



**HAM VE MODİFİYE EDİLMİŞ BAZI DOĞAL
KAYNAKLAR KULLANILARAK SULU
ÇÖZELTİLERDEN PARA – KLOROFENOL
GİDERİMİNİN KİNETİK, İZOTERM VE
TERMODİNAMİK YÖNDEN İNCELENMESİ**

Neslihan KARAMANLI KURT

Prof. Dr. Zeynep CEYLAN

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

2021

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**HAM VE MODİFİYE EDİLMİŞ BAZI DOĞAL KAYNAKLAR KULLANILARAK
SULU ÇÖZELTİLERDEN PARA - KLOROFENOL GİDERİMİNİN KİNETİK,
İZOTERM VE TERMODİNAMİK YÖNDEN İNCELENMESİ**

(Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Investigation of Para-Chlorophenol Removal from
Aqueous Solutions Using Some Raw and Modified Natural Sources)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Neslihan KARAMANLI KURT

Danışman: Prof. Dr. Zeynep CEYLAN

Erzurum
Ağustos, 2021

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Neslihan KARAMANLI KURT tarafından hazırlanan “Ham ve Modifiye Edilmiş Bazı Doğal Kaynaklar Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Para – Klorofenol Gideriminin Kinetik, İzoterm ve Termodinamik Yönden İncelenmesi” başlıklı çalışması 31/08/2021 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Çevre Bilimleri Bilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Prof.Dr. Semra Karaca
Atatürk Üniversitesi

Aslı ıslak imzalıdır

Danışman: Prof.Dr. Zeynep CEYLAN
Atatürk Üniversitesi

Aslı ıslak imzalıdır

Jüri Üyesi: Dr. Öğretim Üyesi İbrahim CENGİZ
Bayburt Üniversitesi

Aslı ıslak imzalıdır

Enstitü Yönetim Kurulunun
....../....../..... tarih ve sayılı
kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği’nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN

Aslı ıslak imzalıdır

Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak Prof.Dr. Zeynep CEYLAN danışmanlığında sunulan “Ham ve Modifiye Edilmiş Bazı Doğal Kaynaklar Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Para – Klorofenol Gideriminin Kinetik, İzoterm ve Termodinamik Yönden İncelenmesi” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	11	30
Kuramsal Temeller	20	30
Materyal ve Yöntem	1	35
Bulgular	4	20
Tartışma	0	20
Tezin Geneli	7	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Neslihan KARAMANLI KURT	Prof.Dr. Zeynep CEYLAN
23.10.2021	23.10.2021
İmza: Aslı ıslak imzalıdır	İmza: Aslı ıslak imzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ile yüksek lisans tezimin her aşamasında; yardımını ve hoşgörüsünü benden esirgemeyen, tüm çalışmalarımda bana yol gösteren ve fikirleri ile beni yönlendiren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Zeynep CEYLAN'a,

Her konuda yardımlarını, imkânlarını, bilgi birikimlerini paylaşan Sayın Prof. Dr. Semra KARACA ve Dr. Öğr. Üyesi Hatice BAYRAKÇEKEN hocalarıma,

Ailelerine katıldığımdan beri hep arkamda olan, cesaretlendiren, destek olan babam Prof. Dr. Ali KURT'a, annem Sema KURT'a ve ablam Dr. Öğr. Üyesi Zeynep Neşe KURT ALBAYRAK'a,

Tüm hayatım boyunca yanımda olan, imkanlarını seferber eden ve beni koşulsuz destekleyen sevgili aileme ve canım ablam Kader KARAMANLI SUSUZ'a,

Benimle çalışan, yardımcı olan sevgili eşim Murat Berk KURT'a,

ve evde beni sabırla bekleyen dünyalar güzeli kızım Pamir Ada KURT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Neslihan KARAMANLI KURT

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAM VE MODİFİYE EDİLMİŞ BAZI DOĞAL KAYNAKLAR KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN PARA - KLOROFENOL GİDERİMİNİN KİNETİK, İZOTERM VE TERMODİNAMİK YÖNDEN İNCELENMESİ

Neslihan KARAMANLI KURT

Danışman: Prof. Dr. Zeynep CEYLAN

Amaç: Biyosorbent olarak atık ıhlamur (demlenmiş ıhlamur atığı), adsorbent olarak da bentonit kili, adsorbent ve biyosorbentın doğal halleriyle beraber bir yüzey aktif madde olan Heksadesiltrimetilammonyum bromür (CTAB) ile modifiye edilmiş adsorbent ve biyosorbentın yanı sıra N₂ gazı altında yakılarak aktif-C formuna getirilmiş biyosorbent kullanılmıştır. Bu adsorbent ve biyosorbentler yardımıyla öncelikli toksik kirletici organik bileşiklerden olan 4-klorofenolün adsorpsiyon prosesiyle sulu çözeltiden giderimi amaçlanmıştır.

Yöntem: Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon kullanılarak sulu çözeltiden 4-klorofenolün uzaklaştırılarak, adsorbent ve biyosorbentlerin karakterizasyon çalışmaları için BET, FT-IR, XRD, XRF, SEM ve Zeta Potansiyeli analiz yöntemleri kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda; pH, sıcaklık, temas süresi, karıştırma hızı, adsorbent miktarı ve farklı kirletici madde konsantrasyonu parametreleri denenerek optimal koşullar belirlenmiş ve en yüksek giderim etkinliği elde edilmeye çalışılmıştır. Elde edilen deneysel veriler Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich ve BET izoterm modellerine uygulanmıştır.

Bulgular: Yapılan çalışmalar sonucu optimal şartlar; CTAB ile modifiye edilmiş bentonit kili için; adsorbent dozajı 0,5 gram, kirletici konsantrasyonu 100 mg/L, pH 6,33, karıştırma hızı 100 rpm, sıcaklık 20°C, CTAB ile modifiye edilmiş ıhlamur atığı için; adsorbent dozajı 0,2 gram, kirletici konsantrasyonu 100 mg/L, pH 4,19, karıştırma hızı 100 rpm, sıcaklık 20°C, AC formuna getirilmiş ıhlamur atığı için; adsorbent dozajı 0,1 gram, kirletici konsantrasyonu 100 mg/L, pH 7,13, karıştırma hızı 100 rpm, sıcaklık 20°C olarak belirlenmiştir. Veriler Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich ve BET izoterm modelleri uygulanmış ve Freundlich izotermine uygun olduğu belirlenmiştir. Kinetik çalışmalarında 2. derece kinetik modeline uyum sağladığı görülmektedir.

Sonuç: Çalışmamız sonucunda adsorpsiyon uygulamalarında CTAB ile modifiye edilmiş bentonit kili, CTAB ile modifiye edilmiş ıhlamur atığı ve AC formuna getirilmiş ıhlamur atığının uygun ve verimli adsorbent ve biyosorbentler olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Bentonit kili, Adsorpsiyon, 4-Klorofenol, Ihlamur atığı.

Ağustos 2021, 101 sayfa

ABSTRACT

MASTER'S THESIS

KINETIC, ISOTHERM AND THERMODYNAMIC INVESTIGATION OF PARA-CHLOROPHENOL REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING SOME RAW AND MODIFIED NATURAL SOURCES

Neslihan KARAMANLI KURT

Supervisor: Prof. Dr. Zeynep CEYLAN

Purpose: Waste linden (brewed linden waste) as biosorbent, bentonite clay as adsorbent, adsorbent and biosorbent modified with Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) as a surface active substance and biosorbent as well as biosorbent converted to active-C form by burning under N₂ gas used. With the help of this adsorbent and biosorbents, it is aimed to remove 4-chlorophenol, which is one of the primary toxic polluting organic compounds, from the aqueous solution by the adsorption process.

Method: BET, FT-IR, XRD, XRF, SEM and Zeta Potential analysis methods were used for the characterization studies of adsorbents and biosorbents by removing 4-chlorophenol from aqueous solution using adsorption and biosorption. In experimental studies; optimal conditions were determined by testing pH, temperature, contact time, mixing speed, adsorbent amount and different pollutant concentration parameters and the highest removal efficiency was tried to be obtained. Obtained experimental data were applied to Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich and BET isotherm models.

Findings: Optimal conditions as a result of the studies; for CTAB modified bentonite clay; adsorbent dosage 0.5 grams, pollutant concentration 100 mg/L, pH 6.33, stirring speed 100 rpm, temperature 20°C, for CTAB modified linden waste; adsorbent dosage 0.2 grams, pollutant concentration 100 mg/L, pH 4.19, stirring speed 100 rpm, temperature 20°C, for linden waste in AC form; adsorbent dosage 0.1 gram, pollutant concentration 100 mg/L, pH 7.13, stirring speed 100 rpm, temperature 20°C. Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich and BET isotherm models were applied and it was determined that the data were suitable for the Freundlich isotherm. In kinetic studies, it is seen that it adapts to the 2nd degree kinetic model.

Results: As a result of our study, it has been seen that CTAB modified bentonite clay, CTAB modified linden waste and linden waste in AC form are suitable and efficient adsorbents and biosorbents in adsorption applications.

Keywords: Bentonite clay, Adsorption, 4-Chlorophenol, Waste of linden.

August 2021, 101 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ	xiii
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	3
Bentonit Kili (BT).....	3
İhlamur	4
Fenol ve Substitue Fenol Türevleri	5
Klorofenoller	6
Klorofenol'lerin kaynakları.....	7
Bazı mono ve di klorofenollerin fizikokimyasal özellikleri	8
Fenolik kirleticilerin toksik etkisi	9
Klorofenollerin giderimi için alternatif yöntemler.....	10
Adsorpsiyon Prosesleri	10
Klorofenollerin adsorpsiyonu üzerine etki eden faktörler	11
Adsorpsiyon Prosesleri Üzerine Etki Eden Önemli Parametreler.....	12
Adsorpsiyon İzotermi.....	13
Freundlich izotermi	14
Langmuir izotermi.....	15
Dubinin-Radushkevich izotermi	16
Temkin izotermi	16
BET (Braunauer-Emmett-Teller) izotermi.....	17
Adsorpsiyon Kinetiği	17
Lagergren - Ho modeli (Yalancı birinci derece kinetiği).....	17
Yalancı ikinci derece kinetiği.....	18
Adsorpsiyon Termodinamiği	18

Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon Yöntemleri ile yapılmış çalışmalardan bazı örnekler ...	18
MATERYAL ve METOD	21
Materyal	21
Analizlerde kullanılan cihaz ve malzemeler	21
Metod	25
Adsorbent ve biyosorbentlerin hazırlanması.....	25
Adsorbat (kirlenici) çözeltisinin hazırlanması	26
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	27
Adsorbentlerin ve Biyosorbentlerin Karakterizasyonu.....	27
TGA analizi	27
Adsorbent ve Biyosorbentlerin Yüzey Analiz Yöntemleri	28
XRD analizi.....	28
XRF analizi	31
Ham / modifiye adsorbent ve biyosorbentlerimizin adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntülemeleri	32
Modifiye adsorbent ve biyosorbentlerimizin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR ölçümleri	36
BET yüzey alanı ölçümü.....	39
Ham / modifiye adsorbent ve biyosorbentlerimizin zeta potansiyeli ölçümleri	45
Şekil 37. Ham BT'in zeta potansiyeli grafiği.....	45
Modifiye Adsorbent ve Biyosorbentlerle Yapılan Adsorpsiyon-Biyosorpsiyon Çalışmaları	48
4-Klorofenol çözeltisinin CTAB-BT ile adsorpsiyonu	48
4-KF'nin CTAB-WL ile adsorpsiyonu	52
4-KF'nin AC-WL ile adsorpsiyonu.....	57
Modifiye Adsorbent ve Biyosorbentlerle Yapılan Adsorpsiyon-Biyosorpsiyon Çalışmalarının İzoterm Uygulamaları.....	61
Freundlich izoterm çalışmaları.....	61
Langmuir izoterm çalışmaları	62
Dubinin - Radushkevich (D-R) izoterm çalışmaları	65
Temkin izoterm çalışmaları.....	66
Braunauer-Emmett-Teller (BET) izoterm çalışmaları	68
Kinetik Çalışmaları	70
Yalancı birinci derece kinetiği çalışmaları.....	70
Yalancı ikinci derece kinetiği çalışmaları	72

Termodinamik Çalışmaları.....	74
SONUÇLAR ve ÖNERİLER	77
KAYNAKLAR.....	80
ÖZGEÇMİŞ.....	86



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Substitue Fenol türevlerinin arıtımında adsorpsiyona rakip su arıtma yöntemlerinin dezavantajları	7
Tablo 2. Bazı klorofenollerin fizikokimyasal özellikleri	9
Tablo 3. Fenol ve substitue fenollerin insan ve sucul canlılar üzerindeki olumsuz etkileri	10
Tablo 4. En çok karşılaşılan adsorpsiyon izotermlerinden bazıları ve eşitlikleri	14
Tablo 5. R_L parametresi aracılığıyla Langmuir İzoterminin özellikleri.....	16
Tablo 6. CTAB'ın özellikleri.....	21
Tablo 7. BT'in XRF analiz tablosu.....	31
Tablo 8. Bazı organik grupların grup frekansları.....	36
Tablo 9. CTAB-BT'nin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR karakteristikleri.....	37
Tablo 10. CTAB-WL'nin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR karakteristikleri.....	38
Tablo 11. AC-WL'nin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR karakteristikleri.....	39
Tablo 12. Ham BT'in BET Yüzey Alanı Ölçümü	40
Tablo 13. CTAB-BT'in BET Yüzey Alanı Ölçümü	41
Tablo 14. Ham WL BET Yüzey Alanı Ölçümü	42
Tablo 15. CTAB-WL BET Yüzey Alanı Ölçümü	43
Tablo 16. AC-WL BET Yüzey Alanı Ölçümü	44
Tablo 17. CTAB-BT, CTAB-WL ve AC-WL Freundlich İzoterm çalışmaları.....	62
Tablo 18. CTAB-BT, CTAB-WL ve AC-WL Langmuir İzoterm çalışmaları	64
Tablo 19. CTAB-BT, CTAB-WL ve AC-WL için başlangıç 4-KF konsantrasyonları ve çalışma sıcaklıklarındaki R_L değerleri	64
Tablo 20. CTAB-BT, CTAB-WL ve AC-WL D-R İzoterm çalışmaları	66
Tablo 21. CTAB-BT Temkin İzoterm çalışmaları.....	68
Tablo 22. CTAB-BT, CTAB-WL ve AC-WL, 4-KF adsorpsiyonuna ait BET İzoterm parametreleri	69
Tablo 23. Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon çalışmalarındaki yalancı ikinci derece kinetik çalışmalarına ait R^2 değerleri	73
Tablo 25. CTAB-BT, CTAB-WL ve AC-WL'in termodinamik çalışmalarımızın sonuçları..	76
Tablo 26. CTAB-BT, CTAB-WL, AC-WL 'ın 4-KF adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler	76

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. BT'in yapısı.....	3
Şekil 2. Ordu ili Gülyalı ilçesinde yetiştirilen endemik ıhlamur ağacı	5
Şekil 3. Fenol ve substitue fenollerin molekül yapısı	5
Şekil 4. Bazı klorofenollerin moleküler gösterimi	8
Şekil 5. Çalışmalarımızda kullandığımız Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde bulunan Haver & Boecker marka sarsıntılı elek.	22
Şekil 6. Çalışmalarımızda kullandığımız Atatürk Üniversitesi DAYTAM'da bulunan Malvern Zetasizer Nano ZSP marka Zeta potansiyeli ölçüm cihazı.....	23
Şekil 7. Çalışmalarımızda kullandığımız Atatürk Üniversitesi DAYTAM'da bulunan PANalytical Empryrean XRD marka X-ışını kırımı cihazı.	23
Şekil 8. Çalışmalarımızda kullandığımız Atatürk Üniversitesi DAYTAM'da bulunan Bruker VERTEX 70v marka FT-IR cihazı.	23
Şekil 9. Çalışmalarımızda kullandığımız Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan a) biyosorbenti 800°C'de AC formuna çevirdiğimiz Carbolite CWF 1200 marka kül fırını b) STA 409 PC-LUXX marka TGA cihazı.	24
Şekil 10. Çalışmalarımızda kullandığımız Erzurum Teknik Üniversitesi YUTAM'da bulunan SEM-Quanta FEG 250 marka SEM cihazı.	24
Şekil 11. Çalışmalarımızda kullandığımız Aşkale Çimento'da bulunan ARL 9900 OASIS marka XRF cihazı.	24
Şekil 12. WL'in AC formuna çevrilmesine ait TGA Grafiği.....	27
Şekil 13. Adsorpsiyon öncesi ham BT, CTAB ve CTAB-BT XRD grafiği	29
Şekil 14. Adsorpsiyon öncesi ham WL, CTAB ve CTAB-WL'in XRD grafiği.....	30
Şekil 15. Adsorpsiyon öncesi Ham WL ve AC-WL XRD grafiği	31
Şekil 16. Ham BT adsorpsiyon işlemi öncesi farklı ölçeklerdeki SEM görüntüleri	32
Şekil 17. CTAB-BT adsorpsiyon işlemi öncesi farklı ölçeklerdeki SEM görüntüleri.....	33
Şekil 18. CTAB-BT adsorpsiyon işlemi sonrası farklı ölçeklerdeki SEM görüntüleri.....	33
Şekil 19. Ham WL adsorpsiyon işlemi öncesi farklı ölçeklerdeki SEM görüntüleri.....	34
Şekil 20. CTAB-WL adsorpsiyon işlemi öncesi farklı ölçeklerdeki SEM görüntüleri.....	34
Şekil 21. CTAB-WL adsorpsiyon işlemi sonrası farklı ölçeklerdeki SEM görüntüleri.....	35
Şekil 22. AC-WL adsorpsiyon işlemi öncesi farklı ölçeklerdeki SEM görüntüleri.....	35

Şekil 23. AC-WL adsorpsiyon işlemi sonrası farklı ölçeklerdeki SEM görüntüleri.....	36
Şekil 24. CTAB-BT adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR grafiği (400-4000 cm ⁻¹)	37
Şekil 25. CTAB-WL'ın adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR grafiği (400-4000 cm ⁻¹).....	38
Şekil 26. AC-WL adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR grafiği (400-4000 cm ⁻¹)	39
Şekil 27. Ham BT'in BJH Desorpsiyon dV / dw Gözenek Hacmi grafiği.....	40
Şekil 28. Ham BT'in bağıl basınca (P/P ₀) karşı adsorplanan madde miktarı grafiği.....	40
Şekil 29. CTAB-BT'in BJH Desorpsiyon dV / dw Gözenek Hacmi grafiği	41
Şekil 30. CTAB-BT'in bağıl basınca (P/P ₀) karşı adsorplanan madde miktarı grafiği	41
Şekil 31. Ham WL BJH Desorpsiyon dV / dw Gözenek Hacmi grafiği	42
Şekil 32. Ham WL bağıl basınca (P/P ₀) karşı adsorplanan madde miktarı grafiği	42
Şekil 33. CTAB-WL BJH Desorpsiyon dV / dw Gözenek Hacmi grafiği.....	43
Şekil 34. CTAB-WL bağıl basınca (P/P ₀) karşı adsorplanan madde miktarı grafiği	43
Şekil 35. AC-WL BJH Desorpsiyon dV / dw Gözenek Hacmi grafiği.....	44
Şekil 36. AC-WL bağıl basınca (P/P ₀) karşı adsorplanan madde miktarı grafiği	44
Şekil 37. Ham BT'in zeta potansiyeli grafiği.....	45
Şekil 38. CTAB-BT'in adsorpsiyon öncesi zeta potansiyeli grafiği	46
Şekil 39. Ham WL adsorpsiyon öncesi zeta potansiyeli grafiği.....	46
Şekil 40. CTAB-WL adsorpsiyon öncesi zeta potansiyeli grafiği	47
Şekil 41. AC-WL adsorpsiyon öncesi zeta potansiyeli grafiği	47
Şekil 42. CTAB-BT'in 4-KF adsorpsiyonunda adsorbent miktarının etkisi.....	49
Şekil 43. CTAB-BT'in 4-KF adsorpsiyonunda başlangıç kirletici konsantrasyonunun etkisi	49
Şekil 44. CTAB-BT'in 4-KF adsorpsiyonunda pH'ın etkisi.....	50
Şekil 45. CTAB-BT 4-KF adsorpsiyonunda karıştırma hızının etkisi	51
Şekil 46. CTAB-BT'in 4-KF adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi	52
Şekil 47. CTAB-WL 4-KF adsorpsiyonunda adsorbent dozunun etkisi	53
Şekil 48. CTAB-WL, 4-KF adsorpsiyonunda başlangıç kirletici konsantrasyonunun etkisi...54	
Şekil 49. CTAB-WL 4-KF adsorpsiyonunda pH'ın etkisi.....	55
Şekil 50. CTAB-WL, 4-KF adsorpsiyonunda karıştırma hızının etkisi	56
Şekil 51. CTAB-WL, 4-KF adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi.....	56
Şekil 52. AC-WL, 4-KF adsorpsiyonunda adsorbent miktarının etkisi	57
Şekil 53. AC-WL 4-KF adsorpsiyonunda kirletici konsantrasyonunun etkisi.....	58
Şekil 54. AC-WL 4-KF adsorpsiyonunda pH'ın etkisi	59
Şekil 55. AC-WL 4-KF adsorpsiyonunda karıştırma hızının etkisi	60
Şekil 56. AC-WL 4-KF adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi	60

Şekil 57. CTAB-BT'in, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında Freundlich izoterm grafiği	61
Şekil 58. CTAB-WL, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında Freundlich izoterm grafiği.....	61
Şekil 59. AC-WL, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında Freundlich izoterm grafiği.....	62
Şekil 60. CTAB-BT'in, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında Langmuir izoterm grafiği.....	63
Şekil 61. CTAB-WL'in, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında Langmuir izoterm grafiği.....	63
Şekil 62. AC-WL, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında Langmuir izoterm grafiği.	63
Şekil 63. CTAB-BT'in, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında Dubinin - Radushkevich izoterm grafiği.....	65
Şekil 64. CTAB-WL, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında Dubinin - Radushkevich izoterm grafiği.....	65
Şekil 65. AC-WL, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında Dubinin - Radushkevich izoterm grafiği.....	66
Şekil 66. CTAB-BT'in, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında Temkin izoterm grafiği	67
Şekil 67. CTAB-WL, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında Temkin izoterm grafiği.....	67
Şekil 68. AC-WL, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında Temkin izoterm grafiği.....	67
Şekil 69. CTAB-BT'in, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında BET izoterm grafiği	68
Şekil 70. CTAB-WL, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında BET izoterm grafiği	69
Şekil 71. AC-WL, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında BET izoterm grafiği.....	69
Şekil 72. CTAB-BT'e ait yalancı birinci dereceden kinetik çalışması grafiği.....	71
Şekil 73. CTAB-WL ait yalancı birinci dereceden kinetik çalışması grafiği.....	71
Şekil 74. AC-WL ait yalancı birinci dereceden kinetik çalışması grafiği.....	71
Şekil 75. CTAB-BT'e ait yalancı ikinci dereceden kinetik çalışması grafiği.....	72
Şekil 76. CTAB-WL ait yalancı ikinci dereceden kinetik çalışması grafiği.....	72
Şekil 77. AC-WL ait yalancı ikinci dereceden kinetik çalışması grafiği	73
Şekil 78. CTAB-BT'e ait $\ln K_c$ ve $1 / T$ grafiği.....	75
Şekil 79. CTAB-WL'a ait $\ln K_c$ ve $1 / T$ grafiği.....	75
Şekil 80. AC-WL'a ait $\ln K_c$ ve $1 / T$ grafiği.....	75

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

4-KF	: 4(para)-Klorofenol
AC	: Aktif karbon
AC-WL	: İnert atmosferde yakılarak aktif karbon formuna getirilmiş atık ıhlamur
B	: Temkin izoterm sabiti
BT	: Bentonit Kili
C	: Konsantrasyon (mg/L)
C₀	: Başlangıç kirletici konsantrasyonu (mg/L)
C_e	: Dengedeki çözeltide adsorplanmadan kalan çözünen konsantrasyonu (mg/L)
CTAB	: Heksadesiltrimetilammonyum bromür
K	: Adsorpsiyon denge sabiti
k₁	: Birinci derece kinetik hız sabiti (1/dak)
k₂	: İkinci derece kinetik hız sabiti (g/mg dak)
K_f	: Freundlich adsorpsiyon kapasitesi sabiti (L/g)
K_T	: Temkin izoterm sabiti
n	: Freundlich adsorpsiyon şiddeti sabiti
Q₀	: Enerji ile ilgili sabit
q_e	: Denge anında birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_t	: t anında birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
R	: Gaz sabiti (J/K mol)
R²	: Regresyon katsayısı
R_L	: Langmuir adsorpsiyon denge sabiti
t	: Zaman (dak)
T	: Sıcaklık (°C veya °K)
TEM	: Taramalı elektron mikroskobu
WL	: Ihlamur Atığı
ΔG	: Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH	: Entalpi değişimi
ΔS	: Entropi değişimi
ε	: Polanyi potansiyeli

GİRİŞ

Dünyanın toplam yüzeyinin neredeyse %71'i su ile kaplıdır, bu miktarın sadece %2,5'i tatlı su olarak kabul edilebilir. Bu sebeple su, dünyadaki en değerli maddelerden biridir. Su olmadan hiçbir canlı yaşayamaz. Temiz içme suyunun bulunması, sağlıklı bir yaşam sürdürebilmek için kritik öneme sahiptir (Willet *et al.* 2019).

Su, canlı yaşamı dışında ekonominin her alanında da önemlidir (Kundzewicz 2009). Kullanılabilir su kaynağımızın sınırlı olması nedeniyle, su arıtma ve atık su arıtma, suyun kalitesini artırmak, kirletici maddelerin çoğunluğunu atıksudan uzaklaştırmak ve dolayısıyla su krizini çözmek için çok önemlidir.

Bu sınırlı su kaynakları, başlıca insan faktörlerinden kaynaklanan kirlilik tehdidi altındadır. Tarım sektörü, sanayi üretimi, madencilik, enerji üretimi ve diğer faktörler, sonunda insanları genel olarak etkileyebilecek olan su kütlelerinin kirlenmesine katkıda bulunanlardan bazılarıdır (Garba *et al.* 2016).

Kentsel kullanım için su ve atıksu yönetmelikleri, doğal su kaynaklarını kirlenmeye karşı korumanın bir yolu olarak uygulanmaktadır. Buna rağmen, evsel atıksuların; organik bileşikler, toksik ve toksik olmayan organik/inorganik kirleticiler, virüsler ve patojenik mikroorganizmalar tarafından kirletilmesi ve yetersiz arıtılmaları sebebiyle sağlık sorunlarında ve çevresel sorunlarda artış olmaktadır. Halk sağlığı açısından kolera, ishal, dizanteri, hepatit A, vb. hastalıklar, kirli ve hijyenik olmayan içme suyuyla doğrudan bağlantılıdır. Her yıl dünya genelinde 842.000'den fazla insanın ishalden öldüğü tahmin edilmektedir (WHO 2017a, b).

Küresel çapta artan su talebinin üstesinden gelmek için, atık suyun geri dönüşümü ve yeniden kullanımına büyük önem verilmektedir (Garba *et al.* 2019). Kirletilmiş suyun arıtımında gerek konvansiyonel gerekse ileri arıtım yöntemleri kullanılmaktadır.

Konvansiyonel arıtım yöntemleri olarak, havalandırma, kimyasal arıtma, dezenfeksiyon ve filtrasyon gibi yöntemler kullanılırken, ileri arıtım yöntemleri olarak da Hidroksil Radikallerinin (OH*) oluşturulduğu ve İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) olarak adlandırılan fenton/fenton benzeri/foto fenton/elektrofenton vb. prosesleri, kombin ozon oksidasyonları, ozon(O₃) / UV, O₃ / H₂O₂, O₃ / H₂O₂ / UV (homojen/heterojen katalizörler), US(ultrases), elektrokimyasal oksidasyon, ıslak hava oksidasyonu (wet-air) gibi oksidasyon / ileri oksidasyonların yanısıra membran prosesler ve adsorpsiyon / biyosorpsiyon gibi alternatif pek çok proses kullanılmaktadır.

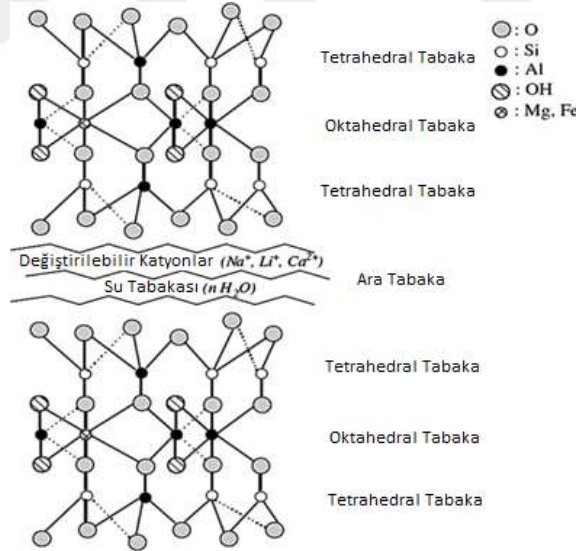
Bu ileri arıtım proseslerinden biri olan adsorpsiyon / biyosorpsiyon prosesi gerek maliyet gerekse kolay uygulanabilirlik açısından tercih edilmiştir. Böylece bir organik atığın da (ıhlamur atığı) biyosorpsiyon prosesi ile toksik bir atığın gideriminde kullanılmak suretiyle değerlendirileceği düşünülmüştür.

Bu çalışmada öncelikli organik kirleticilerden olan klorlu ve nitrolu fenol bileşikleri arasında en yüksek toksisiteye sahip olduğu bizim araştırma grubumuzca belirlenen **4-KF**'nin adsorbsiyon / biyosorpsiyon prosesi ile giderimi incelenmiş, adsorbent olarak ham bentonit kili, CTAB ile modifiye edilmiş bentonit kili, biyosorbent olarak Ordu-Gülyalı ilçesine ait **endemik ıhlamurun** demlendikten sonra geride kalan ham atık ıhlamur (WL), CTAB ile modifiye edilmiş atık ıhlamur (CTAB-WL) ve de atık ıhlamurun inert atmosferde (N₂ gazı altında) 600°C'ye kadar yakılması neticesinde elde edilen AC-WL formu kullanılmıştır.

KURAMSAL TEMELLER

Bentonit Kili (BT)

BT esas olarak montmorillonit, saponit, hektorit, nontronit ve beidellit gibi smektit kil minerallerinden oluşur. BT, hidrotermal sentez veya devitrifikasyon ve müteakiben volkanik külün kimyasal değişiminin bir sonucu olarak ortaya çıkar. BT'nin moleküler yapısı $(\text{Na})_{0.7}(\text{Al}_{3.3}\text{Mg}_{0.7})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 'dur. Kil minerali, iki silikon merkezli tetrahedral tabaka arasına sıkıştırılmış alüminyum merkezli bir oktahedral tabakadan oluşan 2: 1 alüminosilikat bir yapı ile karakterize edilir (Şekil 1.). Yüzeyi, oktahedral alüminyum (III) iyonlarının izomorfik süstitüsyonundan, demir (II) ve magnezyum (II) gibi metal iyonları tarafından daha düşük değerler taşıyan net bir yük taşır. Benzer süstitüsyonlar, silisyum (IV) iyonlarının yerine daha düşük değerler taşıyan alüminyum (III) iyonların yer aldığı tetrahedral katmanlarda meydana gelebilir. Ortaya çıkan negatif yüzey yükü, tabakaların interlameller bölgelerindeki H^+ , K^+ , Na^+ ve Ca^{2+} gibi değiştirilebilir katyonlarla nötrleştirilir. Na^+ ve Ca^{2+} genellikle doğal bentonit yapılarda değiştirilebilir katyonlar olarak bulunur (Awad *et al.* 2019).



Şekil 1. BT'in yapısı (Qin and Xu 2016)

Endüstriyel ve ticari uygulamalarda; şişme, adsorpsiyon ve iyon değişimi için geniş yüzey alanı gibi bentonitin üstün özelliklerinden yararlanır. Kil minerali ham halde veya soda veya asit aktivasyonu, iyon değişimi ve ısıtma işlemleri kullanılarak ön işlemden sonra kullanılır. Bentonit, ağır metaller ve organik kirleticiler gibi tehlikeli maddelerin adsorbe edilmesi için toprak ve suyun iyileştirilmesinde kullanılır. Atık sularda pıhtılaştırıcı olarak ve

atık su arıtma işlemlerinde çamur susuzlaştırma için kullanılır. Bentonit killeri, seramik sırlarda ve demir çelik dökümlerinde bulunan döküm kumlarında bağlayıcı madde görevi görür. Kil minerali, derin petrol ve gaz kuyularının delinmesinde kullanılan su bazlı sondaj çamurlarında önemli bir jelleştirici maddedir. Aynı zamanda, yenilebilir yağların arıtılması için nanokompozitler ve renk açma ajanları üretmek için kullanılırlar (Shaikh *et al.* 2017).

Bentonit killeri sulu çözeltilerde şişerek özellikle organik kirleticiler için yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterirler. Yağ molekülleri, hümitik asitler ve fenolik bileşikler için en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler (Awad *et al.* 2019).

Ihlamur

Ihlamur, Tiliaceae familyasının Tilia cinsinden bir bitki türüdür. Genelde boyları 15 metrenin üzerine çıkar. Sarı-beyaz renkte çiçekleri bulunur. Çiçeklerinin aromatik kokusu ve tadı içerdiği yağdan kaynaklanmaktadır (Kasapoğlu 2015)

Tilia cinsi ekonomik yönden önemli bir yer tutar (Ivanov *et al.* 2014). Kurutularak çay yapımında kullanılır.

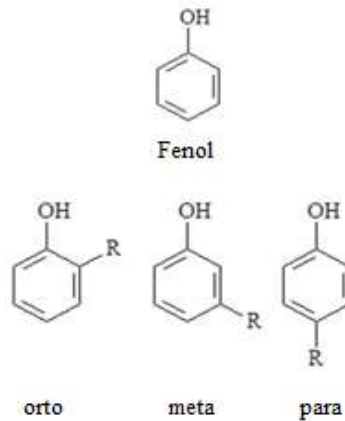
Kullandığımız ıhlamur Ordu ili Gülyalı ilçesinde yetiştirilen ve o yöreye has **endemik** bir tür olan ıhlamur ağacından toplanarak demlenmiş, ıhlamur çayı olarak tüketildikten sonra geride kalan posası, standart yıkama işlemlerinden geçirildikten sonra gün ışığında kurutularak biyosorbent olarak kullanılmıştır (Şekil 2.a-b-c-d-e).



Şekil 2. Ordu ili Gülyalı ilçesinde yetiştirilen endemik ıhlamur ağacı
a) Endemik tür ıhlamur ağacının fotoğrafı b) ıhlamur ağacının yapraklarının fotoğrafı c) Gün ışığında kurutulmuş atık ıhlamur posası d) Kurutularak eleme işlemine tabii tutulan ıhlamur e) Atık ıhlamurdan elde edilen AC

Fenol ve Substitue Fenol Türevleri

Karakteristik bir kokuya sahip renksiz beyaz bir katı olan Fenol asidik bir aromatik alkoldür. Suda ve organik çözücülerde çözünür, -OH'ın konumuna göre orto- (2), meta- (3-) ve para- (4-) olmak üzere 3 farklı pozisyonda substitue fenol türevlerine sahiptir (Şekil 3.). Fenolik bileşikler, pek çok organik bileşiğin sentezinde çıkış bileşiği olarak kullanılmaktadır. Bu sebeple fenol ve substitue fenol türevleri, sayısız endüstriyel sektörde girdi maddesi olarak tüketilmesinin yanısıra yan ürün olarak da oluşumları engellenememektedir.



Şekil 3. Fenol ve substitue fenollerin molekül yapısı (R: Substituent)

Ayrıca, içme suyundaki fenol ve substitue fenol türevlerinin seviyesi, ABD Çevre Koruma Ajansı EPA 'ya göre sınırlandırılmıştır. Fenol ve substitue fenol türevlerinin seviyesindeki artışlar (toprak, su, yeraltı suyu vs) canlılarda pek çok toksik ve zararlı etkiye sahiptir.

Ekibimiz tarafından yapılan bir araştırmada fenol ile klorlanmış ve nitrolanmış fenol türevleri arasındaki toksisite farkı sebepleriyle beraber net bir şekilde ortaya konmuştur. EC₅₀ ve TU (toksik unit) olarak toksisite sınıflandırmasına göre;

Sınıf I (akut toksisite yok, TU<0.4) / Sınıf II (hafif akut toksisite, 0.4<TU<1) / Sınıf III (akut toksisite, 1<TU<10) / Sınıf IV (yüksek akut toksisite, 10<TU<100) / Sınıf V (çok yüksek akut toksisite, TU≥100) olarak sınıflandırılmaktadır. Yapılan araştırma sonucunda endüstride en çok kullanımda olan 6 farklı substitue fenol türevinin toksisite sıralamasının aşağıdaki şekilde olduğu ortaya konmuştur (Ceylan and Aydın, 2020).

4-KF (Sınıf IV) > 2,4-DKF (Sınıf IV) > 4-NF (Sınıf IV) > 2-KF (Sınıf IV) > 2,4-DNF (Sınıf IV) > 2-NF (Sınıf III) > Fenol (Sınıf III)

Bu nedenle, fenol ve türevleri içerisinde sayısız sektörde kullanımda olan en toksik türevlerden birisi olan 4-KF (Sınıf IV) 'ün gerek adsorbsiyon gerekse biyosorbsiyonla giderim koşulları detaylı çalışılarak optimal koşullar belirlenmiştir.

