

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SULU ORTAMDAN 4-NİTROFENOLÜN XAD-7 REÇİNESİ ÜZERİNDEKİ
ADSORPSİYON ve DESORPSİYONUNUN DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ**

ÖZGE YILDIRIM

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. NEVİM SAN**

İSTANBUL, 2016

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SULU ORTAMDAN 4-NİTROFENOLÜN XAD-7 REÇİNESİ ÜZERİNDEKİ
ADSORPSİYON ve DESORPSİYONUNUN DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ**

Özge YILDIRIM tarafından hazırlanan tez çalışması 27.07.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Nevim SAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Nevim SAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Suzan ABDURRAHMANOĞLU
Marmara Üniversitesi



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün «2013-01-02-KAP03» *başlıklı* projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgi ve tecrübesinden yararlandığım, tez çalışmamın her aşamasında çok büyük yardım ve desteğini gördüğüm, bilgisi ve önerileriyle bu çalışmaya ve hayatıma zenginlik katan, bana her konuda daima moral veren ve öğrencisi olmaktan onur duyduğum çok sevdiğim hocam Doç. Dr. Nevim SAN'a,

Bütün sorularımı güler yüzle cevaplayıp deneysel çalışmama destek veren Arş. Gör. Dila KAYA' ya ve deneysel çalışmam boyunca yardımını esirgemeyen Arş. Gör. Çağdaş BÜYÜKPINAR'a,

Berber güldüğüm, eğlendiğim, yeri geldiğinde de sıkıntılarımla paylaşarak huzur bulduğum tüm arkadaşlarıma, özellikle de deneysel çalışmalarım boyunca beni sürekli motive eden çok değerli dostum Deniz AYIK'a,

Hayatta aldığım tüm kararların arkasında gururla duran ve her anımda bana inanarak destek veren, her şeyden çok sevdiğim aileme,

En içten sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz, 2016

Özge YILDIRIM

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	ix
KISALTMA LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
ÖZET	xvi
ABSTRACT.....	xviii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	3
1.3 Hipotez.....	4
BÖLÜM 2	
ADSORPSİYON.....	5
2.1 Tanım	5
2.1.1 Adsorban.....	5
2.1.2 Adsorbat	6
2.2 Desorpsiyon	6
2.3 Adsorpsiyon Mekanizması	6
2.4 Adsorpsiyon Türleri	6
2.4.1 Kimyasal Adsorpsiyon.....	7
2.4.2 Fiziksel Adsorpsiyon.....	7
2.4.3 İyonik (Elektrostatik) Adsorpsiyon.....	8
2.5 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	8
2.5.1 Adsorbatın Özellikleri	9
2.5.2 Adsorbanın Özellikleri.....	10
2.5.3 pH.....	11

2.5.4	Sıcaklık	11
2.5.5	Temas Süresi	11
2.6	Adsorpsiyon Kinetiği	12
2.6.1	Lagergren Yalancı-Birinci Mertebe kinetik Modeli	12
2.6.2	(Ho ve McKay) Yalancı-İkinci Mertebe Kinetik Modeli	13
2.6.3	İkinci Mertebeden Kinetik Model	14
2.6.4	Parçacık İçi Difüzyon Modeli (Weber ve Morris)	15
2.6.5	Elovich Kinetik Modeli	16
2.7	İzoterm Modelleri	17
2.7.1	Langmuir İzotermi	18
2.7.2	Freundlich İzotermi	21
2.7.3	Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi	22
2.7.4	Sips İzoterm Modeli	23
2.7.5	Dubin-Radushkevich İzoterm Modeli	23
2.7.6	Redlich-Peterson İzotermi	24
2.8	Adsorpsiyon Termodinamiği	24
2.9	Aktivasyon Enerjisi	26
BÖLÜM 3		
4-NİTROFENOL		28
3.1	Giriş	28
3.2	Tanım	29
3.2.1	4-nitrofenolün Kimliği	29
3.2.2	4-Nitrofenolün Fizikokimyasal Özellikleri	30
3.3	4-nitrofenolün Kullanım Alanları	31
3.4	4-nitrofenol Kaynakları ve Olası Maruz Kalınma Durumları	32
3.5	4-nitrofenolün Sağlığa Zararları	32
3.5.1	Akut Etkileri	32
3.5.2	Kronik Etkileri (Kanser dışı)	32
3.5.3	Kanser Riski	33
BÖLÜM 4		
ADSORBAN TÜRLERİ		34
4.1	Doğal Adsorbanlar	35
4.1.1	İnorganik Doğal Adsorbanlar	36
4.1.1.1	Zeolitler	36
4.1.1.2	Killer	36
4.1.1.3	Perlit	37
4.1.2	Organik Doğal Adsorbanlar	37
4.1.2.1	Canlı Doğal Adsorbanlar	37
4.1.2.2	Cansız Doğal Adsorbanlar	38
4.2	Sentetik Adsorbanlar	38
4.2.1	Aktif Karbon	38
4.2.2	Silika Jel	38
4.2.3	Aktif Alümina	38

4.2.4	Uçucu Kül	39
4.2.5	Reçineler	39
4.2.5.1	İyon Değiştirici Reçineler	39
4.2.5.2	Noniyonik Reçineler	39
4.2.5.3	Jel-Tipi Reçineler	39
4.2.5.4	Makro-Gözenekli Reçineler	40
4.2.5.5	Yüksek Oranda Çapraz Bağlı Reçineler	40
4.2.5.6	Amberlit Reçineler	40
4.2.6	Polimerler	42
BÖLÜM 5		
LİTERATÜR TARAMA		43
5.1	4-nitrofenolün Sulu Ortamdan Giderilmesi İçin Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	43
BÖLÜM 6		
DENEYSEL ÇALIŞMA		52
6.1	Giriş	52
6.2	Kullanılan Materyaller	52
6.2.1	Adsorban	52
6.2.1.1	Amberlit XAD-7 Reçinesi	53
6.2.1.2	Amberlit XAD-7 Reçinesinin Fizikokimyasal Özellikleri	53
6.2.1.3	Amberlit XAD-7 Reçinesinin Kullanım Alanları	55
6.2.1.4	Adsorbanın Hazırlanması	55
6.2.2	Adsorbat	55
6.2.2.1	4-nitrofenol Çözeltilerinin Hazırlanması	55
6.2.3	Deneylerde Kullanılan Cihazlar	55
6.3	Metod	56
6.3.1	Kalibrasyon Grafiklerinin Hazırlanması	56
6.3.2	Çözelti Ortamından Uzaklaştırılan 4-nitrofenol Miktarlarının Hesaplanması	58
BÖLÜM 7		
SONUÇLAR VE TARTIŞMA		59
7.1	Giriş	59
7.2	Temas Süresinin Etkisi	60
7.3	Adsorban Miktarının Etkisi	61
7.4	Adsorbat Miktarının Etkisi	62
7.5	Adsorpsiyon İzotermi	64
7.6	Sıcaklığın Etkisi	68
7.6.1	Kinetik Çalışmalar	70
7.6.2	Aktivasyon Enerjisi	80
7.6.3	Termodinamik Parametreler	81
7.7	pH'nin Etkisi	85

7.7.1 Sıfır Yük Noktası	87
7.8 Desorpsiyon alışmaları	89
BÖLÜM 8	
SONUÇ VE ÖNERİLER	93
KAYNAKLAR	97
ZGEMİş	104



SİMGE LİSTESİ

A	Redlich-Peterson sabiti
B	Yüzeyle iç etkileşme enerjisine ilişkin sabit
b_e	Kimyasal adsorpsiyon için yüzey kaplama ve aktivasyon enerjisi ile ilgili bir sabit
b_s	Afinite sabiti
C	Sınır tabakası kalınlığı ile ilgili sabit
C_α	Denge anında adsorplanmış maddenin konsantrasyonu
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu
C_s	Çözünenin doyumluk derişimi
C_o	Başlangıç kirletici madde konsantrasyonu (mol L^{-1})
E_a	Aktivasyon enerjisi
h	Yalancı 2. Mertebeden adsorpsiyonun başlangıç hızı
K	Kelvin
K_d	Dağılma katsayısı
K_F	Freundlich izoterminde adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit
K_L	Langmuir denge sabiti
k_i	Parçacık içi difüzyon modeli hız sabiti
k_o	Arrhenius sabiti
k_1	Yalancı 1. Mertebe hız sabiti (dak^{-1})
k_2	Yalancı 2. Mertebe spesifik adsorpsiyon hız sabiti ($\text{dak}^{-1} \text{ g mg}^{-1}$)
nm	Nanometre
n_s	Sistem heterojenitesine ilişkin sabit
$1/n$	Heterojenite sabiti
q	Dengeden sonra adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı
q_e	Denge anında adsorplanmış adsorbat miktarı (mg g^{-1})
q_m	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
q_{ms}	Doyma kapasitesi
q_t	Herhangi bir zamanda adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı
R_L	Ayrılma faktörü
rpm	Dakikadaki devir sayısı
V	Çözelti hacmi (L)
w	Adsorban miktarı (g)
α_e	Elovich kinetik modeli için başlangıç adsorpsiyon hızı

β	Ortalama adsorpsiyon enerjisine ilişkin aktivite katsayısı
ϵ	Polanyi potansiyeli
ΔG^0	Standart Gibbs serbest enerjisi değişimi
ΔH^0	Standart entalpi değişimi
ΔS^0	Standart entropi değişimi



KISALTMA LİSTESİ

FTIR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometre
2-NF	2-nitrofenol
4-NF	4-nitrofenol
PAE	Poliakrilik ester
TGA	Termogravimetrik Analiz
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV	Ultraviyole
WHO	World Health Organization

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Sıvı fazda adsorpsiyon 6
Şekil 2. 2	Yalancı-birinci mertebe kinetik model 13
Şekil 2. 3	Yalancı-ikinci mertebe kinetik model 14
Şekil 2. 4	İkinci mertebe kinetik model 15
Şekil 2. 5	Parçacık içi difüzyon modeli 15
Şekil 2. 6	Elovich modeli 14
Şekil 2. 7	Langmuir izoterm grafiği 20
Şekil 2. 8	Freundlich izoterm grafiği 22
Şekil 2. 9	Termodinamik parametrelerin grafik yöntem ile belirlenmesi 25
Şekil 2. 10	Aktivasyon enerjisine ilişkin $\ln k_2 - 1/T$ grafiği 27
Şekil 3. 1	4-nitrofenolün molekül yapısı 30
Şekil 3. 2	4-nitrofenol 30
Şekil 6. 1	Amberlit XAD-7 reçinesi 53
Şekil 6. 2	4-nitrofenolün kalibrasyon grafiği 57
Şekil 7. 1	XAD-7 reçinesi üzerinde 4-NF'nin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi . 60
Şekil 7. 2	Adsorpsiyon işlemi üzerine adsorban miktarının etkisi 61
Şekil 7. 3	1×10^{-4} M ve 2×10^{-4} M 4-NF'nin XAD-7 reçinesi üzerindeki % adsorpsiyon değerlerinin zamana karşı grafiği 63
Şekil 7. 4	Adsorpsiyon üzerine adsorbat başlangıç konsantrasyonunun etkisi 64
Şekil 7. 5	2 g L^{-1} XAD-7 için Langmuir izoterm grafiği 65
Şekil 7. 6	2 g L^{-1} XAD-7 için Freundlich izoterm grafiği 65
Şekil 7. 7	3 g L^{-1} XAD-7 için Langmuir izoterm grafiği 66
Şekil 7. 8	3 g L^{-1} XAD-7 için Freundlich izoterm grafiği 66
Şekil 7. 9	Adsorpsiyon işlemi üzerine sıcaklığın etkisi 68
Şekil 7. 10	$1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 4-NF, 3 g L^{-1} XAD-7, doğal Ph, 150 rpm karıştırma hızı için yalancı birinci mertebeden kinetik modele ait grafik 71
Şekil 7. 11	293K için yalancı ikinci mertebeden kinetik modele ait grafik 72
Şekil 7. 12	303K için yalancı ikinci mertebeden kinetik modele ait grafik 72
Şekil 7. 13	313K için yalancı ikinci mertebeden kinetik modele ait grafik 73
Şekil 7. 14	323K için yalancı ikinci mertebeden kinetik modele ait grafik 73
Şekil 7. 15	293K için parçacık içi difüzyon modeline ait grafik 76
Şekil 7. 16	303K için parçacık içi difüzyon modeline ait grafik 76
Şekil 7. 17	313K için parçacık içi difüzyon modeline ait grafik 77
Şekil 7. 18	323K için parçacık içi difüzyon modeline ait grafik 77

Şekil 7. 19	Arrhenius eşitliğine ait grafik.....	80
Şekil 7. 20	2 g L ⁻¹ XAD-7, 1x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ 4-NF için lnK-1/T grafiği	81
Şekil 7. 21	3 g L ⁻¹ XAD-7, 1x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ 4-NF için lnK-1/T grafiği	82
Şekil 7. 22	2 g L ⁻¹ XAD-7, 2x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ 4-NF için lnK-1/T grafiği	82
Şekil 7. 23	3 g L ⁻¹ XAD-7, 2x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ 4-NF için lnK-1/T grafiği	83
Şekil 7. 24	Adsorpsiyon işlemi üzerine pH'nin etkisi.....	85
Şekil 7. 25	Farklı temas süreleri için % adsorpsiyon-pH grafiği.....	86
Şekil 7. 26	Sıfır yük noktası grafiği.....	88
Şekil 7. 27	0,01 M NaOH kullanılarak yapılan desorpsiyon için temas süresi % desorpsiyon grafiği.....	89
Şekil 7. 28	0,02 M NaOH kullanılarak yapılan desorpsiyon için temas süresi % desorpsiyon grafiği.....	90



ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar 8
Çizelge 2. 2	Kinetik modeller 17
Çizelge 3. 1	4-nitrofenolün fizikokimyasal özellikleri 31
Çizelge 4. 1	Adsorban türleri 34
Çizelge 4. 2	Doğal adsorbanlar 15
Çizelge 5. 1	4-NF'nin sulu ortamdan giderilmesi için yapılan bazı adsorpsiyon çalışmaları..... 49
Çizelge 6. 1	Amberlit XAD-7 reçinesinin fizikokimyasal özellikleri 54
Çizelge 6. 2	4-NF'nin kalibrasyon grafik verileri 57
Çizelge 7. 1	Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki 4-NF'nin adsorpsiyon üzerine etkisi 63
Çizelge 7. 2	XAD-7 yüzeyinde 4-NF'nin adsorpsiyonuna ilişkin izoterm sabitleri 67
Çizelge 7. 3	3 g L ⁻¹ XAD-7, 1x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ 4-NF kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan adsorpsiyon işlemi için % adsorpsiyon değerleri 69
Çizelge 7. 4	3 g L ⁻¹ XAD-7, 2x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ 4-NF kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan adsorpsiyon işlemi için % adsorpsiyon değerleri 69
Çizelge 7. 5	3 g L ⁻¹ XAD-7 ve 1x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ başlangıç 4-NF konsantrasyonu için yalancı birinci mertebe kinetik modelin ilk 60 dakika ve 120. dakika sonundaki R ² değerleri 70
Çizelge 7. 6	3 g L ⁻¹ XAD-7 ve 1x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ 4-NF için yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe kinetik model sabitleri ve teorik ve deneysel olarak hesaplanan q _e değerleri..... 15
Çizelge 7. 7	3 g L ⁻¹ XAD-7 ve 2x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ 4-NF için yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe kinetik model sabitleri ve teorik ve deneysel olarak hesaplanan q _e değerleri 75
Çizelge 7. 8	1x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ 4-NF ve 3 g L ⁻¹ XAD-7 için parçacık içi difüzyon sabitleri.. 79
Çizelge 7. 9	2x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ 4-NF ve 3 g L ⁻¹ XAD-7 için parçacık içi difüzyon sabitleri.. 79
Çizelge 7. 10	1x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ başlangıç 4-NF konsantrasyonu için hesaplanan termodinamik parametreler 83
Çizelge 7. 11	2x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ başlangıç 4-NF konsantrasyonu için hesaplanan termodinamik parametreler 15
Çizelge 7. 12	Farklı pH'ler için % adsorpsiyon değerleri..... 86
Çizelge 7. 13	0,01 M ve 0,02 M NaOH kullanılarak yapılan 4-NF desorpsiyonu için % adsorpsiyon değerleri..... 91

Çizelge 7. 14	0,01 M ve 0,02 M NaOH kullanılarak yapılan 4-NF desorpsiyonu için % desorpsiyon değerleri.....	92
---------------	--	----



**SULU ORTAMDAN 4-NİTROFENOLÜN XAD-7 REÇİNESİ ÜZERİNDEKİ
ADSORPSİYON ve DESORPSİYONUN DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ**

Özge YILDIRIM

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nevim SAN

4-nitrofenol endüstride çok sık kullanılan organik bir bileşiktir. Labaratuvar ortamında çözücü ve reaktan olarak kullanımının dışında, ilaçların, böcek ilaçlarının, boyaların üretilmesinde ve derilerin renklerinin koyulaştırılmasında kullanılmaktadır. Su ortamında düşük konsantrasyonlarda bile 4-nitrofenol çok büyük miktarda suyun kirlenmesine neden olmaktadır. Kirlenen sular çevre ve insan sağlığı açısından tehlike oluşturmaktadır. Bu nedenle 4-nitrofenol içeren atık sulardan bu maddenin uzaklaştırılması işlemleri çevresel ve ekolojik açıdan önem kazanmaktadır. Böyle maddeleri sulu ortamlardan gidermek için çeşitli yöntemler olmasına karşın, bu yöntemlerin uygulama alanlarının kısıtlı olması, fazla enerji gerektirmeleri, pahalı olmaları ve ikincil kirletici maddeler oluşturmaları gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu yüzden de 1850'lerden itibaren gelişmeye başlayan adsorpsiyon bilimi, bunlara alternatif olarak geçerliliğini hala sürdürmektedir. Adsorpsiyon işlemi, çevreye zararlı yan ürünler vermemesi, tekrar kullanıma olanak sağlaması ve etki alanının yüksek olması sebebiyle tercih edilen bir yöntemdir.

Adsorpsiyon işlemi sırasında, adsorban olarak polimerik esaslı ve polar karakterli bir ticari reçine olan Amberlite XAD-7 seçilmiştir. Bu reçine, yüksek yüzey alanı, alifatik yapısı, sulu sistemlerden polar olmayan bileşikleri, polar olmayan çözücülerden de polar bileşikleri adsorplayabilmesi, mükemmel fiziksel ve termal kararlılığa sahip olması gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmiştir.

Bu çalışmada amaç; sulu ortamlarda bulunan organik aromatik bir kirletici madde olan 4-nitrofenolün ortamdaki giderilmesi için Amberlite XAD-7 reçinesinin uygun bir adsorban olup olmadığını tespit etmektir. Bunun için sabit sıcaklıktaki yatay çalkalamalı bir su banyosu kullanılarak kesikli sistemde adsorpsiyon ve desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorban maddenin miktarının, 4-nitrofenolün başlangıç konsantrasyonunun, pH'nin, sıfır yük noktasının, temas süresinin ve sıcaklığın adsorpsiyon işlemi üzerine etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon işleminin denge verileri değerlendirildiğinde Freundlich izotermi ile uygunluk gösterdiği görülmüştür. Kinetik ve termodinamik veriler de incelenmiştir. Bunun sonucunda, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeden kinetik modele uyduğu ve parçacık içi difüzyon modelinin üç basamakta gerçekleştiği görülmüştür. Termodinamik parametrelerden olan ΔG^0 değeri 1×10^{-4} mol L⁻¹ başlangıç 4-nitrofenol konsantrasyonu ve 3 g L⁻¹ optimum adsorban miktarı için 293 K'de -5,41 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Aynı koşullarda 4 farklı sıcaklık değeri için ΔH^0 değeri, -20,03 kJ mol⁻¹ ve ΔS^0 değeri ise -49,89 J mol⁻¹ K⁻¹ olarak bulunmuştur. 4-nitrofenolün XAD-7 reçinesi üzerindeki adsorpsiyonu zayıf asidik ortamlarda iyi sonuçlar vermiştir. Bu yüzden de doğal pH (4,5) değeri optimum pH olarak seçilmiştir ve tüm deneyler bu pH'de gerçekleştirilmiştir. Adsorbanın sıfır yük noktası ise yaklaşık pH=7,5 olarak belirlenmiştir. Bununla beraber, belirli konsantrasyonlardaki NaOH çözeltileri kullanılarak 5 defa desorpsiyon işlemi yapılmıştır ve bu beş çevrim boyunca desorpsiyon çözeltisi olarak NaOH'ın kullanılmasının oldukça uygun bir seçim olduğu anlaşılmıştır. Yapılan bütün bu çalışmalar sonucunda 4-nitrofenolün sulu çözeltilerden giderilmesinde adsorpsiyon işleminin kullanışlı bir yöntem olduğu ve adsorban maddemizin desorpsiyon işlemlerinden sonra bozulmadan tekrar tekrar kullanılabilmesi görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon termodinamiği, desorpsiyon, 4-nitrofenol, XAD-7

ABSTRACT

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF ADSORPTION AND DESORPTION OF 4-NITROPHENOL ONTO XAD-7 RESIN FROM AQUEOUS SYSTEM

Özge YILDIRIM

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Nevim SAN

4-nitrophenol is an organic compound that used very commonly in the industry. It is used as solvent and reactant in the laboratory and it is also used for the production of medicines, pesticides, and dyes and to darken the colours of the leathers. In the aquatic environment, even at low concentrations of 4-nitrophenol leads to a huge amount of water pollution. Polluted water is hazardous to the environment and human health. Therefore, removal of this material from waste water containing 4-nitrophenol is important environmentally and ecologically. Although a variety of methods are available for removal of these substances from aqueous mediums, these methods have some disadvantages such as limited field of applications, more energy requirement, expensiveness and creating secondary pollutants. Therefore, adsorption science, that started to develop from the 1850s, still maintains its validity as an alternative to them. Adsorption process is the preferred method because of its lack of harmful by-products into the environment, allowing for reuse and its high impact areas.

During the adsorption process, Amberlite XAD-7, which is a resin produced commercially, polymeric based and polar, was selected as the adsorbent. XAD-7 resin has high surface area, aliphatic structure and excellent physical and thermal stability and also these resins can adsorb non-polar compounds from aqueous systems and

polar compounds from non-polar solvents. For this reason, Amberlite XAD-7 resin is preferred due to its all these features.

The aim of this study is to determine whether Amberlite XAD-7 resin is appropriate adsorbent for the removal of 4-nitrophenol, which is an aromatic organic pollutant, from aqueous mediums. Therefore, adsorption and desorption tests were conducted using a horizontal shaker water bath at constant temperature in batch system. The effects of contact time, the amount of adsorbent, initial concentration of 4-nitrophenol pH, the point of zero charge of the adsorbent and temperature on the adsorption process were investigated. Considering equilibrium data of the adsorption process, Freundlich isotherm was found to be suitable for this adsorption. Kinetic and thermodynamic data were also analyzed. As a consequence of this, it was observed that the adsorption kinetics fitted the pseudo-second-order kinetic model and intra-particle diffusion model carried out in three steps. ΔG^0 value of the thermodynamic parameters was calculated as $-5,41 \text{ kJ mol}^{-1}$ for $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ initial concentration of 4-nitrophenol, 3 g L^{-1} optimum adsorbent dose and 293K. At the same conditions for 4 different temperature values, the value of ΔH^0 was found as $-20,03 \text{ kJ mol}^{-1}$ and the value of ΔS^0 was calculated as $-49,89 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. The adsorption of 4-nitrophenol onto XAD-7 resin yielded good results in weak acidic environment. Therefore, the natural pH (4,5) value is selected as the optimum pH and all tests were performed at this pH. The point of zero charge of the adsorbent was determined approximately pH=7,5. In addition, desorption process was performed five times using NaOH solutions in the certain concentrations and the use of NaOH as the desorption solution was found to be highly suitable choice for this five cycles. As a result of all these studies, it was seen that adsorption process is an useful method for the removal of 4-nitrophenol from aqueous solutions and our adsorbent can be used repeatedly without deterioration after desorption processes.

Keywords: Adsorption, adsorption isotherms, adsorption kinetics, desorption, 4-nitrophenol, thermodynamics of adsorption, XAD-7

1.1 Literatür Özeti

Çoğu kimyasal kirletici organik kökenlidir. Organik maddelerin bir sınıfı olan fenoller, en yaygın su kirleticiler arasında bulunmaktadır. Bu maddeler, biyolojik bozunmaya karşı dayanıklı olmaları ile herbisit ve insektisitlere yapısal olarak benzemektedirler. Fenolik bileşikler USEPA tarafından öncelikli kirleticiler olarak belirlenen 126 kimyasaldan 11. sırada bulunmaktadır. Ayrıca fenolik bileşikler, petrol ve petrokimya, ilaç, plastik, kauçuk, dezenfektan, çelik ve fenol üretim endüstrilerinin oluşturduğu atıksularda bulunmaktadır [1].

Nitroaromatik bileşikler; ilaçlar, böcek ilaçları, yumuşatıcılar, boya ve patlayıcıların üretiminde yaygın kullanımlarından dolayı çevreye geniş ölçüde yayılmışlardır. p-nitrofenol ve türevleri; pestisitler, herbisitler, insektisitler ve sentetik boyaların üretim işlemlerinin sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Bunlar, suda yüksek oranda çözündükleri için doğal su ve atık su sistemlerinde bulunan potansiyel zehirli kirleticiler olarak bilinmektedirler. Ayrıca, bunlardan bazıları kanserojenik etki de göstermektedir [2]. Bu yüzden çalışmamızda kirletici madde olarak organik aromatik bir bileşik olan 4-nitrofenol kullanılmıştır.

Fenolik bileşiklerin çoğu suya ve toprağa giderken, çok az bir miktarı havaya karışmaktadır [3]. Çoğu fenolik bileşik oldukça zehirli olduğundan, bu bileşiklerin su kaynaklarından giderilmesi ya da imha edilmesi önemli bir çevresel problem haline gelmiştir [4]. Sular çevreye verilmeden önce fenollerin ve 4-nitrofenolün sulardan ve atık sulardan uzaklaştırılması son derece önemlidir [5]. Çevre yönetmeliklerini yerine

getirebilmek için, çeşitli atık su arıtma teknolojileri arasında ileri oksidasyon işlemleri, ekstraksiyon işlemleri ve biyolojik parçalanma bulunmaktadır. Bununla birlikte, bazı durumlarda bu işlemler yüksek maliyet gerektirdiğinden ve ikincil kirleticiler oluşturabildiklerinden dolayı tatmin edici değildir [6].

Uzaklaştırma işlemleri için kullanılan daha pekçok yöntem de mevcuttur. Bu yöntemler fiziksel ve/veya kimyasal işlemlerden oluşmaktadır. Koagülasyon, filtrasyon, sedimantasyon, flokülasyon, ozonlama, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon işlemleri bunlardan en çok kullanılanlarıdır [7]. Bu işlemler tek başlarına veya birarada kullanılabilir. Her yöntemin kendisine göre olumlu ve olumsuz özellikleri mevcuttur. Adsorpsiyon işlemleri bu yöntemler arasında, çok az atık bırakması, ucuz ve kolay uygulanabilir olması nedeniyle tercih edilen işlemlerin başında gelmektedir [8].

Adsorpsiyon işleminde, sulara istenmeyen madde olarak bulunan organik kirleticiler, adsorplanan madde, yüzeyde kirleticiyi tutacak olan ise adsorplayıcı (adsorban) maddedir. Eğer adsorplayıcı ile adsorplanan madde arasındaki fiziksel etkileşimler etkili ise, organik kirleticiler sulu ortamda adsorban yüzeyine kolayca tutunabilirler.

Sulu çözeltilerden fenollerin ve fenolik bileşiklerin uzaklaştırılması için doğal ve sentetik reçineler üzerinde günümüze kadar çeşitli adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bunlardan bazıları, polistiren divinil benzen esaslı XAD-4 reçinesi kullanılarak [9], düşük maliyetli kil kullanılarak [1] ve N-metilasetamid ile modifiye edilmiş HJ-Z01 reçinesi kullanılarak [10]; adsorpsiyon yolu ile suların fenollerden arındırılması, formaldehit karbonil grupları ile fonksiyonel hale getirilmiş, su ile uyumlu olan, yüksek oranda çapraz bağlı HJ-1 reçinesi ve XAD-4 ile sulu çözeltilerden 4-nitrofenolün giderilmesi şeklinde olan bir karşılaştırma çalışması [11], yeni bir manyetik mikro-gözenekli M150 adsorbanının hazırlanması [12] ve aminlenmiş bir makroretiküler reçine adsorbanının hazırlanarak [13] bu adsorbanların p-nitrofenol üzerindeki adsorpsiyon davranışlarının incelenmesi şeklindeki çalışmalardır. Bazıları ise, adsorplayıcı madde olarak Brezilya bataklık kömürü kullanılarak 4-nitrofenolün sulu ortamdan adsorpsiyon yolu ile uzaklaştırılmasına yönelik kinetik ve termodinamik incelemeler [6] ve sentetik zeolitler üzerinde 4-NF'nin adsorpsiyonunun spektroskopik olarak incelenmesi [14] şeklinde yapılan çalışmalar olarak sıralanabilir.

Bu çalışmada, özellikle atık sularda bulunan organik kirletici bir madde olan p-nitrofenolü uzaklaştırmak amacıyla, sentetik bir reçine olan Amberlit XAD-7 reçinesi kullanılmıştır. Ticari adı Amberlit XAD-7 olan reçineler, çözünmeyen beyaz boncuklar şeklinde olup akrilik ester esaslı polar reçinelerdir ve organik kirletici maddelerin giderilmesi için adsorpsiyon işleminde sıkça kullanılmaktadırlar [15]. Bizim çalışmamızda da; XAD-7 reçinesinin uygun bir adsorban olup olmadığını belirlemek için sabit sıcaklıktaki çalkalamalı bir su banyosu kullanılarak kesikli sistemde adsorpsiyon ve desorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Adsorban maddenin miktarının, 4-NF' in başlangıç konsantrasyonunun, pH'nin, sıfır yük noktasının, temas süresinin ve sıcaklığın adsorpsiyon işlemi üzerine etkisi incelenmiş olup izoterm grafikleri çizilmiştir. Kinetik ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Endüstriyel işlemler sonucu pek çok organik atık madde oluşmaktadır ve oluşan bu kirleticiler su ortamına verilmektedir, bu durum da çevreyi ve insan sağlığını ciddi ölçüde tehdit etmektedir. Bu nedenle, bu kirletici maddelerin su kütlelerinden uzaklaştırılması gerekmektedir. Su kaynaklarının bu zehirli atıklardan arındırılabilmesi için kimyasal oksidasyon, ozonlama ve biyodegradasyon gibi çeşitli yöntemler mevcuttur. Ancak bu yöntemlerin, pahalı olması, ikincil kirleticiler oluşturması, fazla enerji gerektirmesi ve uygulama alanlarının kısıtlı olması gibi zorlukları nedeniyle daha üstün bir yöntem ihtiyacı duyulmaktadır. Bu yüzden adsorpsiyon işlemi; maliyetinin düşük olması, kolay uygulanabilir olması ve çok az atık bırakması gibi avantajları ile oldukça tercih edilen bir yöntem olmuştur. Adsorban olarak kullanılan XAD-7 reçinesi; makra-gözenekli ve alifatik bir yapıya sahip olması, susuz çözücülerden polar bileşiklerin giderilmesinde, aromatik olmayan bileşiklerin ise polar çözücülerden uzaklaştırılmasında kullanılması, yüzey alanının geniş olması ve fiziksel ve termal kararlılığının çok iyi olması gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmiştir.

Bu çalışmada amaç; sulu ortamlarda bulunan organik aromatik bir kirletici madde olan 4-nitrofenolün ortamdan giderilmesi için ticari adı Amberlit XAD-7 olan reçinenin uygun bir adsorban olup olmadığını tespit etmektir. Bunun için sabit sıcaklıktaki çalkalamalı bir su banyosu kullanılarak kesikli sistemde adsorpsiyon ve desorpsiyon

denemeleri yapılmıştır. Adsorban maddenin miktarının, 4-NF' in başlangıç konsantrasyonunun, pH'nin, sıfır yük noktasının, temas süresinin ve sıcaklığın adsorpsiyon işlemi üzerine etkisi incelenmiş olup izoterm grafikleri çizilmiştir. Kinetik ve termodinamik veriler değerlendirilmiştir. Yapılan bütün bu çalışmalar sonucunda 4-NF'nin sulu çözeltilerden giderilmesinde adsorpsiyon işleminin kullanışlı bir yöntem olduğu ve adsorban maddemizin bozulmadan desorpsiyon işleminden sonra tekrar tekrar kullanılabileceği görülmüştür.

1.3 Hipotez

Atık sularda bulunan zehirli organik kirleticiler insanların ve diğer türlerin sağlığını olumsuz yönde etkilediğinden son derece önemli bir çevresel problem haline gelmiştir. Bu tür maddeleri sulu ortamlardan gidermek için birçok yöntem vardır, fakat bu yöntemlerin çeşitli dezavantajları bulunmaktadır. Bu yüzden de 1850'lerden itibaren gelişmeye başlayan adsorpsiyon bilimi, çok az atık bırakması, basit bir yöntem olması ve adsorbanın rejenerasyon imkanının olması gibi avantajlarından ötürü diğer yöntemlere bir alternatif olarak geçerliliğini hala devam ettirmektedir. Bizim çalışmamızda da; adsorban madde olarak kullanılan Amberlit XAD-7 reçinesi ile 4-nitrofenolün sulu ortamdan giderilmesinde ve reçinenin geri kazanımında adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği araştırılmıştır ve benzer çevresel problemlerin çözümü için kullanışlı bir yöntem olduğu tespit edilmiştir.

2.1 Tanım

Adsorpsiyon gazlarda ilk kez İsveçli bilim insanı C. W. Scheele tarafından 1773 yılında, sıvı moleküllerde ise Rus bilim adamı J. T. Lowitzs tarafından 1785 yılında gözlemlenmiştir [16]. Adsorpsiyon, bir katı ya da sıvı maddenin sınır yüzeyinde meydana gelen derişim değişimidir ve bu olay, genellikle maddenin sınır yüzeyindeki moleküller arası kuvvetlerin farklılığından kaynaklanmaktadır [17]. Geleneksel arıtım sistemleri ile uzaklaştırılamayan veya bu sistemlerde toksik etkisi olan kirleticilerin atıksulardan uzaklaştırılmasında adsorbsiyon işlemleri, oldukça önemli bir fiziksel arıtım yöntemi olarak bilinmektedir. Bununla beraber, içme suyu arıtımında olduğu gibi mikroorganizma ile muamelenin istenmediğı durumlarda da bu işlemin uygulanması oldukça sık karşımıza çıkmaktadır [18].

2.1.1 Adsorban

Adsorban, yüzeyinde adsorpsiyonun gerçekleştiğı maddedir [17]. Adsorban maddelerin, toksik olmamaları, çevreye zarar vermemeleri, ekonomik ve kolay elde edilebilir olmaları, geri kazanımlarının mümkün olması, suda çözünmemeleri, yüzey alanlarının geniş olması en önemli özellikleridir [16].

2.1.2 Adsorbat

Adsorpsiyon işleminde yüzeye tutunan maddelerdir [17].

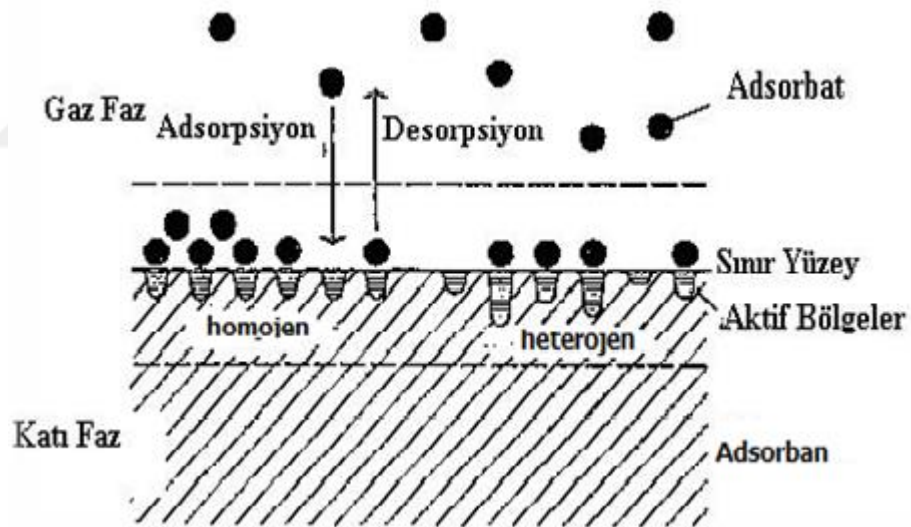
2.2 Desorpsiyon

Yüzeye tutunan maddelerin yüzeyden ayrılması olayına denir [16].

