., & Gül, Ü. D. (2021). Phenol Monitoring in Water Samples Using an Inexpensive Electrochemical Sensor Based on Pencil Electrodes Modified With DTAB Surfactant, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105804.

Congur, G., Eksin, E., & Erdem, A. (2019). Chitosan Modified Graphite Electrodes Developed for Electrochemical Monitoring of Interaction Between Daunorubicin and DNA. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 22, 100255.

Çelik, Y., & Şahin, S. (2020). Endokrin Bozucu Bir Kimyasal Olan Bisfenol A'nın Sağlık Üzerine Etkileri. *STED/Sürekli Tıp Eğitimi Dergisi*, 29(6), 439-445.

Çelikkalkan, E. (2002). *Zeytinyağı Üretim proses Atıksularının Fizikokimyasal Ön Arıtımı*. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Yüksek Lisans Tezi.

Çongur, G. (2012). *Nükleik Asit Analizleri İçin Elektrokimyasal Sensör Teknolojilerinin Geliştirilmesi*, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 7.

Deliktaş, E., & Yavuz, Y. (2021). Ti/RuO₂ Karışık Metaloksit Elektrot Kullanılarak Elektrokimyasal Oksidasyon ile Boyarmadde Giderimine NaCl Destek Elektrolitinin Etkisi ve Toksik Etkilerin Değerlendirilmesi. *Eurasian Journal of Biological and Chemical Sciences*, 4(1), 16-20.

Deng, L., Su, Y., Su, H., Wang, X., & Zhu, X. (2007). Sorption and Esorption of Lead(II) From Wastewater by Green Algae *Cladophora Fascicularis*, *Journal of Hazardous Materials*, 143: 220-225.

Dereli, R. K., Özgün, H., Erşahin, M. E., Koyuncu, İ., Altınbaş, M., & Öztürk, İ. (2017). Evaporasyon Prosesinin Maya Endüstrisi Atık su Karakterizasyonu ve Arıtılabilirliğine Etkisi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 19(56), 389-398.

Dinçyürek, Ö., & Bayat, B. (2009). *Termik Santral Uçucu Kül Tiplerinin Atık Sulardaki Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderim Etkinliklerinin Karşılaştırılması*. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 20(2).

Doğan, M., Abak, H., & Alkan, M. (2009). Adsorption of Methylene Blue onto Hazelnut Shell: Kinetics, Mechanism and Activation Parameters, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 172-181.

Doğanay, M. (2013). *Kâğıt Atıksularının Palmiye Kabuğu Kökenli Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Arıtılması*. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Dölgen, D., & Alpaslan, M. N. (2020). Sofralık Zeytin Üretiminden Kaynaklanan Atık suların Özellikleri ve Arıtma Yöntemleri. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 8(4), 1312-1323.

Dueraning, A., Kanatharana, P., Thavarungkul, P., & Limbut, W. (2016). An Environmental Friendly Electrode and Extended Cathodic Potential Window for Anodic Stripping Voltammetry of Zinc Detection. *Electrochimica Acta*, 221, 133-143.

Durna, E., & Nevim, G. (2021). Lastik Üretiminden Kaynaklanan Yüzey Aktif Madde İçeren Atık Suların Koagülasyon Bazlı Arıtma Alternatiflerinin PROMETHEE Yaklaşımı ile

Değerlendirilmesi. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10(1), 23-32.

Dursun, A. Y., & Kalaycı, Ç. S. (2005). Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies on the Adsorption of Phenol Onto Chitin. *Journal of Hazardous Materials*, 123, 151-157.

EPA. (2002). Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories. *United States Environmental Protection Agency, EPA Method 8041 A, 2000, Phenols by Gas Chromatography*.

