

4-Klorofenolün Hidroksiapatit İle Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması

Atilla EVCİN¹, Mustafa UÇAR², Dilek KAYIRAN², Münevver SELİMOĞLU¹

¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar.

²Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Afyonkarahisar.

e-posta: evcin@aku.edu.tr

Geliş Tarihi: 22.10.2012; Kabul Tarihi: 11.11.2013

Özet

Anahtar kelimeler

Hidroksiapatit;
Adsorpsiyon;
Kimyasal Çöktürme;
4-klorofenol
uzaklaştırılması

Bu çalışmada kimyasal çöktürme yöntemi ile üretilen hidroksiapatit ile 4-klorofenolün sulu ortamdan uzaklaştırılması incelenmiştir. Hidroksiapatit Ca/P mol oranı 1,67 olacak şekilde üretilmiştir. Üretilen tozlar 1100 °C' de kalsine edilmiştir. Kalsine edilen tozlara XRD, SEM-EDX, DTA-TGA ve FT-IR karakterizasyon teknikleri uygulanmıştır. Kalsine edilen hidroksiapatit, sulu ortamda bulunan 4-klorofenollerin uzaklaştırılması amacıyla kullanılmıştır. 4-klorofenolün adsorblanmasında denge zamanının belirlenmesi, adsorpsiyon hızına başlangıç derişiminin etkisi, pH etkisi, rejenerasyon imkanı incelenmiştir. Bu adsorpsiyon çalışması sonrasındaki 4-klorofenol adsorblanan numuneye FT-IR, SEM-EDX, XRD, DTA-TGA karakterizasyon teknikleri uygulanarak karakterize edilmiştir.

Removal of 4-chlorophenol from aquatic system using Hydroxyapatite

Abstract

Key words

Hydroxyapatite;
Adsorption; Chemical
Precipitation;
Removal of
4-chlorophenol

In this study of hydroxyapatite produced by the method of chemical precipitation from aqueous solution with a 4-chlorophenol was removed. Hydroxyapatite Ca / P molar ratio was made to be 1.67. The synthesized powder at 1100 °C has been calcined. Calcined powders were characterized by XRD, SEM-EDX, DTA-TGA and FT-IR techniques. Calcined hydroxyapatite was used for the removal of 4-chlorophenol in an aqueous medium. The equilibrium time of the adsorption of 4-chlorophenol, the effect of the initial concentration on the adsorption rate, the effect of the pH and the possibility of regeneration have been examined. 4-chlorophenol adsorbed hydroxyapatite was examined by the use of FT-IR, SEM-EDX, XRD, DTA-TGA analysis techniques after adsorption.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Son yüzyılın en ciddi çevre problemlerinden bir tanesi zehirli atıkların güvenli bir biçimde ortadan kaldırılmasıdır. Çevreye deşarj edilen pek çok zehirli atığın uzun vadeli etkisi hakkında henüz yeterli bilgi mevcut değildir. Bu tür bileşiklerden olan fenol ve fenol türevleri kimya ve imalat endüstrilerinde geniş kullanımı nedeniyle özellikle endişe yaratmaktadır (Ganbold 2005, Hao et al 2000, Roostaei and Tezel 2004). Fenol içeren atık suların oluşmasına yol açan birçok endüstriyel faaliyet arasında, yağ rafinerileri, kimyasal tesisler, patlayıcı madde üretim tesisleri, reçine üretimi ve kok fırınları önemli yer tutmaktadır. Fenol içeren atık suların diğer kaynakları arasında orlon üretimi, kağıt üretim tesislerinde kostik havalı temizleyiciler, azot işleme, tekstil fabrikaları, fiberglas üretimi, dökümhaneler ve kullanılmış kauçukların geri kazanıldığı tesisler gösterilebilir. İçme ve besin

endüstrisi sularında fenolün varlığı suyun tadını bozar. Fenol içeren su klorlandığında zehirli poliklorlu fenoller oluşur. EPA (Environmental Protection Agency, Çevre Koruma Ajansı, ABD) yüzey sularının 1 ppm' 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 vd 2002, Köroğlu 2004, Yener ve Aksu 1999).

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).

HA, kalsiyum fosfat bazlı seramikler sınıfındandır ve doğal kemik mineraline kimyasal ve yapısal benzerliğinden dolayı kemik ası malzemesi olarak kullanılmaktadır. Kimyasal formülü $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ve Ca/P oranı 1.67'dir (Murugan 2005, Corami vd 2007).

2. Materyal ve Metot

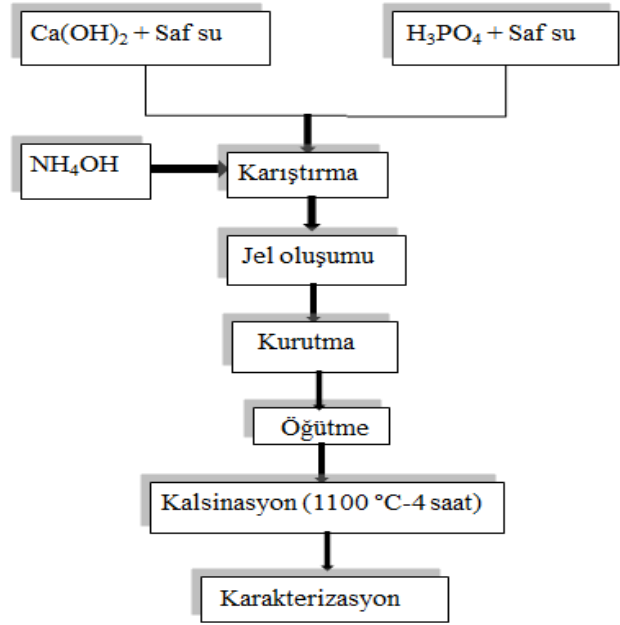
Bu çalışma iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve H_3PO_4 'den başlayarak, hidroksiapatit kimyasal çöktürme metodu ile üretilmiştir. İkinci aşamada ise üretilen hidroksiapatit ile kesikli sistemde sulu ortamdan 4-klorofenolün uzaklaştırılması incelenmiştir. Üretilen tozlar 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 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, Merck), fosforik asit (H_3PO_4 , Merck) ve çözeltide pH ayarı için amonyum hidroksit (NH_4OH , Merck) kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde ise 4-klorofenol (Merck), rejenerasyon deneylerinde ise etanol (Merck) kullanılmıştır.

2.2. Hidroksiapatit Üretimi

Mol oranları Ca/P=1,67 olacak şekilde stokiyometrik hesaplaması yapılan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'den 123,58 g alınarak 1600 mL saf suda karıştırıcıda 1 saat karıştırılır (Şekil 1). Bu karıştırma işleminden yarım saat geçtikten sonra 61,16 ml H_3PO_4 alınarak 1000 mL saf suda manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılır. Aynı anda karıştırma işlemleri bittikten sonra H_3PO_4 çözeltisi karışmaya devam eden $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonuna damla damla ilave edilir. İlave işleminden sonra 30 dakika daha karıştırılır. NH_4OH 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

2.3. Adsorpsiyon Deneyleri

4-klorofenolün sulu ortamdan uzaklaştırılmasında kesikli adsorpsiyon sistemi kullanılmış (Hach Lange DR-5000) spektrofotometre cihazı ile ölçümler yapılmıştır. 4-klorofenolün adsorpsiyon deneyleri 286 nm dalga boyunda çalışılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinin ilk aşamasında; 25 ppm'lik hazırlanan stok çözeltilerden maksimum 25 ppm'e kadar değişen konsantrasyonlarda toplam 10 mL'lik 4-klorofenol çözeltileri hazırlanarak kalibrasyon grafikleri çizilmiştir. Daha sonra bu çözeltilere pH (1-7) aralığında pH ayarlaması yapılmış ve 10 dakika bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda çözeltilerin UV cihazı ile absorpsiyon değerleri okunmuş ve bulunan absorpsiyon değerlerine karşı konsantrasyon değerleri (Abs-C) grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir.

Adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi aşaması olan ikinci aşamasında, 200 mg/L sabit konsantrasyonda hazırlanan 4-klorofenol çözeltisine istenen pH ayarı yapıldıktan sonra magnetik karıştırıcıya alınmış, burada yaklaşık 10-15 dakika karıştırılmıştır. Çözeltiler 10 dakika sanrifüleme (10000 dev./dak.) yapıldıktan ve süzme işleminden sonra alınarak, UV cihazı ile absorpsiyon değeri okunmuştur. Adsorplanan madde miktarları ise aşağıdaki bağıntıdan hesaplanmıştır (Wei and Nakato, Denizli 2002).

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

Burada ; q_e :denge anında birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı, mg/g

C_0 : Başlangıçtaki çözeltideki madde derişimi mg/L

C_A : Dengedeki çözeltide kalan madde derişimi, mg/L

V: Çözelti hacmi, L

m: Adsorban miktarı, g

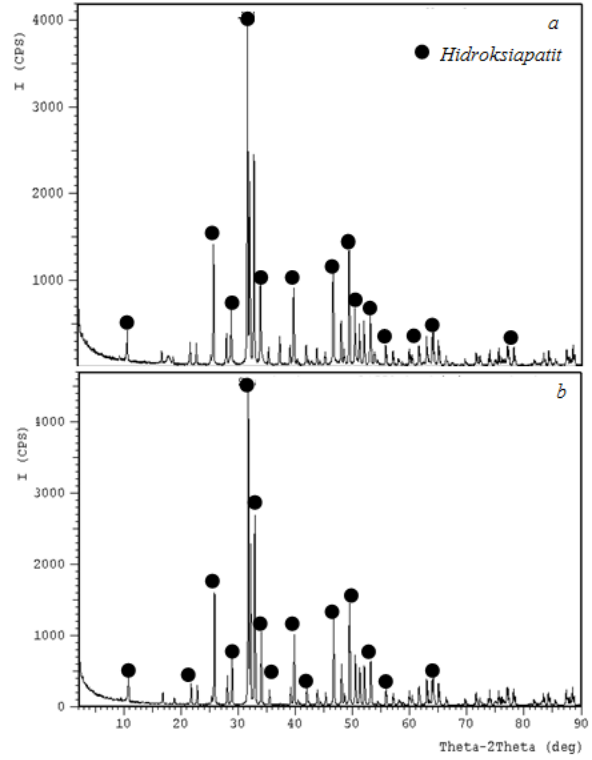
2.4. Rejenerasyon Deneşyleri

Hidroksiapatit'in tekrar kullanılabilme olanağını incelemek için adsorpsiyon işleminden sonra, deney tüpünde kalan katı kısım (santrifüj işleminden sonra adsorplama yapmış hidroksiapatit) %30 (v/v) etanol çözeltisi ile 15 dakika muamele edilmiş ve adsorpsiyon kapasitesinde herhangi bir değişme olmaksızın en az üç kez kullanılabilceği bulunmuştur.

2.5. Deney Numunelerine Uygulanan Testler

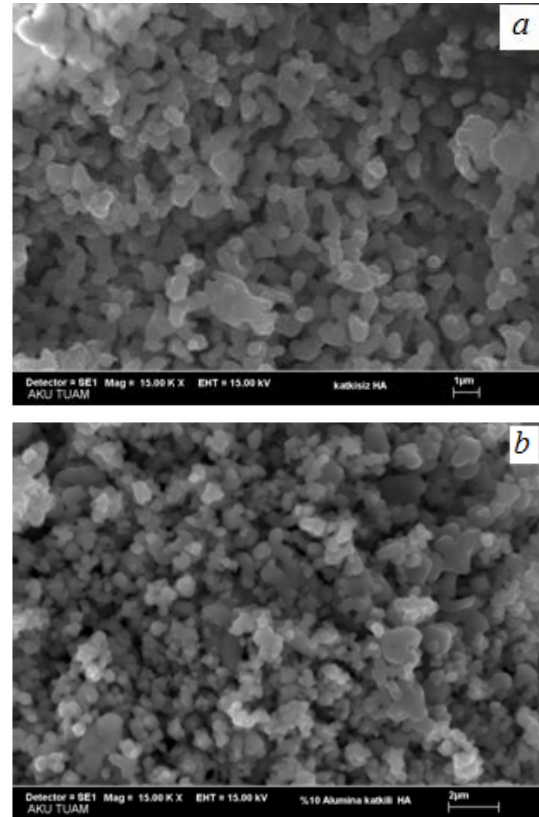
Bu çalışmada hidroksiapatit örneklerinin XRD analizi Shimadzu marka XRD- 6000 model X-Ray cihazı ile yapılmış ve Şekil 2'de verilmiştir. Al_2O_3 katkılı hidroksiapatit numunelerinin morfolojik analizi LEO 1430 VP model SEM cihazı ile yapılmış ve numune yüzeyleri karbonla kaplanarak analiz için uygun hale getirilmiştir. Al_2O_3 katkılı hidroksiapatit numunelerinin SEM görüntüleri Şekil 3'de verilmiştir. Al_2O_3 katkılı hidroksiapatit numunelerinin DTA-TG analizi (Şekil 4) Shimadzu DTG-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



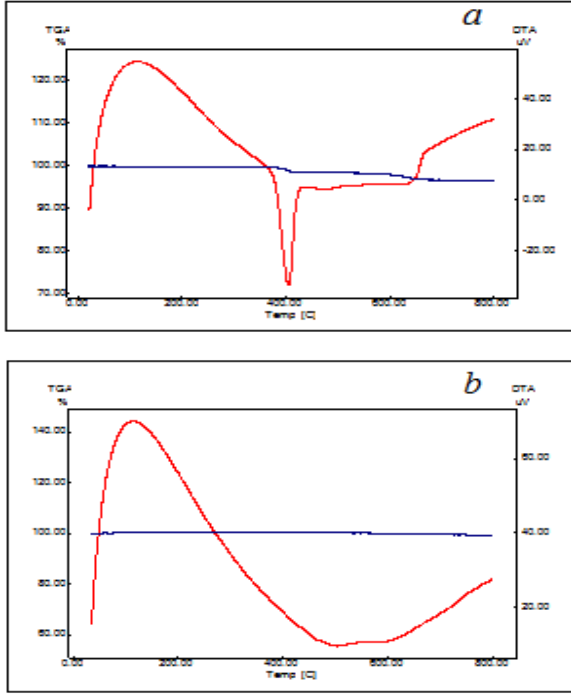
Şekil 2.Hidroksiapatitin A) adsorpsiyon öncesi b) adsorpsiyon sonrası XRD grafiği

Şekil 2'den görüldüğü gibi üretilen tozlar tamamen hidroksiapatit bileşimine sahiptir.



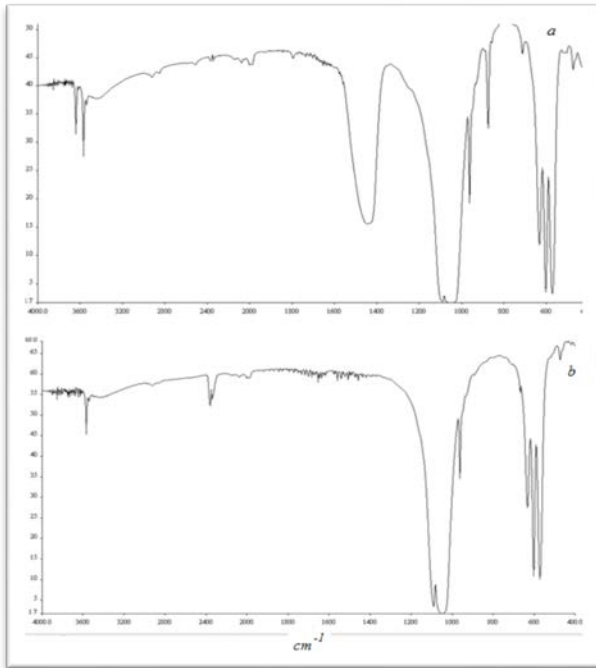
Şekil 3.Hidroksiapatitin a) adsorpsiyon öncesi b) adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri

Şekil 3a'dan görüldüğü gibi karakteristik HA tanecikleri elde edilmiştir. Şekil 3b'de ise adsorpsiyon sonrası tanecik yapılarında değişiklik olmadığı gözlenmiştir.



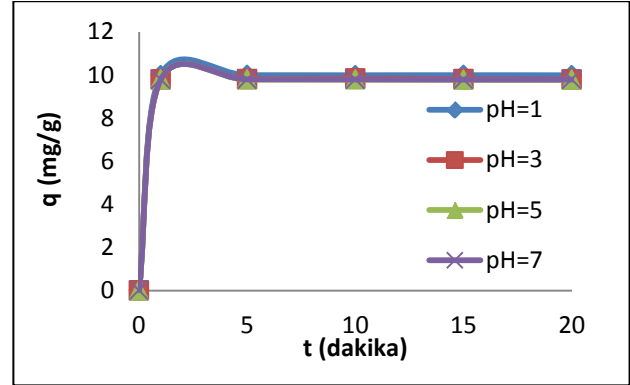
Şekil 4. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası hidroksiapatitin DTA-TGA grafiği

DTA-TGA grafikleri incelendiğinde, hidroksiapatit numunelerinin adsorpsiyon öncesinde Şekil 4a' de ve sonrasında Şekil 4b' de fazla bir değişiklik olmamıştır.



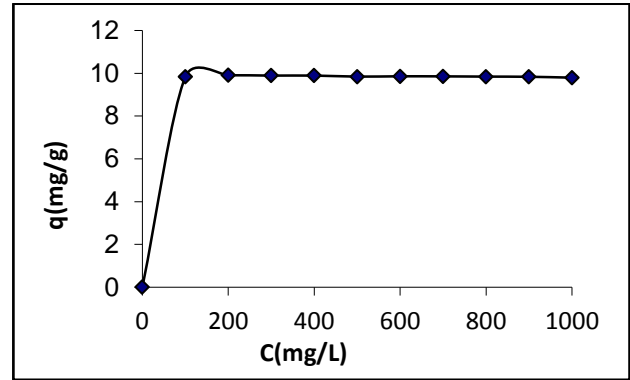
Şekil 5. 4-klorofenolün adsorpsiyon öncesi (a) ve sonrası (b) hidroksiapatitin FTIR grafiği.

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 6. Farklı pH' lar da hidroksiapatit' e adsorplanan 4-klorofenol' ün zamanla değişimi

Hidroksiapatit için maksimum adsorpsiyon süresi 10 dakika olarak belirlenmiştir (Şekil 6).



Şekil 7. Hidroksiapatit' e adsorplanan 4-klorofenollerin konsantrasyonla değişimi

4-klorofenollerin 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 nedeni de doygunluk yüzey konsantrasyonuna ulaşıldığı anlamına gelmektedir.

4. Tartışma ve Sonuç

Kimyasal çöktürme yoluyla mol oranı Ca/P=1,67 olan hidroksiapatit tozlarının üretimi gerçekleştirilmiştir.

XRD paternleri üretilen tozun tamamen hidroksiapatit yapısında olduğunu göstermektedir.

Üretilen bu tozlar kesikli sistemde 4- klorofenol' ün sulu ortamdan uzaklaştırılmasında kullanılabileceği bulunmuştur.

Hidroksiapatitlerin adsorpsiyon denge zamanı 200 mg/L başlangıç derişiminde 4-klorofenol için belirlenmiştir. Hidroksiapatit' in adsorpsiyonunun başlangıçta son derece hızlı olduğu ve yaklaşık 10 dakika içinde doygunluk düzeyine eriştiği gözlenmiştir.

Farklı pH' larda yapılan adsorpsiyon deneylerinde pH'ın önemli derecede adsorpsiyon değerini değiştirmedeği gözlenmiştir.

Farklı konsantrasyonlarda yapılan çalışmalarda da konsantrasyon artışının adsorpsiyon değerini değiştirmedeği gözlenmiştir.

Sonuç olarak yapılan 4-klorofenolün hidroksiapatit kullanılarak, çok düşük maliyetli ve kolay bir yöntemle uzaklaştırılabileceği tespit edilmiştir. Ayrıca hidroksiapatitin adsorpsiyon kapasitesinde bir değişiklik olmaksızın en az 3 kez kullanılabileceği bulunmuştur.

Teşekkür

Bu çalışma Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Biriminin 07.MUH.09 nolu projesi tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

- 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.
- Denizli A., Özkan G., Uçar M., 2002. Microbeads for Removal of Phenols and Nitrophenols from Aquatic Systems, *J. Appl. Polym. Sci.* 83, 2411–2418.
- Ganbold B., 2005. Akrif karbon ve iyon değiştiriciler kullanılarak sudan fenol giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Hao O.J., Kim H., Chiang P.C., 2000. Decolorization of wastewater, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 30, 449–505.
- Köroğlu, F.N., 2004. Nitrofenollerin iyonik ve iyonik olmayan organobentonitlere adsorpsiyon ve desorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü,
- Murugan, R. and Ramakrishna, S. 2005. Development of

- nanocomposites for bone grafting. *Composites Science and Technology* 65, 2385-2406
- 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.
- 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.