

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI ADSORBANLAR ile SULU ÇÖZELTİLERDEN
KLOROFENOL GİDERİMİ**

Kim. Müh. Burcu AYTAŞ

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ülker BEKER

Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Göksel AKÇİN

Yrd. Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI

İSTANBUL, 2008

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. FENOLLER HAKKINDA GENEL BİLGİ.....	2
2.1 Fenol	2
2.1.1 Fenolün Tanımı ve Özellikleri	2
2.1.2 Fenol Üretim Yöntemleri.....	3
2.1.3 Fenolün Kullanım Alanları	3
2.1.4 Fenolün Toksikitesi ve Canlılar Üzerindeki Etkileri	4
2.1.5 Fenol İçeren Atıksu Kaynakları	5
2.2 Klorofenoller.....	5
2.2.1 Klorofenollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	7
2.2.2 Klorofenollerin Kaynakları.....	9
2.2.2.1 Havaya Yayılımı	9
2.2.2.2 Suya Yayılımı	9
2.2.2.3 Toprağa Yayılımı	10
2.2.3 Klorofenollerin Kullanım Alanları.....	10
2.2.4 Klorofenollere Genel ve Mesleki Maruziyet	11
2.2.5 Klorofenollerin Toksikiteleleri.....	12
2.2.6 Klorofenollerin Canlılar Üzerindeki Etkileri.....	15
2.3 Fenol Bileşiklerinin Giderilme Yöntemleri.....	16
2.4 Adsorpsiyonun Fenollerin Giderimindeki Yeri	20
2.5 Adsorpsiyon ile Fenollerin Gideriminde Yapılmış Çalışmalar	20
3. ADSORPSİYON.....	27
3.1 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	28
3.1.1 Adsorbanın Yapısı.....	28
3.1.2 Adsorbatın Yapısı.....	28
3.1.3 pH... ..	29
3.1.4 Sıcaklık	29
3.2 Adsorpsiyon İzotermleleri	29
3.2.1 Freundlich İzotermi	29
3.2.2 Langmuir İzotermi.....	30

4.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	33
4.1	Kullanılan Kimyasallar.....	33
4.2	Kullanılan Cihazlar	33
4.3	Adsorpsiyon İşleminde Kullanılan Adsorbanlar.....	33
4.3.1	Amberlit XAD-4	33
4.3.2	Şeftali Çekideği Esaslı Aktif Karbon	34
4.3.3	CMSt/DVB	36
4.3.4	Adsorbanların Yüzey Alanları ve Gözenek Hacimleri.....	38
4.4	Adsorpsiyon Deneyleri.....	39
4.5	Klorofenol Analizi.....	39
4.6	pH Titrasyonu	39
4.7	Zeta Potansiyeli.....	40
5.	DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	42
5.1	pH Titrasyonu	42
5.2	Zeta Potansiyeli.....	43
5.3	Sıfır Yük Noktası (SYN) ve İzoelektrik Nokta (İEN).....	45
5.4	Adsorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	46
5.4.1	2-Klorofenol Adsorpsiyonunun Değerlendirilmesi.....	46
5.4.2	2,4-Diklorofenol Adsorpsiyonunun Değerlendirilmesi.....	48
5.4.3	2,4,6-Triklorofenol Adsorpsiyonunun Değerlendirilmesi	50
5.4.4	Adsorbanlara Göre Adsorpsiyonların Değerlendirilmesi	52
5.4.5	2-Klorofenol Adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich İzotermi ile Değerlendirilmesi	54
5.4.6	2,4-Diklorofenol Adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich İzotermi ile Değerlendirilmesi	57
5.4.7	2,4,6-Triklorofenol Adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich İzotermi ile Değerlendirilmesi	60
6.	SONUÇLAR	64
	KAYNAKLAR.....	66
	ÖZGEÇMİŞ.....	71

SİMGE LİSTESİ

b	Langmuir izotermi sabiti
Ce	Denge halindeki çözeltide adsorban konsantrasyonu
C ₀	Çözelti başlangıç konsantrasyonu
K	Freundlich izotermi sabiti
m	Adsorban miktarı
n	Freundlich izotermi sabiti
Q	Langmuir izotermi sabiti
qe	Adsorbe olan madde miktarı
V	Çözelti hacmi

KISALTIMA LİSTESİ

CMS _t /DVB	Siyanometil stiren-divinilbenzen kopolimeri
CP	Klorofenol
DCP	Diklorofenol
EPA	Amerikan Çevre Koruma Ajansı
GAC	Granüler aktif karbon
İEN	İzoelektrik nokta
PCP	Pentaklorofenol
SYN	Sıfır yük noktası
TCP	Triklorofenol
TeCP	Tetraklorofenol
XAD-4	Ticari polimerik adsorban

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Fenol ve klorofenolün yapısı.....	6
Şekil 2.2 Fenol'ün klorlanması sonucu klorofenollerin oluşumu	6
Şekil 2.3 Klorobenzenin hidrolizlenmesi sonucu klorofenollerin oluşumu	6
Şekil 2.4 Klorofenollerin farklı organizmalar üzerine etkisi	15
Şekil 3.1 Tipik bir Freundlich izoterm grafiği	30
Şekil 3.2 Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı	31
Şekil 3.3 Langmuir izotermi	32
Şekil 4.1 Amberlite XAD-4'ün kimyasal yapısı.....	34
Şekil 4.2 Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbonun SEM görüntüsü.....	35
Şekil 4.3 Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbonun FTIR grafiği	36
Şekil 4.4 Polimerizasyon deney düzeneği	38
Şekil 4.5 Zeta potansiyelinin şematik gösterimi	40
Şekil 4.6 İzoelektrik noktasının ve yayılmanın kararlı olmasının beklendiği pH değerlerini gösteren tipik bir zeta potansiyeline karşı pH grafiği	41
Şekil 5.1 GAC pH titrasyon eğrisi	42
Şekil 5.2 XAD-4 pH titrasyon eğrisi	42
Şekil 5.3 CMSt/DVB pH titrasyon eğrisi	43
Şekil 5.4 GAC zeta potansiyeli eğrisi	44
Şekil 5.5 XAD-4 zeta potansiyeli eğrisi	44
Şekil 5.6 CMSt/DVB zeta potansiyeli eğrisi	45
Şekil 5.7 Farklı adsorbanlar kullanılarak 2-CP giderimi.....	46
Şekil 5.8 GAC ile giderilen 2-CP miktarı (%).....	47
Şekil 5.9 XAD-4 ile giderilen 2-CP miktarı (%)	47
Şekil 5.10 CMSt/DVB ile giderilen 2-CP miktarı (%).....	47
Şekil 5.11 Farklı adsorbanlar kullanılarak 2,4-DCP giderimi	48
Şekil 5.12 GAC ile giderilen 2,4-DCP miktarı (%)	49
Şekil 5.13 XAD-4 ile giderilen 2,4-DCP miktarı (%).....	49
Şekil 5.14 CMSt/DVB ile giderilen 2,4-DCP miktarı (%).....	49
Şekil 5.15 Farklı adsorbanlar kullanılarak 2,4,6-TCP giderimi.....	50
Şekil 5.16 GAC ile giderilen 2,4,6-TCP miktarı (%).....	51
Şekil 5.17 XAD-4 ile giderilen 2,4,6-TCP miktarı (%)	51
Şekil 5.18 CMSt/DVB ile giderilen 2,4,6-TCP miktarı (%).....	51
Şekil 5.19 GAC ile klorofenollerin giderimi	52
Şekil 5.20 XAD-4 ile klorofenollerin giderimi.....	52
Şekil 5.21 CMSt/DVB ile klorofenollerin giderimi.....	53
Şekil 5.22 Klorofenollerin gideriminde adsorbanların verimleri.....	53
Şekil 5.23 Granüler aktif karbon ile 2-CP sorpsiyonu ve Langmuir izotermi.....	54
Şekil 5.24 Granüler aktif karbon ile 2-CP sorpsiyonu ve Freundlich izotermi	54
Şekil 5.25 XAD-4 ile 2-CP sorpsiyonu ve Langmuir izotermi.....	55
Şekil 5.26 XAD-4 ile 2-CP sorpsiyonu ve Freundlich izotermi	55
Şekil 5.27 CMSt/DVB ile 2-CP sorpsiyonu ve Langmuir izotermi.....	56
Şekil 5.28 CMSt/DVB ile 2-CP sorpsiyonu ve Freundlich izotermi	56
Şekil 5.29 Granüler aktif karbon ile 2,4-DCP sorpsiyonu ve Langmuir izotermi	57
Şekil 5.30 Granüler aktif karbon ile 2,4-DCP sorpsiyonu ve Freundlich izotermi.....	57
Şekil 5.31 XAD-4 ile 2,4-DCP sorpsiyonu ve Langmuir izotermi	58
Şekil 5.32 XAD-4 ile 2,4-DCP sorpsiyonu ve Freundlich izotermi	58
Şekil 5.33 CMSt/DVB ile 2,4-DCP sorpsiyonu ve Langmuir izotermi	59
Şekil 5.34 CMSt/DVB ile 2,4-DCP sorpsiyonu ve Freundlich izotermi.....	59
Şekil 5.35 Granüler aktif karbon ile 2,4,6-TCP sorpsiyonu ve Langmuir izotermi.....	60

Şekil 5.36	Granüler aktif karbon ile 2,4,6-TCP sorpsiyonu ve Freundlich izotermi	60
Şekil 5.37	XAD-4 ile 2,4,6-TCP sorpsiyonu ve Langmuir izotermi	61
Şekil 5.38	XAD-4 ile 2,4,6-TCP sorpsiyonu ve Freundlich izotermi	61
Şekil 5.39	CMSt/DVB ile 2,4,6-TCP sorpsiyonu ve Langmuir izotermi.....	62
Şekil 5.40	CMSt/DVB ile 2,4,6-TCP sorpsiyonu ve Freundlich izotermi	62

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Fenolün kimyasal kimliği ve fiziksel özellikleri	3
Çizelge 2.2 Klorofenollerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	8
Çizelge 2.3 EPA Öncelikli Kirleticiler Listesi.....	13
Çizelge 2.4 Fenolik atıkların arıtımında biyolojik sistemlerin performansı.....	18
Çizelge 2.5 Fenol ve türevlerini içeren atık suların aktif karbon ile arıtımı.....	19
Çizelge 4.1 Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbonun Boehm titrasyonu sonuçları	35
Çizelge 4.2 Adsorbanların yüzey alanları ve gözenek hacimleri.....	38
Çizelge 5.1 Adsorbanların elektrokimyasal özellikleri	45
Çizelge 5.2 Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri	63
Çizelge 5.3 Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri.....	63

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, sabır ve hoşgörüsüyle desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Ülker BEKER'e en içten sevgi ve saygılarımla teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım da her türlü desteği sağlayan, bilgi ve yardımını esirgemeyen Dr. Dilek DURANOĞLU GÜLBAYIR'a teşekkür ederim.

Tüm çalışmalarım boyunca yanımda olan çok değerli arkadaşım Aslı Özge AVCI' ya yürekten teşekkür ederim.

Sevgi, sabır ve destekleri ile daima yanımda olan çok değerli aileme ve eşim M. Güven AYTAS' a şükranlarımı sunarım.

ÖZET

Klorofenoller tarım, endüstri ve halk sağlığı gibi pek çok alanda kullanılmakta ve tehlikeli atıklar listesinde öncelikli kirleticiler olarak tanımlanmaktadır. Literatürde fenol ile kirlenmiş atık suların arıtılmasına yönelik çok çeşitli yöntemler önerilmektedir. Ancak yapılan çalışmalar, fenolik bileşiklerin gideriminde adsorpsiyonun daha çok tercih edilen yöntem olduğunu göstermektedir.

Bu çalışmada çevreye yayılımlarının daha çok olduğu bilinen ve atık sularda bulunan 2-klorofenol, 2,4-diklorofenol ve 2,4,6-triklorofenol giderimi üzerine çalışılmıştır. Sorpsiyon deneyleri şeftali çekirdeğinden üretilmiş aktif karbon, Amberlit XAD-4 ve CMSI/DVB adsorbanları kullanılarak kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir.

Adsorbanların klorofenoller tutma kapasiteleri ve klorofenol seçicilikleri belirlenmiştir. Sorpsiyon işlemlerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermeleri ile uygunlukları incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Fenol, klorofenol, adsorpsiyon, su kirliliği, iyon değiştirici

ABSTRACT

Chlorophenols are used in many areas such as agriculture, industry and public health. They are classified as one of the prior pollutants in hazardous waste list. Many different methods are suggested in the literature for the removal of phenolic compounds in waste water. However, studies prove that, adsorption is the main method for the removal of phenolic compounds.

In this study, removal of 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol, which are found in industrial effluents and also known as more dispersal to the environment, were investigated. Sorption experiments were performed in batch system and granule activated carbon, Amberlite XAD-4 and CMSt/DVB were used as adsorbents.

Adsorption capacities and selectivities of the adsorbents were investigated and Langmuir and Freundlich isotherm models were developed.

Keywords: Phenol, chlorophenol, adsorption, water contamination, ion exchanger

1. GİRİŞ

Günümüzde insan sağlığını etkileyen en önemli problemlerin başında çevre kirliliği yer almaktadır. Endüstriyel işlemler neticesinde oluşan kirleticiler daha karmaşık hale gelmekte ve insan sağlığını tehdit etmektedir. İnsanların ve gelecek nesillerin hiç şüphesiz vazgeçilmez ihtiyacı ve yaşam kaynağı sudur. Ancak, günümüz sanayilerinde üretim işlemi sonucu olarak atık sular oluşmakta ve bu atık sular da yeraltı suları, akarsu, göl ve denizlerin kirliliğine neden olmaktadır.

Son yıllarda atık su arıtımında aromatik yapıdaki bileşiklerin giderimi önem kazanmıştır. Bu aromatik bileşiklerden olan klorofenoller de önemli kirleticilerdendir. Klorofenoller 1920'lerden beri tarım, endüstri ve halk sağlığında kullanılmakta, düşük konsantrasyonlarındaki yüksek toksisiteleri nedeniyle tehlikeli atıklar listesinde öncelikli kirleticiler olarak tanımlanmaktadır. Yanlış kullanımı, kaza sonucu dökülmeleri ve hatalı yok edilmeleri geniş ölçekli kirliliğe neden olmaktadır.

Yaygın bir nüfus, klorlanmış içme suları ve bu bileşiklerle kirlenmiş yiyecekler vasıtasıyla ve havanın solunması ile klorofenollere maruz kalmaktadır. Klorofenollere yüksek miktarlardaki maruziyet ise genellikle klorofenollerin kullanıldığı veya üretiminin yapıldığı ortamlarda çalışanlar ve klorofenol içeren atıkların bulunduğu alanların yakınlarında yaşayanlarda görülmektedir.

Literatürde fenolik atık suların işlenmesine yönelik oksidasyon, çöktürme, iyon değişimi, ekstraksiyon ve adsorpsiyon gibi çok çeşitli yöntemler önerilmektedir. Pek çok araştırmacı adsorpsiyon işleminin fenoliklerin giderilmesinde temel mekanizma olduğunu göstermiştir.

Yüksek yüzey alanı, gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yüksek saflığı ve kolay elde edilebilirliği nedeniyle toz/granüler aktif karbon ile atık sulardan fenollerin gideriminin etkili olduğu bilinmektedir. Fenollerin ve diğer spesifik organik maddelerin sulardan gideriminde aktif karbona alternatif olarak, gözeneklilik ve yüzey kimyasındaki büyük çeşitlilikten dolayı polimerik adsorbanların geliştirilmesine artan bir ilgi bulunmaktadır.

Bu çalışmada, 2-klorofenol, 2,4-diklorofenol ve 2,4,6-triklorofenol'ün farklı özelliklere sahip adsorbanlar olan granüler aktif karbon, XAD-4 ve CMS/DVB ile adsorpsiyonunu kesikli sistemde gerçekleştirmek ve adsorpsiyon verimlerini karşılaştırmak amaçlanmıştır.

2. FENOLLER HAKKINDA GENEL BİLGİ

2.1 Fenol

Kimyasal formülü C_6H_5OH olan ve monohidroksibenzen olarak da adlandırılan fenol, fenil halkasına bağlı bir hidroksil grubundan meydana gelmiş aromatik bileşiktir. Fenol kelimesi aynı zamanda, 6 üyeli aromatik halkaya doğrudan bağlanmış hidroksil gruplu bileşenlerin genel adıdır. Fenol, bu organik bileşikler içinde en basit yapıya sahiptir (Othmer, 1982).

Fenol, ilk olarak 1834 yılında Alman kimyacı F. Runge tarafından taş kömürü katranından elde edilmiş ve karbolik asit olarak isimlendirilmiştir. I. Dünya Savaşı'na kadar fenolün birincil kaynağı olarak önemini koruyan kömür katranı fenol gereksinimini karşılayamadığından yerini sentetik üretim yöntemlerine bırakmıştır (Othmer,1982). Günümüzde fenol tamamen sentetik yöntemlerle elde edilmektedir (Yıldız, 2001).

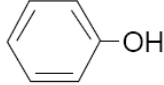
2.1.1 Fenolün Tanımı ve Özellikleri

Bir maddenin sulu sodyum hidrojen karbonat içinde çözünmemesi fakat sulu sodyum hidroksitte çözünmesi bir fenol olduğunu gösterir. Basit fenoller Fe(III) klorür ile reaksiyona girdiğinde mavi yada mor bir renk verirler. Saf fenol katı haldedir ve kapalı ortamda bulunduğu uzun süre renksizdir. Özellikle amonyak, az miktarda bakır veya demir mevcudiyeti ile, hava ve ışık teması sonucu kırmızımsı bir renk alır. Tek hidroksil grubu bulduran fenollerin (monofenol) kendine özgü yakıcı bir tadı vardır. Karbolik yada fenik asit olarak da bilinen monohidroksibenzenin hoş ve tatlımsı bir kokusu olduğu halde, rezorsinol ve hidrokinon gibi iki hidroksilli fenoller (difenol) hafif kokulu, üç yada daha çok hidroksil grubu içeren fenoller (polifenol) tümüyle kokusuzdur.

Küçük moleküllü fenoller katı veya erime noktaları oda sıcaklığına yakın olan sıvılardır. Küçük moleküllü olanlar suda biraz çözünür. Örneğin fenol suda yaklaşık olarak % 9 çözünür. Büyük moleküllü olanların suda çözünürlüğü azdır. Bunlar eter, alkol, benzen gibi organik çözücülerde çözünürler. Fenollerin moleküllerinde hidroksil gruplarının bulunması, fenollerde alkoller gibi güçlü moleküller arası hidrojen bağlarının oluşması demektir. Fenollerin moleküllerindeki hidroksil grubu alkollerinkinden daha güçlü bir şekilde kutuplaşmış olduğundan, fenoller hidrojenle daha sıkı bağlar oluşturur. Bu nedenle fenollerin sudaki çözünürlüğü alkollerinkinden daha fazla, kaynama noktaları da daha yüksektir. Ayrıca fenoller aynı molekül ağırlığına sahip hidrokarbonlardan da daha yüksek kaynama noktasına sahiptir (Alpağut, 1995; Yıldız, 2001; Çiçek, 2005).

Fenolün bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1' de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Fenolün kimyasal kimliği ve fiziksel özellikleri (EPA, 2000)

Özellikler	
CAS Numarası	108-95-2
Eş anlamlıları	Hidroksibenzen, monofenol, oksibenzen, fenil alkol, fenil hidrat, fenil hidroksit
Ticari adları	Karbolik asit, fenik asit, fenik alkol
Molekül ağırlığı, g	94,12
Erime noktası, °C	43
Kaynama noktası, °C	181,8
Yoğunluğu, g.cm ⁻³	1,06
Parlama noktası, °C	85
Buhar basıncı, 25 °C'de	0,35
Sudaki çözünürlüğü, g.L ⁻¹ , 25 °C 'de	87
Basit formülü	C ₆ H ₆ O
Kimyasal yapısı	

2.1.2 Fenol Üretim Yöntemleri

Fenol doğada az miktarda da olsa serbest halde veya ester şeklinde bağlı olarak bulunur. Odun, odun kömürü ve taş kömürünün termik bozunması ve petrolün kralingı sonucu büyük miktarda ele geçer. Fenol ayrıca bunların katranlarından da kazanılır. Kömür katranındaki fenol oranı %0,57 civarındadır. Ancak bu doğal hammaddeden üretilen fenol, sentetik fenol üretimine göre oldukça önemsizdir. Fenol üretiminde en çok kullanılan iki yöntem kümen ile toluen-benzoik asit işlemdir. (Alpağut, 1995).

2.1.3 Fenolün Kullanım Alanları

Günümüzde fenol çok yönlü endüstriyel organik kimyasallardan biridir. Evsel ve endüstriyel alanda kullanılan bir çok ürünün başlangıç noktasıdır. Örneğin; naylon, epoksi reçineler, yüzey aktif ajanlar, sentetik deterjanlar, plastikleştiriciler, antioksidanlar, fenolik reçineler,

siklohegzanol, aspirin, boyalar, ağaç koruyucuları, ilaçlar, mantar önleyiciler, benzin katkı maddeleri, inhibitörler, patlayıcılar ve pestisitler fenol içerirler (Budak, 2004).

II. Dünya Savaşı'na kadar sadece plastik endüstrisinin önemli bir hammaddesi olan fenol, savaş yıllarında patlayıcı olarak kullanılan pikrik asit üretiminde başlangıç maddesi olduğu için büyük önem kazanmıştır. Daha sonra bakalit gibi fenol formaldehit reçinelerinin üretimi ile fenol, endüstrinin önemli hammaddelerinden biri haline gelmiştir.

Fenolden üretilen en önemli üç ürün fenolik reçineler, bisfenol A ve kaprolaktamdır. Fenolik reçineler, kağıt endüstrisinde, kauçuk işleme endüstrisi ile izolasyon ve yüksek sürtünmeye dayanıklı malzeme imalinde kullanılmaktadır. Bisfenol A (difenil propan), fenolün formaldehitler ile girdikleri kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşmaktadır ve epoksi, polikarbonat fenoksi ve polisülfonat reçineler ile korozyona dayanıklı poliester üretiminde kullanılmaktadır (Alpağut, 1995; Yıldız, 2001; Barın, 2006).

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 derişikliği arttırıldığında deri ve mukozayı tahriş ettiği ve sinir sistemini etkileyen çok zehirli bir madde olduğundan dolayı, fenolün kullanımı büyük ölçüde azalmıştır (Çiçek, 2005).

2.1.4 Fenolün Toksisitesi ve Canlılar Üzerindeki Etkileri

Fenol solunum, oral ve dermal yollarla kolayca vücuda alınmaktadır. Büyük ölçüde vücuda yayılmakta olan fenol akciğer, karaciğer ve böbrekte diğer dokulara nazaran daha yüksek oranda bulunabilmektedir. Vücuda alınımı hangi yolla olursa olsun atılımı öncelikli olarak idrarla ve hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Fenolün vücutta önemli miktarlarda biriktiği görülmemektedir (EPA, 2000).

Fenoller zehirli olduklarından tüm canlı hücre türlerine zarar verirler. Fenollerin çoğu göz ve deride oldukça yıpratıcı etkiye sahiptir ve zehirleyici miktar deriden absorplanabilir. Buharları ve tozları çok tahriş edici ve zehirleyicidir.

0,01-0,1mg.L⁻¹ fenol içeren içme sularında fenol varlığı tat ve koku olarak anlaşılabilir. Fenol içeren suların içilmesi şiddetli böbrek bozukluklarına, ağır sarsıntılara hatta ölümlere neden olabilmektedir.

Fenolün kullanıldığı endüstrilerde ölümlere neden olduğu rapor edilmiştir. Fenol-formaldehit endüstrisinde çalışanların yaklaşık %20' sinde dermatolojik problemlere rastlanmaktadır. Derinin tahrişi, egzama, solunum organlarının tahrişi, sindirim bozukluğu, nefrit, kangren ve

sarılık fenolün neden olduğu rahatsızlıklardan bazılarıdır. Fenol deri yoluyla absorbe edildiğinde toksik bir maddedir. Fenolle temas eden deri yüzeyi küçük bile olsa ölümlü sonuçlanabilmektedir.

Yaygın bir hava kirleticisi olan fenolün ağız yoluyla 1,5 g kadar çok küçük miktarı bile vücuda alındığında ölümlü sonuçlanır. Fenol buharı teneffüs edildiğinde solunum yollarına ciddi şekilde zarar verir. Kapalı çalışma mahallerinde izin verilen maksimum fenol konsantrasyonu 5 ppm' dir. Solunum yolları zehirlenmeleri oldukça seyrek görülmektedir.

Amerika ve Avrupa içme suyu standartlarına göre fenolün müsaade edilen sınır değeri $0,001\text{mg.L}^{-1}$ dir. Endüstri atıklarının lağım, nehir, göl ve denizlere verilmesi halinde 1mg.L^{-1} üzerinde fenolik bileşikler içermemeleri gerekmektedir.

Özellikle endüstri bölgelerinde fenolün yer altı sularına karışması sonucu içme sularının tadı bozulsada dahi bu yolla zehirlenme korkutucu boyutta değildir (Budak, 2004; Çiçek, 2005; Ganbold, 2005).

2.1.5 Fenol İçeren Atık Su Kaynakları

Endüstride fenol kullanım alanlarının her biri birer endüstriyel fenolik kirletici kaynağıdır. Dünyada ve Türkiye'de yüksek miktarda fenol bulunduran atık suların birincil derecede endüstriyel kaynakları; demir - çelik fabrikaları, kok kömürü ocakları, petrokimya tesisleri, ilaç fabrikaları, çorap fabrikaları, plastik fabrikaları, kağıt endüstrisi, fotoğraf sanayii, patlayıcı sanayii, boya, pestisit ve reçine üretim tesisleri olarak sıralanabilir .

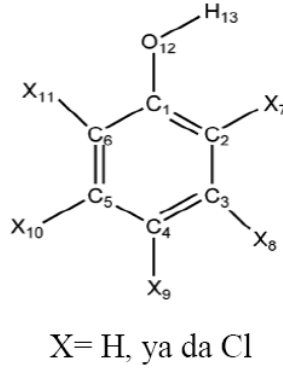
Bunlara ilave olarak uçak bakımı, döküm operasyonları, orlon üretimi, kağıt işleme tesislerinde kostik hava temizleyicileri, kauçuk ıslah tesisleri, cam üretimi, depolama fabrikaları atık sularında fenol olduğu tespit edilmiştir (Çiçek, 2005; Barın, 2006).

2.2 Klorofenoller

Klorofenoller; fenolden türemiş organik bileşiklerdir (Şekil 2.1). 1920' lerden beri tarım, endüstri ve halk sağlığında kullanılmakta ve tehlikeli atıklar listesinde öncelikli kirleticiler olarak tanımlanmaktadır.

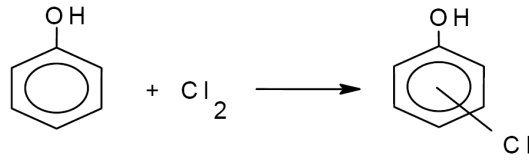
Klorofenollerin dünya çapındaki yıllık üretimlerinin 200.000 ton olduğu tahmin edilmektedir. Yanlış kullanımı, kaza sonucu dökülmeleri ve hatalı yok edilmeleri geniş ölçekli kirliliğe neden olmaktadır. 1980' lerden buyana çoğu ülke klorofenollerin kullanım ve üretimini kısıtlamış yada tamamen yasaklamıştır. Ayrıca klorofenollerce kirlenmiş atık suların deşarjı da katı bir biçimde kontrol edilmektedir (Zheng vd., 2004).

Çoğu klorofenol su ile , az bir kısmı ise hava yolu ile çevreye yayılmaktadır. Hava yoluyla yayılanlar en uçucu olmaları nedeniyle mono ve diklorofenollerdir. Hava içerisinde bulduklarında güneş ışığı ile parçalandıktan sonra yağmur ile havadan uzaklaşır, toprak, göl, nehir ve akarsuların dibindeki sedimentlere tutunurlar. Su, toprak ve sedimentlerde düşük miktarlarda bulunan klorofenoller mikroorganizmalar tarafından parçalanarak birkaç gün veya haftada yok edilirler (Czaplicka, 2003; ATSDR, 1999).