Erdem, A., Ariksoysal, D. Ö., Karadeniz, H., Kara, P., Sengönül, A., Sayiner, A. A., & Özsöz, M. (2005). Electrochemical Genomagnetic Assay for the Detection of Hepatitis B Virus DNA in Polymerase Chain Reaction Amplicons by Using Disposable Sensor Technology, *Electrochemistry Communications*, 7: 817.

Erdem, S., Yarımtepe, C. C., & Öz, N. A. (2015). Zeytin Karasuyunun Arıtım Yöntemleri. *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 1, 81-110.

Freundlich, H. (1926). Colloid and Capillary Chemistry, *Methuen London*, 5.

Goulart L. A., Gonçalves R., Correa A. A., Pereira E. C. & Mascaro L. H. (2017). Synergic Effect of Silver Nanoparticles and Carbon Nanotubes on the Simultaneous Voltammetric Determination of Hydroquinone, Catechol, Bisphenol A and Phenol, *Microchimica Acta*, 185:1, 12.

Gögüş, F., Özkaya, M.T., & Ötleş, S. (2009). Zeytinyağı. Eflatun Yayınevi, Ankara, 274.

Gönen, F. (2000). *Endüstriyel Atıksulardaki Fenol ve Ağır Metal İyon Karışımlarının, Granüler Aktif Karbon ve Mikroorganizma Sistemlerine Adsorpsiyonunun Dolgulu Kolon Reaktörde İncelenmesi*. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Gül, Ü. D., İlhan. S., & Filik İ. C., (2019). Optimization of Biosorption Conditions for Surfactant Induced Decolorization by Anaerobic Sludge Granules. *Tenside Surfactants and Detergents*, 56(3), 188 – 196.

Gümüş, D. (2007). Elektrokimyasal Oksidasyon Yöntemi ile Fenol ve 4-klorofenol Giderimi. *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*.

Hameed, B.H., Ahmad, A.A., & Aziz N. (2007). Isotherms, Kinetics and Thermodynamics of Acid Dye Adsorption on Activated Palm Ash. *Chemical Engineering Journal*, 133, 1-3, 195-203.

Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A. B., Cansaran-Duman, D., & Aras, S. (2012). Biyosorpsiyon, Adsorpsiyon ve Fitoremediasyon Yöntemleri ve Uygulamaları. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69(4) 235-253.

Ighalo J.O., & Adeniyi A.G. (2020). A Mini-review of the Morphological Properties of Biosorbents Derived from Plant Leaves SN Applied Sciences 2, 509.

İkizoğlu E., & Haskök S. (2005). Zeytin Karasuyunun Fiziksel, Kimyasal ve İleri Oksidasyon Yöntemleri ile Arıtımı, *Su ve Çevre Teknolojileri Dergisi*, 4, 36-40.

İlhan, F., Kurt, U., Apaydın, Ö., Arslankaya, E, & Gönüllü, M.T. (2007). Elektrokimyasal Arıtım ve Uygulamaları: Katı Atık Sızıntı Suyu Çalışması. *TÜRKAY AB Sürecinde Türkiye’de Katı Atık Yönetiminde Çevre Sorunları Sempozyumu*, 7.

İmecik, Z., Dığrak, M., & Halipçi, H. N. (2014). Metilen Mavisi'nin Sulu Ortamdan Platanus Orientalis L. Biyoması Kullanılarak Giderimi. *Karaelmas Science & Engineering Journal*, 4:2, 64-69.

Ji, D., Shi, Z., Liu, Z., Low, S. S., Zhu, J., Zhang, T., Yu, X., Chen, Z., Lu, Yanli., Lu, D., & Liu, Q. (2020). Smartphone-based Square Wave Voltammetry System with Screen-printed Graphene Electrodes for Norepinephrine Detection. *Smart Materials in Medicine*, 1, 1-9.

Kaewket, K., Maensiri, S., & Ngamchuea, K. (2020). Adsorptive Stripping Voltammetry at Microporous Carbon: Determination and Adsorption Characteristics of Environmental Contaminants, *Colloid and Interface Science Communications*, 38, 100310.

