

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİAMİN POLİMERİ İLE PLATİN (IV)
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Erkan BAYSAL

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU

Haziran 2016

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİAMİN POLİMERİ İLE PLATİN (IV)
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Erkan BAYSAL

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez 30/06/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Mustafa ARSLAN
Jüri Başkanı



Prof. Dr.
Mustafa İMAMOĞLU
Üye



Yrd. Doç. Dr.
Sezen SİVRİKAYA
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.



Erkan BAYSAL

09.06.2016

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve tecrübesinin yanı sıra insani ve kişisel özellikleri bakımından da saygı duyarak örnek aldığım hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU'na tez danışmanlığım esnasında göstermiş olduğu desteklerinden ötürü en içten şükran, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarına ve/veya sonuçların yorumlanmasına katkılarından dolayı Sayın Prof. Dr. Mustafa ARSLAN'a ve Sayın Merve SAYIN'a teşekkür ederim. Yüksek lisans öğrenimim boyunca desteklerinden dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Murat TUNA'ya ve literatürlerin tercümelerindeki desteklerinden ötürü Sayın Yrd. Doç. Dr. Sezen SİVRİKAYA'ya teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimimde bana destek olan başta İZAYDAŞ Üst Yönetimi olmak üzere tüm laboratuvar birimi çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca desteklerini bir an olsun esirgemeyen ve bugünlere gelmeme vesile olan aileme çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitim boyunca benden desteğini esirgemeyen değerli eşime ve hayatıma katmış olduğu mutluluktan ötürü kızıma çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLOLAR LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
ADSORPSİYON	4
2.1. Adsorpsiyon	4
2.2. Adsorpsiyon Çeşitleri	5
2.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	5
2.4. Adsorpsiyon İzotermi	6
2.4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi	6
2.4.2 Freundlich adsorpsiyon izotermi	8
2.5. Adsorpsiyon Kinetiği	9
2.5.1. Birinci derece Lagergren eşitliği	9
2.5.2 Pseudo ikinci derece kinetik eşitliği	10
2.5.3. Partikül içi difüzyon kinetik eşitliği	10
2.6. Adsorpsiyon Termodinamiği	11
2.7. Çalışmanın Amacı	12

BÖLÜM 3.	
PLATİN	13
3.1. Platinin Kullanım Alanları	14
3.2. Dünyada Platin Üretimi	15
3.3. Atıklardan Platin Üretimi.....	16
3.4. Platin Adsorpsiyonu Konusunda Yapılmış Çalışmalar	18
BÖLÜM 4.	
MATERYAL VE METOT	31
4.1. Kullanılan Cihazlar	31
4.2. Kullanılan Kimyasallar	31
4.3. Deneysel Yöntem	31
4.3.1. TAPEHA'nın sentezi	31
4.3.2. Adsorpsiyon deneyleri	32
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	34
5.1. Pt (IV) Adsorpsiyonuna pH Etkisi	34
5.2. Pt (IV) Adsorpsiyonuna Klorür İyonlarının Derişiminin Etkisi	36
5.3. Pt (IV) Adsorpsiyonuna Karıştırma Süresinin Etkisi	37
5.4. Pt (IV) Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi	39
5.5. Pt (IV) Adsorpsiyon Kinetiği	40
5.6. Pt (IV) Adsorpsiyon Izotermi.....	43
5.7. Sıcaklık Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği	47
5.8. Kolon Tekniği ile Pt (IV) İyonlarının Geri Kazanımı	49
5.9. Kolon Tekniği ile Pt (IV) İyonlarının Ağır Metallerden Ayrılması ..	50
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	51
KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİŞ	56

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometresi
a_L	: Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili Langmuir sabiti, l/mg
C_e	: Çözeltinin denge konsantrasyonu, mg/l
C_o	: Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu, mg/l
dk.	: Dakika
FTIR	: Fourier dönüşüm infrared spektroskopisi
g	: Gram
K	: Kelvin
K_f	: Freundlich izotermine ait adsorpsiyon sabiti (mg/g)
kj	: Kilojoule
K_L	: Adsorpsiyon dengesi ve enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti, l/g
l	: Litre
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
n	: Freundlich sabiti
PGM	: Platin grubu metalleri
pH	: Hidronyum iyonu aktivitesinin eksi logaritması
q_e	: Adsorbanın gramı başına adsorpladığı adsorbat miktarı
Q_{max}	: Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi, mg/g
TAPEHA	: 1,3,5-triazin pentaetilenheksamin polimeri
t_k	: Karıştırma süresi
W	: Adsorban miktarı, g

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Adsorpsiyonda kullanılan temel terimler	4
Şekil 3.1. Dünyada Platin cevher ve rafinelerinin bulunduğu bölgeler	16
Şekil 4.1. TAPEHA'nın sentezi	32
Şekil 5.1. Pt (IV) adsorpsiyonunun pH ile değişimi	35
Şekil 5.2. Pt (IV) adsorpsiyonunun Cl^- derişimi ile değişimi	37
Şekil 5.3. Pt (IV) adsorpsiyonunun karıştırma süresi ile değişimi.....	38
Şekil 5.4. Pt (IV) adsorpsiyonunun başlangıç derişimi ile değişimi	39
Şekil 5.5. Pt (IV) iyonlarının % adsorpsiyonunun başlangıç derişimi ile değişimi..	40
Şekil 5.6. TAPEHA ile Pt (IV) adsorpsiyonu için pseudo birinci derece eşitlik grafiği	41
Şekil 5.7. TAPEHA ile Pt (IV) adsorpsiyonu için pseudo ikinci derece eşitlik grafiği	41
Şekil 5.8. TAPEHA ile Pt (IV) adsorpsiyonu için partikül içi dfüzyon eşitlik grafiği	42
Şekil 5.9. TAPEHA polimeri ile Pt (IV) adsorpsiyon izotermi	43
Şekil 5.10. TAPEHA polimeri ile Pt (IV) adsorpsiyonu için lineer Langmuir izoterm grafiği	44
Şekil 5.11 TAPEHA polimeri ile Pt (IV) adsorpsiyonu için lineer Freundlich izoterm grafiği	44
Şekil 5.12. TAPEHA üzerinde Pt (IV) adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi	48
Şekil 5.13. TAPEHA üzerinde Pt (IV) adsorpsiyonu için $\ln K_d$ 'ye karşı $1/T$ grafiği	49

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Platinin bazı özellikleri	14
Tablo 3.2. Platinin kullanım alanları	15
Tablo 3.3. Dünyada Platin üretiminin ülkelere göre dağılımı	15
Tablo 5.1. Pt (IV) adsorpsiyonuna sulu fazın hidronyum derişiminin etkisi	34
Tablo 5.2. Pt (IV) adsorpsiyonuna Cl ⁻ derişiminin etkisi	37
Tablo 5.3. Pt (IV) adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi	38
Tablo 5.4. Pt (IV) adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi.....	39
Tablo 5.5. TAPEHA ile Pt (IV) adsorpsiyonu için kinetik parametrelerin değerleri	43
Tablo 5.6. TAPEHA polimeri ile Pt (IV) adsorpsiyonu için çeşitli izotermilerin sabitleri.....	45
Tablo 5.7. TAPEHA'nın adsorpsiyon kapasitesinin literatürdeki çeşitli adsorbanlar ile karşılaştırması.....	46
Tablo 5.8. TAPEHA üzerinde Pt (IV) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	47
Tablo 5.9. TAPEHA üzerinde Pt (IV) adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler.....	49
Tablo 5.10. Metal iyonlarının geri kazanım değerleri.....	50

ÖZET

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, platin, triazin-poliamin polimeri, şelat yapıcı reçine

Bu çalışmada, 1,3,5-triazin pentaetilenheksamin (TAPEHA) polimeri ile klorür içeren çözeltilerden Pt (IV) iyonlarının adsorpsiyonu incelendi. Pt (IV) iyonlarının kesikli yöntem ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde sulu fazın asidikliği, karıştırma süresi, Pt (IV) iyonlarının başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi adsorpsiyonu etkileyen faktörler araştırıldı ve optimize edildi. Adsorpsiyondan sonra çözelti ortamında adsorplanmadan kalan Pt (IV) iyonlarının derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak tayin edildi ve başlangıç derişimi ile son denge derişimi farkından yararlanılarak polimerin gramı başına adsorplanan Pt miktarı hesaplandı.

Pt (IV) iyonlarının adsorpsiyonu, çözeltinin hidronyum derişiminin 0,1 M olduğunda maksimum olduğu ve hidronyum derişiminin artması ile azaldığı bulundu. Pt (IV) iyonlarının adsorpsiyonu sıcaklığın artması ile düştüğü bulundu. Karıştırma süresinin Pt (IV) adsorpsiyonunda etkili olduğu, karıştırma süresinin artması ile Pt(IV) adsorpsiyonunun denge durumu oluşana kadar arttığı ve sistemin dengeye erişme süresinin 24 saat olduğu bulundu. Pt (IV) iyonlarının başlangıç konsantrasyonunun artması da TAPEHA polimerinin kapasitesinin doygunluğa erişmesine kadar Pt (IV) adsorpsiyonunu artırdığı gözlemlendi. Pt (IV) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği partikül içi difüzyon modeli, pseudo birinci ve ikinci derece kinetik modeller kullanılarak incelendi ve Pt(IV) adsorpsiyon kinetiğinin pseudo ikinci derece kinetik model ile uyumlu olduğu bulundu. Pt (IV) iyonlarının adsorpsiyon dengesi Langmuir ve Freundlich eşitlikleri kullanılarak araştırıldı. Pt (IV) iyonlarının adsorpsiyonunun Langmuir eşitliği ile uyumlu olduğu ve hazırlanan TAPEHA polimerinin Pt (IV) için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 909,1 mg/g olduğu bulundu.

INVESTIGATION OF PLATINUM (IV) ADSORPTION BY POLYAMINE POLYMER

SUMMARY

Keywords: Adsorption, platinum, triazine-polyamine polymer, chelating resin

In this study, adsorption of Pt (IV) ions from containing chloride solutions by 1,3,5-triazine pentaethylenhexamine (TAPEHA) polymer was investigated. The effective factors on the batch adsorption of Pt (IV) such as of acidity of aqueous phase, contact time, initial concentration and temperature were investigated and optimized. Concentration of Pt (IV) remaining in the solution after adsorption was measured using flame atomic absorption spectrometer and the adsorbed amount of Pt per gram of the polymer was calculated from difference of initial concentration and the final equilibrium concentration.

Adsorption of Pt (IV) was found to be maximal at 0.1M hydronium concentration and Pt (IV) adsorption was decreased by increasing of hydronium concentration. It was found to be increasing of temperature was caused to decrease in adsorption of Pt (IV). The contact time was found to be effective for adsorption of Pt, increasing of the time increases the adsorption of Pt (IV) until equilibrium condition occurs and the time to reach equilibrium was found to be 24 hours. Increasing of the initial concentration of Pt (IV) ions enhanced the adsorption until it reaches a saturation capacity of TAPEHA polymer. Pt (IV) adsorption kinetics was examined using kinetic models such as intra-particle diffusion model, pseudo first and second order equation and adsorption of Pt (IV) was found to be compatible with pseudo second order kinetic model. The equilibrium of Pt (IV) was investigated by using Langmuir and Freundlich equations. Adsorption of Pt (IV) was found to be compatible with Langmuir equation providing an adsorption capacity of TAPEHA 909.1 mg/g for Pt (IV).

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Platin (Pt) değerli ve soy metaller arasında yer almakta olup kimyasal direnç, yüksek sıcaklık stabilitesi ve elektriksel kararlılık gibi spesifik kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir. Pt modern endüstride vazgeçilmez bir metaldir ve özellikle yakıt hücrelerinde ve katalizör olarak otomobil emisyon kontrolü, petrokimya ve biyoyakıt proseslerinde, elektronik cihazlar, uzay malzemeleri, biyomedikal cihazlar ve mücevher gibi bir çok alanda kullanılmaktadır. Pt az bulunan bir element olup doğal kaynakları da sınırlıdır ve başlıca Rusya, Kuzey Amerika, Kanada ve Güney Afrika'da bulunmaktadır (Yousif ve ark., 2012; Jha ve ark., 2013). Bu nedenle platinin ikincil kaynaklardan geri dönüşümü ve/veya çok seyreltik çözeltilerden geri kazanımı oldukça önemlidir. Pt geri kazanımı için piro ve hidro metalurjik prosesler kullanılmaktadır ve bu tekniklerden hidro metalurjik prosesler daha fazla tercih edilmektedir (Uheida ve ark., 2006; Das, 2010). Hidrometalurjik prosesler, liç basamağının ardından hedef metal iyonunun diğer yabancı maddelerden ayrılması aşamalarından oluşur (Yousif ve ark., 2012). Değerli metalleri ayırmak için solvent ekstraksiyon ve iyon değişimi teknikleri halen kullanılmakta olan iki prosestir (Ueda ve ark., 2016; Uheida ve ark., 2006). Endüstriyel işlemlerdeki çeşitli başarılarına rağmen, çözücü ekstraksiyonu, zehirli ve/veya yanıcı organik çözücülerin kullanımı, yetersiz zenginleştirme verimliliği, faz ayrılmasının zorluğu nedeniyle kullanımı sınırlanmaktadır (Yousif ve ark., 2012). Diğer taraftan düşük metal konsantrasyonları için bu teknolojiler randımsız ve karmaşıktır, bazı durumlarda da hantal ekipman ve büyük kimya envanterleri gerektirdiğinden pahalıdır. Ayrıca bu teknolojiler önemli miktarda sekonder atık üretir (Uheida ve ark., 2006; Das, 2010).

Özellikle düşük konsantrasyonlarda Pt geri kazanımı için yüksek zenginleştirme verimliliği ve faz ayrılması kolaylığı, organik çözücü gerektirmemesi ve düşük maliyeti ile yüksek verimliliği nedeniyle avantajları nedeniyle adsorpsiyon tekniği en

uygun yöntem olarak görünmektedir (Yousif ve ark., 2012; Zhou ve ark., 2009; Zhou ve ark., 2010). Literatürde Pt adsorpsiyonu için kimyasal olarak modifiye edilmiş aktif karbon (Kasaini ve ark., 2005), 3-nitro-4- amino azobenzen modifiye edilmiş kitosan (Wang ve ark., 2011), Nonyl tiyoüre kaplanmış Fe_3O_4 nanopartikül (Uheida ve ark., 2006), kollajen fiber immobilize edilmiş mum ağacı taneni (Wang ve ark., 2005), grafen oksit (Liu ve ark., 2012), mezo gözenekli karbon (Zalupsk ve ark., 2014), 2-aminometilpridin bağlı polimerik reçine (Yousif ve ark., 2012), etilendiamin bağlı manyetik çapraz bağlı kitosan naopartikülleri (Zhou ve ark., 2010), tiyoüre ile modifiye edilmiş kitosan mikro küreleri (Zhou ve ark., 2009), tetraetilenpentamin (TEPA) grubu bağlı trabzon hurması taneni (Gurung ve ark., 2013a), piperazin ile fonksiyonelleştirilmiş polimerik reçine (Cyganowski ve Jermakowicz-Bartkowiak, 2014), amidoetilenamin ve tiyol grubu taşıyan akrilik adsorban (Neagu ve ark., 2009), dimetilamin ile modifiye edilmiş trabzon hurması atığı (Xiong ve ark., 2009) kullanıldığı rapor edilmektedir.

Azot atomu içeren polimerik adsorbanlar, Pearson'un sert ve yumuşak asit-baz teorisine göre, zayıf asit gibi davranan Pt (IV) iyonları ile kompleks oluşturabilir. Diğer taraftan polimerin yapısındaki azot atomları asidik koşullarda kolayca protonlanabildiğinden ($R-NH_3^+$, $R_1R_2-NH_2^+$, $R_1R_2R_3-NH^+$) iyon değiştirici özelliğine sahip olabilmektedir. Platin (IV) iyonları da asidik sulu çözeltilerde klorür iyonları ile $PtCl_6^{2-}$ anyonlarını oluşturarak iyon değişim mekanizması ile azot içeren polimerler ile sulu çözeltilerden giderilebilmektedir.

Daha önce yapılan çalışmada (Sayın ve ark., 2015) 1,3,5-triazin pentaetilenheksamin (TAPEHA) polimeri ile Pd (II) iyonlarının adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Fakat TAPEHA polimeri ile Pt (IV) iyonunun adsorpsiyonu ile ilgili bir çalışmaya literatürde rastlanılmamıştır. Diğer taraftan TAPEHA polimerinin Pd (II) iyonları için gösterdiği yüksek adsorpsiyon kapasitesi bizi bu polimer ile Pt (IV) adsorpsiyonunu incelemeye motive etmiştir.

Bu çalışmada, TAPEHA kullanılarak yapılan Pt (IV) adsorpsiyon deneylerinde sulu fazın asidikliği, karıştırma süresi, Pt (IV) iyonlarının başlangıç konsantrasyonu ve

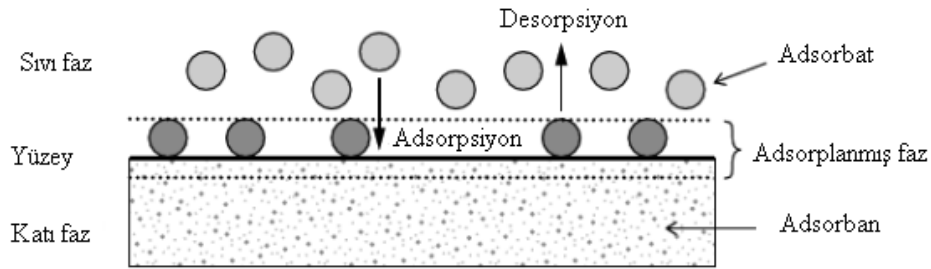
sıcaklık gibi adsorpsiyonu etkileyen faktörler araştırıldı ve optimize edildi. Adsorpsiyon kinetiği, dengesi ve termodinamiği ilgili eşitlikler kullanılarak Microsoft Excel programı ile hesaplandı.

BÖLÜM 2. ADSORPSİYON

2.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon bir faz transfer işlemidir ve pratikte yaygın olarak akışkan fazlardan (gaz ya da sıvı) maddeleri çıkarmak için kullanılmaktadır. En genel tanımı ile adsorpsiyon; akışkan bir fazdan kimyasal türün bir sıvı ya da bir katı yüzey üzerinde derişiminin arttırılmasıdır.

Adsorpsiyon teorisinde Şekil 2.1.'de gösterilen temel kavramlar kullanılır. Adsorpsiyon için bir yüzey sağlayan katı madde adsorban, adsorbe edilecek türler adsorbat olarak adlandırılır. Sıvı fazın özelliklerini (örneğin konsantrasyon, sıcaklık, pH) değiştirilerek adsorplanmış türler adsorban yüzeyinden salınır ve böylece tekrar sıvı faza geri bırakılabilir. Bu tersinir işlem desorpsiyon olarak ifade edilir (Worch, 2012).



Şekil 2.1. Adsorpsiyonda kullanılan temel terimler [Worch, 2012]

Adsorpsiyon, adsorbatların adsorban yüzeyinde zenginleşmesi olarak ifade edilebilir. Bunun aksine, absorpsiyon ise bir fazın tümünden diğer bir fazın tümüne bir maddenin aktarımı olarak tanımlanır. Absorpsiyonda madde alıcı fazın sadece yüzeyinde değil her tarafında zenginleştirilmiştir. Gazların sıvı içerisinde çözünmesi absorpsiyonun tipik bir örneğidir. Doğal sistemlerde, karmaşık bir yapıya sahip bazı

malzemeler hem yüzeylerinde hem de malzemenin iç yüzeylerinde maddeleri bağlayabilir. Organik çözünenlerin toprak, sediment veya akifer malzemelerin organik fraksiyonlar ile alımı bu tür karmaşık tutma mekanizmasının tipik bir örneğidir. Bu gibi durumlarda, adsorpsiyon ile absorpsiyonu ayırt etmek kolay değildir. Bu nedenle, doğal sistemlerde katı ile sıvı arasındaki faz aktarımı için sorpsiyon terimi tercih edilir, böylece sorpsiyon terimi adsorpsiyon ve absorpsiyonu kapsamaktadır (Worch, 2012).

2.2. Adsorpsiyon Çeşitleri

Çözünmüş tanecikler ile adsorban yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak fiziksel ve kimyasal olmak üzere temelde iki tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır (Gündoğdu, 2010). Adsorplanan maddenin tanecikleri ile adsorban yüzeyindeki tanecikler arasındaki Van der Waals etkileşiminin sonucu meydana gelen adsorpsiyon “fiziksel adsorpsiyon”, adsorplanan molekül veya atomlar ile adsorban yüzeyindeki tanecikler arasında bir kovalent bağ oluşması sonucunda meydana gelen adsorpsiyon ise “kimyasal adsorpsiyon” olarak adlandırılmaktadır (Yıldız, 2010).

Adsorpsiyon ısısı -20 kJ mol^{-1} civarında olan etkileşimler sonucunda fiziksel adsorpsiyon, -200 kJ mol^{-1} civarında olan etkileşmeler sonucunda ise kimyasal adsorpsiyon meydana gelir. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı yani monomoleküler iken fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilir. Diğer taraftan fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürürken kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir (Sarıkaya, 2000).

2.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleştiğinden adsorbanın yüzeyinin artması genellikle adsorpsiyonu artırır.

Adsorbanın yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar da adsorpsiyonu etkileyen önemli faktörlerdendir.

Özellikle metal iyonlarının adsorpsiyonunda çözeltinin pH değeri önemli bir faktördür. H_3O^+ ve OH^- iyonlarının adsorpsiyonları oldukça kuvvetli olduğundan metal iyonlarının adsorpsiyonu sulu fazın pH değerinden etkilenir. Fakat azot atomu içeren adsorbanlar ile değerli metallerin adsorpsiyonu asidik bölgelerde yüksek olmaktadır. Bunu nedeni hem değerli metalin anyonik türünün oluşumu hem de azot atomlarının protonlanması ile ilgilidir (Sivrikaya ve ark., 2011).

Adsorpsiyona etkisi olan bir diğer parametre ise karıştırma süresidir. Adsorban ile adsorbatın etkileşiminin oluşması için bir süre gereklidir. Bu süre adsorbat ve adsorbana göre değişmektedir. Adsorpsiyon, denge kuruluncaya kadar temas süresinin artmasıyla artar.

Adsorpsiyon tepkimeleri endotermik ya da ekzotermik olabilir ve bu nedenle adsorpsiyon pozitif ya da negatif olarak sıcaklık değişiminden etkilenir (Can, 2010).

2.4. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta denge halinde adsorplanan madde miktarı veya derişimi ile adsorplanmadan kalan madde derişimi ya da basıncı arasındaki eğri “adsorpsiyon izotermi” olarak tanımlanmaktadır.

Adsorpsiyon izotermilerinin matematiksel olarak modellemek için çok sayıda denklem önerilmiştir. Bunlar arasında sulu çözeltilerden adsorpsiyon için yaygın olarak Langmuir ve Freundlich eşitlikleri kullanılmaktadır.

2.4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliği, Nobel ödüllü bilim insanı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında geliştirilmiştir (Sarıkaya, 2005).

Langmuir izotermi üç varsayıma dayanmaktadır. Bunlar;

- a) Adsorpsiyon tek tabakalı olarak meydana gelir ve bunun ötesine geçemez.
- b) Adsorbanın adsorbatı tuttuğu adsorpsiyon bölgeleri eşdeğerdir.
- c) Adsorpsiyon bölgesinde tutunacak adsorbat, komşu bölgelerin dolu ya da boş olmasından etkilenmez (Yıldız ve ark., 2001).

Langmuir izotermine göre adsorbat ile çözültideki adsorplanmamış olan maddenin tanecikleri arasında dinamik bir denge söz konusudur. Yani bir dt zaman aralığında adsorplanan miktarı ile katı yüzeyinden ayrılan miktar eşittir (Yıldız ve ark., 2001).

Langmuir denklemi (2.1) eşitliği ile verilir.

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (2.1)$$

Burada, q_e ; adsorbanın gramı başına adsorpladığı adsorbat miktarı (mg/g), K_L ; adsorpsiyon dengesi ve enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (l/g), C_e ; dengede çözültide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg/l), a_L ; adsorpsiyon entalpisi ile ilgili Langmuir sabiti (l/mg)'dir.

Langmuir denkleminin lineer hali ise (2.2) eşitliği ile verilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L C_e}{K_L} \quad (2.2)$$

C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiği çizilirse düz bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi a_L/K_L değerini ve y eksenini kestiği nokta da $1/K_L$ değerini verir.

Langmuir izoterminde, teorik olarak adsorbanın tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi Q_{max} , Langmuir sabitleri kullanılarak (2.3) eşitliği ile hesaplanır.

$$Q_{max} = K_L/a_L \quad (2.3)$$

Langmuir izoterminde başka boyutsuz terim de bölünme faktörü olan R_L 'dir ve (2.4) eşitliğiyle hesaplanır.

$$R_L = \frac{1}{1+a_L C_0} \quad (2.4)$$

Burada; C_0 , mg/l biriminde adsorbatın başlangıç konsantrasyonudur.

$R_L > 1$ olursa adsorpsiyon elverişsiz, $R_L = 1$ olursa izoterm doğrusal (birinci dereceden), $0 < R_L < 1$ olursa adsorpsiyon kendiliğinden ve $R_L = 0$ olursa adsorpsiyon geri dönüşümsüz biçimdedir (Can, 2010).

2.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliği, Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880-1940) tarafından Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünülen homojen olmayan yüzeylerdeki oluşan adsorpsiyonlar için önerilmiştir (Sarıkaya, 2005). Bu eşitlik, adsorpsiyonun başlangıçta hızla arttığı ve daha sonra Adsorbanın yüzeyinin doymasıyla daha yavaş artış gösterdiği adsorpsiyon izotermi için geçerlidir (Berkem ve ark., 1994).

Freundlich izoterm denklemini (2.5) eşitliği ile verilir.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.5)$$

Burada, q_e ; denge anında adsorbanın gramı başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g), K_f ve $1/n$ ise Freundlich sabitleridir. K_f adsorban kapasitesini ifade eder ve n ise heterojenlik faktörüdür.

Freundlich izoterminin doğrusal hali (2.6) eşitliği ile verilir.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.6)$$

$\ln q_e$ ile $\ln C_e$ arasında grafik çizilirse düz bir doğru elde edilir ve bu doğrunun eğimi $1/n$ 'i ve y eksenini kestiği nokta da $\ln K_f$ değerini verir (Sarıkaya, 2000; Berkem ve ark., 1994).

2.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması için adsorban ile adsorbatın etkileşimi süre değiştirilerek adsorpsiyon hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için takip edilir.

Bir çözeltiden katı adsorban üzerine adsorpsiyon üç basamak üzerinden yürüdüğü düşünülebilir. Birinci basamakta adsorbat, adsorbanın dış yüzeyine adsorbanı çevreleyen sınır tabakasından difüze olur (film difüzyonu). İkinci basamakta adsorbat, adsorbanın dış yüzeyinden adsorbanın gözeneklerine difüze olur (partikül içi difüzyon). Son adım ise, adsorbat gözeneklerin iç yüzeyindeki aktif bölgelerde adsorpsiyonu gerçekleştirir (Duran ve ark. 2011).

Film difüzyon basamağı adsorban ve adsorbatın bulunduğu çözeltini karıştırılmasıyla yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için bu adımın hızlı olacağı söylenebilir. Son basamağın da genellikle hızlı olduğu söylenebilir. Bu nedenle adsorpsiyonun hız belirleyen basamağı genellikle iki basamak olan partikül içi difüzyon adımı olduğu söylenebilir. Fakat bazı adsorpsiyonlarda partikül içi difüzyon adımının yanında film difüzyonu da adsorpsiyon hızına etki etmektedir (Duran ve ark. 2011, Can, 2010).

Pt (IV) ile TAPEHA etkileşimlerini incelemek için pseudo birinci derece, pseudo ikinci derece ve partikül içi difüzyon eşitlikleri kullanıldı.

2.5.1. Birinci derece Lagergren eşitliği

Aşağıdaki eşitlik (2.14)'te pseudo birinci dereceden denklemin lineer formu verilmiştir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e - k_1 t) \quad (2.14)$$

Burada;

q_e : Denge anında adsorplanmış madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir t anındaki adsorplanmış madde miktarı (mg/g)

k_1 : Pseudo birinci derece hız sabiti (dk^{-1})'dir.

k_1 ve q_e değerleri, $\ln(q_e - q_t)$ 'nin t'ye karşı grafiğinden elde edilen lineer eğrinin eğim ve kesim noktasından hesaplanır (Lagergren, 1898).

2.5.2. Pseudo ikinci derece kinetik eşitliği

Pseudo ikinci derece denklem için eşitlik (2.15)'daki denklem ile verilebilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.15)$$

Bu eşitlikte; k_2 , pseudo ikinci derece hız sabiti ($g \text{ mg}^{-1} \text{ dk}^{-1}$)'dir. q_e ve k_2 değerleri, t/q_t 'nin t'ye karşı grafiğinden elde edilen eğim ve kesim noktasından hesaplanır (Ho ve Mckay, 1999).

2.5.3. Partikül içi difüzyon kinetik eşitliği

Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için partikül (tanecik) içi difüzyon modeli kullanılmaktadır. Weber ve Borris tarafından önerilen bu model eşitlik (2.17) ile verilir.

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (2.17)$$

Bu eşitlikte, k_{int} partikül içi difüzyon sabitinin birimi ($mg/g \text{ dk}^{1/2}$)'dir. C ($mg \text{ g}^{-1}$) ise sınır tabaka kalınlığını karakterize eden bir sabittir. k_{id} ve C sabitleri, q_t ve $t^{1/2}$ arasında çizilen grafiğin sırasıyla eğimi ve kesim noktasından belirlenir (Karaçetin, 2011).

2.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon proseslerini termodinamik olarak incelemek için adsorpsiyon sırasındaki Gibbs serbest enerjisi ile entalpi ve entropi değişimi belirlenir.

Belirli bir sıcaklıkta adsorpsiyon prosesinin Gibbs serbest enerjisi (ΔG) değeri aşağıdaki eşitlik (2.19) ile hesaplanır.

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (2.19)$$

Burada R evrensel gaz sabitidir ($8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T sıcaklık (K) ve K_d dağılma katsayısıdır. K_d değeri aşağıdaki eşitlik (2.20) ile hesaplanır.

$$K_d = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (2.20)$$

Burada;

C_{ads} : Adsorban üzerinde adsorplanmış madde miktarıdır ve adsorpsiyon çözeltisinin başlangıç ile denge konsantrasyonları (mg/l) arasındaki farka eşittir.

C_e : Adsorbatın denge derişimidir (mg/l).

ΔG , ΔH ve ΔS arasındaki bağlantı aşağıdaki eşitlik (2.21) ve (2.22) ile yazılabilir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.21)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2.22)$$

ΔH ve ΔS değerleri; $\ln K_d$ 'ye karşı $1/T$ arasındaki çizilen doğrunun sırasıyla eğiminden ve kesim noktasından hesaplanır (Duran ve ark. 2011; Karaçetin, 2011).

2.7. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada Pt (IV) iyonları için yeni bir adsorban olan 1,3,5-triazin pentaetilenhekzamin polimeri ile kesikli yöntem kullanılarak Pt (IV) iyonlarının adsorpsiyonunu incelemek amaçlanmaktadır. Pt (IV) iyonlarının klorür iyonu içeren sulu çözeltilerden adsorpsiyonuna etki eden karıştırma süresi, hidronyum derişimi, Pt (IV) iyonlarının başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık gibi parametrelerin etkileri incelenerek optimum koşullar belirlenecektir. Pt (IV) iyonlarının adsorpsiyon denge verileri Langmuir ve Freundlich eşitlikleri ile incelenecektir. Pt (IV) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği de hesaplanacaktır.

BÖLÜM 3. PLATİN

Platin, 1735’de Kolombiya’daki altın madenlerinde İspanyol bilim adamı Antonio de Ulan tarafında keşfedilmiştir. 1803 yılında ise İngiliz bilim adamı William Hyde Wollaston tarafından saf olarak elde edilmiştir (Tezcan ve Tezcan, 2007).

Platin (Pt), altı üyesi olan platin grubu metallerinin (platin, paladyum, rodyum, rutenyum, osmiyum ve iridyum) en çok bilineni ve kullanılanıdır. Oksidiyona ve korozyona dayanıklı olduğundan dolayı soy metaller arasında sınıflandırılır. Platin elementi çok zor yükseltgenir, asitlerden yalnızca kral suyunda çözünür. Çok soy bir metal olarak Platin kendi grubundaki metaller ile karışık ve genellikle metalik halde, çok az olarak da bileşiği (Sperrilit, PtAs₂) halinde bulunur (Baykut,1993).

Platin, atom numarası 78 ve atom kütlesi 195,084 olan metalik bir elementtir. İzotoplarının kütle numaraları 192, 194, 195, 196, 198 şeklinde sıralanır. Elektron düzeni [Xe] 4f¹⁴5d⁹6s¹ şeklindedir. Bileşiklerinde yaygın olarak +2 ve +4 yükseltgenme basamağında bulunur. Bileşikleri arasında en önemlileri H₂PtCl₆ ve PtCl₄’dür (Tezcan ve Tezcan, 2007; Erdik ve Sarıkaya, 2005; Baykut,1993; Akmirza, 2015).

Platin, gümüş parlaklığında beyaz renkli olup yumuşak, kolayca çekilip dövülüp tel ve levha haline getirilebilir. Her sıcaklıkta rengini korur. Elektriksel iletkenliği düşüktür. Isıyla en az genişleyen metaldir. Asitlerde çözünmez, yalnızca kral suyunda heksakloroplatinik asit oluşturarak çözünür. Bu asidin suyu uçurulursa sarı kahve renkli H₂PtCl₆.6H₂O kristalleri elde edilir. Platinin (NH₄)₂PtCl₆ (amonyum heksakloroplatinat) tuzu olarak çöktürülebildiği bilinmektedir. Platin nişadırı olarak bilinen bu tuz, kızıl dereceye kadar ısıtılırsa gri renkli ve gözenekli yapıda toz elde

edilir ve platin süngeri olarak adlandırılır (Erdik ve Sarıkaya, 2005). Platinin bazı özellikleri Tablo 3.1.'de verilmektedir.

Tablo 3.1. Platinin bazı özellikleri (Akmirza, 2015)

Atom numarası	78
Element serisi	Geçiş metalleri
Grup, periyot, blok	10, 6, d
Görünüş	Grimsi beyaz
Atom ağırlığı	195,084 g/mol
Elektron dizilimi	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
Enerji seviyesi başına elektronlar	2,8,18,32,17,1
Atom yarıçapı	135 pm
Yoğunluk	21,45 g/cm ³
Erime noktası	1768,3 °C
Kaynama noktası	3825 °C
Elektrik direnci	105 nΩ.m (20 °C'de)
Isıl iletkenlik	71,6 W/(m.K)
Isıl genleşme (25 °C'de)	8,8 µm/(mK)
Mohs sertliği	3,5

3.1. Platinin Kullanım Alanları

Platin başlıca kuyumculuk ve araba ve kamyonların emisyon kontrol katalizörlerinde kullanılmaktadır. 2010 yılında sektörlere göre Pt kullanımı Tablo 3.2.'de verilmektedir.

Bu verilerden platinin %43'ünün kuyumculuk alanında, %32'sinin de araba ve kamyonların emisyon kontrol katalizörlerinin yapımında kullanıldığını söyleyebiliriz. Bu iki alan toplam platin kullanımının $\frac{3}{4}$ 'ünü oluşturmaktadır.

Tablo 3.2. Platinin kullanım alanları (Crundwell ve ark, 2011)

Kullanım Alanı	Miktarı (ton)
Kuyumculuk	93,6
Araba ve kamyonların emisyon kontrol katalizörleri	69,4
Yatırım bar ve sikke	20,5
Kimyasal endüstri	9,2
Sağlık sektörü (Diş, anti-kanser ilaçları, tıbbî implant parçaları, anjiyoplasti)	7,8
Petrol rafinasyonu (Reform ve izomerizasyon katalizörü)	6,4
Elektrik parçaları (hard diskler, platin termokupl tel, yakıt hücresi katalizörler)	5,9
Cam, sıvı kristal ekranlar ve düz ekranlar	0,3
Diğer (Sabit kirlilik kontrol katalizörü gaz sensörü, türbin bıçak kaplamaları, oksijen sensörü, vb.)	5,9
Toplam	219,0

3.2. Dünyada Platin Üretimi

Dünya Platin üretimi Tablo 3.3.'de gösterildiği gibi büyük oranda Güney Afrika tarafından sağlanmaktadır. İkinci büyük üretici ise Rusya'dır. Dünyada Platin cevher ve rafinelerinin bulunduğu harita Şekil 3.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 3.3. Dünyada Platin üretiminin ülkelere göre dağılımı (Crundwell ve ark, 2011)

Devlet	2009 yılı üretimi (ton)
Güney Afrika	141
Rusya	24
Kuzey Amerika	8
Zimbabve	8
Diğer	4
Toplam	185



Şekil 3.1. Dünyada Platin cevher ve rafinerilerinin bulunduğu bölgeler (● Cevherler, ■ Rafineriler) (Crundwell ve ark. 2011)

Platinin Güney Afrika ve Rusya'daki cevherlerdeki derişimi 2-4 g/ton aralıdır. Bakır-nikel sülfür cevherlerinde ise 1 g/ton seviyelerinde bulunmaktadır. Bazen de Stillwater, ABD'de olduğu gibi 20 g PGE /ton gibi çok daha derişik olarak fakat küçük depozit halinde bulunur.

Platin bakır ve nikel sülfür cevherlerinde braggite $[(Pt,Pd)S]$, isoferroplatinum $[Pt_3Fe]$, laurite $[(Ru,Ir,Os)S_2]$ olarak veya pentlandite $[(Fe,Ni,Co)_9S_8]$ içeresinde atom olarak doğada bulunmaktadır (Crundwell ve ark, 2011).

3.3. Atıklardan Platin Üretimi

Dünyada Platin cevherlerinin sınırlı ve az olması nedeniyle kullanılmış ürünlerden Platinin geri kazanılıp üretilmesi önemlidir. Halen birçok ülkede elektronik atıklar ve kullanılmış oto katalizörleri bu amaçla toplanmakta ve rafinerilere gönderildiği bilinmektedir.

Platin, sıradan metallerin çözüldüğü asitlerde çözünmez, ancak kral suyu çözeltisinde çözülebilir. Çözülen Pt, +4 değerlikli olup kloro kompleksi yaparak $PtCl_6^{-2}$ oluşturur.

Atıklardan Platin ve diğer değerli metalleri geri kazanma teknikleri pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler olarak ikiye ayrılır (Sayın ve ark., 2015). Her iki yöntem de işletmenin tercihine, hurdanın durumuna, içindeki PGM türü ve miktarına göre kendi içinde birçok farklı alt yöntemle ayrılmıştır (Kılıç, 2014).

Elektronik atıklardan değerli metallerin kazanılmasında son 20 yıldır kullanılan pirometalurjik yöntemler; yakma, plazma ark fırını veya ergitme ocağında eritme, droslama, sinterleme ve yüksek sıcaklıklarda gaz fazındaki reaksiyonları içermektedir. Pirometalurjik uygulamada en çok kullanılan yöntemlerin başında Noranda Prosesi gelmekte ve bu proses ile her yıl yaklaşık 100 bin ton atık işlenmektedir. Pirometalurjik yöntemler; Platinin ve diğer değerli metallerin erime noktalarının çok yüksek olmasından dolayı gerekli enerji maliyetinin yüksek olması nedeniyle hidrometalurjik yöntemlere göre daha az tercih edilmektedir (Kılıç, 2014).

Hidrometalurji en genel ifadesiyle katı atık ya da cevhere asit ve kostik liç uygulanarak çözünürleştirilme yapılmasıdır. Daha sonra çözelti ortamında ayırma ve saflaştırma işlemleri yapılmaktadır. Bu tekniğin kontrolü diğer yöntemlere göre daha kolaydır. Saflaştırma basamağında çöktürme, hidroliz, destilasyon, solvent ekstraksiyon, katı-sıvı ekstraksiyon, sıvı membranlar ve iyon değişimi çeşitli teknikler kullanılmaktadır (Kılıç, 2014).

Bu tezin konusu ise hidrometalurjik prosesler ile elde edilmiş çözelti ortamından Platinin katı faz ekstraksiyonu için triazin-poliamin polimerinin performansını test etmektir.

3.4. Platin Adsorpsiyonu Konusunda Yapılmış Çalışmalar

Piperazin fonksiyonel grubu taşıyan anyon değiştirici sentezlenmiş, sentezlenen reçinler; 1-(2-aminoetil) piperazin (reçine 1P), 1-amino-4-metilpiperazin (reçine 2P), ve 1-metilpiperazin (reçine 3P) şeklindedir. Reçineler VBC/DVB kopolimerin modifikasyonu ile sentezlenmiştir. Altın, platin ve paladyumun adsorpsiyon çalışmaları 10 mg/dm^3 den 919 mg/dm^3 'e kadar konsantrasyon aralığında bulunan AuCl_4^- , PtCl_6^{2-} ve PdCl_4^{2-} içeren çoklu element çözeltilerden kesikli ve dinamik yöntem ile yapılmıştır. Reçinelerin bu metallere karşı yüksek sorpsiyon yeteneğine sahip olduğu bulunmuştur. Toplam sorpsiyon kapasitesi 2P reçine için 331 mg/g Au , 3P reçine için 405 mg/g Pt ve 1P reçine için 150 mg/g Pd olarak belirlenmiştir. Ayrıca afinite çalışmaları da yapılmıştır. 2P reçine için lgK 4,9 değeri ile altına en iyi afinite gösterirken 1P reçine platin ve paladyum (lgK 4,5-5) için en büyük afinite göstermiştir (Cyganowski ve Jermakowicz-Bartkowiak, 2014).

Amino grup fonksiyonlu gözenekli silikalar Pluronik P123 blok kopolimerinin varlığında tetraetoksisilan (TEOS) ve aminopropiltrietoksisilan (ATES) ya da N- [3-(trimetoksisilil) propil] etilendiaminin (TMPD) kondenzasyonu ile sentezlenmiştir. Elde edilen organosilikalar, Pt (IV) iyonları için sorbent olarak kullanılmıştır. Elde edilen malzemenin spesifik yüzey alanı değerleri, $740\text{-}840 \text{ m}^2/\text{g}$ aralığında ve silindirik mezo gözenek boyutları $6,5\text{-}6,8 \text{ nm}$ aralığındadır. Malzemenin yapısını, morfolojisini ve bileşimini tayin etmek için XRD, azot sorpsiyon ölçümleri, element analizleri, FTIR, ^{29}Si NMR, XPS, TEM gibi birkaç enstrümantal teknik kullanılmıştır. Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, temas süresi ve pH gibi çeşitli parametreler çalışılmıştır. Her deneyde, 50 mg adsorban ile 50 ml platin çözeltisi 24 saat boyunca $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de karıştırılmıştır. Kinetik araştırmalarında daha uzun sürelerde çalışma yapılmıştır. Maksimum adsorpsiyon verimi $2,5\text{-}3,8$ aralığındaki pH değerinde elde edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 140 mg/g olarak bulunmuştur (Dobrowolski ve ark., 2013).

L-lisin ile kimyasal olarak modifiye edilmiş çapraz bağlı kitosan reçinesi sulu çözeltilerden Pt (IV), Pd (II) ve Au (III) 'ün adsorpsiyonunu araştırmak için kullanılmıştır. Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, temas süresi, pH ve sıcaklık gibi çeşitli parametreler incelenmiştir. Maksimum adsorpsiyon verimi Pt (IV) için pH 1,0'de, Au (III) ve Pd (II) için pH 2,0 de bulunmuştur. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri deneysel verileri analiz etmek için uygulanmıştır. Deneysel verilerin yorumlanmasında Langmuir izotermi ile hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi Pt(IV) için 129,26 mg/ g, Pd (II) için 109,47 mg/g ve Au(III) için 70,34 mg/g olarak bulunmuştur. Pseudo birinci dereceden ve pseudo ikinci dereceden kinetik modelleri kullanılarak bu metallerin adsorpsiyon kinetiği test edilmiştir. Pseudo-ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu tespit edilmiştir. Gibbs serbest enerji (ΔG) ve entalpi (ΔH) gibi termodinamik parametreler Van't Hoff denkleminin uygulanmasıyla değerlendirilmiştir. Termodinamik bulgular, adsorpsiyon işleminin kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu göstermiştir. Desorpsiyon çalışmaları çeşitli reaktifler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Değerli metal iyonlarının maksimum yüzde desorpsiyonu 0,7 M tiyoüre-2 M HCl kullanıldığında elde edilmiştir (Fujiwara ve ark., 2007).

Yeni bir adsorpsiyon jeli olarak ardışık reaksiyonlar yoluyla şelatlayıcı ligand olan N-aminoguanidin (AG)'nin Trabzon hurması tanen ekstraktına immobilizasyonu ile geliştirilmiştir. Adsorbanın adsorpsiyon davranışı Farklı konsantrasyondaki HCl ortamından değerli metal iyonlarının ayrılması ve geri kazanımı için kullanılmıştır. Optimum değeri 0,1 M HCl ortamında elde edilmiştir. Kesikli yöntemde 0,01 g adsorban 24 saat süre ile 303 K'de bir termostatik çalkalayıcı kullanılarak 10 cm³ metal çözeltisi ile çalkalanmıştır. Adsorban üzerinde değerli metal iyonlarının adsorpsiyon izotermi tek tabakalı Langmuir modeli tipine uyduğu ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Au(III) için 8,90 mol/kg, Pd(II) için 2,01 mol/kg ve Pt(IV) için 1,01 mol/kg olarak bulunmuştur. Adsorbanın gerçek zamanlı uygulanabilirliği, hidroklorik asit içeren klor ile liç edilmiş e-atığın gerçek liç sıvısından değerli metallerin geri kazanımı için incelenmiştir. Adsorbanın yüksek verimli olduğu ve fazla temel metal iyonlarının varlığında hedef metal iyonlarının tutulması için seçici

olduğu bulunmuştur ve aynı zamanda ticari olarak temin edilebilir anyon değişim reçinelerine göre üstün bir seçicilik sergilemiştir (Gurung ve ark., 2013b).

Düşük maliyetli ve çevresel olarak "yeşil" adsorban malzemesi olarak hurma taneni üzerine tetraetilenpentamin (TEPA) gruplarının bağlanması ile geliştirilmiştir ve adsorptif zenginleştirme ve asitli klorür ortamından değerli metal iyonlarının geri kazanımı için potansiyel olarak değerlendirilmiştir. Bu adsorban, HCl ortamının geniş konsantrasyon aralığında Au (III)'ün sorpsiyonu için üstün bir seçicilik göstermiştir. 0,1 ile 5,0 M HCl çözeltileri, numunenin asidik durumunun incelenmesi çalışmalarında kullanılmıştır, optimum verim 0,1 M HCl varlığında elde edilmiştir. Kesikli yöntem çalışmalarında 0,01 g kuru bir adsorban ve çeşitli metal iyonlarını 0,2 mM içeren 10 cm³ çözelti sabit sıcaklıkta 303 K'de 24 saat boyunca, bir termostat çalkalayıcı kullanılarak çalkalanmıştır. Pt (IV) ve Pd (II) türleri, HCl ortamı içinde diğer metal iyonlarına göre selektif olarak adsorbe edilmiştir. Metal türlerinin sorpsiyonu Langmuir izotermine uyumu ve Au (III) için adsorpsiyon kapasitesi 5,93 mol/kg, Pd (II) için 1,76 mol/kg ve Pt (IV) için 1,48 mol/kg olarak bulunmuştur. Au (III), Pd (II) ve Pt (IV)'ün kloroanyonik türleri anyon değiştirici adsorbanın pozitif merkezleri üzerinde elektrostatik etkileşim ile adsorbe edilmiştir. Au (III)'ün adsorpsiyonu daha sonra elementel altına indirgeme ile devam etmiştir. Yüklenen metaller kantitatif olarak asidik tiyoüre çözeltisi ile desorbe edilmiş ve rejenere adsorban en az dört döngü için azalmamış sorpsiyon verimliliği sergilemiştir. Adsorban ayrıca hem adsorpsiyon seçiciliği ve verimliliği açısından ticari bir anyon değiştirici reçineye göre üstün bir performans sergilemiştir (Gurung ve ark., 2013a).

Diollerin bir dizisi (dietilen glikol, trietilen glikol, bütan-1,4-diyol ve heksan-1,6-diol) Merrifield reçinesi üzerine immobilize edilmiş ve daha sonra dialkil klorofosfat (alkil = Me, Et, Bu) ile fosforilasyona tabi tutulmuştur. Heksan-1,6-diil grupları taşıyan reçineler; platin (IV), paladyum (II) ve rodyum (III) gibi değerli metal kloro kompleksleri için çok iyi bir ekstraksiyon yeteneği sergilemiştir. Kesikli deneylerde, Pt (IV) iyonları % 98'den daha fazla ekstre edilmiştir. Kesikli ekstraksiyon deneylerinde, sulu asidik metal çözeltisinin 5 ml'si ile 50±0,5 mg kuru reçine ile 180 dakika karıştırılmıştır. Hidroklorik asit etkisi çalışmasında 1 M HCl içeren çözelti,

maksimum adsorpsiyon elde edilen nokta olarak bulunmuştur. Verimli elüsyon, ise 0,1 mol/l hidroklorik asit içinde 0,5 mol/l tityoüre çözeltisi ile yapılmıştır. Hafifçe asidik çözelti içinde ekstraksiyon verimi aşağıdaki sırayla azalır: Pt(IV)≈Pd(II) >Rh(III) ve ekstraksiyon verimi artan hidroklorik asit konsantrasyonu ile Pt (IV) > Pd (II) ≈ Rh (III) şeklinde değişiklik göstermektedir. Metalin ve asidin farklı oranlarında bile sıcaklığın platin adsorpsiyonu üzerinde neredeyse hiçbir etkisi yoktur. Hafif asidik ortamda, sıcaklık 10°C den 40 °C ye artırıldığı zaman rodyumun ekstraksiyonu % 30 azalmıştır. Asit ve metal konsantrasyonu arttırıldığı zaman, paladyum ekstraksiyonu reçineye bağlı olarak, 7-9% azalır (Hahn ve Holdt, 2012).

Bitümlü kömür 750°C’de bir fırında buhar kullanılarak aktive edilmiştir. Bitümlü kömür öğütülmüş ve farklı parçacık boyutlarına (d80 = 325-850 µm) ezilmiştir. Tüm adsorpsiyon deneyleri 325 µm parçacık boyutuna sahip bitümlü aktif karbon ile gerçekleştirilmiştir. Kesikli deneyler, 0,2 g kimyasal olarak modifiye edilmiş karbon ile tekli veya çoklu metal türlerini içeren klorür çözeltisinin 50 ml’sinin karıştırılması ile yapılmıştır. Çözelti ortamı 0,1 M HCl ile asitlendirilmiş ve karıştırma süresi olarak 12 saat kullanılmıştır. Aktif karbon (AC) parçacıkları kimyasal olarak tityofosforik asit ve amin tipi ekstraksiyon maddeleri ile modifiye edilmiştir. Daha sonra klorür ortamından değerli metallerin geri kazanımı için seçicilikleri açısından test ve karakterize edilmiştir (Kasaini ve ark., 2005).

Poli(p-klorometilstirenin-divinilbenzen) polimerik mikro boncuk, poli(p-CMS-DVB), sentezlenmiş ve 1,5,9,13-tetrathiacyclohexadecane-3,11-diol polimerik mikro boncuklara kimyasal olarak bağlanmıştır. Mikro boncukların karakterizasyonu FT-IR, DSC, TGA ve elementel analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polimere bağlı 1,5,9,13-tetrathiacyclohexadecane-3,11-diolün miktarı 2,76 mmol/g polimer olarak tespit edilmiştir. Bu mikro boncuklar, çözeltinin pH’sı ve başlangıç metal iyonu konsantrasyonunu değiştirilerek değerli metal iyonlarının seçimli adsorpsiyonu, geri kazanımı ve zenginleştirilmesi için kullanılmıştır. Au (III), Ag (I), Pt (II) ve Pd (II) tek ve çoklu çözeltilerden geri kazanılmış ve zenginleştirilmiştir. Platin adsorpsiyonu en verimli pH 3,0’te oluşmuştur. Çalışılan değerli metal iyonları için zenginleştirme katsayısının 1000 ve geri kazanımın % 96 ve % 102 arasında

olduğu bulunmuştur. Modifiye edilmiş mikro boncukların seçiciliği Au (III)> Ag (I)> Pd (II)> Pt (II) şeklinde bulunmuştur. Bazı toprak ve jeolojik örneklerde, ultra-eser düzeydeki değerli metal iyonu derişimleri modifiye edilmiş mikro boncukların kullanımı ile zenginleştirme sonrasında kolaylıkla tespit edilmiştir. Değerli metal iyonlarının desorpsiyonu için, tiyoüre (0,8 M) içeren HCl (3 M) kullanılmıştır ve elde edilen desorpsiyon oranı % 96'dan fazla bulunmuştur (Kavaklı ve ark., 2006).

Bazı değerli metallerin adsorpsiyonu için grafen oksit (GO) adsorbanı hazırlanmış, Fourier transform infrared spektrometresi (FT-IR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Kesikli adsorpsiyon çalışmaları pH, başlangıç konsantrasyonu, karıştırma zamanı ve sıcaklık gibi faktörlerin adsorpsiyona etkilerini araştırmak için yapılmıştır. Au (III), Pd (II) ve Pt (IV)'ün adsorpsiyonu için optimum pH 6,0 olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon verileri Langmuir denkleminde uygulanmış ve Au (III), Pd (II) ve Pt (IV)'ün maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 108,342 mg/g, 80,775 mg/g ve 71,378 mg/g olarak bulunmuştur. Grafen oksit (GO) üzerinde Au (III), Pd (II) ve Pt (IV)'ün adsorpsiyon kinetiği pseudo-ikinci dereceden kinetik modelini izlemiştir. Gibbs enerjisi (ΔG^0), entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) gibi termodinamik parametreler hesaplanmış adsorpsiyonun kendiliğinden olduğu, endotermik ve uygulanabilir olduğu bulunmuştur. Desorpsiyon çalışmaları en iyi desorpsiyon reaktiflerinin Au (III) için 0,5 mol dm⁻³ HCl içinde 0,5 mol dm⁻³ tiyoüre, Pd (II) ve Pt (IV) için 0,5 mol dm⁻³ HCl içinde 1,0 mol dm⁻³ tiyoüre olduğu bulunmuştur (Liu ve ark., 2012).

Protein bakımından zengin olan biyokütlenin çeşitli tipleri değerli metal iyonları için seçici ve çevre dostu adsorban olarak incelenmiştir. Bazı metal iyonlarının varlığında, Au³⁺, Pd²⁺ ve Pt⁴⁺ iyonları seçimli olarak protein açısından zengin biyokütle örnekleri üzerinde adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Test edilen biyokütle örnekleri arasında, yumurta kabuğu zarı, en yüksek adsorpsiyon yeteneği sergilemiş ve Au, Pd ve Pt iyonları için yüksek seçiciliğe sahip olduğu görülmüştür. Yumurta kabuğu zarı Au, Pd ve Pt iyonlarının maksimum adsorpsiyon miktarı 0,1 M HCl varlığında, sırasıyla yaklaşık olarak 250, 110 ve 50 mg/g olarak bulunmuştur. Mikroskopik inceleme ve metal iyonu desorpsiyon çalışmaları değerli metal iyonlarını adsorbe

ettiği ve bunların bir kısmı, yumurta kabuğu zarında metal nano-tanecikleri meydana getirmek üzere indirgenmiş olduğu ileri sürülmüştür. Gliko-proteinleri kullanarak yapılan araştırmalar, yumurta kabuğu zarına Au iyonlarının adsorpsiyonunda şeker zincirlerinin önemini göstermiştir. Endüstriyel atık çözeltilerinden Au, Pd ve Pt iyonlarının başarılı geri kazanımı da yumurta kabuğu zarı kullanılarak gösterilmiştir. Yumurta kabuğu zarından yapılan biyokütle tabakalar (1 mm kalınlığında) da değerli metal iyonları için adsorpsiyon yeteneği sergilemiştir (Maruyama ve ark., 2014).

Amidoetilenamin ve tiyol grupları taşıyan iki farklı akrilik esaslı adsorban elde edilmiş ve kesikli yöntem ile klorür içeren çözeltilerden platin sorpsiyonu için kullanılmıştır. Pt (IV)'ün başlangıç konsantrasyonu, karıştırma süresi, pH, ve adsorbanın miktarı gibi adsorpsiyonu etkileyen fiziko-kimyasal parametreler araştırılmıştır. Sorpsiyon işlemleri için platin derişiminin etkisi 164-375 mg/l Pt (IV) çözeltileri kullanılarak incelenmiştir. Bu ölçümler için 0,05 g kuru haldeki reçine, 25 ml $K_2[PtCl_6]$ çözeltisi ile 4 saat boyunca termostatik çalkalayıcıyla oda sıcaklığında (25°C) karıştırılmıştır. Farklı pH çalışmaları yapılmış ve optimum pH 1,0 olarak bulunmuştur. Sentezlenen adsorban üzerinde Pt (IV) sorpsiyonunun termodinamik parametreleri Langmuir ve Freundlich izotermine göre değerlendirilmiştir. Langmuir sabitlerinden elde edilen termodinamik parametreler, adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu, ekzotermik ve moleküler düzeyde düzensiz olduğunu göstermiştir. Sorpsiyon hızını analiz etmek için kullanılan modeller Pt (IV)'ün sorpsiyonu en önemli adımın hem parçacık difüzyonu hem de amin fonksiyonel gruplar ile $[PtCl_6]^-$ 'nin kimyasal reaksiyonu olabileceği sonucunu ortaya çıkarmıştır. Böylece, çalışılan adsorban üzerinde azot atomları aracılığıyla hem iyon değiştirici hem de kompleks oluşum mekanizmaları Pt (IV)'ün adsorpsiyonunun meydana geldiği sonucuna varılmıştır (Neagu ve ark., 2009).

Adsorban olarak kalsine edilmiş kuru alüminyum hidroksit jelleri (Gs) 300-1000°C (G300-G1000) arasında değişen sıcaklıklar kullanılarak hazırlanmıştır. Adsorbanların özellikleri XRD, SEM, yüzey alan tayini ve hidroksil grubu belirlenmesi ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda Gs üzerine Pt (IV) ve Pd (II)'nin adsorpsiyonu araştırılmıştır. G600 büyük spesifik yüzey alanına (107,2 m²/g) ve hidroksil grubu

içeriğine (1,12 mmol/g) sahiptir. G600'ün Pt (IV) ve Pd (II) adsorpsiyon kapasiteleri en büyüktür. Adsorbe edilmiş Pt (IV) ve Pd (II)'nin miktarı spesifik yüzey alanından ziyade yüzeydeki hidroksil gruplarının sayısı ile ilgilidir. G600 üzerinde Pt (IV) ve Pd (II) adsorpsiyon mekanizması iyon değişimi üzerine kurulmuştur. G600 üzerinde Pt (IV) ve Pd (II) adsorpsiyonu için uygun pH değeri yaklaşık 5'tir ki bu da $[PtCl_5(OH)]^{2-}$ ve $[PdCl_3(OH)]^{2-}$ türlerinin adsorpsiyon için uygun türler olduğunu ortaya koymaktadır. Pt (IV) ve Pd (II), sulu çözelti sisteminde G600 üzerinde adsorpsiyon alanları için klorür iyonları ile rekabet etmektedir. G600 üzerinde Pt (IV) ve Pd (II) adsorpsiyonu 24 saatte dengeye ulaşmıştır. Veriler pseudo ikinci derece modelin (korelasyon katsayısı: 0,986–0,995) pseudo-birinci derece modelden (korelasyon katsayısı: 0,879–0,973) adsorpsiyona daha iyi uyduğunu göstermiştir. Ayrıca, Weber-Morris eğrisi de değerlendirilmiştir. G600 üzerine Pt (IV) ve Pd (II) adsorpsiyon izotermelerinin sırasıyla Freundlich ve Langmuir modellerine uyduğu bulunmuştur. Neticede, G600 sulu çözeltilerden Pt (IV) ve Pd (II) adsorpsiyonu uygun bir adsorban olduğu bulunmuştur (Ogata ve ark., 2013).

Tersiyer amin tipi adsorpsiyon jeli, çapraz bağlanmış lignofenol (CLP) matrisi üzerine dimetilamin immobilizasyonu ile hazırlanmıştır. Bu yeni ürün ile 0,5 ile 6 M arasında değişen hidroklorik asit ortamında Au (III), Pd (II), Pt (IV), Cu (II), Zn (II), Ni (II), Fe (III) elementlerinin adsorpsiyon davranışları incelenmiştir. Au (III), Pd (II), Pt (IV) iyonları için optimum asidik durum 0,5 M HCl olarak bulunmuştur. Dimetilamin tipi adsorbanın (DMA-KLP) modifikasyonundan sonra, Au (III), Pd (II) ve Pt (IV)'e seçiciliği gözlenmiştir. Bu üç metal iyonu için maksimum yükleme kapasitesi izoterm çalışması ile değerlendirilmiştir. Au (III) için yükleme kapasitesi DMA-CLP 7,2 mmol/kg, Pd (II) ve Pt (IV) için 0,62 mmol/kg olarak bulunmuştur. Kesikli yöntemde birçok diğer metal iyonları içeren bir karışımdan değerli metallerin geri kazanım fizibilitesi hem model çözelti hem de kullanılmış e-cihazlardaki metal bileşenlerinin kral suyu ile yıkama işleminden sonra elde edilen gerçek endüstriyel çözeltiler kullanılarak incelenmiştir. Buna ek olarak, adsorpsiyon-elüsyonunun devrinin sayısı çoklu kullanımlar için uygun olduğu bulunmuştur (Parajuli ve ark., 2012).

Dört değerli metal iyonlarının (Ag (I), Au (III), Pd (II) ve Pt (IV)) adsorpsiyon özellikleri ticari Cl⁻ bazlı 717 kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine kullanılarak ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Adsorpsiyonda temas süresi, çözelti asitliklerinin etkileri ve Cl⁻ ve Pb²⁺ iyonlarının konsantrasyonlarının etkileri kesikli yöntem ile araştırılmıştır. Optimum karıştırma süresi 30 dakika olarak bulunmuştur. Daha sonra, kolon yöntemi optimize edilmiş adsorpsiyon koşulları (pH=3,0) altında gerçekleştirilmiştir. Örnek akış hızının etkisi ve kolon uzunluğu ile iç çap oranı incelenmiştir. Adsorbe edilmiş değerli metal iyonları doymuş adsorpsiyondan sonra tamamen elue edilemedi çünkü değerli metal iyonları adsorpsiyon işlemi sırasında metalik hale indirgenmiş olarak bulunmuştur. Bu yüzden, adsorpsiyondan sonra değerli metallerin geri kazanımı için ticari Cl⁻ içerikli 717 kuvvetli bazik anyon-değiştirici reçinenin doğrudan bozundurulması tavsiye edilmiştir (Peng ve ark., 2009).

Biyosorpsiyon tekniği ile sulu çözeltilerden paladyum (Pd (II)) ve platin (Pt (IV)) iyonlarının ayrılması için Hint badem yaprağı biyokütlesi (*Terminalia catappa* L.) kullanımı incelenmiştir. Pd (II) ve Pt (IV) iyonlarının biyosorpsiyon özellikleri; denge, kinetik ve termodinamik açıdan incelenmiştir. Optimum biyosorpsiyon koşulları pH etkisi, biyokütle dozajı, karıştırma süresi ve sıcaklık olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon deneyleri, 50 ppm Pd (II) ve 50 ppm Pt (IV) çözeltileri ile birlikte 2,5 g/l optimal biyokütle konsantrasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler pH'ları 1,0 ila 5,0 arasında değişen farklı çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Optimum pH, Pt (IV) ve Pd (II) için 2,0 olarak tespit edilmiştir. Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) modelleri biyosorpsiyon izotermini açıklamak için uygulanmıştır. Langmuir modelinin Freundlich izoterminden denge verilerine daha iyi uyduğu görülmüştür. Paladyum biyokütle tarafından platinden daha çok tercih edilmiştir. Pd (II) ve Pt (IV) iyonları için biyokütlenin maksimum biyosorpsiyon kapasitesi sırasıyla 41,86 ve 22,50 mg/g olarak bulunmuştur. D-R modelinden elde edilen ortalama serbest enerji değerleri, biyokütle üzerinde Pd (II) ve Pt (IV) biyosorpsiyonunun kimyasal iyon alışverişi ile gerçekleştiğini göstermiştir. Hesaplanan termodinamik parametreleri (ΔG° , ΔH° ve ΔS°), biyokütle üzerinde Pt (IV) ve Pd (II) iyonlarının biyosorpsiyonu uygun,

kendiliğinden gerçekleşen ve ekzotermik olduğunu göstermiştir. Biyosorpsiyon kinetiği pseudo birinci dereceden ve pseudo ikinci dereceden kinetik modelleri kullanarak incelenmiştir. Deneysel veriler ile pseudo-ikinci dereceden kinetik modeli ile iyi bir uyum içinde olduğu tespit edilmiştir (Ramakul ve ark., 2014).

Üçayaklı pivalamit türevleri ve karşılık gelen monopodal analogları hazırlanmış ve klorür ortamından Pt (IV)'ün ekstraksiyonu ve ayrılması için kullanılmıştır. Üç ayaklı ekstraktan ile Pt (IV)'ün ekstrakte edilebilirliği karşılık gelen tek ayaklı ekstraktan çok daha yüksek olmuştur. Üçayaklı ekstraktan ile Pt (IV)'ün ekstraksiyon dengesi, eğim analizi ile tayin edilmiştir. Baz metaller üzerinden Pt (IV) ve Pd (II)'yi ayırmak için çeşitli metal bulunan sistemde önce ekstraksiyon ve ardından organik faz yüklü metalden sıyırma yapılmıştır. Ekstraksiyon zamanı 3 saat olarak belirlenmiş, pH için 0,01 den 1,0 M'a kadar HCl konsantrasyonu değiştirilmiş ve 0,01 M HCl kullanıldığında verimin % 90'dan fazla olduğu tespit edilmiştir. Destile su, 10 M HCl çözeltisi, 0,01 ile 1,0 M amonyağın sulu çözeltisi, 0,01 ile 1,0 M tiyoüre sulu çözeltisi ve 0,01 ile 1,0 M NaOH sulu çözeltisi sıyırma reaktifleri olarak kullanılmıştır. Pt (IV) için 0,01 ve 0,1 M NaOH sulu çözeltiler için sıyırma reaktifi olarak kullanılmış ve sırasıyla sıyırma yüzdeleri % 64 ve % 81 olarak bulunmuştur (Ueda ve ark., 2016).

Noniltiyoüre (Nth) ile kaplanmış manyetit nanopartiküller sentezlenmiş ve seyreltilmiş sulu klorür çözeltilerinden platin grubu metallerinin (PGM) ayrılması ve geri kazanılması için kullanılmıştır. Kaplanmış nanopartiküllerin fiziksel karakterizasyonu geçirimli elektron mikroskobu (TEM), termogravimetrik analiz (TGA) ve FT-IR spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Kaplanmış nanopartiküllerin bazı PGM'lerin adsorpsiyonunda etkinliği incelenmiştir. Maksimum adsorpsiyon 30 dakika içinde elde edilmiştir ve Pt (IV) ve Pd (II) için Nth-kaplı Fe₃O₄ nanopartiküllerin maksimum yükleme kapasitesi sırasıyla 10,7 ve 8,1 mg/g olduğu belirlenmiştir. Yüklenen nanopartiküllerden PGM'lerin geri kazanımı HNO₃, tiyoüre ve NaClO₄ olmak üzere farklı elüsyon çözeltileri kullanılarak incelenmiştir (Uheida ve ark., 2006).

Kolajen lif immobilize edilmiş defne meyvesi taneninin, Pt (IV) ve Pd (II) için yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilediği bulunmuştur. Pt (IV) ve Pd (II)'nin adsorpsiyon izotermi Langmuir denklemi iyi bir şekilde açıklanmış ve adsorbanın bu metaller için adsorpsiyon kapasiteleri sıcaklık artışı ile artmıştır. Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları immobilize edilmiş defne meyvesi taneni üzerinde Pt (II) ve Pd (II)'nin adsorpsiyon hızını pseudo-ikinci dereceden kinetik modeli ile açıklanabilir olduğu belirtilmiş ve adsorpsiyon kapasiteleri pseudo-ikinci dereceden kinetik modeli ile hesaplanmış ve bu değer, deneysel veriye yakın bulunmuştur. Adsorpsiyon kolonu Pd (II)'nin adsorpsiyonundan sonra seyreltik HCl çözeltisi ile kolayca yenilenebilir bulunmuş, ancak Pt (II)'nin adsorpsiyonundan sonra adsorpsiyon kolonunun yenilenmesi biraz zor olmuştur. Pd (II) ve Pt (II)'nin adsorpsiyonuna pH değerinin etkisi anlamlı değildir ve immobilize edilmiş defne meyvesi taneni asidik pH'ta bile iki değerli metal iyonu için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Bu durum göz önünde bulundurulduğunda, Pt (II) ve Pd (II)'nin seçimli adsorpsiyonu, Fe (III), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) içeren çözeltilerden hazırlanan adsorban kullanarak gerçekleştirilmiş ve pH 2,0 de Pt (II) ve Pd (II) için yüksek seçimlilik elde edilmiştir (Wang ve ark., 2005).

3'-nitro-4-amino azobenzen modifiye edilmiş kitosan hazırlanmış ve FT-IR ile karakterize edilmiştir. Kesikli yöntem ile adsorpsiyon çalışmalarında pH, başlangıç konsantrasyonu ve karıştırma süresi etkileri incelenmiştir. Pd (II) ve Pt(IV)'ün adsorpsiyonu Pd (II) için pH 4,0-6,0 ve Pt (IV) için pH 3,0'te en verimli gerçekleşmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 29,33 ve 43,10 mg/g olarak bulunmuştur. Pd (II) ve Pt (IV)'ün adsorpsiyon izotermi Langmuir denklemine uyduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetik verileri pseudo ikinci dereceden kinetik modeli ve partikül içi difüzyon modeline uymuştur. Adsorban her değerli metal iyonu ve diğer bazı metal iyonlarını içeren iki bileşenli sistemlerde Pd (II) ve Pt (IV) için yüksek bir afinite göstermiştir. Optimal desorpsiyon reaktifi hem Pd (II) ve Pt (IV) için 0,20 mol/L tiyoüre+0,50 mol/L HCl çözeltisi kullanılmıştır. Yöntemi başarılı bir şekilde cevher örnekleri içindeki Pd (II) ve Pt (IV)'ün tespit edilmesi ve ayrılması için uygulanmıştır (Wang ve ark., 2011).

Dimetilamin ile modifiye edilmiş Trabzon hurması atığı (DMA – PW), Au (III), Pd (II) ve Pt (IV)'ün adsorpsiyonu için hidroklorik asit ortamında etkili olduğu tespit edilmiştir. Bunun aksine, Cu (II), Zn (II), Fe(III) ve Ni (II) gibi bazı metalleri hemen adsorbe etmemiştir. Protonlanmış adsorban ile metal klor kompleks anyonların iyon çiftlerinin oluşumu temel adsorpsiyon süreci olarak önerilmiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri Au (III) için 5,63 mol/kg, Pd (II) için 0,42 mol/kg ve Pt (II) için 0,28 mol/kg olarak bulunmuştur. Ayrıca, DMA-PW jel ile yüklü bir kolon kullanılarak değerli metaller için adsorpsiyon ve elüsyon testleri yapılmıştır. Tüm denge adsorpsiyon deneyleri ayrı Au (III), Pd (II), Pt (IV), Cu (II), Zn (II), Fe (III), Ni (II) için çalkalamalı su banyosunda hidroklorik asitin 0,1'den 4 M'a değişen konsantrasyonlarında ve 10 mL 0,2 mM metal çözeltileri ile 10 mg DMA-PW jel kullanılarak 303 K'de 48 saat çalkalanması ile gerçekleştirilmiştir. Maksimum adsorpsiyon 0,1 M HCl kullanıldığında elde edilmiş ve çalışmanın diğer kısımlarında 0,1 M HCl kullanılmıştır. Modifiye edilmiş adsorbanda 2,09 mol/kg fonksiyonel grup olduğu hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, dimetilamin ile modifiye edilmiş Trabzon hurması atığının mükemmel sorpsiyon özelliğini ortaya koymaktadır (Xiong ve ark., 2009).

Yeni bir şelatlama reçinesi (R-N reçine); 2-aminometilpiridinin bağlı poliakrilat destek (Amberlite XAD-7) kullanılarak hazırlanmış, Pd (II), Pt (IV) ve Rh (III) iyonlarının adsorpsiyonları için test edilmiştir. Platin grubu metalleri (Pd (II), Pt (IV) ve Rh (III)) için şelatlama reçinesinin adsorpsiyon özelliklerinin pH ve sıcaklığa bağımlılığı incelenmiştir. Cl⁻ iyonu (0,1 M) varlığında, pH 2'de Pd (II) ve Pt (IV)'ün adsorpsiyon reaksiyonu ekzotermik iken, Rh (III)'ün ki endotermik olmuştur. [PdCl₄]²⁻ ve [PtCl₆]²⁻ ile protonlanmış ligand arasındaki elektrostatik çekim yardımıyla iyon değişim reaksiyonu Pd (II) ve Pt (IV)'ün adsorpsiyonu için pH 2,0'de etkili olmuştur. Rh (III) 'ün adsorpsiyonu pH 2,0'den pH 6,5'akadar kompleks oluşumu ile meydana geldiği bulunmuştur. Rejenerasyon sonrasında reçinenin tekrar kullanımı da incelenmiştir (Yousif ve ark., 2012).

Gözenekli karbon (CMK-3) üzerinde altın, paladyum ve platin iyonlarının adsorpsiyon özellikleri üzerine çalışmalar yapılmış ve kükürt impegrene edilmiş

gözenekli karbon (CMK-3/S) yapıları içinde elementel kükürdün avantaj/dezavantajları değerlendirilmiştir. Bu malzemelerde Au (III), Pd (II) ve Pt (IV) için elde edilen adsorpsiyon izotermi göstermiştir ki kükürdün varlığı hafif asidik ortamda (pH 3) bu metal iyonlarının adsorpsiyonunu artırmıştır. 1 M HCl'de yapılan izoterm çalışmaları göstermiştir ki gözenekli karbon yüzeylerinde metal iyonlarının sorpsiyonunun iyon değişim mekanizmasında klorür iyonlarının yüksek konsantrasyonda bulunması nedeniyle kükürdün yararı azalmıştır. Liç edilmiş elektronik atığın seyreltilmiş sulu asidik karışımlarından metal iyonlarının sorpsiyonu sıvılardan altının geri kazanımının uygulanabilirliğini ortaya çıkarmıştır (Zalupski ve ark., 2014).

Altıgen gözenekli yapı ile tiyol fonksiyonlu gözenekli silika (TFMS), aşamalı sentez reaksiyonları ile üretilmiştir. TFMS'nin değerli metaller için seçici adsorplama performansı, tek bileşen ve ikili adsorpsiyon çözeltileri kullanılarak araştırılmıştır. TFMS'nin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu, altın ve platin iyonları için güçlü afinite gösterdiği ve 30 dakika içinde ikili çözeltilerde yüksek bir seçicilik gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca, altın ve platinin sırasıyla 5 M HCl ve 0,7 M tioüre-2 M HCl çözeltileri ile elüsyon yapılarak geri kazanılmasını sağlamıştır. Altın ve platinin tek bileşenli adsorpsiyon izotermi, farklı karıştırma süreleri ile değerli metal iyonları (0,5-4 mm) içeren sulu çözeltiler (100 mL) içine (0,1 g) adsorban ilave edilerek elde edilmiştir. Çözeltilerinin pH'sı Au (III) için $2,5 \pm 0,02$ 'ye Pt (IV) için $1,0 \pm 0,02$ 'ye hidroklorik asit ilave edilerek ayarlanmıştır. Kesikli adsorpsiyon deneyleri, sabit bir sıcaklıkta (299 ± 2 K) tutulan bir çalkalama banyosu içinde yürütülmüştür (Zheng ve ark., 2012).

Kitosan mikropartikülleri, ters faz emülsiyon dispersiyon yöntemi kullanılarak hazırlanmış ve tiyüre ile modifiye edilerek yeni bir adsorban (TCS) hazırlanmıştır. TCS, Fourier transform infrared (FT-IR) spektrumu, taramalı elektron mikroskobu (SEM), kükürt element analizleri, özgül yüzey alanı ve gözenek çapı analizleri ile karakterize edilmiştir. TCS ile Pt (IV) ve Pd (II) adsorpsiyonuna pH, karıştırma süresi, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Sonuçlar, Pt (IV) ve Pd (II) için pH 2,0'de maksimum adsorpsiyon

elde edildiğini göstermiştir. TCS ile Cu (II), Pb (II), Cd (II), Zn (II), Ca (II) ve Mg (II) ile ikili karışımlardan Pt (IV) ve Pd (II) iyonları seçimli olarak adsorbe edilmiştir. Adsorpsiyon mekanizması pseudo-ikinci dereceden kinetik modelini izlemiştir. Adsorpsiyon dengesi Langmuir izotermi ile iyi bir şekilde açıklanmış ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Pt (IV) için 129,9 mg/g ve Pd (II) için 112,4 mg/g olarak bulunmuştur. Pt (IV) ve Pd (II)'nin adsorpsiyon kapasiteleri artan sıcaklıkla beraber azalmıştır. Negatif entalpi ve Gibbs serbest enerjisi değerleri adsorpsiyon sürecinin ekzotermik ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir. Adsorban en az 5 döngüde adsorpsiyon kapasitesinde herhangi bir kayıp olmadan kullanılabilmiş ve 0,5 M EDTA-0,5 M H₂SO₄ elüent olarak kullanıldığında desorpsiyon verimliliği % 95'in üzerinde gerçekleşmiştir. Pt (IV) ve Pd (II) için zenginleştirme faktörü sırasıyla 196 ve 172 olarak bulunmuş ve her iki değerli metal iyonları için geri kazanım veriminin % 97'den fazla olduğu tespit edilmiştir (Zhou ve ark., 2009).

Etilendiamin ile modifiye edilmiş manyetik kitosan nanopartikülleri (EMCN) üzerinde sulu çözeltilerden platin (IV) ve paladyum (II) iyonlarının adsorpsiyon özelliklerini incelenmiştir. Manyetik kitosan nanopartikülleri, W/O mikroemülsiyon sistemine bazik çöktürücü olan NaOH çözeltisinin eklenmesiyle hazırlanmıştır. Geçirimli elektron mikroskobu EMCN'nin çapının 15 ila 40 nm arasında olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon deneyleri, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin hem Pt (IV) hem de Pd (II) için pH 2,0 civarında gerçekleştiğini göstermiştir. Küçük çaplı ve yüksek yüzey reaktivitesi nedeniyle, EMCN üzerinde Pt (IV) ve Pd (II)'nin adsorpsiyon dengelerine çok çabuk ulaşılmıştır. Pt (IV) ve Pd (II) için EMCN'nin maksimum yükleme kapasitesi, sırasıyla 171 ve 138 mg/g olarak belirlenmiştir. Sorpsiyon izotermi hem tekli metal çözeltileri ile hem de farklı Pd/Pt kütle oranları kullanılarak iki bileşenli çözeltilerle belirlenmiştir. Sonuçlar sorbentlerin Pt (IV)'e Pd (II)'den daha büyük bir afinitesinin olduğunu göstermiştir. Toplam sorpsiyon kapasitesi metallerin aynı sorpsiyon alanları için rekabet ettiğini göstermiştir. EMCN'den Pt (IV) ve Pd (II)'nin desorpsiyonu 0,4 M HNO₃-1,0M tityoüre çözeltisi ile yapılmıştır (Zhou ve ark., 2010).

BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOT

4.1. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada Pt (IV) derişimlerinin ölçümü için Shimadzu marka AA7000 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanıldı.

Çözeltilerin pH değerleri Schott marka CG 840 model pH metre ile ölçüldü. Kesikli adsorpsiyon deneylerinde IKA marka 4000i model sıcaklık kontrollü orbital çalkalayıcı kullanıldı.

4.2. Kullanılan Kimyasallar

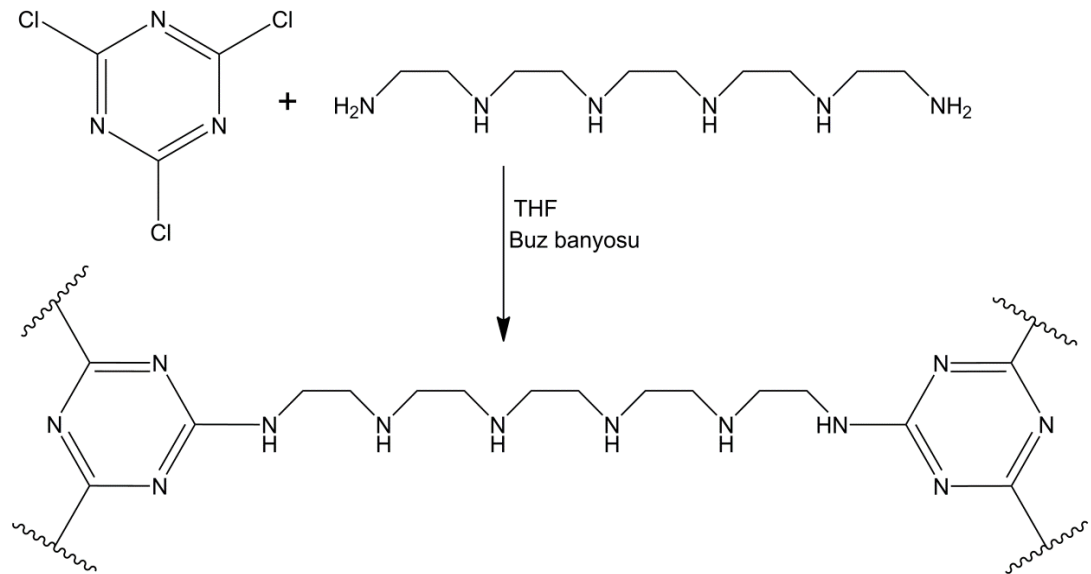
Çalışmada adsorban olarak 1,3,5-triazin pentaetilenheksamin (TAPEHA) kullanıldı. Deneysel çalışmanın tüm aşamalarında Merck firmasının üretmiş olduğu analitik saflıktaki HNO₃, HCl, NaCl ve NaOH kullanıldı. Çalışmanın tüm aşamalarında Milli-Q Millipore sisteminden elde edilen destile deiyonize su (direnci 18,2 MΩ cm) kullanıldı. Pt (IV) adsorpsiyon çözeltilerini ve FAAS kalibrasyon çözeltilerini hazırlamak için Merck firması tarafından üretilmiş olan 2 M HCl içinde H₂PtCl₆ ve 1000 mg/l derişimde Pt içeren stok çözeltisinden günlük olarak hazırlandı.

4.3. Deneysel Yöntem

4.3.1. TAPEHA'nın sentezi

Çalışmalarda adsorban olarak kullanılan 1,3,5-triazin- pentaetilenheksamin polimeri literatüre göre sentezlendi (Sayın, 2015). Sentez reaksiyonu üç boyunlu balonda yapıldı. Önce balona 10 g K₂CO₃ ve 50 ml tetrahidrofuran (THF) koyuldu ve balon

buz banyosuna oturtuldu. İki ayrı damlatma hunisi alındı, birisine 35 g pentaetenheksamin (50 ml THF da çözülmüş), diğerine de 7,5 g siyanürik klorür (50 ml THF da çözülmüş) dolduruldu. Balonun üstüne mekanik karıştırıcı takıldı ve karıştırılmaya başlandı ve damlatma hunileri balonun boyunlarına yerleştirildi ve dakikada 1-2 ml damlayacak şekilde ayarladı. Karıştırma yapılırken her iki reaktif balona ilave edilmesi bittikten sonra karıştırmaya 24 saat daha devam edildi. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra balon içinde bulunan THF döner buharlaştırıcı ile uçuruldu, elde edilen TAPEHA polimeri önce destile su daha sonra da aseton ile yıkandı. Ele geçen polimer 60 °C de vakum etüvünde kurutuldu, argon gazı geçirildikten sonra hava almayacak bir şişede saklandı. TAPEHA'nın sentez reaksiyonu Şekil 4.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. TAPEHA'nın sentezi (Sayın, 2015)

4.3.2. Adsorpsiyon deneyleri

Pt (IV) iyonlarının adsorpsiyonu TAPEHA polimeri ile kesikli yöntem ile incelendi. Adsorpsiyon deneylerinde sulu fazın asidikliği, karıştırma süresi, Pt (IV) iyonlarının başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi adsorpsiyonu etkileyen faktörler araştırıldı ve optimize edildi.

Bütün deneylerde, TAPEHA'nın kütlesi 10 mg olarak alındı. Çünkü daha yüksek kütleler alındığında TAPEHA polimeri yüksek Pt kapasitesine sahip olduğundan denge şartları gözlenemedi. 50 mg/l derişimdeki ve 50 ml hacmindeki Pt (IV) çözeltileri ile çalışıldı. Bu çözeltilere, 10 mg TAPEHA ilave edildikten sonra istenilen sıcaklıkta ve sürede, karıştırma hızı 200 rpm olan orbital çalkalayıcıda karıştırıldı. Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra süspansiyon 0,45 µm gözenek çapındaki membran filtre ile süzüldü ve çözeltide kalan Pt (IV) iyonlarının derişimleri alevli AAS ile ölçüldü. Kalibrasyon eğrisi için 1 M HCl içinde konsantrasyonları 5 ile 40 mg/l arasında olan Pt (IV) standart çözeltileri kullanıldı. TAPEHA üzerinde adsorplanan Pt (IV) miktarları (q_e) aşağıdaki eşitlik (3.1) ile hesaplandı.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{W} \quad (3.1)$$

Burada;

q_e : TAPEHA'nın gramı başına üzerinde adsorplanan Pt (IV) miktarı (mg/g)

C_0 : Çözeltideki Pt (IV) iyonlarının başlangıç konsantrasyonu (mg/l)

C_e : Denge zamanında çözeltide kalan Pt (IV) konsantrasyonu (mg/l)

V : Çözelti hacmi (l)

W : TAPEHA miktarı (g)'dir.

Bütün deneyler iki kez tekrarlandı. Sonuçların yüzde bağıl standart sapması 5'in altında elde edildi.

BÖLÜM 5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

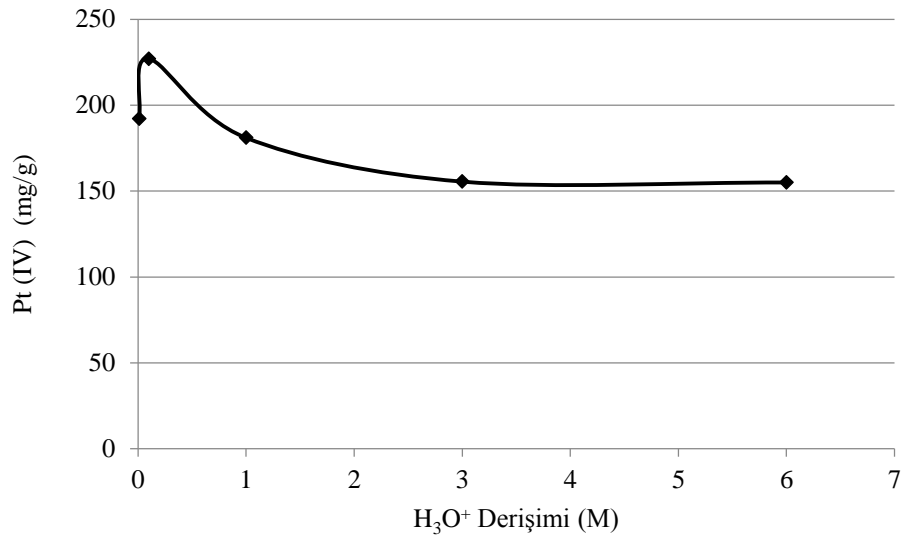
5.1. Pt (IV) Adsorpsiyonuna pH Etkisi

Metal iyonlarının adsorpsiyonunda sulu fazın pH'sı iki nedenle önemlidir. Birincisi analitin iyonik türünün değişmesine neden olabilir, ikincisi ise adsorbanın yüzey fonksiyonel gruplarının türlenmesi ve kimyasal formunu değiştirebilir.

Pt (IV) adsorpsiyonuna sulu fazın asidik durumunun etkisini incelemek için Pt (IV) çözeltilerine değişik derişimde olacak şekilde HNO₃ veya NaOH çözeltileri ilave edilerek H₃O⁺ derişimleri 0,01 M ile 6 M arasında değişik noktalara ayarlandı. Hazırlanan tüm bu çözeltilerin klorür derişimleri 0,1 M olarak stok çözeltinin seyreltilmesiyle elde edildi. Hazırlanan Pt (IV) çözeltilerine 10 mg TAPEHA ilave edilerek 24 saat süreyle karıştırıldı. Sonra çözeltide kalan Pt (IV) derişimi tayin edilerek adsorplanan Pt (IV) miktarları hesaplanarak Tablo 5.1.'de verildi. Pt (IV) adsorpsiyonunun pH ile değişimi ise Şekil 5.1.'de gösterildi.

Tablo 5.1. Pt (IV) adsorpsiyonuna sulu fazın hidronyum derişiminin etkisi

H ₃ O ⁺ derişimi (M)	Çözeltide kalan Pt (IV) derişimi (mg/l)	Adsorplanan Pt (IV) miktarı (mg/g)
0,01	11,6	192,0
0,10	4,6	227,0
1,00	13,8	181,0
3,00	18,9	155,5
6,00	19,0	155,0



Şekil 5.1. Pt (IV) adsorpsiyonunun pH ile değişimi

TAPEHA polimeri ile Pt (IV) iyonlarının adsorpsiyonu üç mekanizmanın birisi ya da bu mekanizmaların ikili veya üçlü kombinasyonu ile olabileceği düşünölmektedir. Bu mekanizmalar şöyle sıralanabilir;

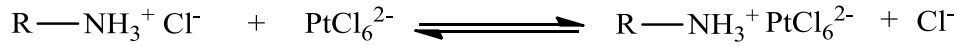
- a) amin grupları ile şelat oluşumu
- b) elektrostatik çekim
- c) iyon değişimi.

Pt (IV) iyonları asidik ortamda PtCl_6^{-2} olarak anyon formundadır. TAPEHA'nın yüzeyindeki azot atomları ise ortam asidik olduğundan dolayı protonlanmış ve pozitif olarak yüklenmiştir. Bu zıt yüklü iyonlar arasında oluşan elektrostatik çekim sonucunda iyon çifti oluşumuyla adsorpsiyon meydana gelebilir. Diğer taraftan pozitif yüklü TAPEHA polimerinin yüzeyinde Cl^- iyonları, PtCl_6^{-2} ile yer değiştirerek iyon değişimi mekanizması ile de Pt (IV) iyonlarının adsorpsiyonu meydana gelebilir (Zhou ve ark., 2010).

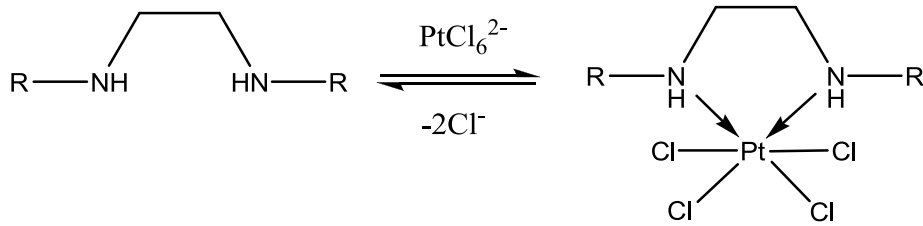
HCl derişimin artması ile Pt (IV) iyonlarının adsorpsiyonu azalması, polimer yüzeyinde adsorpsiyon için Cl^- iyonları ile PtCl_6^{-2} iyonlarının yarışmasından dolayı olduğu söylenebilir (Hahn ve Holdt, 2012).

Pearson'ın sert-yumuşak asit baz (HSAB) teorisine göre Pt yumuşak asit olduğundan orta sertlikteki azot atomları ile şelat oluşturması beklenmektedir. Diğer taraftan iyon değişimi mekanizması baskın mekanizma olsaydı artan HCl derişimi ile Pt (IV) adsorpsiyonunun düşmesinin büyük olması beklenirdi. Hâlbuki TAPEHA ile Pt (IV) adsorpsiyonu 6 M HCl ortamında bile gerçekleşmektedir. Bu durum bize TAPEHA ile Pt (IV) arasında şelat oluşumu mekanizmasının adsorpsiyonda etkili olduğunu göstermektedir.

İyon değişim mekanizması aşağıdaki gibi yazılabilir (Neagu ve ark., 2009; (Gurung ve ark., 2013a; Fujiwara ve ark., 2007).



Kompleks oluşum mekanizması aşağıdaki gibi yazılabilir (Neagu ve ark., 2009; (Gurung ve ark., 2013a; Fujiwara ve ark., 2007).



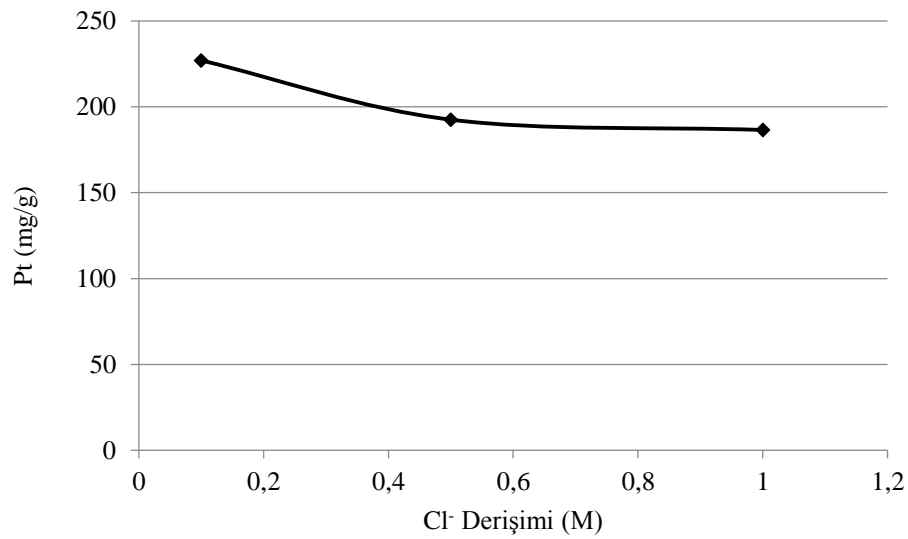
5.2. Pt (IV) Adsorpsiyonuna Klorür İyonlarının Derişiminin Etkisi

Klorür iyonlarının derişiminin Pt (IV) adsorpsiyonuna etkisini incelemek için hidronyum derişimi bakımından 0,1 M olan Pt (IV) çözeltilerine 0,1 ve 1,0 M arasında değişen konsantrasyonlarda Cl⁻ olacak şekilde NaCl çözeltisi ilave edildi.

Hazırlanan Pt (IV) çözeltilerine 10 mg TAPEHA ilave edilerek 24 saat süreyle karıştırıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.2.'de verildi. Pt (IV) adsorpsiyonunun Cl⁻ derişimi ile değişimi ise Şekil 4.2.'de gösterildi.

Tablo 5.2. Pt (IV) adsorpsiyonuna Cl⁻ derişiminin etkisi

Cl ⁻ derişimi (M)	Çözeltide kalan Pt (IV) derişimi (mg/l)	Adsorplanan Pt (IV) miktarı (mg/g)
0,1	4,6	227,0
0,5	11,5	192,5
1,0	12,7	186,5

Şekil 5.2. Pt (IV) adsorpsiyonunun Cl⁻ derişimi ile değişimi

Maksimum Pt (IV) adsorpsiyonu klorür derişiminin 0,1 M olduğu durumda elde edilmiştir. Klorür derişiminin 0,1 M'dan 1,0 M'a arttırılmasıyla Pt (IV) adsorpsiyonunun azalmış olduğu sonuçlardan görülmektedir.

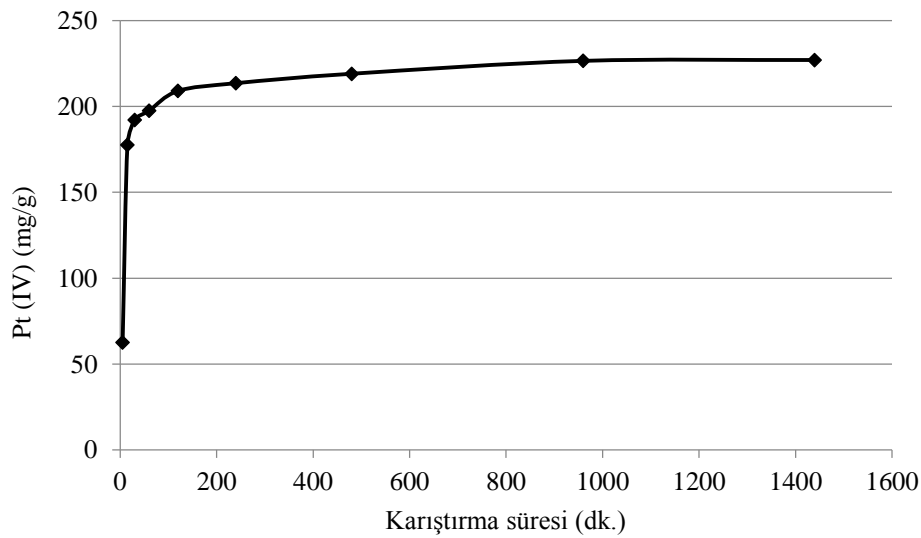
5.3. Pt (IV) Adsorpsiyonuna Karıştırma Süresinin Etkisi

Hidronyum ve klorür derişimi 0,1 M olan 50 ml hacminde ve 50 mg/l Pt (IV) içeren çözeltilere 10 mg TAPEHA konularak elde edilen süspansiyon 5 ile 1440 dk. arasında değişen sürelerde orbital karıştırıcıda çalkalandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.3.'te verildi. Pt (IV) adsorpsiyonunun karıştırma süresi ile değişimi Şekil 5.3.'te gösterildi.

Elde edilen sonuçlardan Pt (IV) adsorpsiyonunun karıştırma süresinin artmasıyla başlangıçta çok hızlı arttığı ve bu hızlı artışın 30 dakikaya kadar devam ettiği daha sonra ise 960. dakikaya kadar yavaş bir artışın devam ettiği gözlenmiştir. 960 dakikadan sonra adsorpsiyonda önemli bir artış olmadığından dolayı Pt (IV) adsorpsiyonunun 960 dakikada dengeye geldiği söylenebilir.

Tablo 5.3. Pt (IV) adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi

Karıştırma süresi (dk.)	Çözeltide kalan Pt (IV) derişimi (mg/l)	Adsorplanan Pt (IV) miktarı (mg/g)
5	37,5	62,5
15	14,5	177,5
30	11,6	192,0
60	10,5	197,5
120	8,2	209,0
240	7,3	213,5
480	6,2	219,0
960	4,7	226,5
1440	4,6	227,0



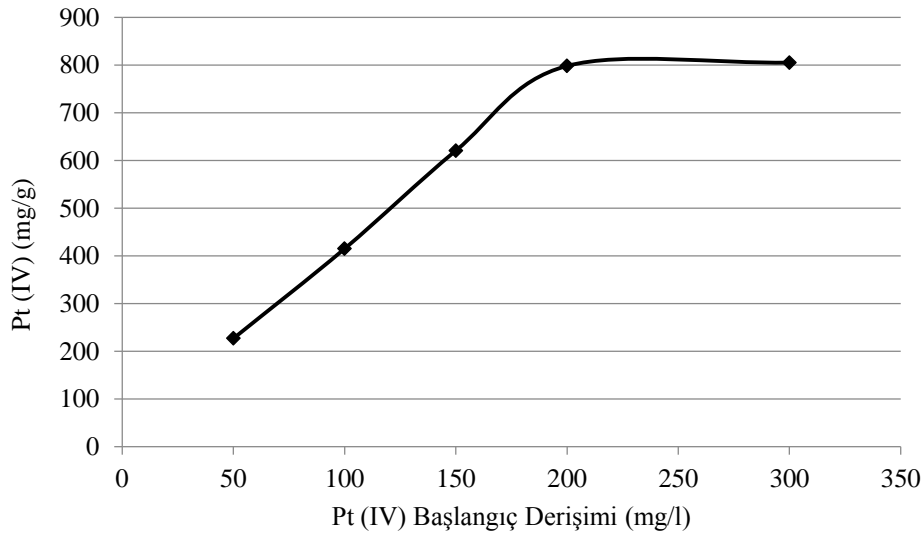
Şekil 5.3. Pt (IV) adsorpsiyonunun karıştırma süresi ile değışimi

5.4. Pt (IV) Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi

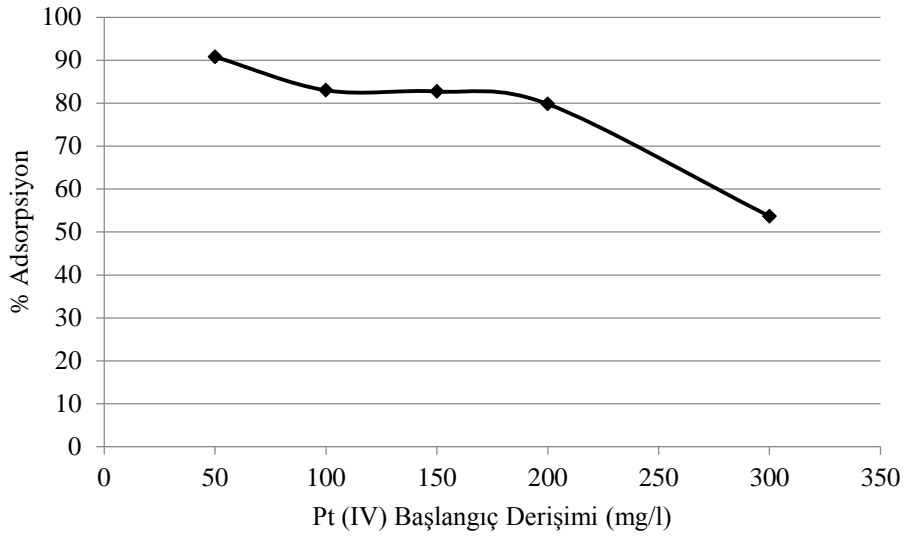
TAPEHA ile Pt (IV) adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisini incelemek için Pt (IV) başlangıç derişimi 50 ile 300 mg/l arasında değiştirilerek bir seri adsorpsiyon deneyi yapıldı. Bulunan sonuçlar Tablo 5.4.'de verildi. Başlangıç derişimi ile Pt (IV) adsorplanan miktarının ve Pt (IV) % adsorpsiyonunun değişimi sırasıyla Şekil 5.4. ve 5.5.'te gösterildi.

Tablo 5.4. Pt (IV) adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi

Pt (IV) başlangıç derişimi (mg/l)	Çözeltide kalan Pt (IV) derişimi (mg/l)	Adsorplanan Pt (IV) miktarı (mg/g)	Adsorplanan Pt (IV) yüzdesi
50	4,6	227,0	90,8
100	17,0	415,0	83,0
150	25,9	620,5	82,7
200	40,4	798,0	79,8
300	139,0	805,0	53,7



Şekil 5.4. Pt (IV) adsorpsiyonunun başlangıç derişimi ile değişimi



Şekil 5.5. Pt (IV) iyonlarının % adsorpsiyonunun başlangıç derişimi ile değişimi

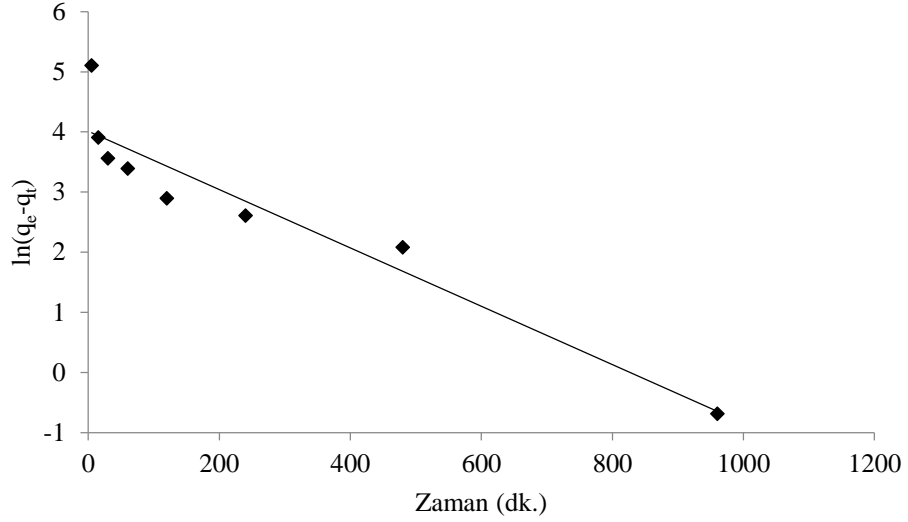
Sonuçlardan anlaşılmaktadır ki Pt (IV) başlangıç derişimin artması ile TAPEHA'nın gramı başına adsorplanan Pt miktarı 200 mg/l başlangıç derişimine kadar artmış fakat Pt (IV) başlangıç derişimin daha da artırılması ile çok az bir artış gözlenmiştir. Bu durum bize TAPEHA üzerinde Pt (IV) adsorpsiyonunun tek tabakalı olduğunu göstermektedir.

Pt (IV) başlangıç derişimi 50 mg/l'den 300 mg/l'ye arttırıldığında Pt (IV)'ün adsorpsiyon yüzdesinin düştüğü görülmektedir. Düşük derişimlerde yüksek adsorpsiyon yüzdesinin elde edilmesinin sebebi az miktardaki Pt (IV) iyonlarını adsorplayabilecek yeteri kadar adsorpsiyon bölgesinin olmasıdır. Fakat Pt (IV)'ün yüksek derişimlerinde yeterli adsorpsiyon bölgesi olmadığından dolayı, adsorpsiyon yüzdeleri azalmaktadır.

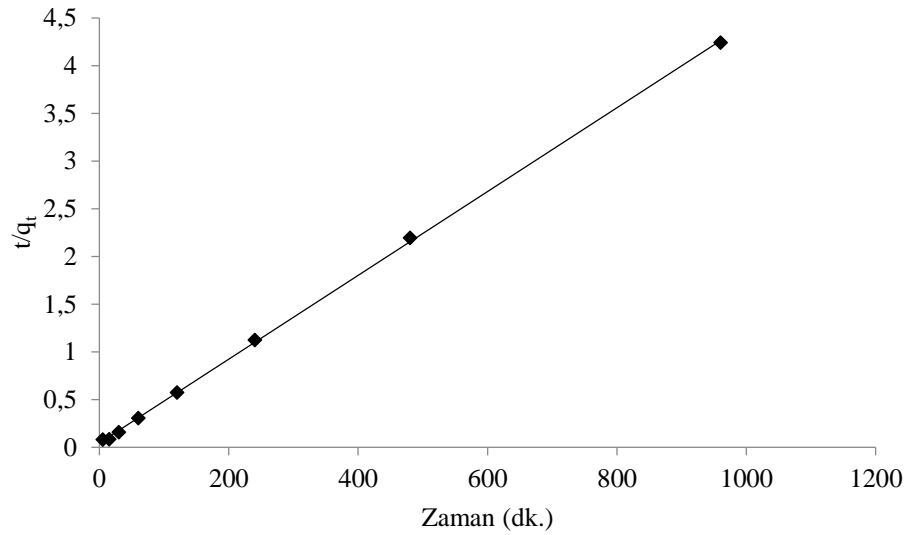
5.5. Pt (IV) Adsorpsiyon Kinetiği

Pt (IV) adsorpsiyonunun kinetiğini incelemek için pseudo birinci ve ikinci derece eşitlikler ile partikül içi difüzyon eşitliği kullanıldı. Pseudo birinci derece eşitlik için $\ln(q_e - q_t)$ ile zaman (dk.) arasında çizilen grafik Şekil 5.6.'da, pseudo ikinci derece eşitlik için q_t/t ile zaman (dk.) arasında çizilen grafik Şekil 5.7.'de, partikül içi difüzyon eşitliği için q_t ile $t^{1/2}$ arasında çizilen grafik Şekil 5.8.'de gösterildi. Tipik

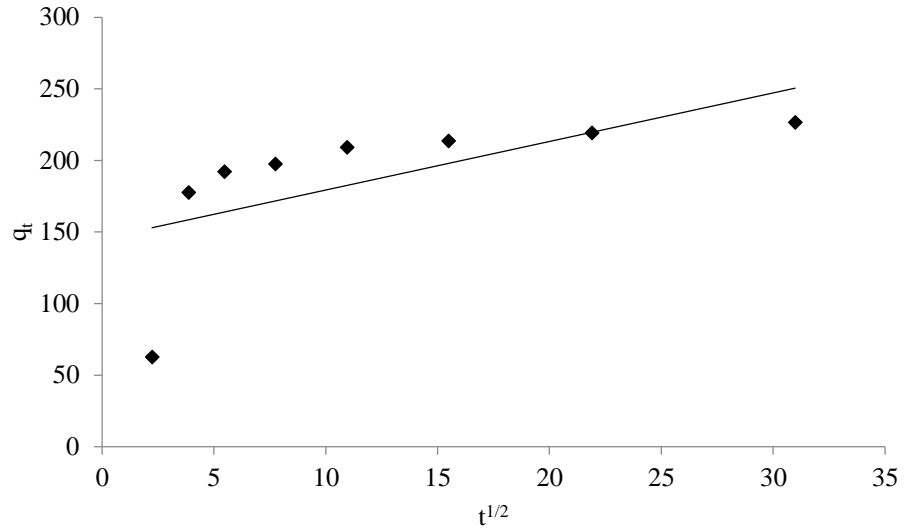
adsorpsiyon kinetiği birinci basamak olarak adsorbat moleküllerinin adsorbanın dış yüzeyine difüzyonu, ikinci basamak olarak adsorbanın gözeneklerine doğru difüzyonu ve üçüncü basamak olarak da iç yüzeylere difüzyonu olarak üç adıma ayrılabilir. Pt (IV) adsorpsiyonu ilk 16 saatte hızlı bir şekilde artmıştır. Bu durum Pt (IV) adsorpsiyonunda hızı ilk iki basamağın belirlediğini göstermektedir.



Şekil 5.6. TAPEHA ile Pt (IV) adsorpsiyonu için pseudo birinci derece eşitlik grafiği



Şekil 5.7. TAPEHA ile Pt (IV) adsorpsiyonu için pseudo ikinci derece eşitlik grafiği



Şekil 5.8. TAPEHA ile Pt (IV) adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon eşitlik grafiği

Kullanılan kinetik modellerin parametreleri değerleri Tablo 5.5.'te verildi. Pseudo ikinci derece denklem için elde edilen r^2 değeri, pseudo birinci derece denklemden hesaplanan r^2 değerinden çok daha büyük ve bir değerine çok daha yakın olduğu görülmektedir. Deneysel olarak elde edilen q_e değeri ile kinetik modeller tarafından hesaplanan q_e değerlerinin yakınlığı Pt (IV) adsorpsiyonuna hangi kinetik modelin uyumlu olduğuna karar vermek açısından önemlidir. Pseudo ikinci derece denklem hesaplanan q_e değeri, pseudo birinci dereceye göre deneysel q_e değerine daha yakındır. Bu iki nedenden dolayı TAPEHA ile Pt (IV) adsorpsiyonunun Pseudo ikinci derece ile uyumlu olduğu sonucuna varıldı.

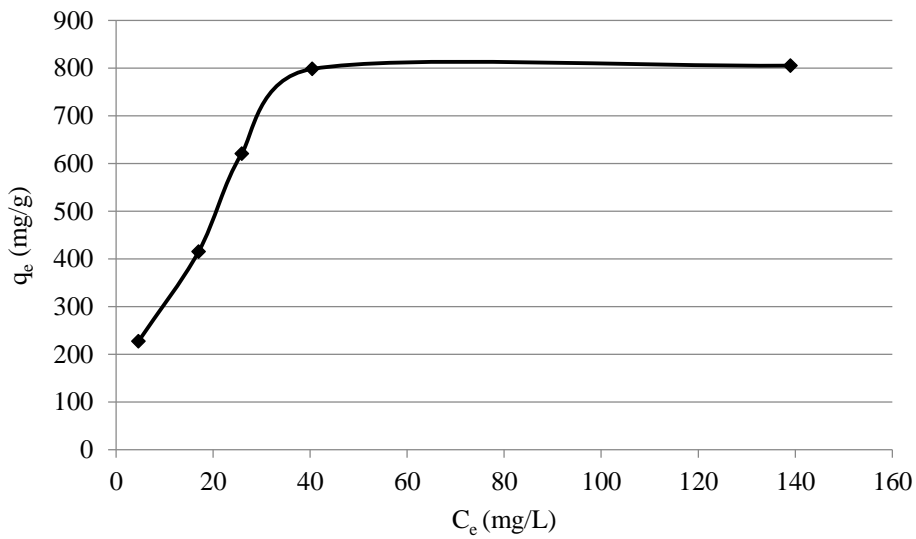
TAPEHA ile Pt (IV) adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon eşitliğini korelasyon katsayısının çok düşük olması ve C sabitinin sıfır olmaması nedeniyle hızı belirleyen adımın sadece partikül içi difüzyon olmadığını göstermektedir (Duran ve ark. 2011; Gündoğdu, 2010) . Bu nedenle TAPEHA ile Pt (IV) adsorpsiyon hızına diğer adımların etki ettiği söylenebilir.

Tablo 5.5. TAPEHA ile Pt (IV) adsorpsiyonu için kinetik parametrelerin değerleri

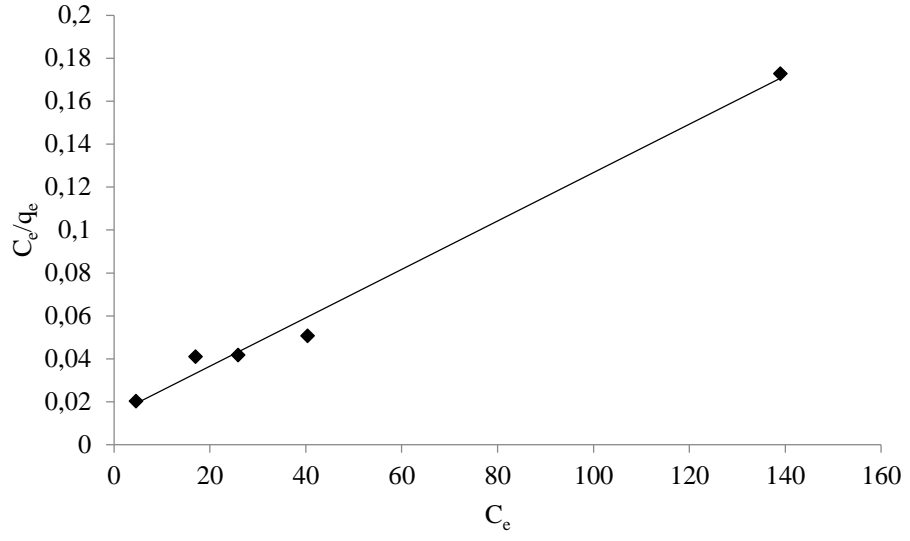
Pseudo birinci derece eşitliği				Pseudo ikinci derece eşitliği			Partikül içi difüzyon eşitliği		
$q_{e, den.}$ (mg/g)	$q_{e1, hes.}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	r^2	$q_{e2, hes.}$ (mg/g)	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	r^2	k_{int} (mg.g ⁻¹ .min. ^{-1/2})	C	r^2
227,0	55,3	0,0049	0,9026	227,3	0,000426	0,9997	3,39	145,3	0,4093

5.6. Pt (IV) Adsorpsiyon İzotermi

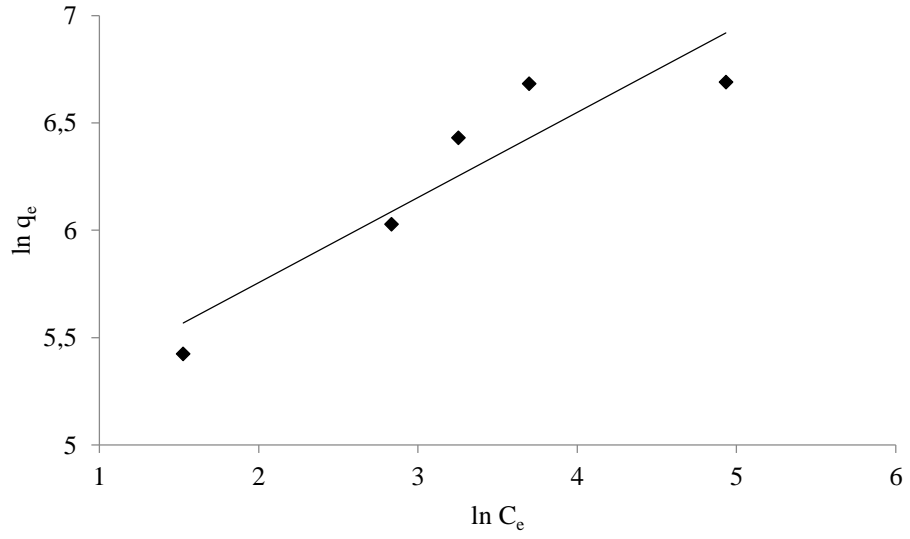
TAPEHA polimeri ile Pt (IV) arasındaki etkileşimler, literatürde yaygın olarak kullanılan Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin lineer formları kullanılarak değerlendirildi. TAPEHA polimeri ile Pt (IV) adsorpsiyonu için elde edilen deneysel izoterm Şekil 5.9.'da, lineer Langmuir izoterm grafiği Şekil 5.10.'da, lineer Freundlich izoterm grafiği Şekil 5.11.'de gösterildi.



Şekil 5.9. TAPEHA polimeri ile Pt (IV) adsorpsiyon izotermi



Şekil 5.10. TAPEHA polimeri ile Pt (IV) adsorpsiyonu için lineer Langmuir izoterm grafiği



Şekil 5.11. TAPEHA polimeri ile Pt (IV) adsorpsiyonu için lineer Freundlich izoterm grafiği

Langmuir ve Freundlich izotermelerinin hesaplanan sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 5.6.'da verildi.

Tablo 5.6. TAPEHA polimeri ile Pt (IV) adsorpsiyonu için çeşitli izotermlerin sabitleri

Langmuir İzotermi Sabitleri					Freundlich İzotermi Sabitleri		
K_L (l/g)	a_L (l/mg)	Q_{max} (mg/g)	R_L	r^2	K_f (l/g)	n	r^2
70,9	0,078	909,1	0,04 - 0,20	0,9901	143,0	2,52	0,8502

Tablo 5.7.'ye bakıldığında Langmuir ve Freundlich izotermlerinin korelasyon katsayılarından en büyük ve bire en yakın olan Langmuir izotermine ait katsayıdır. Bu durum TAPEHA üzerinde Pt (IV) iyonlarının adsorpsiyonu Langmuir modeli ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

Langmuir izotermi yüzeyin homojen olduğunu kabul ettiğinden dolayı, Pt (IV) iyonlarının TAPEHA yüzeyine tek katmanlı homojen bir şekilde adsorplandığı söylenebilir.

Pt (IV) adsorpsiyonunun R_L değerleri, Tablo 5.6'daki Langmuir izoterm verilerine göre 0,04 ile 0,20 arasındadır. Bu değerler TAPEHA ile Pt (IV) adsorpsiyonunun elverişli olduğunu göstermektedir.

Langmuir izotermine göre TAPEHA üzerinde Pt (IV) iyonlarının adsorpsiyonu için TAPEHA'nın tek tabaka maksimum adsorpsiyon kapasitesi, Q_{max} , 909,1 mg/g olarak bulunmuştur.

TAPEHA'nın Pt (IV) adsorpsiyon kapasitesini literatürdeki verilen diğer adsorbanların kapasiteleriyle karşılaştırmak için çeşitli adsorbanların Pt (IV) kapasiteleri, optimum pH değerleri ve optimum karıştırma süreleri Tablo 5.7'de verilmiştir.

Tablo 5.7. TAPEHA'nın adsorpsiyon kapasitesinin literatürdeki çeşitli adsorbanlar ile karşılaştırması

Adsorban	Optimum pH	Temas süresi (dk.)	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Kaynak
2-aminometilpridin bağlı polimerik reçine	1-5	65	-	(Yousif ve ark., 2012)
Etilendiamin bağlı manyetik çapraz bağlı kitosan naopartikülleri	2	60	171	(Zhou ve ark., 2010)
Tiyöre ile modifiye edilmiş kitosan mikro küreleri	2	300	129,9	(Zhou ve ark., 2009)
Tetraetilenpentamin (TEPA) grubu bağlı trabzon hurması taneni	1	60	288,7	(Gurung ve ark., 2013a)
Amidoetilenamin taşıyan akrilik adsorban	1	240	114	(Neagu ve ark., 2009)
Dimetilamin ile modifiye edilmiş trabzon hurması atığı	1	60	54,6	(Xiong ve ark., 2009)
3-nitro-4- amino azobenzen modifiye edilmiş kitosan	3	870	43,1	(Wang ve ark., 2011)
1,5,9,13-tetratiosikloheksedekan-3,11-diol grubu ile modifiye edilmiş polimerik mikroküre	2	72	595	(Kavaklı ve ark., 2006)
Kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine	3	30	34,4	(Peng ve ark., 2009)
N-Aminoguanidin ile modifiye edilmiş Trabzon hurması taneni	1	1440	197,0	(Gurung ve ark., 2013b)
Amino grubu bağlı mezogözenekli silika	2,5-3,8	1320	140,0	(Dobrowolski ve ark., 2013)
Tiyol grubu bağlı mezogözenekli silika	1	120	861,9	(Zheng ve ark., 2012)
Dimetilenamin bağlı lignofenol	0,5-6	6000	120,9	(Parajuli ve ark., 2012)
Etilen diamin ile modifiye edilmiş manyetik çapraz bağlı kitosan	2	20	171	(Zhou ve ark., 2010)
Proteince zengin biyokütle (yumurta kabuğu membranı)	1	-	50,0	(Maruyama ve ark., 2014)
Hint badem yağı biyokütlesi	2	1200	22,5	(Ramakul ve ark., 2014)
Kurutulmuş ve kalsine edilmiş alüminyumhidroksit jeli	5	1440	25,5	(Ogata ve ark., 2013)
L-lisin modifiye edilmiş çapraz bağlı kitosan reçinesi	1	120	129,26	(Fujiwara ve ark., 2007)
TAPEHA polimeri	1	1440	909,1	Bu çalışma

Tablodaki veriler incelendiğinde çeşitli adsorbanların Pt (IV) adsorpsiyonunda kullanıldığı ve bu adsorbanların kapasitelerinin 22,5 ile 861,9 mg/g arasında olduğu, çoğunluğunun kapasitelerinin 50 ile 197 mg/g arasında bulunduğu görülmektedir. Bu değerlerden daha yüksek Pt (IV) adsorpsiyon kapasitesine sahip olan adsorbanlar; tetraetilenpentamin (TEPA) grubu bağlı trabzon hurması taneninin kapasitesi 288,7 mg/g, 1,5,9,13-tetratyosiklokekzedekan-3,11-diol grubu ile modifiye edilmiş polimerik mikroküreninki 595 mg/g ve tiyol grubu bağlı mezogözenekli silikaninki 861,9 mg/g olarak sıralanabilir. Bu veriler göz önüne alındığında TAPEHA polimerinin Pt (IV) adsorpsiyon kapasitesinin bulunabilen literatürde rapor edilen en yüksek kapasiteli adsorban olduğu söylenebilir.

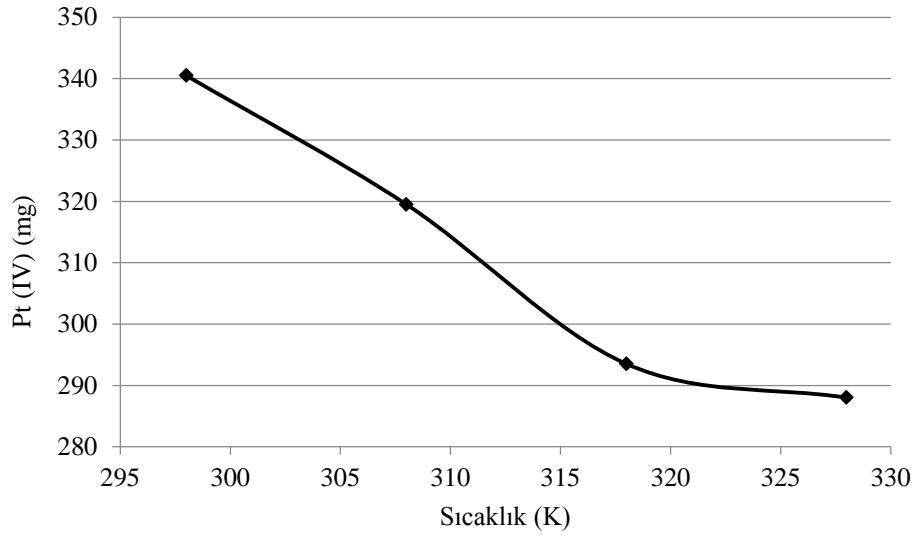
5.7. Sıcaklık Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği

Derişimi 75 mg/l olan ve 0,1 M HCl içeren 50 ml hacmindeki Pt (IV) çözeltilerine 10 mg TAPEHA ilave edilerek 24 saat süre ile 298 ile 328 K sıcaklıkları arasında değişik sıcaklıklarda karıştırılarak sıcaklığın Pt (IV) adsorpsiyonuna etkisi çalışıldı. Bulunan sonuçlar Tablo 5.8.'de verildi. Pt (IV) adsorpsiyonunun sıcaklık ile derişimi ise Şekil 5.12.'de gösterildi.

Sonuçlardan sıcaklığın yükselmesi ile TAPEHA üzerinde Pt (IV) adsorpsiyonunun azaldığı görülmektedir ki bu bulgu Pt (IV) adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu ortaya koymaktadır.

Tablo 5.8. TAPEHA üzerinde Pt (IV) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Sıcaklık (K)	Çözeltide kalan Pt (IV) derişimi (mg/l)	Adsorplanan Pt (IV) miktarı (mg/g)
298	6,9	340,5
308	11,1	319,5
318	16,3	293,5
328	17,4	288,0



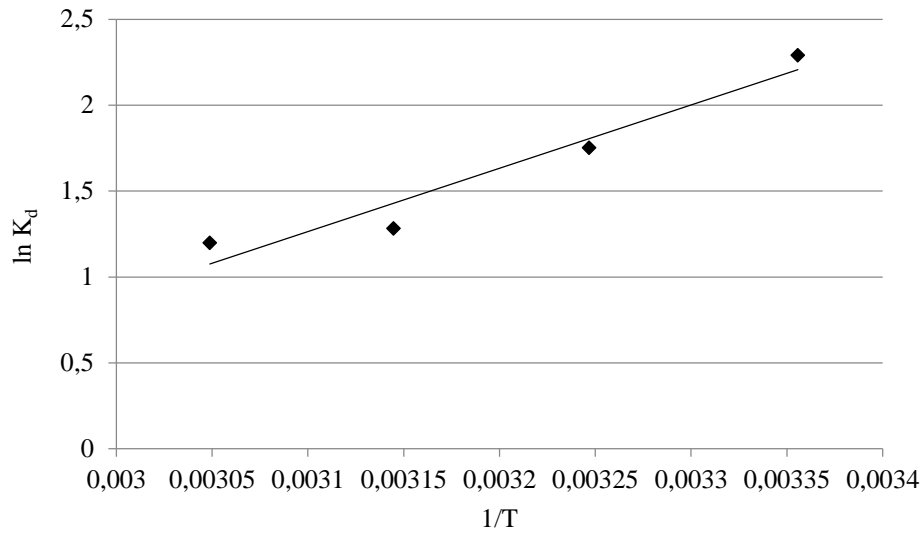
Şekil 5.12. TAPEHA üzerinde Pt (IV) adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi

TAPEHA üzerinde Pt (IV) adsorpsiyonu için $\ln K_d$ 'ye karşı $1/T$ grafiği Şekil 5.13.'te gösterildi. Pt (IV) adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler ise Tablo 5.9.'da listelendi.

Herhangi bir reaksiyonun kendiliğinden olup olmadığı Gibbs serbest enerjisine bağlıdır. TAPEHA üzerinde Pt (IV) adsorpsiyonu için ΔG 'nin negatif olarak bulunması bu adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ortaya koymaktadır. Diğer taraftan düşük sıcaklıklarda hesaplanan ΔG 'lerin yüksek sıcaklıklarda hesaplanandan daha düşük olması, Pt (IV) iyonlarının adsorpsiyonunun düşük sıcaklıklarda daha istemli olduğunu göstermektedir.

ΔH 'in negatif değeri TAPEHA yüzeyinde Pt (IV) iyonlarının adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu ortaya koymaktadır.

ΔS 'nin negatif değeri adsorpsiyon prosesinde katı/çözelti ara yüzeyinde rastlantısallığın azaldığını göstermektedir ki bu da TAPEHA yüzeyinde Pt (IV) iyonlarının şelat oluşturarak daha kararlı bir yapıya dönüştüğü şeklinde yorumlanabilir (Gao ve ark., 2015).



Şekil 5.13. TAPEHA üzerinde Pt (IV) adsorpsiyonu için $\ln K_d$ 'ye karşı $1/T$ grafiği

Tablo 5.9. TAPEHA üzerinde Pt (IV) adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

T (K)	ΔG (J/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (J/mol.K)
298	- 5672,3		
308	- 4482,2		
318	- 3387,5	-84,5	-30660,4
328	- 3264,4		

5.8. Kolon Tekniği ile Pt (IV) İyonlarının Geri Kazanımı

25 ml hacminde 2 mg/l derişimde Pt (IV) iyonları ve asidik durumu 0,1 M HCl içerecek şekilde hazırlanan sulu çözelti, TAPEHA doldurulmuş kolondan 5 ml/dk. akış hızında peristaltik pompa yardımıyla geçirildi. 1 M HCl içindeki %3'lük tiyoüre çözeltilisinin 5 mL'si ile kolonda adsorplanmış Pt (IV) iyonları elüe edildi. Elüent akış hızı olarak 2,5 ml/dk. kullanıldı. 5 ml balon jodedeki Pt (IV) derişimi alevli AAS ile ölçülerek Pt (IV) geri kazanımı hesaplandı. Beş tekrarlı yapılan deney sonucunda Pt (IV) % geri kazanım değeri 100 ± 2 olarak bulundu.

5.9. Kolon Tekniği ile Pt (IV) İyonlarının Bazı Ağır Metallerden Ayrılması

25 ml hacminde 4 mg/l derişimde Pt (IV) iyonları ve asidik durumu 0,1 M HCl içerecek şekilde hazırlanan sulu çözelti içine Ni (II), Fe (III), Cd (II) ve Cu (II) iyonlarının derişimi 50 mg/l olacak şekilde koyuldu. Hazırlanan bu çözelti TAPEHA dolgulu kolondan 5 ml/dk. akış hızında peristaltik pompa yardımıyla geçirildi. 1 M HCl içindeki %3'lük tiyoüre çözeltisinin 10 ml'si ile kolonda adsorplanmış metal iyonları elüe edildi. Elüent akış hızı olarak 2,5 ml/dk. kullanıldı. Eluattaki metal derişimleri alevli AAS ile ölçülerek Pt (IV) geri kazanımı hesaplandı ve Tablo 5.10.'da verildi.

Tablo 5.10. Eluattaki metal derişimleri ve Pt (IV) geri kazanım değerleri

Pt (IV) % Geri Kazanım Değeri	Eluattaki Metal Derişimleri (mg/l)				
	Pt (IV)	Ni (II)	Fe (III)	Cd (II)	Cu (II)
100 ± 1	10,0 ± 0,1	0,24 ± 0,01	0,70 ± 0,03	0,02 ± 0,01	0,23 ± 0,01

Sonuçlardan görüldüğü gibi Pt (IV) iyonlarının geri kazanımı çözeltide bulunan Ni (II), Fe (III), Cd (II) ve Cu (II) iyonlarının varlığından etkilenmemiştir ve Pt (IV) iyonları seçimli olarak geri kazanılmıştır. Neticede TAPEHA polimeri ağır metal içeren cevherlerden ve/veya sulu çözeltilerden Pt (IV) iyonlarının seçimli olarak geri kazanılması için kullanılabilceği söylenebilir.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, TAPEHA polimeri ile Pt (IV) iyonlarının adsorpsiyonu için etkinliği test edilmiş ve Pt (IV) iyonlarının adsorpsiyon dinamikleri incelenmiştir.

Pt (IV) iyonları içeren sulu çözelti fazının hidronyum derişiminin 0,1 M ve klorür derişiminin de 0,1 M olduğu durumda TAPEHA polimeri Pt (IV) iyonlarını en verimli şekilde adsorplamakta ve Pt (IV) adsorpsiyonu karıştırma süresi 960 dk. olduğunda dengeye erişmektedir.

TAPEHA üzerinde Pt (IV) iyonlarının adsorpsiyon dengesi, Langmuir izoterm eşitliği ile uyumlu bulunmuştur. Pt (IV) iyonları için TAPEHA'nın Langmuir tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 909,1 mg/g olarak hesaplanmış ve bu değer bulunabilen ve incelenen literatürlerde rapor edilmiş en yüksek adsorpsiyon kapasitesidir.

Pt (IV) iyonlarının TAPEHA ile adsorpsiyon kinetiği pseudo ikinci derece model ile uyumludur.

Termodinamik parametrelerin hesaplanması sonucunda TAPEHA üzerinde Pt (IV) adsorpsiyonunun ekzotermik ve kendiliğinden olduğu bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- Akmirza, U. 2015. Hurda katalitik konvertörlerden hidrometalurjik yöntemler ile platin, paladyum ve rodyumun geri kazanımı ve optimizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Baykut, F. 1993. Modern Genel Anorganik Kimya, İstanbul Üniv. Yayınları, 792-793.
- Berkem, A.R., Baykut, S., Berkem, M.L., 1994. Fizikokimya, 2. Cilt. İstanbul Üniv. Basımevi ve Film Merkezi, 835.
- Can, M. 2015. Investigation of the factors affecting acid blue 256 adsorption from aqueous solutions onto red pine sawdust: equilibrium, kinetics, process design, and spectroscopic analysis. *Desalin. Water Treat.*, 54(3): 1-18.
- Can, M. 2010. Polifenol-formaldehit reçineleri ile palladyum ve rodyum adsorpsiyonu, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- Crundwell, F. K., Moats, M., Ramachandran, V. 2011. Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum group metals. first edition. Elsevier Ltd., 395-550.
- Cyganowski, P., Jermakowicz-Bartkowiak, D. 2014. Piperazine functionalized resins for Au (III), Pt (IV), and Pd (II) sorption. *Separ. Sci. Technol.*, 49(11): 1689-1699.
- Das, N. 2010. Recovery of precious metals through biosorption—a review. *Hydrometallurgy*. 103(1): 180-189.
- Dobrowolski, R., Oszust-Cieniuch, M., Dobrzyńska, J., Barczak, M. 2013. Amino-functionalized SBA-15 mesoporous silicas as sorbents of platinum (IV) ions. *Colloid Surface A.*, 435: 63-70.
- Duran, C., Ozdes, D., Gundogdu, A., Senturk, H. B. 2011. Kinetics and isotherm analysis of basic dyes adsorption onto almond shell (*Prunus dulcis*) as a low cost adsorbent. *J. Chem. Eng. Data.*, 56(5): 2136-2147.
- Erdik, E., Sarıkaya, Y. 2005. Temel Üniversite Kimyası, 17. Baskı, Gazi kitabevi, 844-845.

- Fujiwara, K., Ramesh, A., Maki, T., Hasegawa, H., Ueda, K. 2007. Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin. *J. Hazard. Mater.*, 146(1): 39-50.
- Gao, J. K., Hou, L. A., Zhang, G. H., Gu, P. 2015. Facile functionalized of SBA-15 via a biomimetic coating and its application in efficient removal of uranium ions from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, 286: 325-333.
- Gurung, M., Adhikari, B. B., Alam, S., Kawakita, H., Ohto, K., Inoue, K. 2013a. Persimmon tannin-based new sorption material for resource recycling and recovery of precious metals. *Chem. Eng. J.*, 228: 405-414.
- Gurung, M., Adhikari, B. B., Morisada, S., Kawakita, H., Ohto, K., Inoue, K., Alam, S. 2013b. N-aminoguanidine modified persimmon tannin: A new sustainable material for selective adsorption, preconcentration and recovery of precious metals from acidic chloride solution. *Bioresource Technol.*, 129: 108-117.
- Gündoğdu, A. 2010. Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- Hahn, S., Holdt, H. J. 2012. Extraction of hexachloroplatinate from hydrochloric acid solutions with phosphorylated hexane-1, 6-diyl polymers. *React. Funct. Polym.*, 72(11): 878-888.
- Ho, Y. S., McKay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, 34(5): 451-465.
- Jha, M. K., Lee, J. C., Kim, M. S., Jeong, J., Kim, B. S., Kumar, V. 2013. Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: A review. *Hydrometallurgy*, 133: 23-32.
- Karaçetin, G. 2011. Fındık çotanağından çinkoklorür ile hazırlanan aktif karbon ile metilen mavisinin adsorpsiyonu. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Kavaklı, C., Malcı, S., Tuncel, S. A., Salih, B. 2006. Selective adsorption and recovery of precious metal ions from geological samples by 1, 5, 9, 13 - tetrathiacyclohexadecane-3, 11-diol anchored poly (p-CMS-DVB) microbeads. *React. Funct. Polym.*, 66(2): 275-285.
- Kasaini, H., Everson, R. C., Bruinsma, O. S. L. 2005. Selective adsorption of platinum from mixed solutions containing base metals using chemically modified activated carbons. *Separ. Sci. Technol.*, 40(1-3): 507-523.
- Kılıç, Y. 2014. Platin ve paladyum çözümlendirme ve Pt-Pd alaşımlarından saf metal üretimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

- Lagergren, S. 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. K. Sven. Vetenskapsakad. Handl., 24(4): 1-39.
- Liu, L., Liu, S., Zhang, Q., Li, C., Bao, C., Liu, X., Xiao, P. 2012. Adsorption of Au (III), Pd (II), and Pt (IV) from aqueous solution onto graphene oxide. J. Chem. Eng. Data, 58(2): 209-216.
- Maruyama, T., Terashima, Y., Takeda, S., Okazaki, F., Goto, M. 2014. Selective adsorption and recovery of precious metal ions using protein-rich biomass as efficient adsorbents. Process Biochem., 49(5): 850-857.
- Neagu, V., Paduraru, C., Bunia, I., Tofan, L. 2009. Platinum (IV) recovery from chloride solution by functionalized acrylic copolymers. J. Environ. Manag., 91(1): 270-276.
- Ogata, F., Kawasaki, N. 2013. Adsorption of Pt (IV) and Pd (II) by calcined dried aluminum hydroxide gel from aqueous solution system. J. Environ. Chem. Eng., 1(4): 1013-1019.
- Parajuli, D., Khunathai, K., Adhikari, C. R., Inoue, K., Ohto, K., Kawakita, H., Hirota, K. 2009. Total recovery of gold, palladium, and platinum using lignophenol derivative. Miner. Eng., 22(13): 1173-1178.
- Peng, L. I. U., LIU, G. F., CHEN, D. L., CHENG, S. Y., Ning, T. A. N. G. 2009. Adsorption properties of Ag (I), Au (III), Pd (II) and Pt (IV) ions on commercial 717 anion-exchange resin. T. Nonferr. Metal. Soc., 19(6): 1509-1513.
- Ramakul, P., Yanachawakul, Y., Leepipatpiboon, N., Sunsandee, N. 2012. Biosorption of palladium (II) and platinum (IV) from aqueous solution using tannin from Indian almond (*Terminalia catappa* L.) leaf biomass: Kinetic and equilibrium studies. Chem. Eng. J., 193: 102-111.
- Sarıkaya, Y. 2000. Fizikokimya, Gazi Kitabevi, 633-651.
- Sayın, M. 2015. Paladyum (II) iyonunun 1,3,5-triazin pentaetilenheksamin polimeri ile adsorpsiyonunun incelenmesi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Sayın, M., Can, M., İmamoğlu, M., Arslan, M. 2015. 1, 3, 5-Triazine-pentaethylenehexamine polymer for the adsorption of palladium (II) from chloride-containing solutions. React. Funct. Polym., 88: 31-38.
- Sivrikaya, S., Altundag, H., Zengin, M., Imamoglu, M. 2011. Separation, preconcentration, and recovery of Pd (II) ions using newly modified silica gel with bis (3-aminopropyl) amine. Separ. Sci. Technol., 46(13): 2032-2040.
- Tezcan, R., Tezcan, H. 2007. Metaller Kimyası, Nobel Yayınları, 242-243.

- Ueda, Y., Morisada, S., Kawakita, H., Ohto, K. 2016. High extraction ability and selectivity of a tripodal pivalamide derivative for Pt (IV) from hydrochloric acid solutions. *Separ. Sci. Technol.*, (baskıda) DOI:10.1080/01496395.2016.1168846.
- Uheida, A., Iglesias, M., Fontàs, C., Zhang, Y., Muhammed, M. 2006. Adsorption behavior of platinum group metals (Pd, Pt, Rh) on nonylthiourea-coated Fe₃O₄ nanoparticles. *Separ. Sci. Technol.*, 41(5): 909-923.
- Wang, H., Li, C., Bao, C., Liu, L., Liu, X. 2011. Adsorption and determination of Pd (II) and Pt (IV) onto 3'-nitro-4-amino azobenzene modified chitosan. *J. Chem. Eng. Data.*, 56(11): 4203-4207.
- Wang, R., Liao, X., Shi, B. 2005. Adsorption behaviors of Pt (II) and Pd (II) on collagen fiber immobilized bayberry tannin. *Ind. Eng. Chem.*, 44(12): 4221-4226.
- Worch, E. 2012. *Adsorption Technology in Water Treatment, Fundamentals, Processes, and Modeling*. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/Boston, s.1.
- Xiong, Y., Adhikari, C. R., Kawakita, H., Ohto, K., Inoue, K., Harada, H. 2009. Selective recovery of precious metals by persimmon waste chemically modified with dimethylamine. *Bioresource Technol.*, 100(18): 4083-4089.
- Yıldız, S. 2010. *Fizikokimya I*, 3. Baskı. Bizim Büro Basımevi, 235-250.
- Yıldız, S., Yılmaz H., Kılıç, E. 2001. *Fizikokimya*, 1. Baskı. Bilim Kitap Kıratsiye Tic. Ltd.Şti.
- Yousif, A. M., Nishioka, M., Wakui, Y., Suzuki, T. M. 2012. Adsorption of Pd (II), Pt (IV), and Rh (III) on a Ligand Encapsulated Polymer Resin Assisted by Thermal Heating or Microwave Irradiation. *Solvent. Extr. Ion. Exc.*, 30(1): 77-87.
- Zalupski, P. R., McDowell, R., Dutech, G. 2014. The adsorption of gold, palladium, and platinum from acidic chloride solutions on mesoporous carbons. *Solvent. Extr. Ion. Exc.*, 32(7): 737-748.
- Zheng, H., Hu, D., Zhang, L., Rufford, T. 2012. Thiol functionalized mesoporous silicas for selective adsorption of precious metals. *Miner. Eng.*, 35: 20-26.
- Zhou, L., Liu, J., Liu, Z. 2009. Adsorption of platinum (IV) and palladium (II) from aqueous solution by thiourea-modified chitosan microspheres. *J. Hazard. Mater.*, 172(1): 439-446.
- Zhou, L., Xu, J., Liang, X., Liu, Z. 2010. Adsorption of platinum (IV) and palladium (II) from aqueous solution by magnetic cross-linking chitosan nanoparticles modified with ethylenediamine. *J. Hazard. Mater.*, 182(1): 518-524.

ÖZGEÇMİŞ

Erkan BAYSAL, 01.02.1976'da Kocaeli'de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Kocaeli'de tamamladı. 1994 Yılında Körfez Teknik Lisesi Makine Bölümü ve ardından 2001 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu. Askerliğini kısa dönem olarak Tokat'ta yaptı. 2014 yılında Sakarya üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitime başladı. 2002 yılında çalışma hayatına başladı ve halen İZAYDAŞ (İzmit Atık ve Artıkları Arıtma Yakma ve Değerlendirme A.Ş.) adlı kuruluşun laboratuvar biriminde yönetici olarak çalışmaktadır.