

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

**POLİ(1,8-DİAMİNONAFTALEN) İLE RODYUM
İYONLARININ ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuğba AKKAYA

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN

Ocak 2014

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİ(1,8-DİAMİNONAFTALEN) İLE RODYUM
İYONLARININ ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuğba AKKAYA

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 22 / 01 /2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Ali Osman AYDIN
Jüri Başkanı


Prof. Dr. İsmail Ayhan ŞENGİL
Üye


Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN
Üye

TEŞEKKÜR

Bu araştırmayı büyük bir hassasiyetle yöneten, her türlü ilgi alakayı gösteren ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN'e,

Üzerime emeği geçen, başta saygıdeğer hocam Prof. Dr. Ali Osman AYDIN olmak üzere tüm SAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim elemanlarına ve araştırma görevlilerine,

Hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteği gösteren değerli annem ve babam Ayşen ve Cihat AKKAYA'ya ve tüm aileme,

Tez çalışmamın yazım aşaması sırasında desteğini esirgemeyen sayın Gürkan AYTAN'a,

sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY.....	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
RODYUM.....	3
2.1. Rodyumun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	4
2.2. Rodyum Bileşikleri.....	5
2.3. Rodyumun Kordinasyon Bileşikleri.....	6
2.4. Alaşımaları	7
2.5. Kullanım Alanları.....	7
2.6. Adsorpsiyon	8
2.6.1. Adsorpsiyon çeşitleri.....	9
2.6.1.1. Fiziksel adsorpsiyon	9
2.6.1.2. Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon).....	10
2.6.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler.....	11
2.6.3. Adsorpsiyon izotermi.....	12
2.6.3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi	13
2.6.3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi	14

2.6.4. Adsorpsiyon kineti □.....	15
2.6.4.1. Pseudo-birinci-mertebe kineti □	17
2.6.4.2. Psödo-ikinci-mertebe kineti □	17
2.6.5. Adsorpsiyon termodinami □.....	18
2.6.6. Aktivasyon enerjisi.....	19
BÖLÜM 3.	
KOMPLEKS OLUŞTURUCU POLİMERLER	22
3.1. Kompleks Oluşumu	23
3.2. İyon Etkileşimi	25
3.3. Aromatik Amin Polimerler	25
3.3.1. Anilin polimerleri	26
3.3.1.1. Kimyasal oksidasyon ile polianilin sentezi	27
3.3.1.2. Elektrokimyasal polianilin sentezi.....	28
3.3.2. Orto-fenilendiaminin elektrokimyasal polimerizasyonu ...	29
3.3.3. 1,8-diaminonaftalen polimerleri	32
3.3.3.1. Kimyasal oksidasyon ile poli(1,8-DAN) sentezi	32
3.3.3.2. Elektrokimyasal poli(1,8-DAN) sentezi.....	33
3.4. Rodyum adsorpsiyonu ile ilgili yapılan çalışmalar	34
BÖLÜM 4.	
MATERYAL ve METOT	39
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	39
4.2. 1,8-DAN-Rh komplekslerinin UV-Görünür Bölge Spektroskopisi..	39
4.3. Poli-(1,8-diaminonaftalen) Polimerinin Sentezi	40
4.4. Poli-(1,8-diaminonaftalen) Polimerinin Karakterizasyonu	41
4.4.1. FTIR analizi	41
4.4.2. Termal analiz	41
4.5. Potansiyometrik Titrasyon H ⁺ İyon Kapasitesi	42
4.6. Elektrik İletkenliği	42
4.7. Rodyum Adsorpsiyon Çalışmaları	42
4.7.1. Asitlik etkisi	42
4.7.2. Sıcaklığın etkisi	43
4.7.3. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi	43
4.8. Rodyum Analizleri	43

BÖLÜM 5.	
DENEYSEL BULGULAR	45
5.1. 1,8-DAN-Rh Komplekslerinin UV-Görünür Bölge Spektroskopisi ile İncelenmesi.....	45
5.2. FTIR Ölçümleri	46
5.3. Termal Analiz	47
5.4. Poli(1,8-DAN) ın Potansiyometrik Titrasyonu ve H ⁺ İyon Kapasitesi	49
5.5. Elektrik İletkenliği Değişikliği	49
5.6. Rh(III) Adsorpsiyon Çalışmaları	49
5.6.1. Asitliğin etkisi.....	50
5.6.2. Sıcaklığın etkisi.....	54
5.7. Adsorpsiyon İzotermi	55
5.7.1. Langmuir izotermi.....	56
5.7.2. Freundlich izotermi.....	59
5.8. Adsorpsiyon Kinetiği	61
5.8.1. Psödo (sözde)-birinci-mertebe hız kinetiği	62
5.8.2. Psödo (sözde)-ikinci-mertebe hız kinetiği	63
5.9. Termodinamik Hesaplamalar	65
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR.....	69
BÖLÜM 7.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	72
KAYNAKLAR.....	74
ÖZGEÇMİŞ.....	86

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

PGM	: Platin grubu metalller
L	: Litre
⁰ C	: Santigrad derece
mL	: Mililitre
dak	: Dakika
µg	: Mikrogram
ppm	: Milyonda bir, mg/L
ppb	: Milyarda bir, µg/L
nm	: Nanometre
g	: Gram
mg	: Miligram
kg	: Kilogram
pH	: Asitlik değeri
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
mmol	: Milimol
R	: Alkil
%	: Yüzde
V	: Volt
cm	: Santimetre
M	: Molar
ng	: Nanogram
µmol	: Mikromol
ICP-OES	: İnductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi)
UV	: Ultraviolet
FAAS	: Flame Atomic Absorption Spectrometry (Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi)

1,8-DAN	: 1,8-Diaminonaftalen
PAn	: Polianilin
Ce	: Denge halindeki çözelti konsantrasyonu
C ₀	: Başlangıç konsantrasyonu
Q _{max}	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
b	: Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili sabit
n	: Adsorpsiyon derecesi
K _F	: Freundlich adsorpsiyon sabiti
R ²	: Regrasyon katsayısı
q _e	: Gram adsorban başına adsorplanan madde miktarı
q _t	: t anında yüzeyde toplanan adsorplanan miktar
q _m	: Adsorpsiyon kapasitesi
kJ	: Kilojoule
TGA	: Termogravimetrik analiz
DTA	: Diferansiyel analiz
megs	: Miliiekivalentgram sayısı
ΔH^0	: Entalpi değişimi
ΔS^0	: Entropi değişimi
CV	: Dönüşümlü potansiyel tarama yöntemi
PH ₂	: Dihidrofenazin
PH.	: Fenazil radikali
P	: Fenazin
PVAA	: Poli(vinilaminoaseton)
DMF	: Dimetilformamid
MWCNTs	: Modifiye edilmiş çok duvarlı nanotüp
mm	: Milimetre
K	: Denge sabiti
k ₁	: Birinci dereceden adsorpsiyon sabiti
k ₂	: İkinci dereceden adsorpsiyon sabiti
ΔG^0	: Gibbs serbest enerjisi
R	: Gaz sabiti
E _a	: Aktivasyon enerjisi
A	: Arrhenius sabiti

R^2	: Regrasyon katsayısı
R_L	: Dağılma sabiti
K_L	: Langmuir adsorpsiyon sabiti
mV	: Milivolt
Ω	: ohm
TWC	: Üç yollu katalizör
a_L	: Adsorpsiyon enerjisine bağlı izoterm sabiti
YMK	: Yüzey merkezli kübik

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Rodyumun kristal yapısı	4
Şekil 2.2.	Rodyumun temel kullanım alanları ve dağılımları	8
Şekil 3.1.	Polianilin	26
Şekil 3.2.	Polianilin'in çeşitli redoks formları	26
Şekil 3.3.	Anilin'in kimyasal oksidasyon ile polimerleşmesi	29
Şekil 3.4.	O-fenilendiaminin elektrokimyasal oksidasyon polimerizasyonunun mekanizması.....	30
Şekil 3.5.	Poli(o-fenilendiamin)'in redoks dönüşüm mekanizması	31
Şekil 3.6.	1,8-DAN molekülünün $FeCl_3$ ile polimerleşmesi	32
Şekil 3.7.	1,8-DAN molekülünün $(NH_4)_2S_2O_8$ ile polimerleşmesi	32
Şekil 3.8.	Elektrokimyasal olarak sentezlenen poli(1,8-DAN) polimerinin önerilen yapıları	33
Şekil 4.1.	1,8-diaminonaftalen	39
Şekil 4.2.	1,8-DAN molekülünün $FeCl_3$ ile polimerleşmesi	40
Şekil 4.3.	1,8-DAN molekülünün $(NH_4)_2S_2O_8$ ile polimerleşmesi	40
Şekil 4.4.	ICP-OES ile rodyum analizleri için kalibrasyon grafiği	44
Şekil 5.1.	Rh(III), 1,8-DAN ve farklı mol oranlarında metal-ligand komplekslerinin UV-gör. bölge spektrumları.....	45
Şekil 5.2.	1,8-DAN'ın FTIR spektrumu	46
Şekil 5.3.	Poli(1,8-DAN)'ın FTIR spektrumu	47
Şekil 5.4.	Önerilen poli(1,8-DAN) polimerinin yapısı	47
Şekil 5.5.	Rh(III) adsorpsiyonundan sonra poli(1,8-DAN)'ın FTIR spektrumu.....	48
Şekil 5.6.	Poli(1,8-DAN)'ın TG ve DTA termogramları	48

Şekil 5.7.	Poli(1,8-DAN)' ın potansiyometrik titrasyonu.....	49
Şekil 5.8.	Rh(III) adsorpsiyonuna asitliğin etkisi.....	51
Şekil 5.9.	Farklı asitliklerdeki Rh(III) adsorpsiyonu	52
Şekil 5.10.	Aqua-kloro rodyum komplekslerinin farklı klorür konsantrasyonlarındaki dağılımı	53
Şekil 5.11.	Rh(III) adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi	55
Şekil 5.12.	Langmuir adsorpsiyon izotermi	58
Şekil 5.13.	Freundlich adsorpsiyon izotermi	61
Şekil 5.14.	Birinci-mertebe kinetik grafiği.....	63
Şekil 5.15.	İkinci-mertebe kinetik grafiği	64
Şekil 5.16.	ΔG - T grafiği.....	67
Şekil 5.17.	$\ln k - 1/T$ grafiği	68

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Rodyum içeren cevherler.....	3
Tablo 2.2.	Rodyum elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	4
Tablo 2.3.	Rodyuma ait önemli kimyasal davranışlar.....	5
Tablo 2.4.	Rodyum kompleks oluşum sabitleri.....	6
Tablo 2.5.	Adsorpsiyon kinetik eşitlikleri ve doğrusal formları	16
Tablo 3.1.	Kompleks polimer/reçinelerdeki fonksiyonel gruplar.....	24
Tablo 5.1.	Rh(III) adsorpsiyonu.....	51
Tablo 5.2.	Aqua-kloro rodyum komplekslerinin oluşum denge sabitleri.....	52
Tablo 5.3.	Rh(III) adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi.....	54
Tablo 5.4.	Farklı sıcaklıklarda ve başlangıç konsantrasyonlarda Rh(III) adsorpsiyonu.....	56
Tablo 5.5.	Farklı sıcaklıklarda hesaplanan C_e/q_e değerleri.....	57
Tablo 5.6.	Farklı sıcaklıklarda Langmuir izoterm sabitleri.....	58
Tablo 5.7.	Langmuir izoterminden hesaplanan K_L ve R_L değerleri.....	59
Tablo 5.8.	Farklı sıcaklıklarda hesaplanan $\ln q_e$ değerleri.....	60
Tablo 5.9.	Farklı sıcaklıklarda Langmuir ve Freundlich regrasyon sabitleri....	61
Tablo 5.10.	Farklı sürelerdeki qt ve q_e değerleri.....	62
Tablo 5.11.	Farklı sürelerdeki $\log(q_e - qt)$ değerleri.....	62
Tablo 5.12.	Birinci mertebe hız kinetiğinde yapılan hesaplamalar	63
Tablo 5.13.	Farklı sürelerdeki t/qt değerleri.....	64
Tablo 5.14.	Psödo-ikinci-mertebe hız kinetiğinde yapılan hesaplamalar.....	64
Tablo 5.15.	Farklı sıcaklıklarda ΔG değerleri.....	66
Tablo 5.16.	Farklı sıcaklıklardaki k_2 hız sabitleri.....	66

ÖZET

Anahtar kelimeler: :Rodyum(III) iyonları, 1,8-Diaminonaftalen, Poli(1,8-diaminonaftalen), kompleks oluşturuucu polimer, Adsorpsiyon, Elektriksel iletkenlik

Bu çalışmada poli(1,8-diaminonaftalen) polimeri; 1,8-DAN ile amonyum persülfatın reaksiyonuyla sentezlenmiş ve sonra polimer üzerindeki Rh(III) iyonlarının adsorpsiyonunun denge, kinetik ve termodinamiği çalışılmıştır.. Rh(III) iyonları adsorplanmış poli(1,8-DAN) polimerinin karakterizasyonu, Uv-görünür bölge ve FT-IR spektrokopisi, termal analiz, potansiyometrik titrasyon ve elektrik iletkenliği ile incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmasında; asitliğin, sıcaklığın ve Rh(III) iyonlarının konsantrasyon etkisi incelenmiştir. Poli(1,8-DAN)' ın Rh(III) adsorpsiyon kapasitesi (q_m)11,11 mg Rh(III)/g polimer bulunmuştur. Adsorpsiyon verileri Langmuir izotermine kıyasla Freundlich izotermine daha uygundur ve adsorpsiyon kinetiği pseudo-ikinci-mertebe hız kinetiğine uygundur. ΔG değerleri sırasıyla 20 ve 60 °C' de -13,1398 ve -18,5802 kJ/mol aralığında hesaplandı, bu spontane proses yüksek sıcaklıkta meydana geldi. Adsorpsiyonun entalpi (ΔH), entropi (ΔS) ve aktivasyon enerjisi (E_a) değişimleri sırasıyla 23,628 kJ/mol, 123,81 J/mol.K ve 70,210 kJ/mol olarak bulunmuştur. Poli(1,8-DAN) üzerine Rh(III) adsorpsiyonu, hem şelatlaştırıcı hem de iyonik etkileşim tarafından yönetilen endotermik ve kimyasal bir adsorpsiyon olduğu bulunmuştur. Rh(III) adsorpsiyonunun poli(1,8-DAN)'nın elektrik iletkenliğini azalttığı görülmüştür.