Kang, J., Kim, T., Tak, Y., Lee, J. H., & Yoon, J. (2012). Cyclic Voltammetry for Monitoring Bacterial Attachment and Biofilm Formation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(2), 800-807.

Karacakaya, P. Y., & Dönmez, G. T. D. (2009). *Bazı Siyanobakterilerin Organik Kirletici Giderim Etkinliklerinin Arttırılması*. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı Doktora Tezi.

Karadağ, E. K. (2009). *Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Karışım Halindeki Tekstil Boyar Maddelerinin Renk Giderimi*. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 17.

Karahan, Ö., Doğruel, S., Dülekürgen, E., & Orhon, D. (2008). COD Fractionation of Tannery Wastewaters- Particle Size Distribution, Biodegradability and Modeling. *Water Research*, 42.

Karatay, S. E., Gül, Ü. D., & Dönmez, G. (2014). Stimulation of Phenol Removal Efficiency of *Aspergillus Versicolor* by Surfactants, a Promising Way to Treat Phenol-containing Waste Waters. *Journal of Surfactants and Detergents*, 17(6), 1223-1228.

Kasırğa, E. (1988). *Zeytinyağı Endüstrisi Atık sularının Biyolojik Stabilizasyon Yöntemi ile Arıtılması ve Kinetik Model Geliştirilmesi*, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.

Katal, R., & Pahlavanzadeh, H. (2011). Influence of Different Combinations of Aluminum and Iron Electrode on Electrocoagulation Efficiency: Application to the Treatment of Paper Mill Wastewater. *Department of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University*, 265, 199-205.

Kaya, Ş. (2018). *Elektrooksidasyon Yöntemi ile Fenol Gideriminin İncelenmesi*. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.

Kayacan, S. 2007. *Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyarmaddelerin Uzaklaştırılması*. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 84.

Kayserili, Z. (2011). *Karbon Nanotüpler ile Bazı Fenol Bileşiklerinin Giderilmesi*. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi.

Kılıç M. Y., Kaya G., & Kestioğlu K. (2009). Kimyasal, Biyolojik ve İleri Arıtma Yöntemleri ile Zeytin Karasuyunun Arıtımına Yönelik Bir Envanter Çalışması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 14(2).

Koban., B. (2006). *Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Yüzey Aktif Maddelerin H₂O₂/UV-C Prosesi ile Kimyasal ve Biyolojik Arıtılabilirliği*. Doctoral Dissertation, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.

Kocaer, F. O., & Alkan, U., (2002). Boyarmadde İçeren Tekstil Atık Sularının Arıtım Alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7, 47-55.

Kumar, S., Kumari, A., Pandey, & S., Gaur, A. (2016). Role of Reactive Extraction in Removal of Phenol From Wastewater. *Emerging Trends in Chemical Engineering STM Journals*, 3(1), 19-25,

Kurtoğlu, C., Ceylan, F., Cömertpay, S., & Akyol, İ. (2020). 2, 4-Diklorofenoksi Asetik Asit (2, 4-D) Uygulanmış Topraktan İzole Edilen Bakterilerin 2, 4-d Biyokimyasal Yıkım Kabiliyetlerinin İncelenmesi. *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 21(2), 292-300.

Langmuir, L. 1918. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum,

Li M., Feng C., Hu W., Zhang Z., & Sugiura N. (2009). Electrochemical Degradation of Phenol Using Electrodes of Ti/RuO₂-Pt and Ti/IrO₂-Pt, *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 455-462.

Liu, J., Chen, Y., Guo, Y., Yang, F. & Cheng, F. (2013). Electrochemical Sensor for O-Nitrophenol Based on β -cyclodextrin Functionalized Graphene Nanosheets. *Journal of Nanomaterials*, 5.

