

**MODİFİYE EDİLMİŞ MANYETİK MAYALARA
FENOL VE KLOROFENOLLERİN
ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hatice ABLAK (ARIBAL)

**DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Mustafa UÇAR**

**KİMYA ANABİLİM DALI
OCAK 2010**

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MODİFİYE EDİLMİŞ MANYETİK MAYALARA FENOL VE
KLOROFENOLLERİN ADSORPSİYONU**

Hatice ABLAK (ARIBAL)

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Mustafa UÇAR

KİMYA ANABİLİM DALI

OCAK 2010

ONAY SAYFASI

Bu tez çalışması 09.FENED.04 numaralı proje ile BAP tarafından desteklenmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Mustafa UÇAR danışmanlığında,
Hatice ABLAK (ARIBAL)’ tarafından hazırlanan

“MODİFİYE EDİLMİŞ MANYETİK MAYALARA FENOL VE KLOROFENOLLERİN ADSORPSİYONU”

başlıklı bu çalışma, lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri
uyarınca

/ /

tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında

Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği /oyçokluğu

ile kabul edilmiştir.

Unvanı,	Adı, SOYADI	İmza
Başkan:	Prof. Dr. Adil DENİZLİ	
Danışman:	Yrd. Doç. Dr. Mustafa UÇAR	
Üye:	Prof. Dr. Rıdvan SAY	
Üye:	Doç. Dr. Sabri ÇEVİK	
Üye:	Doç. Dr. İbrahim EROL	

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun

/ / 2010 tarih ve

..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Rıdvan ÜNAL

Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Fenoller ve Klorofenoller Hakkında Genel Bilgiler	3
2.1.1 Fenolün Yapısı.....	4
2.1.2 Fenolün Üretim Yöntemleri ve Tarihsel Gelişimi.....	5
2.1.3 Fenolün Kullanım Alanları	7
2.1.4 Fenol İçeren Atık Suların Kaynakları.....	8
2.1.5 İçme Sularında Bulunan Fenoller ve İnsan Sağlığına Etkileri	9
2.1.6 Fenol ve Klorofenollerin Atık Sulardan Uzaklaştırma Yöntemleri.....	11
2.2 Fenol ve Klorofenol Türevlerinin Uzaklaştırılmasında <i>Saccharomyces cerevisiae</i> Mikroorganizmasının Kullanılması	12
2.3 Fenol ve Klorofenol Türevlerinin Uzaklaştırılmasında Modifiye Edilmiş Manyetik Mayanın Kullanımı	13
2.4 Termal Özellikler	14
2.4.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)	14
2.4.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	14
2.5 Adsorpsiyon Tekniği	15
2.5.1 Adsorpsiyon Tanımı ve Özellikleri	15
2.5.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon	16
2.5.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon.....	17
2.5.1.3 İyonik Adsorpsiyon	17
2.5.2 Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler	19
2.5.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	20
2.5.4 Adsorplayıcı Maddeler (Adsorban)	21
2.5.5 Adsorban Regenerasyonu	21

2.5.6 Adsorpsiyon İzotermi	22
2.5.6.1 Freundlich İzotermi	22
2.5.6.2 Langmuir İzotermi	23
2.5.7 Adsorpsiyon Termodinamiği	25
2.6 Literatür Çalışmaları	26
3. MATERYAL ve METOD	30
3.1 Materyal	30
3.1.1 Modifiye edilmiş manyetik maya ve karakterizasyonu	30
3.1.2 Diferansiyel Termal (DTA) ve Termal Gravimetrik Analizleri (TGA)	32
3.1.3 Modifiye Edilmiş Manyetik Maya'nın SEM ve EDX Analizi	32
3.2 DeneySEL Çalışmalar	33
3.2.1 Adsorpsiyon Deneyleri	33
3.2.2 Modifiye Edilmiş Manyetik Maya'nın FT-IR Analizi	34
3.2.3 Rejenerasyon Deneyleri	34
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	36
4.1 DTA-TGA Analizlerinin Değerlendirilmesi	36
4.2 SEM ve EDX Analiz Sonuçları	39
4.3 Adsorpsiyon Deney Sonuçları	48
4.3.1 Kalibrasyon Grafikleri	48
4.3.2 Adsorpsiyon Süresinin Etkisi	49
4.3.3 pH' ın Etkisi	49
4.3.4 Sıcaklığın Etkisi	50
4.3.5 Konsantrasyon Etkisi	51
4.4 Adsorpsiyon İzotermi	53
4.4.1 Langmuir İzoterm Modeli	54
4.4.2 Freundlich İzoterm Modeli	57
4.5 Rejenerasyon İşlemi	58
4.6 FT-IR Analizi Sonuçları	58
4.7 Adsorpsiyon Mekanizması	63
5. BULGULAR	65
KAYNAKLAR	68
EK-1	75

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MODİFİYE EDİLMİŞ MANYETİK MAYALARA FENOL VE KLOROFENOLLERİN ADSORPSİYONU

Hatice ABLAK (ARIBAL)

**Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mustafa UÇAR

Fenol ve klorofenoller, düşük derişimlerde bile suda yaşayan canlılarda toksik etki gösterirler. Bu çalışmada fenol ve klorofenollerin modifiye edilmiş manyetik maya kullanarak kesikli sistemde, sulu ortamdan uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Fenol ve klorofenol türevlerinin adsorplanmasında denge zamanının belirlenmesi, adsorpsiyon hızına başlangıç derişiminin etkisi, pH etkisi ve rejenerasyon olanağı incelenmiştir. Modifiye edilmiş manyetik mayaya adsorplanma miktarı; fenol, 3-klorofenol, 4-klorofenol ve 2,4,6-triklorofenol sırasına göre artış göstermektedir ve maksimum adsorpsiyon süresi yaklaşık 45 dakika olarak bulunmuştur. Ayrıca, modifiye edilmiş manyetik mayanın 30 % (v/v)' luk metanol çözeltisi kullanılarak rejenerasyon olanağı incelenmiş ve modifiye edilmiş manyetik mayanın adsorpsiyon kapasitesinde herhangi bir değişme olmaksızın en az beş kez kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

15°C, 25 °C ve 35°C süspansiyon sıcaklıklarında yapılan adsorpsiyon deneylerinde ise sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon değerlerinin arttığı görülmüştür.

Modifiye edilmiş manyetik maya numunelerine adsorpsiyondan önce ve sonra FT-IR, SEM, EDX, DTA-TGA analizleri yapılmıştır. Ayrıca fenol ve klorofenol başlangıç konsantrasyonlarının modifiye edilmiş manyetik mayanın adsorpsiyon izotermlerine etkisi araştırılmış ve Langmuir modeline uygun olduğu belirlenmiştir.

2010, 78 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Manyetik, Maya, Modifikasyon, Adsorpsiyon, Fenol ve Klorofenoller, Atık sular.

ABSTRACT

MSc. Thesis

REMOVAL OF PHENOLS AND CHLOROPHENOLS FROM AQUATIC SYSTEM USING MAGNETICAL MODIFIED YEAST

Hatice ABLAK (ARIBAL)

**Afyon Kocatepe University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemical Division**

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Mustafa UCAR

Phenols and chlorophenols are toxic to other organisms in aqueous media even at very low concentrations. This study deals with the removal of phenols and chlorophenols from the aqueous media in a batch system by the use of magnetical modified yeast. The equilibrium time of the adsorption of phenols and chlorophenols, the effect of the initial concentration upon the adsorption rate, the effect of the pH and the possibility of regeneration have been examined. The amount of adsorption on to yeast was observed to increase in the order of phenol, 3-chlorophenol, 4-chlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol and the maximum adsorption equilibrium time was found to be approximately 45 minutes. Apart from those the possibility of regenerating the used yeast samples with the use of 30 % (v/v) methanol solution. Magnetical modified yeast is suitable for reuse for more than five cycles without noticeable loss of adsorption capacity.

The adsorption studies carried out between 15°C, 25°C and 35°C suspension temperatures revealed that the adsorption values showed a decrease with the increasing temperature.

Magnetical modified yeast was examined by the use of FT-IR, SEM, EDX and DTA-TGA analysis techniques before and after the adsorption process. Also the effect of the initial phenol and chlorophenols concentration on the removal efficiency and the related adsorption isotherms was investigated. The adsorption was observed to take place according to the Langmuir isotherm.

2010, 78 pages

Key Words: Magnetical, Yeast, Modification, Adsorption, Phenol and Chlorophenols, Wastewater.

TEŞEKKÜR

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

Bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren, yüksek lisans öğrenimim boyunca ve tez hazırlığı süresinde yakın desteğini gördüğüm Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa UÇAR'a,

Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri'ne katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımı gerçekleştirdiğim, Kimya Bölümü laboratuvarında desteklerini gördüğüm Bölüm Başkanı Doç. Dr. Sabri ÇEVİK'e, ve Kimya bölümü öğretim üyelerine ve yardımcılara teşekkür ederim.

Modifiye edilmiş manyetik mayanın ve diğer madde ve malzemelerin temin edilmesinde katkıları olan saygıdeğer Prof. Dr. Adil DENİZLİ hocama teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bütün öğrenimim boyunca, sabırlı olmayı öğreten ve her zaman yanımda olan aileme ve çalışmalarım sırasında, her konuda bana güç veren, hoşgörüsüyle desteğini benden esirgemeyen sevgili eşim Serdar ABLAK ve canım oğlum Ahmet Levent ABLAK'a çok teşekkür ederim.

Hatice ABLAK (ARIBAL)

AFYONKARAHİSAR, Ocak 2010

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

1- SİMGELER

A, Ads.	Adsorpsiyon
C	Konsantrasyon
C _a	Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)
C _e	Denge anındaki konsantrasyon (mg/L)
C _o	Başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
K _c	Denge sabiti
K _F	Freundlich sabiti
K _L	Langmuir Sabiti
R	Gaz sabiti 8,314 j/mol.°K
T	Mutlak sıcaklık (Kelvin)
ppb	Milyarda bir (parts per billion) µg/L
ppm	Milyonda bir (parts per million) mg/L
rpm	Devir/dakika
q _e	Denge anında adsorpsiyon kapasitesi
q _t	t zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi
Δ G°	Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)
Δ H°	Entalpi değişimi (kJ/mol)
Δ S°	Entropi değişimi (kJ/mol)

2- KISALTMALAR

EDX	Enerji Açılımlı X- Işıını Spektrometresi (Nokta Analizi)
EPA	evre Koruma Ajansı (ABD)
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
UV-Vis	Ultraviyole Absorpsiyon Spektroskopi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Fenol ve klorofenollerin kimyasal yapıları.....	3
Şekil 2.2 Fenol oluşum prosesi.....	6
Şekil 2.3 Klorobenzenin hidrolizi ile fenol sentezi.....	7
Şekil 2.4 Endüstriyel sistem ve atıklar.....	9
Şekil 2.5 Adsorban (adsorplayıcı) ve adsorbat (adsorplanan).....	15
Şekil 2.6 (a) Fiziksel Adsorpsiyon, (b) Kimyasal Adsorpsiyon gösterimi.....	17
Şekil 3.1 Mayanın görünümü	31
Şekil 3. 2 Kalibrasyon deneyleri işlem basamakları.....	35
Şekil 3. 3 Adsorpsiyon deneyleri işlem basamakları.....	35
Şekil 4.1 Modifiye edilmiş manyetik mayanın adsorpsiyon öncesi DTA-TGA analiz grafikleri.....	36
Şekil 4.2 Modifiye edilmiş manyetik mayaya fenolün adsorpsiyonu sonrası DTA-TGA analiz grafikleri.....	37
Şekil 4.3 Modifiye edilmiş manyetik mayaya 3-klorofenolün adsorpsiyonu sonrası DTA-TGA analiz grafikleri.....	37
Şekil 4.4 Modifiye edilmiş manyetik mayaya 4-klorofenolün adsorpsiyonu sonrası DTA-TGA analiz grafikleri.....	38
Şekil 4.5 Modifiye edilmiş manyetik mayaya 2,4,6-triklorofenolün adsorpsiyonu sonrası DTA-TGA analiz grafikleri.....	38

Şekil 4.6 Modifiye edilmiş manyetik mayaya fenol ve türevleri karışımının (model karışım) adsorpsiyonu sonrası DTA-TGA analiz grafikleri.....	39
Şekil 4.7 Modifiye edilmiş manyetik mayanın adsorpsiyon öncesi SEM görüntüsü	40
Şekil 4.8 Modifiye edilmiş manyetik mayaya, fenolün adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü.....	40
Şekil 4.9 Modifiye edilmiş manyetik mayaya, 3-klorofenolün adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü	41
Şekil 4.10 Modifiye edilmiş manyetik mayaya, 4-klorofenolün adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü	41
Şekil 4.11 Modifiye edilmiş manyetik mayaya, 2,4,6-triklorofenolün adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü	42
Şekil 4.12 Modifiye edilmiş manyetik mayanın adsorpsiyon öncesi SEM görüntüsü ve EDX analiz sonuçları	43
Şekil 4.13 Modifiye edilmiş manyetik mayaya, fenolün adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü ve EDX analiz sonuçları	44
Şekil 4.14 Modifiye edilmiş manyetik mayaya, 3-korofenolün adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü ve EDX analiz sonuçları	45
Şekil 4.15 Modifiye edilmiş manyetik mayaya, 4-klorofenolün adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü ve EDX analiz sonuçları	46
Şekil 4.16 Modifiye edilmiş manyetik mayaya, 2,4,6-triklorofenolün adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü ve EDX analiz sonuçları	47
Şekil 4.17 Fenol ve türevlerinin kalibrasyon grafikleri	48

Şekil 4.18 Modifiye edilmiş manyetik maya-fenol sisteminde absorpsiyonun zamana bağlı değişimi ($C_0=100$ mg/L, $T=25$ °C, $pH=5$, $k/s=0,33$ mg/L, karıştırma hızı 400 rpm) ..	49
Şekil 4.19 Modifiye edilmiş manyetik mayaya fenol ve klorofenol adsorpsiyonunun pH ile değişimi ($C_0=100$ mg/L, $T=25$ °C, $k/s=0,33$ mg/L, $t=45$ dk).	50
Şekil 4.20 Modifiye edilmiş manyetik mayaya adsorplanan fenol ve klorofenol türevlerinin % giderim değerleri ($pH=5$, $T=25$ °C, karıştırma hızı=400 rpm, $k/s=0,33$ mg/L $t=45$ dk).	52
Şekil 4.21 Modifiye edilmiş manyetik mayaya adsorplanan fenol ve klorofenol türevlerinin derişim değerleri ($pH=5$, $T=25$ °C, karıştırma hızı=400 rpm, $k/s=0,33$ mg/L $t=45$ dk).	52
Şekil 4.22 Modifiye edilmiş manyetik mayaya adsorplanan fenollerin denge izoterm grafikleri	54
Şekil 4.23 Modifiye edilmiş manyetik mayanın Langmuir adsorpsiyon izoterm grafikleri	56
Şekil 4.24 Modifiye edilmiş manyetik mayaya 4-klorofenolün adsorpsiyon sonrası Freundlich izoterm grafiği.....	57
Şekil 4.25 (a) Adsorpsiyon öncesi manyetik maya FT-IR görüntüsü (b) 2,4,6-klorofenol adsorpsiyonu sonrası manyetik maya FT-IR görüntüsü (c) 4-klorofenol adsorpsiyonu sonrası manyetik maya FT-IR görüntüsü (d) 3-klorofenol adsorpsiyonu sonrası manyetik maya FT-IR görüntüsü (e) Fenol adsorpsiyonu sonrası manyetik maya FT-IR görüntüsü.....	60
Şekil 4.26 (a) Modifiye edilmiş manyetik mayanın adsorpsiyon öncesi FT-IR görüntüsü (b) Saf fenolün FT-IR görüntüsü (c) Modifiye edilmiş manyetik mayanın fenol adsorpsiyonu sonrası FT-IR görüntüsü.	61

Şekil 4.27 (a) Modifiye edilmiş manyetik mayanın adsorpsiyon öncesi FT-IR görüntüsü
(b) Modifiye edilmiş manyetik mayanın 2,4,6-triklorofenolün adsorpsiyon sonrası FT-IR görüntüsü (c) Saf 2,4,6-triklorofenolün FT-IR görüntüsü..... 62

Şekil 4.28 (a) Modifiye edilmiş manyetik mayanın adsorpsiyon öncesi FT-IR görüntüsü
(b) Modifiye edilmiş manyetik mayanın fenol ve türevleri karışımının (model karışım) adsorpsiyon sonrası FT-IR görüntüsü 63

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Fenol ve klofenollerin bazı fiziksel özellikleri	4
Çizelge 2.2 Bazı endüstriyel atıksularda gözlenen fenol derişimleri (Patterson 1985)	8
Çizelge 2.3 Fenollerin insan sağığına etkileri	10
Çizelge 2.4 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	18
Çizelge 2.5 Günümüzde endüstriyel tesislerde kullanılan bazı ticari adsorban çeşitleri	19
Çizelge 3.1 Deneylerde kullanılan kimyasallar	29
Çizelge 4.1 Modifiye edilmiş manyetik mayanın entalpi ve entropi değışimleri.....	51
Çizelge 4.2 Modifiye edilmiş manyetik mayanın Langmuir izoterm katsayıları.....	55
Çizelge 4.3 Modifiye edilmiş manyetik mayanın Freundlich izoterm katsayıları.....	57
Çizelge 4.4 Adsorpsiyon işleminde kullanılan modifiye edilmiş manyetik mayanın rejenerasyon değeri.....	58
Çizelge 4.5 Çizelge 4.5. Modifiye Edilmiş Manyetik Mayanın, infrared spektroskopisi sonucu seçilen IR bantları ve karşılık gelen gruplar.....	59

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı: Hatice Arıbal (Ablak)

Doğum Yeri: Şuhut

Doğum Tarihi: 16.05.1982

Medeni Hali: Evli

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise: Afyon Lisesi / Afyon (1995-1999).

Lisans: Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümü, Konya (1999-2003).

Poster ve Bildiriler

Uçar, M.; Ablak, H.; Šafařík, I.; Šafaříková, M.; Denizli, A. “Manyetik Mayalara Fenol ve Klorofenol Türevlerinin Adsorpsiyonu”. Kromatografi 2009 Kongresi, P 35, s 67, Trabzon, 26-29 Eylül, 2009.

1. GİRİŞ

Fenol ve klorofenoller, su ortamında oldukça düşük derişimlerde bile suda yaşıyan canlılarda toksik etki gösterirler. Fenoller uzun süre solunduğunda iştahsızlık, baş ağrısı, yorgunluk ve şiddetli kronik uykusuzluk belirtileri gösterirler. Bu sebepten dolayı fenoller, atık sulardaki en yaygın kirleticilerdir (Patterson 1977, Chitra 1996, Bülbül 1997). Klorofenoller, EPA ‘Enviromental Protection Agency’ (Çevre Koruma Ajansı, ABD) ve European Union (Avrupa Birliği) tarafından önemli kirleticiler olarak sınıflandırılmakta ve su ortamından uzaklaştırılmaları ve tayinleri son derece büyük önem arz etmektedir.

Bu bileşikler, demir çelik, kok, petrokimya, çözücü, boya, ilaç ve kağıt endüstrileri atık sularıyla alıcı ortamlara taşınırlar. Bu amaçla kullanılan metodlar; çöktürme, nötralizasyon, membran filtrasyonu ve çöktürme/adsorpsiyon bu yöntemlere örnek olarak verilebilir. Fenol ve klorofenollerin su ortamından uzaklaştırılmalarında biyolojik arıtma, aktif karbon adsorpsiyonu ve çözücü ekstraksiyonu gibi tekniklerden yararlanılmaktadır (Perrich 1981, Kumar 1987, Dapaah 1992, Brasguet 1996). Ancak birçok araştırmacı bu metotların ekonomik ve pratik olmadığını yeni daha etkin adsorbanların kullanılabileceğini belirtmektedirler. Günümüzde bu bileşiklerin su ortamından uzaklaştırılmalarında diğer adsorbanların ve polimerlerin özellikle manyetik adsorbanların da kullanıldığı adsorpsiyon sistemleri dikkat çekmektedir (Binay 1994, Munaf 1997, Denizli 2001, Denizli 2002, Yavuz 2003, Başar 2007, Şenel 2006, Şafaşık 1999, Şafaşık 2004, Yavuz 2004).

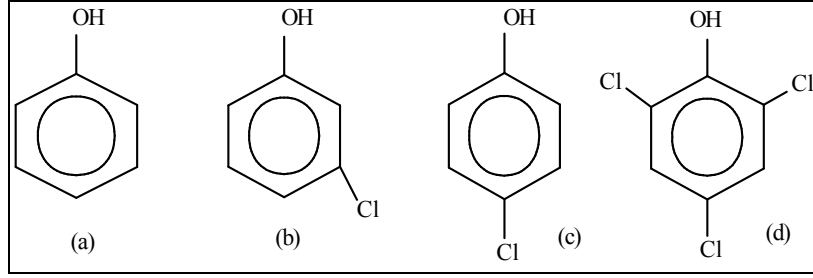
Maya hücrelerinin manyetik olarak modifiye edilmesi ve kullanılma amacı ise; maya hücresi kullanımının ekonomik olmaması, manyetik özellikleri sayesinde yoğun fenol içeren sanayi atık sularında doğrudan kullanılma olanağı ve uzaklaştırmanın hızlı gerçekleşebilecek olmasıdır. Maya hücrelerinin uygun su bazlı manyetik akışkanla temas sonrasında maya hücrelerinin manyetik olarak değıştirilebildiğı gözlenmiştir.

Bu amaçla modifiye edilmiş manyetik maya hücreleri fenol ve klorofenol türevlerinin uzaklaştırılmasında etkili bir adsorban olarak kullanılmıştır. Fenol ve klorofenol türevlerinin adsorpsiyonu değişik pH'larda incelendikten sonra her bir pH'da adsorplanan madde miktarları ve en fazla adsorpsiyonun olduğu pH belirlenmiştir. Modifiye edilmiş manyetik mayaya adsorplanan fenol ve klorofenollerin miktarları mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca, fenol ve klorofenollerin adsorpsiyon hızı ve denge adsorpsiyon zamanı belirlendikten sonra adsorpsiyon hızına pH etkisi ve modifiye edilmiş manyetik mayanın adsorpsiyon kapasitesinde herhangi bir değişiklik olmaksızın en az beş kez kullanılabileceği bulunmuştur.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Fenoller ve Klorofenoller Hakkında Genel Bilgiler

Fenol ve türevleri bilinen en toksik ve tehlikeli organik kirleticilerdendir (Berta *et al.* 2006). Fenoller; sudaki yaşamı, memelileri ve mikroorganizmaları zehirleyerek canlıların yaşamlarına son vermektedir. Bu sebeplerden dolayı fenolün uzaklaştırılması aktif bir araştırma sahası haline gelmiştir. Bu yüzden doğal yaşamı korumak için fenol ve klorofenollerin su ortamından uzaklaştırılmaları son derece önemlidir. Fenollerin bazı kimyasal özellikleri aşağıda verilmiştir. Fenol ve klorofenollerin kimyasal yapısı Şekil 2.1 de görülmektedir.



(a) fenol, (b) 3-klorofenol, (c) 4-klorofenol, (d) 2,4,6-triklorofenol

Şekil 2.1 Fenol ve klorofenollerin kimyasal yapıları

Çizelge 2.1 Fenol ve klorofenollerin bazı fiziksel özellikleri.

Bileşik	Molekül Kütlesi (g/mol)	Erime Noktası (°C)	Suda Çözünürlüğü (20 °C)	Yoğunluk (g/L)	pKa	DalgaBoyları (nm)
Fenol	94	40,5	98 g/L	1,07	9,9	270
3-klorofenol	128,5	33,5	2,6 g/L	1,245	8,56	273
4-klorofenol	128,5	44	27 g/L	1,306	9,41	280
2,4,6-triklorofenol	199,5	44	0,8 g/L	1,256	9,36	292

Fenil kökü, alkil kökünün tersine asitleştirici gruptur. Bulunduğu molekülün asitlik özelliğini artırır. Basit fenoller maden kömürü katranından elde edilirse de bugün ucuz olarak benzenden sentez edilmektedir. Fenollerin değeriği molekülündeki (OH) sayısına bağıdır. Bir (OH) varsa 1, iki (OH) varsa 2 değeriğidir. Fenollerin en basiti olan fenol (C_6H_5OH), asidik özellik göstermesinden dolayı “Fenik asit” şeklinde de adlandırılır. Buharları oldukça kötü kokulu ve zehirlidir. Ayrıca, deriyle temas ettiğinde tahriş edici özelliğı vardır. Fenol ve türevleri, endüstride dezenfektan ve naylon, polikarbonat ve bakalit gibi diğeri pek çok reçinenin üretilmesinde ham madde olarak kullanılan önemli petrokimyasal bileşiklerdir (İnt.Kyn.2).

2.1.1 Fenolün Yapısı

Fenol, benzenin yada başka bir aromatik halkaya bağlanmış bir yada daha çok hidroksil (OH) grubu içeren organik bileşiklerin ortak adıdır. Fenoller aromatik bileşikler arasında en önemli organik bileşik olarak bilinmektedir.

Fenol türevleri genellikle beyaz renkli ve kristal yapıdadır. Ancak havada yükseltgenerek pembemsi bir renk almaktadır. Kendilerine özgü tatları ve kokuları vardır. Monohidroksi benzen gibi tek hidroksil grubuna sahip fenollerin hoş ve tatlımsı bir kokusu varken, çift hidroksil grubuna sahip fenoller (difenoller) hafif kokulu, üç ya da daha çok hidroksil grubu içeren fenoller (polifenoller) tümüyle kokusuzdur. Erime noktası 43°C olan fenol, oda sıcaklığında katı haldedir. 43°C üzerinde organik çözücülerin çoğıyla, 80°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise suyla her oranda karışır. Yakıcı ve zehirli bir madde olarak bilinmektedir (Kirk- Othmer 1982).