ADSORPTION OF RHODIUM(III) IONS BY POLY(1,8-DIAMINONAPHTHALENE)

SUMMARY

Key words: Rhodium(III) ions; 1,8-Diaminonaphthalene; Poly(1,8-diaminonaphthalene, Chelating polymer; Adsorption, Electrical conductivity

In the present work, poly(1,8-diaminonaphthalene) (poly(1,8-DAN)) was synthesized by the reaction of 1,8-diaminonaphthalene (1,8-DAN) with ammonium persulfate (APS) and then the equilibrium, kinetics and thermodynamics of rhodium(III) adsorption onto poly(1,8-DAN) were studied. UV-*vis.* and FTIR spectroscopy, thermal analysis, potentiometric titration and electrical conductivity was used in the characterization of the polymer, Rh(III)-1,8-DAN complex or Rh(III) adsorbed polymer. In the adsorption studies, the effects of acidity, temperature and rhodium(III) concentration were examined. It was founded that poly(1,8-DAN) had Rh(III) adsorption capacity (q_m) of 11.11 mg Rh(III)/g polymer. The adsorption data fitted better to the Freundlich isotherm than the Langmuir isotherm, and the kinetics of the adsorption was to pseudo second order kinetic model. The ΔG values were calculated in the range of -13.1398 and -18.5802 kJ/mol at 20 and 60 °C, respectively, that a spontaneous process occurred at high temperatures. The enthalpy (ΔH) and entropy changes (ΔS), and activation energy (E_a) of the adsorption were 23.628 kJ/mol, 123.81 J/mol.K and 70.210 kJ/mol, respectively. It was predicted that Rh(III) adsorption onto poly(1,8-DAN) was endothermic and a chemical adsorption which are governed by both ionic interaction and chelation. The Rh(III) adsorption lowered the electrical conductivity of the poly(1,8-DAN).

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Özellikle nadir toprak metallerinin (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) düşük tenörlü cevherlerinden, endüstriyel katı veya sıvı atıklarından bu değerli metallerin ayrılması ve geri kazanılması son zamanlarda giderek artan bir oranda araştırma ve uygulama alanı bulmuştur. Geri kazanım için uygulanacak sistematik yöntemin iyi seçilmesi önem taşımaktadır. Bu işlem için bir çok yöntem (çökelme, iyon değiştirme, buharlaştırma yolu ile geri kazanma gibi) kullanılmaktadır. Ancak yöntemlerin pahalı olması ve verimliliğin istenilen düzeyde olmaması başka yöntemlere yöneltmektedir. Değerli metallerin geri dönüşüm yöntemleri arasında güncel ve maliyet açısından verimli olan yöntemlerin başında gelen adsorpsiyon yöntemi ile yapılan çalışmalar son yıllarda önem kazanmıştır. Bunun önemli sebebi kullanılan değerli metallerin ppm derecesinde konsantrasyonlarda endüstride kullanılması ve yeryüzünde bu metallerin kısıtlılığıdır [1-3]. Piyasaya sunulan platin grubu metalleri (PGM) nin önemli bir bölümü, tekrar geri dönüşüm proseslerinden sağlanmaktadır. Endüstriyel olarak kullanımın geri kazanılması sırasında düşük konsantrasyonlarda kullanılan PGM ler alaşımları şeklinde veya diğer metallerle birlikte kullanıldıklarından seçimli olarak geri kazanılmaları önemlidir. Kataliz reaksiyonlarındaki önemli rollerinden dolayı PGM nin tekrar kullanım için adsorpsiyon yöntemiyle endüstriye kazandırılması çalışmaları önem arz etmektedir [3,4]. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan adsorbanın maliyeti, adsorplanan yüzeyden PGM nin geri kazanımı bu süreçlerde önemlidir. Aktif karbon, iyon değiştirici reçineler ve düşük maliyetli adsorbanlar adsorpsiyon için kullanılan adsorbanlardır.

Literatürde Pd(II) ve Rh(III) iyonları ile yapılan sulu çözeltilerden adsorpsiyon çalışmalarında, daha çok ticari iyon değiştirici reçineler kullanılmıştır [1-6].

Rodyum otomobil katalizörlerinde, kimyasal reaksiyonlarda, cam ve elektrik sektörlerinde geniş olarak kullanılmaktadır. Rodyum, yer kabuğunda en az bulunan elementlerdendir, çeşitli proseslerden rodyumun kazanılması ticari olarak kârlıdır.

Amin ligandlarının platin grubu metallerini iyi koordine ettiği bilinmektedir. Bu nedenle şelatlaştırıcı reçineler ya da elektron verici N atomunu içeren amin fonksiyonel gruplarına sahip polimerler PGM'lerin adsorpsiyonunda önemli bir rol oynamaktadır. Rodyumun geri kazanılması, palladyum (Pd) ve platin (Pt) gibi diğer değerli metallere kıyasla daha zor olduğu bilinmektedir. Rodyum(III) iyonlarının adsorpsiyonu amin fonksiyonel grupları içeren adsorban kullanarak bazı araştırmacılar tarafından yapılmıştır. Bu adsorbanlara poliüretan köpüğü [7], oligomine ile Diaion WA21 [8], silika-bazlı amin iyon değiştiriciler [9], poli(vinildietilentriamin) [10], amin-fonksiyonlu gözenekli silis [11], amin ile modifiye edilmiş tanin jel [12], 2-aminometilpiridin ile aşılansız şelatlaştırıcı reçine [13] ve m-fenilendiamin ile işlevlendirilmiş Amberlite XAD-4 [14] örnek verilebilir.

Poli(1,8-diaminonaftalen (poli(1,8-DAN))), iletken bir polimerdir ve polimer zincirindeki (amin, $-NH_2$ ve sekonder amin/imino, $-NH-$) elektron verebilen gruplar nedeniyle kendi şelatlaştırıcı özellikleri ve/veya indirgenme özellikleri nedeniyle bazı metal iyonları için afinite sergilemektedir [15-16]. Son zamanlarda, poli(1,8-DAN) Ag^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , VO^{2+} ve Cr^{3+} gibi ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmıştır [16-20].

Ancak henüz aromatik amin şelatlayıcı polimer kullanılarak Rh(III) iyonlarının adsorpsiyon çalışması yapılmamıştır. Bu çalışmada, amonyum persülfat ile 1,8-diaminonaftalenin (1,8-DAN) kimyasal reaksiyonu ile poli(1,8-DAN) sentezlenmiş, üzerine Rh(III) iyonları adsorpsiyonu çalışılmıştır. Sentezlenen poli(1,8-DAN) FTIR spektroskopisi, termal analiz ve potansiyometrik titrasyon ile karakterize edilmiştir.

Poli(1,8-DAN) ile rodyum(III) iyonlarının adsorpsiyonunda, adsorpsiyon dengesi, kinetiği ve termodinamiği incelenmiştir. Rh(III) adsorpsiyonu öncesi ve sonrasında polimerin elektriksel iletkenlikleri de ölçülmüştür.

BÖLÜM 2. RODYUM

Rodyum, 1803 yılında İngiliz bilim adamı William Hyde Wollaston (1766-1828) tarafından, Güney Amerika'dan gelen ham platin cevheri içinde paladyum metalini bulmasından hemen sonra keşfedildi. William Hyde Wollaston cevheri kral suyunda çözdükten sonra asidi sodyum hidroksit ile nötralize etti ve amonyum klorürle (NH₄Cl) muamele ederek platini amonyum kloroplatinat halinde çöktürdü. Daha sonra paladyumu alabilmek için cıva siyanür ile işlem yaparak paladyum siyanür bileşimini elde etti. Geriye güzel, kırmızı renkte rodyum klorür tuzları içeren parçacıklar kalmıştı. Daha sonra hidrojen redüksiyonu ile bu parçacıklardan rodyum metalini elde etmeyi başarmıştır. Rodyum metalinin ismi Yunanca da gül kelimesinin karşılığı olan rhodon kelimesinden gelmektedir [21,22].

Palladyum, gümüş, platin ve altın cevherleri ile beraber bulunduğu için rodyumun üretimi bir hayli zordur. Rodyum elementinin başlıca kaynakları Güney Afrika'da bulunur. Ayrıca Ural dağlarındaki nehirlerin kumlarında, Kuzey ve Güney Amerika'da ve Sudbury - Ontario'nun bakır-nikel sülfat madenciliği bölgesinde bulunur. Güney Afrika rodyumun en büyük ihracatçısı konumundadır (> % 80) ve 2. sırada Rusya gelir. Dünya çapında yıllık üretimi 25 tondur. 2012 haziran ayında rodyumun yaklaşık fiyatı 1250\$/ons, yakın zamanda bu değer 32,47\$/g seviyelerine düşmüştür [21,23-26].

Nikel üretimi en önemli ikincil rodyum üretim kaynaklarından bir tanesidir [25,27,28]. Rodyum genellikle arsen içerikli cevherlerde bulunur. Rodyum içeren cevherlerden bazıları ve kimyasal kompozisyonları Tablo 2.1'de verilmektedir [29].

Tablo 2.1. Rodyum içeren cevherler [30]

İsim	Formül	Başlıca elementler
Hollingworthite	(Rh,Pd,Pt,Ir)AsS	Pt:% 10,3-18, Rh:% 24,6-30,8
Irsarite	(Ir,Ru,Rh,Pt)AsS	Pt:% 12,6, Rh:% 7,2

2.1. Rodyumun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

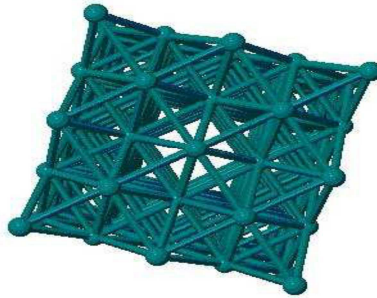
Rodyum elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2. Rodyum elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri [31]

Sembolü	Rh
Atom no	45
Atom ağırlığı	102,9 g
Yoğunluğu	12,4 g/cm ³
Atom hacmi	8,3
Eriye noktası	1966 °C
Kaynama noktası	4500 °C
Termik genişleme	°C başına 0,000083 (20 °C - 100 °C)
Özgül ısı	25 °C ‘ de 0,059 cal/g °C
Termal iletkenlik	1,29 kcal/h.cm. °C
Elektrik özdirenci (E ₀)	4,51 μ Ω cm
Korozyona karşı duyarlılık	Korozyona karşı dayanıklılığı son derece yüksektir.
Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik

Rodyumun elektrot potansiyeli 0,7 V’tur ve nitrik asit, kral suyu gibi asit karışımlarında çözünürlüğü yoktur. Özel şartlar altında (yüksek asit konsantrasyonu ve yüksek sıcaklık) sülfürik asitte çözünebilir [21,23,24,25,32,33]. Rodyumu bu kadar farklı kılan neden ise kompleksleşme yeteneğinin çok yüksek olmasıdır. Koordinasyon sayısı altı olan rodyumun kompleks bileşikleri oktahedral yapıdır [29].

Rodyumun YMK şeklindeki kristal yapısı Şekil 2.1’de verilmiştir [21].



Şekil 2.1.Rodyumun kristal yapısı [21]

Rodyumun kompleksleşme davranışları üretimini zorlaştırmakta ve kompleks yapıları proses şartlarına göre değiştiğinden dolayı bunlardan bazıları üretim adımlarını kilitlemektedir. Bu nedenle rodyum üretimi ve geri kazanımı sırasında proses parametrelerinin doğru seçilmesi ve proses sırasında oluşabilecek değişikliklerin minimuma indirgenmesi gereklidir [27,32,34,35].

Rodyumun kimyasallar karşısındaki davranışları en genel hatları ile Tablo 2.3' de verilmektedir.

Tablo 2.3. Rodyuma ait önemli kimyasal davranışlar [27,36,37]

Ortam	Davranış
Toz metal;Oksijen ortamında ısıtma	Rh_2O_3
Toz metal;Klor ortamında ısıtma	$RhCl_3$
Sıcak nitrik asit	Çözünmez
Nitrik asit+ Hidroklorik asit	Çözünmez
Sülfürik asit	Özel şartlarda çözünür
HBr	Çözünür
KOH+KNO ₃ ile eritiş	RhO_2

2.2. Rodyum Bileşikleri

Rodyumun en çok bilinen yükseltgenme basamağı kare düzlemsel yapıda olan (+1) (d^8)'dir. 5 kordinasyon kompleksi yapar. (+3) (d^6) yükseltgenme basamaklı yapısı oktahedral geometridedir [38]. Bir çeşit izotopu vardır [39]. Dimerikkarboksilat kompleksleri (+2) (d^7) yükseltgenme basamağındadır. (-1) (d^{10})'dan (+6) (d^3)'a kadar oksidasyon basamağı mevcuttur [38].

Rodyumun(IV)florür bileşiği hazırlanabilir. Bunlardan en kararlı olanı RhF_4 'dir. RhF_4 ,tetramerik (RhF_5)₄ ve çok reaktif olan RhF_6 . $RhCl_3$, $RhBr_3$ ve RhI_3 çok bilinen halojenürlerdir. Bu bileşikler kristal suyu içermediklerinde çözünmezler. Rodyumun iki tür oksit bileşiği vardır: RhO_2 ve Rh_2O_3 . Rodyum(III) hidroksit ($Rh(OH)_3$) sulu ortamda hidratlaşmış formları gibi (Rh_2O_3) çeşitli formlarda bulunurlar. Rodyumun

Rh₂S₃ ve RhSe₂ şeklinde bileşikleri olduğu gibi borürleri, silikatları, fosfitleri ve arsenitleri de vardır [38].

2.3. Rodyumun Kordinasyon Bileşikleri

Çok sayıda Rh(III) amin bileşiği ve kompleksi bilinmektedir. Bunlara, [Rh(NH₃)₆]³⁺, [RhCl(NH₃)₅]²⁺, [RhCl₂(en)₂]⁺ ve cis-[Rh(en)₂H₂]⁺ örnek verilebilir [40].

Rodyum oksijen ile yaptığı kompleksleri çok sayıda olmamasına rağmen bilinmektedir. [Rh(ox)₃]³⁻, [Rh(acac)₃], hegzaaqua iyonu [Rh(H₂O)₆]³⁺ ve Schiff bazı kompleksleri örnek olarak verilebilir [41,42].