Lobal Chemie. (2021). *Safranin O Moleküler Yapısı*. [Erişim: 22.06.2021, <https://www.lobachemie.com/Biological-Stains-and-Dyes-05625/SAFRANINE-CASNO-477-73-6.aspx>].

Matheickal, J.T., & Yu, Q. 1997. Biosorption of Lead (II) from Aqueous Solutions by *Phellinus Badius*. *Minerals Engineering*, 10:9, 947-957.

Mengü, D. (2017). *Camsı Karbon ve Modifiye Edilmiş Camsı Karbon Elektrotlar Kullanılarak Sülfametoksazol'ün Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi*. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, 11.

Michalacak, I., Chojnacka, K., & Witek-Krowiak, A. (2013). State of the Art for the Biosorption Process-a Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 170(6), 1389-1416.

Molva, M. (2004). *Removal of Phenol From Industrial Wastewaters Using Lignitic Coals*. İzmir Teknoloji Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 79.

Mülazımoğlu, I. E., Mülazımoğlu A. D. & Ecir Yılmaz. (2011). Determination of Quantitative Phenol in Tap Water Samples as Electrochemical Using 3,3'-Diaminobenzidine Modified Glassy Carbon Sensor Electrode, *Selçuk University, Ahmet Keleşoğlu Education Faculty, Department of Chemistry*, 227.

Özkan, O., Uyanık, İ., Rençber, M. M., Oğuz, M., Şahin, U., & Koyuncu, İ. (2017). Organize Sanayi Bölgesi Atık Sularının Membran Biyoreaktörlerle Arıtılması: KOSB İçin İlk Sonuçlar, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(9), 1059-1063.

Öztürk, F.B. (2018). *Elektro-Perokson Hibrit Prosesi ile Fenol Giderimi*. Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.

Parab, H., Joshi, S., Sudersanan, M., Shenoy, N., Lali, A., & Sarma, U. 2010. Removal and Recovery of Cobalt From Aqueous Solutions by Adsorption Using Low Cost Lignocellulosic Biomass—Cair Pith. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 45:5, 603-611.

Paraskeva, C.A., Papadakis, V.G., Tsarouchi, E., Kanellopoulou, D.G., & Koutsoukos, P.G. 2007. Membrane Processing for Olive Mill Wastewater Fractionation. *Desalination*, 213: 218-229.

Pazarlıoğlu, N.K. (1996). *Biodegradation of Phenol From Industrial Wastewaters by Using Immobilized Pseudomonas Putida DSM 50026*. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 104.

Peker, İ. (2007). Çevre Mühendisliğinde Temel İşlemler. *Birsan Yayınevi*, 258.

Pekin, B. (1985). Fizikokimya II. *Çağlayan Kitabevi İstanbul*, 133.

Polonio, E.F., Roca J.A.M., Clar A.I., Molina J.L.A, & Alcaniz L.P. (2015). Comparison of Two Strategies for the Start-up of a Biological Reactor for the Treatment of Hypersaline Effluents from a Table Olive Packaging Industry. *Chemical Engineering Journal*, 273, 595–602.

Rozzi, A., & Malpei, F. (1996). Treatment and Disposal of Olive Mill Effluents. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 38: 135-144.

Saldamlı, İ. (2014). Gıda Kimyası. Hacettepe Üniversitesi Yayınları. 978-975.

Santos, S.C.R., Vitor, J.P., Rui, A.R. & Boaventura, A.R. (2008). Waste Metal Hydroxide Sludge as Adsorbent for a Reactive Dye. *Journal of Hazardous Materials*, 153(3), 999-1008.

Schneider, M., Türke, A., Fischer, W. J., & Kilmartin, P. A. (2014). Determination of the Wine Preservative Sulphur Dioxide with Cyclic Voltammetry Using Inkjet Printed Electrodes. *Food chemistry*, 159, 428-432.

Scragg, A.H. (2006). The Effect of Phenol on the Growth of *Chlorella Vulgaris* and *Chlorella* VT-1 Enzyme and Microbial Technology, 39, 796-799.

Shahbakhsh M. & Noroozifar M. (2018). Poly (Dopamine Quinone-Chromium (III) Complex) Microspheres as New Modifier for Simultaneous Determination of Phenolic Compounds, *Biosensors and Bioelectronics*, 102, 439.

Sharma, S., Singh, N., Tomar, V., & Chandra, R. (2018). A Review on Electrochemical Detection of Serotonin Based on Surface Modified Electrodes. *Biosensors and Bioelectronics*, 107, 76-93.

Sihem, A., & LehocineM, B. (2012). Batch adsorption of phenol from industrial waste water using cereal by-products as a new adsorbent. *Energy procedia*, 18, 1135-1144.

Singh, N., & Balomajumder, C. (2017). Biosorption of Phenol and Cyanide from Synthetic/Simulated Wastewater by Sugarcane Bagasse—Equilibrium Isotherm and Kinetic Analyses. *Water Conservation Science and Engineering*, 1(2), 1-14.

Solak, M. 2007. *Elektrokoagülasyon Prosesi ile Mermer Atık sularının Arıtılması*. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 38.

Soltani, N., Ebrahimian, J., Khayatkashani, M., Tavakkoli, N., & Salavati-Niasari, M. (2021). Salvia Officinalis Extract Mediated for the Synthesis of SO-MgO-NPs and Their Utilization for Simultaneous Measurement of Dopamine, Uric Acid, and Ascorbic Acid by Voltammetry Method. *Journal of Molecular Liquids*, 116932.

Stanley, C.L. & Ogden, L.K. 2003. Biosorption of Copper(II) From Chemical Mechanical Planarization Wastewater. *Journal of Environmental Management*, 69: 289-297.

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. (2004). *Çevre ve Şehircilik Bakanlığı*.

Şentürk, İ.G., & Büyükgüngör, H. (2010). Aspergillus Niger ile Sucul Ortamdan Fenol Bileşiklerinin Biyosorpsiyonu. *İTÜ DERGİSİ / e*, 19: (1-2).

Şiranlı, H. (2016). *Tek Kullanımlık Modifiye Edilmiş ve Edilmemiş Grafit Elektrotların DNA Hibridizasyon Sensörü Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması*, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, 16.

Tez, Z., & Yurdakoç, K. 2000. Fizikokimya Laboratuvar Kılavuzu. *Dicle Üniversitesi Rektörlüğü Basımevi*, 153.

Tezcan Ün, Ü., Altay, Ü., Koparal, A.S., & Bakir Öğütveren, Ü. (2008). Complete Treatment of Olive Mill Wastewaters by Electrooxidation. *Chemical Engineering Journal*, 139, 445-452.

Tsonis S. P., Tsola V. P. & Grigoropoulos S. G. (1989). Systematic Characterization and Chemical Treatment of Olive Oil Mill Wastewater. *Toxicological & Environmental Chemistry*. 20(1), 437–457

Türkay, O., Barışçı S., Ulusoy, E., & Dimoglo, A. (2018). Kanser İlaçları Atık sularının Elektrokoksiasyon Prosesi ile Giderimi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22(2), 913-917.

Ün, R. (1984). Organik Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları. Fatih Yayınevi Matbaası, 3220, 759-762.

Ünal, B. O., Canbolata, C. B., Dizge, N., & Keskinler B. (2018). Treatability Studies on Optimizing Coagulant Type and Dosage in Combined Coagulation/Membrane Processes for Table Olive Processing Wastewater. *Journal of Process Engineering*, 26, 301-317.

Ünal, M. Ü. (2001). Endüstriyel Atık sulardan Klorlu Fenollerin Biyolojik Yöntemlerle Parçalanması. *Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Ekoloji Çevre Dergisi*, 11(41), 16-19.

Verschuere K. (1977). Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. Wiley.