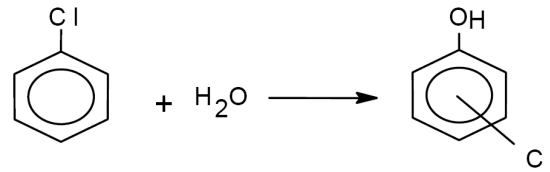


Şekil 2.1 Fenol ve klorofenolün yapısı (Tilkan,2007)

Özellikle endüstriyel ve ticari süreçlerde, fenolün klorlanması (Şekil 2.2) ve klorobenzenin hidrolizlenmesi (Şekil 2.3) sonucu elde edilirler (Czaplicka, 2003).



Şekil 2.2 Fenol'ün klorlanması sonucu klorofenollerin oluşumu (Tilkan, 2007)



Şekil 2.3 Klorobenzenin hidrolizlenmesi sonucu klorofenollerin oluşumu (Tilkan, 2007)

Klorofenollerin mevcut 19 izomeri; 2-klorofenol (2-CP), 3-klorofenol (3-CP), 4-klorofenol (4-CP) olmak üzere üç tane monoklorofenol; 2,3-diklorofenol (2,3-DCP), 2,4- diklorofenol (2,4-DCP), 2,5-diklorofenol (2,5-DCP), 2,6-diklorofenol (2,6-DCP), 3,4-diklorofenol (3,4-DCP), 3,5-diklorofenol (3,5-DCP) olmak üzere altı tane diklorofenol; 2,3,4-triklorofenol (2,3,4-TCP), 2,3,5-triklorofenol (2,3,5-TCP), 2,3,6-triklorofenol (2,3,6-TCP), 2,4,5-triklorofenol (2,4,5-TCP), 2,4,6-triklorofenol (2,4,6-TCP), 3,4,5- triklorofenol (3,4,5-TCP) olmak üzere altı tane triklorofenol; 2,3,4,5-tetraklorofenol (2,3,4,5-TeCP), 2,3,4,6-tetraklorofenol (2,3,4,6-TeCP), 2,3,5,6-tetraklorofenol (2,3,5,6-TeCP) olmak üzere üç tane tetraklorofenol ve pentaklorofenol (PCP)'dür (Tilkan, 2007).

Pek çok insan klor ile dezenfekte edilmiş içme suları vasıtasıyla düşük konsantrasyonlardaki klorofenollere maruz kalmaktadır. Klorlanmış içme sularındaki bu miktar ppt konsantrasyonundadır (trilyon hacim sudaki ağırlıkça klorofenol miktarı). Klorofenoller nehir, göl ve akarsularda %1 oranında görülürken, şehir havasındaki konsantrasyonu ise 1 ppt' den (trilyon hacim havadaki hacimce klorofenol miktarı) azdır (ATSDR, 1999).

2.2.1 Klorofenollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Klorofenoller benzen halkası, -OH grubu ve klor atomu içeren bileşiklerdir. Klorofenollerin mono(bir)klorofenol, di(iki)klorofenol, tri(üç)klorofenol, tetra(dört)klorofenol, penta(beş)klorofenol olmak üzere beş ana türü vardır (ATSDR, 1999). Belirtilen 19 ana bileşeni başta olmak üzere; metil- ve etil- fenol türevleri de düşünülürse, bütün bu bileşikler değişik molekül yapılarından dolayı farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir (Czaplicka, 2003). Klorofenollerin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.2' de sunulmuştur.

2-klorofenol haricinde tüm klorofenoller oda sıcaklığında katı haldedir. Klorofenollerin kendilerine has tat ve kokuları vardır. Düşük miktarlarda (1 ppb' den 1 ppm' ye kadar olan konsantrasyonlarda) bulunması durumunda dahi varlıkları fark edilebilir (ATSDR, 1999).

Klorofenollerin moleküler özellikleri arasında pKa değerleri oldukça dikkat çekmektedir. Klorofenoller zayıf asidik bileşiklerdir. Klor sayısı arttıkça asitlikleri de artar.

Erime noktaları 33 ila 190 °C arasındadır. Genellikle bu bileşiklerin çözünürlükleri suda az fakat organik çözücülerde yüksektir. Ancak; tri- ve tetraklorofenol tuzlarının (sodyum-potasyum tuzları) sudaki çözünürlükleri yüksektir. Sudaki çözünürlükleri moleküldeki artan klor sayısıyla azalmaktadır (Czaplicka, 2003; Tilkan, 2007).

Çizelge 2.2 Klorofenollerin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Czaplicka, 2003)

No	Bileşik	Formül	Molekül Ağırlığı	Kaynama Noktası (°C)	Erime Noktası (°C)	Çözünürlük (25 °C) (g.L ⁻¹)	pKa
1	2-Klorofenol	C ₆ H ₅ ClO	128,56	174,9	9,3	28	8,3 – 8,6
2	3-Klorofenol	C ₆ H ₅ ClO	128,56	214	33 – 34	26	8,8 – 9,1
3	4-Klorofenol	C ₆ H ₅ ClO	128,56	217 - 219	42 – 44	27	9,1 – 9,4
4	2,3-Diklorofenol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	206	57 – 58	-	6,4 - 7,8
5	2,4-Diklorofenol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	210	45	4,50	7,5 - 8,1
6	2,5-Diklorofenol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	211	58 – 59	-	6,4 - 7,5
7	2,6-Diklorofenol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	219	68	-	6,7 - 7,8
8	3,4-Diklorofenol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	253 – 254	65 – 68	-	7,4 - 8,7
9	3,5-Diklorofenol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	233	68	-	6,9 - 8,3
10	2,3,4-Triklorofenol	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	Süblimleşir	77 – 84	0,22	6,5 - 7,7
11	2,3,5-Triklorofenol	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	248 – 255	57 – 62	0,22	6,8 - 7,4
12	2,3,6-Triklorofenol	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	246	58	-	6,0 - 7,1
13	2,4,5-Triklorofenol	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	Süblimleşir	67 – 70	0,948	7,0 - 7,7
14	2,4,6-Triklorofenol	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	243 – 249	69	0,434	6,0 - 7,4
15	3,4,5-Triklorofenol	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	271 – 277	101	-	7,7 - 7,8
16	2,3,4,5-Tetraklorofenol	C ₆ H ₂ Cl ₄ O	231,89	Süblimleşir	116 – 117	0,116	6,2 - 7,0
17	2,3,4,6-Tetraklorofenol	C ₆ H ₂ Cl ₄ O	231,89	150	70	0,183	5,3 - 6,6
18	2,3,5,6-Tetraklorofenol	C ₆ H ₂ Cl ₄ O	231,89	188	114 – 116	0,100	5,2 - 5,5
19	PCP	C ₆ Cl ₅ OH	266,34	300	190	0,014	4,7 - 4,9

2.2.2 Klorofenollerin Kaynakları

Doğal süreçlerde oluşan, oldukça kompleks bir yapıya sahip olan hümik madde klorofenollerin en önemli doğal kaynaklarından biridir. Klorofenollerin doğal ortamda humik asitin reaksiyonları sonucunda oluştuğu bilinmektedir.

Yapılan pek çok araştırmada yüzey sularında klorofenol konsantrasyonlarının 10 ng.L^{-1} yi aşan miktarlarda olduğu görülmüştür. Ayrıca yapılan laboratuvar çalışmalarında; klorofenollerin, doğal yollarla kloroperoksit enziminin etkisi ile bazı organizmaların (*Culderiomyces fumugo*) bünyesinde de oluştuğu görülmüştür. Kloroperoksidaz; fenol ve hümik madde gibi aromatik bileşiklerin klorlanması katalizler (Czaplicka, 2003; Tilkan, 2007). Bunun sonucunda; klorofenoller doğal yollarla meydana gelir.

2.2.2.1 Havaya Yayılımı

2,4-Diklorofenol ve tüm monoklorofenoller uçucudur. Bu kimyasalların atmosfere başlıca dağılım şeklinin uçuculuk olduğu söylenilebilir. Triklorofenol ve tetraklorofenoller daha az uçucudurlar.

Klorofenollerin atmosfere yayılımı klorlanmış atıkların yakılması esnasında meydana gelebilmektedir. 2,4-diklorofenol' ün belediye katı atıkları, tehlikeli atıklar, odun, kömür 2,4-diklorofenol içerikli herbisitlerin yakılması sonucu atmosfere yayıldığı belirlenmiştir. Triklorofenollerin de baca gazlarında ve belediye atık yakma fırınlarındaki uçucu küllerde bulunduğu tespit edilmiştir (ATSDR, 1999).

2.2.2.2 Suya Yayılımı

Çevre yayılımlarının daha çok olduğu bilinen üç klorofenol (2-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP) yüzey sularında bulunmaktadır. Sulardaki mono ve diklorofenol kirliliğinin asıl kaynağı endüstriyel atıklardır. Özel kimyasalların üretiminde ortaya çıkan atık sularda monoklorofenol konsantrasyonunun $10-20 \mu\text{g.L}^{-1}$ olduğu ve yüzey sularına bırakılan ağartma işlemi atık sularında ise $5,3 \mu\text{g.L}^{-1}$ 4-klorofenol bulunduğu belirlenmiştir. Demir-çelik, elektriksel parça, farmasötik, organik kimyasal, plastik, kağıt hamuru ve karton üretimi yapan endüstrilerin atık sularında 2,4-diklorofenol ve 2,4,6-triklorofenol bulunduğu tespit edilmiştir.

Sulardaki diğer bir klorofenol kaynağı ise içme suyu elde edilirken fenolün klorlanmasıdır. Kanada' da içme suyu tesisinde klorlanmış sulardan alınan örneklerde ortalama 7 ng.L^{-1} ve maksimum 130 ng.L^{-1} klorofenol bulunurken, en sık 4-klorofenol, 2,4-diklorofenol ve 2,4,6-

triklorofenol' e rastlanmıştır. Hollanda'da artırılmış içme sularında 2-klorofenol varlığı görülmüştür ($1\mu\text{g.L}^{-1}$). Nehir sularında ise monoklorofenol konsantrasyonu $2-6\mu\text{g.L}^{-1}$ dir.

2,4-Diklorofenol endüstriyel atık depolama alanlarından sızan sızılarda görülürken belediye atık depolama alanından sızan sızılarda da 2-klorofenol' e rastlanmıştır. 479 atık yok etme mevkiinden alınan yer altı sularından 19' unda 2,4-diklorofenol, 14' ünde 2-klorofenol ve ikisinde 2,4,5-triklorofenol bulunurken 2,3,4,6-tetraklorofenol görülmemiştir.

İsviçre' de endüstriyel olarak kirlenmemiş yüzey sularında hümik maddenin doğal yollarla klorlanması sonucu konsantrasyonu 10 ng.L^{-1} ye kadar 2,4,6-triklorofenol' ün oluştuğu görülmüştür. Laboratuvar araştırmaları *Culduromyces fumigo* mantarı, hidrojen peroksit ve potasyum klorürden gelen kloroperoksidadın bataklık suyuna eklenmesi sonucunda 2,4,6-triklorofenol' ün oluştuğunu göstermiştir. Aynı zamanda kloroperoksidad fenolle 2-klorofenol ve 4-klorofenol oluşturur. Bu sonuçlar kloroperoksidad vasıtası ile yüzey sularında bulunan doğal organik maddelerin klorlanması klorofenol seviyesine (özellikle 2,4,6-TCP) katkıda bulunduğunu öne sürmektedir (ATSDR, 1999).

2.2.2.3 Toprağa Yayılımı

Klorofenollerin topraktaki varlığı, fabrika atıklarının toprağa bırakılması (atık sahası vb.), atmosferden çökme ve kaza sonucu yayılma (dökülme vb.) gibi çeşitli nedenlerden kaynaklanabilmektedir.

Yapılan bir çalışmada herbisit (2,4-diklorofenoksiasetik asit) toprakta 2,4-diklorofenol' e indirgenebilmekte olduğu görülmüştür. Tri ve tetraklorofenollerin belediye katı atık alanlarında bulunduğu belirlenmiştir. Ahşap koruyucu olarak klorofenollerin (çoğunlukla 2,3,4,6-TeCP) kullanımı kereste fabrikalarının çevresindeki toprak kirliliği ile sonuçlanmaktadır (ATSDR, 1999).

2.2.3 Klorofenollerin Kullanım Alanları

Klorofenollerden yalnızca 8 tanesi endüstride kullanılmaktadır. Bunlar; 2-klorofenol, 3-klorofenol, 2,4-diklorofenol, 2,4,5-triklorofenol, 2,4,6-triklorofenol, 2,3,4,5-tetraklorofenol, 2,3,4,6-tetraklorofenol ve pentaklorofenol' dür. Klorofenoller endüstride ve tarımda kullanılan insektisit, herbisit, pestisit gibi tarımsal mücadele ilaçlarının yapısında bulunmaktadır. Aynı zamanda bakteri ve mantar öldürücü etkilerinden dolayı, özellikle pentaklorofenol ve tetraklorofenoller iyi birer odun ve deri koruyucularıdır (Tilkan, 2007).

Monoklorofenoller daha yüksek klor içerikli klorofenol eldesinde aramadde olarak kullanılmaktadır. 2,4-diklorofenol ve 2,4,5-triklorofenol' ün en yoğun olarak kullanıldıkları yerler ise 2,4-diklorofenoksiasetik asit ve 2,4,5-triklorofenoksiasetik asit üretimidir. 2,4,6-triklorofenol ise özellikle 2,3,4,6-tetraklorofenol ve pentaklorofenol başta olmak üzere daha yüksek klor içerikli klorofenollerin eldesinde ara madde olarak kullanılmaktadır.

2,4,6-Triklorofenol ve tetraklorofenoller doğrudan ahşap koruyucu olarak kullanılmaktadır. Bu işlev için tetraklorofenoller genellikle karışım olarak kullanılır ve keresteye sulu çözelti içerisinde uygulanır. Çoğunlukla ahşap koruyucu olarak kullanılan ticari pentaklorofenoller %4 tetraklorofenol ve % 0,1 triklorofenol içerirler (ATSDR, 1999).

2.2.4 Klorofenollere Genel ve Mesleki Maruziyet

Genel nüfusun klorofenollere maruziyetinin ana sebebi klorofenollerce kirlenmiş yiyecek ve suyun oral yolla alınmasıdır. Klorlama ile kirlenmiş sular daha çok düşük klorlu fenol içerirken, daha yüksek klorlu fenoller balıklarda bulunmaktadır. Canlılar 2,4-diklorofenol' e, gıdalara uygulanan 2,4-diklorofenoksi esaslı herbisitlerin indirgenmesi sonucunda maruz kalabilmektedirler. Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) yaptığı tahminlere göre vücuda alınan toplam klorofenol miktarı, kirlenmiş su ve balık ana maruziyet kaynağı olarak varsayılırsa yaklaşık olarak $2\mu\text{g} / \text{kişi} / \text{gün}$ ve klorofenollü koruyucularla işlenmiş oda içerisinde ise $10 - 40\mu\text{g} / \text{kişi} / \text{gün}$ dür.

Klorofenollere mesleki olarak maruz kalmayan kişilerin de idrarlarında bu bileşiklerin belirlenmiş olması genel nüfusun da maruz kaldığını doğrulamaktadır. Arkansas' ta herbisit üretimi yapan bir fabrikanın yakınlarında yaşayan 197 çocuktan alınan idrar örneklerine 2,4-diklorofenol, 2,4,5-triklorofenol ve 2,4,6-triklorofenol analizleri yapılmış ve bu bileşiklerin sırasıyla % 27,54 ve % 11 oranında varlıkları tespit edilmiştir. Mesleki maruziyet haricindeki kişileri temsilen Birleşmiş Milletler' de 64 topluluktan alınan yaklaşık 6.000 idrar örneğinin %3,4' ünde 2,4,5-triklorofenol tespit edilmiştir (bulunma limiti 5 ppb). Belirlenen en yüksek konsantrasyon 56 ppb' dir.

Mesleki olarak klorofenol izomerlerine, kimyasal üretimi esnasında ve daha yüksek klorlu fenollerin, fenolik reçinelerin, boyaların ve ilaçların sentezinde ara madde olarak kullanımı esnasında maruz kalınabilmektedir. Bu bileşiklere solunma ve/veya tensel temas sonucunda maruz kalınmakta ve bu durum çoğunlukla kimyasal üretim fabrikalarındaki işlem, depolama veya kaçak emisyon ile bağlantılı olmaktadır. Ayrıca klorlu kimyasal içeren atıkların yakılması esnasında da klorofenollere maruz kalınmaktadır. Belediye atık yakma işçisi olan

53 kişi üzerinde yapılan bir çalışmada, işçilerin idrarlarında düşük konsantrasyonlarda 2,4-diklorofenol ve 2,4,5-triklorofenol' e rastlanmıştır. Bu konsantrasyonlar organik kimyasallara mesleki olarak maruz kalıp kalmadıkları bilinmeyen 248 kişiden alınan idrar örneklerinde tespit edilen klorofenol konsantrasyonlarına göre çok daha yüksektir. Bununla beraber 4-klorofenol, 2,3,4,6-tetraklorofenol ve 2,3,5,6-tetraklorofenol konsantrasyonları düşüktür, ancak şehirde yaşayan 88 kişiyi içeren kontrol grubunda bu konsantrasyonlar atık yakma işçilerine göre oldukça yüksektir. Araştırmacılara göre şehirde yaşayanlarda yüksek 4-klorofenol konsantrasyonu klorobenzene atmosferik maruziyetin sonucudur ancak yüksek tetraklorofenol konsantrasyonu için bir açıklama getirilememiştir.

Kereste fabrikalarında klorofenollere maruz kalan işçiler üzerinde yapılan bir araştırma dermal maruziyetin en önemli yol olduğunu göstermiştir. İşçiler %80 2,3,4,6-tetraklorofenol, %10-20 2,4,6-triklorofenol ve %5 pentaklorofenol içeren ahşap koruyuculara maruz kalmaktadır. İdrarlarındaki tüm klorofenollerin ortalama konsantrasyonu; öncelikli olarak dermal yolla maruz kalan işçilerde $7,8 \mu\text{mol.L}^{-1}$, soluma ve dermal yolla maruz kalanlarda $1,4 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ve soluma yoluyla maruz kalanlarda ise $0,9 \mu\text{mol.L}^{-1}$ dir.

Kimyasalların taşımacılığında trenin raydan çıkması gibi kazalarla kimyasalların dökülmesi sonucunda genel nüfus maruziyeti olduğu gibi mesleki olarak da klorofenollere maruziyet görülebilmektedir. Yaşanmış bir kaza sonucu dökülme esnasında havadaki 2-klorofenol konsantrasyonu $0,002-0,7 \text{ mg.m}^{-3}$ ($0,004-0,19 \text{ ppm}$) olarak belirlenmiştir. Dökülmeden onsekiz gün sonra havadaki konsantrasyonları $<2 \mu\text{g.m}^{-3}$ e ($<0,5 \text{ ppb}$) düşmüştür. Dökülmeyi takip eden yaklaşık 2 ayda bölgede temizlik yapan işçilerin idrarlarında yapılan analizlere göre belirlenen miktar ise $1,98 \text{ mg.L}^{-1}$ dir (ATSDR, 1999).

2.2.5 Klorofenollerin Toksisiteleri

Toksisite; kimyasal maddelerin biyolojik sistemi olumsuz yönde etkileme özelliğidir. Kimyasal maddelerin canlı hayatı üzerine etkileri; kimyasal maddeye maruz kalma derecesi ve süresine, kimyasal maddenin miktarına, karakterine, diğer kimyasallarla olan etkileşimine ve biyolojik sistemin özelliğine bağlıdır. (Czaplicka, 2003).

EPA (Amerikan Çevre Koruma Ajansı) özel limit gerektiren toksik organik ve inorganik kimyasalların belirli kriterler dahilinde bir listesini hazırlamıştır.

Çizelge 2.3 EPA Öncelikli Kirleticiler Listesi (EPA, 2000)

1. Asenaften	46. Metil bromür	91. Klordan
2. Akrolein	47. Bromoform	92. 4-4'-DDT
3. Akrlonitril	48. Diklorobromometan	93. 4,4'-DDE
4. Benzen	49. (Kimyasal listeden çıkarılmıştır)	94. 4,4'-DDD
5. Benzidin	50. (Kimyasal listeden çıkarılmıştır)	95. α -Endosulfan
6. Karbontetraklorür	51. Klorodibromometan	96. β -Endosulfan
7. Klorobenzen	52. Heksaklorobütadien	97. Endosulfan sülfat
8. 1,2,4-Triklorobenzen	53.Heksaklorosiklopentadien	98. Endrin
9. Heksaklorobenzen	54. İzopron	99. Endrin aldehit
10. 1,2-Dikloroetan	55. Naftalin	100. Heptaklor
11. 1,1,1-Trikloroetan	56. Nitrobenzen	101. Heptaklor epoksit
12. Heksakloroetan	57. 2-Nitrofenol	102. α -BHC
13. 1,1-Dikloroetan	58. 4-Nitrofenol	103. β -BHC
14. 1,1,2-Trikloroetan	59. 2,4-Dinitrofenol	104. γ -BHC
15. 1,1,2,2-Tetrakloroetan	60. 4,6-Dinitro-o-kresol	105. δ -BHC
16. Kloroetan	61. N-Nitrozodimetilamin	106. PCB-1242(Aroklor 1242)
17. (Kimyasal listeden çıkarılmıştır)	62. N-Nitrozodifenilamin	107. PCB-1254(Aroklor 1254)
18. Bis(2-kloroetil)eter	63. N-Nitrozodi-n-propilamin	108. PCB-1221(Aroklor 1221)
19. 2-Kloroetil vinil eter	64. Pentaklorofenol	109. PCB-1232(Aroklor 1232)
20. 2-Kloronaftalen	65. Fenol	110. PCB-1248(Aroklor 1248)
21. 2,4,6-Triklorofenol	66. Bis(2-etilheksil)ftalat	111. PCB-1260(Aroklor 1260)
22. Paraklorometa kresol	67. Bütil benzil ftalat	112. PCB-1016(Aroklor 1016)
23. Kloroform	68. Di-N-bütil ftalat	113. Toksafen
24. 2-Klorofenol	69. Di-n-oktil ftalat	114. Antimon
25. 1,2-Diklorobenzen	70. Dietil ftalat	115. Arsenik
26. 1,3-Diklorobenzen	71. Dimetil ftalat	116. Asbest
27. 1,4-Diklorobenzen	72. Benzo(a)antrasen	117. Berilyum
28. 3,3-Diklorobenzidin	73. Benzo(a)piren	118. Kadmiyum
29. 1,1-Dikloroetilen	74. 3,4-Benzo (b) floranten	119. Krom
30. 1,2-Trans-dikloroetilen	75. Benzo(b)floranten	120. Bakır
31. 2,4-Diklorofenol	76. Krizen	121. Siyanür
32. 1,2-Dikloropropan	77. Asenaftalin	122. Kurşun
33. 1,2-Dikloropropilen	78. Antrasen	123. Cıva
34. 2,4-Dimetilfenol	79. Benzo(ghi)perilen	124. Nikel
35. 2,4-Dinitrotoluen	80. Floren	125. Selenyum
36. 2,6-Dinitrotoluen	81. Fenantren	126. Gümüş
37. 1,2-Difenilhidrazin	82.Dibenzo(a,h)antrasen	127. Talyum
38. Etilbenzen	83. Inden(1,2,3-cd) piren	128. Çinko
39. Floranten	84. Piren	129. 2,3,7,8-TCDD
40. 4-Klorofenil fenil eter	85. Tetrakloretilen	
41. 4-Bromofenil fenil eter	86. Toluen	
42. Bis(2-kloroizopropil)eter	87. Trikloroetilen	
43. Bis(2-kloroetoksi) metan	88. Vinil klorür	
44. Metilen klorür	89. Aldrin	
45. Metil klorür	90. Aldrin	

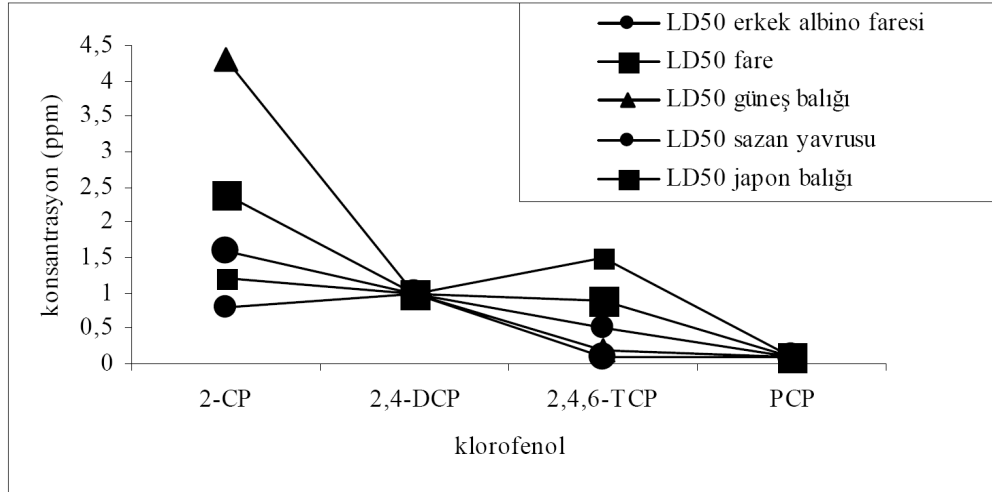
129 kirleticiden oluşan “Öncelikli Kirleticiler Listesi” olarak adlandırılan bu liste Çizelge 2.3’ te verilmiştir. Görüldüğü gibi yüksek toksisitelerinden dolayı fenol ve fenol türevleri de 21, 24, 31, 34, 57, 58, 59, 64 ve 65. sıralarda Öncelikli Kirleticiler Listesi’ nde yer almaktadır.

İçme sularında bulunan zararlı bileşiklerin kabul edilebilir değerleri Dünya Sağlık Örgütü tarafından belirlenmiştir. Bu değerler 2,4,6-TCP için $300\mu\text{g.L}^{-1}$, 2,4-DCP için $40\mu\text{g.L}^{-1}$, 2-CP için $10\mu\text{g.L}^{-1}$, PCP için $9\mu\text{g.L}^{-1}$ ‘ dir (Tilkan, 2007). Atıksuların fenol içeriğine göre altyapı tesislerine deşarjı için limit değerler kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atık su altyapı tesislerinde 20mg.L^{-1} , kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde 10mg.L^{-1} ‘ dir.

Klorofenollerin toksisiteleri; klor atomu sayısına ve klor atomunun hidroksil grubuna karşı bulunduğu pozisyona göre değişiklik göstermektedir. Klorofenollerin toksisiteleri artan klor atomu sayısı ile artmaktadır.

Yapılan çalışmalarda hidroksil grubuna göre 3- veya 3,5- pozisyonlarında klor atomları bulunan klorofenollerin, izomerleri olan 2- veya 2,6- pozisyonunda klor atomu bulunanlara göre mikrobiyal bozunmaya karşı daha yüksek dayanıklılığa sahip oldukları gözlenmiştir. 2- pozisyonundaki klorofenollerin diğerlerine göre daha az toksik olduğu sonucuna varılmıştır. Klorofenollerin toksisiteleri, klor atomunun 3-, 4- ve 5- pozisyonlarına yerleşmesiyle artmaktadır. Buna göre 3,4,5-triklorofenolün toksisitesinin diğer klorofenollerden yüksek olduğu söylenebilir. Bunun aksine klor atomlarını eşzamanlı olarak 2- ve 6- veya sadece 2- pozisyonunda bulundurmasına göre toksik özellikleri azalmaktadır. Bu öneri 2,6-diklorofenol ve 3,5-diklorofenolün toksikliklerinin karşılaştırılmasıyla doğrulanabilmektedir. Yapılan çalışmalarda 2,6-diklorofenol’ ün 3,5-diklorofenol’ den daha az toksik olduğunu ispat etmişlerdir. Bu sonuçlara göre pentaklorofenolün en yüksek toksikliğe sahip olması beklenmektedir. Ancak yapılan diğer çalışmalarda pentaklorofenolün 3,4,5-triklorofenolden daha az toksik olduğunu göstermişlerdir. Bu durum pentaklorofenol molekülünde 2- ve 6- pozisyonunda bulunan klor atomundan kaynaklanmaktadır (Czaplicka, 2003).