Suda çözünebilir rodyum sülfat Rh₂(SO₄)₃.xH₂O, muhtemelen [Rh(H₂O)₆]³⁺ de içeren sarı formda ve kırmızı formda bulunabilir [41,42].

Rh(NO₃)₃.2H₂O suda çözünebilir bir rodyum bileşiğidir. Bir başka rodyum bileşik sınıfı da, [Rh₂(OOCCH₃)₄L₂] gibi okso köprülü Rh(II) dimerleridir. Bu dimerlerde L, oksijen, azot, karbon, kükürt veya fosfor olabilir [40]. Az miktarda selenyum ligandı içeren komplekslerine de [Rh(Se₂C₂(CN)₂)₃] örnek verilebilir [38]. Rodyum, hegzaaquarodattan ([Rh(H₂O)₆]³⁺) hegzakloro rodada ([RhCl₆]³⁻) kadar uzanan ([Rh(H₂O)₅Cl]²⁺), ([Rh(H₂O)₄Cl₂]⁺) gibi çok sayıda sulu ve klorlu kompleks vermektedir [40].

Tablo 2.4. Rodyum kompleks oluşum sabitleri [43,44]

Kompleks	log β ₆	Kaynak
[RhBr ₆] ³⁻	17,2	[44]
[RhBr ₆] ³⁻	13,0	[45]
[RhCl ₆] ³⁻	8,44	[45]
[RhCN ₆] ³⁻	47	[45]
[RhSCN ₆] ³⁻	35	[45]

2.4. Alaşımları

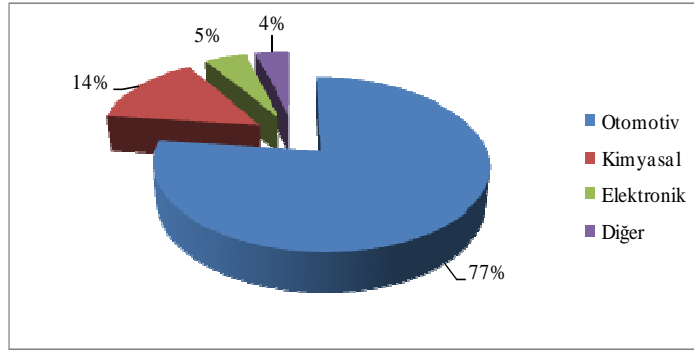
Rodyum grubun diğer metalleriyle özellikle de platin ve palladyumla önemli alaşımlar oluşturur. En önemli alaşımı, termoçift bağlantılarda ve bir çok endüstriyel proseslerde kullanılan 90 Pt – 10 Rh ' dur.

Aynı alaşım, sentetik fiber (iplik) alanında iplik memeciği ve cam iplik imalinde ve fırın dönemeçleri için yaygın olarak kullanılır. Bu alaşımın çok önemli bir kullanımı da amonyak enjeksiyonu ile nitrik asidin üretiminde katalizör görevi yapmasıdır. Pt-10 Rh çok iyi bir ince tabaka (gaz bezi) görevi görür ve uygun şartlar altında % 99'a varan amonyağı aside dönüştürür. Rh-Ni alaşımları da kullanılır. Rodyum altın veya gümüş ile oluşturulamaz [31].

2.5. Kullanım Alanları

Rodyumun önemli bir kısmı otomotiv sektöründe katalitik konvertör yapımında kullanılmaktadır [30,45]. Tipik bir otomobil katalitik konvertörü 0,08 % Pt, 0,04 % Pd ve 0,005-0,007 %Rh içerir. Üç yollu katalizör (TWC) kompozisyonlar benzin/zengin-yanık motorlarından emisyonlarının azaltılması için çeşitli kompozisyonlarda platin, paladyum ve rodyum kullanılır. TWC aynı anda egzoz emisyonlarından karbon monoksit, hidrokarbonlar ve azot oksitler çıkarır. Rodyum, azot oksitlerin azota dönüşümünde en etkili elementtir. Rodyum katalizörler okso alkoller ve asetik asitin üretiminde kullanılır, asetik asit aynı zamanda rutenyum ve iridyumu katalizör olarak kullanır. Titanyum kaplı rutenyum-iridyum veya rutenyum ile oluşan boyutlu stabil anotlar alkali endüstrisinde kullanılır [46,47]. Şekil 2.2'de rodyumun temel kullanım alanları ve kullanım oranları görölmektedir.

İkinci en önemli kullanım alanları kimya teknolojilerindedir. Pt-Rh alaşımları termokupllarda, organometalik bileşiklerin sentezinde, üstün yüzey özellikleri nedeniyle teknolojik ve dekoratif kaplamalarda, elektrik – elektronik sanayinde, otomobil farlarında, reflektörlerde ve teleskoplarda ayna olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.2. Rodyumun temel kullanım alanları ve dağılımları [30]

Rodyumun kullanıldığı en önemli sektörü ülkemizde kuyumculuk teşkil etmektedir. Altın alaşımlarının rodyum kaplanması kolay bir proses olduğundan küçük çaplı bir çok işyerinde bu işlem dekoratif amaçlı olarak yapılmaktadır. Sülfatlı ve fosfatlı banyolardan rodyum kaplama yapmanın en önemli nedeni bu kaplamaların dekoratif olarak ilgi çekici görünmesi ve çok talep edilmesidir. Gümüşün aksine rodyum kaplamalar zamanla kararmaz ve gümüşe göre daha beyaz olan rengini muhafaza eder. Bu nedenle kuyumculukta rodyum kullanımı vazgeçilmez bir hal almıştır [27,30,32,33,45,48,49].

2.6. Adsorpsiyon

Gaz veya sıvı buharı, temiz bir katı yüzeyiyle temas halinde bulunduğu zaman belirli bir kısmı yüzeyde adsorbe edilmiş bir tabaka durumuna geçer. Böyle bir olayda katı adsorplayıcı, yüzeyde tutunan buhar veya gaz ise adsorplanan olarak adlandırılır. Adsorpsiyon aynı zamanda, akışkan fazda (sıvı veya gaz) bulunan belirli bileşenlerin, katı bir adsorban yüzeyine tutunmasına dayanan bir ara yüzey olayı olup kısaca yüzeye tutunma olarak da tanımlanabilir [50,51].

Katı bir maddenin kristal örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş olan kuvvetlerinden kaynaklanan bir yüzey gerilimleri vardır ve bundan dolayı da çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekerek bu gerilimi dengeleme yoluna giderler [52,53].

Adsorpsiyon, absorpsiyonun özel bir durumu olup, iki olay birbirine karıştırılmamalıdır. Bu iki kavramı birlikte anlatmak için sorpsiyon sözcüğü kullanılır. Katı yüzeyde belirli bir miktar gazın adsorplanması, gaz ve katı yüzeyine bağımlı olmakla birlikte, ortamın sıcaklığı ve gaz basıncıyla da değişmektedir. Katının gözenekliliği arttıkça adsorplama gücü de artar. Adsorpsiyonu oluşturan fiziksel kuvvetler değişik şekilde ortaya çıkan çekim kuvvetleridir. Çoğu zaman fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon birlikte gerçekleşmektedir. İyi bir adsorban, birim kütle başına en geniş yüzey alanına sahip olan maddedir [54].

Adsorpsiyon prosesi adsorban ve adsorbentin etkileşim özelliklerine ve oluşturdukları ikili sistemin özelliklerine bağlıdır. Farklı fonksiyonel gruplar içeren ve farklı kimyasal yapıdaki maddeler farklı adsorpsiyon özellikleri gösterirler [55].

Katı yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyonda, gözenekli katılarla yapılan adsorpsiyonda ara kesit alanları daha büyük olacağından, gözenekli katılarda gözenekli olmayanlara göre çok daha yüksek miktarda adsorpsiyon gerçekleşir [56].

Katı ve bir akışkan ara yüzeyindeki konsantrasyonun artması adsorpsiyon, konsantrasyonun azalması olayı ise desorpsiyon olarak adlandırılmaktadır.

2.6.1. Adsorpsiyon çeşitleri

Adsorban yüzeyindeki aktif merkezler ile adsorplanan madde arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak adsorpsiyon türleri, fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki farklı şekilde sınıflandırılmaktadır.

2.6.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Katı madde yüzeyi ile adsorplanan madde tanecikleri arasında çekim kuvvetlerinin zayıf olduğu bir adsorpsiyon türüdür. Bu tür adsorpsiyonda tanecikler ile yüzey arasında Van Der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Bu olayın adsorpsiyon ısısı düşüktür, yani adsorpsiyonun meydana gelmesi için aktivasyon enerjisi gerekmez ve adsorplama derecesi sıcaklıkla ters orantılıdır. Çekim kuvvetleri düşük olduğundan

adsorbe olan taneciklerin katı yüzeyinde belirli bir yeri yoktur ve yüzeyde elektrostatik kuvvetlerin etkisi altında dolaşır durumdadırlar. Adsorplanan tanecikler birden çok tabaka halinde bulunabilir ve olayın kinetiği genellikle hızlıdır [57-59].

2.6.1.2. Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon)

Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Kimyasal adsorpsiyon sırasında taneciklerle katı yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Adsorpsiyon ısısı yaklaşık olarak 20 kcal/mol'den fazladır. Adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda meydana gelebilir. Adsorbatın basıncındaki artışla adsorplanan miktar azalır. Adsorpsiyon miktarı hem adsorbanın hem adsorbatın fonksiyonudur. Adsorpsiyon prosesi için bir aktivasyon enerjisi olasıdır. Kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyonun hızını aktivasyon enerjisi belirler. Kimyasal adsorpsiyon sıcaklıkla artar. Kemisorplanmış bir gazın desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki bir kimyasal tepkime ürünü olabilir [60,61].

İyon değiştirme yöntemi de kimyasal adsorpsiyonun bir çeşididir. Çözünür olmayan bir katı madde yüzeyinde tutunmuş olan iyonun, çözelti ortamındaki denk yükte iyon veya iyonlarla yer değiştirmesi olayına iyon değiştirme, bu özellikleri taşıyan katı maddelere de iyon değiştiriciler denir. İyon değiştirici reçineler genelde organik bir iskelet üzerinde bağlı iyonlaşabilen fonksiyonel gruplar içeren organik maddelerdir.

Bir reçinenin kimyasal özellikleri hidrokarbon zincirinin aromatik veya alifatik oluşuna, bunlara bağlı fonksiyonel gruplarla oluşturdukları rezonans yapısına ve fonksiyonel grupların hetero atomlarının özelliklerine bağlıdır. Metal atomlarını seçici bir iyon değiştirici reçinedeki fonksiyonel grupları yani hetero atomları değiştikçe, iyon değişimi yaptığı metal atomu veya atomlarına spesifikliği de artar [52,57].

İyon değiştirici reçinelerin metal iyonu adsorpsiyonunda geniş kullanım alanına sahip olması, suda çözünmemesi, seçiciliğinin yüksek olması ve rejenerasyonunun

kolay olması gibi sebeplere bağlıdır. Ancak yüksek sıvı debisinde azalan seçicilik ve metal kaçırma ihtimali, çözünmemiş olan materyalin süzülerek ayrılmak zorunda olması, pahalı olması ve belirli bir rejenerasyon sınırı olması gibi dezavantajları da mevcuttur [50].

Koordinasyon bileşikleri, merkez atomu olarak metal içeren iyon veya moleküllerin metal atomunu sardığı bileşiklerdir. Bir polimer metal kompleksi, metal iyonlarının koordine bağ ile polimer liganda bağlandığı yapay polimerler ve metal iyonlarından oluşur. Bir polimer ligandı azot, oksijen ya da kükürttten monomerlerin polimerizasyonu veya polimer ile koordinasyon kabiliyeti olan düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin reaksiyonu ile elde edilen birbirine sıkı bir şekilde bağlanmış bölümler içerir. Kompleks oluşturucu polimerlerle sulu çözeltilerden metallerin adsorpsiyonunda adsorbanın yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar rol oynamaktadır. Fonksiyonel grubun donör atomu metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturmaktadır [62-64]. Kompleks oluşturucu polimerlerle metal atomlarının oluşturduğu komplekslerde koordinatif kovalent bağlanma etkilidir.

2.6.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyon maddeler arası etkileşim sonucu maddelerin birbirine bağlanması olarak düşünüldüğünde, kimyasal bir reaksiyona veya moleküler arası kuvvetlere etki eden bütün faktörler adsorpsiyona da etki etmesi kaçınılmazdır.

pH: Adsorplanacak madde ile adsorban arasındaki etkileşimin kimyasal veya fiziksel olmasına göre pozitif veya negatif etki oluşturabilir. Genelde ortamda fazlaca bulunan hidroksit ve hidronyum iyonları adsorban ile adsorplanan molekül arasına girerek yüzeyin aktif merkezlerini kapatma ihtimali vardır. Fakat iyon değiştirme adsorpsiyonunda bu durum pozitif yönde etki ederek fonksiyonel grubun pozitif veya negatif iyonlar oluşturmaya sebebiyet vererek aktifleştirilip iyon değiştirme meydana getirmesini de sağlayabilir [65,66].

Sıcaklık: Adsorpsiyon olayı genellikle ısı alan bir tepkime şeklinde meydana geldiğinden, sıcaklık değişimi adsorpsiyon miktarını ve bir reaksiyonun hız sabiti sıcaklıkla arttığından hızını da artırır [66,67].

Yüzey alanı: Adsorpsiyon katı yüzeyinde gerçekleşen bir olay olduğundan, yüzey alanının büyümesi yüzeydeki aktif merkezleri arttıracak ve dolayısıyla adsorpsiyon miktarını da artırır. Ayrıca tanecik boyutu küçülmesi ve katının gözenekli yapıda olması da yüzey alanını artırıcı etki göstererek adsorpsiyon kapasitesini artırır [68,69].

Adsorbanın iyon yükü: Eğer adsorban yüzeyi ile adsorplanacak madde aynı iyon yüküne sahipse elektrostatik itme kuvvetinden dolayı birbirlerini iterek adsorpsiyonu negatif yönde etkileyecektir. Fakat iyon değiştirme adsorpsiyonunda olduğu gibi zıt yüklere sahip olduklarında adsorpsiyonun gerçekleşmesine bir katkı sağlayarak iyon değişiminin meydana gelmesini sağlarlar [67,70].

2.6.3. Adsorpsiyon izotermeleri

Bir adsorpsiyon sisteminin verimliliği ve performansının değerlendirilmesinde en önemli ölçütlerden biri adsorpsiyon izotermelerine uygunluklarıdır. Adsorpsiyon olayı adsorban üzerinde adsorplanmış madde ile çözültideki madde arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder ve bu kavramlar konsantrasyon birimleriyle gösterilir. Gazlar için genelde mol yüzdesi veya kısmi basınçlar cinsinden, çözeltiler için ise kütle birimleri olarak gösterilir [71].

Bu denge olayı matematiksel bir denklem ifadesi olarak adsorpsiyon izotermeleri ile açıklanmaktadır. Araştırmacılar yıllardan beri farklı izoterm denklemleri ortaya sürmüşlerse de analitik olarak adsorpsiyon kapasitesi hesaplamalarında en çok kullanılanlar Langmuir ve Freundlich izotermeleridir [52,57].

2.6.3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir 1918 yılında düz yüzeylerdeki adsorpsiyon olayının kinetiğine dair ilk mantıklı öneriyi sunmuştur. Bu model şu kabuller üzerine kurulmuştur.

- 1- Yüzey homojen ve adsorpsiyon enerjisi bütün yüzeylerde sabittir ve adsorplanan moleküller arasında herhangi bir etkileşim yoktur.
- 2- Adsorpsiyon yüzeyde sadece belirli adsorpsiyon merkezlerinde gerçekleşir ve tek tabakalıdır.
- 3- Her adsorpsiyon merkezine sadece bir tane molekül bağlanabilir [51,72,73].

Langmuir izoterm eşitliği, yüzeydeki adsorpsiyon oranının desorpsiyon oranına eşit olduğunu temel alan bir kinetik teoridir. Tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için önerilmiş olan Langmuir izotermi, yüzeyin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla hareket eder.

Langmuir denklemi şöyle ifade edilir.

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

Denklemdaki K_L ve a_L sabitleri Langmuir denkleminin izoterm sabitleridir. Denklem 2.1 lineer hale getirildiğinde şu denklem elde edilir.

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

Burada; C_e : Adsorpsiyon sonucu çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L), q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g), K_L : Langmuir denge sabiti (L/g), a_L : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan izoterm sabiti (L/mg) olarak alınmıştır.

C_e/q_e nin C_e ye karşı grafiği çizildiğinde, doğrusal olan grafiğin eğimi a_L/K_L yi ve y eksenini kestiği nokta da $1/K_L$ yi verir. K_L/a_L oranı, teorik olarak tek tabaka

doygunluk kapasitesi Q_0 'ı verir. Langmuir denklemi termodinamik açıdan değerlendirildiğinde Henry kanununa uyarak tutarlılık gösterir [74,75].

Tek tabakada oluşan heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge konumunu tam olarak açıklayamaz. Bu nedenle boyutsuz bir dağılma sabiti olan R_L dağılma sabiti denklem (2.3) ile hesaplanır ve bu değer 0 ile 1 arasında bir değer alması adsorpsiyonun elverişlilik durumunu belirtir. $R_L = 1$ lineer adsorpsiyonu, $R_L > 1$ elverişli olmayan adsorpsiyonu, $R_L = 0$ tersinmez adsorpsiyonu gösterir [76-79].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.3)$$

Burada; C_0 : Başlangıç konsantrasyonu (mg/L), K_L : Langmuir denge sabiti (L/mg), (adsorpsiyon enerjisine bağlı olan izoterm sabiti) olarak alınmıştır.

2.6.3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich 1926 yılında geliştirdiği denklemde adsorban yüzeyindeki adsorpsiyon merkezlerinin homojen olmadığı kabulünden yola çıkmıştır. Yani heterojen yüzeylerdeki denge olayını izoterm haline getirmiştir. Freundlich'in önerdiği izoterm eşitliği şöyledir.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.4)$$

Denklemdaki K_F (L/g) ve n Freundlich sabitleridir. K_F adsorban kapasitesi ve n heterojenlik faktörüdür. Freundlich izotermi lineer hale çevirerek izoterm sabitleri çizilen grafikten bulunabilir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.5)$$

Denklemden $\log q_e$ ile C_e arasında çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ 'i ve y eksenini kestiği nokta ise $\log K_F$ 'yi verir. $1/n$ heterojenlik faktörü 0 ile 1

arasında bir değer alır. Yüzeyin homojenliği arttıkça $1/n$ sifıra yaklaşır. Heterojen adsorpsiyon sistemlerine uygulandığında Langmuir izotermine göre daha yüksek doğruluğa sahiptir [52,72,80].

2.6.4. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyonun endüstriyel kullanımında, katı yüzey üzerindeki adsorpsiyonu zamana bağımlı olarak incelenmesine, adsorpsiyon kinetiği denir. Daha genel olarak adsorpsiyonun çeşitli birimlerdeki zamana bağlı olarak değişimini ifade etmek için adsorpsiyon dinamiği tanımı da kullanılır. Heterojen yüzeylerde adsorpsiyon denge teorisinin gelişmesine paralel olarak adsorpsiyon-desorpsiyon kinetik teorisi de gelişme kaydetmiştir. Mikroporlu katıların kinetiği söz konusu olduğunda bir dizi farklı mekanizmalarda söz konusu olur. Molekülün por boyutundan biraz büyük olması sadece adsorpsiyonun kinetiği için yeterli değildir. Nispeten yüksek sıcaklıklardaki izotermlerde por içi difüzyon gerçekleşir ve denge durumu süresi kısalmır. Makroporlu ve porsuz yüzeylerde ise adsorpsiyon dış yüzeydeki difüzyon ve moleküler adsorpsiyon yolu ile ilerler [81].

Langmuir temelli kinetikte, ideal tek tabakalı adsorplanma dikkate alınır. Bu da yüksek derecede por içeren ve enerji bakımından heterojen katıların söz konusu olduğu gerçek adsorpsiyonda aldatıcı sonuçlar verebilir. Diğer taraftan, adsorpsiyon desorpsiyon kinetik teorileri teknolojik bakımdan çok önemlidir. Çünkü katı yüzeyindeki difüzyon, kataliz, metalurji, mikro elektronik, malzeme bilimi ve birçok diğer bilimsel ve teknolojik uygulamada önemli bir konu olarak yer alır. Örneğin kataliz reaksiyonlarında reaktanın adsorpsiyonu ve ürünün katı yüzeyinden desorpsiyonu heterojen katalizin temel adımlarıdır. Bu da heterojen yüzeylerde adsorpsiyon ve desorpsiyonun mekanizmasını anlamayı gerektirir [1].

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır:

- 1- Çözeltiden taşınım: Sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
- 2- Film kütle transferi/sınır boyunca tabaka difüzyonu: Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.
- 3- Partikül içi difüzyon: Adsorbanın gözeneklerine gelen adsorbat gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
- 4- Sorpsiyon: En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. Basamaklar hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3.basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz [1]. Adsorpsiyon hızını belirlemek için sık kullanılan eşitlikler Tablo2.5 'de doğrusal halleri ile birlikte verilmiştir.

Tablo 2.5. Adsorpsiyon kinetik eşitlikleri ve doğrusal formları [56,82]

	Eşitlik	Doğrusal Form	Grafik
Psödo birinci derece	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$	$\log(q_e - q_t) - t$
Psödo ikinci derece	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{t}{q_t} - t$

2.6.4.1. Psödo-birinci-mertebe kinetiği

Lagergren 1898 yılında, eşitliği sıvı-katı adsorpsiyon sistemleri için tanımladığı şekli Tablo 2.5’de gösterilmiştir [82]. Bu eşitlik, $t = 0$ ’dan $t = t$ ’ye ve $q_t = 0$ ’dan $q_t = q_t$ ’e kadar integralinin alınması sonucunda,

$$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (2.6)$$

Eşitlik (2.6) doğrusal denklem haline çevrildiğinde,

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (2.7)$$

halini alır [83,84]. Burada, q_e (mg/g) cinsinden denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi ve q_t (mg/g) cinsinden t anındaki adsorpsiyon kapasitesidir. k ise, 1/dak biriminden psödo-birinci-dereceden adsorpsiyon sabitidir [83,85]. Daha sonraki çalışmalarda bu eşitlik psödo-birinci-derece eşitlik olarak anılmaya başlamıştır [86].

2.6.4.2. Psödo-ikinci-mertebe kinetiği

Psödo ikinci dereceden eşitlik Tablo 2.5 ’de gösterilmiştir. Burada, k_2 (g/mol.dk) biriminde psödo ikinci dereceden hız sabiti olarak kabul edilir. q_e , (mg/g) biriminde denge durumunda adsorplanan miktarı, q_t , (mg/g) biriminde, herhangi bir t anında yüzeyde toplanan adsorplanan miktardır. Eşitlik tekrar düzenlendiğinde,

$$\frac{dq_t}{q_e - q_t} = k dt \quad (2.8)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlik (2.8), $t = 0$ ’dan $t = t$ ’ye ve $q_t = 0$ ’dan $q_t = q_t$ ’e kadar integralinin alınması sonucunda,

$$q_t = \frac{q_e^2 k t}{1 + q_e k t} \quad (2.9)$$

ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği elde edilmiş olur. (2.9)'u tekrar düzenlediğimizde,

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (2.10)$$

ifadesi elde edilir ve eşitlik doğru denkleme şeklinde getirildiğinde,

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (2.11)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikteki $k = k_2$ olarak adlandırılacaktır ve psödo-ikinci-dereceden eşitlik denge sabiti, kinetik deneysel verilerinden yararlanılarak çizilen t/q_t karşı t grafiğinden yararlanılarak hesaplanır [87-89]. Psödo-ikinci-dereceden kinetik eşitliğinin 4 farklı doğrusal formu olmasına rağmen en yaygın olarak kullanılan formu Tablo 2.5 'de verilmiştir.

2.6.5. Adsorpsiyon termodinamiği

Günümüzde adsorpsiyon termodinamiği, kalorimetri, mikro kalorimetri, kütle spektroskopisi, foton korelasyon spektroskopisi (PCS), kinetik deneysel çalışmaları gibi bir çok güncel deneysel yöntemle ölçülebilir [90,91]. İzoterm termodinamik parametreleri aşağıdaki eşitliklerden yararlanarak hesaplanabilir,

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (2.12)$$

ΔG , J/mol biriminde Gibbs serbest enerjisidir.

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (2.13)$$

Burada; C_a : Adsorbent üzerindeki denge konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$), C_e : Çözeltideki denge konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$) olarak alınmıştır.

Belirli sıcaklıktaki denge sabitinin değişimi,

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H^a}{RT^2} \quad (2.14)$$

Diferansiyel ifadesinden elde edilir. İntegrasyon işleminden ve ifadenin dñzenlenmesinden sonra ise,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.15)$$

Burada R, 8,314 J/mol.K sayısal değerine eşdeğer olan gaz sabitidir; T kelvin (K) cinsinden sıcaklıktır. Her sıcaklık için ΔG değeri deneysel verilerden yararlanılarak $1/T$ ile $\ln K_c$ arasında çizilen bir grafikte hesaplanabilir. ΔG 'nin değerinin eksi değerli olması, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği anlamına gelmektedir [91-93]. Bu verilerden yararlanılarak, sabit ΔS ve ΔH hesaplanır. ΔS değerinin pozitif olması adsorpsiyon işleminin affinitesini gñsteren bir gñstergedir. ΔH değeri 40 kJ/mol değerinden dñřuk ise adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondur. Değerinin ise pozitif olması, adsorpsiyonun endotermik olduğunun gñstergesidir [92,94-96].

2.6.6. Aktivasyon enerjisi

Aktivasyon enerjisi termodinamik çalışmalarda reaksiyon hızının sıcaklık bağımlılığını belirleyici olarak önemli bir parametredir. Kimyada, aktivasyon enerjisi, bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için aşılması gereken enerji olarak tanımlanır. Adsorpsiyon ayrılmasında, adsorbent yñzeyindeki fonksiyonel gruplar ile adsorban molekñlñ/iyonu etkileşimi/reaksiyonuyla aşılması gereken bir enerji olarak tanımlanır. Bu prosesin termodinamik olarak gerçekleşmesi mñmkñn olsa bile, spesifik bir adsorban-adsorbent etkileşimin olması için gerekli olan minimum enerjidir. Aktivasyon enerjisi genellikle E_a ile gñsterilir ve kJ/mol birimi cinsinden verilmiştir [97]. Adsorpsiyon prosesinde adsorbent yñzeyi ۆzerinde adsorban iyon/molekñlñnün adsorpsiyonu için (E_a) aktivasyon enerjisi aşağıdaki gibi

Arrhenius denkleminde göre farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon oranı sabiti deneysel ölçümlerden belirlenebilir [98,99]:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.16)$$

Burada k: Reaksiyon hız sabiti, A : Arrhenius sabiti, E_a : Aktivasyon enerjisi (J/mol), R: Gaz sabiti (8,314 J/mol.K) ve T: sıcaklık olarak alınmıştır. Eşitlik (2.16)'ya göre $\ln k_2$ 'nin $1/T$ ' ye karşı eğrisi, eğimi $-E_a/R$ ve kesim noktası, $\ln A$ olan düz bir doğru verir.

Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü, adsorpsiyon türü hakkında fikir verebilir. Adsorpsiyon iki ana türde meydana gelebilir, fiziksel ve kimyasal. Fiziksel adsorpsiyonda, dengeye genellikle hızlı bir şekilde ulaşılır ve kolayca geri dönüşüm olur çünkü enerji ihtiyacı küçüktür. Fiziksel adsorpsiyonun güçleri zayıf olduğu için fiziksel adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi fazla değildir. Kimyasal adsorpsiyon spesifiktir ve içerdiği güçler fiziksel adsorpsiyondan daha güçlüdür [97]. Maddenin bir molü transfer edildiğinde, E_a 'nın değeri 1'den 8 kJ/mol aralığı içinde fiziksel adsorpsiyon göstermektedir, 8 ile 16 kJ/mol arasındaki E_a 'nın değeri adsorpsiyon ardından iyon değişimi olduğunu belirten bir değer iken 20 ile 40 kJ/mol aralığında kemisorpsiyon göstergesidir [100].