Vidic, J., & Manzano, M. (2021). Electrochemical Biosensors for Rapid Pathogen Detection. *Current Opinion in Electrochemistry*, 100750.

Vijayaraghavan, K., & Yun, Y. S. (2008). Bacterial Biosorbents and Biosorption. *Biotechnology Advances* 26: 266–291.

Villegas, L. G. C., Mashhadi, N., Chen, M., Mukherjee, D., Taylor, K. E., & Biswas, N. (2016). A Short Review of Techniques for Phenol Removal from Wastewater. *Current Pollution Reports*, 2(3), 157-167.

Wang, L., Li, X., Yang, R., Li, J. J., & Qu, L. B. (2020). A Highly Sensitive and Selective Electrochemical Sensor for Pentachlorophenol Based on Reduced Graphite Oxide-Silver Nanocomposites. *Food Analytical Methods*, 13(11), 2050-2058.

Weber, W.J. (1972). Adsorption, in Physico-chemical Processes for Water Quality Control, WVeber, W.J. (ed), Wiley, NewYork, 199-259.

Wen, Y., Li, R., Liu, J., Zhang, X., Wang, P., Zhang, X. & Sun, B. (2020). Promotion Effect of Zn on 2D Bimetallic NiZn Metal Organic Framework Nanosheets for Tyrosinase Immobilization and Ultrasensitive Detection of Phenol. *Analytica Chimica Acta*, 1127, 131-139.

Yadav, D. K., Ganesan, V., Marken, F., Gupta, R., & Sonkar, P. K. (2016). Metal@ MOF Materials in Electroanalysis: Silver-Enhanced Oxidation Reactivity Towards Nitrophenols

Adsorbed Into a Zinc Metal Organic Framework—Ag@ MOF-5 (Zn). *Electrochimica Acta*, 219, 485.

Yalvaç, A. N. (2014). *Karbon Pasta Elektrotların Bitki Dokuları ile Modifikasyonu ve Elektrokataliz Özelliklerinin İncelenmesi*. Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, 5.

Yaman, S. (2017). *Altın Disk Elektrotta Anodik Sıyırma Voltammetrisi ile Antimon Tayini*. Balıkesir Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, 19.

Yaşar, L. (2018). *Yeni Karbonsu Sensör Elektrotların Hazırlanması ve Karakterizasyonları: Doğal ve Yapay Antibiyotiklerin Elektrokimyasal Analizlerinin Yapılabilirliğinin İncelenmesi*. Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, 3.

Yavuz, Y. (2004). *Fenolün Elektrokimyasal Yöntemlerle Sudan Giderimi*. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Doktora Tezi.

Yazıcı, H. (2007). *Marrubium Globosum Ssp. Globosum Bitkisi ile Sulu Çözeltilerden Cr ve Cu²⁺ İyonlarının Biyosorpsiyonunun İncelenmesi*. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.

Yener, J., & Aksu, Z. (1999). Atıksulardaki Fenol Klorofenollerin Aktif Karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamura Adsorpsiyonu. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Science*, 23, 93-104.

Yıldız, M. A. (2011). *Tekstil Endüstrisi Atık Suyunun Elektrokimyasal Yöntemler ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi*. Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Yüksek Lisans Tezi, 13.

Yılmaz, A. E., & Köksal, Z. (2017). Antep Fıstığı İşleme Sanayi Atık Sularının Sürekli Elektrokoagülasyon Prosesi ile Arıtımına Etki Eden Parametrelerin İncelenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7(1), 95-103.

Yılmaz, S. (2012). Uygulama Örnekleriyle Elektroanalitik Kimya, 2. Cilt. *Kriter Yayınları, İstanbul*, 238.

Yu, L.J., Shukla, S.S., Dorris, K.L., Shukla, A., & Margrave, J.L. (2003). Adsorption of Chromium From Aqueous Solutions by Maple Sawdust. *Journal of Hazardous Materials*, 100: 53-63.

