

TC
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**BAZI NİTROAROMATİK BİLEŞİKLERİN ÇÖZELTİ ORTAMINDA
DOĞAL VE YÜZEYİ DEĞİŞTİRİLMİŞ SEPIOLİT
ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Elif KÜÇÜKMİDİL
DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. Ali SAVRAN

VAN- 2007

TC
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**BAZI NİTROAROMATİK BİLEŞİKLERİN ÇÖZELTİ ORTAMINDA
DOĞAL VE YÜZEYİ DEĞİŞTİRİLMİŞ SEPIOLİT
ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Elif KÜÇÜKMİDİL

VAN- 2007

ÖZET

BAZI NİTROAROMATİK BİLEŞİKLERİN ÇÖZELTİ ORTAMINDA DOĞAL VE YÜZEYİ DEĞİŞTİRİLMİŞ SEPIOLİT ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYONU

KÜÇÜKMİDİL, Elif

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Ali SAVRAN

Temmuz 2007, 85 Sayfa

Bu çalışmada, 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün doğal ve yüzeyi değiştirilmiş sepiolit üzerindeki adsorpsiyonu incelenmiştir.

Farklı sıcaklıklarda (313, 323, 333 K), değişik pH'larda (2,5,7,10,12), 50 mg sepiolit ile çalışmalar yapılmıştır. Deneysel veriler Langmuir, Freundlich ve Dubinin- Radushkevich- Kagner izoterm denklemleri kullanılarak analiz edilmiş ve bu denklemlerin sabitleri belirlenmiştir.

Termodinamik niceliklerden adsorpsiyon entalpisi (ΔH°), Gibbs serbest entalpisi (ΔG°) ve adsorpsiyon entropisi (ΔS°) değerleri hesaplanmıştır. Sonuç olarak, nitroaromatik bileşiklerin sepiolit ve yüzeyi değiştirilmiş sepiolit üzerindeki adsorpsiyonunun ekzotermik, adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel ve bazı mekanizmaların kendiliğinden olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon verileri bütün sıcaklık ve pH değerlerinde Langmuir, Freundlich ve Dubinin- Radushkevich- Kagner izotermlerine uymaktadır.

Anahtar kelimeler: Sepiolit, Benzen, Fenol, Nitroaromatik, İzoterm, Termodinamik.

ABSTRACT

ADSORPTION ON NATURAL-AND MODIFIED- SEPIOLIT IN SOLUTION OF SOME NITROAROMATIC COMPOUNDS

KÜÇÜKMİDİL, Elif

Msc, Chemistry Science

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ali SAVRAN

July 2007, 85 Pages

In this study, the adsorption of 1,3-dinitrobenzene and 2-nitrophenol on natural and modified sepiolite were investigated.

The experiments were made with 50 mg clays at different temperatures (313 K, 323 K, 333 K) and at different pH (2, 5, 7, 10, 12). The experimental data were analyzed using Langmuir, , Freundlich and Dubinin- Radushkevich- Kagerer isotherm equations and the constants of these equations were determined.

Thermodynamic values including the adsorption of enthalpy (ΔH°), Gibbs free energy (ΔG°) and entropy (ΔS°) were calculated. As a result, it was found the adsorption of these nitro aromatic compounds on sepiolite and modified sepiolite were exothermic and controlled by physical mechanisms and some of them were spontaneously. The adsorption data were fitted Langmuir, Freundlich and Dubinin- Radushkevich- Kagerer isotherms in all temperatures and pH.

Key Words: Sepiolite, Adsorption, Nitroaromatic, Isotherms, Thermodynamic.

ÖN SÖZ

Türkiye’ de Lületaş ya da Eskişehir taşı olarak bilinen ‘‘Sepiolit’’ lifli yapıda bir kil mineralidir. Diğer kil minerallerine göre doğada çok az bulunabilen sepiolit beyaz renklidir. Sepiolitin potansiyel kullanım alanlarından bazıları; adsorplayıcı, ağartıcı, moleküler elek, katalizör, sigara filtresi, seramik, lastik ve kağıt üretimi şeklinde sıralanabilir. Sepiolitin birçok alanda kullanılabilirliği, minerolojik yapısı yanında inorganik, organik molekül ve iyonları seçici olarak adsorplama ve değiştirme kapasitesinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Sepiolit, kil mineralleri içerisinde yüzey alanı yüksek olan killerden biridir. Bu sebeple, çalışmalar daha çok adsorpsiyon yeteneklerinin araştırılması üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu çalışmada bazı nitroaromatik bileşiklerin doğal ve yüzeyi değiştirilmiş sepiolit üzerindeki adsorpsiyonu incelenmiştir. UV spektroskopisi yardımıyla adsorplanan madde miktarları saptanmıştır.

Çalışmamda desteğini esirgemeyen anabilim dalı başkanımız sayın hocam Prof. Dr. Hasan CEYLAN’ a en içten saygılarımı sunarım.

Tecrübelerini, bilgilerini, manevi desteğini benden esirgemeyen, yüksek lisans programı boyunca beni yönlendiren, bütün imkanları sağlayan sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Ali SAVRAN’ a sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında manevi desteğini gördüğüm sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Salih ALKAN’ a, laboratuvar çalışmalarım sırasında bana destek olan arkadaşım Hilal ÇELİK’ e ve bölüm hocalarıma, laboratuvar teknisyeni Nevzat ERGÜN’ e ayrı ayrı teşekkür ederim.

Ayrıca manevi desteğini benden esirgemeyen eşime ve aileme en içten sevgilerimi sunarım.

Elif KÜÇÜKMİDİL

İÇİNDEKİLER

	sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
1.1. Adsorpsiyon	1
1.1.1. Adsorpsiyon prensipleri	2
1.1.2. Adsorpsiyon termodinamiği	3
1.1.3. Adsorplayıcılarda gözeneklilik	4
1.1.4. Adsorpsiyon izotermi	5
Freundlich izotermi	5
Langmuir izotermi	6
Brunauer, Emmett ve Teller (BET) izotermi	8
Polonyi denklemi	11
Dubinin, Radushkevich, Kagner (DKR) denklemi	12
1.2. Killerin Genel Yapıları	13
1.2.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması	14
1.2.2. Sepiolit	15
1.2.3. Sepiolitin yüzey asitliği	16
1.2.4. Isıl ve kimyasal işlemlerin sepiolit mineral yapısına etkileri	17
1.2.5. Sepiolitin kullanım alanları	18
1.3. Nitroaromatik Bileşikler	19
1.3.1. Nitronyum katyonunun oluşma yolları	20
1.3.2. Nitroaromatik bileşiklerin özellikleri	21
1.4. Fenoller	21
1.4.1. Fenolün nitrolanması	21
1.4.2. Fenollerin o- ve p-nitrofenollerin özellikleri	22

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	23
3. MATERYAL ve YÖNTEM	28
3.1. Materyal	28
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler	28
3.1.2. Kullanılan kimyasal malzemeler	28
3.1.2. Adsorplayıcı madde	28
3.2. Yöntem	29
3.2.1. Katyon değiştirme kapasitesi	30
4.BULGULAR	31
4.1. Çalışma Grafikleri	31
4.2. Adsorpsiyon İzotermi	32
4.3. Langmuir İzotermi ve Parametreleri	40
4.4. Freundlich İzotermi ve Parametreleri	52
4.5. DKR izotermi ve parametreleri	64
4.6. Termodinamik Parametreler	76
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	78
KAYNAKLAR	81
ÖZ GEÇMİŞ	85

ŞEKİLLER DİZİNİ

	sayfa
Şekil 1.1. Adsorpsiyon izoterm tipleri.	9
Şekil 1.2. Brusit veya Alümina yapıtaşı.	13
Şekil 1.3. Brusit veya Alümina sekizyüzlü tabakası.	13
Şekil 1.4. Düzgün dörtyüzlü yapıtaşı.	14
Şekil 1.5. Düzgün dörtyüzlü silika tabakası.	14
Şekil 1.6. Sepiolitin yapısı.	16
Şekil 1.7. Benzenin Nitrolanma Reaksiyonu ve Mekanizması.	19
Şekil 1.8. Nitronyum katyonunun oluşması.	20
Şekil 1.9. 1,3-Dinitrobenzenin elde edilişi.	21
Şekil 1.10. Fenolün nitrolanması.	22
Şekil 1.11. Fenollerin özellikleri.	22
Şekil 4.1. 1,3-dinitrobenzenin standart grafiği.	31
Şekil 4.2. 2-nitrofenolün standart grafiği.	31
Şekil 4.3. Çeşitli pH' larda doğal sepiolit üzerinde 1,3-dinitrobenzenin çözeltiden adsorpsiyonu ile ilgili izoterm (oda sıcaklığı).	32
Şekil 4.4. Çeşitli pH' larda doğal sepiolit üzerinde 2-nitrofenolün çözeltiden adsorpsiyonu ile ilgili izoterm (oda sıcaklığı).	32
Şekil 4.5. Çeşitli sıcaklıklarda doğal sepiolit üzerinde 1,3-dinitrobenzenin çözeltiden adsorpsiyonu ile ilgili izoterm.	33
Şekil 4.6. Çeşitli sıcaklıklarda doğal sepiolit üzerinde 2-nitrofenolün çözeltiden adsorpsiyonu ile ilgili izoterm.	33
Şekil 4.7. Çeşitli pH' larda asitli sepiolit üzerinde 1,3-dinitrobenzenin çözeltiden adsorpsiyonu ile ilgili izoterm (oda sıcaklığı).	34
Şekil 4.8. Çeşitli pH' larda asitli sepiolit üzerinde 2-nitrofenolün çözeltiden adsorpsiyonu ile ilgili izoterm (oda sıcaklığı).	34
Şekil 4.9. Çeşitli sıcaklıklarda asitli sepiolit üzerinde 1,3-dinitrobenzenin çözeltiden adsorpsiyonu ile ilgili izoterm.	35
Şekil 4.10. Çeşitli sıcaklıklarda asitli sepiolit üzerinde 2-nitrofenolün çözeltiden adsorpsiyonu ile ilgili izoterm.	35
Şekil 4.11. Çeşitli pH' larda bazlı sepiolit üzerinde 1,3-dinitrobenzenin çözeltiden adsorpsiyonu ile ilgili izoterm (oda sıcaklığı).	36
Şekil 4.12. Çeşitli pH' larda bazlı sepiolit üzerinde 2-nitrofenolün çözeltiden adsorpsiyonu	36

ile ilgili izotermeler (oda sıcaklığı).	
Şekil 4.13. Çeşitli sıcaklıklarda bazlı sepiolit üzerinde 1,3-dinitrobenzenin çözeltiden adsorpsiyonu ile ilgili izotermeler.	37
Şekil 4.14. Çeşitli sıcaklıklarda bazlı sepiolit üzerinde 2-nitrofenolün çözeltiden adsorpsiyonu ile ilgili izotermeler.	37
Şekil 4.15. Çeşitli pH' larda ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde 1,3-dinitrobenzenin çözeltiden adsorpsiyonu ile ilgili izotermeler (oda sıcaklığı).	38
Şekil 4.16. Çeşitli pH' larda ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde 2-nitrofenolün çözeltiden adsorpsiyonu ile ilgili izotermeler (oda sıcaklığı).	38
Şekil 4.17. Çeşitli sıcaklıklarda ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde 1,3-dinitrobenzenin çözeltiden adsorpsiyonu ile ilgili izotermeler.	39
Şekil 4.18. Çeşitli sıcaklıklarda ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde 2-nitrofenolün çözeltiden adsorpsiyonu ile ilgili izotermeler.	39
Şekil 4.19. Çeşitli pH' larda 1,3-dinitrobenzenin doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermeleri.	40
Şekil 4.20. Çeşitli pH' larda 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermeleri.	41
Şekil 4.21. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermeleri.	42
Şekil 4.22. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermeleri.	42
Şekil 4.23. Çeşitli pH' larda 1,3-dinitrobenzenin asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermeleri.	43
Şekil 4.24. Çeşitli pH' larda 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermeleri.	44
Şekil 4.25. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermeleri.	45
Şekil 4.26. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermeleri.	45
Şekil 4.27. Çeşitli pH' larda 1,3-dinitrobenzenin bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermeleri.	46
Şekil 4.28. Çeşitli pH' larda 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermeleri.	47
Şekil 4.29. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermeleri.	48
Şekil 4.30. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden	48

adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi.	
Şekil 4.31. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi.	49
Şekil 4.32. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi.	50
Şekil 4.33. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi.	51
Şekil 4.34. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi.	51
Şekil 4.35. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.	52
Şekil 4.36. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.	53
Şekil 4.37. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.	54
Şekil 4.38. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.	54
Şekil 4.39. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.	55
Şekil 4.40. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.	56
Şekil 4.41. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.	57
Şekil 4.42. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.	57
Şekil 4.43. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.	58
Şekil 4.44. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.	59
Şekil 4.45. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.	60
Şekil 4.46. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.	60
Şekil 4.47. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.	61

Şekil 4.48. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.	62
Şekil 4.49. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.	63
Şekil 4.50. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.	63
Şekil 4.51. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.	64
Şekil 4.52. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.	65
Şekil 4.53. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.	66
Şekil 4.54. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.	66
Şekil 4.55. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.	67
Şekil 4.56. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.	68
Şekil 4.57. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.	69
Şekil 4.58. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.	69
Şekil 4.59. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.	70
Şekil 4.60. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.	71
Şekil 4.61. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.	72
Şekil 4.62. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.	72
Şekil 4.63. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.	73
Şekil 4.64. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.	74
Şekil 4.65. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin ısı ile muamele edilmiş sepiolit	75

üzerinde çözültiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.

Şekil 4.66. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözültiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi. 75

ÇİZELGELER DİZİNİ

	sayfa
Çizelge 3.1 Eskişehir sepiolit kimyasal analiz sonuçları	28
Çizelge 3.2. Killerin katyon değiştirme kapasitesi değerleri	30
Çizelge 4.1. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri	40
Çizelge 4.2. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri	41
Çizelge 4.3. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri	42
Çizelge 4.4. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri	43
Çizelge 4.5. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri	43
Çizelge 4.6. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri	44
Çizelge 4.7. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri	45
Çizelge 4.8. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri	46
Çizelge 4.9. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri	46
Çizelge 4.10. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri	47
Çizelge 4.11. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri	48
Çizelge 4.12. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri	49
Çizelge 4.13. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri	49
Çizelge 4.14. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri	50
Çizelge 4.15. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri	51

Çizelge 4.16. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri	52
Çizelge 4.17. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri	52
Çizelge 4.18. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri	53
Çizelge 4.19. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri	54
Çizelge 4.20. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri	55
Çizelge 4.21. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri	55
Çizelge 4.22. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri	56
Çizelge 4.23. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri	57
Çizelge 4.24. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri	58
Çizelge 4.25. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri	58
Çizelge 4.26. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri	59
Çizelge 4.27. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri	60
Çizelge 4.28. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri	61
Çizelge 4.29. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri	61
Çizelge 4.30. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri	62
Çizelge 4.31. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri	63
Çizelge 4.32. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri	64
Çizelge 4.33. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin doğal sepiolit üzerinde çözeltiden	64

adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri	
Çizelge 4.34. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri	65
Çizelge 4.35. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri	66
Çizelge 4.36. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri	67
Çizelge 4.37. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri	67
Çizelge 4.38. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri	68
Çizelge 4.39. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri	69
Çizelge 4.40. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri	70
Çizelge 4.41. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri	70
Çizelge 4.42. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri	71
Çizelge 4.43. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri	72
Çizelge 4.44. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri	73
Çizelge 4.45. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri	73
Çizelge 4.46. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri	74
Çizelge 4.47. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri	75
Çizelge 4.48. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri	76
Çizelge 4.49. 1,3-dinitrobenzenin doğal ve yüzeyi değiştirilmiş sepiolitler üzerinde çözelti ortamından adsorpsiyonu için hesaplanan bazı termodinamik parametreler	77
Çizelge 4.50. 2-nitrofenolün doğal ve yüzeyi değiştirilmiş sepiolitler üzerinde çözelti ortamından adsorpsiyonu için hesaplanan bazı termodinamik parametreler	77

SİMGELER DİZİNİ

Simgeler

ΔG°	Serbest entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔH°	Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS°	Entropi değişimi (kJ/mol K)
β	Absorbantın bir molü başına adsorpsiyon ortalama serbest enerjisi ile ilgili bir sabit(mol^2/J^2)
θ	Adsorplayıcının örtülü yüzey kesri
ε	Polonyi potansiyeli (J/mol)
A	Toplam yüzey
B	Adsorplayıcıya bağlı bir sabiti
C_0	Çözeltideki adsorplanan maddenin doyumluk konsantrasyonu (mol/L)
C_e	Adsorplanan maddenin çözeltideki denge konsantrasyonu (mol/L)
E	Ortalama serbest enerji (kJ/mol)
E_1	Adsorpsiyon ısısı
E_L	Yoğunlaşma ısısı
g	Entropi faktörü
K_L	Adsorpsiyon denge sabiti (L/mol)
k_f	Freundlich izotermi sabiti (mol/g)
n	Freundlich izotermi sabiti (birimsiz)
q_e	Dengede adsorplayıcı yüzeyinde tutunan madde miktarı (mol/g)
q_m	Tek tabaka kapasitesi ya da doyumluk kapasitesi (mol/g)
P	Adsorpsiyon denge basıncını
R	Gaz sabiti (8.314 J/mol K)
R_L	Ayrırma faktörü veya denge ile ilgili parametre
T	Mutlak sıcaklık (Kelvin)
V	adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanmış gazın (N.Ş.A.) hacmini
V_{mi}	Özgül mikrogözenek hacmini

1. GİRİŞ

Günümüzde çevre kirliliği, dikkate alınması gereken önemli konulardan biri haline gelmiştir. Bu kirlilik hava, su ve toprak kirliliği olarak sınıflandırılabilir. Hava ve su kirliliğinin etkisi hemen ortaya çıktığı halde toprak kirliliğinin etkisi uzun yıllar sonra anlaşılmaktadır. Canlı sağlığı için büyük bir tehlike içeren kirlilikler genellikle anorganik ve organik kökenli kimyasal maddeler tarafından oluşturulmaktadır. Kirlilik oluşturan organik maddelerden biri de nitroaromatik bileşikleridir. Nitroaromatik bileşikler, çoğunlukla pestisit ve patlayıcı maddelerin kullanımıyla doğaya geçerler. Doğadaki bu bileşiklerin önemli bir kaynağını da ilaç, parfüm ve boya üretiminde oluşan ara ürün ve organik nitroaromatik solventlerin çevreye atılması oluşturur. Bu maddeler, insan ve birçok canlının sağlığı için büyük bir risk oluşturlar.

Sepiolit deterjan endüstrisinde, tarım ve ilaç endüstrisinde, eczacılıkta ve hidrokarbon üretimi gibi endüstri kollarında kullanılmaktadır. Sepiolit minerali gözenekli ve lifli yapısı, kolay kullanılabilir ve bulunabilir olması açısından nitroaromatik bileşiklerin uzaklaştırılmasında kullanılabilecek bir malzemedir.

1.1. Adsorpsiyon

Bir katı veya sıvının içinde bulunan atom, iyon veya moleküller etraftaki diğer atom, iyon veya moleküller tarafından çekilerek bir kuvvet dengesi oluşturduğu halde yüzeyde bulunan atom, molekül ya da iyonlar sadece üç taraftan çekilirler. Dolayısıyla aynı kuvvet dengesi yüzeydeki tanecikler için söz konusu olmaz. Bu nedenle katılar temasta bulundukları gaz veya sıvı moleküllerini tutarlar, buna adsorpsiyon denir. Katı yüzeyinde tutulan maddeye adsorplanan, yüzeyinde tutan maddeye adsorplayan ya da adsorplayıcı denilmektedir (Sarıkaya, 1977). Üç tip adsorpsiyon çeşidi vardır:

- Fiziksel
- Kimyasal
- Değişim (İyon değişimi gibi)

Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan moleküllerle yüzey arasında Van der Waals kuvvetleri etkindir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorplanan adsorplayıcının

yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon geri dönüşümlüdür (tersinir).

Kimyasal adsorpsiyon ise daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur(kimyasal bileşiklerin oluşumu). Genellikle adsorplanan yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında tabaka oluşur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorplayıcı yüzeyinin tamamı bu monomoleküler tabaka ile kaplandığında, adsorplayıcının adsorplama kapasitesi bitmiştir. Bu tür adsorpsiyon genellikle geri dönüşümsüzdür (tersinmez). Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon), adsorplayıcının yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır.

Değişim adsorpsiyonu, adsorplanan ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanan ile adsorplayıcı yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur.

Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorbent yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bunun için, kütlesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler kullanılır.

Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorplayıcı daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır.

Çözeltilerin adsorpsiyonu içinde aynı kural geçerlidir. Çözeltiden adsorpsiyon, adsorbe olacak maddenin doğasına ve çözelti içerisindeki konsantrasyonuna bağlıdır. Sıcaklık da önemli bir faktördür.

1.1.1. Adsorpsiyon prensipleri

Adsorpsiyon iki faz arasındaki yüzey ve ara yüzeyde belirli bir bileşenin konsantrasyonundaki artış olarak tanımlanabilen bir yüzey olayıdır. Herhangi bir katı veya sıvıda yüzeydeki atomlar, yüzey düzlemine normal dengesiz çekim kuvvetlerine tabidir. Adsorpsiyon temelleri tartışılırken, yalnız bağıl olarak zayıf moleküler arası kuvvetler gerektiren fiziksel adsorpsiyon ve esas itibarıyla adsorplanan molekül ve adsorplayıcı yüzeyi arasında kimyasal bir bağ oluşumunu gerektiren kimyasal adsorpsiyon arasında ayırım yapmak yararlıdır. Bu fark kavramsal olarak yararlı ise de, çoğu durumlarda bu iki olay birlikte gerçekleşir ve belirli bir sistemi açık bir biçimde sınıflandırmak her zaman mümkün değildir.

Fiziksel adsorpsiyon aşağıdaki kriterlerden birine veya daha fazlasına göre kimyasal adsorpsiyondan ayırt edilebilir (Levine, 1995):

1. Fiziksel adsorpsiyon elektronların paylaşımını ve transferini gerektirmez ve böylece etkileşen türlerin özelliği korunur. Etkileşmeler tamamen tersinirdir, aynı sıcaklıkta desorpsiyon gerçekleşebilir, ancak bu işlem difüzyon etkileri sebebiyle yavaş olabilir. Kimyasal adsorpsiyon kimyasal bağlanmayı gerektirir ve tersinmezdir.

2. Fiziksel adsorpsiyonda yer spesifik değildir; adsorplanan moleküller bütün yüzeyi kaplamada serbesttirler. Bu, katı adsorplayıcıların yüzey alanı ölçümlerini mümkün kılar. Aksine, kimyasal adsorpsiyonda yer spesifiktir, kemisorplanmış moleküller belirli yerlerde sabittirler.

3. Fiziksel adsorpsiyonun ısısı kimyasal adsorpsiyon ısısına göre düşüktür; bununla birlikte, adsorpsiyon ısısı kesin bir kriter değildir. Fiziksel adsorpsiyonun üst sınırı çok dar gözenekli adsorplayıcılar üzerindeki adsorpsiyon için 20 kcal/mol kadar olabilir. Kimyasal adsorpsiyon ısısı 100 kcal/mol' den daha büyük olabilir. Bundan dolayı, yalnız çok yüksek veya çok düşük adsorpsiyon ısıları bu tip adsorpsiyon işlemi için bir kriter olarak kullanılabilir.

Kimyasal adsorpsiyon başlıca kimyasal bağların değerine yaklaşan, yüksek adsorpsiyon ısılarına götüren, büyük etkileşim potansiyelleri ile karakterize edilir. Bu gerçek, diğer spektroskopik, elektron spin rezonans ve magnetik duyarlık ölçümleri ile birleştirilmiş, kimyasal adsorpsiyonun elektronların transferini, adsorplanan ve katı yüzeyi arasında gerçek kimyasal bağlanmanın oluşumunu gerektirdiğini doğrulamaktadır. Çünkü kimyasal adsorpsiyon kimyasal bağlanmayı gerektirir, çoğu kez yüksek sıcaklıklarda meydana gelir ve genellikle aktivasyon enerjisi ile ilişkilidir. Ayrıca, adsorplanmış moleküller, belirli yerlerde yerleşmişlerdir ve bundan dolayı, yüzeyin her tarafına dağılmada serbest değillerdir.

1.1.2. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorplanan, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun kendiliğinden olabilmesi için...

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.1)$$

ΔG° : Serbest entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol K)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (1.2)$$

Eşitliğinden faydalanılır.

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R: Gaz sabiti (8.314 J/mol K)

K_L : Adsorpsiyon denge sabiti (adsorpsiyon enerjisi ile ilgili)

$$\ln K_L = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (1.3)$$

ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir.

1.1.3. Adsorplayıcılarda gözeneklilik

Gözeneklilik: 1 g katı içindeki boşlukların toplam hacminin adsorplananın görünür hacmine oranına denir. Gözenek hacmi ve gözeneklilik değişik yöntemlerle belirlenebilmektedir. Bu yöntemlerden bazıları; sıvı ile doyurma yöntemi, He-Hg yöntemi, Dubinin hacim dolma kuramı, kaynama noktası yükselmesi yöntemi, donma noktası düşmesi yöntemi ve kılcal yoğunlaşma yöntemi olarak sıralanabilir (Grangusit ve Amero, 1948).

Adsorplayıcılar içindeki boşluklara gözenek denir. Moleküler elek adı verilen sentetik zeolitlerde gözenek büyüklükleri birbirine çok yakındır. Fakat çeşitli adsorplayıcılarda gözenekler farklı boyutlara sahiptirler. Sınırlar kesin olmamakla beraber boyutlarına göre gözenekler üçe ayrılır:

1.Mikro (çok küçük) gözenekler: Bunların yarıçapları 15 Å'dan daha küçüktür. Bu tür gözenekleri içeren adsorplayıcılarda adsorpsiyon bir tabaka oluşumu şeklinde değil bir hacim doldurma şeklindedir.

2.Yarı mikro (küçük) gözenekler: Bu gözeneklerin yarıçapı 15-150 Å arasındadır. Bu adsorplayıcılarda gözeneklerin iç yüzeyleri önce tek tabaka sonra çok tabakalı olarak kaplanır. Sonra da küçük gözeneklerden büyüklere doğru kılcal yoğunlaşma olur.

3. Makro (büyük) gözenekler: Yarıçapları 150 Å'dan büyük olan gözeneklerdir. Yalnız bu tür gözenekleri içeren adsorplayıcıların yüzey alanları çok küçüktür.

1.1.4. Adsorpsiyon izotermi ve denklemleri

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için birçok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadırlar. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır (Ho ve McKay, 1999).

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler içinse konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (mg/l, ppm v.s.).

Matematiksel olarak bu denge, adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. En genel kullanım izotermi Freundlich ve Langmuir denklemleridir (Ng ve ark., 2003; Aksu ve ark., 1999).

a) Freundlich izotermi

Freundlich eşitliği orta basınç veya konsantrasyon aralığında geçerli olan bir denklemdir. Yüksek basınç ve konsantrasyonlarda yanlış sonuçlar veren bu denklem

$$V=k.P^n \quad (1.4)$$

bağıntısı ile verilir. Burada; V, adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanmış gazın (N.Ş.A.) hacmini; P, adsorpsiyon denge basıncını; k ve n sabitleri göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda n sabiti 1'e yaklaşır. Bu durumda adsorplanan miktar denge basıncıyla orantılı olarak artar. Yüksek sıcaklıklarda ise n değeri 1'den küçük olduğundan adsorplananın miktarının artışı basıncın artışından daha küçük hızla olur.

Freundlich denkleminin doğrusal hali,

$$\log V = \log k + n \cdot \log P \quad (1.5)$$

şeklinde yazılır. Bu denklemde $\log V$ - $\log P$ doğrusunun eğiminden n ve kaymadan da $\log k$ bulunur.

Freundlich eşitliğinin çözeltilere uygulanması ise aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$q_e = k_f C_e^n \quad (1.6)$$

Burada;

q_e : Dengede adsorplayıcı yüzeyinde tutunan madde miktarı (mol/g)

C_e : Adsorplanan maddenin çözeltideki denge konsantrasyonu (mol/L)

k_f : Freundlich izotermi sabiti (mol/L)

n : Freundlich izotermi sabiti (birimsiz)

göstermektedir.

Freundlich denkleminin her iki tarafının $\ln$ alınırsa;

$$\ln(q_e) = \ln(k_f) + (1/n) \ln C_e \quad (1.7)$$

Böylece, $\ln(q_e)$ 'e karşı $\ln C_e$ grafiğe çizildiğinde, bir doğru elde ediliyorsa adsorpsiyon Freundlich izotermine uyuyor demektir. Burada n ve k_f sabitleri doğrunun eğimi ve eksenin kesim noktalarından belirlenir.

b) Langmuir izotermi

Langmuir izoterm için yapılan kabuller aşağıda verilmiştir:

1. Yüzeyde adsorplanan moleküller tek tabaka halinde adsorplanırlar, adsorpsiyon monomolekülerdir.
2. Adsorpsiyonda yüzeyin her tarafı örtülmez, yer yer örtülmeler olur.
3. Yüzeyin her tarafında adsorpsiyon enerjisi aynıdır.
4. Yüzeyde tutunan moleküller arasında etkileşme yoktur.

Bu varsayımlardan yola çıkarak Langmuir adsorpsiyon denklemi şu şekilde açıklanır. (Sarıkaya ve Aybar, 1978; Langmuir, 1961; 1917). Adsorplayıcının örtülü yüzey kesri θ , örtülmemiş yüzey kesri $(1 - \theta)$ ve toplam yüzey A ise;

$$\text{Adsorpsiyon hızı} = k_1 \cdot (1 - \theta) \cdot A \cdot P$$

$$\text{Desorpsiyon hızı} = k_2 \cdot \theta \cdot A$$

şeklindedir. Adsorpsiyon dengesi kurulduğunda bu iki hızın birbirine eşit olduğundan

$$k_1.(1 - \theta). A. P = k_2. \theta. A$$

şeklinde yazılır ve buradan örtülü yüzey kesri bulunur.

$$\theta = k_1.P/k_2 + k_1. P \quad (1.8)$$

Eğer $k_1/k_2 = k$ şeklinde alırsak

$$\theta = k.P/1+k.P \quad (1.9)$$

bağıntısı elde edilir. Adsorplayıcının örtülü yüzey kesri, θ ve birim kütlede katı yüzeyinin monomoleküler olarak örtülmesi için gerekli gazın hacmi, V_m ise birim kütlede adsorplanan gazın toplam hacmi;

$$V = V_m.\theta = V_m.k.P/1+k.P \quad (1.10)$$

şeklinde yazılır. Buna Langmuir adsorpsiyon denklemi denir. Langmuir adsorpsiyon izotermi $\theta = 1$ olduğu zaman adsorplanan gaz hacmi $V = V_m$ olur (Eggers ve ark., 1964). (1.10) denkleminde bunun sağlanması ancak yüksek basınçlarda söz konusudur. Yüksek basınçlarda $k.P$ yanında 1 sayısı ihmal edilirse $V = V_m$ olur ki bu da sabittir. Çok düşük basınçlarda 1 sayısı yanında $k.P$ değeri ihmal edilirse (1.10) denklemi

$$V = V_m.k.P \quad (1.11)$$

şekline dönüşür. Burada $V_m.k$ sabittir. (1.10) denkleminin her iki tarafı P' ye bölünürse Langmuir denklemi

$$V/P = V_m. k/1 + k. P \text{ veya}$$

$$P/V = 1/V_m. k + 1/V_m. P \quad (1.12)$$

şeklinde olur. P' ye karşı P/V grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğiminden V_m , kaymadan k bulunur. V_m sıcaklığa bağlı değildir. Fakat k sıcaklığa bağlıdır. Çünkü $k=g$

$\exp(\Delta H/RT)$ ' dir. Burada; g, entropi faktörü; ΔH , adsorpsiyon entalpisi; R, ideal gaz sabiti ve T, mutlak sıcaklıktır.

Langmuir denklemi basit kabuller üzerine kurulmuştur. Aslında katı yüzeyleri tek düze olmayan bir yapıya sahiptirler. Adsorpsiyonda önce en aktif merkezlerde adsorplama olur ve bu yüzden ΔH büyüktür. Yüzey örtüldükçe daha az aktif merkezlerde adsorplama başlar ve adsorpsiyon daha az ekzotermik olur. Buna karşın çok sayıda deneysel adsorpsiyon izotermi Langmuir denkleminde uymaktadır.

Langmuir izoterminin çözeltilerde uygulaması aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (1.13)$$

Burada;

K_L : Adsorpsiyon denge sabiti

q_m : Tek tabaka kapasitesi ya da doygunluk kapasitesi (mol/g)

C_e : Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mol/L)

q_e : Denge de adsorplayıcı yüzeyinde tutunan madde miktarı (mol/g)

göstermektedir. Yukarıdaki eşitlik şu şekilde düzenlenebilir;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{(1 + K_L C_e)}{K_L q_m C_e} \quad (1.14)$$

veya

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{(K_L q_m C_e)} \quad (1.15)$$

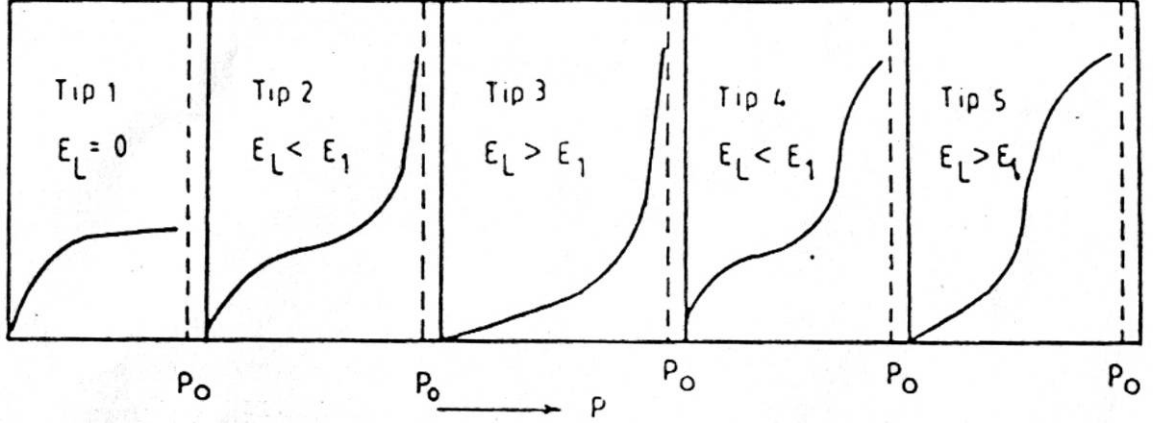
Sonuç olarak, $1/q_e - 1/C_e$ grafiği çizildiğinde bir doğru elde ediliyorsa, adsorpsiyon olayı Langmuir izoterminde uyuyor anlamına gelir. K_L ve q_m sabitleri sırasıyla doğrunun eğimi ve eksen kesim noktasından yararlanarak hesaplanır. K_L sabitinden yararlanarak, R_L ayırma faktörü veya denge ile ilgili parametre $R_L = 1 / (1 + K_L C_0)$ formülü ile hesaplanabilir.

c) Brunauer, Emmett ve Teller (BET) izotermi

Fiziksel adsorpsiyon genellikle çok tabakalı olur. Adsorplayıcının yüzeyi ile adsorplananın molekülleri arasındaki etkileşmeye bağlı olarak Şekil 1.1' de görüldüğü gibi

beş çeşit adsorpsiyon izotermine rastlanmaktadır (Girifiths ve Thomas, 1978; Brunauer ve ark., 1938).

Burada; E_1 , birinci tabaka için adsorpsiyon ısısı, E_L , adsorplananın yoğunlaşma ısısını, P_0 ise adsorplananın doymuş buhar basıncını göstermektedir.



Şekil 1.1. Adsorpsiyon izoterm tipleri.

Tip 1 izotermi tek tabakalı fiziksel veya kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir. Yoğunlaşma ısısı sıfırdır. Adsorplanan miktar, basınçla orantılı olarak hızla artmakta ve doymuşluk basıncında sabit bir değere ulaşmaktadır. Bu izoterm Langmuir denkleminde uymaktadır.

Tip 2 izotermi çok tabakalı fiziksel adsorpsiyonu göstermektedir ve sık sık rastlanılan bir izotermdir. Böyle izotermelerde birinci dönüm noktası yüzeyin tek tabaka halinde adsorplandığını gösterir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısından büyüktür. İkinci, üçüncü ve daha sonraki tabakalar için adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısına eşittir.

Tip 3 izoterminde birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından azdır. Yani adsorplananla adsorplayıcı arasındaki kuvvet çok azdır, çok az rastlanan bir izotermdir.

Tip 4 izotermi gözenekli katılarda kılcal yoğunlaşmayı gösterir. En büyük adsorpsiyon sınırına toplam gözenekler dolduğunda ulaşılır.

Tip 5 izotermi de Tip 3' deki gibi adsorpsiyon ısısı birinci tabakada çok küçüktür. Düşük basınçlarda adsorplanan miktar çok azdır (Adam, 1941)

Fiziksel adsorpsiyonda etkin olan kuvvetlerin yoğunlaşmada etkin olan kuvvetlerle aynı (yani Van der Waals kuvvetleri) olması nedeniyle fiziksel adsorpsiyonun çok tabakalı olması doğaldır. Birinci tabakada açığa çıkan ısı (E_L) yoğunlaşma ısısına eşittir. Onun için birinci tabakadan sonra gelen adsorpsiyon tabakalarında moleküllerin davranışları sıvılardakinin aynı olmalıdır. Belli bir tabakada yerleşmiş moleküller arasında herhangi bir

etkileşme yoktur. Yüzeyle direkt etkileştiği için birinci tabakadaki moleküllerin enerjisi diğer tabakalarındakinden farklıdır. İşte bütün bunları dikkate alarak yukarıdaki izotermi açıklayabilecek bir denklem Brunauer, Emmett ve Teller tarafından türetilmiştir (Longchambon, 1937; Grim, 1968). B.E.T denklemi,

$$P / V.(P_o-P) = 1/(V_m.C) + (C-1)/ (V_m.C) .P/P_o \quad (1.16)$$

şeklinde verilmektedir. Burada; V_m , tek tabaka kapasitesi (yüzey monomoleküler kaplandığında tutulan gazın N.Ş.A. hacmi); V adsorplanan gazın N.Ş.A' daki hacmi; P/P_o , bağıl basınç (denge basıncının doymuş basınca oranı).

$$C = g. \exp(\Delta H/RT) \text{ veya } c = \exp(E_1 - E_2 / RT)$$

g = Entropi faktörü

göstermektedir. (1.16) denkleminde P/P_o bağıl basıncına karşı $P/V(P_o-P)$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Doğrunun eğiminden $(C-1) / V_m.C$ ve kaymadan da $1/ V_m.C$ değerleri bulunur. Bulunan bu iki denklemin çözümünden V_m ve C değerleri bulunmuş olur. Adsorplayıcı üzerinde belli sayıda tabaka oluşmuşsa şu denklem geçerli olur.

$$V = (V_m.C.x/1-x).(1-(n+1).x^n + n.x^{n+1}) / (1+(C-1).x-C.x^{n+1}) \quad (1.17)$$

Burada $x = P/P_o$ dur, n ise birbirine paralel olduğu kabul edilen yüzeylere sahip olan kapillerin yüzeylerinde oluşan maksimum tabaka sayısıdır.

$n=1$ için (1.17) denklemi,

$$P/V = (P_o/V_m.C) + (1/ V_m).P \quad (1.18)$$

denklemine dönüşür ki bu da daha önce gördüğümüz Langmuir denklemidir.

Çok tabakalı adsorpsiyon genellikle adsorplananın kaynama noktasına yakın olan sıcaklıklarda meydana gelir.(1.16) bağıntısı $0.05 < P/P_o < 0.35$ aralığında uygun sonuçlar vermektedir. Bir adsorpsiyonda $C < 2$ ise adsorplananın yoğunlaşma ısı, adsorpsiyon ısısından büyüktür. Böyle adsorpsiyon izotermi Tip 3 ve Tip 5'dir. $C > 2$ ise o zaman adsorplanan, adsorplayan arasındaki çekim kuvvetleri adsorplananın molekülleri arasındaki çekim kuvvetinden büyüktür. Tip 2 bu tür adsorpsiyon izotermi göstermektedir.

BET denklemi çözeltiler için aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir;

$$q_e = \frac{kC_e q_m}{(C_o - C_e)[1 + (k-1)C_e / C_o]} \quad (1.19)$$

Burada;

k: Çözelti ve adsorplayıcı yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabit

C_e: Adsorplanan maddenin çözeltideki denge konsantrasyonu (mol/L)

q_m: Tek tabaka kapasitesi (mol/g)

C_o: Çözeltideki adsorplanan maddenin doygunluk konsantrasyonu (mol/L)

q_e: Dengede adsorplayıcı yüzeyinde tutunan madde miktarı (mol/g)

k=g.exp(ΔH/RT) veya k=exp(E₁-E_L)/RT

q: entropi faktörü, E₁:adsorpsiyon ısı ve E_L: yoğunlaşma ısıdır.

Denklem lineer formda yeniden düzenlenirse;

$$\frac{C_e}{[(C_o - C_e)q_e]} = \frac{1}{kq_m} + \frac{k-1}{kq_m} \cdot \frac{C_e}{C_o} \quad (1.20)$$

şeklini alır. Buradan hareketle C_e/C_o - C_e/[(C_o - C_e)q_e] grafiği çizildiğinde eğimi (k-1)/kq_m olan ve kesim noktası 1/kq_m olan bir doğru elde edilir.

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısının uygun değerde olduğu) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir.

d) Polonyi denklemi

Basıncı P denge basıncına eşit olan, buhar fazının basıncı P^o olan adsorplanmış faza bir mol maddenin tersinir olarak aktarımı sırasındaki serbest entalpi değişimine eşit olan maksimum iş, Polonyi tarafından adsorpsiyon potansiyeli olarak tanımlanmış ve

$$\varepsilon = W = \Delta G = RT \ln (P/P^o) \quad (1.21)$$

şeklinde gösterilmiştir. Buhar yerine gazların adsorpsiyonu olduğunda P^o yerine P_kT², yani kritik basınç ile sıcaklığın karesinin çarpımı alınmaktadır. Basınçlar yerine derişimler alınarak

aynı eşitlik çözeltiden adsorpsiyon içinde kullanılabilir. Adsorplanan ve adsorplayıcı değişmedikçe Polonyi potansiyeli sıcaklıkla değişmemektedir.

e) Dubinin, Radushkevich, Kagner (DKR) denklemi

Dubinin ve Radushkevich, Polonyi karakteristik eğrisinin mikrogözenek hacimlerinin adsorpsiyon potansiyeline göre değişimini veren bir Gauss dağılımı olduğunu ileri sürmüşler ve bu eğrinin denklemini

$$V = V_{mi} \exp(-k\varepsilon^2 / \beta^2) = V_{mi} \exp[(-k / \beta^2) R^2 T^2 \ln^2(P^0/P)] \quad (1.22)$$

şeklinde yazmışlardır. Bu denklemin logaritması alınıp basitleştirmeler yapıldıktan sonra aşağıdaki eşitliklere geçilmiştir

$$\ln V = \ln V_{mi} - (B^2 / \beta) T^2 \ln^2 (P^0/P) \quad (1.23)$$

$$\ln V = \ln V_{mi} - D \ln^2 (P^0/P) \quad (1.24)$$

Buradaki $B = kR^2$ adsorplayıcıya bağlı bir sabiti, β adsorplanan maddeye bağlı bir sabiti, V_{mi} ise özgül mikrogözenek hacmini göstermektedir.

DKR eşitliği çözeltiler için aşağıdaki şekilde gibidir.

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (1.25)$$

$$E = 1/(2\beta)^{1/2} \quad (1.26)$$

E: ortalama serbest enerji (kJ/mol)

q_e : Dengede adsorplayıcı yüzeyinde tutunan madde miktarı (mol/g)

q_m : Adsorpsiyon kapasitesi (mol/g)

β : Absorbantın bir molü başına adsorpsiyon ortalama serbest enerjisi ile ilgili bir sabit (mol²/J²)

$$\varepsilon = RT \ln (1 + 1/C_e) \quad (1.27)$$

C_e : Adsorplanan maddenin çözeltideki denge konsantrasyonu (mol/L)

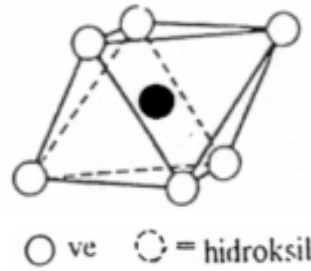
Bu eşitliğe göre $\ln q_e - \epsilon^2$ grafiğe geçirilirse eğimden β değeri, eksenin kesim noktalarından da q_m değeri hesaplanabilir.

1.2. Killerin Genel Yapıları

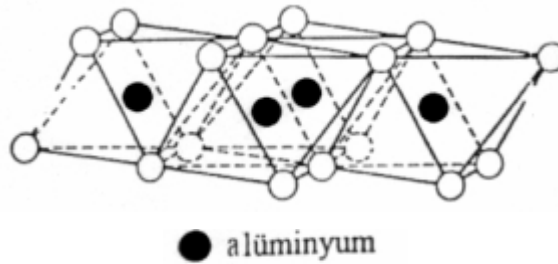
Her geçen gün geniş uygulama alanı bulan killer, endüstride 100 'ü aşkın alanda ham madde olarak kullanılmaktadır. Killer ya oluştukları yerde veya rüzgar ve su ile taşınarak başka yerlerde büyük yataklar halinde depolanmışlardır (Loungnan,1969).

Kullanım alanlarının hemen tümünde killerin adsorplanma gücü göz önüne alınmaktadır (Bozdoğan, 1990).

Killer hidratlaşmış alüminyum silikatlarıdır. Killer üzerinde yapılan çalışmalar sonucu birbirinden farklı iki yapısal birimin varlığı ortaya çıkmıştır. Bu iki birimin farklı oran ve doğrultularda birbirine geçmesi sonucu veya üst üste gelmesi ile kil mineralleri oluşmuştur.



Şekil 1.2. Brusit veya Alümina yapıtaşı.

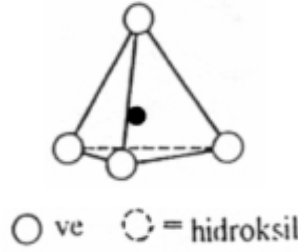


Şekil 1.3. Brusit veya Alümina sekizyüzlü tabakası.

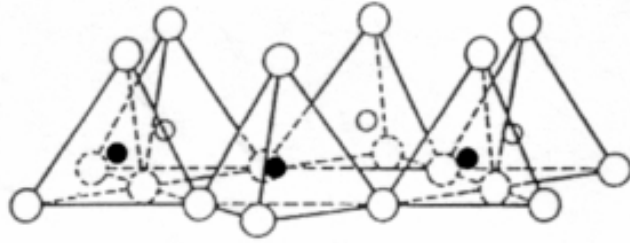
Şekil 1.2.'de görülen yapıtaşlarından birincisi, brusit veya alümina olarak adlandırılır. Merkezde Mg ve Al atomlarından birisini, köşelerde ise oksijen veya OH^- iyonlarını bulunduran bu yapı düzgün sekizyüzlü (oktahedral) 'dür.

Bu düzgün sekizyüzlüler bir araya gelerek (Şekil 1.3.'te görüldüğü gibi) merkez atomu Al ise $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ formülü ile gösterilen “gibsit” veya “alümina”, merkez atomu Mg ise $(\text{Mg}_3\text{OH})_6$ formülü ile gösterilen “brusit” tabakasını oluştururlar (Grim, 1962).

Diğer yapı birimi ise merkezde Si atomu, köşelerde O ve OH^- iyonlarını içeren düzgün dörtyüzlü (tetrahedral) 'dür. Bu düzgün dörtyüzlüler, altıgen biçiminde sıralanarak “silika” adı verilen ve bileşimi $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$ olan bir tabaka oluştururlar. Şekil 1.4.'te düzgün dörtyüzlü ve Şekil 1.5.'te silika tabakası gösterilmiştir. Yukarıda bahsettiğimiz dörtyüzlü ve sekizyüzlülerin oluşturduğu düzlemler farklı şekillerde üst üste gelerek kil minerallerini oluştururlar (Grim, 1962; 1968; Olphen, 1943).



Şekil 1.4. Düzgün dörtyüzlü yapıtaşı.



Şekil 1.5. Düzgün dörtyüzlü silika tabakası.

1.2.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması

Kil mineralleri aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır.

I. Kristalin olmayan (Amorf) kil mineralleri

A. Allofan

II. Kristalin kil mineralleri

A. İki tabakalı olanlar (1 Si tetrahedron ve 1 Al oktahedron)

1. Kaolinit grubu (Kaolinit, Nakrit)

2. Hallosit grubu (Hallosinit)

B. Üç tabakalı olanlar (2 Si tetrahedron ve 1 Al oktahedron)

1. Genişleyen kafes yapısına sahip olanlar (Montmorillonit, Vermikulit, Nontronit, Saponit)

2. Genişlemeyen kafes yapısına sahip olanlar illit grubu (illit)

C. Karışık tabakalı olanlar (farklı tipteki tabakaların üst üste dizilmesi) klorit grubu (Klorit)

D. Zincir strüktürüne sahip olanlar (Atapulkit, Sepiolit)

1.2.2. Sepiolit

Kimyasal formülü $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ olan sepiolit, hidratlı bir magnezyum silikat olup lifli yapıya sahiptir (Campelo and ark., 1968; Brauener and Preisinger, 1956). Merkez atomu Si olan O atomlarının oluşturduğu düzgün dörtyüzlü birim hücrenin yanındaki birim hücre ile iki O atomunu paylaşması sonucu piroksen zincirleri meydana gelir. Piroksen zincirleri her bir kenara düzenli aralıklarla eklenen düzgün dörtyüzlü silika tabakası ile birleşerek amfibol zincirlerini oluştururlar. Buradaki ardı ardına gelen SiO_4 birim hücreleri bir O atomunu paylaşarak iki tekli zinciri birleştirir. Çift zincir grupları da kristal içindeki Na^{+1} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} ve Al^{+3} iyonları ile bağlanırlar. Sepiolit yapısında üç piroksen zinciri birleşerek iki amfibol zinciri oluştururlar.

Her iki yapı da Si-O zincirleri birbirlerine bağlanarak O tabakalarını devam ettirirler (Nagy ve Bradley, 1955; Brauener ve Preisingeri, 1956). Bunlar, tabakaları birbirine bağlayan oktahedronlardaki hidroksiller ve magnezyumların tepelerinden oluşurlar.

Sepiolit yapısında üç farklı su bulunmaktadır. Bunlar; adsorplanmış su, kimyasal yapı suyu ve kristal yapı suyudur.

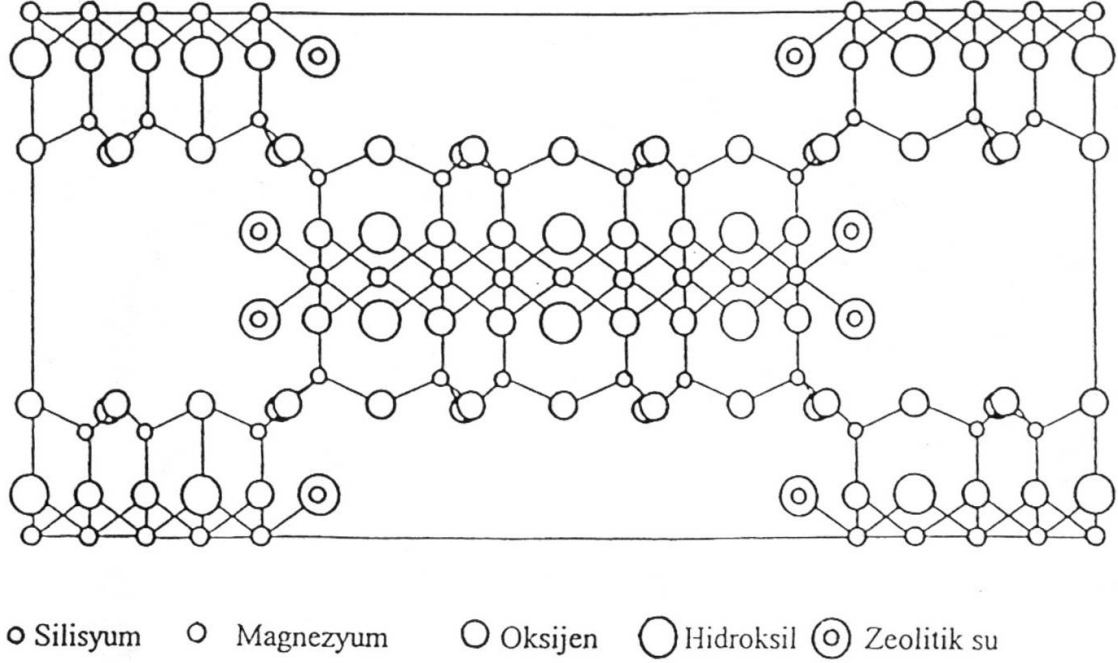
Adsorplanmış su, kristal yarıklarda yerleşmiştir. Kristal yapı suyu yada zeolitik su, örgüde silikat hücrelerine zayıf bir kuvvetle bağlanmış olan $-\text{OH}$ gruplarının protonlarla nötralleşmesi sonucu meydana gelen ve OH_2 şeklinde gösterilen sudur. Kimyasal yapı suyu ise tabakaların kenarlarında $-\text{OH}$ halinde bağlanan sudur.

Tetrahedral silika tabakalarını birbirine bağlayan oktahedral koordinasyon, magnezyum ve hidroksiller tarafından tamamlanırlar.

Sepiolitin yapısında bulunan Si^{+4} ve Mg^{+2} iyonları yerine Al^{+3} , Fe^{+2} ve alkali metal iyonları kısmen yerleştirilebilirler (Nagy ve Bradley, 1955). Sepiolitin yoğunluğu 2-2,1'dir.

Yaklaşık 5,3 Å'dan 11,5 Å' a kadar uzayan kanallar minerale yüksek bir adsorplanma kapasitesi ve moleküler elek yeteneği kazandırır.

Sepiolitin yapısı Şekil 1.6'da gösterilmektedir.



Şekil 1.6. Sepiolitin yapısı.

1.2.3. Sepiolitin yüzey asitliği

Kil mineralleri birer katı asit gibidir. Bu özellikleri mineral yüzeylerinin hem Brönsted hem de Lewis asitliği gösteren aktif merkezler içermesinden kaynaklanmaktadır. Yüzey asitliği; katalizörlerde, adsoplayıcılarda ve diğer katı yüzeylerinde fiziksel ve kimyasal etkileşimleri kontrol etmekte çok önemli bir yer tutmaktadır.

Brönsted' e göre proton veren asit alan ise bazdır. Lewis' e göre kimyasal tepkimelerde e^- çifti alan madde asit, veren ise bazdır. Bunlardan yola çıkılarak alüminyum silikatların Lewis asidi ve Brönsted asidi merkezleri bulundurması şu şekildedir: Örgüde üç değerlikli olan alüminyum dört değerlikli olan silisyum ile yer değiştirdiğinde normalde 6 koordinasyona sahip olan alüminyumun 4 koordinasyonu kabul etmeye zorlanması, yüzeyin bu noktalarında negatif yükün doğmasına sebep olur. Bu negatif yükler nötralleşmek üzere proton ve benzeri iyonları tutarlar. Proton bağlanmış olan bu merkezler dışarıya karşı asit gibi davranır. Yani bağlanmış olan protonu kolayca verebilir. Ancak bu ihtiyacı karşılayacak kationların veya suyun yokluğu alüminyum atomunun p orbitallerini doldurmak için bir çift

e^- bulmaya sevk eder. Bu şekilde alüminyum atomunun bulunduğu bölgeler ortaklanmamış elektron çiftine katılabilecek karakteri (Lewis asidi) taşırlar.

Alüminyum silikatların ısıtılma tabi tutulmaları sonucu yüzey asitliğinin değiştiği bilinmektedir. Sıcaklık derece derece artırıldıkça Brönsted asit merkezleri azalmakta, Lewis asit merkezleri artmaktadır. Alüminyum atomuna tutulmuş olan su moleküllerinin uzaklaşmasıyla, alüminyum üzerinde oktet boşlukları meydana gelmektedir. Bu da bölgede Lewis asit merkezlerinin artmasına neden olmaktadır.

Doğal sepiolit için yüzey asitliği, ısıtılma sıcaklığı 250°C ' ye kadar yükselirken biraz artmaktadır. Bu sıcaklıktan sonra kademeli bir azalma gözlenmektedir. Sıcaklık 300°C ' ye çıktığında yüzey asitliği büyük ölçüde düşmekte ve sıcaklık 500°C ' ye yükselmesiyle yüzey asitliği hemen hemen sabit kalmaktadır.

Sepiolit içinde bulunan değişebilen katyonlar, yüzeydeki su moleküllerini polarize ederek proton vermelerini kolaylaştırıldığından yüzey asitliğinin yükselmesine neden olmaktadır. Isıtılma sıcaklığı 250°C ' ye yükselirken adsorplanmış su moleküllerinin polarizasyonunu az da olsa engelleyen gözenek suyunun uzaklaşmasıyla yüzey asitliği bir miktar artmaktadır. Sıcaklık 300°C ' ye yükselirken polarize olmuş su molekülleri uzaklaştığından doğal sepiolit için yüzey asitliği %50 oranında düşmesine neden olmaktadır.

Mineralde geri kalan asitlik kristale kimyasal olarak bağlı olan su ve $-\text{OH}$ grupları (Brönsted asitliği) yanında kristal yüzeyindeki oktet boşluklarından (Lewis asitliği) kaynaklanmaktadır(Ceylan ve Sarıkaya, 1989).

1.2.4. Isıl ve kimyasal işlemlerin sepiolit için mineral yapısına etkileri

Sepiolit, yapısında değişik kimyasal konumlarda üç çeşit su molekülü içermektedir.

- Zeolitik su: Sepiolit yapısındaki kanal boşluklarında bulunan veya yüzeye hidrojen bağları ile bağlanmış su molekülleridir.
- Bağlı su: Sepiolit yapısındaki oktahedral tabakanın uç magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülleridir.
- Hidroksil suyu: Yapıda oktahedral tabakanın ortasında magnezyum koordinasyonunda yer alan hidroksil gruplarının bozunması sonucu oluşan su molekülleridir (yapı suyu).

Mineralin yapısında farklı konumlarda yer alan su moleküllerinin çıkışı sıcaklık ile değişim göstermektedir. Su kaybının büyük bir kısmını zeolitik su oluşturur. 110°C 'da 3 gün

süreyle sepiolitin tutulmasıyla kanalların adsorplandığı su molekülleri yüzeyden uzaklaştırılabilir. Bağlı suyu bir kısmı yapıyı 450 °C’ da terk ederken tamamının uzaklaştırılması için 550-600 °C’ a kadar ısıtma işleminin yapılması gerekmektedir. Yapı suyunun (hidroksil grupları) uzaklaşması ise 850 °C’ a kadar ısıtma işlemi yapılmasıyla olmaktadır. Suyun uzaklaşması sırasında kanallarda bozulma oluşurken fizikokimyasal özelliklerinde, yüzey alanı değerinde ve gözenek yapısında da değişiklikler meydana gelir. Eskişehir bölgesindeki sepiolitin yüzey alanı; 200-400 m²/g’ dır. Zeolitik suyun uzaklaşması, kanallarda tabaka halinde bulunan suyun ayrılması şeklinde olduğu için sepiolitin birim kütleye karşı gelen yüzey alanında ve porozitesinde artışa neden olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ise; yapıya bağlı olan su moleküllerinin uzaklaştırılması söz konusudur. Bu moleküllerin yapıdan kopararak uzaklaştırılması ile kristal yapıda bozulma ve çökmeler oluşmaktadır. Artan sıcaklık ile mineralin yüzey alan değerinde önemli azalma meydana gelmektedir. Isıl işlem sırasında sepiolitin etkilenme boyutu, yapısındaki su ve hidroksil gruplarının miktarı ve yerleşimine bağlıdır.

Sepiolitin asit ön işlemi mineralin saflaştırılmasına yol açarken yapısal değişimlere de neden olmaktadır. Mineralin asit ön aktivasyonu kristal yapıda ve gözenek dağılımında iyileşmeye neden olmaktadır. Asit işlemi kristal yapıda özellikle magnezyum ve magnezyuma bağlı bazı grupların uzaklaşmasına yol açmaktadır. Asitle muamele gözenek yapısında ön iyileşme yaparak yüzey alan değerinde artış sağlamaktadır. Diğer taraftan asit derişimi ile yüzey alan değerinde azalma meydana gelmektedir.

1.2.5. Sepiolitin kullanım alanları

Sepiolit su veya diğer sıvılarla, düşük derişimlerde yüksek viskoziteli süspansiyonlar oluşturmaktadır. Sepiolitten yapılan süspansiyonlar kıvamlaştırıcı özellik gösterdiğinden kozmetik, yapıştırıcı ve gübre süspansiyonlarında kıvamlaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Petrol sondajlarında çamur malzemesi olarak kullanılmaktadır. Tarım endüstrisinde tohum kaplama, eczacılıkta bağlayıcı özelliğinden dolayı tablet olarak, kağıt, filtre ve duvar kağıdı üretiminde, tuğla ve seramik üretiminde kullanılmaktadır.

İlerleyen teknoloji ile yüksek iç yüzey alanına sahip katılara olan gereksinim nedeniyle doğal gözenekli malzemelerin adsorbent ve katalizör olarak kullanılmalarının incelenmesinde son yıllarda büyük artış olmuştur. Sahip olduğu yüksek yüzey alan ve kanallı

yapısından dolayı sepiolitın adsorplama kapasitesi diğer killere göre daha büyüktür. Genel olarak sepiolitın başlıca adsorptif kullanım alanları ise şunlardır:

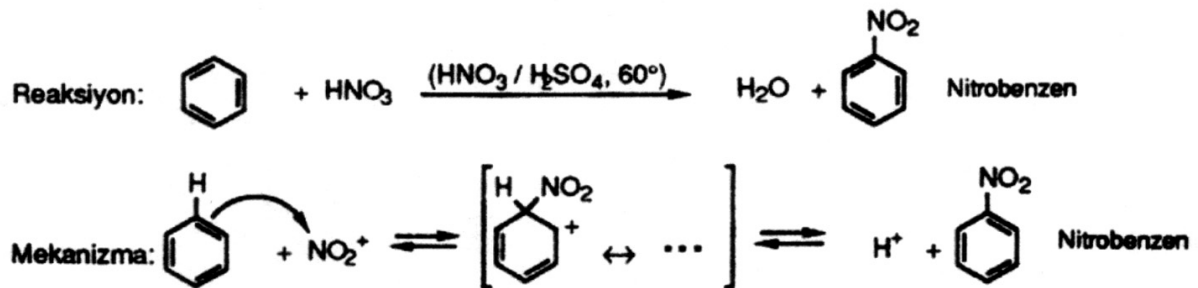
- a) Atık su arıtma tesislerinde,
- b) Deterjan ve temizlik malzemelerinde,
- c) Karbonsuz kopya kağıtları ve sigara filtrelerinde,
- d) Madeni esaslı yağlar, nebati yağlar ve parafinlerin rafinasyonunda,
- e) Gastrointestinal sistemle ilgili ilaçlarda toksin ve bakteri emici formülasyonlarda,
- f) Tarım ve böcek ilaçları taşıyıcısı,
- g) Koku giderme ajanı olarak kullanılmaktadır.

Lifsi yapısı, yüksek yüzey alanı ve mekanik dayanımından dolayı son yıllarda sepiolit granülleri katalizör desteği olarak smektit ve kaolin grubu minerallere kıyasla tercih edilmektedir. Hidrojenasyon, desulfürizasyon, denitrojenasyon, demetilizasyon, etanolden butadien ve metanolden hidrokarbon eldesi gibi birçok katalitik proseste Co, Ni, Fe, Cu, Mo, W, Al, Pb ve Mg' un katalitik taşıyıcısı olarak kullanılmaktadır.

1.3. Nitroaromatik Bileşikler

Nitroaromatik bileşikler, yani nitroarenler “ $-\text{NO}_2$ ”nitro grubunun doğrudan aromatik halkaya bağlı olduğu bileşiklerdir. Bunlar, endüstride önemli olan ve genellikle değişik oranlı nitrik asit + sülfirik asit karışımıyla gerçekleştirilen “doğrudan nitrolama” reaksiyonlarıyla elde edilirler. Nitroarenlerin dolaylı elde ediliş yolları da vardır, ancak bunlar çok sınırlıdır.

Aromatik nitrolama reaksiyonunun mekanizmasında nitronyum katyonu elektrophil olarak etkir. Nitronyum katyonu “ NO_2^+ ”nitrolama reaksiyonunun temel ögesidir. Buna göre benzenin nitrolanması Şekil 1.7.' deki gibidir:

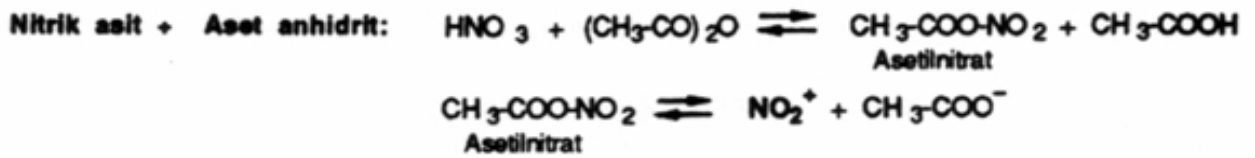
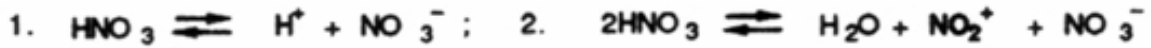


Şekil 1.7. Benzenin Nitrolanma Reaksiyonu ve Mekanizması.

1.3.1. Nitronyum katyonunun oluşma yolları

Nitronyum katyonu, nitrik asidin ayrışmasıyla; nitrik asit + sülfirek asidin ayrışmasıyla; nitrik asit + asetanhidritten oluşan asetilnitratın ayrılmasıyla ve katı bir madde olan nitronyum tetraflüoroboratın ayrılmasıyla meydana gelir.

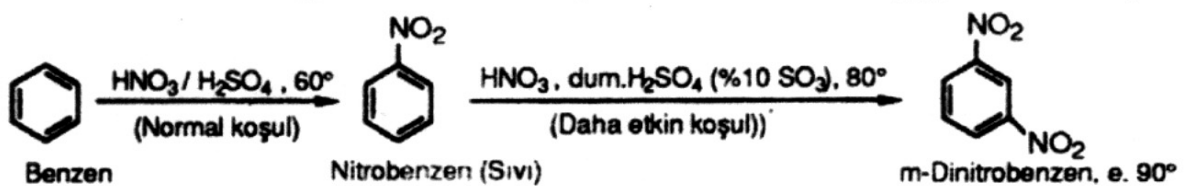
Nitrik asidin iki ayrışma şekli:



şekil 1.8. Nitronyum katyonunun oluşması.

Nitrik asit yalnız başına fenol, anilin gibi etkin bileşiklerin nitrolanmasında kullanılabilir. Nitrik asit/ sülfirek asit karışımı en çok kullanılan nitrolama aracıdır; nitrik asit ve/veya sülfirek asit derişik veya dumanlı olarak ve de farklı derişimlerde hazırlanabilir. Dumanlı nitrik asit, derişik nitrik asit içinde NO_2 çözölerek hazırlanır; dumanlı sülfirek asit ise derişik sülfirek asit içinde SO_3 çözölerek hazırlanır. Böylece, dumanlı nitrik asit içindeki NO_2 oranı ve dumanlı sülfirek asit içindeki SO_3 oranı ayarlanarak karışımdaki nitronyum katyonunun derişimi, dolayısıyla nitrolama gücü değiştirilebilir. Aromatik halkanın aktive olduğu durumlarda etkinliği az; deaktive olduğu durumlarda ise etkinliği çok nitrolama araçları kullanılmalıdır.

1, 3-Dinitrobenzen (m-Dinitrobenzen) aşağıdaki şekilde elde edilir:



şekil 1.9. 1,3-Dinitrobenzenin elde edilişi.

1.3.2. Nitroaromatik bileşiklerin özellikleri

Nitrobenzen, acı badem kokulu, sudan ağır ve suda çözünmeyen bir sıvıdır. Saf halde açık sarı renklidir ve higroskopiktir. Polar çözücü olarak ve sentezlerde kullanılır. Özellikle susuz $AlCl_3$ ü çözdüğü için Friedel – Crafts reaksiyonlarında çözücü olarak kullanılabilir. Buharları zehirlidir, zamanla kandaki hemoglobinin bileşimini ve fonksiyonunu bozar. İş yerlerinde çözücü olarak kullanılması yasaklanmıştır.

İki süstitüentli nitro- bileşiklerinde orto- izomerin erime noktası en düşük, para izomerinki ise erime noktası yüksektir; katı olan nitro- bileşikleri alkolden güzel kristallenirler ve kesin erime noktaları vardır.

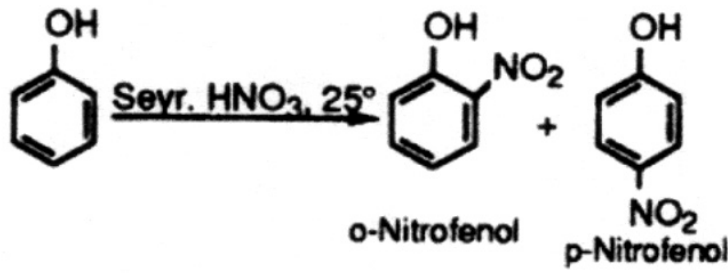
1.4. Fenoller

Fenoller, hidroksiaren veya arenoldür, ama aril alkol değildirler. Çünkü fenollerin özellikleri, elde edilış yöntemleri ve reaksiyonları alkollere hiç benzemez. Küçük molekülü fenollerin erime noktaları düşüktür. Suda biraz çözünürler. Büyük molekülü olanların erime noktaları yüksektir ve suda çözünmezler; ama hepsi organik çözücülerde çözünürler. pK_a 'ları 10 dolayında olan zayıf asittirler. Asitlik dereceleri alkoller ($pK_a \sim 16$) ile karboksilli asitler ($pK_a \sim 5$) arasındadır. Fenoller suda çözünmese bile NaOH ile tuz oluşturabilirler. Bu tuzlar suda çözünür ve hidroliz olarak bazik reaksiyon gösterirler.

Nitrofenollerin asitliğı fenolden yüksektir. o- ve p- durumlarında rezonans ve indüktif etki birlikte etkili olduğundan, bunları asitliğı yüksektir; m- nitro asitliğı daha azdır.

1.4.1. Fenolün nitrolanması

Seyreltik asitle oda sıcaklığında olur, o-nitrofenol ve p-nitrofenol karışımı meydana gelir. Bu karışıma su buharı damıtması uygulanarak birbirinden ayrılabilir. o-Nitrofenol (2-nitrofenol) su buharıyla sürüklenir ve geride p-nitrofenol (4-nitrofenol) kalır.

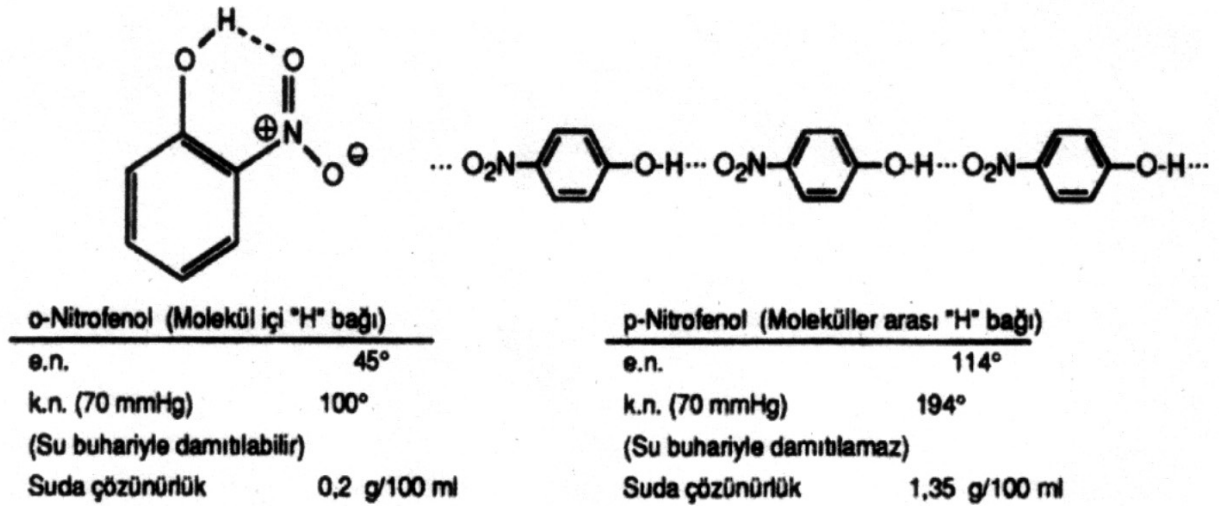


Şekil 1.10. Fenolün nitrolanması.

1.4.2. Fenollerin ve o- ve p-nitrofenollerin özellikleri

Fenoller, alkollerden daha polar bileşiklerdir, moleküller arasında güçlü hidrojen bağları yaparlar. Kaynama noktaları alkollerden yüksektir ve suda daha çok çözünürler. Daha güçlü asittirler.

o-Nitrofenol molekül içi H bağı yapar; p-nitrofenol ise moleküller arası H bağı yapar ve bu fiziksel özelliklerine yansır. Şekil 1.11.' de o- nitrofenol ve p- nitrofenolün hidrojen bağlı yapıları ve bazı özellikleri verilmiştir.



Şekil 1.11. Fenollerin özellikleri.

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Organik maddelerin adsorpsiyonu mineralin yüzeyindeki oksit grupları ve miktarlarına büyük oranda bağlıdır. Adsorbe eden maddenin yüzeyinde fenolik, hidroksil, karbonil ve karboksilik asit gibi asidik fonksiyonel grupların bulunması fenolik bileşiklerin adsorpsiyonunu etkilemektedir. Aynı zamanda bazik fonksiyonel gruplar da adsorpsiyonu etkiler (Subramani, 2002).

Cooney (1999), dissosiye olan maddelerin dissosiye olmayanlara göre daha zayıf olarak adsorbe olduklarını belirtmiştir. Bu genelleme apolar maddelerin daha büyük adsorpsiyon kapasitesinde sahip olacağı şekilde belirtilebilir. Bu durumun, adsorbe olacak maddenin çözeltide kalmak yerine adsorbentin yüzeyinde tutulmaya meyil göstermesine katkısı olur. Aynı araştırmacı, adsorbe olan maddelerin molekül ağırlığı arttıkça genellikle adsorpsiyonunda arttığını ortaya koymuştur. Organik bileşiklerin adsorpsiyonuyla yapılan genellemelerden biri de aromatik bileşiklerin benzer molekül boyutlu alifatik bileşiklerden daha fazla adsorbe olduğudur. Yine, dallanmış zincirli moleküller de düz zincirli organik moleküllere göre daha fazla adsorbe olmaktadır. İkili ve üçlü karbon bağı içeren organik bileşikler tek karbon bağı içeren organik bileşiklerde daha iyi adsorbe olurlar (LaGrega ve ark., 1994). Ayrıca, adsorbe olan maddenin çözünürlüğü de önemli bir faktördür. Düşük çözünürlükte, adsorbe eden madde ile çözünen arasındaki adsorpsiyon kapasitesi daha büyük olur. Bu durum adsorbe olan madde ile adsorbentin yüzey molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinin solvent-çözünen arasındaki çekim kuvvetlerinden büyük olmasından ileri gelir.

Adsorpsiyonu belirlemede önemli bir faktör çözeltinin pH'sıdır. Genellikle, asidik türler düşük pH'da daha iyi, bazik türler ise yüksek pH'da daha iyi adsorbe olur. Ward ve Getzen (1970), her adsorbe olan madde için $pH=pK_a$ olduğu noktada maksimum adsorpsiyon olduğunu belirlemişlerdir.

Johnston ve ark.(2002), 4,6-dinitro-o-krezol ve 4,6-dinitro-2-sec-butylfenol bileşiklerinin smektit kili üzerindeki adsorpsiyonunu FTIR ve HPLC kullanarak saptamışlardır. Smektit yüzeylerine bu maddelerin tutunmasında, kilin siloksan yüzeyleriyle Van der Waals etkileşimleri ile değişebilen katyonlarla etkileşiminin önemli olduğu belirtilmiştir.

Michalkova ve ark.(2005), kaolinit grubu bir kil olan ve yapısında tetrahedral ve oktahedral yüzeyler bulunan dickit kili yüzeyinde 2,4-dinitrotoluenin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Bu çalışmalarda 2,4-dinitrotoluenin tetrahedral kil tabakalarıyla etkileşimleri

sonucu oluşan adsorpsiyon enerjisi -6.5 kcal/mol, aynı maddenin kilin oktahedral tabakalarındaki etkileşimiyle ilgili enerjisini -17.7 kcal/mol olarak bulmuşlardır.

Ersoy ve Çelik (2004), doğal zeolit ve organo-zeolitle anilin ve nitrobenzen gibi noniyonik organik kirliliklerin adsorpsiyon mekanizmasını incelemişlerdir. Batch yöntemiyle yaptıkları ilk denemede doğal zeolitin yüzeyinde anilin ve nitrobenzenin çok düşük miktarlarda adsorbe olduğunu, ancak yüzeyi heksadesiltrimetil amonyum (HDTMA) ile değiştirilen modifiye zeolitlerde önemli oranda adsorpsiyon olduğunu belirlemişlerdir. Denemeler sonucu anilin ve nitrobenzenin organo-zeolitin 1 gramını tarafından adsorbe edilen miktarları sırasıyla 2.36 ve 3.25 mg olarak saptanmıştır.

Johnston ve ark.(2001), smektit kilinde 1,3- ve 1,4-dinitrobenzen, 1,3,4-trinitrobenzen, dinitro-o-kresol, 6-sec-butil-2,4-dinitrofenol bileşiklerinin adsorpsiyon mekanizmasını FTIR ve HPLC metotları kullanarak incelemişlerdir. HPLC ve FTIR ile elde ettikleri veriler arasında direk bir ilişki kuran kantitatif bir metot saptamışlardır. Bu adsorpsiyon işleminin Freundlich izotermine uygunluğu araştırılıp bu izotermle ilgili sabitler saptanmıştır. Nitroaromatik bileşiklerin adsorpsiyonunun bileşikteki nitro gruplarının sayısı, konumu, sterik etki ve bileşikte bulunan diğer gruplara büyük oranda bağlı olduğu belirlenmiştir. 1,3,5-trinitrobenzenin smektit üzerinde adsorpsiyonunda değişebilen katyonların etkin olduğu saptanmıştır. Çünkü değişebilen katyonlar $-NO_2$ gruplarının titreşim şiddetini pozisyonunu önemli oranda etkilemektedir.

Sheng ve ark. (2002), sulu çözeltilerde smektit killeriyle nitroaromatik bileşiklerin adsorpsiyonunu etkileyen faktörleri tespit etmişlerdir. Bu incelemede farklı yük yoğunluğu olan iki smektit kili ve molekül boyutları farklı, yapıları birbirine benzeyen iki nitrofenol herbisit kullanılmıştır. Smektit killeri ve dinitrofenol herbisitler arasındaki etkileşimleri belirlemek için FTIR ve XRD kullanılmıştır.

Li ve ark. (2004), potasyum ve kalsiyum ile doyurulmuş smektit killeri tarafından sulu çözeltilerden 1,3-dinitrobenzen, 1,4-dinitrobenzen ve 1,3,5-trinitrobenzenin adsorpsiyon izotermelerini 4-37 °C arasındaki çeşitli sıcaklıklarda ölçmüşlerdir. Molar diferansiyel adsorpsiyon entalpilerini hesaplamak için sıcaklığa bağlı adsorpsiyon izotermi kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemi hidratlı kil yüzeyi ile sulu fazdan uzaklaştırılan maddenin etkileşiminden ibarettir. Bu durumda hidrasyon entalpisi değişik sıcaklıklarda ölçülen çözünürlük verilerinden hesaplanabilir. Nitroaromatik bileşiklerin kil yüzeyinde etkileşim entalpisi, gözlenen adsorpsiyon entalpisinden maddenin kısmi dehidrasyon entalpisi çıkarılarak bulunmuştur. Bu etkileşim entalpilerininide, adsorbe olan madde ve kil mineralleri arasındaki etkileşimleri aydınlatmak için ipuçları elde etmek amacıyla tayin etmişlerdir.

Weissmahr ve ark. (1997), sulu çözeltilerde kil mineralleriyle bazı nitroaromatik bileşiklerin $n-\pi$ elektron donör-akseptör etkileşimleri için spektroskopik bir delil rapor etmişlerdir. 1,3-dinitrobenzen ve trinitrobenzenin adsorpsiyonu ^{13}C –nükleer magnetik rezonans (NMR), FTIR, UV spektroskopisi ve X-ışını diffraksiyonu (XRD) ile incelemişlerdir. Bu inceleme sulu çözeltilerde kil yüzeyleriyle organik kirlilik oluşturan maddelerin etkileşimlerinin spektroskopik metodlarla araştırıp adsorpsiyonun etkileşim mekanizmasını göstermektedir. Killerde bulunan siloksan gruplarının oksijenleri ile nitroaromatik bileşikler arasında; kil elektron vererek bileşik ise elektron alarak bir etkileşim gösterdikleri belirtilmiştir.

Haderlein ve Schwarzenbach (1993), özellikle kaolinit grubu mineral yüzeyleri üzerine bir çok nitroaromatik bileşiğin adsorpsiyonunu incelediler. Sonuçlar nitroaromatik bileşiklerle kaolinitin negatif yüklü siloksan yüzeyleri arasında tersinir bir etkileşim olduğunu göstermiştir. Bu etkileşim sonucu olan adsorpsiyonun şiddeti bileşiğin yapısına ve siloksan yüzeyinde adsorbe olan katyonun tipine bağlıdır. Mineralde, Li^+ , Na^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Al^{+3} gibi kuvvetle hidratize olan katyonlar olduğunda çok önemli miktarda nitroaromatik bileşiğin adsorbe olmadığı, NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ gibi daha az hidratize olan katyonlarla adsorpsiyonun arttığı, yani katyonun hidrasyon enerjisi azaldıkça adsorpsiyonun arttığı belirlenmiştir. Nitroaromatik bileşikler killerin yüzeyinde adsorbe olurken, bu bileşikle kilin siloksan yüzeylerindeki oksijenler arasında bir elektron donör-akseptör (EDA) kompleksi oluştuğunu belirtmişlerdir.

Body ve ark. (2001), topraklarda nitroaromatik bileşiklerin taşınma potansiyellerini anlayabilmek için K-smektit kili tarafından para- ve meta- süstitüe nitrobenzen bileşiklerinin bir kısmının adsorpsiyonunu ölçtüler. Adsorpsiyon izotermlerinin, Freundlich izotermine uyduğunu belirleyip Freundlich adsorpsiyon sabitini Hammet süstitüent sabitiyle korele etmişlerdir. Bu korelasyon ve saptadıkları pozitif reaksiyon sabiti adsorpsiyon reaksiyonunda etkinliğin süstitüentlerin elektron çekiminden ileri geldiğini göstermektedir. Bununla birlikte, yapılan kuantum hesapları, donör-akseptör ilişkisini açıklayan aromatik halkadaki elektron yoğunluğuyla Hammet sabiti arasında herhangi bir sistematik ilişki ortaya çıkarmamıştır. Yapısında birden fazla nitro grubu içeren nitroaromatik bileşiklerle smektit kilinin etkileşiminde, normal kil aromatik bileşik etkileşimi yanında, ikinci ilave $-\text{NO}_2$ grubu ile kilin iç tabakalarında bulunan katyonlarla arasında da etkileşimler olduğu görülmüştür. Bu tür bileşiklerde adsorpsiyon miktarı bileşiğin suda çözülme miktarına ve mineralin tabakaları içindeki katyonlarla kompleks yapabilme yeteneğine bağlı olarak artıp azalmaktadır.

Furuya ve ark. (1997), kloro- ve nitrofenol bileşikleri ile granular aktif karbon arasındaki etkileşimleri inceleyip Freundlich izotermi kullanarak organik bileşiklerle adsorbent arasındaki etkileşimleri açıklamışlardır. Freundlich denkleminde bulunan sabit ile fenolik bileşikler için moleküler orbital teorisinden hesaplanan elektron yük yoğunluğu arasında ters doğrusal bir ilişki belirlenmiştir.

Zhang ve ark. (1990), seyreltik sulu çözeltilerden bazı organik bileşiklerin sodyum ve kalsiyumla doyurulmuş montmorillonit üzerine adsorpsiyonunu belirlemişlerdir. Farklı konsantrasyonlarda yapılan çalışmalarda işaretli ^{14}C izotopu kullanılmıştır. Her konsantrasyonda her bir bileşiğin adsorpsiyon ısısı da tayin edilmiştir. Bu organik bileşiklerin kille etkileşim reaksiyonlarının ekzotermik veya endotermik olup olmadıkları belirlenmiştir. Ekzotermik etkileşimlerde organik molekülle montmorillonit yüzeyi arasında özel bir bağ olduğu, endotermik adsorpsiyon reaksiyonunda ise bu tür bağın olmadığı gösterilmiştir.

Ten Hulseher ve Cornelisson (1996), organik kirlilik oluşturan bazı maddelerin adsorpsiyon kinetiği üzerine sıcaklığın etkisini saptamışlardır. Deneyler sonucu, çoğu organik bileşiklerin adsorpsiyonunun sıcaklıkla azaldığı belirlenmiştir. Zaman zaman sıcaklık artışıyla adsorpsiyon arttığı veya değişmediği durumlar da gözlenmiştir. Sıcaklıkla desorpsiyon hızlarını da belirlemişlerdir. Hem adsorpsiyon hem de desorpsiyon için aktivasyon enerjileri saptanmıştır.

Mader ve ark. (1997), bir seri polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve klorbenzenlerin kolon kromatografisi kullanılarak Al_2O_3 ve Fe_2O_3 gibi saf mineral oksitleri üzerindeki adsorpsiyon denge katsayılarını belirlemişlerdir. Bu katsayıları saptarken adsorbentlerin yüzeyi dikkate alınmamıştır. Yapılan çalışmalar, noniyonik ve hidrofobik organik kimyasalların adsorpsiyonunda mineral yüzeyinin tipinin önemli olduğunu göstermiştir. Her iki mineralde de, polisiklik aromatik hidrokarbonların adsorpsiyon izotermlerinin doğrusal olduğu ve adsorpsiyonun tersinir olduğu ve adsorpsiyon entalpilerinin negatif olduğu saptanmıştır.

Gorb ve ark. (2000), aktif kil minerallerinden olan montmorillonitin kısmen hidratlı basal yüzeyleriyle nitroaromatik bileşiklerin etkileşimini kuantum-kimyasal açıdan incelemişlerdir. Bu incelemeler yapılırken birkaç temel durum dikkate alınmıştır. İlk durum, bu mineralin basal yüzeyinde bir yoğunlaşma olduğu şeklindeki modeldir. Kil minerallerinin basal yüzeyinin hidrasyonu ile ilgili incelemeler yapılması amaçlanmıştır. Bunların hepsini gerçekleştirmek için mineral yüzeyindeki değişebilen katyon olan Na^+ ile belirli miktardaki su moleküllerinin etkileşimi hesaplanmış, en sonda da nitrobenzen molekülüyle bu hidratlı yüzeyin etkileşimi incelenmiştir.

Li ve ark. (2003), iki farklı smektit kili ve bu killerin humik asitle yaptığı kompleksleri adsorbent olarak kullanmışlardır. Ca^{+2} ve K^{+} ile doyurulan smektitler ve humik asit-smektit kompleksleri tarafından sulu çözeltiden 4,6-dinitro-o-krezol ve diklorfenilin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi batch-denge metoduyla ölçülmüştür. Bu kimyasal maddelerin adsorpsiyon ve desorpsiyonuna humik asit ve değişebilen katyonların etkisi değerlendirilmiştir. Bu araştırmanın sonucu toprakta kil minerali bulunması; organik maddeyle kompleks durumu dahil, belli pestisitlerin alıkonmasında önemli bir rol oynayabileceğini göstermektedir.

Jaynes ve Body (1991), farklı organik katyonlarla anorganik katyonların yer değiştirmesiyle oluşan çeşitli organo-kil kompleksleri tarafından sudan hidrofobik organik kirliliklerin adsorpsiyon ile uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Çalışmalarında trimetilfenil amonyum kullanarak organo kil kompleksleri hazırlamışlardır. Bu komplekslerin sulu çözeltiden çeşitli aromatik hidrokarbonları uzaklaştırmaları adsorpsiyon izotermi kullanılarak değerlendirilmiştir. Çalışmanın sonuçları adsorpsiyonun çok büyük olasılıkla siloksan yüzeylerinde olduğunu ve bu yüzeylerinde hidrofobik yapıda olduğunu göstermektedir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

1. Elektronik terazi (Shimadzu)
2. Elek (400 mesh)
3. pH metre (Jenway)
4. Santrifüj (Hettich)
5. Etüv (Philip Harris)
6. Süzgeç kağıdı (mavi band)
7. Plastik kutular
8. Fırın
9. UV spektroskopisi (Shimadzu)
10. Cam malzemeler (pipet, balon joje, mezür, erlen, beher, cam tüpler)

3.1.2. Kullanılan kimyasal malzemeler

1. 2-Nitrofenol ($C_6H_5NO_3$, $M=139.11$ g/mol, E.N= $44^{\circ}C$, Merck)
2. 1,3-dinitrobenzen ($C_6H_4 N_2O_4$ $M=168.11$ g/mol, E.N= $89^{\circ}C$, Merck)
3. NaOH çözeltisi (0.1 N)
4. HNO_3 çözeltisi (0.1 N)

3.1.3. Adsorplayıcı madde

1.Sepiolit(Eskişehir)

Çizelge 3.1 Eskişehir sepiolitinin kimyasal analiz sonuçları

Bileşenler	SiO ₂	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	diğerleri	kütle kaybı
%	60	25.4	0.6	0.04	0.3	0.88	13.5

3.2. Yöntem

Kil minerali (sepiolit) önce etüvde 100 °C’ de 24 saat bekletilerek kurutulduktan sonra değirmende öğütülerek 400 mesh (0.038mm)’ lik elekten geçirildi.

Killer üzerinde adsorplanması beklenen adsorbat maddeler; 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenol’ dür. Bu maddeleri çözmek için saf su kullanılmıştır. Bu çözeltilerden 1,3-dinitrobenzen’ den 0.5, 0.4, 0.3, 0.2 ve 0.1 milimolarlık beş farklı konsantrasyonda çözeltiler hazırlandı. 2-nitrofenol’den 0.5, 0.25, 0.125, 0.0625 ve 0.025 milimolarlık beş farklı konsantrasyonda çözeltiler hazırlandı.

Adsorbat olarak hazırlanan çözeltilerin pH’ları 2,5,7,10 ve 12 olarak ayarlandı ve her bir konsantrasyondan 10’ar ml alınarak 0.05g tartılan doğal sepiolit ile karıştırıldı. 24 saat bekletildikten sonra santrifüj edildi ve süzüldü. Süzüntüler alındı ve UV spektroskopisi ile kantitatif tayinleri yapıldı. Tayinler 1,3-dinitrobenzen için 240 nm, 2-nitrofenol için 280 nm dalga boyunda absorbans ölçülerek yapıldı. Her iki maddenin bilinen derişimlerdeki çözeltilerinin absorbans değerleri belirlenerek standart grafikler çizildi. Bu grafiklerden yararlanarak adsorpsiyon sonucu çözeltide kalan madde miktarları saptandı. Başlangıçtaki miktardan elde edilen değer çıkarılarak adsorbe edilen madde miktarları belirlendi.

Adsorbat olarak hazırladığımız çözeltilerden 10’ ar ml alınarak 0.05 g doğal sepiolit ile karıştırıldı. 40 °C sıcaklıktaki fırında 24 saat bekletildikten sonra santrifüj edildi ve süzüldü. Aynı işlemler 50 °C ve 60 °C sıcaklık içinde yapıldı. Süzüntülerin UV spektroskopisi ile kantitatif tayinleri yapıldı.

Kil mineralinin yüzeyini asitle değiştirmek amacıyla 5g doğal sepiolit alındı ve 100 ml 1N HNO₃ eklenerek magnetik karıştırıcı ile 5 saat karıştırıldıktan sonra süzüldü. Destile su ile 10 kez yıkandı.100 °C’ de kurutuldu. Kil mineralinini yüzeyi bazla değiştirilmek amacıyla 5 g aynı kilden alındı. 100 ml 1N NaOH eklenerek magnetik karıştırıcı ile 5 saat karıştırıldıktan sonra süzüldü. Destile su ile 10 kez yıkandı ve 100 °C’ de kurutuldu. Yüzeyleri değişmiş killer 400 mesh’ lik elekten geçirildi ve adsorpsiyon için hazırlandı. Daha sonra 5 g tartılan kil fırında 300 °C’de 24 saat bekletildi. 400 mesh’ lik elekten geçirildi adsorpsiyon için hazırlandı.

Asitli kil, bazlı kil ve 300 °C’de bekletilmiş kil mineralleri için 1,3-dinitrobenzen çözeltisi 0.1, 0.08, 0.06, 0.04, 0.02 milimolar olmak üzere seyreltildi. Hazırlanan çözeltilerin (1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenol) her bir konsantrasyonu için 0.03 mg sepiolit (asitli, bazlı, bekletilmiş) tartıldı ve 10’ar ml çözelti ile karıştırıldı. Çözeltilerin pH’ ları 2, 5, 7 ,10 ve 12

olmak üzere ayarlandı. 24 saat bekletildikten sonra santrifüj edildi ve süzüldü. Süzüntülerin kantitatif tayinleri UV spektroskopisi ile yapıldı.

Asitli kil, bazlı kil ve 300 °C bekletilmiş kil minerallerinden 0.03 g alınarak 10'ar ml absorbat çözeltileri ile karıştırıldı. 40 °C ısı ile muamele edilmiş fırında 24 saat bekletildi ve santrifüj edildi. Süzüntülerin kantitatif tayinleri UV spektroskopisi ile yapıldı. Aynı işlemler 50 °C ve 60 °C sıcaklık içinde yapıldı.

3.2.1. Katyon değiştirme kapasitesi

Belirlenmesi: Bu yöntem metilen mavisinin tanecikler üzerinde adsorpsiyonuna dayanmaktadır. Bu amaçla kapalı formülü $C_6H_{18}ClN_3S$ ve M.A= 319.87 g/mol olan metilen mavisinin suyla 100 ppm lik çözeltisi hazırlandı. 30 mg sepiolit örneği 50 ml saf su ile homojen bir şekilde karıştırıldı. Süspansiyonun pH' sı HNO_3 eklenerek 2.5-3.8 arasına ayarlandı. Bu süspansiyonun üzerine 100 ppm lik metilen mavisi çözeltisinden 0.1' er ml eklenerek karıştırıldı. Cam bir çubuk yardımıyla süzgeç kağıdına süspansiyondan bir damla damlatıldı. Açık mavi hale arandı. Harcanan metilen mavisi kullanılarak aşağıdaki formüle göre katyon değiştirme kapasiteleri hesaplandı.

$$KDK = E.V/W \text{ (meq/ 100g)} \quad (3.28)$$

V: Harcanan metilen mavisi miktarı

E: Metilen mavisinin derişimi

W: Alınan kil miktarı, g

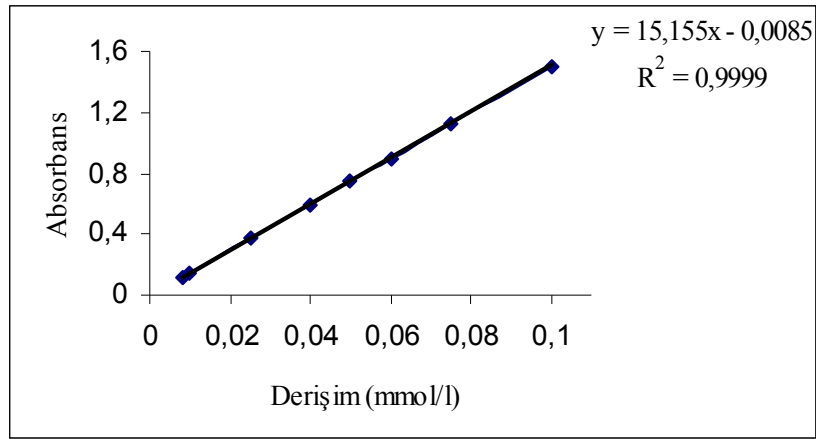
Çizelge 3.2. Killerin katyon değiştirme kapasitesi değerleri

Kullanılan kil	KDK (meq/ 100g)
Doğal sepiolit	7.88
Asitli sepiolit	9.85
Bazlı sepiolit	7.98
Isı ile muamele edilmiş sepiolit	15.00

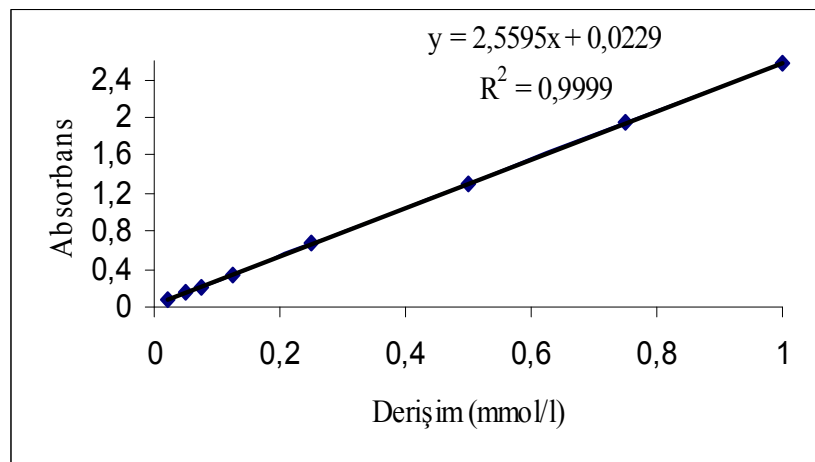
4. BULGULAR

4.1. Çalışma Grafikleri

1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün farklı konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanarak UV spektrofotometresi ile absorbans değerleri bulunmuş ve elde edilen değerlerden standart grafikler çizilmiştir. Çizilen bu grafikler Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de gösterilmektedir. Bu standart grafiklerden ve elde edilen doğru denklemlerinden yararlanarak çözeltide adsorpsiyondan sonra kalan madde miktarları belirlenmiştir. Başlangıç derişiminden bu değerler çıkarılarak adsorbe olan madde miktarları saptanmıştır.



Şekil 4.1. 1,3-dinitrobenzenin standart grafiğı.

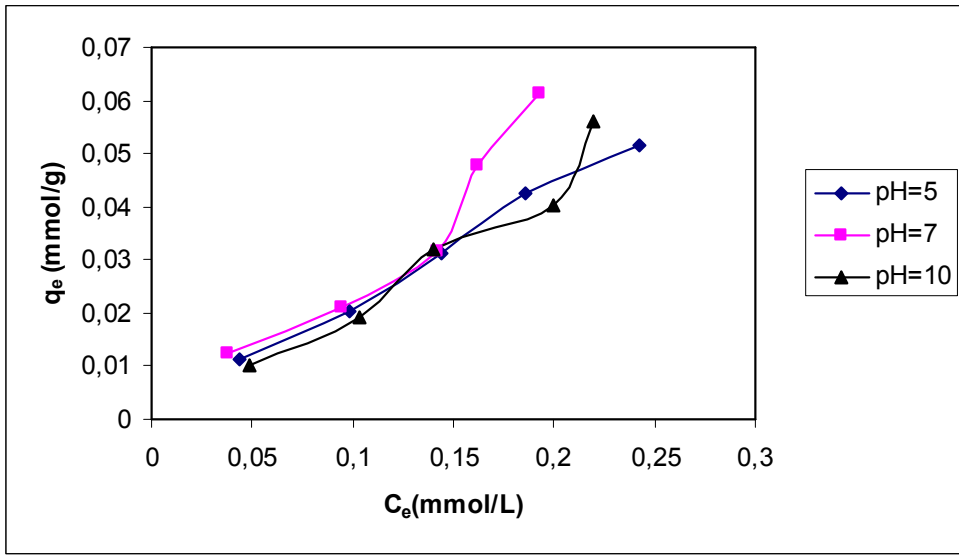


Şekil 4.2. 2-nitrofenolün standart grafiğı.

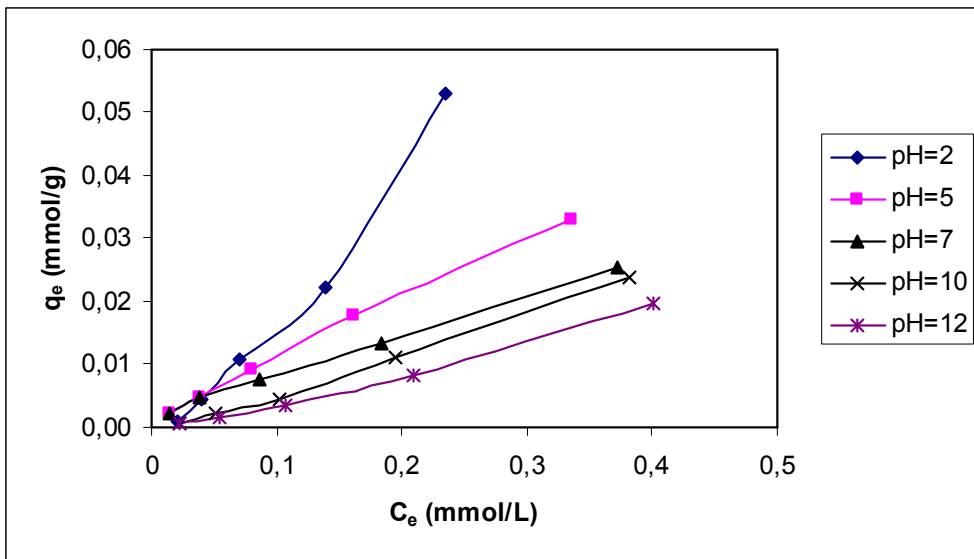
4.2. Adsorpsiyon İzotermeleri

Bu çalışmada 1,3-Dinitrobenzen ve 2-nitrofenol çözeltilerinin doğal sepiolit, asitli sepiolit, bazlı sepiolit ve ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerindeki adsorpsiyonları incelenmiştir.

Çeşitli pH' larda doğal sepiolit üzerinde 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenol çözeltilerinin adsorpsiyon izotermeleri Şekil 4.3.- 4.4.'te verilmiştir.

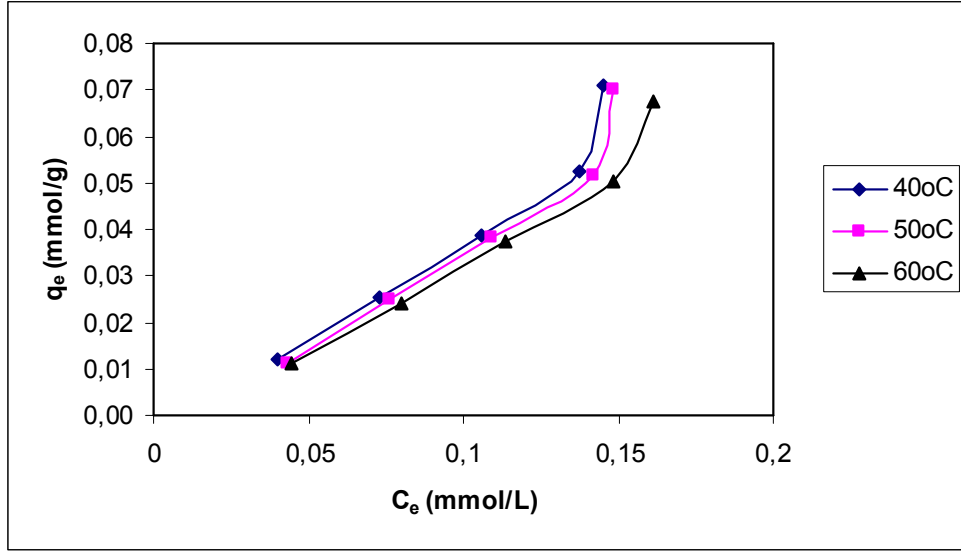


Şekil 4.3. Çeşitli pH' larda doğal sepiolit üzerinde 1,3-dinitrobenzenin çözeltiden adsorpsiyonu ile ilgili izotermeler (oda sıcaklığı).

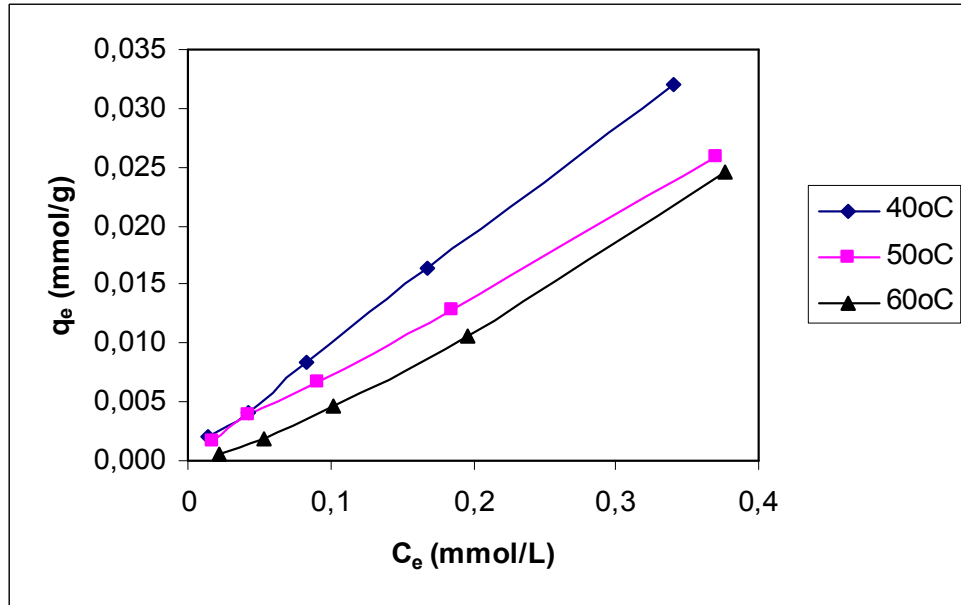


Şekil 4.4. Çeşitli pH' larda doğal sepiolit üzerinde 2-nitrofenolün çözeltiden adsorpsiyonu ile ilgili izotermeler (oda sıcaklığı).

Çeşitli sıcaklıklarda doğal sepiolit üzerinde 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenol çözeltilerinin adsorpsiyon izotermi Şekil 4.5.-4.6.'da verilmiştir.

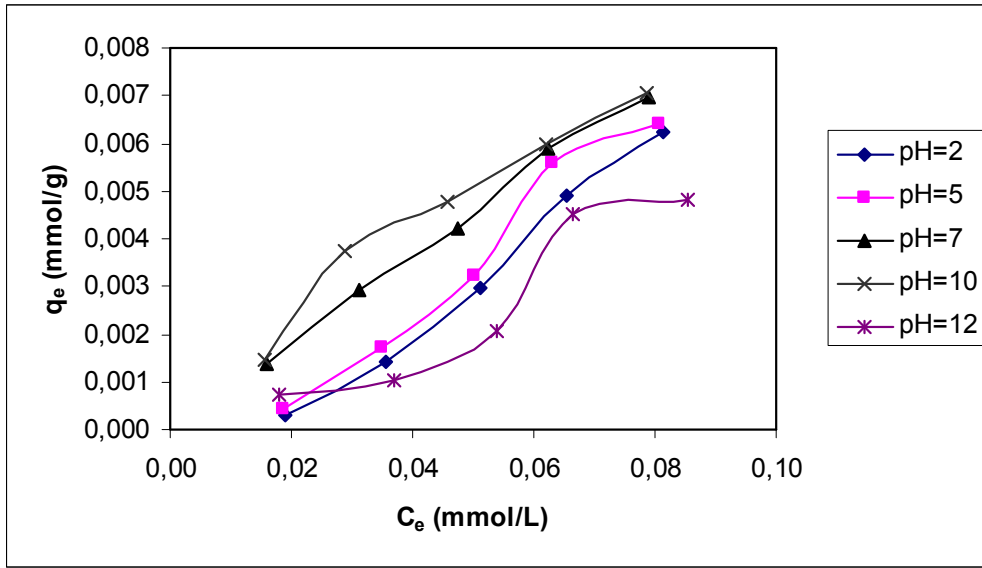


Şekil 4.5. Çeşitli sıcaklıklarda doğal sepiolit üzerinde 1,3-dinitrobenzenin çözeltilerden adsorpsiyonu ile ilgili izotermi.

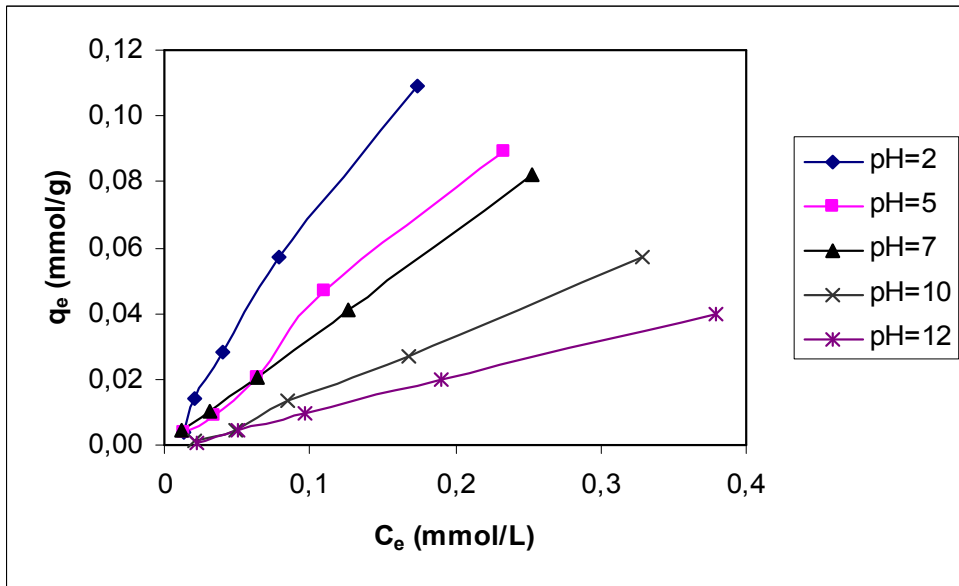


Şekil 4.6. Çeşitli sıcaklıklarda doğal sepiolit üzerinde 2-nitrofenolün çözeltilerden adsorpsiyonu ile ilgili izotermi.

Çeşitli pH' larda asitli sepiolit üzerinde 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenol çözeltilerinin adsorpsiyon izotermi Şekil 4.7.-4. 8.'de verilmiştir.

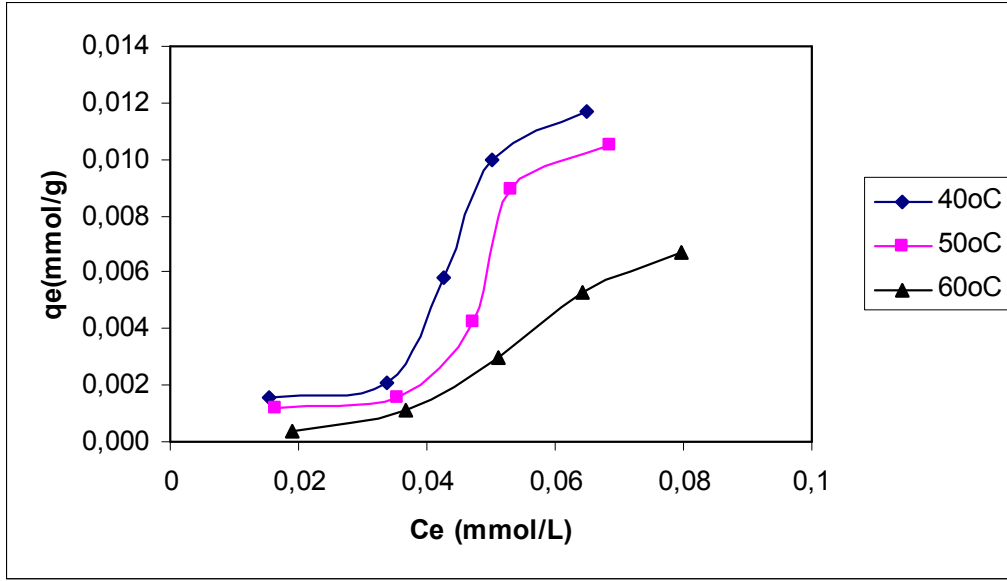


Şekil 4.7. Çeşitli pH' larda asitli sepiolit üzerinde 1,3-dinitrobenzenin çözeltiden adsorpsiyonu ile ilgili izotermeler (oda sıcaklığı).

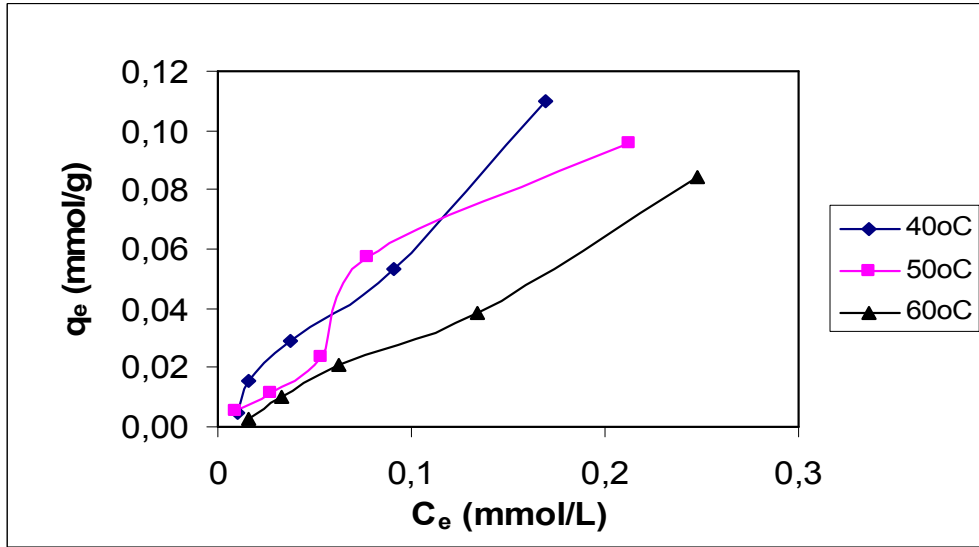


Şekil 4.8. Çeşitli pH' larda asitli sepiolit üzerinde 2-nitrofenolün çözeltiden adsorpsiyonu ile ilgili izotermeler (oda sıcaklığı).

Çeşitli sıcaklıklarda asitli sepiolit üzerinde 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenol çözeltilerinin adsorpsiyon izotermeleri Şekil 4.9-4.10.'da verilmiştir.

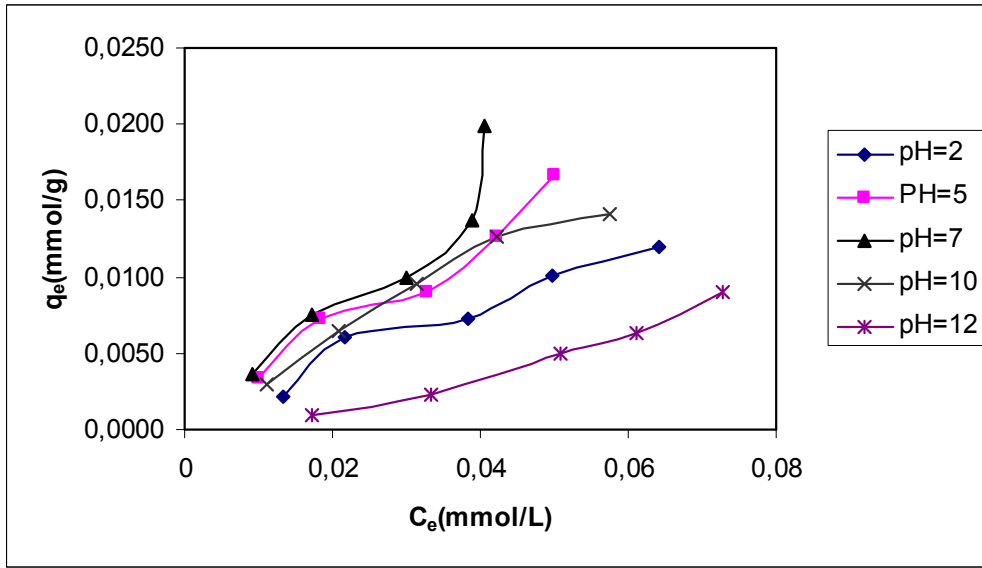


Şekil 4.9. Çeşitli sıcaklıklarda asitli sepiolit üzerinde 1,3-dinitrobenzenin çözeltiden adsorpsiyonu ile ilgili izotermeler.

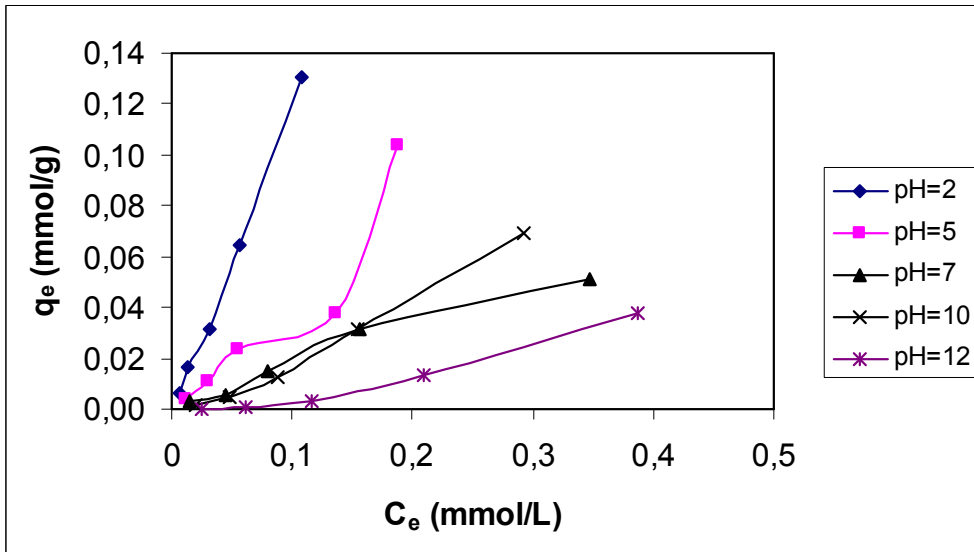


Şekil 4.10. Çeşitli sıcaklıklarda asitli sepiolit üzerinde 2-nitrofenolün çözeltiden adsorpsiyonu ile ilgili izotermeler.

Çeşitli pH'larda bazlı sepiolit üzerinde 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenol çözeltilerinin adsorpsiyon izotermeleri Şekil 4.11.-4.12.'de verilmiştir.

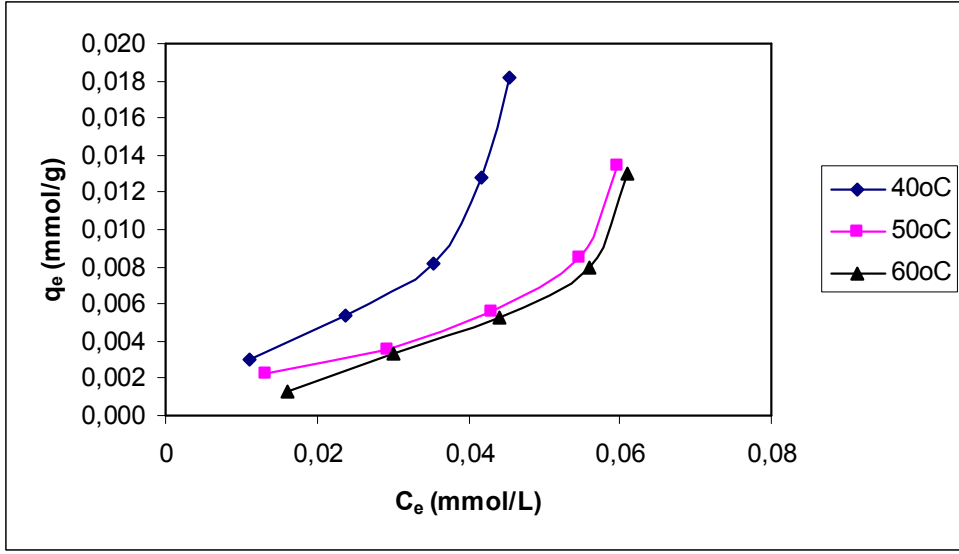


Şekil 4.11. Çeşitli pH' larda bazlı sepiolit üzerinde 1,3-dinitrobenzenin çözeltiden adsorpsiyonu ile ilgili izoterm (oda sıcaklığı).

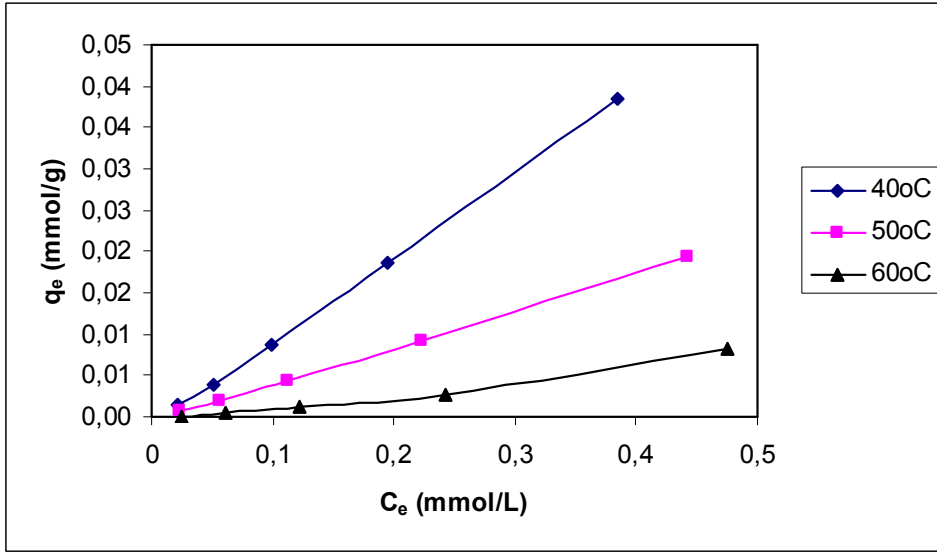


Şekil 4.12. Çeşitli pH' larda bazlı sepiolit üzerinde 2-nitrofenolün çözeltiden adsorpsiyonu ile ilgili izoterm (oda sıcaklığı).

Çeşitli sıcaklıklarda bazlı sepiolit üzerinde 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenol çözeltilerinin adsorpsiyon izotermi Şekil 4.13.- 4.14.'te verilmiştir.

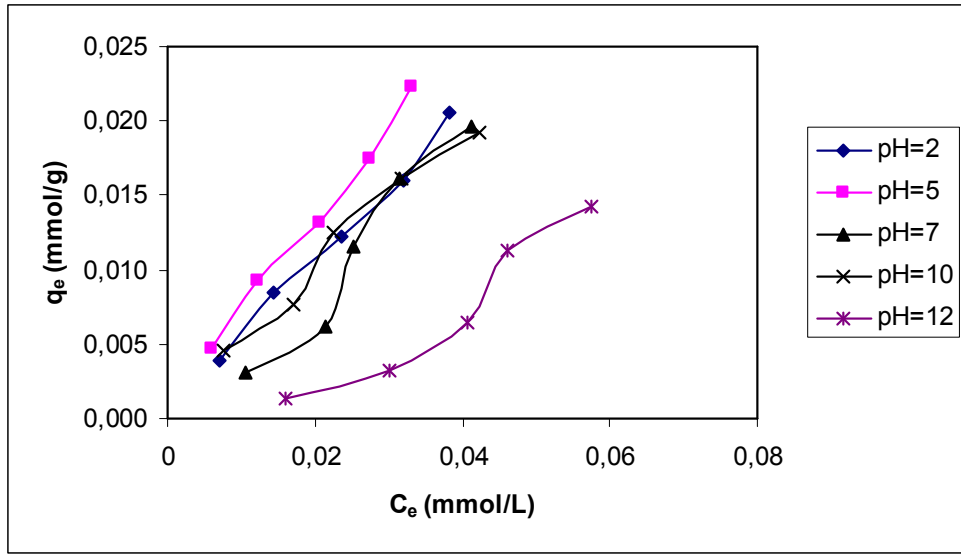


Şekil 4.13. Çeşitli sıcaklıklarda bazlı sepiolit üzerinde 1,3-dinitrobenzenin çözeltiden adsorpsiyonu ile ilgili izotermeler.

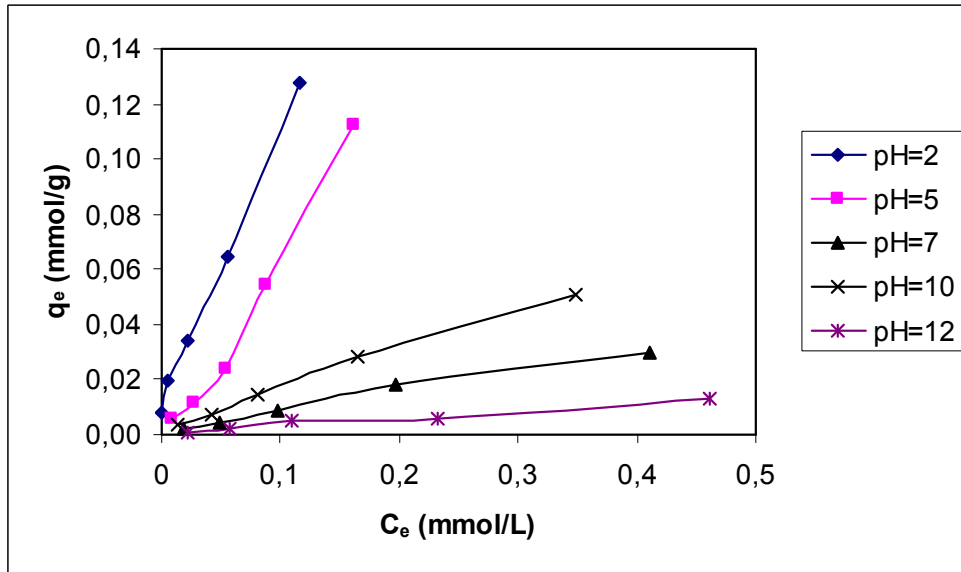


Şekil 4.14. Çeşitli sıcaklıklarda bazlı sepiolit üzerinde 2-nitrofenolün çözeltiden adsorpsiyonu ile ilgili izotermeler.

Çeşitli pH' larda ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenol çözeltilerinin adsorpsiyon izotermi Şekil 4.15.-4.16.'da verilmiştir.

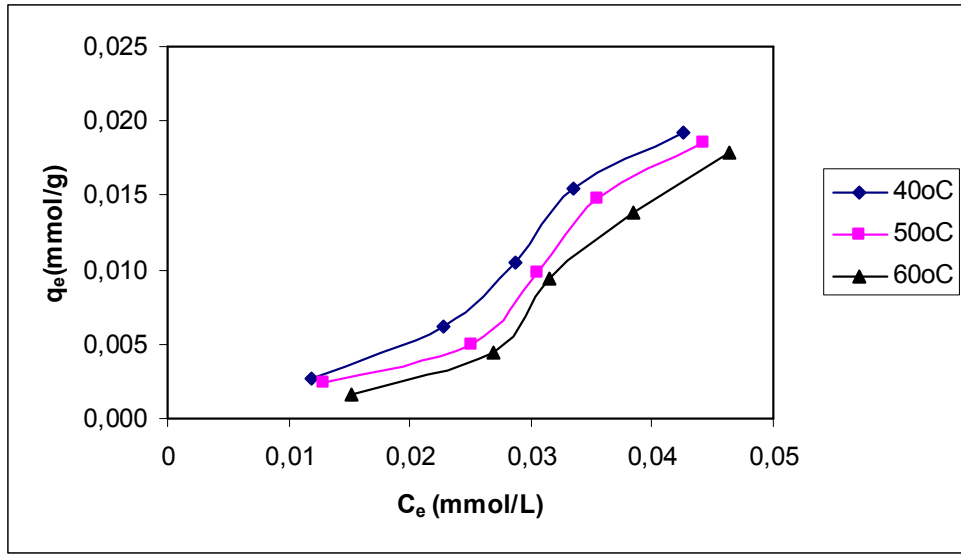


Şekil 4.15. Çeşitli pH' larda ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde 1,3-dinitrobenzenin çözültiden adsorpsiyonu ile ilgili izoterm (oda sıcaklığı).

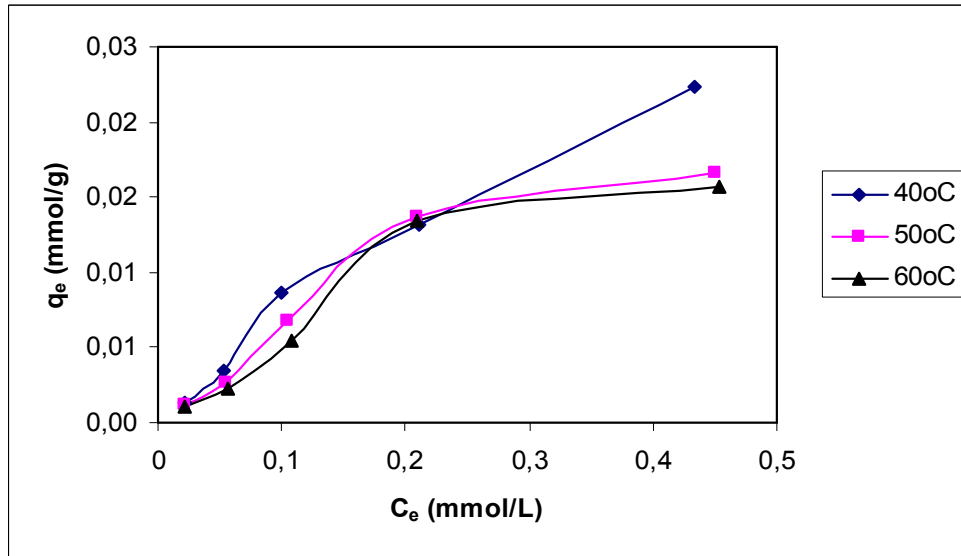


Şekil 4.16. Çeşitli pH' larda ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde 2-nitrofenolün çözültiden adsorpsiyonu ile ilgili izoterm (oda sıcaklığı).

Çeşitli sıcaklıklarda ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenol çözültilerinin adsorpsiyon izotermi Şekil 4.17.- 4.18.'de verilmiştir.



Şekil 4.17. Çeşitli sıcaklıklarda ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde 1,3-dinitrobenzenin çözeltiden adsorpsiyonu ile ilgili izotermeler.

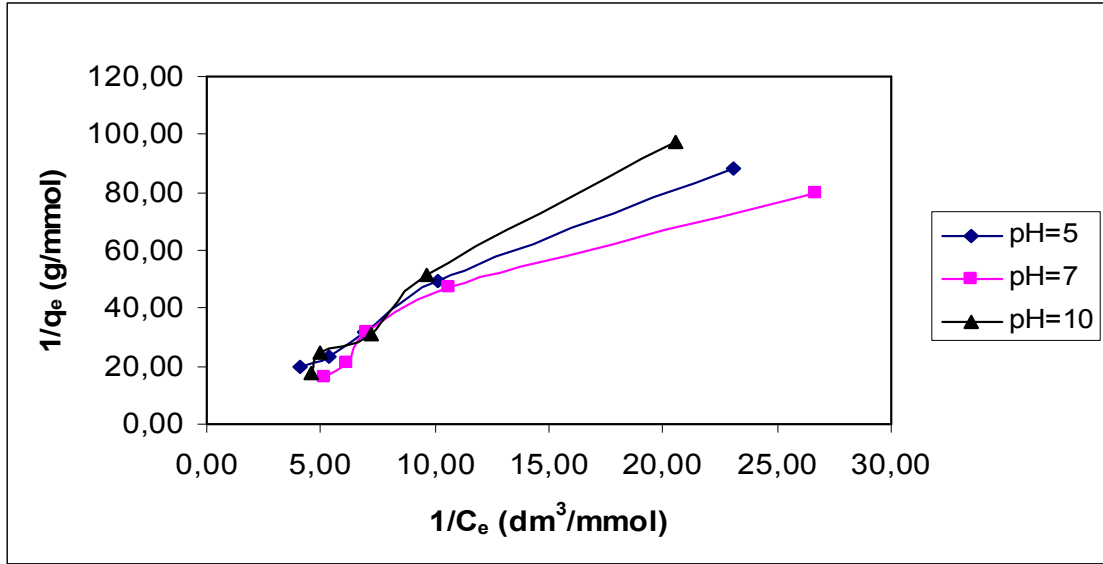


Şekil 4.18. Çeşitli sıcaklıklarda ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde 2-nitrofenolün çözeltiden adsorpsiyonu ile ilgili izotermeler.

Doğal, asitli, bazlı ve ısı ile muamele edilmiş sepiolitler üzerinde 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün çözeltiden adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich ve DKR izotermlerine uyup uymadıklarını tespit amacıyla grafikler çizilmiş ve hesaplamalar yapılmıştır.

4.3. Langmuir İzotermi ve Parametreleri

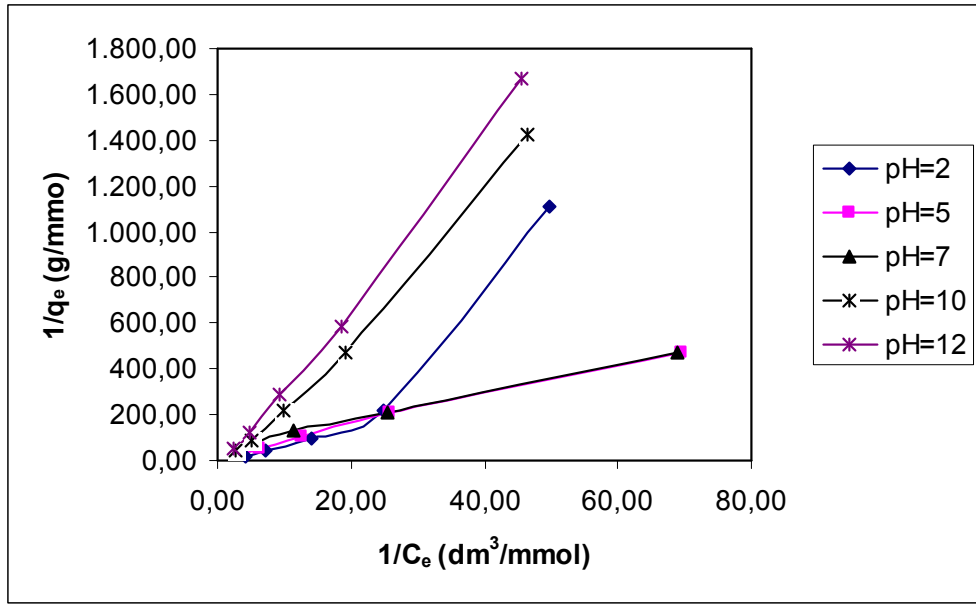
Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi Şekil 4.19.-4.20. ve bu izotermi bulanan Langmuir sabiti ve denklemleri Çizelge 4.1.-4.2.'de verilmiştir.



Şekil 4.19. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi.

Çizelge 4.1. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri

pH	q_{max} (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R_L	R^2	DENKLEM
5	0.1566	1.7540	0.5328	0.9847	$y=3.6406x+6.3844$
7	0.1212	2.9612	0.4031	0.9338	$y=2,7863x+8,2507$
10	-1.2902	-0.1607	1.0874	0.9855	$y=4.8229x-0.7751$

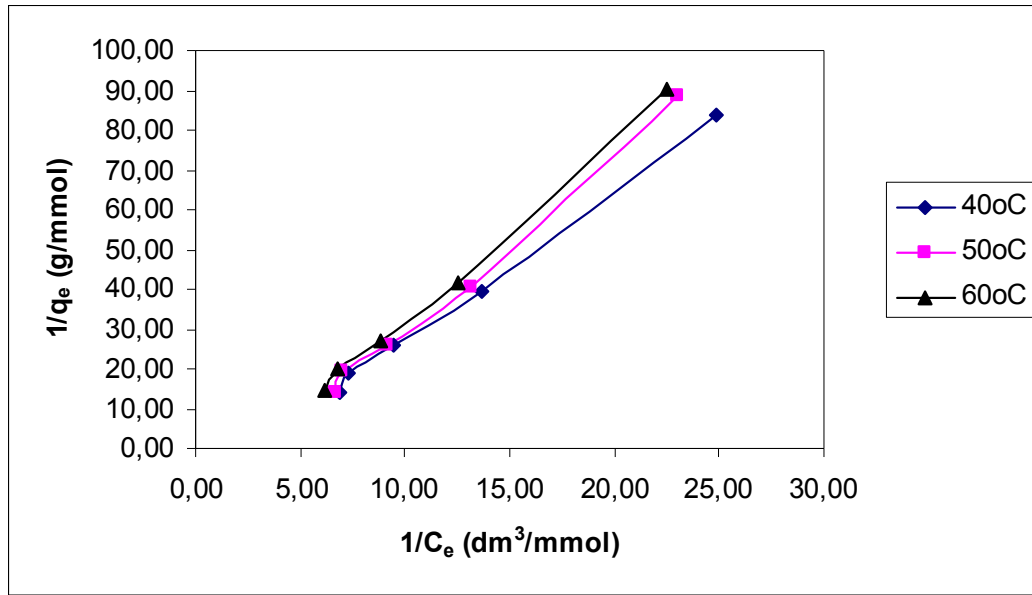


Şekil 4.20. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi.

Çizelge 4.2. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri

pH	$q_{\max}$ (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R_L	R^2	DENKLEM
2	-0.0054	-7.6798	-0.3521	0.9253	$y=24.113x-185.4$
5	0.0501	2.9993	0.4000	0.9967	$y=6.6548x+19.975$
7	0.0243	6.4442	0.2368	0.9939	$y=6.3859x+41.091$
10	-0.0120	-2.5941	-3.3664	0.9953	$y=32.124x-83.179$
12	-0.0154	-1.7279	7.3502	0.9985	$y=37.58x-64.89$

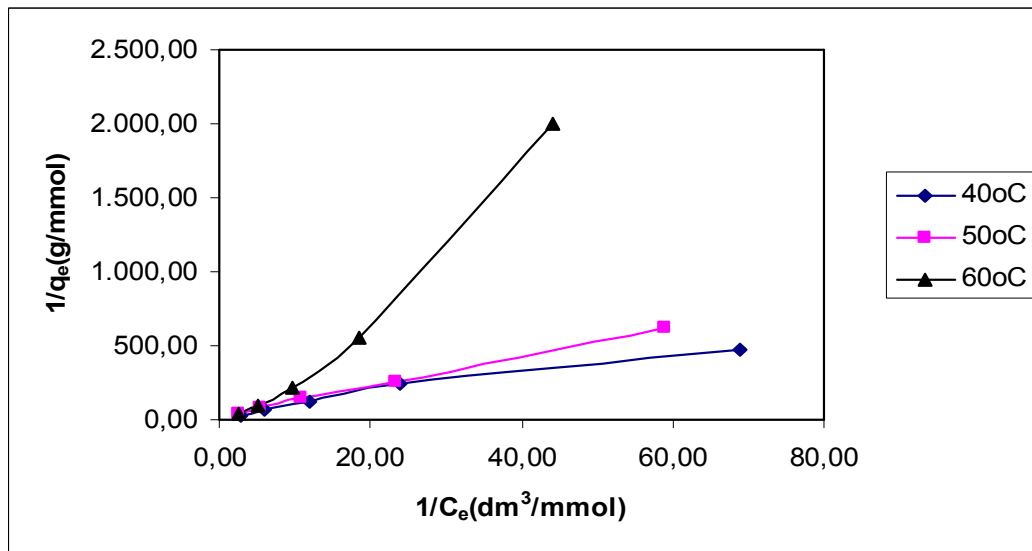
Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi Şekil 4.21.-4.22. ve bu izotermi bulanan Langmuir sabiti ve denklemleri Çizelge 4.3.- 4.4.'te verilmiştir.



Şekil 4.21. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi.

Çizelge 4.3. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri

T(°C)	$q_{\max}$ (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R_L	R^2	DENKLEM
40	-0.0965	-2.7566	-2.6434	0.9972	$y=3.7591x-10.36$
50	-0.0686	-3.2994	-1.5392	0.9939	$y=4.4181x-14.557$
60	-0.0772	-2.8496	-2.3540	0.9969	$y=4.5456x-12.947$

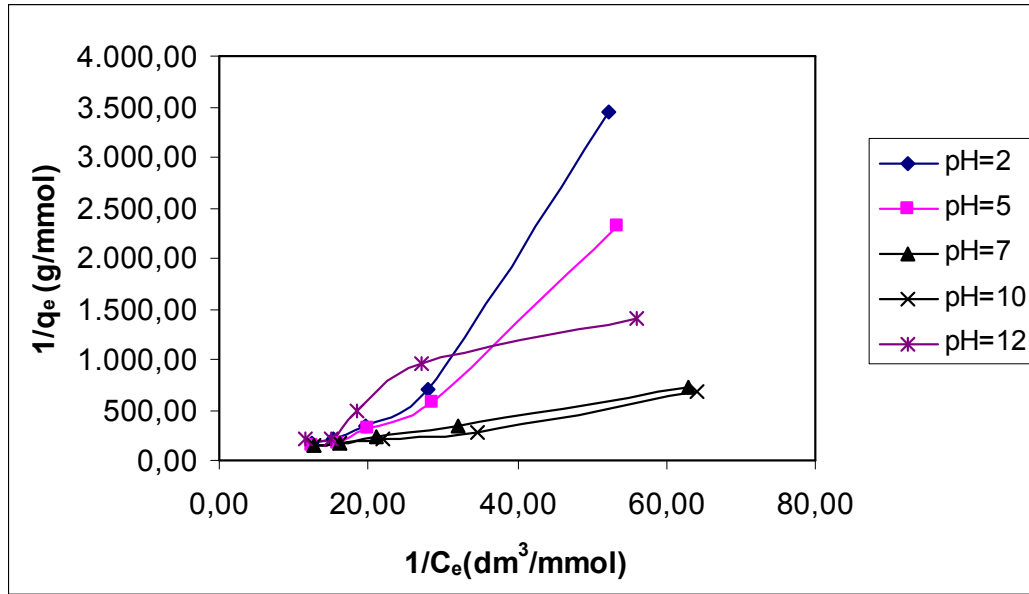


Şekil 4.22. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi.

Çizelge 4.4. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri

T(°C)	$q_{\max}$ (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R_L	R^2	DENKLEM
40	0.0275	5.5034	0.2665	0.9727	$y=6.6075x+36.344$
50	0.0467	2.0862	0.4894	0.9983	$y=10.264x+21.4$
60	-0.0052	-3.9835	-1.0083	0.9836	$y=48.275-193.09$

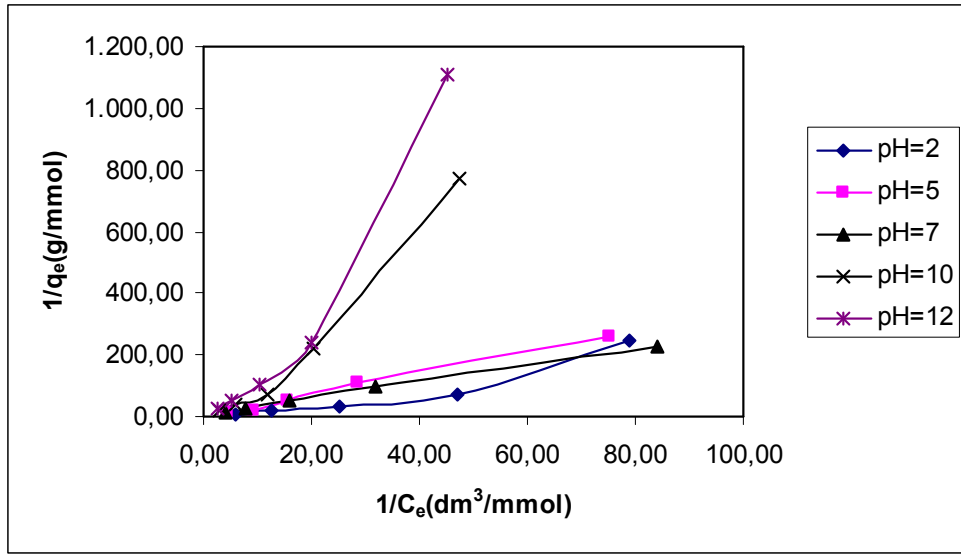
Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi Şekil 4.23.-4.24. ve bu izotermi bulanan Langmuir sabiti ve denklemleri Çizelge 4.5.-4.6.'da verilmiştir.



Şekil 4.23. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi.

Çizelge 4.5. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri

pH	$q_{\max}$ (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R_L	R^2	DENKLEM
2	-0.0008	-14.7600	-2.1008	0.9503	$y=84.688x-1189.3$
5	-0.0014	-13.1867	-3.1380	0.9608	$y=54.167x-705.37$
7	-0.0596	-1.4237	1.1660	0.9974	$y=11.785x-16.789$
10	-0.0543	-1.7654	0.8234	0.9605	$y=10.432x-18.426$
12	-0.0186	-1.9433	1.2412	0.9022	$y=27.666x-53.738$

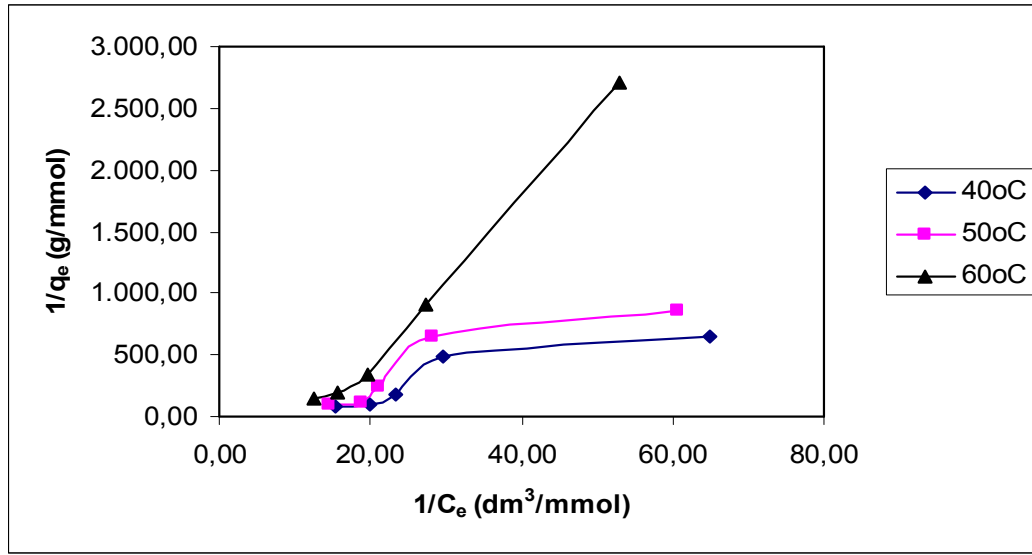


Şekil 4.24. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi.

Çizelge 4.6. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri

pH	$q_{\max}$ (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R_L	R^2	DENKLEM
2	-0.0332	-9.6434	-0.2616	0.9077	$y=3.1234x-30.087$
5	-0.2591	1.1007	0.6450	0.9949	$y=3.5064x-3.8596$
7	0.1988	1.8836	0.5149	0.9982	$y=2.6705x+5.0303$
10	-0.0115	-4.9851	-0.6699	0.9776	$y=17.443x-86.632$
12	-0.0079	-4.8743	-0.6958	0.9538	$y=25.969x-126.56$

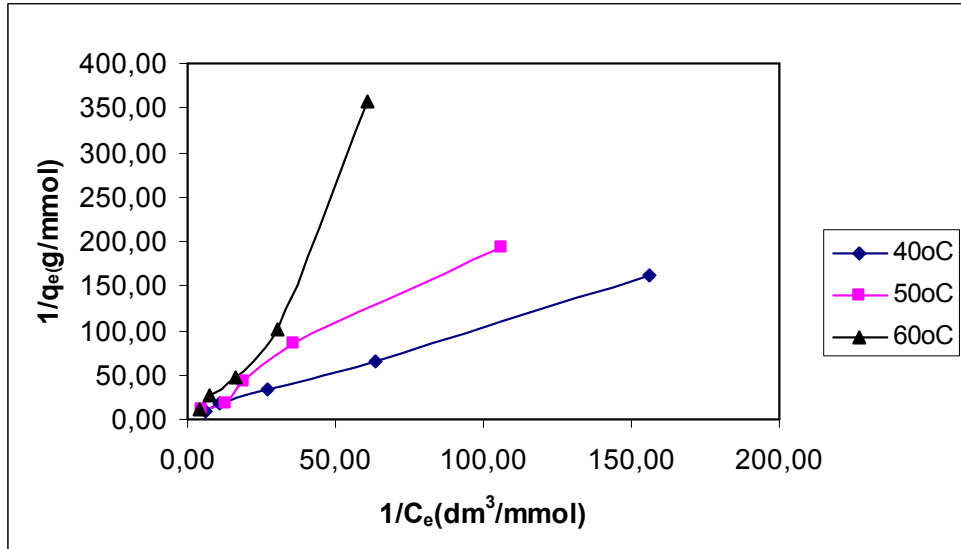
Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi Şekil 4.25.-4.26. ve bu izotermi bulanan Langmuir sabiti ve denklemleri Çizelge 4.7.-4.8.'de verilmiştir.



Şekil 4.25. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi.

Çizelge 4.7. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri

T(° C)	$q_{\max}$ (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R_L	R^2	DENKLEM
40	-0.0179	-4.8206	1.9307	0.8084	$y=11.589x-56.021$
50	-0.0116	-5.1901	2.0790	0.7986	$y=16.61x-86.229$
60	-0.0012	-12.6408	-3.7867	0.9902	$y=65.924x-829.73$

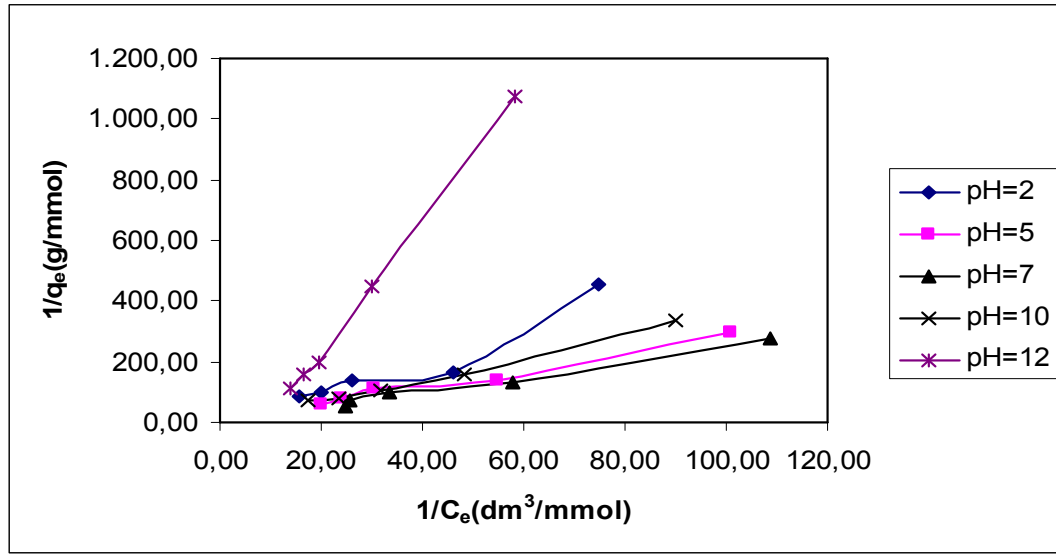


Şekil 4.26. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi.

Çizelge 4.8. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri

T(°C)	$q_{\max}$ (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R_L	R^2	DENKLEM
40	0.1909	5.2864	0.2744	0.9976	$y=0.9909x+5.2373$
50	0.1877	2.9606	0.4031	0.9811	$y=1.7995x+5.3257$
60	-0.0290	-5.7247	-0.5369	0.9531	$y=6.0234x-34.476$

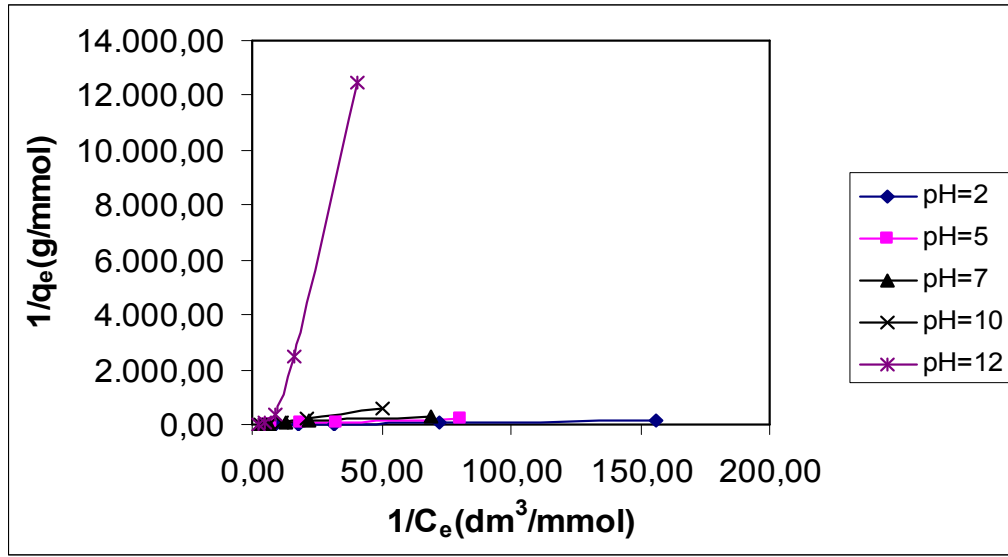
Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi Şekil 4.27.-4.28. ve bu izotermi bulunan Langmuir sabiti ve denklemleri Çizelge 4.9.-4.10.'da verilmiştir.



Şekil 4.27. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi.

Çizelge 4.9. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri

pH	$q_{\max}$ (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R_L	R^2	DENKLEM
2	-0.0342	-4.9074	1.9636	0.9048	$y=5.9583x-29.214$
5	0.1041	3.4756	0.7421	0.9727	$y=2.7639x+9.6092$
7	0.6889	0.5818	0.9450	0.98	$y=2.4949x+1.4514$
10	-0.1061	-2.5060	1.3441	0.9875	$y=3.761x-9.429$
12	-0.0048	-9.5043	20.1735	0.9985	$y=21.92x-206.79$

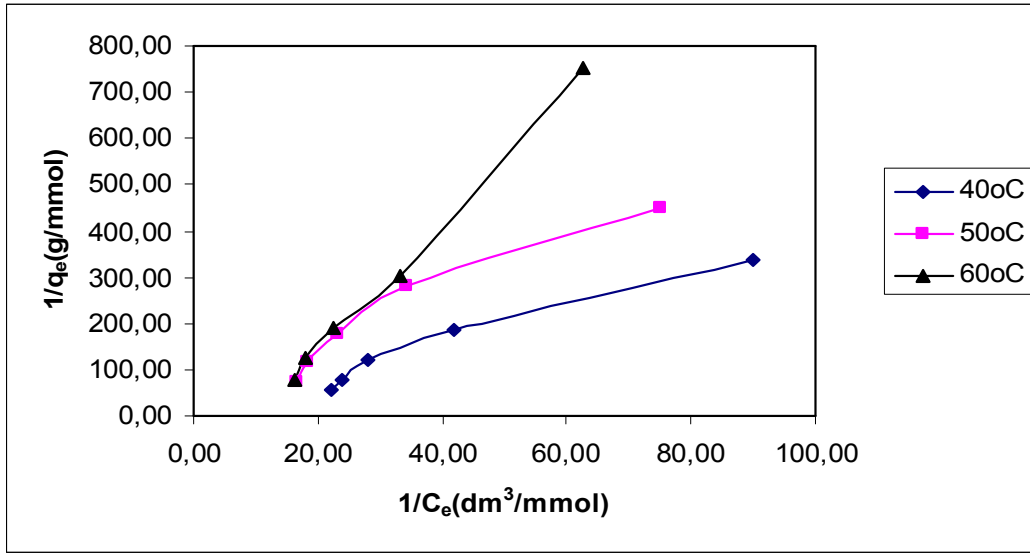


Şekil 4.28. Çeşitli pH’larda 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi.

Çizelge 4.10. Çeşitli pH’larda 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri

pH	$q_{\max}$ (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R_L	R^2	DENKLEM
2	-0.2772	-3.4932	-1.3394	0.9925	$y=1.0327x-3.6065$
5	-0.2288	-1.4617	3.7154	0.9955	$y=2.9899x-4.3704$
7	0.0401	6.2834	0.2414	0.9118	$y=3.9688x+24.95$
10	-0.0213	-3.7429	-1.1475	0.9972	$y=12.543x-46.889$
12	-0.00052	-5.5872	-0.5575	0.9696	$y=344.19x-1915$

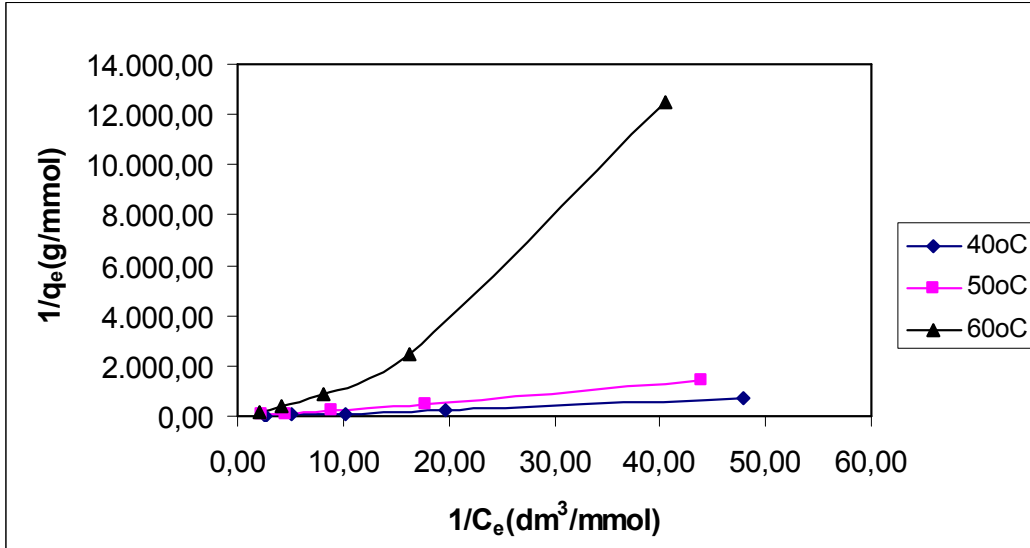
Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi Şekil 4.29.-4.30. ve bu izotermi bulanan Langmuir sabiti ve denklemleri Çizelge 4.11.-4.12.’de verilmiştir.



Şekil 4.29. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi.

Çizelge 4.11. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri

T(° C)	$q_{\max}$ (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R_L	R^2	DENKLEM
40	-0.1866	-1.3746	1.1594	0.9636	$y=3.8987x-5.3591$
50	0.0482	3.4947	0.7410	0.9309	$y=5.9367x+20.746$
60	-0.0068	-10.3192	-31.328	0.9959	$y=14.251x-145.63$

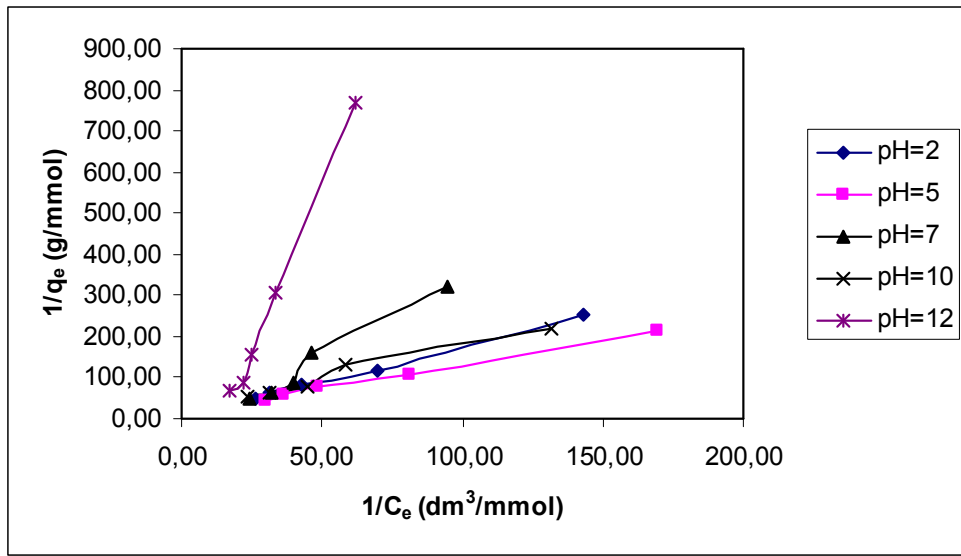


Şekil 4.30. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi.

Çizelge 4.12. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri

T(°C)	$q_{\max}$ (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R_L	R^2	DENKLEM
40	-0.0332	-1.9572	46.7289	0.9976	$y=15.389x-30.056$
50	-0.0193	-1.5525	4.4692	0.9977	$y=33.373x-51.662$
60	-0.00070	-4.3382	-0.8553	0.9681	$y=329.3x-1411.5$

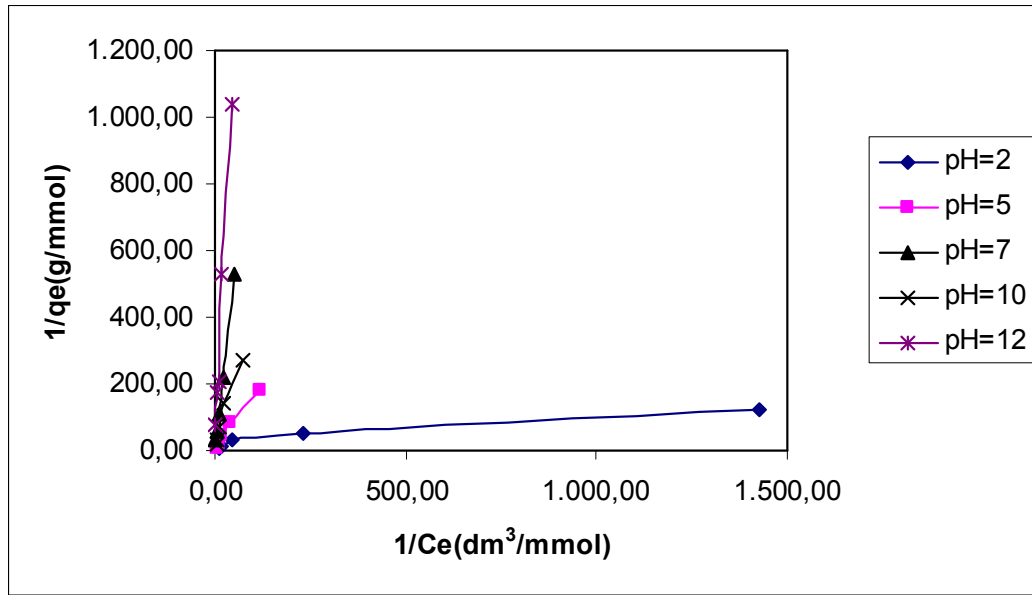
Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi Şekil 4.31.- 4.32. ve bu izotermilerden bulunan Langmuir sabiti ve denklemleri Çizelge 4.13.- 4.14.'te verilmiştir.



Şekil 4.31. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi.

Çizelge 4.13. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri

pH	$q_{\max}$ (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R_L	R^2	DENKLEM
2	0.2030	2.8522	0.7780	0.9967	$y=1.7271x+4.9261$
5	0.0730	11.6425	0.4621	0.9973	$y=1.1766x+13.694$
7	-0.0186	-13.3557	-2.9800	0.9718	$y=4.0255x-53.799$
10	0.0548	11.7043	0.4607	0.968	$y=1.5591x+18.217$
12	-0.0042	-14.7181	-2.1195	0.9957	$y=16.177x-236.83$

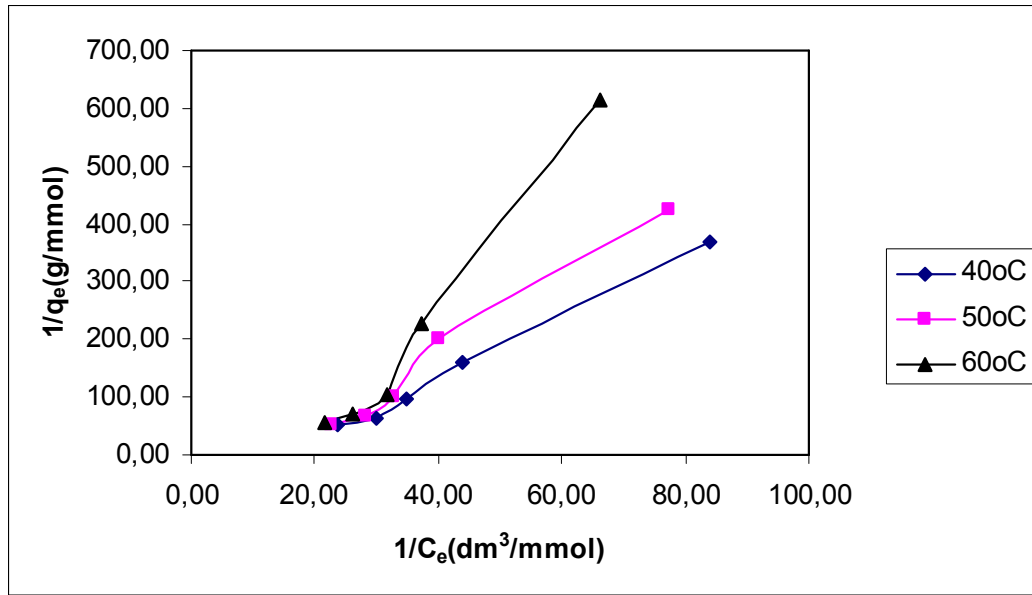


Şekil 4.32. Çeşitli pH’larda 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltilerden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi.

Çizelge 4.14. Çeşitli pH’larda 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltilerden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri

pH	$q_{\max}$ (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R_L	R^2	DENKLEM
2	0.0506	265.987	0.0075	0.9491	$y=0.0743x+19.73$
5	0.1057	6.2604	0.2421	0.9705	$y=1.5112x+9.4606$
7	0.1170	0.8536	0.7008	0.9999	$y=10.012x+8.5463$
10	0.0418	6.7656	0.2282	0.9639	$y=3.536x+23.902$
12	0.0181	2.4822	0.4462	0.9832	$y=22.258x+55.12$

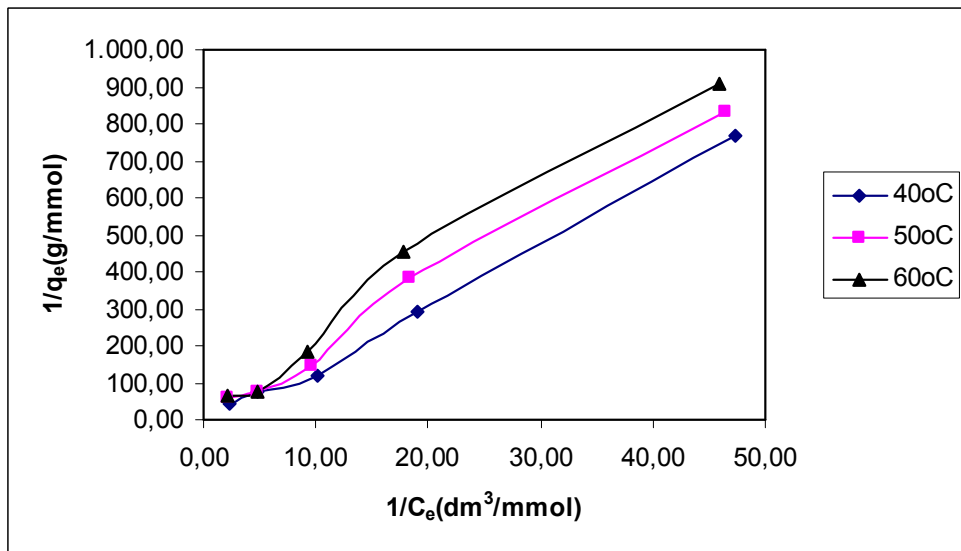
Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi Şekil 4.33.-4.34. ve bu izotermi bulunan Langmuir sabiti ve denklemleri Çizelge 4.15.-4.16.’da verilmiştir.



Şekil 4.33. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi.

Çizelge 4.15. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri

T(° C)	$q_{\max}$ (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R_L	R^2	DENKLEM
40	-0.0115	-15.9873	-1.6702	0.9949	$y=5.4391x-86.636$
50	-0.0090	-15.9491	-1.6809	0.982	$y=6.9666x-110.87$
60	-0.0038	-20.0929	-0.9908	0.9835	$y=13.097x-263.01$



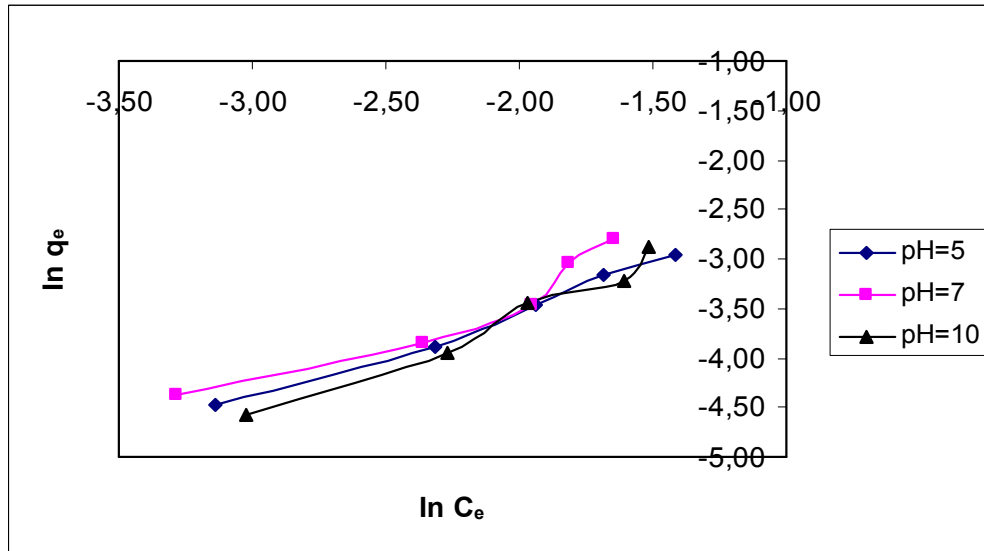
Şekil 4.34. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi.

Çizelge 4.16. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir parametreleri

T(°C)	$q_{\max}$ (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R_L	R^2	DENKLEM
40	-0.0725	-0.8424	1.7277	0.9949	$y=16.373x-13.794$
50	0.1617	0.3431	0.8535	0.9905	$y=18.024x+6.1849$
60	0.0548	0.9156	0.6859	0.9825	$y=19.93x+18.238$

4.4. Freundlich İzotermi ve Parametreleri

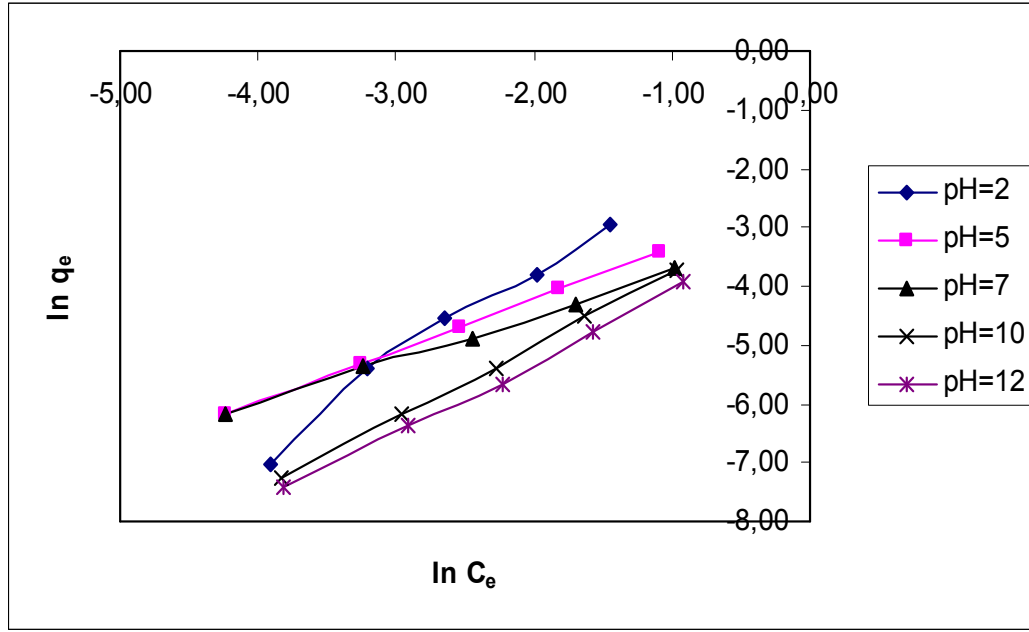
Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi Şekil 4.35.-4.36. ve bu izotermi bulunduran Freundlich sabiti ve denklemleri Çizelge 4.17.-4.18.'de verilmiştir.



Şekil 4.35. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.

Çizelge 4.17. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri

pH	k_f (mmol/g)	n	R^2	DENKLEM
5	0.1839	1.1044	0.9879	$y=0.9055x-1.6932$
7	0.2347	1.0756	0.9123	$y=0.9297x-1.4493$
10	0.2522	0.9295	0.9709	$y=1.0758x-1.3775$

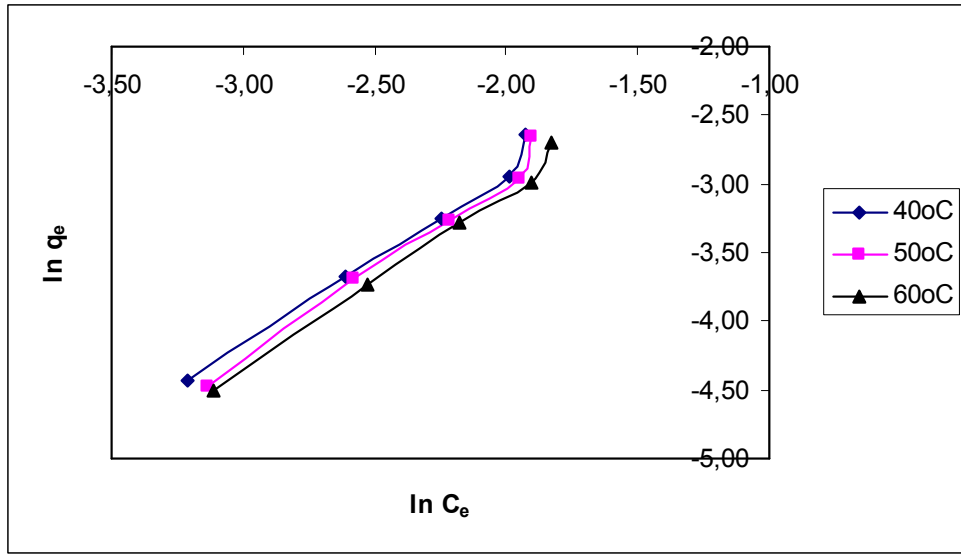


Şekil 4.36. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.

Çizelge 4.18. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri

pH	$k_f(\text{mmol/g})$	n	R^2	DENKLEM
2	0.5834	0.6287	0.9796	$y=1.5907x-0.5389$
5	0.0870	1.1335	0.9997	$y=0.8822x-2.4415$
7	0.0505	1.3317	0.9968	$y=0.7509x-2.985$
10	0.0798	0.8101	0.9994	$y=1.2344x-2.5275$
12	0.0552	0.8372	0.9980	$y=1.1944x-2.8969$

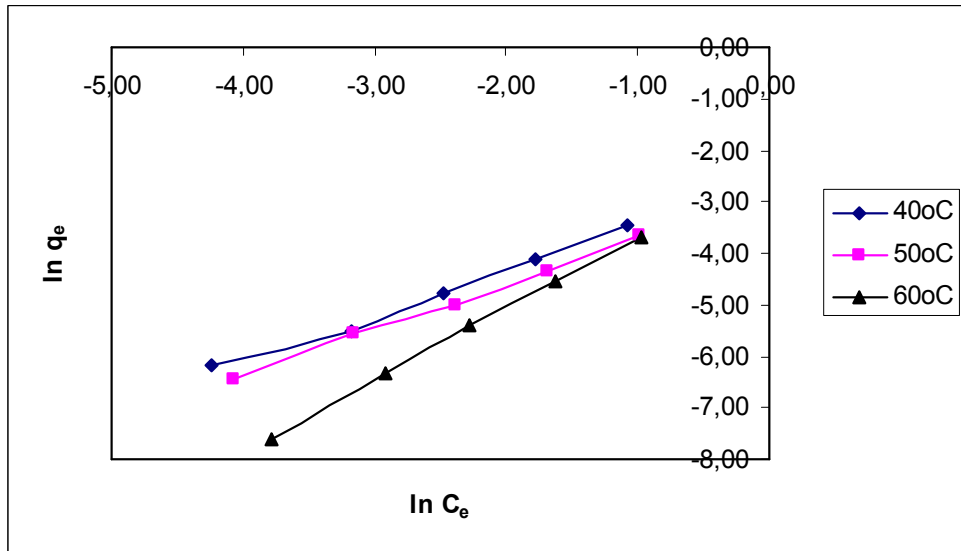
Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi Şekil 4.37.-4.38. ve bu izotermi bulanan Freundlich sabiti ve denklemleri Çizelge 4.19.-4.20.'de verilmiştir.



Şekil 4.37. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.

Çizelge 4.19. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri

T(°C)	k_f (mmol/g)	n	R^2	DENKLEM
40	0.7613	0.7698	0.9844	$y=1.299x-0.2727$
50	0.8501	0.7254	0.9835	$y=1.3785x-0.1624$
60	0.7006	0.7487	0.9908	$y=1.3356x-0.3557$

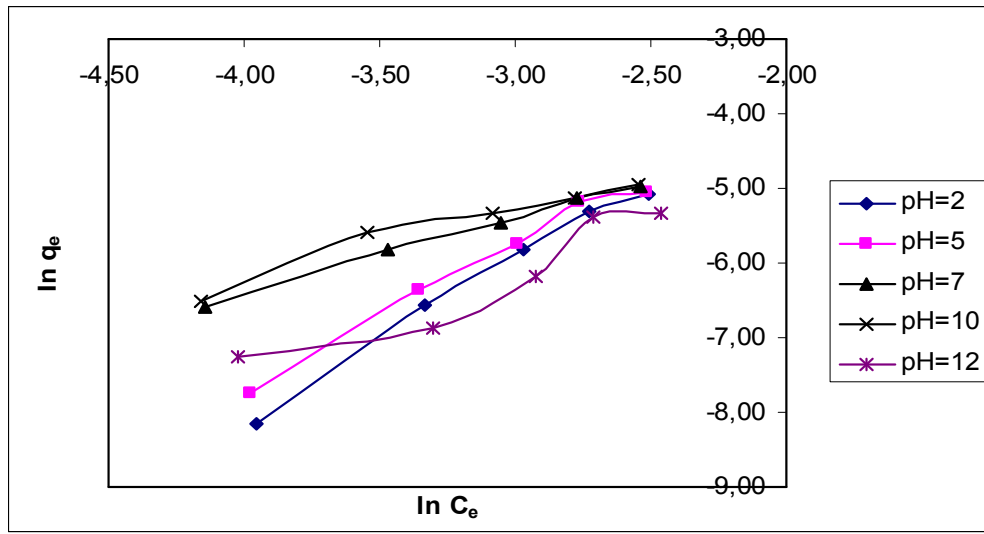


Şekil 4.38. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.

Çizelge 4.20. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri

T(°C)	k_f (mmol/g)	n	R^2	DENKLEM
40	0.0775	1.1365	0.9909	$y=0.8799x-2.5577$
50	0.0594	1.1303	0.9937	$y=0.8847x-2.8232$
60	0.1009	0.7212	0.9985	$y=1.3866x-2.2938$

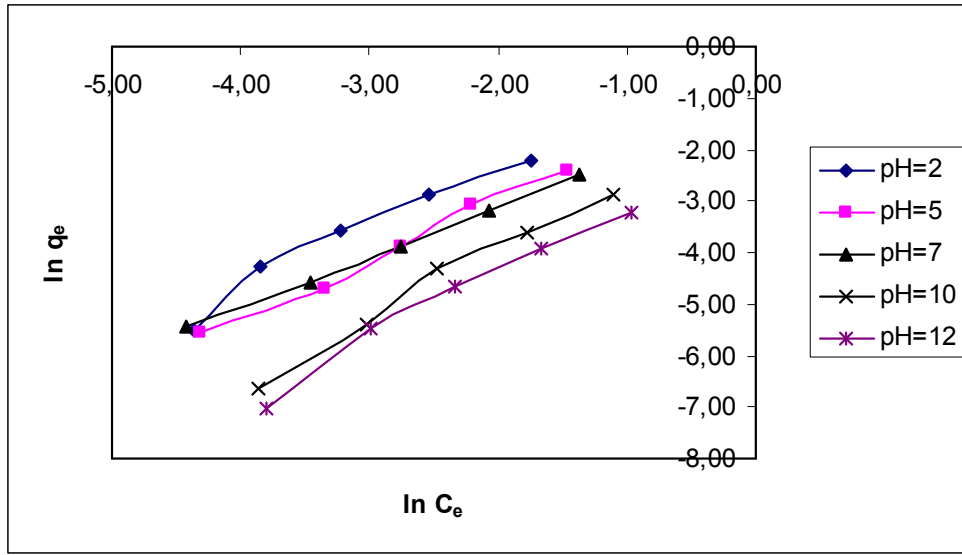
Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi Şekil 4.39.-4.40. ve bu izotermi bulanan Freundlich sabiti ve denklemleri Çizelge 4.21.-4.22.'de verilmiştir.



Şekil 4.39. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.

Çizelge 4.21. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri

pH	k_f (mmol/g)	n	R^2	DENKLEM
2	1.6706	0.4629	0.989	$y=2.16x+0.5132$
5	0.9265	0.5255	0.9836	$y=1.9028x-0.0763$
7	0.0975	0.9767	0.9962	$y=1.0238x-2.328$
10	0.0825	1.0704	0.9499	$y=0.9342x-2.4951$
12	0.1215	0.7524	0.8908	$y=1.329x-2.1082$

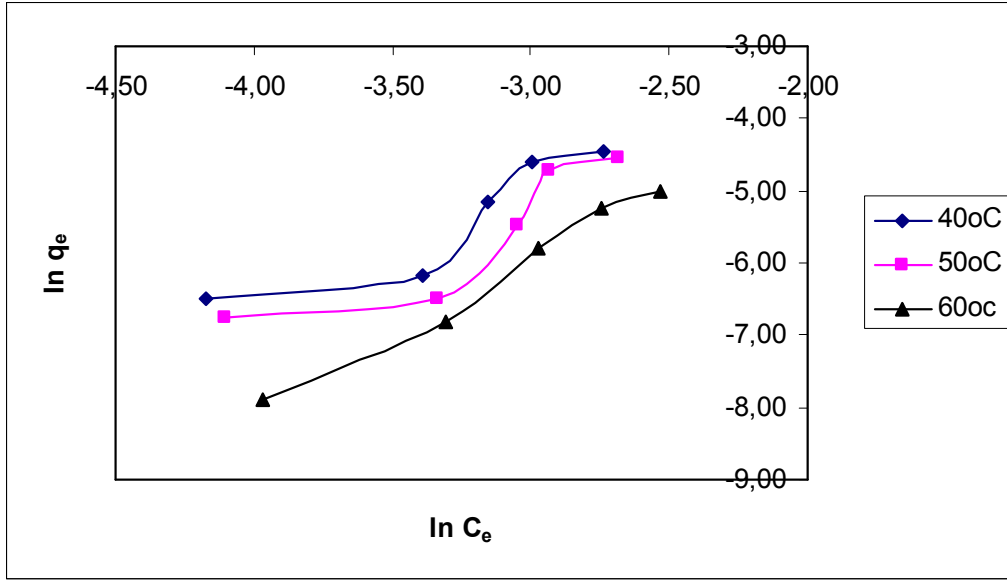


Şekil 4.40. Çeşitli pH’larda 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.

Çizelge 4.22. Çeşitli pH’larda 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri

pH	k_f (mmol/g)	n	R^2	DENKLEM
2	1.0835	0.8351	0.9569	$y=1.1975x+0.0802$
5	0.4879	0.8797	0.9900	$y=1.1367x-0.7177$
7	0.2989	1.0415	0.9992	$y=0.9601x-1.2076$
10	0.3124	0.7210	0.9857	$y=1.3869x-1.1634$
12	0.1698	0.7632	0.9798	$y=1.3103x-1.7731$

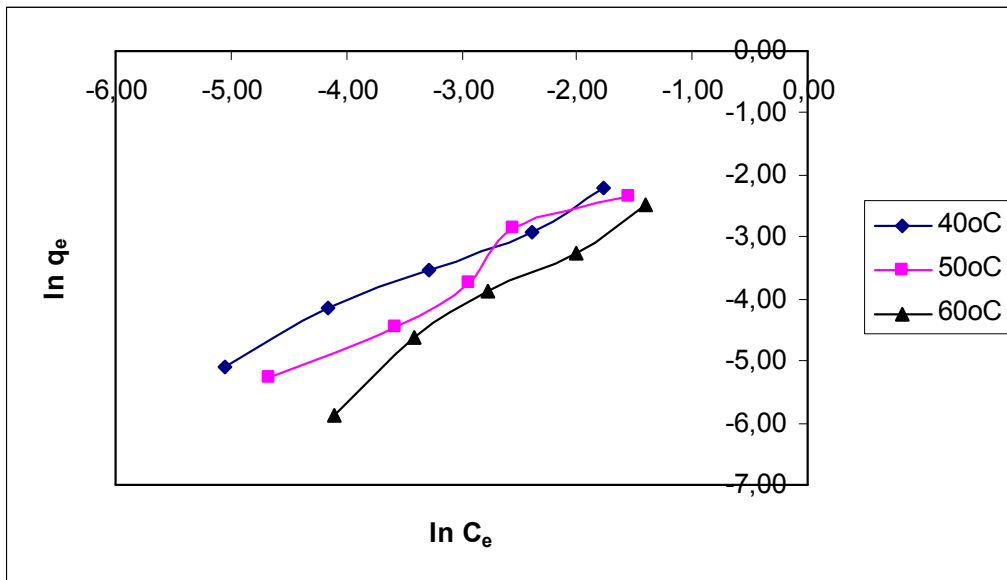
Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi Şekil 4.41.-4.42 ve bu izotermi bulanan Freundlich sabiti ve denklemleri Çizelge 4.23.-4.24.’de verilmiştir.



Şekil 4.41. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.

Çizelge 4.23. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri

T(°C)	$k_f(\text{mmol/g})$	n	R^2	DENKLEM
40	0.6895	0.6575	0.8215	$y=1.521x-0.3718$
50	0.7389	0.6092	0.8049	$y=1.6416x-0.3026$
60	1.5289	0.4720	0.9833	$y=2.1186x+0.4246$

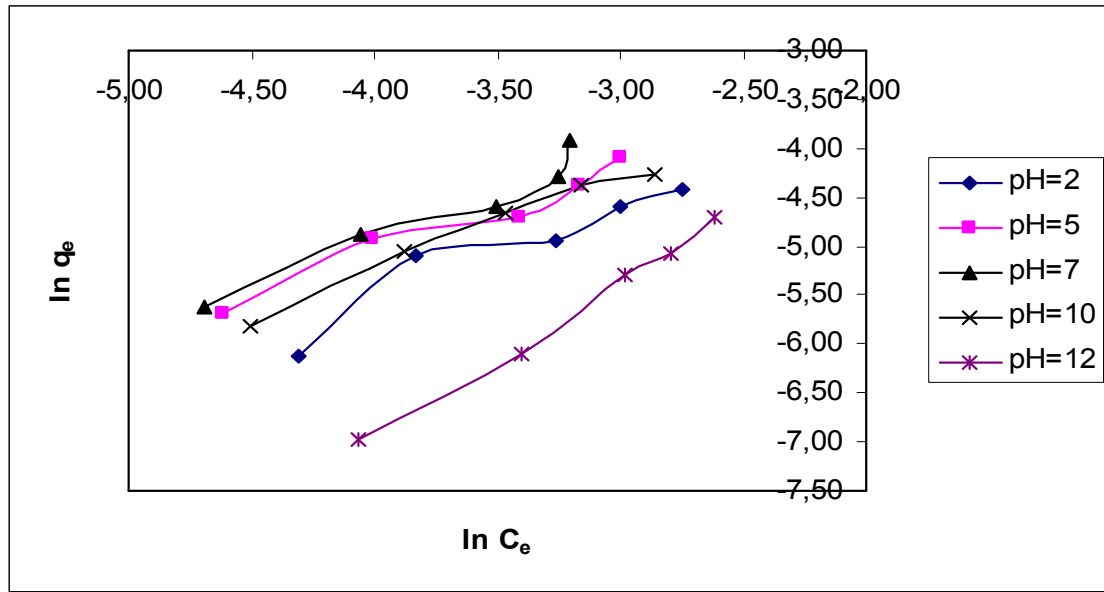


Şekil 4.42. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.

Çizelge 4.24. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri

T(°C)	k_f (mmol/g)	n	R^2	DENKLEM
40	0.6595	1.0043	0.9377	$y=0.9957x-0.4162$
50	0.4979	1.0078	0.9613	$y=0.9923x-0.6972$
60	0.4717	0.8386	0.9786	$y=1.1924x-0.7514$

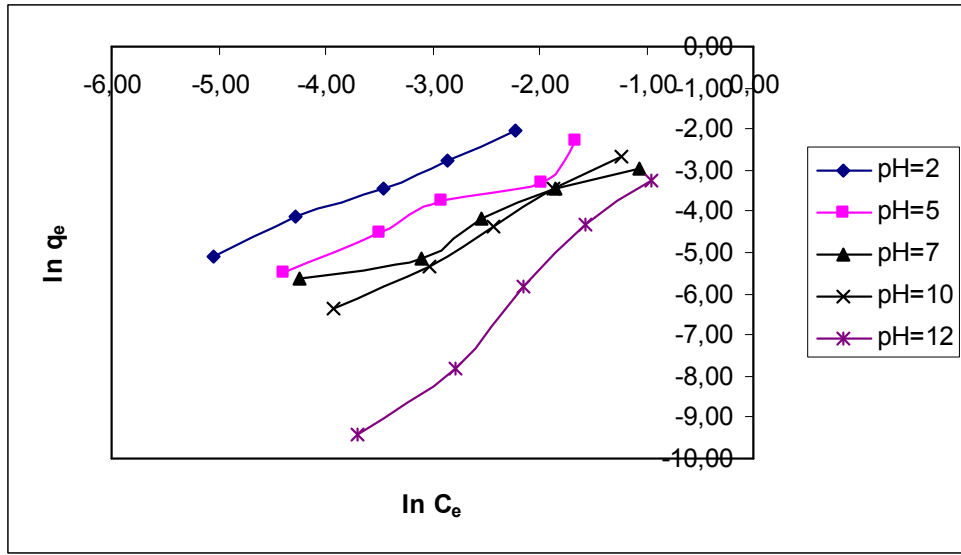
Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi Şekil 4.43.-4.44. ve bu izotermi bulunan Freundlich sabiti ve denklemleri Çizelge 4.25.-4.26.'da verilmiştir.



Şekil 4.43. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.

Çizelge 4.25. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri

pH	k_f (mmol/g)	n	R^2	DENKLEM
2	0.1918	1.0132	0.9057	$y=0.987x-1.6514$
5	0.2268	1.1118	0.9582	$y=0.8994x-1.4837$
7	0.3911	1.0044	0.9418	$y=0.9956x-0.9388$
10	0.2580	1.0278	0.9759	$y=0.9729x-1.3546$
12	0.5261	0.6357	0.9939	$y=1.5729x-0.6423$

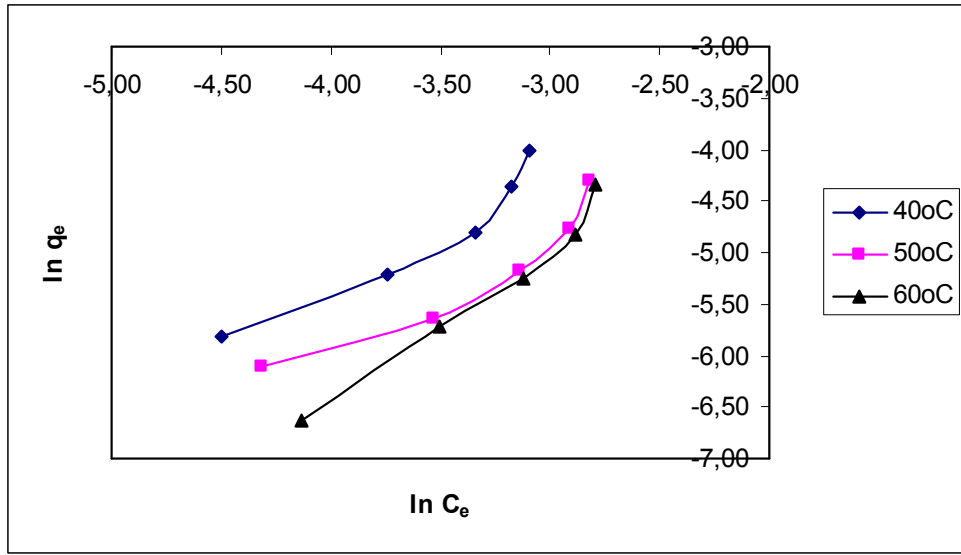


Şekil 4.44. Çeşitli pH’larda 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde çözültiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermeleri.

Çizelge 4.26. Çeşitli pH’larda 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde çözültiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri

pH	$k_f(\text{mmol/g})$	n	R^2	DENKLEM
2	1.3167	0.9491	0.9951	$y=1.0536x+0.2751$
5	0.4742	0.9281	0.9575	$y=1.0775x-0.7462$
7	0.1398	1.1035	0.9588	$y=0.9062x-1.9678$
10	0.3983	0.7078	0.9959	$y=1.4129x-0.9205$
12	0.4120	0.4258	0.9892	$y=2.3482x-0.8867$

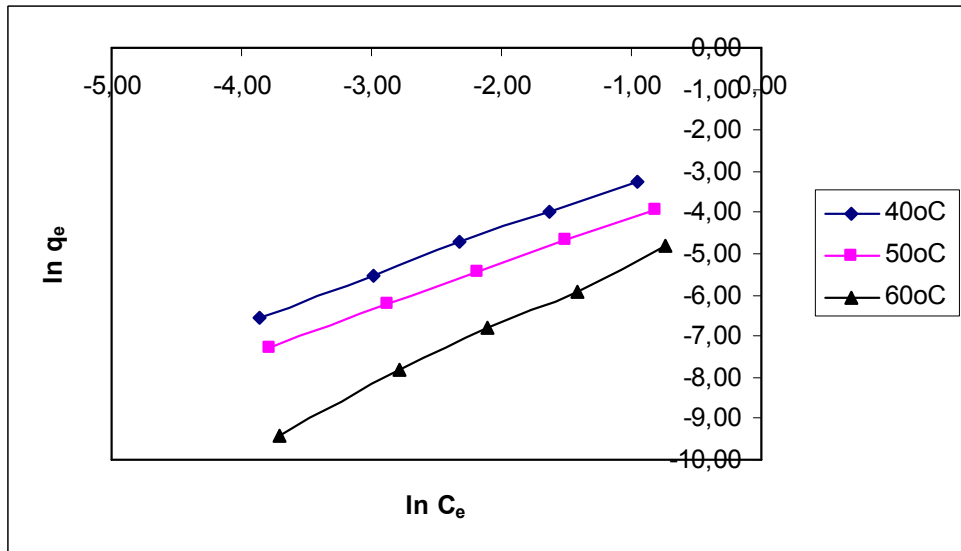
Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermeleri Şekil 4.45.-4.46. ve bu izotermelerden bulunan Freundlich sabiti ve denklemleri Çizelge 4.27.-4.28.’de verilmiştir.



Şekil 4.45. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.

Çizelge 4.27. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri

T(°C)	$k_f(\text{mmol/g})$	n	R^2	DENKLEM
40	0.5304	0.8480	0.9134	$y=1.1792x-0.6341$
50	0.2093	0.9296	0.8888	$y=1.0874x-1.564$
60	0.8251	0.6373	0.9676	$y=1.5691x-0.1923$

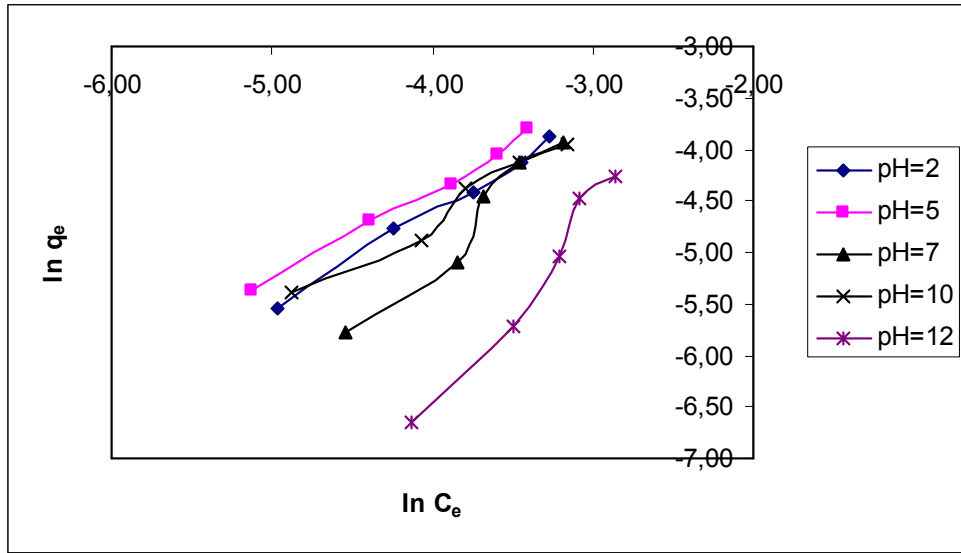


Şekil 4.46. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.

Çizelge 4.28. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri

T(°C)	k_f (mmol/g)	n	R^2	DENKLEM
40	0.1185	0.8754	0.9994	$y=1.1424x-2.1330$
50	0.0495	0.8917	0.9998	$y=1.1214x-3.0057$
60	0.0262	0.6495	0.9972	$y=1.5396x-3.6427$

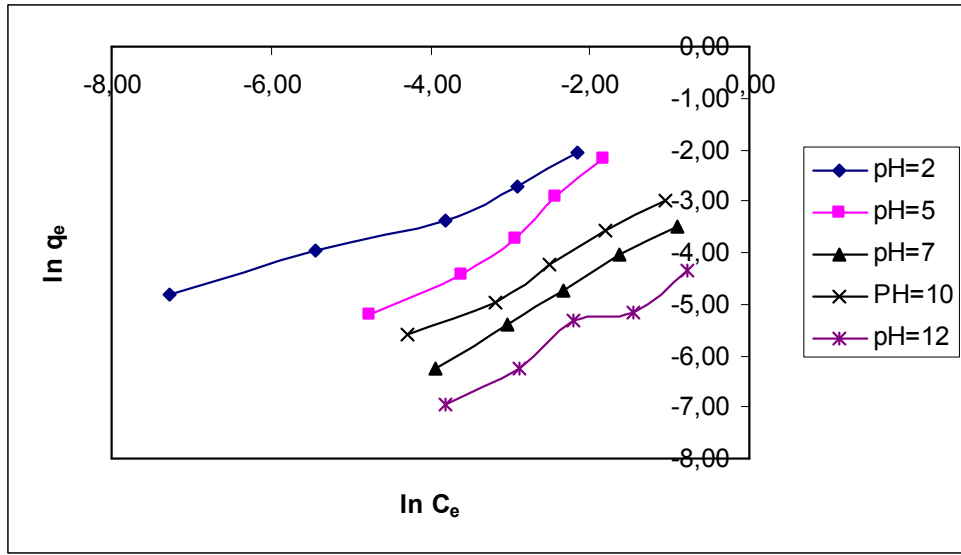
Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi Şekil 4.47.-4.48. ve bu izotermi bulunan Freundlich sabiti ve denklemleri Çizelge 4.29.-30.'da verilmiştir.



Şekil 4.47. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.

Çizelge 4.29. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri

pH	k_f (mmol/g)	n	R^2	DENKLEM
2	0.4258	1.0653	0.9939	$y=0.9387x-0.8537$
5	0.4144	1.1459	0.9943	$y=0.8727x-0.881$
7	2.0456	0.6944	0.9480	$y=1.4401x+0.7157$
10	0.3155	1.1422	0.9705	$y=0.8755x-1.1534$
12	0.2663	0.5119	0.9713	$y=1.9534x-1.323$

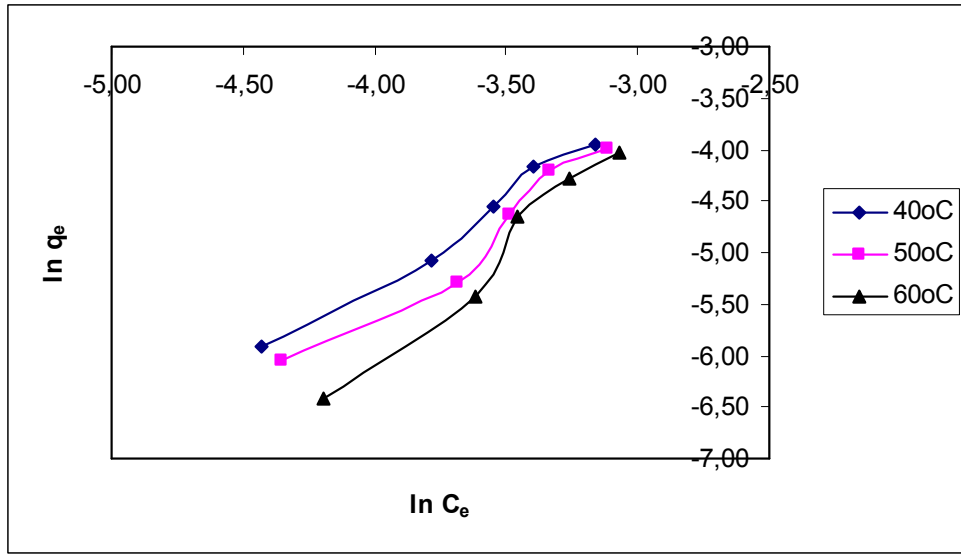


Şekil 4.48. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.

Çizelge 4.30. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri

pH	k_f (mmol/g)	n	R^2	DENKLEM
2	0.3066	1.9581	0.9735	$y=0.5107x-1.182$
5	0.6263	0.9644	0.9669	$y=1.0369x-0.4679$
7	0.0730	1.0921	0.9969	$y=0.9157x-2.6167$
10	0.1202	1.1952	0.9895	$y=0.8367x-2.1188$
12	0.0238	1.1892	0.9699	$y=0.8409x-3.7360$

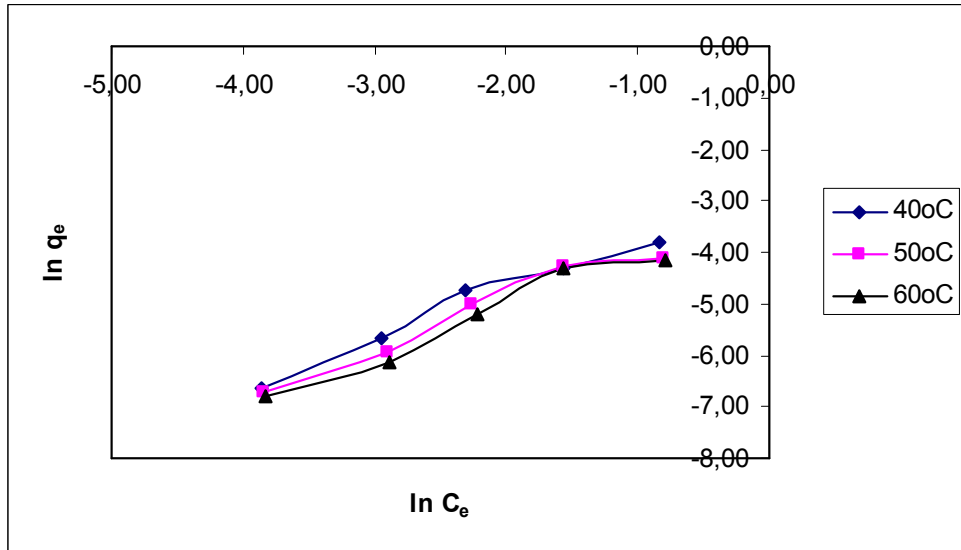
Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi Şekil 4.49.-4.50. ve bu izotermi bulunan Freundlich sabiti ve denklemleri Çizelge 4.31.-4.32.'de verilmiştir.



Şekil 4.49. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.

Çizelge 4.31. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri

T(°C)	k_f (mmol/g)	n	R^2	DENKLEM
40	3.1280	0.6237	0.9818	$y=1.6034x+1.1404$
50	4.3627	0.5704	0.9534	$y=1.753x+1.4731$
60	17.9484	0.4481	0.9720	$y=2.2315x+2.8875$



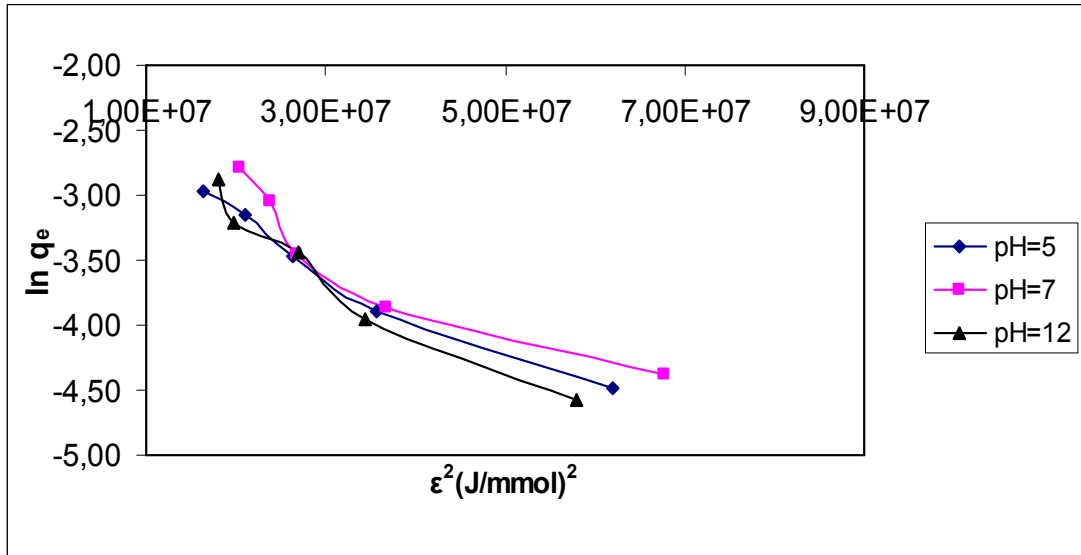
Şekil 4.50. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich izotermi.

Çizelge 4.32. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Freundlich parametreleri

T(°C)	$k_f(\text{mmol/g})$	n	R^2	DENKLEM
40	0.0575	1.0529	0.9757	$y=0.9498x-2.8551$
50	0.0451	1.0768	0.9587	$y=0.9287x-3.0993$
60	0.0425	1.0436	0.9582	$y=0.9582x-3.1583$

4.5. DKR İzotermi ve Parametreleri

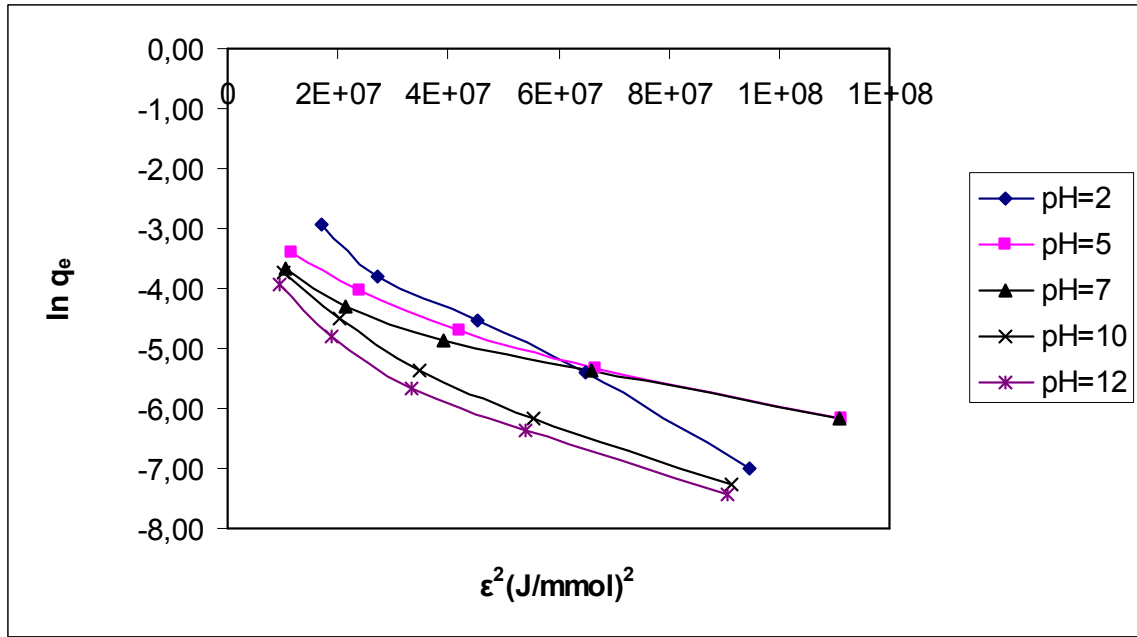
Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi Şekil 4.51.-4.52. ve bu izotermi bulunan DKR sabiti ve denklemleri Çizelge 4.33.-4.34.'de verilmiştir.



Şekil 4.51. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.

Çizelge 4.33. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri

pH	$q_m(\text{mmol/g})$	$\beta (\text{mmol}^2\text{kJ}^{-2})$	E (kJ/mol)	R^2	DENKLEM
5	0.0796	$3.2911 \cdot 10^{-8}$	3.8978	0.9561	$y=-3.2911 \cdot 10^{-8}x-2.5298$
7	0.0880	$3.0666 \cdot 10^{-8}$	4.0379	0.8575	$y=-3.0666 \cdot 10^{-8}x-2.4301$
10	0.0944	$3.9860 \cdot 10^{-8}$	3.5417	0.9428	$y=-3.9860 \cdot 10^{-8}x-2.3599$

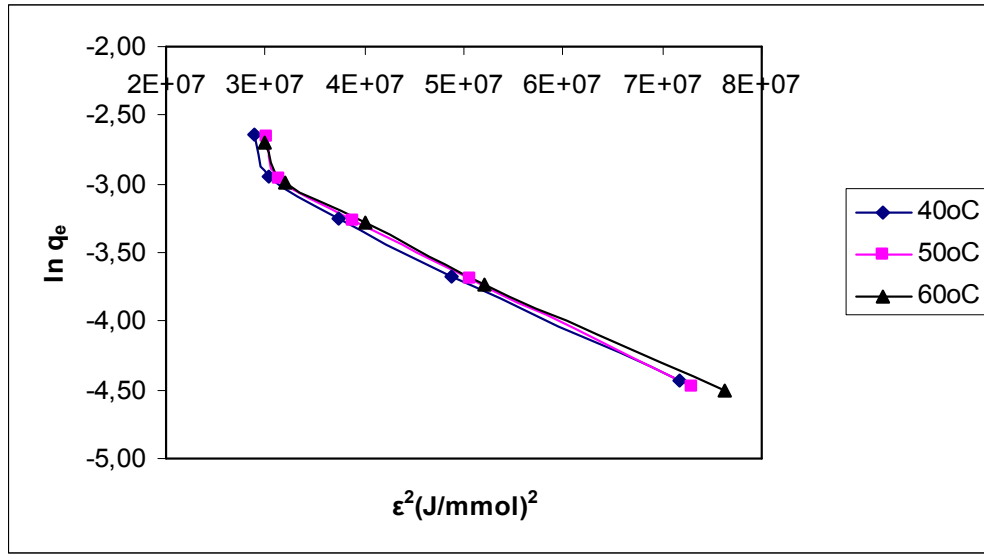


Şekil 4.52. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.

Çizelge 4.34. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri

pH	$q_m(\text{mmol/g})$	$\beta (\text{mmol}^2\text{kJ}^{-2})$	$E (\text{kJ/mol})$	R^2	DENKLEM
2	0.1069	$5.0221 \cdot 10^{-8}$	3.1553	0.9926	$y = -5.0221 \cdot 10^{-8}x - 2.2351$
5	0.0349	$2.6868 \cdot 10^{-8}$	4.3139	0.9614	$y = -2.6868 \cdot 10^{-8}x - 3.3551$
7	0.0241	$2.3256 \cdot 10^{-8}$	4.6368	0.9504	$y = -2.3256 \cdot 10^{-8}x - 3.7252$
10	0.0266	$4.2109 \cdot 10^{-8}$	3.4459	0.9648	$y = -4.2109 \cdot 10^{-8}x - 3.6247$
12	0.0194	$4.0928 \cdot 10^{-8}$	3.4952	0.9463	$y = -4.0928 \cdot 10^{-8}x - 3.9397$

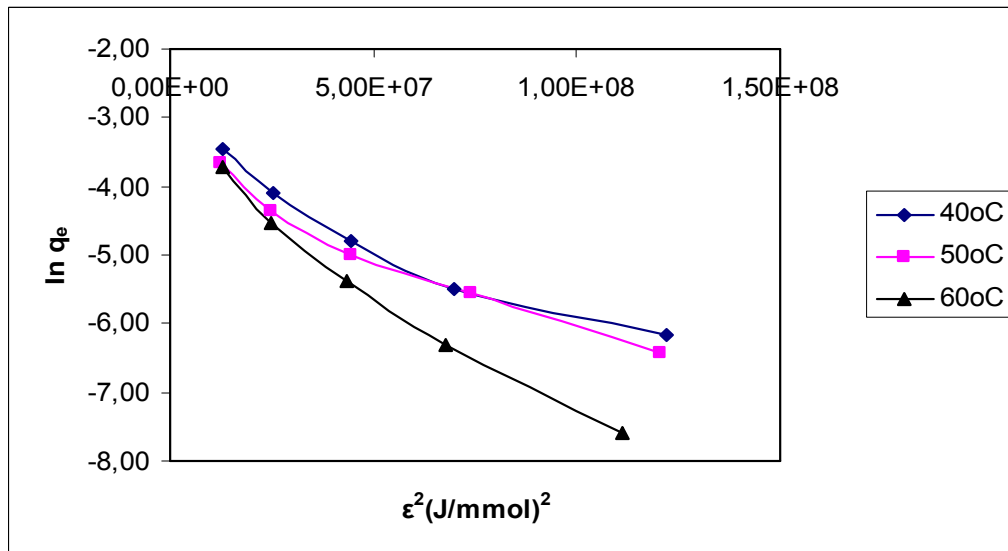
Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi Şekil 4.53.-4.54. ve bu izotermi bulunan DKR sabiti ve denklemleri Çizelge 4.35.-4.36.'da verilmiştir.



Şekil 4.53. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin doğal sepiolit üzerinde çözültiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.

Çizelge 4.35. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin doğal sepiolit üzerinde çözültiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri

T(°C)	q _m (mmol/g)	β (mmol ² kJ ⁻²)	E (kJ/mol)	R ²	DENKLEM
40	0.1813	3.8720.10 ⁻⁸	3.5935	0.9714	y=-3.8720.10 ⁻⁸ x-1.7077
50	0.1939	3.9582.10 ⁻⁸	3.5542	0.9749	y=-3.9582.10 ⁻⁸ x-1.6403
60	0.1740	3.6739.10 ⁻⁸	3.6891	0.9798	y=-3.6739.10 ⁻⁸ x-1.7484

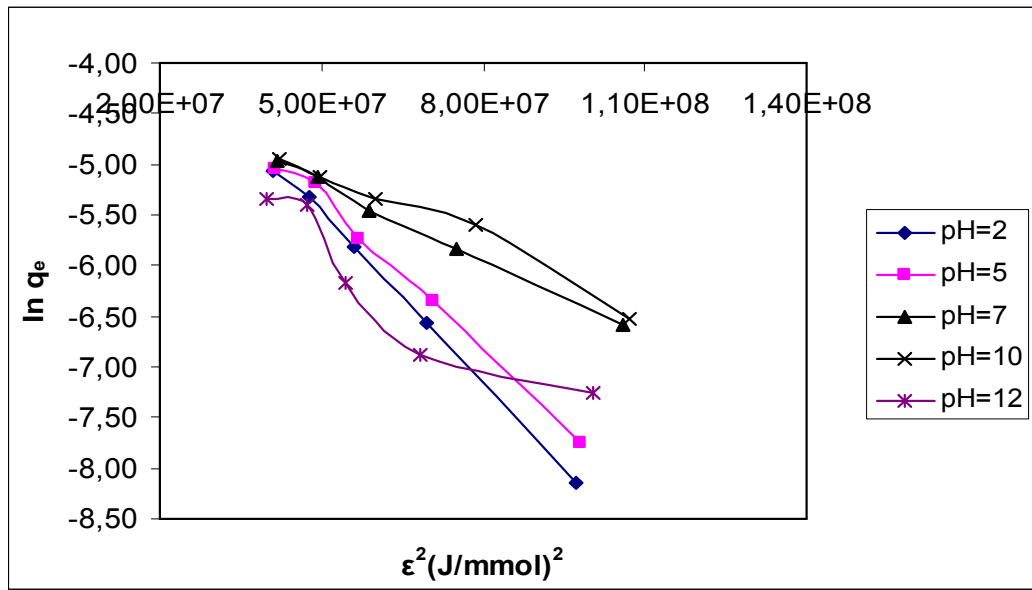


Şekil 4.54. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde çözültiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.

Çizelge 4.36. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün doğal sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri

T(°C)	$q_m(\text{mmol/g})$	$\beta (\text{mmol}^2\text{kJ}^{-2})$	E (kJ/mol)	R^2	DENKLEM
40	0.0307	$2.3973 \cdot 10^{-8}$	4.5669	0.9241	$y = -2.3973 \cdot 10^{-8}x - 3.4840$
50	0.0256	$2.4162 \cdot 10^{-8}$	4.5490	0.9555	$y = -2.4162 \cdot 10^{-8}x - 3.6662$
60	0.0301	$3.8544 \cdot 10^{-8}$	3.6017	0.9775	$y = -3.8544 \cdot 10^{-8}x - 3.5022$

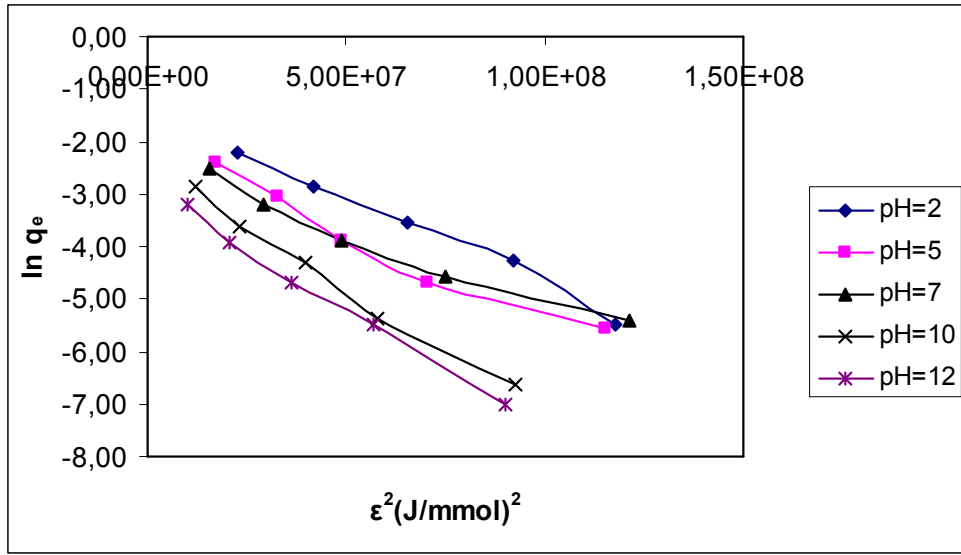
Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi Şekil 4.55.-4.56. ve bu izotermi bulunan DKR sabiti ve denklemleri Çizelge 4.37.-4.38.'de verilmiştir.



Şekil 4.55. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.

Çizelge 4.37. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri

pH	$q_m(\text{mmol/g})$	$\beta (\text{mmol}^2\text{kJ}^{-2})$	E (kJ/mol)	R^2	DENKLEM
2	0.0666	$5.5729 \cdot 10^{-8}$	2.9953	0.9982	$y = -5.5729 \cdot 10^{-8}x - 2.7090$
5	0.0533	$4.8855 \cdot 10^{-8}$	3.1991	0.9935	$y = -4.8855 \cdot 10^{-8}x - 2.9307$
7	0.0199	$2.5417 \cdot 10^{-8}$	4.4353	0.9969	$y = -2.5417 \cdot 10^{-8}x - 3.914$
10	0.0197	$2.3419 \cdot 10^{-8}$	4.6206	0.9729	$y = -2.3419 \cdot 10^{-8}x - 3.9261$
12	0.0158	$3.3208 \cdot 10^{-8}$	3.8803	0.8537	$y = -3.3208 \cdot 10^{-8}x - 4.1481$

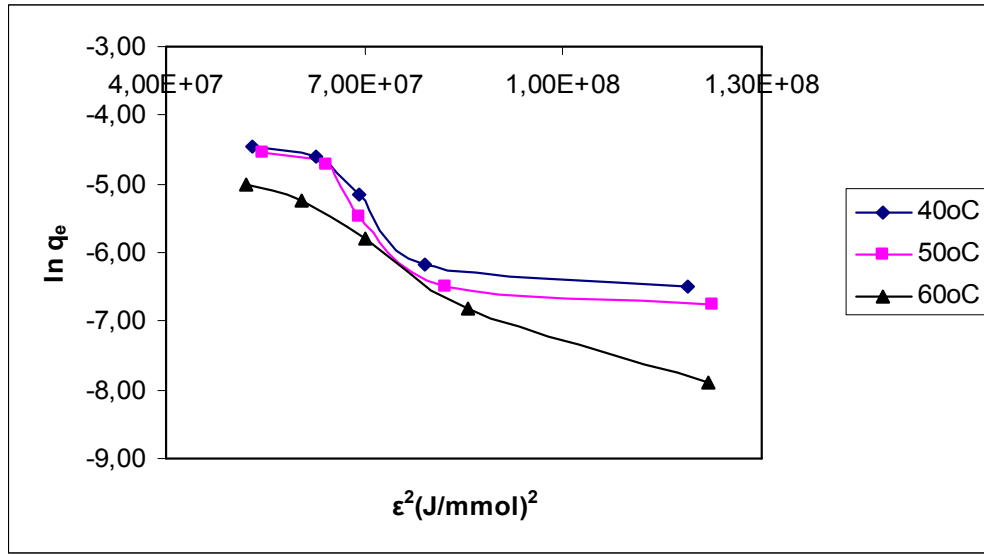


Şekil 4.56. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.

Çizelge 4.38. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri

pH	$q_m(\text{mmol/g})$	$\beta (\text{mmol}^2\text{kJ}^{-2})$	E (kJ/mol)	R^2	DENKLEM
2	0.2377	$3.3140 \cdot 10^{-8}$	3.8843	0.9886	$y = -3.3140 \cdot 10^{-8}x - 1.4368$
5	0.1217	$3.1937 \cdot 10^{-8}$	3.9567	0.9544	$y = -3.1937 \cdot 10^{-8}x - 2.1060$
7	0.0949	$2.6871 \cdot 10^{-8}$	4.3136	0.9617	$y = -2.6871 \cdot 10^{-8}x - 2.3553$
10	0.0862	$4.6810 \cdot 10^{-8}$	3.2683	0.9894	$y = -4.6810 \cdot 10^{-8}x - 2.4516$
12	0.0562	$4.6205 \cdot 10^{-8}$	3.2896	0.9953	$y = -4.6205 \cdot 10^{-8}x - 2.8793$

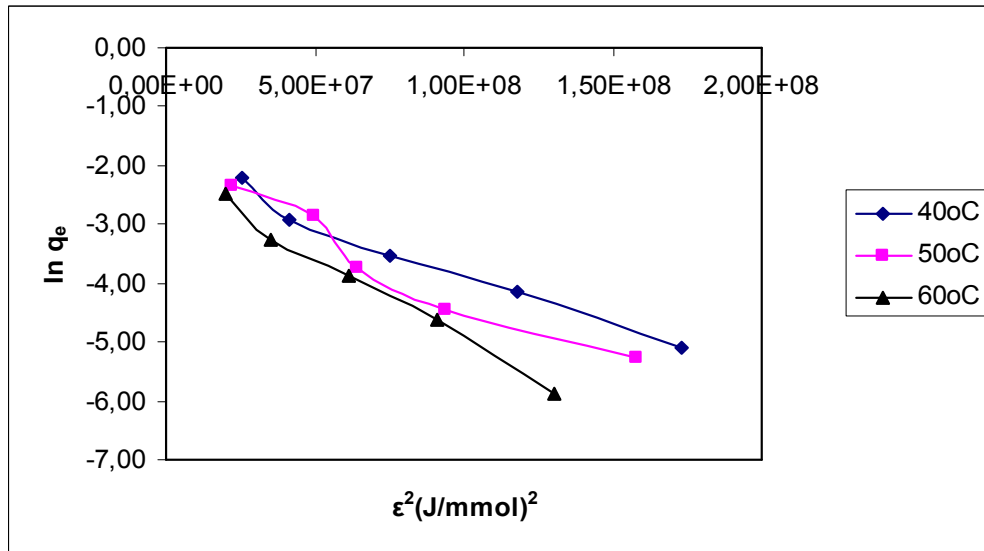
Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi Şekil 4.57.-4.58. ve bu izotermi bulunan DKR sabiti ve denklemleri Çizelge 4.39.-4.40.'ta verilmiştir.



Şekil 4.57. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.

Çizelge 4.39. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri

T(°C)	$q_m(\text{mmol/g})$	$\beta (\text{mmol}^2\text{kJ}^{-2})$	E (kJ/mol)	R^2	DENKLEM
40	0.0405	$3.2055 \cdot 10^{-8}$	3.9495	0.7865	$y = -3.2055 \cdot 10^{-8}x - 2.9192$
50	0.0368	$3.3016 \cdot 10^{-8}$	3.8916	0.7654	$y = -3.3016 \cdot 10^{-8}x - 3.0004$
60	0.0135	$4.3065 \cdot 10^{-8}$	3.4074	0.9725	$y = -4.3065 \cdot 10^{-8}x - 2.7936$

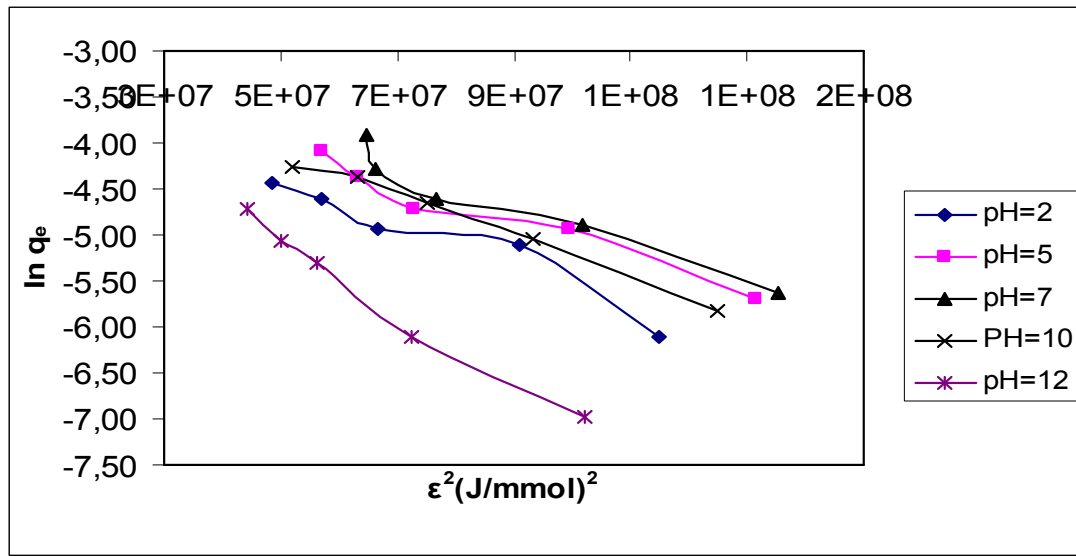


Şekil 4.58. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.

Çizelge 4.40. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün asitli sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri

T(°C)	q _m (mmol/g)	β (mmol ² kJ ⁻²)	E (kJ/mol)	R ²	DENKLEM
40	0.1397	1.8834.10 ⁻⁸	5.1524	0.9665	y=-1.8834.10 ⁻⁸ x-1.9682
50	0.1315	2.1948.10 ⁻⁸	4.7729	0.9333	y=-2.1948.10 ⁻⁸ x-2.0289
60	0.1295	2.9207.10 ⁻⁸	4.1375	0.9894	y=-2.9207.10 ⁻⁸ x-2.0440

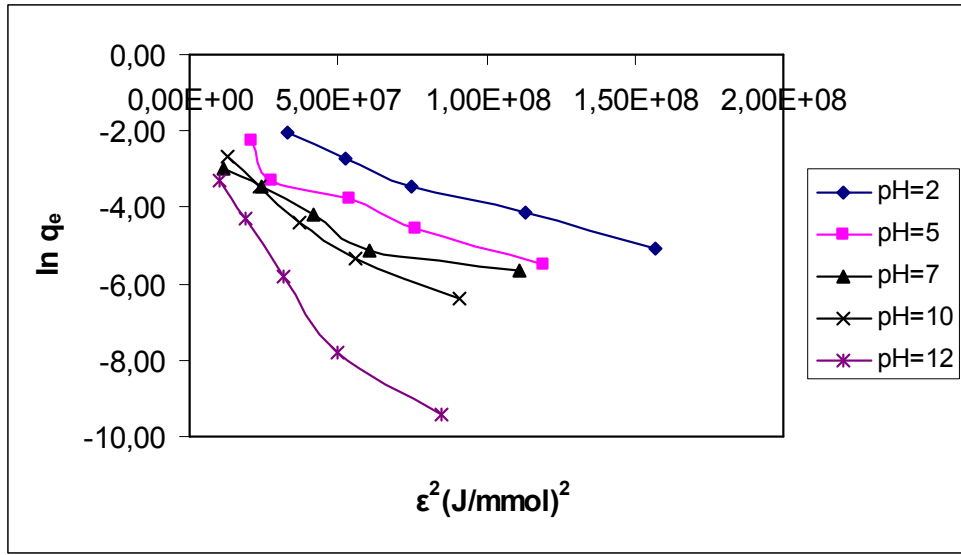
Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi Şekil 4.59.-4.60. ve bu izotermi bulunan DKR sabiti ve denklemleri Çizelge 4.41.-4.42.'de verilmiştir.



Şekil 4.59. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.

Çizelge 4.41. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri

pH	q _m (mmol/g)	β (mmol ² kJ ⁻²)	E (kJ/mol)	R ²	DENKLEM
2	0.0382	2.3433.10 ⁻⁸	4.6192	0.9265	y=-2.3433.10 ⁻⁸ x-3.2643
5	0.0449	1.9518.10 ⁻⁸	5.0614	0.9572	y=-1.9518.10 ⁻⁸ x-3.1034
7	0.0604	2.0855.10 ⁻⁸	4.8964	0.9362	y=-2.0855.10 ⁻⁸ x-2.8073
10	0.0481	2.1996.10 ⁻⁸	4.7677	0.9923	y=-2.1996.10 ⁻⁸ x-3.0341
12	0.0448	3.8808.10 ⁻⁸	3.5894	0.9821	y=-3.8808.10 ⁻⁸ x-3.1061

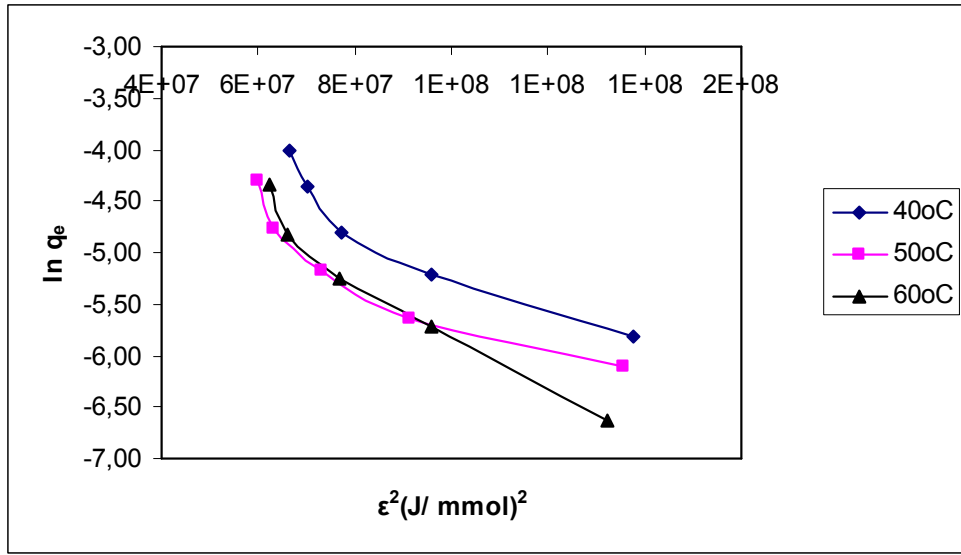


Şekil 4.60. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.

Çizelge 4.42. Çeşitli pH'larda 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri

pH	$q_m(\text{mmol/g})$	$\beta (\text{mmol}^2\text{kJ}^{-2})$	$E(\text{kJ/mol})$	R^2	DENKLEM
2	0.2327	$2.3621 \cdot 10^{-8}$	4.6008	0.9792	$y = -2.3621 \cdot 10^{-8}x - 1.4582$
5	0.1221	$2.9552 \cdot 10^{-8}$	4.1133	0.9329	$y = -2.9552 \cdot 10^{-8}x - 2.1028$
7	0.0537	$2.7271 \cdot 10^{-8}$	4.2819	0.8975	$y = -2.7271 \cdot 10^{-8}x - 2.9250$
10	0.0929	$4.6886 \cdot 10^{-8}$	3.2656	0.9582	$y = -4.6886 \cdot 10^{-8}x - 2.3765$
12	0.0552	$8.2690 \cdot 10^{-8}$	2.4589	0.9528	$y = -8.2690 \cdot 10^{-8}x - 2.8970$

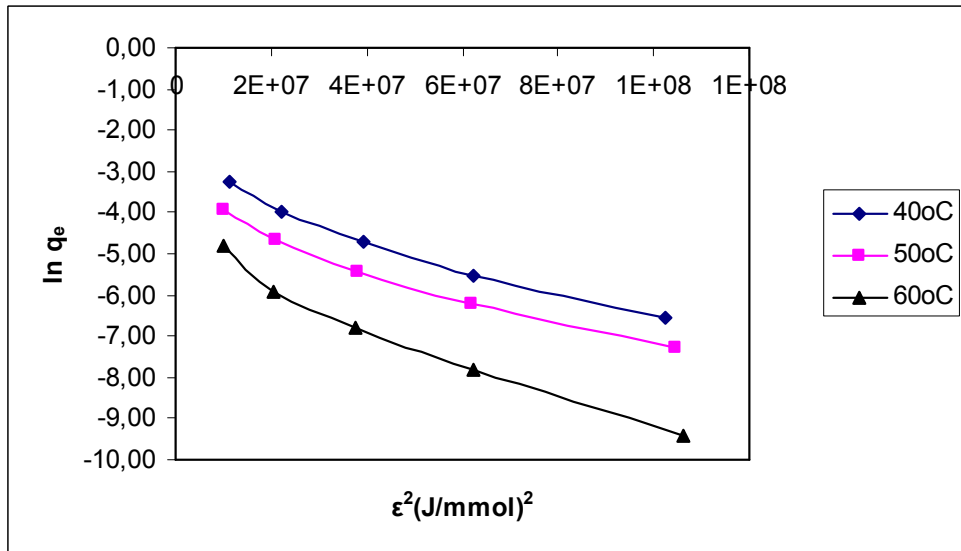
Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi Şekil 4.61.-4.62. ve bu izotermi bulunan DKR sabiti ve denklemleri Çizelge 4.43.-4.44.'te verilmiştir.



Şekil 4.61. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.

Çizelge 4.43. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri

T(°C)	$q_m(\text{mmol/g})$	$\beta (\text{mmol}^2\text{kJ}^{-2})$	E (kJ/mol)	R^2	DENKLEM
40	0.0611	$2.2879 \cdot 10^{-8}$	4.6748	0.8865	$y = -2.2879 \cdot 10^{-8}x - 2.7955$
50	0.0326	$2.1005 \cdot 10^{-8}$	4.8789	0.8516	$y = -2.1005 \cdot 10^{-8}x - 3.4238$
60	0.0632	$2.9903 \cdot 10^{-8}$	4.0891	0.9527	$y = -2.9903 \cdot 10^{-8}x - 2.7608$

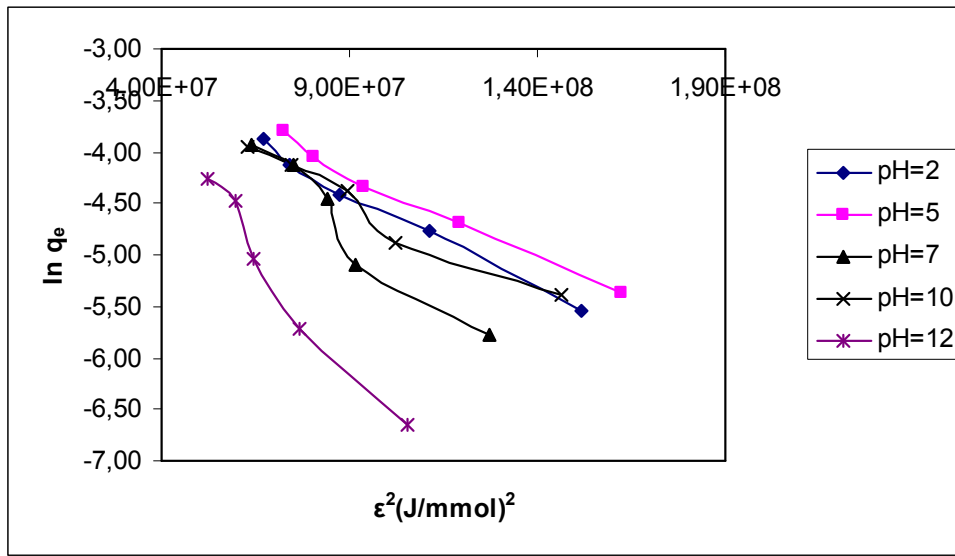


Şekil 4.62. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.

Çizelge 4.44. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün bazlı sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri

T(°C)	$q_m(\text{mmol/g})$	$\beta (\text{mmol}^2\text{kJ}^{-2})$	E (kJ/mol)	R ²	DENKLEM
40	0.0430	$3.5266 \cdot 10^{-8}$	3.7654	0.9706	$y = -3.5266 \cdot 10^{-8}x - 3.1455$
50	0.0199	$3.3945 \cdot 10^{-8}$	3.8379	0.9646	$y = -3.3945 \cdot 10^{-8}x - 3.9128$
60	0.0008	$4.5494 \cdot 10^{-8}$	3.3152	0.9679	$y = -4.5494 \cdot 10^{-8}x - 4.8010$

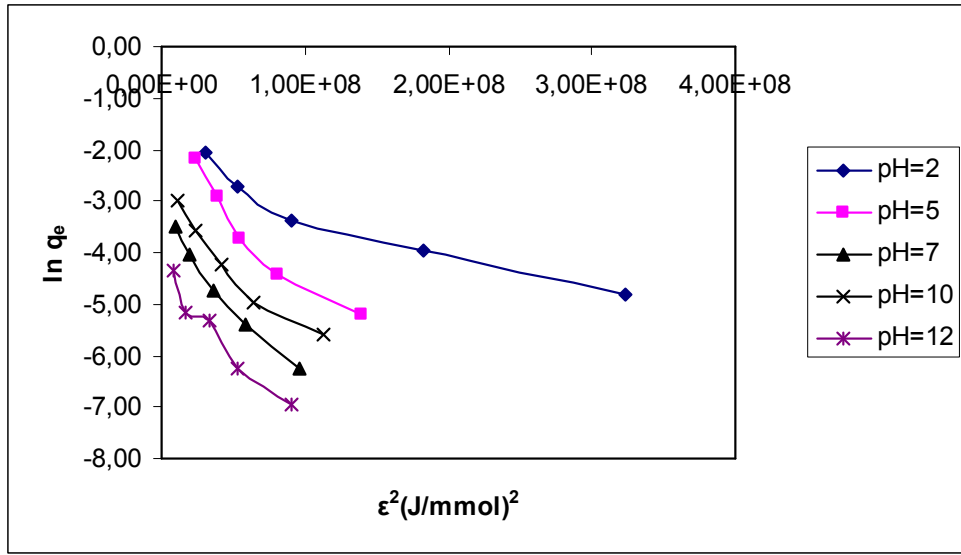
Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi Şekil 4.63.-4.64. ve bu izotermi bulunduran DKR sabiti ve denklemleri Çizelge 4.45.-4.46.'da verilmiştir.



Şekil 4.63. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.

Çizelge 4.45. Çeşitli pH'larda 1,3-dinitrobenzenin ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri

pH	$q_m(\text{mmol/g})$	$\beta (\text{mmol}^2\text{kJ}^{-2})$	E (kJ/mol)	R ²	DENKLEM
2	0.0669	$1.8748 \cdot 10^{-8}$	5.1643	0.9926	$y = -1.8748 \cdot 10^{-8}x - 2.7031$
5	0.0686	$1.6717 \cdot 10^{-8}$	5.4689	0.9881	$y = -1.6717 \cdot 10^{-8}x - 2.6788$
7	0.1366	$3.0359 \cdot 10^{-8}$	4.0583	0.9399	$y = -3.0359 \cdot 10^{-8}x - 1.9906$
10	0.0576	$1.7741 \cdot 10^{-8}$	5.3088	0.9611	$y = -1.7741 \cdot 10^{-8}x - 2.8540$
12	0.1426	$4.5759 \cdot 10^{-8}$	3.3055	0.9576	$y = -4.5759 \cdot 10^{-8}x - 1.9475$

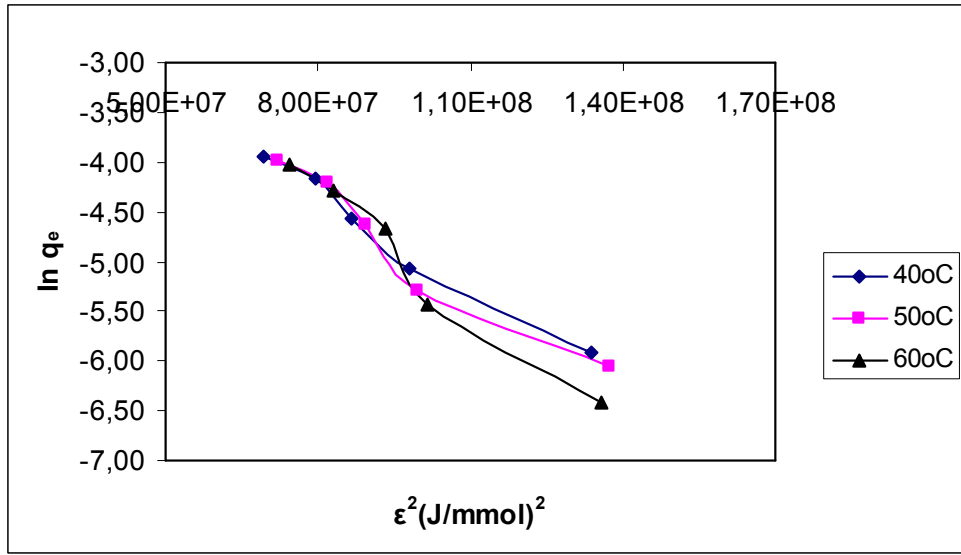


Şekil 4.64. Çeşitli pH' larda 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi.

Çizelge 4.46. Çeşitli pH' larda 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri

pH	$q_m(\text{mmol/g})$	$\beta (\text{mmol}^2\text{kJ}^{-2})$	E (kJ/mol)	R^2	DENKLEM
2	0.1079	$8.5043 \cdot 10^{-8}$	2.4247	0.9140	$y = -8.5043 \cdot 10^{-8}x - 2.2259$
5	0.1337	$2.4858 \cdot 10^{-8}$	4.4849	0.8999	$y = -2.4858 \cdot 10^{-8}x - 2.0123$
7	0.0329	$3.1065 \cdot 10^{-8}$	4.0119	0.9735	$y = -3.1065 \cdot 10^{-8}x - 3.4148$
10	0.0499	$2.5077 \cdot 10^{-8}$	4.4653	0.9291	$y = -2.5077 \cdot 10^{-8}x - 2.9977$
12	0.1223	$3.0014 \cdot 10^{-8}$	4.0815	0.9378	$y = -3.0014 \cdot 10^{-8}x - 4.4012$

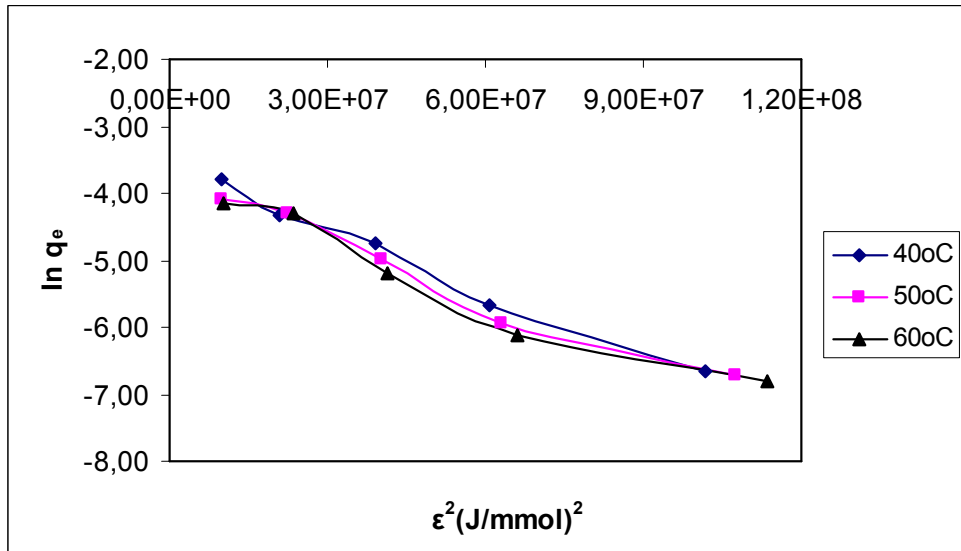
Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermi Şekil 4.65.-4.66. ve bu izotermi bulunan DKR sabiti ve denklemleri Çizelge 4.47.-4.48.'de verilmiştir.



Şekil 4.65. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermeleri.

Çizelge 4.47. Çeşitli sıcaklıklarda 1,3-dinitrobenzenin ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri

T(°C)	$q_m(\text{mmol/g})$	$\beta (\text{mmol}^2\text{kJ}^{-2})$	E (kJ/mol)	R ²	DENKLEM
40	0.1637	$3.1287 \cdot 10^{-8}$	3.9976	0.9738	$y = -3.1287 \cdot 10^{-8}x - 1.8094$
50	0.1809	$3.2520 \cdot 10^{-8}$	3.9211	0.9388	$y = -3.2520 \cdot 10^{-8}x - 1.7094$
60	0.3620	$4.0432 \cdot 10^{-8}$	3.5166	0.9668	$y = -4.0432 \cdot 10^{-8}x - 1.0160$



Şekil 4.66. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR izotermeleri.

Çizelge 4.48. Çeşitli sıcaklıklarda 2-nitrofenolün ısı ile muamele edilmiş sepiolit üzerinde çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili DKR parametreleri

T(°C)	q _m (mmol/g)	β (mmol ² kJ ⁻²)	E (kJ/mol)	R ²	DENKLEM
40	0.0269	3.0720.10 ⁻⁸	4.0344	0.9861	y=-3.0720.10 ⁻⁸ x-3.6142
50	0.0217	2.8448.10 ⁻⁸	4.1924	0.9675	y=-2.8448.10 ⁻⁸ x-3.8293
60	0.0198	2.7386.10 ⁻⁸	4.2728	0.9456	y=-2.7386.10 ⁻⁸ x-3.9242

4.6. Termodinamik Parametreler

1,3-Dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün çözelti ortamında doğal ve yüzeyi değiştirilmiş sepiolit üzerinde adsorpsiyonuyla ilgili ΔG° , ΔS° ve ΔH° gibi termodinamik parametreler de belirlenmiştir. Bu parametrelerden ΔG° ,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (4.29)$$

formülünden belirlenmiştir. Burada kullanılan K_L Langmuir sabitidir. İncelemenin yapıldığı her sıcaklık için ΔG° değerleri bu formülden yararlanarak hesaplanmıştır.

Langmuir denkleminde her bir sıcaklık için bulunan K_L değerlerinden yararlanarak

$$\ln K_L = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4.30)$$

ifadesini dikkate alarak ve Gauss (En küçük kareler) yöntemini kullanarak eğim(m) ve kayma(n) belirlenmiştir. Gauss yöntemiyle m ve n değerleri bulunurken aşağıdaki formül kullanılmıştır.

$$m = \frac{\sum x \sum y - N \sum xy}{(\sum x)^2 - N \sum x^2} \quad (4.31)$$

$$n = \frac{\sum xy \sum x - \sum y \sum x^2}{(\sum x)^2 - N \sum x^2} \quad (4.32)$$

N, verilerin toplam sayısını göstermektedir.

Bu formülün denklem (4.30)'a uyarlanmış hali aşağıda verilmiştir.

$$m = \frac{\sum 1/T \sum \ln K_L - N \sum 1/T \ln K_L}{(\sum 1/T)^2 - N \sum (1/T)^2} \quad (4.33)$$

$$n = \frac{\sum 1/T \ln K_L \sum 1/T - \sum \ln K_L \sum (1/T)^2}{(\sum 1/T)^2 - N \sum (1/T)^2} \quad (4.34)$$

Bu formülden bulunan m ve n; denklem (4.30) eşitliğine uyarlanarak ΔH° ve ΔS° tespit edilmiştir. Bulunan termodinamik parametreler Çizelge 4.49.- 4.50.'de verilmiştir.

Çizelge 4.49. 1,3-dinitrobenzenin doğal ve yüzeyi değiştirilmiş sepiolitler üzerinde çözelti ortamından adsorpsiyonu için hesaplanan bazı termodinamik parametreler

Kullanılan kil	T (°C)	K_L (L/mmol)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/molK)
sepiolit	40	-2.7566	2.6387	-1.3857	-13.99
	50	-3.2994	3.2757		
	60	-2.8496	2.8992		
asitli kil	40	-4.8206	4.0931	-40.9465	-137.88
	50	-5.1901	4.4222		
	60	-12.6408	7.0237		
bazlı kil	40	-1.3746	0.8280	-84.1010	-264.33
	50	3.4947	-3.3601		
	60	-10.3192	6.4618		
ısıtılmış kil	40	-15.9873	7.2130	-9.6997	-44.65
	50	-15.9491	7.4370		
	60	-20.0929	8.3067		

Çizelge 4.50. 2-nitrofenolün doğal ve yüzeyi değiştirilmiş sepiolitler üzerinde çözelti ortamından adsorpsiyonu için hesaplanan bazı termodinamik parametreler

Kullanılan kil	T (°C)	K_L (L/mmol)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/molK)
sepiolit	40	5.5034	-4.4378	-128.1769	-394.41
	50	2.0862	-1.9747		
	60	-3.9835	3.8266		
asitli kil	40	5.2864	-4.3332	-141.7371	-436.62
	50	2.9606	-2.9147		
	60	-5.7247	4.8306		
bazlı kil	40	-1.9572	1.7475	-31.8703	-108.22
	50	-1.5525	1.1812		
	60	-4.3382	4.0628		
ısıtılmış kil	40	-0.8424	-0.4463	-10.9468	-36.02
	50	0.3431	2.8727		
	60	0.9156	0.2441		

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada kullanılan doğal, yüzeyi değiştirilmiş ve ısıtılma tabi tutulmuş Eskişehir sepiolitlerinin katyon değişim kapasiteleri meq /100g kil olarak sırasıyla 7.88, 9.85, 7.98, 15.00 olarak saptanmıştır. Kullanılan bu killeri üzerinde 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün sulu çözeltilerinin adsorpsiyonları belirlenmiştir.

Şekil 4.3 incelendiğinde 1,3-dinitrobenzenin doğal sepiolitte en iyi adsorbe olduğu pH' nın 7 olduğu görülmektedir. Adsorbe olan madde miktarına karşı denge derişiminin çeşitli pH' lardaki değişimini veren bu grafiklerden Şekil 4.4'te 2-nitrofenolün sulu çözeltisini maksimum adsorpsiyonu pH 2'de verdiği gözlenmektedir. Adsorbe olan madde miktarının pH arttıkça azaldığı gözlenmektedir.

Şekil 4.5.-4.6. sırasıyla 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün sulu çözeltilerinin doğal sepiolitte adsorpsiyonunun artan sıcaklıkla azaldığını gözlemlemekteyiz. Bu değişim Şekil 4.6'da daha belirgindir.

Asitle muamele edilmiş sepiolitin çeşitli pH' larda çözeltiden 1,3-dinitrobenzenin adsorpsiyonunu gösteren Şekil 4.7 incelendiğinde verilen beş pH değeri için de maksimum adsorpsiyonun pH 5'de, minimum adsorpsiyonun ise pH 12'de olduğu görülmektedir. 2-nitrofenol için aynı verilerin olduğu Şekil 4.8 incelendiğinde ise maksimum adsorpsiyonun pH 12'de olduğu görülmektedir.

Bazlı sepiolitin sulu çözeltiden 1,3-dinitrobenzen adsorpsiyonuyla ilgili Şekil 4.11'de verilen veriler ve Şekil 4.12'de 2-nitrofenolün adsorpsiyonuyla ilgili veriler incelendiğinde sırasıyla adsorplanan madde miktarlarının $7 > 5 > 10 > 2 > 12$ ve $2 > 5 > 10 > 7 > 12$ şeklinde pH sırasıyla azaldığı görülmektedir.

Isıl işleme tabi tutulmuş sepiolitin adsorpsiyonunun pH ile değişimini veren Şekil 4.15-4.16 grafikleri incelendiğinde adsorplanan madde miktarının pH ile değişimi 1,3-dinitrobenzen için $2 > 5 > 10 > 7 > 12$, 2-nitrofenol için ise $2 > 5 > 10 > 7 > 12$ sırasında azaldığı görülmektedir.

Doğal, asit ve bazla muamele edilmiş ve ısıtılma tabi tutulmuş killerin hepsinin sulu çözeltiden 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenol adsorpsiyonuyla ilgili şekiller incelendiğinde sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun azaldığı gözlenmektedir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun azalması adsorbentin aktif bölgelerinin kısmen olumsuz etkilendiğini düşündürmektedir.

Sonuç olarak denge derişimi ile adsorplanan madde miktarları arasındaki grafikler incelendiğinde 1,3-dinitrobenzenin sulu çözeltisinden adsorpsiyonu, ısıtılma tabi tutulmuş

> bazlı sepiolit > doğal sepiolit > asitli sepiolit sırasında azalmakta olduğu görülmektedir. Aynı durum 2-nitrofenol için ise, ısıtılma tabi tutulmuş sepiolit > bazlı sepiolit > asitli sepiolit > doğal sepiolit sırasına göre değişmektedir. Görüldüğü gibi maksimum adsorpsiyon ısıtılma tabi tutulmuş kilde görülmektedir. Bu durum katyon değişim kapasiteleriyle de uyum göstermektedir.

Adsorpsiyon olayını daha iyi anlamak amacıyla 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün sulu çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili elde edilen verilerden yararlanarak Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich-Kaganer (DKR) izotermi çizilmiştir. Doğal sepiolit üzerinde 1,3-dinitrobenzenin çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir sabitlerinin verildiği Çizelge 4.1 incelenirse q_{max} için elde edilen en yüksek değerin pH 5’de olduğu görülmektedir. Bu değer 0.1566 mmol/g’dır. Çizelgeden R^2 değerlerinin de 0.9855-0.9338 arasında değiştiği görülmektedir. Çeşitli pH’larda 2-nitrofenolün doğal sepiolitteki adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir sabitlerinin verildiği Çizelge 4.2 incelendiğinde pH 5’de en büyük q_{max} elde edildiği görülmektedir. Çizelgeden R^2 değerlerinin 0.9253-0.9985 arasında değiştiği görülmektedir. Bu iki çizelge R_L değerleri açısından incelendiğinde zaman zaman 0-1 arasında değerler gözlenirken bazen de negatif değerler görülmektedir. Her ne kadar R^2 değerlerine bakarak Langmuir izotermine uyduğu söylenebilse de adsorpsiyonda R_L ’nin 0-1 arasından farklı değerde olması istenilen bir durum değildir (Webs ve Chakravort, 1974). Doğal sepiolit üzerinde 40, 50 ve 60°C sıcaklıklarda bu çalışmada kullanılan maddelerin adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir izotermi incelendiğinde R^2 değerleri uygun iken denklemlerin kayması negatif olduğu durumlara rastlanmaktadır. Asitli sepiolitte 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenol çözeltilerinin çeşitli pH ve sıcaklıklarda adsorpsiyonuyla ilgili çizelgelerde görüldüğü gibi 1,3-dinitrobenzen için maksimum q_{max} değeri pH 2’de, 2-nitrofenol için ise pH 7’de gözlenmektedir. R^2 değerlerinin uygun olduğu gözlenmektedir. Bazlı sepiolit üzerinde adsorpsiyonla ilgili Langmuir sabitlerinin incelenmesi göstermektedir ki q_{max} ’ın en büyük olduğu değer 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenol için pH 7’dir. Isıtılma tabi tutulmuş killerde q_{max} ’ın en büyük olduğu değer 1,3-dinitrobenzen için pH 2, 2-nitrofenol için pH 7 olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak, bu çalışmada elde edilen veriler Langmuir izotermine önemli ölçüde uymaktadır. Denklemlerin bir kısmında negatif kaymalı değerler mevcuttur. Ancak izoterme uygundur.

Doğal sepiolit, asit ve bazla muamele edilmiş sepiolit ve ısıtılma tabi tutulmuş sepiolit üzerinde 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolün sulu çözeltiden adsorpsiyonuyla ilgili çeşitli pH ve sıcaklıklarda Freundlich izotermi çizilmiştir. Çizelgeler incelendiğinde R^2

değerlerinin büyük oranda 0.95 üzeri olduğu görülmektedir. Bu durum elde edilen verilerin Freundlich izotermine uyduğunu göstermektedir. Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini gösteren k_f (Freundlich sabiti) incelendiğinde maksimum değer 1,3-dinitrobenzenin doğal sepiolitte adsorpsiyonuyla ilgili olarak pH 10'da gözlenmektedir. Bu değer 2-nitrofenol için pH 2'de maksimumdur. Adsorpsiyonda lineerlikten sapmanın bir ölçüsü olan n değeri ise ilk çizelgede 0.9295-1.1044 arasında değişmektedir. Burada n değerlerinin 1'den büyük olması istenilen bir durumdur.

Bu çalışmada kullanılan bütün adsorbentlerin 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenolü çözültiden adsorpsiyonuyla ilgili verilerden çizilen DKR izotermi incelendiğinde R^2 değerlerinin 0.7865-0.9982 arasında değiştiği gözlenmektedir. Bu değerlerin çoğunluğu da 0.90 üzeridir. Bu durum adsorpsiyon verilerinin DKR izotermine uyduğunu gösterir. Bu denklemden saptanan adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi E (kJ/mol) adsorpsiyonun fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğu hakkında bilgi verir. E 'nin 8-16 kJ/mol arasındaki değerler kimyasal olduğunu, 8'den küçük olan değerler ise adsorpsiyonun fiziksel olduğunu gösterir. Ortalama serbest enerji değerlerinin bütün killer ve adsorbe olan iki madde için 2.42'den 5.47 kJ/mol aralığına kadar değiştiği görülmektedir. Bu sonuçlar adsorpsiyon işleminin fiziksel olduğunu göstermektedir.

Termodinamik parametreler incelendiğinde ΔG° için elde edilen negatif değerler olayın kendiliğinden olduğunu pozitif değerler ise kendiliğinden olmaya meyil olmadığını göstermektedir. Çizelgeler incelendiğinde görüldüğü gibi ΔH° değerleri negatiftir. Bu durum adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. ΔS° değerlerinde görülen negatiflik katı sıvı arayüzünde düzenliliğin arttığını göstermektedir.

Sonuç olarak, adsorpsiyonda elde edilen verilerin Langmuir, Freundlich ve DKR izotermi uyma durumuna bütünüyle uyduğunu ve pH değerlerinde uyduğu saptanmıştır. Adsorpsiyonun fiziksel olduğu DKR denkleminde belirlenen ortalama serbest enerji E (kJ/mol) değerlerinden belirlenmiştir. ΔH° değerlerinden olayın ekzotermik olduğu bulunmuştur. Ayrıca bu incelemede kullanılan adsorbentlerin sulu çözültiden 1,3-dinitrobenzen ve 2-nitrofenol uzaklaştırılmasında kullanılmaya uygun materyaller olduğu sonucuna varılabilir.

KAYNAKLAR

- Adam, N.K., 1941. *The Physics and Chemistry of Surface*. 3rd Edition, Oxford.246-254.
- Aksu,Z., Çalık, A., Dursun, A.,Y., Demircan, Z., 1999. Biosorption of iron (III)-cyanide complex anions to *Rhizopus arrhizus*. *Application of Adsorption Isotherms, Proses Biochem.34:* 483-491.
- Body, S.A., Sheng, G., Teppen, B.J., Johnston, C.T. 2001. Mechanisms for the adsorption of substituted nitrobenzenes by smectite clays. *Environ. Sci. Technol.*, **35**: 4227-4234.
- Bozdoğan, İ.,1990. *Bazı Bentonit Türü Killerin Teknolojik Karakteristiklerinin Belirlenmesi* . (Doktora tezi). Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Ankara.
- Brauener, K., Preisinger, A., 1956. Structure of Sepiolite. *Mineral Petrol. Mitt.*, **6**: 120-140.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Polymers and their complexes with amine salts. *J. Am. Chem. Soc.*, **60**:309.
- Campelo, J. M., Carcia, A., Luna, D., Marinos, J.M., 1987. Surface Properties of Sepiolites. *Reactivity of Solids*, **3**: 263-272
- Ceylan, H., Sarıkaya, Y., 1989. HNO₃ Aktivasyonu ve Isıl İşlemin Eskişehir Sepiolitinin Yüzey Asitliği Üzerine Etkisi. *Doğa TU Kimya D.*, **2**: 13
- Cooney, D.O., 1999. *Adsorption design for wastewater treatment*. Lewis Publishers, CRC press LLC, Bucaraton Florida ABD.
- Dinçel, Y.,1999. *Sepiolit ile Amonyum Adsorpsiyonu*. (Yüksek lisans tezi). Gazi Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Eggers, D.F., Gregory, N.W., Halsey, G.D., Robinovitch, B.S., 1964. *Physical Chemistry*. John Wiley and Sons Inc. New York, London.157-163.
- Ersoy, B., Çelik, M.S., (2004). Uptake of aniline and nitrobenzene from aqueous solution by organo-zeolite. *Environmental Technology*, **25(3)**: 341-348.
- Furuya E.G., Chang, H.T, Miura,Y., Null, K.E, 1997. A fundamental analysis of the isotherm for the adsorption of phenolic compounds on activated carbon. *Separation and Purification Technol.*, **11**: 69-78.
- Girifits P.J.F., Thomas, J.D.R., 1978. *Calculation in Advanced Physical Chemistry*. Sec. Edition , Edward Arnold Ltd. London. 119-127.
- Gorb, L., Gu, J., Leszczynska, D., Leszczynski, J., 2000. The interaction of nitrobenzene with the hydrate basal surface of montmorillonite: an ab initio study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**: 5007-5012.

- Granguist , W.T., Amero, R.C., 1948. Low Temperature Nitrogen Adsorption Studies on Attapulgite. *J.Am. Chem. Soc.*, **70**: 3265-3270.
- Grim, R.E., 1962. *Applied Clay Mineralogy*. Mc Graw- Hill, New York. 31-117.
- Grim, R.E., 1968. *Clay Mineralogy*, 2nd ed. McGraw-Hill, New York.
- Haderlein, S.B, Schwarzenbach, R.P., 1993. Adsorption of substituted nitrobenzenes and nitrophenols to mineral surfaces. *Environ. Sci. Technol.*, **27**: 316-326.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, **34**: 451-465.
- Jaynes, W.F., Body, S.A., 1991. Hydrophobicity of siloxane surfaces in smectites as revealed by aromatic hydrocarbon adsorption from water. *Clay and Clay minerals*, **39(4)**: 428-436.
- Johnston, C.T, De oliveira, M.F., Teppen, B.J., Sheng, G. Body, S.A, 2001. Spectroscopic study of nitroaromatic-smectite sorption mechanisms. *Environ. Sci. Technol.*, **35**: 4767-4772.
- Johnston, C.T, Sheng, G., Teppen, B.J, Body, S.A, De oliveria, M.F, 2002. Spectroscopic study of Dinitrophenol herbicide sorption on smectite. *Environ. Sci. Technol.*, **36**: 5067-5074.
- LaGrega, M., Buckingham, P., Evans, J., 1994. *Hazardous Waste Management*. Mc Graw-Hill Inc. Newyork ABD.
- Langmuir, I.J. *American Chemistry Society*. 39-1883 (1917).
- Langmuir, I.J. *American Chemistry Society*. 38-2267 (1961).
- Levine, I.N., 1995. *Physical Chemistry*. 4th ed., International Editions, McGraw-Hill, Inc., pp.363-368.
- Li, H., Sheng, G., Teppen, B.J., Johnston, C.T., Body, A., 2003. Sorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **67**: 122- 131.
- Li, H., Teppen, B.J., Johnston, C.T., Body, S.A, 2004. Thermodynamics of nitroaromatic compound adsorption from water by smectite. *Clay. Environ.Sci. and Technol.*, **38(20)**: 5433-5442.
- Longchambon, H., 1937. Sur Certaines Carateristifue de la Sepiolite d' Ampadrava et la de Fomule des Sepiolites. *Bull. Franc.Mineral*, **60**: 232-276.
- Loughnan, F.C., 1969. *Chemical Weathering of the Silicate Minerals*. Elsewhere, New York. 39- 53.

- Mater B.T., Uwe-Goss K., Eisenreich, S.J., 1997. Sorption of nonionic, hydrophobic organic chemicals to mineral surfaces. *Environ. Sci. Technol.*, **31**: 1079-1086.
- Michalkova, A., Szymczak J.J., Leszczynski J., 2005. Adsorption of 2,4-dinitrotoluene on Dickite : The role of Hrbonding. *Structural chemistry*, **16(3)**: 325-333.
- Nagy, B., Bradley, W.F., 1955. Structure of Sepiolite. *Am. Mineralogist*, **40**: 885-892.
- Ng, J.C.Y., Cheung, W.H., McKay, G., 2003. Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan. *Chemosphere*, **52**: 1021-1030.
- Olphen, H.V., 1943. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*. Shell Development Company, Huston. 135-147.
- Sarıkaya, Y., 1977. *Kuram ve Uygulamalarıyla Fizikokimya I*, Ankara.33-44.
- Sarıkaya, Y., Aybar, S., 1978. *Communicationus*. Fac. Sci. Uni., Ankara.33-39.
- Sarıkaya, Y., 1997. Adsorpsiyon İzotermeleri, Bölüm 7. *Fizikokimya*. Gazi Kitabevi, Ankara.
- Sheng, G., Johnston, C.T., Teppen, B.J., Body, S.A. 2002. Adsorption of dinitrofenol herbicides from water by montmorillonites . *Clays and Clayminer*, **1**: 25-34.
- Subramani A, 2002. *Adsorption of organics pollutants onto natural adsorbents*. Mississippi State University. Danışman Prof. Dr. M.E. Zappi (Yüksek lisans tezi).
- Ten Hulscher, T.M.E., Cornelissen, G., 1996. Effect of temperature on sorption equilibrium and sorption kinetics of organic micropollutants. *A review chemosphere*, **32**: 609-626.
- Tüzün, C., 1996. Aromatik Nitro Bileşikleri. *Organik Kimya*. Palme Yayıncılık. Ankara.
- Ward, T.M., Getzen, F.W., 1970. Influence of pH on the adsorption of aromatic acids on activated carbon. *Environ. Sci. Technol.*, **4**: 64.
- Webs, T.W., Chakravort, R.K., 1974. Pore an solid diffusion models for fixed-bed adsorbes. *J. Am. Inst. Chem. Eng.* **20 (2)**: 228 -238.
- Weissmahr, K.W., Haderlein, S.B., Schwarzenbach R.P., Hant, R, Noesch, R.P., 1997 Insitu spectroscopic investigation of adsorption mechanisms of nitroaromatic compounds at clay minerals. *Environ. Sci. Technol.*, **31**: 240-247.
- Yılmaz, N., Yılmaz, H., Yapar, S., 2007. Removal of Phenol Using TDTAB-and HDTAB-Bentonites. *Energy Sources, Part A*, **29**: 67-77.
- Zeren, A., M., 2000. *Kimyacılar İçin Matematik*. Birsen Yayınevi, Ankara.
- Zhang, Z.Z., Low, P.F., Cushman, J.H., Roth, C.B. 1990. Adsorption and heat of adsorption of organic compounds on montmorillonite from aqueous solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **54**: 59-66.

ÖZ GEÇMİŞ

1980 yılında Tekirdağ' da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Tekirdağ' da tamamladı. 1997 yılında Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliğini Bölümü' nü kazandı. 2001 yılında mezun oldu. 2002 yılında sınıf öğretmeni olarak Van iline atandı. 2004 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Fizikokimya bilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Van' da sınıf öğretmeni olarak görev yapmaktadır.