2.3 Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorban tarafından adsorbatın adsorpsiyonu üç adımda gerçekleşmektedir [16]:

- Adsorbatın yığın fazdan adsorbanın dış yüzeyine taşınması,
- Adsorbanın dış yüzeyinden, gözeneklerine doğru adsorplanan maddenin difüzyonu,
- Adsorbatın adsorban yüzeyinde adsorpsiyonu şeklindedir.



Şekil 2. 1 Sıvı fazda adsorpsiyon

2.4 Adsorpsiyon Türleri

Adsorbanın katı yüzeyi ile adsorbat madde arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç tür adsorpsiyondan söz etmek mümkündür [16].

2.4.1 Kimyasal Adsorpsiyon

Katı yüzeyinin kimyasal bir reaksiyonu katalizlemesi ilk olarak Langmuir tarafından açıklanmıştır. Langmuir'e göre; adsorbat moleküller ve adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasında meydana gelen kimyasal bir reaksiyon ile adsorplanan moleküller, katı adsorbanın yüzeyine kimyasal bağlarla tutunurlar. Bu olaya "kimyasal adsorpsiyon" ya da "kemisorpsiyon" denir. Kemisorpsiyonda, adsorpsiyon hızının sıcaklığa göre değişimi reaksiyonun endotermik ya da ekzotermik oluşu ile ilgilidir. Adsorplanan tabaka tek moleküldür. Çok tabakalı adsorpsiyon olayında, birinci tabaka adsorpsiyondan sorumludur. Bu tabakada, adsorplanan moleküllerin katı yüzeyinde birikmesinde kimyasal kuvvetler etkilidir. Diğer tabakalarda ise fiziksel kuvvetler etkindir. Kemisorpsiyon, adsorplayıcı maddenin yüzeyinin her yerinde değil aktif merkez olarak isimlendirilen bazı merkezlerinde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyonda, adsorpsiyon ısı normal bir kimyasal reaksiyondaki ısı kadardır [17].

2.4.2 Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorplanan moleküllerin katı katalizör yüzeyinde zayıf van der Waals bağları ile tutunmasına "fiziksel adsorpsiyon" ya da "fizisorpsiyon" denmektedir. Fizisorpsiyonun seçimselliği düşük seviyededir ve adsorban molekülünün bütün yüzeyinde gerçekleşir. Adsorpsiyon dengesi çift yönlü ve hızlıdır. Böyle bir adsorpsiyon, adsorplanan tabakanın birden çok molekül kalınlığında olması ile gerçekleşmektedir [17]. Çizelge 2.1 fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farkları göstermektedir [17], [19].

Çizelge 2. 1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar [17], [19]

FİZİKSEL ADSORPSİYON	KİMYASAL ADSORPSİYON
Katı adsorban molekülünün yüzeyi ile adsorbat molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyondur.	Adsorbat ile katı adsorban yüzeyi arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyon olayıdır.
Zayıf Van der Waals kuvvetleri etkilidir.	Daha kuvvetli kimyasal bağlar mevcuttur.
Genellikle 20-40 kJ mol ⁻¹ arasında değişen düşük adsorpsiyon ısısına sahiptir.	40-400 kJ mol ⁻¹ aralığında değişen yüksek adsorpsiyon ısı gerektirir.
Adsorpsiyon işlemi tersinirdir ve çok tabakalıdır.	Tepkime tersinmez ve tek tabakalıdır.
Adsorplanan molekül, yüzey üzerinde hareketli bir konumdadır.	Adsorbat molekülleri yüzey üzerinde hareket etmezler.
Aktivasyon enerjisi gerekmez.	Adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi gerekir.
Genellikle düşük sıcaklıkta meydana gelir ve artan sıcaklık ile adsorpsiyon azalır.	Yüksek sıcaklıkta meydana gelir ve adsorpsiyon sıcaklık ile artar.

2.4.3 İyonik (Elektrostatik) Adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle iyonlar, yüklü yüzey bölgelerine tutunurlar. Burada adsorban ve adsorbatın iyonik güçleri önemli rol oynamaktadır. İyonlar eş yüklü olduğu zaman seçimli olarak daha küçük olanı yüzeye tutunmaktadır [16].

2.5 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon işleminde birçok parametre adsorpsiyon sürecini etkilemektedir. Hem laboratuvarında yapılan çalışmalarda hem de endüstriyel alanlardaki uygulamalarda

adsorban seçimi ve seçilen adsorban maddenin optimum çalışma koşullarının tespit edilmesi için adsorpsiyon işleminde hangi parametrelerin ne şekilde etkili olduğunun bilinmesi oldukça önemli ve gereklidir. Adsorpsiyonu etkileyen bu parametreler genel olarak;

- Adsorbatın özellikleri
- Adsorbanın özellikleri
- pH
- Sıcaklık
- Temas süresi şeklinde sıralanabilir.

2.5.1 Adsorbatın Özellikleri

Adsorpsiyon işleminde adsorplanan maddenin kimyasal yapısıyla doğrudan ilişkili olan özelliklerden biri olan çözünürlük oldukça önemli bir parametredir. Bu parametre sadece adsorbat moleküllerine bağlı değildir. Aynı zamanda sıvı fazda gerçekleşen adsorpsiyon olayı düşünüldüğünde çözücüye ait bir özellik olarak da ele alınabilir. Traube'nin desteklediği öncesinde de Lundelius'un önerdiği yaklaşımlarda temel prensip olarak adsorbat maddenin moleküllerinin çözünürlüğü fazla olduğunda, bu moleküllerin adsorban madde üzerinde adsorplanmak üzere daha az ilgili olacağı ve çözelti ortamında kalmak isteyeceği kabul edilmektedir [20]. Bunun anlamı, aynı ortamda bulunan maddelerden hidrofilik olanı, hidrofobik olanına göre daha az adsorplanacak demektir. Yine aynı şekilde, yapısında farklı gruplar olan bir molekül hidrofobik uçları ile katı adsorban madde yüzeyinde tutunma işlemini gerçekleştirecektir.

Adsorplanacak maddeye özgü özelliklerden biri de moleküllerinin büyüklüğüdür. Endüstriyel işlemlerde sisteme en uygun adsorban maddenin tercih edilmesinde ilk olarak üzerinde durulması gereken özelliklerden biri ortamdaki giderilmek veya geri kazanılmak istenen moleküllerin boyutlarıdır. Molekül büyüklüğü, tercih edilen adsorban maddenin gözeneklerinden daha büyük olan adsorplanacak maddenin, adsorbanın aktif merkezlerine ulaşma ihtimali daha azdır [20].

Adsorplanacak maddeye ait özelliklerden bir diğeri olan iyonizasyon etkisi, ortamın pH'si ile yakından ilişkilidir. Nötr durumda olan basit moleküller, iyonlaşmış hallerinden daha fazla adsorplanırlar. Kompleks moleküllerde ise bu etki o kadar da önemli değildir [20].

2.5.2 Adsorbanın Özellikleri

Adsorbanın fiziksel ve kimyasal özellikleri adsorpsiyon işlemini doğrudan etkileyen önemli parametrelerdir.

Adsorbanın fiziksel özelliklerinden olan tanecik boyutu, gözenek yapısı ve yüzey alanı adsorpsiyon işlemini önemli derecede etkilemektedir. Adsorpsiyon olayı, yüzeyde gerçekleştiği için daha geniş yüzey alanı olan bir adsorban madde, adsorpsiyon için uygun koşullar sağlandığı zaman daha fazla molekölü yüzeyinde tutar ve dolayısıyla bu yüzden adsorpsiyon kapasitesi artar [20].

Adsorban molekölünün tanecik boyutu da adsorpsiyon işleminde önemli ölçüde etkilidir. Belirli miktar adsorban daha küçük parçalar halinde adsorpsiyon olayını gerçekleştirdiğinde birim adsorbanın yüzeyinde tutunacak moleköl sayısı artar. Ticari açıdan toz, granöl ve pelet şeklinde olan adsorban maddeler değişik amaçlar için kullanılmaktadırlar.

Adsorban maddenin gözenek yapısı da adsorpsiyon sürecine etki eden ve oldukça önemli olan diğeri bir parametredir. Adsorbanın gözenek yapısı denildiğinde gözeneklerinin büyüklüğü, toplam adsorban hacmi içerisindeki oranı ve gözenek boyutu dağılımı kastedilmektedir. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry–IUPAC) adsorban maddeleri gözenek boyutlarına göre dört sınıfa ayırmaktadır [21]. Buna göre gözenek yarıçapı:

- 25 nm'den büyük olanlar makro gözenekli,
- 25 - 1 nm arasında olanlar mezo gözenekli,
- 1- 0,4 nm arasında olanlar mikro gözenekli,
- 0,4 nm'den küçük olanlar submikro gözenekli

olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon işlemi sırasında makro gözenekler adsorbat moleküllerinin adsorban madde içine girmesine, mezo gözenekler daha iç bölgelere

kadar ilerlemesine imkan sağlarken mikro gözenekler ise genellikle moleküllerin tutulması işlemine gerçekleştirmektedir [22].

2.5.3 pH

Farklı kirleticilerin iyonlaşma derecelerinin de farklı olmasından dolayı,  z ltnin pH'si yüzeyinde adsorpsiyonun gerçekleştiği maddenin yüzey yükünü etkilemektedir. Hidrojen ve hidroksil iyonları oldukça güçlü olarak adsorplanırlar. Bu yüzden, diğer iyonların adsorpsiyonu  z ltnin pH'sinden etkilenir. Adsorban yüzeyindeki aktif merkezlerde fonksiyonel grupların  z nmesinden dolayı, pH değişikliği adsorpsiyon işlemine etkilemektedir. Bu durum da, adsorpsiyon işleminin denge özelliklerinin ve reaksiyon kinetiğinin değişmesine neden olmaktadır [23].

2.5.4 Sıcaklık

Sıcaklık değişimine genellikle su ve atık su arıtma sistemlerinde rastlanılır, fakat adsorpsiyon işlemi üzerinde sıcaklığın etkisi çok fazla değildir. Ancak, 4-60  C arasındaki sıcaklık değişimlerinin adsorpsiyon kapasitesini ve hızını değiştirdiği tespit edilmiştir. Adsorpsiyon olayı ekzotermiktir. Difüzyon işlemleri ise endotermik olarak yürümektedir. Bu yüzden ısı artışı ile beraber adsorpsiyon hızı artarken, aynı sistemde adsorpsiyon kapasitesi genel olarak düşmektedir. Daha fazla sıcaklığın, adsorplanacak moleküllerin  z nmesini ve iyonizasyonunu etkileyeceği düşünülmektedir [24].

2.5.5 Temas Süresi

Adsorpsiyon işlemi başlangıçta çok hızlı bir şekilde gerçekleşir; çünkü adsorbat maddenin yüksek konsantrasyonda olması ve adsorban madde üzerinde boş yerlerin sayısının fazla olması adsorpsiyon hızı için itici güç sağlar. Adsorpsiyon işleminde zamanın ilerlemesi ile adsorban üzerinde adsorbat moleküllerinin birikmesinden dolayı, adsorban üzerinde itici kuvvet uygulanır ve adsorbat moleküllerinin daha fazla tutunması daha uzun süre gerektirir. Bunun bir sonucu olarak, adsorpsiyon hızı, dengeye yaklaşıldıkça azalır ve bir noktada adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olur. Bu durum, sistemin dengeye geldiğini gösterir ve adsorpsiyonun zamanla değişmeyeceğini ifade eder [25].

2.6 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği adsorpsiyon işlemlerinin hızını tayin etmek için kullanılır. Adsorpsiyon işlemini karakterize eden yani, kirletici maddenin adsorban yüzeyine adsorpsiyonu esnasında ne tür bir mekanizmanın rol oynadığını belirlemek için ileri sürülen çeşitli kinetik modeller vardır. Adsorpsiyon kinetiği için önerilmiş modellerin başlıcaları [7], [26]:

- Yalancı birinci mertebe kinetik model (Lagergren kinetik modeli veya Pseudo-first-order kinetic model)
- Yalancı ikinci mertebe kinetik model (Pseudo-second-order kinetic model)
- İkinci mertebe kinetik model
- Partikül içi difüzyon modeli (Intra-particle diffusion model)
- Elovich kinetik modeli

şeklindedir.

2.6.1 Lagergren Yalancı-Birinci Mertebe kinetik Modeli

1898 yılında Lagergren tarafından önerilmiş olan yalancı birinci mertebe modele ait diferansiyel hız eşitliği Eşitlik (2.1) ile gösterilmiştir [27].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.1)$$

Eşitlik (2.1)'deki diferansiyel hız eşitliğini integrali alınarak Eşitlik (2.2) elde edilir. (2.2) eşitliği kullanılarak deneysel olarak elde edilen veriler yalancı birinci mertebe (Lagergren modeli) kullanılarak değerlendirilir [27].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.2)$$

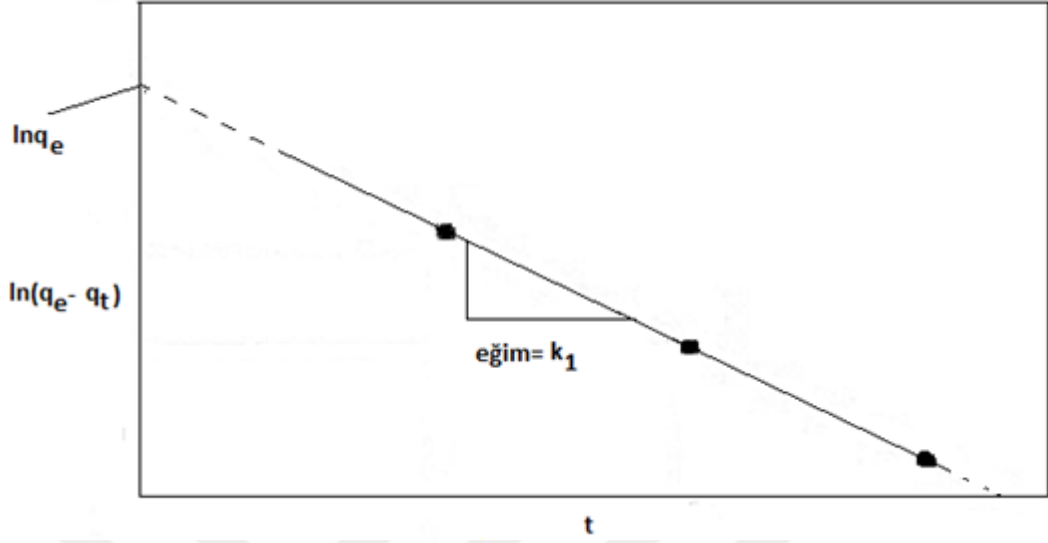
Burada;

q_e : denge anında adsorplanan adsorbat miktarı (mg g^{-1})

q_t : herhangi bir zamanda adsorplanan kirletici madde miktarı (mg g^{-1})

k_1 , yalancı birinci mertebe hız sabiti (dak^{-1}) dir.

Eşitlik (2.2) kullanılarak $\ln(q_e - q_t)$ değerleri t değerlerine karşı grafiğe geçirilirse çizilen grafiğin eğiminden k_1 değeri kesim noktasından ise q_e değeri bulunur.



Şekil 2. 2 Yalancı-birinci mertebe kinetik model

2.6.2 (Ho ve McKay) Yalancı-İkinci Mertebe Kinetik Modeli

Ho ve McKay tarafından 1999 yılında adsorban ve adsorbat molekülleri arasında gerçekleşen adsorpsiyon işlemleri için yeni bir model önerilmiştir. Önerilen kinetik Eşitlik (2.3)'de gösterilmiştir [28], [29].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.3)$$

Eşitlik (2.3)'de verilen diferansiyel hız eşitliğinin integrali alınırsa Eşitlik (2.4)'de gösterilen biçime dönüştürülür [28], [29].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.4)$$

Adsorpsiyonun başlangıç hızını belirlemek için Eşitlik (2.4), başlangıç zamanına göre yeniden düzenlenirse [28], [29];

$$h = k_2 q_e^2 \quad (2.5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{t}{q_e} \quad (2.6)$$

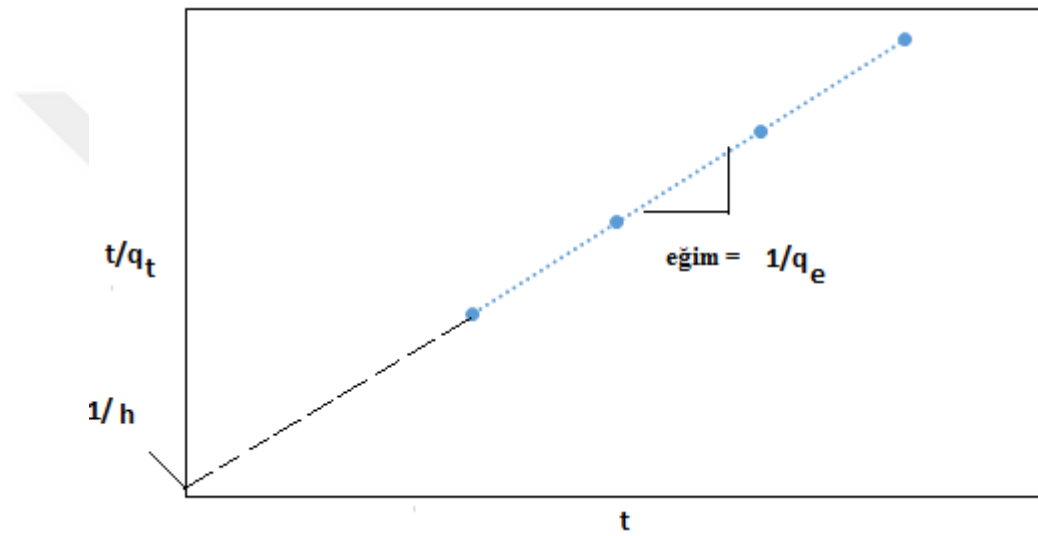
Eşitlik (2.6) elde edilir. Burada terimler;

k_2 : yalancı ikinci mertebe spesifik adsorpsiyon hız sabiti ($\text{g mg}^{-1} \text{dak}^{-1}$)

h : yalancı ikinci mertebe adsorpsiyonun başlangıç hızı ($\text{mg g}^{-1} \text{dak}^{-1}$)

q_t ve q_e ; herhangi t zamanında ve denge anında adsorplanan kirletici madde miktarı (mg g^{-1})

Eşitlik (2.6)'de verilen denklemde t/q_t değerleri zamana karşı grafiğe geçirilirse, elde edilen doğrunun eğiminden q_e , kesim noktasından da başlangıç hızı bulunur [30].



Şekil 2. 3 Yalancı-ikinci mertebe kinetik model

2.6.3 İkinci Mertebeden Kinetik Model

İkinci Mertebeden Lagergren eşitliği Banquella ve Benaissa tarafından belirlenmiştir ve Eşitlik (2.7) ile gösterilmektedir.

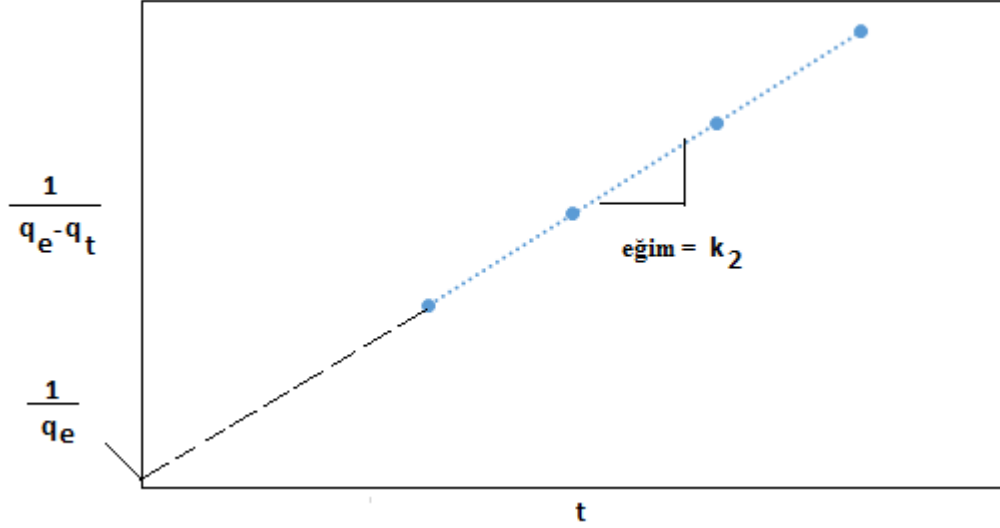
$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.7)$$

q_t : adsorban tarafından dakikada adsorplanan madde miktarı (mg kg^{-1})

q_e : denge anında adsorplanmış madde miktarı (mg kg^{-1})

k_2 : 2. mertebeden hız sabiti ($\text{kg mg}^{-1} \text{dak}^{-1}$)'dir [31].

Eşitlik (2.7)'ye göre $1/(q_e - q_t)$ değerleri zamana karşı grafiğe geçirilirse, elde edilen doğrunun eğiminden k_2 değeri, doğrunun eksenini kestiği noktadan ise q_e değeri bulunur.



Şekil 2. 4 İkinci mertebe kinetik model

2.6.4 Parçacık İçi Difüzyon Modeli (Weber ve Morris)

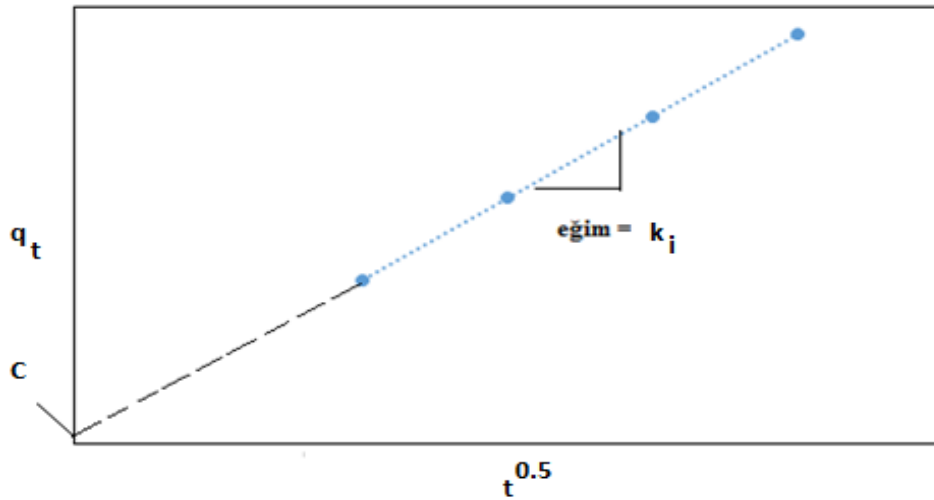
Partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından önerilen teori kullanılarak uygulanmaktadır ve Eşitlik (2.8) ile gösterilmektedir.

$$q_t = k_i t^{0.5} + C \quad (2.8)$$

k_i : Hız sabitidir ($\text{mg g}^{-1} \text{dak}^{-0.5}$).

C : Sınır tabakasının kalınlığı ile ilgili bir sabittir.

Eğer adsorpsiyon mekanizması partikül içi difüzyon prosesini izliyorsa, $t^{0.5}$ 'e karşı q_t grafiği doğrusal bir grafik olmalıdır ve eğimi k_i 'yi vermelidir [6].



Şekil 2. 5 Parçacık içi difüzyon modeli

2.6.5 Elovich Kinetik Modeli

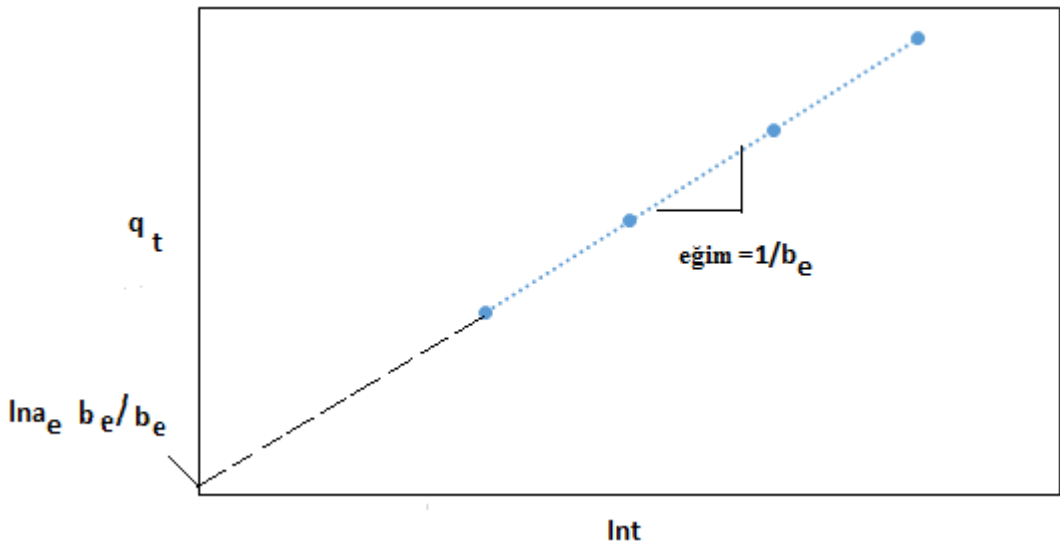
Elovich modeli, katı adsorban yüzeylerinin enerji olarak heterojen durumda olduğunu varsayarak ikinci mertebeden kinetik modeli açıklamak için kullanılır, fakat bu model, adsorban ve adsorbat molekülleri arasındaki adsorpsiyon işlemi için kesin bir mekanizma önermemektedir. Bu yarı-ampirik eşitlik ile kimyasal adsorpsiyon işleminin açıklanabildiği geniş ölçüde kabul görmüştür. Elovich kinetik modelinin doğrusal formu Eşitlik (2.9) ile ifade edilebilir:

$$q_t = \frac{\ln \alpha_e b_e}{b_e} + \frac{1}{b_e} \ln t \quad (2.9)$$

α_e : Başlangıç adsorpsiyon hızı ($\text{mg g}^{-1} \text{ dak}$)

b_e : kimyasal adsorpsiyon için yüzey kaplama ve aktivasyon enerjisi ile ilgili bir sabit (g mg^{-1})

Bu eşitlikten yararlanılarak $\ln t$ 'ye karşı q_t grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden b_e desorpsiyon sabiti, doğrunun eksenini kestiği noktadan ise α_e başlangıç adsorpsiyon hızı hesaplanabilir [32].



Şekil 2. 6 Elovich modeli

Anlatılan kinetik modellere ait temel matematiksel eşitlikler Çizelge 2.2’de özetlenmiştir [33]:

Çizelge 2. 2 Kinetik modeller

Kinetik model	Doğrusal gösterimi	Grafği	Referans
Yalancı-birinci mertebe kinetik model	$\ln(q_s - q_t) = \ln q_s - k_1 t$	t'ye karşı $\ln(q_s - q_t)$	Lagergren, 1898
Yalancı-ikinci mertebe kinetik model	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{t}{q_s}$	t'ye karşı t/q_t	Ho ve McKay 1998
İkinci mertebe kinetik model	$\frac{1}{q_s - q_t} = \frac{1}{q_s} + k_2 t$	t'ye karşı $1/q_s - q_t$	Banquella ve Benaissa
Parçacık içi difüzyon modeli	$q_t = k_1 t^{0.5} + C$	$t^{0.5}$ 'e karşı q_t	Weber and Morris, 1963
Elovich modeli	$q_t = \frac{\ln a_s b_s}{b_s} + \frac{1}{b_s} \ln t$	$\ln t$ 'ye karşı q_t	Chien ve Clayton, 1980

2.7 İzoterm Modelleri

Sabit sıcaklıkta adsorplayıcı madde tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı ya da konsantrasyonu arasındaki bağıntı adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılmaktadır [16].

Adsorpsiyon olaylarını açıklamak için bilim adamları tarafından birçok izoterm modeli geliştirilmiştir. Bu modellerden bazıları; Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Temkin, Redlich-Peterson, Khan, Sips, Toth, Dubinin-Radushkevich, Flory-

Huggins, Hill, Koble-Corrigan, Radke-Prausnitz izotermi şeklinde sıralanabilir [34]. Ancak özellikle sulu çözeltilerde Langmuir ve Freundlich izotermi sıklıkla kullanıldıkları ve uygun sonuçlar verdikleri için bizim çalışmamızda da bu izotermi kullanılmıştır.

2.7.1 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi ağır metaller, boyalar, organik kirleticiler vb. gibi maddelerin adsorpsiyonu için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu izoterm, tek tabakalı adsorpsiyon işlemi için geçerlidir. Langmuir izoterm modeli, bütün adsorpsiyon yerlerinin eşit adsorbat ilgisine sahip olduğunu ve bir yerdeki adsorpsiyonun komşu yerdeki adsorpsiyonu etkilemediğini varsayıp homojen bir adsorpsiyon olarak tarif edilmektedir. Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin tamamen tek tabaka ile kaplanması ile üretilen maksimum bir adsorpsiyon kapasitesi elde etmek için kullanılır [30].

Langmuir izotermi için yapılan kabuller şöyle özetlenebilir [35]:

- Adsorban yüzeyinde adsorplanmış olan moleküller tek tabakalıdır.
- Adsorpsiyon dengesi dinamik bir denge, bir dt zamanı için düşünüldüğünde adsorplanan moleküllerin miktarı, adsorban yüzeyinden ayrılan adsorbat moleküllerinin miktarına eşittir.
- Adsorpsiyon hızı, yüzeyde adsorplanmış olan gaz moleküllerinin (adsorbat) basıncı ve adsorban maddenin kaplanmamış yüzeyiyle; desorpsiyon hızı ise, daha önce bir monomoleküler tabaka tarafından kaplanmış adsorban yüzeyi ile orantılıdır.
- Yüzeyde tutunmuş moleküller dissosye değildirler.

Bu yaklaşımlar doğrultusunda;

$$k_1 P(1 - \theta)S dt = k_2 \theta S dt \quad (2.10)$$

olarak yazılabilir. Burada adsorbanın toplam yüzeyi S, kaplanan yüzey kesri θ ise; kaplanan yüzey θS , serbest yüzey bu durumda $(1-\theta)S$ şeklinde yazılabilir. Eşitlik (2.10)'dan θ çözülürse;

$$\theta = \frac{k_2 P}{k_2 + k_1 P} \quad (2.11)$$

Eşitliği elde edilir. Eşitlik (2.11)'deki terimler k_2 'e bölüldüğünde k_1/k_2 oranı Langmuir denge sabitine eşit olur.

$$K_L = \frac{k_1}{k_2} \quad (2.12)$$

Bu durumda Eşitlik (2.11), Eşitlik (2.13)'de gösterilen şekle dönüşür.

$$\theta = \frac{K_L P}{1 + K_L P} \quad (2.13)$$

Adsorbanın birim kütle alanı tarafından adsorplanan gaz miktarı y ise, bu miktar kaplanan yüzey kesri ile orantılı olacaktır.

$$y = k\theta = \frac{kK_L P}{1 + K_L P} \quad (2.14)$$

Eşitlik (2.14)'deki (kK_L) sabit değerlerden oluştuğu için a_L olarak gösterilirse, denklemin son hali;

$$y = \frac{a_L P}{1 + K_L P} \quad (2.15)$$

şekline dönüşür. Bu bağıntı Langmuir adsorpsiyon izotermidir. Eşitlikte yer alan a_L ve K_L değerleri adsorpsiyon işlemine ait sabit değerler olup deneysel işlemler sonucu bulunurlar. y , bir gram adsorban tarafından adsorplanan maddenin gram miktarı ise;

$$\frac{P}{y} = \frac{P}{x/m} = \frac{1}{a_L} + \frac{K_L}{a_L} P \quad (2.16)$$

Elde edilir. Eşitlik (2.16), çözültide gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerine uygulanırsa Eşitlik (2.17) ile gösterilen biçime dönüşür.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.17)$$

q_e : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})

C_e : Denge konsantrasyonu (mg L^{-1})

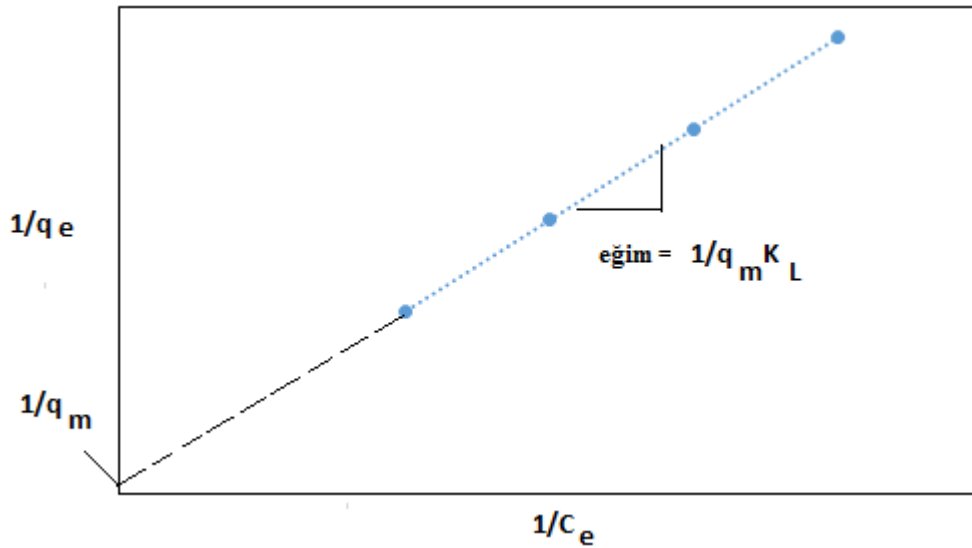
q_m : Tek tabakalı maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})

K_L : Adsorpsiyon enerjisine ilişkin bir Langmuir sabiti (L mg^{-1})

Bu denklem doğrusal şekle dönüştürüldüğünde aşağıdaki gibi ifade edilebilir [36]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e} \quad (2.18)$$

Langmuir denkleminin doğrusal şekli olan Eşitlik (2.18)'de, $1/q_e$ değerleri $1/C_e$ değerlerine karşı grafiğe geçirilirse, elde edilen doğrunun eksenini kestiği nokta q_m 'yi verir. Buna göre de grafiğin eğiminden K_L değeri hesaplanır.



Şekil 2. 7 Langmuir izoterm grafiği

Langmuir izotermine en önemli parametresi birimsiz olan R_L değeridir. Bu değer ayrılma faktörü ya da denge parametresi olarak da bilinmektedir. R_L değeri Eşitlik (2.19)'da gösterildiği gibi hesaplanabilir:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.19)$$

Bu eşitlikte ;

C_0 : Başlangıç konsantrasyonu (mg L^{-1})

K_L : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L mg^{-1})

R_L değeri izotermin olup olamayacağı hakkında bilgi verir [37].

