

T.C
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIK SULARDA FENOLİK KİRLİLİKLERİN
GİDERİLMESİ İÇİN KİTOSAN KAPLI MANYETİK NANO
BOYUTLU KATI EKSTRAKTANT HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU

Erdal ERTAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR

Haziran-2015

T.C. DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DİYARBAKIR

Erdal ERTAŞ tarafından yapılan “Atık Sularda Fenolik Kirliliklerin Giderilmesi için Kitosan Kaplı Manyetik Nano Boyutlu Katı Ekstraktant Hazırlanması ve Karakterizasyonu” konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Mehmet YAMAN

Üye : Prof. Dr. Ömer YAVUZ

Üye : Doç. Dr. Bilsen TURAL (Danışman)

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 15/06/2015

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

...../...../.....

Doç.Dr. Mehmet YILDIRIM

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam sırasında fikirleriyle yol gösteren, yardımlarını, zamanını ve hoşgörüsünü hiçbir zaman eksik etmeyen, sıcak ve sevecen tavırlarıyla çalışmalarımın her aşamasında değerli önerileri ve eleştirileri ile beni yönlendiren değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Bilsen TURAL'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam sırasında engin akademik bilgisi ve tecrübesini benimle paylaşarak, bana her konuda yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Servet TURAL'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini gördüğüm aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından yurt içi lisansüstü burs programı kapsamında yürütülmekte olan, yurt içi öncelikli alanlara ve sanayiye yönelik yüksek lisans teşvik bursları (2210-C) programından burs desteği aldığım (No:649B021310655) TÜBİTAK'na teşekkür ederim.

Yüksek lisans tezimi 13-ZEF-85 nolu proje ile destekleyen Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na (DÜBAP)'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	VI
ABSTRACT.....	VII
ÇİZELGE LİSTESİ.....	VIII
ŞEKİL LİSTESİ.....	IX
KISALTMA VE SİMGELER.....	XI
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Nanoteknolojinin Tanımı.....	3
1.2. Nanoteknolojin Bilimsel Yaklaşımları.....	5
1.2.1 Yukarıdan-Aşağıya (Top-Down) Yaklaşımı.....	5
1.2.2 Aşağıdan-Yukarıya (Bottom-Up) Yaklaşımı.....	5
1.3. Nanoparçacıklar.....	6
1.3.1. Nanoparçacıkların önemi.....	6
1.3.2. Nanoparçacıkların Sentezlenme Yöntemleri.....	7
1.3.2.1. Mekanik öğütme.....	7
1.3.2.2. Lazerle Eritme Yöntemi.....	8
1.3.2.3. Kimyasal Çöktürme Yöntemi.....	8
1.3.2.4. Hidrotermal Yöntemi.....	8
1.3.2.5. Sol-Jel Yöntemi.....	8
1.3.2.6. Mikro emülsiyon.....	9
1.3.2.7. Ortak çöktürme.....	9
1.3.3. Manyetik nanoparçacıklar.....	10
1.4. Manyetizma.....	11
1.4.1. Diamanyetizma.....	11
1.4.2. Paramanyetizma.....	12
1.4.3. Ferromanyetizma.....	12
1.4.4. Antiferromanyetizma.....	13
1.4.5. Ferrimanyetizma.....	14

1.4.6.	Süperparamanyetizma.....	15
1.4.7.	Demir Oksitler.....	18
1.4.7.1.	Manyetit.....	19
1.5.	Su kirliliği.....	21
1.6.	Fenoller Hakkında Genel Bilgi.....	25
1.6.1.	Fenolün bileşiğine genel bakış.....	25
1.6.1.1.	Fenolün fiziksel özellikleri.....	25
1.6.1.2.	Fenolün kimyasal özellikleri.....	27
1.6.1.3.	Fenol kaynakları.....	28
1.6.1.4.	Fenolün kullanım alanları.....	28
1.6.1.4.	Fenolün canlılar üzerindeki etkileri.....	29
1.6.2.	Klorofenoller.....	30
1.6.2.1.	Klorofenollerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	31
1.6.2.2.	Klorofenollerin kaynakları.....	33
1.6.2.3.	Klorofenollerin kullanım alanları	33
1.7.	Fenolik Kirlilikleri Giderim Yöntemleri	34
1.7.1.	Ekstraksiyon.....	34
1.7.2.	Elektrokoagülasyon.....	34
1.7.3.	Biyolojik Yöntemler.....	35
1.7.3.1.	Fenolik bileşiklerin mikrobiyal giderimi.....	35
1.7.3.2.	Fenolik Bileşiklerin enzimatik giderimi.....	35
1.7.4.	Elektron-Fenton metodu.....	36
1.7.5.	İleri oksidasyon prosesleri.....	37
1.7.6.	Adsorpsiyon.....	38
1.8.	Kitosan.....	39
1.8.1.	Kitosanın Özellikleri.....	42
1.8.1.1.	Deasetillenme derecesi.....	42
1.8.1.2.	Molekül ağırlığı.....	42
1.8.1.3.	Viskozite.....	43
1.8.1.4.	Çözünürlük.....	43
1.8.2.	Kitosanın uygulama alanları.....	44
1.9.	Adsorpsiyon.....	46

1.9.1.	Adsorpsiyon Türleri.....	47
1.9.1.1.	Fiziksel adsorpsiyon	47
1.9.1.2.	Kimyasal adsorpsiyon.....	47
1.9.1.3.	İyonik (Değişim) adsorpsiyon.....	49
1.9.2.	Adsorpsiyon işleminin kullanıldığı yerler.....	49
1.9.3.	Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	49
1.9.3.1.	Adsorbentin yüzey alanı.....	50
1.9.3.2.	Adsorbentin gözenek büyüklüğü	50
1.9.3.3.	Adsorbatın çözünürlüğü.....	50
1.9.3.4.	Adsorbatın molekül büyüklüğü	51
1.9.3.5.	Adsorbatın iyon yükü	51
1.9.3.6.	Çözeltilinin pH değeri	51
1.9.3.7.	Sıcaklık	51
1.9.3.8.	Basınç	51
1.9.3.9.	Adsorbatın Diğer Özellikleri	51
1.9.4.	Adsorpsiyon İzotermi.....	52
1.9.4.1.	Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	52
1.9.4.2.	Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	54
2.	ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	55
3.	MATERYAL VE METOT.....	63
3.1.	Materyal.....	63
3.1.1.	Kimyasallar.....	63
3.1.2.	Cihazlar ve gereçler	64
3.2.	Metot.....	65
3.2.1	Manyetit (Fe_3O_4) nanoparçacıkların sentezlenmesi.....	65
3.2.2	Kitosanın hazırlanması.....	66
3.2.3	Manyetik nanoparçacıkların kitosan ile kaplanması.....	66
3.2.4	Fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol çözeltilerinin hazırlanması.....	67
3.2.4.1.	Fenol çözeltisinin hazırlanması.....	67
3.2.4.2.	2-Klorofenol çözeltisinin hazırlanması.....	67
3.2.4.3.	4-Klorofenol çözeltisinin hazırlanması.....	68
3.2.4.4.	Analiz yöntemleri.....	68

3.2.5	Adsorpsiyon Çalışmaları.....	68
3.2.5.1	pH etkisinin belirlenmesi.....	69
3.2.5.2	Adsorbent miktarı etkisinin belirlenmesi.....	69
3.2.5.3	Başlangıç derişim etkisinin belirlenmesi.....	69
3.2.5.4	Temas süresi etkisinin belirlenmesi.....	70
3.2.6.	Fe ₃ O ₄ ve Fe ₃ O ₄ -Kitosan Nanoparçacıklarının Karakterizasyonu.....	70
3.2.6.1.	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR).....	70
3.2.6.2.	Titreşimli Örnek Manyetometrisi (VSM)	70
3.2.6.3.	Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM).....	70
3.2.6.4.	Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM).....	70
3.2.6.5.	Dinamik Işık Saçılımı (DLS)	71
3.2.6.6.	Termogravimetrik Analiz (TGA).....	71
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	73
4.1.	Fe ₃ O ₄ ve Fe ₃ O ₄ -Kitosan Nanoparçacıklarının Karakterizasyonu.....	73
4.1.1.	Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR).....	73
4.1.2.	Titreşimli örnek manyetometrisi (VSM).....	75
4.1.3.	Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM).....	78
4.1.4.	Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	79
4.1.5.	Dinamik ışık saçılımı (DLS).....	81
4.1.6.	Termogravimetrik analiz (TGA).....	82
4.2.	Fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol Adsorpsiyon Çalışmaları.....	84
4.2.1.	Başlangıç derişiminin adsorpsiyona etkisi.....	84
4.2.2.	Adsorbent miktarının adsorpsiyona etkisi.....	86
4.2.3.	pH değerin adsorpsiyona etkisi.....	88
4.2.4.	Temas süresinin adsorpsiyona etkisi.....	89
4.3.	İzoterm İncelemeleri.....	92
4.3.1.	Fenol için izoterm incelemeleri.....	92
4.3.2.	2-Kloroenol için izoterm incelemeleri.....	93
4.3.3.	4-Kloroenol için izoterm incelemeleri.....	94
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	97
6.	KAYNAKLAR	101
	ÖZGEÇMİŞ	121

ÖZET

ATIK SULARDA FENOLİK KİRLİLİKLERİN GİDERİLMESİ İÇİN KİTOSAN KAPLI MANYETİK NANO BOYUTLU KATI EKSTRAKTANT HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Erdal ERTAŞ

Danışman: Doç.Dr. Bilsen TURAL

2015

Bu çalışmada, manyetik ayırma tekniği kullanılarak, canlılar için zararlı ve toksik etkisi olan fenol ve türevlerinin atık sulardan giderilmesi için manyetik kitosan nanoparçacıkları sentezlenmiştir. Sentezlenen manyetik kitosan nanoparçacıklar, Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR), geçirimli elektron mikroskopisi (TEM), taramalı elektron mikroskobu (SEM), dinamik ışık saçılımı (DLS), titreşimli örnek manyetometrisi (VSM) ile karakterize edilmiştir. Nanoparçacık boyutlarının 9 ile 13 nm arasında olduğu ve aglomerat boyutlarında 500 ile 1000 nm arasında değiştiği, kütlece % 21,1 kitosan içerdikleri, doyum mıknatıslanmalarının 55.0 emu/g olduğu ve süperparamanyetik özellik gösterdikleri belirlenmiştir. Kitosan kaplı manyetik nanoparçacıklar sulu çözeltilerden, fenol ve fenolik bileşiklerin uzaklaştırılması için etkili bir sorbent olarak başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Sonuçlar, adsorpsiyonun temas süresi, başlangıç pH'ı, adsorbent dozu ve adsorbatların başlangıç derişimleri gibi parametrelerden etkilendiğini göstermiştir. İzoterm incelemelerine göre adsorpsiyonun Freundlich ve Langmuir izoterm modellerinden daha çok Freundlich'e uyduğu, 25 °C' de maksimum adsorpsiyon kapasitesinin fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol için sırasıyla 196,08, 243,90 ve 322,58 mg/g olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Fenol, 2-klorofenol, 4-klorofenol, Kitosan, Manyetik kitosan, Magnetik ayırma, Atık su, Fenol uzaklaştırılması

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CHITOSAN COATED MAGNETIC SOLID EXTRACTANT OF NANOSIZE FOR THE REMOVAL OF PHENOLIC POLLUTION IN WASTEWATER

MSc Thesis

Erdal ERTAŞ

Supervisor Asist: Doç.Dr. Bilsen TURAL

2015

The objective of this study is the effect of harmful and toxic materials to living creatures, phenol, and derivatives for elimination of magnetic separation technique of waste water is to be used. Chitosan-coated magnetic nanoparticles was successfully synthesized and implemented as an effective sorbent for the removal of phenol compounds from aqueous solution. Synthesized magnetic chitosan nanoparticles was characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), transmission electronmicroscopy (TEM), scanning electron sicroscope (SEM), dynamic light scattering (DLS) and vibrating sample magnetometry (VSM). The mass content of chitosan on magnetic Fe_3O_4 -chitosan nanoparticles was estimated % 21.1. The saturation magnetization Fe_3O_4 -chitosan nanoparticles were found to be 55.0 emu/g and the resulsts indicated that these nanoparticles are superparamagnetic. Adsorption characteristics of phenolic compounds from aqueous solution on to magnetic chitosan have been studied and results indicated that the adsorption capacities were affected by initial pH values, initial concentration of adsorbates, dosage of adsorbent and contact time. It was shown that Freundlich model is well suited the adsorption of phenol, 2-chlorophenol, and 4-chlorophenol and the maximum adsorption capacities were calculated as 196.08, 243.90 and 322.58 mg/g, respectively.

Key Words: Phenol, 2-chlorophenol,4-chlorophenol, chitosan, mangetic chitosan, magnetic separation, waste water, phenol removal

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No		Sayfa
Çizelge 1.1.	Bazı ferromanyetik maddelerin Curie sıcaklıkları	13
Çizelge 1.2.	Antiferromanyetik maddelerin Neel sıcaklıkları	14
Çizelge 1.3.	Demir oksihidroksit ve Demir oksit türleri	18
Çizelge 1.4.	Manyetit ve Maghemitin fiziksel özellikleri	19
Çizelge 1.5.	Fenolün fiziksel özellikleri	26
Çizelge 1.6.	Bazı fenol bileşiklerinin fiziksel özellikleri	27
Çizelge 1.7.	Klorofenollerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	32
Çizelge 1.8.	İleri oksidasyon işlemleri (AOP) sistemlerinin tipik bir listesi	37
Çizelge 1.9.	Kitosanın bazı fiziksel özellikleri	41
Çizelge 1.10.	Kitosanın farklı asitlerdeki çözünme durumları	43
Çizelge 1.11.	Kitosanın başlıca kullanım alanları	44
Çizelge 1.11.	Kitosanın başlıca kullanım alanları (devamı)	45
Çizelge 1.12.	Farklı ara yüzeylerde meydana adsorpsiyon türleri	46
Çizelge 1.13.	Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	48
Çizelge 4.1.	Fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol'ün adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	90
Çizelge 4.2.	Langmuir ve Freundlich İzoterm sabitleri	95
Çizelge 5.1.	Çeşitli adsorbentler tarafından fenolik bileşiklerin adsorpsiyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesi	99

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No		Sayfa
Şekil 1.1.	Değişik Uzunluk Ölçüleri	4
Şekil 1.2.	Dış manyetik alana uygulandığında diyamanyetik malzemelerde manyetik momentlerin değişimi	11
Şekil 1.3.	Uygulanan dış alana bağlı olarak paramanyetik maddelerdeki manyetik momentlerin değişimi	12
Şekil 1.4.	Ferromanyetik maddelerdeki manyetik momentlerin değişimi	13
Şekil 1.5.	Antiferromanyetik maddelerdeki manyetik momentlerin dizilimi	14
Şekil 1.6.	Ferrimanyetik maddelerde manyetik momentlerin dizilimi	15
Şekil 1.7.	Ferromanyetik bir malzemenin manyetik alana karşı mıknatıslanma eğrisi	17
Şekil 1.8.	Süperparamanyetik nanoparçacıkların mıknatıslanmasının uygulanan manyetik alanla değişimi	17
Şekil 1.9.	Fenol bileşiğinin şematik gösterimi	25
Şekil 1.10.	Kitinin Yapısı	39
Şekil 1.11.	Kitosanın Yapısı	39
Şekil 1.12.	Moleküllerin katı yüzey üzerine fiziksel adsorpsiyonunun temsili gösterimi	47
Şekil 1.13.	Moleküllerin katı yüzey üzerine kimyasal adsorpsiyonunun temsili gösterimi	48
Şekil 3.1.	Fe ₃ O ₄ nanoparçacıklarının sentezi	65
Şekil 3.2.	Fe ₃ O ₄ -Kitosan (Fe ₃ O ₄ -KS) nanoparçacıkların mıknatıs yardımıyla ayrılması	66
Şekil 3.3.	Fe ₃ O ₄ nanoparçacıkların kitosan ile kaplanması	67
Şekil 3.4.	Fe ₃ O ₄ -KS nanoparçacıkları kullanılarak fenolik bileşiklerin giderimde işlem basamakları	68
Şekil 4.1.	FTIR spektrumları	74
Şekil 4.2.	Fe ₃ O ₄ 'ün manyetik alana karşı mıknatıslanma eğrisi	75
Şekil 4.3.	Fe ₃ O ₄ -KS'nin manyetik alana karşı mıknatıslanma eğrisi	76
Şekil 4.4.	Fe ₃ O ₄ -KS ait TEM görüntüsü	78
Şekil 4.5.	Fe ₃ O ₄ -KS yüzey SEM görüntüsü	79
Şekil 4.6.	Fe ₃ O ₄ -KS yüzey SEM görüntüsü	80
Şekil 4.7.	Fe ₃ O ₄ ve Fe ₃ O ₄ -KS taneciklerinin büyüklük dağılım grafiği	81
Şekil 4.8.	Fe ₃ O ₄ ve Fe ₃ O ₄ -KS nanopartiküllerin TGA termogramları	82
Şekil 4.9.	Fenol'ün Fe ₃ O ₄ -KS üzerindeki adsorpsiyon izotermi	84

ŞEKİL LİSTESİ (devamı)

Şekil No		Sayfa
Şekil 4.10.	2-Klorofenol'ün Fe_3O_4 -KS üzerindeki adsorpsiyon izotermi	85
Şekil 4.11.	4-Klorofenol'ün Fe_3O_4 -KS üzerindeki adsorpsiyon izotermi	85
Şekil 4.12.	Fenol'ün adsorpsiyon kapasitesitelerinin değişen Fe_3O_4 -KS absorbent miktarlarına karşı grafiği	86
Şekil 4.13.	2-Klorofenol'ün adsorpsiyon kapasitesitelerinin değişen Fe_3O_4 -KS absorbent miktarlarına karşı grafiği	87
Şekil 4.14.	4-Klorofenol'ün adsorpsiyon kapasitesitelerinin değişen Fe_3O_4 -KS absorbent miktarlarına karşı grafiği	87
Şekil 4.15.	Fenol, 2-klorofenol ve 4-Klorofenol adsorpsiyon kapasitesitelerinin değişen pH değerlerine karşı grafiği	89
Şekil 4.16.	Fenol'ün adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	90
Şekil 4.17.	2-klorofenol'ün adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	91
Şekil 4.18.	4-klorofenol'ün adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	91
Şekil 4.19.	Fe_3O_4 -KS adsorbenti ile fenol adsorpsiyonu; Langmuir adsorpsiyon izotermi	92
Şekil 4.20.	Fe_3O_4 -KS adsorbenti ile fenol adsorpsiyonu; Freundlich adsorpsiyon izotermi	93
Şekil 4.21.	Fe_3O_4 -KS adsorbenti ile 2-klorofenol adsorpsiyonu; Langmuir adsorpsiyon izotermi	93
Şekil 4.22.	Fe_3O_4 -KS adsorbenti ile 2-klorofenol adsorpsiyonu; Freundlich adsorpsiyon izotermi	94
Şekil 4.23.	Fe_3O_4 -KS adsorbenti ile 4-klorofenol adsorpsiyonu; Langmuir adsorpsiyon izotermi	94
Şekil 4.24.	Fe_3O_4 -KS adsorbenti ile 4-klorofenol adsorpsiyonu; Freundlich adsorpsiyon izotermi	95

KISALTMA VE SİMGELER

WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
mg	: Miligram
L	: Litre
μ g	: Mikrogram
nm	: Nanometre
g	: Gram
T _c	: Curie Sıcaklığı
T _N	: Neel sıcaklığı
PCBs	: Poliklorlu bifenil
CFC	: Kloroflorokarbon
EPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
°C	: Santigrat
cm ³	: Santimetreküp
mm	: Milimetre
Ppm	: Milyonda kısım
m ³	: Metreküp
pK _a	: Asitlik sabiti
E.N	: Erime noktası
K.N	: Kaynama noktası
mL	: Mililitre
Ppb	: Milyarda kısım
EF	: Elektro-Fenton yöntemi
AOP	: İleri oksidasyon işlemleri
UV	: Ultraviyole
US	: Ultrasonografik
GAC	: Granüler aktif karbon
kDa	: kiloDalton
DD	: Deasetillenme derecesi
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
C-NMR	: Karbon nükleer manyetik rezonans
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
MW	: Moleküler ağırlığı
kJ	: Kilojoule
TOK	: Toplam organik karbon
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
q _m	: Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi
q _e	: Adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı
C _e	: Çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin derişimi
K _L	: Langmuir adsorpsiyon sabiti
K _F	: Adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili Freundlich sabiti
n	: Adsorpsiyon şiddetini gösteren Freundlich sabiti

TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
XRD	: X-ışını kırınımı
TGA	: Termogravimetrik analiz
VSM	: Titreşimli örnek manyetometrisi
CMNP	: Kitosan kaplı manyetik nanoparçacıklar
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
BET	: Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı
AOT	: Sodyum bis- (2-etil heksil) sülfosüksinat
MPa	: Megapascal
mmol	: Milimol
Fe ₃ O ₄	: Manyetit
LMW	: Düşük molekül ağırlıklı
cps	: viskozite birimi
DLS	: Dinamik Işık Saçılımı
ODTÜ	: Orta Doğu Teknik Üniversitesi
KS	: Kitosan
rpm	: Dakikada dönüş sayısı
Fe ₃ O ₄ -KS	: Kitosan kaplı manyetik parçacık

1.GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızlı artmasıyla birlikte teknolojinin gelişmesi, sanayileşmenin hızlanması ve doğal kaynakların bilinçsiz bir şekilde tüketilmesiyle çevre kirliliği çözülmesi giderek zorlaşan ve çok büyük bir problem haline dönüşmüştür. Bu kirlilik günümüzde insan yaşamını tehdit eder duruma gelmiş ve doğanın dengesini bozar boyutlara ulaşmıştır. Su kirliliği, çevre kirliliği sonucu oluşan kirliliklerin en önemlisini oluşturmaktadır (Öden ve ark. 2012). Hızlı sanayileşmenin beraberinde getirmiş olduğu aşırı atık artışı ve yeterli atık arıtma tesislerinin bulunmayışı sonucu oluşan çevre kirliliği tüm dünyada olduğu gibi artan boyutlarıyla ülkemizde de önemini iyice hissettirmeye başlamıştır (Bahadır 2005).

Su kirliliği kontrolü yönetmeliğinde kirliliğin önüne geçmek için sanayi ve endüstri kuruluşları, hayvancılık ve konutların kullanımı sonucu oluşan atık suların deşarjı için sınır değerler getirilmiştir. Buradaki amaç, halk sağlığı, su kullanımı, çevreyle ilgili ve estetik nedenler olarak dört başlık altında düşünülebilir. Su kalitesi hedeflerine ulaşmak için sucul atıkların alıcı ortama deşarjında su kalitesi standartlarının daha net olması gereklidir. Fakat bazen bu amaçları sağlamak atık su içerisindeki fiziksel, kimyasal ve biyolojik kökenli kirleticiler parametreler yüzünden pek mümkün olamamaktadır. Bu kirleticiler parametreler arasında su kalitesi ve insan sağlığı açısından dikkat edilmesi gereken birçok üretim ve endüstri kuruluşunda en önemli hammadde olarak kullanılan fenol ve fenol türevli bileşiklerdir (Aksu ve Yener 1998). En zehirli 126 kimyasal içinde 11.sırada yer alan bu organik maddeler toksik özelliğe sahiptir. Ayrıca toksik özelliğe sahip bu organik maddeler dikkatli arıtım gerektiren kirleticiler arasındadır. Bu nedenle endüstriyel atık sulardan toksik fenolik bileşiklerin giderimi yukarıdaki hedeflere ulaşabilmemizde çözülmesi gereken önemli bir sorundur (Wu ve Yu 2006).

Doğada kolayca etkisiz hale getirilemeyen karmaşık bir kimyasal olan fenol ve türevleri, özel yöntemlerle arıtılıp, çevresel ortamdan uzaklaştırılmalıdır. Klor ya da brom ile bağlı fenolik türevlerin zehirlilik özellikleri daha fazladır. Bu yüzden birçok kuruluş fenolik bileşikleri birinci dereceden kirleticiler olarak kabul etmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) sulardaki fenol ve fenol türevleri için sınır değerler getirmiştir. Sularda verilebilir konsantrasyon değeri 1 ppb ve izin verilebilecek maksimum

konsantrasyon değeri ise 2 ppb olarak belirlenmiştir. Fenolün konsantrasyonu 2 mg/L'nin üzerine çıktığında deniz faunası üzerinde toksik etki gösterir ve 10 ile 100 mg/L arasındaki konsantrasyonda ise 96 saat içinde sucul yaşamdaki canlıların ölümleriyle sonuçlanır (Körbahti ve Tanyolaç 2003). 1 ppb gibi düşük konsantrasyonlardaki fenol, içme sularında tat ve koku problemlerine neden olur ve bu ortamdaki organizmalara zarar verir. Fenol içeren atık suların insanlar tarafından tüketilmesi kılcal damarların zarar görmesine yol açarak şiddetli ağrılara ve en sonunda da ölüme sebep olur (Rao ve Viraraghavan 2002). Tehlikeli kirletici sınıfında yer alan çoğu fenolik bileşik insan sağlığına zararlı etkiye sahiptir. Bu nedenle fenol ve türevlerini içeren maddeler su ortamlarına bırakılmadan önce dikkatli arıtım gerektiren yaygın organik kirletici sınıfında yer alır (Hamdaoui ve Naffrechoux 2007).

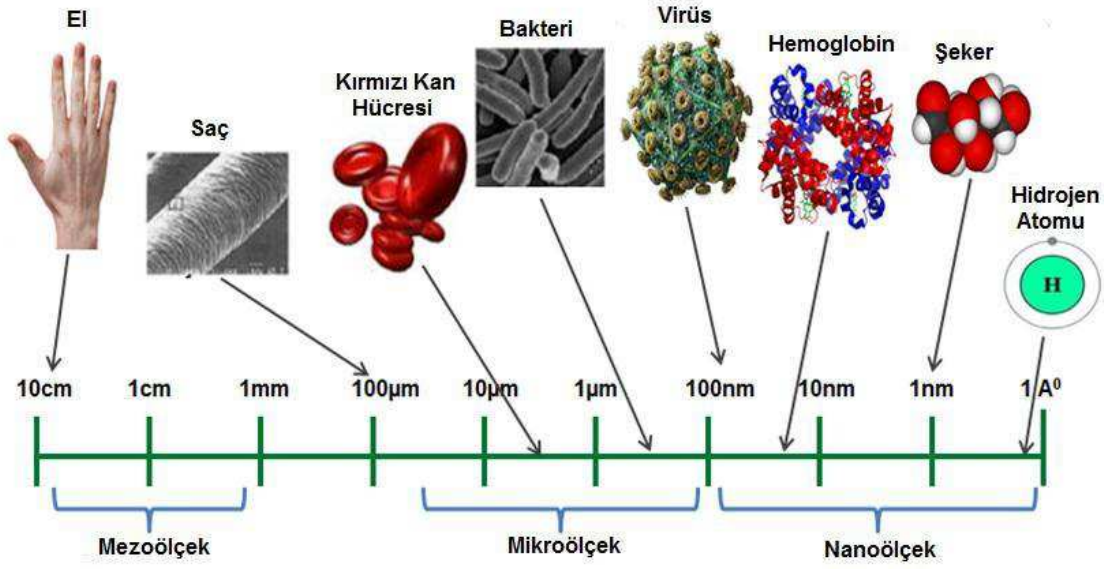
Son yıllarda çevre bilincinin artması ve insan sağlığına karşı ilginin artması bu tür özel kirleticilerin su ortamına deşarj edilmeden önce çevresel açıdan kabul edilebilir seviyelere getirilmesi için katı sınırlar getirilmiştir. Bu yüzden süreç ya da atık akımlar sonucu oluşan fenollerin giderimi ya da imha edilmesi önemli bir çevresel sorun olmuştur. Atık sudan fenol ve türevlerini gidermek için genel olarak biyolojik arıtım, sıvı membran ile ekstraksiyon, aktif karbon ile adsorpsiyon, biyosorpsiyon, iyon değiştirme, ozon ile kimyasal oksidasyon ve çözücü ile ayırma çok yaygın şekilde kullanılan yöntemlerdir (Hamdaoui ve Naffrechoux 2007).

Bu çalışmada, absorbent olarak kitosan kaplı manyetik reçine kullanılarak atık sulardan fenol ve fenol türevlerinin giderim oranları ile fenol bileşiklerinin derişim değerlerinde meydana gelen değışimler incelenmiştir. Literatür çalışmalarında; atık suların adsorpsiyon metotlarıyla arıtılmasında çok sayıda çalışma mevcut olmasına karşın doğrudan kitosan kaplı manyetik reçine kullanılarak yapılmış çalışmalara pek rastlanılmamıştır. Çevre kirliliği olgusunun önem kazandığı dünya ve ülkemizde atık suların temizlenmesinde hem ekonomi hem de etkinlik açısından manyetik ayırma reçinesi ile adsorpsiyon yönteminin kullanılabilirliği ve kullanılan kitosan kaplı manyetik reçinenin ekonomiye farklı bir yolla kazandırılması amaçlanmaktadır.

1.1. Nanoteknolojinin Tanımı

“Nano” terimi, bir şeyin milyarda biri anlamına gelen bir önektir. Nanometre (nm) metrenin milyarda biri olan ve aynı zamanda on angströme eşdeğer bir büyüklüktür. Başında “nano” öneki bulunan “nanoteknoloji” ve “nanobilim” terimleri , “nanometre” teriminden türemektedir. Nanoteknoloji, nanobilimdeki buluşların gerçek hayatta olan uygulamalarıyla ilgilenmektedir. Bu açıklama ışığında nanobilim yapı boyutu mikroskobik olan sistemlerden çok farklı olan (genelde yarar sağlayabilecek yönleri bulunan) yapılarda beklenmeyen özelliklere neden olan nanoskopik (1–100 nm) boyuttaki yapılardan en az birine sahip olan sistemlerin özelliklerini, oluşumunu ve dinamiğini inceleyen bilimdir. Nanoteknoloji son yıllarda sayısız uygulama alanına sahip olmasına rağmen, onun için kesin bir tanım yapmak güçtür. Nanoteknoloji, yaklaşık olarak 1 ile 100 nanometre boyut aralığında yer alan maddelerin yapılarının incelenmesini ve işlenmesini ele alan bir bilim alanıdır. Yapılan bu boyutlardaki çalışmalarda benzersiz olaylar gerçekleşir, bu durum yeni uygulama alanlarında kullanım olanağı sağlamaktadır. Nanoboyuttaki bilimi, mühendisliği ve teknolojiyi içeren nanoteknoloji, maddenin bu boyut ölçeğinde görüntüleme tekniğini, ölçümünü, modellemesini ve kullanılmasını kapsamaktadır. Nanoboyutlu malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri oluştukları atomik ve moleküler haldeki malzemenin özelliklerinden temel olarak farklılık göstermektedir ve bu farklılık nanoboyutlu malzemeye önemli bir farklılık katmaktadır (Mansoori 2005, Sharifzadeh 2006, DOE 2002).

Nanoteknoloji kısaca, atomik ve moleküler yapıdaki maddelerin bir araya getirilmesi ile nanometre boyutlarda yeni yapıların meydana getirilmesi şeklinde özetlenebilir. Nanometre boyutlu büyüklüğün daha iyi anlaşılması amacıyla şekil 1.1’de değişik uzunluk ölçüleri gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Değişik uzunluk ölçüleri (<http://shayonano.com/faq>)

Nanoteknolojinin amaçları aşağıda verilmiştir (Bozkaya 2006):

- Nanometre ölçeğindeki yapı analizinde,
- Nanometre boyutlu yapıdaki maddelerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde,
- Nanometre ölçekli yapı malzemelerin imal edilmesinde,
- Nano hassaslıkta cihaz geliştirmede,
- Nano ölçekli cihaz tasarlamada,
- Nano ve makro dünya arasında bağ kurulmasında uygun yöntemler kullanma,
- Farklı ve üstün özelliklere sahip malzemelerin elde edilmesi,
- Hızlı, hafif ve sağlam yapılar,
- Enerjinin ve malzemenin az kullanılması.

1.2. NANOTEKNOLOJİ BİLİMSEL YAKLAŞIMLARI

Nano ölçekli yapıları üretmek için “**yukardan-aşağıya üretim yaklaşımı**” ve “**aşağıdan-yukarıya üretim yaklaşımı**” olmak üzere iki temel üretim yöntemi bulunmaktadır (Luther 2004). Yukardan-aşağıya yaklaşımında; litografi, kimyasal aşındırma teknikleri, özel işlem basamakları sonucunda son derece kusursuz yapıda nanometre ölçeğindeki yapılar oluşur. Aşağıdan-yukarıya yaklaşımında ise moleküler ve atomik yapıdaki maddeler ile süper moleküler yapıda sentezlenmiş makro moleküler oluşturacak biçimde bir araya toplayarak düzenler.

1.2.1 Yukarıdan-Aşağıya (Top-Down) Yaklaşımı

Yukarıdan-aşağıya bir yaklaşımında, nano ölçekli yapılar büyük boyutlu yapıların işlenmesi ile elde edilir. Tümüleşik devre üretimi yukarıdan aşağı nanoteknoloji için bir örnektir. Bu gibi üretimin başlangıç malzemelerinde, örneğin silikon kristaller nispeten büyük yapılardır (Singh 2013). Yukarıdan aşağıya yöntemi bilgisayar çipi üreticileri tarafından kullanılmaktadır (Booker ve Boysen 2005). Nano altın, nano gümüş ve nano titanyum dioksit gibi üretilen nanomalzemelerin farklı kullanımları vardır.

1.2.2 Aşağıdan-Yukarıya (Bottom-Up) Yaklaşımı

Aşağıdan-yukarı nanoteknoloji yaklaşım da, atomlar ve moleküller gibi küçük yapı bloklarından daha büyük nanoyapılar elde edilmektedir. Aşağıdan yukarıya nanoteknoloji yaklaşımı biyolojik sistemlerin yaşamı için gerekli olan hücrelerin yapılarını oluşturmada kimyasal kuvvetleri kullanan doğa da bulunabilir. Bilim adamları ve mühendisler daha karmaşık yapılara monte edilebilen özel atom kümelerini ürettikten sonra doğanın bu kalitesini taklit ederek üretim yapmak için araştırma yaparlar. Metal katalize polimerizasyon yöntemini kullanılarak karbon nanotüp üretimi aşağıdan yukarıya nanoteknoloji yaklaşımı için iyi bir örnektir. Nano üretimde nesne boyutu küçüldüğünden, aşağıdan yukarıya ile yukarıdan aşağıya üretim teknikleri birbirleri için giderek daha önemli bir tamamlayıcı olmaktadır (Singh 2013).

1.3. Nanoparçacıklar

Nanoparçacıklar doğal olarak var olan veya özel olarak üretilen nanoparçacıklar olarak ikiye ayırabiliriz. Doğal olarak var olanlara örnek olarak mineraller verilebilir. Nanoteknolojik uygulamalarda kullanılan metal oksitleri verilebilir (Akar 2012).

Nanoparçacıkların avantajları;

- Kararlılık
- Yüzey alanı
- Boyut
- Modifikasyon
- Taşınım

1.3.1. Nanoparçacıkların önemi

Makro boyut yapıdaki malzemeler nano boyut haline geldiğinde; yapılar arasında meydana gelen değişimler üç ana grupta belirtilebilir.

1. Büyüklük değişimi ile malzemede yeni fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler oluşmaktadır. Malzeme ne kadar küçük olursa, etkileşme yüzeyi o kadar artmakta ve parçacık yüzeyleri arasındaki molekül sayısı, kuantum elektromanyetik etkileşim, yüzey gerilimi artmaktadır. Yapı içerisinde dalga özelliği gösteren elektronlar, şekil ve hacim değişiminden etkilenmektedir. Bunun sonucu olarak, 50 nm altına inildikçe yapıda kuantumlanmış özellikler etkin hale gelmekte ve eğer yapı 10 nm altında ise oda sıcaklığında bile bu özellikler fark edilebilmektedir.

2. Yapı belirli bir büyüklüğe ulaştığında, alışla gelmemiş optoelektronik, manyetik özellikleri, parçacık büyüklüğüne bağlı renk, hücre içerisine yapay bileşen koyulabilmesi gibi pek çok işlem ve özellik gerçekleştirilmektedir.

3. Özel sistemlerde, meydana getirilen işlemlerin karmaşıklığı ve hızında, gözle görülür bir artış elde edilmektedir. Çünkü yapı küçüldükçe mesafeler azalacağı için, yapılan işlemin gerçekleşmesindeki zaman değişecek ve kısa zaman skalaları nedeni ile etkilerin spektrumunda bir artış meydana gelecektir (Köse 2013).

1.3.2. Nanoparçacıkların Sentezlenme Yöntemleri

Pek çok metotla nanoparçacık sentezi yapılabilmektedir;

- Mekanik Öğütme
- Lazerle Eritme Yöntemi
- Kimyasal Çöktürme Yöntemi
- Hidrotermal Yöntem
- Sol-Jel Yöntemi
- Mikro emülsiyon Yöntemi
- Ortak çöktürme
- Termal parçalanma

1.3.2.1. Mekanik öğütme

Yüksek enerjili bilye öğütümü, oda sıcaklığında yapısal değişiklikler ve kimyasal reaksiyonlar meydana getirmektedir. Yapısal değişim ve kimyasal reaksiyon, termal enerjiden çok mekaniksel enerjiden kaynaklanmaktadır. Yüksek enerji bilye öğütümü büyük miktar nano ölçekte malzeme üretimine olanak sağlamıştır. Gezegensel, titreştirici, ezici ve çarpıştırıcı-bilye gibi pek çok öğütme tipleri vardır. Gezegensel ve titreştirici öğütümleri en fazla kullanılan tiplerdir ve kapasiteleri en fazla bir kaç gramdır. Ezici ve çarpıştırıcı bilye öğütümlerinin kapasitesi ise birkaç tondur (Maurice 1990).

Öğütmenin kinetiğini, hazırlanan tozların mikro yapılarının yanı sıra, pek çok parametre tayin eder. Bunların başlıcaları, bilye-öğütümünün zemini, öğütme süresi, yük oranı (bilye ve toz ağırlıkları oranı), bilyenin büyüklüğü ve doğası, dönme hızı veya titreşim frekansı ve büyüklüğü, haznenin doldurulma oranı (haznenin toplam hacminin bilye ve toz hacmine oranı), ortamın atmosferi vb. olarak sayabiliriz. Bilye öğütümünde iki zıt olay gerçekleşmektedir:

- 1) Parçacık üzerine etki eden yüksek basınç ile önemli iç gerilimin yaratılması sonucu olarak parçacıklarda bölünmenin gerçekleşmesi.
- 2) Bölünen parçacıkların yüzey enerjilerini minimum yapmak için yüzeylerinin yüksek tepkimesi ile toplanmaya çalışması (Beyaz 2009).

1.3.2.2. Lazerle Eritme Yöntemi

Yöntem, odaklanmış yüksek-enerjili lazer demetinin dönen hedef materyale çarparak plazma bölgesi oluşturması sonucunda, oldukça küçük parçacıkların elde edilmesi temeline dayanmaktadır. Düşük üretim hızı (0.01g/saat) ve yüksek enerji tüketimi gibi nedenlerle ekonomik bir yöntem değildir (Coşkun 2010).

1.3.2.3. Kimyasal Çöktürme Yöntemi

Kimyasal çöktürme yöntemi, oksit nanoparçacıkları sentezlemek için en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisidir. Bu yöntemde, sıvı bir ortamda iki ya da daha fazla kimyasal öncü veya katalizin karıştırılarak jel haline getirilmesi ve bu jelin önceden belirlenmiş sıcaklıkta kurutularak nanoparçacık haline getirilmesi için H_2 ortamı altında indirgenmesi temeline dayanmaktadır (Jeyadevan ve ark. 2000). Ortam atmosferi, pH ve reaksiyon süreleri değiştirilerek farklı boyutta, şekil ve parçacık dağılımında değişik örnekler hazırlanabilmektedir (Massart ve ark. 1995). Üretim hızının 10–50 g/gün gibi çok yavaş olması, toz topaklanması, oksitlenmenin olması ve sıvı haldeki kimyasal öncülerin kullanılması bu yöntemin en büyük dezavantajlarıdır (Coşkun 2010).

1.3.2.4. Hidrotermal Yöntemi

Hidrotermal yöntemde uygun oranlarda alınan $FeCl_3$, etilen glikol, sodyum asetat ve polietilen glikol karıştırılarak basınçlı kaplara konulur. Daha sonra oluşan nanopartikülleri elde etmek için karışım $200\text{ }^{\circ}C$ 'de 8 ile 72 saat arasında gerçekleştirilir. Bu yöntemle 200-800 nm arasında monodispers yapıda olan nanoparçacıklar elde edilmektedir. Yüksek kaynama noktasına sahip olan etilen glikol çözücü olarak kullanılır ve karışımda polietilen glikol ise sürfaktan olarak kullanılmaktadır. Sodyum asetat ise oluşan nanoparçacıkların etrafını negatif yükleyerek elektrostatik itme sağlar ve nanoparçacıkların birleşmelerini engelleyici olarak görev yapar (Sakallıoğlu 2013).

1.3.2.5. Sol-Jel Yöntemi

Ferrit nanoparçacıklarının sentezlenmesi için yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri de sol-jel yöntemidir (Dormann ve ark. 1998, Veith ve ark. 2005). Bu yöntem, metal alkoksitlerin alkol çözeltisi içerisinde çözünmesiyle metal hidroksitlerin oluşması temeline dayanmaktadır. Çözelti, sistemde bulunan suyun

ayrılması ile sol haline gelmektedir. Jel yapısı oluştuktan sonra kurutma işleminin ardından örnek toz halinde elde edilir. Bu yöntemin dezavantajları ise, parçacık boyutu kontrolünün tam yapılamaması ile jel yapısının kurutulması sırasında adacıklanma-topaklanmanın oluşmasıdır (Coşkun 2010).

1.3.2.6. Mikro emülsiyon

Mikro emülsiyonla, birbirine karışmayan iki sıvının kararlılığı sağlanır. Yağ fazında nanoboyutta su damlaları içeren, water-in-oil (w/o) mikro emülsiyonu demir oksit nanoparçacıkları elde etmek için sıkça kullanılan bir metottur. Surfaktan kaplı su birikintisi, parçacıkların biçimlenmesi için uygun ortamı oluşturur ve parçacıkların büyümelerini sınırlandırır. Manyetik nanoparçacıklar, su fazındaki Fe^{2+}/Fe^{3+} ve NaOH in çöktürme reaksiyonuyla kolayca elde edilir (Lu ve ark. 2007, Lee ve ark. 1992). Nanoparçacıklar misel adı verilen yapılar içinde büyütülür ve aseton, etanol gibi çözücüler eklenerek çöktürülür. Mikro emülsiyon damlalarının boyutu su surfaktan oranıyla belirlenmesine rağmen, nanoparçacıkların boyutu reaksiyona giren maddelerin derişimi ve surfaktan filmin esnekliğinden etkilenir (Özel 2009).

1.3.2.7. Ortak çöktürme

Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları uygun oranlarda alkali ortamda güçlü bir karıştırıcı ile karıştırılarak çöktürülür. Bu yöntem yardımıyla elde edilen nanoparçacıkların boyutları, ortamın pH'ı, Fe^{2+}/Fe^{3+} oranı, karıştırma hızı, kullanılan baz tipi, sıcaklık, iyonik şiddet ve ortamın niceliği gibi durumlardan etkilenir. Uygun yapıdaki nanoparçacıklar yüksek sıcaklık ve ya oda sıcaklığında elde edilebilmektedir (Sakallıoğlu 2013).

1.3.3. Manyetik Nanoparçacıklar

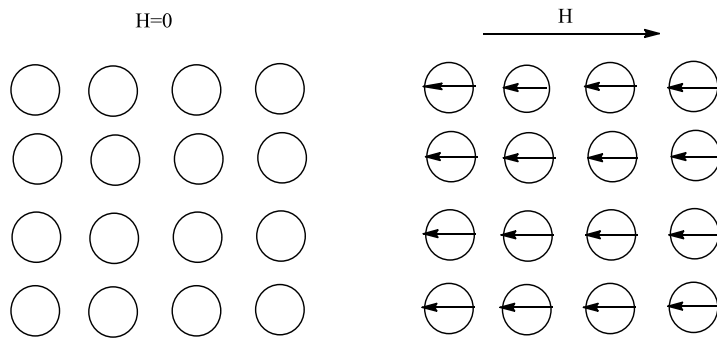
Manyetik malzemelerin nano boyuta inerken, manyetik özelliklerinde meydana gelen değişimler, yıllardır bilinen malzemelerin tekrar incelenmesine neden olmuştur. Bu malzemelerin daha farklı alanlarda etkin olmalarını sağlamıştır. Manyetik malzemeler özellikle, ferro akışkanların aktif bir elemanı, kayıt etme tabakalarında, biyomedikal malzemelerde ve katalizlerde oldukça önemli olmuştur. Bununla birlikte, manyetik nanoparçacıklar, malzeme, üretim, elektronik, ilaç, sağlık, çevre, enerji, biyoloji, kimya, biyoteknoloji, tarım, bilgisayar ve bilişim teknolojisinde, ulusal güvenlik gibi alanlarda etkin olarak kullanılmaktadır. Manyetik nanoparçacıkların farklı alanlardaki uygulamaları bu parçacıkların sahip olduğu farklı özelliklerinden kaynaklanmaktadır (Köse 2013).

1.4. Manyetizma

Malzemelerin manyetik özelliği, sahip oldukları manyetik dipol momentlerin büyük olması ile belirlenmektedir. Manyetik bir maddeyi anlayabilmek için manyetik dipol momentler arasındaki karşılıklı etkileşim kuvvetleri ve dış manyetik alan etkileşimleri önemlidir. Maddeler, elektronlarının atom çekirdeği çevresindeki spin hareketlerine ve bunların birbirleriyle etkileşimlerine bağlı olarak belirli bir manyetik davranış sergiler. Bu davranışlar, diyamanyetizma, paramanyetizma, ferromanyetizma, ferrimanyetizma ve antiferromanyetizma olmak üzere beş sınıfta incelenebilir (Beyaz 2009).

1.4.1. Diamanyetizma

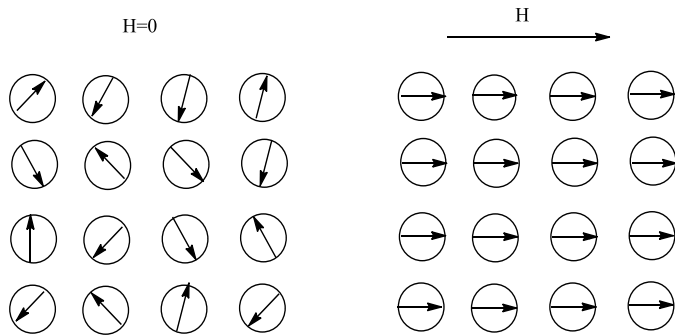
Atomlar arasındaki toplam manyetik dipol momente sahip olmayan maddeler diyamanyetik davranış gösterirler. Diyamanyetik malzemelerin normal konumunda bir atomun elektron kabuğu dolu olduğu zaman sıfır net spin manyetik momentine ve net bir yörünge manyetik momente sahip olur. Diyamanyetik malzemeler grubuna kapalı bir elektron kabuğu altında elektronların toplam manyetik momentleri sıfır olan He, Ne, Ar, Kr gibi soygazlar ve manyetik dipol momentleri zayıf (O_2 ve N_2 dışında) gazlar ile gümüş, bakır, altın gibi katılar girer. Diyamanyetik maddelere bir dış manyetik alan uygulanırsa, bu alana zıt paralelde zayıf bir manyetik moment oluşturulur (Serway 1996). Şekil 1.2’de diyamanyetik malzemelerde uygulanan dış manyetik alana bağlı olarak manyetik momentlerin değişimi gösterilmektedir.



Şekil 1.2. Dış manyetik alana uygulandığında diyamanyetik malzemelerde manyetik momentlerin değişimi

1.4.2. Paramanyetizma

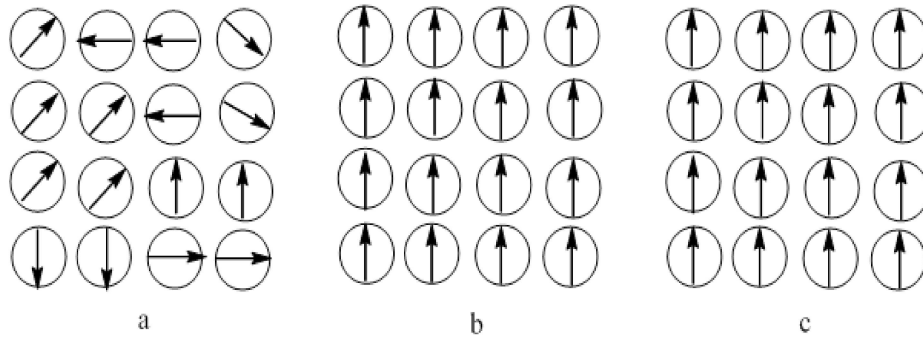
Orbitallerinde çiftleşmemiş elektron içeren maddeler, paramanyetik özellik gösterir (Tunalı ve Özkar 2005). Eğer dışarıdan bir manyetik alan uygulanmıyorsa manyetik momentler geliş güzel yönelir ve bu yüzden mıknatıslanma vektörel olarak sıfır olur. Gelişigüzel yönelmiş olan manyetik momentler dış manyetik alan uygulandığı zaman alan doğrultusunda yönelerek manyetik alan artırıcı etki oluştururlar (Şekil 1.3). Paramanyetik maddeler pozitif manyetik doygunluğa sahiptir (Chikazumi 1964).



Şekil 1.3. Uygulanan dış alana bağlı olarak paramanyetik maddelerdeki manyetik momentlerin değişimi

1.4.3. Ferromanyetizma

Ferromanyetik yapıdaki malzemelerin özellikleri diyamanyetik ve paramanyetik malzemelerin özelliklerinden farklılık göstermektedir. Ferromanyetik malzemeler zayıf bir dış manyetik alan uygulansa bile, birbirlerine zıt spinli olarak yönelmeye çalışan atomik yapıda manyetik dipollere sahip olan malzemelere denir. Uygulanan manyetik alan kaldırıldığında ferromanyetik malzemelerin manyetik moment yönelimlerinde herhangi bir değişiklik olmaz ve bu malzemeler daimi manyetik özellik kazanırlar. Komşu manyetik momentler arasındaki kuvvetli etkileşimler nedeniyle yönelme etkisi devam etmektedir. Dış bir manyetik alan uygulanırsa ferromanyetik yapıdaki malzemelerde var olan manyetik momentlerin davranışı Şekil 1.4'te gösterilmektedir. Malzemeler Curie sıcaklığı olarak bilinen ve “ T_C ” ile simgelenen belirli bir sıcaklığın üzerinde paramanyetik bir karaktere sahip olmaya başlarlar (Diken 2013). Bazı ferromanyetik malzemelerin Curie sıcaklıkları Çizelge 1.1’de verilmiştir (Heller 1967).



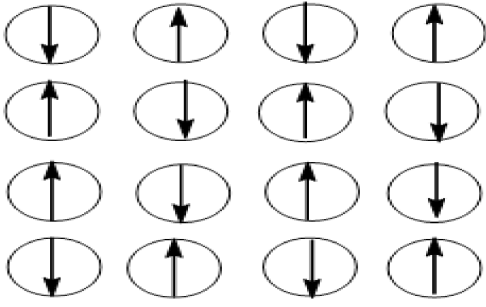
Şekil 1.4. Ferromanyetik maddelerdeki manyetik momentlerin değişimi a) normal durum
b) manyetik alan uygulandığında c) manyetik alan kaldırıldığında

Çizelge 1.1. Bazı ferromanyetik maddelerin Curie sıcaklıkları

Madde	Curie Sıcaklığı T _c (K)
Demir	1043
Nikel	631
Kobalt	2394
Gadolinium	317
Fe ₂ O ₃	893

1.4.4. Antiferromanyetizma

Kristal yapıda olan paramanyetik maddelerin, zıt spin manyetik momentleri birbirinin etkisini yok edecek biçimde dizilmişlerse, madde antiferromanyetik özellik gösterir (Tunalı 2005). Antiferromanyetik maddelerin manyetik moment değerleri eşit ve zıt yönde olduğu için yapı içerisinde oluşan net manyetik moment sıfır değerini alır. Yapı içerisindeki bu düzenlenme sıcaklığa bağlı olarak bozulur, bu bozulan sıcaklık değerine “Neel Sıcaklığı” adı verilir. Neel sıcaklığının üstünde malzeme paramanyetik davranış gösterir (Moskowitz). İyonik karakterli oksit, sülfür, klorit vb. gibi bileşikler antiferromanyetik özellik gösterir. Şekil 1.5’te antiferromanyetik maddenin manyetik momentinin dizilimi gösterilmektedir.



Şekil 1.5. Antiferromanyetik maddelerdeki manyetik momentlerin dizilimi

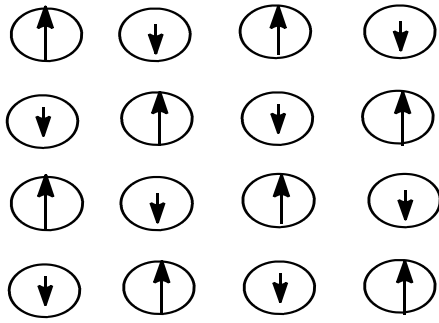
Antiferromanyetik özelliğindeki maddeler, Neel sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda antiferromanyetik davranış gösterirken, üstündeki sıcaklıklarda ise paramanyetik davranış gösterirler. Çizelge 1.2’de bazı antiferromanyetik malzemelerin Neel sıcaklıkları verilmiştir.

Çizelge 1.2. Antiferromanyetik maddelerin Neel sıcaklıkları

Malzeme	Neel Sıcaklığı, T_N (K)
Cr	310
FeO	198
MnO	122
CoO	293
NiO	523

1.4.5. Ferrimanyetizma

Ferrimanyetik maddeler, kristal içindeki iyonların manyetik momentleri antiferromanyetizma da olduğu gibi anti paralel yönelmiştir, ancak birbirlerini tamamen yok etmemiştir, net manyetik moment hâlâ mevcuttur (Şekil 1.6). İyonik bileşiklerde, örneğin oksitlerde, kristal yapılarının bir sonucu olarak ortaya çıkabilir. Başlıca ferrimanyetik malzeme olan manyetit (Fe_3O_4) (özellikleri ileride açıklanacaktır), insan tarafından keşfedilen ilk manyetik malzemedir.



Şekil 1.6. Ferrimanyetik maddelerde manyetik momentlerin dizilimi

Ferromanyetik maddeler curie sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda paramanyetik davranış göstermektedirler. Bu durum ferrimanyetik maddelerde de görülmektedir. Ferrimanyetik maddeler, demir ya da başka bir metal katyonunun oluşturduğu karışım oksitleridir. Ferrimanyetik maddeler, iyonik karakterli bileşikler olup manyetik özellikleri içerdikleri manyetik iyonlar tarafından belirlenmektedir (Yavuz 2010).

1.4.6. Süperparamanyetizma

Mıknatıslanmamış ferromanyetik bir malzemeye dış manyetik alan (H) uygulanırsa mıknatıslanmayı (M) gösteren tipik bir eğri Şekil 1.7’de gösterilmiştir. OP eğrisi boyunca, mıknatıslanmanın değeri manyetik alanın şiddeti yükseltilmeye devam edilse dahi belirli bir değerden sonra değişmez. Maksimum mıknatıslanma değeri, manyetik momentlerdeki manyetik alan yönünde dizilmekte ve M_s ile gösterilen doyumluk değerine ulaşmaktadır. Malzemeye uygulanan manyetik alan ortadan kaldırılırsa malzeme yapısında kalan mıknatıslanma değerine ise “ M_r ” ile gösterilen noktadaki mıknatıslanma “remenans” ya da “kalıcı mıknatıslanma” denir. Mıknatıslanma M_s değerine ulaştığında, uygulanan manyetik alan şiddeti azaltılmaya başlanırsa, malzemenin mıknatıslanması yavaş yavaş azalmaya başlar. Yani, uygulanan manyetik alan azaltıldığında, mıknatıslanma eğrisi aynı rotayı (OP eğrisini) takip etmez ve manyetik alan sıfıra düşürülse bile, malzemenin mıknatıslanması sıfıra inemez, yani madde mıknatıslanmayı hafızasında tutar. Bu davranışa “manyetik histeris” denilmektedir (Jiles 1997, Can 2005). Şekil 1.7’de süperparamanyetik malzemenin mıknatıslanmasının manyetik alana değişimi gösterilmiştir. Malzemenin manyetik alan sıfır iken, sıfır mıknatıslanmaya sahip olacak duruma geri döndürülebilmesi için, eğri üzerinde “ H_c ” ile gösterilen ve “koersivite” ya da “zorlayıcı alan” olarak tanımlanan

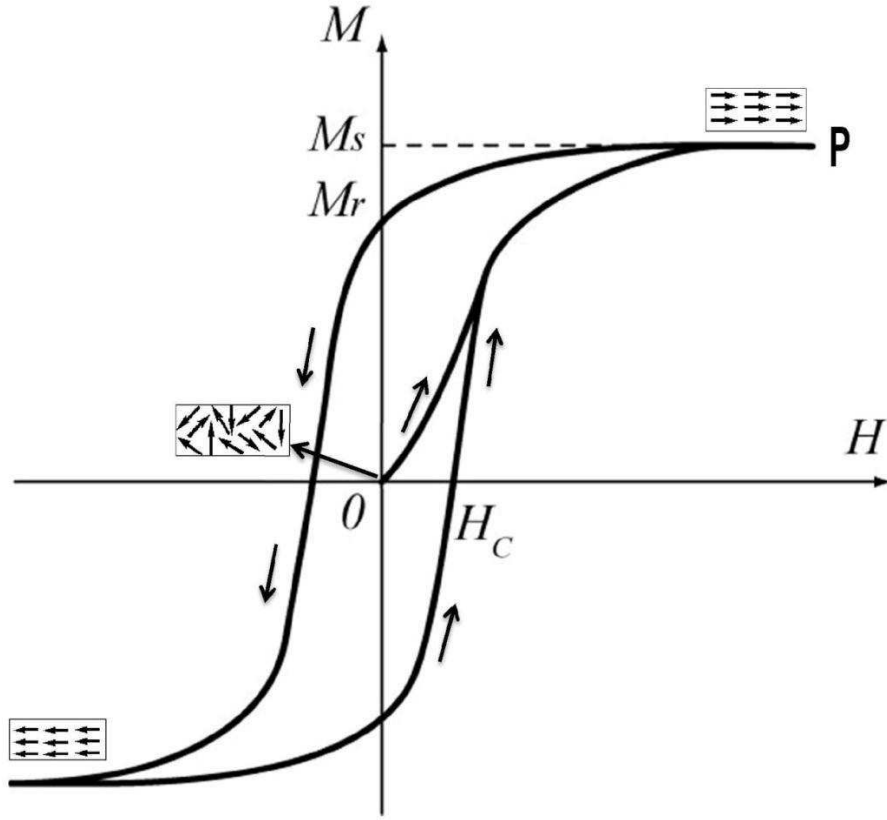
manyetik alan değeri kadar ters yönde bir manyetik alan uygulanması gereklidir (Jiles 1997, Can 2005).

Parçacık boyutun küçülmesine bağlı olarak, manyetik enerji ile termal enerjinin, bir birini dengelediği ve parçacık içerisindeki momentlerin tamamen düzensiz oldukları duruma süperparamanyetik bölge ismi verilir. Süperparamanyetik bir yapı, birçok paramanyetik davranışı sergiler ama süperparamanyetik yapılar paramanyetik yapılardan farklıdır. Süperparamanyetizma yalnızca nano yapılarda gözlenen bir özelliktir. Ferromanyetik yapılar gibi çok yüksek doyum manyetizasyon (M_s) değeri gösterirler (Huber 2005). Parçacık büyüklüğü daha da küçülürse malzeme süperparamanyetik özellik göstermeye başlar ve koersivitesi sıfır olur (Şekil 1.8). Bir maddeyi süperparamanyetik olarak adlandırmak için maddenin koersivitesi (H_c) sıfır olmalıdır. Bu durumda ısı rastgelelikler manyetik enerjiyi yenebilecek hale gelir ve manyetik momentler gelişigüzel yönelirler (Huang 2002). Belirli bir kritik sıcaklığın altına inildiğinde ısı rastgelelikler manyetik enerjiyi yenemeyecek kadar azalır. Bunun sonucunda manyetik momentler aynı yöne yönelmeye başlarlar (Cullity 1998).

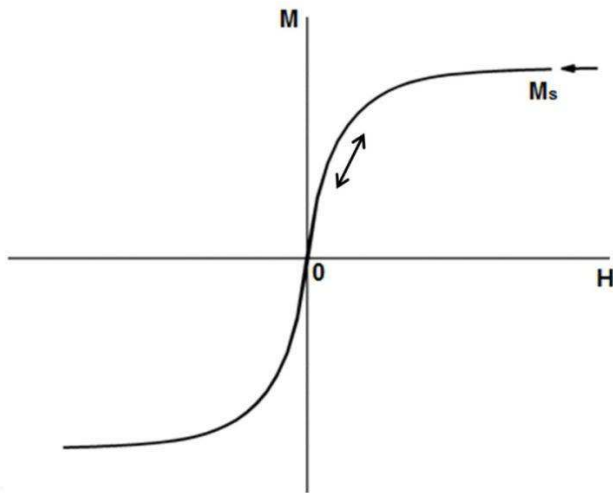
Süperparamanyetik malzemeleri önemli hale getiren birkaç özellik vardır. Bunları aşağıdaki maddelerle özetleyebiliriz.

a) Tüm spinleri aynı yöne yönleltmek için (doyum değerine ulaşması için) oldukça yüksek dış manyetik alan gerekmektedir. Bu da yüksek doygunluk değerine sahip olduğu anlamına gelir.

b) Süperparamanyetik malzemelerin koersivite değeri sıfırdır (Şekil 1.8). Bu da, dış manyetik alan kaldırıldığında spinlerin sahip olduğu termal enerjinin, dış bir demanyetizasyon uygulamadan tekrar serbest düzenlenmelerine olanak sağlar. Eğer spinlerin sahip olduğu termal enerji azalırsa, yapı tekrar bir koersivite gösterir. Bu limit sıcaklık değerine “bloklama sıcaklığı” denir. Bloklama sıcaklığının bir diğer önemi de, bu değerde yapı maksimum doyum değerini göstermesidir (Gündoğdu 2009).



Şekil 1.7. Ferromanyetik bir malzemenin manyetik alana karşı mıknatıslanım eğrisi (Horak 2007)



Şekil.1.8. Süperparamanyetik nanoparçacıkların mıknatıslanmasının uygulanan manyetik alanla değişimi (Horak 2007)

1.4.7. Demir Oksitler

Demir oksitler farklı manyetik özellikler göstermekte ve değişik kimyasal bileşenlerden oluşmaktadır. Ferrimanyetizma gösteren bu ilginç materyaller $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$ (M=Co, Mn, Ni veya Cu) gibi demir oksitlerdir. Ferrimanyetik demir oksitler geçiş metalleri gibi ferromanyetik metallere daha küçük bir manyetik cevap özelliği gösterirler. Demir oksitler oksidasyona daha az duyarlı oldukları için manyetik etkilerini korumaktadırlar. Çizelge 1.3'te farklı demir oksit türlerinin kimyasal formülleri verilmiştir (Güven 2005).

Çizelge 1.3. Demir oksihidroksit ve demir oksit türleri

Mineral	Formül	Manyetik Özellik
Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$	Antiferromanyetik
Akaganeite	$\beta\text{-FeOOH}$	Antiferromanyetik
Lepidocrocite	$\gamma\text{-FeOOH}$	Antiferromanyetik
Feroksait	$\delta\text{-FeOOH}$	Ferrimanyetik
Ferrihidrit	$\text{Fe}_3\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Antiferromanyetik
Hematit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Zayıf ferrimanyetik
Maghemit	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Ferrimanyetik
Manyetit	Fe_3O_4	Ferrimanyetik

Manyetit (Fe_3O_4) ve maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) en genel ve en çok araştırılan demir oksitlerdir. Manyetit ve maghemit aynı fiziksel özelliklere ve kristal yapıya sahiptir (Çizelge 1.4). Her iki demir oksit ferrimanyetik özellik gösterir. Fakat maghemit daha düşük doygunluk mıknatıslığına sahiptir. Bunların manyetik cevapları alt örgü etkileşimleri nedeniyle değişmektedir. Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sadece Fe^{3+} iyonlarından oluşmaktadır. Kristal yapısında Fe^{3+} iyonlarının yarısı tetrahedral diğer yarısı da oktahedral düzenlenmiştir. Manyetit ise ($\text{FeO.Fe}_2\text{O}_3$), 1:2 molar oranında Fe^{3+} ve Fe^{2+} iyonlarından oluşmaktadır. Fe^{3+} iyonlarının yarısı tetrahedral diğer yarısı oktahedral ve Fe^{2+} iyonlarının hepsi oktahedral olarak düzenlenmiştir.

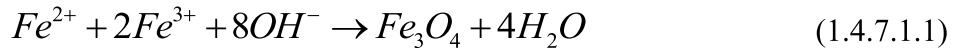
Çizelge 1.4. Manyetit ve Maghemitin fiziksel özellikleri

	Kristal yapısı	Hücre boyutu (nm)	Renk	Doygunluk miktatılığı	Curie sıcaklığı (K)
Manyetit	kübik	$a_0=0.839$	Siyah	90-98	850
Maghemit	Kübik tetragonal	$a_0=0.834$	Kırmızı Kahve	76-81	820-986

1.4.7.1. Manyetit (Fe_3O_4)

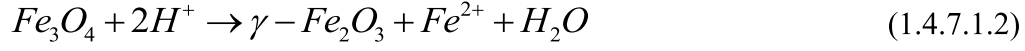
Manyetit, yeryüzünde bilinen en eski ve en genel demir oksit bileşimidir. Doğa araştırmaları insandan bakteriye çok sayıda türün manyetit üretebildiğini ortaya çıkarmıştır. Örneğin magnetotaktik bakteri, dünyanın manyetik alanından aldığı hareketle kendi doğal ortamında oksijence zayıf alanlara doğru yollar bulabilmektedir. Manyetit aynı zamanda kuş, balık ve arı gibi hayvanlarda da bulunarak onlara pusula vazifesi yapmaktadır. Son yıllarda çıkmış bir makalede ise insan beyninde manyetit kristallerinin olduğu gösterilmiştir (Kirschvink 1992). Manyetit mineralinin doğa da bu kadar çok tercih edilmesi, araştırmacıların dikkatini çekmiş ve bilinçli olarak manyetit kristallerinin sentezine önem verilmiştir.

Manyetit, aşağıdaki tepkimede gösterildiği gibi, 1:2 mol oranındaki $Fe^{2+}:Fe^{3+}$ kasyonlarının sulu ortamda kuvvetli bir bazla çöktürülmesi ile elde edilir (Horak 2007).



Tepkime sırasındaki $Fe^{2+}:Fe^{3+}$ mol oranı, sentez ortamının doğası (ortamın pH ve sıcaklık değeri), oluşan demir oksitin türünü, boyutunu ve manyetik özelliğini etkilemektedir (Gupta 2005, Yuan 2007).

Manyetit, açık havada maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ve daha yüksek sıcaklıklarda (300 °C) ise hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) okside olabilir (Chen 1994).



Manyetit nanoparçacıklar kullanıldığı zaman bu parçacıkların yüzey özellikleri ve kimyası büyük önem taşımaktadır. Manyetitin sudaki dağılımı ne negatif ne de pozitifdir, çözeltinin pH'ına bağlı olarak değişmektedir.

1.5. Su Kirliliği

Su, dünyanın en bol inorganik sıvıdır; dahası, doğal olarak yeryüzünün herhangi bir yerinde oluşur. Su bilimsel olarak farklıdır. Bir katının yerine sıvı olarak yoğunluğunun farklı ve nadir özellikleri ile farklıdır. Su doğal olarak katı, sıvı ve gaz hallerinde bulunan tek bir bileşik olmasıyla farklıdır. Su bazen evrensel çözücü olarak adlandırılır. Bu benzersiz madde, kokusuz, renksiz ve tatsızdır. Su dünyamızın % 71'ni ve vücudumuzun üçte ikisini kaplamaktadır. Fakat bu kadar fazla yer kaplayan suyun sadece % 0.3'ü kullanılabilir ve içilebilir özelliğe sahiptir. Su, hayatın kaynağıdır. Tüm canlılar için temel bir ihtiyaçtır. Bu yüzden su olmadan yaşam düşünülemez. Su- yaşam ve yaşam-su birbirinden ayrılamaz. Su eksikliği yaşamın sürdürülmesini olumsuz yönde etkileyecektir. Aslında, su olmadan bitkiler, hayvanlar ve özellikle insanların yaşaması çok zordur (Spellman 2007).

Kirlilik fiziksel sistemler veya yaşayan organizmalardaki ekosistem için istikrarsızlık, bozukluk, zarar veya rahatsızlığa neden olan doğal çevreye kirleticilerin girmesi olarak tanımlanmaktadır. Kirlilik, gürültü, ısı, ışık, enerji ya da kimyasal maddeler şeklinde olabilir. Kirlilik genellikle nokta kaynaklı veya yaygın kaynaklı kirlilik olarak sınıflandırılır. Bir kirletici hava, su ve ya toprağı kirleten bir atık malzemedir. Kirleticinin önem derecesini üç faktör (kimyasal yapı, konsantrasyon ve kalıcılık) belirler.

Kirliliğin önemli türleri ve bunların özellikle kirleticileri ile birlikte aşağıda sıralanmıştır:

- Hava kirliliği atmosfere kimyasal ve parçacıkların salınımıdır. Havayı kirleten yaygın gazlar karbon monoksit, kükürt dioksit, kloroflorokarbon (CFC) ile sanayi ve motorlu araçlar tarafından üretilen azot oksitlerdir.
- Gürültü kirliliğini karayolundaki gürültü, uçak gürültüsü, endüstriyel gürültüsünün yanı sıra yüksek yoğunluklu deniz radarının gürültüsünü de kapsar.
- Toprak kirliliği kimyasalların dökülerek sızıntı şeklinde yayılması veya yeraltı sızıntısı olduğu zaman oluşur. En önemli toprak kirleticileri arasında hidrokarbonlar, ağır metaller, herbisit, pestisit ve klorlu hidrokarbonlar vardır.
- Radyoaktif kirlilik nükleer enerji üretimi ve nükleer silahların araştırma, üretim ve dağıtımı gibi atom fiziğinde 20. yüzyıl faaliyetlerinden kaynaklanır.

- Termal kirlilik enerji santralinde soğutucu olarak suyun kullanılması gibi insan etkisi sonucunda doğal su kaynakların da bir sıcaklık değişimidir.
- Su kirliliği yeraltı sularının, göllerin, nehirlerin ve okyanusların kirlenmesidir.

Su kirliliği kimyasal, fiziksel, radyoaktif veya patojenik mikrobiyal maddeler ile doğal su kaynaklarının kirlenmesidir. Günümüzde su kalitesinin olumsuz değişim göstermesi her yıl yaklaşık 50 milyon büyük ölçekli hastalık ve ölüm oluşturur. Bu ölümlerin çoğu Afrika ve Asya'da meydana gelmektedir. Örneğin Çin'de nüfusun yaklaşık yüzde 75'i (veya 1,1 milyar insan) Çin'in kendi standartlarına göre, temiz içme suyuna erişemez. Ekosistemlerde su kirliliğinin yaygın sonuçları türlerin ölüm oranı, biyoçeşitliliğin azaltılması ve ekosistem hizmetlerinin kaybını içerir. Bazıları su kirliliğinin şiddetli yağış olaylardan sedimantasyon gibi doğal nedenlerden meydana gelebileceğini düşünür ancak dünya su kirliliği örneklerinin bir dakikalık miktarını oluşturan volkanik patlamalar ve yosunların çoğalmaları içeren doğal nedenlerdir. Su kirlleticilerinin en önemli sorunu hastalığa neden olan çünkü onların kaynakları doğal olarak oluşabilir ancak bu durumlarda üstünlük çevre veya aşırı insan nüfus olaylarında insan müdahalesinden kaynaklanır (Hogan 2014).

Su kirliliğinin iki ana kaynağı vardır; nokta kaynaklar ve noktasal olmayan kaynaklar. Nokta kaynaklar fabrikalar, atık su arıtma tesisleri, septik sistemleri ve açık bir şekilde su kaynaklarına boşaltılan diğer kirlitici kaynaklarını içerir. Noktasal olmayan kaynakları belirlemek daha zordur çünkü onlar belirli bir konumda görülemezler. Noktasal olmayan kaynaklar tortu, gübre, kimyasallar, çiftliklerdeki hayvan atıkları, alanlar, inşaat yerleri ve madenleri içeren sularda bulunmaktadır. Eğer su kaynaklarına çöplerden maddeler sızarsa, çöpler de noktasal olmayan kirlilik kaynağı olabilir (Pollution part 1 of 2 overview.pdf).

Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA) Aşağıdaki altı kategoride su kirliliğini ayırır:

1. Biyobozunur atık ağırlıklı olarak insan ve hayvan atıklarından oluşur. Biyobozunur atık su kaynağına girdiği zaman atık bakteriler için bir enerji kaynağı (organik karbon) görevi görür. Organik karbon atmosferik kirlilik ve asit yağmuruna neden olabilen karbondioksit ve suya dönüştürülür; kirliliğin bu biçimi radyoaktif atık gibi kirleticilerin diğer formlarından daha sorunlu ve çok daha yaygındır. Sudaki organik

maddenin büyük bir kaynağı varsa, aerobik (oksijen tüketen) bakteriler tüm oksijeni tüketerek hızla bir şekilde çoğalır ve tüm sucul yaşamı öldürür.

2. Fosfatlar ve nitratlar gibi bitki besin maddeleri kanalizasyon, hayvancılık ve gübre akış yoluyla suya girer. Fosfatlar ve nitratlar ayrıca endüstriyel atıklarda da bulunur. Bu kimyasallar doğal olmasına rağmen sudaki nitratların yüzde 80'i ve fosfatların yüzde 75'i insanlar tarafından eklenildi. Su içinde azot veya fosfor çok fazla (azot milyonda 0.3 ve fosfor için milyonda 0.01) olduğunda yosun gelişmeye başlar. Yosun çiçek açtığı zaman su yeşil, bulanık, çamur hisli ve kötü kokuya dönüşebilir. Bakteriler yayılır ve yabani otlar gelişmeye başlar. Sucul yaşamı olumsuz etkileyen, biyolojik çeşitliliği azaltan ve hatta sucul yaşamda ölümlere neden olan çürüyen bitkiler sudaki oksijeni tüketir. Ötrofikasyon olarak adlandırılan bu süreç, doğal bir süreçtir, fakat genellikle binlerce yılda oluşur.
3. Isı suda kirliliğin kaynağı olabilir. Su sıcaklığı arttıkça, çözünmüş oksijen miktarı azalır. Termal kirlilik insan yapımı enerji santralleri veya diğer endüstriyel ekipman soğutmak için kullanılmış olan suyun deşarjı ya da sıcak su kaynakları ve yaz aylarında derin olmayan göletler olması durumunda doğal olabilir. Balık ve bitkilerin hayatta kalabilmesi için belli sıcaklık ve oksijen seviyelerini gerektirebilir, bu yüzden termal kirlilik sık sık sucul yaşamdaki çeşitliliği azaltır.
4. Çökelti su kirliliğinin en yaygın kaynaklarından biridir. Çökelti yıkanan veya su kaynaklarına karadan üflenenden organik katı madde ya da mineralden oluşur. Çökelti kirliliğini tanımlamak zordur çünkü inşaat, tarım, hayvancılık işlemleri, sel ve şehir suları gibi noktasal olmayan kaynaklardan gelir. Amerika Birleşik Devletleri'nde her yıl su kaynaklarının bir milyar tonu çökelti ile kirlenir. Çökelti büyük sorunlara neden olabilir çünkü o belediyenin su sistemlerini tıkayabilir, sucul yaşamı boğabilir ve gittikçe suyun bulanık hale gelmesine neden olabilir. Bulanık su termal kirliliğe neden olabilir çünkü bulanık su daha fazla güneş radyasyonu emer.
5. Tehlikeli ve zehirli kimyasallar genelde kullanılan veya uygun şekilde imha edilemeyen insan yapımı malzemelerdir. Kimyasal kirliliğin nokta kaynaklarını endüstriyel akıntılar ve petrol sızıntıları içerir. Petrol Kirliliği bilgi kartı petrol sızıntıları hakkındaki daha detaylı bilginin yanı sıra petrol kirliliğinin diğer kaynaklarını da içerir. Kimyasal kirlilik noktasal olmayan kaynakları

asfaltlanmamış yollarda suyun akışını ve böcek ilacının suya akışını içerir. Pek çok kişi kimyasal kirliliğin büyük miktarda endüstriyel üretim olduğunu düşünür. Ama kimyasalların yerel ve kişisel kullanımı kimyasal kirliliğe önemi ölçüde katkıda bulunabilir. Ev temizleyicileri, boyalar, boya ve çözücüler de zehirlidir. Aslında, kullanılan motor yağının bir damlası suyun 25 litresini kirletebilir.

6. Radyoaktif kirleticiler fabrikalar, hastaneler ve uranyum madenlerindeki atık su boşalmalarını içerir. Bu kirleticiler ayrıca radon gibi doğal izotoplardan da gelebilir. Radyoaktif kirleticiler tehlikeli olabilir ve radyoaktif maddelerin artık tehlikesiz olarak düşünülmesi uzun yıllar alabilir.

Su kirliliğine yedinci bir kategori eklemek akıllıca olacaktır; ilaçlar, losyonlar ve sabun içeren kişisel bakım ürünleri (genellikle PCBs'ler olarak kısaltılan) ve ilaçlar göllerde ve nehirlerde artan yoğunluklarda bulunabilir. Bilim insanları çok sayıda PCBs ürünün özellikle suda yaşayan balık gibi hayvanlarda doğal doğal hormonlarda müdahale ürünlerinde sentetik hormonlar anlamına gelen hormon bozucular olarak hareket ettiklerini keşfetmişlerdir. PCBs'lerin insanlar üzerinde sahip olabileceği etkilerini belirlemek amacıyla yeterince araştırma yapılmamıştır, ama bu kimyasalların kanser ve doğum kusurlarında kısmi bir artıştan sorumlu olabileceğini gösteren kanıtlar vardır ([www.safewater.org/Water pollution.pdf](http://www.safewater.org/Water%20pollution.pdf)).

Yaygın olarak, petrol rafineri, kömür dönüşümü, plastik, tekstil, demir ve çelik gibi çeşitli üretim süreçlerinin sulu atıklarında rastlanan fenolik bileşikler toksiktir ve suda kirliliğe neden olan organik kirletici maddelerdendir. Yeraltı sularının organik kirletici maddelerden uzaklaştırılması araştırma ve politika tartışmalarının önemli odak noktası haline gelmiştir. Aromatik bileşikler ile yüzey ve yer altı sularının kirlenmesi, insanların bugün karşı karşıya bulunduğu en ciddi çevresel sorunlardan biridir. Organik bileşikler ilaç, petrokimya ve diğer kimyasal üretim süreçlerinin akıntıları yoluyla suya karışan kaygı verici öncelikli kirleticilerdir. Genellikle, içme suyunda fenolik bileşikler 5 µg/L gibi düşük konsantrasyonlarda hoş olmayan bir koku ve lezzet yayar ve insanlar, bitkiler ve sucul yaşam için zehirlidir. Fenoller ve ilgili bileşikler sulara alındığında oksijen ihtiyacına neden olarak insanlar ve sudaki yaşam için toksiktir. Zararlı etkilerinden dolayı fenolik bileşikler içeren atık sular ortama boşaltılmadan önce işlem görmelidir (Kumar 2008).

1.6. Fenoller Hakkında Genel Bilgi

1.6.1. Fenol bileşiğine genel bakış

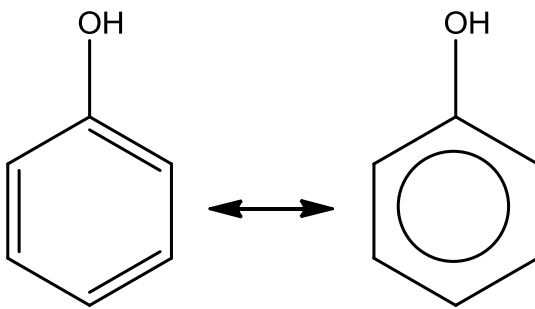
Fenoller, benzen halkasına doğrudan bağlı hidroksil gurubu taşıyan aromatik bileşiklerdir. Fenol, C_6H_5OH formülüne sahip monohidroksibenzenin özel adı ve ayrıca hidroksibenzenden türeyen bileşik sınıfının genel adıdır (Odabaşoğlu 2005).

Literatürde basit bir şekilde fenol olarak tarif edilmesine rağmen, fenol terimi klorofenol, polifenol ve fenoksit gibi birbirine benzeyen çeşitli kimyasal bileşikleri içermektedir (Yıldız ve ark. 2004).

Fenol ilk defa 1834 yılında Alman kimyacı F. Runge tarafından kömür katranından elde edilmiş ve “karbolik asit” olarak adlandırılmıştır. Bu tarihten sonra fenol benzenin sülfolanması ve özellikle sülfatın hidrolizi yoluyla ilk defa sentetik olarak elde edilmesine kadar geçen sürede kömür katranı fenol elde edilmesinde kullanılan tek kaynak olma özelliğini korumuştur (Korkut 2003). İlk saf fenol ise 1941 yılında Laurent tarafından hazırlandı (Rappoport 2003) .

Günümüzde kömür katranından çok az fenol elde edilmekte, fenol üretiminin hemen hemen tamamı sentetik yollardan elde edilmektedir (DPT 1991).

1.6.1.1. Fenolün Fiziksel Özellikleri



Şekil 1.9. Fenol bileşiğinin şematik gösterimi

1.GİRİŞ

Fenol renksiz prizmalar içinde kristalize ve karakterize edilen, biraz keskin kokusu olan ve düşük erime noktasına sahip bir bileşiktir. Erimiş durumda berrak, renksiz ve hareketli bir sıvıdır. 68.4 °C'tan düşük sıcaklıklarda su ile karışa bilirliği sınırlı iken bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda tamamen karışabilir. Fenolün bazı fiziksel özellikleri Çizelge 1.5'te verilmiştir.

Çizelge 1.5. Fenolün fiziksel özellikleri (Molva 2004, Solomons ve Fryhle 2002)

ÖZELLİKLER	DEĞERLER
Eşanlamlıları	Hidroksibenzen, monofenol, oksibenzen, fenil alkol, fenil hidrat, fenil hidroksit
Formül	C ₆ H ₅ OH
Ticari adı	Karbolik asit, fenik asit, fenik alkol
Molekül ağırlığı (g/mol)	94.144
Molar hacim (cm ³ /mol)	90
Kaynama noktası (°C)	182
Erime noktası (°C)	43
Tutuşma sıcaklığı (°C)	715
Parlama noktası (°C)	79
Yanma noktası (°C)	85
Sıvı yoğunluğu (g/cm ³)	1.058
Sulu çözelti pH'ı	6
Buhar basıncı (mm Hg) (25 °C'de)	0.41
Koku eşik değeri	0.047 ppm (0.18 mg/m ³) - % 100 tepki 0.006 ppm (0.02 mg/m ³)-duyarlılık
Dönüşüm faktörü	1 ppm (v/v) = mg/m ³ x 0.260 1 mg/m ³ = ppm (v/v) x 3.85
Dipol moment	1.45
Polarize olabilirliği	0.89
Kırılma oranı (45 °C)	1.54
Sıvı yüzey gerilimi (dynes/cm) (55 °C)	36.5
Asidite sabiti, pKa (25 °C'de H ₂ O'da)	10.02

Fenol çoğu organik çözücü (aromatik hidrokarbonlar, alkoller, ketonlar, eterler, asitler, halojenlenmiş hidrokarbonlar gibi) içinde kolaylıkla çözünür ve alifatik hidrokarbonlar içinde biraz daha az çözünür. Fenol su ve diğer maddeler ile azeotropik karışım oluşturmaktadır (Rappoport 2003).

Fenollerin sudaki çözünürlüğü su molekülleri ile kuvvetli hidrojen bağı yapmalarından kaynaklanmaktadır. Bu hidrojen bağları fenollerin kaynama noktasını aynı molekül formülüne sahip hidrokarbonların kaynama noktasından daha yüksek olmasına yol açar (Odabaşoğlu 2005). Bazı fenol bileşikleri ve bu bileşiklerin fiziksel özellikleri Çizelge 1.6'da verilmiştir (Odabaşoğlu 2005).

Çizelge 1.6. Bazı fenol bileşiklerinin fiziksel özellikleri (Gümüş 2007)

Adı	Formülü	E.N.(°C)	K.N.(°C)	Suda Çözünürlüğü (g 100 mL ⁻¹)
Fenol	C ₆ H ₅ OH	43	182	8
2-Metilfenol	C ₇ H ₈ O	30	191	3.1
3-Metilfenol	C ₇ H ₈ O	11	201	2.4
4-Metilfenol	C ₇ H ₈ O	35.5	201	1.9
2-Nitrofenol	C ₆ H ₅ NO ₃	44	214	0.2
3-Nitrofenol	C ₆ H ₅ NO ₃	95	194	1.35
4-Nitrofenol	C ₆ H ₅ NO ₃	112	279	1.6
2,4-Dinitrofenol	C ₆ H ₄ N ₂ O ₅	108	113	0.6
2,4,6-Trinitrofenol	C ₆ H ₃ N ₃ O ₇	122	300	-

1.6.1.2. Fenolün kimyasal özellikleri

Fenolün kimyasal özelliği, aromatik halkada yer alan hidroksil grubunun birbiri üzerindeki etkisiyle belirlenir. Hidroksil grubu elektronegatif fenil grubuna bir miktar asitlik kazandırır (DPT 1991). Fenolün 25 °C'de sulu çözeltilerde pKa: 1.3×10^{-10} dur. Bu nedenle fenol, kuvvetli bazlarla reaksiyona girerek fenoksitler, fenolatlar ve fenatları meydana getirir. Bu tuzların birçoğu, özellikle sodyum ve potasyum tuzları suda çözünür ve hepsi karbondioksit ortamında hızlı dekompoze olarak fenolü meydana getirir (Alpağut 1995, DPT 1991).

Fenoller yapı olarak alkollere benzemesine rağmen, onlardan çok daha kuvvetli asitlerdir. Birçok alkolün pKa değeri 18 dolaylarındadır. Bununla birlikte, fenollerin pKa değerleri 11'den daha küçüktür (Odabaşoğlu 2005).

Fenollerin tanınma reaksiyonu sulu fenol çözeltilerinin FeCl_3 ile mavi-mor renk vermesinden anlaşılır. Renk oluşumu demirle oluşan koordinasyon bileşiklerinden kaynaklanmaktadır. Sıradan alkoller reaksiyon vermezler. Bu test birçok fenolü alkollerden ayırmak için kullanılır. Fenoller, molekül yapıları bakımından alkoller ile benzer özellik göstermesine rağmen kimyasal özellikleri bakımından farklıdır. Fenoller sudan ve alkollerden daha güçlü asitlerdir. Bu durumun en önemli göstergesi aromatik halka içerisindeki fenol iyonlarından, negatif yüklü olanların delokalize olmasından kaynaklanır (Mustafaoğlu 2011).

1.6.1.3. Fenol kaynakları

Doğada az miktarda da olsa serbest veya ester şeklinde fenol bulunur. Büyük miktarda fenol odun, odunkömürü, taşkömürünün termik bozunması ve petrolün kreaking sonucu elde edilir. Ayrıca bu maddelerin katranlarından da fenol elde edilir (Alpağut 1995). Fenol kömür katranında yaklaşık olarak % 0.57 civarında bulunur. Bundan dolayı bu doğal hammaddeden fenol üretimi, sentetik fenol üretimine göre oldukça önemsizdir (DPT 1991).

1.6.1.4. Fenolün kullanım alanları

Fenol günümüzde çok yönlü endüstriyel organik kimyasallardan bir tanesidir. Endüstriyel ve evsel alanda kullanılan birçok ürünün başlangıç noktasını oluşturmaktadır. Fenol naylon, epoksi reçineler, yüzey aktif ajanlar, sentetik deterjanlar, plastikleştiriciler, antioksidanlar, fenolik reçineler siklohegzanol, aspirin, boyalar, ağaç koruyucuları, ilaçlar, mantar önleyiciler, benzin katkı maddeleri, inhibitörler, patlayıcılar ve pestisitler gibi maddelerde bulunur (Budak 2004).

Fenolün anestezik etkileri nedeniyle ilaç sektöründe, özellikle merhemlerde, göz ve kulak damlalarında, antiseptik losyonlarda ve boğaz pastillerinde kullanılmaktadır. % 1-2'lik seyreltik fenol çözeltileri tıpta kaşıntıya karşı ilaç olarak kullanılmaktadır. Fenol çok zehirli bir madde olduğundan dolayı derişikliği

arttırıldığında deri ve mukozayı tahriş edip ve sinir sistemini etkilemesinden dolayı kullanımı büyük ölçüde azalmıştır (Çiçek 2005).

1.6.1.5. Fenolün canlılar üzerindeki etkileri

Fenol vücuda solunum, oral ve dermal yollarla kolayca alınmaktadır. Vücuda yayılan fenol diğer dokulara nazaran akciğer, karaciğer ve böbrekte daha yüksek oranda bulunabilmektedir. Hangi yolla vücuda alınırsa alınsın fenolün vücuttan atılımı öncelikli olarak idrarla ve hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Vücutta fenolün önemli miktarlarda biriktiği görülmemektedir (EPA 2000).

Fenoller zehirli madde oldukları için canlı hücre türlerinin tümüne zarar verirler. Deri tarafından absorplanabilen fenollerin dozları öldürücü olabilir. İçme sularında 0.001-0.1 mg/L aralığında fenol tat ve koku ile anlaşılabilir. Fenol buharı ve tozu zehirleyici ve çok tahriş edicidir (Göçmen 1983).

Fenolün ağız yoluyla 1 g kadar küçük miktarı dahi vücuda alındığında ölümle sonuçlanır. Kapalı çalışma alanlarında fenol için verilen maksimum konsantrasyon değeri 5 ppm'dir. Solunum yolları ile zehirlenmeler çok az görülmektedir.

Dünya sağlık örgütü (WHO) tarafından fenol ve türevlerinin içme sularında standart konsantrasyon değeri 1 ppb ve izin verilebilecek maksimum konsantrasyon değeri 2 ppb olarak belirtilmiştir. Fenol konsantrasyonları 2 mg/L'lik olduğu zaman organları etkileme özelliğinden dolayı deniz faunası üzerinde toksik etki göstermektedir. Konsantrasyon 10 ile 100 mg/L arasında olursa 96 saat içinde sucul yaşamda ölümlere neden olmaktadır. Balıklarda öldürücü derişim değerleri, canlı türüne, sıcaklığa, suda kalma süresine, suda çözünmüş oksijen ve mineral miktarına göre geniş aralıkta değişmektedir (Körbahti ve Tanyolaç 2003, Güler 2008).

1.6.2. Klorofenoller

Klorofenoller; fenolün klorla reaksiyona sokulması ya da poliklorlu benzenin hidrolizi sonucu elde edilen organik bileşiklerdir. Örneğin 2-klorofenol, fenolün klorlanması ya da o-diklorobenzenin hidrolizi ile elde edilmektedir. Klorlama işlemi, 50–150 °C sıcaklıkta erimiş fenol içerisinde klor gazının geçirilmesiyle yapılmaktadır. 4-klorofenol de, 2-klorofenole benzer şekilde elde edilmektedir. Fenolün ya direkt klorlanması yöntemi ya da poliklorlu benzenlerin hidroliziyle elde edilmektedir. Tehlikeli atıklar listesinde öncelikli kirleticiler olarak tanımlanan klorofenoller tarım, endüstri ve halk sağlığı, soğutucu, yangın geciktirici, boya, çözücü, herbisit ve pestisit olarak kullanılmaktadır (Yener ve Aksu 1999, Ünal 2001).

Klorofenoller dünya genelinde yaklaşık olarak yıllık 200.000 ton üretilmektedir. Klorofenol kirliliğine yanlış kullanım, kaza sonucu dökülmeler ile hatalı bir şekilde yok etme neden olmaktadır. Birçok ülkede klorofenollerin kullanımı ve üretimi 1980'lerden bu yana ya kısıtlanmış ya da yasaklanmıştır. Klorofenol bileşikleri sonucu kirlenmiş olan atık suların deşarjı önemli bir şekilde kontrol edilmektedir (Zheng ve ark. 2004).

Klorofenollerin üç tane monoklorofenol, altı tane diklorofenol, altı tane triklorofenol, üç tane tetraklorofenol ve pentaklorofenol olmak üzere 19 izomerisi vardır.

1.6.2.1. Klorofenollerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Klorofenol bileşikleri benzen halkası, OH⁻ grubu ve klor atomu içeren organik bileşiklerdir. Klorofenollerin monoklorofenol, diklorofenol, triklorofenol, tetraklorofenol ve pentaklorofenol olmak üzere beş ana türü vardır (ATSDR 1999). Klorofenollerin fiziksel ve kimyasal özellikleri çizelge 1.7’de gösterilmiştir. Oda sıcaklığında 2-klorofenol bileşiği sıvı halde diğer tüm klorofenol bileşikleri ise katı halde bulunur. Klorofenollerin kendine özgü koku ve tatları vardır. Düşük derişimlerde (1 ppb’ den 1 ppm’e kadar olan derişimlerde) dahi varlıkları fark edilebilir (ATSDR 1999). Klorofenoller zayıf asidik yapıda bileşikler olup yapı içerisinde klor atomu sayısı arttıkça asitlik özellikte artmaktadır. Klorofenollerin bu durumundan dolayı pKa değerleri dikkat çekmektedir. Klorofenol bileşiklerinin (2-klorofenol hariç) erime noktaları 33 ile 190 °C arasında değişmektedir. Genel olarak klorofenol bileşiklerinin çözünürlükleri organik çözücülerde yüksek fakat suda ise azdır. Bu bileşiklerin moleküllerinde klor sayısı arttıkça suda çözünürlükleri azalmaktadır (Czaplicka 2003, Tilkan 2007).

1.GİRİŞ

Çizelge 1.7. Klorofenollerin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Czaplicka, 2003)

Bileşik	Formül	Molekül ağırlığı	Kaynama noktası (°C)	Erime noktası (°C)	Çözünürlük (25°C)(gL ⁻¹)	pKa
2-Klorofenol	C ₆ H ₅ ClO	128,56	174,9	9,3	28	8,3 – 8,6
3-Klorofenol	C ₆ H ₅ ClO	128,56	214	33 – 34	27	8,8 – 9,1
4-Klorofenol	C ₆ H ₅ ClO	128,56	217 - 219	42 – 44	26	9,1 – 9,4
2,3-Diklorofenol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	206	57 – 58	-	6,4 - 7,8
2,4-Diklorofenol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	210	45	4,50	7,5 - 8,1
2,5-Diklorofeno	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	211	58 – 59	-	6,4 - 7,5
2,6-Diklorofenol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	219	68	-	6,7 - 7,8
3,4-Diklorofenol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	253 – 254	65-68	-	7,4 - 8,7
3,5-Diklorofenol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	233	68	-	6,9 - 8,3
2,3,4-Triklorofenol	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	Süblimleşir	77-84	0,22	6,5 - 7,7
2,3,5-Triklorofenol	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	248 – 255	57-62	0,22	6,8 - 7,4
2,3,6-Triklorofenol	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	246	58	-	6,0 - 7,1
2,4,5-Triklorofenol	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	Süblimleşir	67-70	0,948	7,0 - 7,7
2,4,6-Triklorofenol	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	243 – 249	69	0,434	6,0 - 7,4
3,4,5-Triklorofenol	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	271 – 277	101	-	7,7 - 7,8
2,3,4,5- Tetraklorofenol	C ₆ H ₂ Cl ₄ O	231,89	Süblimleşir	116-117	0,116	6,2 - 7,0
2,3,4,6- Tetraklorofenol	C ₆ H ₂ Cl ₄ O	231,89	150	70	0,183	5,3 - 6,6
2,3,4,6- Tetraklorofenol	C ₆ H ₂ Cl ₄ O	231,89	188	114-116	0,100	5,2 - 5,5
PCP	C ₆ Cl ₅ OH	266,34	300	190	0,014	4,7 - 4,9

1.6.2.2. Klorofenollerin kaynakları

Klorofenoller içme sularının dezenfeksiyonu için klorlanması, soğutucu, boya, atıkların yakılması, çözücü, herbisit ve pestisitlerin kontrolsüz kullanımı ile kâğıt endüstrisinde klorla ağartma işlemi sonucu yan ürün olarak çevreye geçer.

1.6.2.3. Klorofenollerin kullanım alanları

Klorofenoller odun, boya, bitkisel lifler, dericilikte koruma ve dezenfeksiyonda kullanılır. Ayrıca yabancı ot, mantar, böcek öldürücü ve tarım ilacı, eczacılıkta ilaç üretiminde ve boya üretiminde hammadde veya sentez ara ürünü olarak da pek çok endüstriyel işlemde kullanılır.

Klorofenollerin endüstriyel işlemlerde sıkça kullanılmasından dolayı atık sularda yoğun şekilde bulunmasına yol açmaktadır. Bu durumun sonucunda yeraltı ve yüzeysel sularda çeşitli konsantrasyonlarda klorofenol kirliliğine neden olmaktadır.

1.7. Fenolik Kirlilikleri Giderim Yöntemleri

Atık sularda yer alan fenol ve türevlerinin uzaklaştırılması için çeşitli arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Çoğu zaman ise kullanılan bu yöntemler ardışık bir şekilde uygulanmaktadır. Endüstriyel atıkların neden olduğu atık suların arıtılmasında hem biyolojik hem de fizikokimyasal arıtma yöntemleri başarılı olarak uygulanmakta ve arıtım verimi olarak oldukça iyi sonuçlar elde edilmektedir (Sokol 1986).

1.7.1. Ekstraksiyon

Ekstraksiyon iyi bir ayırma etkisi ve düşük enerji tüketimi ile fiziksel bir yöntemdir (Si 2013). Çözücü ekstraksiyon yöntemi atık suda yüksek konsantrasyonlu fenollerin uzaklaştırılmasında avantajlara sahiptir. Fenol ekstraktantlarda ve suda farklı çözünürlüğe sahiptir. Suda fenol çözünürlüğü yüksek olduğundan atık sulardan fenol ayırmak için bazı ekstraktantlar seçilebilir. Dağılım oranı ekstraktant için atık su içerisinde fenol konsantrasyonu olarak tanımlanır. Ekstraksiyon etkinliğini geliştirmek için önemli olan dağılım oranını artırmaktır. Alkoller, aminler ve organik asitler, atık sudan fenol uzaklaştırılmasında ekstraktant madde olarak uygulanmıştır (Li 2004).

1.7.2. Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon çökelme ve flotasyon durumunda kirlilikleri uzaklaştırmak için kullanılan aktif koagülasyon formu için anotların kullanıldığı işlemdir. Geleneksel koagülasyon ile karşılaştırıldığında elektrokoagülasyon teorik olarak en küçük kolloid partikülleri uzaklaştırma avantajına sahiptir; en küçük yüklü partiküller hareket durumundaki elektrik alanlarından dolayı koagüle olabilen bir olasılığa sahiptir. O ayrıca nispeten düşük miktarda atık oluşturma avantajına sahiptir. Elektrokoagülasyon süreci için çok az yer gerekir ve onun için kimyasal depolama, seyreltme ve pH ayarlama gerekli değildir. Bu nedenle, elektrokoagülasyon gıda ve protein atıkları, yağ atıkları, sentetik deterjan, sıvı atık maden artıkları ve ağır metal içeren çözeltilerde suları arındırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır (Abdelwahab 2009).

1.7.3. Biyolojik Yöntemler

Biyolojik arıtım diğer fiziksel ve kimyasal işlemler ile karşılaştırıldığında genel olarak en iyi ekonomik alternatiflerden biridir. Bu nedenle biyolojik yöntemlerin kullanımına olan ilgi artmaktadır. Bakteri, maya, yosun ve mantar gibi çok sayıda mikroorganizma farklı kirleticileri düşürebildiği ve biriktirdiği için mikrobiyolojik bozunma, mantar dekolonizasyon, mikrobiyal biyokütle (yaşayan veya ölü) ve biyolojik arıtım sistemler gibi biyolojik bozunma yöntemleri genel olarak endüstriyel atık giderimi için uygulanmaktadır. Ancak, teknik kısıtlamalarından dolayı uygulamaları sınırlıdır. Biyolojik arıtım tasarım ve işlemde bazı kimyasalların zehirliliği ve daha az esnekliği kadar günlük değişime doğru duyarlılık nedeniyle sınırlanır ve geniş bir alan gerektirir (Ahmaruzzaman 2008). Biyolojik giderme mikrobiyal ve enzimatik yöntemler olarak iki şekilde sınıflandırılabilir.

1.7.3.1. Fenol bileşiklerinin mikrobiyal giderimi

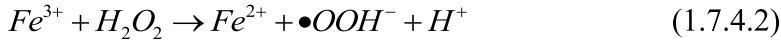
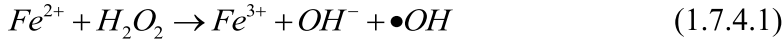
Fenol ve fenolik bileşiklerin mikrobiyolojik bozunması geçen yüzyılın ikinci yarısında bilimsel araştırmanın odağı oldu. Mikrobiyal bozunma organik bileşikleri, zehirli atık suları ve kirli ortamları elimine etmek için yararlı bir stratejidir (Gallego ve ark. 2003). Fenol mayalar, mantar ve bakteriler içeren çeşitli mikroorganizmalar tarafından parçalanır (Paradeep 2014).

1.7.3.2. Fenol bileşiklerinin enzimatik giderimi

Fenol giderimi yöntemleri ile ilgili önemli zorluklardan dolayı araştırma çalışmaları çok az ya da hiç çevresel etki arıtım sonrası reaksiyon koşulları geniş bir aralık için çok yönlü bir alternatif yöntem bulma üzerine odaklanmıştır. Fenol giderimi için biyolojik arıtım geleneksel yöntemlere potansiyel bir alternatif olarak görülmektedir. Enzimler, diğer ürünlere çökeltme veya dönüşüm sayesinde oluşan bu ürünleri gidermek için spesifik dirençli kirleticiler üzerinde hareket edebilir. Enzimatik yöntem kısa bir süre de seyreltme olmaksızın tamamlanabilen bir süreç olduğu için yüksek konsantrasyonlarda yer alan fenol çözeltilerinin arıtımı için uygundur. Biyolojik oksidasyon alanına dayalı atık su arıtma tesisleri için güvenli olmayan örneklerde avantajlı olmaktadır. Bilinen arıtım ile kıyaslandığında bazı potansiyel avantajlara sahiptir. Enzimatik arıtım çok geniş bir pH aralığında, biyo-ateşe dayanıklı bileşiklerin uygulaması yüksek ve düşük konsantrasyonlarda işlemler içerir (Chiong 2014).

1.7.4. Elektron-Fenton metodu

Fenton oksidasyonu organik kirleticilerde yüksek etkinlik ve özel donanım gereksinimi olmadan, sadelik nedeniyle özellikle dikkat çekicidir. Fenton reaksiyonunda, yüksek reaktif hidroksil radikalleri (OH) oluşturulur. Eşitlik;



Hidrojen peroksit taşınmasında potansiyel risk oluşumu gibi geleneksel fenton oksidasyonun dezavantajlarını önlemek için, reaktif aktivitesi ve tortu üretim kaybı daha az Elektro-Fenton yöntemi (EF) denilen bir modifiye işlem geliştirilmiştir. Elektro-Fenton yöntemi hidroksil radikali üretiminin daha iyi kontrol etmesine izin veren bir avantaja sahiptir; Elektro-Fenton yönteminde çözünebilen Fe^{3+} katodik olarak elektrokimyasal kataliz olarak bilinen Fe^{+2} indirgenebilir. Bu yüzden, hızlı Fe^{2+} üretimi aşağıdaki eşitliğine göre OH üretimini hızlandırır.



Son zamanlarda Elektro-Fenton yönteminin çeşitli uygulamaları vardır. Bunlar, genellikle harici olarak elektro-kimyasal reaktör'e ilave edilen fenton reaktifleriyle dört kategoriye ayrılabilir. Birinci kategoride, demir iyonu harici olarak hidrojen peroksit ve demir uygulandığında iyon aynı zamanda katot oluşturulur. İkinci kategoride, hidrojen peroksit harici olarak uygulandığında geçici bir demir anodu demir iyonu kaynağı olarak kullanılmaktadır. Üçüncü kategoride dışarıdan uygulanan hidrojen peroksit ve demir iyonu elektro demir iyon ya da demir hidroksit çamurun azaltılması ile elde edilmiştir. Dördüncü kategoride hem demir iyonu hem de hidrojen hem de oluşturulan geçici anot ve katot elektronun etkisi altındadır (Priambodo 2011).

1.7.5. İleri oksidasyon prosesleri

Son birkaç yıl içinde, su ve atık su temizliğinde ileri oksidasyon işlemleri (AOP) diye adlandırılan bir dizi yöntem artan bir ilgi almıştır. "İleri oksidasyon işlemleri" kavramı 1987'de Glaze ve arkadaşları tarafından kurulmuştur. İleri oksidasyon işlemleri (AOP) su arıtımının gerçekleştirilmesi için yeterli miktarda hidroksil radikalleri oluşturan oksidasyon işlemleri olarak tanımlandı.

Birçok sistem ileri oksidasyon işlemlerinin (AOP) bu geniş tanımı altında nitelendirilir. Bu sistemlerin çoğu O_3 ve H_2O_2 , katalizörler, metal iyonların taşıyıcısı, foto katalizör, ışınlama, geçiş ultraviyole (UV), ultrasonografi (US), ya da elektron ışını gibi güçlü oksitleyicilerin bir birleşimini kullanır (Goi 2005).

Çizelge 1.8. İleri oksidasyon işlemleri (AOP) sistemlerinin tipik bir listesi (Huang ve ark. 1993)

Fotokimyasal olmayan	Fotokimyasal
O_3/OH^-	H_2O_2/UV
O_3/H_2O_2	O_3/UV
O_3/US^a	$O_3/H_2O_2/UV$
O_3 /GAC^b	H_2O_2/Fe^{2+} (Foto-Fenton)
Fe^{2+}/H_2O_2 (Fenton sistemi)	UV/TiO_2
Elektro-Fenton	$H_2O_2/TiO_2/UV$
Electron ışın radyasyonu	$O_2/TiO_2/UV$
Ultrasonografik (US)	UV/US
H_2O_2/US	
O_3/CAT^c	

^aGogate ve Pandit, 2004

^bJans ve Hoigné, 1998

^cLegube ve Karpel Vel Leitner 1999.

Bu yöntemlerin başlıca avantajları, kirletici oksidasyonların yüksek oranları, su kalite değişimleri ile ilgili esneklik ve küçük boyutlu donanım kullanımıdır. Temel dezavantajları (ozon, hidrojen peroksit, vb.) ve yüksek enerji kaynakları (UV lambaları, elektron ışınları, radyoaktif kaynaklar) gibi çok reaktif kimyasalların kullanımının özel güvenlik gereksinimleri ve nispeten yüksek arıtma maliyetleridir (Goi 2005).

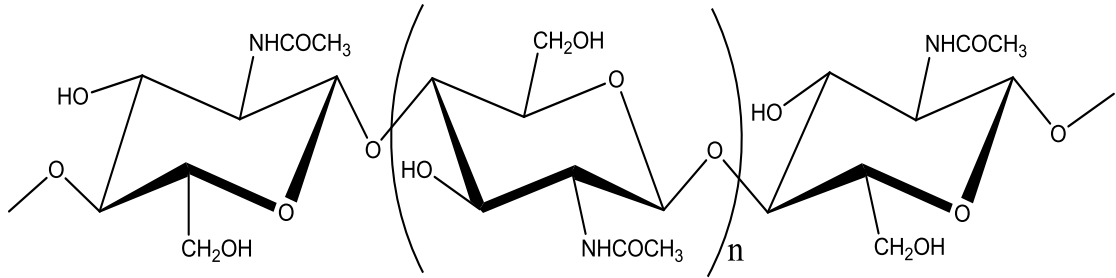
1.7.6. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon terimi, iki faz (sıvı-katı ya da gaz-katı) arasındaki ara yüzeyde bir maddenin birikimini ifade eder. Ara yüzeyinde biriken madde adsorbat ve adsorpsiyonun olduğu katıya adsorbent denir.

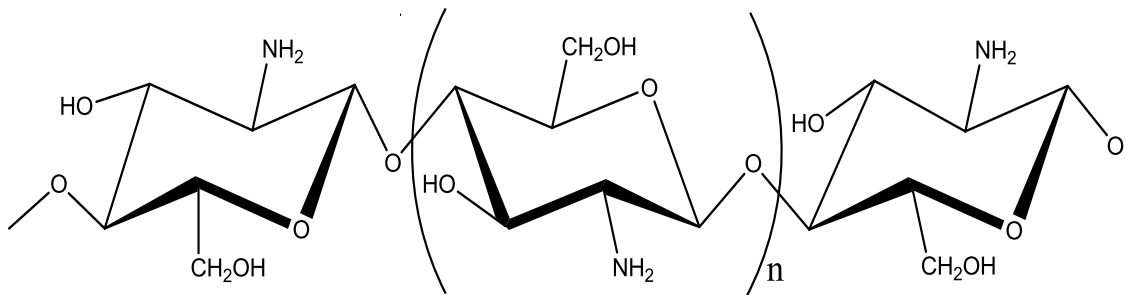
Adsorpsiyon, kimyasal ve fiziksel sorpsiyon olmak üzere iki tip olarak sınıflandırılabilir. Kimyasal adsorpsiyon ya da kemisorpsiyon genel olarak elektron değişimi nedeniyle geri dönüşü olmayan böylece kimyasal sorpsiyon yüzey adsorbent molekülleri veya iyonları ile adsorbat arasında güçlü kimyasal ilişkilerin oluşumuyla açıklanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon ya da fiziksel absorpsiyon çoğu zaman geri dönüşümlü adsorbat ve adsorbent arasında zayıf Van der Waals parçacık içi bağları ile karakterize edilir. Tarımsal yan ürünleri içeren adsorbentlerin çoğundaki adsorpsiyon bazı kimyasal adsorpsiyon haricinde fiziksel kuvvetler ile kontrol edilir. Adsorpsiyonu kontrol eden temel fiziksel güçler Van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağları, polarite, dipol-dipol ve π - π etkileşimdir. Adsorpsiyon süreci ucuz adsorbent ve uygulama öncesi ek bir ön-muamele aşaması gerektirmeyen, özellikle kirli suların arıtımı için çekici bir alternatif sağlar. Çevresel arıtım amacı için, adsorpsiyon teknikleri sulardan özellikle geleneksel biyolojik atık su arıtımı ile pratik olarak etkilenmeyen kimyasal kirleticilerin belirli sınıflarını uzaklaştırmak için yaygın olarak kullanılır. Adsorpsiyon zehirli kirletici maddelerin arıtımında kullanım kolaylığı, esnekliği ve tasarım sadeliği, ek maliyet gerektirmemesi nedeniyle diğer tekniklere göre daha üstün olduğu tespit edilmiştir (Yagub 2014, Dabrowski 2001, Allen 2005).

1.8. Kitosan

Kitosan, genellikle kabuklu deniz canlılarında (karides, yengeç, ıstakoz gibi), böceklerde, bazı mantar ve bakterilerin hücre duvarlarında bulunan kitinin bazik ortamda kimyasal deasetillenmesiyle üretilen bir aminopolisakkarit ve katyonik bir biyopolimerdir. Kitosan, kitinin alkali ortamda N-deasetillenmesi sonucu oluşan ve genellikle zincirlerinde A-üniteleri β -(1,4)-2-asetemido-2-deoksi-D-glikoz] ve D-üniteleri β -(1,4)-2-amino-2-deoksi-D-glikoz] gelişigüzel dağılmış halde bulunan katyonik bir biyopolimerdir (Jiang ve Qian 2006, Galed ve ark. 2005). Kitin ve kitosanın moleküler yapıları aynı gibi görünmesine rağmen kimyasal ve fiziksel özellikleri çok farklıdır (Mourya ve Inamdar 2008). Kitin ve kitosanın yapısı Şekil 1.10'da ve Şekil 1.11'de gösterilmiştir.



Şekil 1.10. Kitinin Yapısı



Şekil 1.11. Kitosanın Yapısı

Kitosan doğada bulunan hemen hemen tek katyonik polimerdir. Kimyasal modifikasyonu sonucu çeşitli fonksiyonel grupların bağlanması katyonik, hidrofobik ve anyonik özelliklerinin kontrolünü sağlar (Mourya and Inamdar 2008). Kitosan da

deasetilleme derecesi %40-%100 ve molekül ağırlığı $5.10-2.10^3$ kiloDalton (kDa) arasında değişmektedir (Mourya and Inamdar, 2008). Molekül ağırlığına göre kitosan, düşük, orta ve yüksek molekül ağırlıklı olarak sınıflandırılır.

Kitosanın, her tekrarlanan birimde birincil (C-6), ve ikincil (C-3) pozisyonlarında hidroksil grupları ile (C-2) pozisyonunda amin grubu olmak üzere toplam üç reaktif grubu vardır. Bu reaktif olan gruplar kolay bir şekilde kimyasal modifikasyona uğrayabildikleri için kitosanın çözünürlüğü, fiziksel ve mekaniksel özellikleri değişmektedir (Demir 2009, Furusaki 1996). Kimyasal modifikasyon sonucu değişen gruplar sayesinde çok sayıda kullanışlı materyalin birçok alanda kullanma imkânı sağlamıştır (Kurita 1986).

Kitosan suda çözünmemesine rağmen asidik ortamda ($pH < 6.5$) oldukça iyi çözünmektedir. Kitosan için asidik çözeltiler (fosforik, sülfürik, sitrik ve sebasik asit gibi) iyi çözücü değildir. Fakat kitosan, seyreltik formik, sitrik ve asetik asit içinde oldukça iyi çözünmektedir. Kitosanı çözmek için genel olarak kullanılan standart çözücüler asetik asit ve formik asittir. Bazı durumlarda seyreltik mineral asitler de (nitrik asit, hidroklorik asit, perklorik asit ve fosforik asit) kitosanın çözünürlüğünde kullanılabilir (Goosen 1997). Kitosanın çözünürlüğü pH 'a, derişime, asidin cinsine ve deasetillenme derecesine bağlıdır (Gökçe 2008).

Kitin ve selülozdan farklı olarak kitosan amin grubuna sahiptir. Kitosanın yapısında yer alan amin grubu çözünme sırasında protonlanarak kitosanın pozitif yüklü (katyonik) olmasını sağlar (Lee ve ark. 2004). Doğada yer alan diğer polimer maddelerin aksine katyonik kitosan hidrofilik özellikte bir polimerdir (Lopez-Leon ark. 2005). Katyonik özelliğinden dolayı negatif yüklü polimerler, makro moleküller, polianyonlar gibi maddeler ile etkileşme girebilir.

Kitosan;

- Protein, lipid ve çoğu biyoaktif madde ile bağ yapabilir,
- Vücutta yer alan önemli fonksiyonel karbonhidratlarla uyumludur (Janes et al. 2001),
- Bol miktarda bulunmakta ve yenilenebilir özelliktedir,
- Biyoyumlu ve biyobozunur olup toksik bir madde değildir,
- Çözmek için zararlı organik çözücülere gerek yoktur,

- Katyonik polimer özelliğinden dolayı negatif yüklü yüzeyler ile kolay bir şekilde etkileşebilmektedir,
- Kitosan nano ve mikro parçacıklarını hazırlamak oldukça kolaydır (Gökçe 2008).

Kitosanın bazı fiziksel özellikleri Çizelge 1.9’da verilmiştir. Kitosan sahip olduğu özelliklerden dolayı birçok endüstriyel uygulamada kullanım olanağına sahiptir.

Çizelge 1.9. Kitosanın bazı fiziksel özellikleri

Özellik	Değer
Molekül ağırlığı	50-2000 kDa
Deasetillenme derecesi	%40-100
Viskozite	<2000 mPaS
Su bağlama kapasitesi	%450-1150
Yağ bağlama kapasitesi	%314-535
Yığın yoğunluğu	0.06-0.39 g/cm ³
Renk	Donuk sarı-beyaz
Çözünürlük (suda)	pH<6.5

Mikro ve nano boyutta kitosan 1990’lı yıllara gelindiğinde elde edilmiştir. Nano ve mikro boyutta parçacıklar elde edilip incelendiğinde parçacık boyutunun azalmasıyla özelliklerin daha fazla kullanılabildiği görülmüştür.

1.8.1. Kitosanın Özellikleri

Kitosanın özelliklerine deasetillenme derecesi, molekül ağırlığı, viskozite ve çözünürlük etki etmektedir.

1.8.1.1. Deasetillenme derecesi

Kitin ile kitosanın yapıları arasındaki temel farklılığı asetil grubu oluşturmaktadır. “Deasetillenme Derecesi (DD)” kitinde yer alan aminoasetil gruplarındaki asetil grubunun uzaklaştırılma derecesi olarak ifade edilmektedir. Yapıda yer alan asetil grupları uzaklaştırıldıktan sonra yapıda sadece amin grupları kalmaktadır. Deasetillenme derecesi birçok parametre üzerinde büyük bir etki göstermektedir. Kitosan, belirli bir derecede kitinin deasetilasyonu (% 60 ve üzeri) sonucu elde edilmektedir (Knaul 1999, Vilchez ve ark. 2005).

Deasetillenme derecesi, kabuklu deniz canlılarının üretim yöntemine ve cinsine bağlı olarak % 56- 99 arasında değişmektedir. Kitinden farklı olarak kitosan iki büyük avantaja sahiptir. Birincisi kitini çözebilmek için toksik özellikte dimetilasetamid ve lityum klorür gibi çözücüler kullanılmasına rağmen kitosanın seyreltik asetik asit içinde kolay bir şekilde çözünmesidir. İkincisi ise çoğu kimyasal tepkime için yapıda yer alan serbest amin gruplarının varlığıdır (Knaul 1999, Vilchez ve ark. 2005).

Deasetillenme derecesinin belirlenmesi için FTIR spektroskopisi, piroliz gaz kromatografisi, jel geçirgenlik kromatografisi, UV-Vis spektrofotometresi, ¹³C-NMR, proton NMR spektroskopisi, termal analiz, çeşitli titrasyonlar, asit hidrolizi, HPLC ve çeşitli ayırma spektrometresi metotları kullanılmaktadır (Rathke 1993). Özellikle, FTIR spektroskopisi çözünen ve çözünmeyen numuneler için hızlı, hassas, kullanıcı-dostu, düşük fiyatlı olduğundan uygun bir yöntemdir (Duarte 2002).

1.8.1.2. Molekül ağırlığı

Kitosan ve kitinin molekül ağırlığı elde edilen maddeye ve özellikle deasetillenme durumuna (sıcaklık, zaman ve baz konsantrasyonu) bağlı olarak değişebilmektedir. Sentez ortamında çözünmüş olarak bulunan oksijen, kitosanın molekül ağırlığını düşürmekte ve parçalanmasına neden olmaktadır. Kitosanın molekül ağırlığına çok yüksek sıcaklıklar da olumsuz etki etmektedir. Kitosanın molekül ağırlığı dağılımı HPLC kullanılarak elde edilmiştir (Wu 1988). Kitin ile kitosanın ortalama

moleküler ağırlığı (MW) ışık saçılımı ile tespit edilmiştir (Muzzarelli 1987). Viskometri molekül ağırlığının belirlenmesi için basit ve hızlı bir yöntemdir.

1.8.1.3. Viskozite

Kitosanın viskozitesi, deasetillenme derecesi, molekül ağırlığı, iyonik kuvvet, pH ve sıcaklık gibi birçok faktörden etkilenir. Viskozite kitosanın birçok alanda uygulanabilirliğini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Kitosanın viskozitesi, molekül ağırlığı ile çok ilgilidir. Yüksek molekül ağırlıklı kitosanın viskozitesi yüksek, düşük molekül ağırlıklı kitosanın viskozitesi ise düşüktür (Khan 2002).

1.8.1.4. Çözünürlük

Kitosanın çözünürlüğünü sıcaklık, çözünen maddenin konsantrasyonu ve partikül büyüklüğü gibi birçok parametre etkilemektedir. Kitosanın en az % 75-80 deasetillenme derecesinde çözünürlüğünün iyi olduğu gözlenmiştir. Kitosan, katyonik yapısından dolayı pH<6.5 ortamında ki çözeltilerde kolay bir şekilde çözünmektedir. Kitosan, birçok organik çözücüde çözünmezken, seyreltik asit çözeltilerinde kolayca çözünebilmektedir. Çözücü olarak en çok pH 4'teki %1'lik asetik asit çözeltisi kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıktaki asetik asit çözeltileri kitosanın depolimerizasyonuna neden olmaktadır. pH>7 durumunda kitosanın çözünürlük kararlılığı zayıflar. Kitosan yüksek pH'larda çökme veya jel oluşturmaktadır (Tolaimate 2000).

Çizelge 1.10. Kitosanın farklı asitlerdeki çözünme durumları

KİTOSAN		
Çözünür	Kısmen çözünür	Çözünmez
Asetik asit	Hidroklorik asit	Sülfürik asit
Laktik asit	Nitrik asit	Fosforik asit
Formik asit	Perklorik asit	
Askorbik asit		
Oksalik asit		

1.8.2. Kitosanın uygulama alanları

Kitosan sulardaki toksik maddelerin arıtılması ve tıpta yapay deri uygulamaları gibi çok geniş alanda kullanım olanağı bulmuştur. Kitosan sahip olduğu yenilenebilme, toksik olmama, biyobozunur ve biyoyumlu olma, antibakteriyel, antimikrobiyal, antitümör etki vs. gibi çok önemli özellikleri nedeniyle birçok alan için kullanım potansiyeline sahip bir polimer olmuştur. Kitosanın başlıca uygulama alanları Çizelge 1.11 ile gösterilmektedir.

Çizelge 1.11. Kitosanın başlıca kullanım alanları (Rinaudo 2006, Kumar 2000)

Su ve atık işleme	Metal iyonlarının, pestisitlerin, fenol ve PCB'lerin ortamdan uzaklaştırmak Boyaları uzaklaştırmak Flokülant /Koagülant Koku gideriminde Suların arıtılmasında (içme ve havuz suyu) Ekolojik polimer olarak (sentetik polimerleri bertaraf etmek için)
Tarım	Bitkilerde koruyucu olarak Bitki büyümesini uyarmada Tohumu kaplayarak donmaya karşı korunmada
Kağıt Endüstrisi	Yüzey düzeltici Fotoğraf kağıdı Karbonsuz kopya kağıdı
Kozmetik	Cilt nemini koruyucu Akne tedavisinde Saçta statik elektriklenmeyi azaltıcı Cildi kuvvetlendirici Ağız bakımında (diş macunu vs.) Banyo losyonları Pudra Köpük tutucu

Çizelge 1.11. Kitosanın başlıca kullanım alanları (Rinaudo 2006, Kumar 2000)(devamı)

Biyoteknoloji	Enzim immobilizasyonu Protein ayrıştırılması Kromotografi Hücre immobilizasyonu Hücre kaplanması
Gıda ve içecekler	Diyetik lif (insan tarafından sindirilemez) Yağ bağlayıcı (kolesterol azaltıcı) olarak Koruyucu olarak Soslarda kıvam verici ve stabilizatör olarak Meyvelerde koruyucu, mantar gelişimini önleyici ve antibakterial örtü olarak Süspanse katıların uzaklaştırılması Hayvan yemi katkı maddesi
Biofarmasötik	İmmunolojik, antitümoral Hemostatik ve antikoagulant İyleştirici, bakteriyostatik

1.9. Adsorpsiyon

Bir katı yüzeyde atom, iyon ya da moleküllerin tutulmasına adsorpsiyon, yüzeyde tutunan taneciklerin ayrılmasına desorpsiyon adı verilir. Yüzeye tutunan maddeye adsorplanan, katı maddeye ise adsorplayan (adsorbent veya adsorban) denir. Adsorpsiyon, maddenin bir fazından ayrılarak diğer bir fazda birikmesi ve bu fazda yoğunlaşması esasına bağlı olarak, sıvı-sıvı, sıvı-katı, sıvı-gaz, katı-gaz gibi iki ayrı fazdaki ara yüzeylerde meydana gelir (Eşiyok 2011). Çizelge 1.12’de farklı ara yüzeylerde meydana gelen adsorpsiyon olayları gösterilmektedir.

Atık su ve su arıtım süreçlerinde sıvı-katı adsorpsiyon tipi kullanılmakta olup, suda çözünür halde bulunan maddelerin ara yüzeyde birikmesi, çözücü ve adsorbent arasındaki göreceli çekim kuvvetlerine bağlıdır. Su içinde yer alan polar olmayan moleküller adsorbent-sıvı arasındaki ara yüzeylere doğru hareket eder. Bu durum sonucunda adsorbent yüzeyi ıslanmakta ve çözücünün yüzey gerilimi azalmaktadır. Kirlenici bileşiklerin sulu çözeltielerinden adsorbentlere adsorplanma hızı arıtım işlem verimi açısından önemlidir (Nas 2006).

Adsorpsiyon olayı birçok doğal biyolojik ve kimyasal sistemler için etkilidir ve adsorpsiyon işlemleri atık su ve suların arıtılması için ve endüstriyel uygulamalarda doğal ve sentetik reçineler gibi adsorbentlerle yaygın olarak kullanılmaktadır (Slejko 1985).

Çizelge 1.12. Farklı ara yüzeylerde meydana adsorpsiyon türleri (Weber 1972)

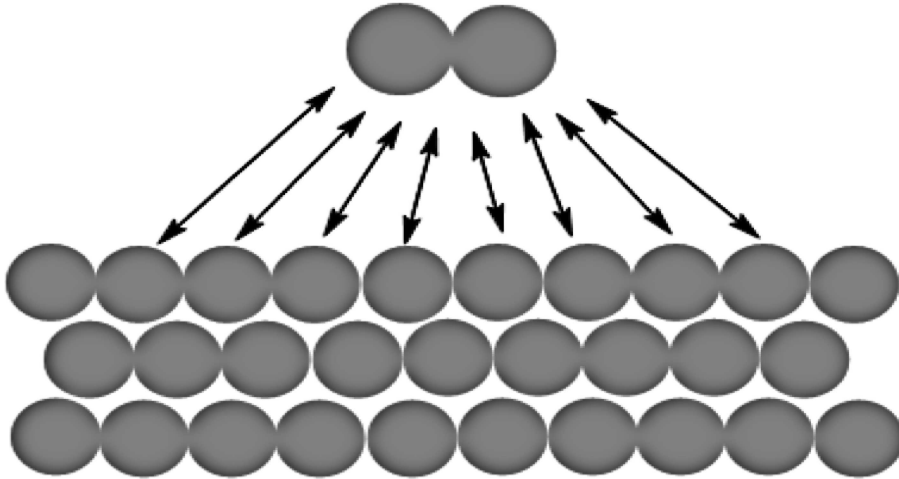
Ara yüzey	Ara yüzeyde oluşan olaylar
Katı-gaz	Gaz adsorpsiyonu, süblimleşme, sürtünme, katıların bozunması, katılarla gazların kimyasal tepkimesi, kataliz
Katı-sıvı	Çözünmüşlerin adsorpsiyonu, elektrolit işlemleri, katıların sıvılarda çözünme hızları, suya karşı koruma, minerallerin yüzdürülmesi
Katı-katı	Katılar arası tepkimeler, adezyon, kohezyon, alaşımların direnci, sürtünme
Sıvı-gaz	Buharlaşma, damıtma, yüzey gerilimi, köpük, sis
Sıvı-sıvı	Emülsiyonlar

1.9.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon işleminde, adsorban yüzeyi ile adsorbat molekülleri arasındaki etkili olan kuvvetler dikkate alındığında adsorpsiyon süreci üç başlık altında incelenebilir.

1.9.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Moleküller arası zayıf çekim kuvvetleri ya da Van der Waals kuvvetlerinden meydana gelen adsorpsiyon türüdür. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmadan kalır, molekül yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikerek seyrek bir tabaka meydana getirir. Fiziksel adsorpsiyon genel olarak tersinirdir (geri dönüşümlüdür) (Mustafaoğlu 2011) . Şekil 1.12’de fiziksel adsorpsiyon temsili olarak gösterilmiştir.



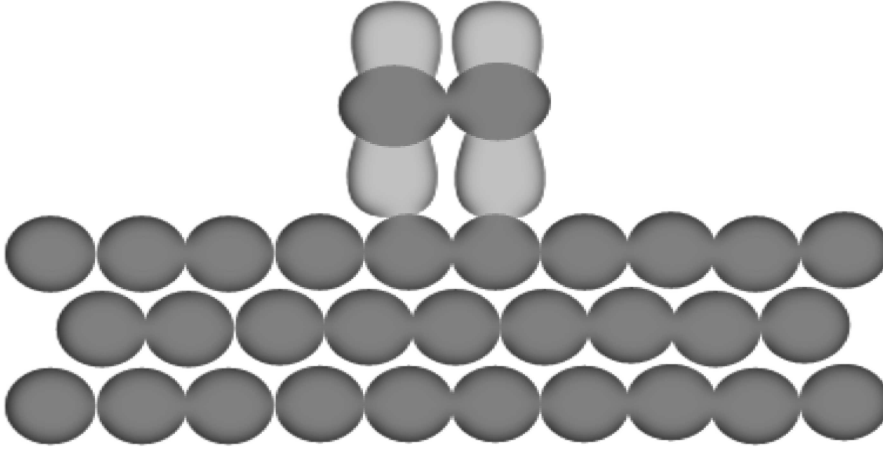
Şekil 1.12. Moleküllerin katı yüzey üzerine fiziksel adsorpsiyonunun temsili gösterimi (zayıf, uzun sıralı bağlanma–Van der Waals etkileşimleri)

1.9.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorplanacak madde arasında fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Kimyasal adsorpsiyon sırasında taneciklerle katı yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Adsorpsiyon ısısı yaklaşık olarak 20 kcal/mol’den fazladır. Adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda meydana gelebilir. Adsorbatın basıncındaki artışla adsorplanan miktar azalır. Adsorpsiyon miktarı hem adsorbanın hem de adsorbatın fonksiyonudur.

1.GİRİŞ

Adsorpsiyon süreci için bir aktivasyon enerjisi olasıdır. Kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyonun hızını aktivasyon enerjisi belirler. Kimyasal adsorpsiyon sıcaklıkla artar. Kemisorplanmış bir gazın desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki bir kimyasal tepkime ürünü olabilir (Yörükoğulları 1997, Sarıkaya 2000, Barrow 1996, Mayers 1999). Şekil 1.13’de kimyasal adsorpsiyon temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.13. Moleküllerin katı yüzey üzerine kimyasal adsorpsiyonunun temsili gösterimi (güçlü, kısa sıralı bağlanma–Kimyasal bağlar)

Çizelge 1.13. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Tüm katı maddelerde meydana gelir	Bazı katı maddelerde meydana gelir
Van der Wals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir	Kimyasal reaksiyonlar sonucu meydana gelmektedir
Çok hızlı olarak değişir	Sıcaklığa bağlı olarak değişir
Reaksiyon tepkimeleri genelde tersinirdir	Reaksiyon tepkimeleri genelde tersinmezdir
Reaksiyon birden çok basamakta gerçekleşir	Reaksiyon tek basamakta gerçekleşir
Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon azalmaktadır	Sıcaklık attıkça adsorpsiyon artmaktadır
Adsorbat-absorbent arasındaki bağ zayıftır	Adsorbat-absorbent arasındaki bağ kuvvetlidir
Düşük sıcaklıklarda bile gerçekleşir	Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir
Reaksiyon entalpisi 35 KJ/mol’den daha küçüktür	Reaksiyon entalpisi 35 KJ/mol’den daha büyüktür

1.9.1.3. İyonik (Değişim) Adsorpsiyon

Katı yüzeyine seçili bir iyonun elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkin olduğu bir tutunma olarak ifade edilir. İyon değişimi, elektrolit bir çözelti ile belirli katılar arasındaki iyonların tersinir değişimine denir. İyon değişimi adsorpsiyon olayından daha karmaşıktır. Ancak kullanılan teknikler ve elde edilen sonuçlar bakımından adsorpsiyon olayına benzerdir (Weber 1972, Noll 1992).

1.9.2. Adsorpsiyon işleminin kullanıldığı yerler

Atık su arıtımı ve içme suyu temizlenmesinde önemli rol oynayan katı-sıvı adsorpsiyon aşağıdaki amaçlar için kullanılmaktadır.

- Rahatsız edici tat ve kokuların giderilmesi,
- Biyolojik arıtma sistemleri sonucu meydana gelen insektisid, bakterisit ve bunun gibi pestisitler arıtılmadan tesisten çıkar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara bulaşmaması için üçüncül arıtma işlemi olarak kullanılır,
- Fenol gibi küçük miktardaki toksik bileşiklerin sudan giderilmesinde,
- Deterjan kullanım sonucu suda oluşan kalıntıların uzaklaştırılmasında,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin uzaklaştırılması ve renklerinin giderilmesinde,
- TOK (Toplam organik karbon) ve klor oranının azaltılmasında,
- Suda klor giderme (deklorinasyon) amacı ile kullanılır (Şengül ve Küçükgül 1998).

1.9.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörler şunlardır (Kayacan 2007).

- Adsorbentin yüzey alanı
- Adsorbentin gözenek büyüklüğü
- Adsorbatın çözünürlüğü
- Adsorbatın molekül büyüklüğü
- Adsorbatın iyon yükü
- Çözeltinin pH değeri
- Sıcaklık
- Çözelti karışımları

- Basınç
- Adsorbatın diğer özellikleri

1.9.3.1. Adsorbentin yüzey alanı

Bir yüzey olayı olarak adsorpsiyon spesifik yüzey alanıyla orantılı bir durumdur. Adsorplayıcıda tanecik boyutu küçüldüğü zaman, yüzey alanı genişler ve gözenekli yapı sayısı arttığı durumda genellikle adsorpsiyon artar. Dahası katı yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar adsorplayıcının adsorplama davranışını etkileyen faktörlerdendir (Aşçı 2006).

1.9.3.2. Adsorbentin Gözenek Büyüklüğü

Adsorpsiyondaki temel mantık adsorbatı, adsorbent üzerine almaktır. Adsorbentin gözenek büyüklüğünün artması demek adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artması yani adsorpsiyonun artması demektir. IUPAC tarafından adsorbent olarak kullanılan maddeler gözenek boyutlarına göre dört sınıfa ayrılmıştır. Buna göre gözenek yarıçapı;

- 50 nm'den büyük olanlar makro gözenekli,
- 2 ile 50 nm arasında olanlar mezo gözenekli,
- 2 nm'denküçük olanlar mikro gözenekli,

Adsorpsiyon durumunda makro gözenekler adsorbat moleküllerinin adsorbent içerisine girmesine, mezo gözenekler adsorbat moleküllerinin daha iç bölgelere ilerlemesine olanak sağlarken mikro gözeneklerde genellikle adsorbat moleküllerinin tutunması gerçekleşmektedir (Elmas 2014).

1.9.3.3. Adsorbatın çözünürlüğü

Sulu ortamda yer alan adsorbat molekülünün genel olarak kolay bir şekilde çözünebilir özellikte olması istenir. Çözünme olayı iyonlaşma biçiminde meydana gelebildiği gibi moleküler olarakta meydana gelebilir. Fakat adsorpsiyon işleminde görev alan adsorbat molekülünün aktif yüzey ile etkileşecek pozitif ve negatif yüklü olması arzu edildiği için adsorbatın iyonlaşarak çözünmesi önemlidir.

1.9.3.4. Adsorbatın molekül büyüklüğü

Adsorpsiyon oranı parça içine difüzyon aşaması ile kontrollü bir süreçte, adsorpsiyon adsorbatın molekül kütlesi küçüldüğü oranda artan hızda gerçekleşir.

1.9.3.5. Adsorbatın iyon yükü

İyonların adsorplanma miktarı iyon yükünün adsorpsiyon yüzey yükü ile aynı olduğu zaman elektrostatik etkileşim nedeniyle iyonun yükü artıkça adsorplanma miktarı azalır.

1.9.3.6. Çözeltinin pH değeri

Çözelti ortamında yer alan hidroksil ve hidronyum iyonları kuvvetli bir şekilde adsorbe olduklarından dolayı ortamda yer alan diğer iyonların adsorpsiyon miktarı çözelti pH'ından etkilenir. Dahası çözelti ortamında yer alan bazik ve asidik karakterli bileşiklerin iyonlaşma yüzdesi de adsorpsiyon olayını etkilemektedir.

1.9.3.7. Sıcaklık

Adsorpsiyon tepkimeleri genel olarak ekzotermik tepkimeler olduğundan sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon hızı ve adsorplanma miktarı artmaktadır. Adsorpsiyon olayı bir denge işlemi olduğu için, sıcaklığın çok büyük düşüşleri bile adsorpsiyon olayını önemli ölçüde etkilememektedir (Gül 2001).

1.9.3.8. Basınç

Gazların adsorpsiyonunda, adsorpsiyon miktarı artan basınçla doğru orantılı olarak artar. Çözeltilerden adsorpsiyonda da gazlardaki kadar etkin olmamasına karşın aynı kural geçerlidir.

1.9.3.9. Adsorbatın diğer özellikleri

Adsorbatın hidrofilik ya da hidrofobik yapıda olması da adsorpsiyonu etkiler. Suda daha az çözünen (hidrofobik) bir madde, daha fazla çözünen (hidrofilik) bir maddeye göre daha fazla adsorbe olacaktır. Buna ek olarak, çözeltideki moleküllerin lifobik (çözelti sevmeme) karakteri veya katıya olan yüksek ilgileri de adsorpsiyonu olumlu yönde etkiler.

1.9.4. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta denge derişimi veya basıncı ile adsorplanan madde miktarı arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon olayının incelenmesi için çeşitli izoterm modelleri geliştirilmiştir.

Adsorbentin birim ağırlık başına düşen adsorbe olan madde miktarı artınca konsantrasyonda artar, fakat meydana gelen artış doğrusal şekilde değildir (Mckay and Bino 1985, Volesky 2000).

Adsorpsiyon izotermelerinde kullanılan adsorbent maddesi adsorpsiyon özelliklerini tanımlamak ve adsorpsiyon kapasitesini tespit etmek için kullanılmaktadır. İzotermeler;

- Alternatifler arasından en uygun adsorbenti seçmek
- Bir filtre içindeki adsorbentin ömrünü tespit etmek
- Amaç adsorplayıcının geriye kalan adsorpsiyon kapasitesini test etmektir.

Matematiksel olarak denge, adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Birçok araştırmacı farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır (Bektaş ve Engin 2006).

Adsorpsiyon izotermi matematiksel olarak ifade eden en önemli modeller aşağıda sıralanmaktadır.

1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

1.9.4.1. Langmuir izotermi

Bu izoterm, çok sayıda sistemin denge adsorpsiyon davranışını yorumlamada ve katı yüzeylerdeki toplam yüzey alanını belirlemede başarılı bir biçimde kullanılmaktadır. Langmuir izotermi adsorpsiyon, adsorplanan maddenin başlangıç derişimi ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorplanmış madde miktarı sabit kalmaktadır. Bu izoterm göre;

1. Katı yüzeyinde adsorplanacak maddenin adsorpsiyonu, tek tabaka adsorpsiyonu ile sınırlıdır.

2. Katı yüzey homojen yapıdadır yani adsorplanan maddenin molekülü her bağ noktasının bağlanma gücü (affinitesi) aynıdır.
3. Adsorpsiyon olayında moleküller arası etkileşim söz konusu değildir.
4. Adsorplanmış moleküller katı yüzeyinde hareket edemezler. Langmuir adsorpsiyon izoterm denklemi şu şekilde tanımlanmaktadır (Langmuir 1918).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.9.4.1.1)$$

q_m : Adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

q_e : Adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e : Çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin derişimi (mg/L)

K_L : Langmuir adsorpsiyon sabiti

Bu denklemde gerekli düzeltmeler yapıp lineer hale getirilirse aşağıda yer alan denklem elde edilir;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (1.9.4.1.2)$$

denklemini elde edilir. $\frac{1}{C_e}$ 'e karşı $\frac{1}{q_e}$ grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden q_m , kaymasından ise K_L bulunur (Bansal ve ark. 2005).

1.9.4.2. Freundlich izotermi

1926 da Freundlich, adsorpsiyon işlemini ifade eden yapay bir denklem geliştirmiştir. Freundlich tarafından geliştirilen denkleme göre bir adsorbentın yüzeyi üzerinde bulunan heterojen adsorpsiyon alanları vardır. Yüzede bulunan bu heterojen alanlar farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluşturulmuştur. Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$q_e = K_F (C_e)^{1/n} \quad (1.9.4.2.1)$$

q_e : Denge anında birim adsorbent üzerine adsorblanan madde miktarı (mg/g)

C_e : Dengede sıvı fazdaki madde derişimi (mg/L)

K_F : Freundlich sabiti, adsorbent kapasitesinin bir ölçüsüdür.

n : Freundlich sabiti, adsorpsiyon yoğunluğunu (şiddetini) belirtir

Bu eşitlik orta ve düşük konsantrasyon aralığında yaygın olarak kullanır. Bu eşitlikte K_F ve n sabitleri sıcaklık, adsorbent maddesi ile adsorbat maddesine bağlıdır. n sabitinin değeri 1-10 aralığında olmalıdır. Eşitlik 1.9.4.2.1'in lineer olarak ifade edilmesi aşağıdaki gibidir;

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.9.4.2.2)$$

Bu denkleme göre $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafiğe geçirilirse doğrunun eğiminden n , kayma değerinden ise K_F sabiti hesaplanır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Li ve arkadaşları manyetik kitosan nanopartiküllerin hazırlanması ve özelliklerini çalışmışlardır. Manyetik kitosan nanopartiküller oksitleyici olarak H_2O_2 kullanılan hidrotermal yöntem ile hazırlanan manyetik nanopartiküllerin yüzeyine kitosanın kovalent bağlanmasıyla hazırlanmıştır. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) Fe_3O_4 partikülleri ve Fe_3O_4 -kitosan nanopartiküllerin sırasıyla 23 nm ve 25 nm ortalama çapında düzenli küreler olduğunu göstermiştir. X-ışını kırınımı (XRD) manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllerin spinel yapısının ve kitosan kaplanmasıyla bir faz değişimine neden olmadığını ve Fe_3O_4 'ün saf olduğunu göstermiştir. Fe_3O_4 nanopartiküller üzerine kitosan (CTS) kaplaması ayrıca termogravimetrik analiz (TGA) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrumları ölçülmesiyle ortaya çıkartılmıştır. Manyetik ölçüm Fe_3O_4 -kitosan nanopartiküllerin doyum mıknatıslanmasının $21,5 \text{ emu g}^{-1}$ ulaştığı ve nanopartiküllerin süperparamanyetik özellik gösterdiğini ortaya koymuştur (Li ve ark. 2008).

Dung ve arkadaşları kitosan kaplama ile manyetik nanopartiküllerin hazırlaması ve karakterizasyonunu çalışmışlardır. Manyetik kitosan nanopartiküller manyetik taşıyıcı teknolojisi uygulamasında kullanmak için çapraz-bağlama süspansiyon tekniği ile hazırlanmıştır. Fe_3O_4 manyetik nanopartiküller manyetik kitosanın hazırlanmasında kullanmak için, baz ortamında $FeCl_2$ ve $FeCl_3$ ' ün birlikte çöktürülmesi ile sentezlenmiştir. Manyetik nanopartiküllerin morfolojik ve manyetik özellikleri farklı tekniklerle (TEM, XRD, VSM, FTIR, vs.) karakterize edilmiştir. Kitosan manyetik nanopartiküllerin manyetik özellikleri VSM ile analiz edilmiş ve M_s yaklaşık 15 emu/g bulunmuştur (Dung ve ark. 2009).

Osuna ve arkadaşları düşük kitosan içeriği ile kitosan-kaplı manyetik nanopartiküllerin tek bir adımda hazırlanmasını çalışmışlardır. Kitosan kaplı manyetik nanopartiküller (CMNP) düşük kitosan varlığında birlikte çökme içeren tek-aşamalı bir yöntemde 50°C 'de elde edilmiştir. Kitosan kaplı manyetik nanopartiküller (CMNP) yüksek mıknatıslanma ve süperparamanyetizma göstermiştir. Elektron mikroskobu ölçümlerine göre çok ince kitosan tabakasından ve $9,5 \text{ nm}$ ortalama çaplı bir çekirdekten oluşmaktadır. Fourier kızılötesi spektrometresi sonuçlarından Kitosan kaplı manyetik nanopartiküller (CMNP) elde edilmiştir ve termogravimetrik analiz ile ilgili

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

sonuçlara göre CMNP ağırlıkça % 95 manyetik nanopartikülleri ve ağırlıkça % 5 kitosan içermektedir. Bu çalışmada çok düşük ağırlık oranında kitosan içeren (% 0,053) manyetik naopartiküller elde edilmiş ve çökelme reaksiyonları sonucunda yüksek verim ($\approx 97\%$) elde edilmiştir (Osuna ve ark. 2012).

Gregorio-Jauregui ve arkadaşları kitosan ile kaplı manyetik nanopartiküllerin tek adımlı bir yöntemle hazırlamak için çalışmışlardır. Bu çalışmada farklı kitosan konsantrasyonlarında, birlikte çökelme yöntemi tek bir aşamada kitosan ile kaplı manyetik nanopartiküllerin hazırlanması rapor edilmiştir. Elde edilen süperparamanyetik kitosan kaplı manyetik nanopartiküller X-ışını kırınımı ve manyetik ölçümler ile doğrulanmıştır. Küresel nanopartiküllerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile ortalama çapı yaklaşık 10-11 nm olarak ölçülmüştür. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi ile ürünlerin karakterizasyonu sonucunda kitosan manyetik nanopartiküllerin elde edildiği gösterilmiştir. Elde edilen nanopartiküllerdeki kitosan içeriği termogravimetrik analiz ile tespit edilmiştir. Kitosan kaplı nanopartiküller $PbCl_2$ ile hazırlanan sulu çözeltiden Pb^{2+} gideriminde test edilmiş ve % 53.6 bir giderme etkinliği göstermişlerdir (Gregorio-Jauregui ve ark. 2012).

Podzus ve arkadaşları teknolojik uygulamalar için manyetik kitosan mikrokürelerin hazırlanması ve karakterizasyonunu çalışmışlardır. Kitosan ve birçok kitosan türevinin önemli uygulamalarından biri ağır ve toksik metal iyonlarıyla güçlü bir bağlama yeteneğine sahip olmasıdır. Bu çalışmada, kitosan manyetik mikroküreler sentezlenmiştir. Asetik asit çözeltisi (ağırlık/hacim oranı %1) kararlı ferrosıvı manyetit nanopartikülleri elde etmek için süspanse edilen kitosan polimer çözeltisi (ağırlık/hacim oranı %2) için çözücü olarak kullanılmıştır. Glutaraldehit çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Bu malzemelerin manyetik özelliğinden dolayı kullanıldıktan sonra kolayca çıkarılabilir. Mikrokürelerin morfolojik karakterizasyonu ile boyut aralığı 800-1100 μm olan kürelerin üretilbileceğini göstermiştir. Kitosan-manyetik nanopartiküller üzerine bakır (II) giderimi adsorpsiyon deneyleri ile çalışılmıştır. Deneysel verilere adsorpsiyon kapasitesi 19 mg/g ve adsorpsiyon hızının yalancı ikinci dereceden hız modeline uyduğu bulunmuştur (Podzus ve ark. 2009).

Yan sulu çözültiden kitosan ile fenolün adsorpsiyonunu çalışmıştır. pH, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisini araştırmıştır. İzotermal verileri Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerine uygulayarak termodinamik parametreleri Langmuir sabiti K_L 'ye göre hesaplamıştır. Sonuçlar fenol ve kitosan arasında düşük sıcaklıkta fiziksel bir adsorpsiyon olduğunu göstermiştir. Deneysel olarak elde ettiği sonuçları kinetik parametrelere uyguladığında, yalancı ikinci dereceden hız modeli ile en iyi korelasyonu sağlamıştır (Yan 2006).

Chang ve arkadaşları atık sularda yaygın klorlu organik kirliliklerden olan 4-klorofenol ve tetrakloroetilen için adsorbent olarak kitosan kullanımını araştırmışlardır. İzotermal adsorpsiyon dengesi ve dinamik adsorpsiyon deneyleri için farklı pH değerlerini kullanmışlardır. Deney sonuçlarına göre kitosan ile adsorpsiyonda tetrakloroetilen pH 4'te en iyi adsorbe olurken, 4-klorofenol ise pH 6'da adsorbe olmuştur. Kitosanda 4-klorofenolün bağlanma enerjisi tetrakloroetilenin enerjisinden daha yüksek görülmüştür. Dinamik adsorpsiyon deneylerine göre kitosanda tetrakloroetilen birinci dereceden süreci takip ederken, 4-klorofenol ise ikinci dereceden süreci takip ettiği görülmüştür (Chang ve ark. 2012).

Zheng ve arkadaşları kitosan ile klorofenollerin denge ve kinetiklerini, sorpsiyonu yeraltı sularını taklit ederek araştırmışlardır. Düşük sıcaklıklarda belirgin bir azalma görülmüştür. Kitosanın iki tip karşılaştırması göstermiştir ki, Langmuir ve Freundlich modellerinde maksimum pentaklorofenol adsorpsiyon kapasitesi parçacığın özel yüzey alanına bağlıdır. Düşük sıcaklıkta ve pH 6,5'ten daha yüksekinde pentaklorofenol için adsorpsiyon kapasitesi yüksek sıcaklık ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde artmıştır (Zheng ve ark. 2004).

Kumar ve arkadaşları öğütülmüş abrus precatorius kitosan üzerine sulu çözültiden fenolik bileşiklerin biyosorpsiyonunu çalışmışlardır. Bu çalışma suda kirlletici fenolik bileşiklerin düşük maliyetli teknoloji ile biyosorpsiyon yönteminin anlaşılması üzerine odaklanmıştır. Fenolik bileşikleri sudan gidermek için biyoyumlu yeni bir sorbent geliştirilmiştir. Abrus precatorius ile kitosanın birlikte öğütülerek ikili doğal biyopolimer oluşturulmuştur. Bu öğütülmüş karışım ile elde edilen biyosorbent BET, SEM ve FTIR analizi ile karakterize edilmiştir. Biyosorbentin bağlanma

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

kapasitesi, başlangıç pH, etkileşim süresi, çözelti derişimi ve biyosorbentin dozu gibi fonksiyonları incelenmiştir (Kumar ve ark. 2009).

Rhee ve arkadaşları sorbent olarak kitin ve kitosanın suda fenol ve klorofenolün önderiştirme değerdendirilmesini çalışmışlardır. Kitin ve kitosan fenol türevlerinin katı faz ekstraksiyonu HPLC kullanılarak yapılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon izotermelerinin yanı sıra eğriler sırasıyla yığın veya kolon deneyleriyle elde edilmiştir. Fenol moleküllerindeki klor atomlarının sayısı ile adsorpsiyon miktarındaki artış eğilimi hem kitin hem de kitosan için gözlenmiştir. Bu etkileşimin itici gücü kitin, kitosan veya klorofenoller arasındaki hidrojen bağından kaynaklandığı söylenebilir (Rhee ve ark. 1998).

Li ve arkadaşları fonksiyonellenmiş kitosan üzerine, fenol, p-klorofenol ve p-nitrofenolün adsorpsiyon çalışmalarını yapmışlardır. Fonksiyonel kitosani, kimyasal olarak salisil aldehit, β -siklodektrin ve çapraz bağli β -siklodektrin polimerleri ile modifiye etmişlerdir. Bunları fenol, p-klorofenol ve p-nitrofenolün sulu çözeltiden uzaklaştırılması için kullanmışlardır. Freundlich ve Langmuir modellerini adsorpsiyon parametreleri ve adsorpsiyon izotermelerin değerdendirilmesinde kullanmışlardır. pH ve KCl'nin adsorpsiyon üzerine etkileşimi hidrojen bağı, hidrofobik etkileşimler ve π - π etkileşimleri olarak değerdendirmişlerdir. Fenollerin bu etkileşimlerle adsorpsiyonun baskın olduğunu görmüşlerdir. Sıcaklık etkisi çalışmalarında düşük sıcaklıkta fenol adsorpsiyonun daha uygun olduğu görülmüştür (Li ve ark. 2009).

Kumar ve arkadaşları biyosorbent olarak kitosan kapli perlit üzerine sulu çözeltiden fenol bileşiklerinin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Kitosan kapli perlit, kitosan ve perlit içeren karışıma alkali çözeltinin yavaş yavaş eklenmesiyle hazırlanmıştır. Bu biyosorbent FTIR, SEM ve yüzey alan analizleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Biyosorbentin kitosan içeriğı proliz metoduyla %23 olarak belirlenmiştir. Kitosan kapli perlit ile sulu çözeltilerden fenolik bileşiklerin adsorpsiyonu yığın denge ve kolon akış koşulları ile çalışılmıştır. Biyosorbentin bağlanma kapasitesi başlangıç pH, etkileşim süresi, çözelti derişimi ve adsorbentin dozunun bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Adsorpsiyonun kinetik ve izoterm çalışmaları sırasıyla yalancı birinci dereceden model ve Langmuir izotermine uyduğunu göstermiştir. Kitosan kapli perlit biyosorbent üzerine fenol, 2-klorofenol ve 4-

klorofenolün maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 192, 263 ve 322 mg/g olarak bulunmuştur (Kumar ve ark. 2010).

Peretz ve arkadaşları fenolik kirletici maddelerin uzaklaştırılması için yüksek basınçlı sprey metodu ile kitosan/anyonik yüzey mikroparçacıklarının sentezini çalışmışlardır. Biyopolimer mikropartiküller sodyum bis-(2-etil heksil)sülfosüksinat (AOT) çözeltisi yüksek basınçlı CO₂ kitosan çözeltisinin hızla genleşmesi ile hazırlanmıştır. 2 MPa'dan daha yüksek basınç değerinin altında çok ince partiküller oluşturulmuş ve teller elde edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) parçacıklarının morfolojisini, boyutunu ve şeklini karakterize etmek için kullanılırken kitosan/AOT kompleksinin oluşumu Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometresi (FTIR) ile doğrulanmıştır. FTIR spektrumu, AOT sülfonat grupları ve kitosanın amino grupları arasındaki etkileşimi kanıtlamıştır. Liyofilizatörde kurutulmuş hidrofobik mikropartiküller pH 7-8 aralığında maksimum adsorpsiyon etkisini göstermiş ve sulu çözeltiden fenol ve o-kresol uzaklaştırmak için kullanılmıştır (Peretz ve ark. 2012).

Malhome ve arkadaşları kitosan ve kitin ile atık sulardan fenol ve diğer kirleticilerin giderimini çalışmışlardır. Bu çalışma, bir petrol rafinerisi atık suyundaki fenolün adsorpsiyonla giderilmesinde kitin ve kitosan kullanımı ile ilgilidir. Adsorpsiyon izotermelerinin sonuçları her iki absorbent için Langmuir modelinin Freundlich modeline göre daha uygun olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon kapasitesi kitin için 1.96 mg / g ve kitosan 1.26 mg / g bulunmuştur. Fenolün maksimum giderimi %70-80 dir. Sabit sistemde kitin ile atık su arıtımında kimyasal oksijen ihtiyacı, yağ ve gres için yaklaşık %52-92 ve kitosan ile arıtımda ise yaklaşık %65-67 azalma göstermiştir. Sonuçlar kitin ve kitosan ile arıtmadan sonra su kalitesinin geliştiğini göstermektedir (Malhome ve ark. 2009).

Saitoh ve arkadaşları fenollerin giderilmesi için kitosan bağlanmış ısıya duyarlı polimerlerin kullanımını çalışmışlardır. Kitosan bağlı ısıya duyarlı % 15 kitosan içeren PNIPAAm-15CS polimeri suda farklı fenollerin giderilmesi için kullanılmıştır. Polimer, optimum pH'ta 1-etil-3- (3-dimetilaminopropil) karbodiimid, N-izopropil akrilamid-ko-akrilik asit ve sulu çözelti içinde kitosan ile sentezlendi. 30 °C'de fenol, 4-metil-fenol, 4-metoksifenol ve 4-klorofenol, tirozinaz kaynaklı enzimatik reaksiyon ile koyu kahverengi oksitlenmiş bileşiklere dönüştürüldü ve daha sonra PNIPAAm-15CS amino

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

grubuna bağlandı. PNIPAm-15CS ve tirozinaz varlığında fenoller 2 saat içinde tespit edilemeyecek kadar düşük seviyelere düşmüştür. 40 °C'de çözelti kuvvetlice karıştırılarak polimer çökelmiş sudan kolay bir şekilde alınabilir küçük bir pıhtı haline gelmiştir. Polimer çökmesine eşlik eden oksitlenmiş bileşikler, tamamen (>% 98) uzaklaştırılmıştır. Önerilen yöntem, atık sulardan fenollerin giderilmesi için başarılı bir şekilde uygulanmıştır (Saitoh ve ark. 2009).

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

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

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

Kuleyin, doğal zeolite modifiye edilmiş yüzey aktif madde ile sulu çözeltilerden fenollerin giderilmesini çalışmıştır. Çalışmada yüzey aktifleştirilmiş zeolit ile fenol ve 4-klorofenolün adsorpsiyon karakteristiklerini incelenmiştir. Fenol ve 4-klorofenol gideriminde temas süresi, adsorban miktarı, başlangıç derişimi ve sıcaklık gibi deneysel parametrelerin etkilerini değerlendirmek üzere kesikli sistem çalışmaları yapılmıştır. Fenolden daha hidrofobik olan 4-klorofenol’ün adsorpsiyon veriminin daha yüksek olduğu görülmüştür. Doğal ve modifiye edilmiş zeolitlerin fenol ve 4-klorofenol için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0,7647-1,2977 mg g⁻¹ ve 6,4102- 12,7065 mg g⁻¹’ dir. Adsorpsiyon denge izotermi Freundlich, Langmuir ve Temkin izoterm modelleri ile incelenmiş ve fenol ve 4-klorofenol adsorpsiyonunun Freundlich izotermi ile uyumlu olduğu bulunmuştur (Kuleyin 2007).

Knetting ve arkadaşları fenoller ve çok zehirli klorlu fenoliklerin granül aktif karbon adsorpsiyonuna ilişkin karşılaştırmalı bir çalışma yapmışlardır. Fenollerin başlangıç derişimi 100 mg/L alınarak yapılan çalışma pH 4,8-5,6 arasında yürütülmüştür. Sulardaki fenoller için karbonun adsorpsiyon kapasitesi pKa (pKa=9,99) değerine yakın pH’larda maksimuma ulaşmakta ve pKa değerinin üzerinde

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

ise hızla düşmektedir. Bu araştırmada kullanılan fenoliklerin granül aktif karbon tarafından adsorplanması sırası şöyledir: 2,4,6-triklorofenol > 2,4-diklorofenol > 2-klorofenol > 3-krezol > fenol. Granül aktif karbon için adsorpsiyon kapasitesi 135 mg fenol/g granül aktif karbon olarak tespit edilmiştir (Knetting ve ark.1986).

Pan ve arkadaşları sulu çözeltiden fenol bileşiklerin adsorpsiyonu çalışmasını, makro gözenekli polimerik adsorbent olan MCH-111'ten türetilmiş CHA-111 ve zayıf anyon değiştirici (ND-900) ile gerçekleştirmişler. Deneysel sonuçlara göre MCH-111 ve ND-900 ile fenol adsorpsiyonunda polimerik matriste yer alan amino fonksiyonel grupların önemli rol oynadığı ve polimerik matriks üzerindeki amino grup ve fenol moleküllerin arasında hidrojen bağı olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon davranışı yarı-deneysel Freundlich izoterm ile yorumlanmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasına uygunluğunu Polanyi adsorpsiyon potansiyel teorisine dayanlı enerji yayılma model ile açıklamışlardır (Pan ve ark. 2004).

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Materyal

3.1.1. Kimyasallar

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler Fluka, Sigma-Aldrich ve Merck marka olup ayrıca saflaştırma işlemine gerek duyulmamıştır. Yapay atıksu hazırlamak için katı fazda fenol ve 4-klorofenol ile sıvı fazda 2-klorofenol kullanılmıştır.

Demir (II) klorür tetrahidrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$): (Fluka) Manyetik nano Fe_3O_4 sentezlemekte kullanılmaktadır.

Demir (III) klorür hekzahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): (Merck) Manyetik nano Fe_3O_4 sentezlemekte kullanılmaktadır.

Amonyak (NH_3): (% 25 Merck) Fe_3O_4 sentezlemekte kullanılmaktadır.

Fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$): (Merck) Fenol çözeltisi hazırlamada kullanılmaktadır

2-klorofenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$): (sigma-aldrich) 2-Klorofenol çözeltisi hazırlamada kullanılmaktadır.

4-klorofenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$): (sigma aldrich) 4-Klorofenol çözeltisi hazırlamada kullanılmaktadır.

Sodyum hidroksit (NaOH): Fe_3O_4 -Kitosan etkileşiminde nötralleşme ve küresel yapılar oluşturma ile pH ayarlama işlemlerinde kullanılmaktadır

Hidroklorik asit (HCl): Merck (% 37 extra pure-100317) pH ayarlamak için kullanılmaktadır.

Oksalik asit ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$): (Merck) Kitosan jel oluşturmada kullanılmaktadır.

LMW Kitosan (M.A 70,000 cps): (Sigma-aldrich) Manyetik Fe_3O_4 nanoparçacığının kaplanması kullanılmıştır.

3.1.2. Cihazlar ve Gereçler

TEM: (JEOL 2100 F) Yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılmıştır.

VSM: (Quantum Design PPMS-9T) Yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılmıştır.

SEM: (QUANTA 400F) Yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılmıştır.

FT-IR: (Perkin Elmer Mattson 1000) Yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılmıştır.

DLS: (Mastersizer 2000) Parçacık boyut aydınlatma çalışmalarında kullanılmıştır.

Elektronik teraziler: Hassas tartımlarda kullanılmıştır.

UV-Visible Absorpsiyon Spektroskopisi: Fenol bileşiklerinin miktarını tayin etmede kullanılmıştır.

Çalkalamalı inkübatör: Deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

Isıtmalı manyetik karıştırıcı: Deneysel çalışmalarda kullanılmıştır

pH Metre: pH ayarlama çalışmalarında kullanılmıştır

Liyofilizatör: (CHRIST Alpha 2-4) Parçacıkların kurutulmasında kullanılmıştır.

3.2. Metot

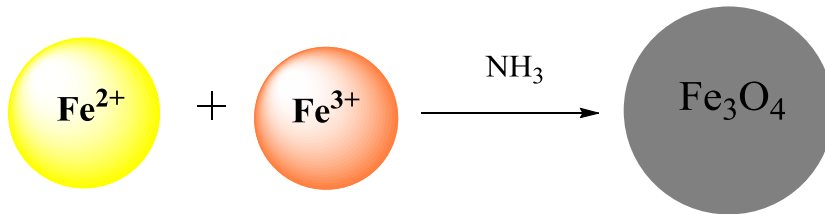
Tez kapsamında yapılan çalışmalar;

- Manyetik Fe_3O_4 nanoparçacıkların sentezi
- Kitosan hazırlanması
- Manyetik Fe_3O_4 nanoparçacıkların kitosan ile kaplanması
- Fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol çözeltilerinin hazırlanması
- Adsorpsiyon çalışmaları,

olmak üzere beş ana başlıkta sunulmuştur.

3.2.1 Manyetit (Fe_3O_4) nanoparçacıkların sentezlenmesi

Tez çalışması kapsamında manyetik Fe_3O_4 nanoparçacıkları, Fe^{3+} ve Fe^{2+} karışımı kullanılarak birlikte çökme metoduna göre hazırlanmıştır (Ma 2006). $80\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 40 mL oksijensiz deiyonize suda 2.36 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0.86 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 30 dakika boyunca 1000 rpm de karıştırılmıştır. Bu çözelti üzerine 5 mL NH_3 eklenerek, siyah manyetit parçacıkları oluşturulmuştur. 30 dakika daha $80\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığında argon gazı atmosferi altında karıştırılmıştır. NH_3 eklenmesiyle oluşan demir tuzlarının ileri derecede yükseltgenmesini önlemek için, reaksiyon inert bir atmosferde (argon gazı altında) gerçekleştirilmiştir. 30 dakika sonra Nd-Fe-B mıknatıs kullanılarak manyetik olarak parçacıklar çözeltilerden ayrılmıştır. Reaksiyona girmemiş kimyasallardan arındırmak için parçacıklar 50'şer mL deiyonize su kullanılarak 5 kez yıkanmıştır.



Şekil 3.1. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının sentezi



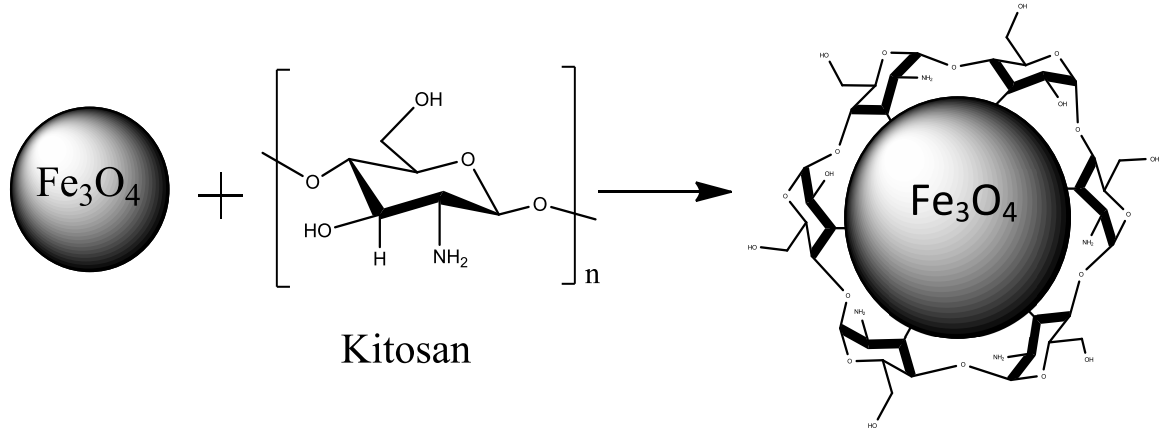
Şekil 3.2. Fe_3O_4 -Kitosan (Fe_3O_4 -KS) nanoparçacıklarının mıknatıs yardımıyla ayrılması

3.2.2 Kitosanın Hazırlanması

Kitosan asetik asit, formik asit, oksalik asit gibi seyreltik asitlerde çözünmektedir. Kitosan çözeltisi hazırlamak için, 1 g kitosan hassas terazide tartılarak 50 mL'lik bir behere aktarılmıştır. 0,2 M oksalik asit çözeltisinden 10 mL eklenerek ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 45 °C sıcaklığında 1 saat karıştırılarak kitosan viskoz jel oluşturulmuştur.

3.2.3 Manyetik nanoparçacıkların kitosan ile kaplanması

Fe_3O_4 -kitosan (Fe_3O_4 -KS) nanoparçacıkları Kumar ve arkadaşları (Kumar ve ark. 2010) tarafından önerilen yöntemle hazırlanmıştır. Fe_3O_4 /Kitosan kütle oranı 1/3 olacak şekilde, hazırlanan kitosan viskoz jel ve sentezlenen manyetik nanoparçacıklardan alınmıştır. 3 g Fe_3O_4 nanoparçacıkları, 27 mL deiyonize su ile seyreltilmiştir. Seyreltilmiş olan Fe_3O_4 nanoparçacıklar, hazırlanan viskoz kitosan jele yavaş yavaş eklenerek ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 45 °C'de 18 saat karıştırılmıştır. Sonra ortamda yer alan oksalik asitin daha hızlı nötrleşmesi ve küresel şekilde kitosan kaplanmış Fe_3O_4 parçacıkların oluşması için 0,8 M NaOH çözeltisinden 60 mL eklenmiştir. NaOH çözeltisi eklendikten sonra 1 saat karıştırılmış ve oluşan kitosan kaplı Fe_3O_4 nanoparçacıklar Nd-Fe-B mıknatıs kullanılarak çözeltiden ayrılmıştır. Reaksiyona girmemiş kimyasallardan arındırmak için kitosan ile kaplanmış Fe_3O_4 nanoparçacıkları deiyonize su ile 5 defa yıkanmıştır. Fe_3O_4 -KS nanoparçacıkları liyofilizatörde kurutulmuştur.



Şekil 3.3. Fe_3O_4 nanoparçacıkların kitosan ile kaplanması

3.2.4 Fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol çözeltilerinin hazırlanması

3.2.4.1. Fenol çözeltisinin hazırlanması

Sentetik stok fenol çözeltisi 1g/L fenolün tartılıp deiyonize su içerisinde çözünmesiyle hazırlanmış ve çözelti karanlık ortamda saklanmıştır. Deneylerde kullanılacak derişimlerde fenol çözeltileri, stok çözeltiden seyreltme yapılarak elde edilmiştir.

3.2.4.2. 2-Klorofenol çözeltisinin hazırlanması

Sentetik stok 2-klorofenol çözeltisi 0.8 mL/L sıvı fazdaki saf 2-klorofenolün alınıp deiyonize suda çözünmesiyle hazırlanmış ve çözelti karanlık ortamda saklanmıştır. Deneylerde kullanılacak derişimlerde 2-klorofenol çözeltileri stok çözeltiden seyreltme yapılarak elde edilmiştir.

3.2.4.3. 4-Klorofenol çözeltisinin hazırlanması

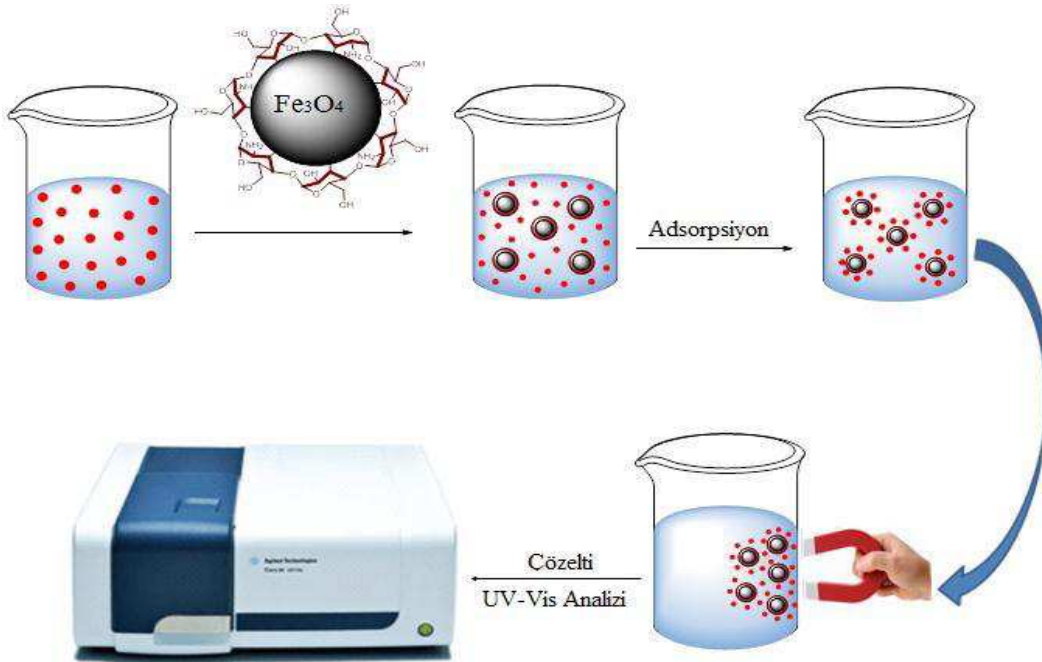
Sentetik stok 4-klorofenol çözeltisi 1 g/L derişimde olacak şekilde 4-klorofenol tartılarak deiyonize su ile çözünmesiyle hazırlanmış ve çözelti karanlık ortamda saklanmıştır. Deneysel çalışmalarda istenilen derişimde kullanılacak 4-klorofenol çözeltileri stok çözeltilerinden seyreltme yapılarak elde edilmiştir.

3.2.4.4. Analiz yöntemleri

Fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol analizleri Perkin Elmer Lambda 25 UV-Vis spektrofotometrede adsorplanmadan kalan numunelerin derişimi doğrudan 1 mL'lik kuvars küvetlerde 270, 274 ve 280 nm'de okunmasıyla gerçekleştirilmiştir.

3.2.5 Adsorpsiyon Çalışmaları

Yapay olarak hazırlanan fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyona etki eden çeşitli faktörler araştırılmıştır. Bu faktörler pH, adsorbent miktarı, başlangıç derişimi ve temas süresidir. Fenolik bileşiklerin giderim basamakları Şekil 3.4'de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Fe₃O₄-KS nanoparçacıkları kullanılarak fenolik bileşiklerin giderimde işlem basamakları

3.2.5.1 pH Etkisinin Belirlenmesi

Fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenolün adsorpsiyonuna pH etkisi, farklı pH değerlerinde araştırılmıştır. Başlangıç derişimi 30 mg/L olan yapay fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol çözeltilerinin pH'ını 6'ya ayarlamak için seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Oda sıcaklığında, derişimi 30 mg/L olan fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol çözeltilerden 25'er mL alınarak pH'ları 4 ile 10 arasındaki değerlere ayarlanmıştır. pH çalışmaları için kitosan kaplı manyetik nanopartikülden 25'er mg 100 mL'lik erlenlere alınmış ve fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol çözeltilerden 50'er mL alınarak adsorbentler üzerine ilave edilmiştir. Bu şekilde hazırlanan çözeltiler oda sıcaklığında 2 saat boyunca çalkalamalı inkübatörde 200 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. Çözeltiler mıknatıs yardımıyla çöktürüldükten sonra adsorplanmadan kalan fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol çözeltilerinin, UV-Vis spektrofotometresi ile analizleri yapılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar kullanılarak adsorpsiyon verimleri hesaplanmıştır.

3.2.5.2 Adsorbent miktarı etkisinin belirlenmesi

Manyetik adsorbentten 0.025-0.5 g aralığında farklı miktarlarda tartılmış ve 100 mL erlenlere alınmıştır. Farklı miktarlardaki adsorbentlerin üzerine başlangıç derişimi 50 mg/L olan fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol çözeltilerinden 50 mL eklenmiş ve hazırlanan karışımlar oda sıcaklığında çalkalamalı inkübatörde 2 saat boyunca 200 rpm'de karıştırılmıştır. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-KS}$ mıknatıs yardımıyla toplandıktan sonra çözeltilerinden ayrılmıştır. Adsorplanmadan çözeltide kalan fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol çözeltileri UV-Vis spektrofotometresi ile analiz edilmiştir. Elde edilen veriler kullanılarak gerekli hesaplamalar yapılmıştır.

3.2.5.3 Başlangıç derişim etkisinin belirlenmesi

Stok fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol çözeltilerinden 25-400 mg/L arasındaki farklı derişimlerde 50'şer mL'lik çözeltiler alınmıştır. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-KS}$ nanopartiküllerden 25 mg'lık 5 adet tartım alınarak, her birine sırası ile 25-400 ppm aralığında hazırlanmış farklı derişimdeki çözeltilerden 50'şer mL eklenmiştir. Çözeltiler, 2 saat oda sıcaklığında çalkalamalı inkübatörde 200 rpm'de çalkalanmıştır. Çözeltiler, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-KS}$ nanopartiküllerden mıknatıs yardımıyla ayrılmıştır. Çözeltilerin fenol, 2-klorofenol ve

4-klorofenol analizleri spektrofotometrik olarak yapılmıştır. Elde edilen veriler kullanılarak izotermeler için gerekli hesaplamalar yapılmıştır.

3.2.5.4. Temas süresi etkisinin belirlenmesi

Optimum pH'a ayarlanan fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol çözeltileri (50 mg /L) adsorbentin belirli miktarı ile (0.025 g Fe₃O₄-KS) oda sıcaklığında farklı zaman aralıklarında (1-120 dak.) çalkalamalı inkübatörde karıştırılmıştır. Fe₃O₄-KS adsorbenti çözeltilerinden Nd-Fe-B mıknatıs kullanılarak ayrılmış ve analizleri spektrofotometrik olarak yapılmıştır.

3.2.6. Fe₃O₄ ve Fe₃O₄-Kitosan Nanoparçacıklarının Karakterizasyonu

3.2.6.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)

Manyetit (Fe₃O₄), kitosan (KS) ve Fe₃O₄-KS örneklerinin FT-IR spektrumları, FT-IR spektrofotometresi (Perkin Elmer Mattson 1000) ATR ile 450-4000 cm⁻¹ aralığında alınmıştır.

3.2.6.2. Titreşimli Örnek Manyetometrisi (VSM)

Fe₃O₄ ve Fe₃O₄-KS nanoparçacıklarının -80000 Oe ile +80000 Oe arasında uygulanan manyetik alandaki mıknatıslanmaları, titreşimli örnek manyetometresi (VSM) (Quantum Design PPMS-9T) ile oda sıcaklığında ölçülmüştür.

3.2.6.3. Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM)

Fe₃O₄ ve Fe₃O₄-KS nanoparçacıkları aseton ile karıştırılarak sonikatörde dağıtılmış ve elde edilen dispersiyonlar farklı karbon kaplı bakır gridlere damlatılmıştır. Gridler oda sıcaklığında kurutulduktan sonra, örneklerin TEM görüntüleri, geçirimli elektron mikroskobu (JEOL 2100 F, Japan) ile 80 kV' da alınmıştır.

3.2.6.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Fe₃O₄-KS nanoparçacıkların yüzey morfolojisini belirlenmesi amacıyla, SEM görüntüleri; FEI QUANTA 400 F Field Emission (ODTÜ Merkezi Laboratuvarı) cihazı ile alınmıştır.

3.2.6.5. Dinamik Işık Saçılımı (DLS)

Fe_3O_4 ve Fe_3O_4 -KS nanoparçacıklarının boyut dağılımı dinamik ışık saçılımı (DLS) (Mastersizer 2000, Malvern, England) ile elde edilmiştir.

3.2.6.6. Termogravimetrik analiz (TGA)

Fe_3O_4 ve Fe_3O_4 -KS nanoparçacıklarının termogramları, TGA cihazı (Shimadzu DTG-60H) ile 25-800°C aralığında ve N_2 ortamında, 20°C/dakika ısıtma hızı ile alınmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Fe₃O₄ ve Fe₃O₄-Kitosan Nanoparçacıklarının Karakterizasyonu

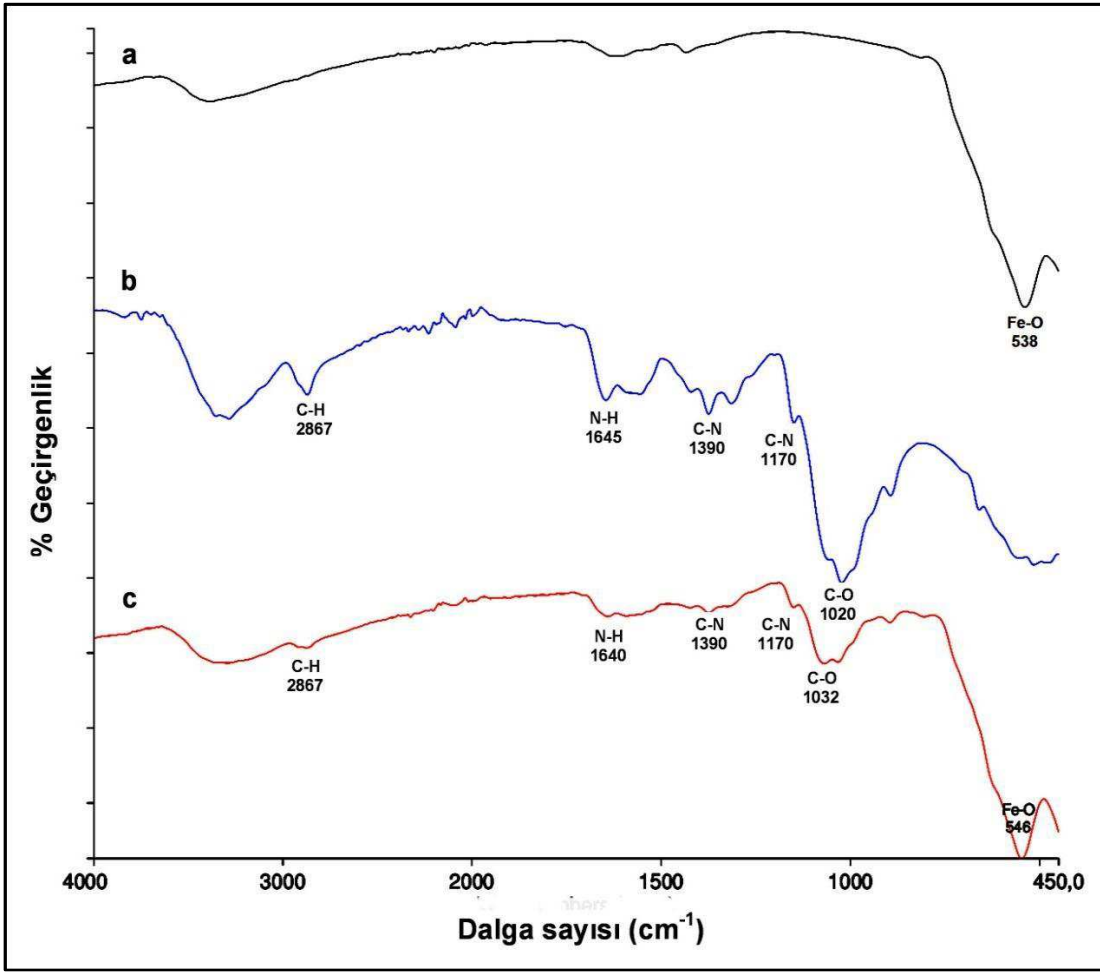
4.1.1. Fourier Dönüştümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)

Fe₃O₄, kitosan (KS) ve Fe₃O₄-KS'in FT-IR spektrumları Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Kitosan spektrumunda (Şekil 4.1b) farklı fonksiyonel grupların varlığını gösteren birçok absorpsiyon piki görülmektedir. 3200 ile 3600 cm⁻¹ arasındaki geniş ve güçlü bant -OH ve -NH₂ gruplarının varlığını gösterir. Aynı zamanda 1020 ve 1170 cm⁻¹'de sırasıyla C-O alkol ve C-N gerilme titreşim pikleri gözlenmiştir. 2867 cm⁻¹'de görülen pik C-H gerilme titreşim hareketine karşılık gelir. 1645 cm⁻¹'deki pik karakteristik amin deformasyon pikidir. 1390 cm⁻¹'de gözlenen pik C-N gerilme hareketine karşılık gelir.

Fe₃O₄ nanoparçacıklarının Şekil 4.1a' da verilen FT-IR spektrumunda 538cm⁻¹'de Fe-O bağına ait gerilme titreşimi gözlenmiştir.

Şekil 4.1c'de gösterilen kitosan kaplı Fe₃O₄-KS parçacıklarının FT-IR spektrumunda, 546 cm⁻¹'de ortaya çıkan Fe-O gerilme titreşimi manyetik bileşenin yapıdaki varlığını göstermiştir. Ayrıca 2867 cm⁻¹'de C-H, 1640 cm⁻¹ amin deformasyon, 1032 ve 1170 cm⁻¹'deki C-O alkol piki ve C-N gerilme titreşim piki ve 1032 cm⁻¹'de C-O gerilme titreşim bandları, 1390 cm⁻¹'de gözlenen C-N gerilme piki, manyetik nanoparçacıkların kitosan ile kaplandığını göstermiştir. Örneklerin FT-IR spektrumundan elde edilen bilgilerin literatür de belirtilen sonuçlarla uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Jiang 2005; Zhang 2009; Kalkan 2010; Kamari 2009).

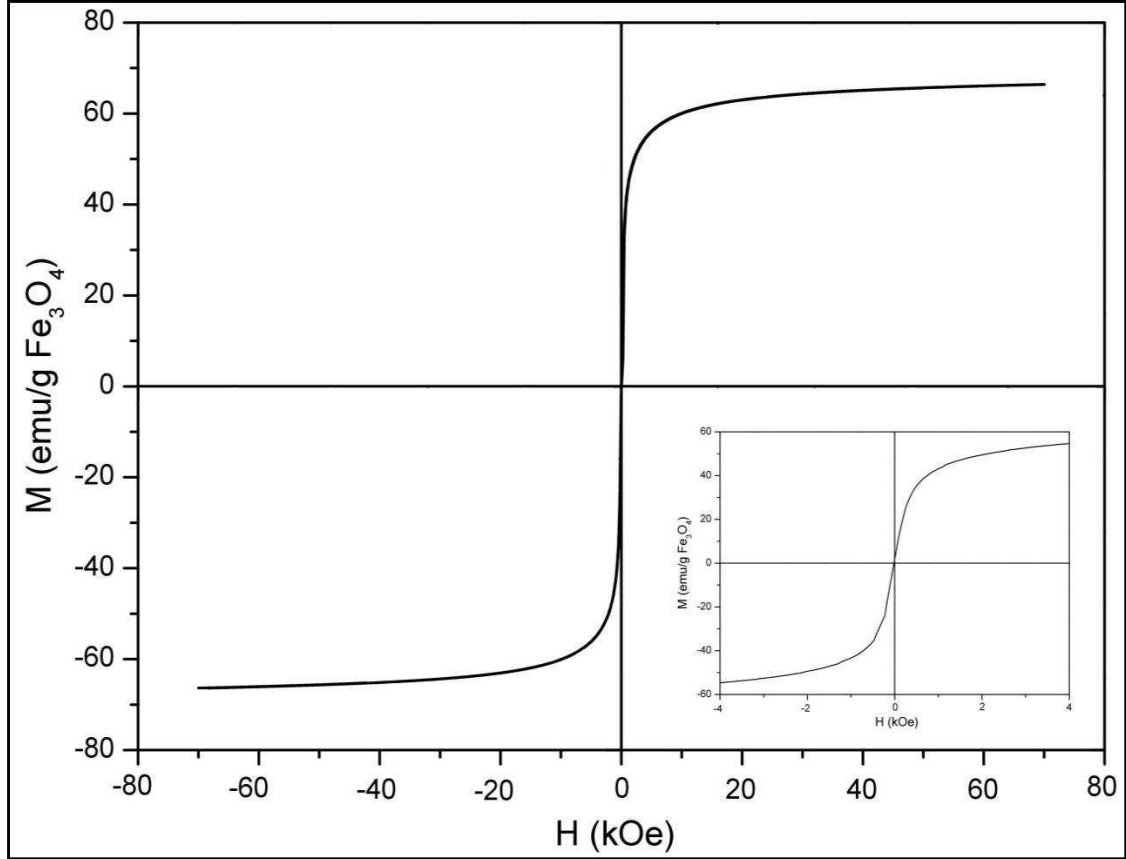
4. BULGULAR VE TARTIŞMA



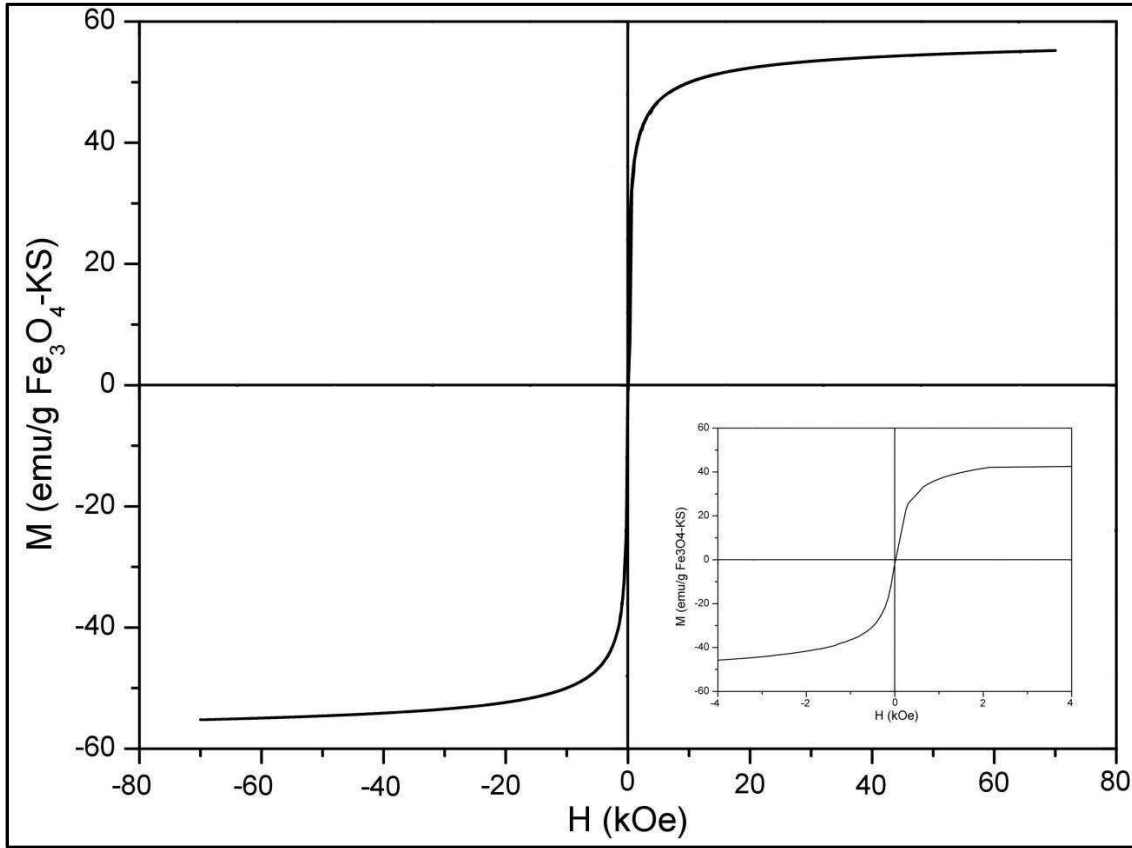
Şekil 4.1 FTIR spektrumları a) Fe₃O₄ b) Kitosan c) Fe₃O₄-KS

4.1.2. Titreşimli örnek manyetometrisi (VSM)

Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-KS}$ nanoparçacıklarının manyetik alana (H) karşı kütle mıknatıslanmalarını (M) gösteren mıknatıslanma eğrileri Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4.2 Fe_3O_4 'ün manyetik alana karşı mıknatıslanma eğrisi



Şekil 4.3 Fe₃O₄-KS'nin manyetik alana karşı mıknatıslanma eğrisi

Literatürde yer almış çalışmalarda, çeşitli yöntemlerle sentezlenen farklı boyutlardaki Fe₃O₄ nanoparçacıkları için doyum mıknatıslanması (M_s) değerleri, 63,2 emu/g ile 83,2 emu/g arasında değişmektedir (Li 2008; Zhao 2009; Yamamura 2004; Liao 2002; Wu 2006). Sentezlenen Fe₃O₄ nanoparçacıklarının manyetik alana karşı mıknatıslanma eğrisinden M_s değeri 66.0 emu/g olarak belirlenmiştir. M_s değerinin büyüklüğü, nanoparçacıkların birim kütledeki ya da hacimdeki manyetik moment sayısına bağlıdır.

Fe₃O₄-KS nanoparçacıklarının şekil 4.3'te gösterilen manyetik alana karşı mıknatıslanma eğrisi, bu nanoparçacıkların, Fe₃O₄ nanoparçacıklarının mıknatıslanma eğrisinde olduğu gibi, sürekli ve düzgün bir döngüye sahip olduğunu ve manyetik alana verdikleri tepkinin sürekli ve kararlı olduğunu göstermiştir.

Fe₃O₄-KS nanoparçacıklarının mıknatıslanma eğrisinden, bu nanoparçacıkların M_s değerinin 55 emu/g olduğu belirlenmiştir. Fe₃O₄-KS nanoparçacıklarının M_s

değerinin büyüklüğü, bu nanoparçacıkların yüzeyini kaplayan kitosan tabakasının kalınlığına ve kitosanın bazı özelliklerine bağlıdır. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının kitosan ile kaplanması, bu nanoparçacıkların birim kütlelerinde manyetik moment sayısı azalmış ve M_s değeri 66.0 emu/g' dan 55.0 emu/g' a düşmüştür (Wu 2006; Li 2008; Zhao 2009).

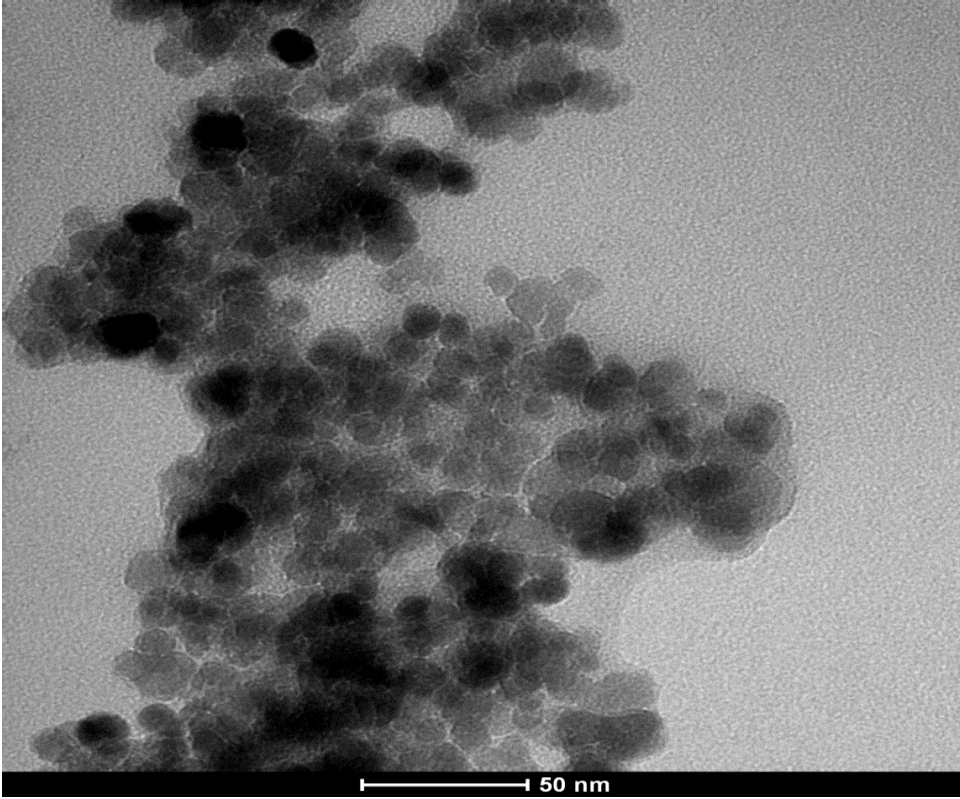
Kaplamadan sonra nanopartiküllerin doygunluk mıknatıslanmasındaki azalma, kitosan kabuğunun diyamanyetik katkısından dolayı birim ağırlık başına düşen manyetik moment miktarında azalma ile açıklanabilmektedir. M_s değerinde benzer olarak meydana gelen azalmalar manyetik nanoparçacıkların farklı polimer ya da modifiye edici maddeler ile kaplanması durumunda yapılan çalışmalarda rapor edilmiştir (Wang 2013; Hosseini 2013; Gan 2014). Fe_3O_4 ve Fe_3O_4 -KS nanoparçacıkları için kalıcı mıknatıslanma (M_r) ve zorlayıcı alan (H_c) değerlerinin sıfır (Şekil 4.2 ve Şekil.4.3) olduğu görülmektedir.

Literatürde yer alan bazı çalışmalarda, içinde Fe_3O_4 bulunan kitosan esaslı parçacıkların M_s değerleri yaklaşık 3-4 emu/g civarında iken (Lei 2009; Zhang 2007) bu çalışmada sentezlenen Fe_3O_4 -KS nanoparçacıklarının M_s değeri 55 emu/g olarak yaklaşık 11 katı daha büyüktür. Bu yüksek M_s değeri (55 emu/g) ile fenol ve fenolik kirliliklerin uzaklaştırılmasında kullanılan Fe_3O_4 -KS nanoparçacıkları, manyetik ayırma ile daha kolay bir şekilde ortamdan ayrılabilirler.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1.3. Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM)

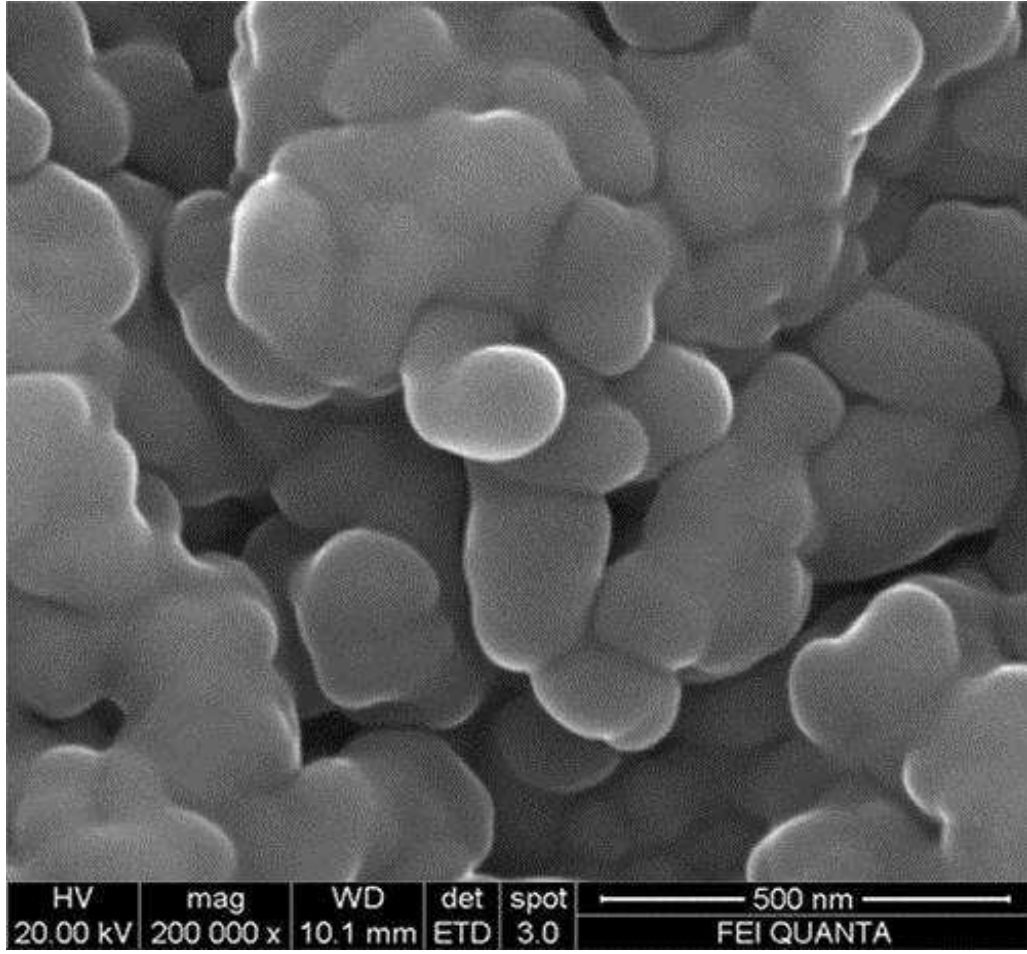
Fe_3O_4 -KS'nin TEM görüntüsü Şekil 4.4'te gösterilmektedir. Şekil 4.4'te Fe_3O_4 -KS'lerin karşılıklıları gözlemlenmiş ve gösterilmiştir. Açık alanlar kitosan ile alakalı iken mevcut koyu alanlar ise Fe_3O_4 kristallerini göstermektedir (Yuwei 2011). Fe_3O_4 -KS'lerin boyutları 9 ile 13 nm arasında değişmektedir.



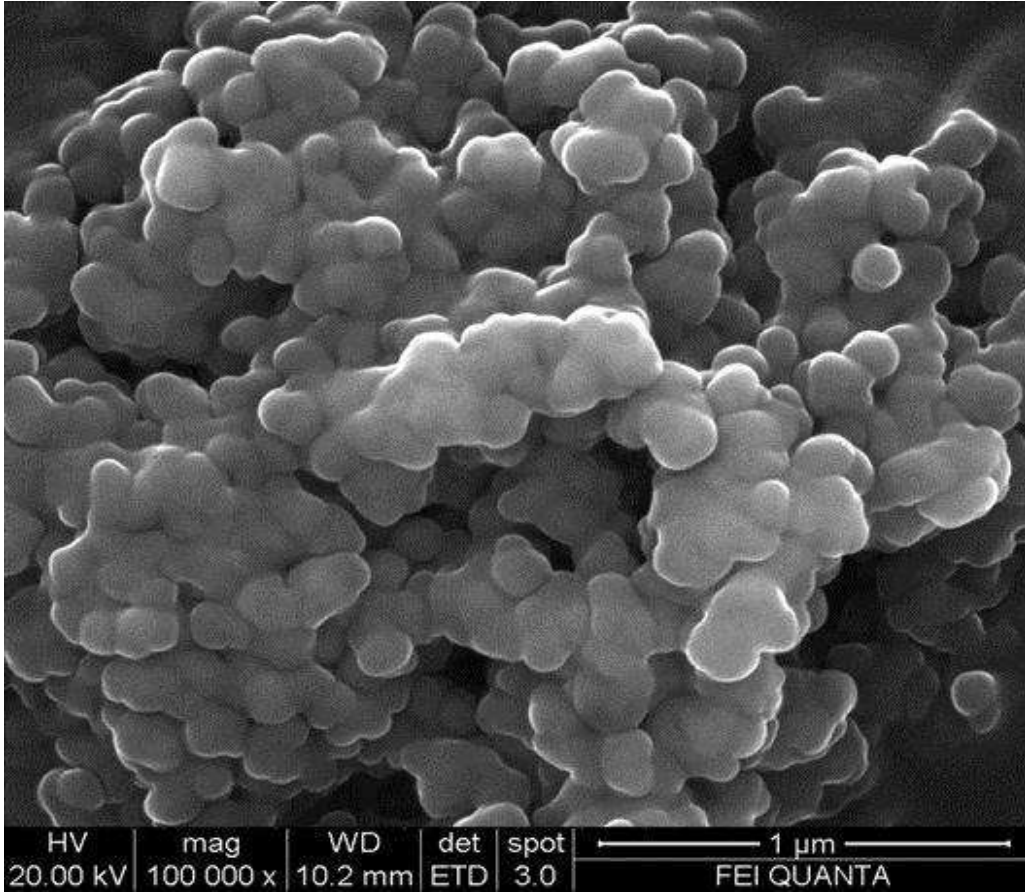
Şekil 4.4. Fe_3O_4 -KS ait TEM görüntüsü

4.1.4.Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Fe_3O_4 -KS nanoparçacıkların SEM görüntüleri Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 verilmiştir. Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 SEM görüntülerinin incelenmesinden, Fe_3O_4 -KS nanoparçacıkların ortalama boyutları 150-300 nm aralığında, küresel ve aglomerasyon olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte Fe_3O_4 -KS nanoparçacıkların TEM görüntüleri ile SEM görüntüleri birbirine benzer küresel görüntü vermektedir.



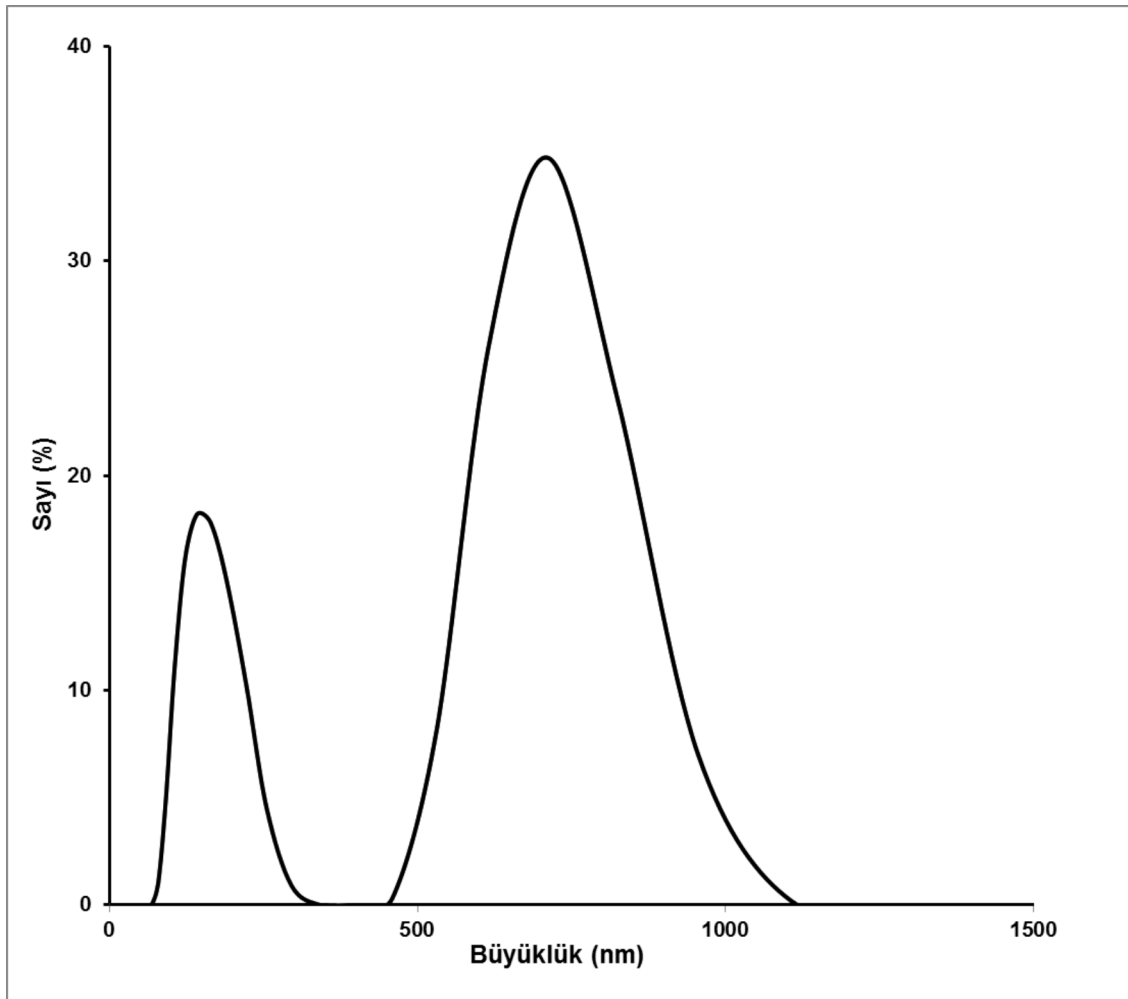
Şekil 4.5. Fe_3O_4 -KS'in SEM görüntüsü



şekil 4.6. Fe₃O₄-KS'ın SEM görüntüsü

4.1.5.Dinamik ışık saçılımı (DLS)

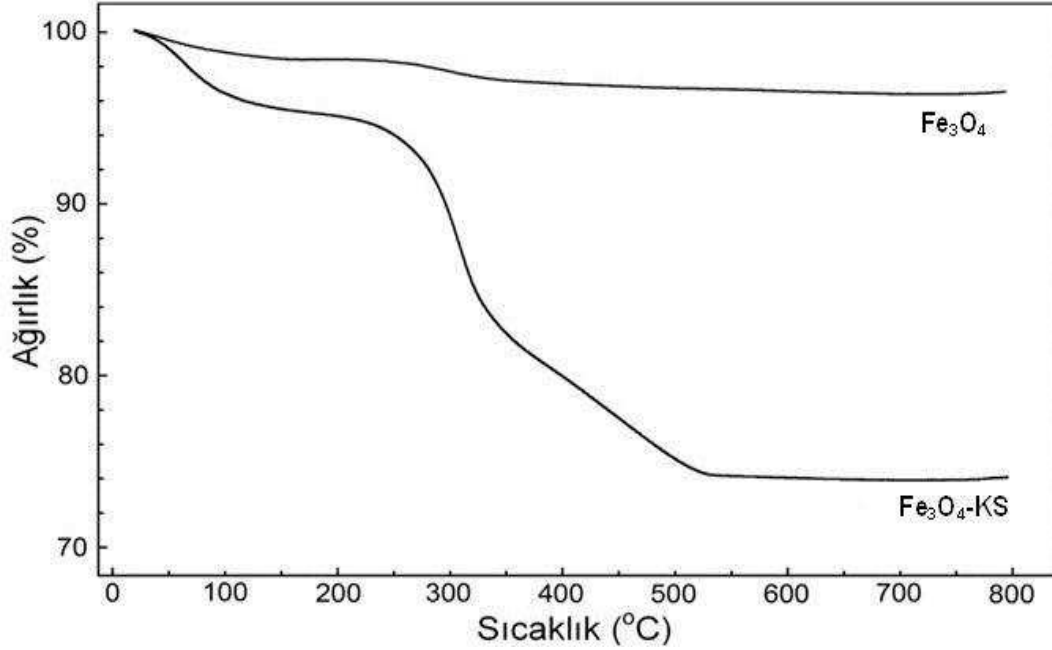
Üretilen parçacıkların boyutu, suda dağılımları kullanılarak DLS ile analiz edilmiştir. Güvenilir sonuçlar elde etmek için, her bir örnek analizden önce ses dalgaları ile dağıtılmıştır. Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-KS}$ parçacıklarının DLS ile boyut naliz sonuçları Şekil 4.7’de verilmiştir. Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-KS}$ parçacıklarının tane boyutları karşılaştırıldığında, yüzey kaplamanın tane büyüklüğünü artırmış olduğu açıkça görülmektedir. Bunun nedeni, kaplama metaryalinin parçacık boyutunu artırması ve ayrıca kitosan kaplama metaryalinin daha çok aglomerasyona neden olmasıdır. Şekil 4.7’de Fe_3O_4 ’ün ortalama parçacık boyutu yaklaşık 141 nm ve manyetik kitosan ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-KS}$)’ın için parçacık boyutu 712 nm’dir (Roveimiab 2012).



Şekil 4.7. Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-KS}$ taneciklerinin büyüklük dağılım grafiği

4.1.6. Termogravimetrik analiz (TGA)

TGA termogramları kantitatif olarak Fe_3O_4 -KS oluşumunu ve kaplama materyali olan kitosanın miktarının belirlenmesi için yapılmıştır. Fe_3O_4 ve Fe_3O_4 -KS nanoparçacıklarının TGA termogramları Şekil 4.8’de gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Fe_3O_4 ve Fe_3O_4 -KS nanoparçacıklarının TGA termogramları

Sıcaklık oda koşullarından 200 °C’ye çıkarıldığında, Fe_3O_4 nanoparçacıkları başlangıç ağırlıklarının % 1,5’ini kaybetmiş ve sıcaklığın 800 °C’ye ulaşması durumunda, ağırlıkta fazlaca bir değişme meydana gelmemiştir. 200 °C’ye kadar olan ısıtma sonucunda ağırlıkta meydana gelen kaybın, nanoparçacıklara adsorplanan suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.

Fe_3O_4 -KS nanoparçacıkları için, sıcaklık oda koşullarından 200 °C’ye ulaştığında, % 4,8’lik bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Ağırlıkta meydana gelen bu azalmanın da, bu nanoparçacıklara adsorplanan suyun uzaklaşmasından dolayı meydana geldiği ve kitosanın hidrofilik özelliği sebebiyle bu nanoparçacıklara adsorplanan su miktarının daha fazla olduğu söylenilebilir. Bu nanoparçacıkların termogramında Fe_3O_4 nanoparçacıklarda görülemeyen ve 200 °C’den 550 °C’lere kadar süren ağırlık kaybı, kitosanın bu sıcaklık aralığında bozulmasından kaynaklanmaktadır. 550 °C’den sonra ağırlıktaki azalma önemsenmeyecek bir değişme meydana getirmektedir. Sıcaklık 700 °C’ye ulaştığında ise, Fe_3O_4 -KS nanoparçacıkları başlangıç ağırlığının % 25,9’ini

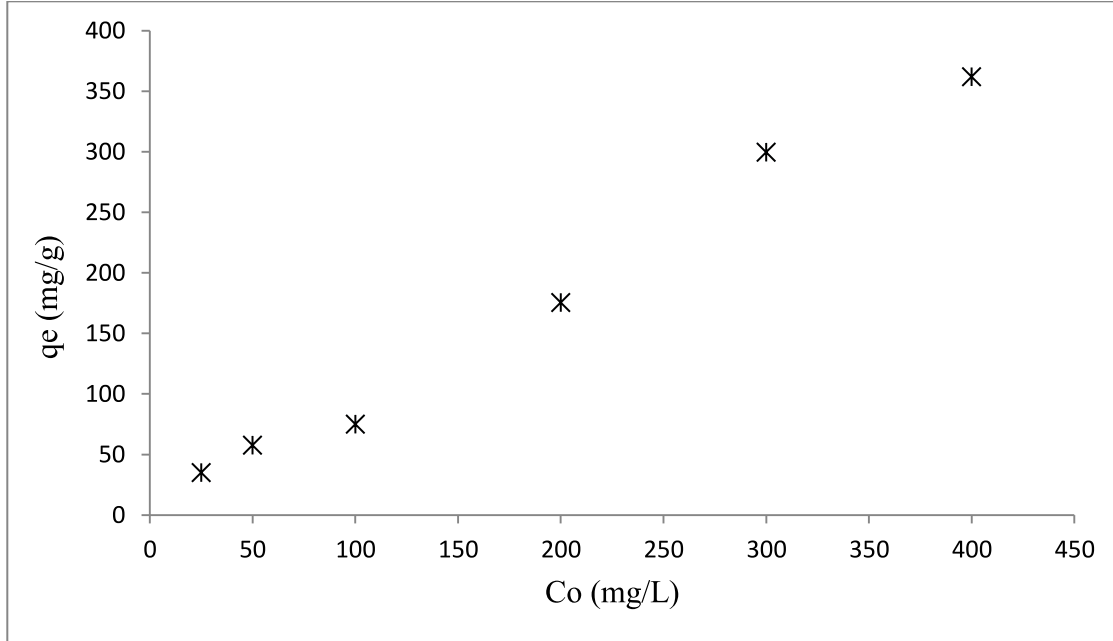
kaybetmişlerdir. Elde edilen bilgilere dayanarak, Fe_3O_4 -KS nanoparçacıkların kütlece %21,1 kitosan, % 74.1 Fe_3O_4 içerdiği söylenebilir (Li 2008; Wu 2009; Zang 2014; Kalkan 2010).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

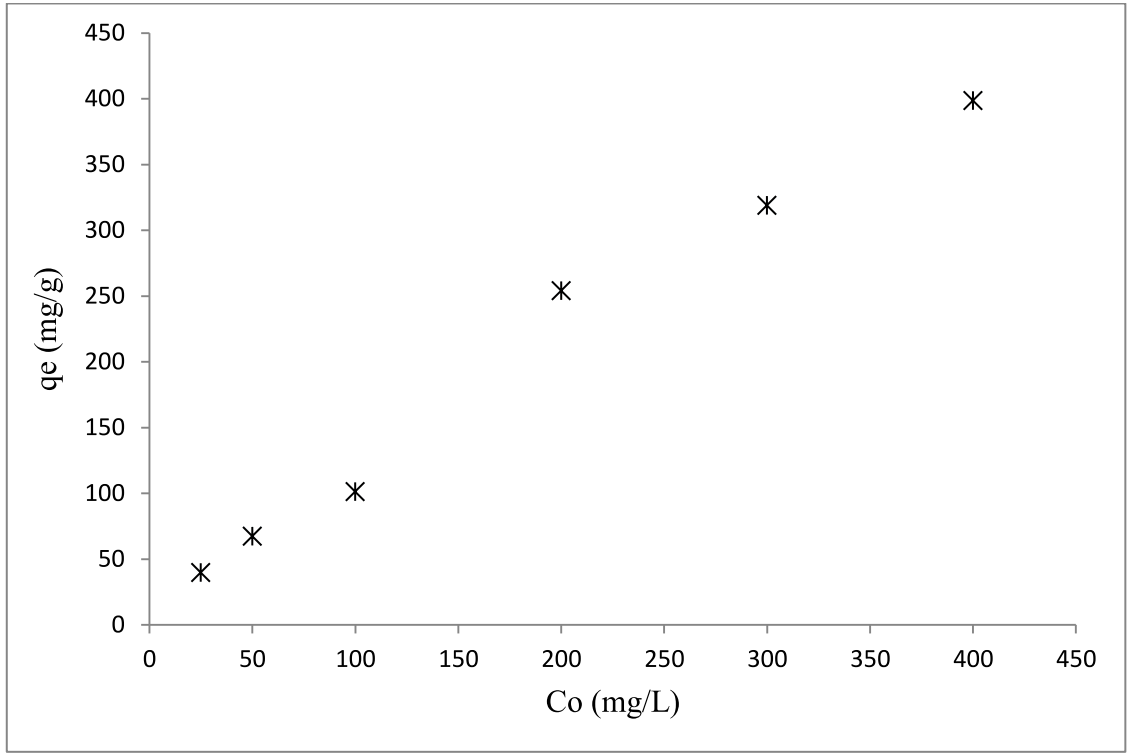
4.2 Fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol Adsorpsiyon Çalışmaları

4.2.1. Başlangıç derişiminin adsorpsiyona etkisi

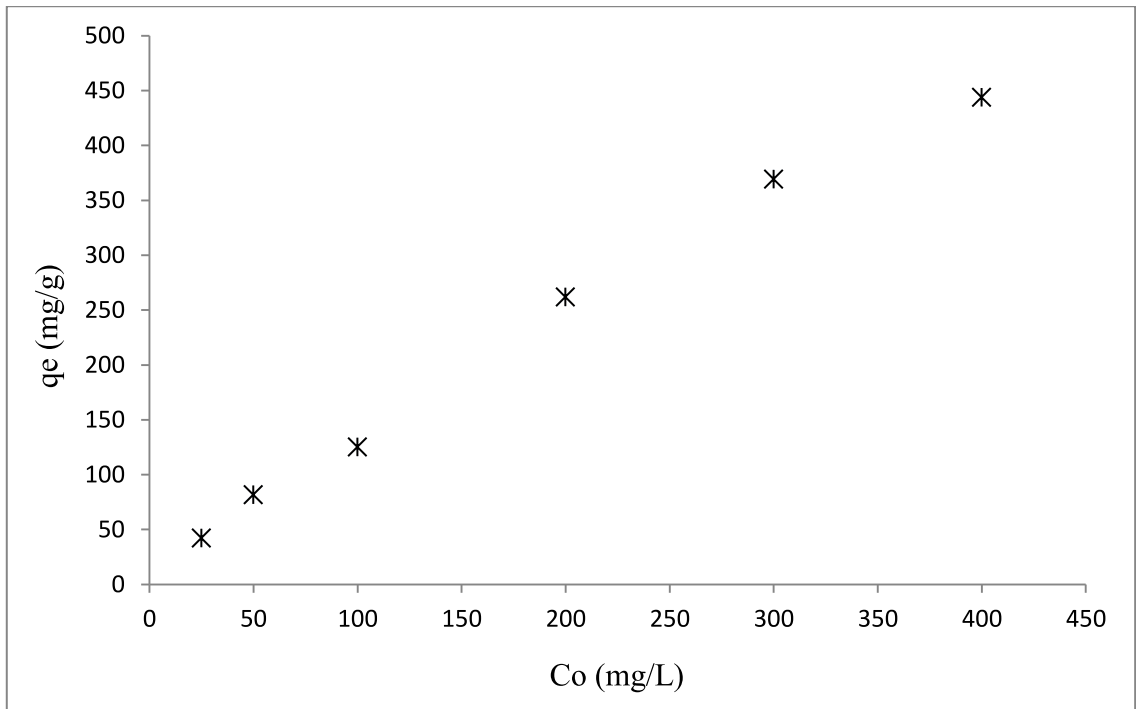
Fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenolün $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-KS}$ nanoparçacıkları üzerine adsorpsiyonunun, artan başlangıç derişimlerine karşı adsorpsiyon kapasitesitelerini içeren grafikleri sırasıyla Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de gösterilmiştir. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-KS}$ ’de adsorpsiyonun fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol başlangıç derişimlerinin artmasıyla arttığı gözlemlenmiştir. Grafiklerden de görüldüğü gibi fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol giderimi yüksek oranda başlangıç derişimine bağlıdır. Fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol’ün artan başlangıç derişimleri ile q_e değerlerinin artması, temelde adsorbent yüzeyindeki aktif yerleri saran fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol iyonlarının miktarı ile ilgilidir. Fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenolün başlangıç derişiminin artmasıyla adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyona elverişli yerleri daha fazla fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol iyonu sarmış olacak ve bu nedenle de fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol iyonları adsorbent tarafından daha fazla adsorplanacaklardır.



Şekil 4.9. Fenol’ün $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-KS}$ üzerindeki adsorpsiyon izotermi



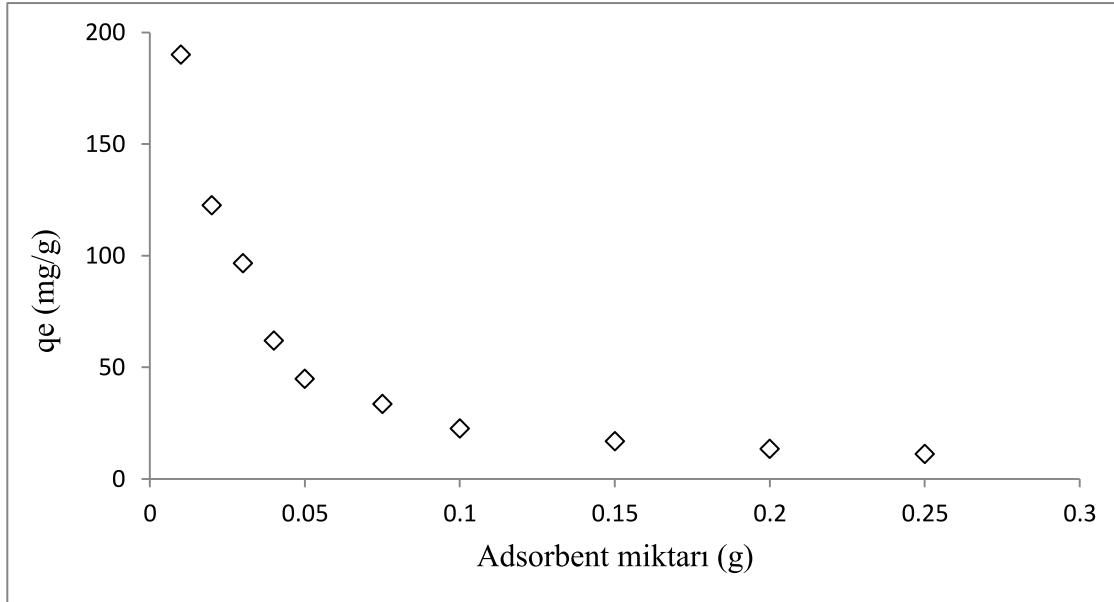
Şekil 4.10. 2-Klorofenol'ün Fe_3O_4 -KS üzerindeki adsorpsiyon izotermi



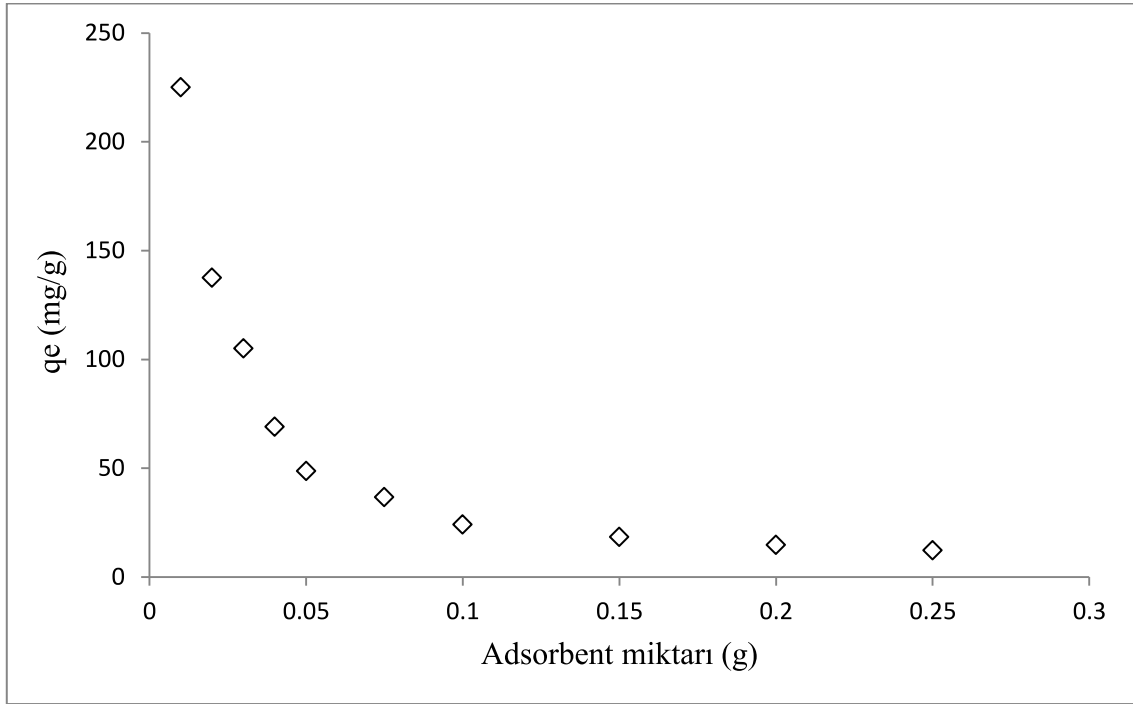
Şekil 4.11. 4-Klorofenol'ün Fe_3O_4 -KS üzerindeki adsorpsiyon izotermi

4.2.2. Adsorbent miktarının adsorpsiyona etkisi

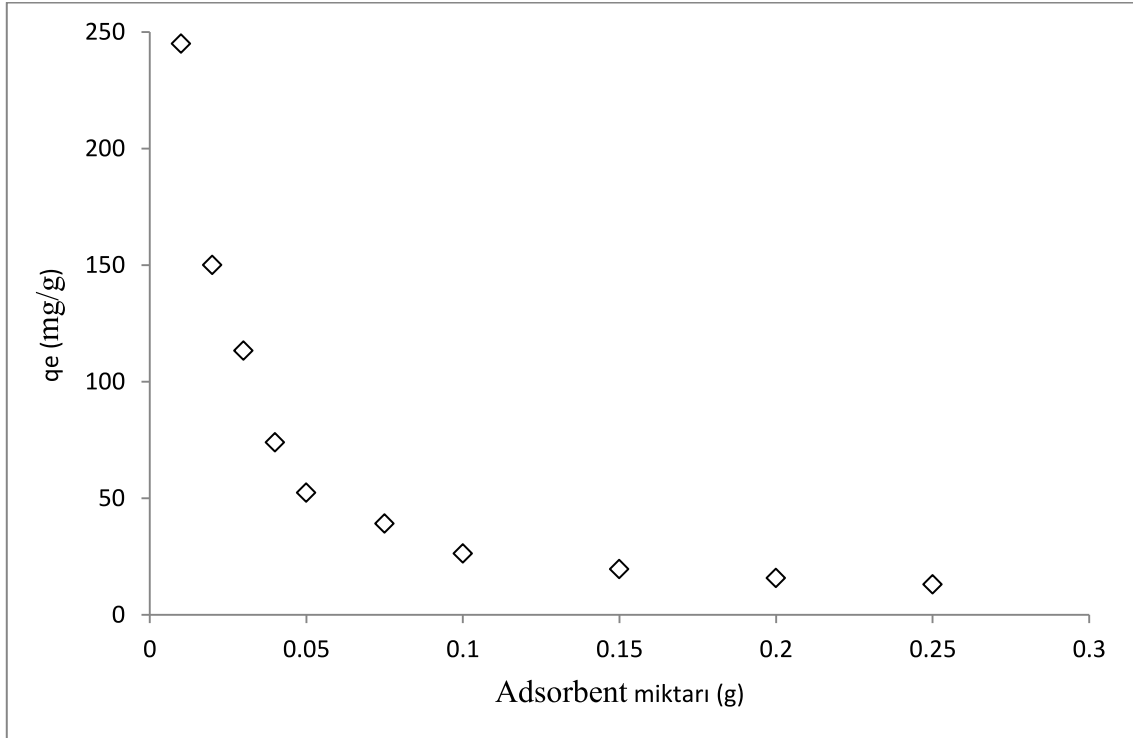
Değişen adsorbent miktarlarına göre fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenolün $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-KS}$ üzerine adsorpsiyonunun grafikleri sırasıyla, Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de gösterilmiştir. Fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol için adsorpsiyon değeri, adsorbent miktarının artmasıyla azaldığı görülmüştür. Adsorbent miktarı arttıkça adsorpsiyon değerindeki azalma süreç içerisinde adsorbent yüzeyindeki aktif yerlerin fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol iyonları tarafından doyurulmadan kalmasına bağlıdır (Bulut ve Aydın 2005, Bulut ark. 2007). Bu durum yapılan pek çok çalışmada açıklandığı üzere belirli bir miktar adsorbentin ancak belirli bir miktar fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenolü adsorbe edebilmesidir (Bulut ve Aydın 2005, Bulut ark. 2007). Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’te de gösterildiği gibi, adsorbent miktarı sabit tutularak fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol derişiminin artırılmasıyla adsorpsiyon değeri artmaktaydı. Fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol derişimi sabit tutularak adsorbent miktarı arttırılmış dolayısıyla bu hareketle ortamdaki adsorbent miktarına oranla fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol derişimi azaltılmıştır. Bu da adsorbentin daha az fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol iyonları ile teması ve adsorbentteki aktif yerlerin doyurulmadan kalması anlamına gelmektedir. Doğal olarak adsorpsiyon değerinde düşüş yaşanmıştır (Kayacan 2007).



Şekil 4.12. Fenol’ün adsorpsiyon kapasitesitelerinin değişen $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-KS}$ adsorbent miktarlarına karşı grafiği



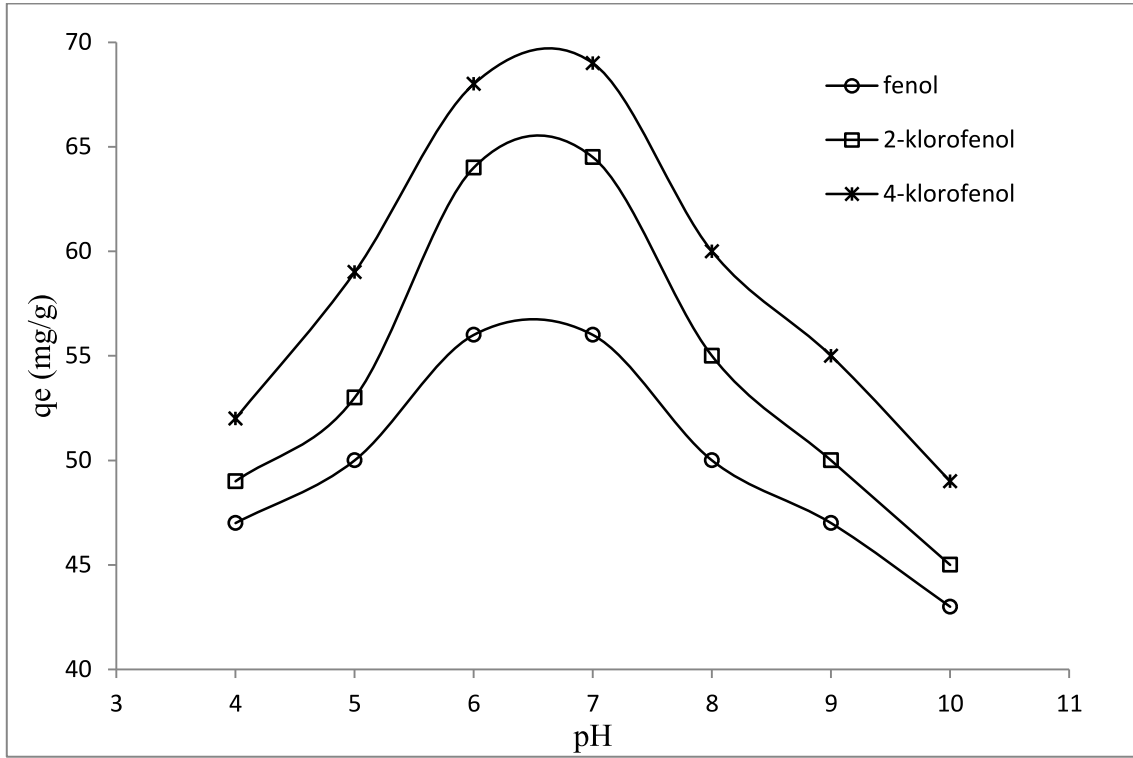
Şekil 4.13. 2-Klorofenol'ün adsorpsiyon kapasitesitelerinin değişen $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-KS}$ adsorbent miktarlarına karşı grafiği



Şekil 4.14. 4-Klorofenol'ün adsorpsiyon kapasitesinin değişen $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-KS}$ adsorbent miktarlarına karşı grafiği

4.2.3. pH değerinin adsorpsiyona etkisi

Fenol ve fenolik kirliliklerin uzaklaştırılması için yapılan pH çalışmalarında, 100 mg L⁻¹ derişiminde 50 mL fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol alınarak, 25 mg Fe₃O₄-KS adsorbenti üzerine adsorpsiyonu pH 4,0-10,0 aralığında çalışılmıştır. Bazik bölgede NaOH ve asidik bölgede HCl kullanılarak çözeltilerin pH'ları ayarlanmıştır. Fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenolün değışen pH değerlerindeki adsorpsiyon kapasiteleri Şekil 4.15'te gösterilmiştir. Şekil 4.15'ten de görüldüğü gibi adsorpsiyon kapasitesi pH 7'ya kadar artmış ve bundan sonra azalmıştır. Fenolik bileşikler ile adsorbent arasındaki etkileşim kuvvetleri asidik çözeltilerde oldukça zayıftır. Fenolik bileşiklerin en iyi adsorplanması pH 6,0-7,0 arasında olmuştur. pH 7'nin üzerindeki değerlerde adsorbentin fenol ve fenolik bileşikleri adsorplama kapasitesindeki azalma, adsorbat ve adsorbent arasında artan elektrostatik itmenin sonucu olarak açıklanabilir. pH 7'nin üzerinde adsorbat ve adsorbentin her ikisinde negatif yüklenirler. Fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol bileşiklerinin pKa değerleri sırasıyla 9,9, 8,3 ve 9,2'dir. Fenolik bileşiklerin çözeltilerinin pH değerleri pKa'larının ötesine geçtiğinde esas olarak ortamda negatif fenolat iyonları bulunurken, oysa pKa değerlerinin altında nötral moleküler halde bulunurlar. Fenolat iyonundaki oksijen atomunun elektron yönünden zengin olması ve adsorbent yüzeyinin de bazik bölgede negatif yüklü olması hidrojen bağı oluşumunu azaltır. Bundan dolayı, fenoller moleköl olarak adsorbent yüzeyine etkili bir şekilde adsorbe olurken fenolat iyonları olarak adsorbe olmazlar. Bundan dolayı, adsorpsiyon sürecinde yer alan moleküler etkileşimlerin, hidrojen bağı ve Van-der Waals kuvvetleri vasıtasıyla olduğu sonucuna varılabilir (Kumar 2010). Adsorbentin yüzey yükü ve adsorbatın iyonlaşma derecesi, sulu çözeltilerin pH değerlerinden etkilenirler. Bundan dolayı, adsorbent tarafından fenolik bileşiklerin adsorpsiyonu çözeltilerin pH değerlerine bağlıdır. Fenolik bileşiklerin adsorpsiyonuyla ilgili benzer davranışlar (Gupta 2004; Zogoroski 1976; Termoul 2006; Mangrulkara 2008; Srivastava 2006; Hameed 2008) tarafından da bildirilmiştir.



Şekil 4.15. Fenol, 2-klorofenol ve 4-Klorofenol adsorpsiyon kapasitesitelerinin değişen pH değerlerine karşı grafiği

4.2.4. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi

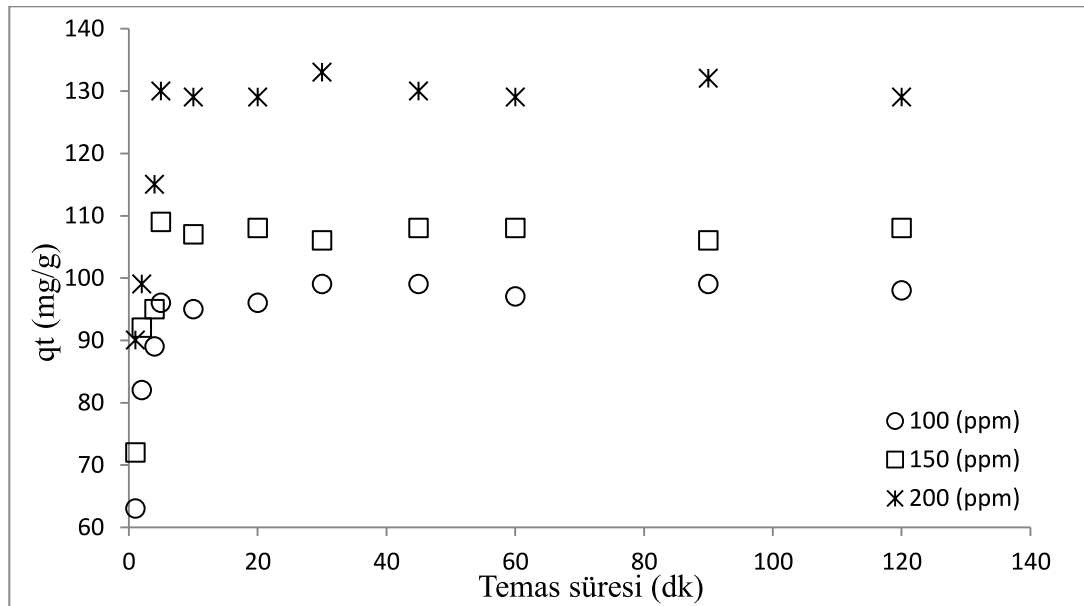
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-KS}$ adsorbenti kullanılarak fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenolün sulu ortamdan uzaklaştırılması üzerine temas süresinin etkisi, çözelti pH'sı, sıcaklık ve adsorbent dozu sabit tutularak adsorbatların farklı başlangıç derişimlerinde çalışılmıştır. Farklı derişimlerdeki fenolik bileşiklerin adsorpsiyonu üzerine temas süresinin etkisi (1-120 dak.), fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol için sırasıyla Şekil 4.16, 4.17, 4.18'de ve Çizelge 4.1' de gösterilmiştir.

Fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenolün ($100, 150$ ve 200 mg L^{-1}) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-KS}$ adsorbenti ile adsorpsiyonları 5 dak. 'da dengeye ulaşır. Bu denge süresinden sonra, adsorbe olan çözünen miktarı pek değişmez. Bu denge süresi, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-KS}$ adsorbenti ile sulu çözeltilerden fenolik bileşikleri maksimum uzaklaştırmak ve dengeye ulaşmak için yeterlidir. Klorofenollerin adsorpsiyon kapasiteleri fenolünkünden daha büyüktür. Bu fenolün sudaki çözünürlüğünün klorofenollerinkinden daha büyük olması ile açıklanabilir.

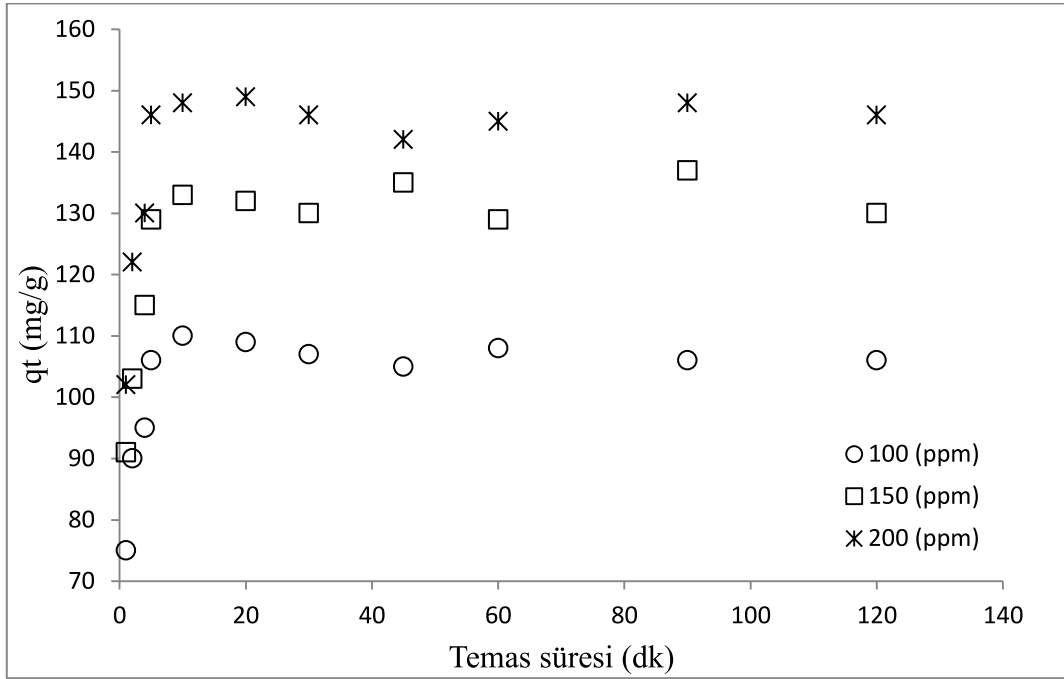
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çizelge 4.1. Fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol'ün adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

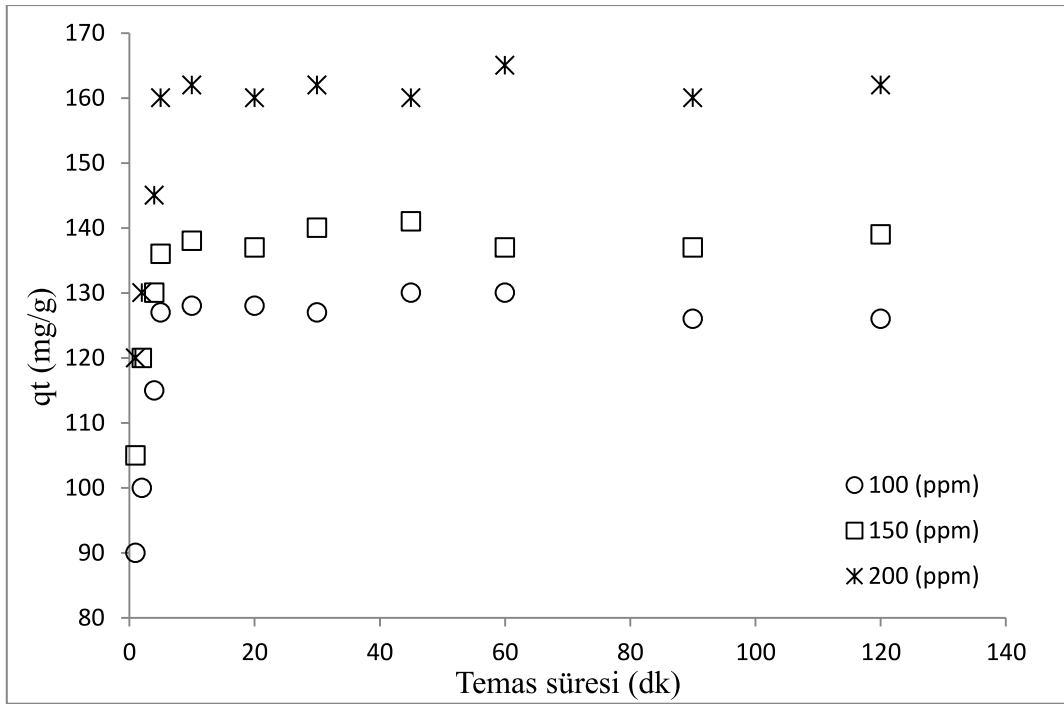
Süre (dk)	qt (mg/g)								
	Fenol			2-Klorofenol			4-Klorofenol		
	100 (ppm)	150 (pp)	200 (ppm)	100 (ppm)	150 (ppm)	200 (ppm)	100 (ppm)	150 (ppm)	200 (ppm)
1	63	72	90	75	91	102	90	105	120
2	82	92	99	90	103	122	100	120	130
4	89	95	115	95	115	130	115	130	145
5	96	109	130	106	129	146	127	136	160
10	95	107	129	110	133	148	128	138	162
20	96	108	129	109	132	149	128	137	160
30	99	106	133	107	130	146	127	140	162
45	99	108	130	105	135	142	130	141	160
60	97	108	129	108	129	145	130	137	165
90	99	106	132	106	137	148	126	137	160
120	98	108	129	106	130	146	126	139	162



Şekil 4.16. Fenol'ün adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi



Şekil 4.17. 2-klorofenol'ün adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

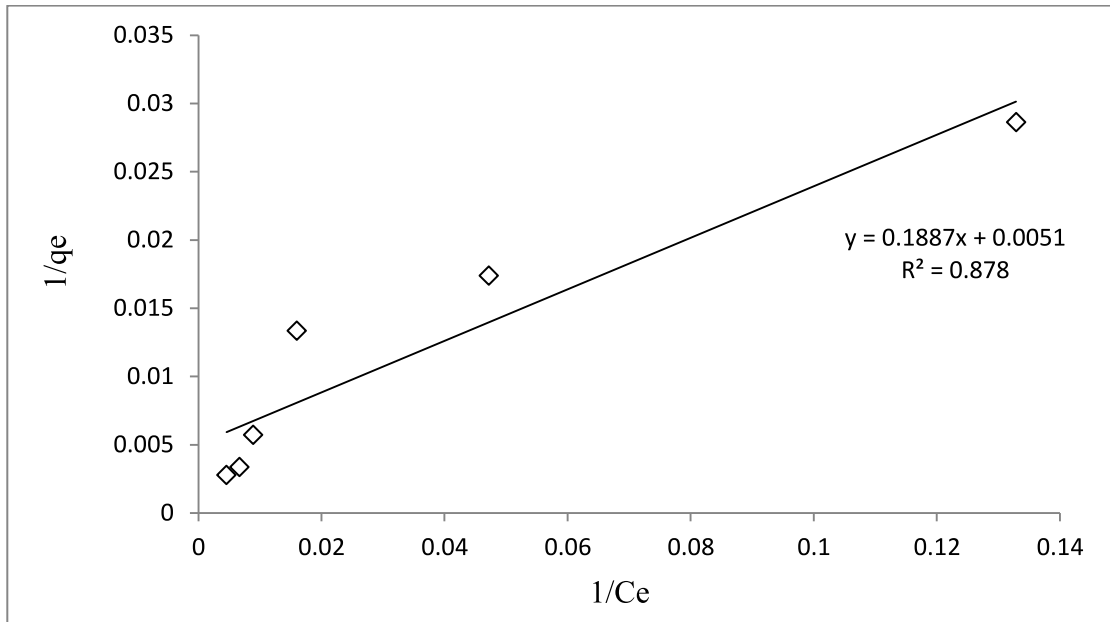


Şekil 4.18. 4-klorofenol'ün adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

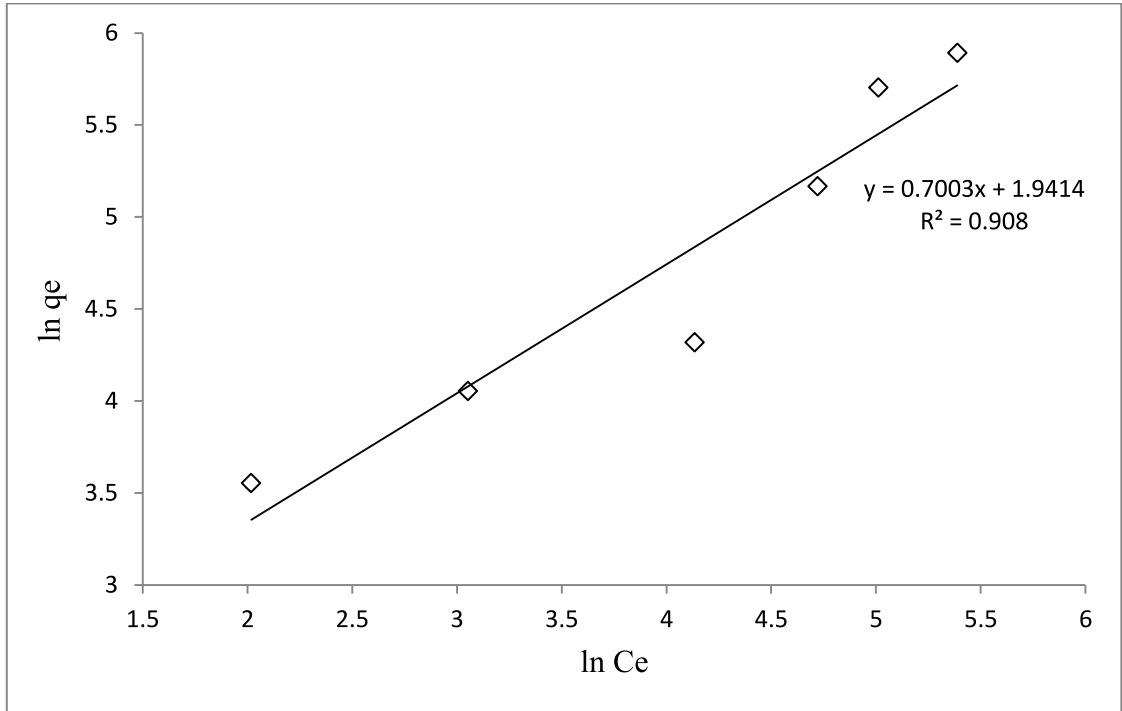
4.3. İzoterm İncelemeleri

Fe_3O_4 -KS üzerine fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenolün adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre incelenmiştir. Fe_3O_4 -KS üzerine fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenolün adsorpsiyon izoterm incelemeleri farklı başlangıç derişimlerinde (25-400 mg/L) 25 °C’de ve pH 7’de incelenmiştir. Elde edilen izotermi fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol için aşağıda gösterilmiştir. Ayrıca izoterm sabitleri Çizelge 4.2’ de gösterilmiştir. İzotermi rekrasyon katsayıları kıyaslandığında fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenolün adsorpsiyonunun Freundlich izotermi ile daha uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

4.3.1. Fenol için izoterm incelemeleri

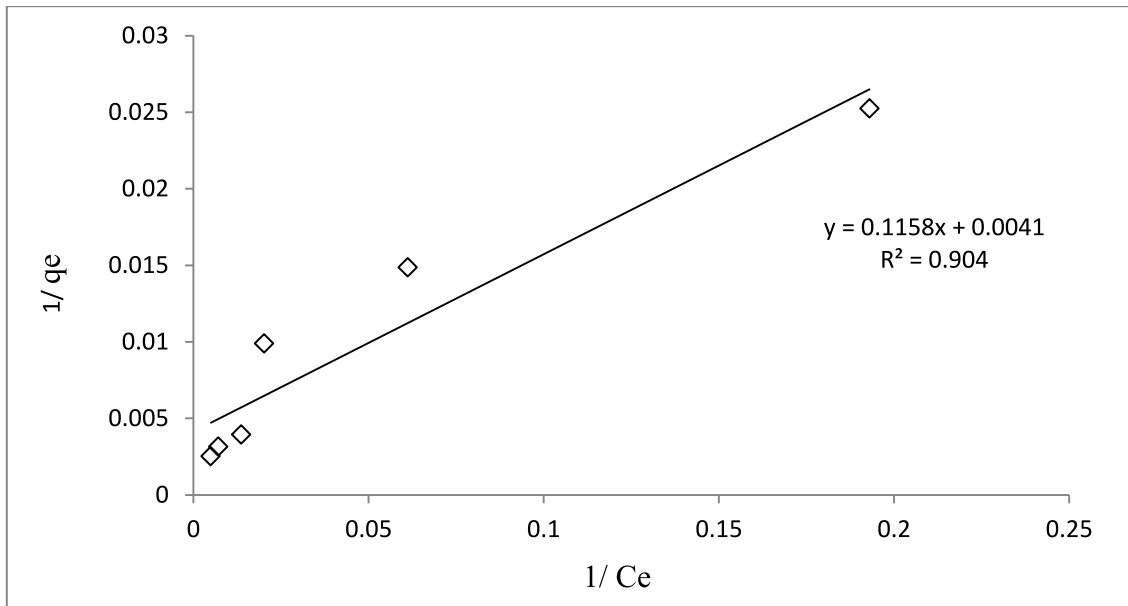


Şekil 4.19. Fe_3O_4 -KS adsorbenti ile fenol adsorpsiyonu; Langmuir adsorpsiyon izotermi



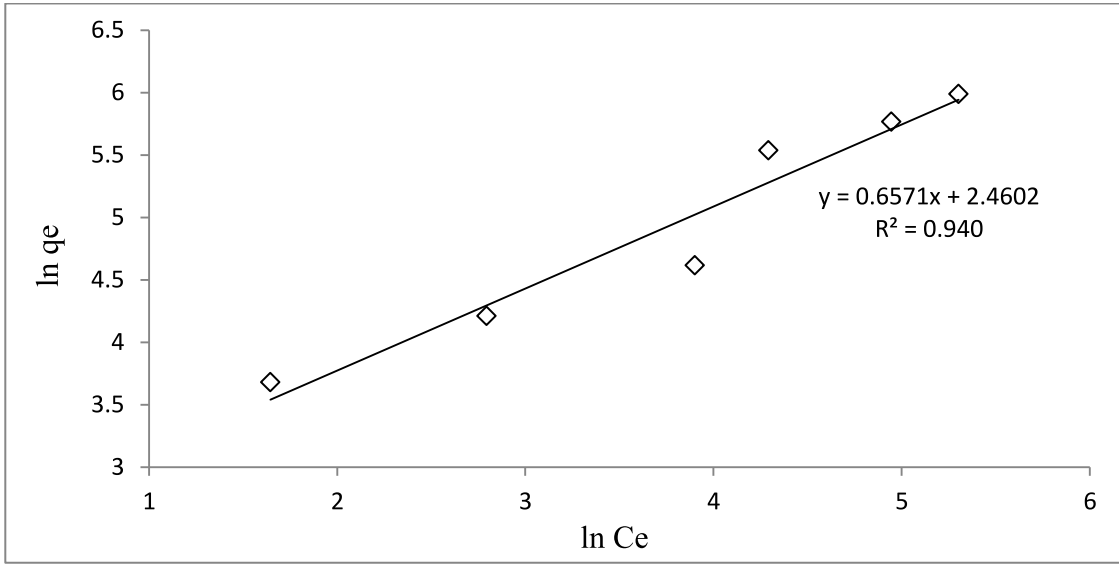
Şekil 4.20. Fe₃O₄-KS adsorbenti ile fenol adsorpsiyonu; Freundlich adsorpsiyon izotermi

4.3.2. 2-Klorofenol için izoterm incelemeleri



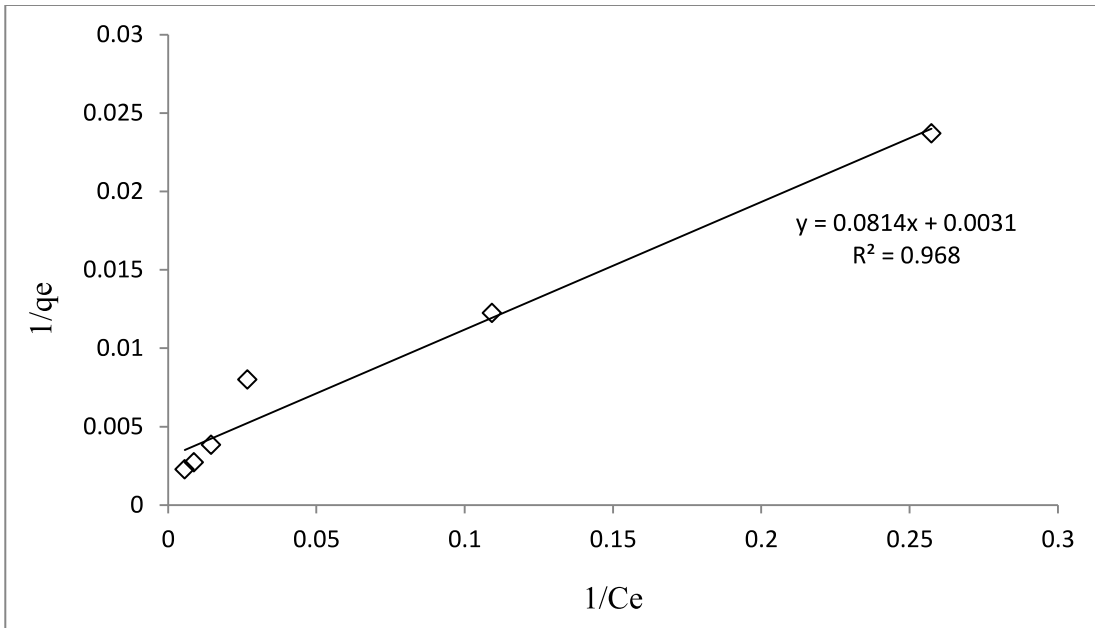
Şekil 4.21. Fe₃O₄-KS adsorbenti ile 2-klorofenol adsorpsiyonu; Langmuir adsorpsiyon izotermi

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

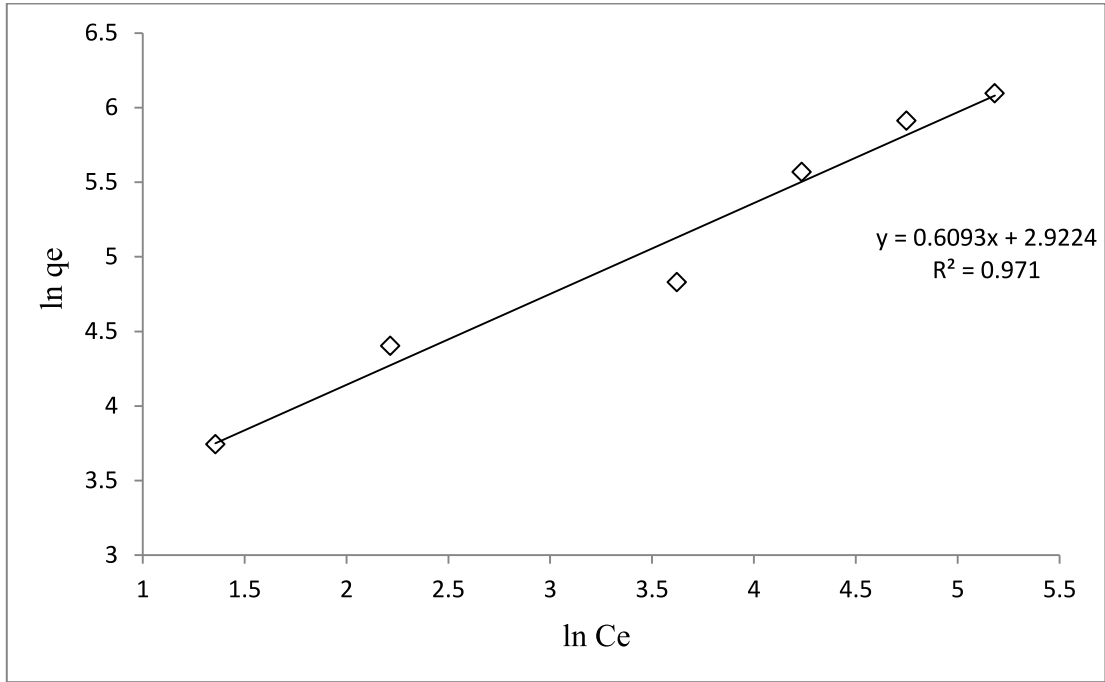


Şekil 4.22. Fe_3O_4 -KS adsorbenti ile 2-klorofenol adsorpsiyonu; Freundlich adsorpsiyon izotermi

4.3.3. 4-Klorofenol için izoterm incelemeleri



Şekil 4.23. Fe_3O_4 -KS adsorbenti ile 4-klorofenol adsorpsiyonu; Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.24. Fe_3O_4 -KS adsorbenti ile 4-klorofenol adsorpsiyonu; Freundlich adsorpsiyon izotermi

Çizelge 4.2. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg g^{-1})	K_L (L/mg)	R^2	K_F (L/g)	n	R^2
Fenol	196.08	0.027	0.878	6.97	1.43	0.908
2-Klorofenol	243.90	0.035	0.904	11.71	1.52	0.940
4-Klorofenol	322.58	0.038	0.968	18.58	1.64	0.971

4. BULGULAR VE TARTIşMA

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sulara çeşitli yollardan karışan, belirgin bir tat ve koku problemine neden olan, bunun ötesinde çok zehirli ve özellikle düşük derişimlerde bile insanlar için olumsuz etkilere sahip olan ve kansorejen olduğu bilinen fenol ve türevlerini içeren atıksuların uygun ve etkili yöntemlerle arıtılması büyük önem taşımaktadır.

Fenolik kirliliklerin uzaklaştırılması için iyon değıştirme, adsorpsiyon, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, kimyasal oksidasyon, çöktürme, distilasyon ve ters ozmoziz gibi metotlar uygulanmıştır (Delval 2006). Bu metotlar arasında, adsorpsiyon etkinliği ve verimliliği açısından dikkat çekmiştir. Adsorpsiyon yöntemiyle fenolik kirliliklerin uzaklaştırılması için iyon değıştirme reçineleri, öğütölmüş kömür ve aktif kömür gibi birçok adsorplayıcı kullanılmıştır (Siva kumar 2008; Li 2009; Siva kumar 2009; Termoul 2006; Srivastava 2006; Hameed, 2008; Kumar, 2007; Ozkaya 2006;ü Al-Asheh 2003; Mohd Din 2009; Singh 1994; Aksu 2001; Akcay 2004; Koumanova 2002). Genellikle bu adsorplayıcıların etkinliği parçacık boyutlarının azalması ile artmaktadır. Fakat parçacık boyutu küçöldükçe katı-sıvı faz ayrılması daha da güçleşmektedir. Bundan dolayı yeni ayırma tekniklerinin araştırılması gerekmektedir.

Son yıllarda, süzme ve santrifüjleme ile ayırma tekniklerine alternatif olan manyetik destekli ayırma tekniğine ilgi artmıştır. Manyetik destekli ayırma tekniğinde fonksiyonelleştirilen manyetik nano-adsorbent, hedef bileşikleri adsorplamak için örneklerin içinde dağıtılır ve daha sonra adsorbentler dışardan uygulanan bir manyetik alan etkisiyle (mıknatıs yardımıyla) hızlı bir şekilde çözelti ortamından ayrılırlar. Manyetik destekli ayırma tekniğinin avantajları; hızlı, basit ve kolay çalışılabilir olması ve ayrıca süzme ve santrifüjleme adımlarına ihtiyaç duymaksızın büyük hacimli örneklerle çalışma imkânı sağlamasıdır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Manyetik nanoparçacıklar, ortalama parçacık boyutları ve boyut dağılımlarının kontrol edilebilmesi için polimer ile kaplanırlar. Aynı zamanda polimer kaplama metaryali uygulamalarda adsorbent olarak bir platform oluşturmaktadır.

Kitosan ve onun türevleri, fenol ve fenolik kirliliklerin uzaklaştırılmasında kullanılmış olmasına rağmen manyetik özellik kazandırılmış kitosan henüz bu amaçla kullanılmamıştır. Bundan dolayı, bu çalışmada fenol ve fenolik kirliliklerin uzaklaştırmasında manyetik ayırma tekniğinin kullanılması için manyetik kitosan nanoparçacıkları hazırlanmış, karakterize edilmiş ve etkili bir adsorbent olarak sudan fenol ve fenolik bileşiklerin uzaklaştırılmasında kullanılmış ve ayrıca adsorpsiyon denge ve dinamikleri araştırılmıştır. Manyetik kitosanın adsorplama kapasitesi ortamın pH'ına, etkileşim süresine, fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol'ün başlangıç derişimlerine ve adsorbent dozuna bağlıdır. Fenol, 2-klorofenol ve 4-klorofenol'ün en iyi adsorpsiyon kapasiteleri pH 6.0-7.0 aralığında elde edilmiştir. Fenolik bileşiklerin derişimleri artarken adsorplanma kapasiteleri de artmıştır. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinden elde edilen termodinamik parametre değerleri karşılaştırıldığında, Freundlich izoterm modelinin deneysel sonuçlarla daha uyumlu olduğu görülmüştür.

Kitosan fenol ve fenolik kirliliklerin giderimi için doğal bir polimer olarak belirtilmiştir (Milhome 2009). Modifiye veya modifiye olmayan kitosan ve farklı adsorbentler kullanılarak çeşitli araştırma grupları tarafından yapılan araştırmalardaki fenolik bileşikleri maksimum adsorplama kapasiteleri Çizelge 5.1'de verilmiştir. Aynı zamanda bu tabloda yapmış olduğumuz çalışmanın sonuçları da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Çizelge 5.1'den de görüldüğü gibi, Fe₃O₄-KS adsorbenti hem manyetik

ayırma tekniği, hemde adsorplama kapasitesi açısından fenol ve fenol türevlerinin uzaklaştırılması uygulamalarında potansiyel bir biyosorbent olarak önerilebilir.

Çizelge 5.1. Çeşitli adsorbentler tarafından fenolik bileşiklerin, adsorpsiyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesi

Adsorbent	Adsorbat, qm (mg g ⁻¹)			Referans
	Fenol	2-klorofenol	4-klorofenol	
CS/CA harmanlanmış boncuklar	109	97		Siva kumar (2008)
CS	2.22		2.58	Li (2009)
CS-SA	8.50		20.49	Li (2009)
CS-CD	34.93		179.73	Li (2009)
EPI-CD	131.50		74.25	(Li 2009)
CS/Ab harmanlanmış boncuklar	156	204	278	(Siva kumar 2009)
Zeytin çekirdeği bazlı aktif karbon	189		436	(Termoul 2006)
şeker kamışı küspesi uçucu kül	23.83			(Srivastava 2006)
ratan talaş bazlı aktif kömür	149.25			(Hameed, 2008)
Granüler aktif karbon	165.80			(Kumar, 2007)
Ticari aktif karbon	49.72			(Ozkaya 2006)
M-bentonit	9.9			(Al-Asheh 2003)
Al-bentonit	8.7			(Al-Asheh 2003)
CTAB-bentonit	8.4			(Al-Asheh 2003)
T-bentonit	8.2			(Al-Asheh 2003)
CS850A	205.8			(Mohd Din 2009)
Uçucu kül	3.85			(Singh 1994)
Aktif karbon		380.2	422.1	(Aksu 2001)
modifiye bentonit			176.6	(Akcaay 2004)
perlit			5.84	(Koumanova 2002)
Fe₃O₄-KS	196.08	243.90	322.58	Bu çalışmada

6. KAYNAKLAR

- Abburi, K. 2003. Adsorption of Phenol and p-chlorophenol from Their Single and Bisolute Aqueous Solutions on Amberlite XAD-16 resin, *Journal of Hazardous Materials*, 143–156.
- Abdelwahab, O., Amin, N.K, El-Ashtoukhy, E.S 2009. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 711 -716,
- Ahmaruzzaman, M. 2008. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 143, 48 –67.
- Akar, N. 2012. Selenyum nanoparçacıkları içeren membranların sentezi ve atıksu arıtımında kullanım potansiyelinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. 61.
- Akcay, M.; Akcay, G. 2004. The removal of phenolic compounds from aqueous solutions by organophilic bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 113, 189-193.
- Aksu, Z., Yener, J. 1998. Investigation of the biosorption of phenol and monochlorinated phenols on the dried activated sludge. *Process Biochemistry*, 33 (6): 649-655.
- Aksu, Z.; Yerner, J. 2001. A Comparative adsorption/biosorption study of monochlorinated phenols onto various sorbents. *Waste Management*, 21, 695-702.
- Al-Asheh, S., Banat, F., Abu-Aitah, L. 2003. Adsorption of phenol using different types of activated bentonites. *Separation and Purification Technology*, 33, 1-10.
- Allen, S., Koumanova, B. 2005. Decolourisation of water/wastewater using adsorption, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 40 (3): 175–192.
- Alpağut, M. 1995. Atıksulardan fenol giderimi. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 74.

Arnall, A.H. 2003. Future Technologies, Today's Choices, Greenpeace Environmental Trust Report, London.

Aşçı, Y. 2006. Toprak ve toprak bileşenlerine Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun ve Rhamnolipid biyosüpfaktanla bu iyonların geri kazanılmasının incelenmesi. Doktora tezi. Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir. 141.

ATSDR. 1999. Toxicological profile for chlorophenols, agency for toxic substances and disease registry, Division of Toxicology/Toxicology Information Branch, Atlanta, Georgia.

Bahadır, T. 2005. Endüstriyel atık sulardan biyosorpsiyonla kurşun gideriminin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun. 88.

Barrow, G.M. 1996. Physical Chemistry, McGraw-Hill Inc, Boston

Bektaş, N. ve Engin, G. 2006. Adsorpsiyon proseslerinde kullanılan genel amaçlı izoterm modellerinin incelenmesi. Çevkos Gebze.

Beyaz, S. 2009 Süperparamanyetik nano-manyetit içeren lateks eldesi ve karakterizasyonu. Doktora tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir. 166.

Booker, R., Boysen, E. 2005. Nanotechnology for Dummies, John Wiley & Sons,

Bozkaya, Y 2006. Nanoteknoloji Yüksek Lisans Programı. Anadolu Üniversitesi, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Nanoteknoloji Bilim Dalı, <http://www.itab.anadolu.edu.tr>

Budak, H. 2004. Hollow fiber membran biyoreaktörde aerobik şartlarda fenol giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum. 49.

Bulut, Y. ve Aydın, H. 2005. A Kinetics and Thermodynamics Study of Methylene Blue Adsorption on Wheat Shells. **Desalination**, 194:259–267.

Bulut, Y., Gözübenli, N. ve Aydın, H. 2007. Equilibrium and Kinetics Studies for Adsorption of Direct Blue 71 from Aqueous Solution by Wheat Shells. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 300-306.

Can M.M., 2005. Manyetik nanoparçacıkların fiziksel özelliklerinin araştırılması. Yüksek lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara. 120.

Chang, J.H, Chen, C.L., Amanda, V., Ellis., Cheng-H.T. 2012. Studies of chitosan at different pH's in the removal of common chlorinated organics from wastewater. *International Journal of Applied Science and Engineering*, 10 (4):293-306.

Chen, J.P., Sorenson, C.M., Klabunde, K.J., Hadjipanayis, G.C., 1994. Nanophase Materials, Kluwer Academic Publishers.

Chikazumi, S. 1964. Physics of Magnetism, *Wiley*, New York.

Chiong, T., Lau S.Y., Khor, E. H., Danquah, M. K .2014 . Enzymatic approach to phenol removal from wastewater using peroxidases. *Biochemical Engineering & Bioprocess Engineering*. 1-5.

Christodoulides, J.A., Zhang, Y., Hadjipanayis, G.C., Fountzoulas, C. 2002. CoPt and FePt nanoparticles for high density magnetic recording media . *IEEE Transactions on Magnetics*, 36 (5): 2333 – 2335.

Coşkun, M. 2010. Bazı nanoparçacıkların sentezive manyetik özelliklerinin belirlenmesi. Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara. 181.

Cullity, D. 1998. Introduction to Magnetic Materials. Addison Wesley Publishing Company Londra 3: 1-159.

Czaplicka, M. 2003. Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment. *Science of the Total Environment*, 322, 21–39.

Çiçek, H. 2005. Atık sulardan fenol giderilmesinde şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbonun kullanılması, Yüksek lisans tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

Dabrowski, A. 2001. Adsorption—from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93 (1–3): 135-224.

Delval, F., Crini, G., Vebrel, J. 2006. Removal of organic pollutants from aqueous solutions by adsorbents prepared from an agroalimentary byproduct. *Bioresource Technology*, 97, 2173-2181.

Demir, A., Seventekin, N. 2009. Kitin, kitosan ve kullanım alanları. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 3: 92-103.

Diken, S. 2013. Co₉₀Fe₁₀ ince filmlerin manyetik ve yapısal özelliklerine altın alt tabaka etkisi. Yüksek lisans tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis. 52.

Dinçyürek, Ö. 2006. Termik santral uçucu kül tiplerinin atık sulardaki fenolün adsorpsiyon yöntemi ile giderim etkinliklerinin karşılaştırılması. Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi, Adana. 95.

Dormann, J. L., Viart, N., Rehspringer, J. L., Ezzir, A., Niznansky, D. 1998, Magnetic properties of Fe₂O₃ particles prepared by sol-gel method. *Hyperfine Interactions*, 112, 89-92.

Duarte, M. L., Ferreira, M. C., Marvao, M. R., Rocha, J. 2002. An optimised method to determine the degree of acetylation of chitin and chitosan by FTIR spectroscopy. *International Journal of Biological Macromolecules*, 31 (1–3):1–8.

Dung, D.T.K., Hai, T.H., Phuc, L.H., Long, B.D., Vinh, L.K., Truc, P.N. 2009. Preparation and characterization of magnetic nanoparticles with chitosan coating. *Journal of Physics: Conference Series*, 187(1): 1-5.

Elmas, A. 2014. Çinkonun perlit ve kitosan modifiye perlit ile adsorpsiyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin karşılaştırılması. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. 71..

EPA, 2000 Toxicological review phenol, U.S. Environmental protection agency, Washington D.C.

Eşiyok, G. 2011. Çapraz bağlı polivinilpirolidon nanokompozitlerinin hazırlanması ve adsorpsiyon kinetiklerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. 81..

Furusaki, E., Ueno, Y., Sakairi, N., Nishi, N., Tokura, S. 1996. Facile preparation and inclusion ability of a chitosan derivative bearing carboxymethyl- β -cyclodextrin. *Carbohydrate Polymers*, 9, 29-34.

Galed, G., Miralles, B., Paños, I., Santiago, A., Heras, A. 2005. N-Deacetylation and depolymerization reactions of chitin/chitosan: Influence of the source of chitin. *Carbohydrate Polymers*, 62, 316-320.

Gallego, A., Fortunato, M.S., Foglia, J., Rossi, S., Germini, V., Gómez, L., Gómez, C.E., Higa, L.E., Korol, S.E. 2003. Biodegradation and detoxification of phenolic compounds by pure and mixed indigenous cultures in aerobic reactors. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 52, 261–267.

Gan N., Zhang J., Lin S., Long N., Li T., Cao Y., 2014. A Novel magnetic graphene oxide composite absorbent for removing trace residues of polybrominated diphenyl ethers in water. *Materials*, 7, 6028-6044

Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H. 1987. The chemistry of water treatment involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Science & Engineering*, 9 (4) 335-342.

Gogate, P.R., Pandit, A.B. 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment : oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8, 501-505.

Goi, A. 2005. Advanced oxidation processes for water purification and soil remediation, Thesis On Chemistry And Chemical Engineering Tartu University, Estonia 170s.

Goosen, F.A., 1997. Applications of Chitin and Chitosan, CRC Press LLC, Florida, pp:336.

Göçmen, A. 1983. Haliç sularında fenoller, eser elementler, Sülfür asidi ve oksitlenebilirlik değerlerinin incelenmesi. Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. 100.

Gökçe, Y. 2008. Kitosan nanoparçacıklarının sentezi. Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara. 81.

Gregorio-Jáuregui, K.M., Pineda, M.G., Rivera-Salinas, J.E., Hurtado, G., Saade, H., Martínez, J.L., Ilyina, A., López, R.G. 2012. One-step method for preparation of magnetic nanoparticles coated with chitosan. *Journal of Nanomaterials*, 2012; 1-8.

Gupta, A. K., Gupta M., 2005. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, 26, 3995-4021.

Gupta, V. K., Ali, I., Saini, V. K. 2004. Removal of chlorophenols from wastewater using red mud: An aluminum industry waste. *Environmental Science and Technology*, 38, 4012-4018.

Gül, R. 2001. Adsorpsiyonla kirleticilerin uzaklaştırılması, DSİ Teknik Bülteni, Sayı: 75, 53-58.

Güler, İ. 2008. Atık sulardan fenol ve türevlerinin biyolojik yöntemlerle gideriminin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, On Dokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun. 154.

Gümüş, D. 2007. Elektrokimyasal oksidasyon yöntemi ile fenol ve 4-klorofenol giderimi, Yüksek lisans tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun. 87.

Gündoğdu, Y. 2009. Manyetik ve optik özelliklere sahip nanopartikül sentezi ve analitik uygulamaları, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara. 87.

Güven, G. 2005. Eş boyutlu, katyonik, fonksiyonel grup içeren/ içermeyen, manyetik yüklü nanopartiküllerin sentezi, karakterizasyonu ve nükleik asit uygulamaları. Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.204.

Hamdaoui, O., Naffrechoux, E. 2007. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 147 (2007) 381–394.

Hameed, B. H., Rahman, A. A. 2008. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 576-581.

Heller, P. 1967. Experimental investigations of critical phenomena. *Reports on Progress in Physics*, 30, 731-826.

Ho, Y.S., Mackay, G. 1999. Pseudo Second Order model for sorption process. *Process Biochemistry*, 34, 451-465.

Hogan, C. 2014. Water pollution. <http://www.eoearth.org>. Erişim tarihi: 01.04.2015

Horak, D., Babic, M., Mackova, H., Banes, M. J., 2007. Preparation and properties of magnetic nano- and micro-sized particles for biological and environmental separations. *Journal of Separation Science*, 30, 1751-1772.

Hosseini F., Seyedsadjadi M., Farhadyar N. 2013. Fe₃O₄ nanoparticles modified with APTES as the carrier for (+)-(S)-2-(6-methoxynaphthalen-2-yl) propanoic acid (naproxen) and (RS) 2-(3-benzoylphenyl)-propionic acid (ketoprofen) drug. *Oriental Journal of Chemistry*, 30 (4): 1609-1618.

<http://shayonano.com/faq> Erişim: 23.05.2015

Huang, C.P., Dong, C., Tang, Z. 1993. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, 13, 361-377.

Huber, D.L. 2005. Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. *Small*, 5, 482-501.

Janes, K.A., Calvo, P., Alonso, M.J. 2001. Polysaccharide colloidal particles as delivery systems for macromolecules. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 47, 83- 97.

Jans, U., Hoigné, J. 1998. Activated carbon and carbon black catalysed transformation of aqueous ozone into OH-radicals. *Ozone Science & Engineering*, 20(1): 67-90.

Jeyadevan B., Tohji, K., Nakatsuka, K., Narayanasamy, A. 2000, Irregular distribution of metal ions in ferrites prepared by co-precipitation technique structure analysis of Mn-Zn ferrite using extended X-ray absorption fine structure. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 217, 99-105.

Jiang D.S., Long S.Y., Huang J., Xiao H.Y., Zhou J.Y. 2005. Immobilization of Pycnopus sanguineus laccase on magnetic chitosan microspheres. *Biochemical Engineering Journal*, 25, 15-23.

Jiang, J.C., Qian, Xu. 2006. Kinetics of heterogeneous deacetylation of β -chitin. *Chemical Engineering & Technology*, 29,511 -516.

Jiles, D.C., 1997. Introduction to Magnetism and Magnetic Materials 2nd ed., *Taylor & Francis*, Boca Raton, 570s.

Kalkan, N.A. 2010. Kitosan kaplı manyetik nanoparçacıkların lakkaz immobilizasyonunda ve reaktif boyarmadde adsorpsiyonunda kullanılması, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara. 204.

Kamari, A., Wan Ngah, W.S., Chong, M.Y., Cheah, M.L. 2009. Sorption of acid dyes onto GLA and H₂SO₄ cross-linked chitosan beads. *Desalination*, 249, 1180–1189.

Kayacan, S. 2007. Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması, Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara. 84.

Khan, T., Peh, K., Ch'ng, H.S. 2002. Reporting degree of deacetylation values of chitosan: the influence of analytical methods. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 5 (3): 205-212.

Kirschvink, J.L. Kobayashi-Kirschvink, A. Woodford, B.J. 1992. Magnetite biomineralization in the human brain. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 89, 7683-7687.

Knaul, J. Z., Hudson, S. M., Creber, K. M. 1999. Crosslinking of chitosan fibers with dialdehydes: proposal of a new reaction mechanis. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, (37): 1079–1094.

Knetting, E., Thomson, B.M., Hrudehy, S.E. 1986. Competitive activated carbon adsorption of phenolic compound. *Environmental Pollution, (Series B)*, 12, 281-299.

Korkut, Ş. 2003. Kimyasal oksidasyonla atıksulardan fenol giderimi. Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu 4, Gebze, Kocaeli.

Koumanova, B., Peeva-Antova, P. 2002. Adsorption of *p*-chlorophenol from aqueous solutions on bentonite and perlite. *Journal of Hazardous Materials*. 90, 229-234.

Körbahti, B. K., Tanyolaç, A., 2003. Modeling of a continuous electrochemical tubular reactor for phenol removal. *Chemical Engineering Communications*, 190:5, 749.

Köse, D. 2013. Manyetik nanopartikül destekli katalizör sentezi. Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana. 90.

Ku, Y., Lee, K.C. 2000. Removal of phenols from aqueous solution by xad-4 resin. *Journal of Hazardous Materials*, B80, 59–68.

Kuleyin, A. 2007. Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 307 – 315.

Kumar, A., Kumar, S., Kumar, S., Gupta, D. V. 2007. Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 155-166.

Kumar, N. S., Subbaiah, M. V., Reddy, A. S., and Krishnaiah, A. 2009. Biosorption of phenolic compounds from aqueous solutions onto chitosan-abrus precatorius blended bead. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84 (7): 972-981

Kumar, N. S., Suguna, M., Subbaiah, M. V., Reddy, A. S., Kumar,N.P., and Krishnaiah, A. 2010. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions onto chitosan-coated perlite beads as biosorbent. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49 (19): 9238-9247.

Kumar, R. 2000. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*, 46, 1-27.

Kurita, K. 1986. Chemical modification of chitin and chitosan. *Chitin in Nature and Technology*, 287-293.

Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.

Lee, K.M., Sorensen, C. M., Klabunde, K. J. 1992. Synthesis And Characterization Of Stable Colloidal Fe₃O₄ Particles In Water-In-Oil Microemulsions. *IEEE Transactions on Magnetics*,28, 3180-3182.

Lee, D.W., Powers, K., Baney, R. 2004. Physicochemical properties and blood compatibility of acylated chitosan nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 58, 371-377.

Legube, B., Karpel Vel Leitner, N. 1999. Catalytic ozonation: a promising advancedoxidation technology for water treatment. *Catalysis Today*, 53, 61-72.

Lei Z., Pang X., Li N., Lin L., Li Y. 2009. A novel two-step modifying process for preparation of chitosan-coated Fe₃O₄/SiO₂ microspheres. *Journal of Materials Processing Technology*, 209, 3218-3225.

Li G., Jiang Y., Huang K., Ding P., Chen J., 2008. Preparation and properties of magnetic Fe₃O₄-chitosan nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 466, 451–456.

Li, J.M., Meng X.G., Hu C.W., Du J. 2009. Adsorption of phenol, p-chlorophenol and p-nitrophenol onto functional chitosan. *Bioresource Technology*, 100 (3): 1168-1173.

Li, Z., Wu, M., Jiao Z., Bao B., Lu S. 2004. Extraction of phenol from wastewater by N-Octanoylpyrrolidine. *Original Research Article*, 111-114.

Liao, M-H., Chen, D.-H. 2002. Preparation and characterization of a novel magnetic nano-adsorbent. *Journal of Materials Chemistry*, 12, 3654- 3659.

Lopez-Leon, T., Carvalho, E.L.S., Seijo, B., Ortega-Vinuesa, J.L., Bastos-Gonzalez, D. 2005. Physicochemical Characterization of Chitosan Nanoparticles: Electrokinetic and Stability Behavior. *Journal of Colloid and Interface Science*, 283, 344-351.

Lu, A., Salabas, E.L., Schüth, F. 2007. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization and Application. *Angewandte Chemie International Edition*, 46,1222-1244.

Luther, W., 2004. International strategy and foresight report on nanoscience and nanotechnology. Technical Report. Université Virtuelle de Tunis.

Mangrulkara, P. A., Kamble, S. P., Meshram, J., Rayalu, S. S. 2008. Adsorption of phenol and o-chlorophenol by mesoporous MCM-41. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 414-421.

Mansoori, G.A., Soelaiman, T.A.F. 2005. Nanotechnology—an introduction for the standards community. *Journal of ASTM International*, 2, 17–38.

Massart, R., Roger, J., Cabuil, V. 1995. New trends in chemistry of magnetic colloids: polar and non polar magnetic fluids, emulsions, capsules and vesicles. *Brazilian Journal of Physics*, 25 (2): 135-141.

Maurice, D.R., Courtney, T.H. 1990. The physics of mechanical alloying:a first report. *Metallurgical Transactions A*, 21, 289-303.

Mayers, D. 1999. Surfaces, Interfaces and colloids- principles and applications, 2nd Edition, *Wiley-VCH*, New York, pp:589.

Mckay, G., Bino, M.J., Altameni, A.R. 1985. The adsorption of various pollutants from aqueous solutions on to activated carbon. *Water Research*, 19 (4): 491-495.

Milhome M. A. L., Keukeleire D., Ribeiro J. P., Nascimento R. F., Carvalho T.V. Queiroz,D. C. 2009. Remval of Phenol and Conventional Polltants From Aqueous Effluent by Chitosan and Chitin. *Química Nova*, 32 (8): 2122-2127.

Mohd Din, A. T., Hameed, B. H., Ahmad, A. L. 2009. Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1522-1529.

Molva, M. 2004. Removal of phenol from industrial wastewaters using lignitic coals, Yüksek lisans tezi, İzmir Teknoloji Enstitüsü, İzmir. 79.

Moskowitz, B.M., Hitchiker's Guide to Magnetism. Erişim tarihi 11.11.2014

Mourya, V.K., Inamdar, N.N. 2008. Chitosan-modifications and applications: opportunities galore. *Reactive & Functional Polymers*, 68, 1013 – 1051.

Mustafaoğlu, D. 2011, Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon yöntemiyle fenol giderimi. Yüksek lisans tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum. 76.

Muzzarelli, R.A.A., Lough, C., Emanuelli, M. 1987. The molecular weight of chitosan studied by laser light scattering. *Carbohydrate Research*, 164, 433-442.

Nas, M.Z. 2006. Tekstil boyalarının sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle giderimi. Yüksek lisans tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze. 91.

Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W. 1992. Adsorption techonology for air and water pollution control . Lewis Publishers Inc, Michigan. 347.

Odabaşoğlu, M., 2005. Organik Kimya Aromatik Bileşikler. No:119 Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun. 271.

Osuna Y., Gregorio-Jauregui K.M., Gaona-Lozano J.G., de la Garza-Rodríguez I.M., Ilyna A., Díaz Barriga-Castro E., Saade H., López R.G. 2012. Chitosan-coated

magnetic nanoparticles with low chitosan content prepared in one-step. *Journal of Nanomaterials*, 2012; 1-7.

Ozkaya, B. 2006. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. *Journal of Hazardous Materials*, 129, 158-163.

Öden M.K., Özdöner A., Özdemir C., Kalıpcı E., Şahinkaya S. 2012. Fenol kirliliği ve fenol arıtımında fenton prosesinin verimliliği, 21. Ulusal Biyoloji Kongresi, 03–07 Eylül, İzmir, Sayfa No:850.

Özel, F. 2009. Solvothermal yöntemle elde edilen demir oleat kullanılarak süperparamanyetikdemiroksit nanoparçacıklarının sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek lisans tezi. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir. 97.

Özer, Y. 2008, Nanobilim ve nanoteknoloji: ülke güvenliği/ etkinliği açısından doğru modelin belirlenmesi. Yüksek lisans tezi, Kara Harp Okulu Savunma Bilimleri Enstitüsü, Ankara. 197.

Pan, B.C., Zhang, X., Zhang, W.M., Zheng, J.Z., Pan, B.J., Chen, J.L, Zhang, Q.X. 2004. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solution onto a macroporous polymer and its aminated derivative: isotherm analysis. *Journal Of Hazardous*, B121, 233-241.

Peretz, S., Florea-Spiroiu, M., Anghel, D., Bala, D., Branzoi, F., and Moreno, J. 2012. Chitosan/anionic surfactant microparticles synthesized by high pressure spraying method for removal of phenolic pollutants. *Central European Journal of Chemistry*, 10 (6): 1969-1979.

Podzus, P.E, Daraio, M.E., Jacobo, S.E. 2009. Chitosan magnetic microspheres for technological applications: Preparation and characterization. *Physica B*, (404) 2710–2712.

Pollution E- book part 1 of 2 overview info@i2i-linguistics.com/pdf Erişim tarihi: 01.04.2015

Pradeep, N. V., Anupama , S., Navya, K., Shalini, H. N., Idris, M., Hampannavar U. S. 2014. Biological removal of phenol from wastewaters: a mini review. *Applied Water Science*, 1-8.

Priambodo, R., Shih Y.J., Huang Y.J., Huang,Y.H. 2011. Treatment of real wastewater using semi batch (Photo)-Electro-Fenton method. *Sustainable Environment Research*, 21(6): 389-393.

Rappoport Z. 2003. The Chemistry of phenols, John Wiley & Sons.

Rathke, T.D., Hudson, S.M. 1993. Determination of the degree of N-deacetylation in chitin and chitosan as well as their monomer sugar ratios by near infrared spectroscopy. *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition*, 31, 749-753.

Rhee, J. S., Jung M. W., Paeng, K. J. 1998. Evaluation of chitin and chitosan as a sorbent for the preconcentration of phenol and chlorophenols in water. *Analytical Sciences*, 14(6): 1089–1092.

Rinaudo, M. 2006. Chitin and chitosan: properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 31, 603-632.

Roveimiab, Z., Mahdavian A.R., Biazar E, Heidari K. S. 2012. Preparation of Magnetic Chitosan Nanocomposite Particles and Their Susceptibility for Cellular Separation Applications . *Journal of Colloid Science and Biotechnology*, 1, 82-88.

Saitoh, T., Asano, K., Hiraide, M. 2011. Removal of phenols in water using chitosan-conjugated thermo-responsive polymers. *Journal of Hazardous Materials*, 185 1369–1373.

Sakallıoğlu, H. 2013 Manyetik nanopartiküller üzerine desteklenmiş schiff bazı türevi metal komplekslerinin sentezleri ve katalitik etkinliklerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana. 69.

Sarıkaya, Y. 2000. Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Ankara,

Serway, R.A. 1996. Physics for sciences & engineers with modern physics. Çevir. Ed.Çolakoğlu K., Palme Yayıncılık, 852.

Sharifzadeh, M. 2006. Nanotechnology Sector Report, Cronus Capital Markets, 1st Quarter.

Si, L., Ruixue, K., Lin,S. Sifan,L., Shuangchun, Y. 2013. Study on treatment methods of phenol in industrial wastewater. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 4, 230-232.

Singh, R.,Sadhana, T., Tawaniya, J., 2013. Review on nanotechnology with several aspects. *International Journal Of Research In Computer Engineering And Electronics*, 2, 1-8.

Singh, B. K., Rawat, N. S. 1994. Comparative sorption equilibrium studies of toxic phenols on fly ash and impregnated fly ash. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 61, 307-317.

Siva Kumar, N.; Kalyani, S.; Boddu, V. M.; Krishnaiah, A. 2008. Biosorption of phenol and o-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan calcium alginate blended beads. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 482-489.

Siva Kumar, N.,Venkata Subbaiah, M., Subba Reddy, A., Krishnaiah, A. 2009. Biosorption of phenolic compounds from aqueous solutions on to chitosan-abrus precatorius blended beads. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 972-981.

Sivlim, T. 2011. Süspansiyon olarak ve polimere yüklenmiş TiO₂ ile 4-klorofenol giderimi. Yüksek lisans tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon. 88.

Slejko, F.L., 1985, Adsorption Technology, Newyork, 214.

Sokol, W., 1986. Oxidation of phenol by P. Putida. *Biotechnology and Bioengineering*, 32, 1065- 1075.

Solomons, T. W. G., Fryhle, C. B., 2002. Organik Kimya.7. Basımdan Çeviri (Editörler: Gral Okay, Yılmaz Yıldırım). Literatür Yayınları: 84, İstanbul. 1258.

Spellman, F. R. 2007. The Science of Water: Concepts and Applications, Second edition pp:448

Srivastava, V. C., Swamy, M. M., Mall, I. D., Prasad, B., Mishra, I. M. 2006. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272, 89-104.

Şengül, F., Küçükgül, Y.E., 1998. Çevre mühendisliğinde fiziksel kimyasal temel işlemler ve süreçler, Müh. Mim. Fak. Yayın Bürosu, 162-165, İzmir.

Termoul, M., Bestani, B., Benderdouche, N., Belhakem, M., Naffrechoux, E. 2006. Removal of Phenol and 4-Chlorophenol from Aqueous Solutions by Olive Stone-based Activated Carbon. *Adsorption Science & Technology*, 24, 375-387.

Tolaimate, A., Desbrieres, J., Rhazi, M., Alagui, A., Vincendon, M., Vottero, P. 2000. On the influence of deacetylation process on the physicochemical characteristics of chitosan from squid chitin. *Polymer*, 41, 2463-2469.

Tunalı, N.K., Özkar, S. 2005. Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi.

U.S. Department of Energy, Office of Science, 2002. Theory and modeling in nanoscience, <http://www.science.doe.gov/nano/Publications.htm>. Erişim: 21.04.2015

Uğurlu, M. 2003. Kağıt endüstrisi atık sulardan lignin ve fenol'ün perlit minerali ile giderimi, Muğla Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Muğla (47) 11-16.

Ünal, M. Ü. 2001. Endüstriyel atıksulardan klorlu fenollerin biyolojik yöntemlerle parçalanması. *Ekoloji Çevre Dergisi*, Cilt: 11, Sayı: 41, 16-19.

Veith, M., Haas, M., Huch, V. 2005. Single source precursor approach for the sol-gel synthesis of nanocrystalline ZnFe_2O_4 and zinc-iron oxide composites. *Chemistry of Materials*, 17, 95-101.

Vilchez, S., Jovancic, P., Manich, A.M., Julia M. R., Erra P. 2005. Chitosan application on wool before enzymatic treatment. *Journal of Applied Polymer Science*, 98, 1938-1946.

Volesky, B., 2000. Biosorption of heavy metals. CRC Press, Florida, USA.

Wang, J., Zhao, G., Li, Y., Liu, X., Hou, P., 2013. Reversible immobilization of glucoamylase onto magnetic chitosan nanocarriers. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 97 (2): 681-692.

Weber, J. R., 1972. Physicochemical processes for water quality control. Wiley Interscience, USA. 45-56.

Wu, A.C, Bough, W.A, Conrad, E.C, Alden, K.E Jr. 1976. Determination of molecular weight distribution of chitosan by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 128 (1): 87-99.

Wu, Y., Jia, G., Yang, W., Wang, C., Fu, S. 2006. Preparation and characterization of chitosan-poly(acrylic acid) polymer magnetic microspheres. *Polymer*, 47, 5287-5294.

Wu, Y., Wang, Y., Luo, G., Dai, Y. 2009. In situ preparation of magnetic Fe₃O₄-chitosan nanoparticles for lipase immobilization by cross-linking and oxidation in aqueous solution. *Bioresource Technology*, 100, 3459- 3464.

Wu, J., Yu, H. 2006. Biosorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by *Phanerochaete chrysosporium* biomass: Isotherms, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, B 137, 498-508.

[www.safewater.org/Water pollution.pdf](http://www.safewater.org/Water%20pollution.pdf)/ Erişim tarihi: 01.04.2015

Yamamura, M., Camilo, R. L., Sampai, L. C., Macedo, M. A., Nakamura, M., Toma H. E. 2004. Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 27, 210-217.

Yan, J. 2006. Study on the adsorption of phenol by chitosan from aqueous solution. *Chinese Journal of Polymer Science*, 24, 497.

Yaqub, M. T., T. K. Sen & H. M. Ang .2014. “Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloids and Interface Science*, 209, 172-184.

Yavuz, M. 2010. Nano yapılı manyetik şeritlerin ve tozların yapısal ve manyetik özelliklerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara. 136.

Yener, J., Aksu, Z. 1999. Atıksulardaki fenol ve klorofenollerin aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonu. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Science*, 23, 93-104.

Yıldız, Y.Ş., Bingül Z., Demircioğlu N., İrdemez Ş., 2004. Aktif karbon kullanarak atık sulardan fenol giderimi. I.Ulusal Çevre Kongresi, Sivas.

Yörükoğulları, E. 1997. Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir. 58.

Yuan, Q., Williams, R.A., 2007. Large scale manufacture of magnetic polymer particles using membranes and microfluidic devices. *China Particuology*, 5, 26-42.

Yuwei, C, Jianlong, W. 2011. Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu(II) removal. *Chemical Engineering Journal*, 168, 286-292.

Zang, L., Qiu, J., Wu, X., Zhang, W., Sakai, E., Wei, Y. 2014. Preparation of magnetic chitosan nanoparticles as support for cellulase immobilization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 3448-3454.

Zhang, J., Xu, Z., Chen, H., Zong, Y., 2009. Removal of 2,4-dichlorophenol by chitosan-immobilized laccase from *Coriolus versicolor*, *Biochemical Engineering Journal*, 45: 54-59.

Zhang, J., Zhang, S., Wu, G., Wang, W., Gao, S., Zhang, J., Wang, Y. 2007. An investigation of two kinds of magnetic chitosan composite microspheres. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 22, 429-441.

Zhao, D.L., Wang, X.X., Zeng, X.W., Xia, Q.S., Tang, J.T. 2009. Preparation and inductive heating property of Fe₃O₄-chitosan composite nanoparticles in an AC magnetic field for localized hyperthermia. *Journal of Alloys and Compounds*, 477, 739-743.

Zheng, S., Yang, Z, Jo, D. H., Park, Y. H. 2004. Removal of chlorphenols from grounwater by chitosan sorption. *Water Research*, 38, 2315 – 2322.

Zogoroski, J. S., Faust, S. D., Haas, J. H. 1976. The kinetics of adsorption of phenols by granular activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 55, 329-341.

6.KAYNAKLAR

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Erdal ERTAŞ

Doğum yeri ve tarihi : Lice, 18.03.1986

Medeni Durumu : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Bilgileri

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı	2015
Lisans	Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği	2010
Lise	Süleyman Demirel Lisesi (Yabancı dil ağırlıklı)	2003

Uluslararası Dergilerde Yayımlanmış Makaleler

Tural, B., Tural, S., Ertaş, E., Yalınkılıç, İ., Demir, A. S. 2013. Purification and covalent immobilization of benzaldehyde lyase with heterofunctional chelate-epoxy modified magnetic nanoparticles and its carboligation reactivity. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic.**, 95, 41-47.

Uluslararası Kongre ve Sempozyumlarda Sunulan Bildiriler

Tural, B., Tural, S., Ertaş, E., Demir, A.S. 2013. One-step purification and covalent immobilization of benzaldehyde lyase (BAL, E.C 4.1.2.38) with chelate-epoxy modified magnetic solid support and its carboligation reactivity. **FEBS Journal**, 280,106-106.

Tural, B., Ertaş E., Tural S. 2014. Biosorption of phenolic compounds from aqueous solutions onto magnetic chitosan nanoparticles. **Abstracts of Papers of The American Chemical Society**, 248, 185-ANYL.

Tural, S., Ece, M. S., Ertaş, E., Tural, B. 2014. A kinetic approach for immobilization of NAD⁺/NADH on magnetic solid support and its regeneration for enzymatic biosynthesis. FEBS Journal (WED-095), FEBS EMBO 2014 Conference, Paris, France.

Katıldığı Ulusal ve Uluslararası Kongre, Sempozyum ve Konferanslar

Ertaş, E., Tarhan, T., Tural, B., Tural, S. 2013 One-Step purification and covalent immobilization of benzaldehyde lyase (BAL, E.C 4.1.2.38) with heterofunctional chelate-epoxy modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles and its carboligation reactivity. 9th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR-9), Erzurum, Türkiye, Abstract Book, s206.

Ece, M.Ş., Ertaş, E., Tarhan, T., Tural, B., Tural, S. 2013. Carbolication reactivity of benzaldehyde lyase (BAL, EC 4.1.2.38) with salt-induced covalent immobilization to magnetic solid support. 9th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR-9), Erzurum, Türkiye, Abstract Book, s205.

Ertaş, E., Tural, B., Tural, S. 2015. Magnetically removing phenols from aqueous solutions with nano-biosorbent: equilibrium and a kinetic approach. World Conference on Technology, Innovation and Entrepreneurship, İstanbul, Türkiye.

Tural, B., Tural, S., Ertaş, E. 2015. Magnetically removing phenols from aqueous solutions using dendronized magnetic chitosan as a biopolymer: optimization, kinetic, and isotherm studies. World Conference on Technology, Innovation and Entrepreneurship, İstanbul, Türkiye.