Fenoller, ilk bakışta yapılarında bulunan hidroksil grubu (OH) nedeniyle alkollere benzeseler de, birçok özellikleri birbirinden farklıdır. Fenollerdeki benzen halkasına bağlanmış olan hidroksil grubu, alkollerdekinden daha güçlü biçimde kutuplaşmış olduğundan, fenoller hidrojenle daha gevşek bağlar kurmaktadır. Bu nedenle fenollerin sudaki çözünürlükleri alkollerden daha azdır. Fenoller ile alkolleri ayıran diğeri bir kimyasal fark ise fenollerin zayıf asidik karakter taşımasıdır. Fenoller, suda çok sınırlı olan ($pK_a=1.3 \times 10^{-10}$) hidrolizi sırasında az miktarda iyonlaşır ve bu nedenle zayıf bir asit gibi davranır. Nitekim fenoller bu özellikleri nedeniyle kuvvetli bazlarla tepkimeye

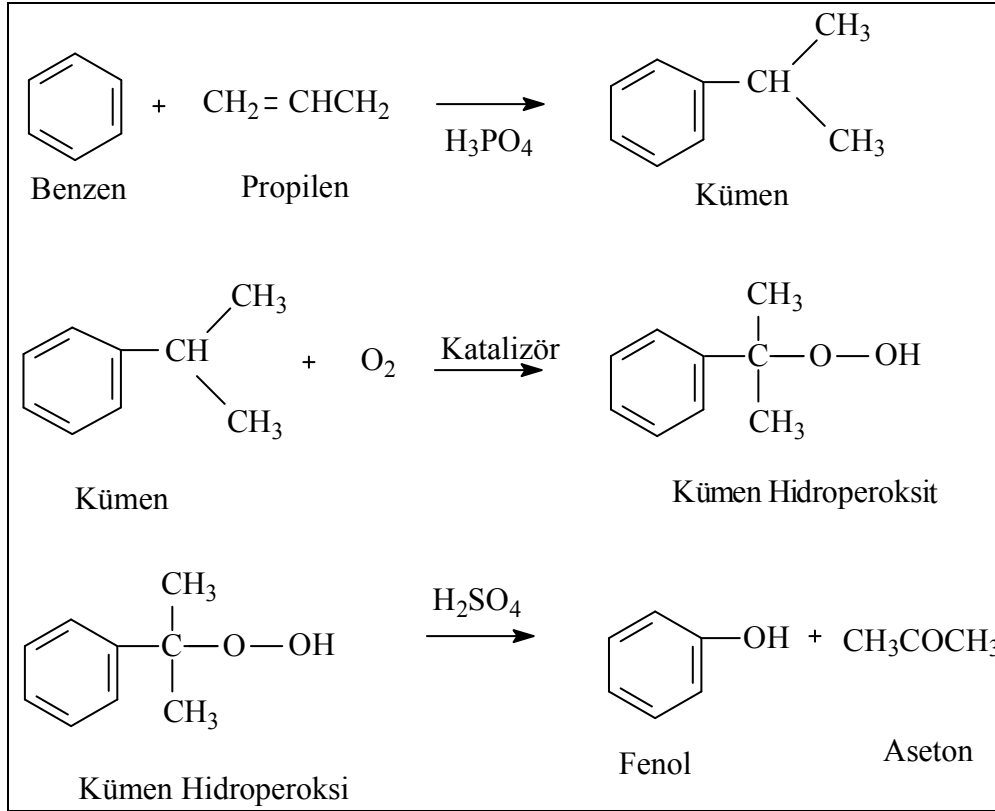
girerek fenoksit, fenolat ya da fenat denilen alkali metal tuzlarını oluştururlar. Oluşan bu tuzların hepsi sularda çözünür. Fenoller ile alkoller arasındaki diğer fark ise, alkollerin C-OH bağı asit katalizörlüğünde kolayca koparılabildiği halde, fenollerdeki C-OH bağını koparmak zordur. Fenoller de alkoller gibi protonlanabilirlerse, su ayrılması ve fenil katyonunun oluşması mümkün değildir (Hart *et. al.* 1998).

2.1.2 Fenolün Üretim Yöntemleri ve Tarihsel Gelişimi

Fenol bileşiği, ilk kez 1834 yılında Alman kimyacı Friedlieb Ferdinand Runge tarafından kömür katranından elde edilmiştir. İlk üretildiği zaman karbolik asit olarak adlandırılmıştır. 1841 yılında ise Fransız kimyacı Auguste Laurent yine kömür katranından katışıksız fenolü damıtarak adına fenik asit demiştir (Kirk- Othmer 1982).

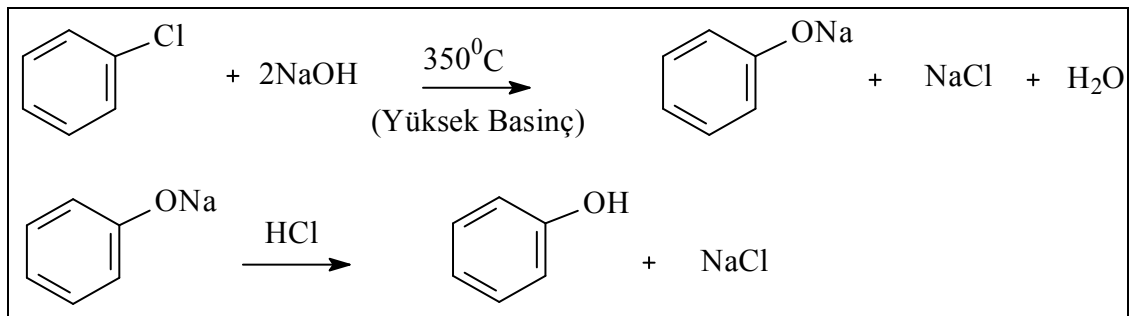
Birinci Dünya Savaşı'na kadar fenol üretiminde sadece kömür katranı kullanılmıştır. Fenol, sentetik olarak ilk kez benzenin sülfolanması ve sülfonatın hidrolizi sonucu elde edilmiştir. Bugün ise fenol büyük miktarlarda sentetik yollardan elde edilmektedir. Çok az bir kısmı kömür katranından elde edilmektedir (Kirk- Othmer 1982).

Günümüzde fenolün sentetik olarak üretiminde iki yöntem daha sık olarak uygulanmaktadır. Bunlar; kümen prosesi ve toluen–benzoik asit prosesleridir. A.B.D’de fenol üretiminin % 98’e varan bir kısmı kümen prosesi ile gerçekleştirilmektedir. Fenol prosesinde oluşan reaksiyonlar Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Burada, benzenin alkillenmesi sonucu bir ara ürün olan kümen oluşmaktadır. Daha sonra kümen, hava oksijeni ile kümen hidroperoksite yükseltgenmekte daha sonra da bir asit yardımıyla parçalanarak fenol oluşumu sağlanmaktadır. Bu prosesin bir avantajı da, 1 kg kümen başına, 0,40 – 0,45 kg aseton oluşmasıdır. Fenol üretiminde çıkış maddesi olarak genelde benzen kullanılmaktadır. Benzenin sülfolanması ve klorlanması gibi proseslerle de fenol üretimi mümkündür. Benzenin çıkış maddesi olarak kullanılmadığı bir proses ise toluen–benzoik asit prosesidir. Burada, öncelikle toluen, benzoik aside yükseltgenir daha sonra yüksek sıcaklıkta fenol oluşumu sağlanmaktadır (Kirk- Othmer 1982).



Şekil 2.2 Fenol oluşum prosesi

Fenolün diğer endüstriyel sentezleri ise klorobenzenin hidrolizi ve sodyum benzensülfonatın bazik eritişidir. Klorobenzenden fenol üretimi yönteminde Dow yöntemi (Şekil 2.3), klorobenzen 350°C’de ve yüksek basınç altında sulu sodyum hidroksitle ısıtılır ve ardından oluşan sodyum fenoksit asitlendirilerek fenol elde edilir. Fenolün ilk ticari sentezi katı sodyum benzensülfanat tuzunun katı sodyum hidroksit ile karıştırılıp ısıtıldığında ⁻OH nükleofil sülfonik asit grubunu halkadan uzaklaştırır ve yerine geçerek fenol meydana gelir (Solomons and Fryhle 2002).



Şekil 2.3 Klorobenzenin hidrolizi ile fenol sentezi

2.1.3 Fenolün Kullanım Alanları

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

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

Ayrıca fenoller, yağ rafinerileri, kok fırınları (karbonizasyon prosesleri), tekstil endüstrisi, fiberglas üretimi vb. gibi bir çok endüstri alanında da kullanılmaktadır. Bazı endüstriyel kuruluşların atıksularında gözlenen fenol derişimleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

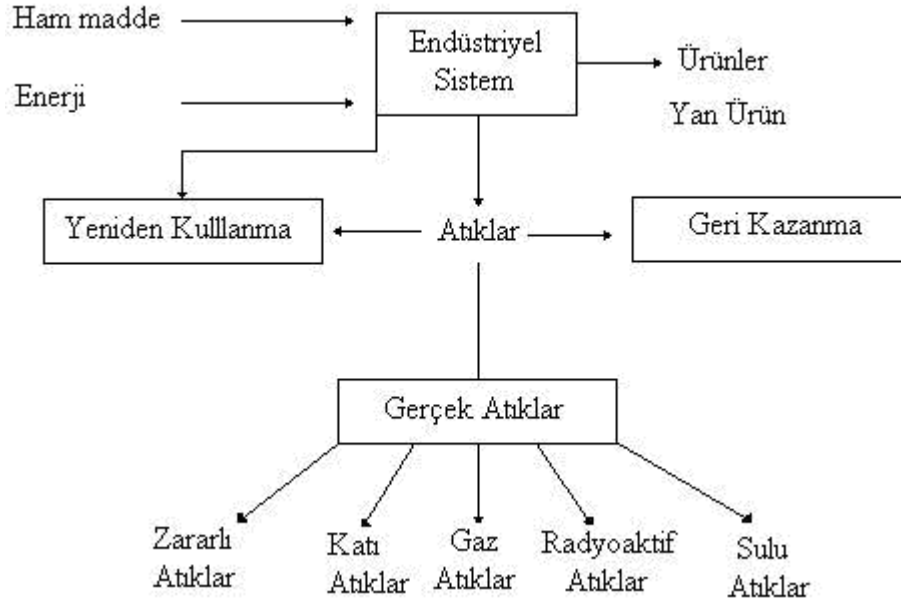
Çizelge 2.2 Bazı endüstriyel atıksularda gözlenen fenol derişimleri (Patterson 1985)

Endüstriyel Kaynak	Fenol Derişimi (ppm)
Petrokimya Tesisleri - Genel petrokimyasal - Benzen rafinerileri	50-600 210-230
Yağ Rafinerileri - Genel atık akımı - Mineral yağ atıksuları Plastik Fabrikaları	40-80 100 60-2000
Kauçuk	3-10
Cam-elyaf Üretimi	40-400
Fenolik Reçine Üretimi	1600
Sentetik Fenol	12-18
Kok Fırınları - Zayıf amonyak likörsüz - Zayıf amonyak liköründen sonra - Yıkama yağı atıkları	3350-3900 28-332 30-150
Azot İşleme Prosesleri	250
Katran Damıtma Fabrikaları	300
Orlon Yapımı	100-150
Plastik Reçineler	369
Çorap Fabrikaları	6000

2.1.4 Fenol İçeren Atık Suların Kaynakları

Atık su; evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlarda yağışlarla yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda oluşan sular olarak tanımlanabilir. Şekil 2.4’ de bir endüstriyel sistem ve bu sistemden en genel halde kaynaklanan atık türleri verilmiştir (İnt. Kyn. 3). Fenol içeren atık suların oluşmasına yol açan birçok endüstriyel faaliyet arasında, yağ rafinerileri, kimyasal tesisler, patlayıcı üreticileri, reçine üretimi ve kok fırınları önemli yer tutmaktadır. Fenol içeren atıksuların diğer kaynakları arasında orlon üretimi, kağıt üretim tesislerinde kostik havalı temizleyiciler, azot işleme, tekstil fabrikaları, fiberglas üretimi, dökümhaneler ve kullanılmış kauçukların geri kazanıldığı tesisler gösterilebilir. İçme ve besin endüstrisi sularında fenolün varlığı suyun tadını bozar. Fenol içeren su klorlandığında zehirli poliklorlu fenoller oluşur. EPA (Environmental Protection

Agency) yüzey sularının 1 ppb' den az fenol içerebileceğini belirtmektedir. Bu nedenle klorofenoller, EPA 'Environmental Protection Agency' (Çevre Koruma Ajansı, ABD) ve Avrupa Birliği tarafından önemli kirleticiler olarak sınıflandırılmakta ve su ortamından uzaklaştırılmalarına büyük önem verilmektedir (Denizli vd. 2001).



Şekil 2.4 Endüstriyel sistem ve atıklar

2.1.5 İçme Sularında Bulunan Fenoller ve İnsan Sağlığına Etkileri

Kimyasal olarak canlı hücreleri yok etmek için kullanılan klorofenollerin tat ve koku başlangıç değerleri düşüktür. Kokulu birçok klorofenol bileşiğinin (monoklorofenol ve diklorofenol) tat başlangıç değeri olarak içme suyunda 0,1 ppb den fazla klorofenoller bulunmamalıdır. Yalnız fenol ve pentaklorürler hariç tutulmalıdırlar, çünkü bu bileşikler tat başlangıç değeri 100 ppb dir. Eğer suda 100 ppb nin üstünde fenol varsa bu suya klorlama yapılmaz. Klorofenollerle içme suyunun kirlenip kirlenmediğini anlamak için su kaynağının fenol ve klorlanmış fenolik pestisitlerle kirlenme durumu araştırılmalıdır. Çizelge 2.3' de bazı fenol ve klorofenollerin insan sağlığına etkileri ve bu etkilerin limit değerleri verilmiştir (İnt.Kyn.2).

TSE içme suyu standartlarında suda bulunabilecek fenol miktarının maksimum değeri 0,002 ppm olarak verilmiştir. Suda fazla miktarda fenol varsa azaltılmalıdır. Bilhassa klorlama işlemine başlamadan önce suda bulunan az miktardaki klorla fenoller, yükseltgenme işlemi ile, çok klorlu bileşikler daha etkili bir adsorbentle giderilebilir.

Çizelge 2.3 Fenollerin İnsan Sağlığına Etkileri

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

Pentaklorofenol istisna kabul edilerek zehirlilik limitleri hesaplanmıştır.

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

* : Literatürde başlangıç değerleri değişiklik göstermektedir.

Kömür destilasyon ünitelerinden, petrokimya, plastik, demir-çelik, ilaç ve antioksidan üretimi, kağıt ve kağıt hamuru, endüstrisinden ve birçok fenol kullanan endüstri atıklarının suya verilmesiyle ham suda fenol bulunur. Aynı zamanda az da olsa evsel atık sularda da görülür. Fenollü sular klorlandıktan sonra reaksiyon ürünü olarak başlıca 2,4-klorofenol, ve 2,4,6-triklorofenol meydana gelir. 2,4-diklorofenol herbisitlerin (2,4-D) ara ürünü olarak ve pentaklorfenole bağlı olarak teşekkül eder. Pentaklorofenol odunun korunmasında 2,4,5- triklorofenol mantar giderici olarak ve 2,4,6-triklorofenol antiseptik olarak kullanılır. 2,4,6-triklorofenol aynı zamanda insektisitlerde de önemlidir. 2,3,4,6- tetraklorofenol insektisit ve odun koruyucu olarak fazla miktarda kullanılır. Yeraltı suyunu da içinde bulunduran kirlenmiş ham su 1-10 ppb fenol ve mono, di klorofenol ihtiva eder. İçme suyunda da aynı miktarda bulunur. Ham suda 1 -

10 ppb tri ve tetraklorofenol bulunmuştur. Fenoller benzenin hidroksi türevleri olarak isimlendirilir. Evsel ve endüstriyel atıksularda, doğal sularda ve içme suyu temini amacı ile kullanılan sularda bulunabilirler (İnt.Kyn. 2).

Fenollerin 1 ppb den düşük seviyeleri bile suyun tat ve koku özelliklerini değiştirebilmektedir. 20 ppb fenol ise balık etinin tadını bozar. Balıklar için toksisite sınırı ise 6-7 ppm fenol' dur. Fenoller su mikroflorası tarafından parçalanabilirler. Konsantrasyon 200 ppm'i geçince mikropların sayısında azalma görülür. Bazı su bitkileri (*Scirpus Lacustris*) fenollerini parçalayabilir. Endüstriyel atıkların yüzey sularına karışması ile tabiatta doğal fenol polimerlerinin biyolojik parçalanma dengesi de olumsuz yönde etkilenmektedir. Fenolik bileşiklerin canlı türler için ne kadar zararlı oldukları gayet iyi bilinmektedir. Tüm bu nedenlerle fenollerin çevre açısından bulundukları ortamda miktarlarının ve yerine göre türünün belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Organik madde içeren atık suların şehir atık su alt yapı tesislerine deşarjında öngörülen atık su standartlarına göre fenolün izin verilen limit değeri 10 ppm ve fenol türevlerinden olan 2,4,6-triklorofenolünki ise 200 ppb değerindedir (İnt. Kyn.3).

2.1.6 Fenol ve Klorofenollerin Atık Sulardan Uzaklaştırma Yöntemleri

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

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

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

2.2 Fenol ve Klorofenol Türevlerinin Uzaklaştırılmasında *Saccharomyces cerevisiae* Mikroorganizmasının Kullanılması

Saccharomyces cerevisiae, biyosorpsiyon için mayalar içerisinde en çok tercih edilen mikroorganizmadır. Fermentasyon yan ürünü olan *S. cerevisiae*'nin biyosorbent olarak kullanımının bir takım avantajları vardır. Bu avantajlar şu şekilde sıralanabilir:

S. cerevisiae geniş boyutlarda kolaylıkla üretilebilir. Bu maya, basit fermentasyon teknikleri ve ucuz büyüme ortamları kullanılarak kolaylıkla geliştirilebilir. Ayrıca, biyokütle verimi de daha yüksektir.

S. cerevisiae biyokütlesi farklı yiyecek ve içecek endüstrilerinden elde edilebilir. *S. cerevisiae* diğer atık mikrobiyal biyokütlelerle karşılaştırıldığında, fermentasyon endüstrisinin bir yan ürünü olduğu için daha kolay elde edilebilmektedir.

S. cerevisiae genellikle güvenilir kabul edilmektedir. Bu yüzden, *S. cerevisiae*'den elde edilen biyosorbentler, uygulamada kullanılmaya başlandığında kamu tarafından kolaylıkla kabul edilecektir.

Farklı amaçlarla yapılan çalışmalarda, *S. cerevisiae*'nin farklı formları incelenmiştir. Örneğin; canlı hücre / ölü hücre; bozulmamış (sağlam) hücre / aktivitesini kaybetmiş hücre; hapsedilmiş hücre / serbest hücre; hammadde / fizikokimyasal proseslerle ön işlemden geçirilmiş hücre; doğal hücre / mutasyona uğramış hücre; laboratuvar kültürü /

endüstriyel atık hücre ve farklı endüstrilerden elde edilmiş hücreler gibi (Kapoor vd.1995).

2.3 Fenol ve Klorofenol Türevlerinin Uzaklaştırılmasında Modifiye Edilmiş Manyetik Mayanın Kullanımı

Mayalar fungusların en önemli alt gruplarından biridir. Funguslar doğada yaygındır. Güneş enerjisini kullanamazlar. Fungusların çoğu karmaşık morfolojiye sahip olmalarına rağmen mayalar tek hücrelidirler. Yuvarlak, oval ve silindir biçiminde bir görünüme sahiptirler. Yaklaşık 5–10 µm uzunluğunda, 1–5 µm genişliğindedirler. Bazı koşullarda, çok sayıda hücre yanyana gelerek uzun zincirler (*pseudohifa*) oluşturabilirler. Boyutları, genellikle bakterilerden daha büyüktür. Hücre duvarı, maya hücrelerine şekil verir ve oldukça sert bir kimyasal yapıdadır. Bileşiminde glikoz ve mannoz polimerleri ile birlikte az oranda lipid, protein ve kitin bulunmaktadır. Hücre duvarında, kalınlıkları değişik olan üç tabakanın varlığı belirtilmektedir (Akçelik 2008).

Doğada hava, toprak, su ve organik maddeler üzerinde yaygın olarak bulunan fungusların, ökaryotik, heterotrof mikroorganizmalar olduğu bilinmektedir. Hücre büyüklüğü, yapı ve metabolik aktiviteleri yönünden önemli farklılıklar göstermektedirler. Stoplazmik membran, birim membran özelliği taşır ve geçirgenliği oldukça fazladır. Ayrıca, stoplazmik membran enzimlerce de oldukça zengindir. Maya hücrelerinde, çevresinde delikli bir membrana (nükleer membran) sahip ve çapı 1 µm dolaylarında olan bir çekirdek bulunur (Akçelik 2008).

Hücre içinde, üremenin aktif olduğu dönemde sayıları az olan ve üremenin sonuna doğru artan sayıda granül ve globüllere rastlanılmaktadır. İçlerinde saydam bir sıvı bulunan büyükçe vakuoller, boyutları 0,25 x 0,5 µm kadar olan mitokondriler ve çok sayıda ribozomlar da yer almaktadır (Akçelik 2008).

Düşük pH'da ağır metal uzaklaştırmak için her yerde kullanılabilen biyokütle çeşitlerinden birisi mayalardır. Mayalar pahalı değildir ve biyokütle kaynağı olarak kolayca bulunabilirler. Bunun yanında maya hücrelerinin ağır metal tutabilme aralığı dış koşullara bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Dönmez vd. 1999).

Mayalar içinde, fermentasyon yan ürünü olarak elde edilebilen *Saccharomyces cerevisiae*'nin, hücre duvarlarına metal bağlama yeteneğinin, amino, karboksil ve hidroksil gruplarından kaynaklandığı öne sürülmüştür (Gavrilescu *et.al.* 2004).

Bira mayası, *Saccharomyces cerevisiae* manyetik olarak değiştirildiğinde çözülebilir boyalar içinde yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir (Šafaříková *et. al.* 2004) ve mayanın yapısının aminoasit zincir halkasından oluşmuştur (Turcu *et .al* 1996).

2.4 Termal Özellikler

2.4.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Modifiye edilmiş manyetik mayanın termal kararlılığının ölçülmesinde termogravimetrik analiz tekniği kullanılmıştır. Termogravimetri, modifiye edilmiş manyetik maya'nın ağırlık kaybının, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izlenmesine yardımcı olmaktadır. Termogravimetrik analiz sonunda modifiye edilmiş manyetik maya örneğinin bozunmaya başladığı sıcaklık ve % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir.

2.4.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

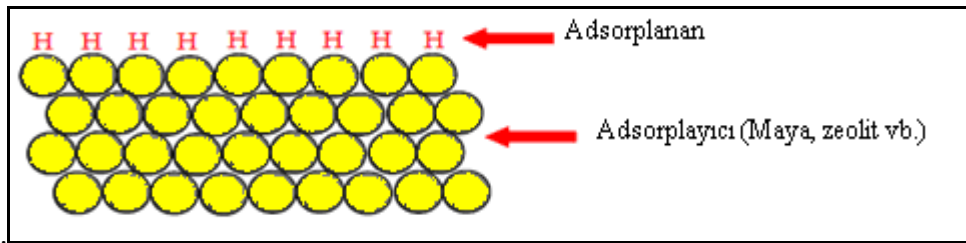
Bu yöntemde kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak modifiye edilmiş manyetik maya ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Modifiye edilmiş manyetik maya numunesinin düzgün bir şekilde ısıtılması sırasında, numuneyi oluşturan fiziksel ve kimyasal bileşimleri değişikliklere uğrarken, oluşturdıkları sıcaklık farklılaşmaları, ekzotermik ve endotermik olarak açığa çıkar. Modifiye edilmiş manyetik maya numunesi ısıtılırken ekzotermik bir olay cerayan ederse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olayda ise ters yönde bir sıcaklık farkı meydana gelir.

2.5 Adsorpsiyon Tekniği

2.5.1 Adsorpsiyon Tanımı ve Özellikleri

Sabit basınçta bir gaz veya buhar, aktifleşmiş katı ile etkileştiğinde gazın hacminin küçüldüğü, aynı işlem sabit hacim altında gerçekleştiğinde ise bu kez gazın basıncının düştüğü gözlenir. Bunun bir sonucu olarak, gazın veya buharın bir kısmı katı tarafından tutulmaktadır. Bu olayda gaz veya buhar molekülleri katının yüzeyinde tutulur ve adsorpsiyon olayı gerçekleşir (Tetik 2001). Bir başka deyişle, adsorpsiyon bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişimidir.

Adsorbe eden katı madde ne kadar küçük parçalara bölünürse yüzey alanı o derece artar ve bundan dolayı da adsorpsiyon yeteneği o kadar fazlalaşır. Başka bir ifadeyle, katı madde daha fazla molekül, atom ya da iyonu yüzeyinde tutabilir. Adsorpsiyonda adsorbe eden katı maddeye adsorplayan ya da adsorban; adsorbe edilene de adsorplanan veya adsorbat denilir Şekil 2.5’ de adsorplanan ve adsorplayıcı katının temsili şekli görölmektedir.



Şekil 2.5 Adsorban (adsorplayıcı) ve adsorbat (adsorplanan)

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

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

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

Burada;

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

C_0 = Başlangıçtaki çözeltideki madde derişimi, mg/L

C_e = Dengeki çözeltide kalan madde derişimi, mg/L

V = Çözelti hacmi, L

m = Adsorban miktarı, g

Adsorpsiyon sonucu adsorpsiyon verimi aşağıdaki bağıntıya göre hesaplanır.

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

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

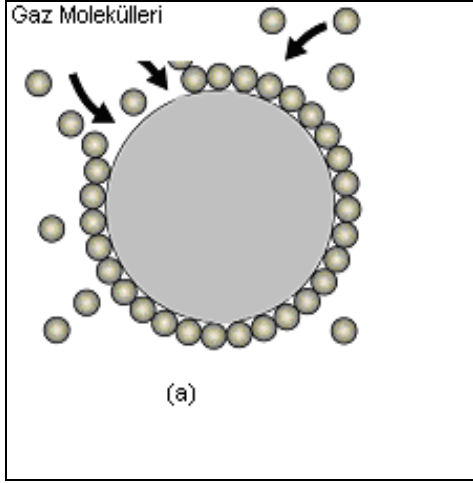
$$\text{Adsorpsiyon verimi} = \frac{q_e(\text{bulunan})}{q_e(\text{ulaşılacak istenen})} \times 100 \quad (2.4)$$

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

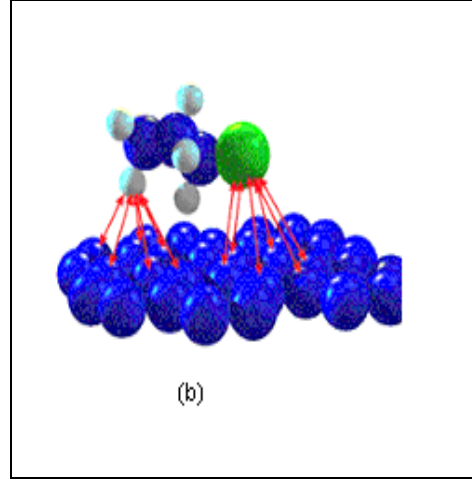
2.5.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, Van der Waals kuvvetleri olarak adlandırılan ikincil kuvvetler yüzeye tutunmayı sağlar. Adsorpsiyonun çok yaygın olan bu türünde tüm katılar adsorplayıcı olabildikleri gibi, tüm sıvı ve gazlar da adsorplanan olabilirler. Fiziksel

adsorpsiyon Şekil 2.6 'da gösterilmiştir. Etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için, bu tür adsorpsiyonlarda bağlar zayıf, adsorpsiyon tersinir ve rejenerasyon kolaydır (Metcalf and Eddy 1972).



Şekil 2.6 (a) Fiziksel Adsorpsiyon,



(b) Kimyasal Adsorpsiyon gösterimi.

2.5.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Yüzeye tutunan parçacıklar, adsorplanan yüzey üzerindeki fonksiyonel gruplar ile kimyasal etkileşime girer. Kimyasal adsorpsiyonda bazı katılar adsorplayıcı, bazı gaz ya da sıvılarda adsorplanan olabilmektedir. Adsorpsiyon tersinmez ve rejenerasyon olanağı zordur (Harward and Trapnel, 1964). Kimyasal adsorpsiyon Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Çizelge 2.4' de ise fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması görülmektedir.

2.5.1.3 İyonik Adsorpsiyon

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkin olmasıyla açıklanır. Yüzeye tutunan iyonlara eş yüklü başka iyonların aynı anda yüzeyi terk etmesi durumunda ise iyon değişimi gerçekleşir (Oğuz 1986). Adsorpsiyon toksik ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı maddelerin gideriminde önemli bir yere sahiptir. Adsorpsiyon işlemi özellikle biyokimyasal süreçler yardımı ile arıtımı ya hiç gerçekleşmeyen yada çok zor gerçekleşen kirlenici parametrelerin arıtımında alternatif bir işlem olarak değer kazanmaya başlamıştır. Adsorpsiyon yalnızca kirlenicilerin faz değişimini gerektirmekte, parçalanma ve hatta şekil değiştirmesini gerektirmemektedir.