Klorofenoller

Öncelikli organik kirletici sınıfından olup tüm ekosistemde mikrokirletici düzeyde bulunabilen Klorofenoller (KF) ileri derecede toksik özellikleriyle ön plana çıkmışlardır. Bunlar; mono-klorofenoller (2-klorofenoller, 3-klorofenoller, 4-klorofenoller), diklorofenoller (DKF'ler), triklorofenoller (TKF'ler), tetraklorofenoller (TeKF'ler) ve pentaklorofenoller (PKF'ler) olmak üzere beş gruba ayrılırlar (Fan *et al.* 2015).

Klorofenoller, özellikle insanlarda sinir ve solunum sistemlerini etkileyerek ciddi sağlık sorunlarına neden olurlar. Akut ve kronik toksik özelliklere sahip olup, kronik boyutta kanserojen, teratojen ve mutajen etki gösterirler. Güçlü bir kokuya sahiptirler ve zayıf biyobozunurluk (non biyodegradable) özellik gösterip doğal ortamda oldukça kalıcıdır (refraktör) (Armenante *et al.* 1999; Gupta *et al.* 2009; Tan *et al.* 2009). Aromatik özelliklerinden dolayı kararlı kimyasal yapıları sebebiyle, su ortamlarına deşarj edildiklerinde önemli bir kirlilik kaynağı olarak uzun süre kalıcıdır (Garba *et al.* 2019).

Kararlı bir yapıya sahip olan KF'lerin giderim çalışmaları için yapılan araştırmalarda; ileri arıtım yöntemlerinden olan membranla ayırma (Amini *et al.* 1999; Das *et al.* 2014), ters ozmoz (Al-Obaidi *et al.* 2018), foto-fenton degradasyonu (Ayodele *et al.* 2012), sonokimyasal degradasyon (Abbasi and Asl 2008), elektrokimyasal degradasyon (Fan *et al.* 2008) ve koagülasyon / flokülasyon (Hadjilaief *et al.* 2018) gibi proseslerin tek yada kombin olarak uygulandığı gözlenmiştir. Yukarıda vurgulanan proseslerin yanı sıra yine bir ileri arıtım yöntemi olan adsorpsiyon yönteminin de (Hussin *et al.* 2016), yüksek verim, tasarım ve uygulanabilirlik, hızlı kinetik cevap, etkinlik ve evrensel nitelik gibi özellikleriyle atık su arıtımında en çok tercih edilen yöntemlerden birisi olarak karşımıza çıktığı gözlenmektedir.

Substitue fenol türevlerinin giderimi için adsorpsiyon prosesinin diğer alternatif proseslere göre tercih edilme nedenleri Tablo 1'de sunulmuştur (Singh *et al.* 2018).

Tablo 1. Substitue Fenol türevlerinin arıtımında adsorpsiyona rakip su arıtma yöntemlerinin dezavantajları (Singh *et al.* 2018)

Arıtım Prosesleri	Adsorbsiyona göre Dezavantajları
Ultraviyole arıtım	Pahalı, Su bulanıklığı sebebiyle kullanışsız
Damıtma	Çok miktarda enerji gerektirir ve çoğu kirletici madde geride kalır. Kaynama noktası 100 °C'nin üzerindeki kirleticiler giderilemez.
Ters ozmoz	Enerji gereklidir. Uçucu organik bileşikleri, kimyasalları, kloru, kloraminleri ve farmasötikleri uzaklaştıramaz
Nanofiltrasyon	Gerekli ön işleme birlikte yüksek enerji maliyeti içerir. Tuzlar ve tek değerlikli iyonlar için sınırlı tutuma sahiptir. Maliyeti ters osmozdan daha fazladır.
Ultrafiltrasyon	Yüksek enerji maliyeti içerir, arıtılması zor ve çözünmüş inorganik maddeleri gideremez.
Mikrofiltrasyon	Ciddi membran tıkanması ile düzenli temizlik gerektirir.
Kimyasal dönüşüm	Aşırı reaktif gerektirir ve çevreye bırakılamayan düşük kaliteli karışım üretir.
Koagülasyon / Flokülasyon	Optimum pH elde etmek için alkali katkı maddeleri gerektiren çok karmaşık ve düşük verimli bir işlemdir.
Biyolojik arıtım	Kontrolü zor ve zaman alıcıdır. Aynı zamanda mikroorganizmalara ve çevresel faktörlere karşı hassastır.

Klorofenol'lerin kaynakları

KF'ler kimyasal sentezde çok yönlü ara maddelerdir, çünkü hem hidroksil grubu hem de aromatik halka elektrofilik ve nükleofilik süstitüsyonla reaksiyona girebilir. KF'ler antiseptikler, ahşap koruyucu maddeler, herbisitler, böcek öldürücüler ve mantar öldürücüler olarak kullanılır. İçme suyunun klorlanması ve eksik yakma işlemi sırasında da yan ürünler olarak oluşan KF'ler yüksek derecede toksiktir, biyolojik olarak parçalanamaz, kanserojen ve rekalsitrant özelliğe sahip olup endokrin bozucudurlar.

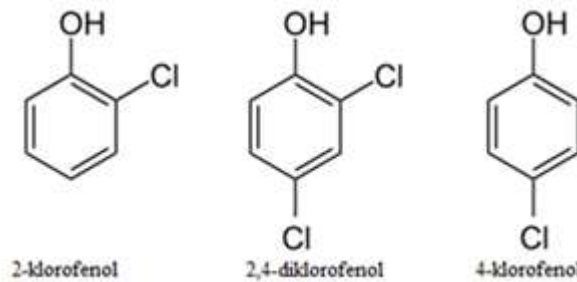
Su ortamında, serbest veya kompleks halde KF'ler mevcut olabilir. Askıda kalmış inert katı, bentik tortular üzerinde adsorbe edilmiş, biyolojik dokularda, yüzey ve yer altı sularında bulunabilirler.

Fenollerin klorlanması veya büyük endüstriyel ve ticari ölçeklerde klorobenzenlerin hidrolize edilmesi klorofenollerin ortaya çıkmasına neden olur (Czaplicka, 2004). 2,3-diklorofenoksiasetat asit üretimindeki bazı aşamalar ayrıca ara ürünler olarak klorofenollere yol açar (Kent and James 1983). İlaç, plastik, petrokimya, böcek ilacı, demir, çelik, tekstil ve kâğıt gibi endüstriyel alanlarda yapılan faaliyetler atık sudaki bu bileşiklerin ana kaynakları olarak bilinmektedir (Fattahi *et al.* 2007; Hamad *et al.* 2010; Eslami *et al.* 2018). Ortamdaki ek klorofenol kaynakları, kentsel atıkların yakılmasının (El-Sayed *et al.* 2009) ve organik maddelerin yanmasının (Al-Thani *et al.* 2007) yanı sıra pestisitlerin biyobozunmasıyla (Czaplicka 2004) ortaya çıkar.

İçme suyunun klorlama yoluyla dezenfeksiyonu ve kâğıt üretimi sonucunda da klorofenol oluşumu gözlenmiştir (Viau *et al.* 1984; Oikari *et al.* 1985; Paasivirta *et al.* 1985; Öberg *et al.* 1989). Ortamdaki diğer klorofenol kaynakları, pestisitlerin ve herbisitlerin biyolojik olarak parçalanma süreçleridir (Taylor and Dellinger, 1999). Herbisitler ve pestisitlerin mikrobiyal bozunması da ortama çok sayıda klorofenol verir. Olumsuz çevresel etkilerinden dolayı, bu tür bileşiklerin uygulanması ve kullanılması dünyanın pek çok yerinde tavsiye edilmediği gibi sınırlandırılmıştır (Garba *et al.* 2019).

Bazı mono ve di klorofenollerin fizikokimyasal özellikleri

Tüm klorofenollerin, klor atomlarının sayısındaki artışla suda çözünürlüğü azalır. 2-klorofenol dışındaki bütün klorofenoller katıdır. Zayıf organik asitlerdir, sodyum ve potasyum gibi alkali metallerle reaksiyona girdiğinde suda yüksek oranda çözünür tuzlar oluştururlar (Czaplicka, 2004). Bazı klorofenollerin özellikleri, Tablo 2'de, moleküler yapıları Şekil 4'te gösterilmiştir.



Şekil 4. Bazı klorofenollerin moleküler gösterimi

Tablo 2. Bazı klorofenollerin fizikokimyasal özellikleri (Czaplicka 2004)

Bileşik	Formül	CAS No	Erime Noktası	Yoğunluk (g /cm ³)	Log K _{ow}	Sudaki Çözünürlüğü (g/L)	K _h (L.liq/L.gaz)	Kaynama Noktası (°C)	K _b (L/mg.hr)	pKa
2-Klorofenol	C ₆ H ₅ ClO	95-57-8	9,3	1,2634	2,17	28,5	2,29E-05	174,9	0,00023	8,49
2,4-Diklorofenol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	120-83-2	45	1,383	3,2	4,5	1,96E-04	210	0,0033	7,68
4-Klorofenol	C ₆ H ₅ ClO	106-48-9	43.2–43.7	1,2238	2,4	27,1	4,50E+00	220	0,001182	8,85

Fenolik kirleticilerin toksik etkisi

Klorofenoller (KF'ler), ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından teratojenik, mutajenik ve kanserojen etkileri, kalıcılığın yanı sıra eser seviyelerinde bile düşük biyolojik bozunabilirliği göz önüne alınarak bir tür öncelikli kirletici madde olarak sınıflandırılmıştır (Cai *et al.* 2016; Wang *et al.* 2017b, 2018). Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC), klorofenoller, Grup 2B kanserojenler (yani, muhtemel kanserojenler) olarak sınıflandırmıştır. ABD Zehirli Maddeler ve Hastalıklar Ajansı ayrıca, öncelikli tehlikeli maddeler listesinde klorofenoller de listelemiştir (Honda and Kannan, 2018). Klorlama derecesi ve klor atomlarının hidroksil grubuna göre konumu, klorofenollerin toksisitesini etkiler (Czaplicka 2004). Hidroksil grubuna göre 2- veya 2,6- pozisyonlarında bulunan klor atomlarına sahip klorofenollerin, 3- veya 3,5- pozisyonlarında klor atomuna sahip izomerlerine göre mikrobiyal bozunmaya daha az dirençli oldukları bildirilmiştir (Liu *et al.* 1982; Saito *et al.* 1991). Klorofenoller üzerinde 2. konumda bulunan klor atomlarının diğer klorofenollerden daha az toksik olduğu bildirilmiştir (Czaplicka 2004). 2,6-diklorofenol ve 3,5-diklorofenolün toksisitesinin karşılaştırılmasında, 2-6 ve 6. pozisyonlarda sübstitüe edilmiş klor atomlarının meydana gelmesi nedeniyle 2,6-diklorofenolün 3,5-diklorofenolden daha az toksik olduğu doğrulanmıştır (Saito *et al.* 1991). Ayrıca klorofenollerin kanserojenliğinin, pH ve çevrede bunlara eşlik eden başka bazı bileşiklerin varlığından etkilendiği fark edilmiştir (Boutwell and Bosch 1959; Exon 1984).

Tablo 3. Fenol ve substitue fenollerin insan ve sucul canlılar üzerindeki olumsuz etkileri (Garba *et al.* 2019)

Fenolik kirleticiler	Zararlı etkileri
Fenoller	• Kas yorgunluğuna, cilt döküntülerine ve ishale neden olur. • Yosun ve diğer mikroorganizmalar gibi suda yaşayan canlılarda modifikasyonlara neden olur. • Rat ve insan akciğerlerinde bronkokonstrüksiyona ve olumsuz etkilere yol açar. • İnsan kırmızı kan hücrelerinin ölümüne neden olur.
Klorofenoller	• Rekalsitrant özelliklerinden dolayı su organizmalarında organ ve endokrin sistemini bozar. • Hücre büyümesini olumsuz etkiler ve balıklarda genetik mutasyonlara neden olabilir. • İnsanlarda sindirim sistemi enfeksiyonları, astım, kalp hastalıkları ve sarkoma neden olur. • Canlı organizmalarda oksidatif stres, deoksiribonükleik asit (DNA) hasarı ve akciğer kanserine yol açar.
Nitrofenoller	• Testis dokularında değişikliklere sebep olur. • Bazı hormonlarda plazma miktarını azaltır. • Transkripsiyon sürecini engeller, böylece tiroid sistemindeki genlerin seviyesini etkiler

Klorofenollerin giderimi için alternatif yöntemler

KF'lerin giderimi için yapılan çalışmalarda, genellikle ileri arıtım ve kombin ileri arıtım yöntemleri tercih edilmektedir. Bu yöntemler arasında; adsorpsiyon, ileri oksidasyon yöntemleri, membran ayırma, Fenton ve türevleri, ters ozmoz, sonokimyasal degradasyon, koagülasyon / flokülasyon ve elektrokimyasal degradasyon vb yöntemler sayılabilir. Bu yöntemler yüksek maliyet, enerji tüketimleri ve giderim etkinlikleri açısından adsorbsiyon / biyosorbsiyon prosesleri ile mukayese edilebilir ve adsorbsiyon proseslerinin bazı avantajlar içerdiği söylenebilir.

Adsorpsiyon Prosesleri

Öncelikle adsorpsiyon işlemiyle ilgili önemli bazı kavramları açıklamamız gerekir. Bu kavramlar; adsorpsiyon, adsorbat, adsorbent, biyosorbent ve adsorpsiyon izotermidir. İki faz arasındaki sınırdaki madde birikimi (gaz-katı veya sıvı-katı sınırı) adsorpsiyon olarak adlandırılır. İki faz arasında biriken madde adsorbat, adsorpsiyonun gerçekleştiği katı adsorbent olarak adlandırılır. Eğer adsorpsiyon işlemi organik kökenli katılar yardımıyla yapılıyorsa, bu işleme biyosorpsiyon, bu katılara biyosorbent adı verilir. Adsorplanmış gazın denge miktarı ile gaz basıncının, belli bir sıcaklıkta aralarındaki bağıntı adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır.

Adsorpsiyon, kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki türdür (Adamson 1990). Kimyasal adsorpsiyonda; adsorbent yüzeyi ile adsorbat molekülleri arasında elektronların değiştirilmesi ile kuvvetli kimyasal bağlar oluşur. Aktivasyon enerjisi 10-50 kJ/mol'dür. Bunun geri dönüşümü yoktur.

Öte yandan, fiziksel adsorpsiyonda, adsorbent yüzeyi ile adsorbat molekülleri arasında zayıf van der Waals bağları oluşur. Aktivasyon enerjisi 2-5 kJ/mol'dür. Bu bağlar koparılsa durum tersine çevrilebilir (Allen and Koumanova 2005).

İyonik kuvvetin yanı sıra pH, kirletici adsorpsiyonunu etkileyen anahtar faktörlerdendir. Adsorbent ve biyosorbentin fizikokimyasal özellikleri de adsorpsiyon üzerinde etkilidir (Brune *et al.* 1999; Pan *et al.* 2005; Cheng *et al.* 2006; Geng *et al.* 2009; Li *et al.* 2009).

Adsorpsiyon prosesi, baskın olarak fiziksel bir proses olmasına rağmen, söz konusu kuvvetlere bağlı olarak çoğu zaman kimyasal adsorpsiyon kabiliyeti sergiler. Fiziksel adsorpsiyon spesifik değildir (herhangi bir adsorbat-adsorbent etkileşimi). Adsorpsiyon işleminin avantajları etkili olması, kullanımının kolaylığı ve işlenmiş atık suların yeniden kullanılabilir olmasıdır. Adsorpsiyonun ilave bir avantajı ise, son ürünler olarak toksik maddeler ortaya çıkarmamasıdır.

Sıcaklık, çözelti pH'ı ve başlangıç çözelti konsantrasyonu gibi faktörler kirleticilerin adsorpsiyonunu etkiler. Bu nedenle, bu parametreler dikkate alındığında adsorpsiyonun etkisi, endüstriyel ölçekli kirleticilerin uzaklaştırılması için gerekli işlem prosesinin geliştirilmesinde büyük ölçüde yardımcı olacaktır.

Klorofenollerin adsorpsiyonu üzerine etki eden faktörler

Daha önce yapılan çalışmalarda KF'lerin adsorbsiyonla giderimi için kullanılan alternatif adsorbentler;

Klorofenollerin uzaklaştırılması için kullanılan çeşitli adsorbentler vardır. Bazı tarımsal atıklar, endüstriyel yan ürünler, doğal malzemeler, nanomalzemeler, inorganik malzemeler ve biyosorbentler, klorofenollerin uzaklaştırılması için potansiyel ekonomik alternatif adsorbentler olarak kullanılmıştır (Garba *et al.* 2019). Bunların yanısıra farklı biyosorbentlerden elde edilen aktif-C'lar da yoğun olarak kullanılmıştır.

Aktif karbon (AC) : AC, şekilsiz ve yüksek gözenekli karbonlu bir materyaldir. AC, karbonlu malzemelerin (odun, kömür kömürü, badem, hindistan cevizi veya ceviz kabukları vb.) kısmi yanması veya pirolizi ile hazırlanır. Bugüne kadar, endüstriyel ve atık su arıtma, hava kirliliği iyileştirme, ilaç, petrol ve gaz endüstrisi ve gıda işlemede popüler uygulamalara sahip

en yaygın adsorbent malzeme olmuştur. AC'un en yaygın kullanılan iki fiziksel formu toz ve granül formlarıdır (Garba *et al.* 2019).

Adsorpsiyon Prosesleri Üzerine Etki Eden Önemli Parametreler

Adsorpsiyon Prosesi üzerine etki eden önemli parametreler aşağıda açıklanmıştır.

Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi: Sıcaklık, bir adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini değiştirebilir, bunun için adsorpsiyon çalışmalarında etkisi çok önemlidir.

Adsorpsiyon miktarı artan sıcaklıkla artarsa; endotermik bir süreç olarak adlandırılır. Bunun nedeni ise adsorbat moleküllerinin hareketliliğinin artması ve sıcaklık artışı ile adsorpsiyon için aktif alanların sayısındaki artış olabilir. (Yagub *et al.* 2014). Yüksek sıcaklıkta adsorpsiyon verimi artmıştır. Ayrıca adsorpsiyon işlemine engel teşkil eden itici kuvvetlerin, sıcaklık arttıkça, adsorpsiyonu kolaylaştıracak şekilde ortadan kalktığı gerçeğini ortaya çıkarmıştır (Olu-Owolabi *et al.* 2017). Sıcaklığın artırılmasıyla çözelti viskozitesindeki düşüş nedeniyle, klorofenol moleküllerinin dış sınır tabakası boyunca ve adsorbent partikülünün iç gözeneklerinde difüzyon oranının arttığı tespit edilmiştir (Wang and Zhu 2007; Agarry *et al.* 2013). Adsorpsiyon kapasitesindeki iyileşme, klorofenol moleküllerinin yüksek sıcaklıklarda adsorbent gözeneklerine intrapartikül difüzyon hızının artmasının yanı sıra ekstra adsorpsiyon bölgelerinin oluşmasından da kaynaklanabilir (Karthikeyan *et al.* 2005).

Öte yandan, adsorpsiyon işleminde, sıcaklık artışıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesinde bir azalma gözlemlendiğinde ekzotermik olarak adlandırılır. Bu, sıcaklıktaki artışın, adsorbat türleri ve adsorbent yüzeyindeki aktif alanlar arasındaki adsorptif kuvvetlerde bir azalmaya neden olduğu ve bunun sonucunda adsorpsiyon miktarını azalttığı gerçeğiyle ilişkilendirilebilir (Yagub *et al.* 2014).

pH'nın adsorpsiyona etkisi: Çözeltinin pH'ı, klorofenollerin uzaklaştırılması için adsorbent kapasitesini etkileyen bir diğer önemli faktördür. Çözeltinin pH'ına dayanan adsorpsiyonun etkinliği, çözelti pH'ının değiştirilmesinin, adsorptif molekülün iyonlaşma derecesinde ve adsorbentin yüzey özelliklerinde bir eşitsizliğe yol açmasından kaynaklanmaktadır. Yapılan pek çok çalışma klorofenol adsorpsiyonu için düşük pH (asidik) çözeltilerinin daha uygun olduğunu göstermiştir. Düşük pH'da, fenolik bileşiklerin adsorbentler tarafından tutulması, birbirinden ayrılmayan fenoller nedeniyle artar (García-Araya *et al.* 2003; Caqueret *et al.* 2008). Hidroksil ve karboksil gruplarının ayrışması nedeniyle adsorpsiyon yüksek pH'larda azalır (Fu *et al.* 2005).

Montmorillonitlerde 2,4,6-triklorofenolün adsorpsiyonel gideriminin pH 2 ile 5 arasında değiştiği ve pH 5'de maksimum seviyeye ulaştığı bildirilmiştir. Daha sonra, başlangıç pH

değerlerinin 5'ten 11'e yükseltilmesi, 2,4,6-triklorofenolün adsorpsiyon miktarının düşmesine neden olduğu ortaya çıkmıştır (Yang *et al.* 2017).

Kirletici konsantrasyonu ve temas süresinin adsorpsiyona etkisi: Çözelti konsantrasyonu ve temas süresi, klorofenollerin uzaklaştırılması için adsorpsiyon prosesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Her ikisi de özellikle farklı konsantrasyonlar için denge adsorpsiyon süresi oluşturmak için birlikte incelenir. Genel olarak, klorofenollerin uzaklaştırılması başlangıçta hızlıdır, daha sonra denge zamanına kadar yavaşlar ve düzenli bir şekilde geriler (Ren *et al.* 2011). Bu, ilk aşamada adsorbentler üzerindeki sayısız boş aktif alanın mevcudiyeti nedeniyledir. Sonuç olarak, çözelti içindeki adsorbat ile adsorbandaki adsorbent arasındaki konsantrasyon gradyanı artar. Ancak, bir süre geçtikten sonra, kalan boş alanların, katı fazdaki çözünen moleküller arasındaki itici güçler nedeniyle doldurulması zorlaşır (Tan *et al.* 2009; Ren *et al.* 2011; Prashanthakumar *et al.* 2018). Zamanla adsorpsiyon momentumundaki azalma, mevcut aktif bölgelerin doygunluğuna ve azalmasına bağlanmıştır (Krishnan *et al.* 2011).

Adsorbent dozu: Adsorpsiyon yapılabilmesi için adsorbent dozu oldukça önemli bir parametredir. Bu değer arttıkça adsorpsiyon verimi yükselmektedir. Ancak önemli olan fayda / maliyet oranını belirleyebilmektir. Amacımız düşük maliyetle yüksek giderim etkinlikleri elde etmek olduğundan maliyete kıyasla belirleyeceğimiz adsorbent dozu bizim için optimum miktardır. Yapılan çalışmalarda da bu ön plandadır.

Karıştırma hızının adsorpsiyona etkisi: Karıştırma hızının artması adsorbent parçacıklarının adsorbat ile daha çok temas etmesini sağlayacağından adsorpsiyon hızını belirli bir seviyeye kadar artırır. Hızın çok yüksek olması ise adsorbent ile adsorbat arasındaki ilişkiye ters etkide bulunarak aradaki bağları kopartır. Bu sebeple adsorpsiyona negatif bir etkide bulunur (Mustafaoğlu 2011).

Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sonrası çözeltide bulunan kirletici konsantrasyonu (C) ile adsorbentin birim ağırlığına karşı tuttuğu kirletici miktarı (q) arasındaki ilişkiler adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Matematiksel olarak adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. En çok karşılaşılan adsorpsiyon izotermlerinden bazıları ve eşitlikleri Tablo 4'te gösterilmiştir.

Tablo 4. En çok karşılaşılan adsorpsiyon izotermlerinden bazıları ve eşitlikleri (Gürses *et al.* 2014)

İzoterm İsmi	İzoterm Eşitliği
Langmuir	$C/q = 1/kq_m + (1/q_m)C$
Freundlich	$\ln q = \ln k + n \ln C$
BET	$C/q(1 - C) = 1/q_m k + [(k - 1/q_m k)]C$
Dubinini-Radukevisch	$\ln q = K\varepsilon^2 + \ln q_{D-R}$
Temkin	$q_e = (RT/b_T) \ln a_T + (RT/b_T) \ln C_e$
Harkins-Jura	$1/q^2 = (B/A) - (1/A) \log C$
Halsey	$\ln q = (1/n) \ln k - (1/n) \ln [\ln(1/C)]$
Smith	$q = W_b - W \ln(1 - C)$
Henderson	$\ln[-\ln(1 - C)] = \ln k + n \ln q$

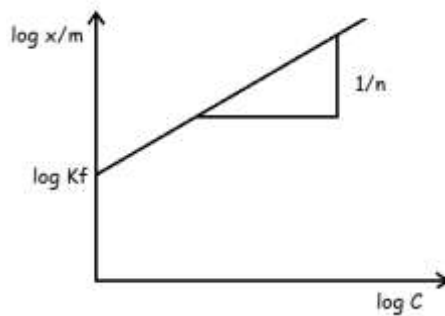
Adsorpsiyon izotermi, adsorbent üzerinde biriken adsorbatın miktarı ile sabit sıcaklıkta sıvı fazda kalan adsorbat konsantrasyonu arasındaki denge ilişkilerini açıklar. Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile konsantrasyonu (ya da gaz ise basıncı) arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir.

Tarihsel süreç içerisinde otuz civarında adsorbsiyon izotermi geliştirilmiş olup onlardan bizim çalışmamızda uyarladığımız türler aşağıda açıklanmıştır.

Freundlich izotermi

Freundlich modeli, heterojen bir yüzeyde veya çeşitli eğilimlere sahip bölgeleri destekleyen yüzeylerde emmeye dayalı bir deneysel denklemdir. Daha önce güçlü olan boş bağlanma bölgelerinin doldukça bağlanma kuvvetinin azaldığı varsayılmaktadır (Freundlich, 1906). Freundlich izotermi iyi bilinen logaritmik formu aşağıdaki denklemde verilmiştir:

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e$$

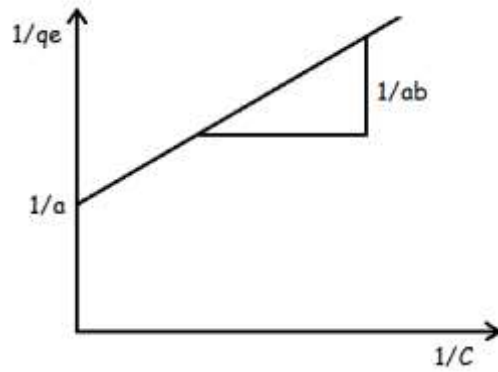


Burada K_F ve n , Freundlich sabitleridir. n , adsorpsiyon işleminin ne kadar elverişli olduğunu gösterir. K_F ($\text{mg} / \text{g} (\text{L} / \text{mg})^{1/n}$), adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi olduğunu gösterir. K_F adsorpsiyon veya dağıtım katsayısı olarak tanımlanabilir ve birim denge konsantrasyonu için adsorbentin üzerine adsorbe edilen adsorban miktarını temsil eder. 0 ile 1 arasında değişen $1 / n$ 'lik eğim, değeri sıfıra yaklaştıkça daha heterojen hale gelen bir adsorpsiyon yoğunluğunun veya yüzey heterojenliğinin bir ölçüsüdür (Haghserest and Lu 1998).

Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, tek katmanla sınırlı, adsorpsiyonun yerel olduğu ve adsorpsiyon entalpisinin yüzeyin kaplanmasından bağımsız olduğu bir izoterm tipidir (Weber and Chakravorti 1974). Langmuir izoterm denkleminin doğrusal formu şöyle verilmektedir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 K_L} + \frac{1}{Q_0} C_e$$



C_e (mg / L), K_L 'nin denge konsantrasyonudur, q_e (mg / g), adsorban birim kütlesi başına adsorbe edilen K_L miktarını, q_0 ve K_L sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon oranı ile ilgili Langmuir sabitleridir. C_e / q_e , C_e 'ye karşı çizildiğinde, $1 / q_0$ eğiminde ve $1 / q_0 K_L$ ile kesişen düz bir çizgi elde edilir.

Bu adsorpsiyon türü teoride belirli şartlar altında geçerlidir. Bunlar; adsorbent homojendir, hem çözünen hem de çözücü, eşit molar yüzey alanlarına sahiptir, hem yüzey hem de kütle fazları ideal davranış sergiler (örneğin, her iki fazda da çözünen veya çözünmeyen veya çözünen-solvent etkileşimleri olmadan), adsorpsiyon filmi monomolekülerdir. Birçok surfaktan, bu şartlar karşılanmadığında bile Langmuir tipi davranış göstermektedir.

Langmuir izoterminin temel özellikleri, (Weber and Chakravorti, 1974) tarafından tanımlanan, ayırma faktörü veya denge parametresi, R_L olarak adlandırılan boyutsuz bir sabit ile ifade edilebilir:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

R_L parametresi izoterm şeklini Tablo 5'e göre verir.

Tablo 5. R_L parametresi aracılığıyla Langmuir İzoterminin özellikleri (Weber and Chakravorti 1974)

R_L Değeri	İzoterm şekli
$R_L > 1$	İstenmeyen
$R_L = 1$	Doğrusal
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Dönüşümsüz

Dubinin-Radushkevich izotermi

Dubinin-Radushkevich izotermi şu şekilde (Rengaraj *et al.* 2004) ifade edilmiştir:

$$\ln q_e = K\varepsilon^2 + \ln q_{D-R}$$

Burada q_e mg/g cinsinden denge anında adsorbe edilmiş kirletici miktarı, q_{D-R} ise; mg/g cinsinden kirleticinin maksimum D-R adsorpsiyon kapasitesidir. K , D-R sabitidir. Burada ε aşağıdaki gibi bağıntılanabilir:

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right]$$

Burada C_e , mg/L cinsinden kirleticinin denge konsantrasyonudur. R ise bilindiği gibi, J/mol K cinsinden gaz sabitidir. T ise K cinsinden sıcaklıktır.

$$E = -\frac{1}{\sqrt{2K}} \text{ veya } E = (-2K)^{-\frac{1}{2}}$$

Burada E değeri adsorpsiyon enerjisini vermektedir.

Temkin izotermi

Temkin izotermi (Temkin and Pyzhev 1940), adsorbent-adsorbat etkileşimlerini açıkça dikkate alan bir faktör içerir. Katmandaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı, adsorbent-adsorbat etkileşimleri nedeniyle kapsama ile doğrusal olarak azalacaktır. Adsorpsiyon, maksimum bağlanma enerjisine kadar düzgün bir bağlanma enerjisi dağılımı ile karakterize edilir. Temkin izotermi şu şekilde ifade edilir:

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln AC_e$$

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln a_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e$$

Burada sorpsiyon ısısına bağı Temkin sabiti olan $RT / b_T = B$ (J / mol), A (L / g) ise maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge bağlanma sabitidir. R (8.314 J / mol K) evrensel gaz sabiti ve T (K) mutlak çözelti sıcaklığıdır.

BET (Braunauer-Emmett-Teller) izotermi

BET izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonlar için kullanılmaktadır. Adsorbanın yüzeyinde oluşan çok moleküllü tabakalar bulunmaktadır ve denge halinde bu tabakaların her birinde denge oluşur (Al Tememi, 2012). Yüzey alanını ölçmek için (mezoporlar ve mikroporlar dahil) kimyasal inert gazların adsorpsiyonunu kullanır. İnert gaz olarak genelde N_2 kullanılmaktadır.

Denklem, adsorbatın bütün tabakaları için adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlarını eşitleyerek türetilmektedir. BET izotermi genel denklemi

$$\frac{C}{q(1 - C)} = \frac{1}{q_m k} + \frac{k - 1}{q_m k} * C$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada C , denge konsantrasyonu (mg/L), q , adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), k , enerji ile ilgili bir sabit (L/mg) ve q_m , monolayer adsorpsiyon kapasitesidir.

q , Adsorpsiyon kapasitesinin değeri ise,

$$q = \frac{C_0 - C_e}{W} * V$$

denklemden hesaplanır. Burada W değeri, adsorpsiyon işleminde kullandığımız adsorbent miktarı (g) ve V ise litre cinsinden çözelti hacmidir.

Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon mekanizmasını anlamak ve adsorbentlerin performansını değerlendirmek için en önemli verilerden biridir. Adsorpsiyon kinetiğini tahmin etmek için yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri gibi farklı kinetik modeller bulunmaktadır.

Lagergren - Ho modeli (Yalancı birinci derece kinetiği)

Bu modelin denklemi aşağıdaki şekilde yazılabilir:

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

Burada q_e (mg g^{-1}) ve q_t (mg g^{-1}), sırasıyla dengede ve t zamanında adsorbe edilen fenol miktarları, k_1 (dak^{-1}), yalancı birinci derece sabitidir. t 'ye karşı düz bir $\ln (q_e - q_t)$ çizgisi, bu kinetik modelin uygulanabilirliğini göstermektedir ve q_e ve k_1 , kesişim ve eğimden tespit edilebilir (Lagergren 1898).

Yalancı ikinci derece kinetiği

Bu modelin denklemi aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

burada k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ dak}^{-1}$) ikinci derece denklemin hız sabitidir. t / q_t 'ye karşı t grafiği, düz bir çizgi verdiğinde yalancı ikinci dereceden kinetik model uygulandığında, sırasıyla eğim ve kesişim noktasından q_e ve k_2 belirlenebilir (Ho and Mckay 1998).

Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik fiziksel ya da kimyasal dönüşümlerde sistemin Gibbs serbest enerji, entalpi ve entropi değerlerinin tespitinde kullanılır ve bunların reaksiyon koşullarına olan bağlılığını detaylı olarak inceler. Reaksiyonların entropi ve entalpi değerleri reaksiyon istemliliği ve dışarıdan enerji alması ya da dışarıya enerji vermesi hakkında genel bilgiler verir. Entalpi ya da ısı kapsamı ΔH ile gösterilir. Sistemdeki düzensizliğin ölçüsü ise entropi yani ΔS ile gösterilir. Dengeye gelme durumunun ve istemliliğin derecesini ise termodinamik hal fonksiyonlarından Gibbs serbest enerji değişimi yani ΔG göstermektedir.

Adsorpsiyon proseslerinde termodinamik adsorpsiyon davranışları üzerine bir ön fikir edinebilmek için araştırılır. İlk basamakta ΔG hesaplanır, sonraki aşamada ise uyum gösteren izoterm sabitinin ($\ln K_c$) $1/T$ 'ye karşı grafiği çizilerek entalpi ve entropi değerleri hesaplanır.

Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon Yöntemleri ile yapılmış çalışmalardan bazı örnekler

Yapmış olduğumuz literatür taramasında adsorpsiyon ve biyosorpsiyonla alakalı pek çok tez ve makale karşımıza çıkmaktadır.

Molva (2004) tarafından Soma ve Yatağan'dan alınmış olan linyit kömürlerinin fenol giderimleri incelenmiş ve fenolün kömür tarafından tamamen adsorblandığı belirtilmiştir. Uygulanan adsorpsiyon izotermelerinden Feundlich izoterminin Langmuir izotermine göre daha iyi değer verdiği belirtilmiştir. Suda bulunan ağır metallerin fenol uzaklaştırılmasını %10-20 oranında etkilediği belirtilmiştir.

Kurnaz (2008) tarafından aromatik hidrokarbonların giderimi için *Aspergillus niger*, *Rhizopus arrhizus* ve aktif çamur biyokütleleri ön işlemlerden geçirilerek kullanılmış ve fenol içeren sentetik atıksulardan fenolün giderimi için en iyi verimin sülfürik asitle ön işlemden geçirilmiş *A. niger* biyokütlesi (%90) olduğu belirtilmiştir.

Gürten (2008) tarafından çay atığından üretilen adsorbent kullanılarak fenolün sulu ortamdan adsorpsiyonu incelenmiş ve K_2CO_3 ile kimyasal aktivasyon uygulanarak yüksek yüzey alanı ve gözeneklilik sağlanarak verime etkisinin arttığı belirtilmiştir.

Ablak (2010) tarafından modifiye edilmiş manyetik mayalar kullanılarak fenol ve klorofenol giderimi incelenmiş, denge zamanı, başlangıç derişimi ve pH değerleri belirlenmiş, sıcaklık değerinin artmasıyla adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı gözlenmiş, adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR, SEM, EDX ve DTA-TGA analizleri yapılmıştır. Çalışma sonucuna göre Langmuir izoterm modeline uygun olduğu gözlenmiştir.

Mustafaoğlu (2011) tarafından adsorpsiyon ve biyosorpsiyon yöntemiyle fenol giderimi adsorbent olarak montmorillonit kili ve CTAB ile modifiye edilmiş montmorillonit kili, biyosorbent olarak da çay posası ve CTAB ile modifiye edilmiş çay posası kullanılmış, giderim verimi %78 ve %60 olarak bulunmuştur.

Akdoğan (2013) tarafından tütün tarla artığı ve tütün tarla artığı aktif karbonları kullanılarak fenol giderimi incelenmiştir. Adsorban ve biyosorban maddelerin FT-IR ve SEM analizleri yapılmış ve karakterize edilmiştir. Çalışmada pH, adsorban miktarı, başlangıç fenol konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık gibi parametreler incelenmiştir. Sonuç olarak %96 giderim verimi elde edilmiştir. Elde edilen veriler ile adsorpsiyon izotermi, kinetik eşitlikler ve termodinamik ifadeler hesaplanarak incelenmiştir.

Gürses et al. (2014) tarafından katyonik metilen mavisi boyasının sulu çözeltiden linyit yardımıyla uzaklaştırılması incelenmiştir. İyonik kuvvet, pH, sıcaklık, boya konsantrasyonu, temas süresi ve karıştırma hızı parametreleri incelenmiş, adsorpsiyon kapasitesinin artan sıcaklık, boya konsantrasyonu ve temas süresi ile arttığı ancak karıştırma hızının etkisi olmadığı ortaya çıkmıştır. Zeta potansiyelinin artan pH ile düştüğü görülmüştür. Çalışmada Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, BET, Halsey, Harkins-Jura ve Smith and Henderson izoterm modelleri uygulanmıştır. Adsorpsiyon prosesinin Yalancı İkinci Derece Kinetiğine ve Langmuir İzotermine uygun olduğu görülmüştür.