Klorofenollerin toksisiteleri için farklı canlılar üzerinde yapılan çalışmalarda LD_{50} (canlıların %50’sinin ölmesi için yeterli klorofenol konsantrasyonu) değerleri Şekil 2.4’ te gösterilmektedir.



Şekil 2.4 Klorofenollerin farklı organizmalar üzerine etkisi (Tilkan, 2007)

2.2.6 Klorofenollerin Canlılar Üzerindeki Etkileri

Zararlı maddelerin insan sağlığına etkileri maruz kalınan miktara, süreye, kişisel özelliklere, alışkanlıklara ve mevcut diğer kimyasallarla etkileşimine bağlı olarak değişmektedir. (Czaplicka, 2003)

Yaygın nüfus klorofenollere, klorlanmış içme sularıyla ve bu bileşiklerle kirlenmiş yiyeceklerin tüketilmesi ve havanın solunması ile maruz kalmaktadır. Klorofenollerin kullanıldığı veya üretiminin yapıldığı ortamlarda çalışanlar ve klorofenol içeren atıkların bulunduğu alanların yakınlarında yaşayanlar daha yüksek miktarlarda bu bileşiklere maruz kalmaktadırlar (ATSDR, 1999).

Klorofenoller solunum, beslenme, göz ve deriyle temas yolu ile insan vücuduna girmektedir. Moleküldeki klor atomu sayısı zehirlenme semptomlarını etkilemektedir. Klor atomu sayısı daha az olanlara (bir yada iki klor atomlu moleküller) maruz kalınmasıyla irade dışı kasılmalar yaşanırken yüksek klor içerikliler kromozomlarda değişiklikler yaratabilmektedir (WHO, 1996; Czaplicka, 2003).

Farklı klorofenoller ile fareler üzerinde yapılan bir çalışmada pentaklorofenol ve 2,4,6-triklorofenole maruz kalınması sonucunda bu kemirgenlerin kansere yakalanma olasılıklarının arttığını gözlemlemişlerdir. Yapılan diğer bir çalışmada pentaklorofenole maruz bırakılan deney hayvanlarında iki yıllık süre sonunda damarlardan ve epiteryal hücrelerden başlayan kötü huylu tümörlere rastlamışlardır.

Yüksek miktarlarda klorofenol kullanılan ülkelerde bu bileşiğin kanserojenik etkilerine maruz kalanlar üzerinde istatistiksel bir araştırma yapılmıştır. Erkek çalışanlarda ölüm oranı, kanser nedenli ölüm oranı, solunum yolu kanseri ve iskemi kalp hastalığı oranının arttığı

görülmüştür. Diğer bir araştırmada bıçkışhanelerde mesleki nedenlerle maruz kalınan klorofenollerden dolayı çalışanların çocuklarında kansere rastlanmıştır. Hamburg'da bulunan bir kimyasal fabrikasında çalışanlarda yapılan testler sonucu poliklorlu dibenzo-p-dioksinlere maruz kalma sonucu kanser ve iskemi kalp hastalıklarından kaynaklanan ölüm oranlarında kuvvetli bir etkisi olduğu gözlenmiştir. Fenoksi herbisit, klorofenoller ve böcek öldürücü ilaçlarda bulunan 2,3,7,8-tetraklorodibenzodioksin (TCDD), yüksek klorlanmış dioksinler (HCD) ve furanları üreten bir fabrikada yapılan araştırmaya göre mesleki olarak fenoksi herbisit, klorofenol ve dioksinlere maruz kalanlar ile kanser nedeniyle gerçekleşen ölümler arasında bağlantı bulunmuştur (Czaplicka, 2003).

2.3 Fenol Bileşiklerinin Giderilme Yöntemleri

Fenolik bileşikler ve özellikle klorlu fenolikler zehirli bileşiklerdir. Koku ve tat problemlerine de neden olurlar. Petrokimya, petrol rafinerileri ve kok fabrikalarının da içinde bulunduğu pek çok endüstrinin atık suyunda fenolikler bulunmaktadır (Alpağut, 1995). Fenollü atık suların arıtılması için çeşitli arıtma teknolojileri vardır ve çoğu zaman bu metotların uygulanması birlikte gerçekleştirilmektedir. Hem fizikokimyasal hem biyolojik arıtım yöntemleri endüstriyel ölçekli tesislerde başarıyla uygulanmakta ve yüksek seviyede arıtım verimlerine ulaşılmaktadır. Fenolün geri kazanımı; gerek suların arıtımı, gerekse endüstrinin çeşitli kollarında kullanılan bir madde olarak üretim ekonomisine geri döndürülmesini sağlamanın yanısıra pahalı bir işlemdir (Budak, 2004).

Arıtım işlemlerinde fenol arıtma metotları fenol konsantrasyonuna bağlı olarak düzenlenebilmektedir. Bunları aşağıdaki şekilde üçe ayırmak mümkündür;

- Yüksek miktarda fenol bulunduran atık sular
- Orta seviyede fenol bulunduran atık sular
- Düşük miktarda fenol bulunduran atık sular

Yüksek miktarda fenol bulunduran atık suların arıtımı: 500 mg.L⁻¹ konsantrasyonun üzerindeki fenolik atıklar bu gruba girer. Yüksek konsantrasyonda fenol bulunan atık sularda fenolün geri kazanım maliyet fiyatları ekonomik olarak elverişlidir. Geri kazanım için uygulanan metotların hepsi organik çözücülerle ekstrakte etmeye dayalıdır. Verim oldukça yüksektir ve geri kazanım %98-99 olarak tespit edilmiştir. Fakat böyle yüksek verim yüzdesine rağmen çıkışta arta kalan fenol miktarı önemli olabilmektedir.

Fenol ekstraksiyonunda kullanılan çözücüler içinde uygulamada en yaygın olarak benzol kullanılmaktadır. Bunun sebebi benzolün karbonizasyon proseslerinin bir yan ürünü olmasıdır. Ayrıca hidrojenlendirilmiş katran yağları, gaz yağı, nafta ve karbol yağı, trikresil fosfat, fenosolvan, metanol ve siklo hekzan ekstraksiyon maddesi olarak kullanılmaktadır. Yapılan bir çalışmada hafif yağ ekstraksiyonu ile 1500-2000 mg.L⁻¹ fenol konsantrasyonlarının 10-30 mg.L⁻¹'ye düşürüldüğü bildirilmiştir.

Yüksek oranda fenol bulduran atık suların arıtımında kullanılan diğer bir yöntem yaş hava oksidasyonudur. Bu yöntem atık sulardaki fenolik bileşiklerin hızlı bir şekilde bozunmasını sağlar ve küçük molekülü bileşikler yaş hava oksidasyonu yöntemiyle kolaylıkla atık sulardan uzaklaştırılabilir. Busca vd. (2008) yaş hava oksidasyonunun 180-315 °C sıcaklık ve 20-160 atm basınç altında hafif asidik ortamda verimli olduğunu ancak daha ileri işlemlerin de gerekli olduğunu çalışmalarında belirtmişlerdir.

Yüksek oranda fenol bulduran kok fırını atıklarının arıtılmasında köpüklü flotasyon yöntemi ile fenol giderimi denenmiştir. Böylece fenol içeriği 1000 mg.L⁻¹'den 100 mg.L⁻¹'ye kadar düşürülebilmiştir.

Orta seviyede fenol bulduran atık suların arıtımı: 5-500 mg.L⁻¹ fenol konsantrasyonu bu gruba girer. Yüksek konsantrasyonların olmadığı durumlarda yada başarılı ilk arıtmada, orta dereceli fenol içeren atık suların arıtılmasında biyolojik arıtma geniş ölçüde kullanılmaktadır (Alpağut, 1995; Çiçek, 2005).

Biyolojik arıtımın temel amacı, su içerisindeki çökelemeyen kolloidal maddeleri bir araya getirmek ve çözünmüş organik bileşikleri stabil hale getirerek uzaklaştırmaktır. Karbonlu maddelerin uzaklaştırılması, çökelemeyen kolloidal katıların koagülasyonu ve organik maddelerin stabilizasyonu çok çeşitli mikroorganizmanın özellikle de bakterilerin kullanılmasıyla gerçekleştirilir. Mikroorganizmalar kolloidal ve çözünmüş karbonlu maddeleri kullanırlar (Budak, 2004). Yeterli biyolojik arıtım verimi elde edilebilmesinin temel koşulu, toksik madde konsantrasyonunu belirli bir seviyede tutmaktır. Tesislerdeki en önemli işletme problemlerinden biri budur. Toksik madde limit değeri tesisin toplam organik madde içeriğine ve işletme verimine bağlıdır (Yıldız, 2001).

Bu işlem için kullanılan biyolojik işlemler lagonlar, oksidasyon havuzları, damlatmalı filtreler ve aktif çamur sistemleridir. Yüksek arıtım verimi ve kolay kontrol edilmesi nedeniyle aktif çamur sistemi öteki biyolojik arıtım işlemlerine göre daha fazla tercih edilmektedir. Aktif çamur ile fenol parçalanması 10 °C' den yukarı sıcaklıklarda sıcaklığa bağlı değildir. Ancak

altındaki sıcaklıklarda işlemin performansı zayıflamaktadır. Çizelge 2.4' te giderim için geliştirilmiş biyolojik proseslerin performansları gösterilmektedir.

Tek kademeli biyolojik reaktöre göre çok kademeli biyolojik reaktörler arıtım için daha kullanışlıdır. Çünkü bir kademedan diğerine geçiş olduğu için mikroorganizmalar toksik ortama uyum sağlamakta ve böylece toksik madde mikroorganizmalara şok etkisi yapmamaktadır.

Çizelge 2.4 Fenolik atıkların arıtımında biyolojik sistemlerin performansı (Çiçek, 2005)

Arıtma Prosesi	Endüstriyel Atık Kaynağı	Konsantrasyon (mg.L ⁻¹)	
		Giriş	Çıkış
Biyooksidasyon Havuzu	Rafineri atık suyu	30	1
Havalandırılmalı Lagonlar	Şehir atık suyu	0,8-1,65	0,2-0
Damlatmalı Filtreler	Yaş rafinerisi	30-40	0,5-0,7
Aktif Çamur	Kömür ocakları	400-700	10
		6,5	0,008
		9-10	0,9
		890	0,65
		110-200	0,11
	Yaş rafinerisi	40-80	1,0

Fenolün kimyasal oksidasyonlarının birkaç uygulaması mevcuttur. Değişik pH değerlerinde alüminyum ve demir tuzları ile koagülasyon, 100-125 mg.L⁻¹ lik konsantrasyonlarda sadece %10-20 fenolü uzaklaştırmaktadır. Permanganat oksidasyonu 125 mg.L⁻¹ de %62,4' lük uzaklaştırma sağlayabilmektedir. Bununla birlikte kireç ilavesi yapıldığında %100' lük bir uzaklaştırma elde edilmiştir.

Fenol giderimi için uygun oksidan olarak ozon da kullanılmaktadır. Ozon fenol giderimi için çok verimli olmasına karşın maliyeti çok yüksektir (Alpağut, 1995).

Biyolojik fenol giderme yöntemleri kimyasal oksidasyon yöntemlerine göre daha ekonomik ancak diğer yöntemlere göre daha pahalıdır. Endüstriyel atık suların arıtımında en az tercih edilen yöntem olarak bilinirler (Yıldız, 2001).

Fenol içeren atık suların arıtımında çok sayıda bilinen ve uygulanan fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal arıtma yöntemleri arasında adsorpsiyon halen en yaygın olarak kullanılmaya devam edilen işlemdir. Adsorpsiyon ve iyon değişimi yöntemleri arıtma açısından oldukça uygundur. Aktif karbonla kesikli ve sürekli olarak yapılan çalışmalarda başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Yapılmış bazı çalışmalarda elde edilen arıtım verimleri Çizelge 2.5' de gösterilmiştir.

Çizelge 2.5 Fenol ve türevlerini içeren atık suların aktif karbon ile arıtımı (Çiçek, 2005)

Kaynak	Konsantrasyon mg.L ⁻¹		
	Giriş	Çıkış	Verim (%)
Kimyasal Üretim	36,0	0,001	99+
Boyalar	6,0	0,01	99+
Organik Kimyasallar	0,52	0,05	99+
	0,12	0,003	99+
	0,315	0,001	99+
İnorganik Kimyasallar	12,8	0,001	99+
Plastik	5325,0	0,25	99+
	9,75	0,013	99+
Patlayıcı Maddeler	8,5	0,006	99+
Petrol Rafinerisi	16,6	0,023	99+
	44,0	0,001	99+

Düşük miktarda fenol bulunduran atık suların arıtımı: Düşük miktarda (1 mg.L⁻¹ den az) fenol bulunduran atık suların arıtımında genellikle kimyasal oksidasyon olarak tanımlanan havalandırma işlemi kullanılmaktadır. Oksidasyon işlemi düşük sıcaklıklarda da olabilmektedir, ancak yüksek sıcaklıklarda daha iyi sonuç alınmaktadır. Bu işlemde ozon ve ClO₂ gibi değişik oksidasyon maddeleri kullanılabilir. Ozon ve kloroksit fenol giderilmesi için en uygun oksidanlar olarak tespit edilmiştir. Fenol giderilmesinde ozonlama işleminin verimli olmasına rağmen daha önce de belirtildiği üzere operasyon ve maliyet fiyatı yüksek bir arıttır (Çiçek, 2005).

2.4 Adsorpsiyonun Fenollerin Giderimindeki Yeri

Toksik fenolik bileşiklerin endüstriyel atık sulardan arıtımı önemli bir problemdir. Fenol ve klorofenoller düşük konsantrasyonlarındaki yüksek toksisiteleri nedeniyle öncelikli kirleticiler olarak kabul edilmektedir (Wu vd., 2006). Literatürde fenolik atık suların işlenmesine yönelik oksidasyon, çöktürme, ekstraksiyon ve adsorpsiyon gibi pek çok yöntem önerilmektedir (Srivastava vd., 2006; Hameed ve Rahman, 2008).

Adsorpsiyon, sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkin bir yoldur. Pek çok araştırmacı adsorpsiyon işleminin fenol giderilmesi için temel mekanizma olduğunu göstermiştir (Ganbold, 2005).

Aktif karbon, bentonit ve perlit, hidrotalsit, asit aktivasyonlu bitümlü şist, çapraz bağlı polivinilpirolidon, aktifleştirilmiş doğal zeolitler, polimerik XAD-4 iyon değiştirici reçineleri gibi çeşitli adsorbanlar sulu çözeltilerden fenollerin gideriminde kullanılmaktadır (Abburi, 2003).

Yüksek yüzey alanı, gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yüksek saflığı ve kolay elde edilebilirliği nedeniyle toz/granüler aktif karbon ile atık sulardan fenollerin gideriminin etkili olduğu bilinmektedir (Srivastava vd., 2006; Hameed ve Rahman, 2008).

Fenollerin ve diğer spesifik organik maddelerin sulardan gideriminde aktif karbona alternatif olarak, gözeneklilikleri ve yüzey kimyalarındaki büyük çeşitliliklerinden dolayı polimerik adsorbanların geliştirilmesine artan bir ilgi bulunmaktadır (Li vd., 2002; Wu vd., 2004). Fenol giderimindeki üstün performansları; yüksek kapasiteleri, elverişli mekanik dayanımları ve rejenerasyon yapılabirliği ile yakından ilgilidir (Pan vd., 2007). Amberlit XAD-4 reçinesi yüksek yüzey alanıyla polistiren temelli adsorbanlardan biridir. Fenollerce kirlenmiş sulardaki fenollerin gideriminde en iyi polimerik adsorban olarak bilinmektedir (Li vd., 2002).

2.5 Adsorpsiyon ile Fenollerin Gideriminde Yapılmış Çalışmalar

Fenol ve türevlerinin gideriminde aktif karbon, Amberlit XAD-4 ve CMSt/DVB gibi pek çok farklı adsorbanın kullanıldığına literatürde rastlanmaktadır.

Knettig vd. (1986), fenoller ve çok zehirli klorlu fenoliklerin granüler aktif karbon adsorpsiyonuna ilişkin bir çalışma yapmışlardır. Fenollerin giriş konsantrasyonu 100 mg.L^{-1} alınarak yapılan çalışma pH 4,8-5,6 arasında yürütülmüştür. Bu çalışmada kullanılan fenoliklerin granüler aktif karbon tarafından adsorplanma sırası şöyledir: 2,4,6-triklorofenol > 2,4-diklorofenol > 2-klorofenol > 3-krezol > fenol. Granüler aktif karbon için adsorpsiyon kapasitesi $135 \text{ mg fenol.g}^{-1}$ granüler aktif karbon olarak tespit edilmiştir.

Laszlo vd. (1996), atık materyaller ve yan ürünlerden elde edilmiş çar ve aktif karbon kullanarak sulu çözümlerden fenol ve 2,3,4-triklorofenolün giderimi üzerine çalışmışlardır. Aktivasyonun adsorpsiyon üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Aktivasyon işlemi çarın spesifik yüzey alanını ve adsorpsiyon kapasitesini arttırmasının yanı sıra yüzey polaritesini de etkilemektedir. Yapılan deneysel çalışmaların sonucunda en iyi sonuçları tarımsal yan ürünlerinden elde üretilen aktif karbonlar ile göstermiş ve çözümlerden 2,3,4-triklorofenol' ün daha iyi adsorplanıp giderildiği görülmüştür.

Tütem vd. (1996), adsorban olarak asit aktivasyonlu bitümlü şist kullanarak sudan 2-klorofenol ve 2,4-diklorofenol giderimi üzerine çalışmışlardır. Adsorpsiyonun endotermik ve fiziksel karakterde; adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bitümlü şist esaslı aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi 2-klorofenol için $3,1 \text{ mg.g}^{-1}$, 2,4-diklorofenol için $4,2 \text{ mg.g}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Daifullah ve Girgis (1997) tarafından aktif karbon ile fenol (P), m-,p-kresol (Cr), 2-klorofenol (2-CP), 4-nitrofenol (4-NP), 2,4-diklorofenol (2,4-DCP) ve 2,4-dinitrofenol' ün (2,4-DNP) adsorpsiyonunu incelenmişlerdir. Aktif karbon eldesi için tercih edilen kayısı çekirdeğinin aktivasyonu H_3PO_4 ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon verimi artan sırayla $\text{P} < \text{Cr} < 2\text{-CP} < 4\text{-NP} < 2,4\text{-DNP} < 2,4\text{-DCP}$ şeklindedir. Bu sıralama sorbentlerin molekül boyutları ve asitlikleri için de aynı, çözünürlükleri ile terstir. Adsorpsiyon kapasiteleri P, m-Cr, p-Cr, 2-CP, 4-NP, 2,4-DNP ve 2,4-DCP için sırasıyla 120,60; 101,70; 107,85; 119,70; 248,55; 279,90; 533,25 mg.g^{-1} dir.

Ku ve Lee (2000) sulu çözümlerden fenollerin (2-klorofenol, 2,4-diklorofenol, 2,4,6-triklorofenol, 2-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 2-metilfenol ve 2,4-dimetilfenol) adsorpsiyonunu, fonksiyonel grup içermeyen polistiren-divinilbenzen reçinesi olan Amberlit XAD-4 ile farklı koşullar altında gerçekleştirmişlerdir. Giderimin asidik koşullarda uygulanabilir olduğu ve çözümlerin artan pH seviyesiyle belirgin bir şekilde düştüğü görülmüştür. Fenollerin XAD-4 reçinesi üzerine adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermilerinin ikisi ile de uyumlu bulunmuştur. Çalışılan pH değerlerinin adsorpsiyon üzerinde etkili olmasının nedeni fenollerin moleküler veya iyonik formda olmasını çözümleri pH' ının belirlemesidir. Farklı pH' lara sahip çözümlerdeki fenollerin XAD-4 reçinesiyle giderimi belirgin bir şekilde değişiklik göstermektedir. Giderimin artan çözümleri sıcaklığı ile azaldığı gözlenmiştir.

Jung vd. (2001) yaptıkları çalışmada fenol ve klorofenollerin gideriminde kullanmak üzere ticari XAD-2 ve XAD-4 reçinelerini kimyasal olarak makrosiklik protoporpirin IX (PPIX) ile modifiye etmişlerdir. Kesikli sistemde gerçekleştirilen çalışmalar sonunda elde edilen veriler

adsorpsiyonun Freundlich izotermi ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Sonuçta kimyasal olarak modifiye edilmiş reçinelerin (XAD-2+PPIX ve XAD-4+PPIX) orjinallerine göre adsorpsiyon kapasitelerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesindeki artışın temel nedeni porpirin molekülünün varlığından kaynaklanan π - π etkileşiminin artması olarak yorumlanmıştır.

Li vd. (2001) Amberlit XAD-4 reçinesini asetil grubu ile modifiye etmişlerdir. Elde ettikleri yeni reçinenin (MX-4) ve XAD-4 ticari reçinesinin fenol, *p*-krezol, *p*-klorofenol ve *p*-nitrofenol giderimindeki verimlerini karşılaştırmışlardır. MX-4 reçinesi ile sulu çözeltilerdeki dört fenolik bileşiğin gideriminden elde edilen adsorpsiyon denge kapasiteleri XAD-4 reçinesine göre %20 artış göstermiştir. Bu artışın MX-4 reçinesinin yüzey alanındaki artış ve adsorban-adsorbat etkileşiminden (Lewis asit-baz etkileşimi) kaynaklandığı belirtilmiştir. 0,4 mmol.L⁻¹ başlangıç konsantrasyonunda fenol, *p*-krezol, *p*-nitrofenol ve *p*-klorofenol adsorpsiyon kapasiteleri XAD-4 için sırasıyla 0,6031; 1,1764; 1,1998; 1,4278, MX-4 için sırasıyla 0,7968; 1,3702; 1,3655; 1,8574 mmol.g⁻¹ dir.

Rengaraj vd. (2001) kauçuk ve tarımsal atıkların yan ürünlerinden ürettikleri aktif karbonu kullanarak sulu çözeltiden fenolün giderimini incelemişlerdir. Bu çalışmada kauçuktan elde edilmiş aktif karbon ile fenolün giderimi kesikli ve sürekli sistemlerde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemi çözeltilerin pH' sı, adsorban miktarı ve temas süresinin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Ticari aktif karbonla karşılaştırılmalı kolon çalışmasında kauçuktan elde edilmiş aktif karbonun ticari aktif karbona kıyasla 2,25 kat daha verimli olduğu gözlenmiştir.

Jung vd. (2001), dört farklı ticari aktif karbon kullanarak fenol ve klorofenollerin adsorpsiyonunu kesikli sistemde çalışmışlardır. Adsorpsiyon verilerinin Freundlich adsorpsiyon izotermi ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Fenol ve klorofenollerin aktif karbonlar üzerine adsorpsiyonunun aktif karbon ve fenol moleküllerindeki π elektronlarının arasındaki dispersiyon kuvveti tarafından kontrol edildiği belirtilmiştir. Elektron çekici kloro gruplarının artışı aromatik halkadaki π elektronlarının yoğunluğunu azaltmış ve aktif karbonun π elektronlarına çekimini arttırmıştır. Adsorpsiyon verimlerinin fenol < 2-klorofenol < 4-klorofenol < 2,4-klorofenol < 2,4,6-klorofenol sıralamasıyla gerçekleşmesi yapılan yorumun tutarlı olduğunu göstermiştir.

Li vd. (2002), NJ-8 polimerik adsorbanı ile sulu çözeltilerden fenolik bileşiklerin giderimi üzerine bir çalışma yapmışlardır. NJ-8' in fenol, *p*-kresol, *p*-klorofenol ve *p*-nitrofenol adsorpsiyon özellikleri ticari Amberlit XAD-4 referans alınarak incelenmiştir. 283-323 K sıcaklık aralığında fenolik bileşiklerin NJ-8 üzerine adsorpsiyon kapasitesinin Amberlit XAD-

4 reçinesinden iki kat daha fazla olduğu görülmüş ve bu durum mikro gözenekli yapısı ve ağ örgüsünün kısmi polaritesi ile açıklanmıştır. Freundlich izotermi fenolik bileşiklerin NJ-8 üzerine adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon işlemi olduğunu göstermiştir. Fenolün mini-kolon adsorpsiyon çalışmaları, Amberlit XAD-4 ve NJ-8 reçinelerinin adsorpsiyon kapasitelerinin 0,54 ve 0,99 mmol.mL⁻¹ olduğunu göstermiştir.

Abhuri (2003) , Amberlit XAD-16 reçinesi ile sentetik sulu çözeltilerden fenol ve p-klorofenol giderimi üzerine bir çalışma yapmış ve pH' ın giderim üzerindeki etkilerini incelemiştir. Giderimin pH 6 civarında uygulanabilir olduğu, bu pH değerinin her iki yanında da belirgin bir şekilde düşüş olduğu görülmüştür. Deneysel sonuçlar XAD-16 reçinesinin klorofenol adsorpsiyon kapasitesinin (2,27 mmol.g⁻¹) fenolden (1,50 mmol.g⁻¹) daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu durumun temel kaynağı ise *p*-klorofenol ve fenolün sudaki çözünürlük ve hidrofobiklik farklılıkları olarak yorumlanmıştır. Çalışmanın yapılmış olduğu pH 6' da fenollerin moleküler formda bulunmasından dolayı adsorpsiyonu sağlayan kuvvetin reçine ile fenoller arasındaki van der Waals kuvvetleri olduğu belirtilmiştir.

Radhika ve Palanivelu (2006), yaptıkları çalışmada sulu çözeltilerden adsorpsiyon yoluyla paraklorofenol (PCP) ve 2,4,6-triklorofenol (TCP) giderimini hindistan cevizi kabuğundan elde ettikleri aktif karbon ile gerçekleştirmişler ve sonuçları ticari aktif karbon (CAC) ile kıyaslamışlardır. Aktif karbonu hazırlarken farklı konsantrasyonlarda çeşitli kimyasal ajanlar (KOH, NaOH, CaCO₃, H₃PO₄ ve ZnCl₂) kullanmışlardır. Elde edilen aktif karbonlar içerisinde KOH kullanılarak hazırlananın (CSAC) yüksek yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüş ve sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere tercih edilmiştir. pH, adsorban miktarı, temas süresi ve başlangıç PCP ve TCP konsantrasyonları gibi çeşitli parametrelerin etkilerini incelemek için kesikli adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. PCP ve TCP' nin her ikisi için de KOH kullanılarak hazırlananın aktif karbonun ticari aktif karbona göre adsorpsiyon dengesine daha önce ulaştığı görülmüştür. 50 mg.L⁻¹ çözelti konsantrasyonu için en uygun koşullar altında hazırlanan aktif karbonun PCP ve TCP giderimindeki verimi sırasıyla %99,9 ve %99,8 iken ticari aktif karbonun giderim verimi %97,7 ve %95,5 olarak belirlenmiştir. Her iki bileşik için de (PCP ve TCP) Langmuir, Freundlich, Redlich–Peterson ve Sips izotermi arasında Freundlich izoterminin adsorpsiyon denge verileri için en uygun olduğu görülmüştür. PCP ve TCP adsorpsiyonu için asidik pH' ın uygun olduğu belirtilmiştir.

Aktaş ve Çeçen (2006) yaptıkları çalışmada, 2-klorofenol gideriminde termal ve kimyasal olarak aktifleştirilmiş toz karbonlar (PAC) ve bunların benzer fiziksel karakteristiklerindeki

granüler karbonlar (GAC) olmak üzere dört farklı aktif karbon kullanmışlardır. Termal olarak aktifleştirilmiş aktif karbonlar 2-klorofenol' ü, kimyasal olarak aktifleştirilmiş olanlara göre daha iyi adsorplamışlardır. Bununla birlikte kimyasal olarak aktive edilmiş olanlarda adsorpsiyonun daha çok tersinir olduğu görülmüştür. Toz ve granüler aktif karbonların kullanımı kıyaslanabilir adsorpsiyon ve desorpsiyon karakteristikleri ile sonuçlanmıştır. Çalışmaların sonucunda 2-klorofenol gideriminde, biyolojik işlem uygulanmasından ziyade aktif karbon üzerine adsorpsiyonu tavsiye edilmektedir. Ayrıca çoğu durumda, yüksek adsorpsiyon ve düşük desorpsiyon kapasiteli termal olarak aktive edilmiş aktif karbon, kimyasal olarak aktive edilmiş olanlara göre daha çok tavsiye edilmektedir.