Çizelge 2.4 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Özellik	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
	Herhangi bir adsorplayan-adsorplanan ikilisi arasında yürüyebilir. Olay ikilinin türüne bağlı değildir.	Adsorplayan-adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgi gerekir.
Etkin kuvvetler	Van der Waals	Kimyasal bağ
Adsorpsiyon ısısı	Düşük (10 kcal/mol' den küçük)	Yüksek (10 kcal/mol' den büyük)
Tersinirlik	Tersinir	Tersinmez
Desorpsiyon	Kolay	Güç
Yüzeyin örtülmesi	Tek ya da çok tabakalı	Tek tabakalı

Adsorpsiyon atıksu arıtımında sıklıkla kullanılan bir işlem olmamasına rağmen, arıtılmış atıksuların daha iyi bir kaliteye sahip olması için ileri arıtım yöntemi olarak kullanılmaktadır. Gelecek vaadeden bir yöntem olarak, özellikle sıvı faz adsorpsiyonu, yani bir çözeltide bulunan bir maddenin adsorban tarafından seçici olarak adsorpsiyonu, askıda katı madde, koku, organik maddeler, ağır metal ve boyar madde gibi kirletici maddelerin gideriminde etkin bir yöntem olarak kabul edilmektedir (Wong *et al.* 2004). Yüksek hacimlerdeki atıksularda bulunan düşük konsantrasyonlu kirleticilerin gideriminde etkin ve düşük maliyetli bir yöntem olması da tercih sebebi olmaktadır (Aksu ve Akpınar 2001).

Adsorpsiyonun önemli avantajlarından biri de, geleneksel atıksu arıtma tesislerinden çıkan fazla çamur oluşumunun bu işlemde görülmemesidir (Ho and Mckay 1999, Dakikiy *et al.* 2002). Adsorban olarak genellikle toz veya granül aktif karbon kullanılmaktadır. Ancak aktif karbon kullanımı arıtma maliyetini olumsuz etkilemektedir. Bu durum, giderimden sonra aktif karbonun rejenerasyonunda gerekli olan kimyasal maddeden kaynaklanmaktadır (Robinson *et al.* 2002). Bu nedenle düşük maliyetli adsorban arayışı başlamış ve bu amaçla çok değişik adsorbanlar kullanılmaya başlanmıştır. Bunlar arasında alümina, silika jel, makroporöz reçineler, aktif silika, kil, zeolit gibi pek çok doğal kaynaklı adsorbanlar sayılabilir. Modifiye edilmiş manyetik maya son yıllarda en iyi adsorbatlar arasında yer almaktadır.

Endüstrilerde şu anda kullanılan ticari adsorban çeşitlerinin bir çoğu Çizelge 2.5’ de belirtilmiştir (Dabrowski 2001).

Çizelge 2.5 Endüstrilerde şu anda kullanılan bazı ticari adsorban çeşitleri

Karbon Adsorbanlar	Mineral Adsorbanlar	Diğer Adsorbanlar
Aktif Karbon	Silika Jel	Sentetik Polimerler
Aktif Karbon Fiber	Aktif Alüminyumoksit	Kompozit Adsorbanlar: (kompleks mineral karbon, Zn, Ca içerikli)
Mezokarbon Mikro taneler	Metal Oksitler	Modifiye Edilmiş Manyetik Maya
Karbonlu nanometaryeller	Metal Hidroksitler	Karışık Sorbentler
	Zeolit	
	Kil Mineralleri	
	İnorganik Nanometaryeller	

2.5.2 Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler

Adsorpsiyon prosesi su ve atıksu arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır (Noll *et al* 1992).

- 1) İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
- 2) İnsektisit, bakterisit ve bunun gibi pestisitler biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak adsorpsiyon işlemi,
- 3) Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- 4) Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- 5) Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- 6) Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- 7) Klor ihtiyacının azaltılması,
- 8) Klor giderme amacı ile kullanılır.

2.5.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

pH: Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonunda çözelti pH'ı etkilidir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

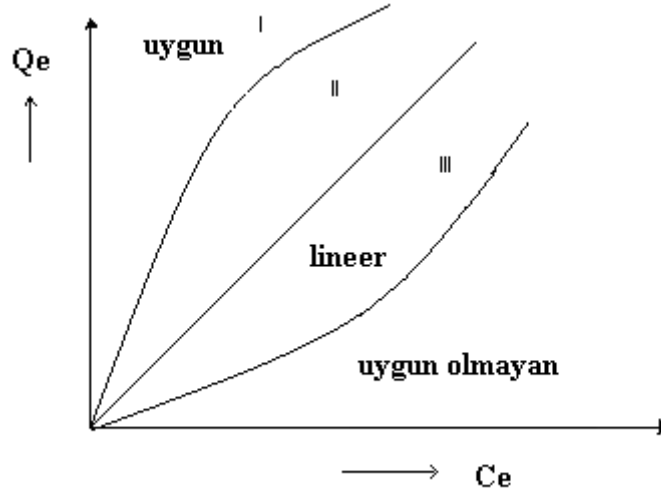
Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısıнын genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı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

Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının (adsorbanın) partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır. Örneğin tane boyutu küçük olan modifiye edilmiş manyetik maya, büyük olana göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir.

Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri: Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile, sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bu “Lundelius” kuralıdır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi azalır. Çoğu zaman, herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça suda çözünürlüğü azalır. Çünkü, karbon sayısı arttıkça, bileşik hidrokarbona daha fazla benzer. Bu, çözünen cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı belirten ikinci temel ifadedir (Traube Kuralı). Hidrokarbon yapı ağır bastıkça da çözünenin hidrofob özelliği artar. Hidrofob maddeler tercihli olarak adsorplanır. İyonlaşma arttıkça, adsorpsiyon azalır. Yüklü türler için adsorpsiyon minimum, nötral olanlar için maksimumdur (Akpınar 1998).

Adsorpsiyon işlemleri, adsorbentler ile çözeltilerin birbirini nasıl etkilediklerini ve adsorbentlerin çözümsel optimizasyonda kullanılışının önemini tarif eder. Teorik ve deneysel eşitlikler ile izoterm bilgisinin karşılıklı ilişkileri pratik çalışmalarda istenir. Şekil 2.7 de x - eksenindeki, sıvı içindeki saçılan moleküllerin arakesitte katı ile temas

halindeki derişimleri (C), arakesiti geçen madde miktarını (Q_e) gösterdiğine göre; I ve III nolu eğriler sıvıda kalan ve adsorbanla tutulan derişimlerin ilişkilerinde sırasıyla uygun ve uygun olmayan eğrisel bir gidişi, II nolu eğri ise lineer bir çalışma çizgisini göstermektedir (Wu et al. 1999).



şekil 2.7 Sıvı içinde saçılan moleküllerin derişimleri ile arakesiti geçen madde miktarı arasındaki ilişki

2.5.4 Adsorplayıcı Maddeler (Adsorban)

Su ve atıksu arıtımında farklı adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Alümina, silikajel, fuller toprağı, reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorban maddelerdir. Ayrıca son yıllarda mavi-yeşil algler, çeşitli bitkiler; su sümbülü, ryeyen selvi yaprakları, kahve, çay artıkları ile çeşitli killer ağır metallerin arıtımı ve organik bileşiklerin arıtımı için kullanılmıştır (Kobya 2000). Günümüzde yapılan çalışmalarda da modifiye edilmiş manyetik maya'nın adsorpsiyon tekniklerinde etkili bir yöntem olarak kullanılmaktadır (Yavuz ve Denizli 2007).

2.5.5 Adsorban Rejenerasyonu

Adsorban yüzeyinde daha çok molekül adsorplandıķa yüzeyde adsorpsiyon için uygun daha az yer kalır, yani zamanla adsorpsiyon özelliğini kaybeder. Adsorbana adsorpsiyon

özelliğini yeniden kazandırma işlemine “rejenerasyon” denir. Adsorpsiyon denemesinde kullanılan maya metanol çözeltisi %30 (v/v) ile muamele edilerek rejenerasyon olanağı incelenmiştir.

2.5.6 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Adsorpsiyon izotermi adsorbanın birim kütlesine adsorbe olan kimyasal madde miktarıyla dengedeki çözelti derişimi arasındaki ilişkiyi gösterir. Genel olarak, sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir (İnt. Kyn. 1).

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde derişimi ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra adsorpsiyon miktarında ve çözelti derişiminde bir değişiklik olmaz. Adsorpsiyon izotermi adsorplanan madde derişimi ile değişim gösteren fonksiyonlardır. Denge izotermi modellerin oluşturulmasında ve desorpsiyon sistemlerinin tasarlanmasında çok önemli bir rol oynamaktadır. Belli bir şarttaki izoterm bir modele uyarken başka şartlarda ise bu modele uymamaktadır. Bu nedenle, genelde uygulanabilir tek bir model bulunmamaktadır. Bulunan modellerde bazı varsayımlar yapılarak yeni modeller geliştirilebilir.

Günümüzdeki çalışmalar genellikle belirlenmiş modeller kullanılarak, bu modeller yardımıyla adsorban veya adsorplanan maddenin (adsorbat) değiştirilmesi üzerinedir. Atık sularda en genel kullanım gören izotermi Langmuir ve Freundlich modelleridir (İnt. Kyn. 1).

2.5.6.1 Freundlich İzotermi

Freundlich Modeli, adsorpsiyon ısına bağlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için tanımlanmıştır. Freundlich izotermi, seyreltik çözeltiler ve sınırlı derişim aralıkları için uygundur. İzoterm denklemi aşağıdaki gibidir:

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (2.5)$$

q_e = Denge anında birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

C_e = Denge, adsorplanmadan çözeltide kalan madde derişimi (mg/L),

K_F = Freundlich sabiti; sıcaklığa, adsorbana ve adsorplanan bileşige bağı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti,

$1/n$ = Freundlich sabiti; adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesi

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

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (2.6)$$

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

2.5.6.2 Langmuir İzotermi

Bu izoterm, Irving Langmuir (1918) tarafından bazı varsayımlar yapılarak geliştirilmiştir (Duong 1998).

Bu yaklaşımlar;

- Adsorpsiyon yüzeyde tek bir tabaka (mono moleküler) üzerinde gerçekleşir.
- Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir yani belli bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarı katı yüzeyden ayrılan madde miktarına eşittir.
- Adsorpsiyon hızı, sıvının derişimi ve katının örtülmemiş yüzeyiyle orantılıdır.
- Adsorbantın bütün yüzeyi adsorpsiyon için aynı aktiviteye sahip kabul edilir.
- Adsorplanan moleküller arasında girişim yoktur.
- Adsorplanmış moleküller dissosiyeye değildirler, bu durumda teori genelleştirilebilir.

Bu izotermde, adsorpsiyonun yüzeydeki tek bir madde tabakası ile sınırlı olduğu, adsorplanan maddelerin katı yüzeyinde hareket etmediği, adsorpsiyon entalpisinin bütün moleküller için aynı olduğu varsayılmaktadır. Langmuir modeli'ne göre, adsorban yüzeyinde sabit sayıda aktif adsorpsiyon merkezi vardır. Bu merkezlerin hepsi aynı enerji düzeyindedir ve adsorplanan bileşenler adsorban yüzeyinde doymuş tek bir tabaka oluşturur. Langmuir izoterm eşitliği aşağıdaki gibidir.

$$q_e = \frac{Q^0 \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2.7)$$

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

Q^0 = Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için, adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g).

Bu eşitliğin doğrusallaştırılmasıyla 2.8 ve 2.9 eşitlikleri elde edilir.

Hata! Düzenleme alan kodlarından nesneler oluşturulamaz.

(2.8)

Hata! Düzenleme alan kodlarından nesneler oluşturulamaz.

(2.9)

Elde edilen (2.8) eşitliği aracılığıyla C_e/q_e e karşı C_e grafiği çizilerek izoterm elde edilmiş olur. Grafiğin y eksenini kesim noktası $1/K_L Q^0$ 'ı, eğimi $1/Q^0$ 'ı verir. Elde edilen (2.9) eşitliği aracılığıyla $1/q_e$ 'e karşı $1/C_e$ grafiği çizilerek izoterm elde edilmiş olur. Grafiğin y eksenini kesim noktası $1/Q^0$ 'ı, eğimi $1/K_L Q^0$ 'ı verir.

2.5.7 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun kendiliğinden olabilmesi için eşitlik 2.10' da ve ΔG^0 değerlerinin negatif olması gerekir (Aksu 2002, Nollet *et al.* 2003).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.10)$$

ΔG = Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol),

ΔH = Entalpi değişimi (kJ/mol),

ΔS = Entropi değişimi (kJ/mol),

T = Mutlak sıcaklık (Kelvin),

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle denge sabiti olan K_c Eşitlik 2.11 yardımı ile hesaplanır (Nollet *et al.* 2003).

$$K_c = C_a / C_e \quad (2.11)$$

K_c : Denge sabiti,

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

C_e : Çözeltide kalan madde derişimi (mg/L) dir.

Eşitlik 2.11 yardımı ile bulunan K_c sabitinin başlangıç adsorbat derişimlerine (C_0) karşı grafiğe geçirilmesi ile bulunan (oluşan doğrunun kesim noktası) K_c^0 , Eşitlik 2.12' ye yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_c^0 \quad (2.12)$$

$$\ln K_c^0 = \frac{[T\Delta S^0 - \Delta H^0]}{R} \times \left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.13)$$

R = Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

Eşitlik 2.13 kullanılarak, $\ln K_c^0$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ve kesim noktası ile ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri hesaplanmaktadır.

ΔH^0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^0 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. ΔS^0 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı gösterir (Nollet *et al.* 2003).

2.6 Literatür Çalışmaları

Denizli ve arkadaşları (2003) sulu çözeltilerden klorofenollerin (fenol, 2-klorofenol, 4-klorofenol ve 2,4,6-triklorofenol) uzaklaştırılması için *Phanerochaete chrysosporium* mantarını kullanmıştır. Fenolik bileşiklerin adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetikleri tüm adsorban için hızlı olup, *Phanerochaete chrysosporium*'ın üzerine fenol ve klorofenollerin en yüksek adsorpsiyonları, fenol için 1,23 mmol/g, 2-klorofenol için 1,49 mmol/g, 4-klorofenol için 1,78 mmol/g ve 2,4,6-triklorofenol için 2,14 mmol/g olarak bulunmuştur. Afinite sıralaması ise, 2,4,6-triklorofenol > 4-klorofenol > 2-klorofenol > fenol şeklinde azalmaktadır. *Phanerochaete chrysosporium*'a bağlanan fenol ve klorofenoller pH'a bağlıdır ve fenol ve klorofenollerin adsorpsiyonu pH ile birlikte arttığı bulunmuştur, en iyi adsorpsiyon pH=6 da gerçekleştirilmiştir. Fenol ve klorofenollerin rejenerasyonu metanol çözeltisi %30'luk (v/v) kullanılarak *Phanerochaete chrysosporium* herhangi bir azalma olmaksızın adsorpsiyon kapasitesinde bir değişme olmaksızın enaz on kez kullanılabileceği bulunmuştur (Denizli vd. 2003).

Denizli ve arkadaşlarının (2002) yaptığı bir çalışmada Alkali Blue 6B takılı PHEMA mikrokürelerine adsorplanan fenol, 4-nitrofenol, 2-nitrofenol ve 2,4- dinitrofenol bileşiklerinin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Polimerik mikroküreler azobisizobutironitrilin başlatıcı olarak bulunduğu HEMA'nın radikal süspansiyonu olarak hazırlanmıştır. %55 şişme oranına sahip olan ve 23,6 μmol Alkali Blue 6B/g polimer taşıyan bu mikroküreler daha sonra sulu ortamdan fenol ve nitrofenollerin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Alkali Blue 6B takılı PHEMA mikrokürelerin maximum denge adsorpsiyon süresi 20 dakika olup fenollerin maksimum adsorpsiyonları ise, fenol için 145,2 $\mu\text{mol/g}$, 2,4-dinitrofenol için 87,8 $\mu\text{mol/g}$, 4-nitrofenol için 112,6 $\mu\text{mol/g}$ ve 2-nitrofenol için 104,3 $\mu\text{mol/g}$ olarak bulmuşlardır. Nitrofenollerin polimerik mikrokürelerle adsorpsiyonu artan pH ile azaldığı bulunmuş,

en iyi adsorpsiyon pH=2 de gerçekleştirilmiştir. %30 (v/v) metanol çözeltisi kullanılarak nitrofenollerin desorpsiyonu incelenmiş, elde edilen Alkali Blue 6B takılı mikroküreler adsorpsiyon kapasitesinde dikkate değer bir kayıp olmaksızın en az beş kez kullanılabileceği bulunmuştur (Denizli vd. 2002).

Klorofenollerin (fenol, 3-klorofenol, 4-klorofenol ve 2,4,6-triklorofenol) uzaklaştırılması için Cibacron Blue F3GA takılı PHEMA mikroküreler adsorban olarak kullanılmıştır (Denizli vd. 2001). PHEMA mikroküreler, azobisisobutironitril'in başlatıcı olarak kullanımında HEMA'nın değiştirilmiş-süspansiyon polimerizasyonuyla hazırlanmıştır. %55 şişme oranına sahip olan ve 16.5 µmol Cibacron Blue F3GA/g polimer takılı bu mikroküreler daha sonra sulu ortamdan klorofenollerin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Klorofenollerin adsorpsiyon hızları çok yüksek ve dengeye ulaşma zamanı 20 dakikadır. Cibacron Blue takılı mikroküre üzerine klorofenollerin maksimum adsorpsiyonları, fenol için 88,8 µmol/g, 2,4,6-triklorofenol için 94,6 µmol/g, 3-klorofenol için 97.6 µmol/g ve 4-klorofenol için 109.1 µmol/g'dır. Afinite sırası 4-klorofenol > 3-klorofenol > 2,4,6-triklorofenol > fenol şeklinde azalmaktadır. Klorofenollerin adsorpsiyonu artan pH ile birlikte azalmaktadır, en iyi adsorpsiyon Ph=2 da gerçekleştirilmiştir. %30 (v/v) metanol çözeltisi kullanılarak nitrofenollerin desorpsiyonu elde edildi. Cibacron Blue F3GA takılı mikroküreler adsorpsiyon kapasitesinde dikkate değer bir kayıp olmaksızın en az beş kez kullanılabileceği bulunmuştur (Denizli vd.2001).

Denizli ve arkadaşları (2003) yapmış oldukları diğer bir çalışmada, *Pleurotus Sajor Kaju* ile fenol ve klorofenoller sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için kullanmışlardır ve fenol ve klorofenollerin (2-klorofenol, 4-klorofenol ve 2,4,6-triklorofenol) adsorpsiyonunun 4 saatte dengeye geldiğini bulmuşlardır. *Pleurotus Sajor Kaju*nun fenol ve klorofenoller maksimum adsorplama kapasitesi fenol için 0,95 mmol/g, 2-klorofenol için 1,24 mmol/g, 4-klorofenol için 1,47 mmol/g ve 2,4,6 triklorofenol için 1,89 mmol/g olarak bulunmuştur. Fenol ve klorofenoller *Pleurotus Sajor Kaju*nun üzerine pH'a bağlı olarak belirgin şekilde adsorplandığı fenol ve klorofenollerin adsorpsiyonunun pH'ın artışıyla arttığı gözlenmiş, en iyi adsorpsiyon pH=6 da gerçekleştirilmiştir. Rejenerasyon işlemi %30 (v/v) metanol çözeltisi kullanılarak

yapılmıştır.. *Pleurotus Sajor Kaju* biokütlesi adsorpsiyon kapasitesi kaybolmaksızın beşten fazla kullanılmaya uygun olduğu bulunmuştur (Denizli vd. 2003).

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

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

Literatürde doğal bentonit, bir katyonik yüzey modifiye edilerek, CETYL trimethylammonium bromür (CTAB), sulu çözeltiden fenolün uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanılmıştır. Doğal ve modifiye bentonit (Organobentonite),

karakterizasyonu (FT-IR, XRD ve SEM) enstrümental tekniklerle tanımlanmıştır. Fenol adsorpsiyon çalışmalarında kesikli sistem kullanılmıştır. pH etkisi, temas süresi, derişim ve sıcaklık etkisi araştırılmıştır. Maksimum fenol adsorplanması, pH=9,0'da olduğu gözlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon süresi bir saat olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon izotermi, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri araştırılmış, her iki modelde uyduğu görülmüştür. Organobentonite ve tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 333 mg/gr olarak bulunmuştur. Fenol rejenarasyonu için %20 (v/v)' lik aseton kullanılmıştır. (Şentürk vd. 2009).

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

3. MATERYAL ve METOD

3.1 Materyal

Çalışmamızda, modifiye edilmiş manyetik maya kullanılmıştır. Fenol ve klorofenol türevlerinin asidik ve bazik bölgelerde kalibrasyon grafikleri çizilip, yine aynı pH'larda fenol ve klorofenol türevlerinin adsorplanmasında denge zamanının belirlenmesi, adsorpsiyon hızına başlangıç derişiminin etkisi, adsorpsiyon yapacak olan modifiye edilmiş manyetik maya miktarının belirlenmesi incelenmiştir. Modifiye edilmiş manyetik mayanın yüzeyine maksimum adsorplanma zamanı belirlendikten sonra adsorpsiyonun maksimum olduğu pH belirlenmiş, adsorplanan madde miktarı bulunarak bu pH'da reaksiyonun entalpi değeri hesaplanmıştır. Ayrıca mayanın tekrar kullanılabilmesi için rejenerasyon olanağı da incelenmiştir. Kullanılan kimyasallar herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.

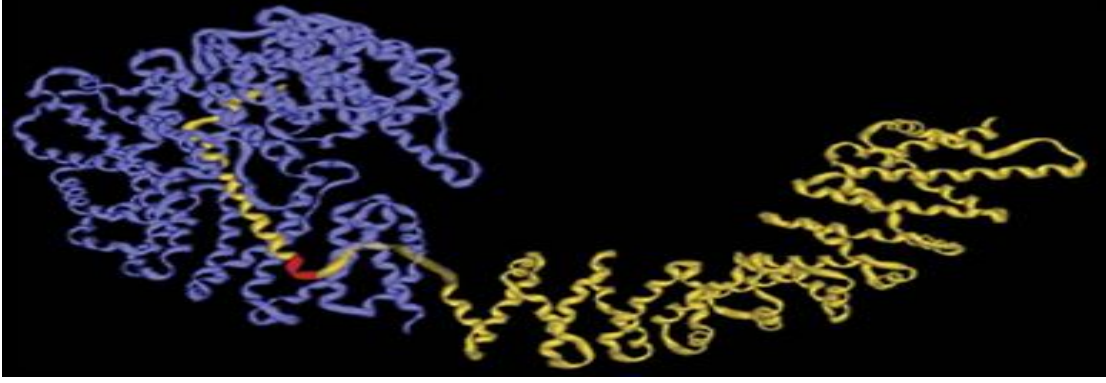
Deneylerde kullanılan kimyasalların listesi ise Çizelge 3.1' de verilmiştir

Çizelge 3.1 Deneylerde kullanılan kimyasallar

Kimyasal Adı	Kullanıldığı Yer	Marka
Fenol	Adsorpsiyon deneyleri	Merck
3-klorofenol	Adsorpsiyon deneyleri	Merck
4- klorofenol	Adsorpsiyon deneyleri	Merck
2,4,6-triklorofenol	Adsorpsiyon deneyleri	Merck
4- Aminoantipirin	Fenol tayininde indikatör olarak	Hach permacham
Potasyum ferrisiyanür $K_3[Fe(CN)_6]$	Fenol tayininde kompleksleştirici bileşik Olarak	Hach permacham
Metanol (CH_3OH)	Rejenerasyon deneyleri	Merck
HCl	Ortam asitliğinin ayarlamasında kullanıldı	Merck
$CH_3COOH/NaCH_3COO$	Tampon çözelti hazırlanmasında kullanıldı	Merck
NaOH	Ortam bazikliğinin ayarlamasında kullanıldı	Merck
NH_3/NH_4	Tampon çözelti hazırlanmasında kullanıldı	Merck
Tampon Çözelti	Ortam bazikliğinin ayarlamasında kullanıldı	Hach Europe

3.1.1 Bira Mayası

Bira mayası süspansiyonu bir fermentasyon odasındaki depodan alındı; maya fermentasyon sürecinde 3 defaya kadar kullanıldı ve genellikle dikkate değer bir bakteri kirliliği gözlenmedi. Maya hücresi süspansiyonu 4°C’de buzdolabında muhafaza edildi.



Şekil 3.1 Mayanın görünümü (Dokudovskaya 2006)

3.1.1.1 Maya hücrelerinin modifiye edilmesi

Bu çalışmada adsorplayıcı madde olarak kullanılan modifiye edilmiş manyetik maya kullanıma hazır halde Hacettepe Üniversitesi’nden alınmıştır. Maya hücrelerinin modifiye edilmesi ve manyetik özellik kazandırılması şu şekilde yapılmıştır.

Fermante edilmiş bira maya süspansiyonunun modifikasyonu kısaca aşağıdaki gibi yapılmıştır. Maya çözeltisi santrifüjlenmiş ve daha sonra 6 mL tuz çözeltisinde (%0,85 NaCl) tekrar dağıtılmıştır. Maya hücrelerinden safsızlıkların uzaklaştırılması için santrifüjleme ve tuzla yıkama işlemi üç kez tekrarlanmıştır. Son santrifüjlemeden sonra, maya hücreleri 2 mL glisin-HCl tamponunda (pH 2,2) dağıtılarak karıştırılmıştır. 15 dakika sonra 0,6 mL manyetik nanopartikül maya süspansiyonuna eklenmiştir. Manyetik karıştırıcıda 15 dakika karıştırıldıktan sonra süspansiyon su ile yıkanmıştır. Daha sonra, süspansiyon sıcak su banyosunda 15 dakika ısıtılıp su ile tekrar yıkanmıştır. Hazırlanan malzeme 4°C’de buzdolabında saklanmıştır (Yavuz ve Denizli 2006).

3.1.1.2 Modifiye edilmiş manyetik maya ve karakterizasyonu

Modifiye edilmiş manyetik mayanın adsorpsiyon öncesi ve sonrası örneklerinin incelemelerinde DTA-TGA ve FT-IR analiz yöntemleri kullanılmış, SEM ve EDX analiz deneyleri yapılmıştır.

3.1.2 Diferansiyel Termal (DTA) ve Termal Gravimetrik Analizleri (TGA)

Malzeme bünyesinde meydana gelen ağırlık değişimleri (su kaybı, organik madde uzaklaşması gibi) termogravimetri (TG), ekzotermik ya da endotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimleri diferansiyel termal analiz (DTA) cihazı ile belirlenmiştir. TGA-DTA analizleri için 0-10 mg aralığında numune kullanılmıştır.

Modifiye edilmiş manyetik mayanın termal dayanımı ve ağırlık kaybı tespiti için yapılan DTA-TGA analizi Shimadzu DTG-60 marka cihazında gerçekleştirilmiştir. DTA analizi için uygun hale getirilen modifiye edilmiş manyetik maya az miktarda alınarak cihaza yerleştirilmiş ve gerekli ayarlar yapılarak DTA-TGA analizleri yapılmıştır.