Açıışlı (2014) tarafından kuarter amonyum tuzlarının adsorpsiyonu incelenmiş, tüm sürfaktantlar için başlangıç konsantrasyonu, karıştırma hızı, adsorpsiyon süresi, sıcaklık,

adsorbent dozu ve pH gibi parametreler incelenmiştir. Elde edilen veriler üzerinde çeşitli izoterm modelleri uygulanmış, termodinamik incelenmiştir.

Venedik (2017) tarafından ticari aktif karbonla fenol giderimi incelenmiş, sulu çözeltilerden fenolün adsorpsiyonu için fenol derişimi, aktif karbon derişimi, pH, karıştırma hızı ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon verimi %92 olarak bulunmuştur. Sonuçların adsorpsiyon kinetik modellerine uygunlukları incelenmiş ve kinetik sabitler belirlenmiştir. Ayrıca izoterm modellerinden Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygunluklarına bakılmış ve izoterm sabitleri belirlenmiştir.

Bozbeyoğlu (2020) tarafından Karadeniz Bölgesinde yetişen mısırların koçanından üretilen aktif karbonla fenol giderimi incelenmiş, K_2CO_3 , H_3BO_3 , H_3PO_4 ve H_2SO_4 aktivasyonları yapılarak dört çeşit aktif karbon elde edildiği belirtilmiştir. BET, SEM, FT-IR analizleri yapılmış, yüzey alanları belirlenmiştir. Fenol gideriminde en yüksek giderim verimi K_2CO_3 ile yapılan aktif karbonda elde edilmiştir. Çalışmada elde edilen bütün aktif karbonların giderim verimlerinin yüksek olduğu belirtilmiştir.

Bizim yapmış olduğumuz çalışmada kullandığımız biyosorbent Ordu ili Gülyalı ilçesine ait endemik bir tür olan ıhlamurdur. Endemik bir tür olduğu için başka bir çalışmada kullanıldığına rastlanmamıştır.

Adsorbentimiz ise Çankırı iline bağlı olan Şabanözü ilçesinin Çapak köyü mevkisinden Karakaya Bentonit San. Tic. A.Ş. firmasından alınan bentonit kilidir.

MATERYAL ve METOD

Materyal

Çalışmalarımızda adsorbsiyon / biyosorpsiyon teknikleriyle giderimi araştırılan toksik ve öncelikli kirletici madde; kapalı formülü C_6H_5OCl olan 4-klorofenol (4-KF) Merck'ten temin edilip sentetik çözeltileri hazırlanarak kullanılmıştır.

Deneylerde kullanılan bentonit kili Çankırı iline bağlı olan Şabanözü ilçesinin Çapak köyü mevkisinden Karakaya Bentonit San. Tic. A.Ş. firmasından temin edilip, öğütülerek kullanılmıştır.

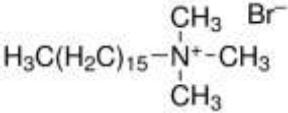
Kullandığımız ıhlamur Ordu ili Gülyalı ilçesinde yetiştirilen ve o yöreye has **endemik** bir tür olan ıhlamur ağacından toplanarak demlenmiş, ıhlamur çayı olarak tüketildikten sonra geride kalan posası, standart yıkama işlemlerinden geçirildikten sonra gün ışığında kurutularak biyosorbent olarak kullanılmıştır.

Çalışmalarımızda BT ve CTAB-BT adsorbent olarak, WL ve CTAB-WL biyosorbent olarak, ayrıca AC-WL olmak üzere beş farklı adsorbent ve biyosorbent kullanılmıştır.

Ayrıca pH ayarlamak için derişik HCl (Merck) ve derişik NaOH (Merck), kirleticimizin analizinde kullanılmak üzere Fosfat Tampon Çözeltisi (1 L çözeltide 104,5 g K_2HPO_4 (Merck) ve 72,3 g KH_2PO_4), 4-Aminoantipirin (Fluka), Aseton (Merck), NH_4OH (Merck) ve Heksadesiltrimetilammonyum bromür (CTAB) (Merck) temin edilerek kullanılmıştır.

BT ve WL'yi modifiye etmek için kullandığımız CTAB, 16 C'lu hidrokarbon zinciri sayesinde adsorpsiyon kapasitesini artırmaktadır. 16 C'lu HC zinciri hidrofob kuyruk, (+) değerlik alan trimetil-N kısmı ise hidrofil kafa olarak bilinmektedir.

Tablo 6. CTAB'ın özellikleri

Kimyasal adı	Heksadesiltrimetilammonyum bromür
Formülü	$CH_3(CH_2)_{15}N^+(Br)(CH_3)_3$
Molekül şekli	
Mol kütlesi	364,45 g/mol

Analizlerde kullanılan cihaz ve malzemeler

Çalışmamızda adsorbent miktarlarını tartmak için Axis marka hassas terazi, pH ölçümleri için Hanna pH 213 marka pH metre, çözeltileri karıştırmak ve gerekli sıcaklık

ayarlamaları için Heidolph marka ısıtıcılı karıştırıcı, Shin Saeng marka çalkalayıcı, spektrofotometrik ölçümler için Spectroquant Prove 300 marka spektrofotometre, piroliz çalışmaları için azot gazı atmosferinde çalışan Carbolite marka kül fırını, Nüve ES 500 marka etüv, Haver & Boecker marka elek (Şekil 5), Millipore marka pompa kullanılmıştır. BET (Micromeritics 3Flex), Zeta potansiyeli (Malvern Zetasizer Nano ZSP) (Şekil 6), XRD (PANalytical Empyrean XRD) (Şekil 7), FT-IR (Bruker VERTEX 70v) (Şekil 8) ölçümleri Atatürk Üniversitesi DAYTAM'da, TGA (STA 409 PC-LUXX) analizi Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde (Şekil 9), SEM (SEM-Quanta FEG 250) ölçümleri Erzurum Teknik Üniversitesi YUTAM (Şekil 10), XRF (ARL 9900 OASIS) (Şekil 11) analizi ise Aşkale Çimento'da yapılmıştır. Kullandığımız saf su MP-Multipore 1000 marka saf su cihazı ile üretilmiştir.

SEM (taramalı elektron mikroskobu) yüzey analizlerini yapmak için kullanılır. Numune yüzeyini yüksek enerji barındıran elektron ışınlarıyla görüntüler. Elektronların atomlarla etkileşmesi sonucu tüm yüzey özellikleri fiziksel açıdan ortaya konulmuş olur.

XRD (X ışını kırınımı), kristal yapıda bulunan atomlardan oluşan düzlemin X ışınlarını yansıtması ve bu ışınların yoğunluğunun belirlenmesi ile yapılmaktadır. XRD'de tıpkı SEM gibi malzemelerin yüzey özellikleriyle ilgili bilgileri bize sunmaktadır.

FT-IR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi), madde tarafından kızılötesi ışınların absorblanması yöntemi ile uygulanmaktadır. Numuneler $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında çalışılmaktadır ve malzemedeki fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşimler hakkında genel bilgi vermektedir.



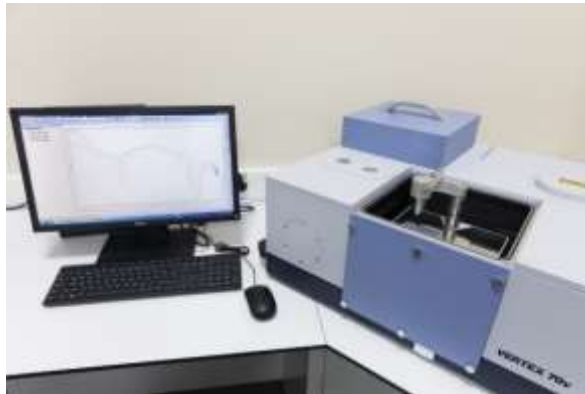
Şekil 5. Çalışmalarımızda kullandığımız Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde bulunan Haver & Boecker marka sarsıntılı elek.



Şekil 6. Çalışmalarımızda kullandığımız Atatürk Üniversitesi DAYTAM’da bulunan Malvern Zetasizer Nano ZSP marka Zeta potansiyeli ölçüm cihazı.



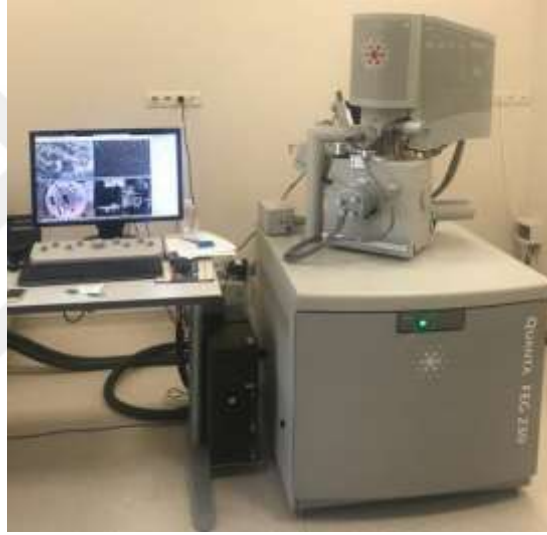
Şekil 7. Çalışmalarımızda kullandığımız Atatürk Üniversitesi DAYTAM’da bulunan PANalytical Empyrean XRD marka X-ışını kırınım cihazı.



Şekil 8. Çalışmalarımızda kullandığımız Atatürk Üniversitesi DAYTAM’da bulunan Bruker VERTEX 70v marka FT-IR cihazı.



Şekil 9. Çalışmalarımızda kullandığımız Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan a) biyosorbenti 800°C’de AC formuna çevirdiğimiz Carbolite CWF 1200 marka kül fırını b) STA 409 PC-LUXX marka TGA cihazı.



Şekil 10. Çalışmalarımızda kullandığımız Erzurum Teknik Üniversitesi YUTAM’da bulunan SEM-Quanta FEG 250 marka SEM cihazı.



Şekil 11. Çalışmalarımızda kullandığımız Aşkale Çimento’da bulunan ARL 9900 OASIS marka XRF cihazı.

Metod

Adsorbent ve biyosorbentlerin hazırlanması

Adsorbentlerin hazırlanması:

Ham bentonit kili (BT), elenerek 0,063 mikrometre por çaplı olarak kullanılmıştır. Bunun için önce ham kil; 1/10 oranında saf su ile 1000 rpm de 1 saat karıştırılmıştır. Karıştırılma sonunda pompa yardımıyla süzülerek 24 saat etüvde 110°C bekletilmiştir. Etüvden çıkarılan numuneler havanda dövülerek partikül çapı küçültüldükten sonra sarsıntılı eleklerden geçirilerek **0,063 mikrometre** sabit por çapına sahip olan kısım adsorpsiyon denemelerinde kullanılmıştır.

CTAB'la modifiye işlemi için, 1 litrelik bir beher alınarak içerisine 20 gram BT, 20 mol/m³ (7,289 g) CTAB ve 5 mL aseton konulup üzeri saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır. Bu karışım 1000 rpm hızda 1 saat karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu işlem sonucunda CTAB ile modifiye edilmiş kil pompa yardımıyla süzölmüş ve 24 saat 110°C etüvde kurutulmuştur. Etüvden alınan modifiye edilmiş kil numuneleri aynı şekilde, havanda dövülerek partikül çapı küçültüldükten sonra sarsıntılı eleklerden geçirilerek **0,063 mikrometre** sabit por çapına sahip olan kısım adsorpsiyon denemelerinde kullanılmıştır.

Biyosorbentlerin hazırlanması:

Demlenmiş ıhlamur atığı (WL) süzülerek, rondo kulanılarak parçalandıktan sonra sırasıyla seyreltik asit - seyreltik baz çözeltileri ve saf su ile 3 kez yıkanıp süzölüp gün ışığı altında (aynı ortamda ve aynı sürede) kurutulmuştur. Daha sonra WL numuneleri yine aynı şekilde, havanda dövülerek partikül çapı iyice küçültüldükten sonra sarsıntılı eleklerden geçirilerek **0,063 mikrometre** sabit por çapına sahip olan kısım adsorpsiyon denemelerinde kullanılmıştır.

CTAB-BT'de detaylı açıklandığı üzere kurutulmuş ıhlamur atıkları da aynı prosedürle modifiye edilmiştir.

Yakılarak AC formuna getirilen Biyosorbentin hazırlanması:

Yukarıda belirtilen aşamalardan geçmiş olan ham WL numuneleri havanda dövülerek partikül çapı küçültülmüştür. Partikül çapı olabildiğince küçültülen modifiye edilmemiş ham WL; kapaklı porselen krozelere (kayık biçiminde) doldurularak, 600 °C'deki yakma fırınında 1,5 saat süresince azot gazı altında piroliz edilerek AC formuna getirilmiştir. Pirolizden sonra saf suyla pH 6 – 7 değerlerine gelinceye kadar yıkama işlemine tabi tutulmuştur. 105°C'de 24 saat süresince etüv'de kurutulan AC formu sarsıntılı eleklerden geçirilerek yine **0,063**

mikrometre sabit por çapına sahip olanlar adsorbsiyon/biyosorbsiyon denemelerinde kullanılmıştır.

Adsorbat (kirletici) özeltisinin hazırlanması

Öncelikli toksik kirleticilerden olan 4-klorofenolün 2000 mg/L'lik stok çözeltisinden seyreltmek suretiyle 100 mg/L'lik adsorbat çözeltileri hazırlanarak çalışmalar süresince kullanılmıştır.



ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

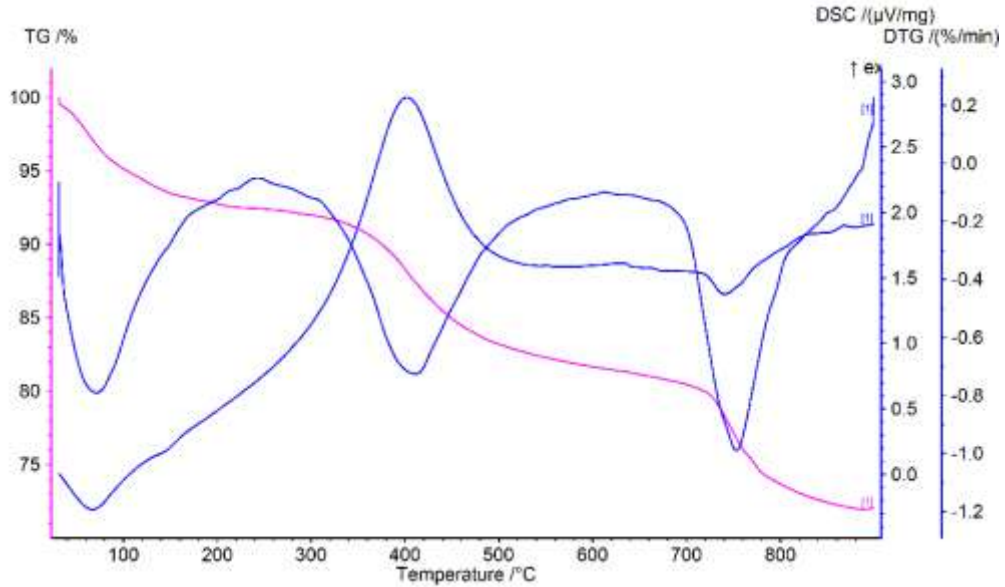
Bu bölümde, numuneler üzerinde gerçekleştirilmiş deneylere ait sonuçlar verilmiştir.

Adsorbentlerin ve Biyosorbentlerin Karakterizasyonu

TGA analizi

AC-WL'a ait TGA Grafiği'nin analizi

TGA Analizi AC-WL için yapılmıştır. Bu analiz ile 10°C / dak ısıtma hızında, inert azot gazı atmosferinde çalışılarak, 900°C'ye kadar detaylı termal analiz yapılmıştır. Şekil 12'de TGA grafiği verilmiştir.



Şekil 12. WL'in AC formuna çevrilmesine ait TGA Grafiği.

Şekil 12 incelendiğinde, toplamda 3 tür grafik gözlenmektedir. Bunlar sırasıyla DTG, TG ve DSC grafikleridir.

Şekil 12'den görüldüğü gibi; aşağı doğru üç pik veren mavi çizgi DTG'yi gösterir. DTG'ye göre 3 basamaklı bir bozulma görülmektedir. Birinci pik, kapılar suyun sonrasında ise kristal suyun buharlaşmakta olduğunu göstermektedir. Bu aralık 25 – 200°C arasındadır. İkinci pik ise maddemiz organik içeriğe sahip (WL) olduğu için C'lu, S'lü yapılar buharlaşır. Şayet maddemizde S'li yapılar mevcutsa (SO_x) buharlaşabilir. Bu aralık 300 – 500°C arasındadır. Üçüncü pik biyosorbetimizde bulunan selülozik yapıların bozunarak buharlaşmasını göstermektedir. 600-800°C aralığında parçalanması daha zor olan organik yapılar buharlaşmaktadır (muhtemelen lignin ve selülozik yapılar).

Şekil 12’de bulunan pembe çizgi ise TG’yi gösterir. TG grafiğinde ise, yüzde olarak ağırlık kaybı ortaya çıkmaktadır. WL’ın ağırlık kaybı; % 100’den yanma sonucunda % 70-75’lere inmektedir.

Diğer yukarı doğru pik vermiş DSC grafiğinde ise analiz sırasında meydana gelen kimyasal olayların enerji değişimleri gözükmemektedir. Meydana gelen bozunma reaksiyonlarının endotermik ya da ekzotermik olduğunu gösterir.

DSC grafiğinin yönü başlangıçta cihaza verilen bir komut ile belirlenmektedir. Yapılmış olan analizde cihazın grafikte yukarı doğru çizmiş olduğu pikler ekzotermik, aşağı doğru çizmiş olduğu pikler ise endotermik bir bozunmayı göstermektedir. Bu sonuca dayanarak, bizim numunemizde meydana gelen bozunmanın ekzotermik bir bozunma olduğunu rahatlıkla söyleyebiliriz.

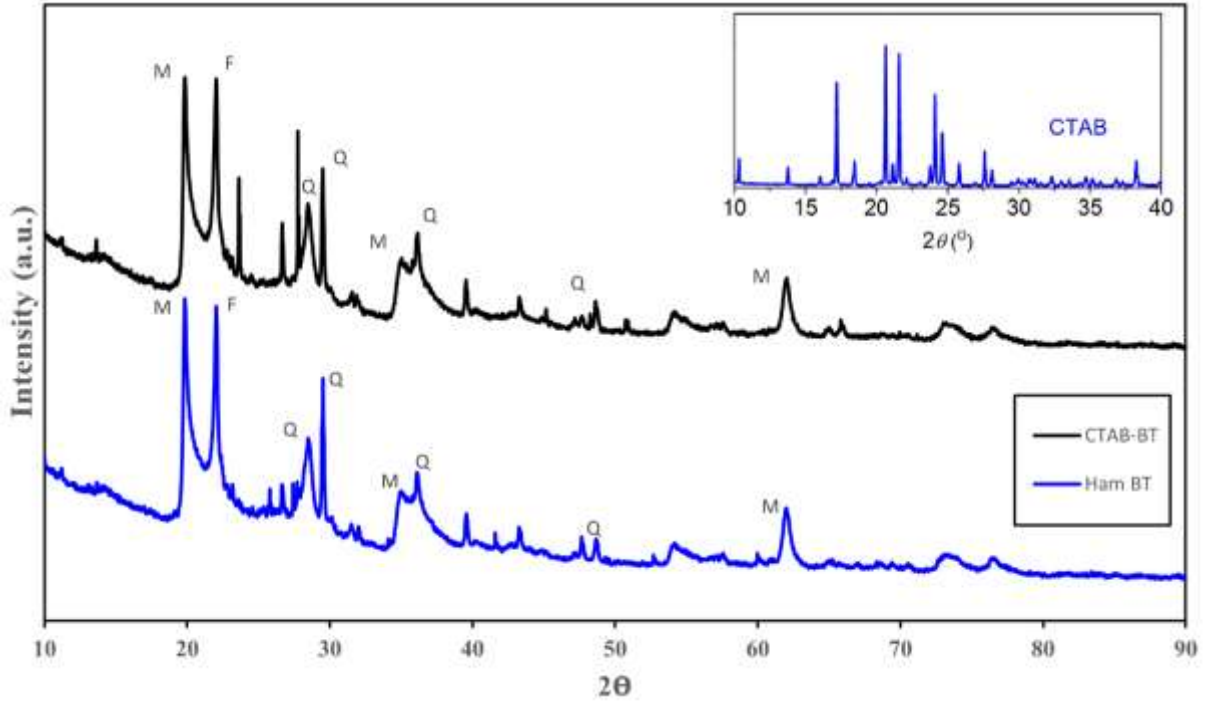
Bilindiği gibi ekzotermik reaksiyonlar dışarıya enerji veren, endotermik reaksiyonlar ise dışarıdan enerji gereksinimi olan reaksiyonlardır. Bizim grafiğimizde; 2 adet aşağı doğru (endotermik), 1 adet yukarı doğru (ekzotermik) pik gözükmemektedir. 200°C’ye kadar olan endotermik pik suların (kapiler ve kristal) dışarıdan enerji alarak uzaklaştığını göstermektedir. 300 - 500°C arasındaki yukarı doğru olan ekzotermik pik baskın bozunmanın kendiliğinden yürümekte olduğunu göstermektedir. 700 – 800°C arasındaki aşağı doğru olan pik ise daha az baskın endotermik bozunmayı göstermektedir.

Adsorbent ve Biyosorbentlerin Yüzey Analiz Yöntemleri

XRD analizi

CTAB-BT, CTAB-WL ve AC-WL’in adsorpsiyon öncesi nitel (kalitatif) yapı analizi Atatürk Üniversitesi DAYTAM’da bulunan X-RAY Diffractometer ile tayin edilmiştir. Verilerden hareketle elde edilen grafikler Şekil 13, 14 ve 15’te verilmiştir.

Ham BT ve CTAB-BT'nin XRD Analizi



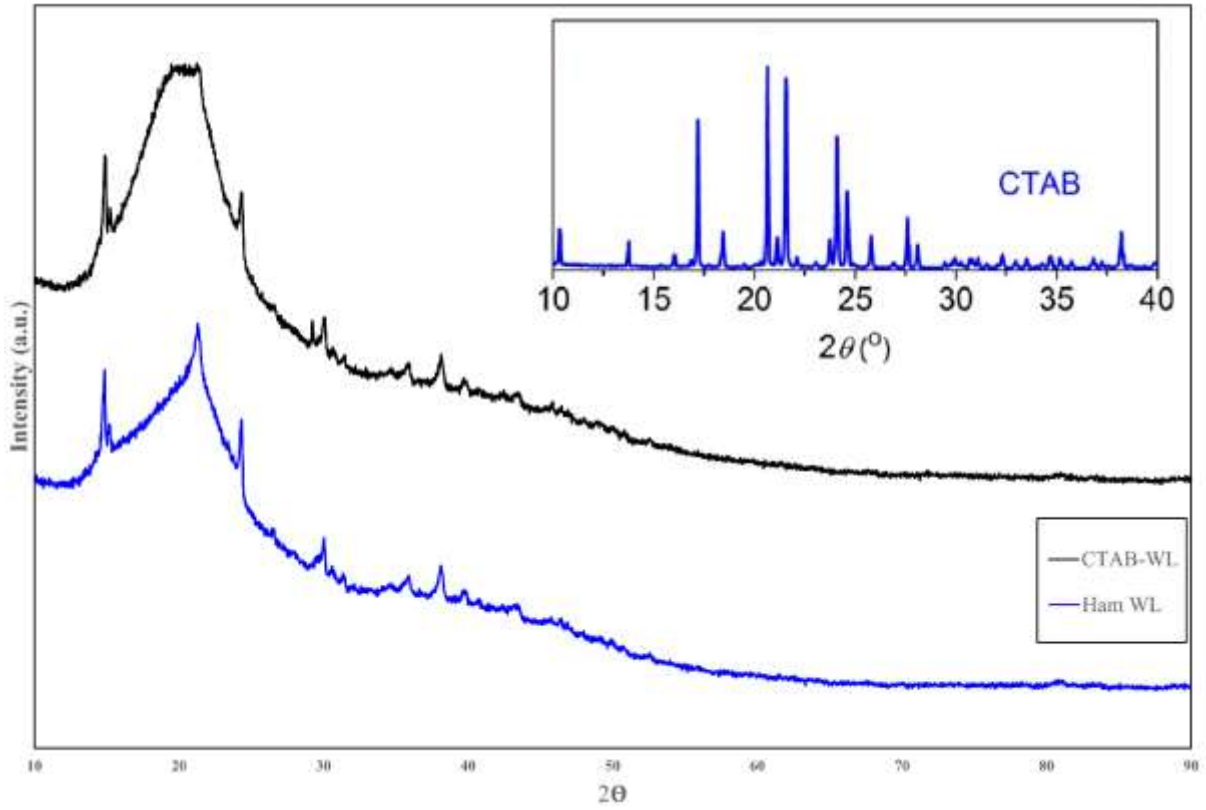
Şekil 13. Adsorpsiyon öncesi ham BT, CTAB ve CTAB-BT XRD grafiği

Grafikteki 2θ değerlerine bakıldığında, BT'deki $19,84^\circ$, $35,20^\circ$ ve $61,99^\circ$ de M (Montmorillonit), $22,05^\circ$ de F (Feldspat), $28,48^\circ$, $29,53^\circ$, $36,10^\circ$ ve $48,70^\circ$ de Q (Quartz) pikleri gözlenmiştir. $19,84^\circ$ ve $22,05^\circ$ de gözlenen piklerin alanının diğerlerine kıyasla büyük olması bentonitimizde montmorillonit ve feldspat bileşenlerinin diğer bileşenlerden daha fazla olduğunu göstermektedir. BT'nin CTAB ile modifiye edilmesi sonucunda, $19,84^\circ$ deki pikin $19,87^\circ$ ye, $35,20^\circ$ deki pikin $35,12^\circ$ ye, $36,10^\circ$ deki pikin $36,17^\circ$ ye, $48,70^\circ$ deki pikin $48,75^\circ$ ye ve $61,99^\circ$ deki pikin $61,04^\circ$ ye kaydığı ve $22,05^\circ$ deki, $28,48^\circ$ deki ve $29,53^\circ$ deki piklerin aynı yerde kaldığı gözlenmiştir (Salah *et al.* 2019).

CTAB, 11° , 13° , 16° , 17° , 18° , 21° , $21,2^\circ$, $21,5^\circ$, 24° , $24,5^\circ$, 25° , $27,5^\circ$, 28° , 30° , $32,5^\circ$ ve 38° pikleri gözlenmiştir. Yaptığımız analiz neticesinde, CTAB-BT grafiğinde 17° , 21° , $21,2^\circ$, $21,5^\circ$, $24,5^\circ$, 25° , $27,5^\circ$ ve 28° lerde bulunan piklerin CTAB kaynaklı olduğu anlaşılmaktadır (Ding *et al.* 2017).

Şekil 13 dikkatle incelendiğinde 20-30 arasındaki pikler BT'in CTAB ile modifikasyonu sonucu yüzey halitatif özelliklerinin değiştiği gözlenmektedir.

Ham WL ve CTAB-WL'in XRD Analizi



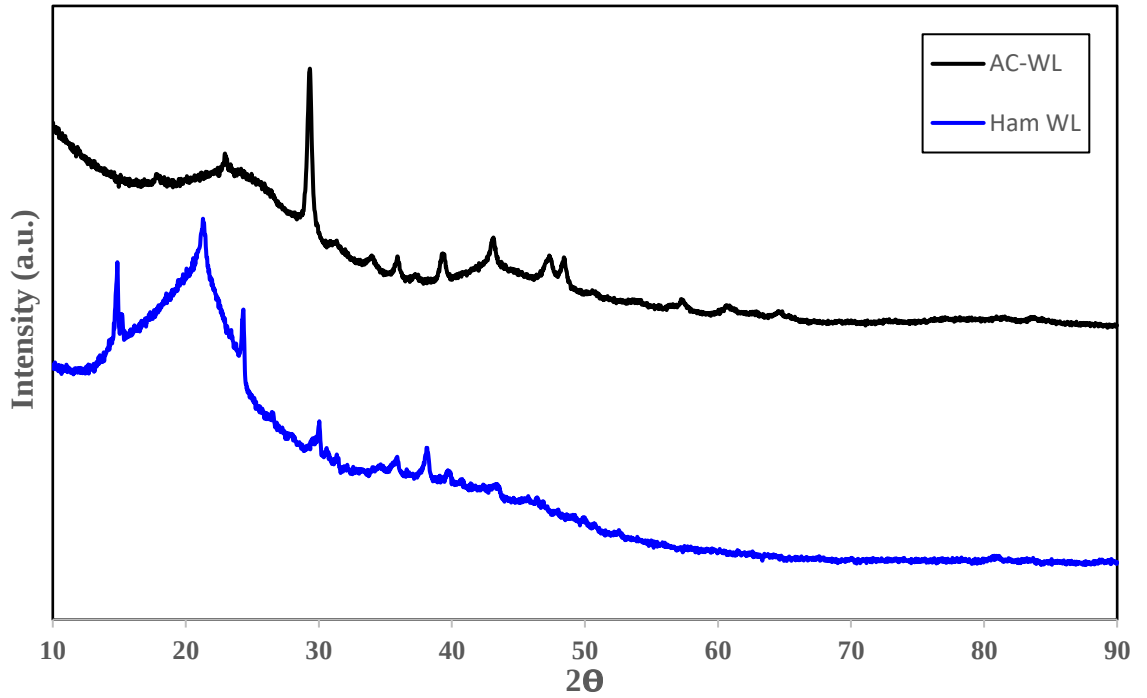
Şekil 14. Adsorpsiyon öncesi ham WL, CTAB ve CTAB-WL'in XRD grafiği

Grafikteki 2θ değerlerine bakıldığında, WL'deki $14,85^\circ$, $21,28^\circ$, $24,59^\circ$, $30,03^\circ$, $35,41^\circ$ ve $38,20^\circ$ de pikler gözlenmiştir. Bu pikler bize ıhlamura özgü bileşenlerin oranlarını göstermektedir. WL'in CTAB ile modifiye edilmesi sonucunda, $14,85^\circ$ 'deki pikin $14,88^\circ$ 'ye, $21,28^\circ$ 'deki pikin $21,31^\circ$ 'ye, $24,59^\circ$ 'deki pikin $24,57^\circ$ 'ye, $30,03^\circ$ 'deki pikin $30,00^\circ$ 'ye, $35,41^\circ$ 'deki pikin $35,46^\circ$ 'ye ve $38,20^\circ$ 'deki pikin $38,12^\circ$ 'ye kaydığı gözlenmiştir.

CTAB, 11° , 13° , 16° , 17° , 18° , 21° , $21,2^\circ$, $21,5^\circ$, 24° , $24,5^\circ$, 25° , $27,5^\circ$, 28° , 30° , $32,5^\circ$ ve 38° pikleri gözlenmiştir. Yaptığımız analiz neticesinde, CTAB-BT grafiğinde 17° , 21° , $21,2^\circ$, $21,5^\circ$, $24,5^\circ$, 25° , $27,5^\circ$ ve 28° 'lerde bulunan piklerin CTAB kaynaklı olduğu anlaşılmaktadır (Ding *et al.* 2017).

Şekil 14 dikkatle incelendiğinde WL'in CTAB ile modifikasyonu sonucu yüzey özelliklerinin değiştiği gözlenmektedir.

AC-WL'nin XRD Analizi



Şekil 15. Adsorpsiyon öncesi Ham WL ve AC-WL XRD grafiği

Grafikteki 2θ değerlerine bakıldığında, AC-WL'deki $23,02^\circ$, $29,32^\circ$, $35,91^\circ$, $39,43^\circ$, $43,11^\circ$, $47,31^\circ$ ve $48,41^\circ$ de pikler gözlenmiştir. Bu pikler bize AC-WL'a özgü bileşenlerin oranlarını göstermektedir (Xie *et al.* 2017).

Ham WL ile AC-WL grafikleri karşılaştırıldığında, piklerin tamamen farklı yerlerde olduğu gözlenmektedir. Bu durum TGA ve FI-TR'dan da gözlemlediğimiz gibi, ham ıhlamurumuzun tamamen aktif karbona dönüştüğünü göstermektedir.

XRF analizi

Ham BT'in gerek kalitatif gerek kantitatif (yüzde) kimyasal içeriğini belirlemek üzere Aşkale Çimento Sanayii T.A.Ş.'ne yaptırdığımız XRF analiz tablosu Tablo 7'de verilmiştir.

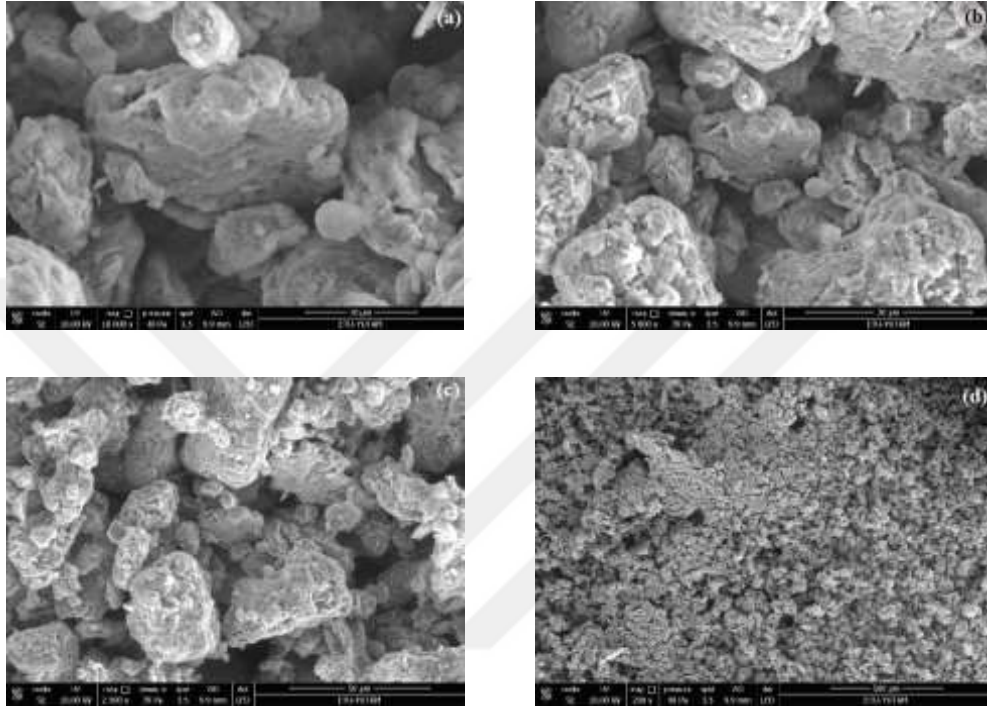
Tablo 7. BT'in XRF analiz tablosu (KK: Kızdırma Kaybı)

İçerik	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	KK.	Toplam
Yüzde (%)	62,64	12,85	3,89	3,53	1,73	0,16	2,05	0,38	0,00	12,48	99,71

Ham / modifiye adsorbent ve biyosorbentlerimizin adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntülemeleri

Ham BT'in, CTAB-BT'in, Ham WL, CTAB-WL'un ve AC-WL adsorpsiyon prosesinden önceki ve sonraki taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 ve 23'te sunulmuştur.

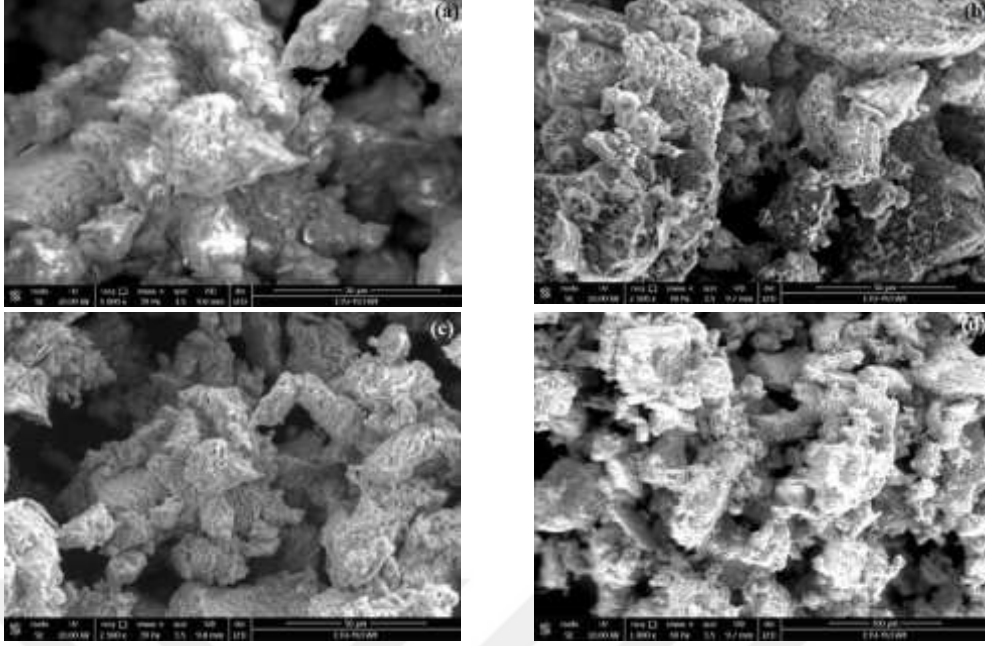
Ham BT'nin adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri



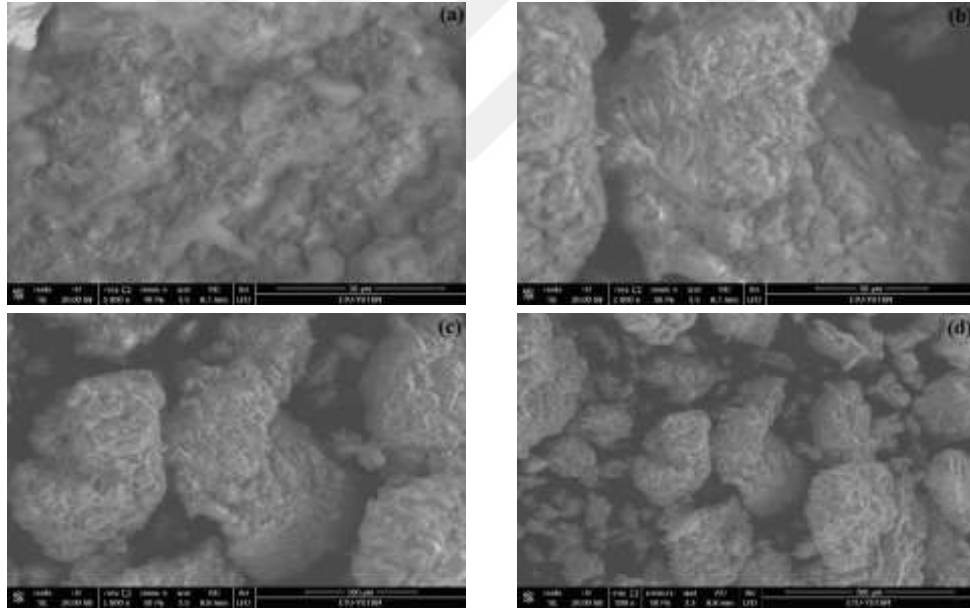
Şekil 16. Ham BT adsorpsiyon işlemi öncesi farklı ölçeklerdeki SEM görüntüleri
a) 10 µm b) 30 µm c) 50 µm d) 500 µm

Şekil 16 ve 17'de 30 ve 50 µm değerleri mukayese edildiğinde CTAB ile modifikasyondaki yüzey özelliklerinin değiştiği gözlenmektedir.

CTAB-BT'in adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri



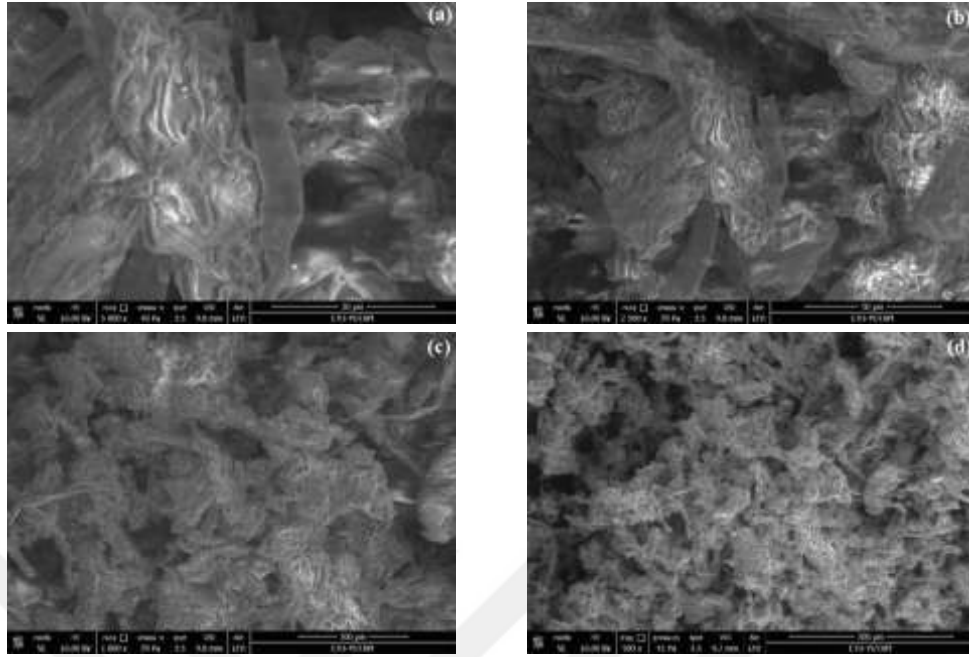
Şekil 17. CTAB-BT adsorpsiyon işlemi öncesi farklı ölçeklerdeki SEM görüntüleri
a) 30 µm b) 50 µm c) 100 µm d) 300 µm



Şekil 18. CTAB-BT adsorpsiyon işlemi sonrası farklı ölçeklerdeki SEM görüntüleri
a) 30 µm b) 50 µm c) 100 µm d) 300 µm

Şekil 17 ve 18 incelendiğinde adsorpsiyon öncesi ve sonrası CTAB-BT'in yüzey morfolojisinin değiştiği gözlenmektedir ve bu durumda adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzey yapısındaki değişim ile anlaşılmaktadır.

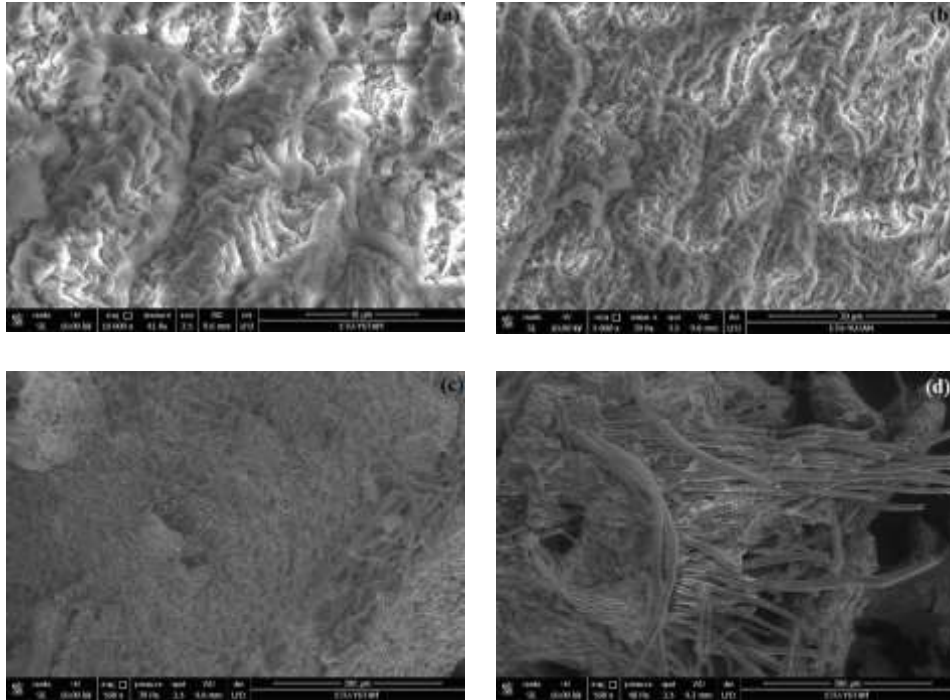
Ham WL adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri



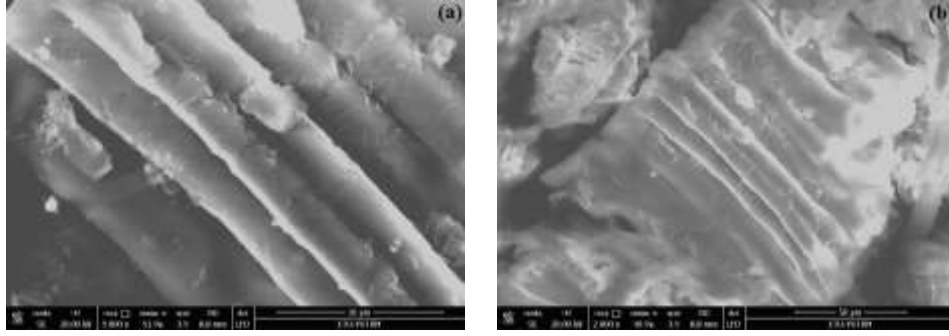
Şekil 19. Ham WL adsorpsiyon işlemi öncesi farklı ölçeklerdeki SEM görüntüleri
a) 30 µm b) 50 µm c) 100 µm d) 300 µm

Şekil 19 ve 20’de 30 ve 100 µm mukayese edildiğinde CTAB ile modifikasyondaki yüzey özelliklerinin değiştiği gözlenmektedir.

CTAB-WL ’ın adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri



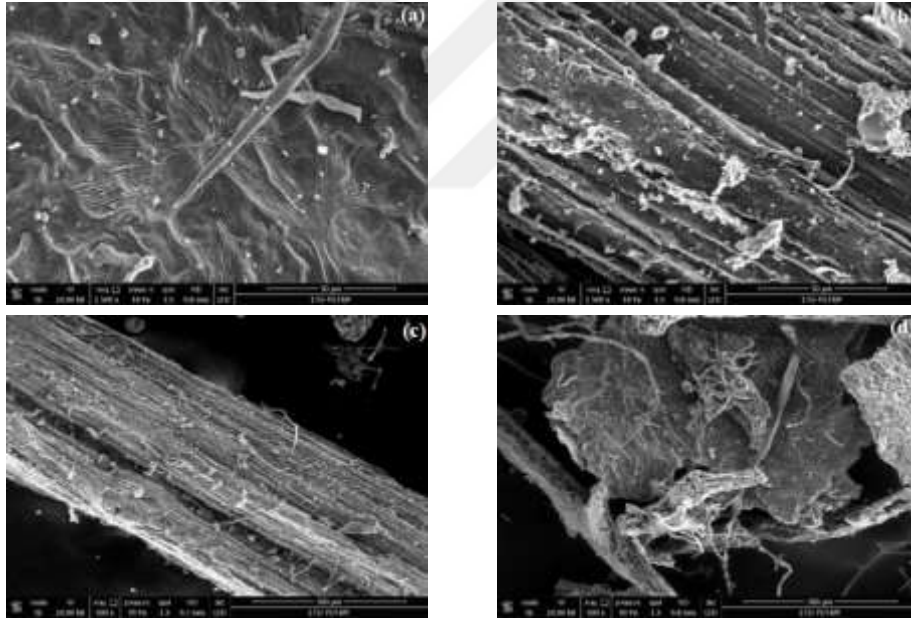
Şekil 20. CTAB-WL adsorpsiyon işlemi öncesi farklı ölçeklerdeki SEM görüntüleri
a) 10 µm b) 30 µm c) 100 µm d) 300 µm



Şekil 21. CTAB-WL adsorpsiyon işlemi sonrası farklı ölçeklerdeki SEM görüntüleri
a) 30 µm b) 100 µm

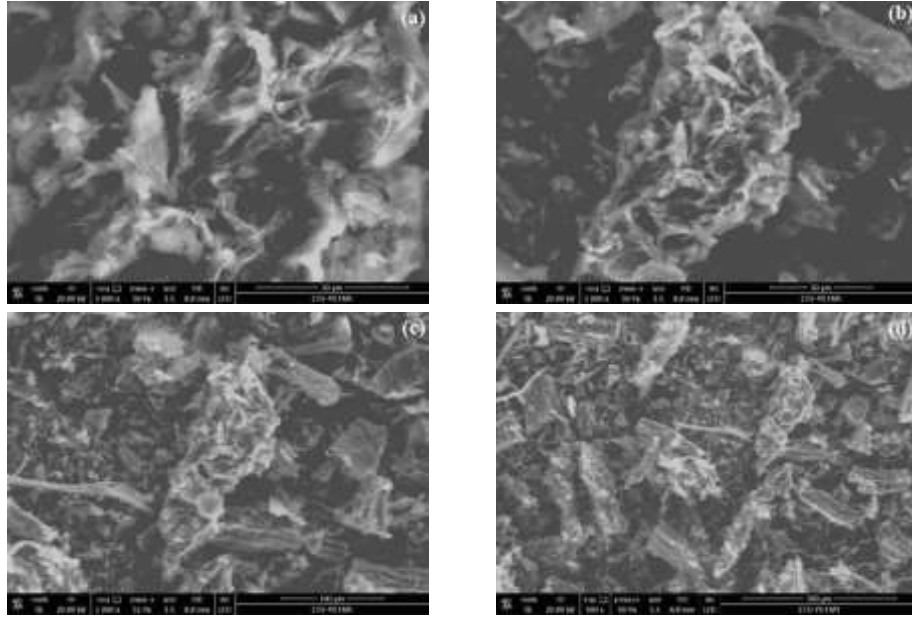
Şekil 20 ve 21’de 30 ve 100 µm incelendiğinde adsorpsiyon öncesi ve sonrası CTAB-WL’in yüzey morfolojisinin değiştiği gözlenmektedir ve bu durumda adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzey yapısındaki değişim ile anlaşılmaktadır.

AC-WL’in adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri



Şekil 22. AC-WL adsorpsiyon işlemi öncesi farklı ölçeklerdeki SEM görüntüleri
a) 30 µm b) 50 µm c) 100 µm d) 300 µm

Şekil 19 ve 22 mukayese edildiğinde AC haline getirilerek modifiye edildiğinde yüzey özelliklerinin değiştiği gözlenmektedir.



Şekil 23. AC-WL adsorpsiyon işlemi sonrası farklı ölçeklerdeki SEM görüntüleri
a) 30 µm b) 50 µm c) 100 µm d) 300 µm

Şekil 22 ve 23'ten gözlemlendiği gibi adsorpsiyon öncesi AC-WL'in yüzeyi oldukça gözenekli ve homojen bir yapıda iken, adsorpsiyon sonrasında AC'un yüzeyi tamamen heterojen görünüm almıştır. Bu da adsorpsiyon prosesinin gerçekleştiğini göstermektedir.

Modifiye adsorbent ve biyosorbentlerimizin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR ölçümleri

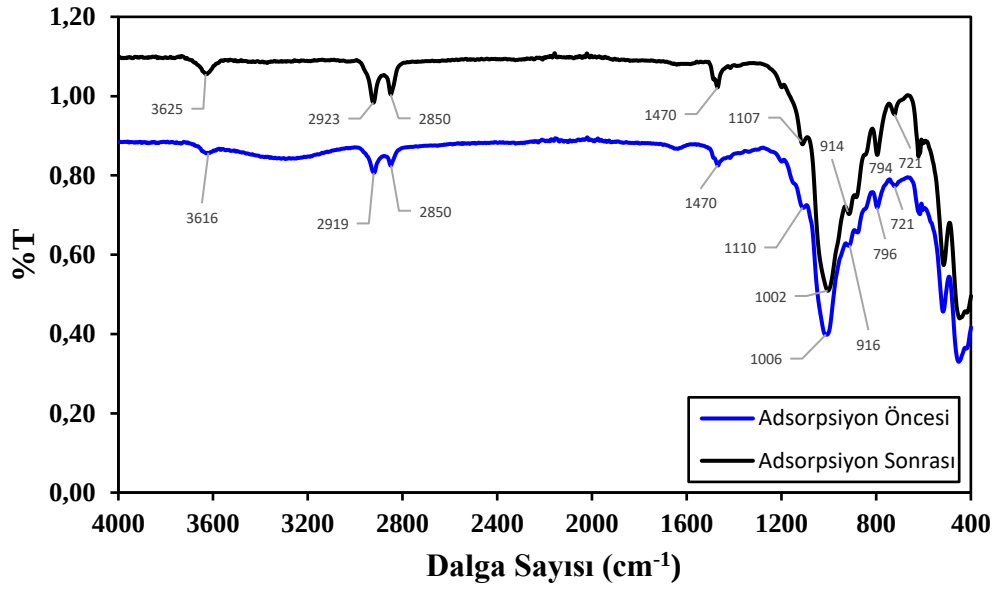
FT-IR analizinde ortaya çıkan frekans değerleri bize infrared ışınların dalga sayılarının veya frekanslarının organik fonksiyonlu gruplar tarafından absorbe edilmesi ve atom kütleleri ile atomlar arasındaki bağ kuvvetlerinin sabitlerinden hesaplanmaktadır. Grupta bulunan bir veya iki atomun titreşimleri sonucu etkileşim kuvvetleri genel olarak zayıftır. Yaygın olarak görülen bazı grup frekansları ve bileşik tipleri Tablo 8'de gösterilmiştir.

Tablo 8. Bazı organik grupların grup frekansları

Bağ	Bileşik Tipi	Frekans Aralığı (cm ⁻¹)	Şiddet
C-H	Alkanlar	2850-2970	Kuvvetli
		1340-1470	Kuvvetli
C-H	Alkenler	3010-3095	Orta
		675-995	Kuvvetli
C-H	Alkinler	3300	Kuvvetli
C-H	Aromatik Halkalar	3010-3100	Orta
		690-900	Kuvvetli
	Monomerik Alkoller, Fenoller	3590-3650	Değişken
	Hidrojen Bağlı Alkol, Fenoller	3200-3600	Değişken, Bazen geniş
O-H	Monomerik Karboksilik Asitler	3500-3650	Orta
	Hidrojen Bağlı Karboksilik Asitler	2500-2700	Genişlemiş
N-H	Aminler, Amidler	3300-3500	Orta
C=C	Alkenler	1610-1680	Değişken
C=C	Aromatik Halkalar	1500-1600	Değişken

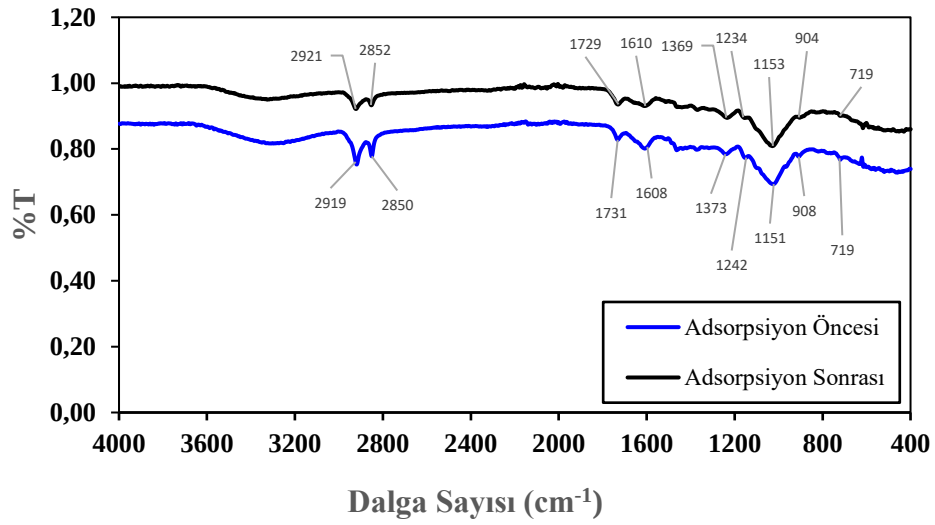
Tablo 8 (Devamı)

C≡C	Alkinler	2100-2260	Değişken
C-N	Aminler, Amidler	1180-1360	Kuvvetli
C≡N	Nitriller	2210-2280	Kuvvetli
C-O	Alkoller, Eterler, Karboksilik Asitler, Esterler	1050-1300	Kuvvetli
C=O	Aldehitler, Ketonlar, Karboksilik Asitler, Esterler	1690-1760	Kuvvetli
NO ₂	Nitro Bileşikler	1500-1570	Kuvvetli
		1300-1370	Kuvvetli

CTAB-BT'nin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR ölçümleri**Şekil 24.** CTAB-BT adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR grafiği (400-4000 cm⁻¹)**Tablo 9.** CTAB-BT'nin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR karakteristikleri

IR Piki	SAPTAMALAR			
	Adsorpsiyon Öncesi	Adsorpsiyon Sonrası	Fark	Fonksiyonel Gruplar
1	3616	3625	9	O-H titreşimi, Monomerik alkoller, fenoller, Şiddeti değişken
2	2919	2923	4	C-H titreşimi, Alkanlar, Şiddeti kuvvetli
3	2850	2850	0	C-H titreşimi, Alkanlar, Şiddeti kuvvetli
4	1467	1469	2	C-H titreşimi, Alkenler, Şiddeti kuvvetli
5	1107	1110	3	C-O titreşimi, Alkoller, Eterler, Karboksilik Asitler, Esterler, Şiddeti Kuvvetli
6	1006	1002	4	C-H titreşimi, Alkenler, Şiddeti kuvvetli
7	916	914	2	C-H titreşimi, Alkenler, Şiddeti kuvvetli
8	796	794	2	C-H titreşimi, Aromatik halkalar, Şiddeti kuvvetli
9	721	721	0	C-H titreşimi, Alkenler, Şiddeti kuvvetli

CTAB-WL'in adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR ölçümleri

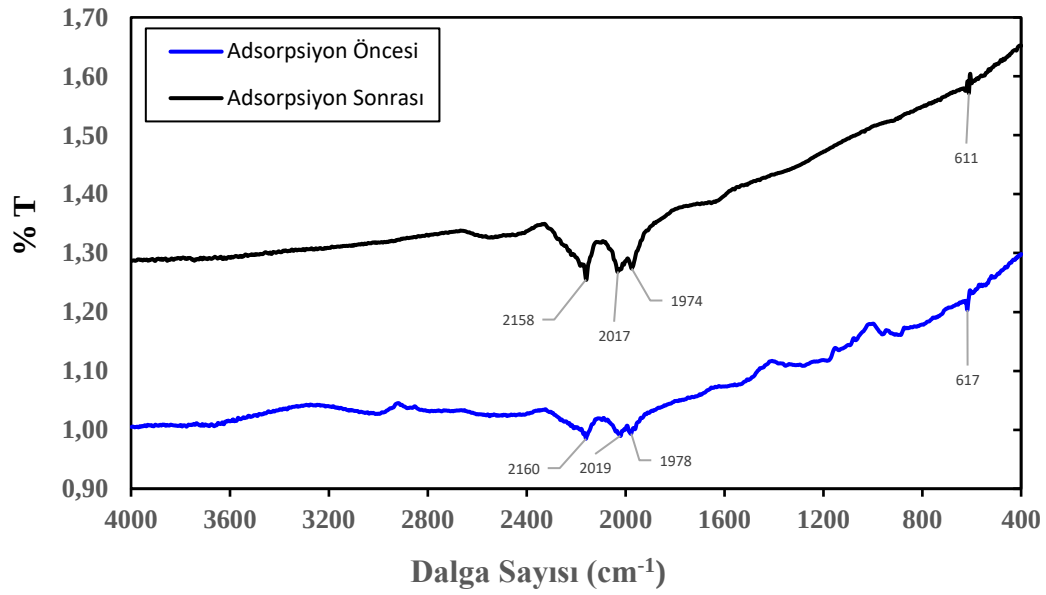


Şekil 25. CTAB-WL'in adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR grafiği (400-4000 cm⁻¹)

Tablo 10. CTAB-WL'nin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR karakteristikleri

IR Piki	SAPTAMALAR			
	Adsorpsiyon Öncesi	Adsorpsiyon Sonrası	Fark	Fonksiyonel Gruplar
1	2919	2921	2	C-H titreşimi, Alkanlar, Şiddeti kuvvetli
2	2850	2852	2	C-H titreşimi, Alkanlar, Şiddeti kuvvetli
3	1731	1729	2	C=O titreşimi, Aldehitler, ketonlar, karboksilik asitler, esterler, Şiddeti kuvvetli
4	1608	1610	2	C=C titreşimi, Alkenler, Şiddeti değişken
5	1373	1369	4	C-H titreşimi, Alkenler, Şiddeti kuvvetli
6	1242	1234	8	C-O titreşimi, Alkoller, Eterler, Karboksilik Asitler, Esterler, Şiddeti Kuvvetli
7	1151	1153	2	C-O titreşimi, Alkoller, Eterler, Karboksilik Asitler, Esterler, Şiddeti Kuvvetli
8	908	904	4	C-H titreşimi, Alkenler, Şiddeti kuvvetli
9	719	719	0	C-H titreşimi, Aromatik halkalar, Şiddeti kuvvetli

AC-WL'in FT-IR ölçümleri



Şekil 26. AC-WL adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR grafiği (400-4000 cm⁻¹)

Tablo 11. AC-WL'nin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR karakteristikleri

IR Piki	SAPTAMALAR			
	Adsorpsiyon Öncesi	Adsorpsiyon Sonrası	Fark	Fonksiyonel Gruplar
1	2160	2158	2	C≡C titreşimi, Alkinler, Şiddeti değişken
2	2019	2017	2	C≡N titreşimi, Alkinler, Şiddeti zayıf
3	1978	1974	4	C-H titreşimi, Aromatik bileşikler, Şiddeti çok zayıf
4	617	611	6	Si-O gerilimi, Alkinler, Benzen Türevleri, Şiddeti geniş

Elde ettiğimiz verilere göre, CTAB-BT'in O-H, C-H ve C-O titreşimlerine, CTAB-WL'in C-H, C=O, C=C ve C-O titreşimlerine ve AC-WL'in ise C≡C, C≡N, C-H ve Si-O titreşimlerine sahip olduğu görülmektedir. CTAB-BT ve AC-WL'in 3000 cm⁻¹ üzerindeki O-H ve N-H titreşimleri aromatik halkadaki fonksiyonel gruplara ait sinyallerdir.

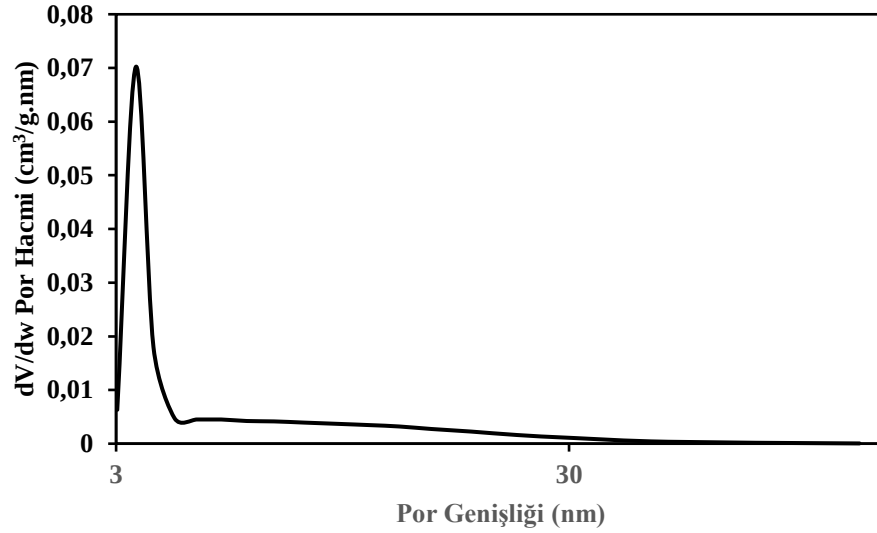
BET yüzey alanı ölçümü

Ham BT'in BET yüzey alanı ölçümü

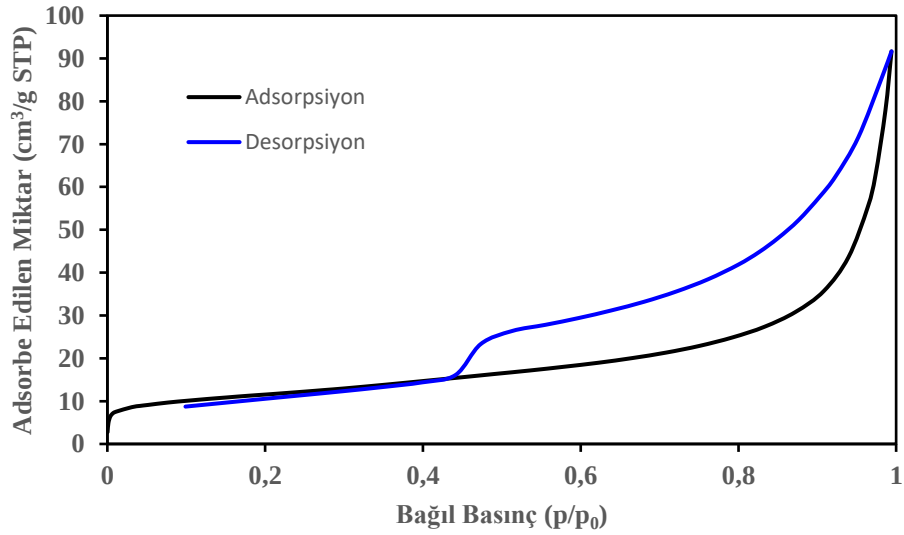
Ham BT'in BET yüzey alanı ölçüm sonuçları Tablo 12'de sunulmuştur.

Tablo 12. Ham BT'in BET Yüzey Alanı Ölçümü

Ortalama Por Boyutu (nm)	16,7167
Toplam Por Hacmi (cm ³ /g)	0,142033
BET Yüzey Alanı (m ² /g)	40,2431
Langmuir Yüzey Alanı (m ² /g)	215,8106



Şekil 27. Ham BT'in BJH Desorpsiyon dV / dw Gözenek Hacmi grafiği



Şekil 28. Ham BT'in bağıl basınca (P/P₀) karşı adsorplanan madde miktarı grafiği

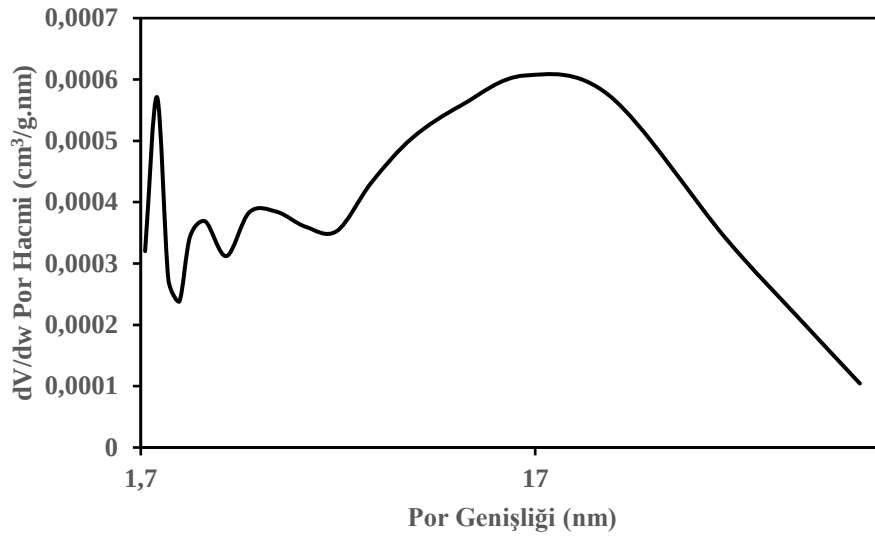
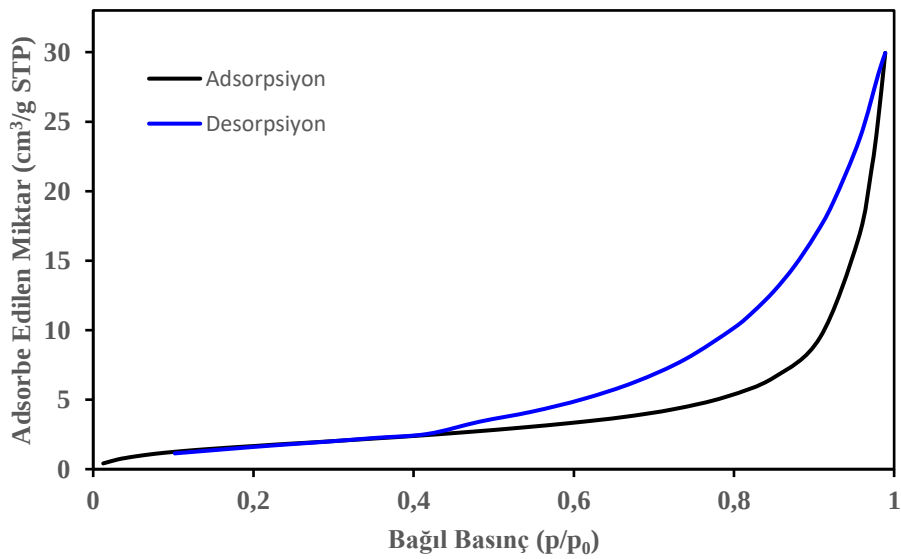
CTAB ile modifiye edilmiş BT'in BET yüzey alanı ölçümü

CTAB-BT'in BET yüzey alanı ölçüm sonuçları Tablo 13'te sunulmuştur.

Tablo 13. CTAB-BT'in BET Yüzey Alanı Ölçümü

Ortalama Por Boyutu (nm)	22,7660
Toplam Por Hacmi (cm ³ /g)	0,45868
BET Yüzey Alanı (m ² /g)	6,8193
Langmuir Yüzey Alanı (m ² /g)	415,3165

CTAB ile modifiye edilen BT'in hem por boyutunun 16,7167 nm'den 22,7660 nm'ye hem de toplam por hacminin 0,142033 cm³/g'dan 0,45868 cm³/g'a artış göstermesinden dolayı ve de zeta potansiyelinde (+) değerlere kayması, CTAB-BT'in BT'den çok daha güçlü bir adsorbent olduğunu göstermektedir.

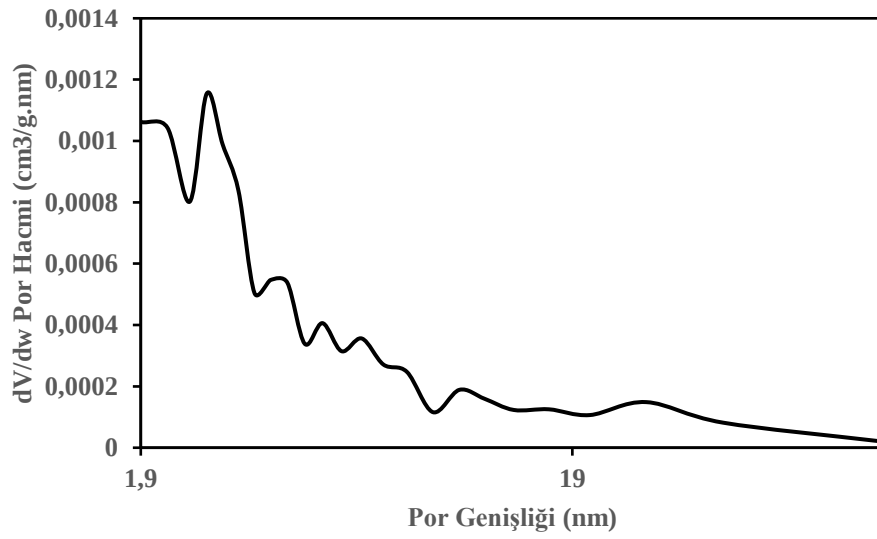
**Şekil 29.** CTAB-BT'in BJH Desorpsiyon dV / dw Gözenek Hacmi grafiği**Şekil 30.** CTAB-BT'in bağıl basınca (P/P₀) karşı adsorplanan madde miktarı grafiği

Ham WL BET yüzey alanı ölçümü

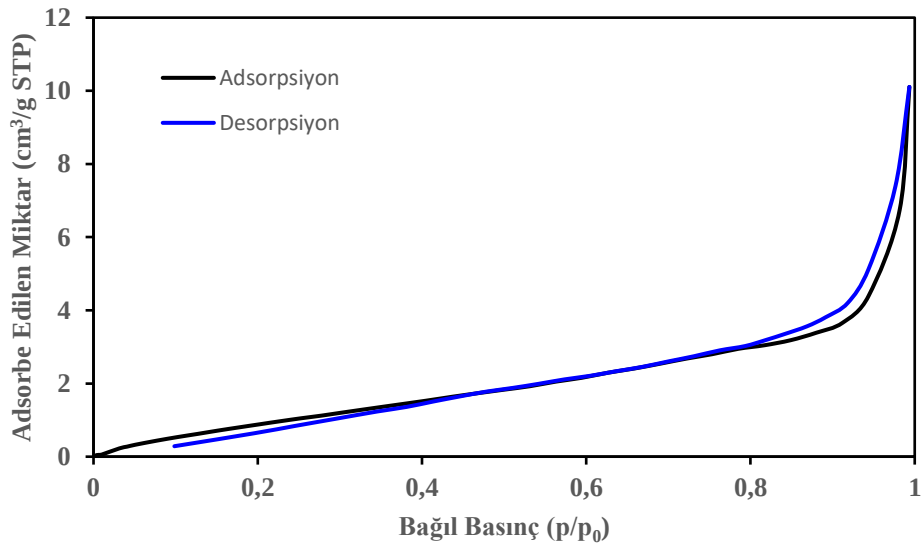
Ham WL BET yüzey alanı ölçüm sonuçları Tablo 14’te sunulmuştur.

Tablo 14. Ham WL BET Yüzey Alanı Ölçümü

Ortalama Por Boyutu (nm)	13,0527
Toplam Por Hacmi (cm ³ /g)	0,15332
BET Yüzey Alanı (m ² /g)	4,8733
Langmuir Yüzey Alanı (m ² /g)	59,5578



Şekil 31. Ham WL BJH Desorpsiyon dV / dw Gözenek Hacmi grafiği



Şekil 32. Ham WL bağıl basınca (P/P₀) karşı adsorplanan madde miktarı grafiği

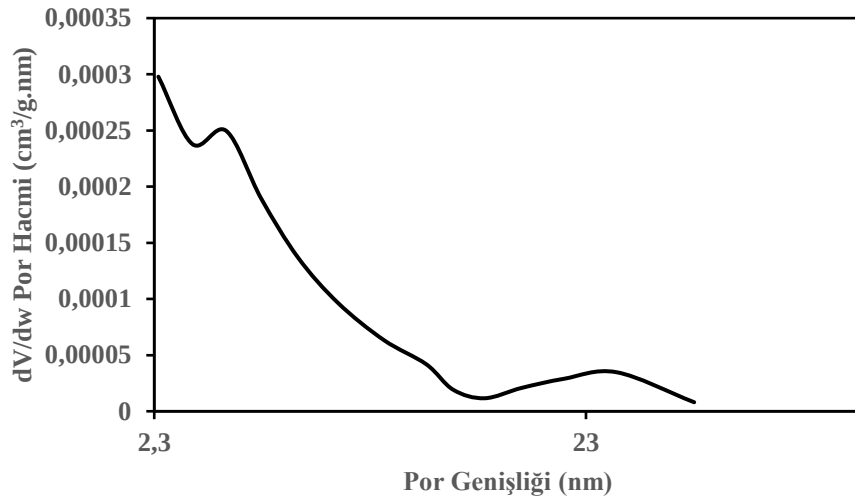
CTAB-WL BET yüzey alanı ölçümü

CTAB-WL BET yüzey alanı ölçüm sonuçları Tablo 15'te sunulmuştur.

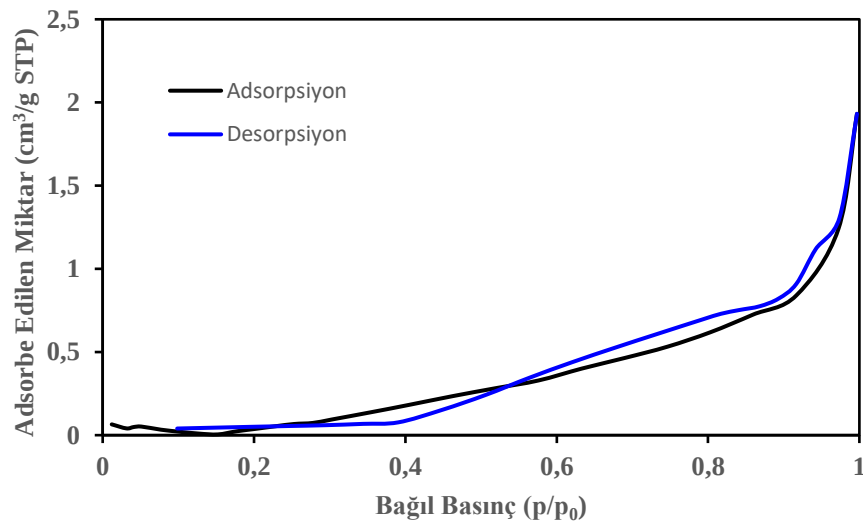
Tablo 15. CTAB-WL BET Yüzey Alanı Ölçümü

Ortalama Por Boyutu (nm)	7,3172
Toplam Por Hacmi (cm ³ /g)	0,2593
BET Yüzey Alanı (m ² /g)	0,0967
Langmuir Yüzey Alanı (m ² /g)	0,3532

CTAB ile modifiye edilen WL'in por boyutunun ham WL'e göre 13,0527 nm'den 7,3172 nm'ye düşmesine rağmen por hacmi 0,15332 cm³/g'dan 0,25930 cm³/g'a yükselmesinden dolayı ve de zeta potansiyelinde (+) değerlere kayması, adsorpsiyonun artmasına neden olmaktadır.



Şekil 33. CTAB-WL BJH Desorpsiyon dV / dw Gözenek Hacmi grafiği



Şekil 34. CTAB-WL bağıl basınca (P/P₀) karşı adsorplanan madde miktarı grafiği

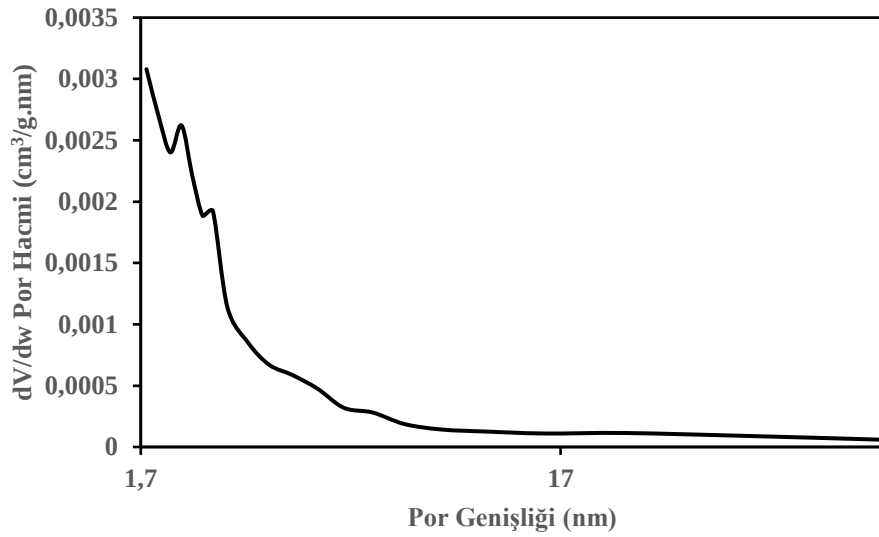
AC-WL BET yüzey alanı ölçümü

AC-WL BET yüzey alanı ölçüm sonuçları Tablo 16’da sunulmuştur.

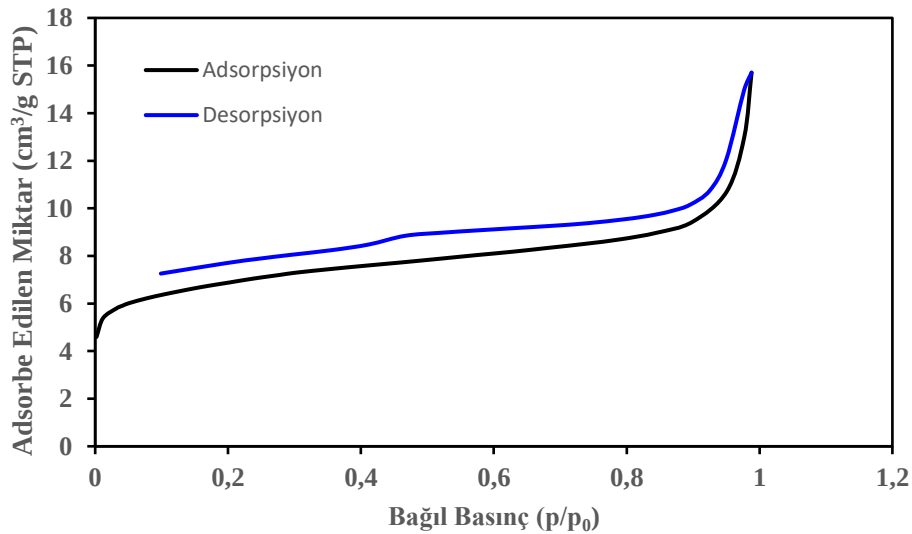
Tablo 16. AC-WL BET Yüzey Alanı Ölçümü

Ortalama Por Boyutu (nm)	8,5231
Toplam Por Hacmi (cm ³ /g)	0,16523
BET Yüzey Alanı (m ² /g)	22,5555
Langmuir Yüzey Alanı (m ² /g)	48,4760

AC-WL’in por boyutunun ham WL’e göre 13,0527 nm’den 8,5231 nm’ye düşmesine rağmen por hacmi 0,15332 cm³/g’dan 0,16523 cm³/g’a yükselmesinden dolayı ve de zeta potansiyelinde (+) değerlere kayması, adsorpsiyonun artmasına neden olmaktadır.



Şekil 35. AC-WL BJH Desorpsiyon dV / dw Gözenek Hacmi grafiği

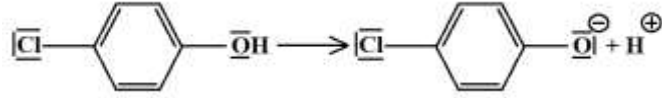


Şekil 36. AC-WL bağıl basınca (P/P₀) karşı adsorplanan madde miktarı grafiği

Ham / modifiye adsorbent ve biyosorbentlerimizin zeta potansiyeli ölçümleri

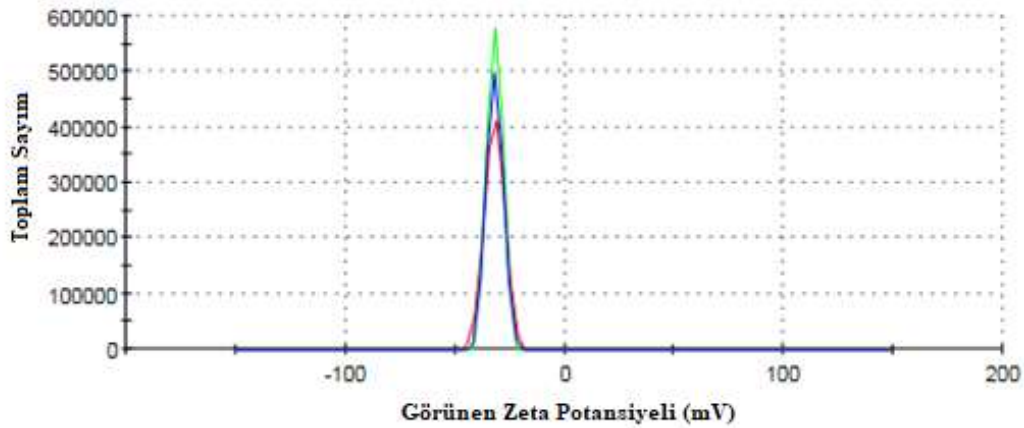
Ham BT'in zeta potansiyeli ölçümleri

Yapılan Zeta Potansiyeli ölçümü sonucunda BT'in zeta potansiyeli değeri -31,9 mV çıkmıştır. Adsorpsiyon prosesinde gidereceğimiz toksik organik kirleticilerden 4-Klorofenolün suda çözünmesi sonucu;



Yukarıdaki denklemde görüldüğü gibi klorofenolat anyonu oluşmaktadır. Klorofenat anyonu para pozisyonda bağlı Cl atomunun +I (indüktif) etkisinden dolayı nükleofilik karakteri baskın mezomerik olarak da (-) yükünü halkada delokalize eden son derece kararlı bir aromatik anyondur (-31,9 mV) (Şekil 37.).

Aşağıda ham BT'e ait zeta potansiyel ölçümleri sunulmuştur.

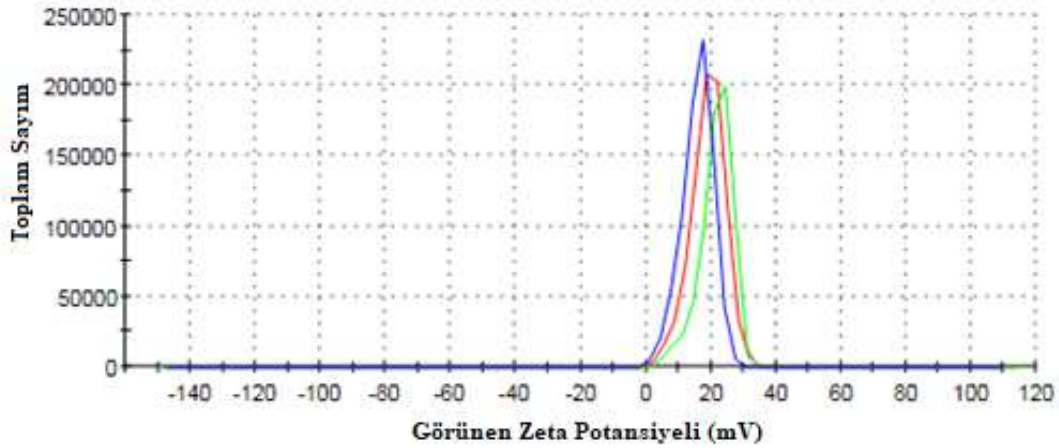


Şekil 37. Ham BT'in zeta potansiyeli grafiği.

Ham BT'in zeta potansiyeli -31.9 mV olduğundan adsorpsiyon denemeleri ham BT ile yapılmamıştır. Ancak CTAB ile modifiye edildikten sonra şekil 38'de de gözlendiği üzere zeta potansiyeli +19 mV'a (yaklaşık 50,9 birimlik kayma) kaydığından dolayı CTAB-BT ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarındaki giderim verimi %80 civarına çıkmıştır. CTAB-BT ile çok daha yüksek giderim etkinliğine ulaşıldığından çalışmalarda CTAB-BT adsorbent olarak seçildi. Bu sonuç, CTAB'ın bentonitin ara tabakalarına yerleşmesi sonucunda yüzeyin pozitif yükle yüklenmesine ve bağlı olarak adsorbent-adsorbat arası etkileşmelerin artmasına, doğal olarak giderim etkinliğinin artmasına atfedilebilir. CTAB'la muamele etmeden önce -31.9 mV olan Zeta Potansiyeli değerinin CTAB'la muamele sonrasında +19 mV değerine yükselmesi bu sonucu desteklemektedir.

CTAB-BT'in zeta potansiyeli ölçümleri

Yapılan zeta potansiyeli ölçümü sonucunda CTAB-BT'in zeta potansiyeli değeri +19 mV çıkmıştır. CTAB'la modifikasyon neticesinde kilimizin zeta potansiyeli değeri -31,9'dan +19 mV değerine kadar artış göstermiştir. Bu sonuç, CTAB'ın BT'in tabakaları arasına yerleştiğini göstermektedir.



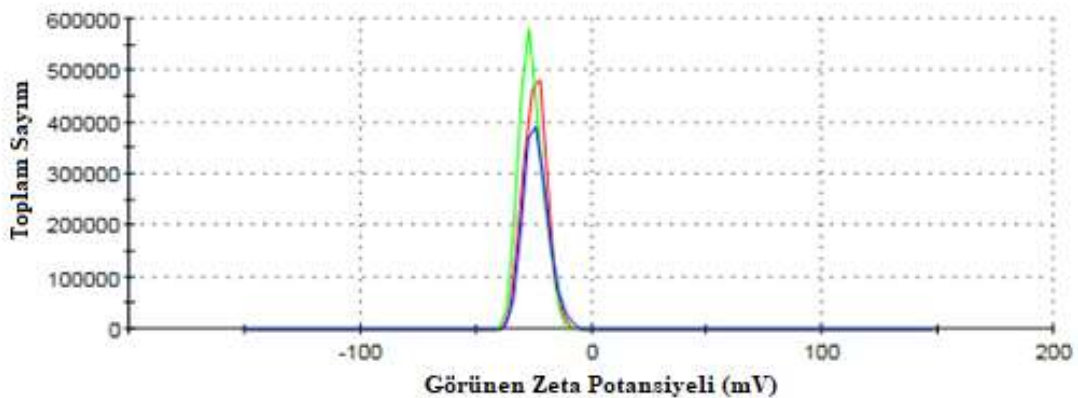
Şekil 38. CTAB-BT'in adsorpsiyon öncesi zeta potansiyeli grafiği

CTAB-BT'in zeta potansiyeli değeri +19 mV olarak ölçülmüştür.

Ham WL zeta potansiyeli ölçümleri

Yapılan Zeta Potansiyeli ölçümü sonucunda ham WL zeta potansiyeli değeri ham BT'te olduğu gibi negatif yani -24,4 mV çıkmıştır. Yukarıda ham BT kısmında da izah ettiğimiz gibi yükçe bir hayli negatif olan kirleticimizin zeta potansiyeli (-) olan bir adsorbentle adsorpsiyonu söz konusu olmayacağı için çalışmamızda ham ıhlamur atığını kullanmadık.

Aşağıda ham WL ait zeta potansiyel ölçümleri sunulmuştur.

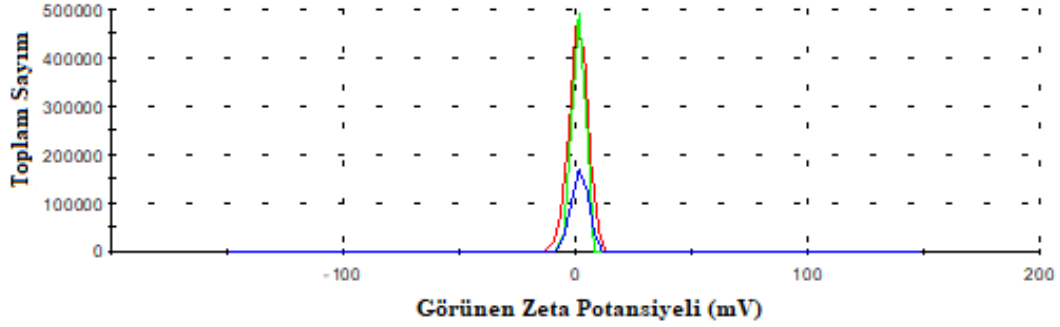


Şekil 39. Ham WL adsorpsiyon öncesi zeta potansiyeli grafiği.

Ham WL zeta potansiyeli değeri -24,4 mV olarak ölçülmüştür.

CTAB-WL zeta potansiyeli ölçümleri

Yapılan Zeta Potansiyeli ölçümü sonucunda CTAB-WL zeta potansiyeli değeri +1,29 mV çıkmıştır. WL, CTAB ile modifiye edildiğinde zeta potansiyeli değeri -24,4'ten +1,3 mV değerine kadar 25,7 birimlik kayma göstermiştir. Bu da negatif yüklü kirleticimizin adsorpsiyonla tutunabilmesi açısından olumlu bir sonuçtur.

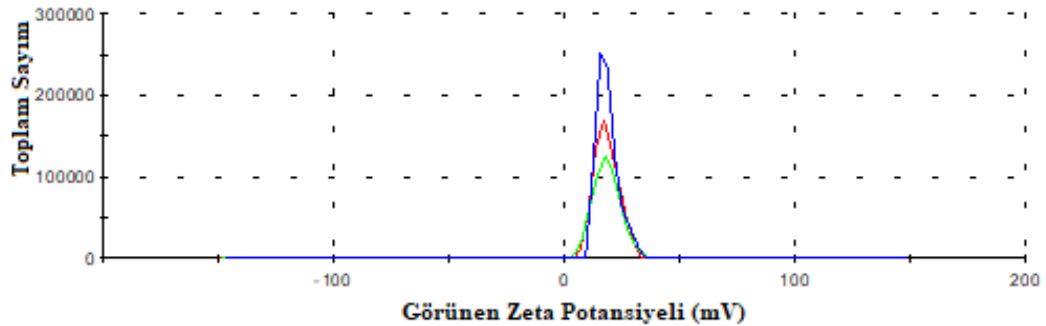


Şekil 40. CTAB-WL adsorpsiyon öncesi zeta potansiyeli grafiği

CTAB-WL zeta potansiyeli değeri +1,3 mV olarak ölçülmüştür.

AC-WL zeta potansiyeli ölçümleri

Yapılan Zeta Potansiyeli ölçümü sonucunda, WL'in ham halinden AC haline getirilerek zeta potansiyeli değeri -24,4 mV'tan AC-WL +16,1 mV değerine kadar 40,5 birimlik kayma göstermiştir. Negatif yüklü kirleticimizin adsorpsiyonla tutunabilmesi açısından olumlu bir sonuçtur.



Şekil 41. AC-WL adsorpsiyon öncesi zeta potansiyeli grafiği

AC-WL zeta potansiyel değeri +16,1 mV olarak ölçülmüştür.

Sonuç olarak, zeta potansiyeli ölçüm neticelerine göre; güçlü nükleofilik karektere sahip olan kirleticimiz 4-KF'nin adsorpsiyon çalışmaları CTAB-BT ile, biyosorpsiyon çalışmaları ise CTAB-WL ve AC-WL ile yapılmıştır.

Modifiye Adorbent ve Biyosorbentlerle Yapılan Adsorpsiyon-Biyosorpsiyon Çalışmaları

Yapılan adsorpsiyon çalışmalarının hesaplamalarında kullandığımız denklemler ve açıklamaları aşağıda verilmiştir.

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

Burada q_e , adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), C_0 , adsorplanan maddenin başlangıç derişimini (mg/L), m , adsorbentin miktarını (g), V , çözeltinin hacmini (L) ve C_e , adsorplanan maddenin denge anındaki (adsorplanmadan çözeltide kalan) derişimini (mg/L) göstermektedir.

Buradan hareketle giderim verimi,

$$Giderim (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100$$

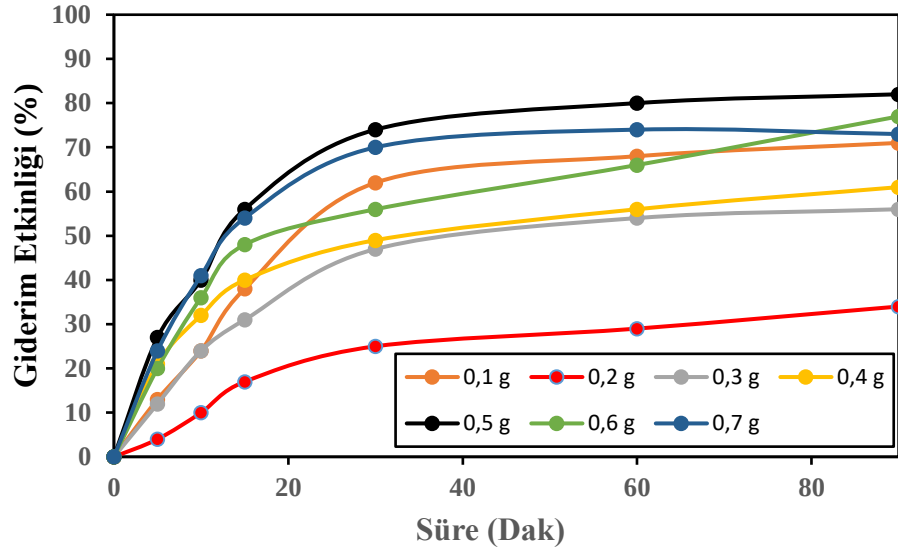
denklemini yardımı ile hesaplanmaktadır.

4-Klorofenol çözeltisinin CTAB-BT ile adsorpsiyonu

Adsorbent dozunun adsorpsiyona etkisi

Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon dozunun artırılması çoğunlukla verimi arttıran bir parametredir. Mühendislik alanında yapılan uygulamalarda ise maksimum fayda minimum maliyet prensibinden yola çıkarak düşük maliyet ile yüksek giderim verimini yakalamamız gerekmektedir.

100 mg/L kirletici içeren 100 mL'lik çözelti hazırlanarak, 0,1 ile 0,7 g (0,1-0,2-0,3-0,4-0,5-0,6-0,7 g) arasında değişen miktarlarda adsorbent olarak CTAB-BT eklenip, 90 dakika 100 rpm hızla 20°C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Spektrofotometrik olarak yapılan kirletici analizi neticesinde en yüksek giderim etkinliğinin **0,5 g** adsorbent dozunda sağlandığı gözlenmiştir. 0,6 ve 0,7 g adsorbent uygulamalarımızda daha fazla tutması beklenirken, denge (doygunluk) haline ulaştığından daha fazla kirletici tutamadığı ve giderim veriminin düştüğü gözlenmiştir.



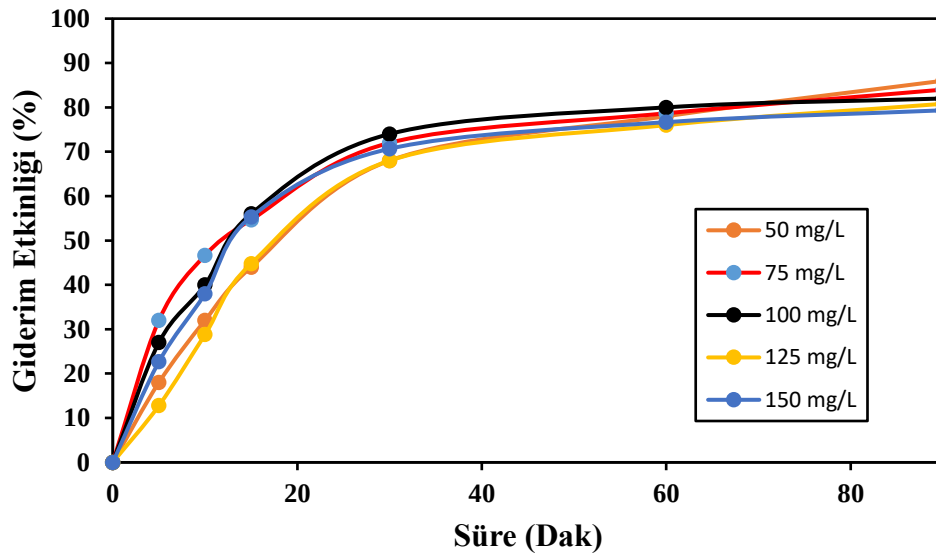
Şekil 42. CTAB-BT'in 4-KF adsorpsiyonunda adsorbent miktarının etkisi
(T: 20°C t: 90 dak C₀: 100 mg/L Karıştırma hızı: 100 rpm)

Grafiktende gözlemlendiği üzere **optimal adsorbent dozu 0,5 g** olarak alınmıştır.

Başlangıç kirletici konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi

Başlangıç kirletici konsantrasyonunun yüksek olduğu durumlarda kütle transferi zorlaşır. Bu sebeple başlangıç konsantrasyonu ne kadar düşük olursa verim o kadar yüksek olmaktadır.

50-150 mg/L (ppm) aralığında kirletici içeren 100 mL'lik çözeltiler hazırlanarak, her bir çözeltiliye 0,5 g CTAB-BT eklenmiştir. 90 dakika 100 rpm hızla 20°C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Spektrofotometrik olarak yapılan kirletici analizi neticesinde en yüksek giderim etkinliğinin **50 mg/L** kirletici konsantrasyonunda sağlandığı gözlemlenmiştir.



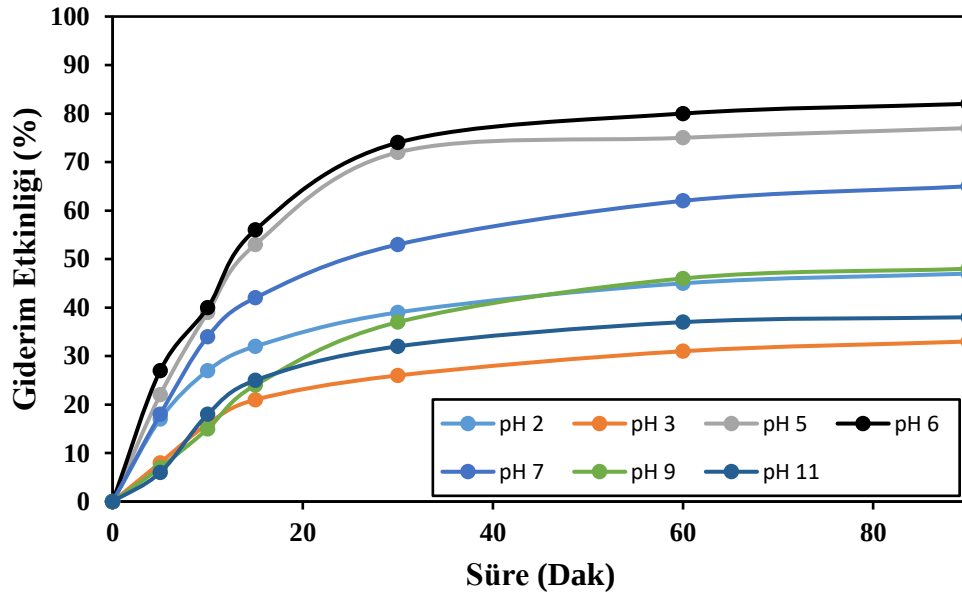
Şekil 43. CTAB-BT'in 4-KF adsorpsiyonunda başlangıç kirletici konsantrasyonunun etkisi
(m: 0,5 g T: 20°C t: 90 dak Karıştırma hızı: 100 rpm)

Grafiktende görüldüğü gibi en yüksek giderim etkinliği 50 mg/L kirletici konsantrasyonunda sağlanmıştır ancak 100 mg/L ile aralarında fazla belirgin bir fark olmadığı için **100 mg/L** konsantrasyon optimum olarak kabul edilmiş ve çalışmaya bu konsantrasyonla devam edilmiştir.

Başlangıç pH'ının adsorpsiyona etkisi

pH, adsorpsiyonda en etkin parametrelerden biridir. H^+ ve OH^- iyonlarının adsorplanması diğer iyonlara göre zor olduğundan, pH parametresinin adsorpsiyon üzerine etkisi çok daha belirgindir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesinin yakalanacağı pH'a ulaşılması için çözeltiye asit veya baz ilavesi gerekmektedir. Adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olacağı pH, doğal pH'a ne kadar yakın bulunursa mühendislik uygulamalarında maliyet açısından daha uygundur.

100 mg/L kirletici içeren 100 mL'lik çözeltiler hazırlanarak, her bir çözeltiye 0,5 g CTAB-BT eklenmiş ve pH'ları 2, 3, 5, 7, 9 ve 11 (asidik-nötr-bazik ortam) olarak ayarlanmıştır. CTAB BT'in **doğal pH**'ı ise **6,33** olarak ölçülmüştür. Hazırlanan çözeltiler 20°C'de 90 dakika 100 rpm hızla karıştırılmıştır. Spektrofotometrik olarak yapılan kirletici analizi neticesinde en yüksek giderim etkinliğinin **doğal pH'a** en yakın olan **6'da** sağlandığı gözlenmiştir.



Şekil 44. CTAB-BT'in 4-KF adsorpsiyonunda pH'ın etkisi
(C_0 : 100 mg/L T: 20°C Karıştırma hızı: 100 rpm m: 0,5 g t: 90 dak)

Grafiktende anlaşılabileceği üzere, CTAB-BT için en yüksek giderim etkinliğinin **doğal pH'da (6- 6.33)** sağlandığından, çalışmamızda optimal pH değeri 6 olarak kabul edilmiştir.

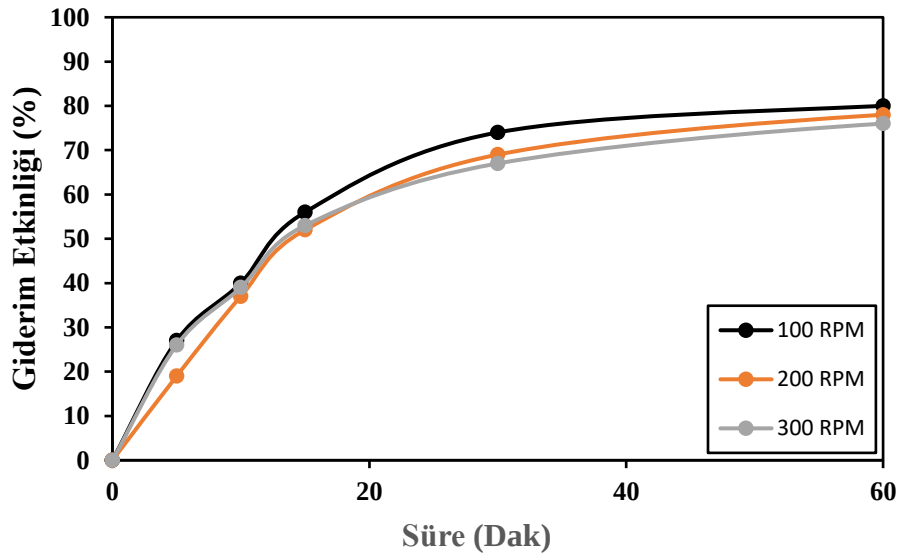
Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi

Adsorpsiyon uygulaması için gerekli parametrelerden biri de temas süresidir. Temas süresi, adsorbent ile adsorbatın birbiri ile etkileşime geçmesi ve maksimum seviyede tutunma sağlaması için geçen süredir. Başlangıçta adsorpsiyon, adsorbentin gözenekleri boş olduğundan hızlı şekilde yükselir, ardından dengeye ulaşır. Dengeye ulaştıktan sonra adsorbent yüzeyinde kalan boşluklar ile kirletici arasında bir itme oluşmaya başlar. İşte bu noktada adsorpsiyon ile desorpsiyon prosesleri artık dengeye ulaşmıştır.

Her biri 100 mg/L kirletici içeren 100 mL'lik çözeltiler hazırlanarak, her bir çözeltiliye 0,5 g CTAB-BT eklenmiştir. Doğal pH'da, 90 dakika, 100 rpm hızla 20°C sıcaklıkta karıştırılmıştır. 5, 10, 15, 30, 60 ve 90. dakikalarda alınan numunelerle yapılan spektrofotometrik kirletici analizi neticesinde dengenin **60 dakikalık** temas süresinde sağlandığını Şekil 44'teki grafikten gözlemleyebiliriz.

Karıştırma (Çalkalama) hızının belirlenmesi

100 mg/L kirletici içeren 100 mL'lik çözeltiler hazırlanarak her bir çözeltiliye 0,5 g CTAB-BT eklenmiştir. Doğal pH'da (pH 6), 60 dakika, 20°C sıcaklıkta, 100-300 rpm arasında değişen hızlarla karıştırılmıştır. Spektrofotometrik olarak yapılan kirletici analizi neticesinde giderim etkinliği üzerine karıştırma hızının etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.



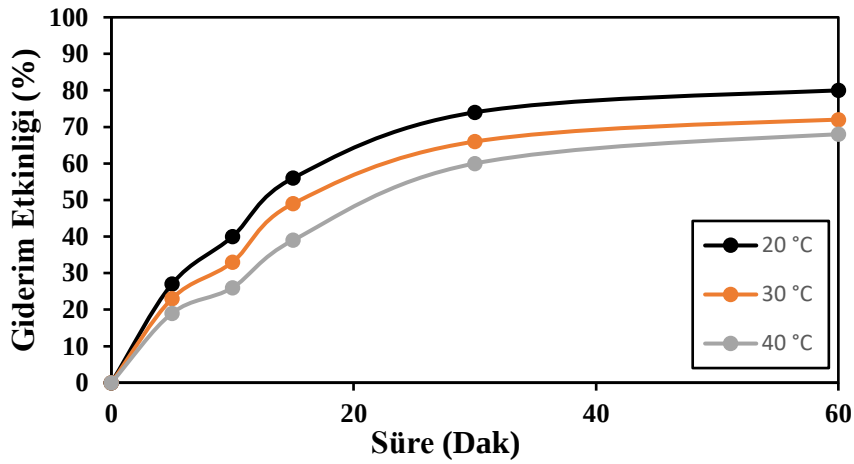
Şekil 45. CTAB-BT 4-KF adsorpsiyonunda karıştırma hızının etkisi
(Co: 100 mg/L t: 60 dak T: 20°C m: 0,5 g)

Grafiktende görüldüğü gibi karıştırma hızı parametresinin giderim etkinliğini çok fazla etkilemediği gözlenmiştir ve karıştırma hızı **100 rpm** (enerjiden tasarruf) olarak seçilmiştir.

Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Sıcaklık, adsorpsiyonda en çok etkisi olan parametrelerden biridir. Sıcaklık artışıyla adsorpsiyondaki giderim etkinliğinin azalması adsorpsiyonun tamamen fiziksel adsorpsiyon olduğunu ve reaksiyonun ekzotermik olarak cereyan ettiğini göstermektedir.

Her biri 100 mg/L kirletici içeren 100 mL'lik çözeltiler hazırlanarak her bir çözeltiliye 0,5 g CTAB-BT eklenmiştir. 20, 30, 40°C sıcaklıklarda, doğal pH'da, 60 dakika, 100 rpm hızla karıştırılmıştır. Spektrofotometrik olarak yapılan kirletici analizi neticesinde en yüksek giderim etkinliğinin 20°C sıcaklıkta sağlandığı gözlenmiştir. Sıcaklık arttıkça giderim etkinliğinde gözlenen azalma adsorpsiyon prosesinin ekzotermik doğasını da ortaya koymaktadır. Sıcaklık artışıyla adsorpsiyondaki giderim etkinliğinin azalması adsorpsiyonun tamamen fiziksel adsorpsiyon olduğunu ve reaksiyonun ekzotermik yapıda olduğunu göstermektedir.



Şekil 46. CTAB-BT'nin 4-KF adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi
(C₀: 100 mg/L t: 60 dak m: 0,5 gr Karıştırma hızı: 100rpm)

Grafiktende görüldüğü gibi adsorpsiyondaki en yüksek giderim etkinliği 20°C'de elde edilmiştir. Bu durumda (≈20°C - oda sıcaklığı) enerji tasarrufu açısından büyük bir getiri sağlamıştır.

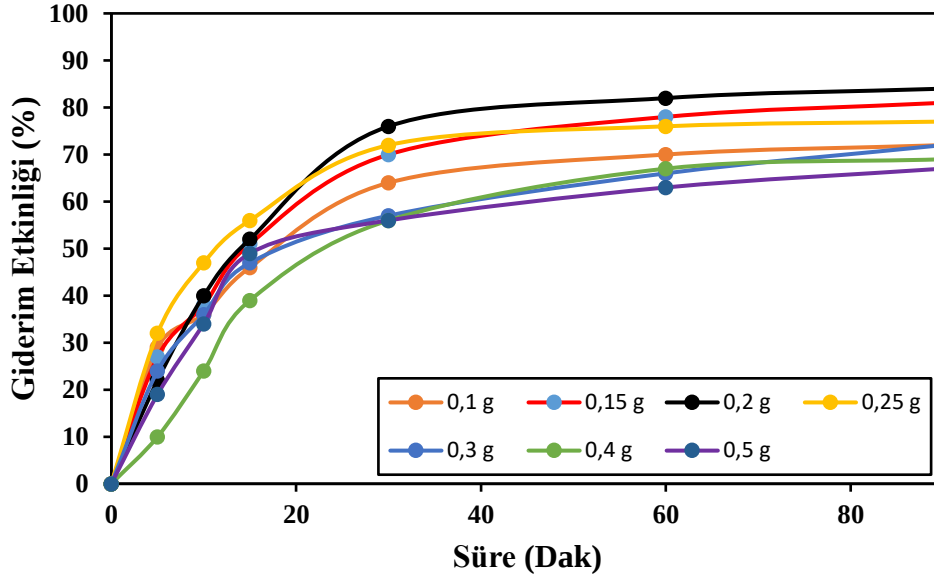
4-KF'nin CTAB-WL ile adsorpsiyonu

Adsorbent dozunun adsorpsiyona etkisi

Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon dozunun artırılması çoğunlukla verimi arttıran bir parametredir. Mühendislik alanında yapılan uygulamalarda ise maksimum fayda minimum maliyet prensibinden yola çıkarak düşük maliyet ile yüksek giderim verimini yakalamamız gerekmektedir.

100 mg/L kirletici içeren 100 mL'lik çözeltiler hazırlanarak, 0,1 ile 0,5 g arasında değişen miktarlarda adsorbent olarak CTAB-WL eklenerek, 90 dakika 100 rpm hızla 20°C

sıcaklıkta karıştırılmıştır. Spektrofotometrik olarak yapılan kirletici analizi neticesinde en yüksek giderim etkinliğinin **0,2 g** adsorbent dozunda sağlandığı gözlenmiştir. 0,25, 0,3, 0,4 ve 0,5 g adsorbent uygulamalarımızda daha fazla tutması beklenirken, denge (doygunluk) haline ulaştığından daha fazla kirletici tutamadığı ve giderim veriminin düştüğü gözlenmiştir.



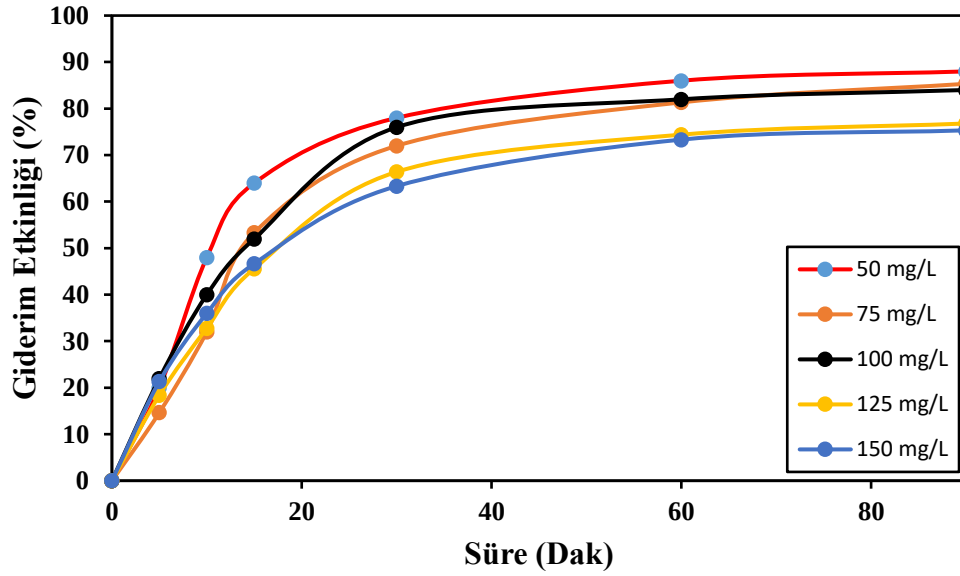
Şekil 47. CTAB-WL 4-KF adsorpsiyonunda adsorbent dozunun etkisi
(T: 20°C t: 90 dak Co: 100 mg/L Karıştırma hızı: 100 rpm)

Grafiktende gözleendiği üzere optimal adsorbent dozu 0,2 g olarak alınmıştır.

Başlangıç kirletici konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi

Başlangıç kirletici konsantrasyonunun yüksek olduğu durumlarda kütle transferi zorlaşır. Bu sebeple başlangıç konsantrasyonu ne kadar düşük olursa verim o kadar yüksek olmaktadır.

50-150 mg/L (ppm) aralığında kirletici içeren 100 mL'lik çözeltiler hazırlanarak, her bir çözeltiliye 0,2 g CTAB-WL eklenmiştir. 90 dakika 100 rpm hızla 20°C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Spektrofotometrik olarak yapılan kirletici analizi neticesinde en yüksek giderim etkinliğinin **50 mg/L** kirletici konsantrasyonunda sağlandığı gözlenmiştir.



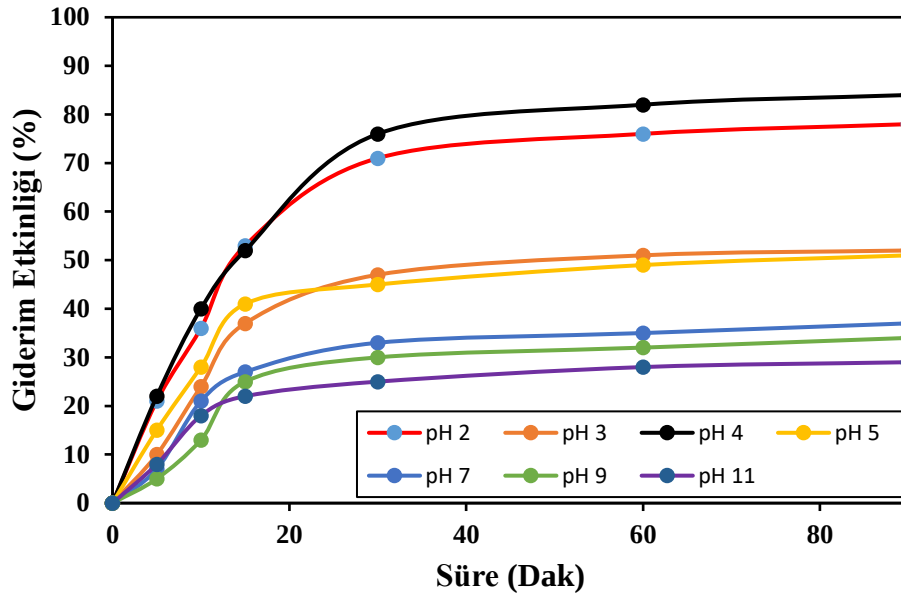
Şekil 48. CTAB-WL, 4-KF adsorpsiyonunda başlangıç kirletici konsantrasyonunun etkisi. (m: 0,2 g T: 20°C t: 60 dak pH: 5 Karıştırma hızı: 100 rpm)

Grafiktende görüldüğü gibi en yüksek giderim etkinliği 50 mg/L kirletici konsantrasyonunda sağlanmıştır ancak 100 mg/L ile aralarında fazla bir fark olmadığı için **100 mg/L** konsantrasyon optimum olarak kabul edilmiş ve çalışmaya bu konsantrasyonla devam edilmiştir.

Başlangıç pH'nın adsorpsiyona etkisi

pH, adsorpsiyonda en etkin parametrelerden biridir. H^+ ve OH^- iyonlarının adsorplanması diğer iyonlara göre zor olduğundan, pH parametresinin adsorpsiyon üzerine etkisi çok daha belirgindir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesinin yakalanacağı pH'a ulaşılması için çözeltiye asit veya baz ilavesi gerekmektedir. Adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olacağı pH, doğal pH'a ne kadar yakın bulunursa mühendislik uygulamalarında maliyet açısından daha uygundur.

100 mg/L kirletici içeren 100 mL'lik çözeltiler hazırlanarak, her bir çözeltiye 0,2 g CTAB-WL katılmış ve pH'ları 2, 3, 5, 7, 9 ve 11 olarak ayarlanmıştır. CTAB-WL'in **doğal pH**'ı ise **4,19** olarak ölçülmüştür. Hazırlanan çözeltiler 20°C'de 1 saat 100 rpm hızla karıştırılmıştır. Spektrofotometrik olarak yapılan kirletici analizi neticesinde en yüksek giderim etkinliğinin **doğal pH'a** en yakın olan **4'te** sağlandığı gözlenmiştir.



Şekil 49. CTAB-WL 4-KF adsorpsiyonunda pH'nın etkisi
(C₀: 100 mg/L T: 20°C Karıştırma hızı: 100 rpm m: 0,2 g t: 90 dak)

Grafikten de anlaşılabileceği üzere, CTAB-WL için en yüksek giderim etkinliği doğal pH'da sağlandığından, çalışmamızda optimal **pH değeri 4** olarak kabul edilmiştir.

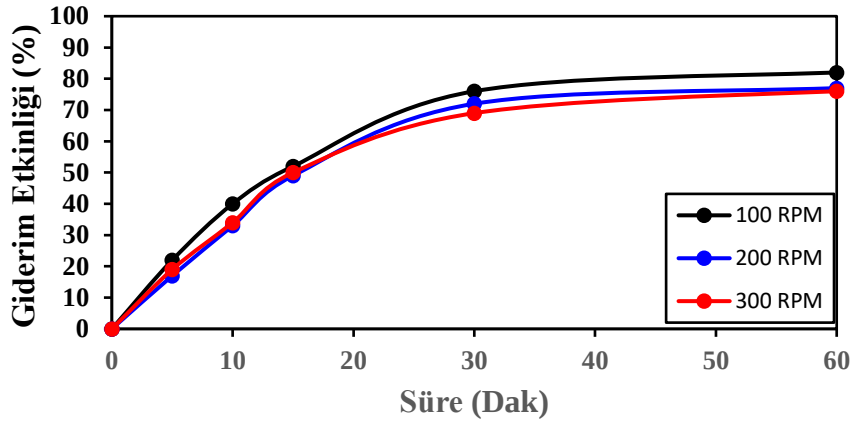
Temas süresinin adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon uygulaması için gerekli parametrelerden biri de temas süresidir. Temas süresi, adsorbent ile adsorbatın birbiri ile etkileşime geçmesi ve maksimum seviyede tutunma sağlaması için geçen süredir. Başlangıçta adsorpsiyon, adsorbentin gözenekleri boş olduğundan hızlı şekilde yükselir, ardından dengeye ulaşır. Dengeye ulaştıktan sonra adsorbent yüzeyinde kalan boşluklar ile kirletici arasında bir itme oluşmaya başlar. İşte bu noktada adsorpsiyon ile desorpsiyon prosesleri artık dengeye ulaşmıştır.

Her biri 100 mg/L kirletici içeren 100 mL'lik çözeltiler hazırlanarak, her bir çözeltiliye 0,2 g CTAB-WL eklenmiştir. Doğal pH'da (pH 4), 90 dakika, 100 rpm hızla 20 °C sıcaklıkta karıştırılmıştır. 5, 10, 15, 30, 60 ve 90. dakikalarda alınan numunelerle yapılan spektrofotometrik kirletici analizi neticesinde dengenin **60 dakikalık** temas süresinde sağlandığını Şekil 49'daki grafikten gözlemleyebiliriz.

Karıştırma hızının adsorpsiyona etkisi

100 mg/L kirletici içeren 100 mL'lik çözeltiler hazırlanarak, her bir çözeltiliye 0,2 g CTAB-WL eklenmiştir. Doğal pH'da (pH 4), 60 dakika, 20°C sıcaklıkta, 100-300 rpm arasında değişen hızlarla karıştırılmıştır. Spektrofotometrik olarak yapılan kirletici analizi neticesinde giderim etkinliği üzerine karıştırma hızının belirgin bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.



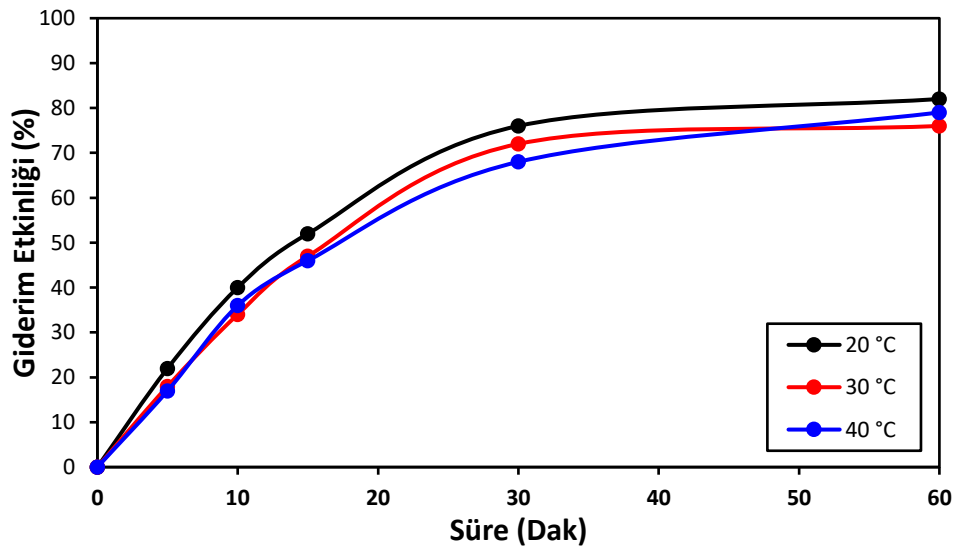
Şekil 50. CTAB-WL, 4-KF adsorpsiyonunda karıştırma hızının etkisi
(T: 20°C t: 60 dak C₀: 100 mg/L pH: 4 m: 0,2 g)

Grafiktende gözlemlendiği üzere optimal karıştırma hızı **100 rpm** olarak alınmıştır.

Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

Sıcaklık, adsorpsiyonda en çok etkisi olan parametrelerden biridir. Sıcaklık artışıyla adsorpsiyondaki giderim etkinliğinin azalması adsorpsiyonun tamamen fiziksel adsorpsiyon olduğunu ve reaksiyonun ekzotermik yapıda olduğunu göstermektedir.

Her biri 100 mg/L kirletici içeren 100 mL'lik çözeltiler hazırlanarak her bir çözeltiliye 0,2 g CTAB-WL eklenmiştir. 20, 30, 40 °C sıcaklıklarda, doğal pH'da (pH 4), 60 dakika, 100 rpm hızla karıştırılmıştır. Spektrofotometrik olarak yapılan kirletici analizi neticesinde en yüksek giderim etkinliğinin 20 °C sıcaklıkta sağlandığı gözlemlenmiştir. Sıcaklık arttıkça giderim etkinliğinde gözlenen azalma adsorpsiyon prosesinin ekzotermik doğasını ortaya koymaktadır. Sıcaklık artışıyla adsorpsiyondaki giderim etkinliğinin azalması adsorpsiyonun tamamen fiziksel adsorpsiyon olduğunu ve reaksiyonun ekzotermik yapıda olduğunu göstermektedir.



Şekil 51. CTAB-WL, 4-KF adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi
(t: 60 dak C₀: 100 mg/L pH: 4 m: 0,2 g Karıştırma hızı: 100 rpm)

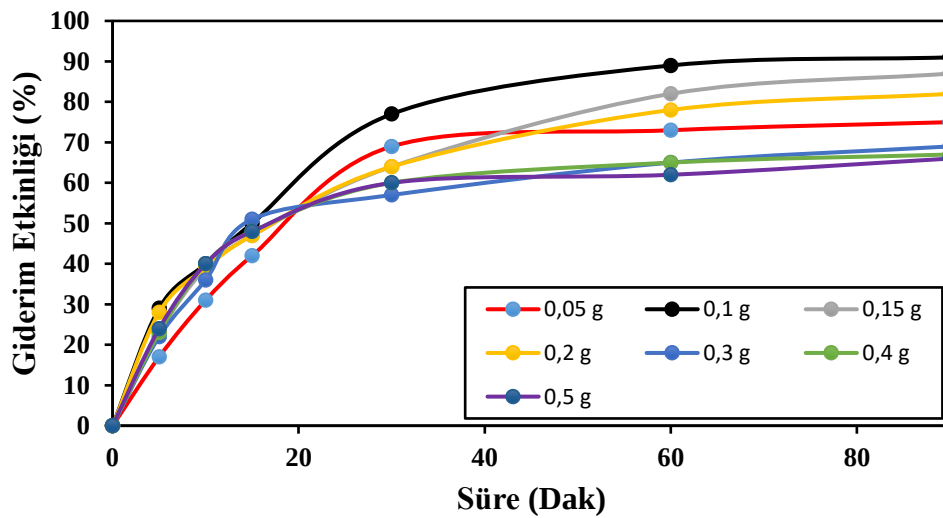
Grafiktende görüldüğü gibi adsorpsiyondaki en yüksek giderim etkinliği **20°C**'de elde edilmiştir. Bu durumda ($\approx 20^{\circ}\text{C}$ - oda sıcaklığı) enerji tasarrufu açısından büyük bir getiri sağlamıştır.

4-KF'ün AC-WL ile adsorpsiyonu

Adsorbent dozunun adsorpsiyona etkisi

Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon dozunun artırılması çoğunlukla verimi arttıran bir parametredir. Mühendislik alanında yapılan uygulamalarda ise maksimum fayda minimum maliyet prensibinden yola çıkarak düşük maliyet ile yüksek giderim verimini yakalamamız gerekmektedir.

100 mg/L kirletici içeren 100 mL'lik çözeltiler hazırlanarak, her bir çözeltiliye 0,05 ile 0,5 g arasında değişen dozlarda AC-WL eklenmiştir. 90 dakika 100 rpm hızla 20°C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Spektrofotometrik olarak yapılan kirletici analizi neticesinde en yüksek giderim etkinliğinin **0,1 g** adsorbent dozunda sağlandığı gözlenmiştir. 0,15, 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 g adsorbent uygulamalarımızda daha fazla tutması beklenirken, denge (doygunluk) haline ulaştığından daha fazla kirletici tutamadığı ve giderim veriminin düştüğü gözlenmiştir.



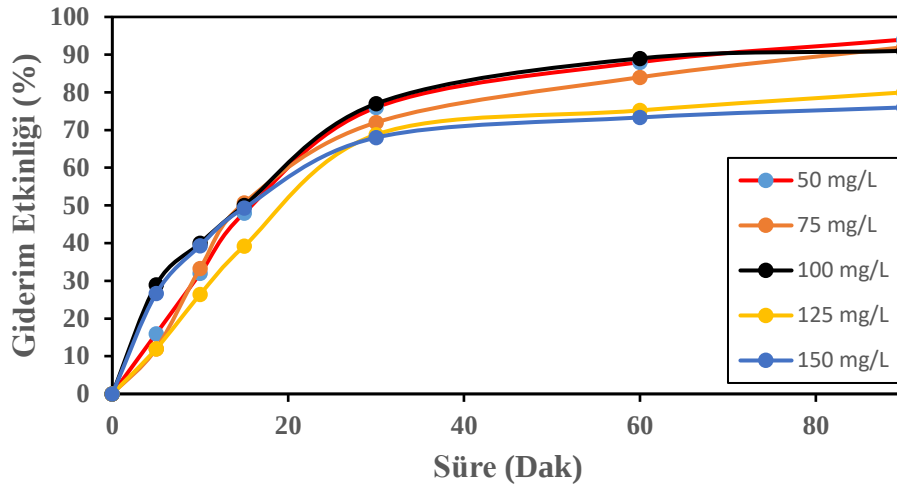
Şekil 52. AC-WL, 4-KF adsorpsiyonunda adsorbent miktarının etkisi
(C_0 : 100 mg/L T: 20°C Karıştırma hızı: 100 rpm t: 90 dak)

Başlangıç kirletici konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi

Başlangıç kirletici konsantrasyonunun yüksek olduğu durumlarda kütle transferi zorlaşır. Bu sebeple başlangıç konsantrasyonu ne kadar düşük olursa verim o kadar yüksek olmaktadır.

50-150 mg/L (ppm) aralığında kirletici içeren 100 mL'lik çözeltiler hazırlanarak, her bir çözeltiliye 0,1 g AC-WL eklenmiştir. 90 dakika 150 rpm hızla 20°C sıcaklıkta karıştırılmıştır.

Spektrofotometrik olarak yapılan kirletici analizi neticesinde en yüksek giderim etkinliğinin **50 mg/L** kirletici konsantrasyonunda sağlandığı gözlenmiştir.



Şekil 53. AC-WL 4-KF adsorpsiyonunda kirletici konsantrasyonunun etkisi

(T: 20°C m: 0,1 g Karıştırma hızı: 100 rpm t: 90 dak)

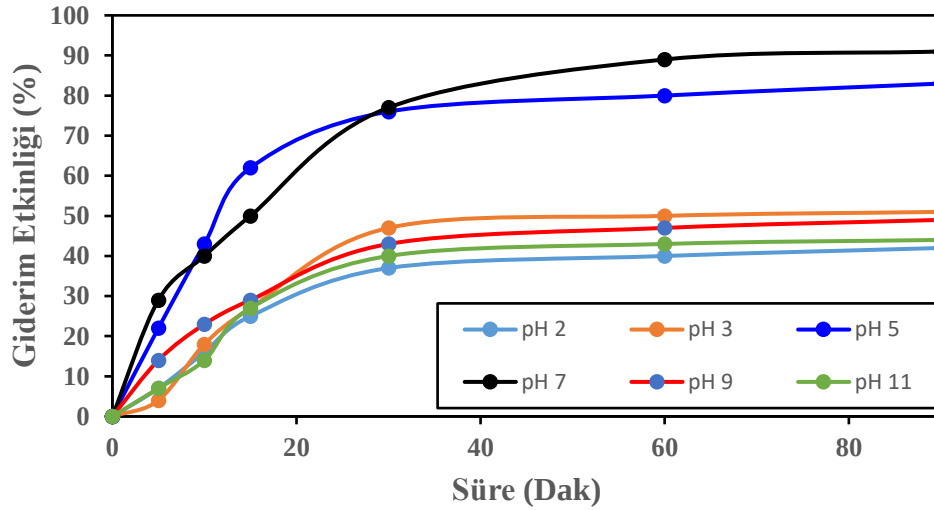
Grafikten de görüldüğü gibi en yüksek giderim etkinliği 50 mg/L kirletici konsantrasyonunda sağlanmıştır ancak 100 mg/L ile aralarında fazla bir fark olmadığı için **100 mg/L** konsantrasyon optimum olarak kabul edilmiş ve çalışmaya bu konsantrasyonla devam edilmiştir.

Başlangıç pH'sının adsorpsiyona etkisi

pH, adsorpsiyonda en etkin parametrelerden biridir. H^+ ve OH^- iyonlarının adsorplanması diğer iyonlara göre zor olduğundan, pH parametresinin adsorpsiyon üzerine etkisi çok daha belirgindir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesinin yakalanacağı pH'a ulaşılması için çözeltiye asit veya baz ilavesi gerekmektedir. Adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olacağı pH, doğal pH'a ne kadar yakın bulunursa mühendislik uygulamalarında maliyet açısından daha uygundur.

100 mg/L kirletici içeren 100 mL'lik çözeltiler hazırlanarak, her bir çözeltiye 0,1 g AC katılmış ve pH'ları 2, 3, 5, 7, 9 ve 11 olarak ayarlanmıştır. Elde ettiğimiz AC-WL'in **doğal pH'ı ise 7,13** olarak ölçülmüştür. Hazırlanan çözeltiler 20°C'de, 90 dakika, 100 rpm hızla karıştırılmıştır. Spektrofotometrik olarak yapılan kirletici analizi neticesinde en yüksek giderim etkinliğinin **doğal pH'a** en yakın olan **7'de** sağlandığı gözlenmiştir.

Bulduğumuz pH değeri, doğal pH değerimiz olduğundan kimyasal kullanmayacak olmamızdan dolayı maliyet düşmekte ve bu mühendislik uygulamaları için bir avantaj olmaktadır.



Şekil 54. AC-WL 4-KF adsorpsiyonunda pH'nin etkisi
(C₀: 100 mg/L T: 20°C Karıştırma hızı: 100 rpm m: 0,1 g t: 90 dak)

Grafiktende görülen grafikten de anlaşılabileceği üzere, AC-WL için en yüksek giderim etkinliği doğal pH'da sağlandığından, çalışmamızda optimal **pH değeri 7** olarak kabul edilmiştir.

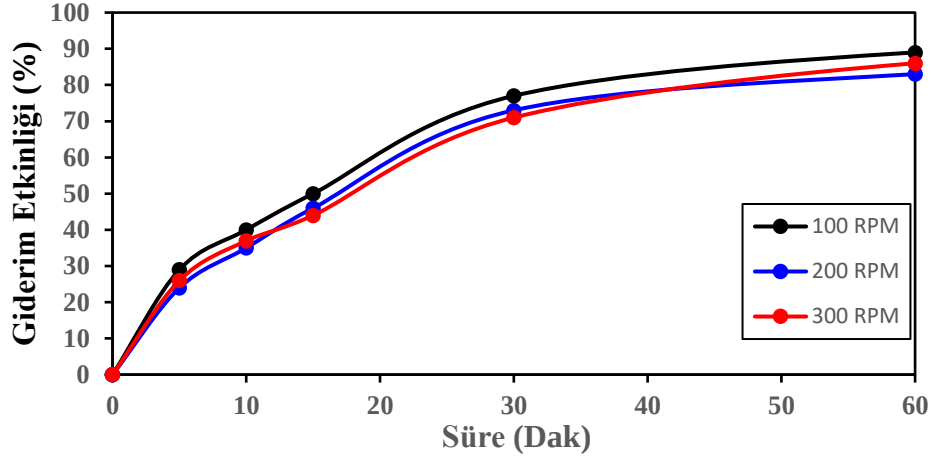
Temas süresinin adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon uygulaması için gerekli parametrelerden biri de temas süresidir. Temas süresi, adsorbent ile adsorbatın birbiri ile etkileşime geçmesi ve maksimum seviyede tutunma sağlaması için geçen süredir. Başlangıçta adsorpsiyon, adsorbentin gözenekleri boş olduğundan hızlı şekilde yükselir, ardından dengeye ulaşır. Dengeye ulaştıktan sonra adsorbent yüzeyinde kalan boşluklar ile kirletici arasında bir itme oluşmaya başlar. İşte bu noktada adsorpsiyon ile desorpsiyon prosesleri artık dengeye ulaşmıştır.

Her biri 100 mg/L kirletici içeren 100 mL'lik çözeltiler hazırlanarak, her bir çözeltiliye 0,1 g AC-WL eklenmiştir. Doğal pH'da (pH 7), 90 dakika, 100 rpm hızla 20 °C sıcaklıkta karıştırılmıştır. 5, 10, 15, 30, 60 ve 90. dakikalarda alınan numunelerle yapılan spektrofotometrik kirletici analizi neticesinde dengenin **60 dakikalık** temas süresinde sağlandığını Şekil 54'teki grafikten gözlemleyebiliriz.

Karıştırma hızının adsorpsiyona etkisi

100 mg/L kirletici içeren 100 mL'lik çözeltiler hazırlanarak, her bir çözeltiliye 0,1 g AC-WL eklenmiştir. Doğal pH'da (pH 7), 60 dakika, 20°C sıcaklıkta, 100-300 rpm arasında değişen hızlarla karıştırılmıştır. Spektrofotometrik olarak yapılan kirletici analizi neticesinde giderim etkinliği üzerine karıştırma hızının etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.



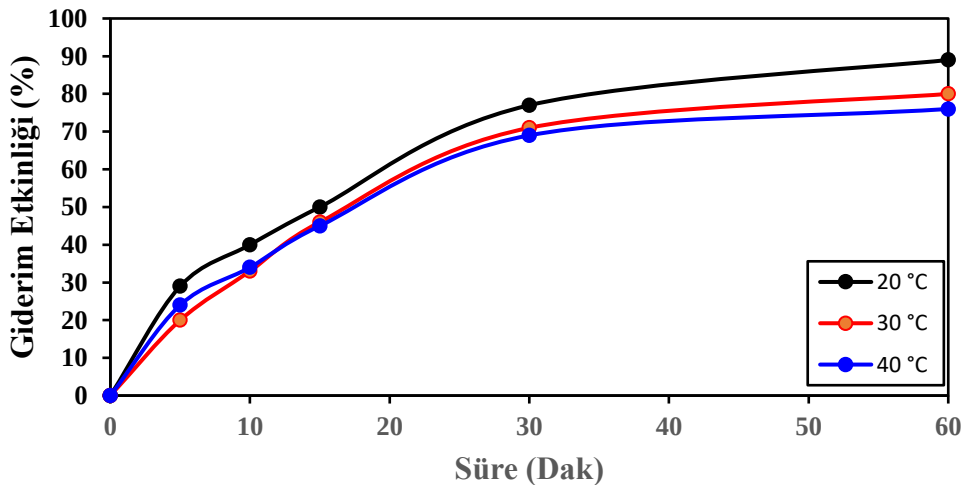
Şekil 55. AC-WL 4-KF adsorpsiyonunda karıştırma hızının etkisi
(C_0 : 100 mg/L T: 20°C m: 0,1 g pH: 7 t: 60 dak)

Grafiktende gözlemlendiği üzere optimal karıştırma hızı **100 rpm** olarak alınmıştır.

Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Sıcaklık, adsorpsiyonda en çok etkisi olan parametrelerden biridir. Sıcaklık artışıyla adsorpsiyondaki giderim etkinliğinin azalması adsorpsiyonun tamamen fiziksel adsorpsiyon olduğunu ve reaksiyonun ekzotermik yapıda olduğunu göstermektedir.

Her biri 100 mg/L kirletici içeren 100 mL'lik çözeltiler hazırlanarak her bir çözeltiliye 0,1 g AC-WL eklenmiştir. 20, 30, 40 °C sıcaklıklarda, doğal pH'da (pH 7), 60 dakika, 100 rpm hızla karıştırılmıştır. Spektrofotometrik olarak yapılan kirletici analizi neticesinde en yüksek giderim etkinliğinin 20 °C sıcaklıkta sağlandığı gözlenmiştir. Sıcaklık arttıkça giderim etkinliğinde gözlenen azalma adsorpsiyon prosesinin ekzotermik doğasını ortaya koymaktadır. Sıcaklık artışıyla adsorpsiyondaki giderim etkinliğinin azalması adsorpsiyonun tamamen fiziksel adsorpsiyon olduğunu ve reaksiyonun ekzotermik yapıda olduğunu göstermektedir.



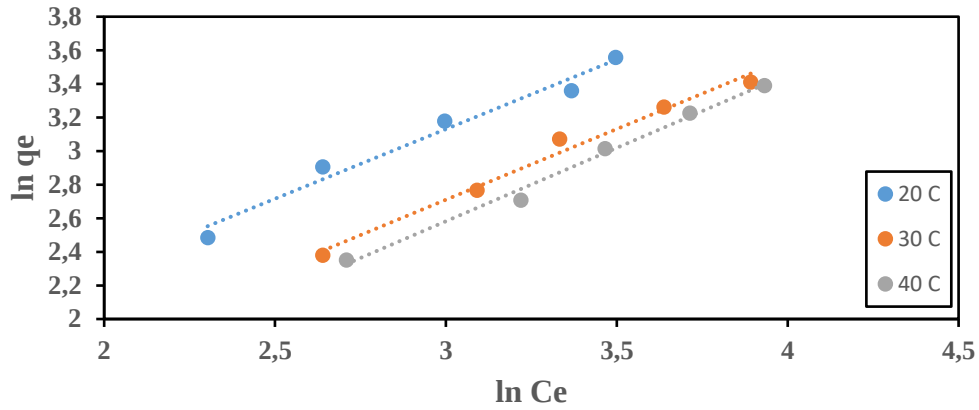
Şekil 56. AC-WL 4-KF adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi
(C_0 : 100 mg/L m: 0,1 g pH: 7 Karıştırma hızı: 100 rpm t: 60 dak)

Grafiktende görüldüğü gibi adsorpsiyondaki en yüksek giderim etkinliği **20°C**'de elde edilmiştir. Bu durumda ($\approx 20^\circ\text{C}$ - oda sıcaklığı) enerji tasarrufu açısından büyük bir getiri sağlamıştır.

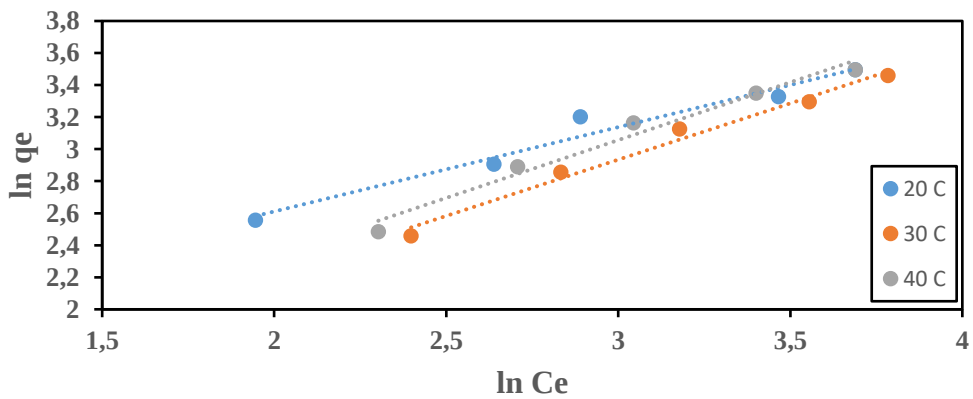
Modifiye Adsorbent ve Biyosorbentlerle Yapılan Adsorpsiyon-Biyosorpsiyon Çalışmalarının İzoterm Uygulamaları

Freundlich izoterm çalışmaları

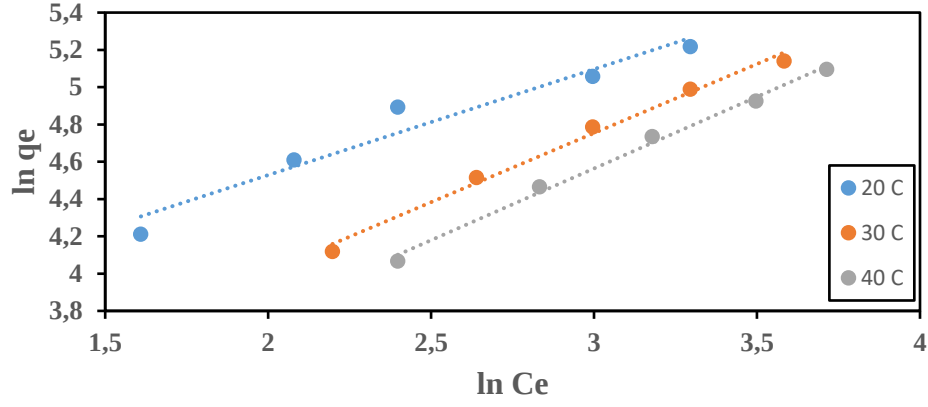
Freundlich izotermi hesaplamaları için, 50-150 mg/L konsantrasyonlarına sahip olan çözeltilerin 20, 30 ve 40°C sıcaklıklardaki denge konsantrasyonları kullanılarak q_e değerleri hesaplanmıştır. $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafikleri çizilerek Şekil 57, 58 ve 59'da verilmiştir. Veriler lineerize edildikten sonra K_f ve n değerleri elde edilmiş ve sonuçlar Tablo 17'de sunulmuştur.



Şekil 57. CTAB-BT'in, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında Freundlich izoterm grafiği



Şekil 58. CTAB-WL, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında Freundlich izoterm grafiği.



Şekil 59. AC-WL, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında Freundlich izoterm grafiği

Şekil 57, 58 ve 59'daki grafiklerdeki veriler yardımıyla Tablo 17 hazırlanmış olup, Freundlich izotermine ait veriler gösterilmiştir.

Tablo 17. CTAB-BT, CTAB-WL ve AC-WL Freundlich İzoterm çalışmaları

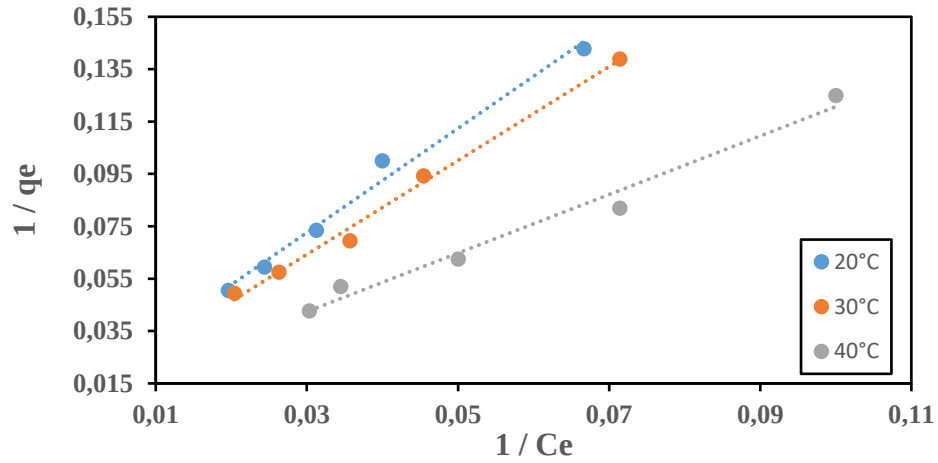
		20°C	30°C	40°C
CTAB-BT	Kf (L/g)	1,90266	1,20202	0,95962
	n	1,20607	1,18754	1,14358
	R ²	0,98326	0,97426	0,98127
CTAB-WL	Kf (L/g)	36,12435	7,77803	6,69622
	n	0,82483	0,69340	0,61790
	R ²	0,97314	0,61790	0,96347
AC-WL	Kf (L/g)	468,36853	339,03146	180,59262
	n	1,76044	1,34920	1,30034
	R ²	0,99755	0,98067	0,98424

Tablo 17'deki verilerde adsorpsiyon yoğunluğunu veren n değerlerinin 1'in üzerinde olması adsorpsiyon için uygunluğun göstergesidir (Perry ve Green, 1984). Bu sonuçlara göre CTAB-BT ve AC-WL Freundlich izotermine uyumludur. Tablo 17'de gözlemlendiği gibi CTAB-WL'in n değerlerinin 1'in altında olması sebebiyle Freundlich izotermine uyumlu olmadığını söyleyebiliriz. K_f'nin sıcaklıkla azalması prosesin ekzotermik karakterini göstermektedir. n değeri adsorpsiyon şiddetinin ölçüsüdür. Sıcaklıkla azalmıştır. Deneylerimizi desteklemektedir. R² değerinin yüksek olması da Freundlich izotermine uyumlu olduğunu göstermektedir.

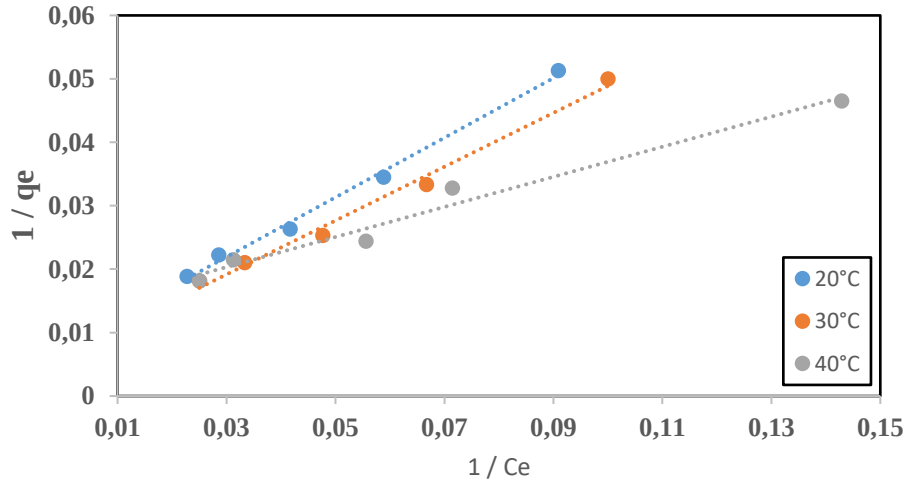
Langmuir izoterm çalışmaları

Langmuir izotermi hesaplamaları için, 50-150 mg/L konsantrasyonlarına sahip olan çözeltilerin 20, 30 ve 40°C sıcaklıklardaki denge konsantrasyonları kullanılarak q_e değerleri hesaplanmıştır. 1 / q_e'ye karşı 1 / C_e grafikleri çizilerek Şekil 60, 61 ve 62'de verilmiştir. Veriler

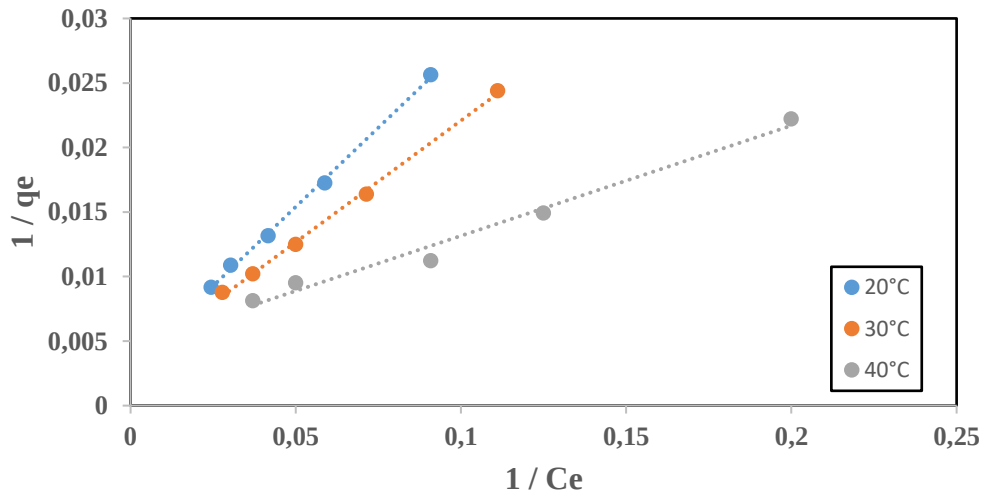
lineerize edildikten sonra Q_0 , b ve R_L değerleri elde edilmiş ve sonuçlar Tablo 18 ve 19’da sunulmuştur.



Şekil 60. CTAB-BT’in, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında Langmuir izoterm grafiği



Şekil 61. CTAB-WL’in, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında Langmuir izoterm grafiği



Şekil 62. AC-WL, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında Langmuir izoterm grafiği.

Şekil 60, 61 ve 62'deki grafiklerdeki veriler yardımıyla, Tablo 18 hazırlanmış olup, Langmuir izotermine ait veriler gösterilmiştir.

Tablo 18. CTAB-BT, CTAB-WL ve AC-WL Langmuir İzoterm çalışmaları

		20°C	30°C	40°C
CTAB-BT	q_m (mg/g)	169,20473	143,47202	116,41443
	b (L/g)	0,007929	0,005831	0,006475
	R^2	0,99850	0,99282	0,98707
CTAB-WL	q_m (mg/g)	93,19664	76,62835	45,41326
	b (L/g)	0,05573	0,016664	0,015171
	R^2	0,99482	0,98436	0,99004
AC-WL	q_m (mg/g)	476,19047	460,82949	324,67532
	b (L/g)	0,054102	0,017278	0,012843
	R^2	0,99236	0,98838	0,98838

Bulunan veriler yardımıyla R_L değerleri hesaplanmış ve Tablo 19'a eklenmiştir. R_L parametresi bize Langmuir izotermi ile uyumlu olup olmadığını gösteren bir parametredir.

q_m değeri ise monolayer adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. CTAB-BT, CTAB-WL ve AC-WL'de q_m değerlerinin sıcaklıkla azalmış olarak hesaplanmıştır. Buradan hareketle her üç adsorbent-biyosorbentle yapılan adsorpsiyon-biyosorpsiyon çalışmalarının ekzotermik olarak seyrettiğini söyleyebiliriz. b 'nin, üç adsorbent içinde sıcaklık arttıkça azaldığı gözükmemektedir.

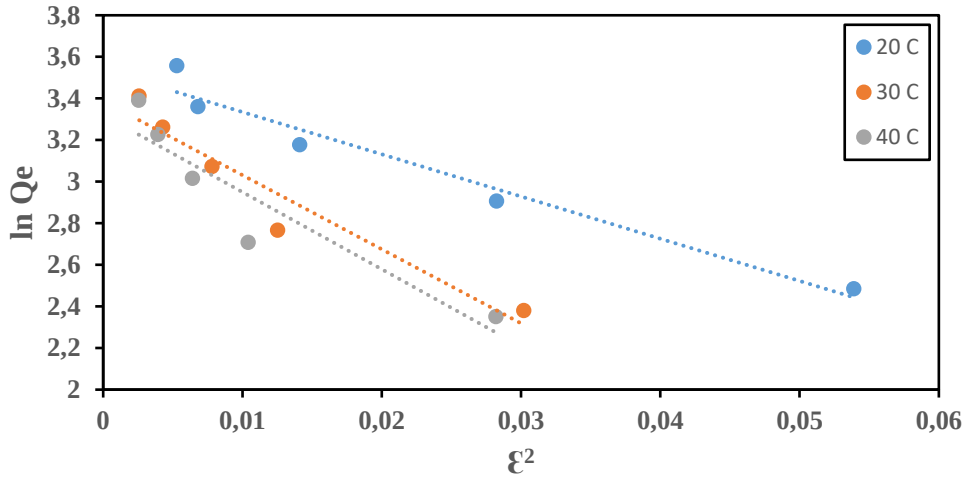
Tablo 19. CTAB-BT, CTAB-WL ve AC-WL için başlangıç 4-KF konsantrasyonları ve çalışma sıcaklıklarındaki R_L değerleri

	C_0 (mg/L)	20°C	30°C	40°C
CTAB-BT	50	0,71609	0,77427	0,75542
	75	0,62707	0,69575	0,67310
	100	0,55774	0,63169	0,60696
	125	0,50221	0,57842	0,55266
	150	0,45674	0,53345	0,50727
CTAB-WL	50	0,26410	0,54549	0,54865
	75	0,19306	0,44448	0,46776
	100	0,15214	0,37503	0,39728
	125	0,12553	0,32436	0,34526
	150	0,10684	0,28574	0,30528
AC-WL	50	0,26990	0,53650	0,60895
	75	0,19772	0,43556	0,50936
	100	0,15600	0,36659	0,43776
	125	0,12882	0,31647	0,38381
	150	0,10970	0,27841	0,34170

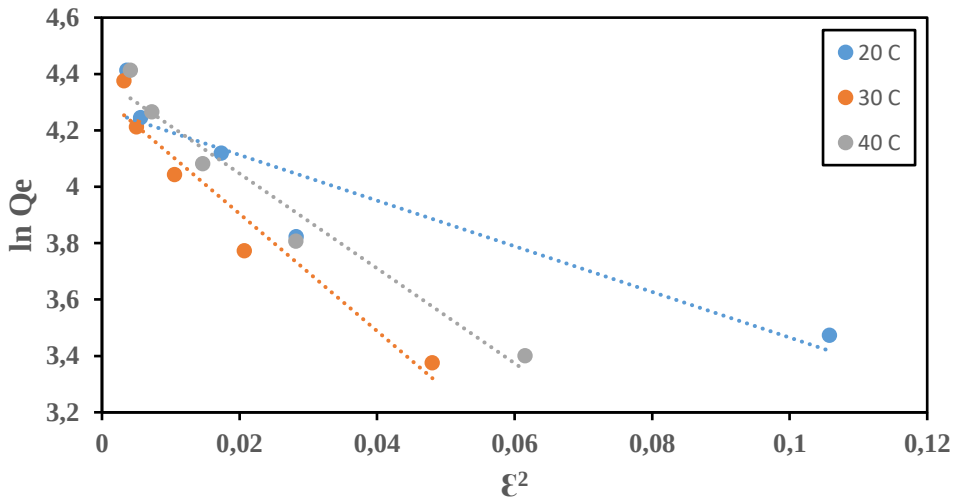
Tablo 19'a göre Langmuir izotermine R_L değerleri her üç sıcaklıkta da 1'in altında çıkmıştır. Kirlenici konsantrasyonu arttıkça her üç sıcaklıkta da R_L değerlerinin azaldığı gözlenmektedir. R_L değerlerinin 0-1 aralığında olması adsorpsiyon için elverişli olduğunu göstermektedir (Weber 1985).

Dubinin - Radushkevich (D-R) izoterm çalışmaları

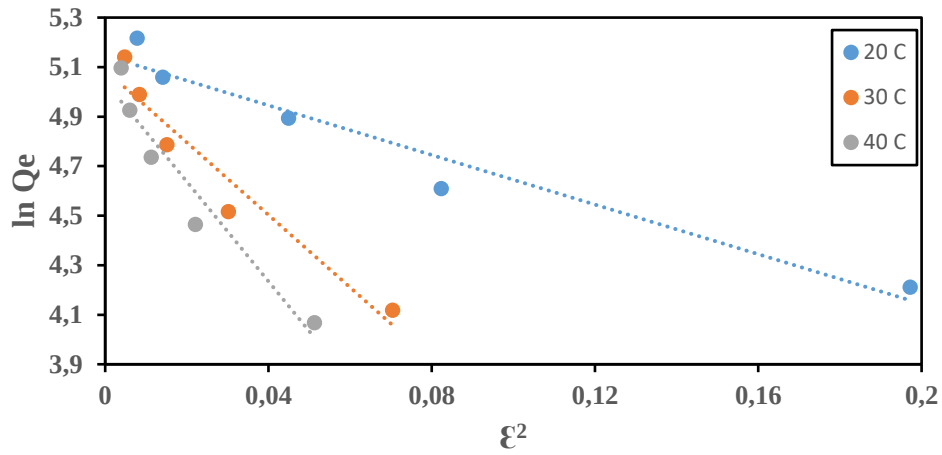
D-R izotermi hesaplamaları için, 50-150 mg/L konsantrasyonlarına sahip olan çözeltilerin 20, 30 ve 40 °C sıcaklıklardaki denge konsantrasyonları kullanılarak q_e değerleri hesaplanmıştır. $\ln q_e$ 'ye karşı ξ^2 grafikleri çizilerek Şekil 63, 64 ve 65'te verilmiştir. Veriler lineerize edildikten sonra K, q_{DR} , ve E değerleri elde edilmiş ve sonuçlar Tablo 20'de sunulmuştur.



Şekil 63. CTAB-BT'in, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında Dubinin - Radushkevich izoterm grafiği



Şekil 64. CTAB-WL, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında Dubinin - Radushkevich izoterm grafiği



Şekil 65. AC-WL, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında Dubinin - Radushkevich izoterm grafiği

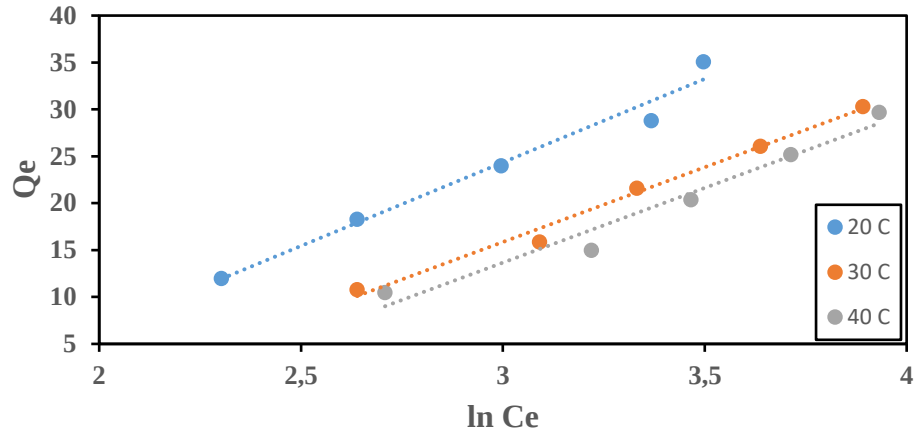
Tablo 20. CTAB-BT, CTAB-WL ve AC-WL D-R İzoterm çalışmaları

		20°C	30°C	40°C
CTAB-BT	K	0,00107	0,0012	0,00119
	q _{DR}	155,4783	131,8331	106,9705
	E	0,04626	0,04898	0,04878
	R ²	0,9597	0,9256	0,8676
CTAB-WL	K	0,0157	0,01176	0,0132
	q _{DR}	41,7292	70,412	85,6323
	E	0,1772	0,1533	0,1625
	R ²	0,8528	0,9439	0,9495
AC-WL	K	0,033508	0,02568	0,02475
	q _{DR}	298,3366	423,4455	437,5604
	E	0,2589	0,2266	0,2224
	R ²	0,9502	0,9349	0,9640

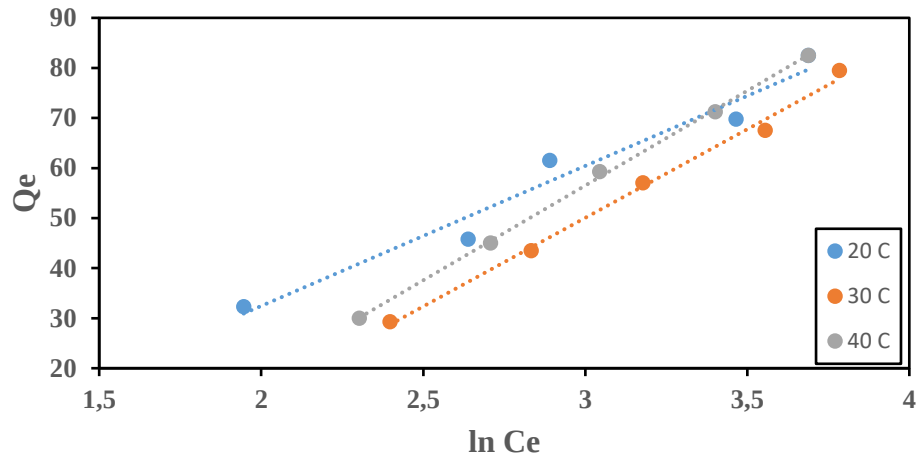
E değerinin düşük olması bize adsorpsiyonun zayıf fiziksel etkileşimlerle gerçekleştiğini gösterir. Zayıf fiziksel bağlar; van der Waals, Hidrojen köprü, iyon-dipol etkileşimleri, elektrostatik çekim kuvvetler, hidrofobik indüktif etkileşimler ve London bağlarıdır.

Temkin izoterm çalışmaları

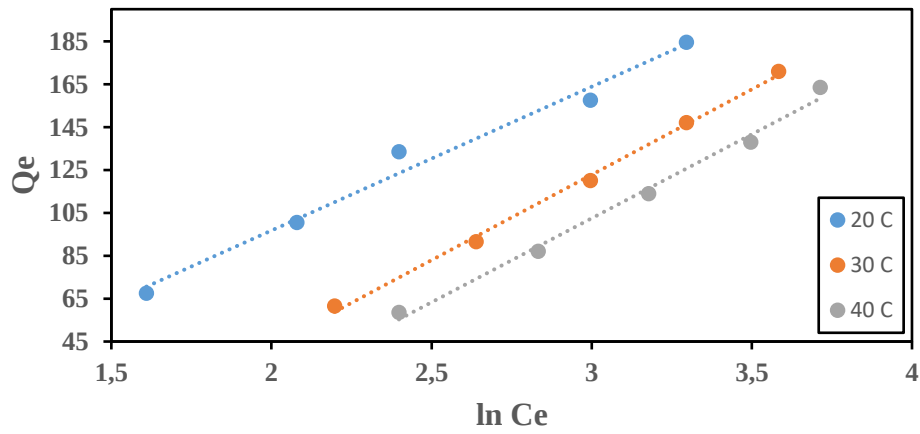
Temkin izotermi hesaplamaları için, 50-150 mg/L konsantrasyonlarına sahip olan çözeltilerin 20, 30 ve 40 °C sıcaklıklardaki denge konsantrasyonları kullanılarak q_e değerleri hesaplanmıştır. q_e'ye karşı Ln C_e grafikleri çizilerek Şekil 66, 67 ve 68'de verilmiştir. Veriler lineer edildikten sonra B_T ve K_T değerleri elde edilmiş ve sonuçlar Tablo 21'de sunulmuştur.



Şekil 66. CTAB-BT'in, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında Temkin izoterm grafiği



Şekil 67. CTAB-WL, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında Temkin izoterm grafiği



Şekil 68. AC-WL, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında Temkin izoterm grafiği

Şekil 66, 67 ve 68'deki grafiklerdeki veriler yardımıyla Tablo 21 hazırlanmış olup, Temkin izotermine ait önemli parametreler (B_T ve K_T) hesaplanmıştır.

Tablo 21. CTAB-BT Temkin İzoterm çalışmaları

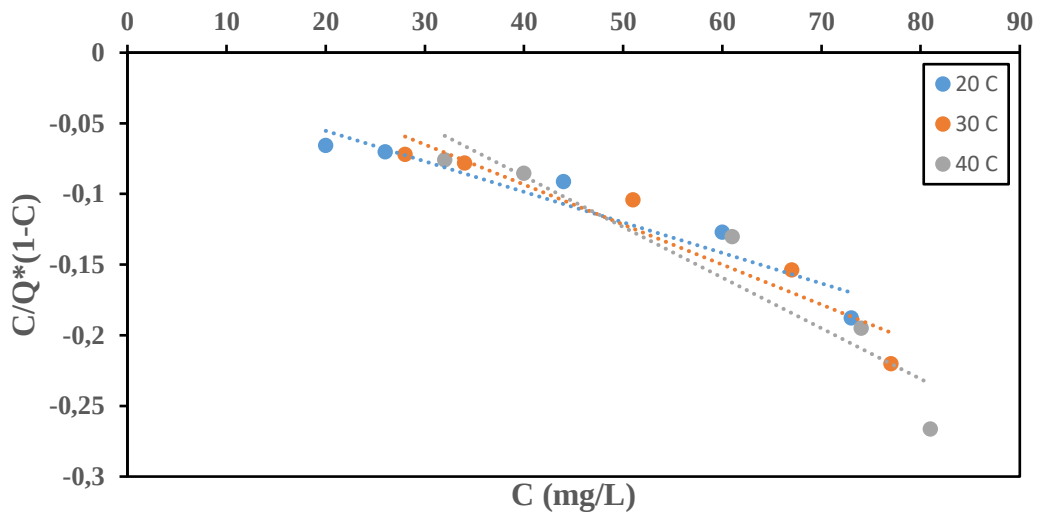
		20°C	30°C	40°C
CTAB-BT	B_T (J mol ⁻¹)	17,80341	15,94966	15,93294
	K_T (L mg ⁻¹)	0,19546	0,13459	0,11738
	R^2	0,97443	0,98878	0,96298
CTAB-WL	B_T (J mol ⁻¹)	27,98469	35,40956	37,87046
	K_T (L mg ⁻¹)	0,43131	0,20462	0,22134
	R^2	0,96071	0,99432	0,99911
AC-WL	B_T (J mol ⁻¹)	67,09076	79,65338	78,35394
	K_T (L mg ⁻¹)	0,57271	0,23262	0,18417
	R^2	0,98234	0,99697	0,99128

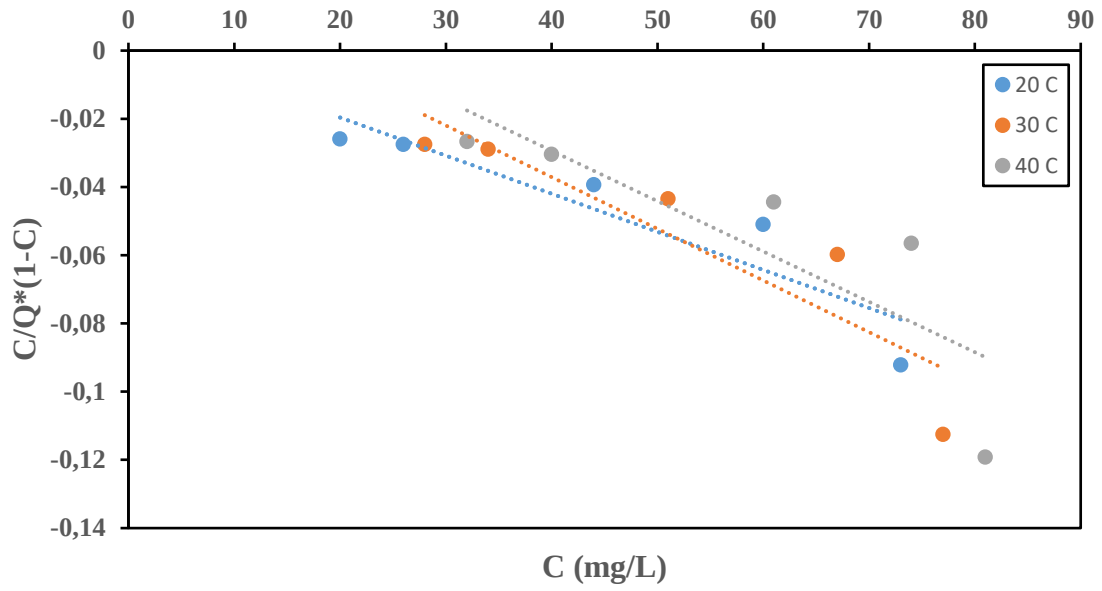
Tablo 21’den gözlemlendiği üzere R^2 değerlerinin 0,9 üzerinde olması adsorpsiyon ve biyosorpsiyonun Temkin izotermine de uyumlu olduğunu göstermektedir.

Temkin izotermine hesaplanan B_T değerleri bağlanma ilgisi değeri olup, bu değer CTAB-BT adsorbentinde sıcaklıkla azalırken, CTAB-WL ve AC-WL’de ise sıcaklıkla arttığı gözlenmektedir.

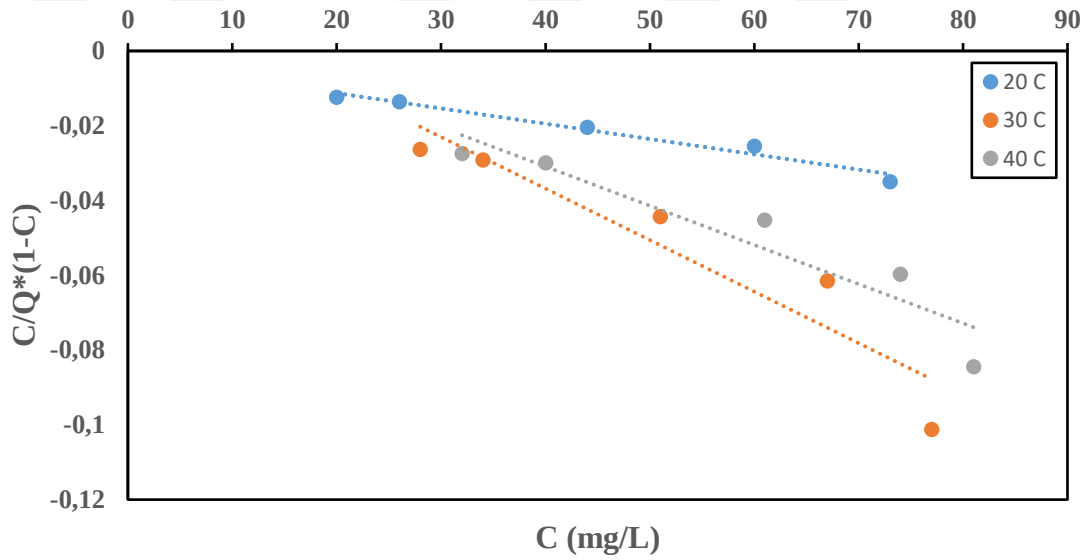
Braunauer-Emmett-Teller (BET) izoterm çalışmaları

BET izotermi hesaplamaları için, 50-150 mg/L kirletici konsantrasyonlarına sahip olan çözeltilerin 20, 30 ve 40 °C sıcaklıklardaki denge konsantrasyonları kullanılarak q_e değerleri hesaplanmıştır. $C/q^*(1-C)$ ’ye karşı C grafikleri çizilerek Şekil 69, 70 ve 71’de verilmiştir. Veriler lineerize edildikten sonra k ve q_m değerleri elde edilmiş ve sonuçlar Tablo 22’de sunulmuştur.

**Şekil 69.** CTAB-BT’in, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında BET izoterm grafiği



Şekil 70. CTAB-WL, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında BET izoterm grafiği



Şekil 71. AC-WL, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarında BET izoterm grafiği

Tablo 22. CTAB-BT, CTAB-WL ve AC-WL, 4-KF adsorpsiyonuna ait BET İzoterm parametreleri

		20°C	30°C	40°C
CTAB-BT	k	1,818	0,8593	0,9355
	q _m	101,01	58,48	19,157
	R ²	0,9119	0,9137	0,8993
CTAB-WL	k	0,5926	0,9362	0,9495
	q _m	118,51	45,454	35,461
	R ²	0,8475	0,8187	0,6936
AC-WL	k	1,129	0,9243	0,9091
	q _m	212,37	128,4795	100
	R ²	0,9691	0,8847	0,8906

Sıcaklık arttıkça q_m değerlerimizde gözlenen azalma adsorpsiyonun ekzotermik karakterini göstermektedir.

R^2 değerlerine baktığımızda, CTAB-BT ve AC-WL’de BET izotermine daha fazla uyum sağladığı gözlemlenmektedir.

R^2 değerleri, adsorpsiyon-biyosorpsiyon çalışmalarında izoterm türleri ile olan uyumluluğun en önemli göstergesidir. Adsorbent ve biyosorbentlerle yaptığımız çalışmalarla Freundlich ve Langmuir izotermeleriyle uyumlarının daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

D-R izotermindeki q_{DR} değerleri ise prosesin ekzotermik olduğunu, yine diğer izotermilerden elde ettiğimiz sonuçların her üçünde de adsorpsiyon-biyosorpsiyon proseslerinin tek tabakalı olduğunu ve adsorbent ve biyosorbentlerimizin yüzeylerinin homojen olduğunu söyleyebiliriz.

Kinetik Çalışmaları

Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik çalışmalarına uyumluluk araştırmaları yapılmıştır.

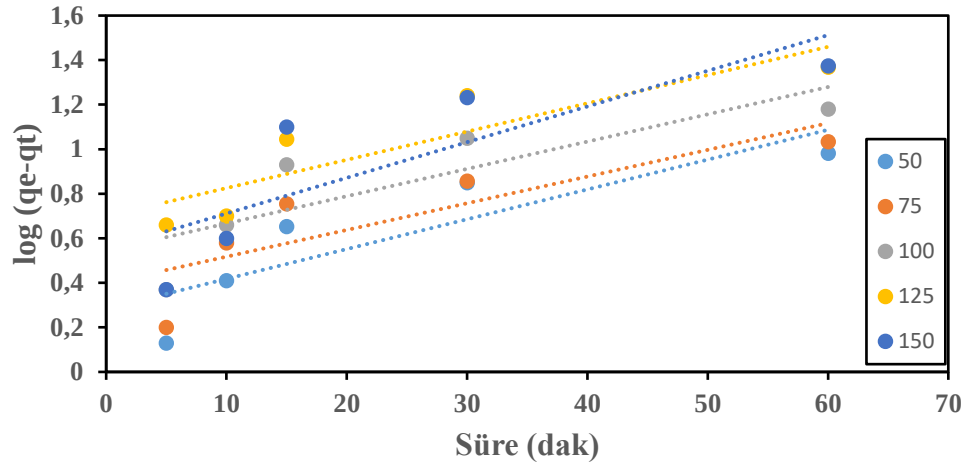
Yalancı birinci derece kinetiği çalışmaları

Lagergren denklemi sulu çözelti adsorpsiyonları için kullanılan en yaygın denklemdir.

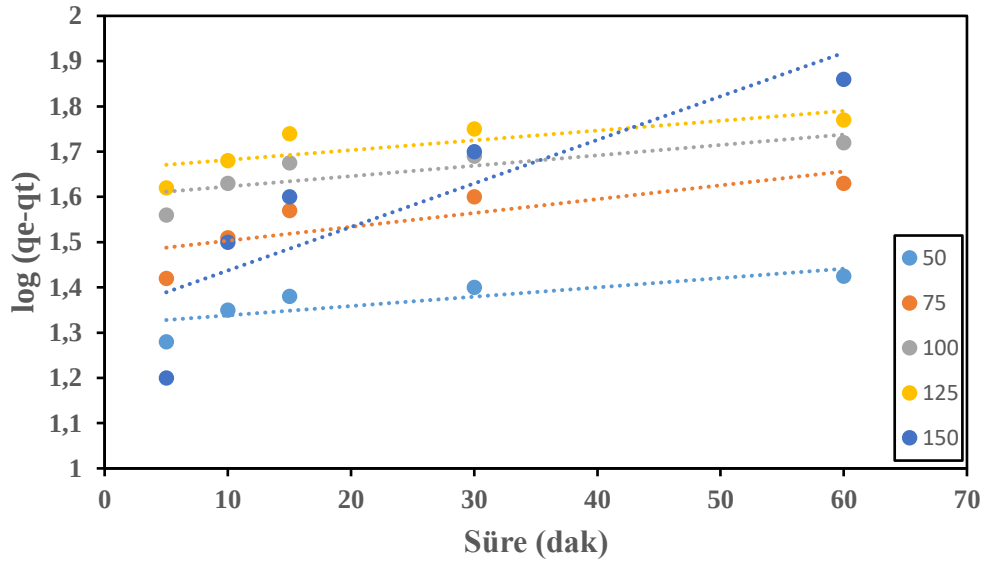
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

Lagergreen denkleminde; k_1 , $1/dk$ (dk^{-1}) olup 1. derece reaksiyon hız sabitidir. q_e (mg/g), denge anındaki birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı, t , adsorpsiyonun denge anına ulaştığı süreyi gösterir.

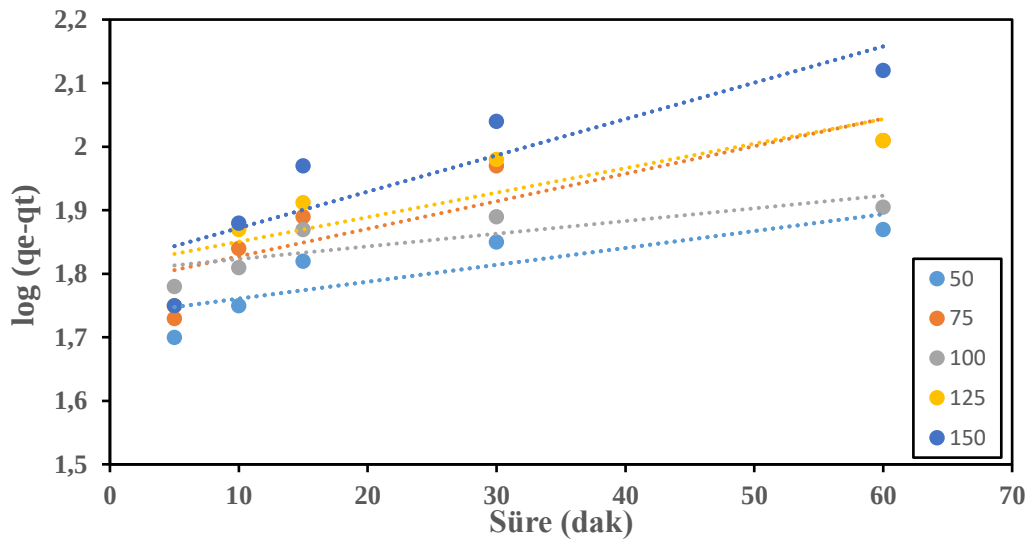
1. derece kinetik hesaplamaları için, 50-150 mg/L konsantrasyonlarına sahip olan çözeltilerin, $\log(q_e - q_t)$ ’ye karşı zaman grafikleri çizilerek Şekil 72, 73 ve 74’te verilmiştir.



Şekil 72. CTAB-BT'e ait yalancı birinci dereceden kinetik çalışması grafiği



Şekil 73. CTAB-WL ait yalancı birinci dereceden kinetik çalışması grafiği



Şekil 74. AC-WL ait yalancı birinci dereceden kinetik çalışması grafiği

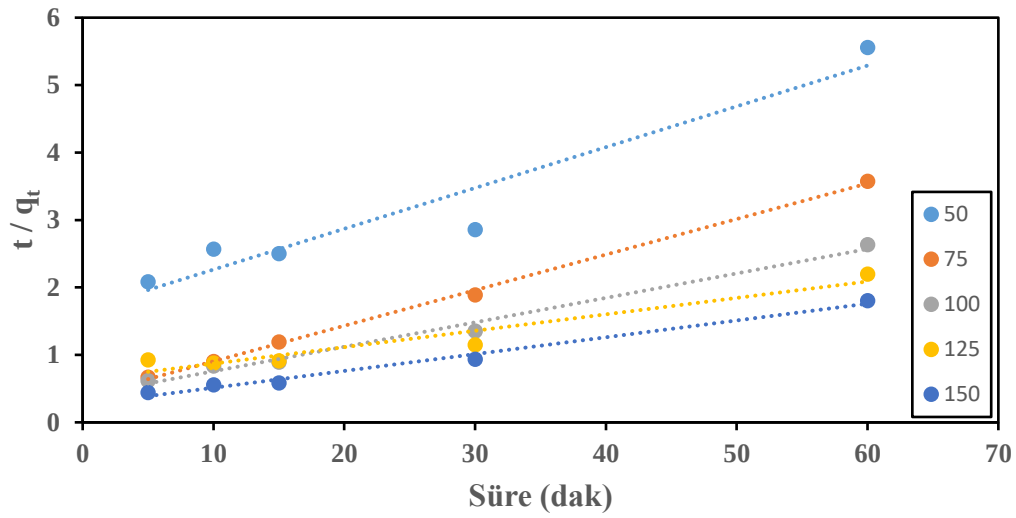
Yalancı ikinci derece kinetiği çalışmaları

2. dereceden denklem;

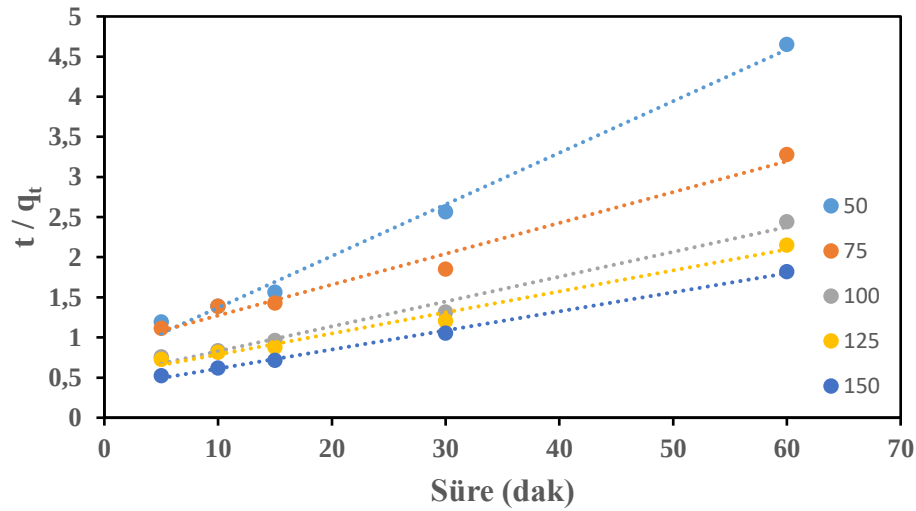
$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Burada k_2 , g/mg.dak cinsinden ikinci derece adsorpsiyon hız sabitidir.

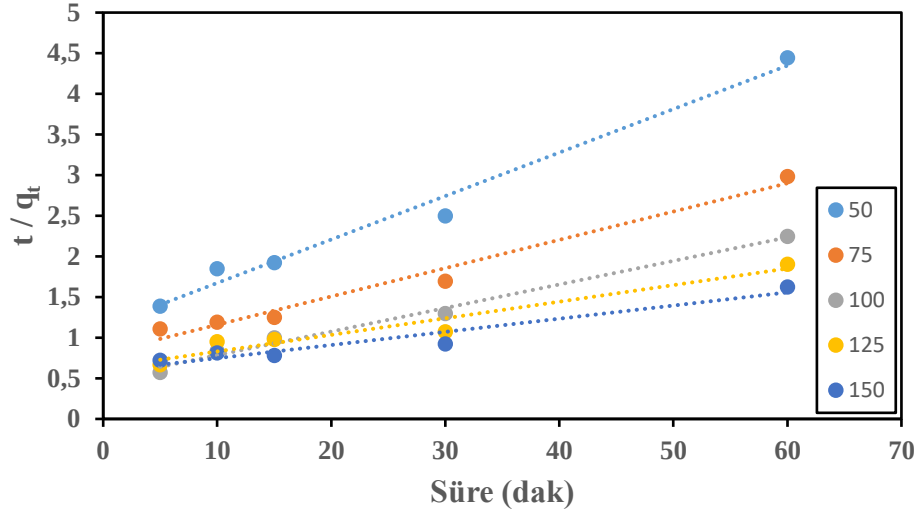
2. derece kinetik hesaplamaları için, 50-150 mg/L konsantrasyonlarına sahip olan çözeltilerin, t / q_t 'ye karşı zaman grafikleri çizilerek Şekil 75, 76 ve 77'de verilmiştir.



Şekil 75. CTAB-BT'e ait yalancı ikinci dereceden kinetik çalışması grafiği



Şekil 76. CTAB-WL ait yalancı ikinci dereceden kinetik çalışması grafiği



Şekil 77. AC-WL ait yalancı ikinci dereceden kinetik çalışması grafiği

Tıpkı izoterm çalışmalarında olduğu gibi kinetik çalışmalarda da hangi mertebeden kinetikle uyumlu olup olmadığı R^2 değerlerinden hareketle hesaplanır. R^2 ne kadar yüksek ise o kinetik model bizim için daha uygun olmalıdır. Şekil 72, 73, 74, 75, 76 ve 77’den elde edilen verilerin yardımıyla her üç adsorpsiyon ve biyosorpsiyona karşı R^2 değerleri hesaplanarak tablo 23’te özetlenmiştir.

Tablo 23. Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon çalışmalarındaki yalancı ikinci derece kinetik çalışmalarına ait R^2 değerleri

Co (mg/L)	CTAB-BT		CTAB-WL		AC-WL	
	Yalancı birinci derece	Yalancı ikinci derece	Yalancı birinci derece	Yalancı ikinci derece	Yalancı birinci derece	Yalancı ikinci derece
50	0,7539	0,9278	0,6705	0,9939	0,6873	0,9824
75	0,7041	0,9986	0,6658	0,9802	0,7574	0,9767
100	0,7025	0,9883	0,6705	0,9849	0,6806	0,9904
125	0,7888	0,9257	0,6109	0,9845	0,6993	0,9419
150	0,6824	0,9877	0,7488	0,9976	0,7822	0,9352

Birinci derece kinetik çalışmalarda elde edilen R^2 değerleri, ikinci derece kinetik çalışmalara göre daha düşük olduğundan ve korelasyon katsayısının 0,97 ve üzerinde olması sebebiyle bu çalışmada yalancı ikinci dereceden kinetiğe uyumlu olduğu söylenebilir.

R^2 değerlerinden hareketle yalancı 2. derece kinetiğe uyum sağladığı için Aktivasyon Enerjisi (E_a) yalancı 2. mertebe denkleminde $\ln k_2$ ye karşı $1/T$ ’nin grafiği çizilerek hesaplanmıştır.

$$k_2 = A. e^{-E_a/RT}$$

$$\ln k_2 = \ln A - E_a/RT$$

Tablo 24. CTAB-BT, CTAB-WL ve AC-WL'in yalancı ikinci derece kinetik çalışması için aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri

	E_a (kcal/mol)
CTAB-BT	28,50787
CTAB-WL	39,5206
AC-WL	29,93788

Her üç adsorpsiyon ve biyosorpsiyon değerlerinden hareketle hesapladığımız E_a değerlerinden hareketle güçlü elektrostatik etkileşimler sonucu fiziksel adsorpsiyon söz konusu olduğu rahatlıkla söylenebilir.

Termodinamik Çalışmaları

Adsorpsiyon proseslerinde, termodinamik parametreler olan ΔH (kJ mol⁻¹), ΔS (J K⁻¹ mol⁻¹) ve ΔG (kJ mol⁻¹), aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmaktadır. (Abou-Mesalem 2003):

$$\Delta G = -RT \ln K_d$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

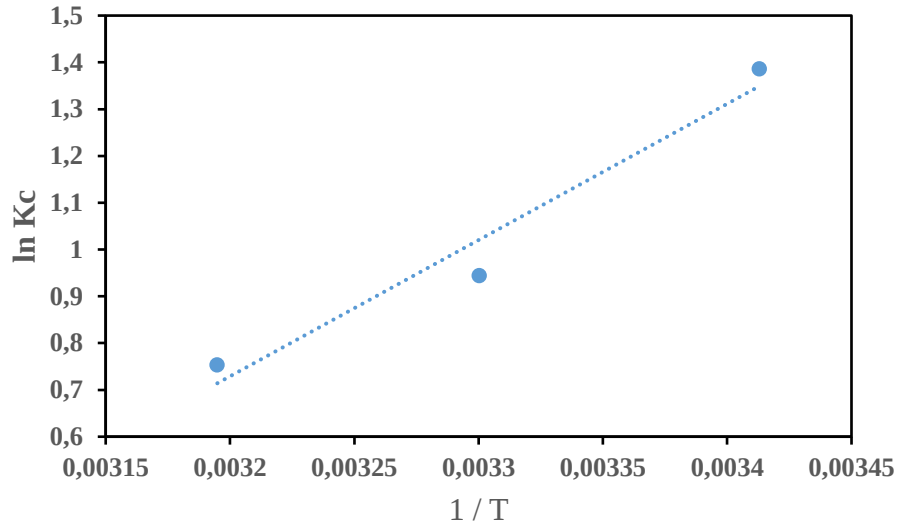
Burada ΔG , kJ/mol cinsinden serbest enerjiyi, K_c , adsorplanan 4-KF konsantrasyonunun, çözeltide geriye kalan 4-KF konsantrasyonuna oranını göstermektedir.

Bu iki denklem düzenlendiğinde:

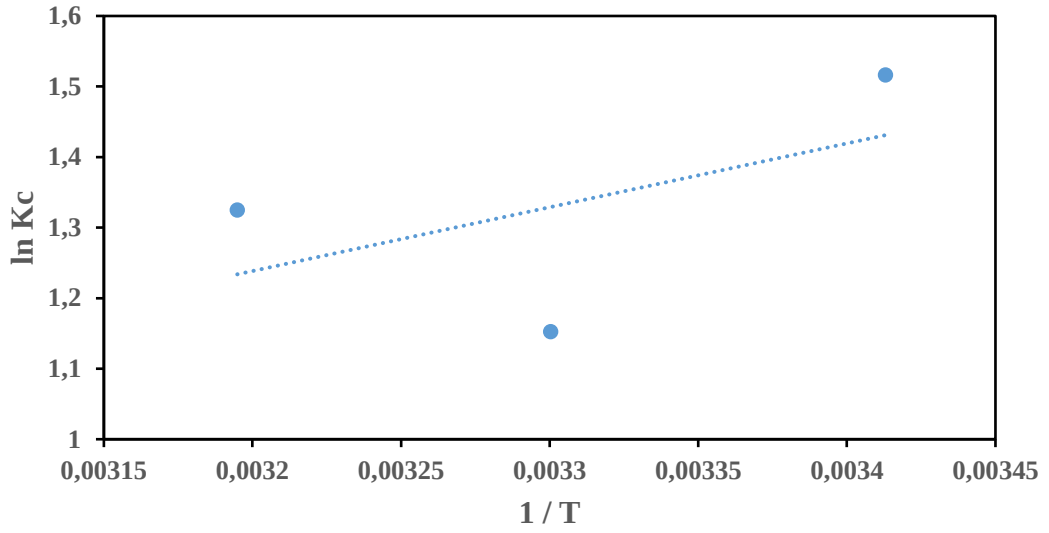
$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

Burada K_d , adsorbent dağılım katsayısı, T , mutlak sıcaklık (K), R (gaz sabiti) = 8.314 x 10⁻³ kJ K⁻¹ mol⁻¹ olarak verilir. $\ln K_d$ 'ye karşı $1/T$ 'nin grafiği çizildiğinde eğim ΔH 'ı, kesim noktası ΔS değerlerini verir. ΔH , kJ/mol cinsinden entalpiyi ve ΔS , kJ/mol cinsinden entropiyi verir.

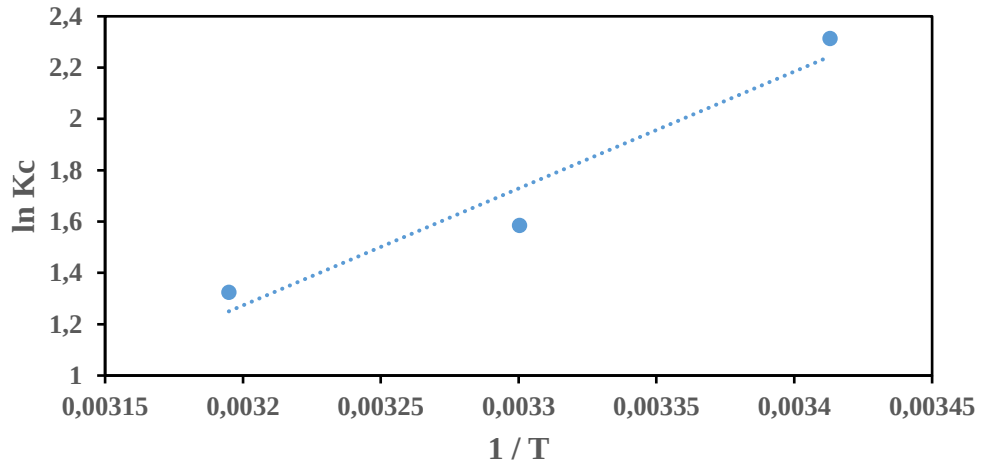
Bir adsorpsiyonun kendiliğinden olup olmadığı Gibbs Serbest Enerjisine bağlıdır. $\Delta G < 0$, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ortaya koyar.



Şekil 78. CTAB-BT'e ait $\ln Kc$ ve $1 / T$ grafiği



Şekil 79. CTAB-WL'a ait $\ln Kc$ ve $1 / T$ grafiği



Şekil 80. AC-WL'a ait $\ln Kc$ ve $1 / T$ grafiği

Termodinamik çalışmalarımızın sonuçları Tablo 25’te verilmiştir.

Tablo 25. CTAB-BT, CTAB-WL ve AC-WL’in termodinamik çalışmalarımızın sonuçları

	T (°K)	293	303	313
CTAB-BT	C _e (mg/L)	20	28	32
	C ₀ (mg/L)	100	100	68
	C=C ₀ -C _e (mg/L)	80	72	68
	K _c =C/C _e (mg/L)	4	2,57142	2,12500
	ln K _c	1,38629	0,94446	0,75377
CTAB-WL	C _e (mg/L)	18	24	21
	C ₀ (mg/L)	100	100	100
	C=C ₀ -C _e (mg/L)	82	76	79
	K _c =C/C _e (mg/L)	4,55555	3,16667	3,76190
	ln K _c	1,51634	1,15268	1,32492
AC-WL	C _e (mg/L)	9	17	21
	C ₀ (mg/L)	100	100	100
	C=C ₀ -C _e (mg/L)	91	83	79
	K _c =C/C _e (mg/L)	10,1111	4,88235	3,76190
	ln K _c	2,31364	1,58563	1,32492

Yukarıda her bir adsorbent ve biyosorbente ait optimal sıcaklıkların Ln K_c’ye karşı çizilen grafiklerinde $m = -\Delta H / R$ değerini, $n = \Delta S / R$ değerini vermektedir. Bu verilerden hareketle hesaplanan ΔH , ΔS ve ΔG değerleri Tablo 26’da sunulmuştur.

Tablo 26. CTAB-BT, CTAB-WL, AC-WL ‘ın 4-KF adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Adsorbentler	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔG (kJ/mol)
CTAB-BT	-24,2105	-71,41235	3,37701
CTAB-WL	-7,51969	-13,767	3,69382
AC-WL	-37,87523	-110,6137	5,63601

ΔG ’nin pozitif olması olayın kendiliğinden gerçekleşmediğini, ΔS değerlerinin negatif olması ise reaksiyon istemliliğinin yani entropinin azaldığını, ΔH ’ın negatif olması da yine reaksiyonun ekzotermik (ısıveren) olduğunu, ΔH ’ın nümerik değerleri ise adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olmadığı yönünde bize fikir vermektedir.

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Yapmış olduğumuz çalışma ile kullanmış olduğumuz doğal adsorbent (BT) ve biyosorbent (WL), modifiye edilmiş adsorbent (CTAB-BT) ve biyosorbent (CTAB-WL) ve AC-WL kullanılarak atıksudan 4-KF'ün adsorpsiyon-biyosorpsiyonla giderimi kesikli bir sistemde çalışılmış ve sonuçlar mukayese edilmiştir.

Optimal adsorbent-biyosorbent miktarlarını bulabilmek için 100 mg/L içeren numunelere 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 g arasında adsorbent-biyosorbent uyguladık. CTAB-BT için optimal adsorbent miktarı 0,5 g, CTAB-WL için optimal biyosorbent miktarı 0,2 g ve AC-WL için optimal biyosorbent miktarı ise 0,1 g olarak belirlenmiştir.

Optimal kirletici konsantrasyonunu bulabilmek için 50, 75, 100, 125 ve 150 mg/L 4-KF içeren kirletici konsantrasyonu içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça verimde belli bir miktar azalma olduğu görülmüş ve CTAB-WL, CTAB-BT ve AC-WL 100 mg/L'de optimum giderim verimine ulaşmıştır.

Optimal pH seviyesini belirlemek için yapılan deneyler sonucunda, CTAB-BT pH 6 değerinde, CTAB-WL pH 4 değerinde, AC-WL ise pH 7 değerinde en yüksek giderim verimlerine ulaşıldığı belirlenmiştir.

Adsorbent ve biyosorbentlerimizin her üçü için denge konsantrasyonuna 60 dakikada ulaşıldığı tespit edilmiştir.

Karıştırma hızının adsorpsiyon-biyosorpsiyon üzerine çok fazla etkisi olmadığı görülmüştür.

Son olarak kinetik ve termodinamik çalışmaları yapabilmek için sıcaklık parametresi de detaylı olarak incelenmiştir. Üç sıcaklık (20, 30 ve 40°C) aralığında çalışılmış ve her üç adsorbent-biyosorbent için en yüksek giderim verimine 20 °C'de ulaşıldığı belirlenmiştir.

Ham BT ve ham WL ile adsorpsiyon-biyosorpsiyon çalışmaları zeta potansiyelinden dolayı yapılmamıştır. Zira Araştırma Bulguları başlığı altında da vurgulandığı üzere ham BT ve ham WL'in zeta potansiyeli değerleri negatif olup, sulu çözeltide güçlü nükleofilik etki gösteren 4-Klorofenolat anyonunun adsorbe edilemediği düşünülmüştür. Bu sebeple CTAB (Heksadesiltrimetilammonyum bromür) ile modifiye edilerek zeta potansiyeli pozitif değerlere kaydırılmış adsorbent-biyosorbentlerle çalışmalar yapılmıştır.

Çalışmamız sonucunda; optimal koşullardan hareketle yaptığımız hesaplamalar sonucu CTAB-BT ile %80, CTAB-WL ile %82 ve AC-WL ile %89 giderim verimlerine ulaşılmıştır. Adsorbent-biyosorbentlerimizi karşılaştırmak için, adsorpsiyon-biyosorpsiyon kapasitesi değerlerine baktığımızda, CTAB-BT 16 mg/g, CTAB-WL ile 41 mg/g ve AC-WL 89 mg/g olduğu gözlemlenmiştir. Buradan yapacağımız çıkarımla adsorpsiyon-biyosorpsiyon kapasitelerinin sıralaması AC-WL > CTAB-WL > CTAB-BT şeklinde gözlemlenmektedir.

SEM analizinden elde edilen görüntülerde, adsorbent yüzeyinin adsorpsiyon için uygun olduğu ve tutunma olması için gözenekli yapının var olduğu görülmüştür. SEM görüntüleri hem adsorpsiyon öncesinde hem de adsorpsiyon sonrasında incelenmiştir. Adsorpsiyon öncesinde görülen gözenekli, boşluklu yapının adsorpsiyon sonrasında yapılan analizlerdeki görüntülerde dolduğu ve adsorpsiyon öncesine göre daha pürüzsüz bir hale geldiği görülmüştür. Bu farklılık adsorpsiyon işleminin başarılı olduğunu göstermektedir.

Adsorbent-biyosorbentlerimizin gerek ham gerekse modifiye hallerinin yüzey özelliklerini ve fonksiyonel gruplarını belirleyebilmek için yapılan FT-IR analizlerinde, CTAB-BT'in O-H, C-H ve C-O titreşimlerine, CTAB-WL'in C-H, C=O, C=C ve C-O titreşimlerine ve AC-WL'in ise C≡C, C≡N, C-H ve Si-O titreşimlerine sahip olduğu görülmektedir. CTAB-BT ve AC-WL'in 3000 cm⁻¹ üzerindeki O-H ve N-H titreşimleri aromatik halkaların bulunduğu sinyalleridir.

Adsorpsiyon çalışmalarımızda beş farklı izoterm uygunluğuna bakılmış ve sonuçlara göre CTAB-BT ve AC-WL Freundlich izotermine uyumlu olduğu görülmüştür. Freundlich izotermindeki K_f sabitinin sıcaklıkla azalması prosesin ekzotermik karakterini göstermektedir. n değeri adsorpsiyon şiddetinin ölçüsü olup, sıcaklıkla azaldığı gözlenmiştir. Deneylerimizi desteklemektedir. R² değerinin yüksek olması da Freundlich izotermine uyumlu olduğunu göstermektedir.

Langmuir izotermindeki q_m değeri, adsorpsiyonun monolayer (tek tabaka) olduğunu göstermektedir. Monolayer oluşu, adsorpsiyon-biyosorpsiyonun kimyasal değil de fiziksel olduğunu desteklemektedir. Her üç adsorbent-biyosorbentin q_m değerleri sıcaklıkla azalmış olduğundan ekzotermik olduğu gözlenmektedir.

Dubinin - Radushkevich izotermine, E sabitinin düşük olması bize adsorpsiyonun zayıf fiziksel etkileşimlerle gerçekleştiğini göstermektedir. Bu da Langmuir izotermine ulaştığımız sonucu desteklemektedir. Zayıf fiziksel etkileşimler ya da bağlar; Wan Der Waals, Hidrojen köprü, iyon-dipol etkileşimleri, elektrostatik çekim kuvvetler, hidrofobik indüktif etkileşimler ve London bağları olaral sıralanabilir.

Temkin izotermindeki B_T sabiti ise bağlanma ilgisini göstermekte olup, CTAB-BT’de sıcaklıkla azalırken, CTAB-WL ve AC-WL’de ise sıcaklıkla artmıştır.

BET izoterminde ki q_m sabitindeki azalma yine adsorpsiyon-biyosorpsiyonun ekzotermik olduğunu desteklemektedir. BET izotermiyle olan uyum aynı zamanda Langmuir izoterminde vurguladığımız monolayer (tek tabaka) adsorpsiyon-biyosorpsiyon olduğunu desteklemektedir. Kirleticimizin yani adsorbatımızın molekül büyüklüğü, por genişliği düşünüldüğünde ikinci bir tabakanın girişine engel olacak kadar küçükse etkileşim fiziksel dahi olsa tek tabakalı olabileceği sonucunu ortaya koyar.

Kinetik çalışmalarıyla ilgili yapılan hesaplamalarda reaksiyonun yalancı ikinci dereceye uyum gösterdiği gözlenmiştir. Güçlü elektrostatik etkileşimler sonucu fiziksel adsorpsiyon-biyosorpsiyon olduğu da desteklenmiştir. Çalışmalar içerisinde yer alan aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplamalarına göre CTAB-BT için 28,50787 kcal/mol, CTAB-WL için 39,52060 kcal/mol ve AC-WL için 29,93788 kcal/mol olduğu gözlenmiştir.

Kinetik çalışmalara müteakiben yapılan termodinamik hesaplamalarda ise ΔG (Gibbs Serbest Enerjisi) değerlerinin pozitif olması reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini, ΔS değerlerinin negatif olması ise reaksiyon istemliliğinin yani entropinin arttığını, ΔH ’ın 40 kJ/mol altında hatta negatif olması da yine reaksiyonun ekzotermik (ısıveren) ve fiziksel olduğunu, ΔH ’ın nümerik değerleri ise adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olmadığı yönünde bize fikir vermektedir.

KAYNAKLAR

- Abbasi, M., Asl, N.R., 2008. Sonochemical degradation of Basic Blue 41 dye assisted by nanoTiO₂ and H₂O₂. *Journal of Hazardous Materials*, Vol 153, 942-947.
- Ablak, H., 2010. Modifiye edilmiş manyetik mayalara fenol ve klorofenollerin adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Abou-Mesalam, M.M., 2003. Sorption kinetics of copper, zinc, cadmium and nickel ions on synthesized silico-antimonate ion exchanger. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.*, Vol 225, 85-94.
- Adamson, A.W., 1990. *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, New York.
- Agarry, S.E., Owabar, C.N., Ajani, A.O., 2013. Modified plantain peel as cellulose-based low-cost adsorbent for the removal of 2,6-dichlorophenol from aqueous solution: adsorption isotherms, kinetic modelling and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Communications*, Vol 200, 1121-1147.
- Akdoğan, M., 2013. Tütün tarla atığı ve tütün tarla atığı aktif karbonlarının, atık sulardan boyar madde, fenol ve pestisit gideriminde kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Al-Obaidi, M.A., Kara-Zaitri, C., Mujtaba, I.M., 2018. Simulation and optimization of a two-stage/two-pass reverse osmosis system for improved removal of chlorophenol from wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, Vol 22, 131-137.
- Al-Thani, R.F., Abd-El-Haleem, A.M., Al-Shammri, a., 2007. Isolation, biochemical and molecular characterization of 2-chlorophenol-degrading *Bacillus* isolates. *African Journal of Biotechnology*, Vol 6, 2675-2681.
- Allen, S., Koumanova, B., 2005. Decolourisation of water/wastewater using adsorption (Review). *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, Vol 40, 175-192.
- Amini, M., Arami, M., Mahmoodi, N.M., Akbari, A., 2011. Dye removal from colored textile wastewater using acrylic grafted nanomembrane. *Desalination*, Vol 267, 107-113.
- Armenante, P.M., Kafkewitz, D., Lewandowski, G.A., Jou, C., 1999. Anaerobic-aerobic treatment of halogenated phenolic compounds. *Water Research*, Vol 33, 681-692.
- Awad, A.M., Shaikh, S.M.R., Jalab, R., Nasser, M.S., Benamor, A., Adham, S., 2019. Adsorption of organic pollutants by natural modified clays: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology*, Vol 228.
- Ayodele, O.B., Lim, J.K., Hameed, B.H., 2012. Pillared montmorillonite supported ferric oxalate as heterogeneous photo-Fenton catalyst for degradation of amoxicillin. *Applied Catalysis A: General*, Vol 413-414, 301-309.
- Boutwell, R.K., Bosch, D.K., 1959. The tumor-promoting action of phenol and related compounds for mouse skin. *Cancer Research*, Vol 19, 413-421.
- Bozbeyoğlu, P., 2020. Karadeniz bölgesinde yetişen mısırların (*Zea mays L.*) koçanından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve atık sulardan çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanımının incelenmesi. Doktora Tezi, Gümüşhane Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gümüşhane.
- Brune, B.J., Koehler, J.A., Smith, P.J., Payne, G.F., 1999. Correlation between adsorption and small molecule hydrogen bonding. *Langages*, Vol 15, 3987-3992.

- Cai, M.Q., Su, J., Hu, J.Q., Wang, Q., Dong, C.Y., Pan, S.D., Jin, M.C., 2016. Planar graphene oxide-based magnetic ionic liquid nanomaterial for extraction of chlorophenols from environmental water samples coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, Vol 1459, 38-46
- Caqueret, V., Bostyn, S., Cagnon, B., Fauduet, H., 2008. Purification of sugar beet vinasse – adsorption of polyphenolic and dark coloured compounds on different commercial activated carbons. *Bioresource Technology*, Vol 99, 5814-5821.
- Ceylan Z., Aydin, D.Ş., 2020. Investigation of the Effect of Substituent Species/Positions and Numbers on Removal of Toxicity from Chloro and Nitro Phenol Compounds with Fenton and Fenton-like Processes. *J.Chem.Soc.Pak.*, Vol. 42, No. 05, 639-657.
- Cheng, S., Tang, H., Yan, H.J., 2006. Effects of multiple weak interactions on the binding of phenolic compounds by polymeric adsorbents. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 102, 4652-4658.
- Czaplicka, M., 2004. Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment. *Science of The Total Environment*, Vol 322, 21-39.
- Das, R., Ali, M.E., Hamid, S.B.A., Ramakrishna, S., Chowdhury, Z.Z., 2014. Carbon nanotube membranes for water purification: A bright future in water desalination. *Desalination*, Vol 336, 97-109.
- Ding, S., Nan, F., Liu, X., Hao, Z., Zhou, L., Xu, H., Zhang, W., Wang, Q., 2017. Plasmon-Modulated Excitation-Dependent Fluorescence from Activated CTAB Molecules Strongly Coupled to Gold Nanoparticles. *Scientific Reports Journal of Hazardous Materials* 7:43282.
- Dursun, C., Kalaycı, S., 2005. Equilibrium kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto chitin. *Journal of Hazardous Materials B123*, 151-157.
- El-Sayed, W.S., Ismaeil, M., El-Beih, F., 2009. Cloning and nucleotide sequence analysis of catalytic domain encoding sequence of multicomponent phenolhydroxylase from *Pseudomonas AT2* and *Alcaligenes sp.* *Res. J. Cell Molec. Biol.*, Vol 3, 20-27.
- Eslami, A., Hashemi, M., Ghanbari, F., 2018. Degradation of 4-chlorophenol using catalyzed peroxymonosulfate with nano-MnO₂/UV irradiation: toxicity assessment and evaluation for industrial wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, Vol 195, 1389-1397.
- Exon, J.H.A., 1984. Review of chlorinated phenols. *Veterinary and Human Toxicology*, Vol 26, 508-516.
- Fan, C., Li, N., Cao, X., 2015. Determination of chlorophenols in honey samples using in-situ ionic liquid-dispersive liquid-liquid microextraction as a pretreatment method followed by high-performance liquid chromatography. *Food Chemistry*, Vol 174, 446-451.
- Fan, L., Zhou, Y., Yang, W., Chen, G., Yang, F., 2008. Electrochemical degradation of aqueous solution of Amaranth azo dye on ACF under potentiostatic model. *Dyes and Pigments*, Vol 76, 440-446.
- Fattahi, N., Assadi, Y., Hosaseini, M.R., 2007. Determination of chlorophenol in water sample using simultaneous dispersive liquid-liquid micro extraction and derivatization followed by gas chromatography-electron-capture detection. *Journal of Chromatography A*, Vol 1157, 23-29.
- Freundlich, H.M.F., 1906. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.*, Vol 57, 385-471.
- Fu, B.Q., Liu, J., Li, H., Li, L., Lee, F.S.C., Wang, X.R., 2005. The application of microporous resins in the separation of licorice flavonoids and glycyrrhizic acid. *Journal of Chromatography A*, Vol 1089, 18-24.

- Garba, Z.N., Zhou, W., Lawan, I., Xiao, W., Zhang, M., Wang, L., Chen, L., Yuan, Z., 2019. An overview of chlorophenols as contaminants and their removal from wastewater by adsorption: A review. *Journal of Environmental Management*, Vol 241, 59-75
- Garba, Z.N., Bello, I., Galadima, A., Lawal, A.Y., 2016. Optimization of adsorption conditions using central composite design for the removal of copper (II) and lead (II) by defatted papaya seed. *Karbala International Journal of Modern Science*, Vol 2, 20-28.
- Garcia-Araya, F., Beltran, F.J., Alvarez, P., Masa, F.J., 2003. Activated carbon adsorption of some phenolic compounds present in agroindustrial wastewater. *Adsorption*, Vol 9, 107-115.
- Geng, X., Ren, P., Pi, G., Shi, R., Yuan, Z., Wang, C., 2009. High selective purification of flavonoids from natural plants based on polymeric adsorbent with hydrogen bonding interaction. *Journal of Chromatography A*, Vol 1216, 8331-8338.
- Gupta, V.K., Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L., Suhas., 2009. Low-cost adsorbents: Growing approach to wastewater treatment review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol 39, 783-842.
- Gürses, A., Hassani, A., Kıranşan, M., Açışlı, Ö., Karaca, S., 2014. Removal of methylene blue from aqueous solution using by untreated lignite as potential low-cost adsorbent: Kinetic, thermodynamic and equilibrium approach. *Journal of Water Process Engineering*, Vol 2, 10-21.
- Gürten, İ.I., 2008. Çay atığından adsorbent üretimi ve üretilen adsorbentin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Hadjltaief, H.B., Sdiri, A., Ltaief, W., Da Costa, P., Galvez, M.E., Zina, M.B., 2018. Efficient removal of cadmium and 2-chlorophenol in aqueous systems by natural clay: adsorption and photo-Fenton degradation processes. *Comptes Rendus Chimie*, Vol 21, 253-262.
- Haghserest, F., Lu, G., 1998. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents. *Energy Fuels*, Vol 12, 1100-1107.
- Hamad, B.K., Noor, A.M., Afida, A.R., Mohd Asri, M.N., 2010. High removal of 4-chloroguaiacol by high surface area of oil palm shell-activated carbon activated with NaOH from aqueous solution. *Desalination*, Vol 257, 1-7.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1998. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, Vol 70, 115-124.
- Honda, M., Kannan, K., 2018. Biomonitoring of chlorophenols in human urine from Asian countries, Greece and the United States. *Environmental Pollution*, Vol 232, 487-493.
- Hussin, M.H., Pohan, N.A., Garba, Z.N., Kassim, M.J., Rahim, A.A., Brosse, N., Yemloul, M., Fazita, M.R.N., Haafiz, M.K.M., 2016. Physicochemical of microcrystalline cellulose from oil palm fronds as potential methylene blue adsorbents. *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol 92, 11-19.
- Ivanov, P., Loghin C., ve Enescu, C.M., 2014. Morphological differentiation between Romanian lime species (*Tilia* spp): A case study *Bulletin of the Transilvania University of Braşov Series II: Forestry Wood Industry Agricultural Food Engineering*. Vol 7.
- Karaca, S. Ders notları.
- Karthikeyan, T., Rajgopal, S., Miranda, L.R., 2005. Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, Vol 124, 192-199.

- Kasapoğlu, C., 2015. Püskürtmeli kurutucu ile çözünür ıhlamur çayı üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Aydın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kent, M., James, A., 1983. Riegel's Handbook of Industry Chemistry. Von Nostrand Reinhold Company, 747-787.
- Krishnan, K.A., Sreejalekshmi, K.G., Baiju, R.S., 2011. Nickel(II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith. *Bioresource Technology*, Vol 102, 10239-10247.
- Kundzewicz, Z.W., 2009. Water resources for sustainable development. *Hydrological Sciences Journal*, Vol 42, 467-480.
- Kurnaz, S.Ü., 2008. Kirlenmiş ortamlardaki aromatik hidrokarbonların gideriminin incelenmesi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Lagergren, S.K., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, Vol 24, 1-39.
- Li, J.M., Meng, X.G., Hu, C.W., Du, J., 2009. Adsorption of phenol, p-chlorophenol and p-nitrophenol onto functional chitosan. *Bioresource Technology*, Vol 100, 1168-1173.
- Liu, D., Thompson, K., Kaiser, K.L.E., 1982. Quantitative structure-toxicity relationship of halogenated phenols on bacteria. *Bulletin of Environmental Contamination*, Vol 24, 130-136.
- Molva, M., 2004. Removal of phenol from industrial wastewaters using lignitic coals. Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Mustafaoğlu, D., 2011. Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon yöntemiyle fenol giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Olu-Owolabi, B.I., Alabi, A.H., Diagbaya, P.N., Unuabonah, E.I., Düring, R.-A., 2017. Adsorptive removal of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous solution using calcined kaolinite-biomass composites. *Journal of Environmental Management*, Vol 192, 94-99.
- OOikari, A., Holmbom, B., Aanaes, E., Miilunpalo, M., Kruzynski, G., Castren, G., 1985. Ecotoxicological aspects of pulp and paper mill effluents discharged to an inland water system: distribution in water and toxicant residues and physiological effects in caged fish (*Salmo gairdneri*). *Aquatic Toxicology*, Vol 6, 219-239.
- Öberg, T., Warman, K., Bergström, J., 1989. Production of chlorinated aromatics in the post-combustion zone and boiler. *Chemosphere*, Vol 19, 317-322.
- Paasivirta, J., Heinola, K., Humpi, T., Karjalainen, A., Knuutinen, J., Mantykoski, K., Pauku, R., Piilola, R., Surma-Aho, K., Tarhanen, J., Welling, L., Vihonen H., 1985. Polychlorinated phenols, guaiacols and catechols in environment. *Chemosphere*, Vol 14, 469-491.
- Pan, B.C., Zhang, X., Zhang, W.M., Zheng, J.Z., Pan, B.J., Chen, J.L., Zhang, Q.X., 2005. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solution onto a microporous polymer and its aminated derivative: isotherm analysis. *Journal of Hazardous Materials*, Vol 121, 233-241.
- Perry, R.H. and Green D.W., 1984. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. Sixth Edition, McGraw – Hill Book Company, 2240 p, USA.
- Prashanthakumar, T.K.M., Kumar, S.K.A., Sahoo, S.K., 2018. A quick removal of toxic phenolic compounds using porous carbon prepared from renewable biomass coconut

- spathe and exploration o new source for porous carbon materials. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol 6, 1434-1442.
- Qin, Q., Xu, Y., 2016. Enhanced nitrobenzene adsorption in aqueous solution by surface silylated MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol 232, 143-150.
- Ren, L., Zhang, J., Li, Y., Zhang, C., 2011. Preparation and evaluation of cattail fiber-based activated carbon for 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol removal. *Chemical Engineering Journal*, Vol 168, 553-561.
- Rengaraj, S., Kim, Y., Joo, C.K., Yi, J., 2004. Removal of copper from aqueous solution by aminated and protonated mesoporous aluminas: kinetics and equilibrium. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 273, 14-21.
- Saito, H., Sudo, M., Shigeoka, T., Yamauchi, F., 1991. In vitro cytotoxicity of chlorophenols to goldfish GF-scale (GSF) cells and quantitative structure-activity relationship. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol 10, 235-241.
- Salah, B.A., Gaber, M.S., Kandil, A.H., 2019. The removal of uranium and thorium from their aqueous solutions by 8-Hydroxyquinoline immobilized bentonite. *Minerals*, Vol 9, 626.
- Shaikh, S.M.R., Nasser, M.S., Hussein, I., Benamor, A., Onaizi, S.A., Qiblawey, H., 2017. Influence of polyelectrolytes and other polymer complexes on the flocculation and rheological behaviors of clay minerals: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology*, Vol 187, 137-161.
- Singh, N.B., Nagpal, G., Agrawal, S., Rachna, 2018. Water purification by using Adsorbents: A Review. *Environmental Technology & Innovation*, Vol 11, 187-240.
- Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H., 2009. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, Vol 164, 473-482.
- Taylor, P.H., Dellinger, B., 1999. Pyrolysis and molecular growth of chlorinated hydrocarbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol 49, 2-29.
- Temkin, M., Pyzhev, V., 1940. Kinetics of the synthesis of ammonia on promoted iron catalysts. *Acta Physico-Chimica Sinica*, Vol 12, 217-222.
- Venedik, K., 2017. Fenolün aktif karbona adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Viau, A.C., Studak, S.M., Karasek, F.W., 1984. Comparative analysis of hazardous compound on fly-ash from municipal waste incineration by gas chromatography mass spectrometry. *Canadian Journal of Chemistry*, Vol 61, 2140-2145.
- Wang, S., Zhu, Z., 2007. Effects of acidic treatment of activated carbon on dye adsorption. *Dyes Pigments*, Vol 75, 306-314.
- Wang, X., Wang, J., Jiao, C., Hao, L., Wua, Q., Wang, C., Wang, Z., 2018. Preparation of magnetic mesoporous poly-melanine-formaldehyde composite or efficient extraction of chlorophenols. *Talanta*, Vol 179, 676-684.
- Wang, X., Wang, H., Huang, P., Ma, X., Lu, X., Du, X., 2017. Preparation of three-dimensional mesoporous polymer in situ polymerization solid phase microextraction fiber and its application to the determination of seven chlorophenols. *Journal of Chromatography A*, Vol 1479, 40-47.
- Weber, T.W., Chakravorti, R.K., 1974. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbents. *AIChE Journal*, Vol 20, 228-238.

- Weber, W.J., 1985. Adsorption theory, concepts and models, in adsorption technology: A step by step approach to process evaluation and application. Marcel Dekker, New York.
- WHO, 2017. Guidelines for drinking-water quality: Fourth edition incorporating the first addendum. World Health Organization, Geneva.
- WHO, 2017. Progress on drinking water, sanitation and hygiene: 2017 update and SDG baselines. United Nations Children's Fund (UNICEF).
- Willet, J., Wetser, K., Vreeburg, J., Rijnaarts, H.H.M., 2019. Review of methods to assess sustainability of industrial water use. Water Resources and Industry, Vol 21.
- Xie, Z., Guan, W., Ji, F., Song, Z., Zhao, Y., 2014. Production of biologically activated carbon from orange peel and landfill leachate subsequent treatment technology. Journal of Chemistry, Vol 2014.
- Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M., 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. Advances in Colloid and Interface Science, Vol 209, 172-184.
- Yang, Q., Gao, M., Zang, W., 2017. Comparative study of 2,4,6-trichlorophenol adsorption by montmorillonites functionalized with surfactants differing in the number of head group and alkyl chain. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol 520, 805-816.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Neslihan KARAMANLI KURT
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Özel Final Okulları
Lisans:	Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi