

4-Klorofenolün Al₂O₃ Katkılı Hidroksiapatit ile Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması

Mustafa UÇAR¹, Atilla EVCİN², Haydar ÜNVERDİ² ve Songül UÇAR³

¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Afyonkarahisar.

²Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar

³Afyon Kocatepe Üniversitesi, Şuhut Meslek Yüksek Okulu, Gıda Teknolojisi Bölümü, Şuhut, Afyonkarahisar.

e-posta: ucarm@aku.edu.tr

Geliş Tarihi:22.10.2012; Kabul Tarihi: 11.11.2013

Özet

Bu çalışmada, kimyasal çöktürme yöntemiyle üretilen Al₂O₃ katkılı hidroksiapatit (HAP) tozları adsorban olarak kullanıldı ve sulu çözeltiden 4-klorofenol adsorpsiyonu için HAP nanotozların kullanılabilirliği incelenmiştir. HAP içindeki Ca/P mol oranı 1.67 olarak üretildi. Alüminyum alkoksit izopropil alkol içinde çözüldü. Saf ve % 10 (ağ) Al₂O₃ dop edilmiş HAP 1100 °C'de kalsine edildi. 4-klorofenol adsorpsiyonu üzerine temas süresi, başlangıç 4-klorofenol konsantrasyonu, pH ve adsorban dozaj etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar HAP nanotozlarının 4-klorofenolün adsorpsiyonu için iyi bir adsorbent olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon işlemi başlangıçta çok hızlı, ve 15 dakika içinde denge yüzey konsantrasyonuna ulaşıldı. Başlangıç fenol konsantrasyonu ve pH'ın HAP nanotozları üzerine 4-klorofenolün adsorpsiyon kapasitesine belirgin bir etkiye sahiptir. Başlangıç fenol konsantrasyonunun artması 4-klorofenol adsorpsiyon kapasitesini artırmıştır. Aynı zamanda, pH'daki artma, 4-klorofenolün adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına neden olmuştur. HAP dozajında artma ise 4-klorofenol adsorpsiyon yüzdesini etkili bir şekilde artırmıştır. Maksimum fenol adsorpsiyon kapasitesi pH 6,4'de 200 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonunda 10,03 mg/g olarak elde edildi. Freundlich adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon davranışları tanımlamak için en iyi model olarak bulunmuştur. Adsorpsiyondan önce ve sonra FT-IR, SEM-EDX, XRD, DTA-TGA karakterizasyon teknikleri uygulanmıştır.

Anahtar kelimeler

Hidroksiapatit;
Alümina; Adsorpsiyon;
4-Klorofenol; Fenol
uzaklaştırılması

Removal of 4-Chlorophenol from Aqueous Solution by Al₂O₃ Additive Hydroxyapatite

Abstract

In this study, Al₂O₃ doped the hydroxyapatite (HAP) nanopowders prepared by chemical precipitation method were used as the adsorbent, and the potential of HAP nanopowders for 4-chlorophenol adsorption from aqueous solution was studied. Ca/P molar ratio in HAP is made to be 1.67. Aluminum alkoxide dissolved in isopropyl alcohol. Pure and 10% (w) Al₂O₃ doped HAP were calcined at 1100°C. The effect of contact time, initial phenol concentration, pH and adsorbent dosage, on the 4-chlorophenol adsorption, and the adsorption was investigated. The results showed that the HAP nanopowders possessed good adsorption ability to 4-chlorophenol. The adsorption process was fast, and it reached equilibrium in 15 min of contact. The initial phenol concentration and pH played obvious effects on the 4-chlorophenol adsorption capacity onto HAP nanopowders. Increase in the initial phenol concentration could effectively increase the 4-chlorophenol adsorption capacity. At the same time, increase in the pH also resulted in the decrease in the 4-chlorophenol adsorption capacity. Increase in the HAP dosage could effectively increase the 4-chlorophenol adsorption percent. The maximum phenol adsorption capacity was obtained as 10.03 mg/g for 200 mg/L initial phenol concentrations at pH 6.4. The Freundlich isotherm were the best choices to describe the adsorption behaviors. FT-IR, XRD, SEM-EDX, DTA-TGA were applied to the characterization techniques for before and after HAP adsorption.

Key words

Hydroxyapatite;
Alumina; Adsorption;
4-chlorophenol,
removal of phenol

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Çevre kirlenmesi sorunu sanayi devrimden sonra en önemli sorunlardan biri haline gelmeye başlamıştır. İnsanoğlunun doğaya hükmetme isteği ve tüketim çılgınlığı bu sorunu iyiden iyiye körüklemiştir.

Doğanın atık arıtım kapasitesi ve dayanıklılık sınırının kendi işlevleri içerisinde çok yüksek olduğu bilinmektedir, ama insan kaynaklı etkenler bu kapasitenin dayanabilme sınırını zorlamakta ve hatta aşmaktadır. Özellikle doğada ve çevrede bol

miktarda bulunan organik, inorganik maddelerin veya insani aktiviteler (sanayi, tarım, evsel gibi) sonucu ortaya çıkan atıkların ya da ürün fazlalıklarının atık arıtımında kullanımı ile hem ekonomiye hem de çevreye katkıda bulunulabilmektedir.

Sanayi atık suları akarsu, deniz veya alıcı ortamlara bırakılmadan önce çeşitli yöntemlerle arıtılmalı, ayrıca atık su yöntemlerine göre zehirli maddeler ve inhibitörlerden belirli oranda arındırılması gerekmektedir. Aksi takdirde bu maddeler, deşarj edildikleri ortamda oksijeni tüketerek, zehirlenme yoluyla akarsu, göl ve denizlerdeki canlı hayatını tehlikeye sokmaktadır (Uğurlu 2003)

Su kirliliğinin büyük bir kısmını organik kirleticiler oluşturmaktadır. Fenol (C₆H₆O) hem doğal hem de insan kaynaklı önemli bir çevresel kirletici ve toksik maddedir. Fenolün tehlikeliliği konsantrasyonu ve maruz kalınma süresine bağlıdır. Fenollere ağız, solunum ve deri yoluyla maruz kalınabilir (Yılmaz vd 2008). Fenol ve fenol türevleri, insanlar ve suda yaşayan canlılar için sudaki oksijeni azalttığından zehirli etkiye sahiptir. Bu yüzden fenol içeren atık sular çevreye deşarj edilmeden önce ön işlemden geçirilmelidir (Hao et al 2000, Roostaei and Tezel 2004). Klorofenoller ise benzen halkasına bağlı bir ya da daha fazla klor içeren fenol yapısındaki renksiz, zayıf asidik ve zehirli organik bileşiklerdir. Klor içeren fenollerin zehirleyici etkisi ise izomere bağlı olarak değişim gösterir (Yener ve Aksu 1999). Kanserojen bir kirletici olan fenol, farklı tipteki ürünlerin üretiminde, reçine, antioksidan, plastikleştiricilerde, boyalarda renklendirici, mantar öldürücü, ilaç sanayi ve kauçuk sanayiinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Köroğlu 2004, Yener ve Aksu 1999). Fenol içeren atık suların oluşmasına yol açan birçok endüstriyel faaliyet arasında, yağ rafinerileri, kimyasal tesisler, patlayıcı üreticileri, reçine üretimi ve kok fırınları önemli yer tutmaktadır (Rengaraj et al 2002). İçme ve besin endüstrisi sularında fenolün varlığı suyun tadını bozar, toksiktir ve sulu yaşamda oksijen azlığına neden olduğundan zehirli etki gösterir (Roostaei and Tezel 2004). Fenol içeren su klorlandığında

zehirli poliklorlu fenoller oluşur. EPA (Environmental Protection Agency, Çevre Koruma Ajansı, ABD) yüzey sularınının 1 ppb'den az fenol içerebileceğini belirtmektedir. Bu nedenle klorofenoller, EPA ve Avrupa Birliği tarafından önemli kirleticiler olarak sınıflandırılmakta ve su ortamından uzaklaştırılmalarına büyük önem verilmektedir (Denizli et al 2001, Akçay 2004).

Fenol bileşiklerini atık sulardan uzaklaştırmak için geleneksel metotlar başlıca 3 kategoride toplanır. Bunlar; fizikokimyasal, kimyasal ve biyolojik iyileştirmelerdir (Hao et al 2000, Denizli et al 2002). Bunların arasında fiziksel adsorpsiyon metodu, fenolik kirleticilerin uzaklaştırılmasında en sık kullanılan, düşük maliyetli, etkili ve en iyi metod olduğu düşünülmektedir. En popüler ve en yaygın kullanılan adsorbent maddesi aktif karbondur (Özkaya 2006 and Dabrowski et al 2005). Ancak başlangıç maliyeti yüksek ve rejenerasyon sistemi maliyetli olduğu için aktif karbon ekonomik olarak mükemmel bir adsorbent değildir (Wu 2007). Adsorpsiyon metodu, yüksek etkinliği, kolay, maliyet ve zengin adsorbent çeşitliliği nedeniyle tercih edilir. Yüksek maliyetli aktif karbondan dolayı, daha ucuz ham madde kullanımı konusundaki fizibilite araştırmalarına ilgi artmıştır. Bu nedenle düşük maliyetli ve daha uygun adsorbentler için araştırmalar, birçok araştırmacıyı doğal ve sentetik malzemeleri kullanarak daha ekonomik ve daha etkili teknikler araştırmaya sevk etmiştir (Denizli et al 2002, Roostaei and Tezel 2004, Koumanova and Antova 2002, Polat et al 2006). Fenolik bileşiklerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında zeolitin yanında klinoptilolit, bentonit, sepiyolit ve polimerik mikro küreler gibi adsorbentlerin kullanıldığı adsorpsiyon sistemleri de dikkat çekmektedir (Kuleyin 2007, Denizli et al 2002). Fenol ve monoklorofenoller yapılarında yeralan OH⁻ ve Cl⁻ gruplarının da yardımıyla, kurutulup parçalanarak kullanılan adsorbente bağlanabilirler (Aksu et al., 1991). Farklı katıların adsorban olarak denenmesi sırasında son yıllarda özellikle fosfatlı bileşiklerin kullanılması önem kazanmıştır. Yapılan birçok çalışma göstermiştir ki sudan ağır metal gideriminde ve su kalitesinin iyileştirilmesinde fosfatlı bileşiklerin etkinliği

yüksektir (Wei et al 2010) .

Fosfat mineralleri grubuna dahil olan apatitlerin genel formülü Ca₅(PO₄)₃(OH, F, Cl)'dir. En genel apatit mineralleri fluoroapatit [Ca₅(PO₄)₃F], kloroapatit [Ca₅(PO₄)₃Cl] ve hidroksiapatit [Ca₅(PO₄)₃OH] olarak bilinmektedir. HA genel formülü [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂] olup, metal iyonlarını gidermede yüksek etkinliğe sahip tek inorganik bileşiktir (Corami vd 2007)

Hidroksiapatit (HAP) tozları adsorpsiyon özelliklerine ve yüksek biyoyumluluğa sahiptir. Ayrıca ilaç ve gen taşıyıcıları, kromatografide proteinleri ayırmada, kirlenmiş topraktan, atık sularından ve uçucu küllerden ağır metallerin geri kazanımında yaygın olarak kullanılmaktadır (Slosarczyk et al 2000, Schek et al 2006, Takagi et al 2004, Sandrine et al 2007)

Ancak, HAP ile 4-klorofenolün uzaklaştırılması ve adsorpsiyonu çalışılmamıştır. Bu çalışmanın amacı sulu çözeltiden 4-klorofenolün adsorpsiyonu için yeni bir biyoyumlu adsorbent olarak kimyasal çöktürme yöntemiyle hazırlanan Al₂O₃ katkılı HAP nanotozlarının kullanılabilirliğini araştırmaktır. Bu nedenle sentezlenen yeni ürünün adsorbent olarak sulu ortamdan 4-klorofenolün uzaklaştırılması için temas süresinin etkisi, başlangıç konsantrasyonu, pH ve adsorbent dozajı gibi çeşitli parametreler araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metod

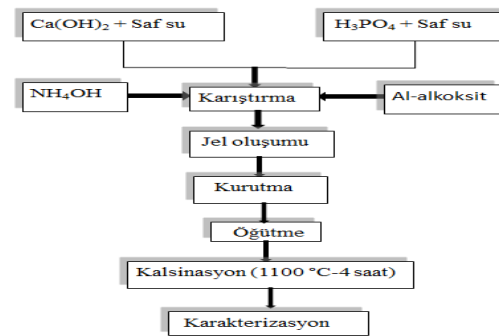
Bu çalışmada atık sularda kirlilik oluşturan en önemli bileşiklerden olan klorofenollerin uzaklaştırılması için laboratuvar ölçekli ve sabit karıştırıcı (400 devir/dakika) bir çalkalayıcıda adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirildi. Çökelek ve çözeltiyi ayırmak için 10.000 devir/dakika da çalışan soğutmalı santrifüj kullanıldı. Çalışma iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada Ca(OH)₂ ve H₃PO₄'den başlayarak, Al₂O₃ katkılı hidroksiapatit kimyasal çöktürme metodu ile üretilmiştir. İkinci aşamada ise üretilen Al₂O₃ katkılı hidroksiapatit ile kesikli sistemde sulu ortamdan 4-klorofenollerin uzaklaştırılması incelenmiştir. Üretilen tozlar XRD, SEM, EDX, DTA-TGA ve FT-IR teknikleriyle karakterize edilmiştir.

2.1.Deneyde Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışmalarda başlangıç çözeltisi için Ca ve P kaynağı olarak kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂Merck), fosforik asit (H₃PO₄Merck), Al-alkoksit (C₉H₂₁AlO₃, Merck) ve çözeltide pH ayarı için amonyum hidroksit (NH₄OH, Merck) kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde ise 4-klorofenol (Merck), rejenerasyon deneylerinde ise Etanol (Merck) kullanılmıştır.

2.2.Hidroksiapatit Üretimi

Hidroksiapatit (HA) Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ kimyasal formülüne sahip olduğundan, bu kimyasal formüle sahip malzeme elde edilmesi için Ca kaynağı olarak Ca(OH)₂ ve P kaynağı olarak H₃PO₄ kullanılmıştır. Mol oranları Ca/P = 1,67 olacak şekilde stokiometrik hesaplaması yapılan Ca(OH)₂' ten 123,58 g alınarak 1600 mL saf suda karıştırıcıda 1 saat karıştırılır (Şekil 1). Bu karıştırma işleminden yarım saat geçtikten sonra 61,16 mL H₃PO₄ alınarak 1000 mL saf suda manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılır. Aynı anda karıştırma işlemleri bittikten sonra H₃PO₄ çözeltisi karışmaya devam eden Ca(OH)₂ süspansiyonuna damla damla ilave edilir. İlave işleminden sonra 30 dakika daha karıştırılır. NH₄OH ile pH 9 ile 11 arasında bir değere ayarlanır. Hidroksiapatit süspansiyon olarak elde edilir. Karıştırma işlemi 30 dakika daha devam eder. Karıştırma işlemi bittikten sonra karışım bir tava içerisine alınarak jelleşmenin gerçekleşmesi için bir gün beklenir. Kurutma işlemi hızlandırmak için tava üzerinde biriken su piset yardımıyla alınır. Daha sonra tava 105 °C' ye ayarlanmış etüve konulur ve kuruyana kadar bekletilir. Ögütülen tozlardan 20 g tartılarak seramik krozeye konup 1100 °C' de 4 saat kalsine edilir.



Şekil 1.Hidroksiapatit toz üretimi akım şeması

2.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon çalışmasında incelenen parametreler için deneyler üç tekrarlı olarak yapılmış ve elde edilen sonuçların aritmetik ortalamaları alınmıştır.

Adsorpsiyon deneylerinin ilk aşamasında; 100 ppm (mg/L)' lik hazırlanan stok çözeltilerden maksimum 25 ppm' e kadar değişen konsantrasyonlarda toplam 10 mL'lik 4-klorofenol çözeltileri hazırlanarak kalibrasyon grafikleri çizilmiştir. Daha sonra 50 ppm'lik numune çözeltileri, pH (1-7) aralığında pH ayarlaması seyreltik NaOH ve HCl çözeltileriyle yapılmış ve 10 dakika bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda çözeltilerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası (Hach Lange DR-5000) spektrofotometre cihazı ile 286 nm dalga boyunda absorbans değerleri okunmuş ve bulunan absorbans değerlerine karşı konsantrasyon değerleri (Abs-C) grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir.

Klorofenol adsorpsiyon kapasitesi denklem(1) yardımıyla hesaplanmıştır (Denizli et al 2001).

$$q_e = \frac{[(C_0 - C_A)V]}{m} \quad (1)$$

Bağıntıda geçen semboller;

q_e = Denge anında birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı, mg/g

C_0 = Başlangıçtaki çözeltideki madde derişimi, mg/L

C_e = Dengeki çözeltide kalan madde derişimi, mg/L

V = Çözelti hacmi, L

m = Adsorban miktarı, g

Adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi aşaması olan ikinci aşamasında, 200 mg/L sabit konsantrasyonda hazırlanan 4-klorofenol çözeltilisine istenen pH ayarı yapılmıştır. Daha sonra her örneğe 1 mL 4-aminoanypyrine çözeltilisi ilave edilerek iyici karıştırılmış ve 1 mL potasyumferrisiyanür katılmıştır. Manyetik karıştırıcıda yaklaşık 10-15 dakika bekletildikten sonra, çözeltiler belli süreler kadar bekletilmiştir. Süresi dolan çözeltiler santrifüjleme (10000 devir/dakika) ve süzme aşamalarından sonra alınarak, numunenin UV cihazı ile absorbans değeri okunarak, kalibrasyon eğrisi yardımıyla 4-klorofenol konsantrasyonu belirlenmiştir.

2.4. Rejenerasyon Deneyleri

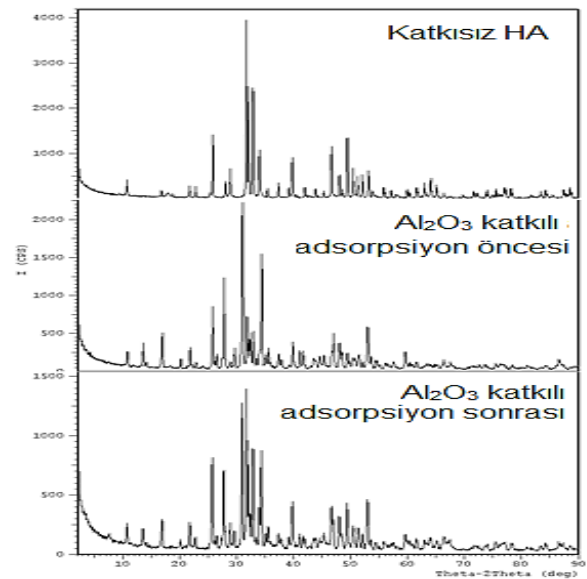
Hidroksiapatit'in tekrar kullanılabilme olanağını incelemek için adsorpsiyon işleminden sonra, deney tüpünde kalan katı kısım (santrifüj işleminden sonra adsorplanmış hidroksiapatit) %30 (v/v) etanol çözeltisi ile muamele edilmiş ve adsorpsiyon kapasitesinde herhangi bir değişme olmaksızın enaz üçkez kullanılabilceği bulunmuştur.

2.5. Deney Numunelerine Uygulanan Testler

Bu çalışmada Al₂O₃ katkılı hidroksiapatit örneklerinin XRD analizi Shimadzu marka XRD-6000 model X-Ray cihazı ile yapılmış ve Şekil 2'de verilmiştir. Al₂O₃ katkılı hidroksiapatit numunelerinin morfolojik analizi LEO 1430 VP model SEM cihazı ile yapılmış ve numune yüzeyleri karbonla kaplanarak analiz için uygun hale getirilmiştir. Al₂O₃ katkılı hidroksiapatit numunelerinin SEM fotoğrafları Şekil 3'de verilmiştir. Al₂O₃ katkılı hidroksiapatit numunelerinin DTA-TGA analizi (Şekil 4) Shimadzu DTGA-60 marka cihazında gerçekleştirilmiştir. Tozların FTIR analizi FTIR Perkin Elmer BX-2 cihazında gerçekleştirilmiş (Şekil 5), KBr diskleri hazırlanarak adsorpsiyon öncesi ve sonrası numunelerin FTIR spektrumları alınmıştır.

3. Bulgular

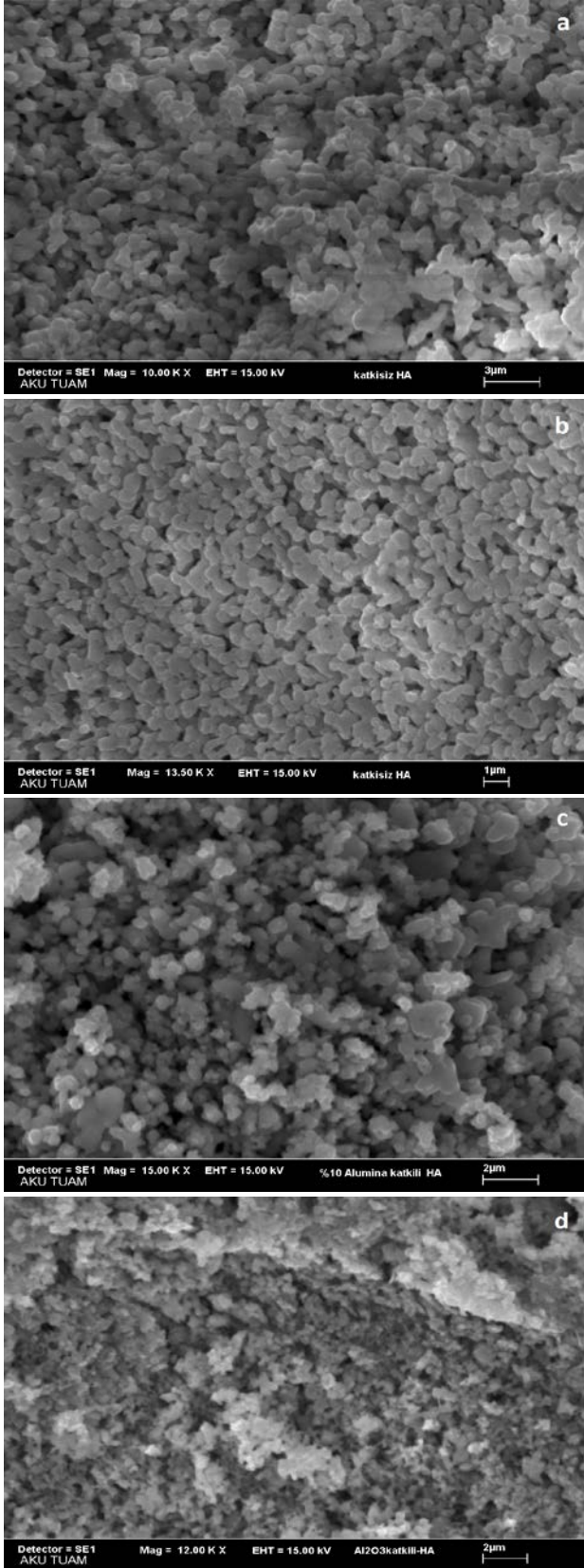
3.1. XRD Sonuçları



Şekil 2. A) Katkısız HA, b) Al₂O₃ katkılı adsorpsiyon

öncesi c) Al₂O₃ katkılı adsorpsiyon sonrası XRD grafiği
Şekil 2'den görüldüğü gibi üretilen tozlar tamamen hidroksiapatit bileşimine sahiptir.

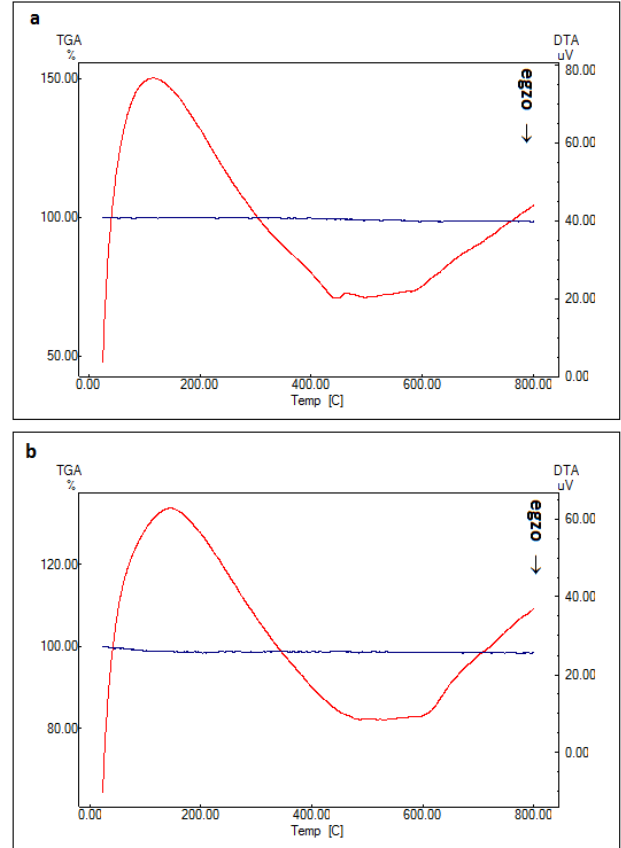
3.2 SEM Sonuçları



Şekil 3.a) Katkisız HA adsorpsiyon öncesi b) Katkisız

adsorpsiyon sonrası c) Katkılı HA adsorpsiyon öncesi d) Katkılı HA adsorpsiyon sonrası SEM fotoğrafları
Şekil 3a'dan görüldüğü gibi karakteristik HA tanecikleri elde edilmiştir. Şekil 3b'de ise adsorpsiyon sonrası tanecik yapılarında değişim gözlenmiştir. Şekil 3c ve 3d'de ise alümina katkısının morfolojik yapıyı oldukça değiştirdiği görülmektedir.

3.3. DTA-TGA Analizi



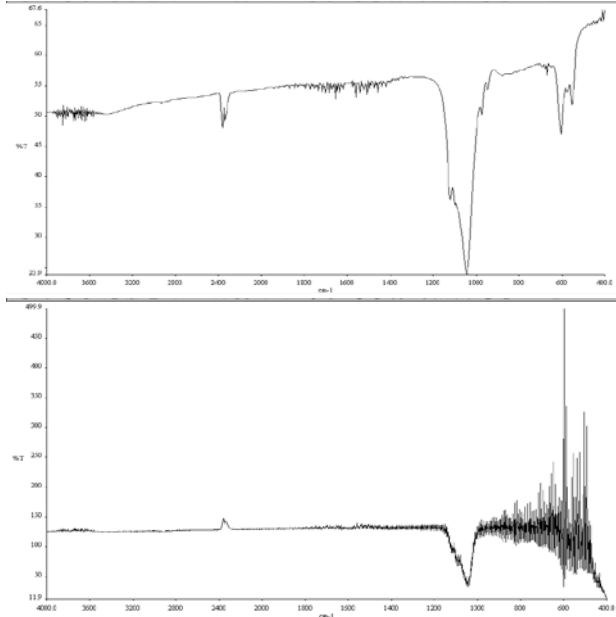
Şekil 4. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası alümina katkılı hidroksiapatitin DTA-TGA grafiği

Şekil 4'deki TGA grafiğinden ağırlık kaybının 600 °C'ye kadar devam edip sonradan sabitlendiği görülmektedir. Ağırlık kaybına neden olan bünyedeki suyun uzaklaşmasıdır. DTA grafiğinden bir endotermik ve bir egzotermik pikler 175 °C ve 500 °C'de elde edilmiştir. Endotermik pik TGA analizinden de görülen suyun uzaklaşmasından sorumlu piktir. Egzotermik pik ise Hidroksiapatitin kristallenmesini gösteren piktir (Kuo and Yen, 2002).

Al₂O₃ katkılı hidroksiapatit numunelerinin adsorpsiyon öncesinde Şekil 3.4a'da ve sonrasında

Şekil 3.4b’de incelendiğinde fazla bir değişiklik olmamıştır.

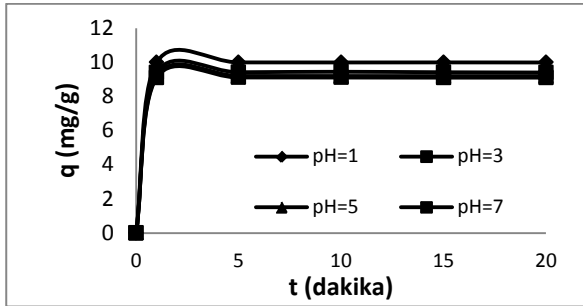
3.4. FT-IR Analizi



Şekil 5. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası katkılı hidroksiapatitin FTIR grafiği.

3.5. pH Etkisi

Adsorpsiyon metoduyla klorofenollerin uzaklaştırılmasında adsorpsiyon prosesini etkileyen en kritik faktör adsorpsiyon ortamının pH’ıdır. Bu, çözeltinin pH’ına bağlı olan adsorbat ve adsorbentin yük değişimi nedeniyle.

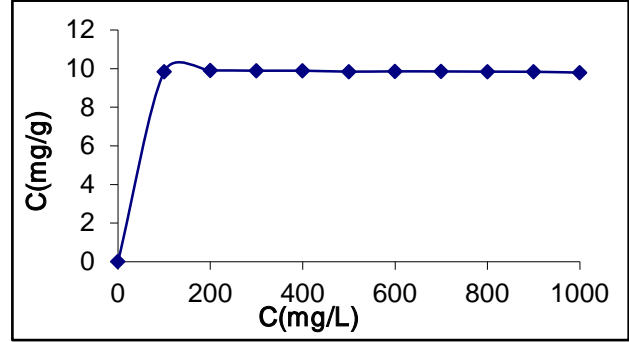


Şekil 6. Farklı pH’larda %10 Al₂O₃ katkılı hidroksiapatit’e adsorplanan 4-klorofenol’ün zamanla değişimi. C₀ = 50 mg/L, T=25°C.

Adsorpsiyon kapasitesinin değişip değişmediği değişik zaman aralıkları (0-120 dak) kullanılarak denenmiştir. Ancak adsorpsiyon kapasitesinde 10 dak süreden sonra belirgin bir değişme olmadığı görüldüğünden ortalama maksimum adsorpsiyon süresi 10 dak olarak alınmıştır (Şekil 6).

3.6. Adsorpsiyon Sonuçları

Hidroksiapatit için adsorpsiyon süresi 10 dakika olarak belirlenmiştir. Hidroksiapatit’e adsorplanan madde miktarının ortam pH’ına göre değişimi Şekil 6’da gösterilmiştir. Adsorpsiyon miktarında 10 dakikaya kadar artış görülmüş daha sonra ise sabit değerler aldığı gözlenmiştir.



Şekil 7. %10 Al₂O₃ katkılı hidroksiapatit’e adsorplanan 4-klorofenolün konsantrasyonla değişimi.

4-klorofenollerin %10 Al₂O₃ katkılı hidroksiapatit tarafından adsorplanma oranlarının başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak değişimleri Şekil 7’de verilmiştir. Şekil 7 incelendiğinde konsantrasyon değişiminin adsorplama kapasitesine çok fazla bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Bunun sebebi ise doygunluk yüzey konsantrasyonuna ulaşıldığı anlamına gelmektedir.

Adsorpsiyon İzotermeleri

Langmuir modeli

Langmuir modeline göre, adsorplanan moleküller adsorbent yüzeyinde doygun tek bir tabaka oluşturur. Langmuir modeli şu denklemlerle ifade edilir;

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Langmuir modelinin doğrusallaştırılmış şekli Eşitlik 3’de gösterildiği gibidir ve $1/q_e$ ‘ye karşı $1/C_e$ grafiğinden q_m ve K_L adsorpsiyon sabitleri saptanabilir (Yener ve Aksu 1999).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e} \quad (3)$$

Freundlich modeli

izotermal adsorpsiyonu ifade eden diğer bir model de Freundlich tarafından geliştirilmiştir. Bu model

heterojen yüzeyler için özel bir durumu ifade eder. Bu eşitlik genel olarak

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Denklemdaki q_e ve C_e Langmuir modelindeki q_e ve C_e 'ye eşdeğer olup, K_F ve n sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini ve ilgisini gösteren sabitlerdir. Eğer n birin altındaysa o zaman adsorpsiyon kimyasal bir prostestir, aksi taktirde adsorpsiyon fizikseldir (Yener ve Aksu 1999, Jiang et al 2002). Freundlich modelinin Eşitlik 5.'de verilen doğrusallaştırılmış şekli kullanılarak adsorpsiyon sabitleri bulunabilir

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

Genel olarak Freundlich modeli kirletici derişimi arttıkça, dengede adsorplanan miktarların arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden daha gerçekçi bir modeldir. Langmuir modeli ise, adsorbent yüzeyindeki belli sayıdaki aktif merkeze tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli kirletici derişiminde yüzeyin doygunluğa eriştiğini varsayan teorik bir modeldir. Her iki model de çalışılan derişim aralığına bağlı olarak deneysel denge değerlerinin değerlendirilmesinde kullanılabilir (Weber 1972, Yener ve Aksu 1999, Wu 2007).

Özet olarak bu çalışma göstermiştir ki, HA üzerine 4-klorofenolün adsorpsiyonu, hesaplanan regrasyon katsayısının 1'e yakın olması çalışılan konsantrasyon aralığında Langmuir izoterm modeli ile kıyaslandığında Freundlich izoterm modeline daha fazla uygunluk gösterdiği bulunmuştur .

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada %10 Al₂O₃ katkılı hidroksiapatitin kimyasal çöktürme yöntemi ile üretilip, üretilen bu numune ile kesikli sistemde 4-klorofenollerin sulu ortamdan uzaklaştırılması amaçlanmıştır.

%10 Al₂O₃ katkılı hidroksiapatitin üretim reçetesinde başlangıç maddeleri olarak Ca(OH)₂ ve H₃PO₄ kullanılmıştır. Al₂O₃ katkısı ise ağırlıkça Al-alkoksit şeklinde katılmıştır. Reçete sonunda elde edilen numuneler 1100°C' de 4 saat kalsine

edilmiştir.

pH'daki artma klorofenol adsorpsiyonunun kapasitesinin azalmasına neden olmaktadır. İlk 10 dakika içerisinde adsorpsiyon kapasitesi hızlı bir şekilde artarken 10. dakikadan sonra sabit kalmıştır.

Kalsine edilmiş %10 Al₂O₃ katkılı hidroksiapatitlere adsorpsiyon denge zamanı, 50 mg/L başlangıç derişiminde 4-klorofenol için belirlendi. Bu maddelerin adsorpsiyonunun başlangıçta son derece hızlı olduğu ve yaklaşık 10 dakika içinde doygunluk düzeyine eriştiği gözlenmiştir.

Yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucu %10 Al₂O₃ katkılı hidroksiapatit ile 4-klorofenollerin uzaklaştırılmasında ortam pH'ının yaklaşık 2'de maksimum ve konsantrasyon etkisinin çok fazla olmadığı görülmüştür

Hidroksiapatit üzerine 4-klorofenolün denge adsorpsiyon izotermi, Langmuir ve Freundlich modellerine göre araştırıldı ve sonuç olarak Freundlich'e uyduğu belirlendi.

Numunelerin XRD sonuçlarına göre 1100 °C kalsine sonucu HA, sarı ve mavi fazları oluşmuştur. 2θ=31° de HA fazının, 2θ=39° de sarı fazının ve 2θ=26° de mavi fazının 100'lük piki bulunmaktadır. Adsorpsiyon sonrasında, adsorpsiyon öncesine göre genel olarak fazlarının pik boylarının azaldığı gözlenmiştir. Bunun nedeninin Al₂O₃ katkısından olduğu düşünülmektedir.

Numunelerin SEM sonuçları incelendiğinde adsorpsiyon öncesindeki küresel yapının adsorpsiyon sonrasında daha dağınık bir hal aldığı gözlenmiştir. Bunun nedeni katyon derişimlerinden olduğu düşünülmektedir.

Sonuçlar göstermiştir ki, hidroksiapatit tozları sulu çözeltilerden klorofenol kirleticilerinin giderilmesi için yeni bir potansiyele sahip, biyoyumlu ve iyi bir adsorbenttir.

Teşekkür

Bu çalışma Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Biriminin 09.FEN.ED.04 nolu projesi tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Ahmaruzzaman, M., Sharma, D.K., 2005. "Adsorption of phenols from wastewater", *Journal of Colloid and Interface Science*, 287, s. 14-24.
- Akcay M., 2004. Characterization and determination of the thermodynamic and kinetic properties of p-cp adsorption onto organophilic bentonite from aqueous solution, *J. Colloid Interface Sci.* 280, 299–304.
- Aksu, Z., Kutsal, T., Gün, S., Hacısmanoğlu, N., and Gholaminevad, M. 1991. Investigation of Biosorption of Cu(II), Ni(II) and Cr(VI) Ions to Activated Sludge Bacteria", *Environ. Technol.*, 12, 915-921.
- Corami A., Mignardi S., Ferrini V. 2007. Copper and zinc decontamination from single- and binary-metal solutions using hydroxyapatite, *Journal of Hazardous Materials* 146, 164–170.
- Dabrowski A., Podkoscielny P., Hubicki M., Barczak M., 2005. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review, *Chemosphere* 58, 1049–1070.
- Denizli A., Özkan G., Uçar M., 2002. Microbeads for Removal of Phenols and Nitrophenols from Aquatic Systems, *J. Appl. Polym. Sci.* 83, 2411–2418.
- Denizli A., Özkan G., Uçar M., 2001. Removal of chlorophenols from aquatic systems with dye-affinity microbeads, *Sep. Purif. Technol.* 24, 255–262.
- Hao O.J., Kim H., Chiang P.C., 2000. Decolorization of wastewater, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 30, 449–505.
- Jiang J.Q., Cooper C., Ouki S., 2002. Comparison of modified montmorillonite adsorbents. Part I. Preparation, characterization and phenol adsorption, *Chemosphere* 47, 711–716.
- Kuo M.C. and Yen S.K., 2002. The process of electrochemical deposited hydroxyapatite coatings on biomedical titanium at room temperature, *Materials Science and Engineering C* 20, 153–160.
- Koumanova B., And Antova, P.P., 2002. "Adsorption of p-chlorophenol from aqueous solutions on bentonite and perlite", *J. Hazard. Mater.*, vol. A90, 229-234.
- Köroğlu, F.N., 2004. Nitrofenollerin iyonik ve iyonik olmayan organobentonitlere adsorpsiyon ve desorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü,
- Kuleyin, A 2007. "Removal of phenol and 4 - chlorophenol by surfactant - modified natural zeolite" *J. of Hazardous Materials*, Vol: 144, pp: 307-315.
- Ozkaya B., 2006. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models, *J. Hazard. Mater.* 129, 158–163.
- Polat H., Molva, M., Polat, M., 2006. "Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignite", *Int. J. Miner. Process.*, vol. 79, 264-273.
- Rengaraj S., Moon S.H., Sivabalan R., Arabindoo B., Murugesan V., 2002. Removal of phenol from aqueous solution and resin manufacturing industry wastewater using an agricultural waste: rubber seed coat, *J. Hazard. Mater.* 89,185–196.
- Roostaei N., Tezel F.H., 2004. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption, *J. Environ. Manage.* 70, 157–164.
- Sandrine B., Ange N., Didier B.A., Eric C., Patrick S., 2007. Removal of aqueous lead ions by hydroxyapatites: equilibria and kinetic processes, *J. Hazard. Mater.* 139, 443–446.
- Schek R.M., Wilke E.N., Hollister S.J., Krebsbach P.H., 2006. Combined use of designed scaffolds and adenoviral gene therapy for skeletal tissue engineering, *Biomaterials* 27, 1160–1166.
- Slosarczyk A., Oleksiak J.S., Mycek B., 2000. The kinetics of pentoxifylline release from drug loaded hydroxyapatite implants, *Biomaterials* 21, 1215–1221.
- Takagi O., Kuramoto N., Ozawa M., Suzuki S., 2004. Adsorption/desorption of acidic and basic proteins on needle-like hydroxyapatite filter prepared by slip casting, *Ceram. Int.* 30, 139–143.
- Uğurlu M., 2003. Kağıt Endüstrisi Atık Sulardan Lignin ve Fenol'ün Perlit Minerali ile Giderimi, *Çevkor, Cilt 12, Sayı 47*, 11-16.
- Weber, W. J. Jr., 1972. *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley Interscience, New York.
- Wei W., Sun R., Cui J., Wei Z., 2010. Removal of nitrobenzene from aqueous solution by adsorption on nanocrystalline hydroxyapatite, *Desalination* 263, 89–96.
- Wei Q.M., Nakato T., 2009. Competitive adsorption of phenols on organically modified layered hexaniobate K₄Nb₆O₁₇, *Microporous Mesoporous Mater.* 26, 84–92.
- Wu C.H., 2007. Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: equilibrium, kinetics and thermodynamics, *J. Hazard. Mater.* 144, 93–100.
- Yener J, Aksu Z, 1999. Atıksulardaki Fenol ve Klorofenollerin Aktif Karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamura Adsorpsiyonu, *Tr. J. of Engineering and Environmental Science*, 23, 93-104.
- Yılmaz, E., Yazıcı, R., Top, S., Sekman, E., Bilgili, M.S., Varank, G., Demir, A., 2008. 4-Nitrofenolün Bentonitle Adsorpsiyonu, *Üniversite Öğrencileri III. Çevre Sorunları Kongresi*, pp. 321-327.