

Halk sağlığı için tehdit oluşturan fenolün sulardan düşük maliyetli bir aktif karbon ile giderimi

Removal of phenol, threat to public health, from water by a low cost activated carbon

Behzat BALCI¹, Fatma Elçin ERKURT², Emine Su TURAN³

ÖZET

Bu çalışmada, sucul canlılar ve halk sağlığı için tehdit oluşturan fenolün sulardan gideriminde, düşük maliyetli bir adsorbent olarak *Eucalyptus camaldulensis* kökenli aktif karbon (ECAK) kullanılmıştır. Adsorpsiyon süreci üzerine temas zamanı, pH, sıcaklık, ECAK dozu ve başlangıç fenol konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar, adsorpsiyon süreci üzerine pH'ın, ECAK dozunun ve başlangıç fenol konsantrasyonunun önemli ölçüde etki ettiğini göstermiştir. Adsorpsiyon kapasitesi 500 mg/L fenol için pH 5'de, 20 °C'de ve 1 gram ECAK dozu ile 107,25 mg/g olarak bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izotermi tarafından 136,5 mg/g olarak tahmin edilmiştir. Freundlich izotermi adsorpsiyon sürecini 0,997 korelasyon katsayısı ile başarılı bir şekilde tanımlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: *Eucalyptus camaldulensis*, fenol, adsorpsiyon, langmuir, freundlich

ABSTRACT

In this study, a low cost activated carbon which based on *Eucalyptus camaldulensis* barks (ECAC) was used for the removal of phenol, threat to aquatic organisms and public health, from water. The effect of contact time, temperature, ECAC dosage and initial phenol concentration on adsorption process were investigated. It was found that pH, ECAC dosage and initial phenol concentration had a significant effect on adsorption process. The adsorption capacity was found to be 107.25 mg/g for 500 mg/L phenol at pH 5, 20 °C with 1 g ECAC dosage. The maximum adsorption capacity was predicted 136.5 mg/g by Langmuir isotherm. Freundlich isotherm described the adsorption process successfully by a 0.997 correlation coefficient.

Key Words: *Eucalyptus camaldulensis*, phenol, adsorption, langmuir, freundlich

¹Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, ADANA

İletişim / Corresponding Author : Behzat BALCI

Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Balcalı Kampüsü, Sarıçam, Adana - Türkiye

Tel : +90 536 924 60 18

E-posta / E-mail : behzatbalci@gmail.com

DOI ID : 10.5505/TurkHijyen.2017.33044

Balci B, Erkurt FE, Turan ES.. Halk sağlığı için tehdit oluşturan fenolün sulardan düşük maliyetli bir aktif karbon ile giderimi. Turk Hij Den Biyol Derg, 2017; 74(EK-1):49 - 54

GİRİŞ

Sucul ortamlardaki canlılar ve halk sağlığı için önemli bir tehdit oluşturan fenol ve bileşikleri su kaynakları için potansiyel kirleticiler pozisyonundadır. Fenol ve türevleri; rafineri, petrokimya, kok ve kömür işleme atık suları vasıtasıyla sucul ortamlara ulaşmaktadır (1). Fenol konsantrasyonu, rafineri endüstrileri atık sularında 500 mg/L'ye, petrokimya endüstrileri atık sularında 1200 mg/L'ye ve kömür işleme atık sularında 3900 mg/L'ye kadar ulaşabilmektedir (2). Birçok fenol bileşiği, insan sağlığına toksik etki göstermesinden dolayı tehlikeli kirleticiler arasında sınıflandırılmıştır. Fenolün sucul ortamlarda 1 µg/L gibi düşük konsantrasyondaki mevcudiyeti bile sucul organizmalar üzerine toksik etki göstermektedir. Fenol kirliliği içeren suların insanlar tarafından tüketilmesi sonucunda şiddetli ağrılar, kılcal damar hasarı ve ölümler meydana gelebilmektedir. İçme sularında fenolün varlığı kötü tat ve kokuya sebep olmaktadır (3). Atık sulardan fenol giderme yöntemleri arasında adsorpsiyon yöntemi, yüksek verimli çıkış suyu eldesi, kolay uygulama, çamur oluşturmama gibi özelliklerden dolayı ön plana çıkmaktadır (4). Aktif karbon yüksek yüzey alanından ve kaliteli çıkış suyu sağlamasından dolayı adsorpsiyon proseslerinde yaygın kullanılan bir adsorbenttir. Ancak bunun yanında aktif karbonun, kömür gibi pahalı hammaddelerden elde edilmesi, bu malzemenin kullanımına sınır getirmektedir (5).

Bu çalışmada; sucul ortamda bulunan organizmalara ve halk sağlığına olumsuz etkiler gösteren fenolün, *Eucalyptus camaldulensis* kabuklarından elde edilmiş ve NaOH ile aktive edilmiş olan aktif karbon (ECAK) ile sulu fazdan adsorpsiyonla giderimi amaçlanmıştır. *Eucalyptus* kabukları, bol bulunan, yenilenebilir ve düşük maliyetli bir organik kaynak olmasından dolayı aktif karbon üretiminde ham madde olarak tercih edilmiştir.

GEREÇ ve YÖNTEM

ECAK Eldesi

Eucalyptus kabukları, Çukurova Üniversitesi Balcalı Kampüsündeki *Eucalyptus camaldulensis* ağaçlarından toplanmıştır. Kabuklar kir ve tozdan arındırılmak için distile su ile yıkanarak etüvde 60°C'de, 48 saat boyunca kurutulmuştur. Daha sonra kabuklar parçalanıp, karbonizasyon işlemi için kül fırınında 400°C'de, 3 saat süre ısıtılmasına tabi tutulmuştur. 10 g karbonize edilmiş kabuk 4 N, 500 mL NaOH çözeltisinde, 80 °C'de sıvı faz tamamen buharlaşana kadar karıştırılmıştır. Kimyasal olarak aktive edilen karbon 600°C'de, 2 saat boyunca yeniden ısıtılmasına tabii tutulmuştur. Elde edilen aktif karbon parçalanmış ve çalışma için elek analizi ile ortalama 0,5 mm tane boyutuna getirilmiştir.

Fenol Analizi

Fenol tayini spektrofotometrik yöntemle gerçekleştirilmiştir. Fenol alkali ortamda potasyum ferrisiyanit varlığında 4-amino antipirin ile reaksiyona girerek turuncu bir renk oluşturur. Çözeltideki kalıntı fenol konsantrasyonu, oluşan rengin 500 nm dalga boyunda absorpsiyonuna dayalı olarak hazırlanan çalışma eğrisinden tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon Çalışmaları

Fenolün ECAK tarafından adsorpsiyonla giderilmesi süreci üzerine temas zamanının (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 100 ve 120 dk.), pH'ın (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ve 10), çözelti sıcaklığının (10, 20, 30, 40, 50 °C), ECAK dozunun (1, 2 ve 3 g) ve başlangıç fenol konsantrasyonunun (100, 200, 300 400 ve 500 mg/L) etkisi araştırılmıştır. Yapılan adsorpsiyon çalışması kesikli süreç olup, 500 mL erlenmayerlerde ve 250 mL hacminde sulu çözeltide gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işlemi 250 rpm'de, sıcaklık ayarlı çalkalayıcı ile sağlanmıştır.

BULGULAR

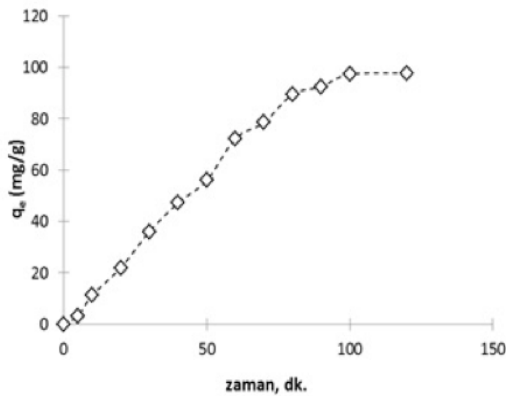
Adsorpsiyon Denge Zamanı

Adsorpsiyon süreçleri denge tepkimelerine benzeyen süreçlerdir. Sıvı fazdaki adsorbatın (tutunan madde) konsantrasyonu ile katı faz üzerinde tutulan adsorbatın konsantrasyonu dengeye ulaştığı zaman adsorpsiyon tamamlanır. Denge zamanını belirlemek için sabit sıcaklıkta, denge anına kadar katı fazın birim gramı üzerinde tutulan adsorbat miktarı (qt) zamana karşı grafiğe geçirilir (6).

Adsorpsiyon denge zamanı çalışması 500 mg/L fenol için pH 7’de, 20 °C’de ve 1 gram ECAK dozu ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, adsorpsiyon denge zamanının 100 dk. olduğu tespit edilmiştir. Denge zamanında hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi 97,25 mg/g’dır. Adsorpsiyon kapasitesi (q) kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplama kullanılan formül aşağıda ve adsorpsiyon denge grafiği Şekil 1’de verilmiştir.

$$q = \frac{[C_0 - C_e]V}{W}$$

Eşitlik 1’de q, adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), C₀, başlangıç fenol konsantrasyonu (mg/L), C_e, çıkış fenol konsantrasyonu (mg/L), V, çözelti hacmi (L) ve W, adsorbent kütlesini (g) ifade eder.



Şekil1. Adsorpsiyon denge zamanı

pH’in Adsorpsiyon Sürecine Etkisi

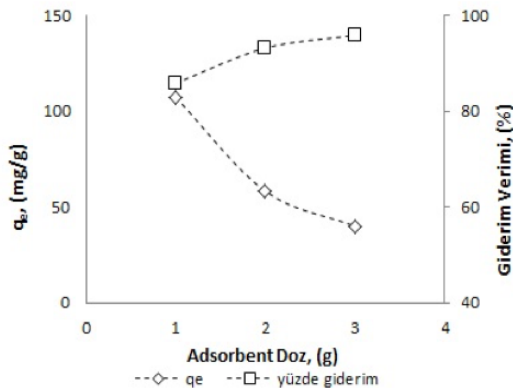
pH’in adsorpsiyon süreci üzerine olan etkisinin araştırılması, 500 mg/L fenol için, 20 °C’de ve 1 gram ECAK dozu ile gerçekleştirilmiştir. Adsorbentin yüzey yükü ve çözeltideki iyon konsantrasyonu ortamın pH’ına bağlı olarak değişebileceğinden, pH adsorpsiyon süreçlerinde en önemli parametrelerden biridir ve adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini etkileyebilmektedir (7). Çalışmamızda fenol için en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin pH 5’te gerçekleştiği göstermiştir. pH 5’te ECAK’ın fenol için adsorpsiyon kapasitesi 107,25 mg/g bulunurken, pH 3 ve 10’da sırasıyla 76,85 ve 52,75 mg/g olarak bulunmuştur. Fenol zayıf bir asit olup pKa değeri 9,89’dur. pKa değerinden büyük pH değerlerinde çözeltideki fenol daha çok iyon halinde bulunmaktadır. Bunun yanında pH değeri pKa değerinden azaldıkça çözeltideki fenolün moleküler halde bulunma yüzdesi artmaktadır. Fenolün moleküler halde bulunması katı faz yüzeyine daha kolay tutunmasını sağlayabilmektedir. Yüksek pH değerlerinde elde edilen düşük adsorpsiyon kapasitesi, fenolün bu pH değerlerinde daha çok iyon halinde bulunmasından ve adsorpsiyonunun zorlaşmasından olduğu düşünülmektedir. Bunun yanında, pH 3 ve 4 ‘de fenolün pH 5’e göre daha fazla moleküler formda bulunması ve buna bağlı olarak daha çok adsorbe olması beklenirken, pH 3 ve 4’de adsorpsiyon kapasiteleri pH 5’e göre düşüş göstermiştir. Bu durum, düşük pH değerlerinde artan H⁺ iyonlarının ECAK yüzeyinde bulunan adsorpsiyon sitelerini işgal etmesi ve fenol adsorpsiyonunu azaltması şeklinde açıklanabilir (8). Tüm pH değerlerinde denge zamanının 100 dk civarı olduğu tespit edilmiştir. Optimum pH değeri olarak 5 seçilmiş ve sonraki çalışmalar bu pH değerinde gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon Süreci Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Adsorpsiyon sürecine sıcaklığın etkisinin araştırıldığı deneysel süreç, 500 mg/L fenol konsantrasyonu, pH 5'de ve 1 gram ECAK dozu ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar, ECAK'ın fenol için adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığın artmasıyla bir miktar azaldığını göstermiştir. Adsorpsiyon kapasitesi, 10, 20, 30, 40 ve 50 °C'de sırasıyla 108,5, 107,25, 104,25, 102,5 ve 101,2 mg/g olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bulgular göz önüne alınarak, ekonomik uygulanabilirlik açısından 20°C optimum sıcaklık olarak seçilmiş ve bundan sonraki çalışmalar bu sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon Süreci Üzerine ECAK Dozunun Etkisi

ECAK doz çalışmaları, 500 mg/L fenol için 20°C'de, pH 5'te gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar, ECAK dozunun artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını, fenol giderim veriminin ise arttığını göstermiştir. 1 g ve 3 g ECAK dozları için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla; 107,25 mg/g ve 39,3 mg/g olarak bulunmuştur. Bunun yanında 500 mg/L fenol, 1 ve 3 g adsorbent dozları ile sırasıyla; %85,48 ve %95,85 verimle giderilmiştir. Adsorpsiyon süreci üzerine ECAK dozunun etkisini gösteren grafik Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Adsorpsiyon süreci üzerine ECAK dozu etkisi

Adsorpsiyon Süreci Üzerine Fenol Konsantrasyonunun Etkisi

Adsorpsiyon süreci üzerine fenol konsantrasyonunun etkisinin araştırılması için yapılan deneysel çalışma; 20°C'de, pH 5'de ve 1 g ECAK dozu ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar, adsorpsiyon kapasitesinin, fenol konsantrasyonunun artmasıyla arttığını ve fenol konsantrasyonunun azalmasıyla azaldığını göstermiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri 100 ve 500 mg/L fenol konsantrasyonları için sırasıyla; 24,125 ve 107,25 mg/g bulunmuştur.

Adsorpsiyon İzotermeleri

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar adsorpsiyon sürecini tanımlayabilmek için en yaygın ve geçerli olan Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanmıştır.

Adsorpsiyon Süreci Üzerine Fenol Konsantrasyonunun Etkisi

Bu izoterm, adsorbent yüzeyinde adsorplayıcı noktaların olduğunu farz eder. Her adsorplayıcı noktanın bir molekül adsorplayacağını kabul ederek oluşan tabakanın bir molekül kalınlığında bir tabaka olacağını söyler. Denge halinde maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmış ve yüzey tek tabakayla kaplanmış olur (9). Langmuir eşitliğinin lineer hali aşağıda verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{maks}} + \frac{1}{K_L q_{maks}}$$

Ce, adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l), qe, birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı (mg/g), KL, adsorbentin adsorptivitesine bağlı olan sabit (l/mg), qmaks, adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesini (mg/g) ifade eder. qmaks ve KL Ce/qe'nin Ce'ye karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğiminden ve kesim noktasından hesaplanır.

Freundlich İzotermi

Freundlich, adsorpsiyon prosesini ifade eden ampirik bir denklem geliştirilmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbentın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir. Freundlich izoterminin lineer eşitliği aşağıda gösterilmiştir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

KF, izoterm sabitini (l/mg), n (birimsiz) ise adsorpsiyonun yoğunluğunu gösterir. n değeri 0 ile bir arasında değerler alır. n değerinin 0'a yakınlığı yüzey heterojenitesinin yoğunluğunun yüksek olduğunu gösterir (10). n ve KF değerleri, logq_e'nin logC_e'ye karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğiminden ve kesim noktasından hesaplanır.

Langmuir izotermi 0,984 korelasyon katsayısı ile ECAK'ın fenol için maksimum adsorpsiyon kapasitesini 136,5 mg/g olarak tahmin etmiştir. Bu değer deneysel süreçlerden elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ile uyum içerisinde. Bunun yanında Freundlich izotermi 0,997 korelasyon katsayısı ile adsorpsiyon sürecini mükemmel bir şekilde açıklamıştır. Aktif karbon yüzeyinin heterojen bir yapıya sahip olduğu göz önüne alındığında, heterojen yüzeylere sahip adsorpsiyon süreçlerini tanımlayan Freundlich izoterminin bu süreci başarılı bir şekilde açıklaması beklenen bir durumdur. Ayrıca Freundlich izoterminden n değeri 0,484 olarak bulunmuş olup, bu değer yüzey heterojenitesinin yoğun olduğunu göstermektedir.

Tablo 1'de farklı adsorbentlerin fenol için benzer şartlar altında elde edilmiş olan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri verilmiştir. Tablo 1'de görüldüğü gibi ECAK diğer adsorbentlere göre genel olarak yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi sergilemektedir. Bu durum ECAK'ın sulardan fenolün adsorpsiyon ile gideriminde oldukça elverişli bir adsorbent olduğunu göstermektedir.

TARTIŞMA

Bu çalışmada; fenolün, sulu çözülden değişen koşullar altında *Eucalyptus camaldulensis* kabuklarından elde edilen ve NaOH ile aktive edilmiş olan aktif karbon ile giderimi araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar, adsorpsiyon süreci üzerine pH'ın, adsorbent dozunun ve başlangıç fenol konsantrasyonunun önemli derecede etki ettiğini göstermiştir. Adsorpsiyon süreci için optimum pH'ın 5 olduğu tespit edilmiştir. 500 mg/L fenol için ECAK'ın adsorpsiyon kapasitesinin, pH 5'de, 20 °C'de ve 1 gram ECAK dozu ile 107,25 mg/g olduğu bulunmuştur. Optimum şartlar altında 3 gram ECAK, 500 mg/L fenolü, 250 mL sulu çözülden %95,85 verimle giderdiği tespit edilmiştir. Langmuir izotermi, ECAK'ın fenol için maksimum adsorpsiyon kapasitesini 136,5 mg/g olarak tahmin etmiştir. Freundlich izotermi adsorpsiyon sürecini 0,997 korelasyon katsayısı ile oldukça başarılı bir şekilde tanımlamıştır. Yapılan çalışmalar *Eucalyptus camaldulensis* kabuklarından elde edilmiş olan ve NaOH ile aktive edilen aktif karbonun sulu çözülden değişen şartlar altında fenolü etkin bir şekilde adsorpsiyon ile giderebildiğini göstermiştir.

Tablo 1. Fenol Adsorpsiyonunda Farklı Adsorbentlerin Maksimum Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması

Adsorbent	İzoterm	Maks. Ads. Kap. (mg/g)	Kaynak
Zeolit-Aktif Karbon Kompoziti	Langmuir	37,92	(11)
Karbon Nano Tüp	Langmuir	64,60	(12)
Manyetik Geri Kazanılabilir Karbon	Langmuir	123,45	(13)
Manyetik Demir Oksit/Karbon Nano Kompozit	Langmuir	19,35	(14)
Yumurta Kabuğu Kökenli Aktif Karbon	Langmuir	191.87	(15)
ECAK	Langmuir	136,5	Bu Çalışma

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı destekleyen Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimine teşekkür eder.

KAYNAKLAR

1. Moussavi G, Mahmoudi M, Barikbin B. Biological removal of phenol from strong wastewaters using a novel MSBR. *Water Res*, 2009; 43: 1295-302.
2. Mohammadi S, Kargari A, Sanaeepur H, Abbassian K, Najafi A, Mofarrah E. Phenol removal from industrial wastewaters: A short review. *Desalin. Water Treat*, 2014; 1-20.
3. Mostafa, MR, Sarma, SE, Yousef, AM. Removal of organic pollutants from aqueous solution: Part 1. Adsorption of phenols by activated carbon. *Indian Journal of Chem*, 1989; 28(A): 946-8.
4. Ahalya N, Ramachandra TV, Kanamadi RD. Biosorption of heavy metals. *Res J Chem Environ*, 2003; 7: 71-8.
5. Tamer, MA, Ismail, A, Mohd, AA, Ahmad, AF. Cadmium removal from aqueous solution using microwaved olive stone activated carbon. *J Environ Chem Eng*, 2013; 1(5): 89-99.
6. Aksu, A, Sag, Y, Nourbakhsh, M, Kutsal. T. Atık sularındaki bakır, krom ve kurşun iyonlarının çeşitli mikroorganizmalarla adsorplanarak giderilmesinin karşılaştırmalı olarak incelenmesi. *Turkish J Eng Env Sci*, 1993; 19: 285-29.
7. Behzad, H, Susana, RC, Mohammad, AA, Mohammad, A, Inderjee, TT, Shilpi, A, et al. Kinetics and thermodynamics of enhanced adsorption of the dye AR 18 using activated carbons prepared from walnut and poplar woods. *J Mol Liq*, 2015; 208: 99-105.
8. Dabrowski, Podkoscielny P, Hubicki Z, Barczak M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere*, 2005; 58: 1049-70.
9. Benefield, LD, Judkins, JF, Weand, BL. *Process chemistry for water and wastewater treatment*. Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, New Jersey, 1982.
10. Chiou, MS, Li, HY. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads. *J Haz Mat*, 2002; 93(2): 233-48.
11. Wen PC, Wei G, Xinyu C, Jing H, Rui FL. Phenol adsorption equilibrium and kinetics on zeolite X/activated carbon composite. *J Taiwan Inst Chem E*, 2016; 62: 192-8.
12. Mohammad HD, Masoome M, Mahmood A, Gordon M, Kaan Y, Ahmad BA et al. High-performance removal of toxic phenol by single-walled and multi-walled carbon nanotubes: Kinetics, adsorption, mechanism and optimization studies. *J Ind Eng Chem*, 2016; 35: 63-74.
13. Babak K, Mahsa J, Mohammad R, Amirhosein R, Ali AB. Development of response surface methodology for optimization of phenol and p-chlorophenol adsorption on magnetic recoverable carbon. *Micropor. Mesopor Mat*, 2016; 23: 192-206.
14. Roxana I, Marcela S, Cornelia P, Cosmin L. Single and simultaneous adsorption of methyl orange and phenol onto magnetic iron oxide/carbon nanocomposites. *Arabian J Chem*, 2016; Baskıda.
15. Liliana G, Juan CM. Study of adsorption of phenol on activated carbons obtained from eggshells. *J Anal Appl Pyrol*, 2014; 106: 41-4-7.