Srivastava vd. (2006) zengin uçucu küllü karbon (BFA), ticari (ACC) ve laboratuarda üretilmiş aktif karbon (ACL) kullanarak fenol giderimi çalışmaları yapmışlardır. Adsorpsiyon izoterm çalışması ve adsorpsiyon üzerine sıcaklık etkilerini incelemek için 75 – 300 mg.L⁻¹ başlangıç konsantrasyonu arasında çalışılmıştır. Fenol gidermek için optimum koşulları yaklaşık olarak; pH 6,5, adsorban miktarını 10 g.L⁻¹ ve denge zamanını ise 5saat olarak belirlemişlerdir. Tüm fenol-adsorban sistemlerinin Freundlich, Langmuir, Temkin, Redlich–Peterson, Radke–Prausnitz ve Toth adsorpsiyon modellerin uygunluğu incelenmiştir. Deney sonuçlarına göre bütün fenol-adsorban sistemlere Redlich–Peterson adsorpsiyon modelinin uyduğu görülmüştür.

Tor vd. (2006) kırmızı çamur kullanarak sulu çözeltilerden kesikli adsorpsiyon yöntemiyle fenol giderimi üzerine çalışmışlardır. Çalışmalar temas süresinin, pH' ın, başlangıç fenol konsantrasyonunun ve kırmızı çamur miktarının fonksiyonları olarak yürütülmüştür. Maksimum fenol gideriminin pH 1-9 aralığında gerçekleştiği ve dengeye ulaşma süresinin 10 saat olduğu saptanmıştır. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izotermi ile incelenmiş, adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeline uyumlu olduğu görülmüştür.

Bilgili (2007) farklı sıcaklıklardaki sentetik sulu çözeltilerden 4-klorofenol' ün (4-CP) Amberlit XAD-4 reçinesi üzerine adsorpsiyonuyla giderimi üzerine çalışma yapmıştır. 4-CP adsorpsiyon mekanizmasını daha iyi anlayabilmek için izoterm modelleri kıyaslanmış ve en uygunları sırasıyla Redlich–Peterson > Langmuir > Toth > Freundlich olarak belirlenmiştir. 4-CP konsantrasyonu 50 mg.L⁻¹ den yüksek olan çözeltiler için optimum adsorban miktarının 10 g.L⁻¹ kadar olduğu belirlenmiştir. XAD-4 reçinesi ve 4-CP gideriminde adsorpsiyon dengesine %90 4-CP giderimiyle, yaklaşık olarak 120 dakikada ulaşılmıştır. İki parametrelili izoterm modelleri kıyaslandığında Langmuir adsorpsiyon modelinin Freundlich adsorpsiyon modeline göre daha uygun olduğu görülmüştür.

Hamdaoui ve Naffrechoux (2007), sulu çözeltilerden beş fenolik bileşiğin (fenol, 2-klorofenol, 4-klorofenol, 2,4-diklorofenol, 2,4,6-triklorofenol) granüler aktif karbon (GAC) üzerine adsorpsiyonunu ve Freundlich, Langmuir, Temkin, Fowler–Guggenheim, Kiselev ve Hill–de Boer izotermi ile uyumluluklarını incelemişlerdir. Sonuçlara göre adsorpsiyonların izoterm modelleri ile uyumlulukları sırasıyla Fowler–Guggenheim > Hill–de Boer > Temkin > Freundlich > Kiselev > Langmuir olarak belirlenmiştir. Fenollerin adsorpsiyon verimleri ise artan sırasıyla Fenol < 2-CP < 4-CP < DCP < TCP şeklindedir. Bu sıralama molekül ağırlığı, yüzey alanı, hidrofobisitesinin artışıyla, pKa ve çözünürlüklerinin düşüşüyle ilişkisini de göstermektedir. Ayrıca çalışılan dört klorofenolün adsorplanma miktarlarının klor içerikleri ile doğrudan bağlantılı olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon kapasiteleri fenol, 2-CP, 4-CP, DCP ve TCP için sırasıyla 218, 267, 310, 364, 523 mg.g⁻¹ dir.

Kuleyin (2007), yapmış olduğu çalışmada yüzey aktifleştirilmiş zeolit ile fenol ve 4-klorofenolün adsorpsiyon karakteristiklerini incelemiştir. Fenol ve 4-klorofenol gideriminde temas süresi, adsorban miktarı, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi deneysel parametrelerin etkilerini değerlendirmek üzere kesikli sistem çalışmaları yapılmıştır. Fenolden daha hidrofobik olan 4-klorofenol'ün adsorpsiyon veriminin daha yüksek olduğu görülmüştür. Doğal ve modifiye edilmiş zeolitlerin fenol ve 4-klorofenol için adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 0,7647- 1,2977 mg.g⁻¹ ve 6,4102- 12,7065 mg.g⁻¹ dir. Adsorpsiyon denge izotermi Freundlich, Langmuir ve Temkin izoterm modelleri ile incelenmiş ve fenol ve 4-klorofenol adsorpsiyonunun Freundlich izotermi ile uyumlu olduğu bulunmuştur.

Nayak ve Singh (2007), fenol gideriminde düşük maliyetli, bol miktarda bulunabilen malzeme olan kilin kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Kil ile fenol giderimi parçacık boyutu, pH ve sıcaklık gibi değişen deneysel koşullarda çalışılmış, Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Termodinamik çalışmalar kil ile fenol adsorpsiyonunun endotermik olduğunu ve yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyonun arttığını görülmüştür. Bu çalışma ile fenol gideriminde adsorban olarak kil kullanımının verimli olduğu, sıcaklık, partikül boyutu ve pH'ın artışıyla adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı belirlenmiştir.

Pan vd. (2007) adsorban olarak gözenekli akrilik ester polimer (Amberlit XAD-7) ile sulu çözeltilerden fenol giderimini incelemişlerdir. Uygun fenol adsorpsiyonunun asidik çözelti pH'ında olduğu gözlenmiştir ve çözelti pH'ındaki artış adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir düşüşle sonuçlanmıştır. Adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich izotermlerinin her ikisi ile de uyumlu olduğu bulunmuş, adsorpsiyon kapasitesi 100 mg.g⁻¹ olarak belirtilmiştir.

Hameed ve Rahman (2008) kesikli sistemde sulu çözeltilerden fenol giderilme yeteneklerinden dolayı bambu testere talaşından aktif karbon (ACR) elde etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada çözelti pH' ının adsorbanın kapasitesi üzerinde önemli rol oynadığı görülmüştür. Çözelti pH' ındaki düşüş aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinde önemli artış sağlamıştır. Elde edilen sonuçlar ACR' nin fenol gideriminde yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi $149,25 \text{ mg.g}^{-1}$ dir. Hazırlanan aktif karbon ile fenol adsorpsiyonunun Langmuir , Freundlich, Tempkin ve Dubinin–Radushkevich izotermine uyumlulukları incelenmiş ve sonuç olarak Langmuir adsorpsiyon izotermine uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Hameed vd. (2008), yaptıkları çalışmada 2,4,6-triklorofenol' ün (TCP) hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile adsorpsiyonunun özelliklerini değerlendirmişlerdir. Kesikli sistem çalışmaları, başlangıç konsantrasyonu, çalkalama süresi ve çözelti pH' ı gibi çeşitli parametrelerin TCP adsorpsiyonu üzerindeki etkilerini incelemek üzere yürütülmüştür. Asidik pH' da adsorpsiyon kapasitesinin artan başlangıç konsantrasyonu ve çalkalama süresi ile arttığı görülmüştür. Denge verileri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Redlich–Peterson modelleri ile analiz edilmiştir. Denge verileri en iyi Langmuir izotermi ile ifade edilmiş, maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de $716,10 \text{ mg.g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Hindistan cevizi esaslı aktif karbonun sulu çözeltilerden TCP giderimi için etkili bir adsorban olduğu sonucuna varılmıştır.

Mangrulkar vd. (2008) mezogözenekli MCM-41 ve modifiye ettikleri MCM-41 (C-MCM-41) ile sulu çözeltilerden fenol ve *o*-klorofenol (*o*-CP) adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Hidrofobik yüzeyi nedeniyle MCM-41 ile gerçekleştirilen adsorpsiyonun daha iyi sonuçlar verdiği ve adsorpsiyonunun sulu çözeltinin pH' ına önemli derecede bağlı olduğu belirtilmiştir. MCM-41 üzerine *o*-CP sorpsiyonu fenole göre fazla bulunmuştur. Bu durumun sebebi *o*-CP' nin hidrofobikliğinin fenole göre daha yüksek olması olarak açıklanmıştır.

Sathishkumar vd. (2008) mısır koçanından termal aktivasyon ile elde ettikleri aktif karbon ile sulu çözeltilerden 2,4-diklorofenol giderimi üzerine bir çalışma yapmışlardır. Yüksek yüzdede 2,4-diklorofenol giderimi çözelti konsantrasyonunun düşük olması durumunda mümkün olmuştur. En uygun pH değeri 2 olarak bulunmuştur. Deneysel verilerin Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu ve $250\text{-}500\mu\text{m}$ partikül boyutu için mısır koçanı karbonunun adsorpsiyon kapasitesinin $17,94 \text{ mg.g}^{-1}$ olduğu belirtilmiştir.

3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir fazda bulunan iyon yada moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemi olarak tanımlanabilir. Havada veya suda bulunan kirleticilerin bir katı üzerine adsorpsiyonu, kirlenmiş olan havanın veya suyun iyileştirilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Burada birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan katıya adsorban denilmektedir. Üç tip adsorpsiyon vardır:

- Fiziksel Adsorpsiyon
- Kimyasal Adsorsiyon
- Değişim Adsorpsiyonu

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

Kimyasal adsorpsiyon ise kimyasal bileşiklerin oluşumunu sağlayan kuvvetlere kıyasla çok daha güçlü kuvvetlerin etkisiyle gerçekleşen bir işlemdir. Genellikle çözülmüş madde, yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur ve moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür. Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için rejenerasyon işlemi uygulanır. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilirken, kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutulmalar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir.

Değişim adsorpsiyonu, çözülmüş madde ile yüzey arasındaki elektriksel çekim sonucunda olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan çözülmüş madde ile adsorban yüzeyinin elektrostatik çekimi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar.

Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemi tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur.

Yüzeyde kompleksleşme ile ifade edilen modelde, çözelti içindeki çözülmüş maddenin yüzey üzerindeki atomlara kimyasal olarak bağlanması ve çözeltideki iyonlar ile adsorbanın yüklenmiş yüzeyleri arasındaki elektrostatik etkileşim, katı yüzeyde meydana gelen adsorpsiyon reaksiyonlarını ifade eder. Partikül yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik yada

bazik özelliğine bağlı olarak fonksiyonel gruplar ihtiva etmektedir. Çözelti fazında bulunan çözünmüş madde, katı faz yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutulur.

Esas olarak adsorpsiyonla bir kirleticinin uzaklaştırılması, üç aşamada gerçekleşir. İlk olarak kirletici, sıvı veya gaz fazdan adsorban yüzeyindeki sıvı film tabakası boyunca adsorbanın yüzeyine geçer. Ardından adsorbanın içine difüze olur ve adsorban gözenekleri içerisinde geçer. Son olarak adsorbana tutunur. Adsorban içeren faz durgunsa, o zaman film tabakası boyunca difüzyon çok düşük olabilir. Bu durumda sıvı çalkalanırsa, film tabakasının kalınlığı azalacağından adsorpsiyon hızı artar (Beyhan, 2003; Gökçe, 2005).

3.1 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

3.1.1 Adsorbanın Yapısı

Özel yüzey alanı, gözenek hacmi dağılımı, inorganik içerik, aktif yüzey alanları ve adsorban partikülün elektrik yükünün adsorpsiyon prosesi üzerinde önemli etkiye sahip oldukları gösterilmiştir. Ayrıca partikülün büyüklüğünün adsorpsiyon hızını önemli şekilde etkilediği belirtilmiştir.

3.1.2 Adsorbatın Yapısı

Adsorbat molekülünün bazı özellikleri adsorpsiyon prosesini etkileyebilir. Adsorbatın çözünürlüğü diğerleri arasında asıl parametredir. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük adsorpsiyon arasındaki ilişkiye bağlı olarak, adsorpsiyon oluşmadan önce, çeşitli şekildeki adsorbat-çözelti arasındaki bağının kırılması ile açıklanabilir. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorbat-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür. Bu çözünürlük ve adsorpsiyon arasındaki ters ilişki Lundelius'un kuralı olarak bilinir. Lundelius'un kuralı genellikle doğru olduğu halde istisnalar vardır.

Bir maddenin adsorplama derecesi molekülün kimyasal yapısına bağlıdır. Bazı yapılarda çift bağlar adsorpsiyonu arttırırken diğerlerinde azalma meydana getirir. Halojenler benzer şekilde düzenli olmayan tesir gösterir. Bir molekül içinde atomların dallanmış ya da lineer dizilişi adsorplanabilirliği etkiler. Dallanmış zincirler düz zincirlerden daha kolay adsorplanır.

Adsorbatın diğeri bir önemli özelliği ise moleküler büyüklüktür. Moleküler büyüklük arttıkça adsorpsiyon artar. Bu Traube' nin kuralı olarak bilinir. Moleküler büyüklük ve artan zincir uzunluğu ile organik bileşiklerin çözünlüğünün azalması arasındaki genel ilişkilere dolaylı Traube' nin kuralı Lundelius'un kuralına benzer şekilde, Traube' nin kuralının da istisnaları olduğu bildirilmiştir. (Gökçe, 2005; Ekici, 2007).

3.1.3 pH

pH ortamdaki hidronyum ve hidroksil iyonlarının fonksiyonudur. Adsorbentin yüzey yüklerine bağlı olarak hidronyum ve hidroksil iyonları adsorplanarak, çözeltilerdeki diğeri iyonların adsorpsiyonunu engellerler. Asidik pH'larda adsorbent yüzeyinin pozitif yüklenme ihtimali arttığından, yüzey negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu için daha uygun hale gelmektedir. Yüksek pH'larda ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun artması beklenir (Ekici,2007).

3.1.4 Sıcaklık

Adsorpsiyon tepkimeleri egzotermik tepkimelerdir. Bu nedenle sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon artar. Ancak sıcaklığın adsorpsiyon işlemi üzerinde çok az bir etkisi vardır (Çiçek, 2005; Gökçe, 2005).

3.2 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge tepkimesine benzer ve çözeltilerde kalan çözünen derişimi ile yüzeye tutulan çözünen derişimi arasında dinamik bir dengeye ulaşıncaya kadar sürer. Dengenin bu durumunda çözünenin katı ve sıvı fazları arasında belirli bir dağılımı vardır. Dağılım oranı adsorpsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengede çözeltilerde kalan çözünen derişimine karşı katı adsorbanın birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarı grafiğe geçirilir (Balci, 2007).

3.2.1 Freundlich İzotermi

Freundlich 1906 yılında adsorpsiyon işlemi ifade eden ampirik bir denklem geliştirmiştir. Freundlich' e göre, bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon bölgeleri heterojen yapıdadır. Langmuir kabulünün aksine adsorban üzerindeki aktif merkezlerin homojen olmadığı kabulünün esas alındığı, deneysel bulgular esas alınarak türetilmiş bir izoterm denklemdir. İyon değiştirmeye dayalı kimyasal adsorpsiyon yanında fiziksel adsorpsiyonu da

kapsamaktadır. Bu izotermin doğruluğu heterojen sistemlerde Langmuir izoterminde göre daha iyidir.

Freundlich izoterm denklemini aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$q_e = K * C_e^{(1/n)} \quad (3.1)$$

q_e = Adsorbe olan madde miktarı (mg veya mol)

K = Freundlich izotermi sabiti

C_e = Denge halindeki çözeltide adsorban konsantrasyonu (mg.L⁻¹ veya mol.L⁻¹)

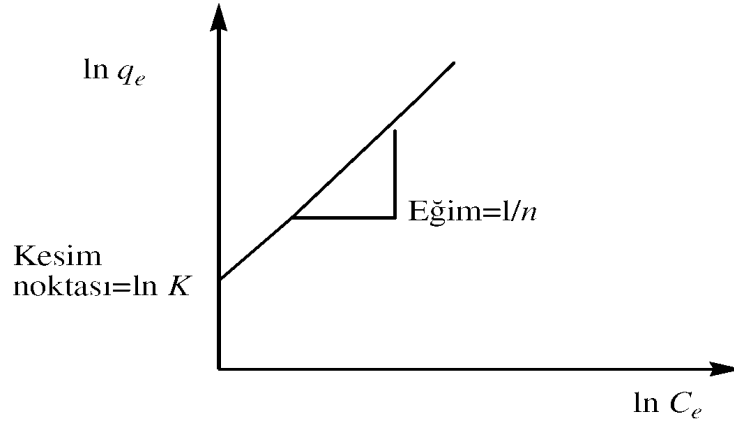
n = Freundlich izotermi sabiti

Freundlich denkleminin her iki tarafının logaritması alınırsa, denklem;

$$\ln q_e = \ln K + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (3.2)$$

şeklini alır.

Böylece, $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafiği çizildiğinde eğer izoterm Freundlich izoterminde uyumluluk gösteriyorsa Şekil 3.1' deki gibi bir doğru elde edilecektir. Bu doğrunun eğimi $1/n$ ve ordinatı kesim noktası ise $\ln K$ olur. Buradan da Freundlich sabitleri K ve n hesaplanabilir.



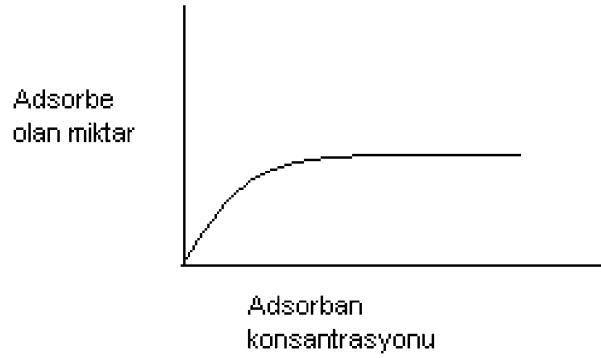
Şekil 3.1 Tipik bir Freundlich izoterm grafiği (Ömeroğlu, 2007)

3.2.2 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi adsorbanın yüzeyinde alıcı noktaların olduğunu kabul eder. Burada her alıcı noktanın sadece bir molekül adsorplama yapacağı kabul edilmiştir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur. Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları

çözünmüş madde moleküllerine karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka moleküle herhangi bir etkileşim içinde olmaz.

Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel yada kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermlere göre daha iyi açıklamaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon, çözünmüş madde başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş çözünmüş madde miktarı sabit kalmaktadır (Şekil 3.2). Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı çözünmüş madde konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır (Ganbold, 2005).



Şekil 3.2 Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan çözünmüş madde miktarı

Bu kabullerden yola çıkarak Langmuir aşağıdaki eşitliği çıkarmıştır;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q \cdot b} + \frac{C_e}{Q} \quad (3.3)$$

Burada;

Q ve b = Langmuir izotermi sabitleri

C_e = Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra çözeltilde kalan madde konsantrasyonu (mg.L^{-1})

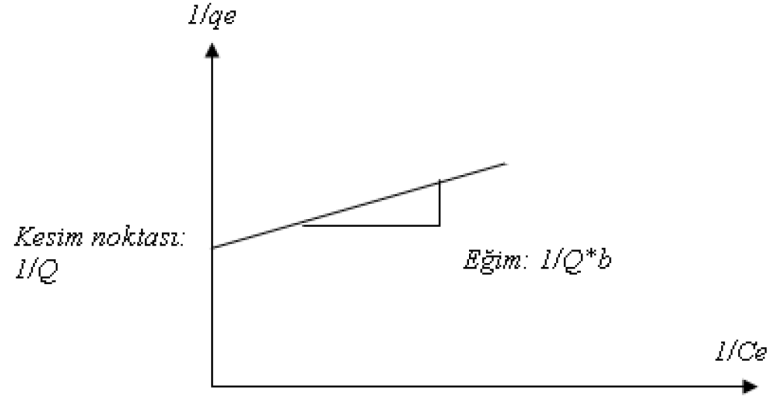
q_e = Adsorbe olan madde miktarı (mg veya gram)

Yukarıdaki eşitlikte her iki taraf C_e 'ye bölünürse;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^*b^*C_e} + \frac{1}{Q} \quad (3.4)$$

elde edilir.

Eğer adsorpsiyon olayı Langmuir izotermine uyuyorsa $1/q_e$ değerine karşı $1/C_e$ değerleri noktalandığında Şekil 3.3' teki gibi bir doğru elde edilir. Buradan da sabit değerleri sırasıyla doğrunun eğimi ve eksen kesim noktasıdır.



Şekil 3.3 Langmuir izotermi (Akikol, 2005)

Langmuir izotermi için yapılan kabuller aşağıda sıralanmıştır.

- Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından uniformdur.
- Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim, rekabet yoktur.
- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile olur ve her adsorbe edilen kompleks aynı yapıya sahiptir.
- Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki tam bir mono moleküler tabakadan büyük olamaz (Ganbold, 2005).

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Kullanılan Kimyasallar

Deneyleerde kullanılan klorofenol bileşikleri Sigma-Aldrich markalı ve analitik saflıktadır. Giderim deneyleerinde kullanılan Amberlit XAD-4 reçinesi Fluka-Riedel firması tarafından üretilmiştir.

4.2 Kullanılan Cihazlar

Giderim ve karakterizasyon deneyleerinde kullanılan laboratuvar ekipmanları ve analiz cihazları:

- Terazi (OHAUS Adventurer)
- pH metre (WTW Inolab Level 1)
- Orbital çalkalayıcı (Yamato MK 200D)
- Zeta potansiyeli ölçüm cihazı (Zetasizer 3000 HSA)

4.3 Adsorpsiyon İşleminde Kullanılan Adsorbanlar

Fenol, klorofenol, nitrofenol gibi çeşitli fenolik bileşikler pek çok endüstriyel işlemdede sıkça kullanılmaktadır. Bu aromatik bileşikler yaygın su kirleticileridir. Fenol ve türevlerinin toksisitelerinden dolayı atık sulardan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu organik kirleticiler sulu çözeltilerden çoğunlukla aktif karbon ve polimerik iyon değıştirici reçineler gibi gözenekli malzemeler kullanılarak adsorpsiyon ile uzaklaştırılmaktadır (Drechny ve Trochimczuk, 2006).

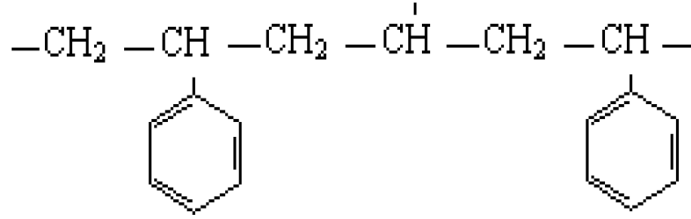
Deneysel çalışmada kullanılan adsorbanlar aşağıda tanımlanmıştır.

4.3.1 Amberlit XAD-4

Farklı monomerler kullanılarak elde edilen Amberlit XAD-4 kopolimeri geniş yüzey alanına, sert ve değışmeyen gözeneklere sahiptir. Ayrıca organik çözücülere, asidik ve bazik ortamlara karşı oldukça dayanıklıdır (Baytak, 2003).

XAD-4 iyon değıştirici reçinesi düşük yüzey polaritesi ile hidrofobik nonpolar bir yüzeye sahip polistiren-divinil benzen kopolimeridir. Polistiren-divinil benzen kopolimerleri hidrofobik yapıdadır ve bu nedenle ancak az miktarda su adsorplayabilirler (Çorbacıoğlu, 2004). Amberlit XAD-4 iyon değıştirici reçinesi fenol gideriminde en iyi polimerik adsorban olarak nitelendirilmektedir (Li vd., 2002).

Deneysel çalışmada kullanılan polistiren-divinil benzen esaslı olan Amberlit XAD-4 (20-50 mesh) iyon değiştirici reçinesinin kimyasal yapısı Şekil 4.1' de, karakteristik özellikleri Çizelge 4.2' de verilmiştir.



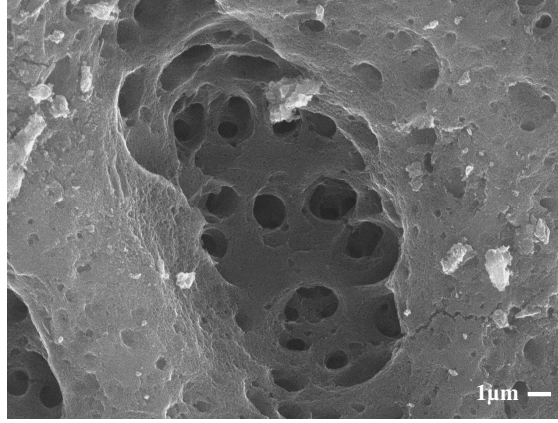
Şekil 4.1 Amberlite XAD-4'ün kimyasal yapısı (Bravo, 2006)

4.3.2 Şeftali Çekirdeği Esaslı Aktif Karbon

Aktif karbonların çok yönlü adsorbanlar olduğu uzun yıllardan beri bilinmektedir. Adsorpsiyon özellikleri yüksek yüzey alanı, gözenekli yapısı ve yüksek yüzey reaktifliğinden kaynaklanmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı, aktif karbon gaz ve sıvı çözeltilerden zararlı içerikleri filtrelemek, uzaklaştırmak yada modifiye etmek, suların iyileştirilmesi için renk giderimi, saflaştırma, koku giderimi, ayırma ve deriştirme işlemlerinde kullanılmaktadır. İlave olarak aktif karbon adsorpsiyonu yiyecek, ilaç, kimyasal, petrol, nükleer, otomobil ve içme sularının işlenmesi gibi vakum endüstrisi ve Şehir atık suyu ve endüstriyel baca gazlarının temizlenmesi gibi pek çok alanı da ilgilendirmektedir. (Asiltürk, 2007).

Aktif karbon genl olarak karbon içeriği yüksek olan hammaddelerden üretilmektedir. Endüstriyel uygulamalarda kullanılan aktif karbonun üretiminde genellikle odun, antrasit ve bitümlü kömürler gibi karbon içeriği yüksek maddeler kullanılırken, laboratuvar ölçekli çalışmalarda ise daha çok ekonomik değeri düşük tarımsal atıklar ve yan ürünleri kullanılmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan aktif karbon Duranoğlu Gülbayır (2008) tarafından hazırlanan "Şeftali Çekirdeği ve Polimer Esaslı Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Krom (VI) Giderimi" konulu doktora tezi kapsamında, kaynakta belirtilen koşullarda Şeftali çekirdeğine su buharı aktivasyonu uygulanarak üretilmiştir. Granüler aktif karbon (GAC) numunesinin karakteristik özellikleri Çizelge 4.2' de, SEM görüntüsü Şekil 4.2' de verilmiştir.



Şekil 4.2 Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbonun SEM görüntüsü (Duranoğlu Gülbayır, 2008)

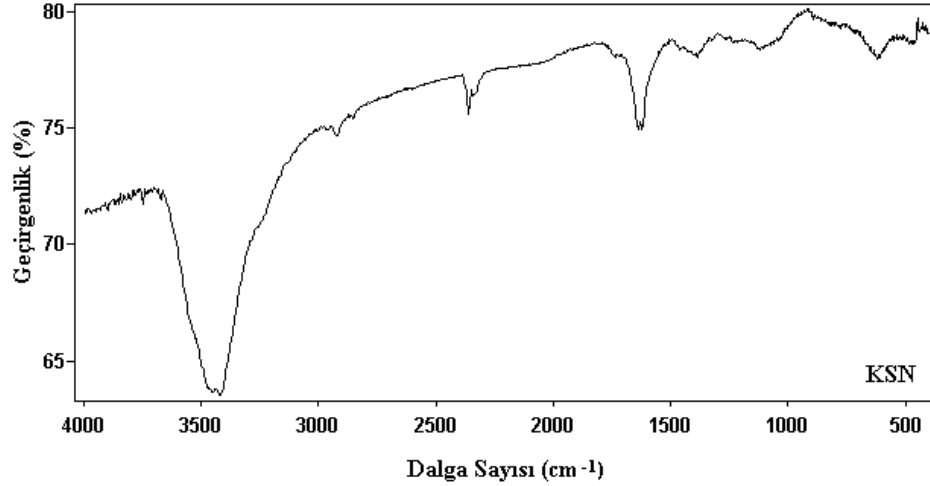
Karbon yapısında mevcut yüzey fonksiyonel gruplarını, asidik yüzey oksit gruplar ve bazik yüzey oksit gruplar olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür. Karboksil gruplar, laktanlar ve fenolik gruplar asidik yüzey oksitleri oluşturmaktadır. Hidroksil grupları da bazik yüzey oksit gruplarını oluştururlar. Boehm asidik fonksiyonel grupların tayini için sodyum bikarbonat, sodyum karbonat ve sodyum hidroksit ile nötralizasyona dayalı bir yöntem geliştirmiştir. Boehm titrasyonu olarak da anılan bu yönteme göre karboksilik gruplar NaHCO_3 ile, laktonlar Na_2CO_3 ile, fenoller ise NaOH ile titre edilmektedir. Boehm titrasyonu aktif karbonlarda fonksiyonel grupların belirlenmesinde oldukça sık uygulanan bir yöntemdir (Demir, 2005).