3.1.3 Modifiye Edilmiş Manyetik Maya'nın SEM ve EDX Analizi

Modifiye edilmiş manyetik mayaların, yüzey ve yapıları yüksek büyütme sağlamaları nedeniyle taramalı elektron mikroskobu (SEM Leitz-AMR 1000, Raster-Elektronen Microscope, Deutackland) ile incelenmiştir. Bu amaçla ilk basamakta maya hücreleri 7 gün boyunca oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutulmuş maya hücreleri iletken bir yapıştırıcıyla SEM örnek plakası üzerine tutturulmuştur. Daha sonra maya hücrelerinin yüzeyi vakum altında 200 Å yığın kalınlığında karbon ile kaplanarak yüzey iletken hale getirilmiştir. Hazırlanan örnekler SEM örnek yuvasına yerleştirilmiş ve SEM görüntüleri alınmıştır. Daha sonra Röntec EDX (Enerji Açılımlı X- ışını Spektrometresi) dedektörü ile karakterize edilmiştir. Numune üzerinde seçilen rastgele noktalarda veya düzlem üzerinde yapılan analiz sonucunda yapı tayin edilmiştir.

3.2 Deneysel Çalışmalar

3.2.1 Adsorpsiyon Deneyleri

Fenol ve klorofenollerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında kesikli adsorpsiyon sistemi kullanılmıştır. Deneyler DR 5000 spektrofotometre bilgisayar kontrollü çift ışın yollu UV/Vis Spektrofotometre cihazı ile yapılmıştır. Fenol ve klorofenol türevlerinin tayini 4-aminoantipirin yöntemine göre değişik dalga boylarında çalışılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinin ilk aşamasında; 100 ppm' lik hazırlanan stok çözeltilerden maksimum 100 ppm' e kadar değişen konsantrasyonlarda toplam 10 mL' lik fenol ve klorofenol çözeltileri hazırlanmıştır. Kalibrasyon amacı ile bu çözeltilere pH (2-10) aralığında pH ayarlaması yapılmış ve 4-aminoantipirin ve potasyum ferrisiyanür ayraçları ilave edilerek, yaklaşık 15 dakika bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda çözeltilerin UV cihazı ile absorbans değerleri okunmuş ve bulunan absorbans değerlerine karşı derişim değerleri (A-C) grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir.

Adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi aşamasında, 100 ppm sabit derişimde hazırlanan fenol ve klorofenol çözeltilerine istenen pH ayarı (asetikasit/asetat tamponu) yapıldıktan sonra manyetik karıştırıcıya alınmış, burada yaklaşık 10-15 dakika bekletildikten sonra ayraçlar ilave edilerek, çözeltiler belli sürelerle kadar bekletilmiştir. 10 dakikadan 24 saat arası süresi dolan çözeltiler santrifüjleme (4000 rpm) ve süzme yapıldıktan sonra UV cihazı ile absorbans değeri okunmuştur. Kalibrasyon ve adsorpsiyon deneyleri işlem basamakları Şekil 3.1 ve Şekil 3.2' de verilmiştir.

Derişimin modifiye edilmiş manyetik mayanın adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek için, fenol, 3-klorofenol, 4-klorofenol, 2,4,6-triklorofenol türevleri için değişik derişim aralıklarında 200 ppm' den – 1.000 ppm'e kadar çalışılmıştır.

Modifiye edilmiş manyetik mayanın adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisini belirlemek için 15⁰C, 25⁰C ve 35⁰C sıcaklıklarda adsorpsiyon deneyleri de yapılmıştır.

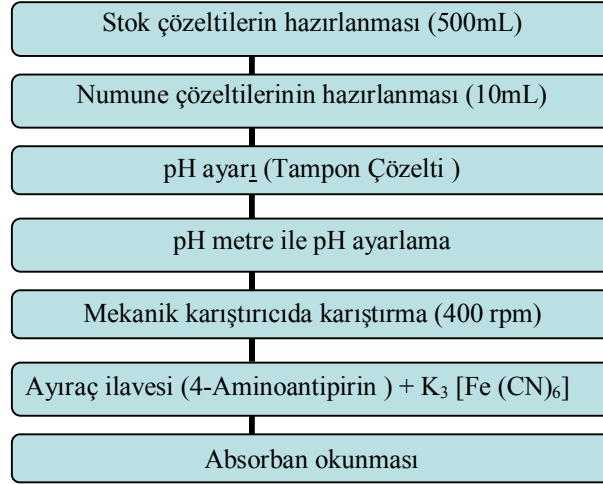
3.2.2 Modifiye Edilmiş Manyetik Maya'nın FT-IR Analizi

Modifiye edilmiş manyetik mayanın Infrared (FT-IR) spektrumları FT-IR cihazında alınmıştır. İnfrared yöntemi kullanılarak yapılan ölçümlerde, granül numuneler kullanılmıştır. Modifiye edilmiş manyetik mayanın KBr diskleri hazırlanarak adsorpsiyon öncesi ve sonrası numunelerin FT-IR analizi (FT-IR Perkin Elmer BX-II) FT-IR Spektrofotometre cihazında gerçekleştirilmiştir.

3.2.3 Rejenerasyon Deneyleri

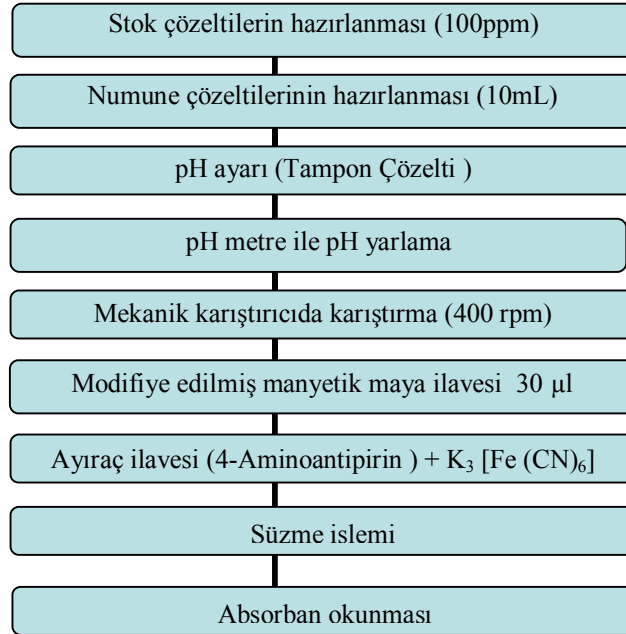
Modifiye edilmiş manyetik mayanın tekrar kullanılabilme olanağını incelemek için adsorpsiyon işleminden sonra, deney tüpünde kalan katı kısım %30 (v/v)' luk metanol çözeltisi ile muamele edilmiş ve rejenerasyon olanağı incelenmiştir.

Kalibrasyon Deneyi



Şekil 3. 2 Kalibrasyon deneyleri işlem basamakları

Adsorpsiyon Deneyi



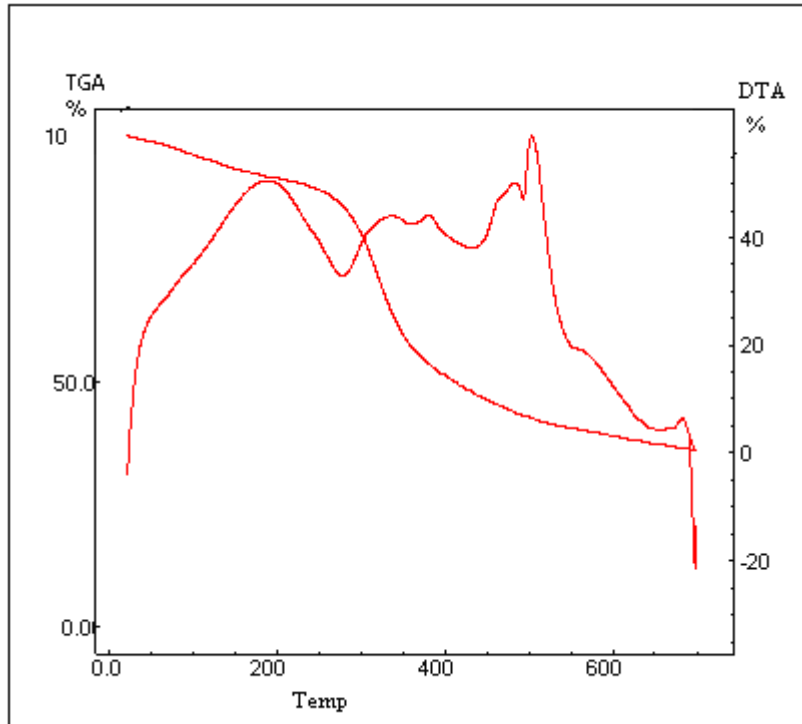
Şekil 3. 3 Adsorpsiyon deneyleri işlem basamakları

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

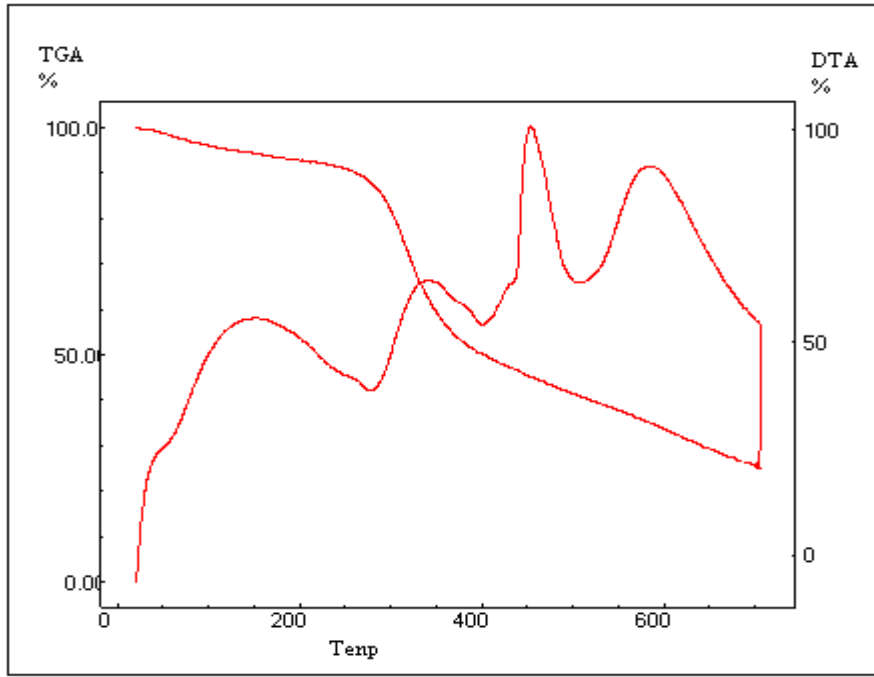
4.1 DTA-TGA Analizlerinin Değerlendirilmesi

Modifiye edilmiş manyetik maya numunelerinin termal dayanımlarının ve kütle kayıplarının tespiti için yapılan DTA-TGA analiz grafikleri Şekil 4.1-Şekil 4.6’ da görülmektedir. Yapılan DTA analizleri sonucunda mayanın 200°C’ de yapısındaki zayıf ve kuvvetle bağlanmış suyun atılarak bir ekzotermik pik oluşturduğu görülmüştür.

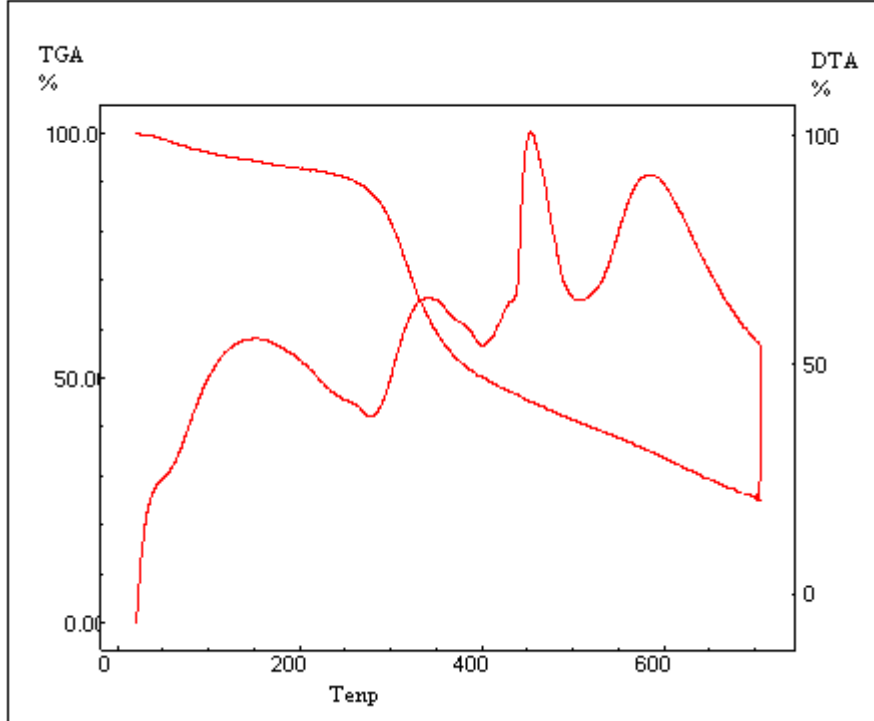
Maya örneklerinin TGA analiz sonuçları incelendiğinde, yaklaşık olarak 100°C’ den başlayarak tüm örneklerin kütlelerinin azaldığı görülmektedir. Bu azalma mayanın gözeneklerindeki fiziksel adsorplanmış suyun desorplanması ile ilgilidir. DTA-TGA grafiğinde görüldüğü gibi kütle kaybı sadece 400°C’ ye kadar değil 600°C sıcaklığa kadar devam etmektedir. Fakat tamamen kütle kaybolmamaktadır. 200°C’ ye kadar % 20, 400°C’ ye kadar % 50 kütle kaybı olmuştur.



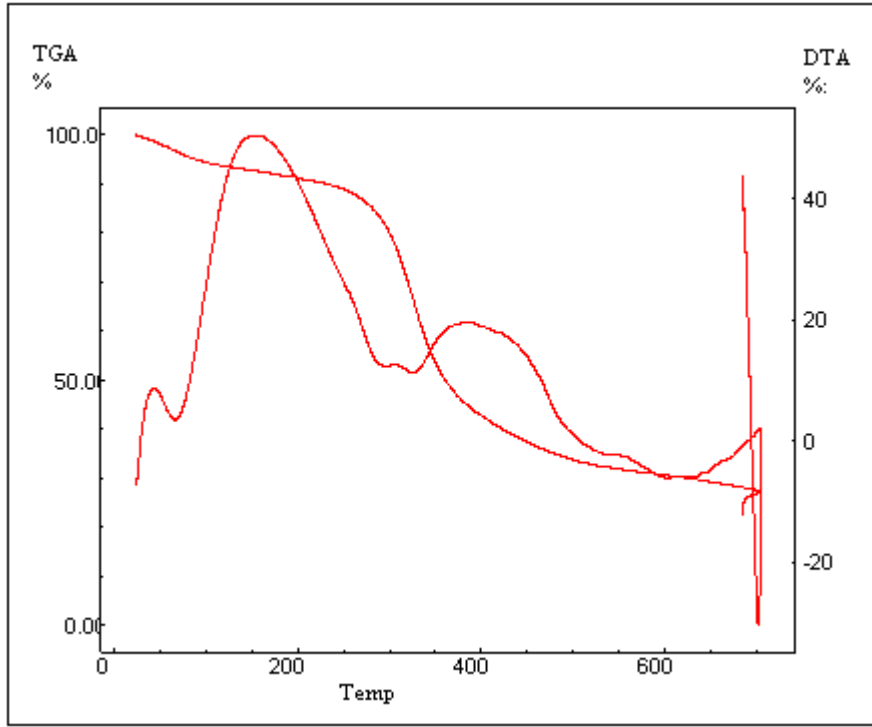
Şekil 4.1 Modifiye edilmiş manyetik mayanın adsorpsiyon öncesi DTA-TGA analiz grafikleri



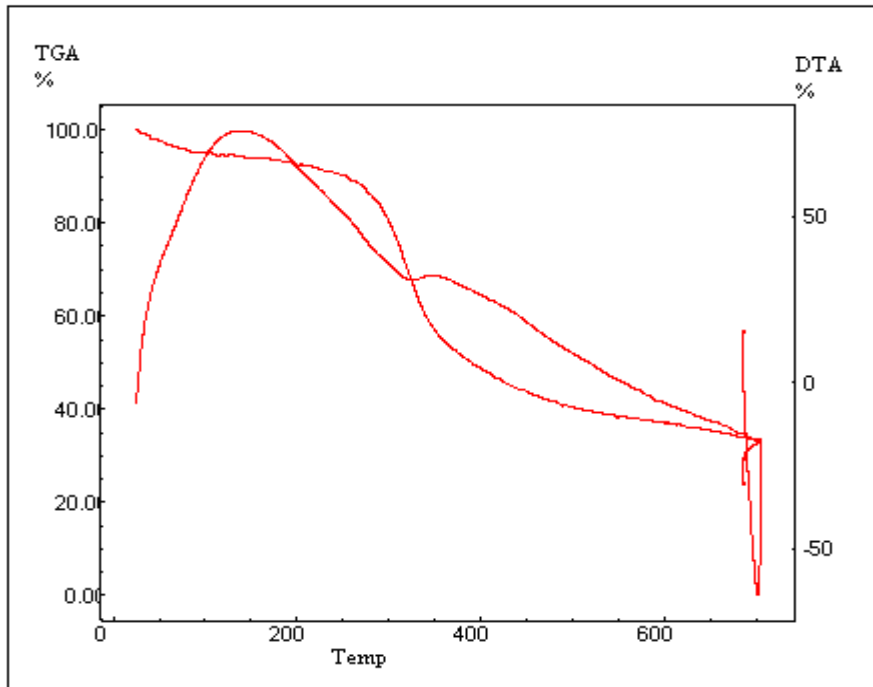
Şekil 4.2 Modifiye edilmiş manyetik mayaya fenol adsorpsiyonu sonrası DTA-TGA analiz grafikleri



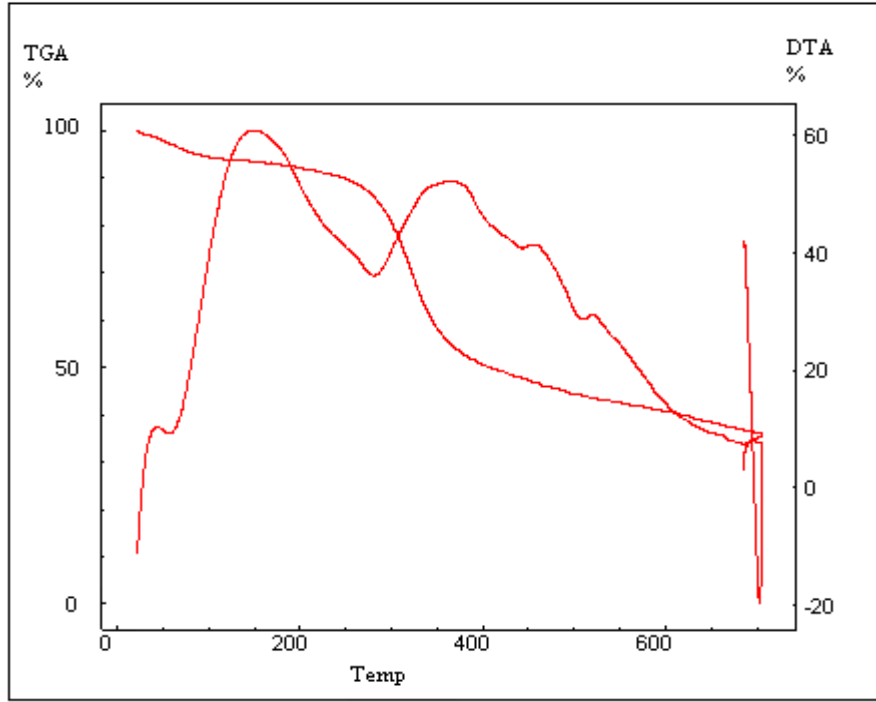
Şekil 4.3 Modifiye edilmiş manyetik mayaya 3-klorofenol'ün adsorpsiyonu sonrası DTA-TGA analiz grafikleri



Şekil 4.4 Modifiye edilmiş manyetik mayaya 4-klorofenol'ün adsorpsiyonu sonrası DTA-TGA analiz grafikleri



Şekil 4.5 Modifiye edilmiş manyetik mayaya 2,4,6-triklorofenol'ün adsorpsiyon sonrası DTA-TGA analiz grafikleri

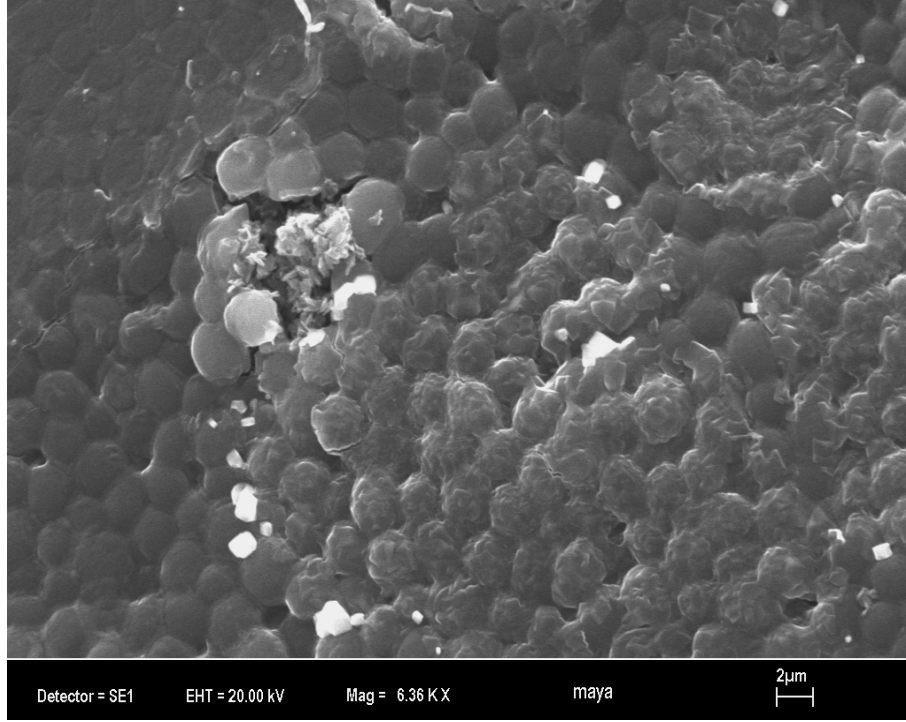


Şekil 4.6 Modifiye edilmiş manyetik mayaya fenol ve türevleri karışımının (model karışım) adsorpsiyonu sonrası DTA-TGA analiz grafikleri

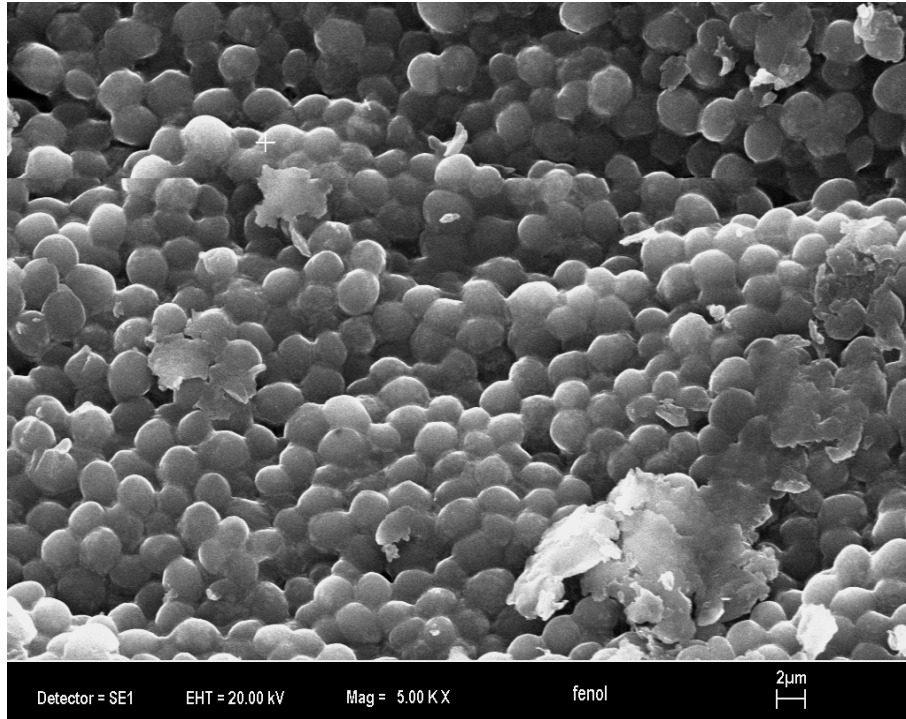
4.2 SEM ve EDX Analiz Sonuçları

Modifiye edilmiş manyetik maya SEM görüntülerinde, fenol ve klorofenol türevlerinin adsorpsiyonu için büyük yüzey alanı sağlayacak şekilde oldukça gözenekli bir yapı oluşturulmuştur. Yapılan literatür araştırmalarında manyetik mayanın gözenekli yapısı difüzyon direncini azaltıp ve kütle taşınımını kolaylaştırdığı bulunmuştur (Yavuz ve Denizli 2006).

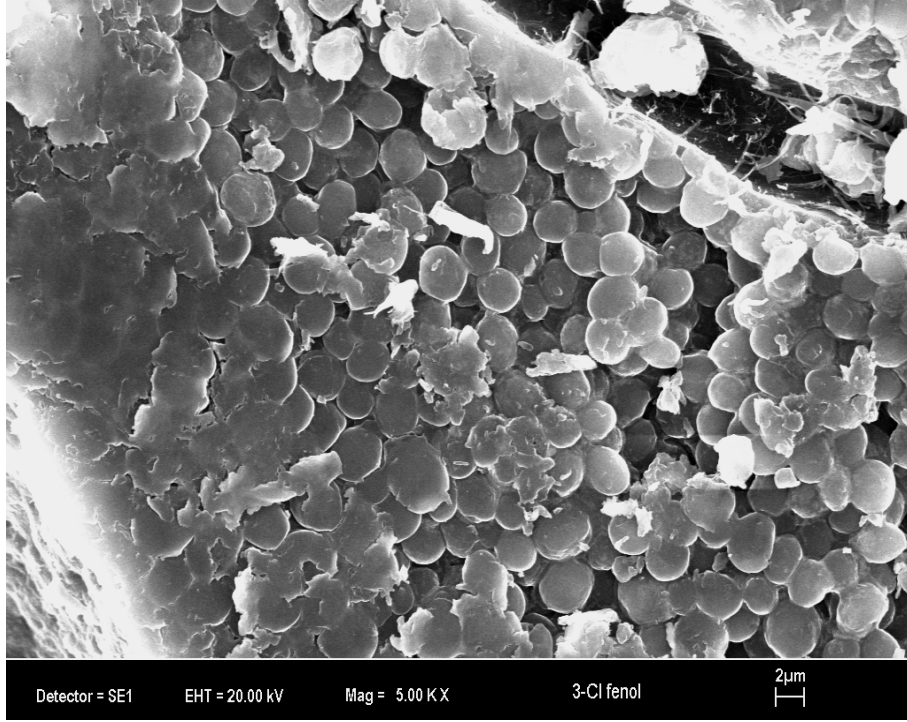
Fenol ve klorofenollerin su ortamından uzaklaştırılmasında kullanılan manyetik mayanın adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki SEM görüntüleri Şekil 4.7 – Şekil 4.10’ da verilmiştir.



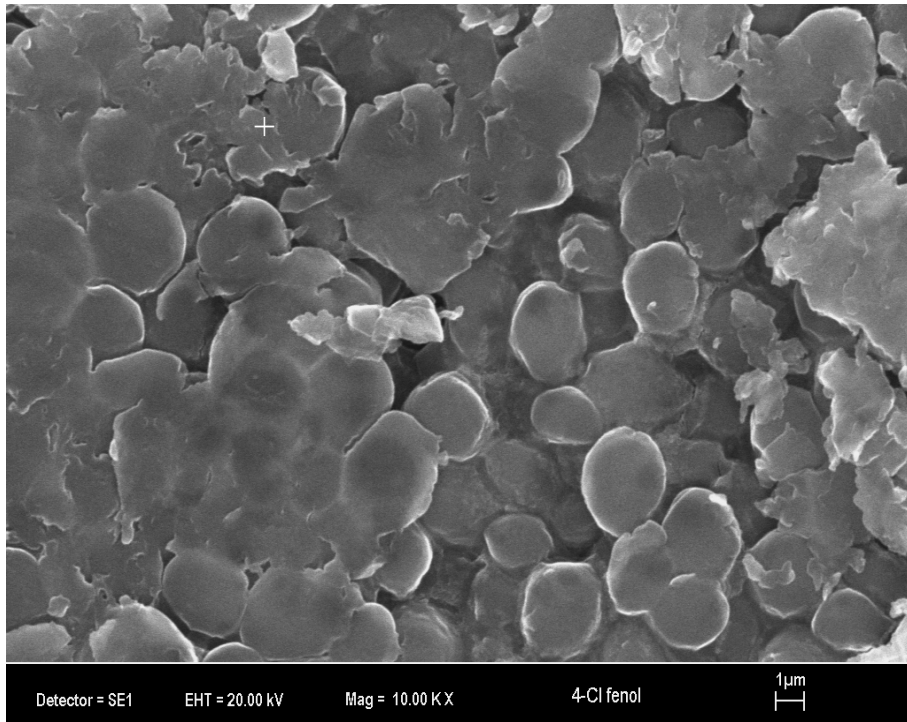
Şekil 4.7 Modifiye edilmiş manyetik mayanın adsorpsiyon öncesi SEM görüntüsü



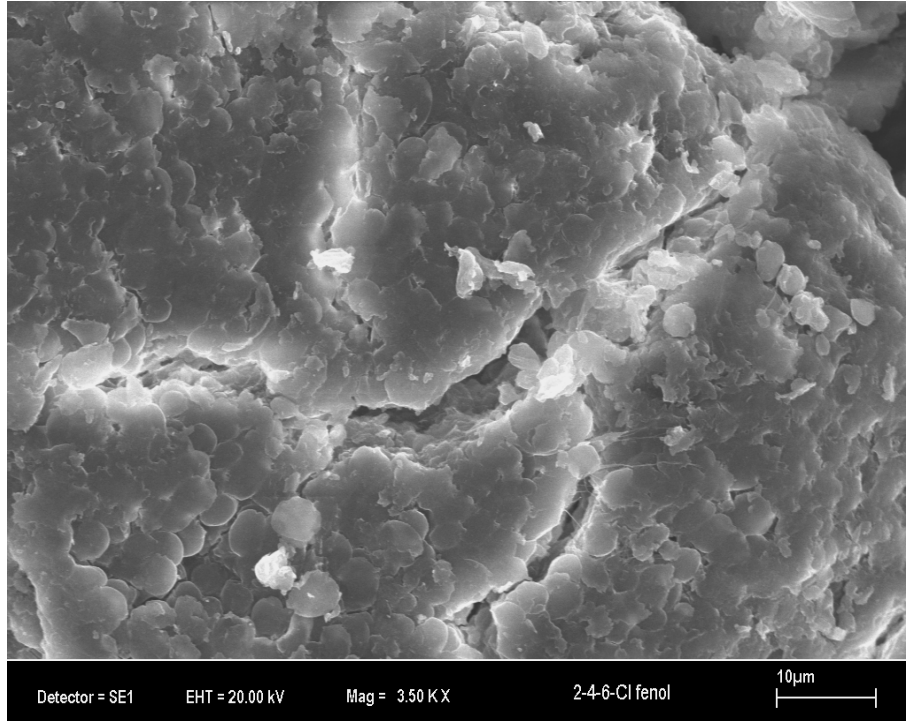
Şekil 4.8 Modifiye edilmiş manyetik mayaya, fenol'ün adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü



Şekil 4.9 Modifiye edilmiş manyetik mayaya, 3-klorofenol'ün adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü



Şekil 4.10 Modifiye edilmiş manyetik mayaya, 4-klorofenol'ün adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü

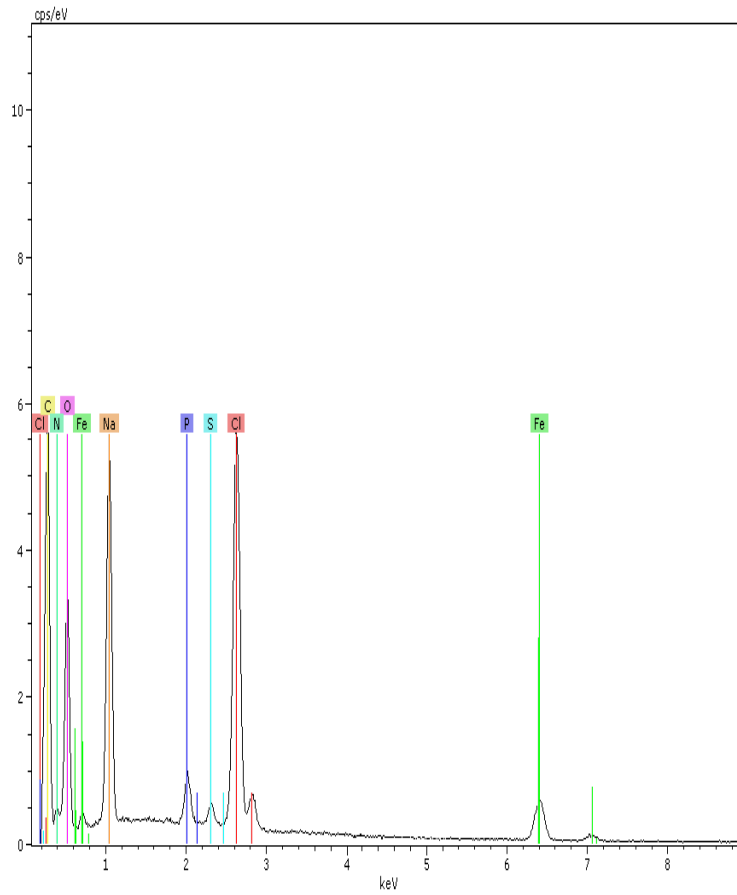
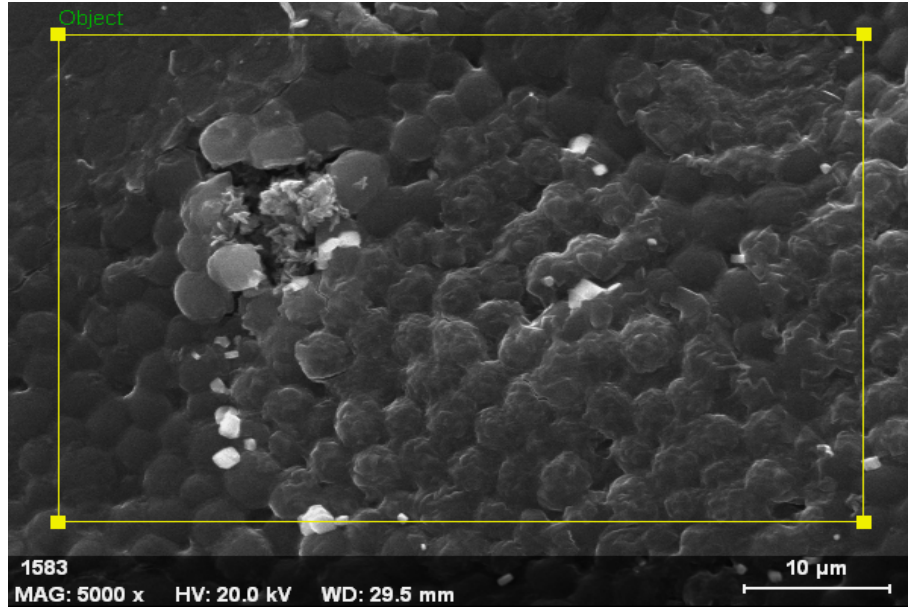


Şekil 4.11 Modifiye edilmiş manyetik mayaya, 2,4,6-triklorofenolün adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü

Modifiye edilmiş manyetik maya hücre duvarı %1-3 arası mannoproteinli chitin, β -glukan (%85-90) ve lipidlere (%2-5) sahiptir. Bu bileşenler amino, karboksil grupları ve sülfat, fosfat kısımları içerir (Yavuz ve Denizli 2006). Yapılan bu çalışmada adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası manyetik mayaya ait EDX analiz sonuçları incelendiğinde, numunelerde de manyetik mayanın kimyasal bileşimiyle uyumlu olarak karbon, oksijen, azot, sodyum, fosfor, klor, kükürt ve demir gibi elementler bulunmuştur.

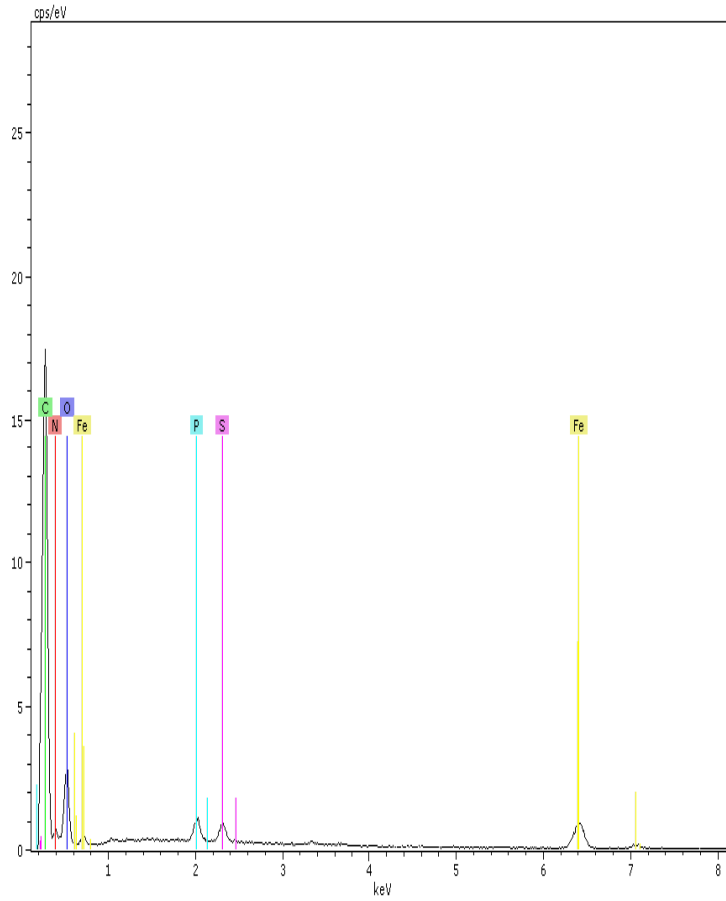
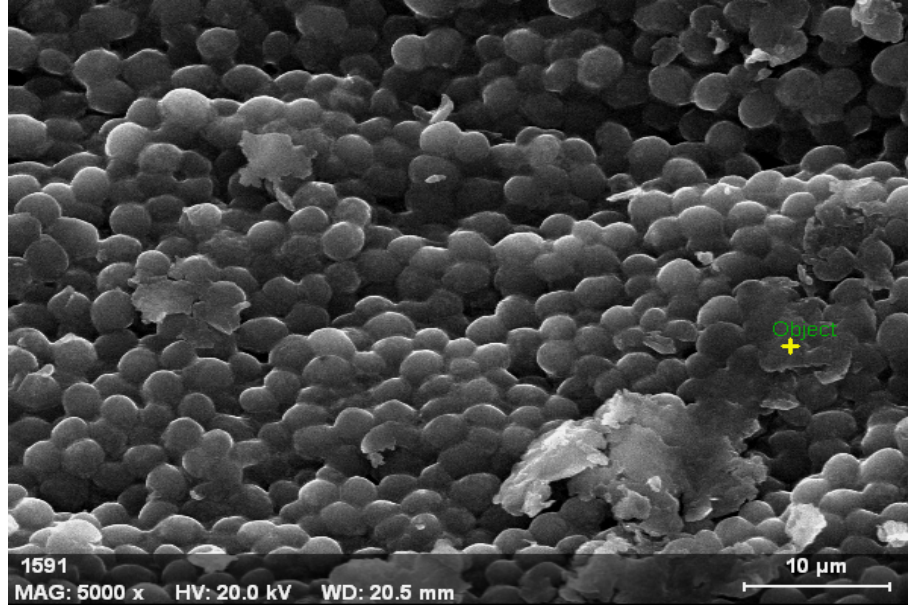
Şekil 4.12 incelendiğinde modifiye edilmiş manyetik mayanın adsorpsiyon öncesi EDX analiz sonuçlarında demir elementine rastlanmıştır. Buda bize mayanın manyetik özellik kazandırılmasında var olan demiri göstermektedir.

EDX analizi sonucu manyetik mayadaki karbon varlığının bir kısmının adsorpsiyon öncesi yapılan karbon kaplamadan kaynaklanmaktadır.



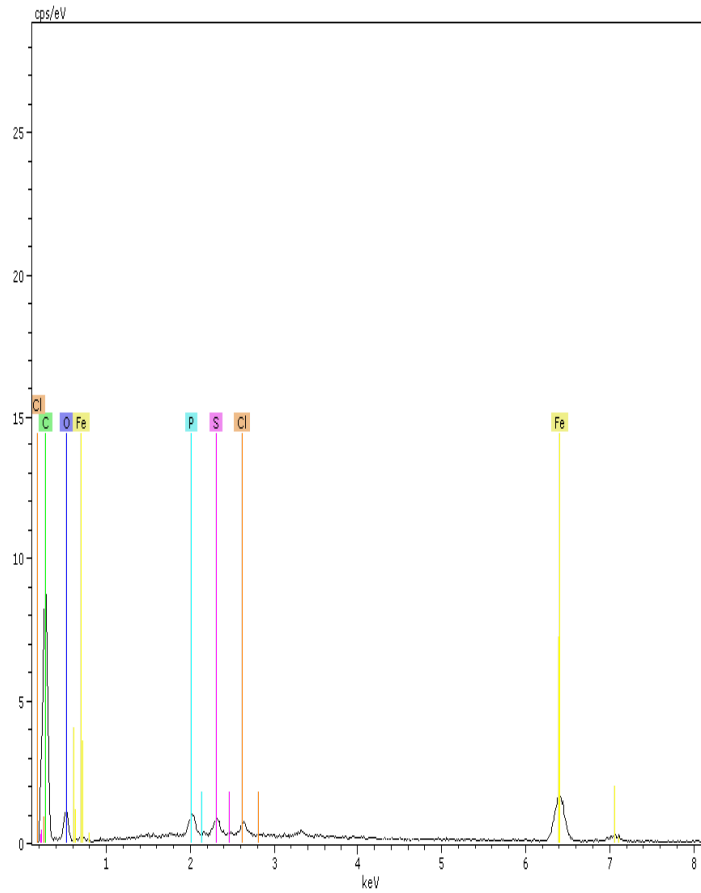
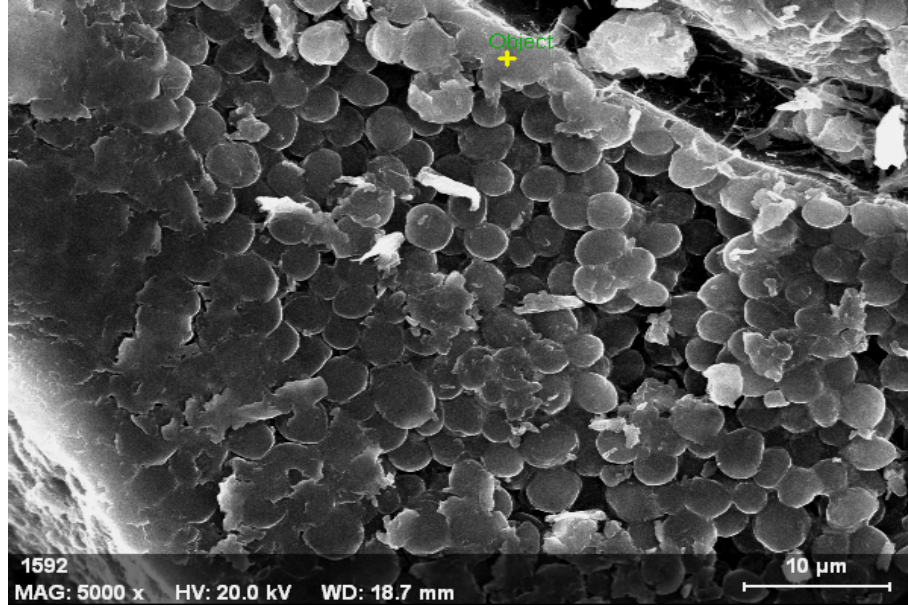
Adsorpsiyon Öncesi Manyetik Maya EDX Sonuçları	
Element	Atom %
Karbon	31,90
Azot	14,02
Oksijen	33,92
Sodyum	5,77
Fosfor	0,26
Kükürt	0,12
Klor	0,97
Demir	1,04
Toplam	101,9

Şekil 4.12 Modifiye edilmiş manyetik mayanın adsorpsiyon öncesi SEM görüntüsü ve EDX analiz sonuçları



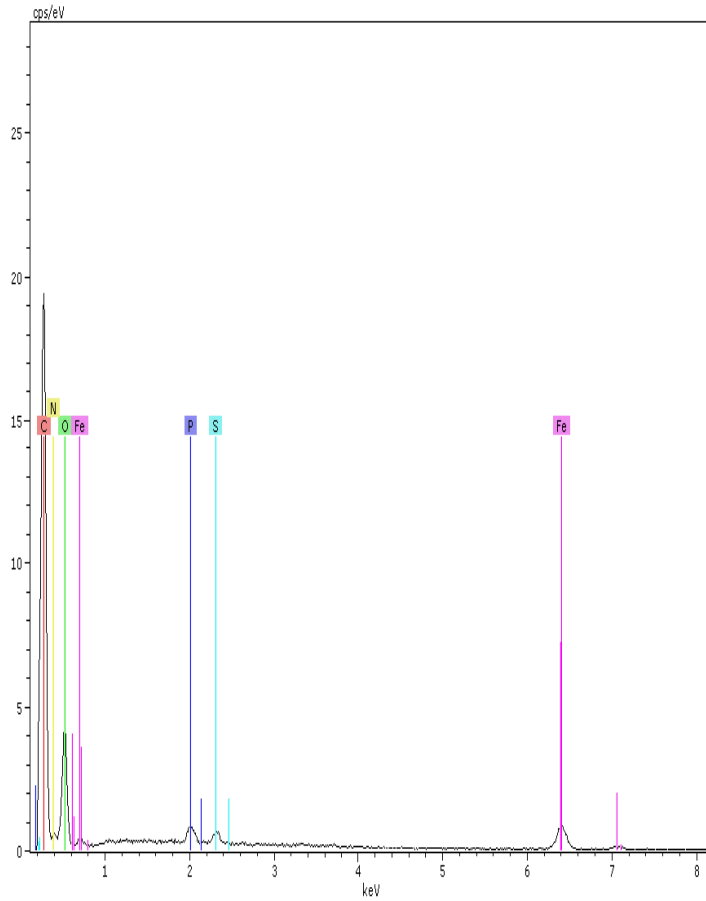
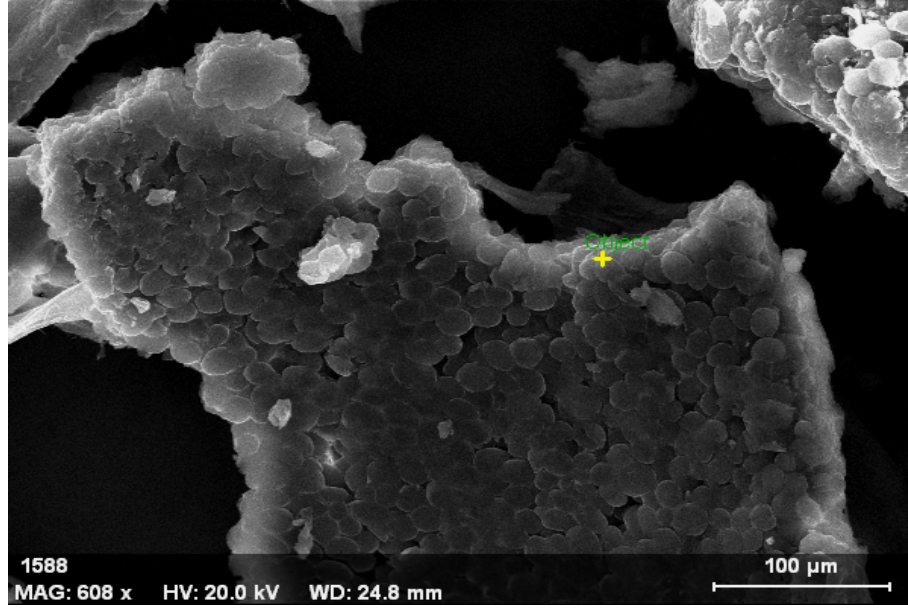
Manyetik Mayaya Fenolün Adsorpsiyon Sonrası EDX Sonuçları	
Element	Atom %
Karbon	49,13
Azot	15,89
Oksijen	32,87
Fosfor	0,40
Kükürt	0,31
Demir	1,41
Toplam	100

Şekil 4.13 Modifiye edilmiş manyetik mayaya, fenol'ün adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü ve EDX analiz sonuçları



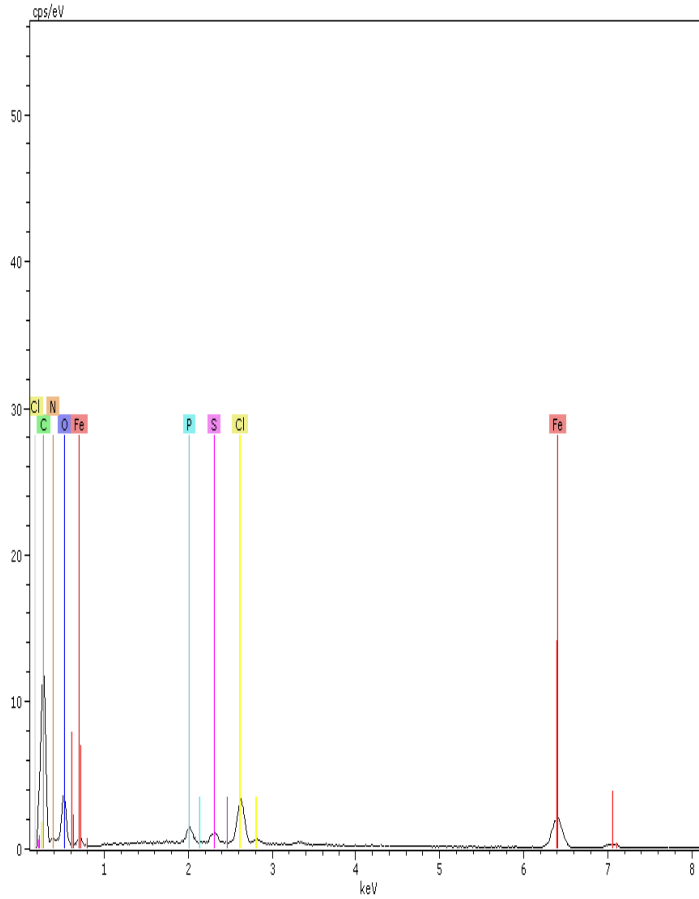
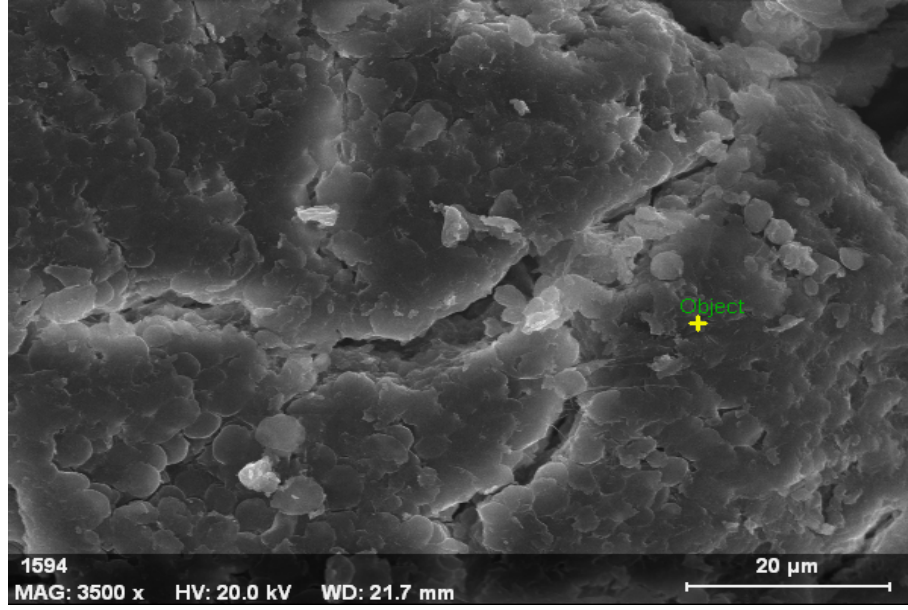
Manyetik Mayaya 3-klorofenolün Adsorpsiyon Sonrası EDX Sonuçları	
Element	Atom %
Karbon	65,78
Oksijen	31,51
Fosfor	0,40
Kükürt	0,30
Klor	2,21
Demir	1,80
Toplam	102,0

Şekil 4.14 Modifiye edilmiş manyetik mayaya, 3-klorofenol'ün adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü ve EDX analiz sonuçları



Manyetik Mayaya 4-klorofenolün Adsorpsiyon Sonrası EDX Sonuçları	
Element	Atom %
Karbon	61,20
Oksijen	36,32
Fosfor	0,30
Kükürt	0,20
Klor	1,04
Demir	1,93
Toplam	101

Şekil 4.15 Modifiye edilmiş manyetik mayaya, 4-klorofenol'ün adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü ve EDX analiz sonuçları



Manyetik Mayaya 2,4,6-triklorofenolün Adsorpsiyon Sonrası EDX Sonuçları	
Element	Atom %
Karbon	40,31
Azot	16,99
Oksijen	38,26
Fosfor	0,47
Kükürt	0,32
Klor	3,65
Demir	2,38
Toplam	100

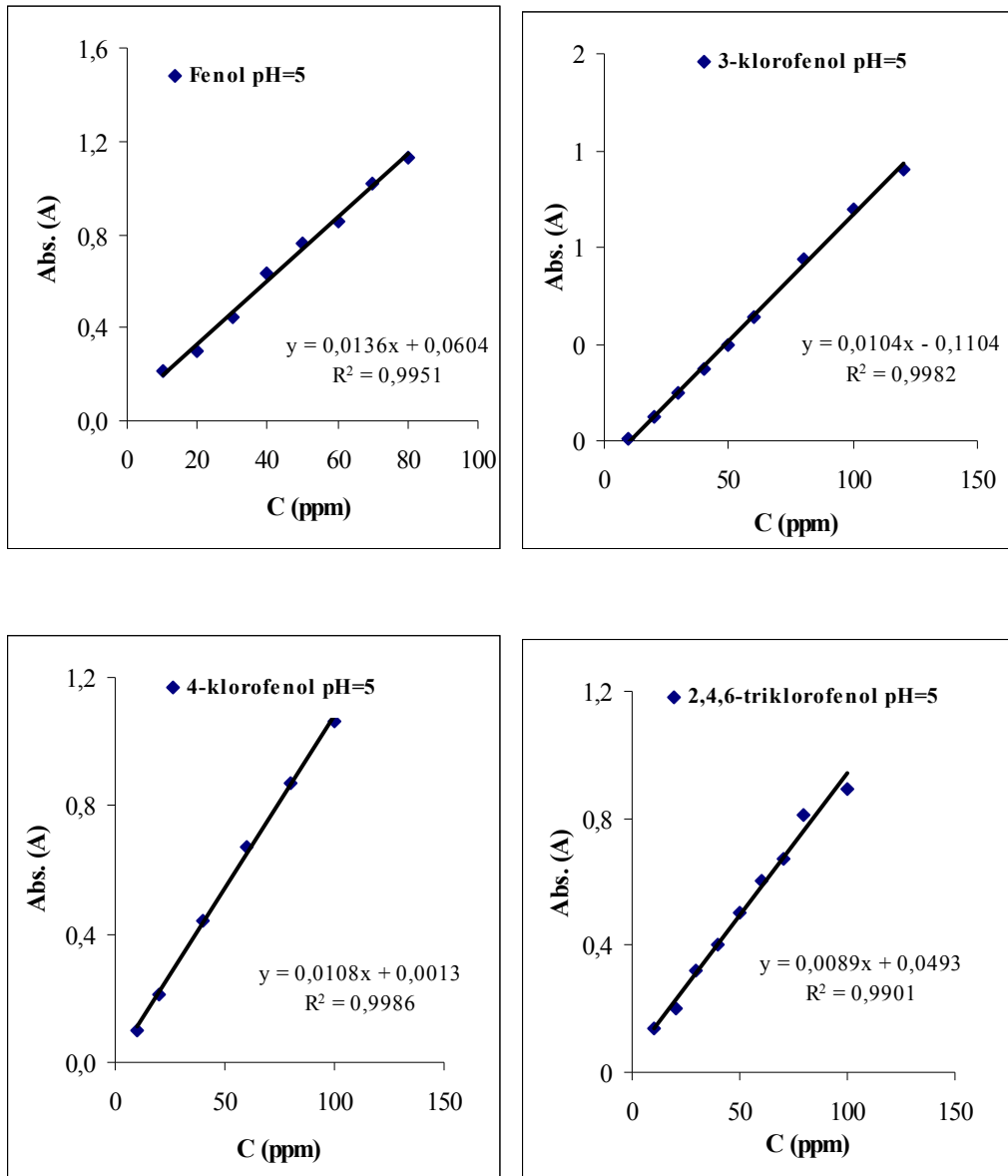
Şekil 4.16 Modifiye edilmiş manyetik mayaya, 2,4,6-triklorofenol'ün adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü ve EDX analiz sonuçları

4.3 Adsorpsiyon Deney Sonuçları

4.3.1 Kalibrasyon Grafikleri

Fenol ve klorofenollerin kalibrasyon grafikleri Şekil 4.20- Şekil 4.23' de verilmiştir.

Diğer fenol ve türevlerinin kalibrasyon grafikleri Ek-1 de verilmiştir.

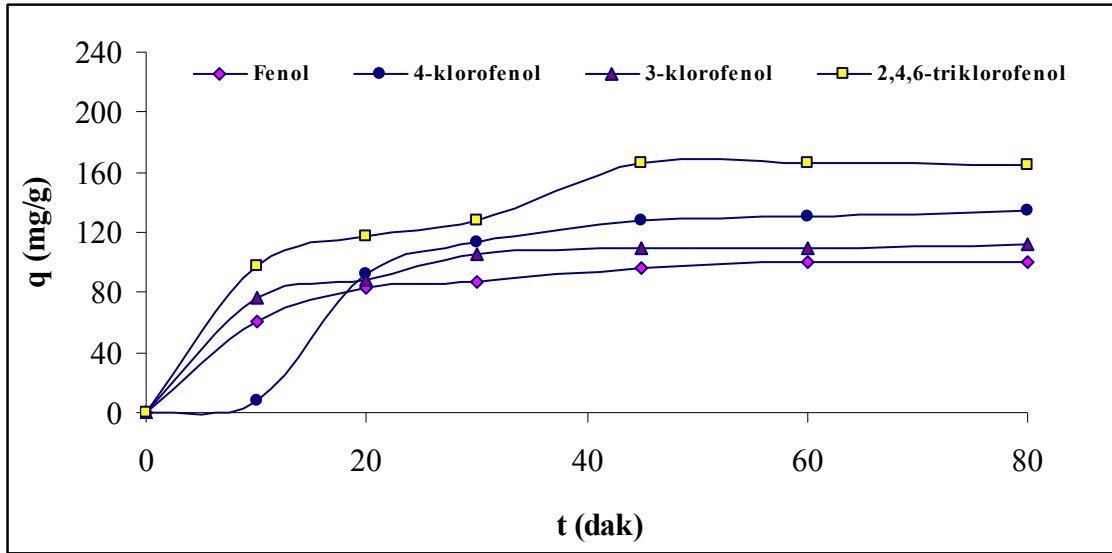


Şekil 4.17 Fenol ve klorofenol türevlerinin kalibrasyon grafikleri

4.3.2 Adsorpsiyon Süresinin Etkisi

Modifiye edilmiş manyetik mayaya adsorplanan fenol ve klorofenol türevlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.18’ de görülmektedir.

Şekil 4.18 incelendiği zaman adsorplama süresinin 20 dakikadan yaklaşık 45 dakikaya kadar hızlı bir şekilde arttığı daha sonra hemen hemen sabit bir değerde kaldığı görülmektedir. Adsorpsiyon süresinin zamanla değişip değişmediğini kontrol etmek için yaklaşık 24 saate kadar çıkmıştır ve adsorpsiyon denge süresi 45 dakika olarak belirlenmiştir. Modifiye edilmiş manyetik mayaya adsorplanan en yüksek fenol türevinin 2,4,6-triklorofenolün olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.18).

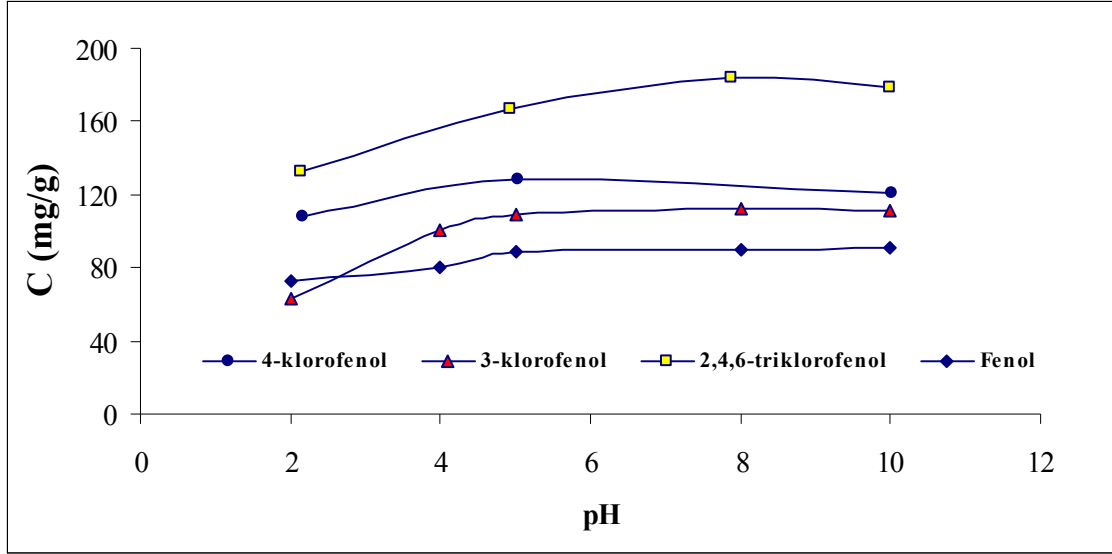


Şekil 4.18 Modifiye edilmiş manyetik maya-fenol sisteminde adsorpsiyonun zamana bağlı değişimi ($C_0=100$ mg/L, $T=25$ °C, $pH=5$, $k/s=0,33$ mg/L, karıştırma hızı= 400 rpm)

4.3.3 pH' ın Etkisi

Fenol ve klorofenollerin adsorpsiyonuna pH etkisi incelenmiş ve sonuçları Şekil 4.19’da verilmiştir. Fenol ve klorofenol türevlerinin maksimum adsorpsiyonu, $pH=5$ civarında gerçekleşmiştir. $pH=5$ de adsorplanan madde miktarları; 89,25 mg/g fenol, 109,4 mg/g 3-klorofenol, 128,07 mg/g 4-klorofenol, 166,67 mg/g 2,4,6-triklorofenol

olarak bulunmuştur. Adsorplanma sırası 2,4,6-triklorofenol> 4-klorofenol>3-klorofenol> fenol sırasına göre azalmaktadır.



Şekil 4.19 Modifiye edilmiş manyetik mayaya fenol ve klorofenol türevlerinin adsorpsiyonunun pH ile değişimi ($C_0=100$ mg/L, $T = 25$ °C, $k/s=0,33$ mg/L, $t= 45$ dk karıştırma hızı=400 rpm)

4.3.4 Sıcaklığın Etkisi

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için denge sabiti olan K_c değeri eşitlik 2.5' e göre bulunmuştur. Eşitlik 2.15 ile bulunan K_c sabitinin başlangıç adsorbat derişimlerine (C_0) karşı grafiğe geçirilmesi ile bulunan (oluşan doğrunun kesim noktası) K_c^0 , Eşitlik 2.14'e yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunmuştur. Fenol ve klorofenol adsorplayan Modifiye edilmiş manyetik mayanın Gibbs serbest enerji değerleri (ΔG^0) negatif değerlerde çıkmıştır. İşlemin serbest enerji değerlerinin negatif çıkması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir.

Değişik sıcaklıklarda, modifiye edilmiş manyetik maya ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde sıcaklık arttıkça modifiye edilmiş manyetik mayanın adsorpsiyon kapasitesinde artma olduğu görülmüştür. Çizelge 4.1' de modifiye edilmiş manyetik mayanın entalpi ve entropi değişimleri görülmektedir. ΔH^0 değerlerinin pozitif çıkması sistemin endotermik olduğunu göstermektedir. ΔS^0 'ın pozitif değerleri ise katı/çözelti

ara yüzeyindeki bulunabilirlik artışını göstermektedir. $-T\Delta S^\circ$ ve ΔH° değerleri karşılaştırıldığında entropik katkının entalpik katkıya göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu sebepten, dolayı sistemin entalpik değil, entropik kontrollü olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.1 Modifiye Edilmiş Manyetik Mayanın Entalpi ve Entropi değişimleri

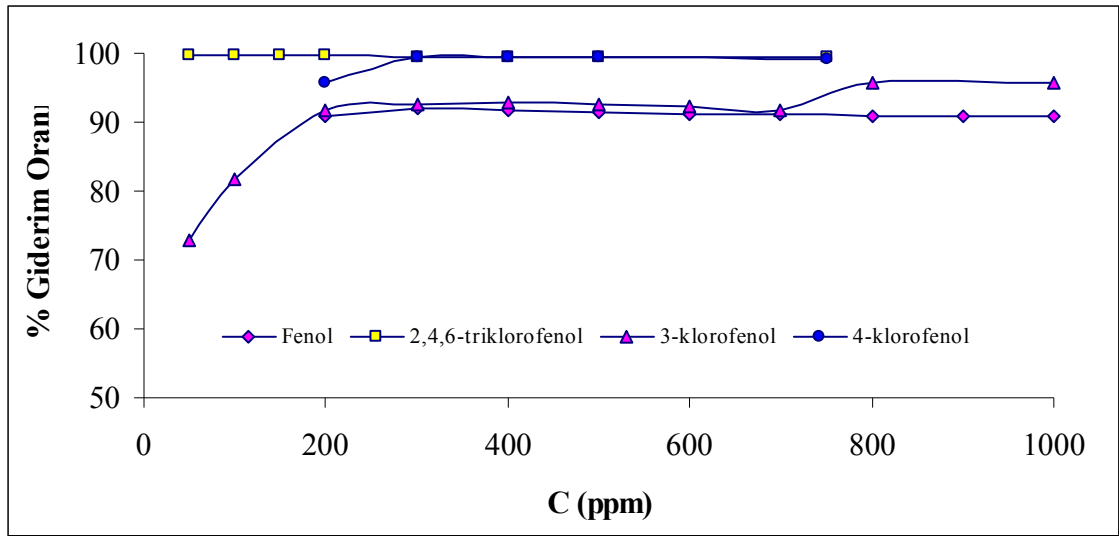
	ΔH°	ΔS°	$\Delta G^\circ(\text{kJ/mol})$		
Adsorbat	(kJ/mol)	(kJ/mol)	288 °K	298 °K	308 °K
Fenol	13,884	0,078	-8,470	-9,612	-9,474
3- klorofenol	20,732	0,304	-1,532	-5,703	-7,682
4- klorofenol	27,580	0,107	-3,280	-4,633	-5,454
2,4,6-klorofenol	73,658	0.276	-1,99	-6,887	-10,447

4.3.5 Konsantrasyon Etkisi

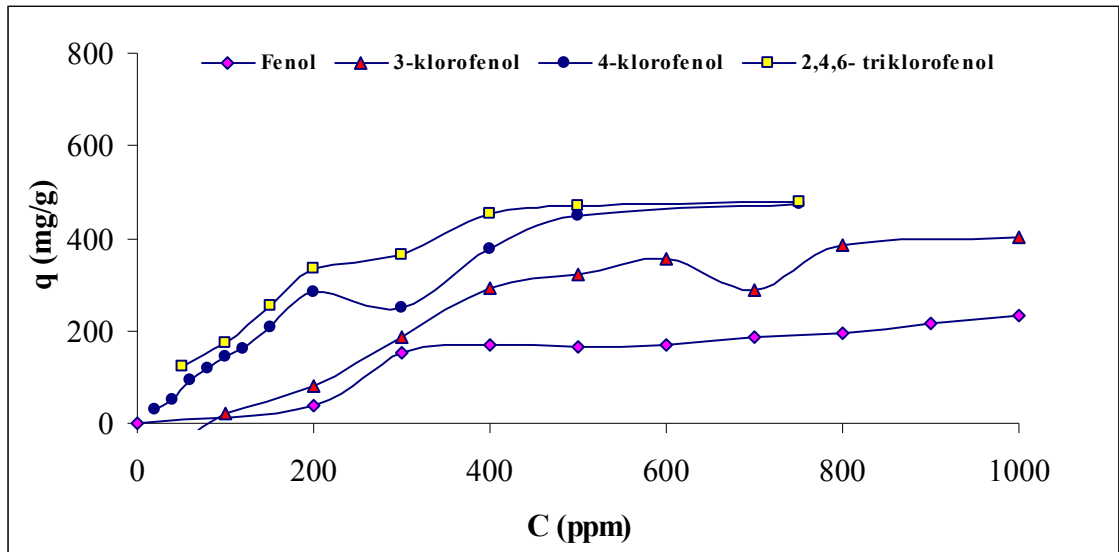
Fenol ve klorofenol türevlerinin modifiye edilmiş manyetik maya tarafından adsorplanma oranlarının başlangıç derişimine bağlı olarak değişimleri Şekil 4.21’ de verilmiştir.

Fenol ve klorofenol türevlerinin başlangıç derişimleri 1.000,00 ppm değerine çıkılmış 1.000,00 ppm’ den sonra bu değişim sabit kalmıştır. Ancak 2,4,6-triklorofenol ve 4-klorofenolün çözünürlüğü düşük olduğu için 800 ppm den daha yüksek derişim değerlerine çıkılamamıştır.

Şekil 4.20 incelendiğinde fenol ve klorofenol türevlerinin başlangıç konsantrasyonun artmasıyla adsorpsiyon miktarı ve buna bağlı olarak giderim verimide artış göstermektedir. Bu değerler eşitlik 2.4 kullanılarak hesaplanmıştır.



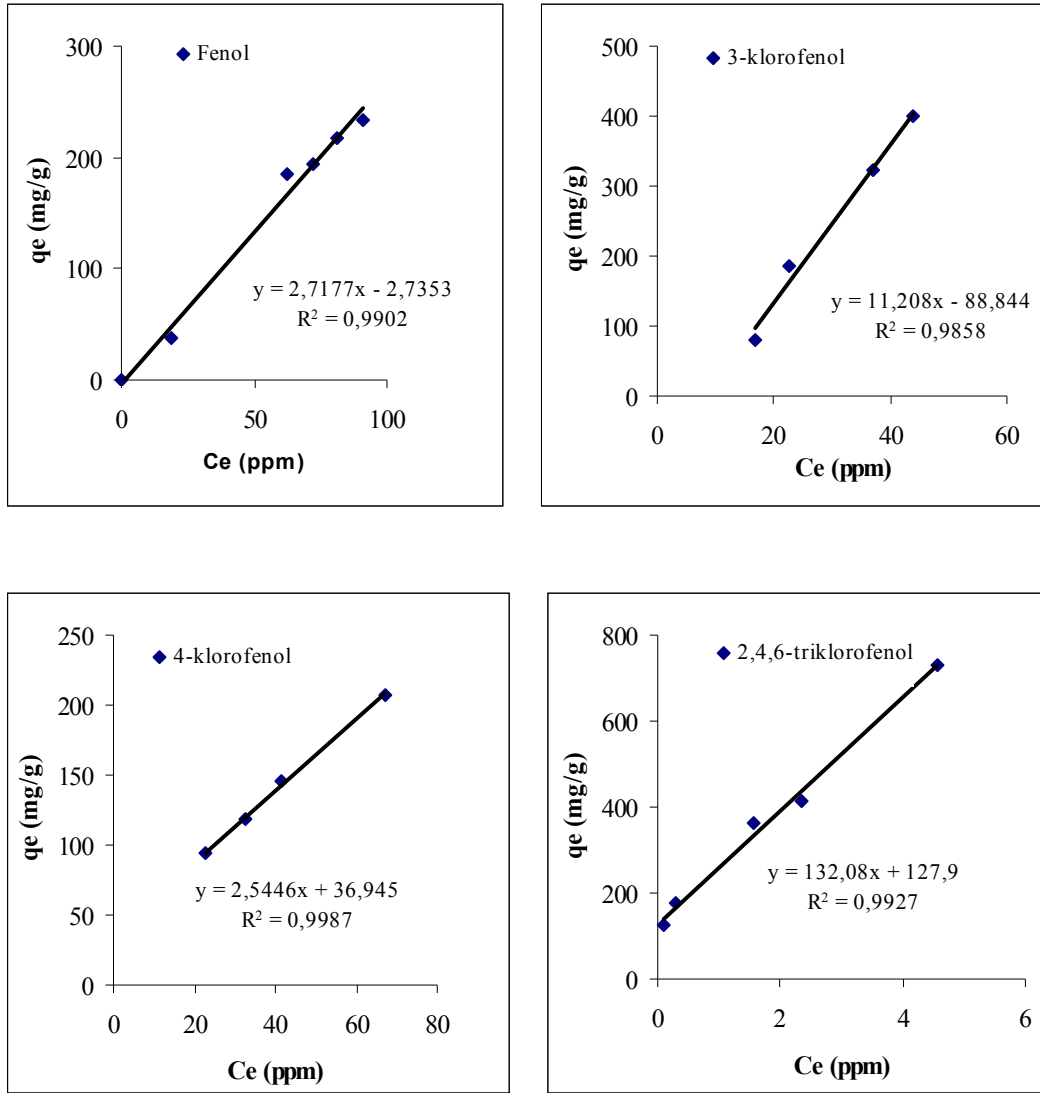
Şekil 4.20 Modifiye edilmiş manyetik mayaya adsorplanan fenol ve klorofenol türevlerinin % giderim değerleri (pH=□ 5, T= 25°C, karıştırma hızı=400 rpm, k/s=0,33mg/L, t= 45 dk.)



Şekil 4.21 Modifiye edilmiş manyetik mayaya adsorplanan fenol ve klorofenol türevlerinin derişim değışimleri (pH=□ 5, T= 25°C, karıştırma hızı=400 rpm, k/s=0,33mg/L, t= 45 dk.)

4.4 Adsorpsiyon İzotermi

Fenol ve klorofenol türevlerinin modifiye edilmiş manyetik maya ile uzaklaştırılmasında izoterm çalışmaları oda sıcaklığında (25 °C) ve 100 ppm-1000 ppm başlangıç derişimleri arasında 45 dakika karıştırmak sureti ile gerçekleşmiştir. Modifiye edilmiş manyetik mayaya adsorplanan fenol ve klorofenol türevlerinin denge izoterm eğrileri Şekil 4.22' de verilmektedir. Şekil 4.22' de görüldüğü gibi modifiye edilmiş manyetik mayaya adsorplanan fenol ve klorofenol türevlerinin denge derişimi ile adsorplanan miktarları lineer olarak artmaktadır. Denge adsorpsiyon sonuçları Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre test edilmiştir. Modifiye edilmiş manyetik mayanın fenol ve klorofenol türevlerinin adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluk durumu incelenmiştir. Korelasyon katsayısının (R^2) 0 ile 1 arasında değerler aldığı ve bu değer 1'e yaklaştıkça uygunluğunun arttığı literatürde yapılan bazı çalışmalardan da bilinmektedir (Başbüyük ve Forster 2003).



Şekil 4.22 Modifiye edilmiş manyetik mayaya adsorplanan fenol ve fenol türevlerinin denge izotermi ($t = 45$ dk., $pH = 5$, $T = 25$ °C, $k/s = 0,33$ mg/L)

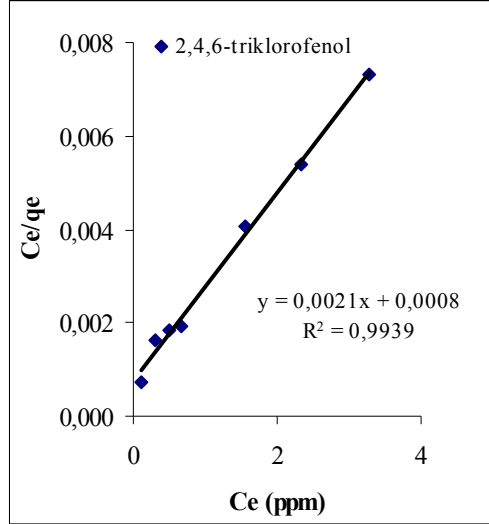
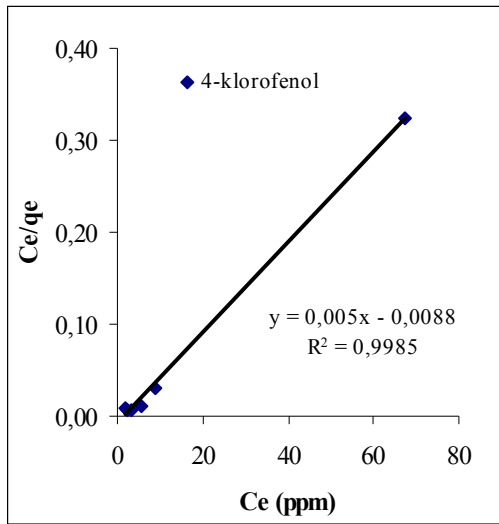
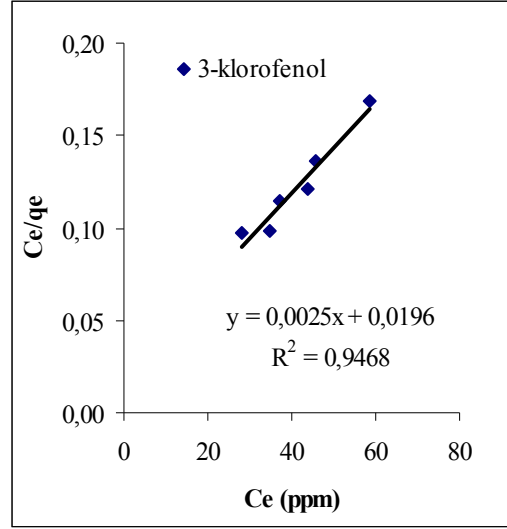
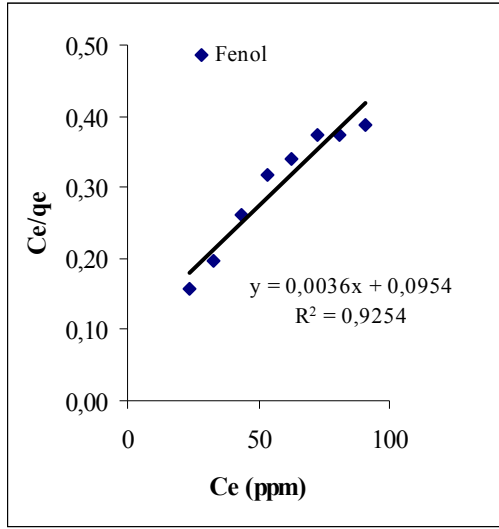
4.4.1 Langmuir İzoterm Modeli

Modifiye edilmiş manyetik mayanın adsorpsiyon verileri kullanılarak eşitlik 2.6 ve 2.7 nolu denklemlerden hareketle Langmuir izoterm eğrileri çizilmiştir. Bu grafikler Şekil 4.23’ de verilmiştir. Ayrıca modifiye edilmiş manyetik mayaya adsorplanan fenol ve klorofenol türevlerine ait Langmuir adsorpsiyon denge izoterm sayısal değerleri Çizelge 4.2’ de verilmiştir

Çizelge 4.2 Modifiye Edilmiş Manyetik Maya'nın Langmuir İzoterm Katsayıları
(T= 25 °C, pH=□ 5, karıştırma hızı=400 rpm)

Adsorban	Langmuir Katsayıları	Fenol	3-klorofenol	4-klorofenol	2,4,6-triklorofenol
Modifiye Edilmiş Manyetik Maya	K_L	0,03	0,04	0,56	2,63
	Q^0	277,7	500,0	200,0	476,1
	R^2	0,9254	0,9468	0,9985	0,9939

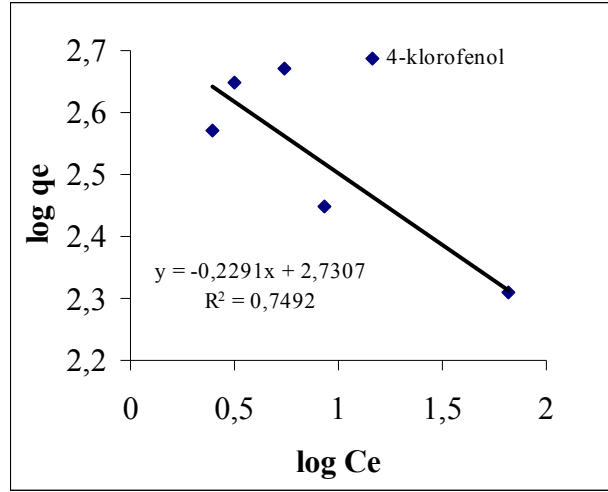
Çizelge 4.2' yi incelediğimizde R^2 değerlerinin 0,9'dan büyük olduğu görülmektedir (K_L değeri adsorpsiyon kapasitesini gösteren bir sabittir). Modifiye edilmiş manyetik mayaya 2,4,6-triklorofenol'ün adsorpsiyon sonrası elde edilen K_L değerleri diğer fenol türevlerinden daha fazla çıkması adsorpsiyon kapasitesinin diğer fenol türevlerine göre daha büyük olduğunun bir kanıtıdır. K_L değerinin büyük çıkması adsorpsiyon kapasitesinin yüksek çıktığını göstermektedir (Kuleyin 2007, Atun vd. 2003).



Şekil 4.23 Modifiye edilmiş manyetik mayanın Langmuir adsorpsiyon izoterm grafikleri ($t = 45$ dk., $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$, $k/s = 0,33 \text{ mg/L}$)

4.4.2 Freundlich İzoterm Modeli

Denge adsorpsiyon verilerinden ve eşitlik 2.5 ve 2.6 daki Freundlich izoterm eşitliğinden yararlanılarak Modifiye edilmiş manyetik mayanın Freundlich izoterm grafiği elde edilmiş ve Şekil 4.24’ de verilmiştir. Şekil 4.24’ e göre Freundlich izoterm eğrisinin eğimi negatif çıkmış ve uygun bir grafik elde edilememiştir ($R^2 = 0,7492$). Bu nedenle modifiye edilmiş manyetik mayanın Freundlich izoterm modeline uygun olmadığı görülmektedir. Diğer fenol türevleri için de Freundlich sabitleri hesaplanmış, ancak benzer değerler bulunmuştur (Çizelge 4.3).



Şekil 4.24 Modifiye edilmiş manyetik maya'ya 4-klorofenolün adsorpsiyon sonrası Freundlich izoterm grafiği.

Çizelge 4.3 Modifiye Edilmiş Manyetik Mayanın Freundlich İzoterm Katsayıları
(T= 25 °C, pH=□ 5, karıştırma hızı=400 rpm, k/s=0,33mg/L)

Adsorban	Freundlich Katsayıları	Fenol	3-klorofenol	4-klorofenol	2,4,6-triklorofenol
Modifiye Edilmiş Manyetik Maya	K_F	62,08	66,06	537,00	304,40
	$1/n$	1.793	0,431	-0,229	0,370
	R^2	0,806	0,702	0,749	0,939

4.5 Rejenerasyon İşlemi

Adsorpsiyon işlemi sonrası modifiye edilmiş manyetik maya numuneleri %30 (v/v) metanol çözeltisi ile muamele edilmiş ve rejenerasyon olanağı incelenmiştir. Rejenerasyon sonunda adsorpsiyon değerleri okunmuş ve bu işlem üç kez tekrarlanmıştır ve adsorplanan fenol ve türevlerinin tamamen geri salındığı bulunmuştur. Okunan absorbans değerlerinden geri salınan fenol ve türevlerinin miktarları hesaplanmıştır. Metanol çözeltisi ile yapılan üçüncü rejenerasyon işleminden sonra mayaya adsorplanan fenol ve türevlerinin tamamının uzaklaştığı gözlenmiştir. Çizelge 4.4’de modifiye edilmiş manyetik mayanın rejenerasyon değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.4.Adsorpsiyon İşleminde Kullanılan Modifiye Edilmiş Manyetik Mayanın rejenerasyon değerleri (t= 45 dk., C₀= 100 ppm, karıştırma hızı=400 rpm, k/s=0,33mg/L)

Rejenerasyon	Dalga boyu	1. Rej.			2. Rej.		
		Abs.	C _{son}	q _e (mg/g)	Abs.	C _{son}	q _e (mg/g)
Fenol	270	0,576	35,22	88,05	0,217	12,78	31,95
3-Cl-fenol	273	0,501	30,95	77,37	0,341	19,10	47,74
4-Cl-fenol	280	0,338	28,58	71,44	0,277	23,18	57,94
2,4,6-Cl-fenol	292	0,458	18,57	46,43	0,371	12,78	35,50

4.6 FT-IR Analizi Sonuçları

FT-IR analizi sonucunda elde edilen grafikler Şekil 4.25 –Şekil 4.28’ de gösterilmiştir.

Şekil 4.25 ve Çizelge 4.5 incelendiğinde adsorpsiyon sonrasında pik şiddetlerinde değişim olduğu gözlenmektedir. Fenoller (3600-3650 cm⁻¹) ve (3550-3450 cm⁻¹) arasında OH gerilme piki, 1200 cm⁻¹ de OH eğilme bantı vermektedir.

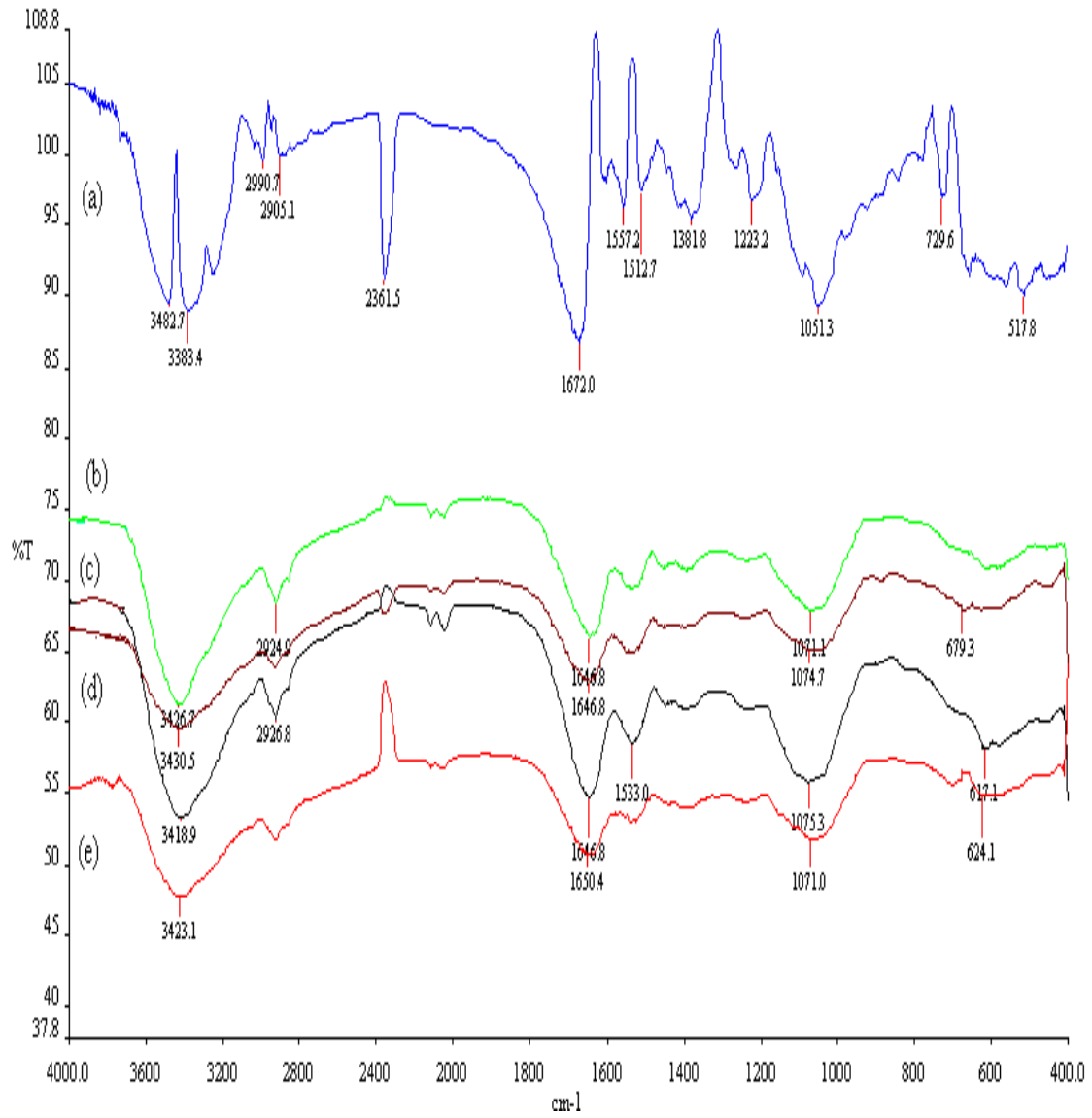
Çizelge 4.5. Modifiye Edilmiş Manyetik Mayanın, infrared spektroskopisi sonucu seçilen IR bantları ve karşılık gelen gruplar

FENOLLER				
Dalga Sayısı (cm⁻¹)	1410-1310	3610	1230	600-800
Gruplar	OH eğilmesi, geniş bant	OH gerilmesi, keskin pik	CO gerilmesi, geniş bant	C-Cl gerilmesi
Dalga Sayısı (cm⁻¹)	3040-3030	1596	1450-1500	-
Gruplar	CH gerilmesi	C=C iskelet gerilmesi	C=C iskelet titreşimi	-

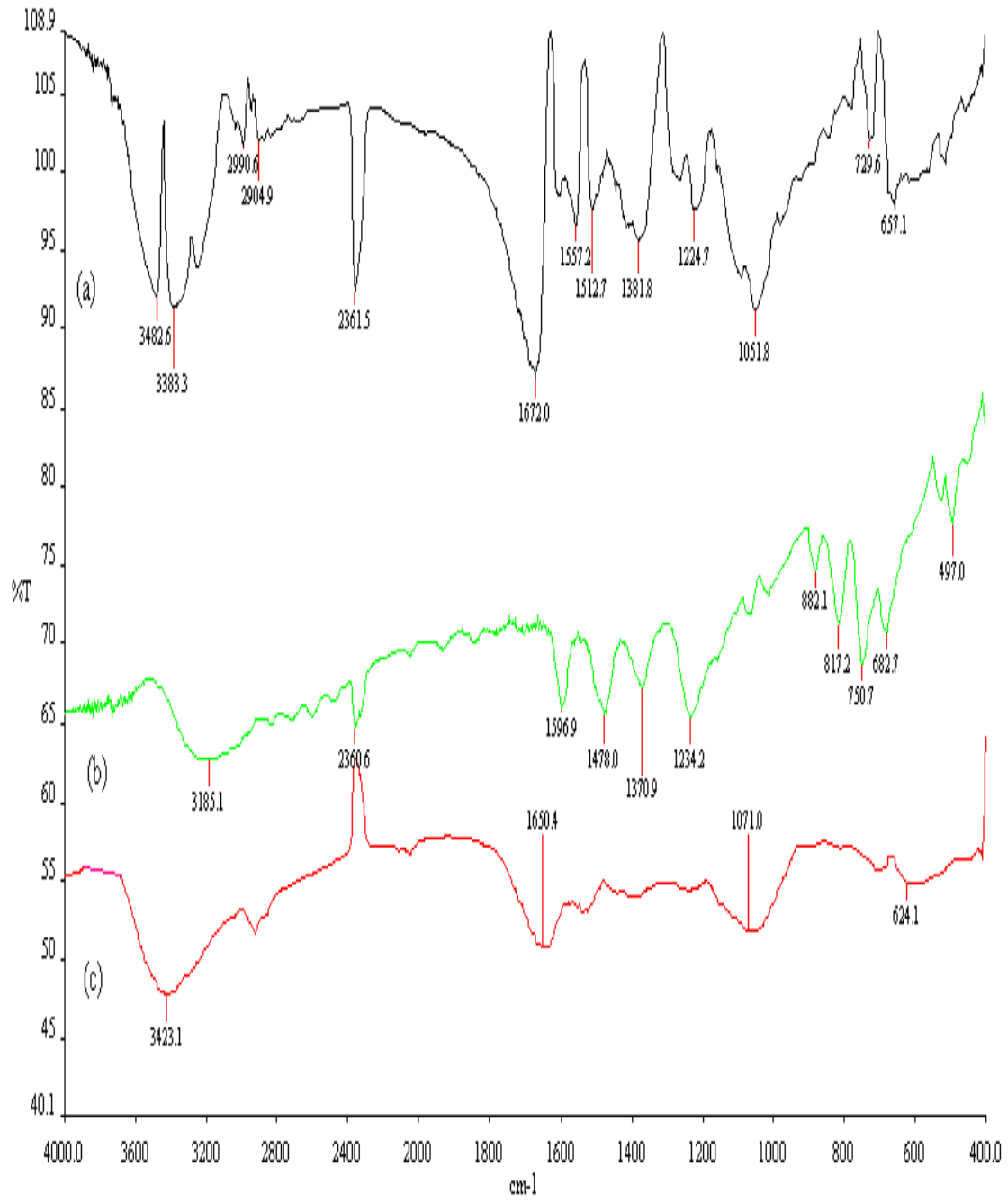
Şekil 4.25 ve Çizelge 4.5 incelendiğinde modifiye edilmiş manyetik mayanın adsorpsiyon öncesi 1589 cm⁻¹ de C=C zincir gerilmesi bandının görülmediği saptanmıştır. Modifiye edilmiş manyetik mayanın fenol, 3-klorofenol, 4-klorofenol, 2,4,6-triklorofenol'ü adsorpsiyon sonrasında C=C zincir gerilmesi bandı olduğu görülmektedir. 3450- 3550 dalga boyunda fenol ve türevlerinin OH gerilmesi bandı bulunmaktadır (Bardakçı 2007). Bizim yaptığımız çalışmada ise OH gerilme band aralığı 3420-3450 cm⁻¹ arasında değişmektedir. Adsorpsiyon sonrası mayanın IR bandında da OH gerilme piki görülmektedir.

Şekil 4.26 incelendiğinde mayanın fenol adsorpsiyon öncesi pikleri ile adsorpsiyon sonrası piklerinin farklı olduğu ve bu piklerin fenol pikleri ile uyum sağladığı görülmüştür.

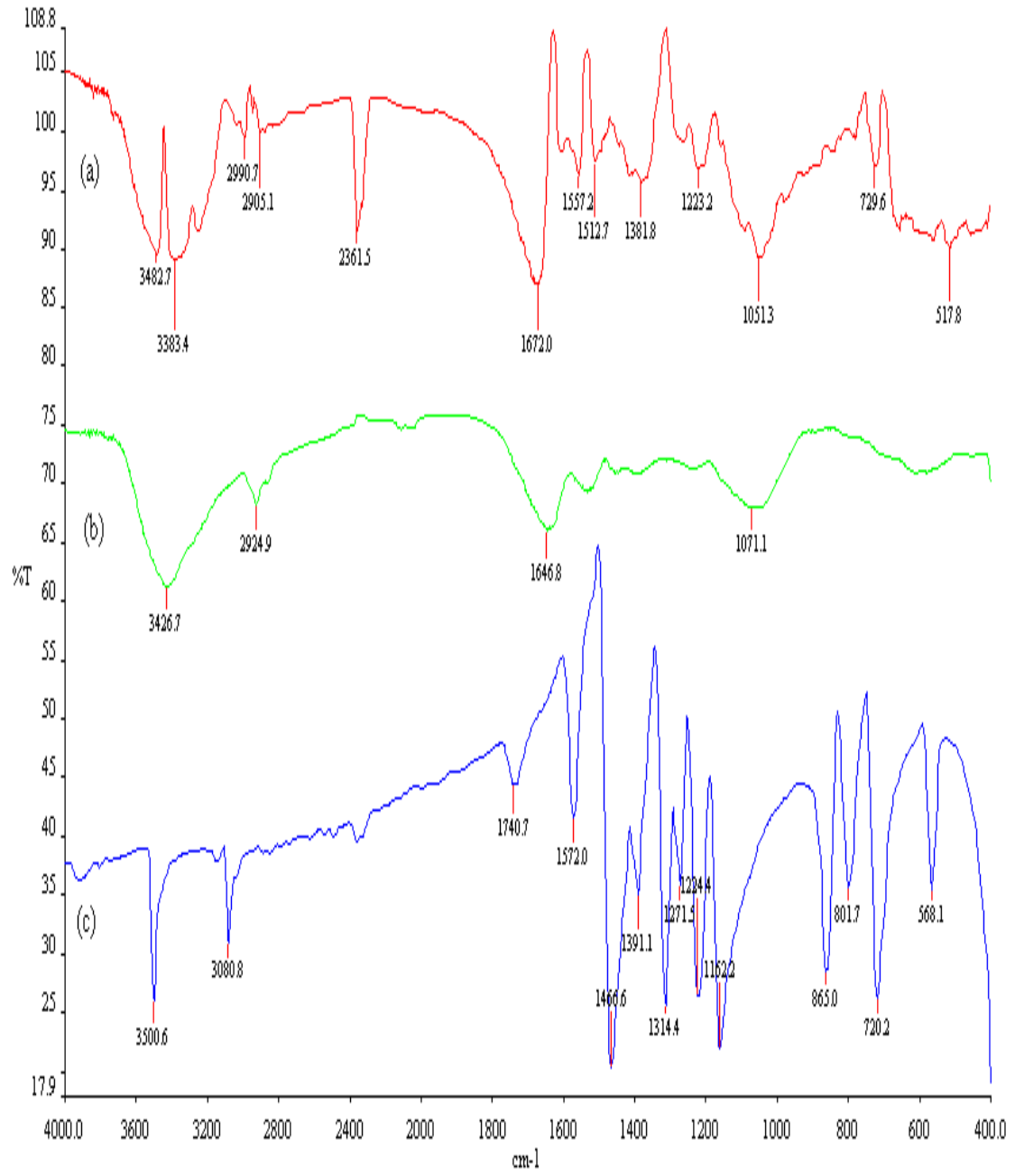
Şekil 4.27 incelendiğinde modifiye edilmiş manyetik mayanın 2,4,6-triklorofenolü adsorpladığı görülmüştür.



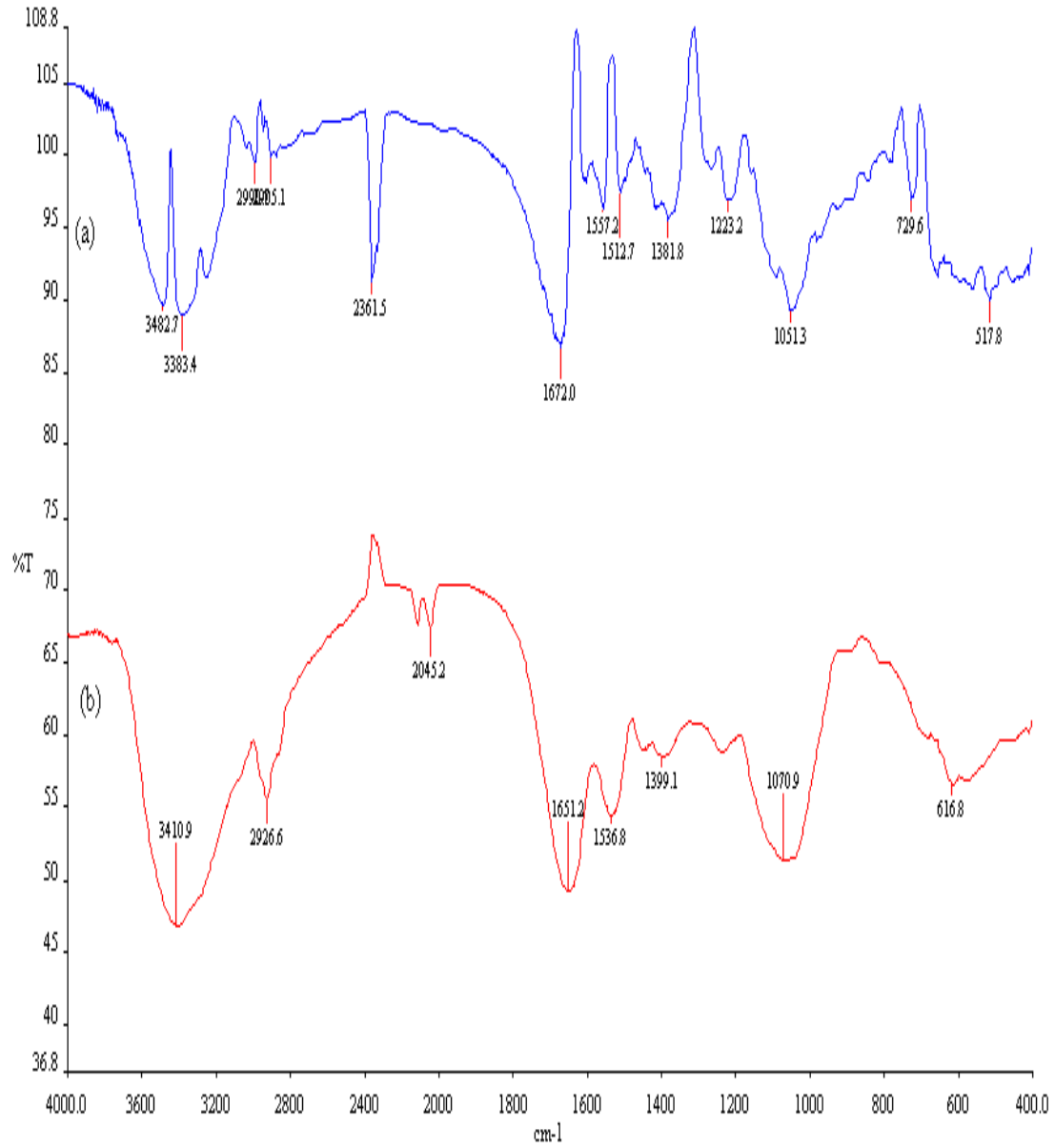
Şekil 4.25 (a) Adsorplama yapmamış manyetik maya FT-IR spektrumu (b) 2,4,6-klorofenol adsorpsiyonu sonrası manyetik maya FT-IR spektrumu (c) 4-klorofenol adsorpsiyonu sonrası manyetik maya FT-IR spektrumu (d) 3-klorofenol adsorpsiyonu sonrası manyetik maya FT-IR spektrumu (e) Fenol adsorpsiyonu sonrası manyetik maya FT-IR spektrumu



Şekil 4.26 (a) Modifiye edilmiş manyetik mayanın adsorpsiyon öncesi FT-IR spektrumu
(b) Saf fenolün FT-IR spektrumu
(c) Modifiye edilmiş manyetik mayanın fenol adsorpsiyonu sonrası FT-IR spektrumu



Şekil 4.27 (a) Modifiye edilmiş manyetik mayanın adsorpsiyon öncesi FT-IR spektrumu
(b) Modifiye edilmiş manyetik mayanın 2,4,6-triklorofenolün adsorpsiyon sonrası FT-IR spektrumu, (c) Saf 2,4,6-triklorofenol'ün FT-IR spektrumu



Şekil 4.28 (a) Modifiye edilmiş manyetik mayanın adsorpsiyon öncesi FT-IR spektrumu
(b) Modifiye edilmiş manyetik mayanın fenol karışımının adsorpsiyon sonrası FT-IR spektrumu

4.7 Adsorpsiyon Mekanizması

Fenol sabit sıcaklıkta pH' ın bir fonksiyonu olarak suda iyonlaşır ve fenolat (fenoksit) iyonunu oluşturur ve pH=3-8 aralığında fenol genellikle nötraldir (Wu *et al.* 2001). Negatif yükün delokalizasyonu fenoksit iyonunu kararlı kılar. Yapıya halka bağlandığı zaman daha kararlı duruma geçer. Ayrıca klorofenoller fenole göre yapıda bulunan klordan dolayı daha hidrofobiktir. Yapısında hidrofobik grup bulunduran moleküllerin

hidrofobik ucu yüzeye tutunma eğilimi gösterir ve hidrofobik grup bulundurmeyen moleküle göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Bu yüzden klorofenoller, diğer fenol türevlerine göre yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Yapılan adsorpsiyon deneylerinde de klorofenollerin adsorpsiyon değerleri diğer fenol türevlerine göre daha yüksek değerlerde çıkmıştır.

Adsorpsiyonun büyüklüğü suda çözünmüş olan maddenin sudaki çözünürlüğü ile yakından ilgilidir. Adsorpsiyon değerinin büyüklüğü maddenin sudaki çözünürlüğü arttıkça azalır. Çizelge 2.1’ de fenol ve türevlerinin bazı fiziksel özellikleri verilmiştir. Buradaki çözünürlük değerlerine göre fenol ve türevlerinin adsorpsiyon değerleri 2,4,6-triklorofenol > 4-klorofenol > 3-klorofenol > fenol sıralamasına göre azalmaktadır. 100 ppm’ de yapılan deneysel çalışmalarda diğer klorofenol türevlerine göre en yüksek adsorpsiyon 2,4,6-triklorofenol de bulunmuştur. Elde edilen adsorpsiyon izoterm verilerine göre adsorplanan madde miktarları 2,4,6-triklorofenol > 4-klorofenol > 3-klorofenol > fenol şeklinde azalmaktadır. Buda bize çözünürlük değerleri ile adsorpsiyon izoterm değerlerinin uygunluğunu göstermektedir.

Fenol ve klorofenollerin adsorpsiyon kapasitesini etkileyen faktörlerden biri de Cl^- iyonlarının sayısı ve fenole bağlandığı konumdur. 2,4,6-triklorofenolün yapısında diğer klorofenollere göre (3-klorofenol, 4-klorofenol) daha fazla Cl^- bulunmaktadır bu yüzden fenol ve klorofenollerin adsorplama kapasitesinde farklılık gözlenmektedir. Çalışılan derişim aralığında ($C_0 > 100$ ppm) klorofenollerin adsorplanma miktarı 2,4,6-triklorofenol > 4-klorofenol > 3-klorofenol > fenol şeklinde azaldığını göstermektedir. Bu da Cl^- iyonlarının bulunduğu konumdan OH^- grubuna uzaklaştıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığını göstermektedir Cl^- iyonunun güçlü elektron çekme özelliği vardır. 2,4,6-triklorofenolün adsorpsiyon kapasitesinin yüksek çıkmasına yapısında bulunan Cl^- iyonlarının etkisi vardır. Fenol halkasına bağlı ^-OH iyonlarındaki H^+ iyonu ile, klor iyonları arasında hidrojen bağı yapmasından gerçekleştirilmektedir (Czaplicka and Kaczmarczyk 2006). Fenolde ise, klor gibi elektron çekici grup bulunmadığından modifiye edilmiş manyetik maya üzerinde klorofenollere göre daha az adsorplanma gözlenmektedir.

5. BULGULAR

Modifiye edilmiş manyetik maya adsorpsiyon denge zamanı, 100 ppm başlangıç derişiminde her bir fenol ve klorofenol türevleri için belirlendi. Bu maddelerin adsorpsiyonunun başlangıçta son derece hızlı olduğu ve yaklaşık 45 dak. içinde doygunluk düzeyine eriştiğı gözlenmiştir.

Fenol ve klorofenol türevlerini adsorplayan modifiye edilmiş manyetik maya, pH=5 de fenol ve klorofenollerin başlangıç derişimi 100 ppm olduğunda 89,25 mg/g fenol; 109,4 mg/g 3-klorofenol; 126,07mg/g, 4-klorofenol; 166,67 mg/g 2,4,6-triklorofenol adsorpladığı belirlenmiştir. Adsorplama sırası 2,4,6-triklorofenol > 4-klorofenol > 3-klorofenol > fenol sırasına göre azalmaktadır.

Farklı pH' larda yapılan adsorpsiyon deneylerinde en fazla adsorpsiyonun olduğu pH değerin yaklaşık pH=5 olduğu belirlenmiştir. Daha yüksek pH' larda adsorpsiyon miktarının sabit kaldığı gözlenmiştir.

Modifiye edilmiş manyetik mayanın tekrar kullanılabilme olanağını incelemek için, adsorpsiyon denemesinde kullanılan maya %30 (v/v) metanol çözeltisi ile muamele edilmiş ve en az beş kez kullanılabileceğı bulunmuştur.

Yapılan deneysel çalışmalara göre elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre incelenmiş ve en uygun adsorpsiyon izoterm modelinin Langmuir izoterm modeli olduğu tesbit edilmiştir ($R^2=0,95$).

Modifiye edilmiş manyetik maya yüzeyi gözenekli olan bir numunedir. Adsorpsiyon olayının geri dönüşümlü olması adsorpsiyonun büyük ölçüde fiziksel olduğunu göstermektedir. Ayrıca 3-klorofenol ve 2,4,6-triklorofenol için ΔH değeri 10 kcal/mol' den yüksek çıkması fiziksel adsorpsiyonun yanında kimyasal adsorpsiyonun varlığında göstermektedir.

15°C, 25°C ve 35°C de sıcaklıklarda yapılan adsorpsiyon deneylerinde ise sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon değerlerinin arttığı görülmüştür. Ancak yapılan deneylerin

Çalışma bakımından daha sağlıklı olmasından dolayı deneyler oda koşullarında gerçekleştirilmiştir.

Modifiye edilmiş manyetik mayanın Gibbs Serbest enerji değişimi değerleri incelendiğinde bu değerlerin negatif olduğu görülmektedir. Gibbs Serbest enerji değişimi değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Farklı sıcaklıklarda yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda ΔH değerlerinin (fenol=13,884 kJ/mol, 3-klorofenol=20,732 kJ/mol, 4-klorofenol =27,580 kJ/mol, 2,4,6-triklorofenol=73,658 kJ/mol) ve ΔS° değerlerinin (fenol=0,078, 3-klorofenol= 0,304 kJ/mol, 4-klorofenol=0,107kJ/mol, 2,4,6-triklorofenol=0,276 kJ/mol,) olduğu görülmektedir. ΔH değerlerinin pozitif olması tepkimenin endotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon serbest enerjisine entropik katkı $-T\Delta S^\circ$ şeklinde ifade edilir. ΔH ve $-T\Delta S^\circ$ değerleri karşılaştırılırsa entropik katkı entalpik katkıya göre daha fazladır. Buna göre adsorpsiyon sisteminde entropik katkının entalpik katkıya göre daha etkin olduğu söylenebilir.

Fenol ve klorofenol türevlerinin başlangıç derişim değerlerinin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinde artış gözlenmiş ve giderim verimi %98-%99 değerlerinde çıkmıştır.

DTA-TGA grafiğine göre kütle kaybı sadece 400 $^\circ\text{C}$ ' ye kadar değil 600 $^\circ\text{C}$ sıcaklığa kadar devam etmektedir. Fakat tamamen kütle kaybolmamaktadır. 200 $^\circ\text{C}$ ' ye kadar %20, 400 $^\circ\text{C}$ ' ye kadar %50 kütle kaybı olmuştur. Maya rneklerinin TGA analiz sonuçları incelendiğinde, yaklaşık olarak 100 $^\circ\text{C}$ ' den başlayarak tüm örneklerin kütlesinin azaldığı görülmektedir. Bu azalma mayanın gözeneklerindeki fiziksel adsorplanmış suyun geri salınması ile ilgilidir.

Adsorpsiyon ncesi ve adsorpsiyon sonrası magnetik mayaya ait EDX analiz sonuçları incelendiğinde, magnetik mayanın kimyasal bileşimiyle uyumlu olarak karbon, oksijen, azot, sodyum, fosfor, klor, kükürt, demir gibi elementler bulunmuştur.

Modifiye edilmiş manyetik mayanın adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrasında yapılan EDX analiz sonuçları incelendiğinde demir elementine rastlanmıştır. Buda bize mayanın manyetik özelliğini kaybetmediğini göstermektedir.

Sonuç olarak yapılan bu tez çalışmasından elde edilen sonuçlara göre fenol ve klorofenollerin, modifiye edilmiş manyetik maya kullanılarak, çok düşük maliyetli ve kolay bir yöntemle uzaklaştırılabileceği ve adsorpsiyon kapasitesinde bir değişme olmaksızın modifiye edilmiş manyetik mayanın en az beş kez kullanılabileceği tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Akçelik, Ö. 2008. ‘Ağır Metallerin *Saccharomyces cerevisiae* Mikroorganizmasıyla Biyosorpsiyonunun Ortam Koşullarına Bağlı Olarak İncelenmesi’ Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Akpınar, D., 1998, “Endüstriyel Atık Sulardaki Fenol ve Ağır Metal İyon Karışımlarının Adsorpsiyon/Biyosorpsiyonunun Karşılaştırmalı İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Aksu, Z. ve Akpınar, D., 2001, “Competitive Biosorption of Phenol and Chromium (VI) From Binary Mixtures onto Dried Anaerobic Activated Sludge Biochemical Engineering Journal”, 7,183-193.
- Aksu, Z., 2002, “Determination of the Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of the Batch Biosorption of Nickel (II) Ions onto *Chlorella Vulgaris*”, Process Biochemistry, 38, 89- 99.
- Atun, G., Hisarlı, G., Sheldrick, W.S., Muhler, M., 2003, “Adsorptive Removal of Methylene Blue From Colored Effluents On Fuller's Earth” Journal of Colloid and Interface Science, 261, 32-39.
- Banat, F.A., Al-Bashir, B., Al-Asheh, S., Hayajneh, O., 2000, “Adsorption of Phenol by Bentonite”, Environmental Pollution, 107, 391 – 398.
- Barron, M., A., Haber, L., Maier, A., Zhao, J., Dourson, M., 2002, “Toxicological Review of Phenol”, U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC, 2– 8.
- Başar, N., Uzun, L., Güner, A., Denizli, A., 2007, “Lysozyme Purification with Dye-Affinity Beads Under Magnetic Field International Journal of Biological Macromolecules, 41 234-242.

- Başıbüyük, M. and Forster, C. F, 2003, “An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye” (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System. *Process Biochem.*, 38:1311-1316.
- Binay, K.S., and Narendra, S.R., 1994, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 61, 307-317.
- Brasquet, C., Roussy, J., 1996, *Environ. Technol.*, 17, 1245-1252.
- Bülbül, G. and Aksu, Z., 1997, *Turkish J. Eng Environ. Sci.*, 21, 175-181.
- Chitra, S. and Chandrakasan, G., *J. Environ. 1996, Sci. Health.*, A31 3, 599-619.
- Czaplicka, M., Kaczmarczyk, B., 2006, “Infrared Study of Chlorophenols and Products of Their Photodegradation”, *Talanta.*, 70, 940- 949.
- Dabrowski, A., 2001, “Adsorption-From Theory to Practise, *Advances in Colloid and Interface Science*”, 93, 135.
- Dakiky, M., *et al.* 2002, “Selective Adsorption of Chromium (VI) in Industrial Wastewater Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents” *Advances in Environ. Res.*, 6, 533-540.
- Dapaah, S. Y. and Hill, G. A., 1992, *Biotech. Bioengng.*, 40, 1353-1358.
- Denizli A., Cihangir N., Rad Yousefi A., Taner M., Alsancak G., 2003, “Removal of Chlorophenols from Synthetic Solutions Using *Phanerochaete chrysosporium*”, *Process Biochemistry* 39, 2025-2030.
- Denizli, A., Cihangir N., Tüzmen N., Alsancak G., 2003, “Removal of Chlorophenols from Aquatic Systems Using Fried and Dead Fungus *Pleurotus Sajor Caju*”, *Bioresource Technology*, 96, 59-62

- Denizli, A., Özkan G and Uçar M, 2001, "Removal of Chlorophenols from Aquatic Systems with Dye-affinity Microbeads", *Separation and Purification Technology*, 24, 255-262.
- Denizli, A., Özkan G. and Uçar M., 2002, "Dye-affinity Microbeads for Removal of Phenol and Nitrophenols from Aquatic Systems", *Journal of Applied Polymer Science.*, 83 (11), 2411-2418.
- Denizli, A., Tanyolaç, D., Salih, B., Özdural, A.R., 1998, "Cibacron Blue F3GA-Attached Polyvinylbutyral Microbeads as Novel Magnetic Sorbents for Removal of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) Ions" *J. Chromatogr. A.*, 793(1) 47-56.
- Dokudovskaya S., Williams R., Devos D., Sali A., T. Chait B., and P. Rout M., 2006, "Protease Accessibility Laddering: A Proteomic Tool for Probing Protein Structure" *Structure*, 14, 653–660.
- Dönmez, G., Aksu, Z., 1999, "The Effect of Copper(II) Ions on The Growth and Bioaccumulation Properties of Some Yeast", *Process Biochemistry*, 35: 135-143 22.
- Duong D.D., 1998, "Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics" *Series on Chemical Engineering*, Imperial College Pres Yayınları,
- El-Nahhal, Y.Z and Safi J.M., 2003, "Adsorption of Phenanthrene on Organoclays from Distilled and Saline Water ", *Journal of Colloid and Interface Science*,
- Estevinho B.N., Martins I., Ratola N., Alves A., Santos L., 2007 "Removal of 2,4-dichlorophenol and Pentachlorophenol from Waters by Sorption Using Coal Fly Ash from a Portuguese Thermal Power Plant" 143, 535-540.
- Evcin A., Uçar M., Dumlupınar İ., Kocabaş C., Yıldız A., Bağcı M., Çoban F., Kibici Y., 2008, "Sarıcakaya (Eskişehir) Bentonitlerinin Mineralojisi, Asitle

Aktivasyonu ve Ağartma Performansının Belirlenmesi”, XXII. Ulusal Kimya Kongresi.

Gavrilescu, M., 2004, “Removal of Heavy Metals from Environment by Biosorption”, Eng. Life Sci., 4(3), 219-232.

Hart, H., Hart, D., J., Craine, L., 1998, “Organic Chemistry 9th ed.”, Tahsin Uyar, Houghton Mifflin Company, Boston, 221 – 222.

Harward, D.O. and Trapnel, B. M. W. 1964, “Chemisorption, Butter Worths”, 2nd ed., 67-159, 226-257, USA.

Ho, Y. S. and McKay G., 1999, “Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes” Process Biochem., 34: 451-465.

Kapoor, A., Viraraghavan, T., 1995, “Fungi Biosorption – an Alternative Treatment Option for Heavy Metal Bearing Wastewaters: A Review”, Bioresource Technology, 53, 195-206.

Kirk- Othmer, “Encyclopedia of Chemical Technology 3rd ed.” 1982, Wiley – Interscience, U.S., 17, 373-382.

Kobya M., 2000, “Adsorpsiyon Prosesleri” Gebze İleri Teknoloji Enst. Yayınları, 5-6.

Kuleyin A., 2007, “Removal of Phenol and 4-Chlorophenol by Surfactant- Modified Natural Zeolite”, Journal of Hazardous Materials, 144, 307 – 315.

Kumar, S., Upadhyay , S:N., and Upadhyay, 1987, Y.D. J. Chem. Technol. Biotechnol., 37, 281-290.

Lin S., Juang R., 2009 “Adsorption of Phenol and its Derivatives From Water Using Synthetic Resins and Low-cost Natural Adsorbents: A review” Journal of Environmental Management 90, 1336–1349.

- Metcalf, L. and Eddy, H. P. 1972, "Wastewater Engineering" Mc. Graw Hill, 346-353, USA. Mortlandt.
- Munaf, E., Zein, R., Kurniadi, R., and Kurniadi, I., Environ. Technol., 1997 18, 355-358.
- Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W., 1992, "Adsorption Techonology for Airand Water Pollution Control". Lewis Publishers Inc, Michigan, 347s.
- Nollet, H, Roels M., Lutgen P. 2003, "Removal of PCBs from Wastewater Using Fly Ash", Chemosphere 53, 655- 665.
- Oğuz, M. 1986, "Fizikokimyasal Arıtım", TMMOB Kimya Mühendisliği Odası Ankara Şubesi Bilgi Dizini, 13, 188-201, Ankara.
- Patterson, J. W:1977, Wastewater Treatment Technology, Ann Arbor Science, USA.
- Patterson, J., W., 1985, "Wastewater Treatment Technology 2nd ed.", Butterworth Publishers., U.S., 371 – 389.
- Perrich, J. R., 1981, Activated Carbon Adsorption for Wastewater Treatmetn, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Robinson, T., Chadran, B., Nigam, P., 2002. "Removal of Dyes From A Syntetic Textile Dye Effluent by Biosorption on Apple Pomace and Wheat Straw" Water Res., 36, 2824-2830.
- Sabah, E., 1998, "Çeşitli Amin Türleri Kullanılarak Sepiyolitın Adsorpsiyon Mekanizmasının Açıklanması" Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 245 s.
- Šafařík, I., Šafaříková, M., 1999, J. Chromatogr. B., 722 33.
- Šafařík, I., Šafaříková, M., 2004, Biomagn. Res. Technol., 2 7.

- Šafaříková M., Ptackova L., Kibrikova I., Šafařík I. 2005 “Biosorption of Water-Soluble Dyes on Magnetically Modified *Saccharomyces Cerevisiae* Subsp. *Uvarum* Cells” *Chemosphere* 59, 831–835.
- Senel S, Kara A, Alsancak G, Denizli A, 2006, *J Hazardous Materials*, B138, 317-324.
- Solomons, G., Fryhle, C., 2002, “Organic Chemistry 7th ed.”, Gürol Okay, Yılmaz Yıldırım, John Wiley & Sons, Inc., U.S., 1020 – 1021.
- Şentürk H.B., Özdeş D., Gündoğdu A., Duran C., Soylak M., 2009 “Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Adsorption Onto Organomodified Tirebolu Bentonite: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Study” *Journal of Hazardous Materials*. 172, 353–362.
- Tetik, Ş., 2001, *Killer Üzerine Asit Boyalarının Adsorpsiyonunun İncelenmesi*, Anadolu Üniv. Fen Bilimleri Enst., Yüksek Lisans Tezi, 61s.
- Turcu E., Allot R., Lisi N., Milani M., Costato M., Pozzi A., Salsi F., Baroni G., Batani D., Cozzi S., Ferraro L., Masini A., Previdi F., and Balerini M., 1996 “Selective, Layered, X-Ray Irradiation of Yeast Cells” *Cif Annual Report*.
- Uçar S., 2009, “Sulu Ortamda Bulunan Fenol ve Klorofenollerin Aktive Edilmiş Klinoptilolit Kullanılarak Uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Viraraghavan, T., Alfaro, F., 1998, “Adsorption of Phenol from Wastewater by Peat, Fly Ash and Bentonite”, *Journal of Hazardous Materials*, 57, 59 – 70.
- Webber, J. R. 1972, “Physicochemical Processes for Water Quality Control”, Wiley-Interscience, 640p., USA.
- Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W.H., McKay, G., 2004. “Adsorption of Acid Dyes On Chitosan – Equilibrium Isotherm Analyses”, *Process Biochem.*, 39, 693-702.

- Wu, F., Tseng, R., Juang, R., 1999, “ Pore Structure and Adsorption Performence of the Activated Corbans Prepared from Plum Kernels”, Elsevier Science B.V., B69, 287-302, Taiwan.
- Wu, P. X., Z.W. Liao, H.F., Zhang and J.G. Guo, 2001, “Adsorption of Phenol on Inorganic-Organic Pillared Montmorillonite in Polluted Water”, Enviroment International, 26,401-407.
- Yavuz, H., Denizli, A., Güngüneş, H., Šafaříková, M., Šafařík I., 2006, “Biosorption of Mercury on Magnetically Modified Yeast Cells” Separation and Purification Technology. 52, 253–260.
- Yavuz, H., Duru, E., Genç, Ö., Denizli, A., 2003, Colloids and Surfaces A:Physicochem. Eng. Aspects., 223, 185-193.
- Yavuz, H., Say, R., Andaç, M., Bayraktar, N., Denizli, A., 2004, Biomagn. Res. Technol., 2 5.
- Yıldız, Y., Ş., Bingül, Z., Demircioğlu, N., İrdemez, Ş., 2004, “Aktif Karbon Kullanarak Atıksulardan Fenol Giderimi”, I. Ulusal Çevre Kongresi, Sivas, 473– 478.

İnternet Kaynakları

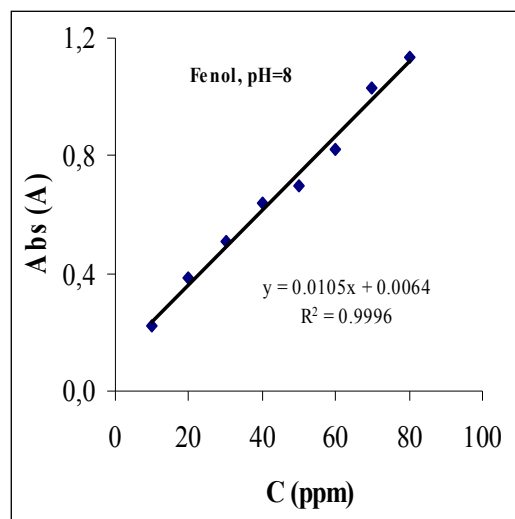
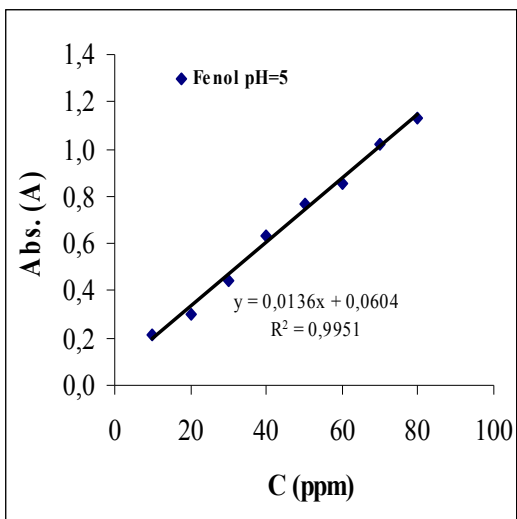
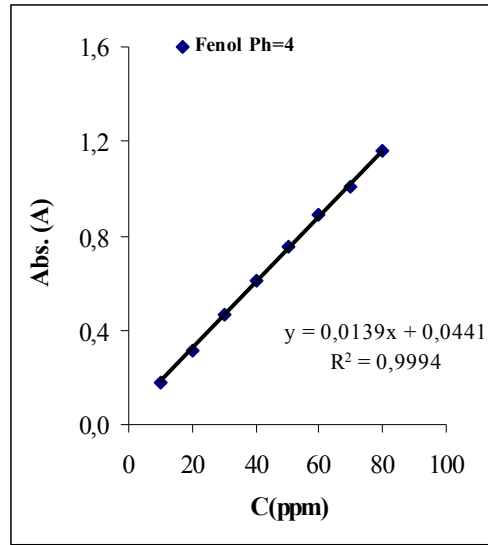
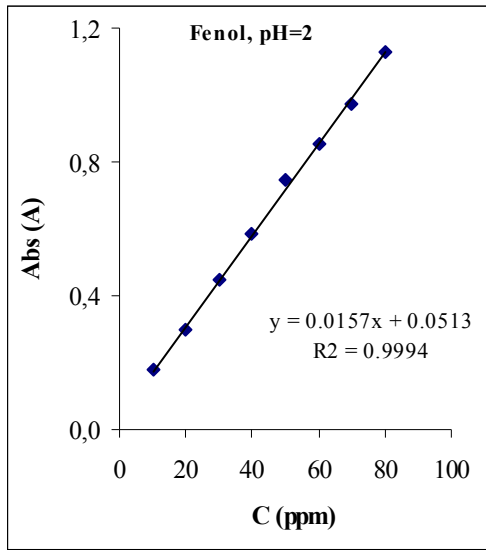
Erişim Tarihi

- | | | |
|---------------|--|------------|
| 1. İnt. Kyn.1 | www.istanbul.edu.tr/eng/çevre/dynamic/files/adsorpsiyon | 14.12.2009 |
| 2. İnt.Kyn. 2 | www.cem.yildiz.edu.tr/5-belgeler/ders_notları | 14.12.2009 |
| 3.İnt.Kyn.3 | www.bilimselkonular.com/atıksular.html | 10.12.2009 |

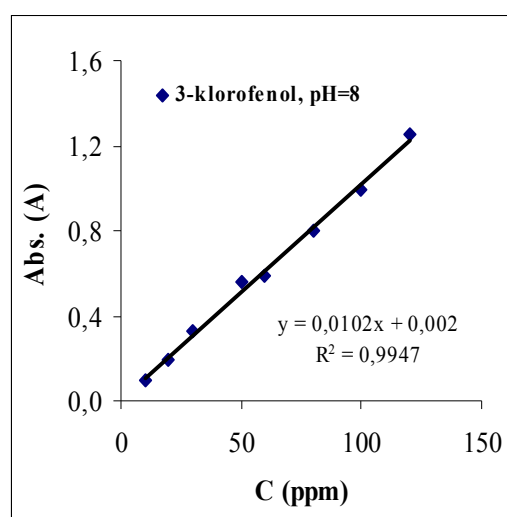
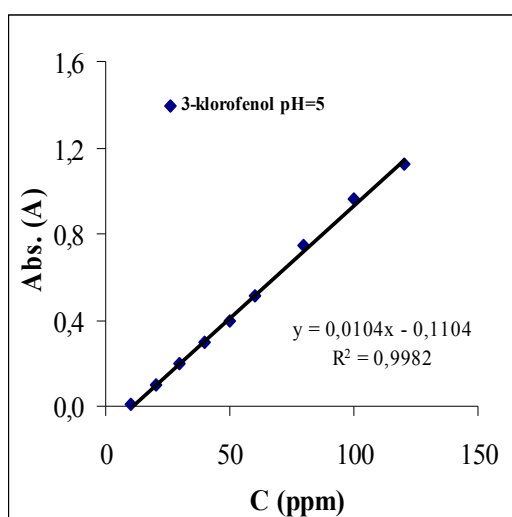
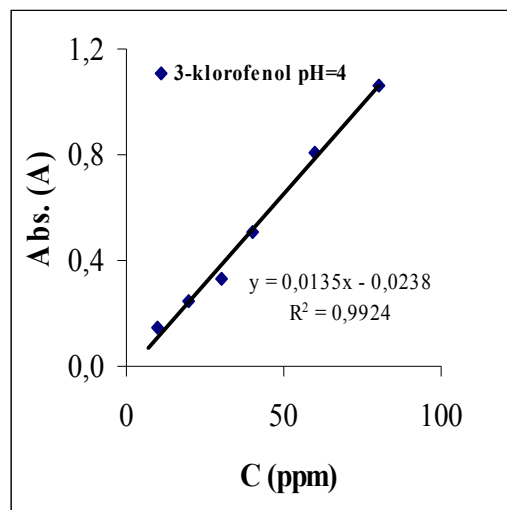
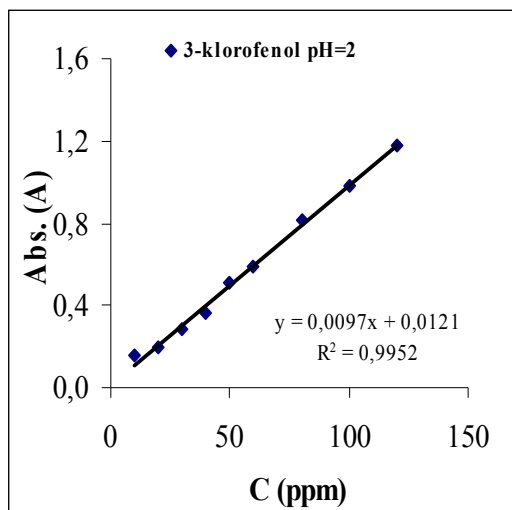
EK-1

Adsorpsiyon Deneylerinde Kullanılan Kalibrasyon Grafikleri

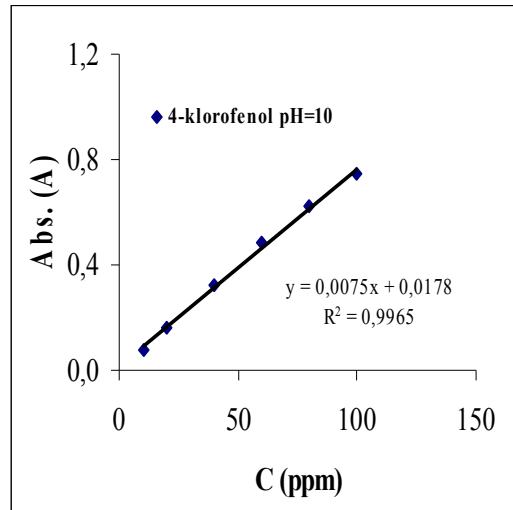
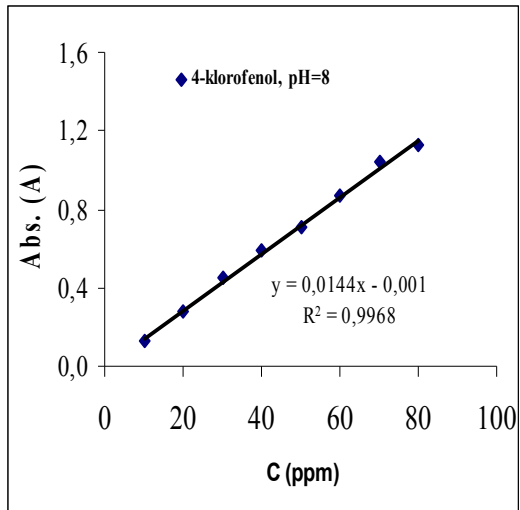
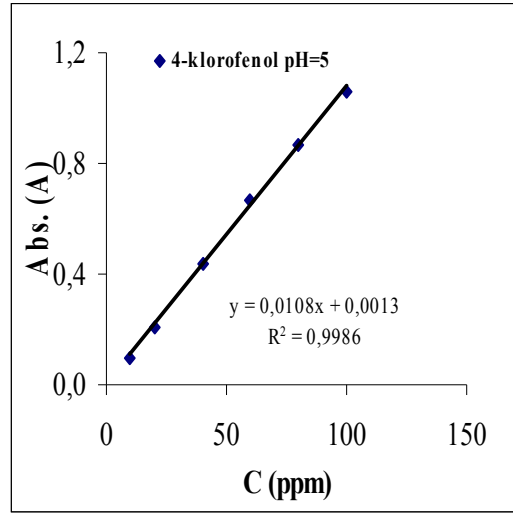
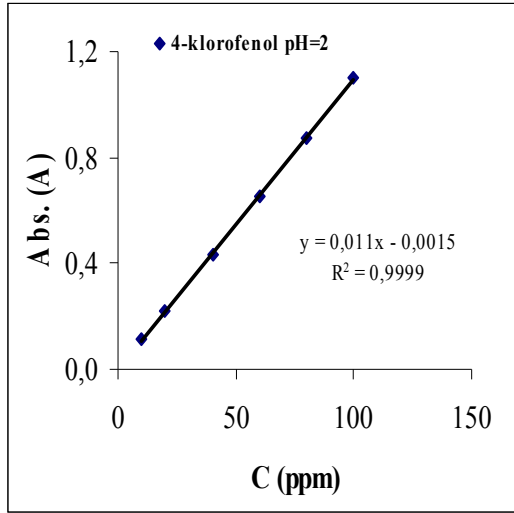
a) Fenol'ün kalibrasyon grafikleri



b) 3-klorofenol'ün kalibrasyon grafikleri



c) 4-klorofenolün kalibrasyon grafikleri



d) 2,4,6-triklorofenolün kalibrasyon grafikleri