$R_L > 1$ Tercih edilmez

$R_L = 1$ Doğrusal

$0 < R_L < 1$ Adsorpsiyon olmaktadır

$R_L = 0$ İrreversibl

2.7.2 Freundlich İzotermi

Freundlich tarafından 1906'da geliştirilmiştir ve heterojen yüzeylerdeki dengeyi tanımlamaktadır. Tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesini açıklamamaktadır ve Eşitlik (2.20) ile gösterilmektedir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.20)$$

q_e : Adsorbanın birim kütlesi başına çözünen adsorbatın denge miktarı (mg g^{-1})

C_e : Çözelti içinde çözünenin denge konsantrasyonu (mg L^{-1})

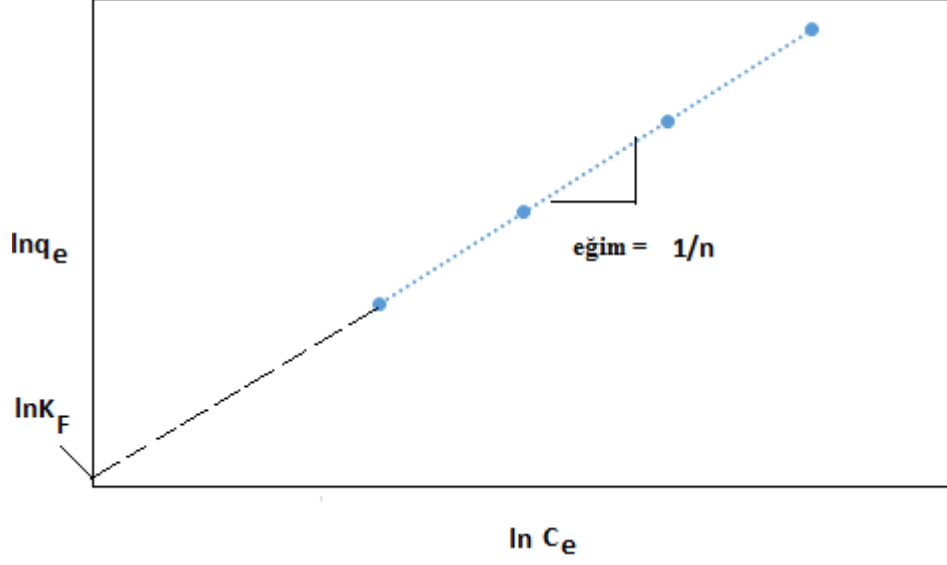
K_F : Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit [$(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$]

$1/n$ sabiti ise adsorpsiyon yoğunluğunu gösterir [38].

n : karakteristik sabittir ve sıcaklığa bağlıdır. n parametresi genellikle 1'den büyüktür. Bu değer arttıkça, adsorpsiyonun izoterminin doğrusallığı azalır ve izotermde daha fazla sapmalar görülür. Denklem logaritması alınarak Eşitlik (2.21)'deki gibi doğrusal biçimde yazılabilir: [6], [10].

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (2.21)$$

Bu doğrusal denklem için $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ grafiği çizilirse, elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ değerini, doğrunun eksenini kestiği nokta ise $\ln K_F$ değerini verir.



Şekil 2. 8 Freundlich izoterm grafiği

2.7.3 Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi

Brunauer, Emmett ve Teller, çok tabakalı adsorpsiyon olayını açıklayabilmek için Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi önermişlerdir. Bu izoterm bütün adsorpsiyon olaylarını açıklayamaz, ancak adsorban maddenin yüzey alanının ölçümünde kullanılabilir. BET izotermi için Eşitlik, (2.22) ile verilmiştir [20], [39], [40].

$$q_e = \frac{B C_s q_{max}}{(C_s - C_e) + (B+1) \cdot \left(\frac{C_e}{C_s}\right)} \quad (2.22)$$

Burada;

C_s : Çözünenin doymunluk derişimi (mg L^{-1})

B: Yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten bir sabit

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg L^{-1})

q_e : Birim adsorban üzerinde dengede adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

q_{max} : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg g^{-1}). 'dir.

2.7.4 Sips İzoterm Modeli

Aşağıdaki eşitlik Langmuir ve Freundlich ifadelerini birleştiren üç parametrelili izoterm modelini göstermektedir. Bu model, adsorban yüzeyinin enerji dağılımını incelemek için Sips tarafından önerilmiştir [41].

$$q_e = q_{ms} \frac{(b_s C_e)^{1/n_s}}{1 + (b_s C_e)^{1/n_s}} \quad (2.23)$$

q_{ms} : Doyma kapasitesi

b_s : Afinite sabiti

n_s : Sistem heterojenitesini temsil eder.

2.7.5 Dubinin-Radushkevich İzoterm Modeli

D-R izoterm modeli düşük konsantrasyon aralıklarında geçerlidir ve homojen ve heterojen yüzeylerin her ikisindeki adsorpsiyon olayını tanımlamak için kullanılabilir.

D-R denklemi genel bir ifade ile Eşitlik (2.24)'deki gibi yazılabilir:

$$q = q_{max} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (2.24)$$

Ya da lineer formu Eşitlik (2.25) ile ifade edilebilir:

$$\ln q = \ln q_{max} - \beta \varepsilon^2 \quad (2.25)$$

q_{max} : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi

q : Dengeden sonra adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı

β : Ortalama adsorpsiyon enerjisine ilişkin aktivite katsayısıdır ($\text{mol}^2 \text{ k J}^{-2}$).

ε : Polanyi potansiyeli olup Eşitlik (2.26) ile ifade edilir:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C}\right) \quad (2.26)$$

R : İdeal gaz sabiti ($8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)'dir.

T : Kelvin (K) cinsinden mutlak sıcaklıktır.

Doygunluk adsorpsiyonu $q_{\max}$: sorbentin toplam spesifik mikro-gözenek hacmini temsil eder.

β değeri: Çözeltilerden katı yüzeylere 1 mol iyon transfer etmek için gerekli serbest enerji değişimi olarak tanımlanan serbest adsorpsiyon enerjisi ile ilgilidir.

Bu ilişki Eşitlik 2.27' de gösterilmiştir:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (2.27)$$

E büyüklüğü (kJ mol^{-1}), adsorpsiyon reaksiyonunun mekanizmasını belirlemek için yararlıdır. Eğer E, $8-16 \text{ kJ mol}^{-1}$ aralığında ise adsorpsiyon kimyasal iyon değişimi tarafından yönetilir. $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ olduğu durumda fiziksel kuvvetler adsorpsiyonu etkileyebilir. Diğer taraftan $E > 16 \text{ kJ mol}^{-1}$ olursa, adsorpsiyona parçacık içi difüzyon modeli hakim olabilir [42].

2.7.6 Redlich-Peterson İzotermi

Üç parametrenin birleşmesiyle oluşan deneysel bir izotermdir. Bu izoterm, Langmuir ve Freundlich eşitliklerinin ikisinden de gelen parametreleri birleştirir. Adsorpsiyon mekanizması karışıktır ve ideal tek tabakalı adsorpsiyonu izlememektedir. Eşitlik (2.28) ile ifade edilmektedir [38]:

$$q_e = \frac{AC_e}{1+BC_e^\beta} \quad (2.28)$$

A: Redlich-Peterson sabiti (L g^{-1})

B: (L mg^{-1}) $^\beta$ birimine sahip olan bir sabittir.

β : 0 -1 arasında yer alan bir üstür.

2.8 Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik parametreler bir adsorpsiyon işleminin kendiliğinden ilerleyip ilerlemediğini belirlemek için ve bu işlemin uygulamalı kullanımının olup olmadığını anlamak için temel göstergelerdir [1].

Adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG_{ads}^0), Eşitlik (2.29) ile hesaplanır:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (2.29)$$

K_d : adsorpsiyon için dağılım katsayısı

T: Kelvin cinsinden çözelti sıcaklığı

R: ideal gaz sabiti ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

Dağılım katsayısı adsorbanın çözüneni tutma yeteneğini ve çözelti fazında hareket etme ölçüsünü gösterir ve Eşitlik (2.30) ile ifade edilebilir:

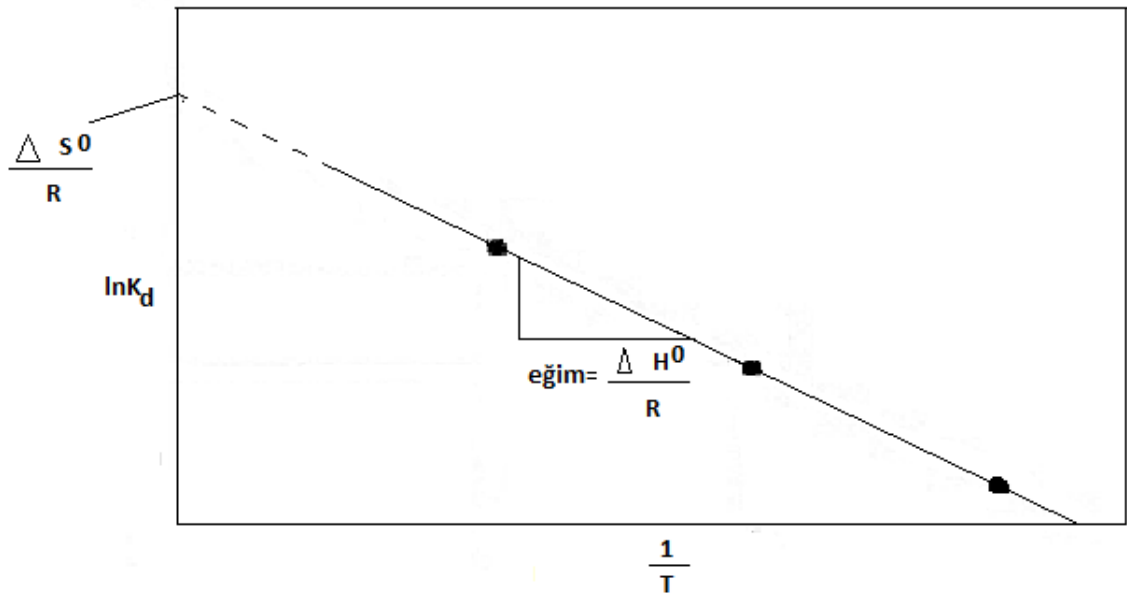
$$K_d = \frac{C_a}{C_e} \quad (2.30)$$

C_a : Denge anında adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg L^{-1})

Adsorpsiyonun standart entalpi ve standart entropi değişim değerleri, farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon verilerinden, Van't Hoff eşitliği kullanılarak Eşitlik (2.31) ile hesaplanabilir.

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (2.31)$$

$\ln K_d$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiği çizilerek bu grafiğin eğiminden ve y eksenini kestiği noktadan sırasıyla ΔH_{ads} ve ΔS_{ads} 'un büyüklüğü hesaplanabilir [43].



Şekil 2. 9 Termodinamik parametrelerin grafik yöntem ile belirlenmesi

ΔG^0 (kJ mol⁻¹)'nin negatif bir değere sahip olması, adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliğini ve bu işlemin kendiliğinden gerçekleştiğini ifade eder. Bütün sıcaklıklardaki böyle negatif değerler, sorpsiyon işleminin daha çok kendiliğinden gerçekleşme eğiliminde olduğunu gösterir. Denge adsorpsiyon miktarı arttıkça ΔG^0 'nin mutlak değeri azalır. Bu da, adsorpsiyon hızında azalma olduğunu gösterir [44].

ΔH^0 , entalpi değişiminin, mutlak değerinin 84 kJ mol⁻¹'den daha küçük olması, adsorpsiyonun işleminin fiziksel bir işlem olduğu anlamına gelir. Entalpi değişiminin (84-420 kJ mol⁻¹) arasında olması ise bu adsorpsiyon işleminin kimyasal bir işlem olduğunu göstergesidir. ΔH^0 değerinin negatif olması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu, pozitif olması ise adsorpsiyon işleminin endotermik olarak gerçekleştiğini ifade eder [45]. Ayrıca, entalpi değişimi, adsorpsiyon yerlerinin heterojenitesinden dolayı, dengedeki adsorpsiyon miktarına bağlıdır. Dengedeki adsorpsiyon miktarının artmasıyla entalpi değişimi azalır [44].

ΔS^0 (J mol⁻¹ K⁻¹)'nin pozitif olması, adsorban üzerinde adsorbatın sorpsiyonu sırasında, katı/çözelti arayüzeyinin düzensizliğinin arttığı anlamına gelir. Bu, her adsorbat molekülünün birden fazla çözücü molekülünün yerine geçmesinin gerekmesi ile açıklanabilir. ΔS^0 değerinin sıfırdan küçük olması ise, çözelti içinde, adsorban yüzeyinde adsorbatların hareketinin daha kısıtlı olmasından kaynaklanmaktadır ve dengedeki adsorpsiyon miktarının artmasıyla entropi değişiminin de arttığını göstermektedir. [1], [44].

2.9 Aktivasyon Enerjisi

Adsorpsiyon hız sabiti sıcaklığa bağlıdır ve Eşitlik (2.32) ile gösterilmektedir.

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{R_g} \times \frac{1}{T} \quad (2.32)$$

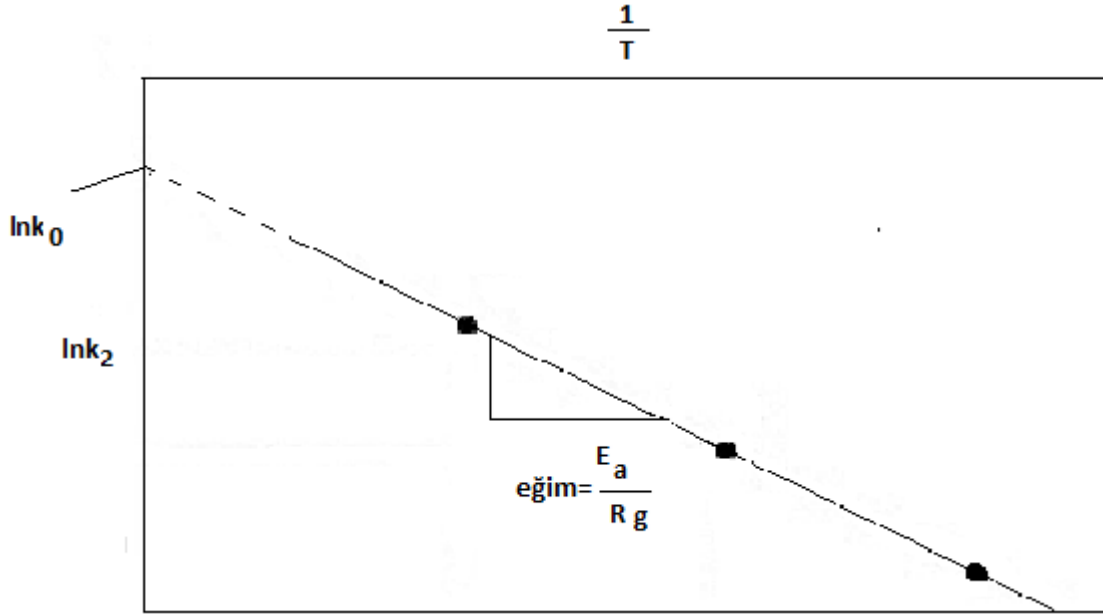
E_a : Aktivasyon enerjisi (kJ mol⁻¹)

k_0 : Arrhenius sabiti

R_g : Gaz sabiti (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹)

Arrhenius eşitliği olarak bilinen Eşitlik (2.32)'deki k_2 değerleri, adsorpsiyon kinetiği için uygun olan kinetik modelden elde edilen değerlerdir. Bu eşitliğe göre, 1/T'ye karşı $\ln k_2$

değerleri grafiğe geçirilir ve elde edilen doğrunun eğimi E_a/R 'yi verir. Buradan, aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Doğrunun eksenini kestiği nokta ise $\ln k_0$ 'dır. Buradan da Arrhenius sabiti olan k_0 bulunabilir [46].



Şekil 2. 10 Aktivasyon enerjisine ilişkin $\ln k_2 - 1/T$ grafiği

Aktivasyon enerjisi adsorpsiyon işleminin fiziksel ya da kimyasal olması ile ilgili bilgi verir. Eğer adsorpsiyon işlemi düşük bir aktivasyon enerjisi ($0-88 \text{ kJ mol}^{-1}$) ile gerçekleşiyorsa, bu adsorpsiyon fiziksel bir işlemdir. Eğer adsorpsiyon işlemi yüksek aktivasyon enerjisi ($88-400 \text{ kJ mol}^{-1}$) gerektiriyorsa bu adsorpsiyon işleminin ise kimyasal olarak gerçekleştiği söylenebilir [46].

4-NİTROFENOL

3.1 Giriş

Son zamanlarda nitroaromatik bileşikler kimyasal yapıları nedeniyle büyük ilgi uyandırmaktadır [6]. Nitroaromatik bileşiklerden olan 2-NF ve 4-NF, azo boyaların ve pestisitlerin, özellikle de böcek öldürücü ilaçların sentezinde ara ürün olarak oluşmaktadırlar [47]. Ayrıca dizel yakıtlarının ve benzinin içerdiği 4-nitrofenol de yağmur suları aracılığı ile su kaynaklarına ulaşmaktadır. Sularda bulunan 4-NF, suyun kalitesini etkilemektedir ve birçok hayvan ve bitki türlerinin fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak değişmesine neden olmaktadır. Su, içerdiği 4-NF düzeyine bağlı olarak hem insan sağlığı hem de sudaki yaşam için toksik etki gösterebilmektedir [6], [44]. Ayrıca, klor dezenfeksiyon işlemleri sırasında, 4-NF'nin doğal sulardaki varlığı, halojenlenmiş türevlerinin daha fazla oluşmasına yol açmaktadır [5].

Büyük ölçekli kömür gazlaştırma ve karbonizasyonu bitkileri, çok miktarda yüksek mukavemetli fenolik atık üretir ve bu fenolik atıklar, kanserojenik doğası olan zayıf aromatik asitleri oluşturur [1]. Atık sular içinde organik kirletici maddelerin artması nedeni ile; bu maddelerin su kütlelerine ulaşmadan önce atık suların bu maddelerden arındırılması oldukça önemlidir. Çevre yönetmeliklerini yerine getirebilmek için, çeşitli atık su arıtma teknolojileri arasında ileri oksidasyon işlemleri, ekstraksiyon işlemleri ve biyolojik parçalanma bulunmaktadır. Bazı durumlarda bu işlemler yüksek maliyet gerektirdiğinden ve ikincil kirleticiler üretebildiklerinden dolayı tatmin edici değildir. Bununla beraber, 4-NF molekülünün aromatik halkasında kimyasal oksidasyona karşı

direnç sağlayan bir nitro grubu vardır. Ayrıca, anaerobik ve biyolojik bozunma sonucunda kanserojen etkiye sahip hidroksil ve nitro bileşiklerini de üretebilir [6]. Çevre Koruma Ajansı (EPA) atık sularda izin verilen fenol derişimini 0.1 mg L^{-1} ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme suyu fenol limit düzeyini 0.001 mg L^{-1} olarak belirlemiştir, bu yüzden de fenolik bileşiklerin kirlenmiş sulardan giderilmesi oldukça önemlidir. Fakat sularda bulunan fenolik bileşikleri giderme işlemi, bu bileşiklerin sudaki yüksek kararlılığından ve yüksek çözünürlüğünden dolayı oldukça zordur. Özellikle düşük konsantrasyonlarda, bunların giderilmesi için adsorpsiyon rekabetçi bir yöntemdir [21], [48].

3.2 Tanım

Mononitrofenoller ailesinden, böcek öldürücü ilaçların bozunma ürünüdür. 1948 yılında kullanılmak üzere onaylanmıştır. 4-NF oluşturan böcek öldürücü ilaçlar, etil ve metil paration içerir [49].

3.2.1 4-nitrofenolün Kimliği

(CAS No. 100-02-7; 4-hidroksi-1-nitrobenzen, p-nitrofenol)

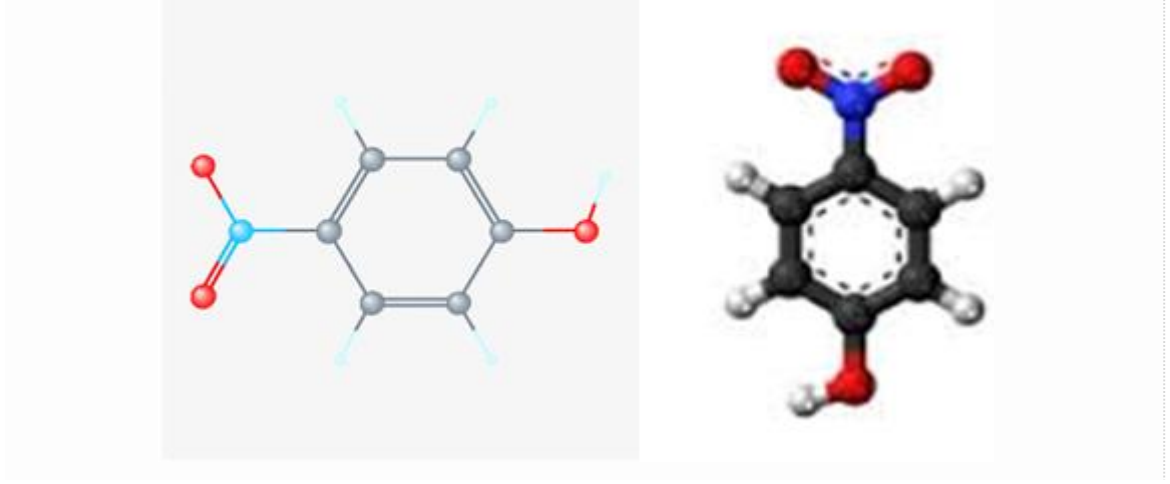
Deneysel Formülü: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$

Doğrusal formülü: $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$

EC No: 202-811-7

Yapısal Formülü:

[50], [51].



Şekil 3. 1 4-nitrofenolün molekül yapısı



Şekil 3. 2 4-nitrofenol

3.2.2 4-Nitrofenolün Fizikokimyasal Özellikleri

Çizelge 3.1; 4-nitrofenolün çeşitli fizikokimyasal özelliklerini göstermektedir.

Çizelge 3. 1 4-nitrofenolün fizikokimyasal özellikleri [52], [53]

Parametre	4-Nitrofenol
Molekül kütlesi	139.11 g/mol
Erime noktası (°C)	113-114
Kaynama noktası (°C)	279 (bozunma)
Rengi	Açık sarı kristaller
Türü	Polar
Buhar basıncı (kPa)	3.2×10^{-6} (20 °C)
Sudaki çözünürlüğü (g/litre)	12.4 (20 °C)
n-Oktanol/su partisyen katsayısı (logK _{ow})	1.85–2.04
Çözünürlük sabiti (PK _a)	7.08 (21.5 °C)
Ultraviyole spektrumu	λ_{max} . (methanol): absorpsiyon yok maksimum 290 nm
Tespit sınırları	hava için: < 10 ng/m ³ Su için: 0.03-10 : g/litre Katılar için: 200-1600 : g/kg 'dır.

3.3 4-nitrofenolün Kullanım Alanları

4-Nitrofenol; petrol rafinerileri, petrokimya, kok fırınları, ve herbisitler gibi endüstrinin çeşitli alanlarında geniş çapta kullanılan nitroaromatik bir bileşiktir [6]. Aynı zamanda 4-NF, parasetamol sentezinde bir ara üründür ve fenitidin ve asetofeniditin, 31

indikatörlerin ve fungusitler için hammaddelerin hazırlanmasında öncü madde olarak kullanılmaktadır [51]. Ayrıca; ilaçların, böcek ilaçlarının ve boyaların üretilmesinde ve derilerin renklerinin koyulaştırılmasında da kullanılmaktadır [54].

3.4 4-nitrofenol Kaynakları ve Olası Maruz Kalınma Durumları

Hava, su ve toprakta bulunan çok düşük seviyelerde nitrofenoller bile tehlike oluşturabilirler.

Mantar ilaçlarının kullanıldığı tarım alanlarının yakınındaki kirli havanın solunması veya kirlenmiş suyun içilmesi, atık yerlere ve depolama alanlarına yakın olan yerlerdeki kirlenmiş suyun içilmesi veya kirlenmiş havanın solunması ile nitrofenollere maruz kalınabilir.

4-nitrofenole mesleki maruziyet; bu maddenin üretiminde çalışan ya da 4-NF'yi kullanan çalışanlar arasında oluşabilir. [55].

3.5 4-nitrofenolün Sağlığa Zararları

4-nitrofenolün canlılar üzerinde çeşitli akut ve kronik etkileri bulunmaktadır [54].

3.5.1 Akut Etkileri

İnsanlar tarafından 4-nitrofenolün akut solunması ya da yenmesi baş ağrısı, uyuşukluk, bulantı ve siyanoza -dudak, kulak ve tırnakların mavi renk alması- neden olur. Gözle teması tahrişe neden olur.

Farelerin 4-nitrofenole akut olarak maruz bırakılmaları şeklinde yapılan testler, 4-nitrofenole deri ve ağız yoluyla maruz kalınmanın, yüksek toksik etkiye sahip olduğunu göstermiştir [54].

3.5.2 Kronik Etkileri (Kanser dışı)

Deri ile uzun süreli teması alerjik tepkiye neden olabilir [51]).

Hayvanlar üzerinde yapılan, 4-nitrofenole deri yoluyla maruz bırakılmanın kronik etkilerini inceleyen bir çalışma, 4-NF'nin solunum, kardiyovasküler, gastrointestinal,

kas, bağışıklık ve merkezi sinir sistemleri ya da karaciğer ve böbrek üzerinde hiçbir etkisinin olmadığını göstermiştir [54].

3.5.3 Kanser Riski

Fenolik bileşikler, insanlar, hayvanlar ve yabani hayat için düşük konsantrasyonlarda bile toksik ve kanserojeniktirler ve bu yüzden Amerika Çevre Koruma Ajansı (U.S. EPA) tarafından öncelikli kirleticiler olarak belirlenmiş olan 126 kimyasaldan 11. sırayı teşkil etmektedirler [1], [48].



ADSORBAN TÜRLERİ

Adsorban maddeler başlıca doğal ve sentetik adsorbanlar olmak üzere ikiye ayrılır. Doğal adsorbanlar da inorganik ve organik adsorbanlar olmak üzere iki gruba ayrılır. İnorganik adsorbanların; zeolitler, killler ve perlit gibi türleri vardır. Organik adsorbanların da canlı ve cansız adsorbanlar olarak iki türü mevcuttur. Sentetik adsorbanların ise aktif karbon, silika jel, aktif alümina, uçucu kül, reçine ve polimer gibi türleri bulunmaktadır [16].

Çizelge 4. 1 Adsorban türleri



4.1 Doğal Adsorbanlar

Doğal adsorbanlar; başlıca inorganik ve organik adsorbanlar olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar. İnorganik doğal adsorbanlar zeolit, kil ve perlit gibi maddeler olarak sıralanırken, organik doğal adsorbanlar ise canlı ve cansız adsorbanlar olmak üzere temelde 2 gruba ayrılabilir [16], [56].

Çizelge 4. 2 Doğal adsorbanlar



4.1.1 İnorganik Doğal Adsorbanlar

İnorganik doğal adsorbanlar, zeolitler, killeri ve perlit olmak üzere 3 gruba ayrılır. Zeolitlerin en çok rastlanan türleri; klinoptilolit, kabazit ve mordenittir. Killerin en yaygın türleri ise smektit, sepiyolit ve bentonittir [16], [56].

4.1.1.1 Zeolitler

Zeolitler, paylaşılan oksijen atomları ile birbirine bağlanmış, tetrahedral molekül yapısında olan ve doğal olarak oluşan alüminyum silikat kristalleridir. Fiyatları kalitelerine bağlı olmakla beraber çok ucuzdur. Doğada 40'tan fazla zeolit çeşidi bulunmakla beraber en sık rastlanan zeolit çeşidi klinoptilolittir [38]. Çevre kirliliğinin kontrol altına alınması için zeolitlere karşı artan bir ilgi oluşmaya başlamıştır ve bu maddelerin, başlangıç özelliklerini koruyarak kolayca rejenere olabilmeleri özellikleri mevcuttur [57]. Aynı zamanda zeolitlerin, katalizör, iyon değiştirici ve moleküler elek olarak kullanıldıkları alanlar da bulunmaktadır [16]. Bununla beraber zeolitler bir yüzey aktif madde ile modifiye edildikleri zaman farklı organik maddelerin adsorpsiyonu için kullanılabilirler [38].

4.1.1.2 Killeri

Doğal kil mineralleri uygarlık tarihinin ilk günlerinden beri insanlar tarafından bilinen maddelerdir. Doğada bol miktarda bulunmalarından, maliyetlerinin düşük olmasından, yüksek adsorpsiyon özelliklerine ve iyon değiştirme potansiyeline sahip olmalarından dolayı kil mineralleri güçlü adsorbanlardır. Kil mineralleri tabakalı bir yapıya sahiptirler ve bu tabakalı yapılarına göre sınıflandırılırlar. En yaygın olarak bilinen türleri; smektit, sepiyolit ve bentonittir. Adsorpsiyon yetenekleri yapılarının üzerindeki net bir negatif yükten kaynaklanmaktadır. Bu negatif yük, kil mineraline, pozitif yüklü maddeleri adsorplama yeteneği kazandırır. Ayrıca, adsorpsiyon özellikleri büyük yüzey alanına sahip olmalarından ve yüksek oranda gözenekli yapılarının olmasından ileri gelmektedir [56].

4.1.1.3 Perlit

Perlit taşı olarak da adlandırılır. İncimsi yuvarlak çakılları olan % 2-4 civarında kristal suyu içeren, çoğunlukla asidik bileşime sahip olan, riyolitik camdan meydana gelen volkanik kayalardır. Perlit taşı diğer volkanik camlardan ayıran en belirgin özelliği, yumuşama sıcaklığına, (800-1000°C) kadar ısıtıldığında, gerçek hacminin 4-24 katına kadar çıkabilmesidir [16].

4.1.2 Organik Doğal Adsorbanlar

Organik doğal adsorbanlar, canlı ve cansız organik adsorbanlar olmak üzere ikiye ayrılır. Canlı organik adsorbanlar mikroorganizmalardan oluşurken, cansız organik adsorbanlar, kullanılmış selüloz, kitosan, ağaç kabukları, talaş, reçineler, sert meyve kabukları, çekirdek, tahıl, çay ve kahve posaları, tarım kabuğu atıkları, yün, pamuk ve endüstriyel ve evsel atıklardan oluşmaktadır [16].

4.1.2.1 Canlı Doğal Adsorbanlar

Mikroorganizmalar ağır metal iyonlarını seçimsel olarak tutma özelliğine sahiptirler. İlk olarak Polikarpov, yaptığı denemeler ile radyoaktif elementlerin sulu ortamlarda mikroorganizmalar üzerinde doğrudan adsorplanabildiğini göstermiştir. *Bacillus subtilis*, prokaryot ve ökaryotlar ve *Zoogloea ramigera* gibi çeşitli mikroorganizmalar kullanılarak bunların metalik iyonları adsorplama ve iyon değiştirme özellikleri üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda mikroorganizmaların, aktif karbon ve iyon değiştirici reçinelerden daha iyi adsorplama özelliğine sahip oldukları bulunmuştur. Ölü ve yaşayan mikroorganizmalar karşılaştırıldığında ise ölü hücre yüzeyinin yapısındaki farklılaşmadan dolayı ölü mikroorganizmaların yaşayan mikroorganizmalara göre metal iyonlarını daha iyi adsorplayabilme özelliğine sahip oldukları bulunmuştur. Biyoadsorban olarak bilinen çeşitli ölü mikroorganizmalar fenolik bileşikler ile kompleks yapabilen çeşitli fonksiyonel gruplar içerdikleri için çözelti ortamından fenolik bileşiklerin uzaklaştırılmasında kullanılırlar [16], [56].

4.1.2.2 Cansız Doğal Adsorbanlar

Çay atıklarının yapısında bulunan, karboksilik gruplara sahip selüloz, lignin gibi bileşikler ağır metallerin temizlenmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bununla beraber bitkisel kökenli atık talaşlar ağır metal katyonlarını iyi derecede adsorplama özelliğine sahiptirler ve ekonomik olarak oldukça düşük maliyetlidirler [16].

4.2 Sentetik Adsorbanlar

Aktif karbon, silika jel, aktif alümina, uçucu kül, reçineler ve polimerler en sık kullanılan ticari sentetik adsorban türleridir [16].

4.2.1 Aktif Karbon

Birçok adsorban madde arasından aktif karbonlar, atık sulardan kirleticilerin giderilmesi için kullanılan en popüler adsorbanlardır. Özellikle, atık sulardan çeşitli fenolik bileşiklerin giderilmesinde aktif karbon, adsorplama kapasitesinin büyük olmasından ve en etkili adsorban olmasından dolayı, pahalı arıtma seçeneklerine bir alternatif olmuştur. Bununla beraber, aktif karbonun olumsuz özellikleri de bulunmaktadır. Doymuş karbonun rejenerasyonu adsorban kaybı ile sonuçlanır. Aynı zamanda bu rejenerasyon kolay olmamakla beraber ekonomik olarak da elverişli değildir [56].

4.2.2 Silika Jel

Birinci Dünya Savaşı zamanında geliştirilerek gaz maskelerinde, daha sonra ise 2. Dünya Savaşı sırasında penisilini kuru tutmak amacı ile kullanılan silika jeller, günümüzde adsorplama kapasitesi yüksek olan adsorbanlar olarak kullanılmaktadırlar. Silika jeller, silikanın tanecikli hali olan ve gözenekli olan maddelerdir. Ayrıca yapay olarak sodyum silikattan çeşitli türleri üretilmektedir. Bu adsorbanın en önemli avantajları; kullanım ömrünün uzun olması, ekonomik olması, aşınmaya karşı dayanıklı olması ve düşük miktarda rejenerasyon enerjisi gerektirmesidir [16], [58].

4.2.3 Aktif Alümina

Aktif alümina, bir çeşit alüminyum oksittir. Büyük yüzey alanına ve büyük gözenek hacmine sahiptir. Birçok endüstriyel kurutma işleminde iyi bir adsorplama kapasitesi

göstermektedir. Aynı zamanda, metallerin sulu formlarının saflaştırılmasında, sıvı ve gaz hallerinin kurutulmasında kullanılmakla beraber nem çekici olarak kullanılan maddeler arasında bulunmaktadır [16], [58].

4.2.4 Uçucu Kül

Uçucu küller işletme atıkları olduğundan elde edilmeleri kolaydır ve bu yüzden ekonomik açıdan da elverişlidirler. Son zamanlarda, özellikle, inorganik bileşen içeren atık sulardan bu bileşenlerin uzaklaştırılmasında iyi bir adsorban olarak kullanılabilecekleri düşünülmektedir. Değişik tane boylarında uçucu küller kullanılarak, özellikle kağıt endüstrisinde işlemler sırasında meydana gelen ve çevreye büyük miktarda verilen atık sulardan; amonyum, nitrit ve fosfat gibi kirletici iyonlar adsorpsiyon işlemi ile giderilebilmektedir [59], [60].

4.2.5 Reçineler

Reçineler, iyi bir seçimselliğe, farklı yüzey özelliklerine, yüksek mekanik dayanıklılığa ve hızlı adsorpsiyon özelliklerine sahip olan polar ya da apolar polimerlerdir [37].

4.2.5.1 İyon Değiştirici Reçineler

İyon değiştirici reçineler iyonik polimerlerdir. Bunlar, yaygın olarak, su ve atık su içinde iyonik türlerin giderilmesi için onlarca yıldır kullanılmaktadır [61].

4.2.5.2 Noniyonik Reçineler

Noniyonik reçinelerin, 1960'larda gözenekli reçinelerin kullanılmaya başlanmasına kadar, su ve atık su arıtımında, zayıf adsorbanlar olduklarından dolayı, pratikte çok az kullanımları vardı. İyonik olmayan reçineler; jel-tipi, makro-gözenekli ve yüksek oranda çapraz bağlı reçineler olmak üzere üç kategori halinde sınıflandırılabilir [62].

4.2.5.3 Jel-Tipi Reçineler

Homojen ve gözeneksiz bir yapıya sahip olan reçinelerdir [63]. Reçinenin polimerik ağı, monomeri çözme yeteneği iyi olan çözücülerde şişebilir ve bazı durumlarda hacmi iki

katına çıkabilir. Bununla beraber, bu reçineler zayıf sorbentlerdir ve bu yüzden atık su arıtımında çok az kullanımları vardır [64].

4.2.5.4 Makro-Gözenekli Reçineler

Makro gözenekli reçineler ilk olarak 1960'lı yıllarda geliştirilmiştir. Gözenekli polimerik matrikslerinden dolayı organik kirleticileri sorplama yeteneğine sahiptirler [64].

4.2.5.5 Yüksek Oranda Çapraz Bağlı Reçineler

Yakın zamanlarda, yüksek oranda çapraz bağlı reçine adsorbanları artan bir ilgi kazanmıştır. Bu adsorbanlar, makro-gözenekli reçinelerin çapraz bağlı polimerleri ile iyi bir çözücü içinde çözünmesiyle üretilir. Çapraz bağlanma, gözenekli polimerik ağların yapılarını sıkılaştırır ve yüzey özelliklerini değiştirir. Bunun bir sonucu olarak, yüksek oranda çapraz bağlı reçineler makro gözenekli adsorbanlardan daha üstün adsorpsiyon özelliklerine sahip olurlar. Bu adsorbanlar, benzen türevleri gibi karmaşık organik maddeler içeren su ve atık sulardan, organik kirleticilerin uzaklaştırılması ve geri kazanımı için başarılı bir şekilde kullanılmışlardır [64].

Makro-gözenekli ve yüksek oranda çapraz bağlı reçine adsorbanlarının avantajları; reçine yapısı, iç yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımını kontrol etme imkanındır. Bu durum, en önemlilerinin, polimerizasyon reaksiyonunda kullanılan monomerlerin ve gözenek oluşturuju ajanların miktarlarının olduğu, polimerizasyon koşulları değiştirilerek elde edilebilir [61], [64]. Sonuç olarak da adsorbanlar, spesifik uygulamalar için kullanışlı hale getirilebilirler [64].

4.2.5.6 Amberlit Reçineler

Amberlit XAD'ler stiren-divinil benzen ya da akrilik ester kopolimerlerine dayanan ticari makroyapılı sentetik adsorbanlardır ve yüzey alanlarında, yüzey polaritelerinde ve ortalama gözenek boyutlarının dağılımında çeşitlilik bulunmaktadır. Bu reçineler, büyük yüzey alanlarına sahip oldukları için ve iyon değıştirici adsorbanlardan ya da aktif karbondan daha kolay rejenere olduklarından dolayı tercih edilirler [65].

Aktif karbonun aksine, makro gözenekli ve yüksek oranda çapraz bağlı bu reçineler yüksek derecede seçiciliğe sahiptirler. Polimerizasyon sırasında, gözenek yapılarının, iç yüzey alanlarının ve fonksiyonel gruplarının kontrol edilmesi ile, organik kimyasalların spesifik gruplarının adsorpsiyonu için reçine adsorbanlarının uyarlanması mümkün hale gelmiştir [61], [64].

Yüksek oranda çapraz bağlı reçinelerin adsorpsiyon üstünlüğü; onların geniş yüzey alanı, yeterli gözenek boyutu, eşit gözenek yapısı ve polimerik ağın kısmi polarlığına dayanmaktadır. Adsorpsiyon, genellikle birden fazla moleküler etkileşim türü tarafından yönetilmektedir [64].

Juang and Shiau [66], adsorpsiyon izotermlerine dayanarak, makro-gözenekli Amberlit XAD reçineleri ile fenol ve klorofenol adsorpsiyonunun reçinelerin hidrofobikliğinden, gözenek boyutu dağılımından ve aktif yerlerinin sayısından etkilendiğini bulmuşlardır.

Adsorpsiyon işleminde entalpi incelendiği zaman ise, Amberlit XAD reçineleri üzerinde fenollerin adsorpsiyonu fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun bir karışımı gibidir. Fenolik bileşiklerin makro-gözenekli reçineler ile adsorpsiyonunun fizikokimyasal özellikte olduğu bulunmuştur [64].

Ayrıca, amberlit reçineler; amino asitlerin ve peptitler, proteinler, fenoller gibi diğer organik bileşiklerin, seyreltik sıvı çözeltilerden ve hava akımlarından geri kazanılması için en avantajlı reçineler arasında kabul edilmektedirler. Polimerik adsorban sentezi sonucu elde edilen Amberlit reçineler, daha düşük difüzyon kinetiği ve daha düşük kimyasal kararlılığı olan iyon değiştirici reçinelerin kullanımına ilişkin sınırlamaların üstesinden gelmek için kullanılmaktadırlar. Ayrıca yüksek derecede çapraz bağlı yapıları nedeniyle, Amberlit XAD reçineleri iyi birer fiziksel mukavemete sahiptirler. Sorpsiyon işleminin başarısı genellikle adsorban rejenerasyonuna bağlı olduğundan, ekonomik elverişliliklerinin yanısıra, yenilenme kolaylığı amberlit XAD reçinelerinin en önemli özelliği olarak kabul edilmektedir [65].

En yaygın olarak kullanılan iki makro-gözenekli reçine arasından, polistiren-divinil benzen reçineler nonpolar ve hidrofobik iken, poliakrilat-divinilbenzen reçineleri ise nispeten daha polar ve hidrofiliktir [61]. Polistiren-divinilbenzen reçineler kopolimerizasyon işleminde divinil benzen ve stiren arasındaki reaktivitenin daha az

olmasından dolayı, mekanik olarak, poliakrilat-divinilbenzen reçinelerden daha az kararlıdır [64]. Makro-gözenekli öncülerine göre yüksek oranda çapraz bağlı reçineler, gelişen adsorpsiyon kapasiteleri ile daha fazla eşit gözenek boyutu dağılımı ve fiziksel mukavement gösterirler [64].

Polistiren-divinil benzen kopolimerleri üzerinde oksijen ve klorür polar fonksiyonel gruplarının varlığı, hidrofilikliğin ve yüzey polaritesinin artması ile sonuçlanır ve bu da polar sorbatların sorpsiyonunu arttırabilir. [67].

4.2.6 Polimerler

Son zamanlarda, değişik fonksiyonel gruplara sahip çapraz bağlı polimerler, çözeltilerde bulunan katyon ve anyonların tutulması amacıyla adsorban madde olarak kullanılmaktadır [68]. Bulundurdıkları fonksiyonel grubun miktarına ve türüne bağlı olarak fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon kapasiteleri kontrol edilebilen bu tür polimerler, geniş bir pH aralığında kullanılırlar ve bulundurdıkları fonksiyonel gruplara bağlı olarak seçimsellik gösterirler. Bu yüzden inorganik adsorbanlar ile karşılaştırıldıklarında avantajlı sayılırlar [16].

LİTERATÜR TARAMA

Çeşitli endüstriyel kuruluşlardan sulara karışan 4-nitrofenol (4-NF)'nin toksik özelliğinden dolayı su ortamından giderilmesi için yakın zamanda yapılan bazı çalışmalar bu bölümde verilmiştir.

5.1 4-nitrofenolün Sulu Ortamdan Giderilmesi İçin Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

Jaerger vd. [6], sulu çözeltilerden 4-NF'nin uzaklaştırılması için brezilya bataklık kömürünü adsorban olarak kullanarak kesikli sistemde kinetik ve termodinamik çalışmalar yapmışlardır. Sıcaklığın, pH'nin, başlangıç p-nitrofenol konsantrasyonunun ve temas süresinin adsorpsiyon işlemi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. 4-NF'nin bataklık kömürü üzerindeki adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için çeşitli analiz yöntemlerini kullanmışlardır. İnceledikleri sistemde adsorpsiyon işleminin Langmuir izotermine uygunluk gösterdiğini bulmuşlardır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla azaldığı görülmüştür. Kinetik çalışmaları, yalancı-ikinci mertebeden kinetik modele uymuştur. Partikül içi difüzyon modeli iki basamaklı bir yol izlemiştir. Ayrıca adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğu ve kendiliğinden gerçekleştiği görülmüştür. Bununla beraber aktivasyon enerjisinin değeri $70.31 \text{ KJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmışlardır.

Ma vd. [12], NDA-150, XAD-4 reçineleri ve yeni bir manyetik mikro-gözenekli polimer olan M150 adsorbanı ile 4-NF'yi sulu ortamdan gidermek için adsorpsiyon deneyleri yapmışlardır. M150 adsorbanı ile partikül boyutunun küçük olmasından ve çok fazla makro gözeneğe sahip olmasından dolayı, NDA-150 ve XAD-4 reçinelerinden daha hızlı adsorpsiyon dengesine ulaşıldığını görmüşlerdir. 4-nitrofenol adsorpsiyonunun pH'nin

4'ten küçük olduğu durumlarda optimum olduğunu gözlemlemişlerdir. Her bir adsorban için adsorpsiyon işlemi Freundlich izotermi ile uyumluluk göstermiştir. M150 adsorbanı kullanılarak yapılan adsorpsiyonda, 15°C için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 573.02 mg g⁻¹, Freundlich izotermindeki n değeri 2.7 ve R² değeri ise 0.9957 olarak hesaplanmıştır. Kinetik parametreler ise yalancı-birinci mertebe kinetik model, yalancı-ikinci mertebe kinetik model ve Weber Morris modeli ile uyumluluk göstermiştir.

Liu vd. [48], metal-organik yapılardan olan MIL-100 (Fe, Cr) ve NH₂-MIL-101 (Al) üzerinde sulu ortamlardan 4-NF'nin uzaklaştırılması için kesikli sistemde adsorpsiyon çalışmaları yapmışlardır. MIL-100 (Fe, Cr), fenol ve 4-NF için benzer adsorpsiyon ilgisi gösterirken, NH₂-MIL-101 (Al), 4NF için üstün bir adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. NH₂-MIL-101 (Al), aktifleştirilmiş karbon ile kıyaslandığında, 4-NF için, fenole göre, daha yüksek bir adsorpsiyon seçiciliği göstermiştir. Olağanüstü adsorpsiyon ilgisi, NH₂-MIL-101 (Al)'deki amino grupları ve 4-nitrofenol arasındaki hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır. NH₂-MIL-101 (Al) ile yapılan adsorpsiyon işlemi Langmuir izotermine uygunluk göstermiştir. Adsorpsiyon kinetiği yalancı-ikinci mertebeden kinetik modele uymuştur. Aktifleştirilmiş karbon üzerindeki 4-NF adsorpsiyonu ise Sips izotermi ile uygunluk göstermiştir.

Ofomaja ve Unuabonah [5], mansonia talaşını adsorban olarak kullanıp sulu çözeltilerden 4-NF'nin giderilmesi için kesikli sistemde adsorpsiyon çalışmaları yapmışlardır. Denemelerini 26, 36, 46, 56, 66 °C'lerde gerçekleştirmişlerdir. Artan sıcaklıkla % adsorpsiyonun azaldığını gözlemlediklerinden adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğunu görmüşlerdir. Adsorpsiyon kinetiği yalancı-ikinci mertebeden kinetik modele daha çok uymuştur. Zamana bağlı Langmuir modeli kullanılarak ilk 15 dakika sonunda R² değeri 0.9978 olarak bulmuşlardır.

Cotoruelo vd. [69], lignin bazlı aktif karbonlar olan D40 VE E12 adlı adsorbanları kullanarak su ortamından 4-nitrofenolü gidermek için kesikli sistemde adsorpsiyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Başlangıç adsorbat konsantrasyonunun, temas süresinin, sıcaklığın, pH'nin ve aktif karbonun tamamen yanmasının adsorpsiyon işlemi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Yapılan deneylerin denge sonuçları, Temkin, D-R

ve Guggenheim-Anderson-de Boer eşitlikleri ile uyumluluk göstermiştir. Adsorpsiyon işlemi ekzotermik olup, kendiliğinden gerçekleşmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon işleminin, yalancı-ikinci mertebeden kinetik modele uyduğu görülmüştür.

Ely vd. [70], Na-ZS26/SA'nın -ZS26 Mauritanian kili/aljinat taneleri- adsorban olarak kullanarak, oda sıcaklığında mekanik bir çalkalayıcı yardımı ile, 200 rpm'de karıştırarak, adsorpsiyon çalışmaları yapmışlardır. Adsorpsiyon, Langmuir izotermi ile uyumluluk göstermiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi $21,5-32,7 \text{ mg g}^{-1}$ ve $R^2 = 0.98$ olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetiği, yalancı-ikinci mertebeden kinetik modele uygunluk göstermiştir.

Hong vd. [71], NDA-701, XAD-4 polistiren adsorbanlar ve GAC-1 (granüllü aktifleşmiş karbon) reçinesi ile 4-NF'nin sulu ortamlardan uzaklaştırılması için kesikli sistemde adsorpsiyon çalışmaları yapmışlardır. Reaksiyon sıcaklığının ve adsorbanın gözenek boyutu dağılımının adsorpsiyon üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon dengesinin Freundlich izotermine uyduğunu gözlemlemişlerdir. R^2 değerini GAC-1 için 0.981, NDA-701 için 0.996 ve XAD-4 için 0.994 olarak bulmuşlardır.

Erdem vd. [72], metakrilat bazlı yeni adsorbanlar (p-DMAC₁₆, p-DMA) sentezleyerek ve sulu çözeltilerin 4-NF'den arındırılması için kesikli sistemde çalışarak, bu adsorbanların adsorpsiyon özellikleri üzerinde araştırmalar yapmışlardır. Çalkalama süresinin, pH'nin, sıcaklığın ve başlangıç 4-NF konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerindeki etkilerini incelenmiştir. p-DAMC₁₆'nın sulu çözeltilerden 4-NF'yi uzaklaştırmada p-DMA'dan daha etkili olduğunu görmüşlerdir. İki adsorban için de Langmuir izotermi uygun sonuçlar vermiştir. R^2 değeri p-DMAC₁₆ için 0,9587, p-DMA için ise 0,9910 olarak bulunmuştur. Her adsorban için yalancı-ikinci mertebeden kinetik model adsorpsiyon işleminin mekanizmasını anlamak için uygun sonuçlar vermiştir. 25°C'de p-DMAC₁₆ için ΔG^0 değeri $-6,18 \text{ kJ mol}^{-1}$, ΔH^0 değeri $-21,81 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve ΔS^0 değeri $-52,45 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ olarak bulunurken p-DMA için aynı sıcaklıkta bu değerler sırası ile, $-5,31 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-7,33 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve $-6,77 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Huang vd. [11], XAD-4 ve HJ-1 reçinelerinin adsorpsiyon özelliklerini 4-nitrofenolü sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için karşılaştırmışlardır. HJ-1 reçinesinin adsorpsiyon kapasitesinin XAD-4 reçinesinden daha büyük olduğunu görmüşlerdir. Adsorpsiyon

dengeyi Freundlich izotermi ile doğrulanmıştır ve R^2 değeri 0.99 olarak bulunmuştur. Her iki adsorban için de adsorpsiyon kinetiği yalancı-ikinci mertebeden kinetik modele uymuştur. Adsorpsiyon işlemi ekzotermik olarak yürümüştür ve kendiliğinden gerçekleşmiştir.

Tang vd. [44], aktif karbon fiber kullanarak 4-nitrofenolü sulu ortamdan gidermek için kesikli sistemde adsorpsiyon denemeleri yapmışlardır. Çözelti pH'sinin, sıcaklığın, adsorban miktarının ve sodyum klorür varlığının adsorpsiyon üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. 4-nitrofenol adsorpsiyonunda deneysel verilerin Freundlich izotermi ile uyumlu olduğunu görmüşlerdir. 20°C sıcaklıkta, Freundlich izoterm parametrelerinden n değeri 7,435 olarak bulunmuştur. İzotermin R^2 değeri 0,9903 olarak, maksimum adsorpsiyon kapasitesi ise 384,62 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Kinetik parametreler, yalancı-ikinci mertebeden kinetik model ile çok iyi bir uyumluluk göstermiştir. Termodinamik parametrelerden adsorpsiyon entalpi değişimi ΔH^0 , negatif ve mutlak değeri 40 kJ mol⁻¹'den daha küçük bulunmuştur, bu durum, bu adsorpsiyon işleminin ekzotermik bir fiziksel işlem olduğunu belirtmiştir. Serbest enerji değişimi ΔG^0 'nin de sıfırdan küçük çıkması ise bu işlemin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir.

Pan vd. [73], NDA-701, XAD-4 ve GAC-1 adsorbanlarını kullanarak sulu ortamdan 4-nitrofenol kirletici maddesini uzaklaştırmak için kesikli sistemde adsorpsiyon denemeleri yapmışlardır. GAC-1'i karşılaştırma yapmak için seçmişlerdir. pH'nin ve sıcaklığın adsorpsiyon işlemine etkisini incelemişlerdir. Her bir adsorban için, çözelti pH'si arttıkça, adsorpsiyon kapasitesinin belirgin olarak azaldığını görmüşlerdir. NDA-701 adlı adsorbanın yüksek oranda çapraz bağlı yapısından ve mikro-gözenekli olmasından dolayı, XAD-4 reçinesinden daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve daha iyi mekanik mukavemet göstermiştir. Herhangi bir kapasite kaybı olmadan NDA-701 reçinesinin 4-NF'yi kimyasal atık sulardan tamamen giderebildiğini görmüşlerdir. NDA-701 üzerindeki adsorpsiyon işlemi Freundlich izotermi ile örtüşmüştür ve bu reçine üzerindeki adsorpsiyon için n değeri 2,82, R^2 değeri ise 0,988 olarak hesaplanmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi de, 385 mg L⁻¹ olarak bulunmuştur. Kinetik parametreler yalancı-ikinci mertebe kinetik modeline uymuştur. Termodinamik

parametreler ise adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini ve ekzotermik olduğunu göstermiştir.

Pan vd. [13], NA-01 makroretiküler reçineyi ve NA-01A aminlenmiş makroretiküler reçineyi sentezlemişlerdir ve bu adsorbanlar üzerinde 4-nitrofenolün sudan giderilmesi için adsorpsiyon çalışmalarını 25⁰C’de kesikli sistem kullanarak yapmışlardır. Bu iki adsorban ile yaptıkları deneylerde amino grubunun adsorpsiyona etkisini araştırmışlardır. % adsorpsiyonun artması polimer matriksindeki amino grubu ve 4-NF arasındaki hidrojen bağına dayandırılmıştır. Adsorpsiyon işleminin, Freundlich izotermine dayanan modifiye edilmiş izoterm denklemi ile uyduğunu görmüşlerdir. 25⁰C’de NA-01 için n değeri 3,45, R² değeri 0,990, yine aynı sıcaklıkta NA-01A için ise n değeri 3,57, R² değeri de 0,998 olarak bulunmuştur.

Pan vd. [74], CHA-111 ve MCH-111 adlı sırası ile makro-gözenekli polimerik adsorban ve onun aminlenmiş türevini ve ayrıca ND-900 adlı zayıf anyon değıştiriciyi adsorban olarak kullanarak sulu ortamdan 4-nitrofenolün giderilmesi için adsorpsiyon deneyleri yapmışlardır. Adsorpsiyon dengesine ulaşmak için 200 rpm’de 24 saat boyunca çalkalama işlemi gerçekleştirmişlerdir. Amino fonksiyonel grubunun fenol adsorpsiyonunda önemli rol oynadığını görmüşlerdir. Bu da, polimerik matriksin amino grubu ile fenol molekülü arasında hidrojen bağı kurulmasından kaynaklanmıştır. Yarı-ampirik Freundlich izoterm denklemi adsorpsiyon için uygun sonuçlar vermiştir. CHA-111 için 1/n değerini 0,457, R² değerini 0,993, MCH-111 için 1/n değerini 0,431, R² değerini 0,986 ve ND-900 için ise 1/n değerini 0,402, R² değerini 0,999 olarak hesaplamışlardır.

Chern ve Chien [75], kesikli sistem kullanarak, 25⁰C’de granüllü aktifleşmiş karbon üzerinde 4-nitrofenolün sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon izotermi deneyisel olarak belirlemişlerdir. Sıcaklık ve pH’nin adsorpsiyon üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Adsorpsiyon işleminde, Freundlich ve Redlich-Peterson izoterm modelleri deneyisel veriler ile uygunluk göstermiştir. Toth modeli farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon sonuçlarını en iyi açıklayan izoterm olarak kullanılmıştır. Termodinamik parametreler adsorpsiyon işleminin ekzotermik olarak yürüdüğünü ve adsorpsiyon ısısının düşük olarak bulunması ise 4-NF adsorpsiyonunun fiziksel bir işlem olduğunu göstermiştir.

Li vd. [4], Amberlit XAD-4 polimerik reçinesi ve onun asetillenmiş türevi olan MX-4 reçinesi ile sulu ortamdan fenol ve onun türevlerini (4-NF) gidermek için 283-323 K arasındaki sıcaklıklarda adsorpsiyon çalışmaları yapmışlardır. Asetilenmiş reçinede denge adsorpsiyon kapasitesinin % 20 arttığını görmüşlerdir. Adsorpsiyon fiziksel ve çok tabakalı olarak gerçekleşmiştir ve Freundlich izotermine uygunluk göstermiştir. 30 °C’de, Freundlich izotermindeki n değeri XAD-4 için 1,6849, MX-4 için 2,856 olarak, R^2 değerleri ise her iki adsorban için aynı olup 0,999 olarak hesaplanmıştır.



Çizelge 5. 1 4-NF'nin sulu ortamdan giderilmesi için yapılan bazı adsorpsiyon çalışmaları

Adsorban	Adsorplanan madde	Sıcaklık (°C)	q_{max} (mg/g)	Kullanılan izoterm modeli	R^2	Uygun kinetik model	Referanslar
Brezilya bataklık kömürü	4-NF	15	23,39	Langmuir	0,9978	Yalancı-ikinci mertebe kinetik model	[6]
M150	4-NF	15	573,02	Freundlich	0,9957	Yalancı-birinci mertebe, yalancı-ikinci mertebe ve Weber Morris kinetik modeli	[12]
NH2-MIL-101(Al)	4-NF	30	192,67	Langmuir	0,990	Yalancı-ikinci mertebe kinetik model	[48]
Aktifleşmiş karbon	4-NF	30	160,53	Sips	0,995	-	[48]
Mansonia Talaşı	4-NF	26	425,68	Langmuir	0,9978	Yalancı-ikinci mertebe kinetik model	[5]
D40	4-NF	20	274,05	Temkin, D-R ve Guggenheim-Anderson-de Boer	0,995	Yalancı-ikinci mertebe kinetik model	[69]
E12	4-NF	20	175,28	Temkin, D-R ve Guggenheim-Anderson-de Boer	0,967	Yalancı-ikinci mertebe kinetik model	[69]
Na-ZS26/SA (Bakır ile rekabet olmadan)	4-NF	25	21,5-32,7	Langmuir	0,98	Yalancı-ikinci mertebe kinetik model	[70]

Çizelge 5. 1 4-NF'nin sulu ortamdan giderilmesi için yapılan bazı adsorpsiyon çalışmaları (devamı)

GAC-1	4-NF	30	274,98-305,39	Freundlich	0,981	-	[71]
NDA-701	4-NF	30	328,91-367,75	Freundlich	0,996	-	[71]
XAD-4	4-NF	30	220,64-245,098	Freundlich	0,994	-	[71]
p-DMAC₁₆	4-NF	25	49,75	Langmuir	0,9587	Yalancı-ikinci merteye kinetik model	[72]
p-DMA	4-NF	25	17,64	Langmuir	0,9910	Yalancı-ikinci merteye kinetik model	[72]
XAD-4	4-NF	32	46,06	Freundlich	0,9995	Yalancı-ikinci merteye kinetik model	[11]
HJ-1	4-NF	27	192,7	Freundlich	0,9908	Yalancı-ikinci merteye kinetik model	[11]
Aktif karbon fiber	4-NF	20	384,62	Freundlich	0,9903	Yalancı-ikinci merteye kinetik model	[44]
NDA-701	4-NF	30	385 ¹	Freundlich	0,988	Yalancı-ikinci merteye kinetik model	[73]
NA-01A	4-NF	25	-	Freundlich	0,998	-	[13]

Çizelge 5. 1 4-NF'nin sulu ortamdan giderilmesi için yapılan bazı adsorpsiyon çalışmaları (devamı)

NA-01	4-NF	25	-	Freundlich	0,990	-	[13]
CHA-111	4-NF	-	-	Yarı ampirik Freundlich izoterm modeli	0,993	-	[74]
MCH-111	4-NF	-	-	Yarı ampirik Freundlich izoterm modeli	0,986	-	[74]
ND-900	4-NF	-	-	Yarı ampirik Freundlich izoterm modeli	0,999	-	[74]
Granüllü aktif karbon	4-NF	25	-	Toth	-	-	[75]
MX-4	4-NF	30	-	Freundlich	0,999	-	[4]
XAD-4	4-NF	30	-	Freundlich	0,999	-	[4]

¹ [73] numaralı referansta belirtilen $q_{\max}$ 'ın birimi mg L^{-1} 'dir.

DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1 Giriş

Fenol ve türevleri endüstriyel ve kentsel atık su kaynaklarında görülen ve oldukça zehirli olan bileşiklerdir. Bu bileşikler, insan sağlığını önemli ölçüde tehdit ettikleri için giderimleri oldukça büyük önem taşımaktadır. Özellikle, 4-nitrofenolün kanserojen olması [48], sebebi ile bu bileşik üzerinde yapılan çalışmalar ilgi uyandırmaktadır ve gideriminde en iyi sonucun elde edilmesi için büyük çaba harcanmaktadır.

Bu nedenle, bu çalışmada 4-nitrofenolün ticari bir adsorban olan Amberlit XAD-7 reçinesi üzerindeki adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon işlemine; temas süresinin, adsorban madde miktarının, 4-nitrofenolün başlangıç konsantrasyonunun, sıcaklığın, pH'ın ve adsorbanın sıfır yük noktasının etkisi incelenmiştir ve reçine üzerinde biriken 4-NF için desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

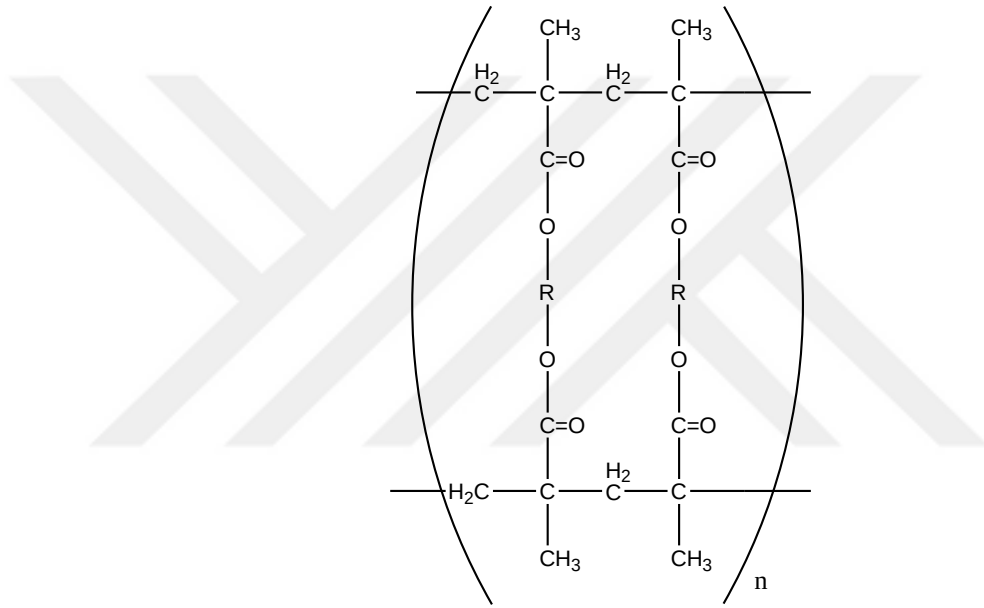
6.2 Kullanılan Materyaller

6.2.1 Adsorban

Adsorban olarak, poliakrilik ester esaslı ve Sigma-Aldrich firması tarafından üretilen (CAS No: 37380-43-1) amberlit reçinelerden biri olan XAD-7 kullanılmıştır. XAD-7 reçinesinin sahip olduğu orta polarite, yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin de artması, özgül iç yüzey alanı ve bunların yanında özgül gözenek hacmi ve gözenek büyüklüğü bakımından incelendiğinde bu adsorpsiyon çalışması için uygun görülmüştür.

6.2.1.1 Amberlit XAD-7 Reçinesi

Beyaz çözünmeyen boncuklar şeklinde üretilen, iyonik olmayan, alifatik akrilik bir polimerik adsorbandır. Adsorpsiyon özellikleri, zincirleme bir polimer fazı ve zincirleme bir gözenek fazının her ikisini de içeren makroretiküler yapısından, büyük yüzey alanından ve alifatik doğasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca makroretiküler yapısı, amberlit XAD-7 reçinesine mükemmel bir fiziksel ve termal kararlılık da sağlamaktadır. Bu polimerik adsorban, alifatik yapısı nedeniyle de sulu sistemlerden apolar bileşikler, polar olmayan çözücülerden ise polar bileşikler adsorplayabilmektedir [15].



Şekil 6. 1 Amberlite XAD-7 reçinesi

6.2.1.2 Amberlit XAD-7 Reçinesinin Fizikokimyasal Özellikleri

Amberlit XAD-7 reçinesinin fizikokimyasal özellikleri Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6. 1 Amberlit XAD-7 reçinesinin fizikokimyasal özellikleri [15], [76]

Matris	Makroretiküler alifatik çapraz bağlı polimer
Genel yapısı	Poliakrilik ester (PAE)
Fiziksel görünümü	Beyaz saydam boncuklar
Nem tutma kapasitesi	% 61-69
Özgül ağırlık	1.06-1.08
Yüzey Alanı	$\geq 380 \text{ m}^2/\text{g}$
Gözeneklilik	$\geq 0.50 \text{ ml/ml}$
Buhar yoğunluğu (havaya karşı)	>1
Buhar basıncı (20°C)	17 mmHg
Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı	800°F
Tanecik boyutu	20-60 mesh / 560-710 μm
Gözenek boyutu	0.5 mL/g gözenek hacmi 300-400 Å ⁰ (ortalama gözenek boyutu)
Harmonik ortalama boyutu	0.56-0.71 mm
Tekdüzelik katsayısı	≤ 2.0
İri taneli boncuklar	$>1.18 \text{ mm}$: maksimum % 8

6.2.1.3 Amberlit XAD-7 Reçinesinin Kullanım Alanları

Amberlit XAD-7 reçinesi susuz çözücülerden polar bileşiklerin giderilmesinde, aromatik olmayan bileşiklerin polar çözücülerden uzaklaştırılmasında, buhar akımlarından, atık sulardan ve yeraltı sularından organik kirletici maddelerin uzaklaştırılmasında, enzim immobilizasyonunda, bitki özütlerinin, antibiyotiklerin, enzimlerin ve proteinlerin geri kazanımında kullanılmaktadır [15].

6.2.1.4 Adsorbanın Hazırlanması

Denemelerde adsorban olarak; Sigma-Aldrich firması tarafından üretilen (CAS No: 37380-43-1) ve amberlit reçineler grubunun bir üyesi olan XAD-7 reçinesi kullanılmıştır. Reçine kullanılmadan önce saf su ile yıkanmış ve daha sonra 100°C'de 24 saat süre ile etüvde kurutulmuştur. Etüvden alınan adsorban ağzı kapalı kaplarda bekletilmiştir.

6.2.2 Adsorbat

Bu çalışmada adsorbat olarak kullanılan 4-nitrofenol (Merck, CAS No:100-02-7) bölüm 3'de ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

6.2.2.1 4-nitrofenol Çözeltilerinin Hazırlanması

Gereken miktarda 4-NF hassas terazide tartıldı ve 500 mL'lik balon jodede distile su ile tamamlanarak 10^{-2} mol L^{-1} 'lik stok çözelti hazırlandı. İlk olarak stok çözeltilerden seyreltilerek 10^{-3} mol L^{-1} lik çözelti hazırlandı. Seyreltilen 10^{-3} mol L^{-1} lik çözeltilerden ise istenilen konsantrasyonlarda çözeltiler deneylerden önce taze olarak hazırlandı.

6.2.3 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

- Spektrofotometre; Shimadzu marka UVmini-1240 model UV-Görünür spektrofotometre denemeler boyunca çözeltideki 4-nitrofenol konsantrasyonlarını ölçmek için kullanıldı.
- Çalkalayıcı; GFL marka, 1083 model horizontal çalkalayıcı belirli sabit sıcaklık ve karıştırma hızlarında adsorpsiyon deneyleri için kullanıldı.

- WTW marka inoLab pH7110 model pHmetre ve cam elektrot: 4-nitrofenol ve potasyum nitrat çözeltilerinin pH'sinin ayarlanmasında kullanıldı.
- Analitik Terazî; Sartorius Basic marka hassas terazî deneyler sırasında hassas tartım işlemleri için kullanıldı.

6.3 Metod

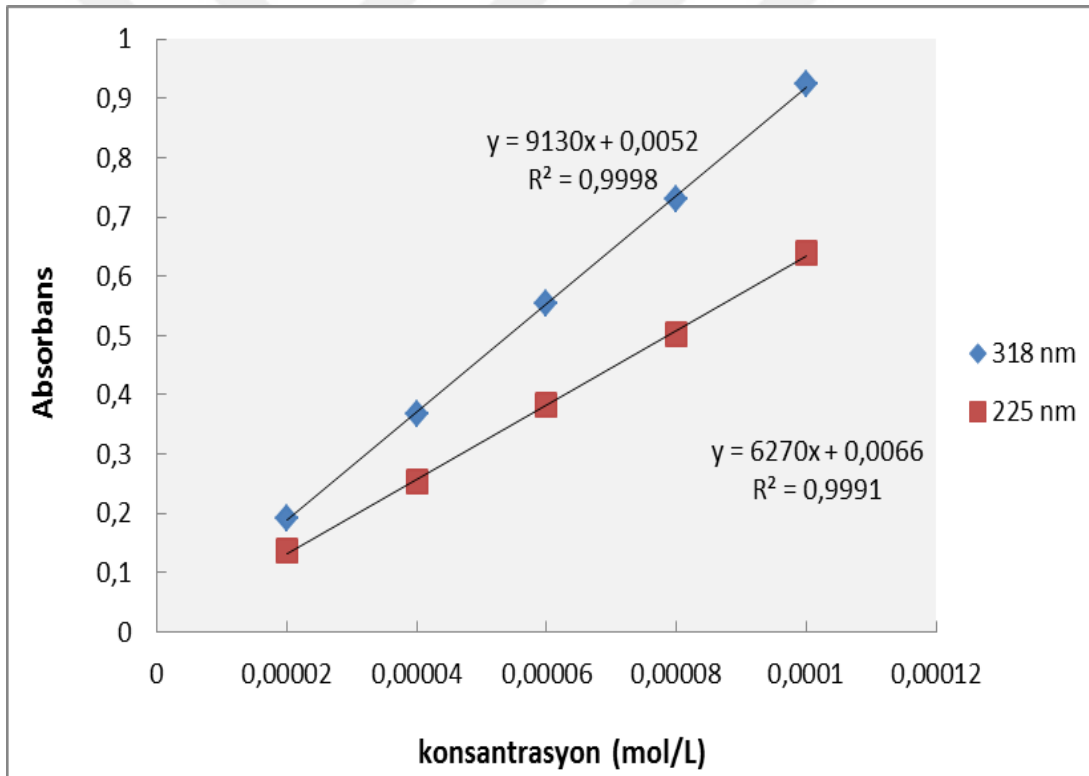
Adsorpsiyon çalışmasında ilk olarak ön denemeler ile 4-nitrofenol kirleticisinin polar özellikteki XAD-7 reçinesi üzerinde adsorpsiyonunun olup olmadığı incelenmiştir. Daha sonra stok çözeltiden çalışılacak konsantrasyonda hazırlanan 4-NF örnekleri 150 mL'lik erlenlere 50 mL olacak şekilde bir pipet yardımıyla aktarıldı. Her bir erlene istenilen miktarda XAD-7 reçinesi hassas terazide tartılarak ilave edildi. Hazırlanan bu örnekler sabit sıcaklıktaki ve sabit karıştırma hızında ve kesikli sistemde yatay çalkalamalı bir su banyosuna yerleştirildi. Daha sonra belirli zaman aralıkları ile 4-NF/XAD-7 reçinesi içeren heterojen sistemden örnekler alındı. Alınan örnekler reçineden filtrasyon ile ayrıldı. 4-NF'nin maksimum dalga boyu (λ_{max}) olan 318 nm'de bir UV-Görünür spektrofotometre ile absorpsansları okundu. Tüm denemelerde bidistile su kullanıldı.

6.3.1 Kalibrasyon Grafiklerinin Hazırlanması

Deneylerden önce spektrofotometre, denemelerde çözücü olarak saf su kullanıldığı için saf suya karşı kalibre edilmiştir. Hazırlanan stok çözeltiden istenilen konsantrasyonlarda örnekler hazırlanmıştır. 4-NF doğal pH değerinde (4,5), 318 nm ve 225 nm'de iki absorpsans piki vermektedir. 318 nm'deki pikin molar absorptivite değeri daha büyük olduğundan maksimum absorpsiyon piki olarak 318 nm'deki pik kullanılmıştır. Konsantrasyonları bilinen örneklerin absorpsans değerleri okunarak kalibrasyon eğrileri çizilmiş ve kalibrasyon eğrileri yardımıyla, adsorpsiyon işlemi sırasında adsorban üzerinde tutunan 4-NF'nin konsantrasyonu hesaplanmıştır.

Çizelge 6. 2 4-NF'nin kalibrasyon grafik verileri

[4-NP] mol.L ⁻¹	$\lambda=318$ nm	$\lambda=225$ nm
0,00002	0,191	0,137
0,00004	0,368	0,253
0,00006	0,553	0,383
0,00008	0,730	0,501
0,0001	0,923	0,640



Şekil 6. 2 4-NF'nin kalibrasyon grafiği

6.3.2 Çözelti Ortamından Uzaklaştırılan 4-nitrofenol Miktarlarının Hesaplanması

Çözelti ortamından uzaklaştırılan 4-NF miktarlarının hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır [33]:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{w} V \quad (6.1)$$

Bu eşitlikte;

q_t : Adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

C_0 : 4-Nitrofenolün başlangıç konsantrasyonu (mg L^{-1})

C_t : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan 4-nitrofenolün konsantrasyonu (mg L^{-1})

V : Kullanılan çözelti hacmi (L)

w : Kullanılan adsorbanın miktarı (g) dır.

Çözeltide gerçekleşen adsorpsiyon işlemi sırasında adsorban üzerinde biriken adsorbatın % miktarı Eşitlik (6.2) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% Ads = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (6.2)$$

Bu eşitlikte;

C_0 : 4-NF'nin başlangıç konsantrasyonu (mg L^{-1})

C_e : 4-NF'nin denge anında çözeltide kalan konsantrasyonu (mg L^{-1})

dur.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1 Giriş

Deneysel çalışmada adsorpsiyon işlemi üzerine; adsorban miktarının, temas süresinin, 4-NF'nin başlangıç konsantrasyonunun, sıcaklığın, pH'nin ve adsorbanın sıfır yük noktasının etkisi incelenmiştir. Ayrıca deneysel verilerden hareketle, çözeltide gerçekleşen işlemlerde en çok kullanılan iki izoterm olan Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri çizilmiş ve bu izotermelere ait parametreler hesaplanmıştır. Tüm denemeler 4-NF'nin doğal pH (4,5) değerinde, 30°C sabit sıcaklıkta ve 150 rpm sabit karıştırma hızına sahip yatay çalkalamalı bir su banyosunda yapılmıştır.

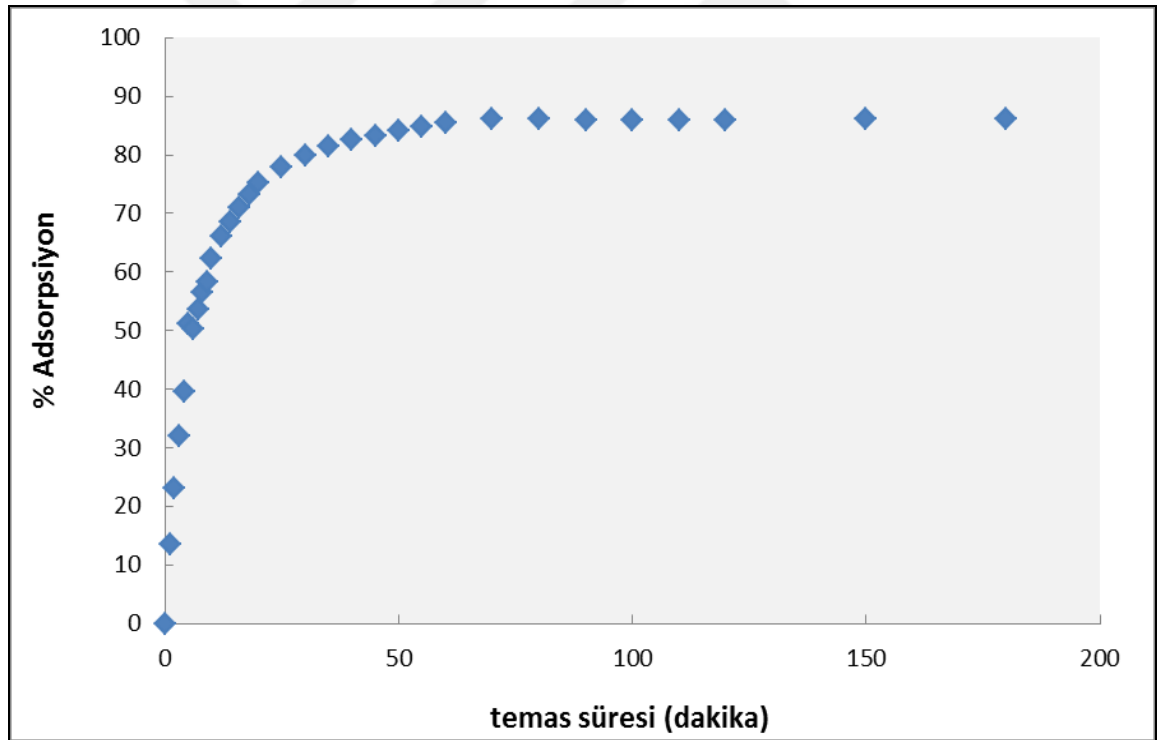
Adsorpsiyon işlemi üzerine sıcaklığın etkisini açıklayabilmek için dört farklı sıcaklık değerinde, (20, 30, 40, 50°C) çalışılmıştır. Her sıcaklık değeri için termodinamik ve kinetik parametreler hesaplanmıştır.

pH etkisini açıklayabilmek için ise 1, 3, 5, 7, 9, 10, 11 pH değerlerinde 4-NF çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH'leri 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Belirlenen optimum adsorban miktarı olan 3 g L⁻¹ XAD-7 ile pH denemeleri yapılmıştır. Böylece adsorpsiyon işlemi üzerine pH'nin etkisi incelenmiştir. Daha sonra, 1, 3, 5, 7, 9, 11 pH değerlerinde 0,1 mol L⁻¹'lik KNO₃ çözeltileri hazırlanmıştır ve adsorban miktarları 2 g L⁻¹ alınarak, 24 saat boyunca çalkalamalı sabit sıcaklıklı bir su banyosunda tutularak, adsorbanın sıfır yük noktasını belirleyebilmek için deneyler yapılmıştır.

Yine kesikli sistemde, sabit sıcaklıktaki ve sabit karıştırma hızındaki yatay çalkalamalı bir su banyosu ile 0,01 M ve 0,02 M NaOH çözeltileri kullanılarak, 20°C’de, 150 rpm karıştırma hızında, 2 g L⁻¹ olarak tartılan XAD-7 reçinesinden 4-nitrofenol’ü uzaklaştırmak için desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

7.2 Temas Süresinin Etkisi

Temas süresinin etkisinin belirlenebilmesi için; doğal pH’da, 30°C sabit sıcaklıkta ve 150 rpm sabit karıştırma hızında, 0,2 g XAD-7 reçinesi üzerine 1x10⁻⁴ M 4-NF çözeltisinden 50 mL çözelti eklenmiştir. Adsorpsiyon çözeltisinden belirli aralıklarında örnekler alınarak XAD-7 reçinesi üzerinde adsorplanabilen 4-NF’nin konsantrasyonu UV-Görünür spektrofotometre ile bulunmuştur. Maksimum absorbans değeri olan 318 nm’de absorbans değerleri okunarak kalibrasyon eğrisi yardımıyla adsorplanan madde miktarı belirlenmiştir. Elde edilen deney sonuçları Şekil 7.1’de gösterilmiştir.



Şekil 7. 1 XAD-7 reçinesi üzerinde 4-NF’nin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

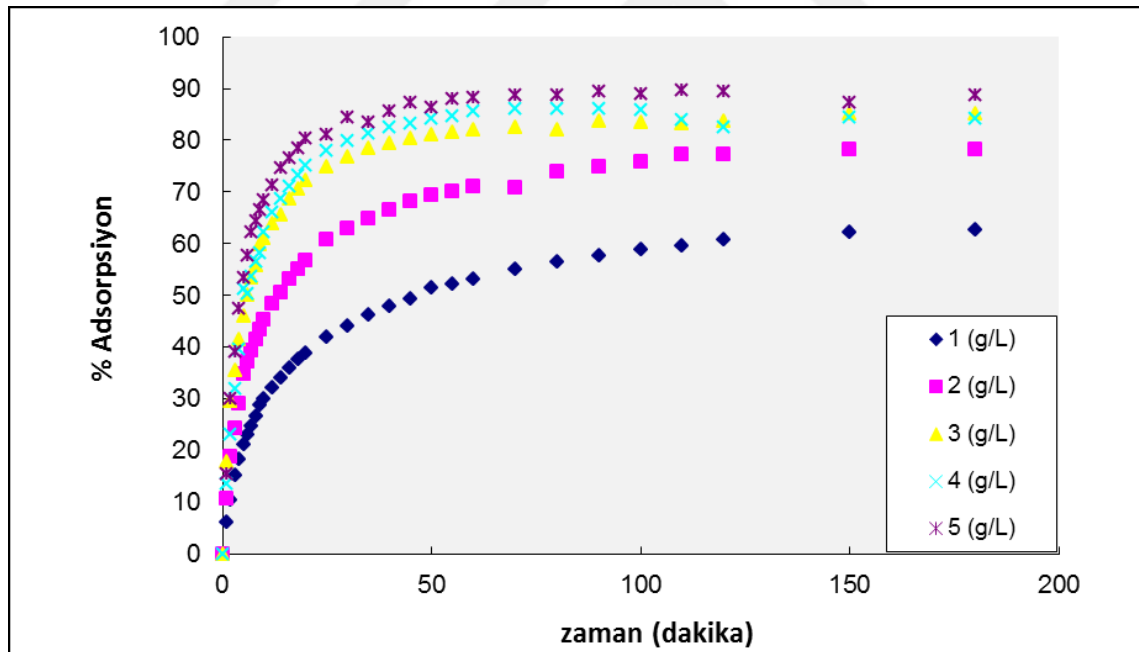
Şekil 7.1’den de görüldüğü gibi, denge temas süresini bulabilmek amacıyla adsorpsiyon işlemine 180 dakika boyunca devam edilmiştir. Adsorpsiyon işlemi başlangıçta hızlı olarak gerçekleşirken, 60 dakikanın sonrasında 4-NF’nin reçine üzerinde adsorplanma

yüzdesi gittikçe azalmıştır. 100. dakikada ise adsorpsiyon işleminin dengeye ulaştığı görülmüştür. İlk 30 dakikada 4-NF'nin % 79,90'ı XAD-7 reçinesi üzerinde adsorplanmıştır. 100. dakika sonunda ise adsorpsiyon yüzdesi % 85,90'a ulaşmıştır.

Adsorpsiyon işleminin başlangıçta hızlı olmasının nedeni, XAD-7 adsorbanı üzerinde gözeneklerin fazla olması ve 4-NF'nin bu gözeneklere hızla tutunmasıdır. Reçine üzerinde gözeneklerin sayısı azaldıkça adsorbat moleküllerinin tutunabileceği aktif merkez sayısı azalmaktadır. Bu da 4-NF'nin adsorpsiyon yüzdesindeki azalma ile sonuçlanmıştır.

7.3 Adsorban Miktarının Etkisi

Deneyssel çalışmamızda adsorban olarak kullanılan XAD-7 reçinesinin adsorpsiyon üzerine etkisini belirlemek amacıyla 5 farklı adsorban miktarı ($1 - 5 \text{ g L}^{-1}$) ile denemeler yapılmıştır. Tüm denemelerde başlangıç 4-NF konsantrasyonu $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ alınmıştır. Deneyler, doğal pH (4,5)'ta, 30°C sıcaklıkta ve 150 rpm çalkalama hızında yapılmıştır.



Şekil 7. 2 Adsorpsiyon işlemi üzerine adsorban miktarının etkisi

Şekil 7.2'de görüldüğü gibi adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon yüzdesi artmaktadır. Düşük adsorban miktarları olan 1 ve 2 g L^{-1} değerlerinde adsorpsiyon yüzdeleri oldukça düşüktür. Ancak adsorban miktarları $3 - 5 \text{ g L}^{-1}$ değerlerine çıkarıldığında adsorpsiyon yüzdesi artmaktadır, fakat artış hızı arasındaki fark oldukça yavaşlamıştır. Örneğin;

adsorban miktarı 3 g L⁻¹ alındığında, 180 dakikalık adsorpsiyon süresi sonunda, % adsorpsiyon 85,2; 4 g L⁻¹ alındığında % adsorpsiyon 86,1 ve 5 g L⁻¹ alındığında % adsorpsiyon 89,7 olarak bulunmuştur. Bu durumda en yüksek adsorpsiyon 5 g L⁻¹ XAD-7 miktarında olurken, adsorban miktarı 3 g L⁻¹ alındığında % adsorpsiyon miktarı arasındaki fark küçük olmaktadır. Bu yüzden maliyet açısından optimum adsorban miktarı olarak 3 g L⁻¹ değerinin alınması daha uygun görülmüştür.

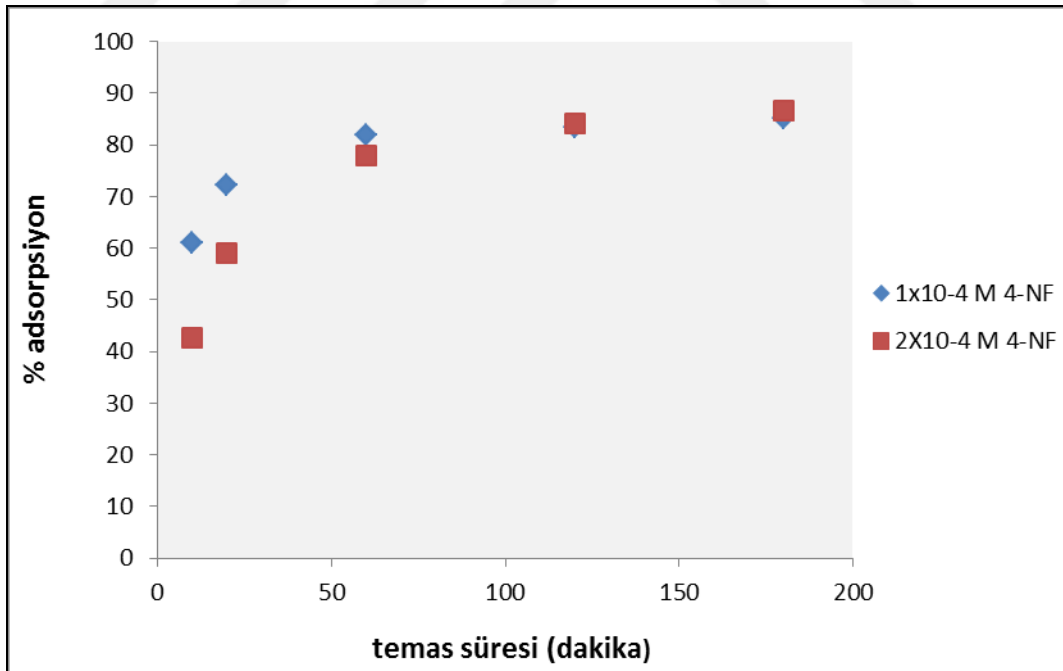
7.4 Adsorbat Miktarının Etkisi

4-nitrofenol'ün adsorpsiyon üzerine etkisini belirlemek amacıyla 6 farklı başlangıç konsantrasyonunda (10, 12, 14, 16, 18 ve 20) x10⁻⁵ mol L⁻¹ denemeler yapılmıştır. Tüm denemeler 30°C sıcaklık, doğal pH ve 150 rpm çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir. Denemelerimizde bir önceki çalışmada bulmuş olduğumuz optimum adsorban miktarı olan 3 g L⁻¹ kullanılmıştır. Denemelerden elde edilen sonuçlar Çizelge 7.1'de ve Şekil 7.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 7.1'den ve Şekil 7.3'den de görüldüğü gibi adsorpsiyon işlemi sırasında adsorban miktarı aynı kalmak koşuluyla adsorbat miktarları değiştirilmiştir. Adsorbat konsantrasyonu arttırıldığında, adsorbat bakımından daha yoğun bir ortam olduğundan % adsorpsiyon azalmaktadır. Denge konsantrasyon değerlerine ulaşıldığında adsorban üzerindeki tüm gözenekler dolduğundan iki konsantrasyon değeri için çizilen grafik çakışmaktadır.

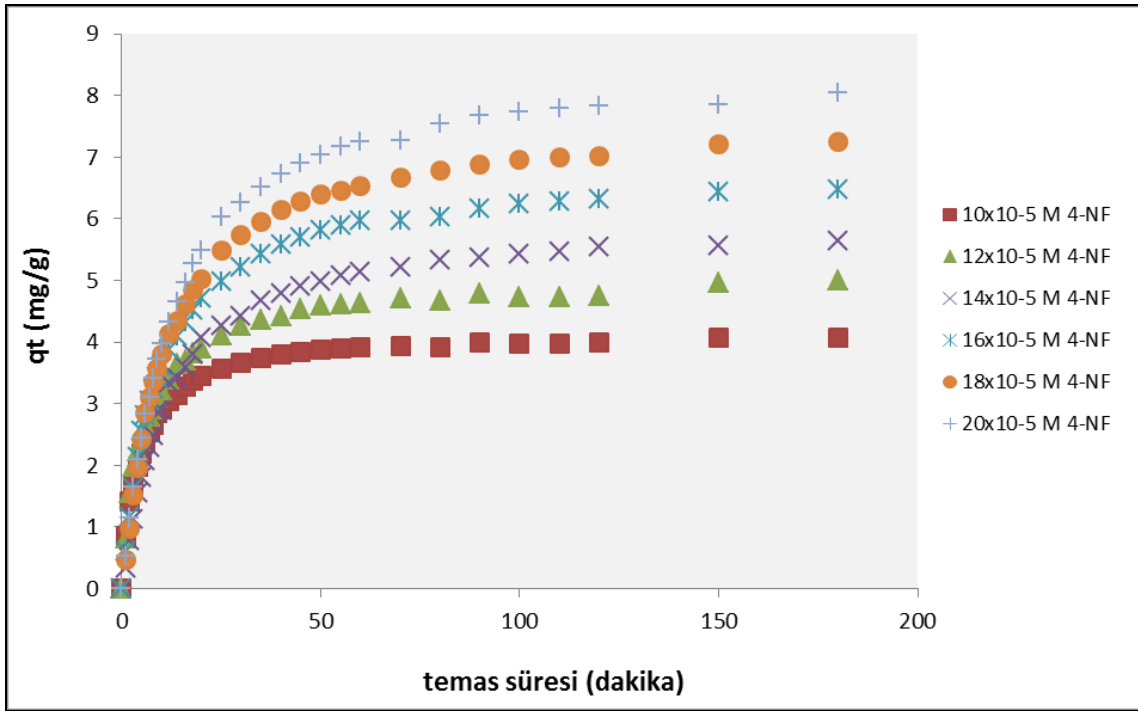
Çizelge 7. 1 Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki 4-NF'nin adsorpsiyon üzerine etkisi

Süre (dakika)	4-NF'nin Başlangıç Konsantrasyonu ($\times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)					
	10	12	14	16	18	20
10	61,1	56,3	44,1	47,1	44,7	42,7
20	72,2	68,2	62,3	61,3	59,1	59,0
60	81,9	81,4	78,7	77,7	76,8	78,0
120	83,3	83,2	84,7	82,5	82,5	84,2
180	85,2	87,8	86,4	84,4	85,2	86,6



Şekil 7. 3 1×10^{-4} M ve 2×10^{-4} M 4-NF'nin XAD-7 reçinesi üzerindeki % adsorpsiyon değerlerinin zamana karşı grafiği

Birim adsorban başına adsorbe olan 4-NF konsantrasyon değerleri zamana karşı grafiğe geçirilirse (Şekil 7.4) elde edilir.

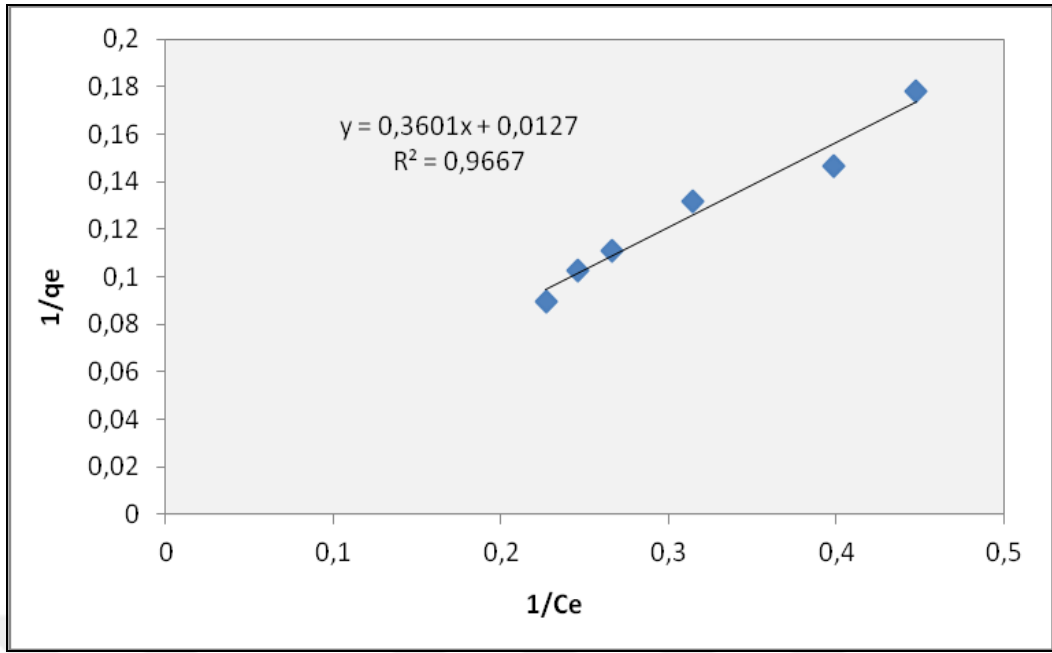


Şekil 7. 4 Adsorpsiyon üzerine adsorbat başlangıç konsantrasyonunun etkisi

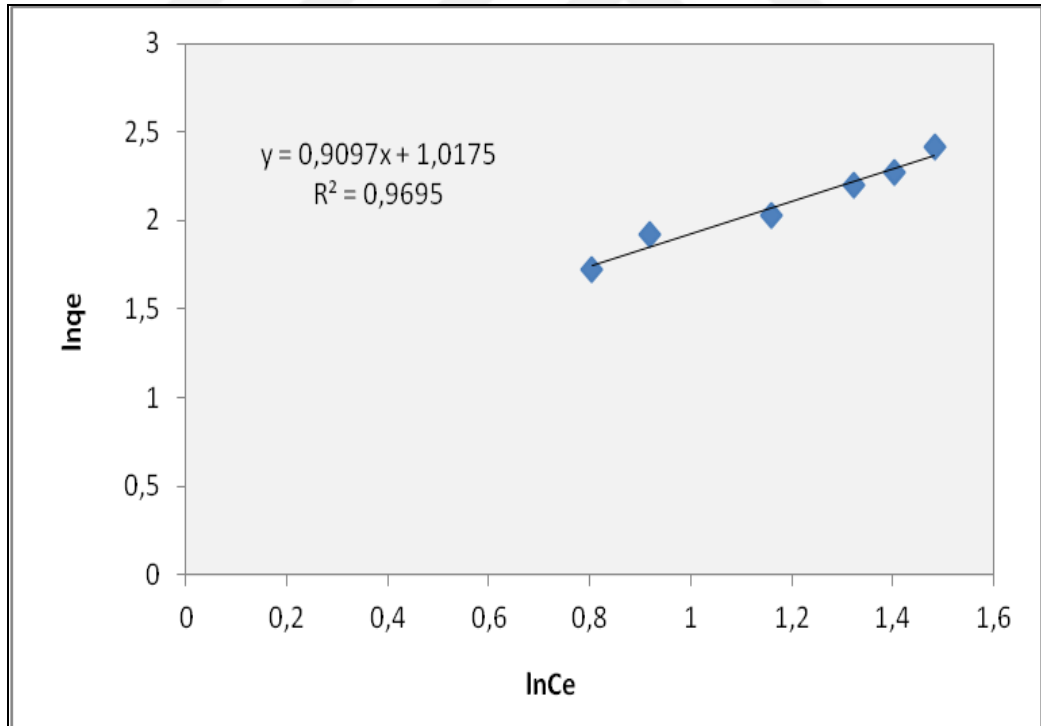
4-NF'nin farklı başlangıç konsantrasyonları ile yapılan deneylerde adsorpsiyon işleminin daima başlangıçta çok hızlı gerçekleştiği görülmüştür. 10×10^{-5} ve 12×10^{-5} mol L⁻¹ konsantrasyon değerleri için ilk 60 dakikada sistem dengeye ulaşmıştır. İncelenen 6 ayrı başlangıç konsantrasyon değerinde de ilk 100 dakikada adsorpsiyonun %81-84'ü gerçekleşmiştir.

7.5 Adsorpsiyon İzotermi

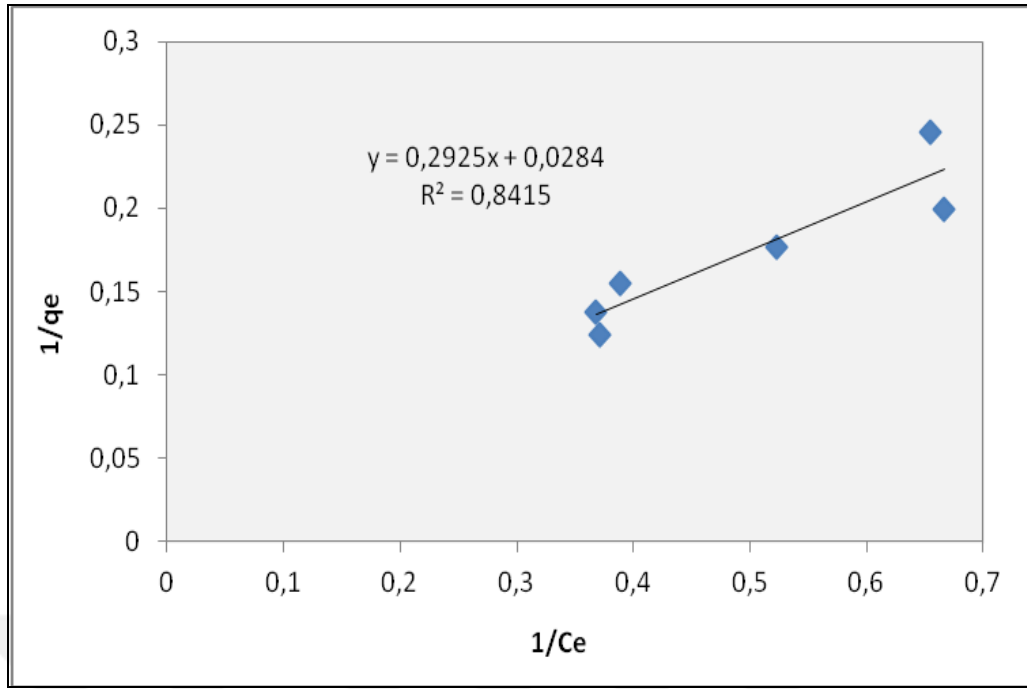
Adsorpsiyon izotermelerini belirleyebilmek için deneyler; 30°C sıcaklıkta, 150 rpm karıştırma hızında ve doğal pH değerinde yapılmıştır. Elde edilen deneysel veriler kullanılarak Freundlich ve Langmuir izoterm grafikleri çizilmiştir ve bu grafiklere ait izoterm sabitleri hesaplanmıştır.



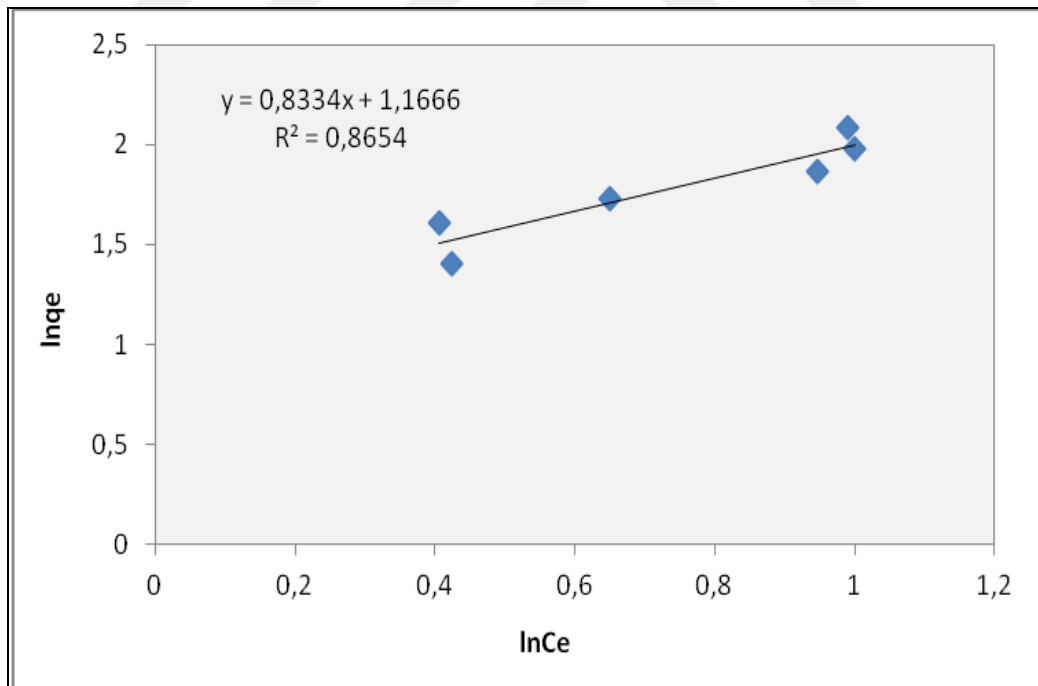
Şekil 7. 5 2 g L⁻¹ XAD-7 için Langmuir izoterm grafiği



Şekil 7. 6 2 g L⁻¹ XAD-7 için Freundlich izoterm grafiği



Şekil 7. 7 3 g L⁻¹ XAD-7 için Langmuir izoterm grafiği



Şekil 7. 8 3 g L⁻¹ XAD-7 için Freundlich izoterm grafiği

Çizelge 7. 2 XAD-7 yüzeyinde 4-NF'nin adsorpsiyonuna ilişkin izoterm sabitleri

XAD-7 miktarı (g L ⁻¹)	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi		
	q _{max} (mg g ⁻¹)	K _L (L mol ⁻¹)	R ²	n	K _F (mg g ⁻¹ (L mol ⁻¹) ^{1/n})	R ²
2	78,740	0,0352	0,9667	1,099	2,766	0,9695
3	35,211	0,0971	0,8415	1,199	3,211	0,8654

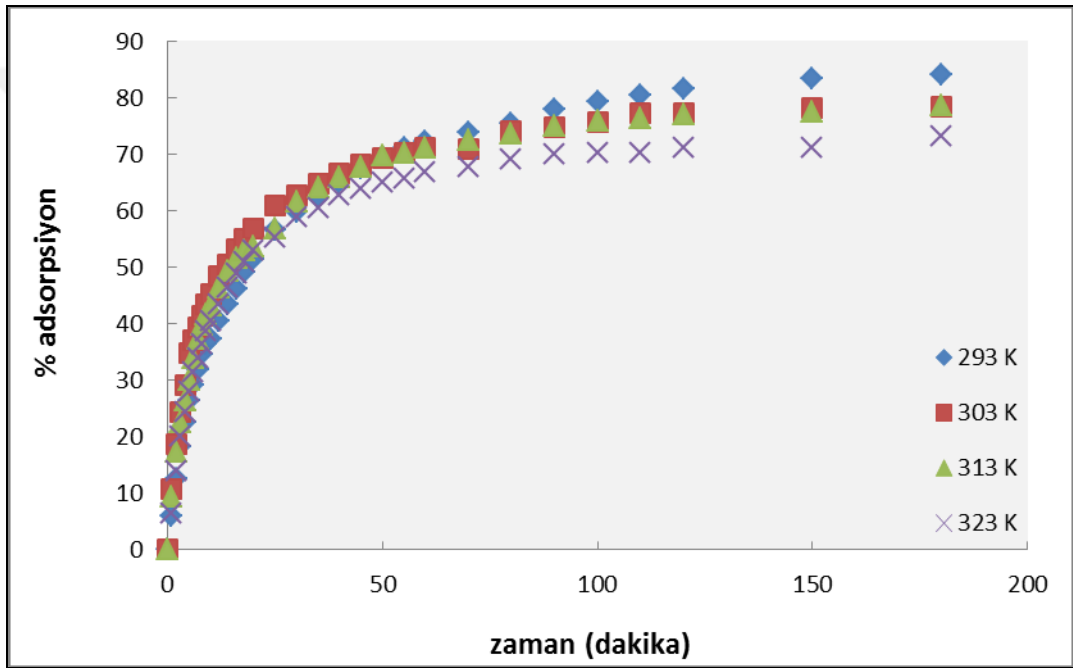
Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri optimum adsorban miktarı olan 3 g L⁻¹ ve ayrıca 2 g L⁻¹ adsorban miktarına uygulanmıştır. Çizilen grafiklerden elde edilen sonuçlara ve Çizelge 7.2'deki verilere göre adsorpsiyon işleminin daha çok Freundlich izotermi ile uygunluk gösterdiği söylenebilir. Ancak Langmuir izoterm modeli sonuçlarından elde edilen R² değerleri de Freundlich izoterminden elde edilen R² değerlerine oldukça yakındır. Bu da, bu adsorpsiyon işleminin daha çok fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun bir karışımı olduğu anlamına gelmektedir. Çizelge 7.2'den de görüldüğü gibi 2 g L⁻¹ ve 3 g L⁻¹ adsorban miktarları için Freundlich izotermdeki n değerlerinin sırasıyla 1,099 ve 1,199 olması bu görüşü desteklemektedir. Aynı zamanda n değeri arttıkça, R² değerlerine bakılarak, adsorpsiyon işleminin doğrusallığı azalmaktadır ve izotermde daha fazla sapmalar görülmektedir. Yine Çizelge 7.2'de gösterildiği gibi, adsorpsiyon kapasitesini ifade eden K_F değerleri de sırası ile 2 g L⁻¹ ve 3 g L⁻¹ adsorban miktarları için 2,766 ve 3,211 (mg g⁻¹ (L mol⁻¹)^{1/n}) olarak hesaplanmıştır. Langmuir izoterminden elde edilen K_L değeri kullanarak boyutsuz bir büyüklük olan R_L değeri hesaplanabilir. R_L değerinin adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleşmesi durumunda 0 - 1 aralığında olması gereklidir. Altı farklı başlangıç konsantrasyonu için hesaplanan R_L değeri 0,5048 - 0,6711 arasında bulunmuştur. Bu da sonuç olarak, incelenen adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğinin önemli bir kanıtıdır [77].

Benzer şekilde, Lu vd. [78], kesikli sistemde çalışmışlardır ve 4-NF'nin ZSM-11 adsorbanı üzerindeki adsorpsiyonunu inceleyerek bu adsorpsiyon işlemi ile ilgili denge, kinetik ve termodinamik çalışmalar yapmışlardır. 3 farklı sıcaklık değeri (25, 35, 45°C) için özellikle sulu sistemlerde kullanılan izotermlden olan Langmuir ve Freundlich izotermine ait parametreleri hesaplamışlardır. 25°C için Freundlich izotermdeki R²

değerini 0,9538, n değerini 2,59, K_F 'i ise 31,89 ($\text{mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$) olarak bulmuşlardır. Aynı sıcaklık için Langmuir izotermindeki K_L değerini 1,0459 (L mg^{-1}), R^2 değerini 0,9242 olarak bulmuşlardır ve $q_{\max}$ 'ı ise 23,291 mg g^{-1} olarak hesaplamışlardır.

7.6 Sıcaklığın Etkisi

Adsorpsiyon işlemine sıcaklığın etkisini incelemek amacı ile 20, 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Deneyler 1×10^{-4} ve 2×10^{-4} mol L^{-1} adsorbat ve 2 - 3 g L^{-1} adsorban miktarları ile doğal pH (4,5) değerinde ve 150 rpm karıştırma hızında yapılmıştır.



Koşullar: 1×10^{-4} M 4-NF, 2 g L^{-1} XAD-7, doğal pH, 150 rpm karıştırma hızı

Şekil 7. 9 Adsorpsiyon işlemi üzerine sıcaklığın etkisi

Şekil 7.9'da görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça birim adsorban başına adsorplanan 4-NF miktarı azalmıştır. Bu da adsorpsiyonun sıcaklığın artması ile azaldığını ve düşük sıcaklıklardaki adsorpsiyon veriminin daha fazla olduğunu göstermiştir. Sıcaklığın azalmasıyla adsorpsiyonun artması aynı zamanda bu işlemin ekzotermik bir işlem olduğunun da göstergesidir [3].

Çizelge 7. 3 3 g L⁻¹ XAD-7, 1X10⁻⁴ mol L⁻¹ 4-NF kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan adsorpsiyon işlemleri için % adsorpsiyon değerleri

	% Adsorpsiyon		
	Süre (dakika)		
T(K)	60	90	120
293	81,53	85,41	88,29
303	81,99	83,73	83,73
313	80,38	82,72	84,84
323	76,68	78,56	79,28

Koşullar: Doğal pH, 150 rpm karıştırma hızı

Çizelge 7. 4 3 g L⁻¹ XAD-7, 2X10⁻⁴ mol L⁻¹ 4-NF kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan adsorpsiyon işlemleri için % adsorpsiyon değerleri

	% Adsorpsiyon		
	Süre (dakika)		
T(K)	60	90	120
293	77,71	82,4	84,84
303	77,99	82,44	84,21
313	77,26	79,87	81,36
323	72,76	74,5	75,41

Koşullar: Doğal pH, 150 rpm karıştırma hızı

Şekil 7.9’da görüldüğü gibi başlangıçta tüm sıcaklıklarda adsorpsiyon işlemi hızlı olarak gerçekleşmektedir, ama zaman ilerledikçe sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon yüzdelerinde farklılıklar görülmektedir. Çizelge 7.3 ve Çizelge 7.4’te de görüldüğü gibi, bu farklılıklar

60. dakikadan sonra daha belirgin hale gelmektedir. Adsorban yüzeyindeki aktif merkezlerin sayısı azaldıkça, sıcaklığa bağlı olarak, bu farklar daha net görülmektedir.

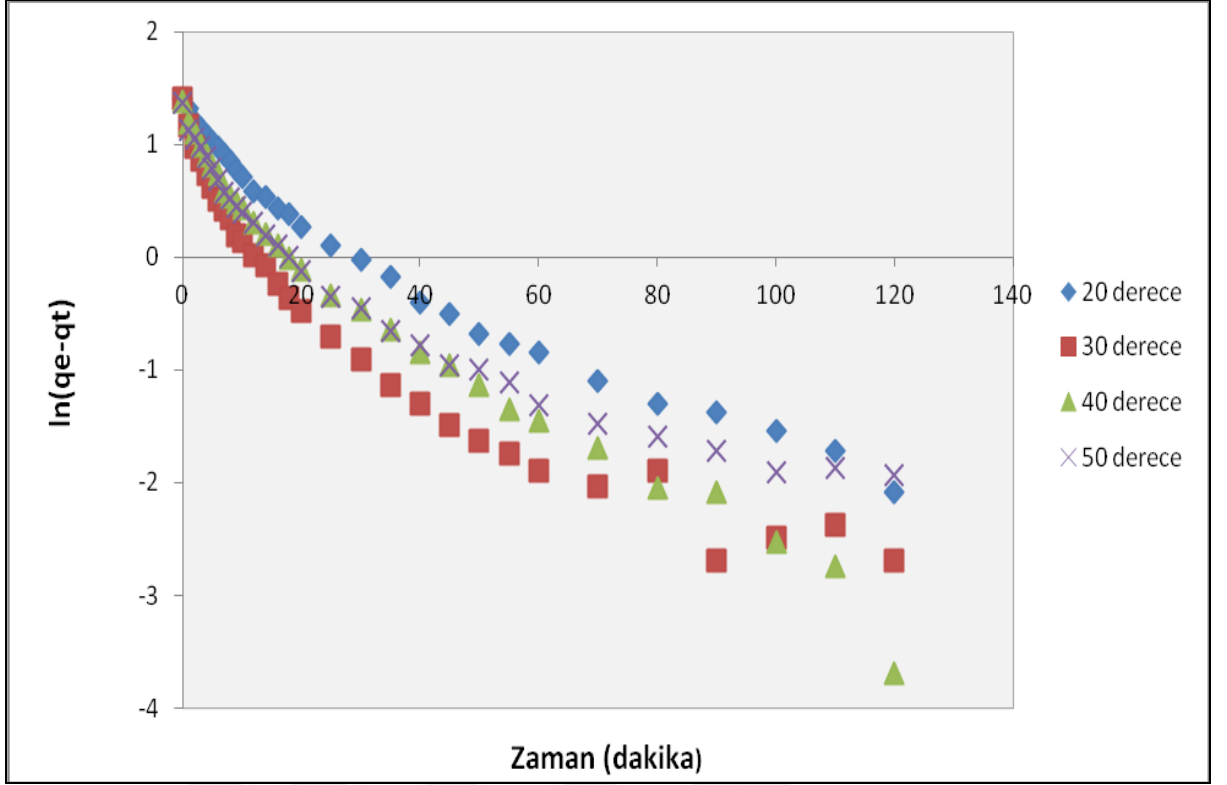
7.6.1 Kinetik Çalışmalar

Adsorpsiyon çalışmalarının kinetik olarak incelenmesi hız sınırlayıcı mekanizma adımı ve adsorpsiyon hızı gibi önemli verilere ulaşmamıza olanak sağlar. Bunun için, bizim çalışmamızda XAD-7 reçinesi üzerinde 4-NF adsorpsiyonunu kinetik açıdan değerlendirmek amacı ile adsorpsiyon denge verilerine yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve parçacık içi difüzyon hız modelleri uygulanmıştır, bu kinetik modellere ilişkin grafikler çizilmiştir ve herbir model için hız sabitler hesaplanmıştır.

Yalancı birinci mertebe hız eşitliği için çizilen grafiklerin belli bir değerden sonra hız artış değerinde bir farklılık görüldüğünden; hem ilk 60. dakikaya hemde toplam 120. dakikaya göre iki ayrı grafik çizilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen R^2 değerleri Çizelge 7.5'te gösterilmiştir.

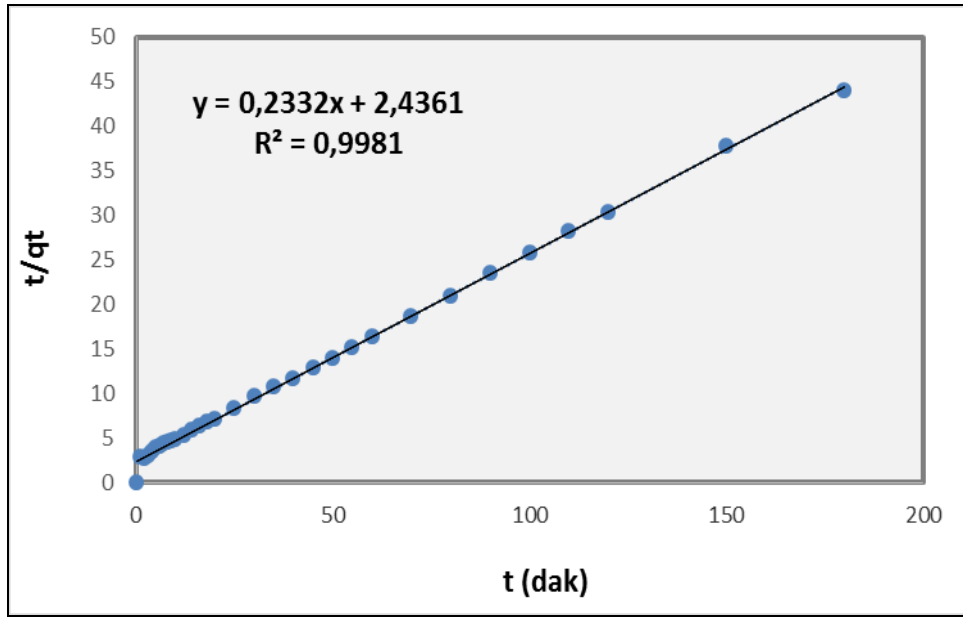
Çizelge 7. 5 3 g L⁻¹ XAD-7 ve 1X10⁻⁴ mol L⁻¹ başlangıç 4-NF konsantrasyonu için yalancı birinci mertebeden kinetik modelin ilk 60 dakika ve 120. dakika sonundaki R^2 değerleri

T(K)	R^2 (ilk 60 dakika için)	R^2 (120 dakika sonra)
293	0,976	0,9597
303	0,9522	0,8893
313	0,9683	0,9732
323	0,9561	0,9011

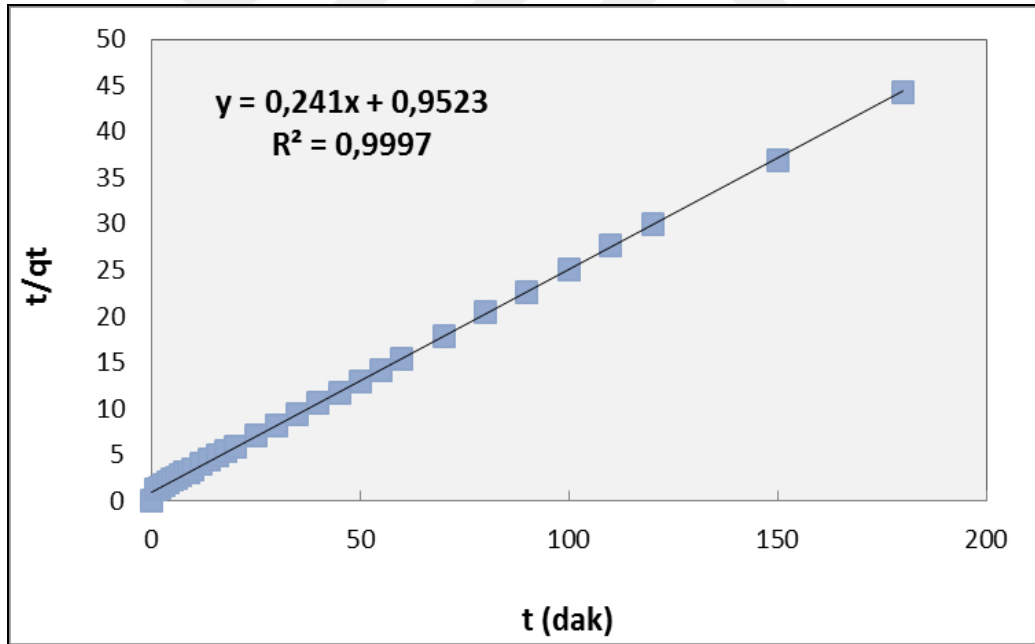


Şekil 7. 10×10^{-4} mol L⁻¹ 4-NF, 3 g L⁻¹ XAD-7, doğal pH, 150 rpm karıştırma hızı için yalancı birinci mertebeden kinetik modele ait grafik

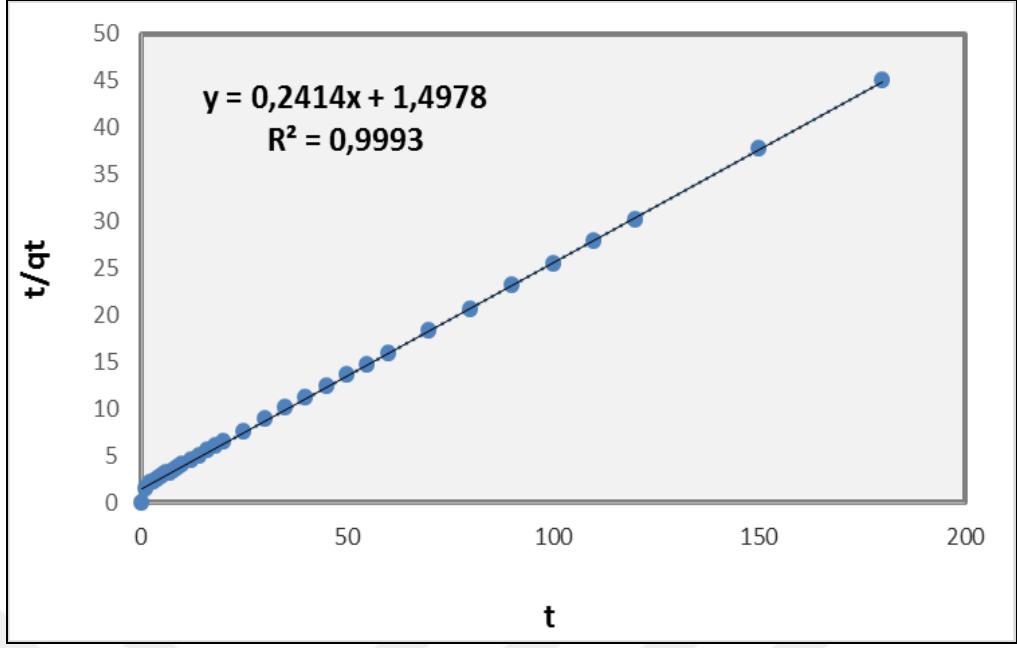
Yalancı birinci mertebe kinetik model için çizilen grafikden (Şekil 7.10) ve çizelge 7.5'ten görüldüğü gibi adsorpsiyon kinetiği ilk 60 dakika boyunca yalancı birinci mertebe kinetik modele uymuştur; fakat 60. dakikadan sonra doğrusallıktan sapmaların olduğu ve R^2 değerlerinin de düştüğü görülmüştür. Bununla beraber, yalancı ikinci mertebe kinetik model için de incelenen dört sıcaklık değerine göre grafikler çizilmiştir ve adsorpsiyon işleminin bu modele uyup uymadığı incelenmiştir (Şekil 7.11 - 7.14). Yalancı ikinci mertebeden kinetik modele ait çizilen grafikler için koşullar; 10×10^{-4} mol L⁻¹ başlangıç 4-NF konsantrasyonu, 3 g L⁻¹ XAD-7, doğal pH, 150 rpm karıştırma hızı şeklindedir.



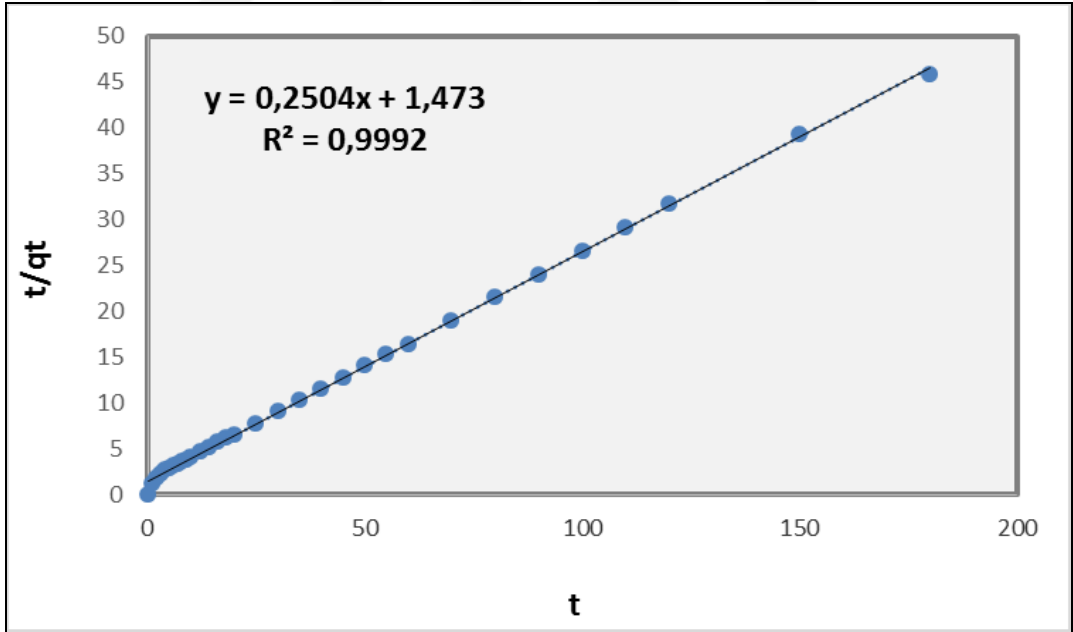
Şekil 7. 11 293K için yalancı ikinci mertebeden kinetik modele ait grafik



Şekil 7. 12 303K için yalancı ikinci mertebeden kinetik modele ait grafik



Şekil 7. 13 313K için yalancı ikinci mertebeden kinetik modele ait grafik



Şekil 7. 14 323K için yalancı ikinci mertebeden kinetik modele ait grafik

Yalancı ikinci mertebeden kinetik model için çizilen grafiklerden de görüleceği gibi, R^2 değerleri 1'e oldukça yakındır. Bu da adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeden kinetik modele daha fazla uyduğunu göstermektedir. Uygun olan kinetik modele karar

vermek için deneysel ve teorik q_e (denge anında adsorplanan madde miktarı) değerleri de karşılaştırılmıştır ve Çizelge 7.6’te gösterilmiştir.

Çizelge 7. 6 3 g L⁻¹ XAD-7 ve 1x10⁻⁴ mol L⁻¹ 4-NF için yalancı birinci merteye ve yalancı ikinci merteye kinetik model sabitleri ve teorik ve deneysel olarak hesaplanan q_e değerleri

Yalancı Birinci Merteye Kinetik Model				Yalancı İkinci Merteye Kinetik Model			
T (K)	k_1 (dak ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R ²	k_2 (dak ⁻¹ g mg ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R ²	q_e (deneysel)
293	0,0276	2,680	0,9597	0,0223	4,288	0,9981	4,085
303	0,0498	2,158	0,9522	0,061	4,15	0,9997	4,065
313	0,0359	2,27	0,9732	0,0389	4,143	0,9993	3,996
323	0,0276	2,009	0,9011	0,0426	3,994	0,9992	3,923

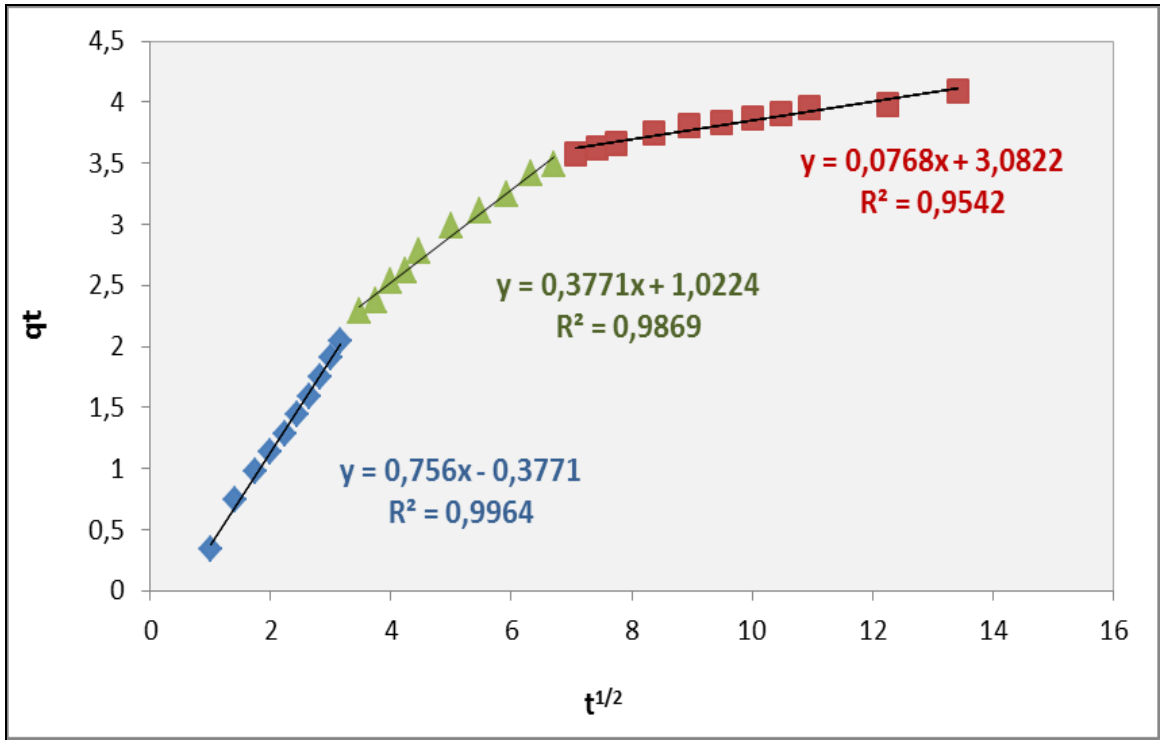
Çizelge 7.6’ya bakıldığında deneysel olarak bulunan q_e değerleri ile teorik olarak hesaplanan q_e değerleri karşılaştırıldığında yalancı birinci mertebeden kinetik model için hesaplanan q_e değerleri ile deneysel olarak bulunan q_e değerleri arasında en az %34 en fazla %49’luk bir fark bulunmuştur. Yalancı ikinci mertebeden kinetik model için hesaplanan q_e değerleri ile deneysel olarak bulunan q_e değerleri karşılaştırıldığı zaman bu farkın %5’i geçmediği görülmüştür. Hem R² değerlerinin 1’ yakın olması hem de eşitlikten hesaplanan q_e değerleri ile deneysel olarak bulunan q_e değerlerinin birbirine yakın olması adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci merteye kinetik modele uyduğunu kanıtlanmıştır. Benzer şekilde Tang vd. [44], aktif karbon fiberi adsorban olarak kullanarak sulu çözeltilerden 4-nitrofenolün adsorpsiyon işlemimi gerçekleştirmişlerdir. Tang vd. de yaptıkları adsorpsiyon çalışmasından elde ettikleri kinetik verilerden hareketle gerek R² değerlerinin bire yakınlığı gerekse teorik olarak hesaplanan q_e değerlerinin deneysel olarak bulunan q_e değerleri ile örtüşmesinden dolayı reaksiyon mertebesinin yalancı ikinci merteye kinetik modele uyduğunu tespit etmişlerdir.

Çizelge 7. 7.3 g L⁻¹ XAD-7 ve 2x10⁻⁴ mol L⁻¹ 4-NF için yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe kinetik model sabitleri ve teorik ve deneysel olarak hesaplanan q_e değerleri

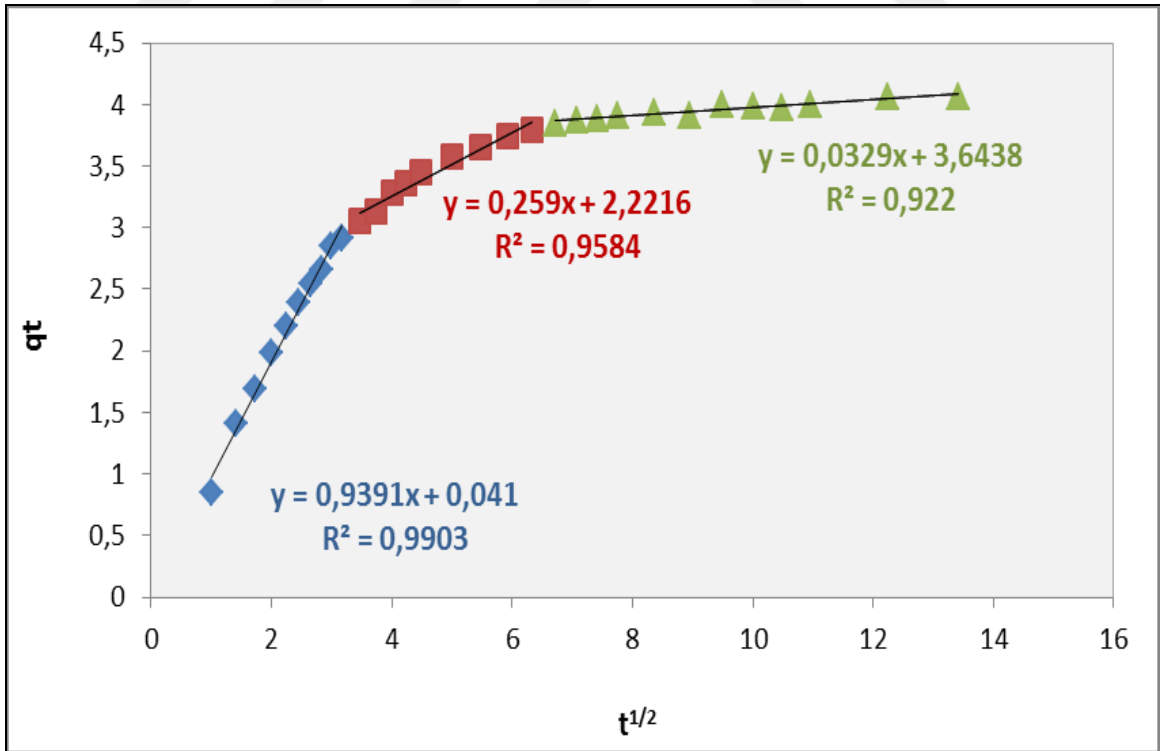
Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Model				Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Model			
T (K)	k ₁ (dak ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	R ²	k ₂ (dak ⁻¹ g mg ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	R ²	q _e (deneysel)
293	0,0288	5,614	0,9813	0,0110	8,929	0,9979	8,476
303	0,0268	5,123	0,9463	0,0105	8,54	0,9976	8,051
313	0,0322	4,433	0,9674	0,0169	8,157	0,999	7,818
323	0,0358	3,54	0,9662	0,0262	7,628	0,9995	7,394

Çizelge 7.7' ye göre yalancı ikinci mertebe kinetik modelden elde edilen R² değerleri 1'e daha yakındır ve adsorbat miktarı 1x10⁻⁴ mol L⁻¹ den 2x10⁻⁴ mol L⁻¹'ye artırıldığında deneysel ve teorik olarak elde edilen q_e değerlerinin de arttığı görülmektedir. Aynı zamanda artan adsorbat konsantrasyonunda da yalancı ikinci mertebeden elde edilen q_e değerleri deneysel olarak elde edilen q_e değerlerine çok yakın olduğu için, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeden kinetik modele uyduğu görülmektedir. Abdel-Ghani vd. [79], aktif karbon bazlı zeytinyağı pastası kullanarak atık sulardan 4-NF'nin adsorpsiyonu için denge durumu ile ilgili çalışmalar ve kinetik incelemeler yapmışlardır. Yaptıkları kinetik çalışmalar sonucunda deneysel verilerin yalancı ikinci mertebeden kinetik modele uyduğunu görmüşlerdir.

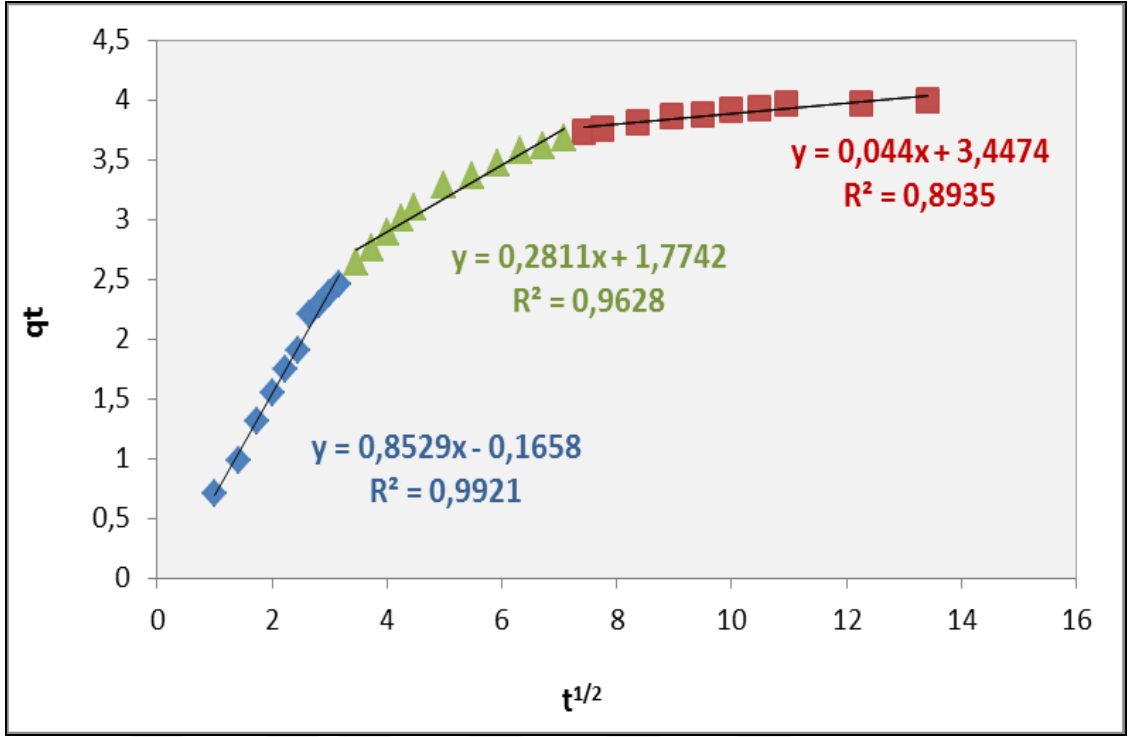
Parçacık içi difüzyon modelinin etkisini incelemek amacıyla 3 g L⁻¹ XAD-7 reçinesi üzerinde 1x10⁻⁴ mol L⁻¹ 4-NF'nin 293, 303, 313 ve 323 K sıcaklıklarında, doğal pH ve 150 rpm karıştırma hızında adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir ve elde edilen grafikler (7.15-7.18) ile numaralandırılan şekiller ile gösterilmiştir.



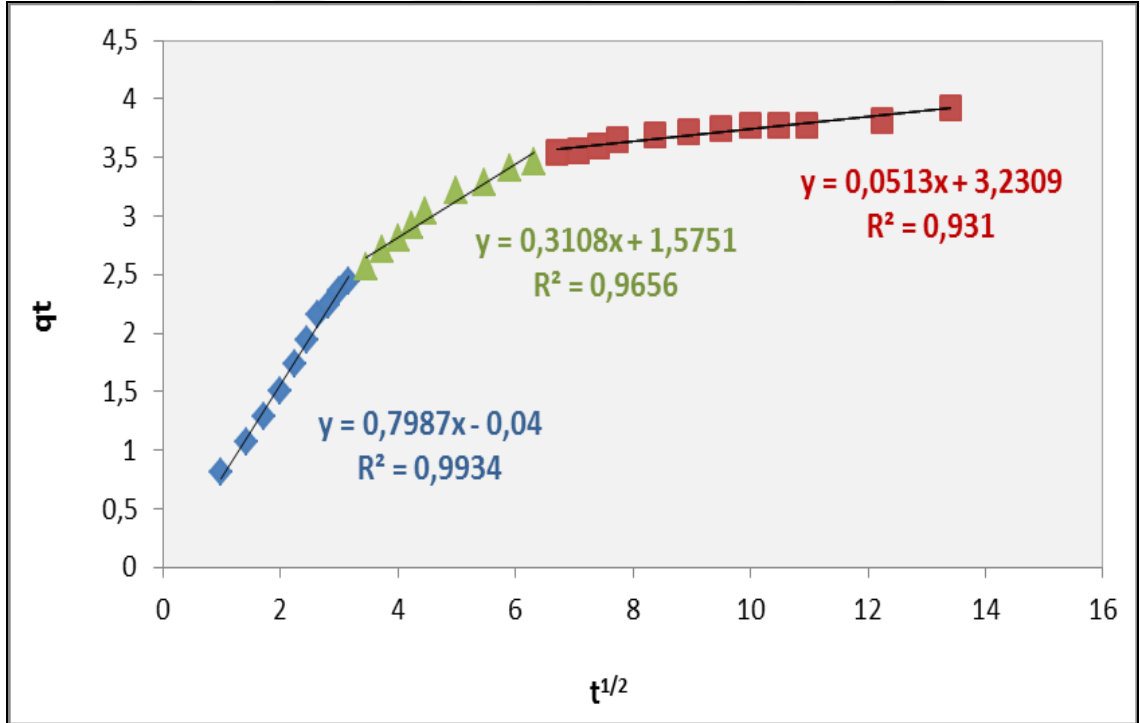
Şekil 7. 15 293K için parçacık içi difüzyon modeline ait grafik



Şekil 7. 16 303K için parçacık içi difüzyon modeline ait grafik



Şekil 7. 17 313K için parçacık içi difüzyon modeline ait grafik



Şekil 7. 18 323K için parçacık içi difüzyon modeline ait grafik

Parçacık içi difüzyon modelinde ilk basamak, adsorbat moleküllerinin sınır tabakasının içinden difüzyon yolu ile bulk çözeltiden adsorbanın dış yüzeyine taşınmasına dayandırılır. Bu işlem film difüzyonu olarak bilinir. İkinci basamak, adsorbanın dış yüzeyinden gözeneklerinin içine doğru adsorbat moleküllerinin difüzyonunu ifade eder. Bu da, gözenek difüzyonu ya da parçacık içi difüzyon olarak adlandırılır. Son basamak ise, gözeneklerin iç yüzeyleri üzerindeki aktif yerlerde bulunan adsorbat moleküllerinin adsorpsiyonuna ilişkin adımdır. [27].

Parçacık içi difüzyona ait (Şekil 7.15-7.18) grafiklerden de görüldüğü üzere adsorpsiyon işlemi 3 adımda gerçekleşmiştir. k_i değerleri incelendiğinde birinci basamak en hızlı gerçekleşen adımdır ve parçacık içi difüzyonun en etkili olduğu basamaktır. İkinci ve üçüncü basamaklarda hız sabiti değerinin düşmesi parçacık içi difüzyonun etkisinin azaldığı anlamına gelmektedir. Ayrıca, grafiklerdeki doğrular orijinden geçmemiştir. Bu da parçacık içi difüzyonun tek başına hız belirleyici basamak olmadığını, aynı zamanda uygulanan diğer kinetik modellerin de adsorpsiyon hızını kontrol ettiğini göstermektedir [77].

1×10^{-4} mol L^{-1} başlangıç adsorbat konsantrasyonu ile yapılan çalışmalar irdelendiğinde; 293 K'de yapılan deneysel çalışma sonuçları hariç tutulursa, diğer üç sıcaklık değeri için 1. Bölgedeki hız sabitleri artan sıcaklık ile azalmıştır. Buda sıcaklık arttıkça film difüzyonun etkisinin azaldığı göstermektedir. 2. ve 3. Bölgelerde ise sıcaklık arttığında hız sabitlerinde artış gözlenmiştir. Sıcaklık artışıyla moleküller arasındaki etkileşimler artacağından iç bölgelerde difüzyon daha kolay gerçekleşecektir.

2×10^{-4} mol L^{-1} başlangıç adsorbat konsantrasyonu ile yapılan çalışmalar irdelendiğinde ise; 1. ve 2. Bölgelerde sıcaklığın artması ile hız sabitleri artmaktadır; çünkü 1. Bölgede film difüzyonu yapabilecek adsorbat miktarı daha fazladır ve buna bağlı olarak 2. Bölgede parçacık içi difüzyon yapabilecek adsorbat miktarı da daha fazla olmuştur. Bu yüzden de zaman ilerledikçe, 3. Bölgede sıcaklığın artması ile hız sabitlerinde azalma gözlemlenmiştir.

Duran vd. [27], bazik boyaların adsorpsiyonu için düşük maliyetli bir adsorban olarak badem kabuğunu kullanmışlardır ve bu adsorpsiyon işlemi için izoterm analizleri yapıp, kinetik modelleri incelemişlerdir. Kinetik çalışmalarda yalancı birinci mertebe ve yalancı

ikinci mertebe kinetik modellere ilave olarak parçacık içi difüzyon modelini de incelemişlerdir ve her başlangıç adsorbat konsantrasyonu için, parçacık içi difüzyon modelinin hız sabiti olan k_i değerlerinin 1. Bölgede, 2. Bölgeye göre daha büyük olduğunu görmüşlerdir.

Çizelge 7. 8 1×10^{-4} mol L⁻¹ 4-NF ve 3 g L⁻¹ XAD-7 için parçacık içi difüzyon sabitleri

1.Bölge				2.Bölge			3.Bölge		
T (K)	k_{i1}	C	R ²	k_{i2}	C	R ²	k_{i3}	C	R ²
293	0,756	-0,3771	0,9964	0,3771	1,0224	0,9869	0,0768	3,0822	0,9542
303	0,9483	0,0185	0,9952	0,259	2,2216	0,9584	0,0329	3,6438	0,922
313	0,8157	-0,0748	0,9937	0,2811	1,7742	0,9628	0,044	3,4474	0,8935
323	0,7898	-0,018	0,9965	0,3108	1,5751	0,9656	0,0513	3,2309	0,931

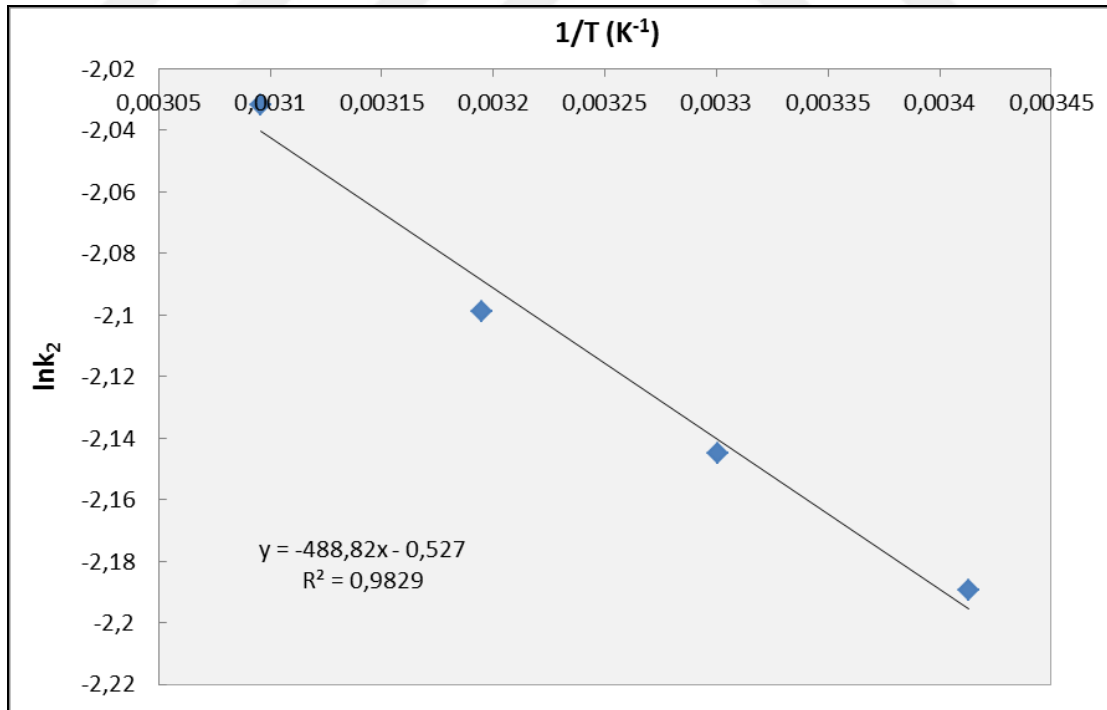
Çizelge 7. 9 2×10^{-4} mol L⁻¹ 4-NF ve 3 g L⁻¹ XAD-7 için parçacık içi difüzyon sabitleri

1.Bölge				2.Bölge			3.Bölge		
T (K)	k_{i1}	C	R ²	k_{i2}	C	R ²	k_{i3}	C	R ²
293	1,3489	-0,1375	0,9943	0,534	3,4995	0,9723	0,111	7,0219	0,9207
303	1,3405	-0,4655	0,9872	0,3485	4,4862	0,9458	0,085	6,8749	0,9043
313	1,4438	-0,1462	0,9921	0,4854	3,7573	0,9759	0,0829	6,7604	0,9238
323	1,6169	-0,0668	0,9955	0,5507	3,4124	0,9701	0,0732	6,5028	0,8828

Partikül içi difüzyon modelini gösteren matematiksel eşitlikte yer alan C parametresi sınır tabakası kalınlığını ifade etmektedir. Her iki çizelgede de C değerlerinin 1. Bölgeden 3. Bölgeye doğru arttığı görülmektedir. Beklenildiği gibi 3. bölgede difüzyon artık iç tabakalara doğru ilerlediğinden sınır tabakası kalınlaşmaktadır [77]. 1. Bölgede C değerlerinin negatif olarak bulunmuş olması bu aşamada oluşmaya başlayan sınır tabakasının kararlı olmadığını düşündürmektedir.

7.6.2 Aktivasyon Enerjisi

4-NF'nin XAD-7 reçinesi üzerindeki adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeden kinetik modele uyduğu bir önceki bölüm 7.6.1'de bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi klasik olarak Arrhenius eşitliğinden yararlanılarak hesaplanabilir. Bu amaçla bölüm 2.9'da anlatılmış olan, Arrhenius eşitliğini kullanabilmek için yalancı ikinci mertebeden hız eşitliklerinden bulunan hız sabitlerinden yararlanılmıştır. Hız sabitleri, $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 4-NF başlangıç konsantrasyonu ve 3 g L^{-1} optimum adsorban miktarı için yapılan deneysel verilerden bulunmuştur. Bu hız sabitlerinin logaritmik değerleri $1/T$ değerlerine karşı grafiğe geçirilerek aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.



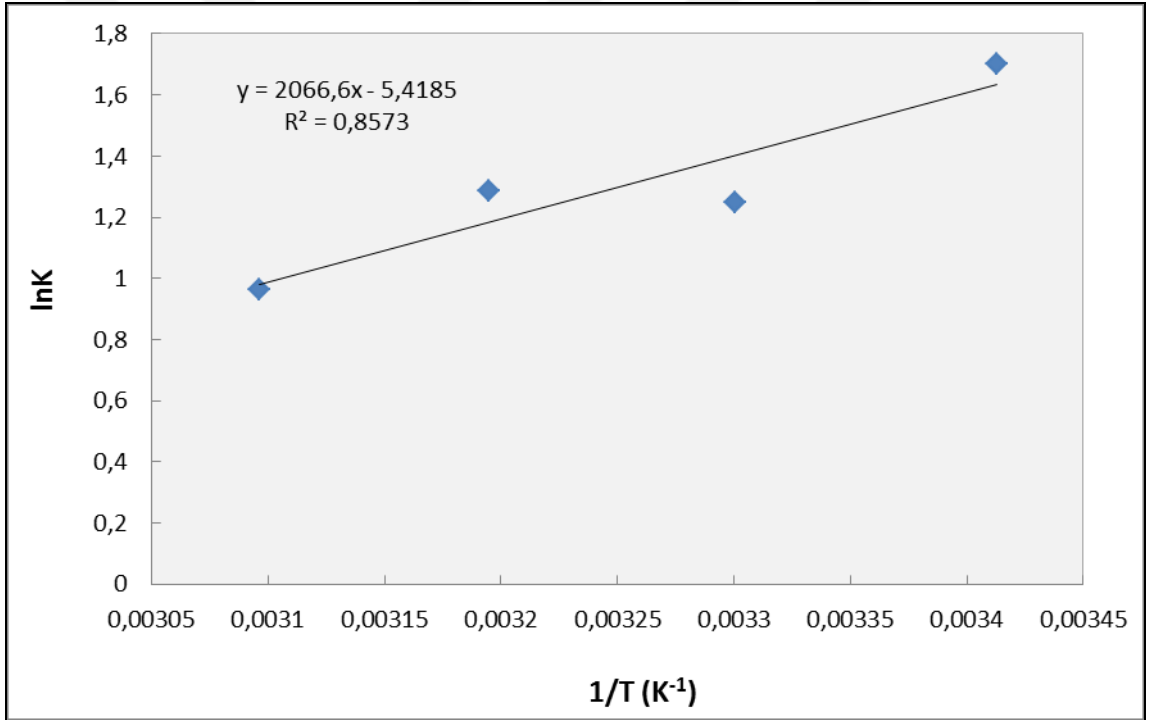
Koşullar 3 g L^{-1} XAD-7, $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 4-NF

Şekil 7. 19 Arrhenius eşitliğine ait grafik

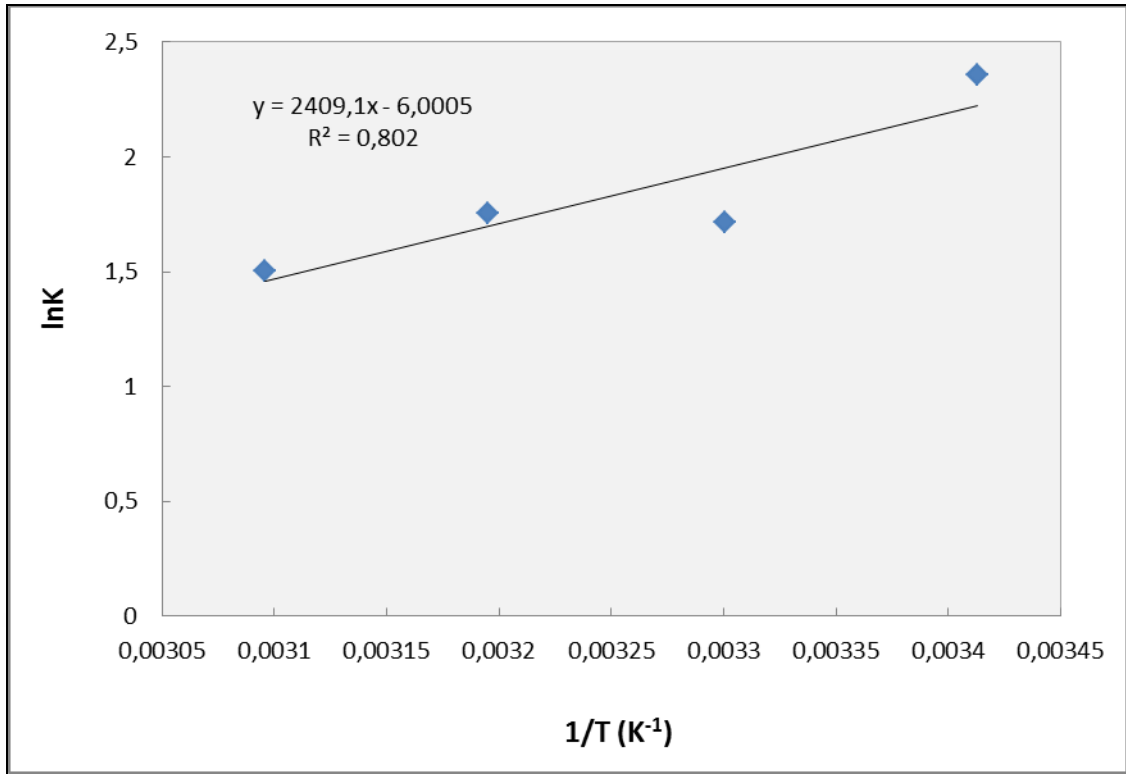
(Şekil 7.19) ile gösterilen grafiğin eğimi E_a/R 'yi vermektedir. Buna göre de aktivasyon enerjisi $4,064 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bölüm 7.5'de izoterm modelleri sonucunda elde edilen bilgilerden bu adsorpsiyon işleminin fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu birarada içerdiği ve ayrımın kolay olarak yapılamayacağı bulunmuştu. Ancak aktivasyon enerjisinin bu kadar küçük olması ($0-88 \text{ kJ mol}^{-1}$), bu adsorpsiyonun kimyasal bir işlemde çok fiziksel bir işlem olduğunun göstergesidir [46].

7.6.3 Termodinamik Parametreler

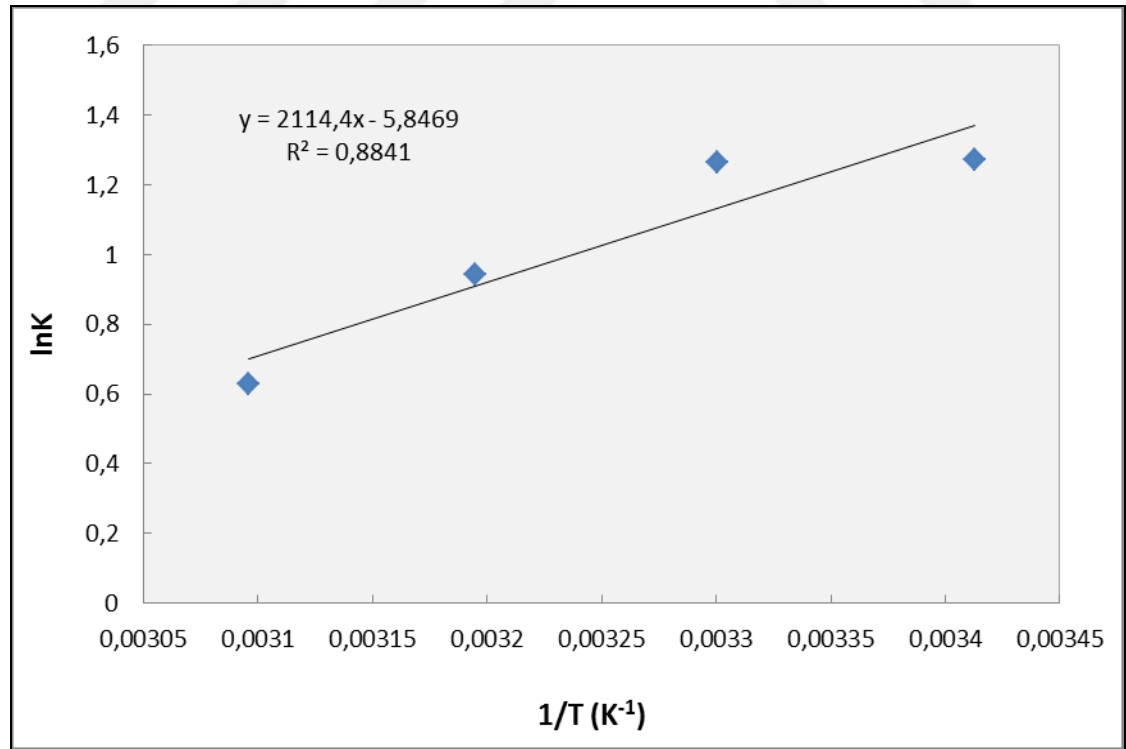
Gibbs serbest enerji denkleminde ve Van't Hoff eşitliği kullanılarak çizilen grafiklerden yararlanılarak ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmıştır ve bu değerler Çizelge 7.10 ve 7.11' de gösterilmiştir.



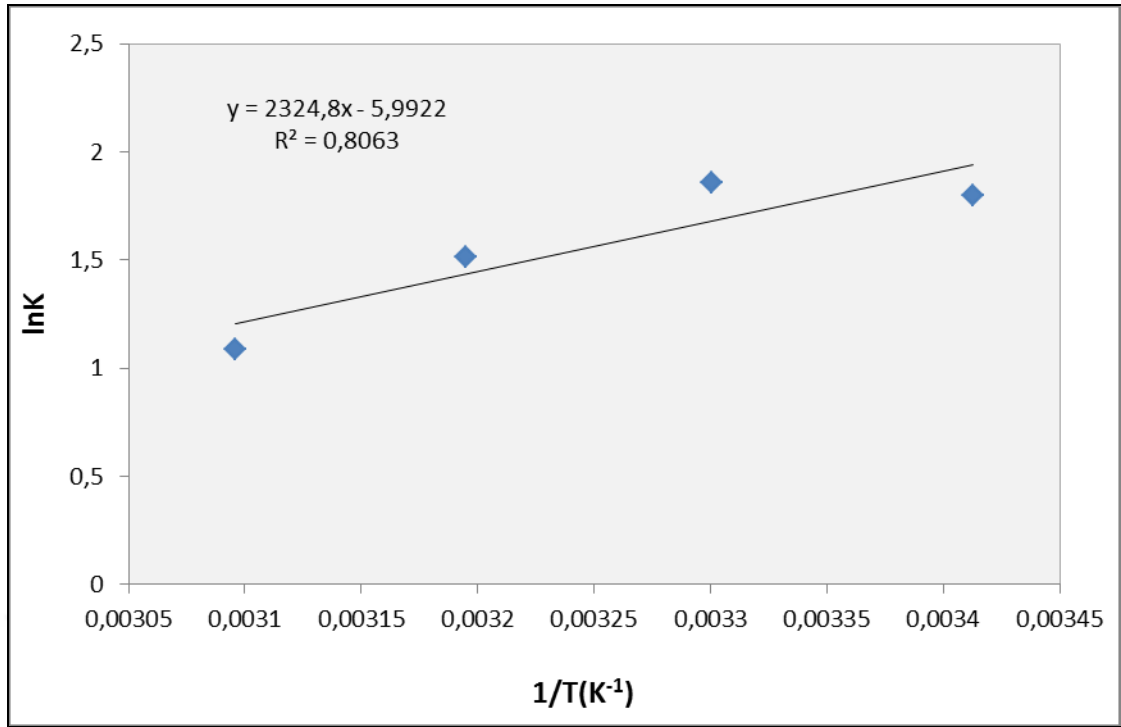
Şekil 7. 20 2 g L^{-1} XAD-7, $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 4-NF için $\ln K-1/T$ grafiği



Şekil 7. 21 g L^{-1} XAD-7, $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 4-NF için LnK-1/T grafiği



Şekil 7. 22 g L^{-1} XAD-7, $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 4-NF için LnK-1/T grafiği



Şekil 7. 23 3 g L⁻¹ XAD-7, 2X10⁻⁴ mol L⁻¹ 4-NF için lnK-1/T grafiği

Çizelge 7. 10 1x10⁻⁴ mol L⁻¹ başlangıç 4-NF konsantrasyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

Adsorban miktarı (g L ⁻¹)	T (K)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
2	293	-3,98	-17,18	-45,05
	303	-3,53		
	313	-3,08		
	323	-2,63		
3	293	-5,41	-20,03	-49,89
	303	-4,91		
	313	-4,41		
	323	-3,92		

Çizelge 7. 11 2×10^{-4} mol L⁻¹ başlangıç 4-NF konsantrasyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

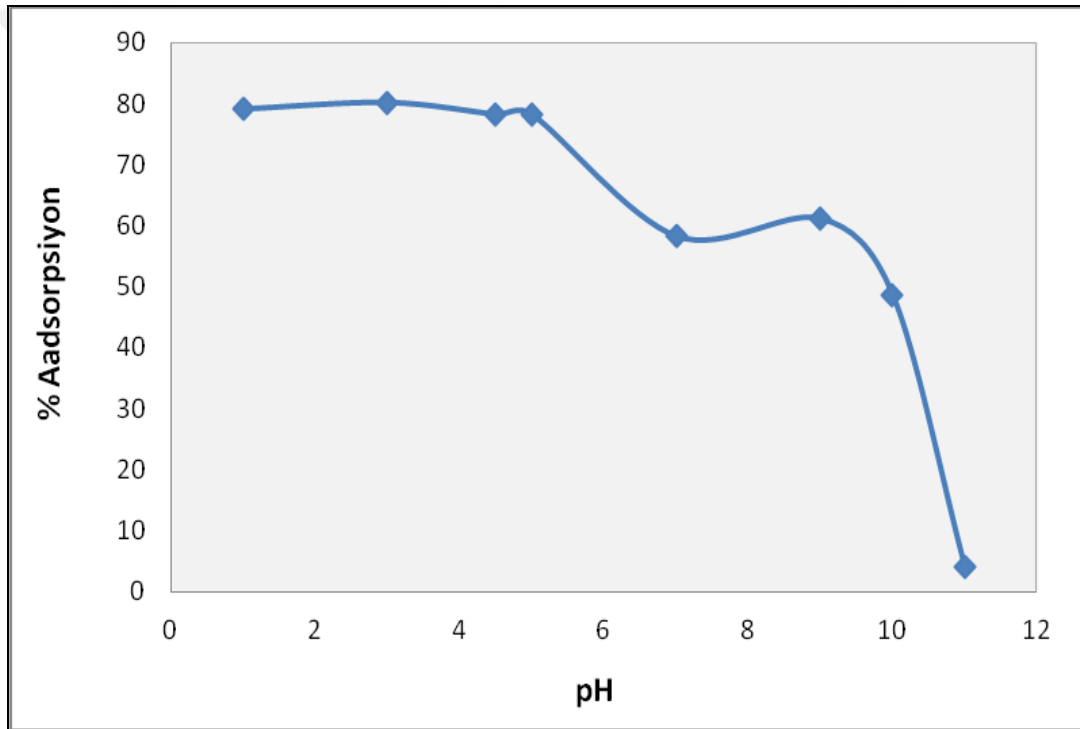
Adsorban miktarı (g L ⁻¹)	T (K)	ΔG^0 (J mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
2	293	-3,34	-17,58	-48,61
	303	-2,85		
	313	-2,36		
	323	-1,88		
3	293	-4,73	-19,33	-49,82
	303	-4,23		
	313	-3,73		
	323	-3,24		

lnK'nın 1/T'ye karşı çizilen grafiklerinden elde edilen verilere göre oluşturulan Çizelge 7.10 ve Çizelge 7.11'de de görüldüğü gibi, ΔG^0 değeri daima sıfırdan küçük bulunmuştur ve sıcaklık azaldıkça mutlak değeri genelde daha da artmıştır. Bu değer in sıfırdan küçük çıkması ve sayısal olarak da çok büyük olmaması adsorpsiyon işleminin kendiliğinden ve fiziksel olarak gerçekleştiğini bir kez daha kanıtlamıştır. Ayrıca yine aynı çizelgelerden görüldüğü gibi adsorbat miktarı iki katına çıkarıldığı zaman, ΔG^0 değerinin de arttığı görülmüştür. Bu da düşük adsorbat miktarında bu adsorpsiyon işleminin daha çok kendiliğinden gerçekleşme eğiliminde olduğunu göstermiştir. ΔH^0 değeri de her iki adsorban konsantrasyonu için de daima negatif olarak bulunmuştur ve adsorban miktarındaki artışa bağlı olarak adsorpsiyon işlemi daha ekzotermik olarak gerçekleşmiştir. Aynı zamanda sıcaklık arttıkça reaksiyonun ekzotermikliği de azalmıştır. ΔS^0 değeri de her iki adsorban miktarı için negatif bulunmuştur. ΔS^0 değerinin sıfırdan küçük olması, çözelti içinde adsorban yüzeyinde adsorbatların hareketinin daha kısıtlı olmasından kaynaklanmaktadır ve adsorban miktarının artmasından entropi değişiminin çok fazla etkilenmediği söylenebilir.

Pan vd. [73], de, yüksek oranda çapraz bağlı bir polimer olan NDA-701 üzerinde 4-NF'nin adsorpsiyonunda benzer sonuçlar bulmuşlardır. Farklı sıcaklıklar için ΔG^0 değerlerini $-(7,44-7,15)$ kJ mol⁻¹ arasında, ΔH değerini sırasıyla $q_e=400$ mg g⁻¹ için -20,5 ve $q_e=200$ mg g⁻¹ için -24,8 kJ mol⁻¹ ve ΔS değerini ise $q_e=400$ mg g⁻¹, 288K için -46,1 ve 303K için de -43,2 olarak hesaplamışlardır.

7.7 pH'nin Etkisi

Adsorpsiyon işlemi üzerine pH'nin etkisini araştırmak amacıyla 1, 3, 5, 7, 9, 10 ve 11 pH değerlerinde denemeler yapılmıştır. Deneysel koşullar; 2 g L⁻¹ XAD-7, 1X10⁻⁴ mol L⁻¹ 4-NF, 30°C sıcaklık ve 150 rpm karıştırma hızı olacak şekilde belirlenmiştir.



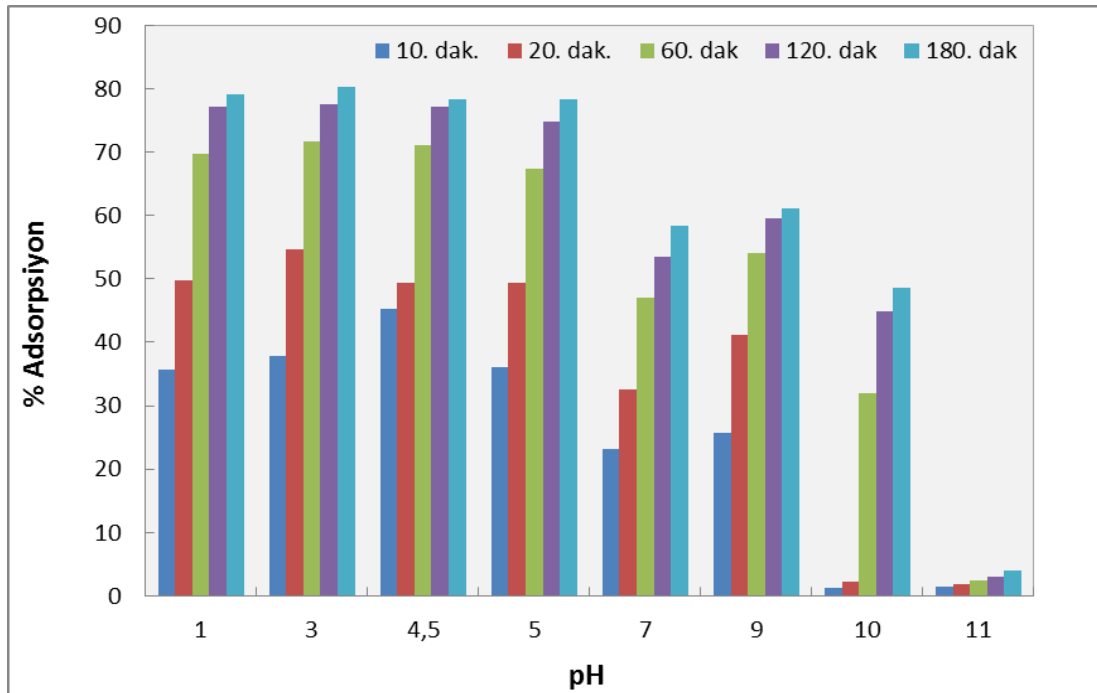
Şekil 7. 24 Adsorpsiyon işlemi üzerine pH'nin etkisi

Şekil 7.24'deki grafik adsorpsiyon işlemi üzerine pH'nin etkisini göstermektedir. Bu grafiğe göre 4-NF'nin XAD-7 reçinesi üzerindeki adsorpsiyonunun en iyi asidik ortamda gerçekleştiği görülmektedir. 1, 3, 4,5 ve 5 pH değerlerinde elde edilen sonuçlar birbirine oldukça yakındır ve adsorpsiyon işleminde bu dört pH değeri arasında % adsorpsiyonun en iyi olduğu değer pH=3'tür. Genel itibariyle pH arttıkça buna bağlı olarak da ortam bazikleştikçe adsorpsiyonun azaldığı görülmüştür. En yüksek pH olarak denenen pH=11'de adsorpsiyon neredeyse olmamıştır. Doğal pH olan 4,5 değerindeki

adsorpsiyon verileri asidik ortamlar olarak denenen pH=1, 3 ve 5’de elde edilen sonuçlara çok yakın olduğundan doğal pH değeri (pH=4,5) optimum pH değeri olarak seçilmiştir ve bütün çalışmalar bu doğal pH değerinde yapılmıştır.

Çizelge 7. 12 Farklı pH’ler için % adsorpsiyon değerleri

pH	10. dak	20. dak	60. dak	120. dak	180. dak
1	35,73	49,87	69,82	77,15	79,19
3	37,84	54,58	71,65	77,58	80,23
4,5	45,24	49,29	71,14	77,18	78,31
5	36,17	49,29	67,43	74,86	78,25
7	23,15	32,47	47,13	53,55	58,29
9	25,75	41,16	54,12	59,49	61,19
10	1,34	2,29	32,04	44,95	48,64
11	1,45	1,89	2,39	3,0	4,0

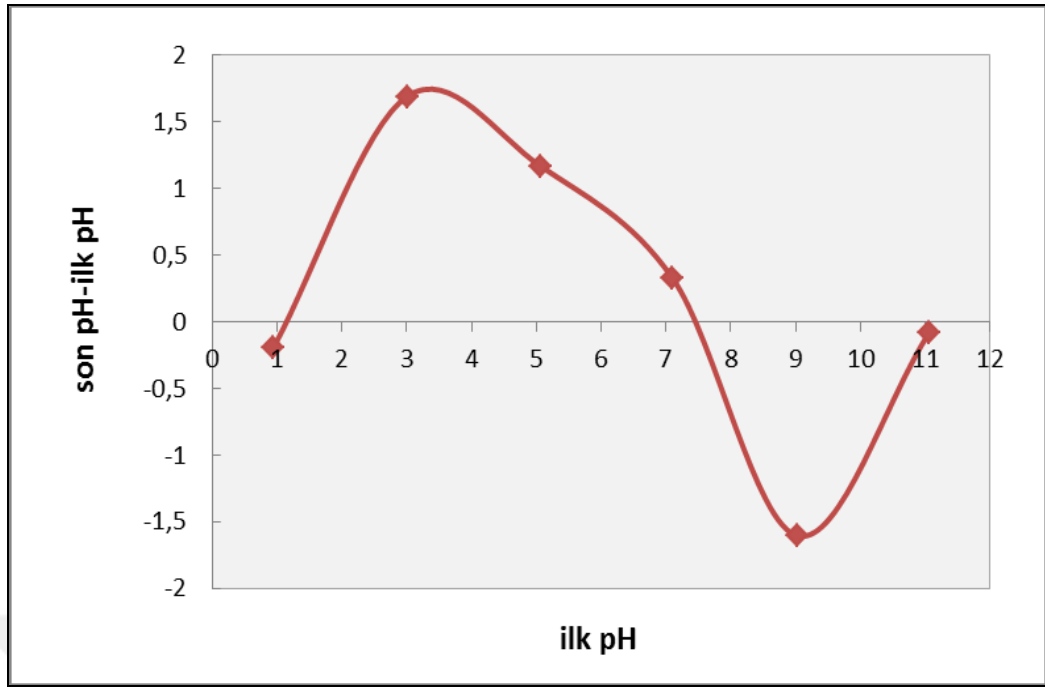


Şekil 7. 25 Farklı temas süreleri için % adsorpsiyon-pH grafiği

Çizelge 7.12'ye göre çizilen Şekil 7.25'de % adsorpsiyonun genellikle pH arttıkça azaldığı görülmektedir. 4-NF'nin Amberlit XAD-7 reçinesi üzerindeki adsorpsiyonu, adsorban ile adsorbat arasındaki elektrostatik etkileşimlerin, hidrofobik-hidrofobik etkileşimlerin ve hidrojen bağının etkisiyle, pH'nin artmasına bağlı olarak azalmıştır. Çünkü pH ağırlıklı olarak, elektronik etkileşimleri etkilemektedir [80]. Genellikle asidik ortamda % adsorpsiyon en fazla iken, kuvvetli bazik ortama doğru yüzde adsorpsiyon belirgin bir şekilde azalmıştır ve pH=11'de neredeyse hiç adsorpsiyon olmamıştır. Benzer bir sonuç, Ku ve Lee [9], tarafından 2-nitrofenolün noniyonik XAD-4 reçinesi üzerindeki adsorpsiyon işleminden de elde edilmiştir. Ku and Lee çalışmasında, pH'ın 9'dan daha büyük olduğu durumlarda 2-nitrofenol adsorpsiyonunun önemli ölçüde azaldığını ve pH=12,5 olan çözeltilerde ise 2-nitrofenol adsorpsiyonunun olmadığını gözlemlemişlerdir. 4-NF, zayıf asidik özellikte olduğundan zayıf asidik pH'larda XAD-7 reçinesi üzerindeki adsorpsiyonu yüksektir. Bu yüzden pH'ın artmasıyla % adsorpsiyon genellikle azalmıştır. Bunun sebebinin de artan pH değerinde, adsorban ile adsorbat arasındaki elektrostatik etkileşimlerden ve 4-NF'nin polar ve zayıf asidik yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir.

7.7.1 Sıfır Yük Noktası

Sıfır yük noktasını belirleyebilmek amacıyla 150 mL 0,1 M KNO_3 çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiden 25'er mL alınıp, 0,1 M HCl veya 0,1 M NaOH çözeltileri yardımıyla 0,1 M KNO_3 çözeltilerinin pH'ı istenilen değerlere ayarlanmıştır. Bu, her biri farklı pH'larda hazırlanan 25 mL, 0,1 M'lık KNO_3 çözeltilerine 2 g L^{-1} XAD-7 reçinesi eklenmiştir ve 24 saat boyunca sabit sıcaklıklı yatay çalkalamalı bir su banyosunda çalkalanmıştır. Bu işlem bittikten sonra, her bir çözeltinin son pH'si yeniden ölçülmüştür. Bir günlük bekleme sonucunda okunan pH değerleri ile başlangıçta okunan pH değerleri arasındaki fark alınarak bulunan değerler, başlangıç pH değerlerine karşılık grafiğe geçirilmiştir. Şekil 7.26'da görüldüğü gibi çizilen eğrinin apsisi kestiği noktadan sıfır yük noktası bulunmuştur.



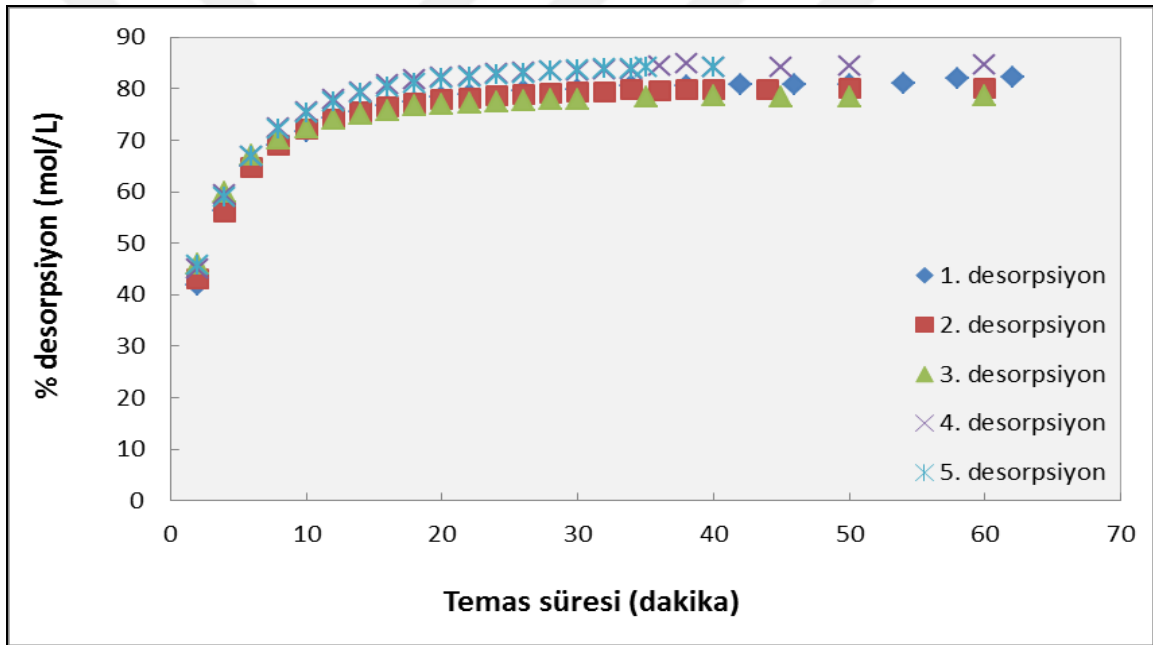
Şekil 7. 26 Sıfır yük noktası grafiği

Sıfır yük noktası, fizikokimyada, çevre ve yüzey biliminde kullanılan, özellikle de adsorpsiyon işlemi ile alakalı önemli bir kavramdır ve yüzey üzerindeki elektriksel yük yoğunluğunun sıfır olduğu durumu ifade etmektedir. Eğer pH değeri sıfır yük noktasından daha düşükse, sistem sıfır yük noktasının altındadır. Sıfır yük noktasının altında asidik su, hidroksit gruplarından daha fazla proton verir. Bu yüzden adsorplayıcı maddenin yüzeyi pozitif yüklüdür ve anyonları çeker. Diğer taraftan pH değeri sıfır yük noktası değerinden daha yüksekse, sistem sıfır yük noktasının üzerindedir ve adsorban yüzeyi negatif yüklüdür ve katyonları çeker [80]. (Şekil 7.26) ile gösterilen grafikten görüldüğü gibi, sıfır yük noktasının yaklaşık değeri $pH=7,5$ 'tir. Çalışmamız için optimum pH olarak belirlediğimiz doğal pH değerinin (4,5), sıfır yük noktasından daha küçük olduğu görülmektedir. Bu yüzden, sistemde adsorban olarak kullandığımız Amberlit XAD-7 reçinesinin yüzeyi pozitif yüklüdür ve anyonları çekmektedir. Başlangıç pH değerinin 7 olduğu çalışma sıfır yük noktasına oldukça yakındır, bu yüzden bu pH değerinde yapılan deneylerde % adsorpsiyon değerinde belirgin bir düşüş gözlenmiştir. 180 dakika süren adsorpsiyon işlemi sonunda, $pH=4,5$ 'da, % adsorpsiyon %78,31 bulunurken bu değer $pH=7$ 'de %58,29 olarak bulunmuştur. $pH=9$ sıfır yük noktasının üzerinde bir değer olduğundan bu pH değerinde % adsorpsiyon $pH=7$ 'ye göre bulunan değerden daha büyük bulunmuştur. $pH=9$ 'da adsorban yüzeyi de negatif

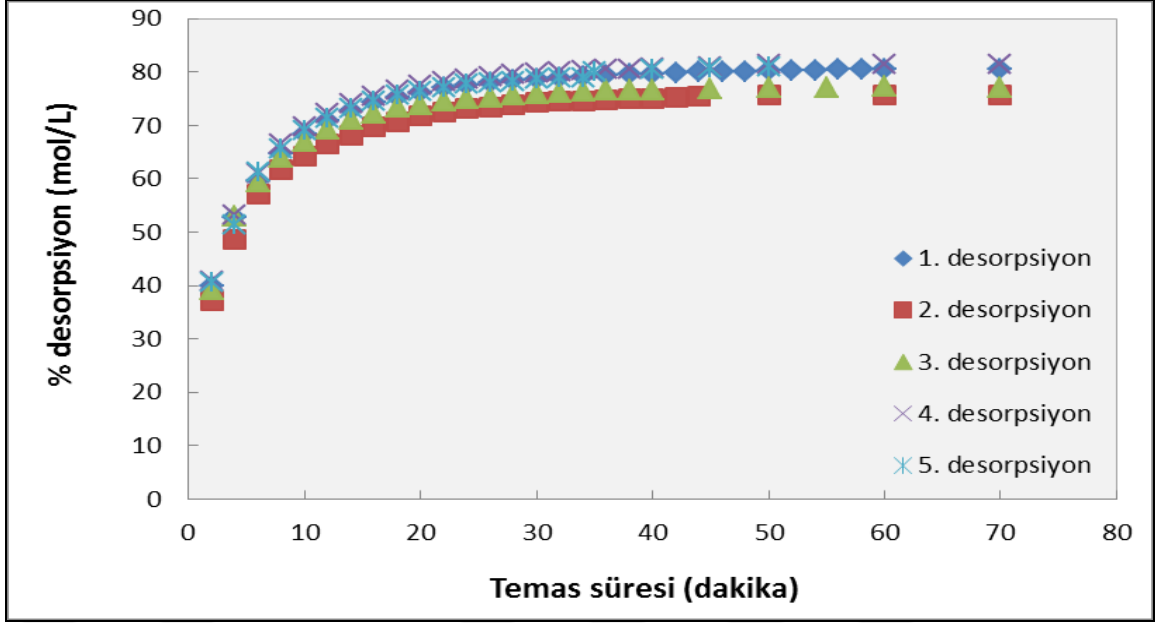
yüklendiğinden adsorban-adsorbat arasındaki etkileşimler artık dipol – dipol etkileşimlerinden uzaklaşacaktır.

7.8 Desorpsiyon Çalışmaları

Desorpsiyon için öncelikli olarak adsorpsiyon işlemi yapılmıştır. Bu işlem, 1×10^{-4} mol L⁻¹ 4-NF ve 3 g L⁻¹ XAD-7 kullanılarak yatay çalkalamalı bir su banyosunda, 20⁰C’de, 150 rpm karıştırma hızında ve doğal pH değerinde 24 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon işlemi; 50’şer mL, 0,01 M ve 0,02 M NaOH çözeltileri kullanılarak yüzeyinde 4-nitrofenolün adsorplandığı reçineyi geri kazanmak için kesikli sistemde sabit sıcaklıklı yatay çalkalamalı bir su banyosu kullanılarak, 20⁰C sıcaklıkta, doğal pH değerinde ve 150 rpm karıştırma hızında yapılmıştır.



Şekil 7.27 0,01 M NaOH kullanılarak yapılan desorpsiyon için temas süresi-% desorpsiyon grafiği



Şekil 7. 28 0,02 M NaOH kullanılarak yapılan desorpsiyon için temas süresi-% desorpsiyon grafiği

Şekil 7.27, 0,01 M NaOH ile yapılan desorpsiyonun temas süresi - % desorpsiyonu, Şekil 7.28 ise 0,02 M NaOH ile yapılan desorpsiyonun temas süresi - % desorpsiyon grafiğini göstermektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi, aynı desorpsiyon çözeltisinden farklı miktarlarda kullanılarak yapılan desorpsiyon çalışmalarından elde edilen % desorpsiyon sonuçları birbirlerine oldukça yakındır. 0,01 M NaOH kullanıldığında ve NaOH'ın miktarı iki katına çıkarıldığında, grafiklerden de görüldüğü gibi, başlangıçta adsorban yüzeyi adsorbat molekülleri ile dolu olduğu için desorpsiyon oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşirken, ilerleyen süreye bağlı olarak, desorpsiyon hızı desorpsiyon çözeltisine geçen adsorbat miktarındaki artışa bağlı olarak, adsorbant molekülleri adsorban yüzeyine geçmek isteyeceğinden, dengeye yaklaşıldıkça azalmaktadır ve bir noktada sabit kalmaktadır. Bu, denge anıdır ve desorpsiyon hızının adsorpsiyon hızına eşit olduğunu ifade etmektedir.

Çizelge 7. 13 0,01 M ve 0,02 M NaOH kullanılarak yapılan 4-NF desorpsiyonu için % adsorpsiyon değerleri

	% adsorpsiyon	
	0,01 M NaOH	0,02 M NaOH
1.adsorpsiyon	92,91	92,91
2.adsorpsiyon	89,00	90,06
3.adsorpsiyon	87,88	85,94
4.adsorpsiyon	89,18	87,18
5.adsorpsiyon	86,48	85,30

Çizelge 7.13 4-NF'nin XAD-7 reçinesi üzerindeki adsorpsiyonundan elde edilen sonuçlarını göstermektedir. İlk yapılan adsorpsiyonda verim oldukça yüksektir ve yüzde adsorpsiyon değeri %92,91 olarak bulunmuştur. Adsorban olarak kullanılan XAD-7 reçinesinin tekrar kullanılabilirliğini araştırmak için, her adsorpsiyon işleminin ardından bir desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu yüzden de, 1. adsorpsiyonu izleyen diğer adsorpsiyon işlemlerinde % adsorpsiyon değerleri az miktarda da olsa azalmıştır. 0,01 M NaOH kullanılarak yapılan desorpsiyon işlemleri sonucunda % adsorpsiyon 5 çevrim sonucunda %6,43 kadar azalırken, 0,02 M NaOH kullanılarak yapılan desorpsiyon işlemleri sonucunda yüzde adsorpsiyon %7,61 kadar azalmıştır. Görüldüğü gibi, bu iki değer birbirine oldukça yakındır ve adsorbanın geri kazanımı % adsorpsiyon değerlerinden de anlaşılacağı üzere oldukça iyidir. Bu da, adsorbanın tekrar tekrar kullanılabilirliğinin bir göstergesidir.

Çizelge 7. 14 0,01 M ve 0,02 M NaOH kullanılarak yapılan 4-NF desorpsiyonu için % desorpsiyon değerleri

	% desorpsiyon	
	0,01 M NaOH	0,02 M NaOH
1.desorpsiyon	81,68	80,61
2.desorpsiyon	80,08	75,81
3.desorpsiyon	78,54	77,16
4.desorpsiyon	84,68	81,62
5.desorpsiyon	84,13	81,01

(Çizelge 7.14), 0,01 M ve 0,02 M NaOH kullanılarak yapılan desorpsiyon işlemlerinin % desorpsiyon sonuçlarını göstermektedir. 0,01 M NaOH kullanılarak yapılan desorpsiyon işleminde yüzde desorpsiyon en fazla % 6,14 kadar azalırken bu fark, 0,02 M NaOH kullanılarak yapılan desorpsiyon işlemi için % 5,81'dir. Her iki çizelgeden de anlaşılacağı gibi, elde edilen sonuçlara göre, desorpsiyon çözeltisi olarak NaOH'ın kullanılması oldukça uygun bir seçim olmuştur. Çünkü adsorban olarak kullandığımız XAD-7 reçinesi polar karakterlidir ve 4-NF ile arasında dipol-dipol etkileşimleri mevcuttur. Bu etkileşimler zayıf olduğundan NaOH çözeltisi bu etkileşimleri kolaylıkla ortadan kaldırmaktadır.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki maddeler ile özetlenebilir:

- Denge temas süresini bulabilmek amacıyla adsorpsiyon işlemine 180 dakika boyunca devam edilmiştir. Adsorpsiyon işlemi başlangıçta hızlı olarak gerçekleşirken, 60 dakikanın sonrasında 4-NF'nin reçine üzerinde adsorplanma yüzdesi gittikçe azalmıştır. 100. dakika sonunda adsorpsiyon yüzdesi % 85,90'a ulaşmıştır, 180. dakikaya gelindiğinde ise geçen 80 dakika boyunca % adsorpsiyon ancak %0,21'lik bir değişme göstermiştir, bu yüzden 100. dakikada adsorpsiyon işleminin dengeye ulaştığı söylenebilir.
- Deneysel çalışmamızda adsorban olarak kullanılan XAD-7 reçinesinin adsorpsiyon üzerine etkisini belirlemek amacıyla 5 farklı adsorban miktarı ($1 - 5 \text{ g L}^{-1}$) ile denemeler yapılmıştır. Adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon yüzdesi artmıştır, fakat artış hızı arasındaki fark oldukça yavaşlamıştır. Bu durumda en yüksek adsorpsiyon 5 g L^{-1} XAD-7 miktarında olurken, adsorban miktarı olarak, 3 g L^{-1} alındığında, % adsorpsiyon değerleri arasındaki fark oldukça küçük olmuştur. Bu yüzden maliyet açısından optimum adsorban miktarı olarak 3 g L^{-1} değerinin alınması daha uygun görülmüştür.
- 4-nitrofenol'ün adsorpsiyon üzerine etkisini belirlemek amacıyla 6 farklı başlangıç konsantrasyonunda ($10, 12, 14, 16, 18$ ve 20) $\times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ denemeler yapılmıştır. 4-NF'nin farklı başlangıç konsantrasyonları ile yapılan deneylerde adsorpsiyon işleminin daima başlangıçta çok hızlı gerçekleştiği

görülmüştür. Adsorbat konsantrasyonu artığında, adsorbat bakımından daha yoğun bir ortam oluştuğundan % adsorpsiyon azalmıştır. İncelenen 6 ayrı başlangıç konsantrasyon değerinde de ilk 100 dakikada adsorpsiyonun % 81-84'ü gerçekleşmiştir.

- Çözeltide gerçekleşen adsorpsiyon işlemleri için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri incelenmiştir. İki izoterm modeli için hesaplanan R^2 değerleri birbirine oldukça yakın bulunmuştur. Freundlich izoterm modelinde adsorpsiyon yoğunluğunu gösteren $1/n$ değeri 0 - 1 aralığında bulunmuştur. Bu da adsorpsiyon işleminin tercihli olarak gerçekleştiğini göstermiştir. Langmuir izoterminden elde edilen K_L değerleri kullanılarak hesaplanan ayrılabilirlik faktörü R_L değerleri de 0,5048-0,6711'dir. R_L için bulunan değerler adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğinin önemli bir delili olmuştur.
- Dört farklı sıcaklık için yapılan denemelerde; başlangıçta tüm sıcaklıklarda adsorpsiyon işlemi hızlı olarak gerçekleşmiştir, ama zaman ilerledikçe sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon yüzdelerinde farklılıklar görülmüştür. Sıcaklık arttıkça birim adsorban başına adsorplanan 4-NF miktarı azalmıştır. Bu da adsorpsiyonun sıcaklığın artması ile azaldığını göstermiştir. Sıcaklığın azalmasıyla adsorpsiyonun artması aynı zamanda bu işlemin ekzotermik bir işlem olduğunun da göstergesidir.
- Adsorpsiyon işlemini kinetik açıdan değerlendirmek için yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve partikül içi difüzyon hız modelleri kullanılmıştır. Gerek R^2 değerlerinin 1'e yakınlığı gerekse deneysel olarak bulunan q_e değerleri ile teorik olarak hesaplanan q_e değerlerinin birbirine çok yakın olmasından dolayı, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeden kinetik modele uyduğu görülmüştür.
- Parçacık içi difüzyon modeli incelendiği zaman ise, adsorpsiyon işleminin 3 adımda gerçekleştiği görülmüştür. k_1 hız sabiti değerleri incelendiğinde birinci basamak en hızlı gerçekleşen adımdır ve parçacık içi difüzyonun en etkili olduğu basamaktır. İkinci ve üçüncü basamaklarda hız sabiti değerinin

düşmesi parçacık içi difüzyonun etkisinin azaldığı anlamına gelmektedir. Ayrıca, grafiklerdeki doğrular orijinden geçmemiştir. Bu da parçacık içi difüzyonun tek başına hız belirleyici basamak olmadığını, aynı zamanda uygulanan diğer kinetik modellerin de adsorpsiyon hızını kontrol ettiğini göstermektedir.

- Arrhenius denklemi kullanılarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır ve değeri $4,064 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjisinin bu kadar küçük olması ($0-88 \text{ kJ mol}^{-1}$), bu adsorpsiyonun daha çok fiziksel bir işlem olduğunun göstergesidir.
- Termodinamik parametreler, ΔH° , ΔS° ve ΔG° , Gibbs ve Van't Hoff eşitliklerinden bulunmuştur. $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ başlangıç 4-NF konsantrasyonu ve 3 g L^{-1} optimum adsorban miktarı için 293 K 'de ΔG° değeri $-5,41 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanırken, 4 farklı sıcaklık değeri için ΔH° değeri, $-20,03 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve ΔS° değeri ise $-49,89 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ olarak bulunmuştur.
- Tüm denemelerde optimum pH değeri olarak doğal pH değeri (4,5) kullanılmıştır.
- Sıfır yük noktasının yaklaşık değeri $\text{pH}=7,5$ olarak bulunmuştur. Çalışmamız için optimum pH olarak belirlediğimiz doğal pH değerinin (4,5), sıfır yük noktasından daha küçük olduğu görülmüştür. Bu yüzden de, sistemde adsorban olarak kullandığımız Amberlit XAD-7 reçinesinin yüzeyi pozitif yüklüdür ve anyonları çekmektedir.
- Desorpsiyon işlemlerinde desorpsiyon çözeltisi olarak $0,01 \text{ M}$ ve $0,02 \text{ M}$ NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Zayıf bazik çözelti, adsorban – adsorbat arasındaki fiziksel etkileşimleri kolayca ortadan kaldırabilmiştir.
- Kesikli sistemde 5 çevrim boyunca yapılan adsorpsiyon – desorpsiyon çalışmaları sonucunda adsorbanın % adsorpsiyonundaki azalma en çok % 7,61 kadar olmuştur.

Sonuç olarak; Kesikli sistemde incelenen 4-NF'nin polar ve yüzey alanı geniş makro gözenekli bir adsorban olan ticari XAD-7 reçinesi üzerindeki adsorpsiyonunun

kendiliğinden gerçekleştiği bulunmuştur. XAD-7 reçinesi toksik özellikteki 4-NF maddesinin sulu ortamdan giderilmesinde kullanılabilecek uygun bir adsorbandır. 5 çevrim şeklinde yapılan adsorpsiyon – desorpsiyon işlemlerinde adsorban maddemizin etkinliğini kaybetmemesi, adsorpsiyon işlemlerinde XAD-7 reçinesinin kullanılabileceğini göstermiştir. Adsorpsiyon işleminin maksimum adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için XAD-7 reçinesinin yüzeyi polar gruplar ile modifiye edilerek daha polar hale getirilebilir. Ayrıca, yapılan adsorpsiyon işleminin endüstriyel olarak da uygulanabilirliğini belirlemek için sürekli sistem çalışmaları denenebilir.



KAYNAKLAR

- [1] Nayak, P.S. ve Singh, B.K., (2007). "Removal of phenol from aqueous solutions by sorption on low cost clay", *Desalination*, 207: 71-79.
- [2] Nakatsuji, Y., Salehi, Z., Kawase, Y., (2015). "Mechanisms for removal of p-nitrophenol from aqueous solution using zero-valent iron", *Journal of Environmental Management*, 152: 183-191.
- [3] Uslu, H. ve Demir, G., (2012). "Investigation of efficiency of amberlite XAD-16 on adsorption of 2,4,6-trinitrophenol (TNP)", *Desalination and Water Treatment*, 39: 88-94.
- [4] Li, A., Zhang, Q., Chen, J., Fei, Z., Long, C., Li, W., (2001). "Adsorption of phenolic compounds on Amberlite XAD-4 and its acetylated derivative MX-4", *Reactive & Functional Polymers*, 49: 225-233.
- [5] Ofomaja, A.E., Unuabonah, E.I., (2013). "Kinetics and time-dependent Langmuir modeling of 4-nitrophenol adsorption onto *Mansonia* sawdust", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44: 566-576.
- [6] Jaerger, S., dos Santos, A., Fernandes, A. N., Almeida, C.A.P., (2015). "Removal of p-Nitrophenol from Aqueous Solution Using Brazilian Peat: Kinetic and Thermodynamic Studies", *Water Air Soil Pollut*, 226-236.
- [7] Kumar, M., Tamilarasan, R., (2013). "Modeling studies: Adsorption of aniline blue by using *Prosopis Juliflora* carbon/Ca/alginate polymer composite beads", *Carbohydrate Polymer*, 92: 2171-2180.
- [8] Abdullah, M.A., Chiang, L., Nadeem, M., (2009). "Comparative evaluation of adsorption kinetics and isotherms of a natural product removal by Amberlite polymeric adsorbents", *Chemical Engineering Journal*, 146: 370-376.
- [9] Ku, Y. ve Lee, K., (2000). "Removal of phenols from aqueous solution by XAD-4 resin", *Journal of Hazardous Materials*, B80: 59-68.
- [10] Huang, J., Jin, X., Deng, S., (2012). "Phenol adsorption on an N-methylacetamide-modified hypercrosslinked resin from aqueous solutions", *Chemical Engineering Journal*, 192: 192-200.

- [11] Huang, J., Yan, C., Huang, K., (2009). "Removal of p-nitrophenol by a water compatible hypercrosslinked resin functionalized with formaldehyde carbonyl groups and XAD-4 in aqueous solution: A comparative study", *Journal of Colloid and Interface Science*, 332: 60-64.
- [12] Ma, Y., Zhou, Q., Li, A., Shuang, C., Shi, Q., Zhang, M., (2014). "Preparation of a novel magnetic microporous adsorbent and its adsorption behavior of p-nitrophenol and chlorotetracycline", *Journal of Hazardous Materials*, 266: 84-93.
- [13] Pan, B., Chen, X., Pan, B., Zhang, W., Zhang, X., Zhang Q, (2006). "Preparation of an aminated macroreticular resin adsorbent and its adsorption of p-nitrophenol from water", *Journal of Hazardous Materials*, B137: 1236-1240.
- [14] Kalaycı, T. ve Bardakçı, B., (2014). "A Spectroscopic Investigation for the Adsorption of 4-nitrophenol onto Synthetic Zeolites¹", *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 50 (6): 709-714.
- [15] Rohm and Haas Company, Amberlite™ XAD-7HP Industrial Grade Polymeric Adsorbent, http://www.dow.com/assets/attachments/business/process_chemicals/amberlite_xad/amberlite_xad7_hp/tds/amberlite_xad7hp.pdf, 27 Nisan 2016.
- [16] Demir, E. ve Yalçın, H., (2014). "Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler", *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7 (2): 70-79.
- [17] Soydan, B.A., Aroğuz, A.Z., Saraç, S.A., Yıldırım, H., Kilislioğlu, A., Bereket, G., (2013). *Fizikokimya Çözümlü ve Yanıtlı Problemleri*, 1.Baskı, Der yayınları, İstanbul.
- [18] Genç, N., (2005). "Applicability of Agricultural By-Product as Adsorbent in Wastewater Treatment", *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 2: 101-116.
- [19] <http://vlab.amrita.edu/>, Comparison between Physisorption and Chemisorption, <http://vlab.amrita.edu/?sub=2&brch=190&sim=606&cnt=1>, 28 Nisan 2016.
- [20] Weber, W.J., (1972). "Physicochemical Processes : For Water Quality Control, Wiley Interscience", NY: 199-255.
- [21] Mukherjee, S., Kumar, S., Misra, A.K., Fan, M., (2007). "Removal of Phenols from Water Environment by Activated Carbon, Bagasse, Ash and Wood Charcoal", *Chemical Engineering Journal*, 129: 133-142.
- [22] Othmer, K., (2008). "Separation Technology, Vol.1, Second Edition, John Wiley&Sons", USA. 85-156.
- [23] Mall, I.D., Srivastava, V.C., Agarwal N.K., (2006). "Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash –kinetic study and equilibrium isotherm analyses", *Dyes and Pigments*, 69: 210-223.

- [24] Bayazit, Ş.S., (2011). Çevresel Kirletici Metallerin Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [25] Shah B.A. ve Mistry C.B., (2013). "Solid Phase Extraction of Phenol on Zeolitic Material: Batch Sorption and Column Dynamics", Separation Science and Technology, 48 (11): 1717-1728.
- [26] Pan, B., Zhang, W., Zhang, Q., Zheng, S., (2008), "Adsorptive removal of phenol aqueous phase by using a porous acrylic ester polymer", Journal of Hazardous Materials, 157: 293-299.
- [27] Duran, C., Özdeş, D., Gündoğdu, A., Şentürk H.B., (2011). "Kinetics and Isotherm Analysis of Basic Dyes Adsorption onto Almond Shell (*Prunus dulcis*) as a Low Cost Adsorbent, Journal of Chemical and Engineering Data, 56: 2136-2147.
- [28] Ho, Y.S., McKay, G., (1998). "Sorption of dye from aqueous solution by peat", Chemical Engineering Journal, 70 (2): 115–124.
- [29] Ho, Y.S., McKay, G., (2000). "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat", Water Res., 34 (3): 735–742.
- [30] Edebali, S., Pehlivan, E., (2014). "Evaluation of Cr(III) by ion-exchange resins from aqueous solution: equilibrium, thermodynamics and kinetics", Desalination and Water Treatment, 52: 7143–7153.
- [31] Unuabonaha, E.I., Adebowaleb, K.O., Dawodu, F.A, (2008). "Equilibrium, kinetic and sorber design studies on the adsorption of Aniline blue dye by sodium tetraborate modified Kaolinite clay adsorbent" Journal of Hazardous Materials, 157: 397–409.
- [32] Yakout, S.M. ve Elsherif E., (2010). "Batch kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of strontium from aqueous solutions onto low cost rice-straw based carbons, Carbon – Science and Technology, 1: 144 – 153.
- [33] Fil, B.A., Yılmaz, M.T., Bayar, S., Elkoca, M.T., (2014). "Investigation of Adsorption of the Dyestuff Astrazon Red Violet 3RN (Basic Violet 16) on Montmorillonite Clay", vBrazilian Journal of Chemical Engineering, 31 (01): 171 – 182.
- [34] Foo, K.Y., Hameed, B.H, (2012). "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems", Chemical Engineering Journal, 156: 2-10.
- [35] Berkem, A.R., Baykut, S., Berkem, L.M., (1994). Fizikokimya, 2, 1.baskı, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- [36] Li, P., Su, Y., Wang, Y., Liu, B., Sun, L., (2010). "Bioadsorption of methyl violet from aqueous solution onto Pu-erh tea powder", Journal of Hazardous Materials, 179: 43–48.

- [37] Amandeep, K., Gu, S., Gu, L., (2013). "Adsorption/Desorption Characteristics and Separation of Anthocyanins from Muscadine (*Vitis rotundifolia*) Juice Pomace by Use of Macroporous Adsorbent Resins", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61: 1441–1448.
- [38] Lin, S. ve Juang, R., (2009). "Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review", *Journal of Environmental Management*, 90: 1336–1349.
- [39] Smith, J.M., (1970). *Chemical Engineering Kinetics*, 2.nd ed., Kogakusha, Japonya, 541.
- [40] Treybal, R.E., (1981). *Mass Transfer Operations*, Mc Graw-Hill, Singapore, 240.
- [41] Sepulveda, L.A. ve Santana, C.C., (2013). "Effect of solution temperature, pH and ionic strength on dye adsorption onto Magellanic peat", *Environmental Technology*, 34 (8): 967–977.
- [42] Xu, D., Tan, X.L., Chen, C.L., Wang X.K., (2008). "Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature", *Applied Clay Science*, 41: 37-46.
- [43] Greluk, M. ve Hubicki Z., (2010). "Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of Reactive Black 5 removal by acid acrylic resins", *Chemical Engineering Journal*, 162: 919-926.
- [44] Tang, D., Zheng, Z., Lin, K., Luan, J., Zhang, J., (2007). "Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions onto activated carbon fiber", *Journal of Hazardous Materials*, 143: 49-56.
- [45] Yaneva, Z.L. ve Georgieva, N.V., (2012). "Insights into Congo Red Adsorption on Agro-Industrial Materials-Spectral, Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic, Dynamic and Desorption Studies. A Review", *International Review of Chemical Engineering*, 4 (2): 127-146.
- [46] Aladağ, E., Fil, B.A., Boncukçuoğlu R., Sözüdoğru, O., Yılmaz, A.E., (2014). "Adsorption of Methyl Violet Dye, A Textile Industry Effluent onto Montmorillonite—Batch Study, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 35: 1737–1744.
- [47] Booth, G., (1991). Nitro compounds, aromatic, In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, VCH VerlagsGmbH, Vol. A17, Weinheim: 411–455.
- [48] Liu, B., Yang, F., Zou, Y., Peng, Y., (2014). "Adsorption of Phenol and p-Nitrophenol from Aqueous Solutions on Metal–Organic Frameworks: Effect of Hydrogen Bonding", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59: 1476–1482.
- [49] United States Environmental Protection Agency, EPA, National Pesticide Survey 4-Nitrophenol, <http://nepis.epa.gov>, 27 Mart 2016.
- [50] Sigma-Aldrich, 4-Nitrophenol, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/fluka/73560?lang=en®ion=TR>, 27 Mart 2016.

- [51] Wikipedia, 4-Nitrophenol, <https://en.wikipedia.org/wiki/4-Nitrophenol>, 27 Mart 2016.
- [52] Sax, N.I., Lewis, R.J., (1987). Hawley's condensed chemical dictionary, 11th ed. New York, NY.
- [53] Thompson, M.J., Ballinger, L.N., Cross, S.E., Roberts, M.S., (1996). "Highperformance liquid chromatographic determination of phenol, 4nitrophenol, beta-naphthol and a number of their glucuronide and sulfate conjugates in organ perfusate", Journal of chromatography, B677: 117–122.
- [54] United States Environmental Protection Agency, EPA, 4-Nitrophenol, <https://www3.epa.gov/airtoxics/hlthef/nitrophe.html#ref1>, 27 Mart 2016.
- [55] GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), (1992). Toxicological profile for nitrophenols: 2-nitrophenol and 4-nitrophenol, Atlanta.
- [56] Ahmaruzzamam, M.D., (2008). "Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review", Advances in Colloid and Interface Science, 143: 48-67.
- [57] Khalid, M., Joly, G., Renaud, A., Magnoux P., (2004). "Removal of phenol from water by adsorption using zeolites, Industrial and Engineering Chemistry Research, 43: 5275-5280.
- [58] Balıkesir Üniversitesi, Adsorban nedir, Hangi özelliklere sahiptir, Endüstride kullanılan adsorbanlar ve bunların özellikleri nelerdir, w3.balikesir.edu.tr/~ozkan/ads/adsorpsiyon05.pps, 6 Mayıs 2016.
- [59] Uğurlu, A., Salman, B., (1998). "Phosphorus removal by fly ash", Environment International, 24: 911–918.
- [60] Uğurlu, M., Gürses, A., Yalçın, M., (2003). "Uçucu kül kullanılarak bazı inorganik iyonların kağıt atık sularından giderimi", Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 15: 223–231.
- [61] Kunin, R., (1976). "The use of macroreticular polymeric adsorbents for the treatment of waste effluents", Pure and Applied Chemistry, 46: 205-211.
- [62] Tsyurupa, M.P., Maslova, L.A., Andreeva, A.I., Mrachkovskaya, T.A., Davankov, V.A., (1995). "Sorption of organic compounds from aqueous media by hypercrosslinked polystyrene sorbents 'Styrosorb'", Reactive Polymers, 25: 69-78.
- [63] Okay, O., (2000). "Macroporous copolymer networks", Progress In Polymer. Science, 25: 711-779.
- [64] Sciencepaper Online, Applications of Porous Resin Sorbents in Industrial Wastewater Treatment and Resource Recovery, <http://www.paper.edu.cn/en>, 20 Mart 2016.

- [65] Ferraro, V., Cruz, I.B., Jorge, R.F., Pintado, M.E., (2013). "Effects of Physical Parameters onto Adsorption of the Borderline Amino Acids Glycine, Lysine, Taurine, and Tryptophan upon Amberlite XAD-16 Resin", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58: 707–717.
- [66] Juang, R.S. ve Shiau, J.Y., (1999). "Adsorption isotherms of phenols from water onto macroreticular resins", *Journal of Hazardous Materials*, B70: 171-183.
- [67] Trochimczuk, A.W., Streat, M., Kolarz B.N., (2001). "Highly polar polymeric sorbents characterization and sorptive properties towards phenol and its derivatives", *Reactive and Functional Polymers*, 46: 259-271.
- [68] Liu, L., Li, W., Liu, Q., (2014). "Recent development of antifouling polymers: Structure, evaluation, and biomedical applications in nano/micro-structures", *Wiley Interdisciplinary Reviews - Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 6: 599–614.
- [69] Cotoruelo, L.M., Marques, M.D., Diaz, F.J., Mirasol, J.R., Rodriguez, J.J., Cordero, T., (2012). "Adsorbent ability of lignin-based activated carbons for the removal of p-nitrophenol from aqueous solutions", *Chemical Engineering Journal*, 184: 176-183.
- [70] Ely, A., Baudu, M., Kankou, M.O.S.A.O., Basly, J., (2011). "Copper and nitrophenol removal by low cost alginate/Mauritanian clay composite beads", *Chemical Engineering Journal*, 178: 168-174.
- [71] Hong, C., Zhang W., Pan, B., Lv, L., Han, Y., Zhang, Q., (2009). "Adsorption and desorption hysteresis of 4-nitrophenol on a hyper-cross-linked polymer resin NDA-701", *Journal of Hazardous Materials*, 168: 1217-1222.
- [72] Erdem, M., Yüksel, E., Tay, T., Çimen, Y., Türk, H., (2009). "Synthesis of novel methacrylate based adsorbents and their sorptive properties towards p-nitrophenol from aqueous solutions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 333: 40-48.
- [73] Pan, B., Du, W., Zhang, W., Zhang, X., Zhang, Q., Pan, B., Lv, L., Zhang, Q., Chen, J., (2007). "Improved Adsorption of 4-Nitrophenol onto a Novel Hyper-Cross-Linked Polymer", *Environmental Science & Technology*, 41: 5057-5062.
- [74] 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 macroporous polymer and its aminated derivative: isotherm analysis", *Journal of Hazardous Materials*, B121: 233-241.
- [75] Chern, J., ve Chien, Y., (2002). "Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves", *Water Research*, 36: 647-655.
- [76] Sigma-Aldrich, Amberlite XAD7HP, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/xad7?lang=en®ion=TR>, 7 Mayıs 2016.

- [77] Hameed, B.H., (2008). "Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste", *Journal of Hazardous Materials*, 154: 204-212.
- [78] Lu, M., Cheng, Y., Pan, S., Wei, G., (2016). "Batch adsorption of p-nitrophenol by ZSM-11: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies", *Desalination and Water Treatment*, 57: 3029–3036.
- [79] Abdel-Ghani, N.T., Rawash, E.S.A., El-Chaghaby, G.A., (2016). "Equilibrium and kinetic study for the adsorption of p-nitrophenol from wastewater using olive cake based activated carbon", *Global Journal of Environmental Science and Management*, 2 (1): 11-18.
- [80] Kooh, M.R.R., Lim, L.B.L., Dahri M.K., Lim, L.H., Bandara, J.M.R.S., (2015). "Azolla pinnata: An Efficient Low Cost Material for Removal of Methyl Violet 2B by Using Adsorption Method", *Waste Biomass Valor*, 6: 547–559.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Özge YILDIRIM
Doğum Tarihi ve Yeri :01.01.1991 / İstanbul-Fatih
Yabancı Dili :İngilizce
E-posta :ozgeeyldrmm@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2016
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Lise	Fen Bilimleri	Hüseyin Bürge Anadolu Lisesi	2009

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2015-2016	Yıldız Teknik Üniversitesi	Asistan Öğrenci
2014	Şehit Öğr. Mustafa Gümüş Ortaokulu	Stajyer
2013	Abdi İbrahim İlaç Sanayi ve Tic A.Ş.	Stajyer

YAYINLARI

Bildiri

1. Yıldırım, Ö., San, N., (2016). "Sulu Çözeltilerde XAD-7 Reçinesi Üzerinde 4-Nitrofenolün Adsorpsiyonunun DeneySEL Olarak İncelenmesi", 8. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 30 Mayıs-3 Haziran 2016, Isparta.
2. San, N., Kaya, D., Yıldırım, Ö., & Büyükpınar, Ç. (2014). "Üç Farklı Amberlit Reçine Üzerinde Anilin Mavisi Boyar Maddesinin Adsorpsiyon Karakteristiğinin İncelenmesi", IV. Fiziksel Kimya Günleri, 5-8 Haziran 2014, Pamukkale, Denizli.