Duranoğlu Gülbayır tarafından sentezlenen şeftali çekirdeği esaslı aktif karbona ait Boehm titrasyonu sonuçları Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbonun Boehm titrasyonu sonuçları (Duranoğlu Gülbayır, 2008)

Numune	Karboksil Grupları (meq/g)	Laktonik Gruplar (meq/g)	Fenolik Gruplar (meq/g)	Toplam asidik gruplar (meq/g)	Toplam bazik gruplar (meq/g)
GAC	-	0,0617	0,2539	0,3156	0,3189

Adsorbanların yüzey yapılarının bilinmesi ve fonksiyonel grupların belirlenmesinde kullanılan en önemli tekniklerden biri de FTIR spektroskopisidir (Asiltürk, 2007). Duranoğlu Gülbayır tarafından sentezlenen şeftali çekirdeği esaslı aktif karbonun FTIR grafiği Şekil 4.3' te görülmektedir.



Şekil 4.3 Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbonun FTIR grafiği (Duranoğlu Gülbayır, 2008) Her iki yöne doğru yaygın olan bu büyük pik karboksilik asitlerin ($2500-3300\text{ cm}^{-1}$) ve alkollerin ($3200-3640\text{ cm}^{-1}$) varlığının göstergesi olabilir. Ayrıca yapıya bağlı nemin de bu dalga sayıları etrafında geçirgenliği etkileyebileceği düşünülmektedir. $1350-1400\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler karbonatlar, karboksil karbonatlar ve laktonların belirtisi olabilirken, $1100-1200\text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları arasındaki küçük pikler ise alkoller, eter içindeki C-O ve fenolik gruplardaki C-OH ve O-H gerilimlerini işaret etmektedir (Duranoğlu Gülbayır, 2008).

4.3.3 CMSst/DVB

Sorpsiyon işlemlerinde sulu fazdaki organik kirleticiler ile adsorbanların arasındaki etkileşimler van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanan zayıf hidrofobik olabildiği gibi dipol-dipol etkileşimi ve hidrojen bağı gibi kuvvetli de olabilmektedir. Bu kuvvetli etkileşim ancak adsorban yüzeyinin çözünmüş madde molekülleri ile dipol-dipol etkileşimi ve hidrojen bağı oluşturabilecek polar gruplar içerdiğinde gerçekleşmektedir. Adsorban yapısına polar grupların girişi adsorban ve sulu fazdaki kirlilik oluşturan kirleticilerin molekülleri arasındaki etkileşimi değiştirmenin bir yoludur ve böylece adsorban kapasitesi ve adsorpsiyon işleminin seçiciliği etkilenmektedir. Polar grupların girişi, hammadde üzerinde yapılan ufak kimyasal işlemler sonucunda olabileceği gibi tam olarak belirlenmiş fonksiyonel grupların adsorban yüzeyine yerleştirilmesi amacıyla yapılan kimyasal değişiklikler sonucunda da olabilmektedir. İlk bahsedilen işlem karbonizasyon/oksidasyon işlemleri esnasında çeşitli fonksiyonel gruplara (karboksil, karbonil ve fenolik vs.), değişen oranlarda sahip olabileceği bilinen aktif karbonlar için tipiktir. İkinci işlem ise fonksiyonel grupların, sentezleme ve modifikasyon parametrelerinin daha iyi kontrol edilebildiği polimerik adsorbanlara girişinin yapıldığı bir işlemdir. Polimerik adsorbanların yapısına kimyasal grupların girişi uygun fonksiyonel

monomerlerin polimerizasyonu ya da çeşitli polimerlerin kimyasal modifikasyonu ile gerçekleştirilmektedir (Drechny ve Trochimczuk, 2006).

Stiren-divinilbenzen kopolimerlerinin yüzeyindeki fonksiyonel grupların yüzey polaritesinin ve hidrofilikliğin artışına yol açtığı kabul edilmiştir ve bu da çözünmüş polar maddelerin adsorpsiyonuna katkıda bulunmaktadır. Ayrıca yapılan çalışmalar, çözünmüş polar maddeler için (fenol ve türevleri gibi) geniş yüzey alanının ve büyük orandaki kuvvetli polar fonksiyonel grupların varlığının eşit ölçüde önemli olduğunu göstermiştir (Trochimczuk vd., 2001).

Kopolimerler oluşturulurken, doğrusal ya da dallanmış zincirler yanında, seçilen tekniğe uygun olarak çapraz bağlı kopolimerik yapılar elde edilebilmektedir. Doğrusal ve dallanmış polimerler zincir yapılarına bağlı olarak polar ve apolar çözücülerde çözünürler. Çapraz bağlı polimerler, üç boyutlu olarak, ağ yapıda buldukları ve güçlü kovalent bağlarla birbirine bağlandıkları için hiçbir çözücüde çözünmezler. Çapraz bağlı polimerik madde ya da ürün uygun bir çözücüde bir süre bekletildiğinde şişme özelliği gösterir (Bravo, 2006). Bu özellikleri sayesinde çapraz bağlı polimerler yüksek yüzey alanlarına sahiptirler ve bu durum da adsorpsiyon verimini etkilemektedir.

CMSt/DVB iyon değiştirici reçinesi Dr. Dorota Drechny ve Prof. Dr. Andrzej Trochimczuk tarafından Wrocław'daki Wrocław Teknoloji Üniversitesi'nin Polimer ve Karbonlu Malzemeler Laboratuvarları'nda üretilmiştir.

CMSt/DVB kopolimerinin üretiminde, 9,6 g disikloheksil-18-crown-6 ve 58,5 g toz potasyum siyanür içeren 450 mL asetonitril çözeltisine, 91,8 g vinilbenzil klorür içeren 45 mL asetonitril çözeltisi eklenmiş ve elde ettikleri bu yeni çözeltiyi 30 °C'de 24 saat boyunca karıştırmışlardır. Daha sonra çözücüyü vakum altında buharlaştırmış ve çökeltilerin bir kısmını 200 mL su bir kısmını da 150 mL dietil eter içerisine almışlardır. Organik çözeltiyi bir kenara ayırarak sulu çözeltiyi 50 mL eter ile iki kere ekstrakte etmişlerdir. Kantitatif olarak yüksek saflıkta siyanometil stiren eldesi için eterli çözeltiler birleştirilip su ve tuzlu su ile yıkamış, magnezyum sülfat ile kurutmuş sonra buharlaştırmışlardır. Bu şekilde elde ettikleri monomeri, ağırlıkça %1 benzoil peroksiti başlatıcı olarak kullandıkları süspansiyon polimerizasyonu ile siyanometil stiren (CMSt) ve divinilbenzen (DVB) kopolimerinin sentezi için kullanmışlardır. Çapraz bağ ağırlıkça % 50 DVB kullanılarak oluşturulmuştur. Polimerizasyon sonunda elde edecekleri polimerin yapısında yüksek gözeneklilik sağlayabilmek için polimerizasyonu seyreltilmiş bir karışım (toluen:oktan 9:1 w/w) varlığında gerçekleştirmişlerdir. Polimerizasyon deney düzeneği Şekil 4.4' te görülmektedir.



Şekil 4.4 Polimerizasyon deney düzeneği (Duranoğlu Gülbayır, 2008)
(1.Reaktör, 2.İsıtıcı, 3.Geri soğutucu,4.Mekanik karıştırıcı)

Drechny ve Trochimczuk' ın (2006), süspansiyon polimerizasyonu ile elde ettikleri, geniş yüzey alanına ve polimerik ağı her tarafına eşit bir şekilde dağıtılmış nitril gruplarına sahip ağırlıkça %50 çapraz bağlılık derecesindeki siyanometil stiren-divinilbenzen (CMSt/DVB) kopolimerinin karakteristik özellikleri Çizelge 4.2' de görülmektedir.

4.3.4 Adsorbanların Yüzey Alanları ve Gözenek Hacimleri

DeneySEL çalışmada kullanılan adsorbanların yüzey alanları ve gözenek hacimleri Çizelge 4.2' de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Adsorbanların yüzey alanları ve gözenek hacimleri

Adsorban	Yüzey Alanı ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Gözenek Hacmi ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
GAC*	608	0,34
XAD-4	750	0,98
CMSt/DVB**	308	0,87

* Duranoğlu Gülbayır, 2008

** Drechny ve Trochimczuk, 2006

4.4 Adsorpsiyon Deneyleri

Bu çalışmada 2-klorofenol, 2,4-diklorofenol ve 2,4,6-triklorofenol adsorpsiyonları, XAD-4, şeftali çekirdeğinden elde edilmiş aktif karbon ve CMSt/DVB adsorbanları ile kesikli sistemde incelenmiştir.

XAD-4, CMSt/DVB ve granüler aktif karbondan adsorbanlarından erlenlere belirlenen miktarlarda tartım alınmıştır. Başlangıç konsantrasyonları 0,5 mmol.L⁻¹ olarak hazırlanan 2-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP çözeltilerinin pH'ları sırasıyla 5,90; 6,15 ve 4,98 olarak ölçülmüştür. Hazırlanan herbir klorofenol çözeltisinden 10 mL alınarak erlenlere ilave edilmiştir. Erlenler orbital çalkalayıcıda 130 devir/dakika sabit karıştırma hızında 24 saat boyunca çalkalanmıştır. Deneyler oda sıcaklığında yürütülmüştür.

Adsorpsiyon kapasiteleri Denklem 4.1' de verildiği gibi hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (4.1)$$

- q_e : Adsorpsiyon kapasitesi (mmol.g⁻¹)
 C_0 : Başlangıç konsantrasyonu (mmol.L⁻¹)
 C_e : Denge konsantrasyonu (mmol.L⁻¹)
 V : Çözelti hacmi (L)
 m : Adsorban miktarı (g) (Jung vd., 2001)

4.5 Klorofenol Analizi

Klorofenol analizleri; 2-klorofenol, 2,4-diklorofenol ve 2,4,6-triklorofenol numuneleri için sırasıyla 273nm, 285nm ve 290nm (Daifullah ve Girgis, 1997; Boufatit vd., 2007; Hamdaoui ve Naffrechoux, 2007) dalga boylarında, 1 mL' lik kuvars küvet kullanılarak UV spektrofotometrede okunmasıyla gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan kalibrasyon eğrileri kullanılarak klorofenollerin derişimleri belirlenmiştir.

4.6 pH Titrasyonu

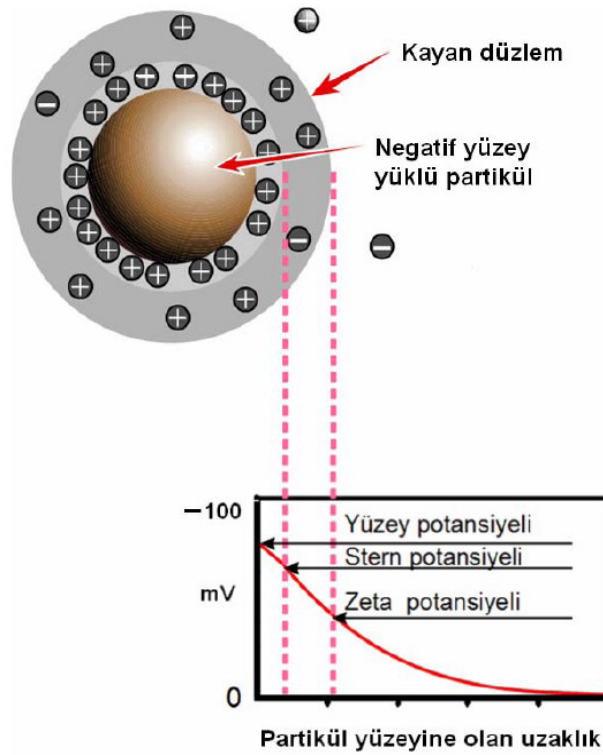
pH titrasyonu eğrileri iyon değiştiricileri karakterize etmek için kusursuz bir yöntemdir. Adsorbanların pH titrasyonları Helfferich (1995)' te bahsedildiği gibi 15 mL'lik hazırlanan çözeltilerin pH' ları ölçülmüştür. Her bir erlenlere yaklaşık 75 mg adsorban konulmuş ve orbital çalkalayıcıda 130 devir.dak⁻¹ sabit karıştırma hızında 4*24=96 saat süreyle çalkalanmıştır. Çalkalama işlemi sonunda pH metre ile okunan değerlere karşı başlangıçta örneklere eklenen 0,1 N HCl ve 0,1 N NaOH miktarlarının grafiği çizilmiştir.

4.7 Zeta Potansiyeli

Zeta potansiyeli, bir süspansiyondaki parçacıklardan herhangi biri tarafından sergilenen fiziksel bir özelliktir. Süspansiyon ve emülsiyonların formüllerini optimize etmekte kullanılabilir ve uzun süreli kararlılığın tahmininde de yardımcı olur.

Bir partikül yüzeyinde net yükün oluşturulması çevredeki temas bölgesindeki iyonların dağılımını etkiler ve yüzeye yakın olan zıt iyonların (partiküle zıt yükte olan iyonlar) konsantrasyonunun artmasına sebep olur. Bu nedenle, her partikülün çevresinde bir “elektriksel çiftli katman” mevcuttur.

Her partikülün etrafında iki kısımdan oluşan elektriksel çiftli katmanlar; iyonların kuvvetli bir şekilde bağlandığı bir iç katman (Stern katman) ve iyonların daha gevşek olduğu bir dış (difüze) bölgedir. Bu difüze bölge içinde, her partikülün tek bir varlık gibi davrandığı kavramsal bir sınır bulunmaktadır. Bu sınırdaki potansiyel “zeta potansiyeli”dir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5 Zeta potansiyelinin şematik gösterimi (Gürbüz, 2007)

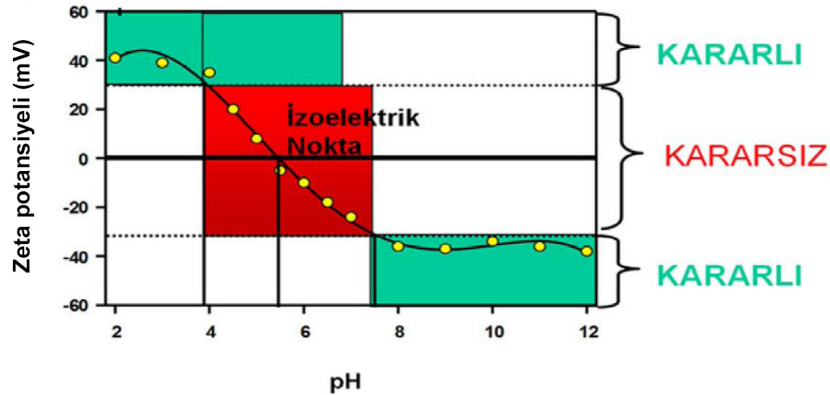
Zeta potansiyelinin büyüklüğü, koloidal sistemin kararlılığının bir göstergesidir. Eğer süspansiyondaki tüm parçacıklar büyük bir eksi yada artı zeta potansiyeline sahip ise, birbirlerini itmeye meyillidirler ve böylece parçacıkların bir araya gelme eğilimleri

bulunmayacaktır. Değerin düşürülmesi, parçacıkların bir araya gelmelerini ve floküle olmalarına olanak sağlar. Flokülasyonun en yüksek değeri zeta potansiyeli sıfırken görülür.

Bir süspansiyon içinde negatif zeta potansiyeline sahip bir partikül düşünelim. Eğer bu süspansiyona daha fazla alkali ilave edilirse, partiküller daha fazla negatif yüklenme eğilimine gösterirler. Eğer bu süspansiyona asit ilave edilirse, bir süre sonra yükün nötralize olacağı bir noktaya ulaşılabacaktır. Daha fazla asit ilavesi, pozitif yükün oluşmasına sebep olur.

Bu nedenle bir zeta potansiyeline karşı çizilen pH eğrisi düşük pH değerlerinde artı, yüksek pH değerlerinde ise düşük yada eksi değerde olacaktır. Eğrinin sıfır zeta potansiyelinden geçtiği bir nokta olması muhtemeldir. Bu noktaya izoelektrik nokta (İEN) denir ve pratik açıdan çok önemlidir. Bu nokta, normal olarak kolloidal sistemin en az kararlı olduğu noktadır (Şekil 4.6).

Kararlı ve kararsız süspansiyonlar arasındaki genel ayrıma çizgisi genellikle +30 veya -30 mV olarak alınır. Zeta potansiyeli +30 mV değerinden daha yüksek veya -30 mV değerinden daha düşük olan parçacıklar kararlı olarak kabul edilir (Gürbüz, 2007).



Şekil 4.6 İzoelektrik noktasının ve yayılmanın kararlı olmasının beklendiği pH değerlerini gösteren tipik bir zeta potansiyeline karşı pH grafiği (Gürbüz, 2007)

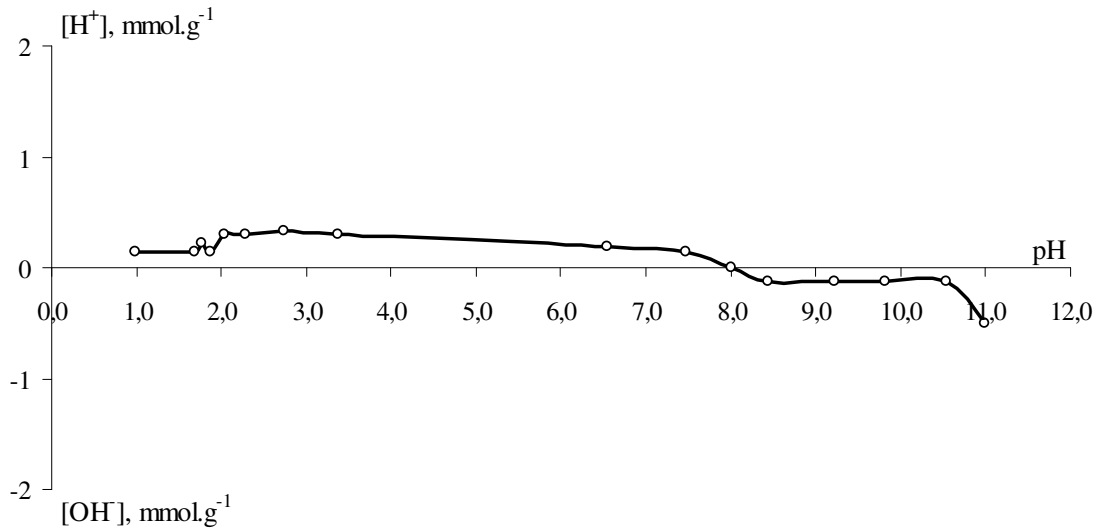
Ölçümler zeta potansiyeli ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. pH titrasyonu için hazırlanan örnekler pH değerleri okunduktan sonra enjektör yardımıyla zeta sizer cihazına enjekte edilmiş ve pH değişimiyle zeta potansiyeli değerleri tespit edilmiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

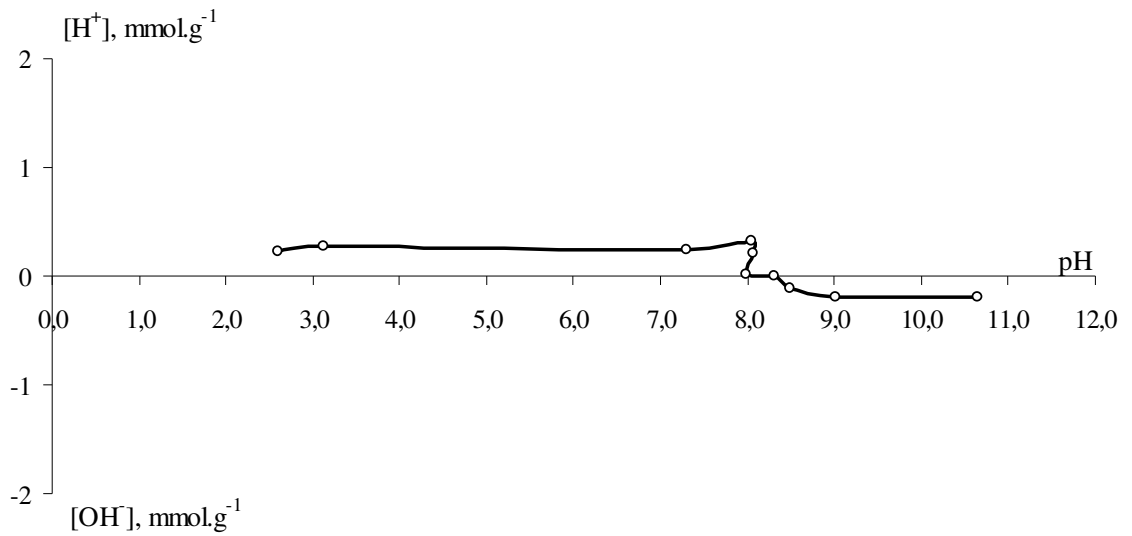
5.1 pH Titrasyonu

pH titrasyonu ile sulu çözeltideki kolloidal parçacıkların yüzey yükleri ve iyon değişirme özellikleri belirleneceğinden adsorbanın karakterizasyonunun belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. pH titrasyon eğrilerinin apsisi kestiği noktada adsorban yüzeyinin net yüzey yükü sıfırdır.

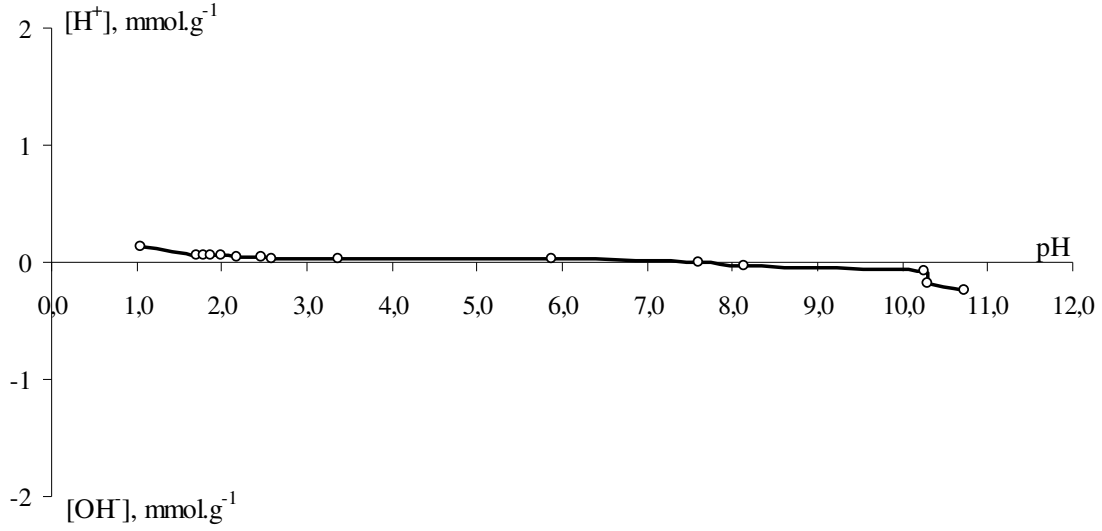
Granüler aktif karbon, XAD-4, CMSt/DVB adsorbanlarının pH titrasyon eğrileri sırasıyla Şekil 5.1, Şekil 5.2 ve Şekil 5.3' te verilmiştir.



Şekil 5.1 GAC pH titrasyon eğrisi (Duranoğlu Gülbayır, 2008)



Şekil 5.2 XAD-4 pH titrasyon eğrisi



Şekil 5.3 CMSt/DVB pH titrasyon eğrisi

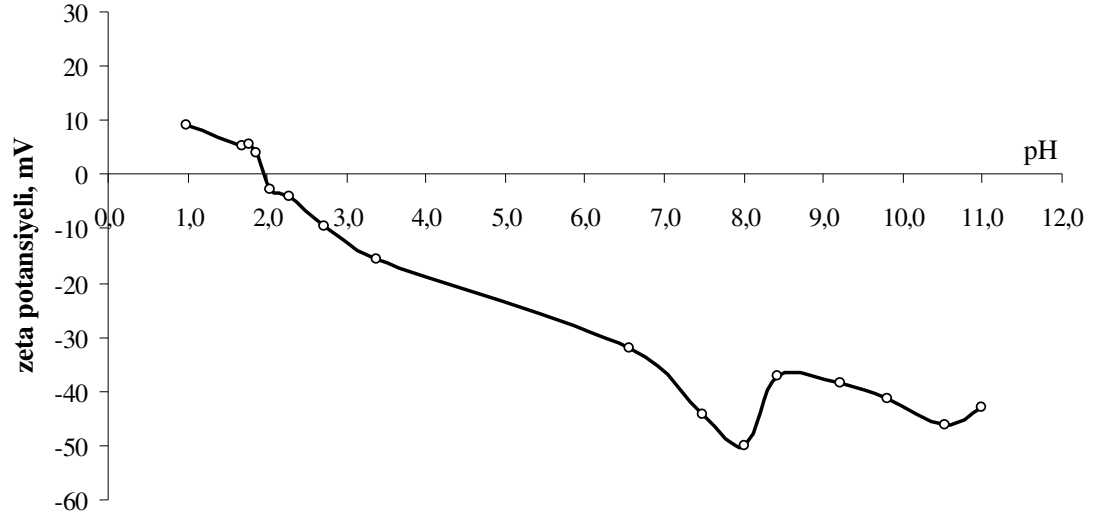
Granüler aktif karbon, XAD-4 ve CMSt/DVB adsorbanlarının pH titrasyon eğrilerinin pH eksenlerini sırasıyla 8,00, 8,30 ve 7,60' ta kestiği görülmektedir. Bu pH değerlerinde adsorbanların net yüzey yükleri sıfırdır.

5.2 Zeta Potansiyeli

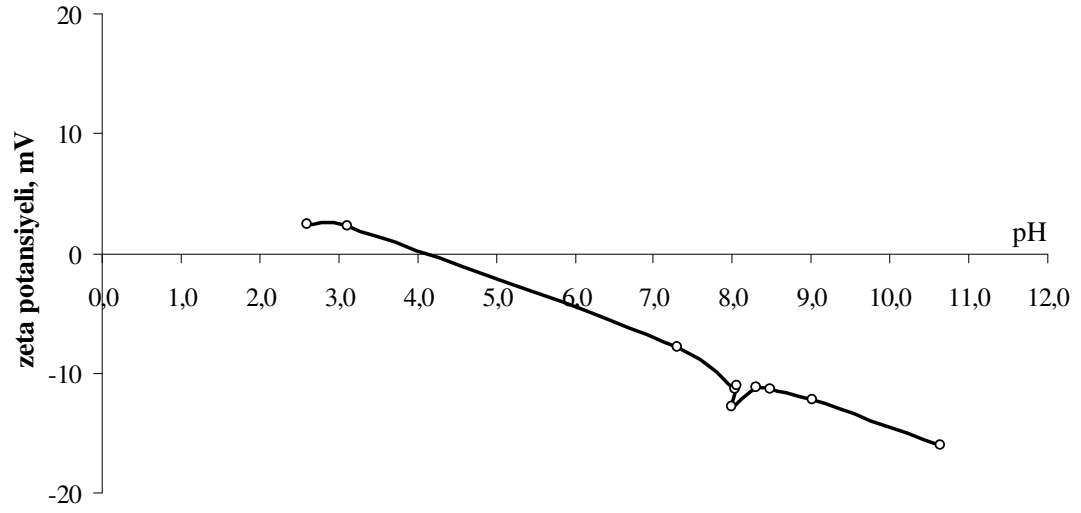
Katı-sıvı arasındaki yüzey özelliklerini belirlemede kullanılan zeta potansiyeli elektrokinetik özelliklerin tanımlanmasında sıklıkla kullanılmaktadır. Eğrinin pH eksenini kestiği nokta izoelektrik nokta (İEN) olarak adlandırılır ve bu noktada katı-sıvı arasındaki yüzey yüksüzdür. pH' ın izoelektrik noktadan büyük olduğu durumlarda yüzey negatif yüklüdür ve adsorban katyon tutma özelliğine sahiptir. Bunun tersi durumunda yüzey pozitif yüklüdür ve adsorban anyon tutma özelliğine sahiptir.

Granüler aktif karbon, XAD-4 ve CMSt/DVB adsorbanlarına ait zeta potansiyel grafikleri sırasıyla Şekil 5.4, Şekil 5.5 ve Şekil 5.6' da görülmektedir.

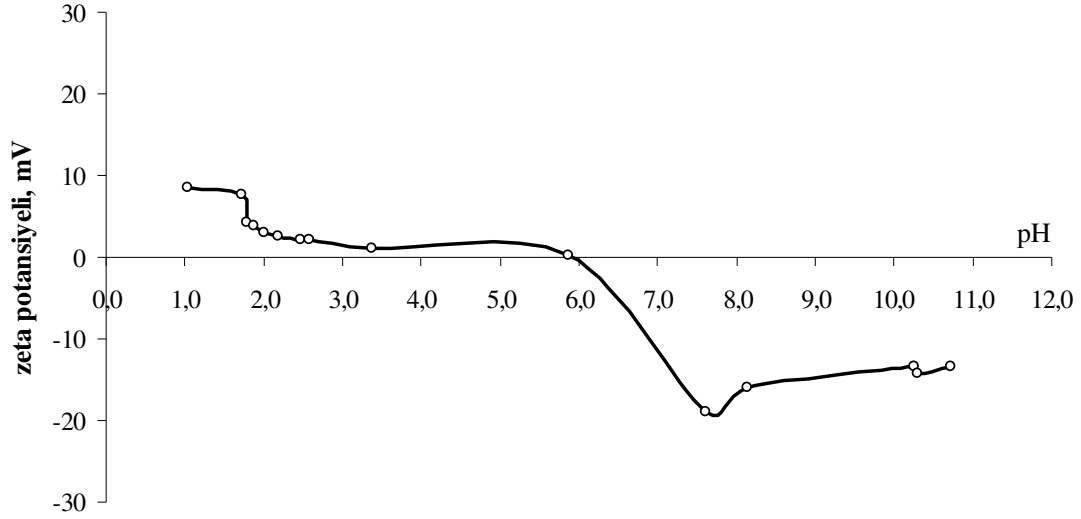
Görüldüğü gibi granüler aktif karbon, XAD-4 ve CMSt/DVB adsorbanlarının zeta potansiyel eğrileri pH eksenlerini sırasıyla 1,97, 4,07 ve 5,89' da kesmektedir. Buna göre adsorban yüzeyleri belirtilen pH değerlerinin solunda pozitif yüklü iken sağında ise negatif yüklüdür.



Şekil 5.4 GAC zeta potansiyeli eğrisi (Duranoğlu Gülbayır, 2008)



Şekil 5.5 XAD-4 zeta potansiyeli eğrisi



Şekil 5.6 CMSt/DVB zeta potansiyeli eğrisi

5.3 Sıfır Yük Noktası (SYN) ve İzoelektrik Nokta (İEN)

Zeta potansiyeli ölçümlerinden elde edilen izoelektrik nokta (İEN) adsorbanın dış yüzey yükünü, pH titrasyonundan elde edilen sıfır yük noktası (SYN) ise adsorbanın iç ve dış toplam yükünü ifade eder. SYN ile İEN arasındaki fark yüzey yük dağılımının ölçümünü verir (Ganbold, 2005). Bu farkın büyük olması partikül dış yüzeyinin iç yüzeye göre daha negatif yüklü olduğunu gösterir. Farkın düşük olması ise yüzey yüklerinin homojen dağılımda olduğunu gösterir (Strelko ve Malik, 2002). Çizelge 5.1'de adsorbanların elektrokimyasal özellikleri verilmektedir.

Çizelge 5.1 Adsorbanların elektrokimyasal özellikleri

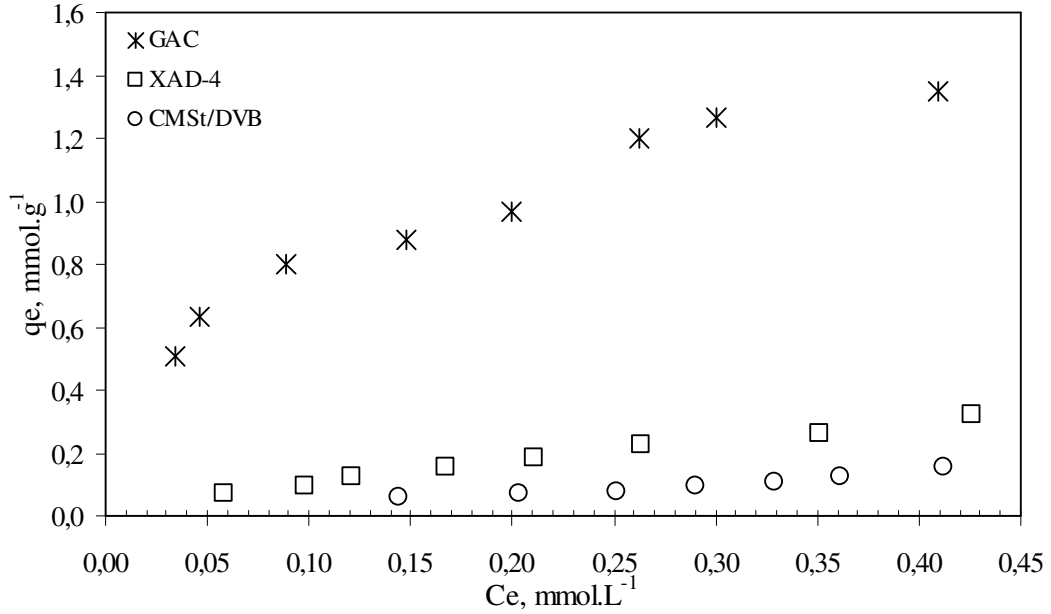
Adsorban	SYN	İEN	SYN - İEN
Granüler Aktif Karbon	8,0	1,97	6,03
XAD-4	8,3	4,07	4,23
CMSt/DVB	7,60	5,89	1,71

SYN-İEN farkının en fazla olduğu adsorban granüler aktif karbon olarak görülmektedir. Buna göre granüler aktif karbonun dış yüzeyinin, iç yüzeyine oranla daha negatif yüklü olduğu söylenebilir. SYN-İEN farkının en düşük olduğu adsorban olan CMSt/DVB' nin yüzey yük dağılımının ise diğer iki adsorbana göre daha homojen olduğu görülebilmektedir.

5.4 Adsorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

5.4.1 2-Klorofenol Adsorpsiyonunun Değerlendirilmesi

2-klorofenol adsorpsiyonunda kullanılan adsorbanlar için, denge konsantrasyonuna karşı adsorpsiyon kapasitesini içeren grafik Şekil 5.7’de görülmektedir.

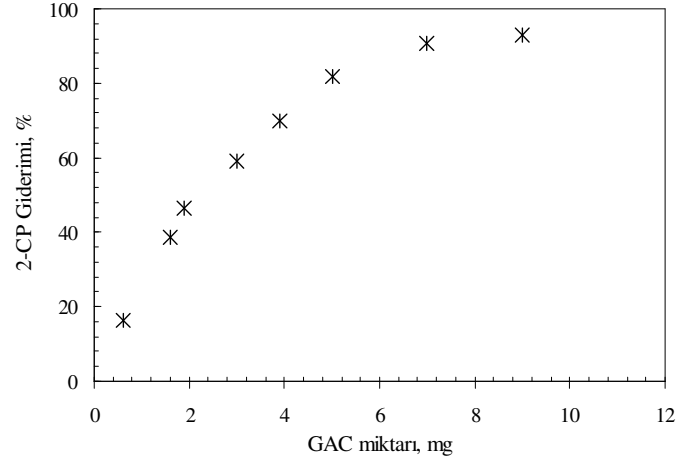


Şekil 5.7 Farklı adsorbanlar kullanılarak 2-CP giderimi

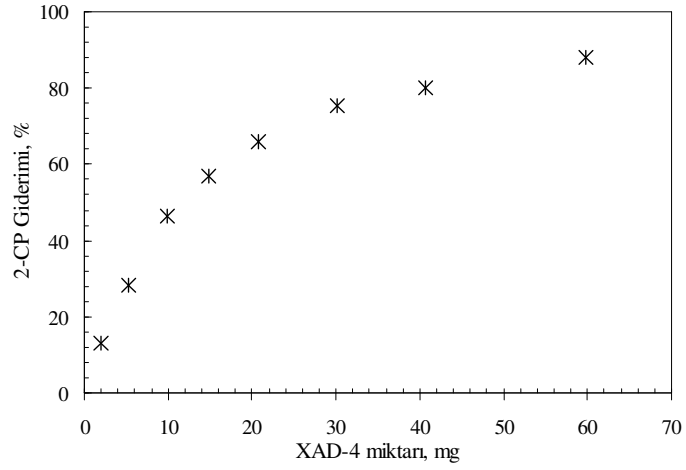
2-klorofenol adsorpsiyonu için granüler aktif karbon, Amberlit XAD-4 ve CMSt/DVB adsorbanlarının adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla $173,56 \text{ mg.g}^{-1}$, $41,14 \text{ mg.g}^{-1}$ ve $20,57 \text{ mg.g}^{-1}$ dir. Buna göre adsorbanların 2-klorofenol seçicilikleri $\text{GAC} > \text{Amberlit XAD-4} > \text{CMSt/DVB}$ şeklindedir.

Şekil 5.8, Şekil 5.9 ve Şekil 5.10’ da sırasıyla GAC, XAD-4 ve CMSt/DVB miktarlarına karşı giderilen 2-klorofenol yüzdeleri verilmiştir.

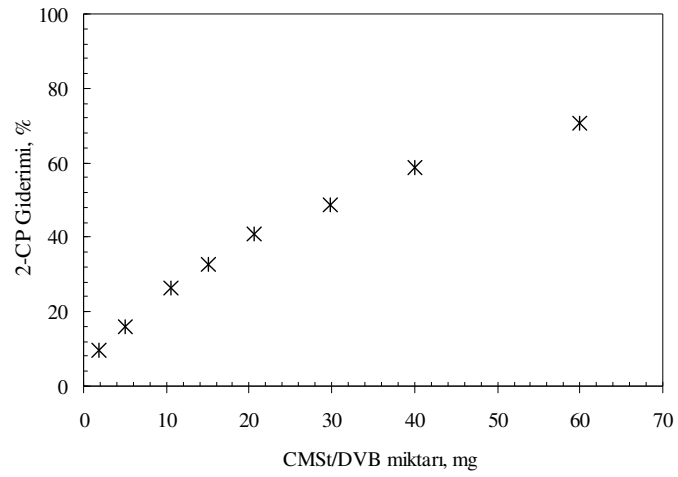
Görüldüğü gibi 2-klorofenol gideriminde en yüksek yüzde 93,06 ile granüler aktif karbona aittir. Bunu %88,16 ile Amberlit XAD-4 ve %70,61 ile CMSt/DVB takip etmektedir.



Şekil 5.8 GAC ile giderilen 2-CP miktarı (%)



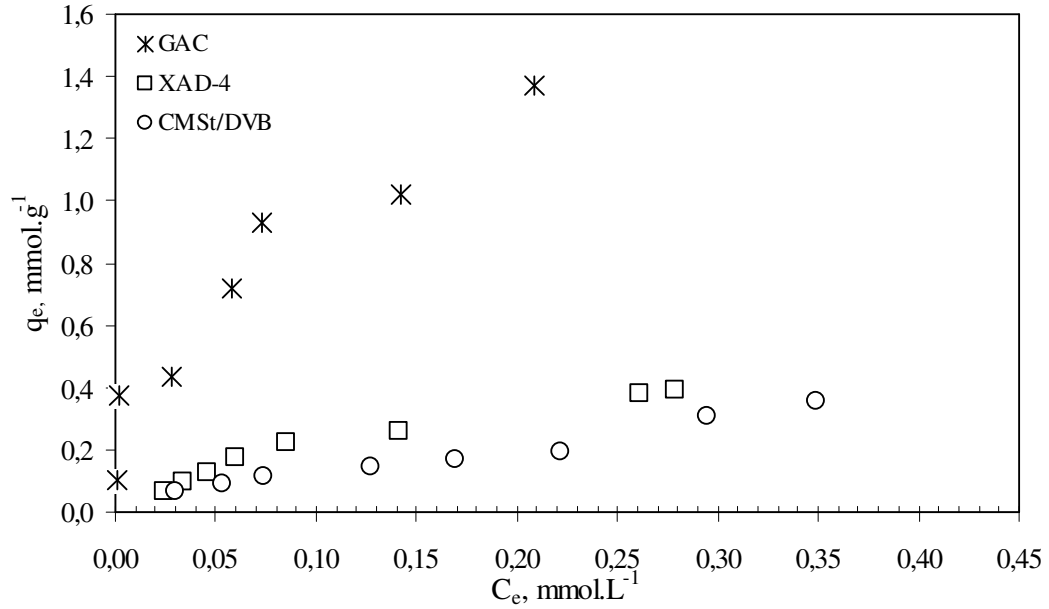
Şekil 5.9 XAD-4 ile giderilen 2-CP miktarı (%)



Şekil 5.10 CMSt/DVB ile giderilen 2-CP miktarı (%)

5.4.2 2,4-Diklorofenol Adsorpsiyonunun Değerlendirilmesi

2,4-diklorofenol adsorpsiyonunda kullanılan adsorbanlar için, denge konsantrasyonuna karşı adsorpsiyon kapasitesini içeren grafik Şekil 5.11' de görülmektedir.

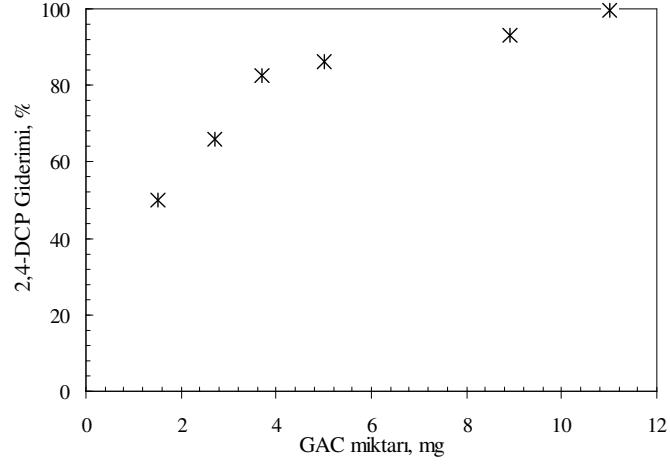


Şekil 5.11 Farklı adsorbanlar kullanılarak 2,4-DCP giderimi

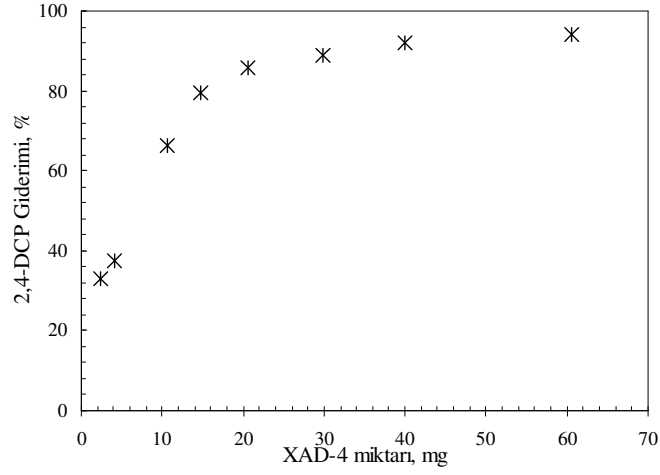
2,4-diklorofenol adsorpsiyonu için granüler aktif karbon, Amberlit XAD-4 ve CMSt/DVB adsorbanlarının adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 223,31 mg.g⁻¹, 63,57 mg.g⁻¹ ve 58,68 mg.g⁻¹ dir. Buna göre adsorbanların 2,4-diklorofenol seçicilikleri ise GAC > Amberlit XAD-4 > CMSt/DVB şeklindedir.

Şekil 5.12, Şekil 5.13 ve Şekil 5.14' te sırasıyla GAC, XAD-4 ve CMSt/DVB miktarlarına karşı giderilen 2,4-diklorofenol yüzdeleri görülmektedir.

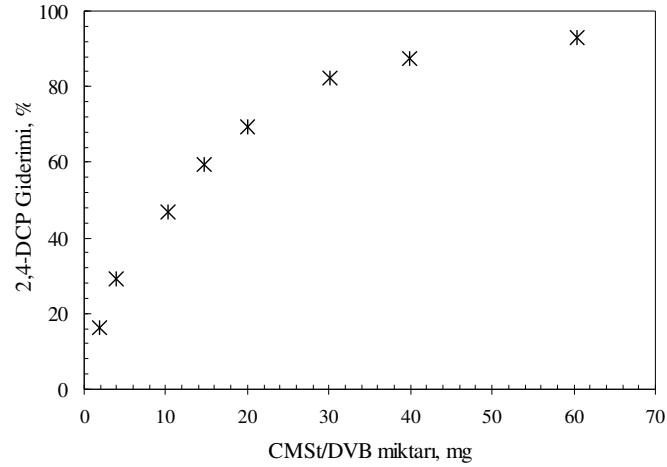
Görüldüğü gibi 2,4-diklorofenol gideriminde en yüksek yüzde 99,76 ile granüler aktif karbona aittir. Bunu %94,24 ile Amberlit XAD-4 ve %92,14 ile CMSt/DVB takip etmektedir.



Şekil 5.12 GAC ile giderilen 2,4-DCP miktarı (%)



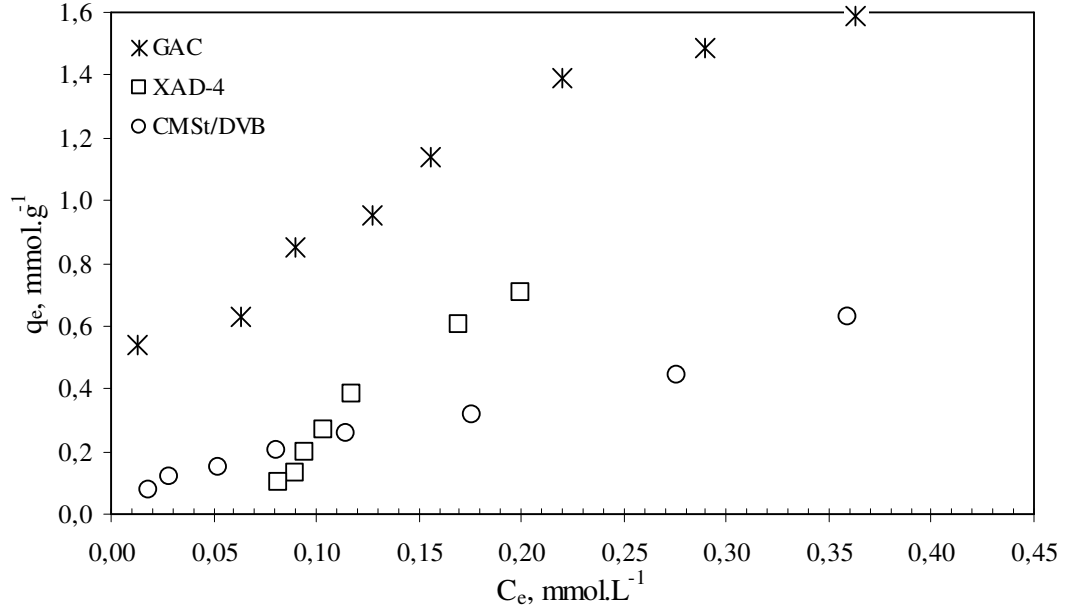
Şekil 5.13 XAD-4 ile giderilen 2,4-DCP miktarı (%)



Şekil 5.14 CMSt/DVB ile giderilen 2,4-DCP miktarı (%)

5.4.3 2,4,6-Triklorofenol Adsorpsiyonunun Değerlendirilmesi

2,4,6-triklorofenol adsorpsiyonunda kullanılan adsorbanlar için, denge konsantrasyonuna karşı adsorpsiyon kapasitesini içeren grafik Şekil 5.15' te görülmektedir.

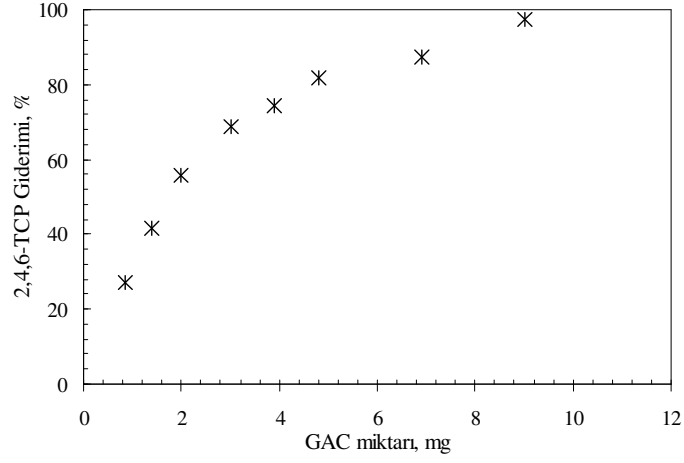


Şekil 5.15 Farklı adsorbanlar kullanılarak 2,4,6-TCP giderimi

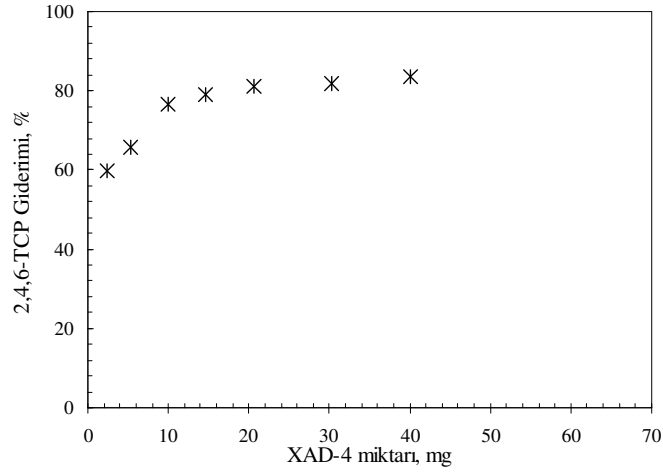
2,4,6-triklorofenol adsorpsiyonu için granüler aktif karbon, Amberlit XAD-4 ve CMSt/DVB adsorbanlarının adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 313,94 mg.g⁻¹, 140,19 mg.g⁻¹ ve 124,39 mg.g⁻¹ dir. Buna göre adsorbanların 2,4,6-triklorofenol seçicilikleri ise GAC > Amberlit XAD-4 > CMSt/DVB şeklindedir.

Şekil 5.16, Şekil 5.17 ve Şekil 5.18' de sırasıyla GAC, XAD-4 ve CMSt/DVB miktarlarına karşı giderilen 2,4,6-triklorofenol yüzdeleri görülmektedir.

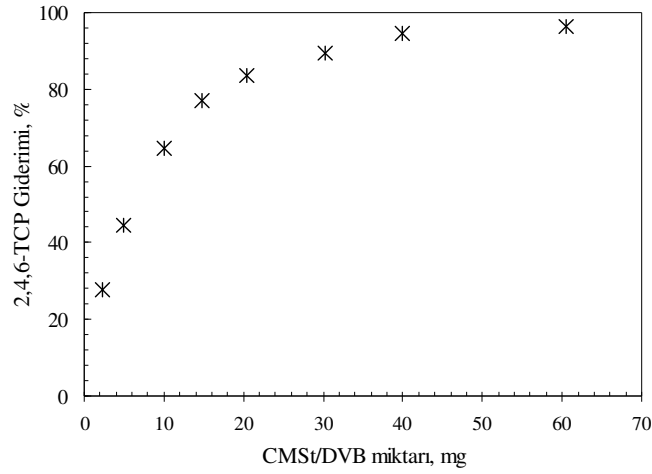
Görüldüğü gibi 2,4,6-triklorofenol gideriminde en yüksek yüzde 97,39 ile granüler aktif karbona aittir. Bunu %96,38 ile CMSt/DVB ve %83,53 ile Amberlit XAD-4 takip etmektedir.



Şekil 5.16 GAC ile giderilen 2,4,6-TCP miktarı (%)



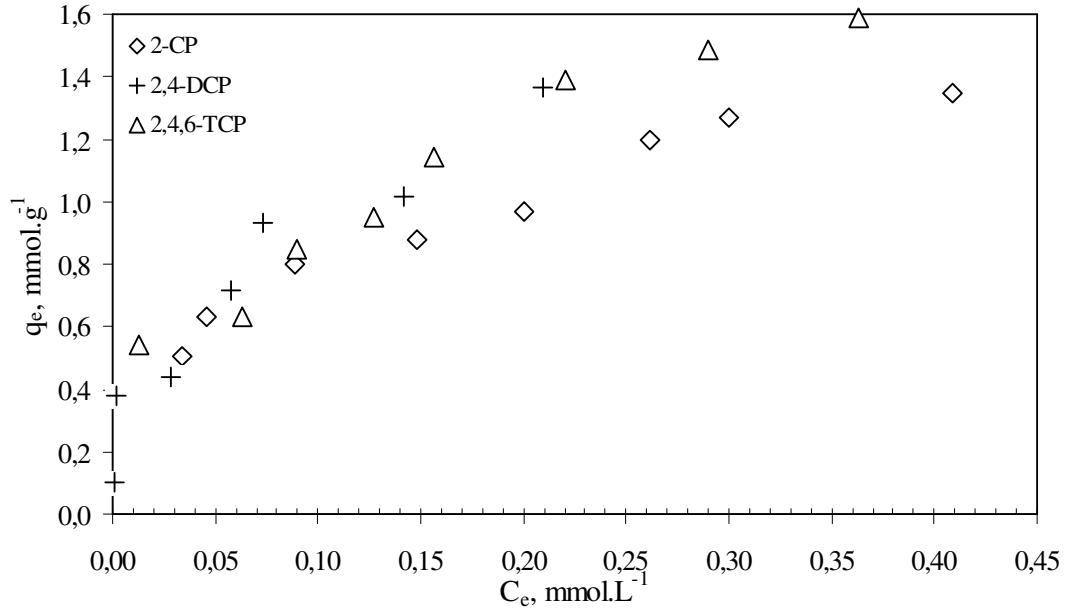
Şekil 5.17 XAD-4 ile giderilen 2,4,6-TCP miktarı (%)



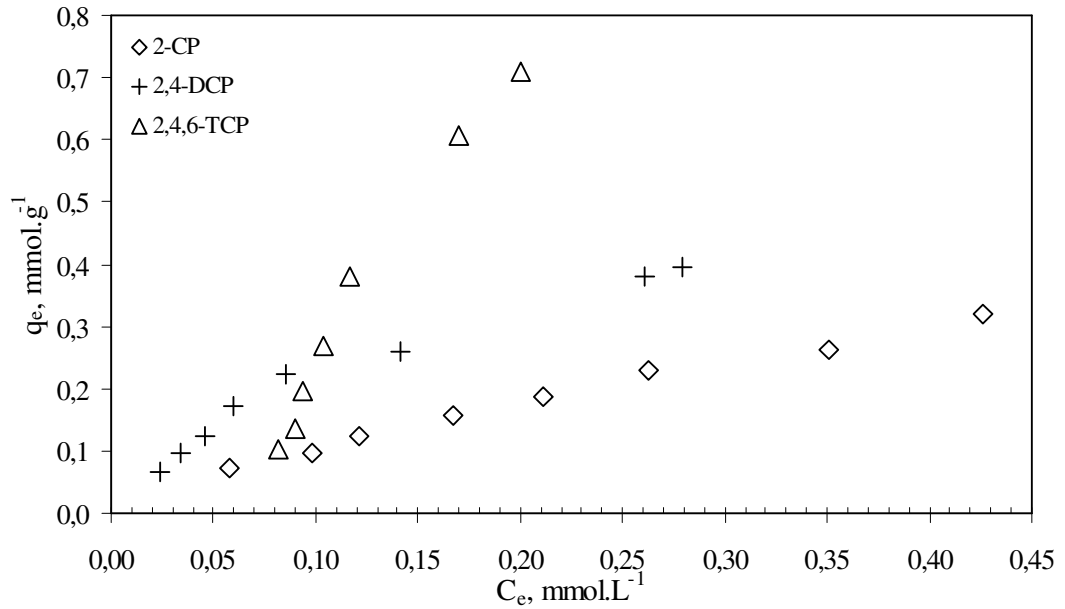
Şekil 5.18 CMSt/DVB ile giderilen 2,4,6-TCP miktarı (%)

5.4.4 Adsorbanlara Göre Adsorpsiyonların Değerlendirilmesi

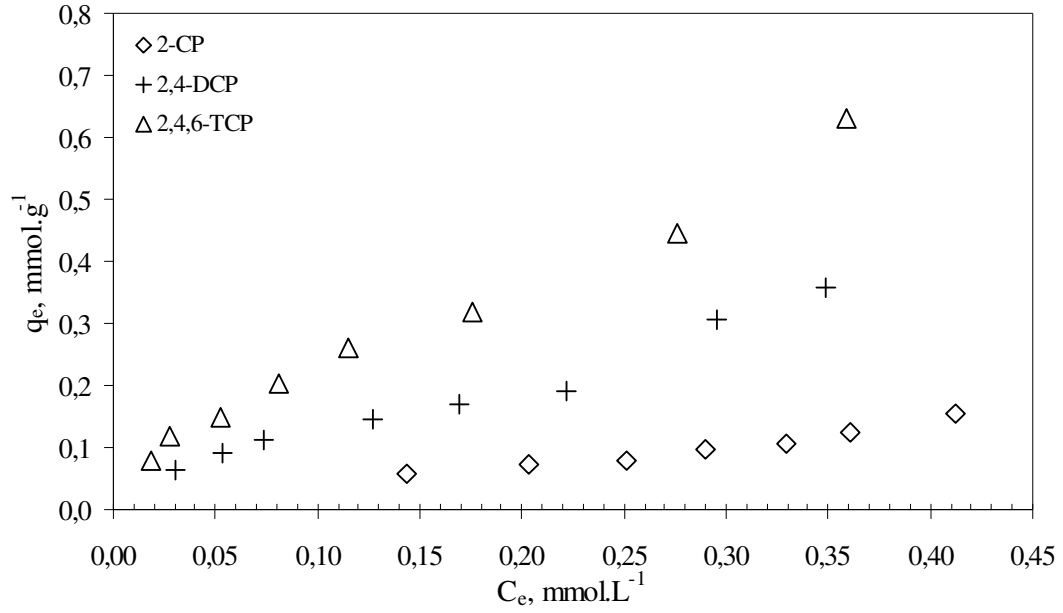
Granüler aktif karbon, Amberlit XAD-4 ve CMSt/DVB adsorbanlarına ait klorofenol adsorpsiyon eğrileri sırasıyla Şekil 5.19, Şekil 5.20 ve Şekil 5.21’de görülmektedir.



Şekil 5.19 GAC ile klorofenollerin giderimi



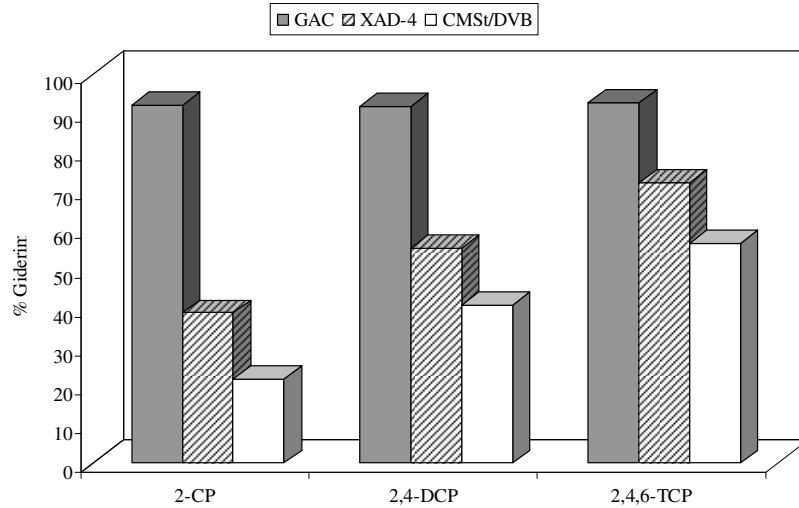
Şekil 5.20 XAD-4 ile klorofenollerin giderimi



Şekil 5.21 CMSSt/DVB ile klorofenollerin giderimi

2-klorofenol, 2,4,-diklorofenol ve 2,4,6-triklorofenol gideriminde adsorban kapasiteleri granüler aktif karbon için sırasıyla 173,56; 223,31 ve 313,94 mg.g⁻¹, Ambelit XAD-4 için 41,14; 63,57 ve 140,19 mg.g⁻¹ ve CMSSt/DVB için 20,57, 58,68 ve 124,39 mg.g⁻¹ dir. Adsorbanların klorofenol seçicilikleri 2,4,6-triklorofenol > 2,4-diklorofenol > 2-klorofenol şeklindedir.

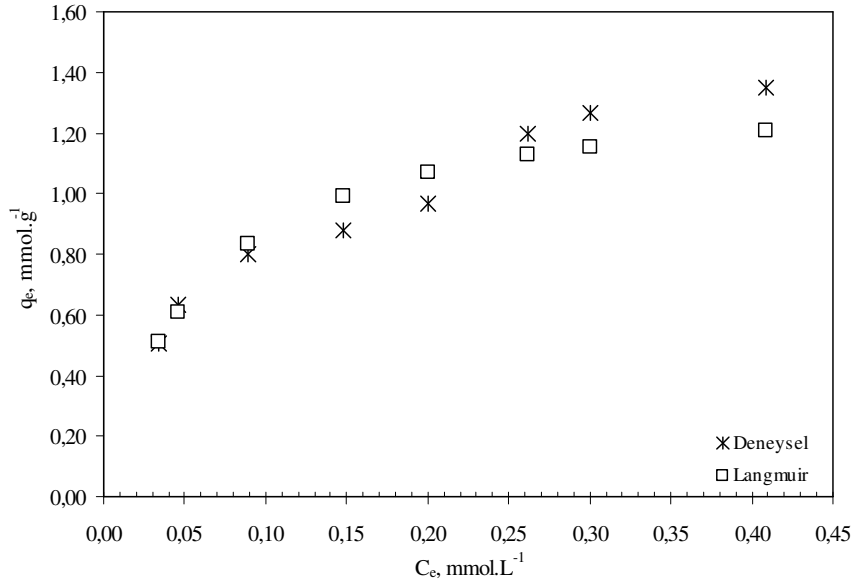
Yapılan çalışmaya göre en fazla giderimin aktif karbon ile sağlandığı görülmüştür. Aktif karbon ile % 91-92 giderim veriminin sağlandığı aktif karbon miktarına göre diğer adsorbanların verimleri Şekil 5.22' de verilmiştir.



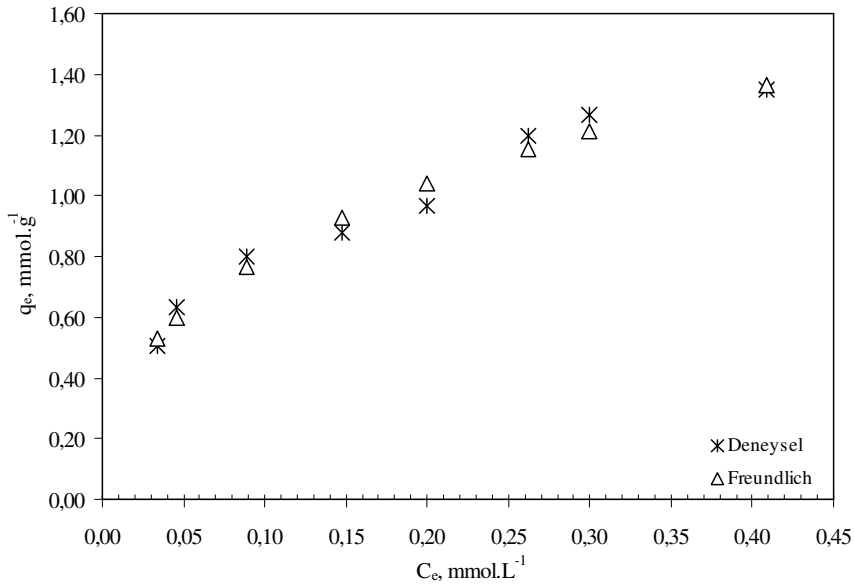
Şekil 5.22 Klorofenollerin gideriminde adsorbanların verimleri

5.4.5 2-Klorofenol Adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich İzotermi ile Değerlendirilmesi

Granüler aktif karbon kullanılarak gerçekleştirilen 2-klorofenol adsorpsiyonunun Langmuir (Şekil 5.23) ve Freundlich (Şekil 5.24) İzotermi ile uyumluluğu incelenmiştir.



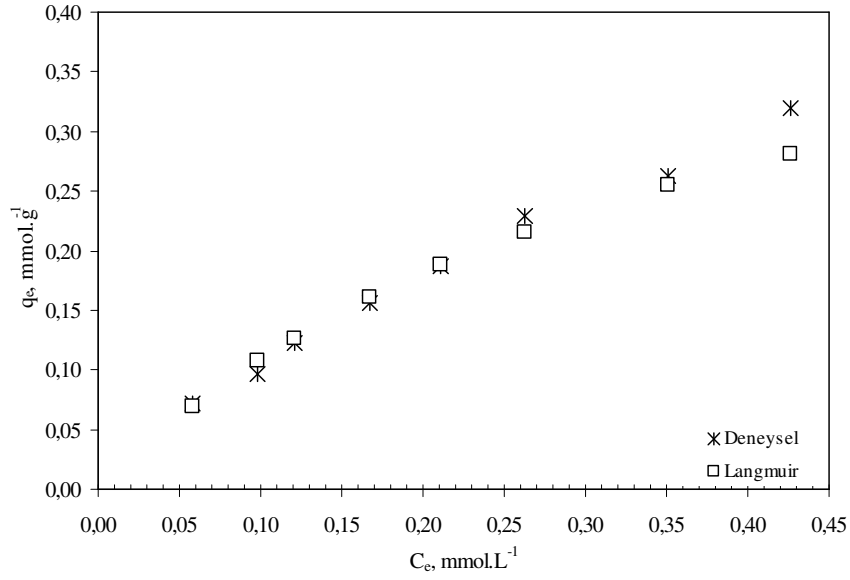
Şekil 5.23 Granüler aktif karbon ile 2-CP adsorpsiyonu ve Langmuir izotermi



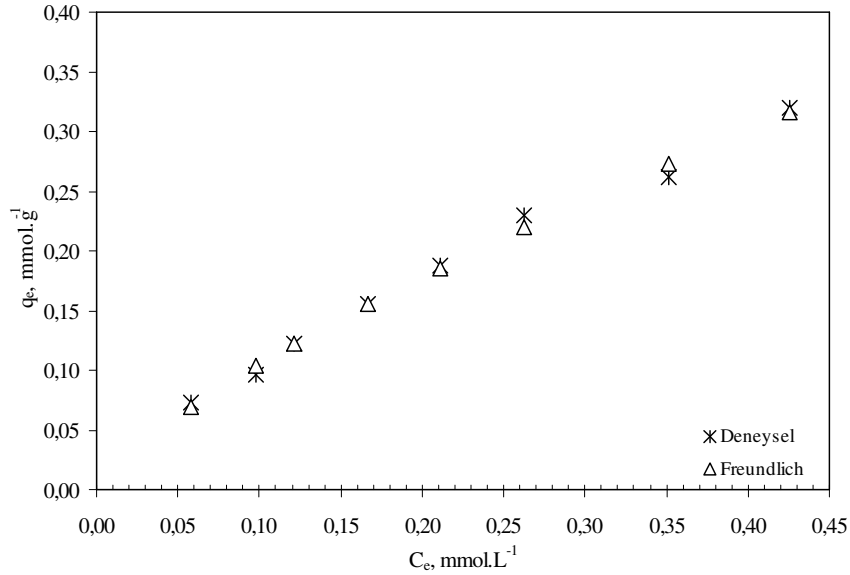
Şekil 5.24 Granüler aktif karbon ile 2-CP adsorpsiyonu ve Freundlich izotermi

İzotermilerin regresyon katsayıları ($R_L^2=0,96$, $R_F^2=0,97$) kıyaslandığında granüler aktif karbon ile gerçekleştirilen 2-klorofenol adsorpsiyonunun Freundlich izotermi ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Amberlit XAD-4 kullanılarak gerçekleştirilen 2-klorofenol adsorpsiyonunun Langmuir (Şekil 5.25) ve Freundlich (Şekil 5.26) İzotermi ile uyumluluğu incelenmiştir.



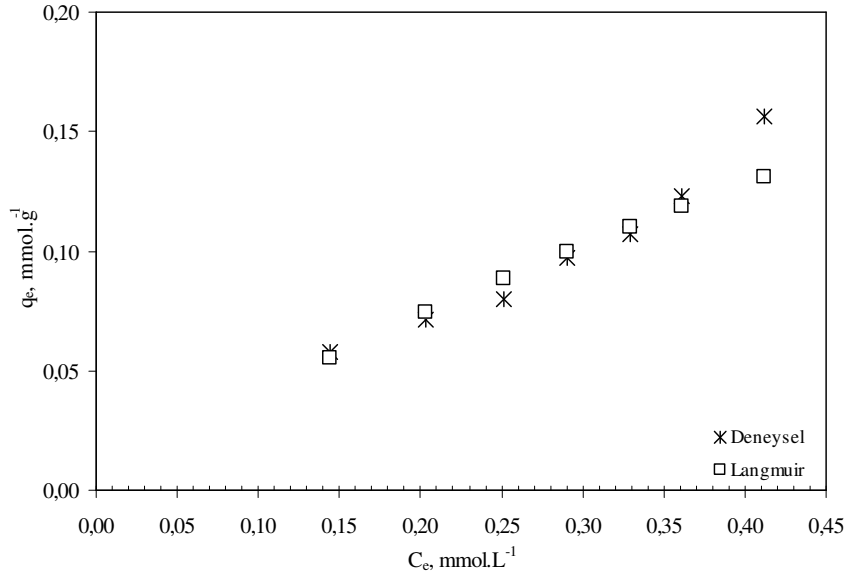
Şekil 5.25 XAD-4 ile 2-CP adsorpsiyonu ve Langmuir izotermi



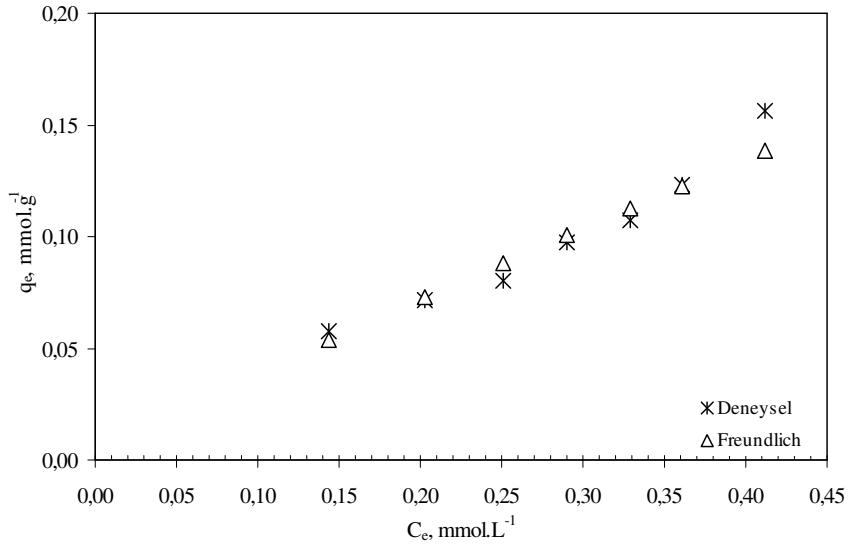
Şekil 5.26 XAD-4 ile 2-CP adsorpsiyonu ve Freundlich izotermi

İzotermilerin regrasyon katsayıları ($R_L^2=0,98$, $R_F^2=0,99$) kıyaslandığında Amberlit XAD-4 ile gerçekleştirilen 2-klorofenol adsorpsiyonunun Freundlich izotermi ile uyumlu olduğu görülmektedir.

CMSt/DVB kullanılarak gerçekleştirilen 2-klorofenol adsorpsiyonunun Langmuir (Şekil 5.27) ve Freundlich (Şekil 5.28) İzotermi ile uyumluluğu incelenmiştir.



Şekil 5.27 CMSt/DVB ile 2-CP adsorpsiyonu ve Langmuir izotermi

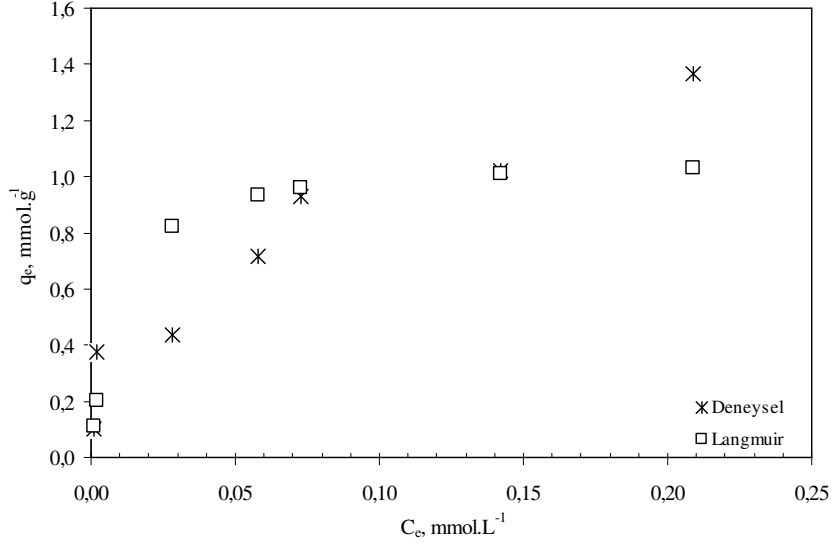


Şekil 5.28 CMSt/DVB ile 2-CP adsorpsiyonu ve Freundlich izotermi

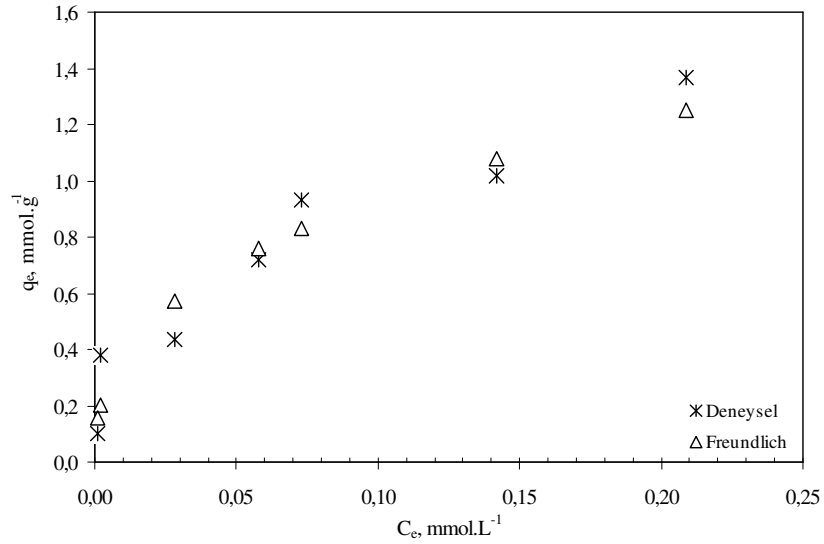
İzotermilerin regresyon katsayıları ($R_L^2=0,94$, $R_F^2=0,95$) kıyaslandığında CMSt/DVB ile gerçekleştirilen 2-klorofenol adsorpsiyonunun Freundlich izotermi ile uyumlu olduğu görülmektedir.

5.4.6 2,4-Diklorofenol Adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich İzotermi ile Değerlendirilmesi

Granüler aktif karbon kullanılarak gerçekleştirilen 2,4-diklorofenol adsorpsiyonunun Langmuir (Şekil 5.29) ve Freundlich (Şekil 5.30) İzotermi ile uyumluluğu incelenmiştir.



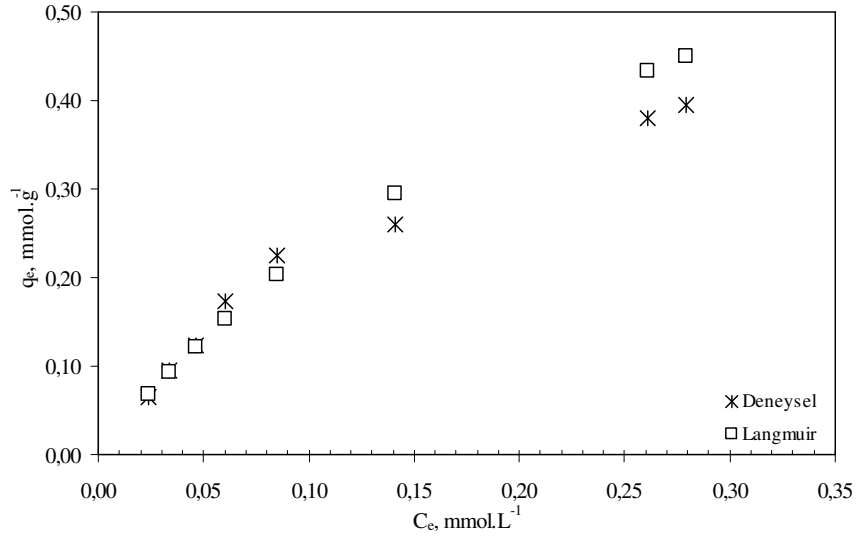
Şekil 5.29 Granüler aktif karbon ile 2,4-DCP adsorpsiyonu ve Langmuir izotermi



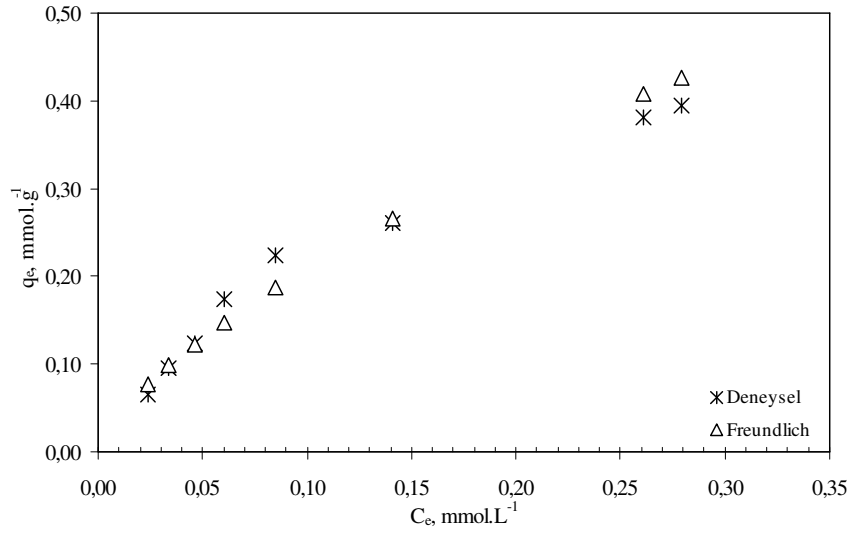
Şekil 5.30 Granüler aktif karbon ile 2,4-DCP adsorpsiyonu ve Freundlich izotermi

İzotermilerin regresyon katsayıları ($R_L^2=0,88$, $R_F^2=0,85$) kıyaslandığında granüler aktif karbon ile gerçekleştirilen 2,4-diklorofenol adsorpsiyonunun Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Amberlit XAD-4 kullanılarak gerçekleştirilen 2,4-diklorofenol adsorpsiyonunun Langmuir (Şekil 5.31) ve Freundlich (Şekil 5.32) İzotermi ile uyumluluğu incelenmiştir.



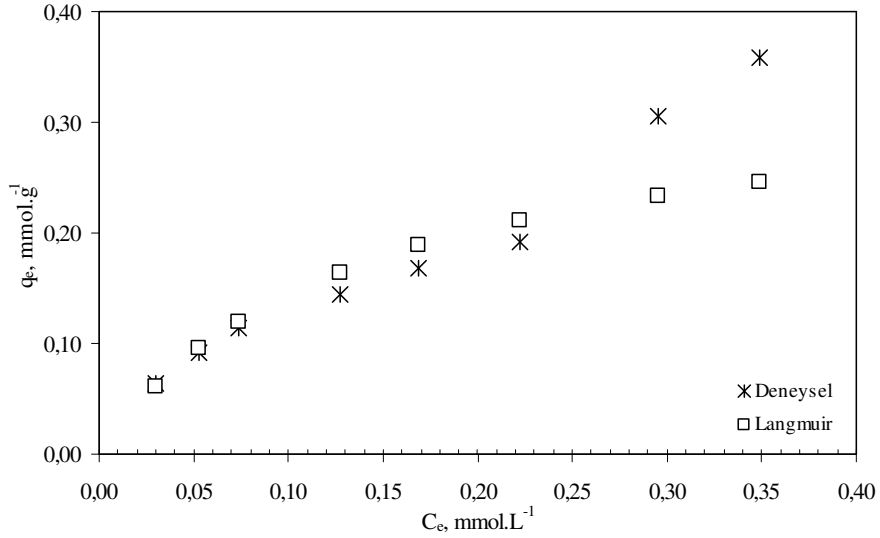
Şekil 5.31 XAD-4 ile 2,4-DCP adsorpsiyonu ve Langmuir izotermi



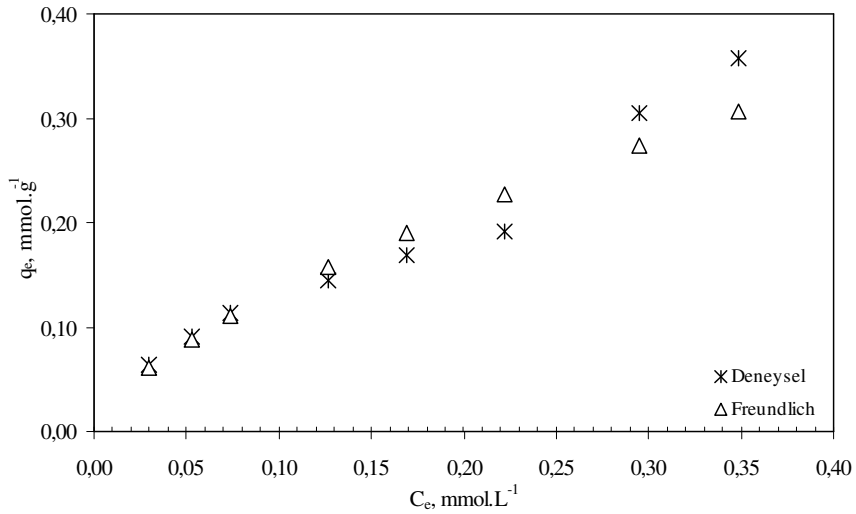
Şekil 5.32 XAD-4 ile 2,4-DCP adsorpsiyonu ve Freundlich izotermi

İzotermilerin regresyon katsayıları ($R_L^2=0,99$, $R_F^2=0,96$) kıyaslandığında Amberlit XAD-4 ile gerçekleştirilen 2,4-diklorofenol adsorpsiyonunun Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu görülmektedir.

CMSt/DVB kullanılarak gerçekleştirilen 2,4-diklorofenol adsorpsiyonunun Langmuir (Şekil 5.33) ve Freundlich (Şekil 5.34) İzotermleri ile uyumluluğu incelenmiştir.



Şekil 5.33 CMSt/DVB ile 2,4-DCP adsorpsiyonu ve Langmuir izotermi

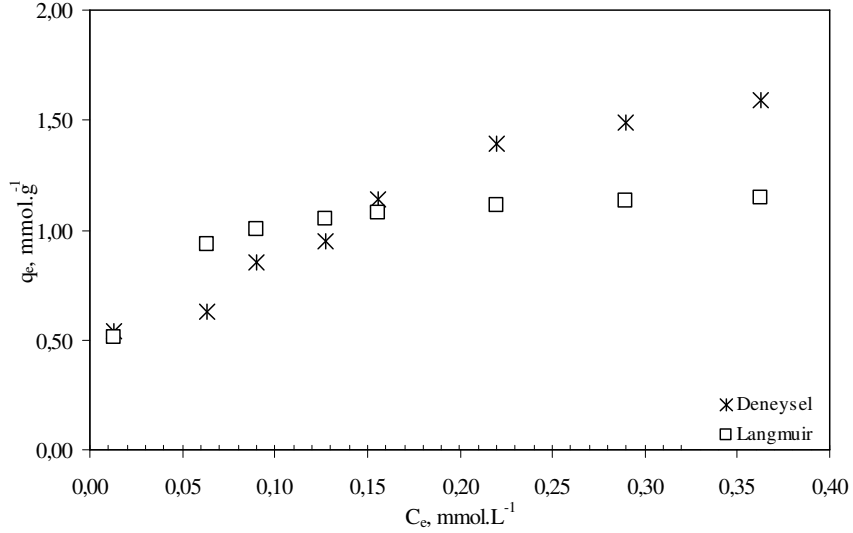


Şekil 5.34 CMSt/DVB ile 2,4-DCP adsorpsiyonu ve Freundlich izotermi

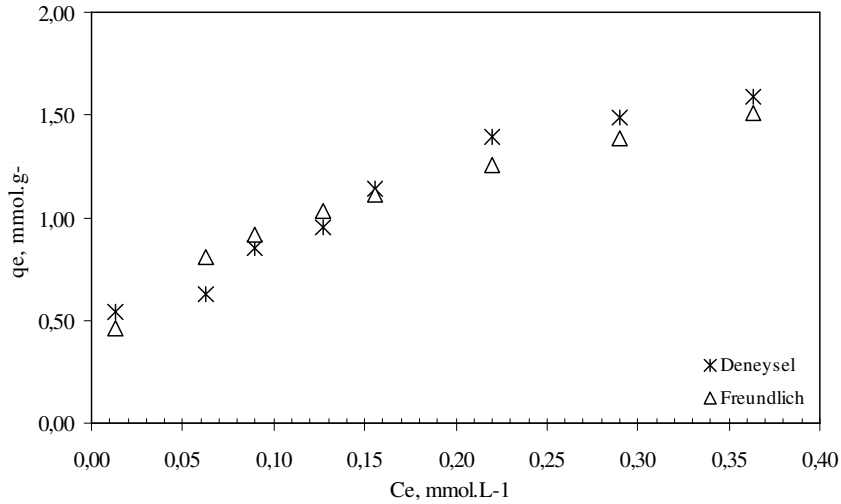
İzotermlerin regrasyon katsayıları ($R_L^2=0,962$, $R_F^2=0,961$) kıyaslandığında CMSt/DVB ile gerçekleştirilen 2,4-diklorofenol adsorpsiyonunun Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu görülmektedir.

5.4.7 2,4,6-Triklorofenol Adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich İzotermi ile Değerlendirilmesi

Granüler aktif karbon kullanılarak gerçekleştirilen 2,4,6-triklorofenol adsorpsiyonunun Langmuir (Şekil 5.35) ve Freundlich (Şekil 5.36) İzotermi ile uyumluluğu incelenmiştir.



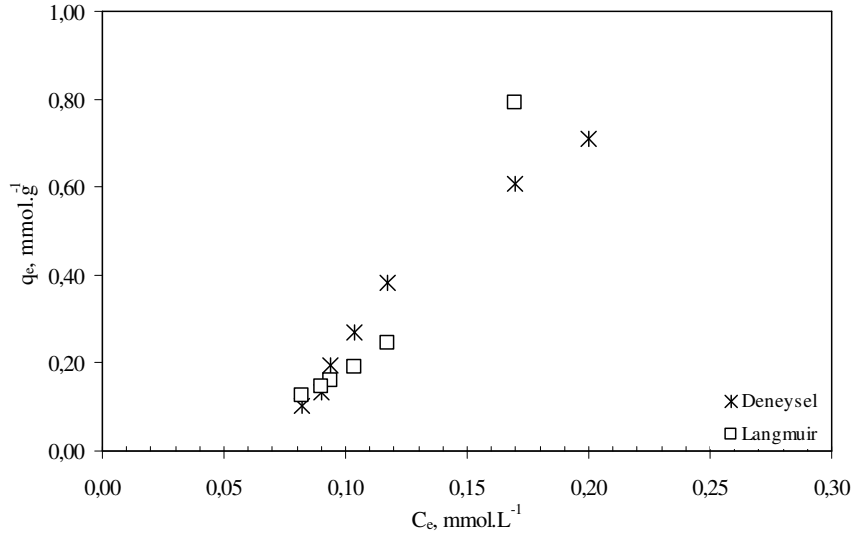
Şekil 5.35 Granüler aktif karbon ile 2,4,6-TCP adsorpsiyonu ve Langmuir izotermi



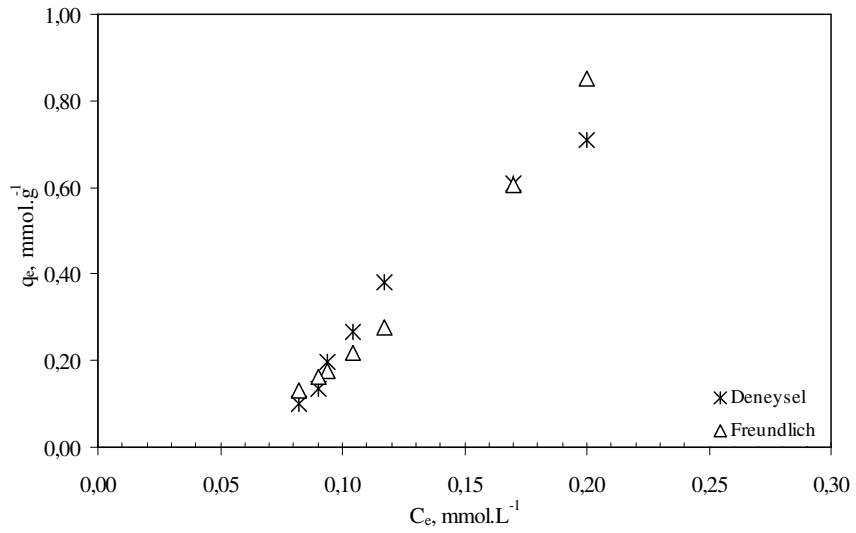
Şekil 5.36 Granüler aktif karbon ile 2,4,6-TCP adsorpsiyonu ve Freundlich izotermi

İzotermilerin regresyon katsayıları ($R_L^2=0,67$, $R_F^2=0,90$) kıyaslandığında granüler aktif karbon ile gerçekleştirilen 2,4,6-triklorofenol adsorpsiyonunun Freundlich izotermi ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Amberlit XAD-4 kullanılarak gerçekleştirilen 2,4,6-TCP adsorpsiyonunun Langmuir (Şekil 5.37) ve Freundlich (Şekil 5.38) İzotermleri ile uyumluluğu incelenmiştir.



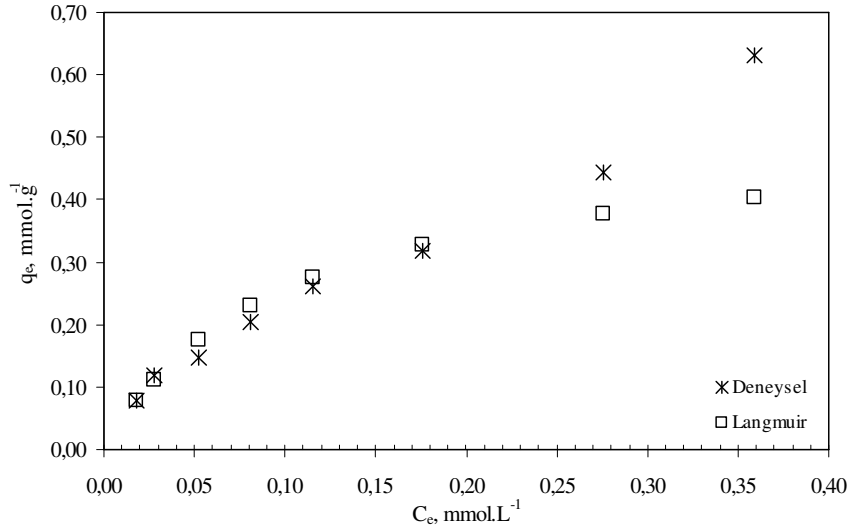
Şekil 5.37 XAD-4 ile 2,4,6-TCP adsorpsiyonu ve Langmuir izoterminin grafiği



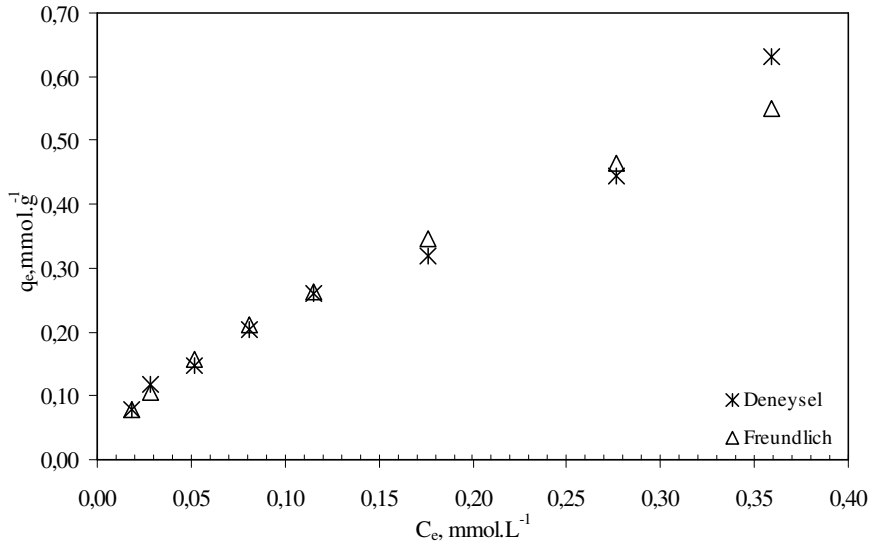
Şekil 5.38 XAD-4 ile 2,4,6-TCP adsorpsiyonu ve Freundlich izoterminin grafiği

İzotermlerin regresyon katsayıları ($R_L^2=0,81$, $R_F^2=0,91$) kıyaslandığında Amberlit XAD-4 ile gerçekleştirilen 2,4,6-triklorofenol adsorpsiyonunun Freundlich izoterminin grafiği ile uyumlu olduğu görülmektedir.

CMSSt/DVB kullanılarak gerçekleştirilen 2,4,6-triklorofenol adsorpsiyonunun Langmuir (Şekil 5.39) ve Freundlich (Şekil 5.40) İzotermi ile uyumluluğu incelenmiştir.



Şekil 5.39 CMSSt/DVB ile 2,4,6-TCP adsorpsiyonu ve Langmuir izotermi



Şekil 5.40 CMSSt/DVB ile 2,4,6-TCP adsorpsiyonu ve Freundlich izotermi

İzotermilerin regresyon katsayıları ($R_L^2=0,97$, $R_F^2=0,99$) kıyaslandığında CMSSt/DVB ile gerçekleştirilen 2,4,6-triklorofenol adsorpsiyonunun Freundlich izotermi ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Granüler aktif karbon, XAD-4 ve CMSt/DVB adsorbanları ile gerçekleştirilen klorofenol adsorpsiyonlarında deneysel olarak bulunan q_e ve C_e değerleri kullanılarak elde edilen Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerinin, izoterm sabitleri sırasıyla Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.2 Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri

	Adsorban	Q	b	R²
2-CP	GAC	1,38	17,17	0,96
	XAD-4	0,54	2,50	0,98
	CMSt/DVB	0,50	0,86	0,94
2,4-DCP	GAC	1,08	115,35	0,88
	XAD-4	0,96	3,15	0,99
	CMSt/DVB	0,34	7,32	0,96
2,4,6-TCP	GAC	1,20	56,69	0,67
	XAD-4	-0,20	-4,68	0,81
	CMSt/DVB	0,51	9,91	0,97

Çizelge 5.3 Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri

	Adsorban	K	1/n	R²
2-CP	GAC	1,91	0,38	0,97
	XAD-4	0,60	0,76	0,99
	CMSt/DVB	0,31	0,91	0,95
2,4-DCP	GAC	2,39	0,40	0,85
	XAD-4	1,04	0,70	0,96
	CMSt/DVB	0,61	0,66	0,96
2,4,6-TCP	GAC	2,46	0,36	0,90
	XAD-4	24,20	2,08	0,91
	CMSt/DVB	1,07	0,65	0,99

6. SONUÇLAR

Sulardan klorofenollerin gideriminde etkin yöntemlerden biri de adsorpsiyondur. Bu çalışmada 2-klorofenol, 2,4-diklorofenol ve 2,4,6-triklorofenol adsorpsiyonları şeftali çekirdeği esaslı aktif karbon, Amberlit XAD-4 ve CMSt/DVB adsorbanları ile gerçekleştirilmiştir.

Mono-, di- ve trikorofenol gideriminde kullanılan her bir adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Tüm klorofenoller için aynı sıralamaya sahip olan adsorbanların kapasiteleri artan sırasıyla CMSt/DVB < XAD-4 < GAC şeklindedir. Her bir adsorbanın ise klorofenol seçiciliği ise 2-CP < 2,4-DCP < 2,4,6-TCP şeklindedir.

Jung vd. (2001)' nin belirttiği üzere fenol ve klorofenollerin ortalama yarıçapları 0,8-1,0 nm arasında bulunmaktadır. Kullanılan adsorbanların ortalama gözenek çaplarının klorofenollere nazaran oldukça yüksek olduğuna dikkat edildiğinde klorofenollerin adsorbanların iç gözeneklerine kolaylıkla nüfuz ettiği ve iç yüzeylerde adsorplandığı söylenebilmektedir. Başka bir deyişle gözenek çapları klorofenollerin adsorplanması için yeterli büyüklüktedir ve adsorpsiyon işlemi için önemli bir faktör olarak görülmemektedir.

Fenol ve klorofenollerin sulu çözeltilerden adsorpsiyonunun elektrostatik ve dispersiyon kuvvetleri gibi fiziksel etkileşimlerle gerçekleştiği bilinmektedir. Fenollerin sulu çözeltilerde moleküler yada iyonize formda bulunmaları çözelti pH' ına bağlıdır. Adsorpsiyon çalışmaları serbest pH'da (~ 5-6) yürütülmüştür. Klorofenollerin pKa değerlerinin 2-CP için 8,3-8,6; 2,4-DCP için 7,5-8,1 ve 2,4,6-TCP için 6,0-7,4 olduğu dikkate alınır (pH < pKa) klorofenol moleküllerinin iyonize formda bulunmadığı görülmektedir. Buna göre adsorpsiyon prosesinde adsorbat/adsorban elektrostatik çekim kuvvetinin baskın olmadığı söylenebilmektedir.

Klorofenollerin adsorpsiyonunda aromatik halkadaki π elektronları ile granüler aktif karbonun yüzeyindeki π elektronlarının π - π etkileşiminden kaynaklanan dispersiyon kuvvetlerinin adsorpsiyonu kontrol ettiği düşünülmektedir. Fenolik bileşiklerdeki artan klor atom sayısı ile adsorpsiyonda gözlenen artışın temeli kloro gruplarının elektron çekici gruplar olmasıdır. Klor atom sayısının artışıyla aromatik halkadaki elektron yoğunluğu azalmakta bu da adsorbat/adsorban arasındaki π - π etkileşimini arttırmaktadır. Bu durumda triklorofenol, adsorbanlardaki π elektronlarına karşı en yüksek çekimi göstermektedir.

Polimerik adsorbanlarla sulu çözeltilerden organik bileşiklerin adsorpsiyonunda hidrofobikliğin büyük önem taşımakta olduğu pek çok araştırmacı tarafından belirtilmiştir. Klorofenollerin XAD-4 ve CMSt/DVB adsorbanları üzerine adsorpsiyonu hidrofobik etkileşimden kaynaklanmaktadır. Klor atom sayısının artışı ile hidrofobiklik ve adsorpsiyon

kapasitesi artmaktadır. CMS_t/DVB adsorbanının daha düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasının nedeni diğer adsorbanlara göre daha düşük yüzey alanına sahip olmasının yanısıra içerdiği yüzey fonksiyonel gruplarla da ilişkilidir. Stiren-divinilbenzen kopolimeri yüzeyine nitril gruplarının girişi adsorbanın hidrofiliğini arttırmıştır.

Literatürde Freundlich izoterm sabiti olan 'K' değerinin adsorpsiyon kapasitesinin bir göstergesi olduğu belirtilmektedir. Çizelge 5.3' te görüldüğü gibi aromatik halkadaki klor sayısının artışıyla adsorbanların K değerleri de artmakta ve bu durum deneysel verilerimiz ile örtüşmektedir.

KAYNAKLAR

Abburi, K., (2003), "Adsorption of Phenol and p-chlorophenol from Their Single and Bisolute Aqueous Solutions on Amberlite XAD-16 Resin", Journal of Hazardous Materials B105: 143–156

Akikol, İ., (2005), Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar ile Sudan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Aktaş, Ö. ve Çeçen, F., (2006), "Adsorption, Desorption and Bioregeneration in The Treatment of 2-chlorophenol with Activated Carbon", Journal of Hazardous Materials 141: 769–777

Alpağut, M., (1995), Atık Sulardan Fenol Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Asiltürk, M., (2007), Metal Alkoksit Temelli Kompozit Materyal Sentezi ve Boya Adsorpsiyonunda Kullanımı, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

ATSDR, (1999), Toxicological Profile for Chlorophenols, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Division of Toxicology/Toxicology Information Branch, Atlanta, GA.

Balcı, B., (2007), Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (*Eucalyptus Camaldulensis*) Kullanılarak Adsorpsiyon ile Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

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

Baytak, S., (2003), Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) İyonlarının Mikroorganizma Tutturulmuş Amberlit XAD-4 Kullanılarak Katı Faz Özütleme Tekniği ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi ile Tayini, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Beyhan, M., (2003), Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler ile Sulardan Florür İyonu Giderilmesinin Araştırılması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Bilgili, M.S., (2007), "Adsorption of 4-chlorophenol from Aqueous Solutions by XAD-4 Resin: Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic Analysis", Journal of Hazardous Materials B137: 157–164

Boufatit, M., Ait-Amar, H. ve McWhinnie, W.R., (2007), "Development of an Algerian Material Montmorillonite Clay. Adsorption of Phenol, 2-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol from Aqueous Solutions onto Montmorillonite Exchanged With Transition Metal Complexes", Desalination 206: 394–406

Bravo, Z., (2006), Stiren-Divinilbenzen Termopolimerinin Pb(II) Giderimindeki Etkinliği, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Budak, H., (2004), Hollow Fiber Membran Biyoreaktörde Aerobik Şartlarda Fenol Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C. ve Arrighi, L., (2008), “Technologies for the Removal of Phenol from Fluid Streams: A Short Review of Recent Developments”, Journal of Hazardous Materials, HAZMAT-8039: 24

Czaplicka, M., (2003), Sources and Transformations of Chlorophenols in the Natural Environment, Science of the Total Environment 322 : 21–39

Çiçek, H., (2005), Atık Sulardan Fenol Giderilmesinde Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbonun Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Çorbacıoğlu, A., (2004), Bakırın Kinolin Sarısı ve Müreksid Kaplanmış XAD Reçineleri Üzerinde Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Daifullah, A.A.M. ve Girgis, B.S., (1997), “Removal of Some Substituted Phenols by Activated Carbon Obtained From Agricultural Waste”, Wat. Res. 32: 1169-1177

Demir, R., (2005), Vişne Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbon ile Sudan Nikel Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Drechny, D. ve Trochimczuk, A.W., (2006), “Synthesis and Some Sorptive Properties of Highly Crosslinked Cyanomethyl Styrene/Divinylbenzene Copolymers”, Reactive & Functional Polymers 66: 323–333.

Duranoğlu Gülbayır, D., (2008), Şeftali Çekirdeği ve Polimer Esaslı Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Krom (VI) Giderimi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Ekici, H.S., (2007), Kayısı Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonla Sulardan Fosfat ve Bakır (II) Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

EPA, (2000), Toxicological Review Phenol, U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C.

Ganbold, B., (2005), Aktif Karbon ve İyon Değiştiriciler Kullanılarak Sudan Fenol Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Gökçe, C.E., (2005), Farklı Kaynaklardan Üretilen Adsorbanlarla Hümik Asitlerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Gürbüz, A.A., (2007), Magnetik Nanopartiküller ile Sulu Çözeltilerden Krom Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Hamdaoui, O. ve Naffrechoux, E., (2007), “Modeling of Adsorption Isotherms of Phenol and Chlorophenols onto Granular Activated Carbon Part I. Two-Parameter Models and Equations Allowing Determination of Thermodynamic Parameters”, Journal of Hazardous Materials 147 381–394.

Hamdaoui, O. ve Naffrechoux, E., (2007), "Modeling of Adsorption Isotherms of Phenol and Chlorophenols onto Granular Activated Carbon Part II. Models with More Than Two Parameters", *Journal of Hazardous Materials* 147 401–411.

Hameed, B.H. ve Rahman, A.A., (2008), "Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from Biomass Material", *Journal of Hazardous Materials*, HAZMAT-8031.

Hameed B.H., Tana, I.A.W. ve Ahmad, A.L., (2008), "Adsorption Isotherm, Kinetic Modeling and Mechanism of 2,4,6-Trichlorophenol on Coconut Husk-Based Activated Carbon", *Chemical Engineering Journal*, 144: 235–244

Helferrich, F., (1995), *Ion Exchange*, Dover Publications Inc., New York.

Jung, M.W., Ahn, K.H., Lee, Y., Kim, K.P., Rhee, J.S., Park, J.T., Paeng, K.J., (2001), "Adsorption Characteristics of Phenol and Chlorophenols on Granular Activated Carbons (GAC)", *Microchemical Journal* 70: 123-131

Jung, M.W., Ahn, K.H., Lee, Y., Kim, K.P., Paeng, I.S.R., Rhee, J.S., Park, J.T. ve Paeng, K.J., (2001), "Evaluation on the Adsorption Capabilities of New Chemically Modified Polymeric Adsorbents with Protoporphyrin IX", *Journal of Chromatography A*, 917: 87-93.

Knetting, E., Thomson, B.M. ve Hruday, S.E., (1986), "Competitive Activated Carbon Adsorption of Phenolic Compound", *Environmental Pollution*, (Series B), 12, 281-299.

Ku, Y. ve Lee, K.C., (2000), "Removal of Phenols from Aqueous Solution by XAD-4 Resin", *Journal of Hazardous Materials B80*: 59–68.

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

Laszlo, K., Bota, A. ve Nagy, L.G., (1997), "Characterization of Activated Carbons from Waste Materials by Adsorption From Aqueous Solutions", *Carbon* 35, 593-398.

Li, A., Zhang, Q., Zhang, G., Chen, J., Fei, Z. ve Liu, F., (2002), "Adsorption of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions by a Water-Compatible Hypercrosslinked Polymeric Adsorbent", *Chemosphere* 47: 981–989.

Li, A., Zhang, Q., Chen, J., Fei, Z., Long, C., Li, W., (2001), "Adsorption of Phenolic Compounds on Amberlite XAD-4 and its Acetylated Derivative MX-4", *Reactive&Functional Polymers* 49: 225-233

Mangrulkar, P.A., Kamble, S.P., Meshram, J., Rayalu, S.S., (2008), "Adsorption of Phenol and *o*-Chlorophenol by Mesoporous MCM-41", *Journal of Hazardous Materials*, 160: 414–421

Manojlovic, D., Ostojic, D.R., Obradovic, B.M., Kuraica, M.M., Krsmanovic, V.D. ve Puric, J., (2007), "Removal of Phenol and Chlorophenols from Water by New Ozone Generator", *Desalination*, 213 : 116-122.

Nayak, P.S. ve Singh, B.K., (2007), "Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Sorption on Low Cost Clay" *Desalination*, 207: 71-79.

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

Ömeroğlu Ç., (2007), *Reaktif Mavisi Boyarmaddesinin Organokil Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.*

Özbelge, T., A., Özbelge, Ö., H. ve Başkaya, S., Z., (2002), "Removal of Phenolic Compounds from Rubber – Textile Wastewaters by Physico – Chemical Methods", *Chemical Engineering and Processing*, 41: 719 – 730.

Pan, B., Pan, B., Zhang, W., Zhang, Q., Zhang, Q. ve Zheng, S., (2007), "Adsorptive Removal of Phenol from Aqueous Phase by Using a Porous Acrylic Ester Polymer", *Journal of Hazardous Materials*, HAZMAT-7739.

Radhika, M. ve Palanivelu, K., (2006), "Adsorptive Removal of Chlorophenols from Aqueous Solution by Low Cost Adsorbent—Kinetics and Isotherm Analysis", *Journal of Hazardous Materials B* 138: 116–124.

Rengaraj, S., Moon, S.H., Sivabalan, R., Arabindoo, B. ve Murugesan, V., (2001), "Removal of Phenol from Aqueous Solution and Resin Manufacturing Industry Wastewater Using an Agricultural Waste: Rubber Seed Coat", *Journal of Hazardous Materials B* 89, 185-196.

Sathishkumar, M., Binupriya, A.R., Kavitha, D., Selvakumar, R., Jayabalan, R., Choi, J.G., Yun, S.E., (2008), "Adsorption Potential of Maize Cob Carbon for 2,4-Dichlorophenol Removal From Aqueous Solutions: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics Modeling", *Chemical Engineering Journal*, CEJ-5876

Srivastava, V.C., Swamy, M.M., Mall, I.D., Prasad, B. ve Mishra, I.M., (2006), "Adsorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash and Activated Carbon: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272: 89-104

Strelko, V. ve Malik, D., (2002), "Characterization and Metal Sorptive Properties of Oxidized Active Carbon", *Journal of Colloid and Interface Science* 250, 213–220.

Trochimczuk, A.W., Streat, M. ve Kolarz, B.N., (2001), "Highly Polar Polymeric Sorbents Characterization and Sorptive Properties Towards Phenol and its Derivatives", *Reactive & Functional Polymers* 46 259–271.

Tilkan, E., (2007), *Poliklorlu Fenolik Bileşiklerin Deniz Sedimentlerindeki Davranışı, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.*

Tor, A., Çengelöglü, Y., Aydın, M.E. ve Ersöz, M., (2006), "Removal of Phenol from Aqueous Phase by Using Neutralized Red Mud", *Journal of Colloid and Interface Science*, 300 : 498-503.

Tütem, E., Apak, R. ve Unal, Ç., (1997), "Adsorptive Removal of Chlorophenols from Water by Bituminous Shale", *Wat. Res.* 32: 2315-2324.

WHO, (1996), "Chlorophenols in Drinkig Water", Health Criteria and Other Supporting Information, World Health Organization, Geneva, Switzerland

Wu, J., Yu ve H.Q., (2006), "Biosorption of Phenol and Chlorophenols from Aqueous Solutions by Fungal Mycelia", Process Biochemistry 41: 44-49.

Wu, Y., Li, Z. ve Xi, H., (2004), "Influence of the Microporosity and Surface Chemistry of Polymeric Resins on Adsorptive Properties Toward Phenol", Journal of Hazardous Materials, B113: 131-135.

Yıldız, G., (2001), Çeşitli Aktif Karbonlar Kullanılarak Atık Sulardan Adsorpsiyon Yöntemi ile Fenol Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Zheng, S., Yanga, Z., Job, D. H., Parkb ve Y. H., (2004), "Removal of Chlorophenols From Groundwater by Chitosan Sorption" , Water Research, 38 : 2315-2322.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	27.10.1981	
Doğum yeri	Ankara	
Lise	1995-1998	Kocatepe Mimar Kemal Lisesi-Ankara
Lisans	1999-2005	Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2007-2008	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü