



# KİL'2009

Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Kil Bilimleri Türk Milli Komitesi



## 14. Ulusal Kil Sempozyumu

**Bildiriler Kitabı**

Proceedings of 14<sup>th</sup> National Clay Symposium

KTÜ / TRABZON, 2009



## SULU ÇÖZELTİLERDEN FENOLÜN ORGANOBENTONİT ÜZERİNDE ADSORPSİYONLA UZAKLAŞTIRILMASI

*Removal of Phenol From Aqueous Solutions by Adsorption onto Organo-  
Bentonite*

Hasan Basri ŞENTÜRK<sup>1</sup>, Duygu ÖZDEŞ<sup>1</sup>, Ali GÜNDOĞDU<sup>1</sup>,  
Celal DURAN<sup>1</sup>, Mustafa SOYLAK<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Karadeniz Teknik Üniversitesi, FEF, Kimya Böl., 61080, Trabzon

<sup>2</sup>Erciyes Üniversitesi, FEF, Kimya Böl., 38039, Kayseri

e-posta: senturk@ktu.edu.tr, duyguozdes@hotmail.com, ramazan@ktu.edu.tr, cduran@yahoo.com,  
soylak@erciyes.edu.tr

**ÖZET:** Bu çalışmada, Tirebolu (Giresun) yöresine ait bentonit türü kil mineralinin, fenolün sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Doğal bentonit, katyonik bir yüzey aktif madde (setil trimetil amonyum bromür, CTAB) ile modifiye edilmiştir. Bentonit türlerinin karakterizasyonu; Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisi, yüzey alanı ve katyon değişim kapasitesi (KDK) analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

Doğal bentonit ve organobentonitin yüzey alanları Sears' metoduna göre sırasıyla 26.2 ve 32.6 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır. Doğal bentonitin katyon değişim kapasitesi ise bakır bisetilendiamin kompleksi metoduna göre 33.0 meq/100g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon deneyleri kesikli (batch) sistemle yürütülmüş olup adsorpsiyon üzerine; pH, denge süresi, adsorban miktarı, başlangıç fenol konsantrasyonu ve sıcaklık gibi çeşitli analitiksel parametrelerin etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan optimum pH 9.0 ve denge süresi 1.0 saat olarak belirlenmiştir. Organobentonit konsantrasyonu 1.0 mg/g'dan 25.0 mg/g' a artırıldığında, adsorpsiyon verimi % 5.46'dan % 58.5'a artmıştır. Ayrıca başlangıç fenol konsantrasyonu 100 mg/L'den 1000 mg/L'ye artırıldığında, dengedeki fenol adsorpsiyonu 4.8 mg/g'dan 45.0 mg/g'a artmıştır. Organobentonitin maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterm modeli kullanılarak 333.0 mg/g olarak bulunmuş ve fenolün organobentonit üzerine adsorpsiyonunun hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modelleriyle uyum sağladığı görülmüştür. Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonun azalması, fenolün organobentonit üzerindeki adsorpsiyonunun ekzotermik bir işlem olduğunu göstermiştir.

Bu çalışma sonucunda modifiye edilmiş Tirebolu bentonitinin fenolün sulardan uzaklaştırılmasında uygun bir adsorban olarak kullanılabilceği görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** fenol, adsorpsiyon, organobentonit, setil trimetil amonyum bromür, UV spektrofotometre

**ABSTRACT:** The present study was carried out to evaluate the potential usage of bentonite as an adsorbent, which was obtained from Tirebolu (Giresun) region, to remove the phenol from aqueous solutions. The natural bentonite was modified with a cationic surfactant (cethyl trimethylammonium bromide, CTAB). The characterization of bentonite samples were carried out by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, surface area and cation exchange capacity (CEC) analysis.

The surface areas of natural and organobentonites were calculated as 32.6 and 26.2 m<sup>2</sup>/g, respectively, according to the Sears' method. The cation exchange capacity (CEC) of natural bentonite was calculated as 33.0 meg/100g by using the copper bisethylenediamine complex method. The adsorption experiments were carried out by batch technique and the influences of several analytical parameters including pH, contact time, amount of adsorbent, initial phenol concentration and temperature on the adsorption process were evaluated. From the results, optimum pH was specified as 9.0 and the contact time was determined as 1.0 hour. As the organobentonite concentration was increased from 1.0 to 25 g/L, the removal efficiency of phenol increased from 5.46 to 58.5%. On the other hand, the adsorption of phenol at equilibrium increased from 4.8 to 45.0 mg/g with increasing the initial phenol concentration from 100 to 1000 mg/L. The maximum adsorption capacity of organobentonite was found to be 333.0 mg/g by using Langmuir isotherm model equation and the adsorption of phenol onto organobentonite was well fitted both the Langmuir and Freundlich isotherm models. The decreasing in the adsorption of phenol with the rising in temperature indicating that the adsorption of phenol onto organobentonite was an exothermic process.

The results of this study demonstrated that the modified Tirebolu bentonites can be used as a suitable adsorbent for removal of phenol from aqueous solutions.

**Key Words:** phenol, adsorption, organobentonite, cethyl trimethylammonium bromide, UV spectrophotometer

## GİRİŞ

Kimya ve petrokimya endüstrilerinde meydana gelen hızlı gelişmelere paralel olarak, yüzey suları ve yer altı suları fenolik bileşikler, boyarmaddeler ve ağır metaller gibi organik ve inorganik materyaller tarafından kirlenmektedir. Fenol ve türevleri çok düşük konsantrasyonlarda bile canlı organizmaya zarar verdiklerinden en önde gelen kirleticilerden olarak düşünülmektedir (Banat vd., 2000). Fenol, hayvansal atıkların ve bitkilerin çürümesi sırasında toprak ve

suyunda doğal olarak meydana geldiği gibi, petrokimya, seramik ve çelik işleme tesisleri gibi endüstriyel faaliyetler sonucunda da oluşarak çevreye yayılır. Solunum ve deri yoluyla yüksek dozlarda fenole maruz kalınması halinde deri, göz ve mukoz membranlarında tahriş edici etkisi yüksektir (Huang vd., 2007). Türk İçme Suyu Standartlarına göre sularda bulunabilecek fenol miktarının maksimum değeri 2.0 µg/L olarak belirlenmiştir. Bu nedenle, insan sağlığını ve çevreyi korumak amacıyla fenolün sulardan ve atık

sulardan uzaklaştırılması gerekmektedir.

Fenolün sulu çözeltilerden uzaklaştırılması amacıyla, adsorpsiyon, ters ozmoz, çözücü ekstraksiyonu, iyon değiştime, vs. yöntemler geliştirilmiştir (Kara vd., 2006). Ucuz bir adsorban kullanımıyla fenolün sulu çözeltilerden adsorpsiyonu oldukça etkili ve ekonomik bir yöntem olarak uygulanmaktadır. Kil mineralleri; kolay bulunabilen ucuz materyal olmaları, yüzey alanlarının geniş olması ve aynı zamanda kimyasal ve mekanik kararlılığa, tabakalı yapıya ve yüksek katyon değişim kapasitesine sahip olmaları nedeniyle en yaygın kullanılan adsorbanlar arasında yer almaktadır (Bhattacharyya & Gupta, 2008). Doğal killer, geniş yüzey alanına sahip olmalarına karşın hidrofilik yüzey özelliklerinden dolayı atık sulardaki organik kirleticilerin adsorpsiyonunda etkili olmadıkları görülmüştür. Killerden daha fazla verim sağlayabilmek amacıyla, killerin inorganik ya da organik katyonlarla yüzey özelliklerinin değiştirilmesi gibi etkinleştirme çalışmaları yapılmakta ve organokiller sentezlenmektedir. Organokiller, organofilik yüzey özelliği kazandığından, su içerisindeki polar ve iyonik olmayan organik kirleticilerin adsorpsiyonunda doğal killere göre daha etkilidir (Zhou vd., 2008).

Bu çalışmada; Tirebolu (Giresun) yöresine ait bentonit türü kil minerali

fenolün sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmıştır. Bentonit, katyonik bir yüzey aktif madde olan CTAB ile modifiye edilmiş ve FTIR spektroskopisi, yüzey alanı ve KDK analizleri ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çeşitli deneysel şartların adsorpsiyon üzerine etkileri incelenmiş ve sonuçlardan bentonitin fenol için uygun bir adsorban olduğu görülmüştür.

## MATERYAL ve YÖNTEM

### Organobentonitin Hazırlanması

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan modifiye edilmiş bentonit Na-bentonitten hazırlanmıştır. Na-bentoniti hazırlamak için 0.15 mm parçacık boyutuna kadar öğütülmüş olan bentonite, 1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi ilave edilip magnetik karıştırıcıda 800 rpm hızda 3 saat süreyle karıştırılmıştır. Oluşan CaCO<sub>3</sub>'ün çözünmesi için süspansiyona derişik HCl çözeltisinden damla damla ilave edilmiş ve daha sonra karışım süzülerek klorür iyonları gidinceye kadar deiyonize suyla yıkanmıştır. Elde edilen Na-bentonit bir kapsüle alınarak 110°C'de etüvde bir gün bekletilerek kurutulmuştur.

Modifikasyon işlemi için, kurutulmuş olan Na-bentonitten 20 g tartılıp, üzerine 200 mL %4'lük (a/v) CTAB çözeltisi ilave edilerek magnetik karıştırıcıda 24 saat süreyle karıştırılmıştır. Daha sonra karışım süzülüş ve elde edilen organobentonit deiyonize suyla

yıkamıp 70°C etüvde 4 saat bekletilerek kurutulmuştur (Al-Asheh vd., 2003).

#### Karakterizasyon

Doğal bentonit, organobentonit ve fenol adsorplamış organobentonitin yapılarındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi ve kimyasal yapılarının aydınlatılabilmesi için FTIR spektrumları alınmıştır (Perkin Elmer 1600 FTIR spektrometri).

Katıların yüzey alanı belirlenmesinde çözeltiden adsorpsiyon yöntemi kolay uygulanmasına karşın bu tür çalışmalarda çeşitli sakıncalar vardır. Mesela çözünenin yanında çözücü de adsorplanabilir. Özellikle polar katı yüzeylerde, çözücünün su olması durumunda bu etki önemlidir. Bu nedenle doğal bentonit ve organobentonit türlerinin yüzey alanları Sears' metoduna göre belirlenmiştir (Sears, 1956, Unuabonah vd., 2008); 0.5 g kil örneği tartılarak 50 mL 0.1 M HCl çözeltisi ve 10 g katı NaCl tuzuyla karıştırılmıştır. Oluşan bu karışım, ısıtmalı bir su banyosunda 298±0.5 K'de, pH değeri 4'ten 9'a çıkıncaya kadar 0.1 M NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Bentonit türlerinin yüzey alanı aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır:

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = 32V - 25$$

V(mL); pH değerini 4'ten 9'a çıkarmak için gerekli NaOH çözeltisinin hacmidir.

Doğal bentonitin KDK değeri bakır bisetilendiamin kompleksi metoduna göre hesaplanmıştır (Bergaya & Vayer, 1997); 50 mL 1M CuCl<sub>2</sub> çözeltisi 102 mL 1M etilendiamin çözeltisiyle karıştırılıp, son hacim deiyonize suyla 1L'ye tamamlanarak 0.05M [Cu(en)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> kompleks çözeltisi elde edilmiştir. Kurutulmuş olan bentonitten 0.5 g tartılarak 5 mL 0.05M [Cu(en)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> çözeltisi ile karıştırılmış ve son hacim saf suyla 25 mL'ye tamamlanmıştır. Oluşan bu karışım mekanik çalkalayıcıda (Edmund Bühler GmbH) 400 rpm hızda 30 dakika çalkalandıktan sonra 3500 rpm hızda 15 dakika santrifüj edilmiştir. Süzüntüde kalan kompleksin konsantrasyonu iyodometrik yöntemle tayin edilmiştir. Bunun için 5 mL süzüntü alınarak [Cu(en)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> kompleksinin parçalanması için 5 mL 0.1 M HCl çözeltisiyle karıştırılmış ve üzerine 1 g KI tuzu ilave edilmiştir. Karışım, 0.02 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çözeltisi ile nişasta indikatörü kullanılarak titre edilmiştir. Doğal bentonitin KDK değeri aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır:

$$KDK(\text{mg}/100\text{g}) = \frac{MSV(x-y)}{1000m}$$

M; [Cu(en)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> kompleksinin mol kütlesi, m(g); kullanılan bentonit miktarı, S; sodyum tiyosülfat çözeltisinin molar konsantrasyonu, V(mL); iyodometrik titrasyon için alınan kompleks çözeltisinin hacmi, x(mL); kör deneme için sarfedilen sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmi,

$\gamma$ (mL); numune için sarfedilen sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmidir.

### Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri için kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıktadır. Adsorpsiyon deneyleri kesikli (batch) sistemle yürütülmüş olup deneyler için; 10 mL hacminde, 100–1000 mg/L konsantrasyon aralığında bir seri fenol çözeltisi, pH değerleri 0.1 M NaOH veya HCl çözeltileriyle 9.0'a ayarlandıktan sonra, 1-25 g/L derişim aralığındaki organobentonit ile mekanik çalkalayıcıda 400 rpm hızda dengeye ulaşmaya kadar (1 saat) çalkalanmış ve süzöldükten sonra süzöntüdeki fenol konsantrasyonu, UV spektrofotometresiyle (Unicam), 4-aminoantipirin metoduna göre, 508 nm dalga boyunda analiz edilerek belirlenmiştir.

### BULGULAR

#### Karakterizasyon

Bentonitin kimyasal bileşimi daha önce yapılmış olan bir çalışmada, %66.2 SiO<sub>2</sub>, %13.7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %1.4 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %3.0 MgO, % 1.7 CaO, % 0.4 Na<sub>2</sub>O, % 0.7 K<sub>2</sub>O, % 0.2 TiO<sub>2</sub>, % 0.1 MnO, ve ağırlık kaybı % 12.00 olarak belirlenmiştir (Abdiođlu vd., 2005).

Doğal bentonit, organobentonit ve fenol adsorplamış organobentonite ait FTIR spektrumları Şekil 1 ve Şekil 2(a) ve 2(b)'de verilmiştir. 3400 ve 3600 cm<sup>-1</sup> civarında görölen pikler, silanol (Si-OH) grupları ve silika

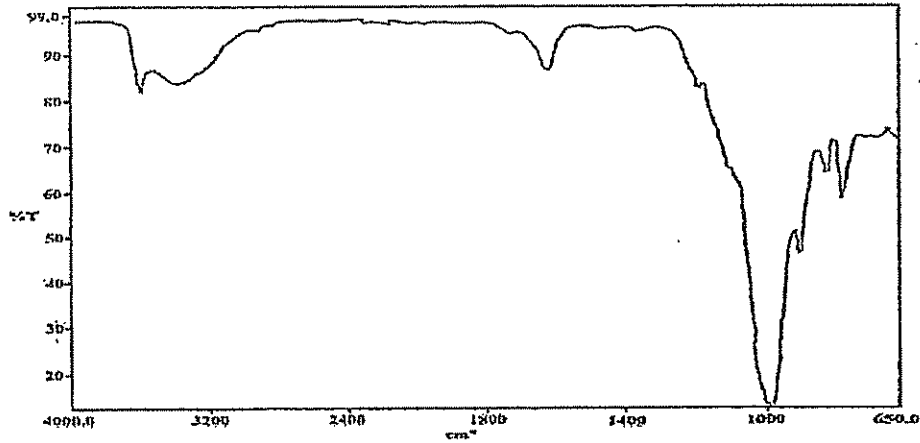
yüzeylerinde adsorplanan sudan (HO-H) kaynaklanan O-H gerilim pikleri, 1000 cm<sup>-1</sup> civarında görölen pikler ise Si-O gruplarından kaynaklanan gerilim pikleri olduğu düşünölmektedir. Ayrıca 1640 cm<sup>-1</sup>'de H-O-H bükölme pikleri görölmektedir (Sarı vd., 2007) 2920 ve 2850 cm<sup>-1</sup> kuvvetli bir çift bant sadece organobentonit ve fenol adsorplamış organobentonitte gözlenmiştir. Bu bantlar metil ve metilen gruplarının simetrik ve asimetrik gerilim titreşimleri ile ilgili olup bu piklere ait bükölme bantları da 1460 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. Bu durum, yüzey aktif maddenin kilin silika tabakaları arasına yerleştiğinin kanıtıdır (Eren, 2008). Ayrıca fenol adsorplamış organobentonite ait spektrumda absorpsiyon geçirgenliğinin azaldığı görölmüştür.

Doğal bentonit ve organobentonitin yüzey alanları sırasıyla 32.6 ve 26.2 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Benzer sonuç; Anirudhan ve Ramachandran tarafından taninin heksadesiltrimetil amonyum klorür ile modifiye edilmiş bentonit ile adsorpsiyonu çalışmasında elde edilmiştir (Anirudhan & Ramachandran, 2006). Yüzey aktif maddenin bentonit yüzeyine bağlanması ve yüzeyde dağılımı yüzey alanının azalmasına neden olur (He vd., 2006). Doğal bentonitin KDK değeri ise 33.0 meg/100g olarak bulunmuştur.

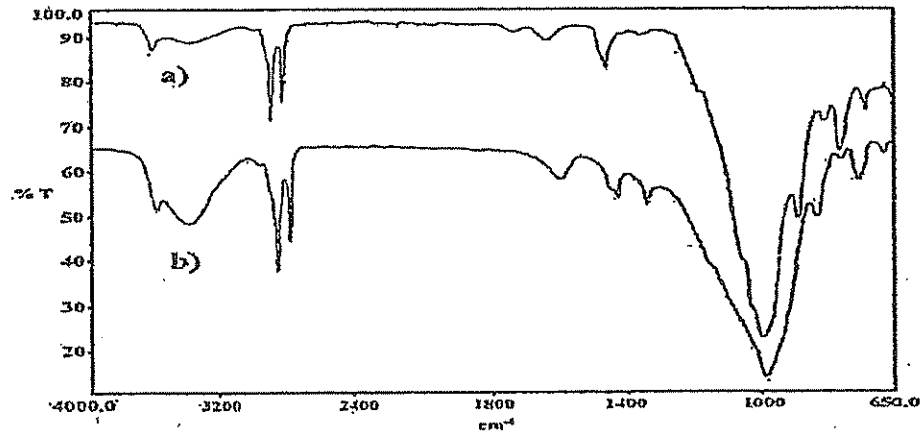
## pH Etkisi

Organobentonitin yüzey yükü ve fenolün iyonlaşma derecesi sulu çözeltinin pH değerinden etkilenebileceği için adsorpsiyon üzerine pH etkisi incelenmiştir. Fenol adsorpsiyonu, pH 1 ile 9 arasında hemen hemen hiç değişmezken, pH değerinin 9'un üzerine çıkarılmasıyla adsorpsiyon verimi birden bire azalmaktadır (Şekil 3). Fenol,  $pK_A$  değeri 9.8 olan zayıf bir asit olup,  $pH > pK_A$  olduğu anda iyonlaşıp fenolat iyonlarını oluşturmaktadır.

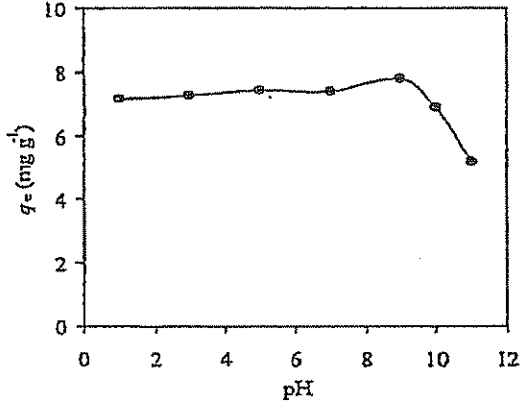
Dolayısıyla yüksek pH değerlerinde, organobentonitin negatif yüklü adsorpsiyon bölgeleriyle fenolat iyonları arasındaki elektrostatik itme adsorpsiyon verimini azaltmaktadır. Ayrıca yüksek pH'larda OH<sup>-</sup> iyonlarının ortamda aşırı miktarda bulunması fenolat iyonlarının organobentonit yüzeyine difüzyonunu engellediğinden adsorpsiyon verimi yine azalmaktadır (Nayak & Singh, 2007). Sonraki deneyler için optimum pH 9 olarak belirlenmiştir.



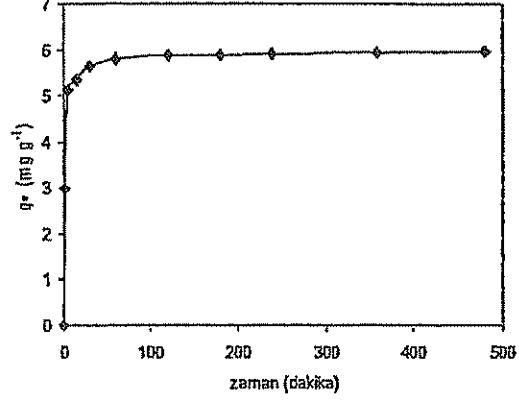
Şekil 1. Doğal bentonite ait FTIR spektrumu.



Şekil 2. a) organobentonite b) fenol adsorplamış organobentonite ait FTIR spektrumları (baş.fenol kons.:100 mg/L, organobentonit kons.:10 g/L, pH: 9.0).



Şekil 3. Adsorpsiyon üzerine pH etkisi (Başlangıç fenol kons.:100 mg/L, organobentonit kons.: 10 g/L, çalkalama süresi:1 saat).



Şekil 4. Adsorpsiyon üzerine denge süresinin etkisi (başlangıç fenol kons.:100 mg/L, organobentonit kons.:10 g/L, pH: 9.0).

#### Denge Süresinin Optimizasyonu

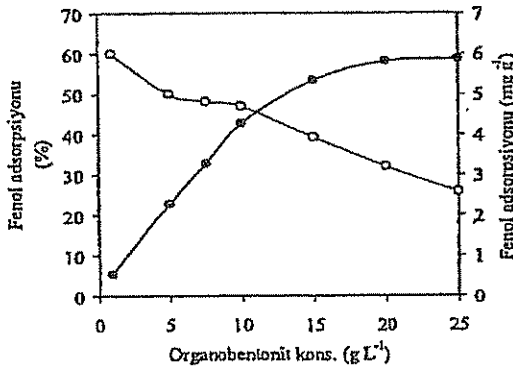
Maksimum fenol adsorpsiyonu için yeterli olan denge süresini tespit edebilmek için başlangıç konsantrasyonları 100 mg/L olan bir seri fenol çözeltisi (pH 9), 10 g/L konsantrasyonundaki organobentonit süspansiyonlarıyla, farklı çalkalama sürelerinde (1, 5, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 360, 480 dakika) muamele edilmiş ve her çalkalama süresi sonunda karışım süzülükten sonra çözeltide kalan fenol konsantrasyonu analiz edilerek belirlenmiştir (Şekil 4). Sonuçlardan; 1 saat çalkalama süresinden sonra adsorpsiyon veriminin değişmediği gözlenmiş olup sonraki deneyler için denge süresi 1 saat olarak belirlenmiştir.

#### Adsorban Konsantrasyonunun Etkisi

Fenol adsorpsiyonu üzerine adsorban konsantrasyonunun etkisi Şekil 5'te

gösterilmiştir. Adsorban konsantrasyonu 1 g/L'den 25 g/L'ye artırıldığında, adsorpsiyon kapasitesi 6.0 mg/g'dan 2.6 mg/g'a azalırken, adsorpsiyon yüzdesi %5.46'dan %58.5'e yükselmiştir. Adsorban konsantrasyonu arttıkça, aktif adsorpsiyon bölgelerinin artması sonucu daha fazla fenol adsorplanacağından, adsorpsiyon yüzdesi artmaktadır. Ancak, sabit fenol konsantrasyonunda, adsorban konsantrasyonunun artması doymamış adsorpsiyon yüzeylerinin oluşmasına neden olacağından gram adsorban başına adsorplanan fenol miktarı azalmaktadır. Benzer sonuç; Huang ve ark. tarafından fenolün oktadesiltrimetil amonyum klorür (OTMAC) ile modifiye edilmiş atapulgit üzerine adsorpsiyonu maddenin (adsorbat) adsorban ile nasıl etkileştiğini gösterdiğinden, adsorpsiyon mekanizmasının yorumlanması ve adsorpsiyon





Şekil 5. Adsorban konsantrasyonunun etkisi (Başlangıç fenol kons.: 110 mg/L, pH: 9, çalkalama süresi 1 saat).

kapasitesinin belirlenmesi açısından önemlidir (Juang vd., 1997). Adsorpsiyon prosesinin izoterm analizi, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre incelenmiştir.

Langmuir izoterm modeline göre; adsorban yüzeyi homojen bir yapıya sahip olup, her bir adsorpsiyon merkezine yalnızca bir molekül adsorplanabilmekte ve adsorplanmış moleküller arasında hiçbir etkileşim olmamaktadır (Langmuir, 1918). Langmuir izoterm modelinin non-lineer ve lineer şekli aşağıdaki gibidir;

$$q_e = \frac{bq_{\max}C_e}{1+bq_{\max}} \quad (\text{Non-linear})$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{bq_{\max}} \quad (\text{linear})$$

$q_e$  (mg/g); birim adsorban başına adsorplanmış adsorbat miktarı,  $C_e$  (mg/L); dengede çözeltide kalan adsorbat miktarı,

$q_{\max}$  (mg/g); maksimum adsorpsiyon kapasitesi,  $b$  (L/mg); adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabittir.

Adsorpsiyon prosesinin uygunluğunu tespit edebilmek için; Langmuir izoterm modelinden yararlanılarak 'ayırma faktörü' olarak tanımlanan  $R_L$  parametresi türetilmiştir (Hall vd., 1966);

$$R_L = \frac{1}{1+b.C_0}$$

$R_L$  değeri için 4 olasılık mevcuttur: a) uygun adsorpsiyon için  $0 < R_L < 1$ , b) uygun olmayan adsorpsiyon için  $R_L > 1$ , c) lineer adsorpsiyon için  $R_L = 1$  and d) dönüşümsüz adsorpsiyon için  $R_L = 0$ .

Freundlich izoterm modeline göre; bir adsorbanın yüzeyinde bulunan bütün adsorpsiyon bölgeleri heterojen yapıdadır (Freundlich, 1906). Freundlich izoterm modelinin non-lineer ve lineer şekli aşağıdaki gibidir;

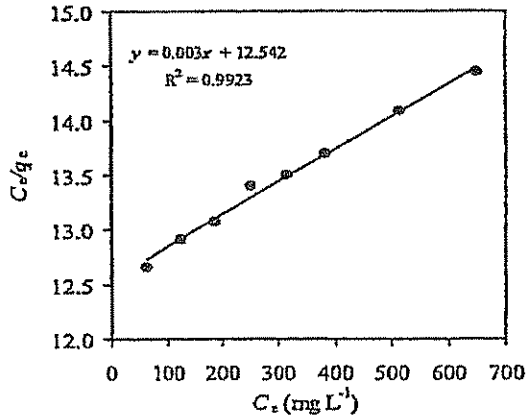
$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{non-linear})$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{linear})$$

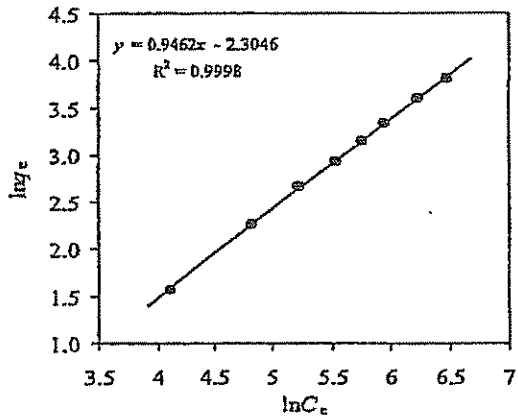
$K_f$  (mg/g) adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili,  $n$  ise adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili sabitlerdir.  $n$  değerinin 1 ile 10 arasında olması adsorpsiyonun uygunluğunu ifade eder.

Adsorpsiyon üzerine fenol konsantrasyonunun etkisini araştırmak için; 100-1000 mg/L başlangıç konsantrasyon aralığındaki bir seri fenol çözeltisi, 10 g/L konsantrasyonundaki organobentonit süspansiyonuyla 1 saat süreyle

muamele edilmiş ve den geye ulaştıktan sonra her bir sistemde çözeltide kalan fenol konsantrasyonu ölçülmüştür. Başlangıç fenol konsan-



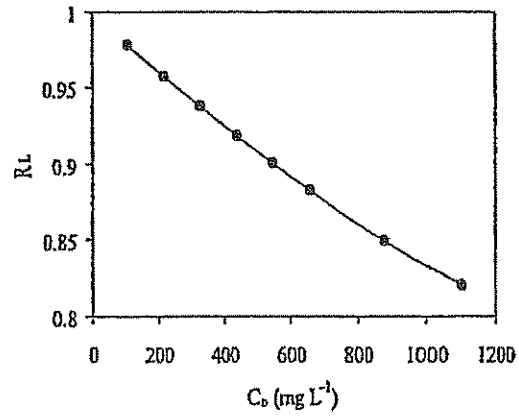
Şekil 6. Langmuir izoterm modeli.



Şekil 8. Freundlich izoterm modeli.

trasyonu 100 mg/L'den 1000 mg/L'ye artırıldığında, adsorpsiyon verimi 4.8 mg/g'dan 45.0 mg/g'a artarken, adsorpsiyon yüzdesi %48'den %4.5'e azalmıştır. Sabit adsorban konsantrasyonunda, başlangıç fenol konsantrasyonunun artışı, gram adsorban başına daha fazla fenol adsorplanmasına neden olurken, adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin

yüksek fenol konsantrasyonlarında aşırı doygunluğa ulaşmasından dolayı adsorpsiyon yüzdesi azalmaktadır. Langmuir izoterm sabitleri olan  $q_{max}$



Şekil 7.  $R_L$  değerleri değişimi.

ve  $b$  değerleri  $C_e/q_e$ 'ye karşılık  $C_e$  grafiğinin çizilmesiyle tespit edilmiştir (Şekil 6). Bu grafiğin eğiminden  $q_{max}$  değeri 333.0 mg/g olarak, ordinat eksenini kestiği noktadan ise  $b$  değeri  $2 \times 10^{-4}$  L/mg olarak bulunmuştur ( $R^2=0.992$ ).

Ayrıca başlangıç fenol konsantrasyonu 100 mg/L'den 1000 mg/L'ye artarken  $R_L$  değerlerinin 0.978'den 0.820'ye azalması adsorpsiyon prosesinin çalışılan şartlarda uygun olduğunu göstermiştir. (Şekil 7). Freundlich izoterm sabitleri olan  $K_f$  ve  $n$  değerleri  $\ln q_e$ 'ye karşılık  $\ln C_e$  grafiğinin çizilmesiyle hesaplanmıştır (Şekil 8). Bu grafiğin eğiminden  $K_f$  değeri 0.099 mg/g olarak, ordinat eksenini kestiği noktadan ise  $n$  değeri 1.06 olarak bulunmuştur ( $R^2=0.999$ ).  $n$  sabitinin bu değeri fenolün organo-bentonit

yüzeyine adsorpsiyonunun uygun olduğunu göstermiştir.

Elde edilen verilerden; fenolün organobentonit üzerine adsorpsiyonunun, hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modelleriyle uyum sağladığı, dolayısıyla organobentonit yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerinin homojen ve heterojen dağılıma sahip olduğu düşünülmektedir (Özcan vd., 2005).

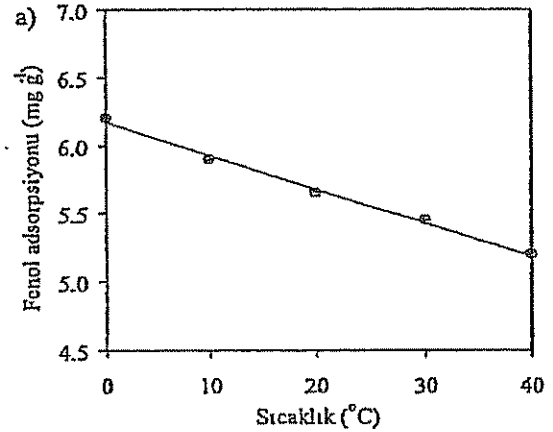
#### Sıcaklığın Etkisi

Fenolün organobentonit üzerindeki adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek için adsorpsiyon deneyleri 0-40 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 9). Sıcaklık 0 °C'den 40 °C'ye artırıldığında, adsorpsiyon veriminin 6.2 mg/g'dan 5.2 mg/g'a azalması, adsorpsiyon prosesinin ekzotermik bir işlem olduğunu dolayısıyla fenolün organobentonit üzerine adsorpsiyonunun düşük sıcaklıklarda daha uygun olduğunu göstermiştir. Organobentonit yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgeleri ile fenol arasındaki etkileşimler çoğunlukla Van der Waals kuvvetleriyle meydana geldiğinden, sıcaklık artırıldığında bu kuvvetlerin zayıflaması sonucu adsorpsiyon verimi azalmaktadır.

#### SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Fenolün sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında, adsorban olarak modifiye edilmiş Tirebolu bentonitinin kullanılabilirliğinin araştırıldığı bu çalışmada; doğal

bentonit ve organo bentonitin karakterizasyonu FTIR spektroskopisi, yüzey alanı ve KDK analizleriyle gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonun pH'ya bağlı olduğu ve maksimum adsorpsiyonun pH 9'da



Şekil 9. Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi (Başlangıç fenol kons.:105 mg/L, organobentonit konsantrasyonu: 10 g/L)

gerçekleştiği gözlenmiştir. Maksimum fenol adsorpsiyonu için gerekli olan denge süresi 1 saat olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g olarak), organobentonit konsantrasyonunun artmasıyla azalmasına rağmen başlangıç fenol konsantrasyonunun artmasıyla artış göstermiştir. İzoterm çalışmaları, fenol adsorpsiyonunun hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modelleriyle uyum sağladığını göstermiştir. Organobentonitin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 333.0 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon veriminin azalması,

adsorpsiyon prosesinin ekzotermik bir işlem olduğunu göstermiştir.

Yapılan çalışmaların sonucunda; fenolün sulardan ve atık sulardan adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında, katyonik bir yüzey aktif madde olan CTAB ile modifiye edilmiş Tirebolu bentonitinin oldukça etkili bir adsorban olarak kullanılabileceği görülmüştür. Kil mineralleri ülkemizde fazla miktarda bulunduğundan ve kolaylıkla temin edilebildiğinden ekonomik açıdan oldukça ucuzdur. Dolayısıyla, sularda çok düşük konsantrasyonlarda dahi bulunması halinde canlılar üzerinde toksik etkilere neden olan fenol gibi kirleticilerin sulardan uzaklaştırılmasında kil minerallerinin başarıyla kullanılabilirliğinin gösterilmesi endüstriyel boyuttaki maliyeti düşürecektir.

#### KAYNAKLAR

- Abdioglu, E., Arslan, M., Kolaylı, H., Kadir, S., 2005. Tirebolu (Giresun) bentonitlerinin jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal özellikleri, KD Türkiye. 12. Ulusal Kil Sempozyumu, Van, 80-100.
- 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.
- Anirudhan, T.S., Ramachandran, M., 2006. Adsorptive removal of tannin from aqueous solutions by cationic surfactant-modified bentonite clay. Journal of Colloid and Interface Science 299, 116-124.
- Banat, F.A., Al-Bashir, B., Al-Asheh, S., Hayajneh, O., 2000. Adsorption of phenol by bentonite. Environmental Pollution, 107, 391-398.
- Bergaya, F., Vayer, M., 1997. CEC of clays: measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. Applied Clay Science, 12 275-280.
- Bhattacharyya, K. G., Gupta, S. S., 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. Advances in Colloid Interface Science, 140, 114-131.
- Eren, E., 2008. Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey. Journal of Hazardous Material, 159, 235-244.
- Freundlich, H.M.F., 1906. Über die adsorption in lösungen, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 57, 385-470.
- Hall, K.R., Bagleton, L.C., Acrivos, A., Vermeulen, T., 1966. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern condition. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 5(2), 212-223.
- He, H.P., Zhou, Q., Wayde, N.M., Kloprogge, T.J., Yuan, P., Xi, Y.F. Zhu, J.X., Frost, R.L., 2006. Microstructure of HDTMA<sup>+</sup>-modified montmorillonite and its influence on sorption

- characteristics. *Clays and Clay Minerals*, 54, 691–698.
- Huang, J., Wang, X., Jin, Q., Liu, Y., Wang, Y., 2007. Removal of phenol from aqueous solution by adsorption onto OTMAC-modified attapulgite. *Journal of Environmental Management*, 84, 229-236.
- Juang, R.S., Wu, F.C., Tseng, R.L., 1997. The Ability of Activated Clay for The Adsorption of Dyes From Aqueous Solutions. *Environmental Technology*, 18, 525-531.
- Kara, S., Döğeroğlu, T., Çabuk, A., Çiçek, A., Banar, M., Gaga, B., Malkoç, S., Yay, O.D., Özkan, A., Gerek, E.E., Özden, Ö., Çokaygil, Z., Köse, B.M., Çınar, H., 2006. Çevre Sağlığı. Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- Nayak, P. S., Singh, B. K., 2007. Removal of phenol from aqueous solutions by sorption on low cost clay. *Desalination*, 207, 71–79.
- Özcan, A., Özcan, A. S., Tunali, S., Akar, T., Kiran, I., 2005. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*. *Journal of Hazardous Materials*, B124, 200–208.
- Sarı, A., Tuzen, M., Soylak, M., 2007. Adsorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution on Celtek clay. *Journal of Hazardous Material*, 144, 41–46.
- Sears, G., 1956. Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with sodium hydroxide. *Analytical Chemistry*, 28, 1981–1983.
- Unuabonah, E.I., Adebowale, K.O., Olu-Owolabi, B.I., Yang, L.Z., Kong, L.X., 2008. Adsorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified Kaolinite clay: Equilibrium and thermodynamic studies. *Hydrometallurgy* 93, 1–9.
- Zhou, Q., He, H.P., Zhu, J.X., Shen, W., Frost, R.L., Yuan, P., 2008. Mechanism of *p*-nitrophenol adsorption from aqueous solution by HDTMA<sup>+</sup>-pillared montmorillonite—Implications for water purification. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 1025–1032.