Genel olarak serbest enerji değişmesi bir reaksiyonun meydana gelebilme eğiliminin derecesini gösterir. Serbest enerji için bir dönüşmenin kendiliğinden olabilme ihtimalinin bulunup bulunmadığını ifade ederde denebilir. Reaksiyonun hızını ve mekanizmasını tayin edemez. Serbest enerji değişiminin negatif olması, dönüşümün mutlaka olmayacağı anlamına gelmez. Şartların yerine getirilmesi halinde işlemin olabileceğini ifade eder. Sistemin dengede olması veya dönüşümün tersinir olması için $\Delta G = 0$, dönüşümün istemli olması için $\Delta G < 0$ olması gerekir.

Kendiliğinden meydana gelen reaksiyonlarda ΔG negatif (-) dir. Yani serbest enerji azalır. Tersinir işlemlerde veya denge halinde serbest enerjide bir değişiklik olmaz; yani $\Delta G = 0$ 'dır. ΔG 'nin pozitif (+) olması, serbest enerjinin artacağı anlamına gelir. Bu ise reaksiyonun zıt yönde, yani istemsiz yönde ilerlediğini gösterir [101].

Deney sonuçlarına bakıldığında ΔG değerinin negatif (-) olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta ise daha küçüktür. ΔG değeri negatif olduğu için adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleştiği görülmektedir.

Entropi bir sistemin düzensizlik ve gelişmişliğinin derecesini gösterir. Yani sistemin gelişmişliği arttıkça entropisi artar. Bu bakımdan entropi değişmesi ile bir sistemdeki hal değişmesi veya bir kimyasal reaksiyonun istemli yada istemsiz olarak meydana gelmesi arasında önemli bir ilişki mevcuttur. Kendiliğinden meydana gelen değişmelerde ΔS pozitif, istemsiz değişmelerde ise negatiftir. Entropi artarsa değeri pozitif olur [101].

BÖLÜM 3. KOMPLEKS OLUŞTURUCU POLİMERLER

Kompleks polimerler, seçilen metal iyonları ile kompleksler oluşturabilen fonksiyonel gruplar içerirler. Fonksiyonel gruplar, değiştirici küresinde elektron verici olarak görev yaparlar. Koordinasyon yapan polimerler, yapısında bir donör atom taşıyan fonksiyonel gruplar ile kovalent bağlar yaparak polimere bağlanırlar [102-106].

Azot atomu; aminler($R-NH_2$), azo grupları($=N-$), amitler($-CONH_2$), nitril($-C\equiv N$) fonksiyonel gruplarında, oksijen atomu; karboksil($-COOH$), hidroksil($-OH$), fenol($R-OH$), eter($C-O-C$), karbonil($-C=O$), fosforil(POH) fonksiyonel gruplarında, sülfür ise tiyoller($-SH$), tiyokarbamatlar($-O-C(=S)N$), tiyoeter($-C-S-$) fonksiyonel gruplarında bulunur. Fonksiyonel grubun niteliği ligandın metal iyonlarına seçimliliğini belirlemektedir. Genel olarak verilen bir ligand için, oksijen içeren fonksiyonel gruplar; Na^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} gibi alkali, toprak alkali metal iyonları ve Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} gibi geçiş metali iyonları; kükürt içeren gruplar ise Ag^+ , Cd^{2+} ve Hg^{2+} metal iyonları ile seçimli olarak etkileşim gösterirler [102-106].

Herhangi bir fonksiyonel gruba sahip olan kompleks oluşturan polimerler genellikle aşağıdaki yöntemlerle sentezlenmektedir.

1. Kompleks oluşturan fonksiyonel grupları içeren polimerin doğrudan sentezlenmesi.
2. Kompleks oluşturan fonksiyonel grubun polimer üzerine kimyasal olarak bağlanması (Polimer ile fonksiyonel gruba sahip molekülün reaksiyonu).
3. Kompleks oluşturan polimer üzerine fiziksel olarak bağlanması (Polimerin çözülmesi, elde edilen çözeltiliye fonksiyonel grup içeren molekülün bu çözeltiliye ilave edilmesi ve sonrasında çözücünün uçurulması ile katı polimer içinde fonksiyonel grubun kalmasının sağlanması) [107].

Kompleks oluşturucu polimerler iyon değiştirici reğinelerden farklı özelliklere sahiptir. Bir kompleks oluşturucu polimeri sıradan iyon değiştirici reğineden ayıran üç temel özellik aşağıda belirtilmiştir.

1. Kompleks polimerler, kompleks yapan fonksiyonel gruba bağlı olarak belli metal iyonlarına karşı seçimli affinite gösterirler.
2. Kompleks polimerlerindeki bağlanma kuvvetleri iyon değiştiricilerden çok daha yüksektir.
3. Bir kompleks polimeriyle değişme işlemi kuvvetli asidik ve bazik reğinelerden daha yavaştır veya parçacık difüzyon mekanizması ile ya da ikinci mertebe kimyasal reaksiyonla kontrol edilmektedir [108].

Kompleks oluşturucu polimerlerde bulunması gereken özellikler:

1. şelat maddesi uygun bir kararlılığa sahip olmalıdır. Böylece polimerinin sentezi sırasında sahip olduğu fonksiyonel yapı değişmemelidir.
2. şelat maddesi, şelat halkası meydana getirebilme özelliğine sahip olmalı ve ligandların özel dizilimi değiştirici içinde korunabilmelidir [108].

Genel olarak kompleks oluşturan polimerlerde kullanılan bazı fonksiyonel gruplar Tablo 3.1'de gösterilmiştir [105,109,110].

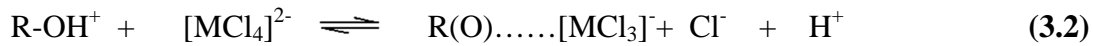
3.1. Kompleks Oluşumu

şelat reçineler ya da ligand polimerler çözeltilerdeki metal iyonları ile kompleks oluşturabilirler. Cl, O, N, S, gibi atomları içeren farklı ligandlar da farklı metal iyonları ile farklı oluşum denge sabitine sahip kompleks bileşikler oluşturabilirler [102-104]. şelat reçineler; alkoller, karboksilli asitler, tiyoller, aminler, amidler, fosforik asitler vb. fonksiyonel gruplara sahip olabilmektedir [104-106].

Tablo 3.1. Kompleks polimer/reçinelerdeki fonksiyonel gruplar [105,109,110]

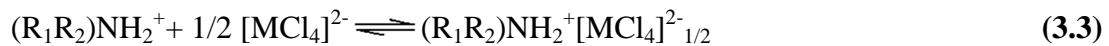
Fonksiyonel grup	Polimer yapısı
Aminler	<p> --N-- , $\text{H--} \left[\text{NH--NH} \right]_n \text{--H}$, $\text{--} \left[\text{--NH--} \right]_n \text{--}$, $\text{--CH}_2\text{--CH--}$ NH_2 </p>
Schiff bazı >C=N	<p> --N=C-- , --R--R--C=N--O--H , --C--OH H--O , R--C=N--O--H , N--OH </p>
Tiyoller -SH Tiyoamidler -CSNH ₂	<p> $\text{--CH}_2\text{--CH--}$, $\text{--CH}_2\text{--CH--}$, --CH--SH CH_2SH , S--H , $\text{CH}_2\text{--SH}$ </p>
Aminopoli karboksil asitler	<p> $\text{--CH}_2\text{--CH--}$, $\text{--N--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$ $\text{CH}_2\text{N(CH}_2\text{COOH)}_2$, CH_2COOH </p>
Alkoller -OH Karboksilik asitler -COOH	<p> $\text{--CH}_2\text{--CH--}$, $\text{--CH}_2\text{--C--}$, --CH--CH-- , OH , R , COOH , OH , OH </p>
Keton esterler amidler	<p> $\text{--CH}_2\text{--C--}$, $\text{--CH}_2\text{--CR--}$, $\text{--CH}_2\text{--CH--}$, $\text{C--O--CH}_2\text{--C--CH}_3$, C=O , C=O O , OR' , NH_2 </p>
Forforik asitler -PO(OH) ₂	<p> $\text{--CH}_2\text{--CH--}$, $\text{--CH}_2\text{--NHCH}_2\text{--P--OH}$ HO--P=O , OH </p>

Katı fazdaki bazı fonksiyonel grup atomları metal çözeltilerdeki metal iyonları ile şelat (kompleks) oluşturmaktadır. Bu atomlar azot (N; aminler, azo gruplar, amidler, nitrillerde), oksijen (O ; karboksil, hidroksil, fenol, eter, karbonil) ve kükürt (S; tiyol, tiyokarbamat ve tiyoeterlerde)'tür. Bir katı fazda bulunan bu atomlara göre metal iyonuna karşı bir seçicilik de söz konusu olmaktadır. Bu seçicilik sert yumuşak asit-baz kavramı ile açıklanabilir [102]. Kompleksleşme reaksiyonu O ve N atomu içeren şelat polimerlerle metal komplekslerinin reaksiyonu (3.1) ve (3.2) denklemleri ile gösterilebilir [111].



3.2. İyon Etkileşimi

Yüksek asitlik ihtiva eden reçine veya polimerlerdeki aminli ve oksijenli fonksiyonel yapılar protonlanarak (+) yükle yüklendiğinde çözeltilerdeki anyonlarla etkileşimde bulunabilirler. İyonik etkileşim (3.3) ve (3.4) denklemleriyle gösterilebilir. Bu şekilde çözeltilerdeki anyonların tutunması sağlanabilir [102].



3.3. Aromatik Amin Polimerler

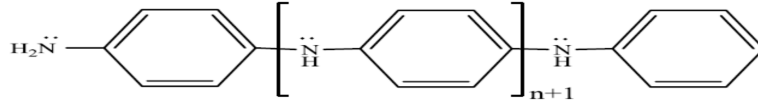
Son yıllarda mevcut doğal polimerlerin yanı sıra, polimer biliminin gelişmesi ve fonksiyonel gruplar içeren aromatik bileşiklerin polimerleştirilerek fonksiyonel materyaller oluşturularak spesifik alanlarda kullanılması hızla ilerleyen bir araştırma alanıdır. Aromatik amin polimerlere örnek olarak, polianilin, p-fenilendiamin, o-fenilendiamin, polipirol, 1,8-diaminonaftalen, 1,5-diaminonaftalen verilebilir [112].

Aromatik amin polimerleri iletken özelliklerinden dolayı sentetik metal olarak da adlandırılmaktadır. Yapılarında konjuge çift bağlı uzun zincirler bulunması nedeniyle

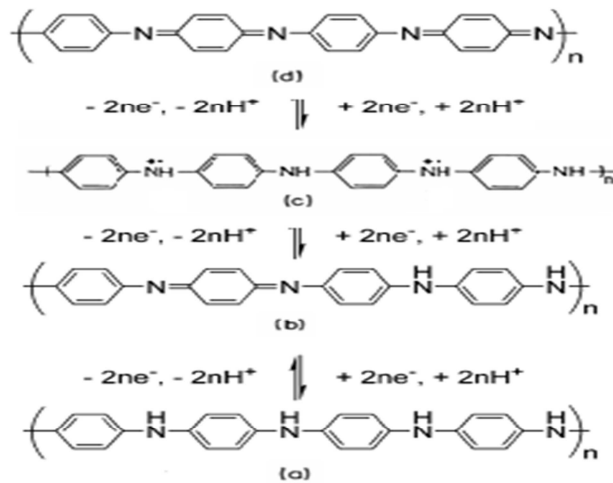
iletkenlik özelliğine sahiptir. Aromatik amin polimerleri üzerindeki azot atomları bağlı olduğu karbon atomundan daha elektronegatif olduğu için elektronları σ bağı üzerinden kendine doğru çekmektedir. Azot atomundaki ortaklanmamış elektron çiftini içeren orbitalin benzen halkasının π orbitalleri ile girişimiyle $-\text{NH}_2$ grubundaki ortaklanmamış elektron çifti polarize olmaktadır. Bu nedenle $-\text{NH}_2$ grubu halkayı belirgin bir şekilde aktifleştirmektedir ve bu fonksiyonel grubu ile şelat yapıya sahiptir. Aromatik amin polimerleri kompleks oluşturuvcu polimerlerdir [113].

3.3.1. Anilin polimerleri

Anilin yapısında tek amin grubu içeren bir aromatik bileşiktir (Şekil 3.1) [114]. Anilin polimerleştirilmesinde birçok yöntem kullanılmaktadır. Anilin polimerleri genellikle anilin kimyasal bir yükseltgeyici madde varlığında doğrudan yükseltgenmesiyle ya da değişik elektrot yüzeylerinde elektrokimyasal olarak polimerizasyonu ile elde edilir [115,116]. Şekil 3.2’ de polianilin çeşitli redoks formları gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Polianilin [114]



Şekil 3.2. Polianilin çeşitli redoks formları a) Lökomeraldin baz formu b) Emeraldin baz formu c) İletken emeraldin tuzu d) Pernigranilin baz formu

3.3.1.1. Kimyasal oksidasyon ile polianilin sentezi

Kimyasal yöntem ile iletken polimer sentezi, monomerin uygun bir çözücüde çözülüp, katalizör eşliğinde bir asit, baz ya da tuzla indirgenip yükseltgenmesi ile gerçekleştirilir. Kimyasal sentezde asidik ortamda yükseltgen bir ajan olarak amonyum peroksidisülfat, demir iyonları, potasyum dikromat, amonyum persülfat, hidrojen peroksit, seryum nitrat gibi maddeler kullanılır. Bu ajanlarda yükseltgenmenin gerçekleşmesini sağlar [115].

Sulu veya organik çözeltilerde çözünen yükseltgen ve tuz varlığında monomerin yükseltgenmesi ile kimyasal polimerizasyon gerçekleşir. Bu yöntemle sentezlenen polianilin fizikokimyasal özellikleri; kullanılan asidin türü ve derişimi, polimerleşme sıcaklığı ile değişebilmektedir [117].

PAn'ın sentezi, yükseltgen madde ile H_2SO_4 , HNO_3 , HCl ve $HClO_4$ gibi asit içeren sulu çözeltilerde anilinin yükseltgenmesi ile gerçekleştirilir. $KMnO_4$, $FeCl_3$, $K_2Cr_2O_7$, $(NH_4)_2S_2O_8$, KIO_3 , H_2O_2 gibi maddeler yükseltgen olarak kullanılmaktadır.

Kimyasal polimerizasyonların çoğunluğu, özellikle pH'sı 0-2 arasında olan asidik ortamda protonik asitler (HCl , H_3PO_4 , CH_3COOH , H_2SO_4) veya bunların alkali metal tuzları ile poli(etilen oksit) veya poli(etilenimin) gibi polimer elektrolitlerin karıştırılarak kullanılmasıyla tamamlanmıştır [118].

Anilinin sulu çözeltilerdeki kimyasal polimerizasyon ortamı; pH, reaksiyona giren maddelerin derişimi, sıcaklık ve zaman gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Örneğin, yükseltgeyici madde derişimi yüksek tutulduğunda su-alkolde çözünebilen oligomerler oluşmuştur. Ortamdaki asit derişiminin yüksek tutulması ise poliemeraldinin hidrolizini hızlandırırken, oluşan ürünün kalitesini olumsuz yönde etkilemiştir [119].

Polianilin kimyasal yolla sentezinde kullanılan bir başka yöntem, anilinin emülsiyon polimerizasyonu tekniği ile polimerleştirilmesidir. Polimerizasyon, polar

olmayan bir çözücü ortamında emülsiyonlaştırıcı ve bir dopant maddesinin varlığında gerçekleştirilmiştir [120].

Asetonitrilde çözünerek hazırlanan $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi, anilin içeren asetonitril ortamına damlatılarak polianilin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sonuçta, siyah toz halinde elde edilen ürünün $3,1 \text{ S cm}^{-1}$ iletkenliğe sahip olduğu gözlenmiştir.

3.3.1.2. Elektrokimyasal polianilin sentezi

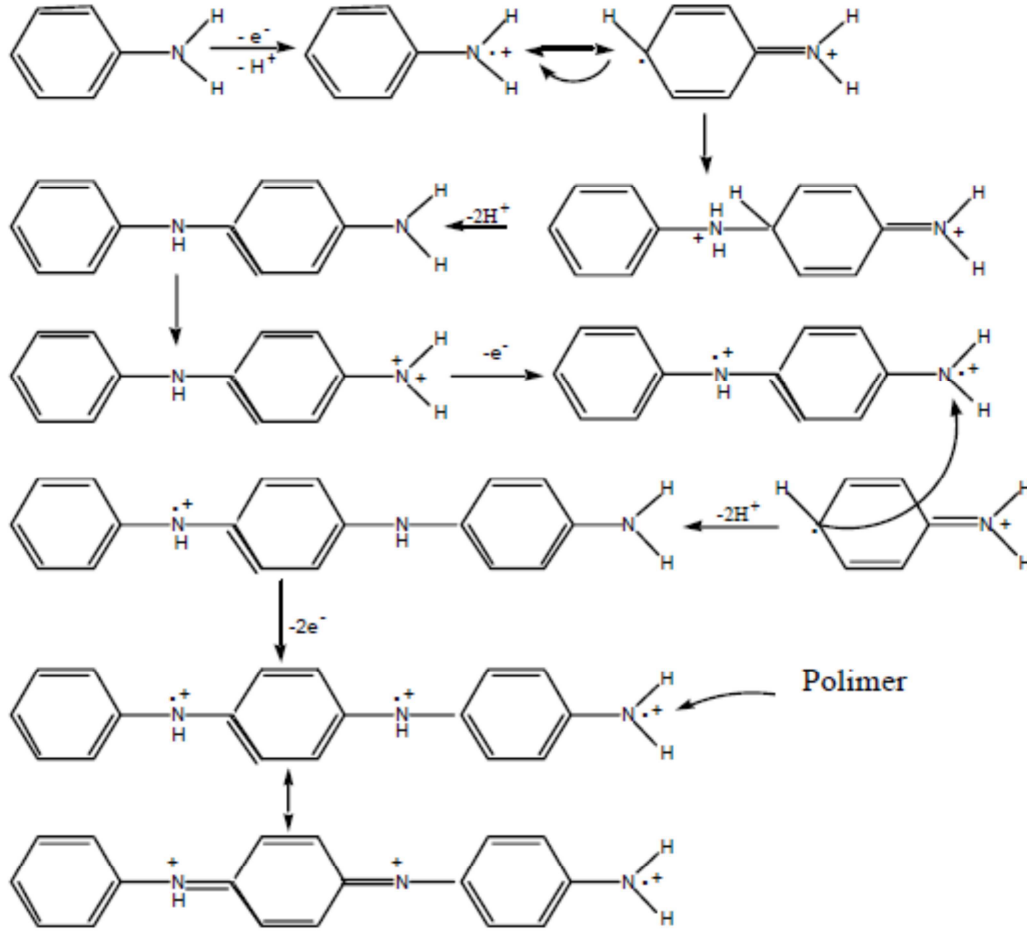
Anilinin elektrokimyasal sentezinde; a) sabit akımlı elektroliz (Galvonostatik), b) sabit potansiyel elektrolizi (potansiyostatik) ve c) dönüşümlü potansiyel tarama yöntemi (CV) olmak üzere üç yöntem kullanılır.

PAn'ın elektrokimyasal yöntemlerle sentezinde şimdiye kadar daha çok sulu ortamlar kullanılmıştır. Örneğin, H_2SO_4 [103], HCl , HClO_4 , HBF_4 [122] gibi sulu inorganik asitli ortamlarda ve sulu sülfamik asit, 5-sülfosalisilik asit, p-toluen sülfonik asit [121] gibi sulu organik asitli ortamlarda da anilinin anodik polimerizasyonu ile de PAn sentezlenmiştir.

Elektrokimyasal yolla sentezlenen polianilin molar kütlesi üzerine etki eden faktörler incelenmiş; bunun sonucunda da potansiyel 0,75 V'dan daha yüksek tutulduğu zaman molar kütlenin azaldığı belirtilmiştir. HCl asitli ortamda anilinin elektropolimerizasyonu sırasında ortama az miktarda p-aminodifenilaminin eklenmesi ile polimerizasyon hızının çok arttığı buna karşın daha düşük potansiyelerde PAn'ın sentezlenebildiği vurgulanmıştır. Böyle bir işlem sonucunda 1,2-difenilhidrazin, benzidin gibi yan ürünler içermeyen saf PAn'ın sentezlenebildiği gösterilmiştir [122].

Yapılan bir başka çalışmada sulu HBF_4 çözeltisinde anilin polimerizasyonuna ilişkin mekanizmaya göre, anilin anodik yükseltgenme ile radikal katyon verir. Oluşan radikal katyon ikinci bir radikal katyon ile baş kuyruk şeklinde birleşerek p-aminodifenilamin oluşturur. Dimerleşme sırasında mol başına bir proton kaybolur.

Bu reaksiyonlar, monomerin radikal katyonuyla polimer zinciri oluşuncaya kadar devam eder [123].



Şekil 3.3. Anilin kimyasal oksidasyon ile polimerleşmesi [120]

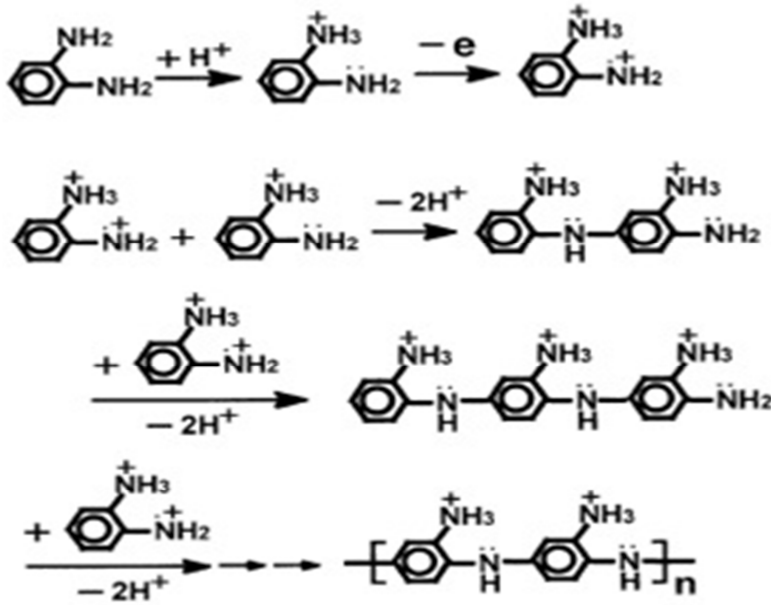
3.3.2. O-fenilendiaminin elektrokimyasal polimerizasyonu

O-fenilendiaminin elektrokimyasal yükseltgenmesi ile elektroaktif polimer filmler sentzlenebilmektedir. Anilin ve anilin diğer türevlerinden elde edilen iletken polimerlere göre, o-fenilendiamin ile sentzlenen polimer filmlerin elektrokimyasal ve elektrokromik davranışları belirgin bir şekilde farklılıklar göstermektedir.

Diğer polimer filmlere (polianilin, polipirol, poliindol, politiyofen..vb) göre o-fenilendiamin polimerlerinin redoks dönüşümü daha negatif potansiyelerde

gerçekleşmektedir. İndirgenmiş halde poli(o-fenilendiamin) filmleri renksizken yükseltgenmiş formda kırmızıdır.

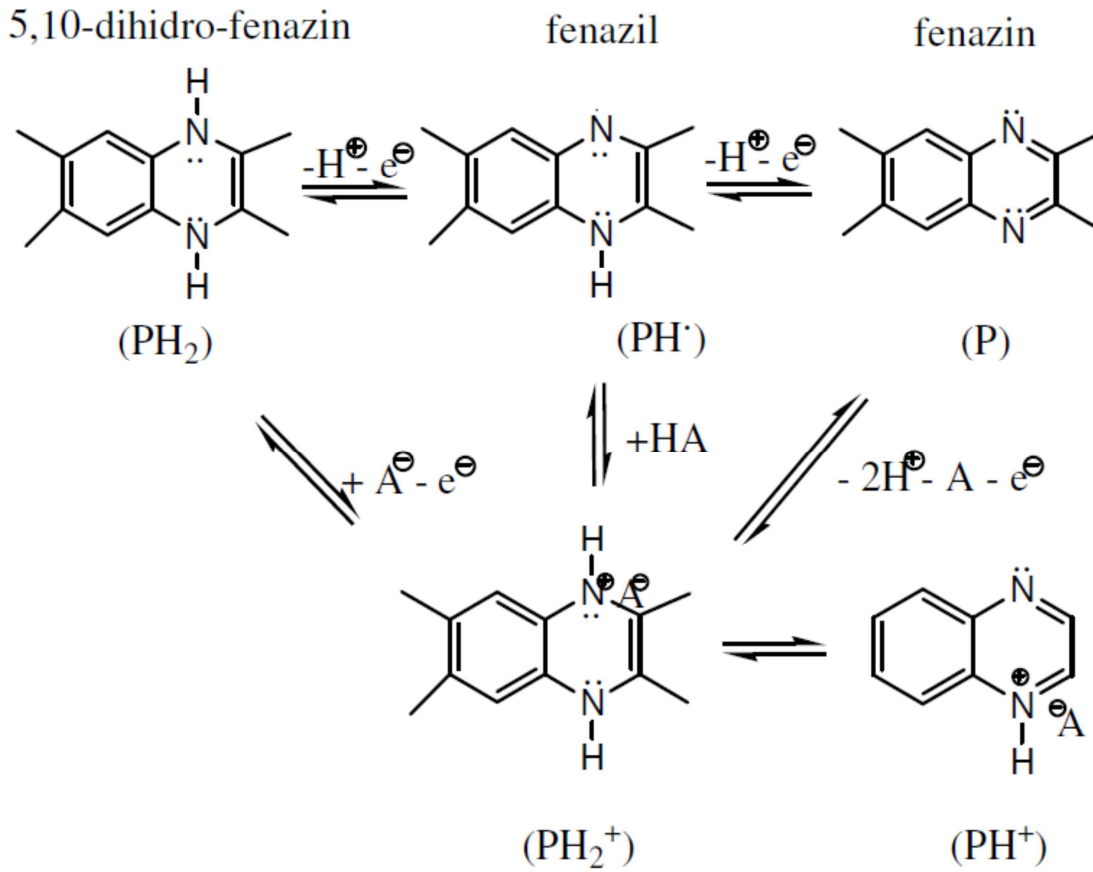
Poli(o-fenilendiamin), elektrokimyasal davranışı polianilinden çok farklı olan bir polimerdir. Poli(o-fenilendiamin) filmleri, kısmen açılmış olsa da fenazin halkaları içermektedirler ve bunlar yükseltgendiklerinde kinon-imin formüllü bileşiklere dönüşmektedirler.



Şekil 3.4. O - fenilendiaminin elektrokimyasal oksidasyon polimerizasyonunun mekanizması [124]

Poli(o-fenilendiamin) yarı indirgenmiş durumda iletken özellik göstermektedir. Poli(o-fenilendiamin), karakteristik özelliklerinden dolayı elektrokimyasal ve biyoelektrokimyasal sensörler için de kullanılmaktadır. Miranda ve çalışma arkadaşları koenzim NADH' ın elektrooksidasyonu için sensör yüzeyine poli(o-fenilendiamin) kaplamışlardır [124].

Martinusz tarafından poli(o-fenilendiamin)' in redoks dönüşümü için öne sürülen mekanizma Şekil 3.5'de görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi, poli(o-fenilendiamin)' in indirgenmiş formu dihidrofenazinin (PH₂) bir elektron vererek yükseltgenmesi ile fenazil radikali (PH•) oluşurken, bu radikalin protonlanması ve anyon katılması ile fenazil tuzu oluşmaktadır. Fenazil radikali ve tuzu bir elektron verip yükseltgenerek fenazin formuna (P) ya da fenazin tuzuna dönüşmektedir [125].



Şekil 3.5. Poli(o-fenilendiamin)' in redoks dönüşüm mekanizması [125]

Mazeikiene ve arkadaşları platin elektrot üzerine kaplanmış poli(o-fenilendiamin)'in elektrokimyasal bozunma kinetiğini 0,5 M H₂SO₄ içinde kontrollü elektrot potansiyellerinde incelemişlerdir. Poli(o-fenilendiamin)'in bozunması ile düşük moleküler ağırlığa sahip bozunma ürünlerinin oluştuğu belirtilmiştir. Polimerin bozunma reaksiyonunun birinci dereceden olduğu ve elektrot potansiyeline bağlı olduğu açıklanmıştır. İncelenen potansiyel aralığında (-0,1 V- 0,9 V) bozunma reaksiyonunun hız sabiti yaklaşık $1,5 \times 10^{-5}$ ile $4,4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ arasında bulunmuştur. Hız sabitlerinin elektrot potansiyelleri ile doğrusal olarak değiştiği bildirilmiştir. Elde edilen k hız sabitleri elektrot potansiyellerine karşı grafiğe geçirilmiş ve eğim $2,9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ olarak bulunmuştur [126].

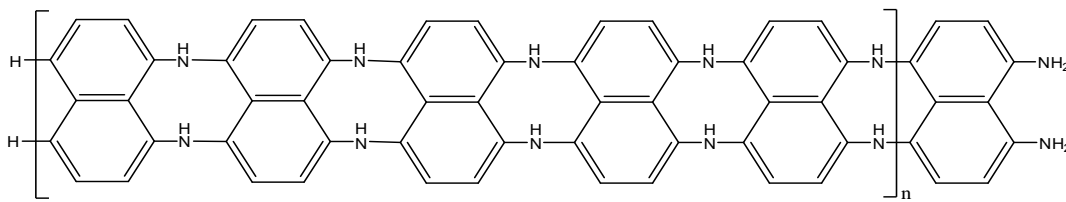
3.3.3. 1,8-diaminonaftalen polimerleri

1,8-diaminonaftalen (1,8-DAN) molekülünün yapısında çift amin grubu olduğu için ve aromatik bir bileşik olması bakımından polimerleştirme mekanizması diğer aromatik aminlerin polimerleşmesine benzemektedir. Literatürde poli(1,8-DAN) sentezi için kimyasal oksidasyon ve elektrokimyasal oksidasyon ile sentez mekanizmaları bulunmaktadır.

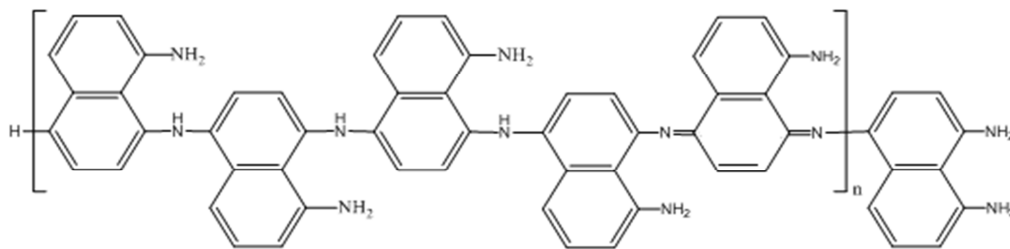
3.3.3.1. Kimyasal oksidasyon ile poli(1,8-DAN) sentezi

Poli(1,8-DAN) sentezi için genelde demir(III) klorür ve amonyum persülfat olmak üzere iki farklı kimyasal oksidasyon ajanı kullanılır. Sentez şartları neredeyse birbirinin aynıdır. Reaksiyon asetonitril içinde eşit mol oranlarında monomer ve oksidasyon maddesi karıştırılarak gerçekleşir. Oluşan çökelti süzildükten sonra 1 M HCl çözeltisi ile yıkanır ve kurumaya bırakılır [15,17].

Aromatik amin grubu içeren polimerler, kimyasal sensörler, metal iyonlarının zenginleştirilmesi ve ayrılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Poli(1,8-DAN) polimerinin FeCl_3 ve $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ varlığında polimerleşme mekanizmaları Şekil 3.6 ve Şekil 3.7 ' de verilmiştir.



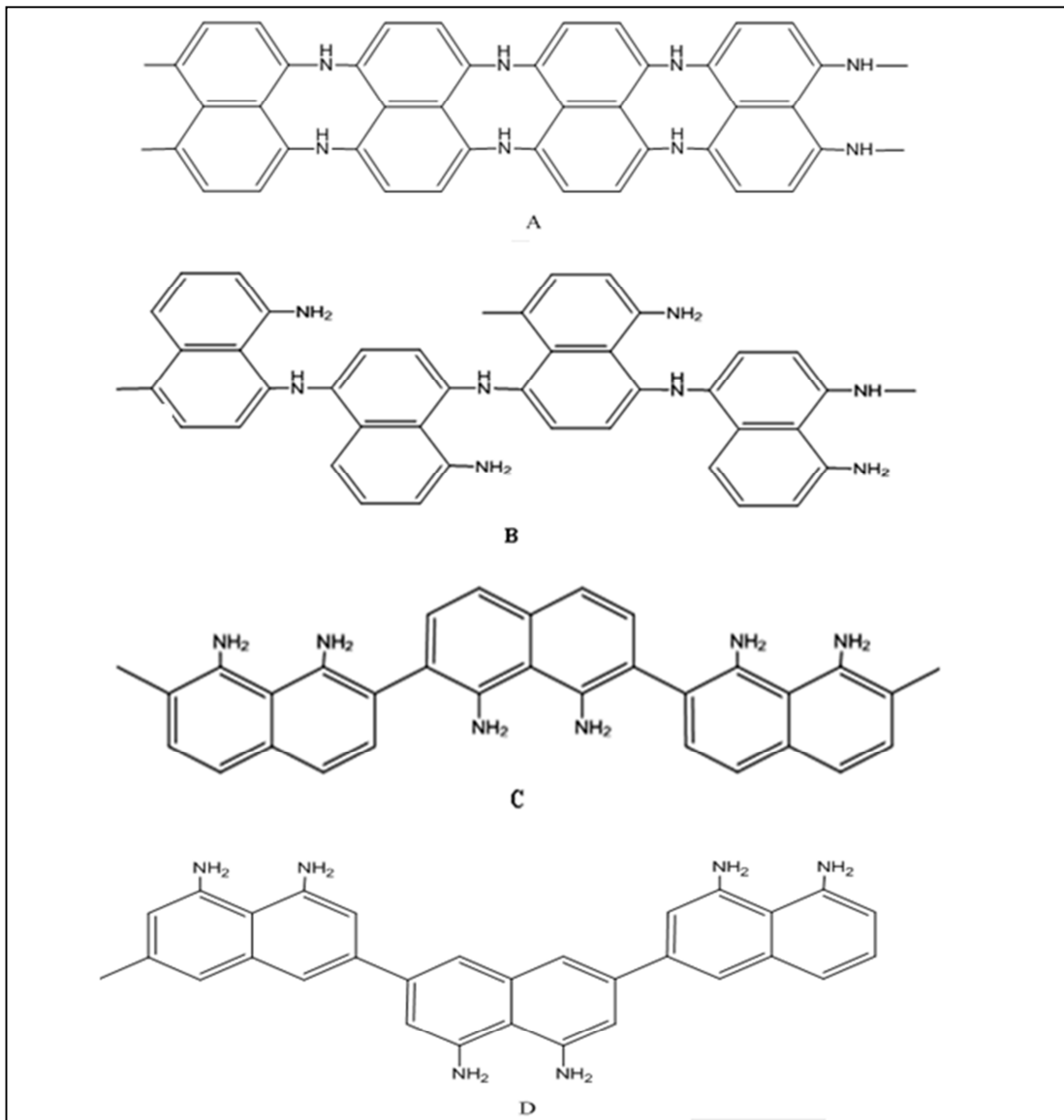
Şekil 3.6. 1,8-DAN molekülünün FeCl_3 ile polimerleşmesi [15]



Şekil 3.7. 1,8-DAN molekülünün $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ile polimerleşmesi [17]

3.3.3.2. Elektrokimyasal poli(1,8-DAN) sentezi

Poli(1,8-DAN) polimer filmi Pt çalışma elektrodu kullanılarak -0,5 ile 1,2 V potansiyel ile Ag/AgCl referans elektroduna karşı, perklorik asit ile asitlendirilmiş asetonitril ortamında sentezlenmiştir. Destekleyici elektrolit olarak LiClO₄ çözeltisi kullanılmıştır [127,128]. Poli(1,8-DAN) polimer filmi altın ya da indiyum kaplanmış cam elektrot kullanılarak, 900 mV potansiyelde elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Monomer olarak 1,8-DAN, destek elektrolit olarak (CH₃)₄NBF₄ içeren asetonitril çözeltisinde sentezlenmiştir. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrodu kullanılmıştır.



Şekil 3.8. Elektrokimyasal olarak sentezlenen poli(1,8-DAN) polimerinin önerilen yapıları [129]

3.4. Rodyum Adsorpsiyonu İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Literatürde kompleks oluşturucu polimerlerle yapılan Rh(III) iyonlarının adsorpsiyon çalışmalarının sayısı azdır. Bunlardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Al-Bazi ve Chow' un yapmış olduğu çalışmada 90 ° C' de lityum klorür ya da yeterli miktarda hidroklorik asit varlığında tiyosiyanat ile rodyumun reaksiyon oranı ve ardından polieter tipi poliüretan köpük ile hidroklorik asit ortamından metal ekstraksiyonu incelenmiştir. Farklı kationların klorür tuzlarının etkisi $Li^+ > Na^+ > K^+$ sırasıyla azalması $Rh(SCN)_6^{3-}$ in kation-şelasyonundan ziyade basit bir solvent-ekstraksiyon aracılığıyla ekstrakte edildiğini göstermiştir. Rodyum ve iridyum ayrılması da değerlendirilmiş ve sonuçlar 5 kat daha fazla iridyum olduğunda ortalama $\%93 \pm 2$ rodyum köpük tarafından muhafaza edilirken iridyumun ortalama $\%95 \pm 2$ nin sulu faz içinde kaldığını göstermiştir [7].

Alam ve arkadaşları tarafından yapılmış bir çalışmada rodyumun klorürlü ortamdan adsorpsiyonu bazı ticari anyonik iyon değiştirici reçinelerle örneğin, MC-10 reçinesi, Diaion WA10, WA21, SA20A ve SA21A bir de çapraz bağlı Cu(II) kaplı çitosan ile gerçekleştirilmiştir. Yüklü adsorbanlardan rodyumun sıyırılması bazı oksitleyici ajanlar örneğin H_2O_2 , HNO_3 , $NaClO_3$ ve $NaClO$ ile beraberinde bazı mineral asitler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Rodyumun önemli bir kısmı düşük asitli çözeltilerden adsorbe edilmiştir ve çözelti içinde kalay mevcut olduğunda ticari reçineler üzerinde rodyum adsorpsiyonunun dağılım oranları her durumda iyi bulunmuştur. Hatta Rh(III) iyonlarının bir miktarı kalay yokluğunda bile Diaion WA10 hariç tüm durumlarda adsorbe edilmiştir. Hatta kalay mevcut olduğunda, artan hidroklorik asit konsantrasyonuyla birlikte azalan dağılım oranına rağmen düşük asitlikte rodyumun kayda değer bir miktarı adsorplanmıştır. Çözelti içinde kalay mevcut olduğunda, bu reçinelerin adsorpsiyon yeteneği sırasıyla $WA21 > SA21A > MC-10 > Fe\text{-oksin-}\chi\text{itosan} > WA10 > SA20A \approx Cu\text{-}\chi\text{itosan}$ düşük asitlikte (yaklaşık 3 mol/dm³ HCl), ve $MC-10 > WA21 > SA21A > SA20A > Fe\text{-oksin-}\chi\text{itosan} > WA10 > Cu\text{-}\chi\text{itosan}$ yüksek asitlikte (yaklaşık 9 mol/dm³ HCl) olarak bulunmuştur. Öte yandan, kalay olmadığı zaman, adsorpsiyon yeteneği sırasıyla $MC-10 > WA21 > SA20A > SA21A > WA10 > Fe\text{-oksin-}\chi\text{itosan} > Cu\text{-}\chi\text{itosan}$ olarak bulunmuştur. Kalay çözelti içinde olmadığı bile

3 mol/dm³ HCl çözeltisinden % 66 rodyum adsorplayarak MC-10 reçinesi en yüksek adsorplama yeteneği göstermiştir. Diaion WA21 reçinesinin maksimum rodyum adsorpsiyon kapasitesi kalay çözeltideyken ve kalay yokken 0,59 ve 0,9 mol/kg kuru adsorbent olarak değerlendirilirken MC-10 reçinesinin maksimum rodyum adsorpsiyon kapasitesi kalay çözeltide iken veya kalay olmadığında her iki durumda da 1,4 mol/kg kuru adsorbent olarak değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasında, reçine ilk olarak hidroklorik asit ile protonlanmış ve ardından rodyumun adsorpsiyonu iyon çifti kompleksi olarak devam etmiştir. Rodyumun önemli bir kısmı bu sıyırma maddeleri ile tek bir temasla sıyrılmıştır [8].

Panahi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada 1,3-fenilendiamin ile Amberlite XAD-4 'ün bağlanması ile yeni bir reçine sentezlenmiş ve karakterizasyonu elementel analiz, IR ve termogravimetrik analiz ile yapılmıştır. Rh(III) iyonları için adsorpsiyon kapasitesi 0,256mmol/g reçine bulunmuştur. Metal iyonlarının adsorpsiyonu için optimum pH değeri 6,5 dir. Şelatlaştırıcı reçine, adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişiklik olmaksızın 10 kez adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde tekrar kullanılabilir. Adsorpsiyon verileri sözde-birinci-mertebe, sözde-ikinci-mertebe ve içi-parçacık difüzyon kinetik denklemleri kullanılarak modellenmiştir. Aynı zamanda adsorpsiyonun entalpi, entropi ve serbest enerji gibi parametreleri hesaplanmıştır. Rh(III) adsorpsiyonu bağlı olan ligand-metal iyon etkileşimleri meydana geldiği belirtilmiştir. R_L değerleri modifiye edilmiş Amberlite XAD-4' ün Rh(III) adsorpsiyonu için uygun olduğunu göstermiştir. $\Delta H'$ nin pozitif, $\Delta G'$ nin negatif değeri Rh(III) adsorpsiyon prosesinin spontane ve endotermik olduğunu göstermiştir. Tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi 30,40 ve 50 °C 'de sırasıyla 43, 67; 106,38 ve 344,83 (mg/g) bulunmuştur [14].

Xijun ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışmada yeni bir makro gözenekli poli(vinil-aminoaseton) şelat reçinesi (PVAA) ile örnek çözeltilerden eser miktardaki Au(III), Pd(IV), Rh(III) ve Ru(III)' un zenginleştirilmesi ve ayrılması için çalışmışlardır. Kararlılık, rejenerasyon kabiliyeti ve adsorpsiyon kapasitelerinin araştırmalarında dahil olmak üzere PVAA sütunlardan, bu analitlerin kantitatif zenginleştirilmesi ve desorpsiyon koşulları incelenmiştir. Ayrıca, analitlerin üzerinde yabancı iyonların etkileşimleri gözlenmemiş ve gerçek numunelerin analizleri güvenilir sonuçlar ile

gerçekleştirilmiştir. Demirsiz matriks eklenmiş bu elementlerin geri kazanımları %2 ile 4 arasındaki bir bağıl standart sapma ile %95 üzerinde bulunmuştur [130].

Xijun ve diğerlerinin yaptığı bu çalışmada poli(vinildietilentriamin) şelatlaştırıcı reçinesi gözenekli poli vinilklorürden sentezlenmiş ve rodyum ve iridyum zenginleştirilmesi ve ayrılması için kullanılmıştır. Reçine üzerinde rodyum ve iridyumun adsorpsiyonunun denge ve oluşum sabiti etkisi belirlenmiş ve gerçek numuneler analiz edilmiştir. Rodyum ve iridyumun zenginleştirme mekanizması tartışılmıştır [17].

Xin-Gui ve diğerlerinin yaptığı bu çalışmada poli(1,8-diaminonaftalen) (poli(1,8-DAN)) geleneksel olarak düşük verimlilik ve tek bir film formu gibi bazı sınırlamalar ile elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Bu çalışmada yüksek verimle $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ veya FeCl_3 ile 1,8-diaminonaftalenin kimyasal oksidasyonu ile poli(1,8-DAN) mikrometre boyutundaki partiküller elde etmişlerdir. Elementel analiz, IR ve katı hal yüksek çözünürlükteki ^{13}C NMR spektroskopileri poli(1,8-DAN) zincirlerinde naftalen halkaları arasındaki bağlantılar gibi imin(-N=C), amin(-NH-C) ve serbest amin (-NH₂) birimleri ihtiva ettiğine işaret etmiştir. Poli(1,8-DAN) parçacıkların yapısı ve Ag^+ adsorpsiyonu lazer partikül boyutlu analiz, geniş açılı X-ışını difraktometre, IR, ve indüktif eşleşmiş plazma teknikleri ile karakterize edilmiştir. Ag^+ adsorpsiyonunda, Ag^+ konsantrasyonu, pH, sıcaklık, partikül dozu ve boyutu, adsorpsiyon süresi değiştirilerek incelenmiştir. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ kullanılarak elde edilen ince partiküller Ag^+ ve amin/imin grupları arasındaki kompleksleşme ve aynı zamanda Ag^+ ile serbest -NH₂ gruplarının redoks tepkimesiyle yüksek adsorpsiyon sergilemiştir. Ag^+ adsorpsiyonu, başlangıçta Ag^+/PDAN oranı 103 mol/g olan ve 82 mM Ag^+ iyonu içeren çözeltiye 24 saat boyunca maruz kalarak 1,92g/g poli(1,8-DAN)' a ulaşmıştır [131].

Tofan ve diğerlerinin yaptığı bu çalışmada eser miktardaki rodyum(III) ün belirlenmesi için basit ve duyarlı bir katı faz spektrofotometrik metot geliştirilmiştir. Önerilen yöntem önceden anyon değiştirici Dowex 1×1 yüklenmiş disodyum-1-nitroso-2-hidroksinaftalin-3 ,6-disülfonat (Nitrozo R tuzu)' ın reaksiyon ürünü esas almıştır. Eser miktardaki rodyumun belirlenmesinde en iyi analitik koşulları bulmak

için deneysel parametreler (dalga boyu, pH , reçine miktarı , katı numune hacmi) optimize edilmiştir. Seçilen koşullarda rodyum(III) % 1.18 'lik bağıl standart sapma i ile 0,5-2 $\mu\text{g/mL}$ aralığında belirlenmiş ve molar absorptivitesi $3,0356 \times 10^4 \text{ L/mol cm}$ olarak bulunmuştur. Yapay çözeltiler üzerinde bulunan sonuçlar gerçek örnek analizleri için önerilen metodun uygulanabileceğini açıkça gösteriyor [132].

Kononova ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada yeni hazırlanmış ve üç ay boyunca saklanan sülfat klorür çözeltisinden farklı kimyasal yapılara sahip ticari büyük gözenekli anyon değiştiricilerle eş zamanlı olarak rodyum(III) ve platinyum (II, IV) iyonlarının geri kazanımını amaçlamıştır. Adsorpsiyon 2.0; 0.1 ve 0.01 mol/L HCl ve H₂SO₄ çözeltilerinden gerçekleştirilmiştir. Temas çözeltisinde rodyum ve platinyumun başlangıç konsantrasyonları 0.05–5.0 mmol/L 'dir. Seçilen anyon iyon değiştiricinin kinetik ve adsorpsiyon özellikleri incelendi ve iyon değişim kapasitesi, geri kazanım, dağılım katsayısı, ayırma faktörleri, proses oranı, proses hızı, difüzyon katsayısı, yarı değişim zamanının temel parametreleri hesaplandı. Yeni hazırlanan ve saklanan sülfat klorür çözeltilerinden rodyum ve platinyumun geri kazanımı boyunca platinyum ve rodyuma karşı anyon değiştiricilerin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu gösterir. Sülfürik asit ve hidroklorik asidin optimum molar oranı 1:1 olarak belirlenmiştir. Klorür çözeltilerindeki gibi eş zamanlı Pt = Rh geri kazanımı boyunca yeni hazırlanan klorür sülfat sistemlerinin aynı verime sahip olduğunu göstermiştir. Saklanan sistemlerde sülfat klorür çözeltileri tercihen bir başka klorürle kıyaslanmıştır [133].

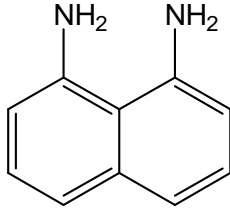
Ghaseminezhad ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışma sulu çözeltilerde eser rodyum iyonu zenginleştirilmesi için, yeni kolay hazırlanabilir ve kararlı katı sorbent olarak modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüplerin (MMWCNTs) uygulamasını raporlamıştır. Rodyum iyonları pH 3,2-4,7 arasında 2-naftol-(PAN), (2- pyridylazo) ile kompleks oluşturmuş ve sonra oksitlenmiş MWCNTs üzerinden oluşan Rh-PAN kompleksi adsorbe edilmiştir. Adsorbe edilen kompleks 5,0 mL N,N-dimetilformamid (DMF) ile emici MWCNTs ' den ayrılmıştır. Ayrılan çözeltide rodyum alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile belirlenmiştir. Başlangıç çözeltisinde rodyumun belirlenmesi için doğrusal aralık $0,16 \text{ ng mL}^{-1}$ ile $25,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ arasında muhafaza edilmiştir.

Rodyumun 10 defa replike edilmiş $4.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ' in bağıl standart sapması $\pm\% 0,97$ dir. Başlangıç çözeltilinde tayin sınırı 0.010 ng mL^{-1} ($3S(\text{bl}), n = 10$) ve zenginleştirme faktörü 120 olmuştur. Rodyum (III) ' ün % 1 absorbansı için duyarlılık $0,112 \mu\text{g mL}^{-1}$ dir. Oksitlenen MWCNTs' nin rodyum(III) için adsorpsiyon kapasitesi 6.6 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Rh(III) 'un zenginleştirilmesi için örnek pH' sı, örnek ve sıyırma çözeltilisinin akış oranı, sıyırma çözeltilisi tipi, iyileştirme hacmi ve girişim iyonu dahil olmak üzere deneysel parametrelerin etkileri çalışılmıştır. Önerilen metot farklı örneklerdeki rodyumun belirlenmesi ve ekstraksiyonuna başarıyla uygulanmıştır [134].

BÖLÜM 4. MATERYAL ve METOT

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Poli(1,8-diaminonaftalen) (poli(1,8-DAN)) polimerinin sentezinde kullanılan 1,8-diaminonaftalen (1,8-DAN) (erime noktası: 60-65 °C, kaynama noktası: 205 °C) Merck (Almanya), asetonitril (d=0,786 g/mL) Merck(Almanya) ve amonyum persülfat (NH₄)₂S₂O₈ Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan rodyum çözeltisi, RhCl₃.3H₂O (% 38 Rh) Merck(Almanya) hazırlanmıştır. Diğer kimyasallar HCl (% 37, d=1,19 g/cm³) ve NH₃ (% 25, d=0,903 g/cm³) analitik saflıktadır. Çözeltilerin hazırlanmasında destile su kullanılmıştır.



Şekil-4.1. 1,8-diaminonaftalen

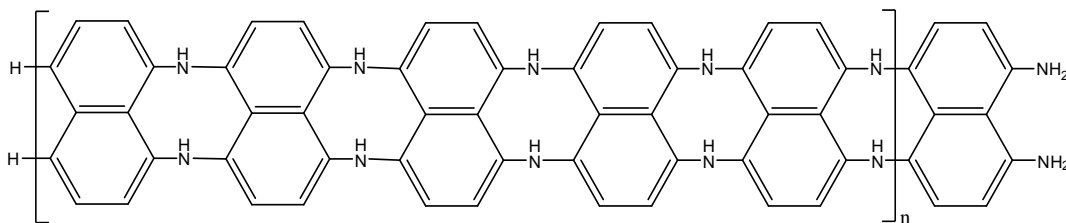
4.2. 1,8-DAN-Rh Komplekslerinin UV-Görünür Bölge Spektroskopisi

1,8-DAN ile Rh(III) arasındaki kompleks oluşumunu incelemek amacıyla sırasıyla 0,25/1, 0,5/1, 1/1, 2/1, 3/1 ve 4/1 mol oranında metal-ligand çözeltileri karıştırılmıştır. Ligand çözeltisi olarak 10⁻² M 1,8-DAN ve 7,37.10⁻³ M Rh(III) stok çözeltileri hazırlanmıştır. Metal ve ligand çözeltilerinden gerekli olan mL miktarı alındıktan sonra asetonitrille son hacim 10 mL 'ye tamamlanmıştır. Numuneler 60 °C 'de 60 dakika bekletildikten sonra UV-görünür bölge spektrometresi ile Rh(III) - 1,8-DAN kompleks oluşumları incelenmiştir.

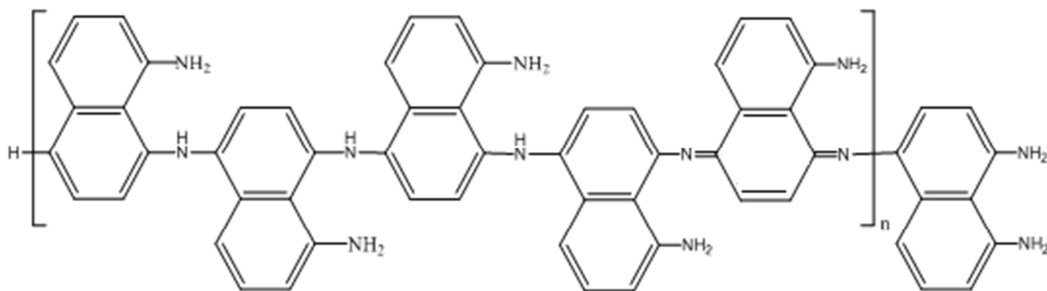
4.3. Poli(1,8-diaminonaftalen) Polimerinin Sentezi

Deneysel çalışmalarda kullanılan poli(1,8-diaminonaftalen) (poli(1,8-DAN)) polimeri, 1,8-diaminonaftalen (1,8-DAN) (Şekil-4.1), 100 mL asetonitril (CH_3CN) içinde çözülerek ve sodyum persülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) çözeltisi ile yükseltgenerek kimyasal yolla, 1,8-DAN/ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ mol oranı 1:2 olacak şekilde sentezlenmiştir. Polimerin sentezinde 3,955 gram (25 mmol) 1,8-diaminonaftalen 100 mL asetonitril içindeki çözeltisine 11,4 g (50 mmol) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ içeren 20 mL'lik sulu çözeltisi yavaş yavaş ilave edilerek ve yüksek hızda karıştırılarak sentezlenmiştir. 5 dakikada polimer çökmesi başlamış ve oluşan süspansiyon 2 gün karıştırılmış ve süzülmüştür. Daha sonra polimer çökeltisi önce 1 M HCl çözeltisi ile ve daha sonra destile su ile yıkanmıştır. Sentezlenen poli(1,8-DAN) 40 $^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat süre ile vakum etüvünde kurutulmuştur [17,125,135,136].

Literatürde poli(1,8-diaminonaftalen) FeCl_3 ve $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ yükseltgenerek sentezlenmiştir. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ile sentezinde daha çok primer amin grupları ($>\text{NH}_2$) kaldığı gözlenmiştir. Metal iyonu adsorpsiyonuna daha uygun olacağı düşünülerek $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ile polimerleşme yapılmıştır [15,17].



Şekil 4.2. 1,8-DAN molekülünün FeCl_3 ile polimerleşmesi [15]



Şekil 4.3. 1,8-DAN molekülünün $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ile polimerleşmesi [17]

4.4. Poli(1,8-diaminonaftalen) Polimerinin Karakterizasyonu

Poli(1,8-DAN) polimerinin karakterizasyonu FTIR spektrometresi ve termal analiz ile yapılmıştır. Poli(1,8-DAN) 'nın H⁺ iyonu bağlama kapasitesi potansiyometrik titrasyon ile incelenmiştir. Ayrıca Rh(III) adsorpsiyonu öncesi ve sonrasında elektrik iletkenliği de ölçülmüştür.

4.4.1. FTIR analizi

1,8-DAN monomeri, poli(1,8-DAN) ve rodyum adsorplanmış poli(1,8-DAN) numuneleri FTIR spektrometresi ile incelenmiştir. 1,8-DAN monomeri kullanıldığı hali ile FTIR ölçümü yapılırken, poli(1,8-DAN), HCl ve ardında destile su ile yıkanıp 40 °C de vakumda kurutulduktan sonra FTIR ölçümü yapılmıştır. Rodyum adsorplanmış poli(1,8-DAN) numunesi, 2 M HCl ve 45 mg/L rodyum ihtiva eden 100 mL'lik çözelti içinde 1 g poli(1,8-DAN) polimerinin 24 saat süre ile karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Adsorpsiyon sonrasında polimer süzölmüş ve destile su ile yıkanarak 40 °C de vakumda kurutulmuştur. Daha sonra FTIR ölçümü alınmıştır. FTIR spektrumları 4000-500 cm⁻¹ aralığında, IR Prestige-21 FTIR-8400S (Shimadzu) model FTIR spektrometresi ile alınmıştır. Elde edilen spektrumlar ile polimerleşme öncesi, sonrası ve adsorpsiyon öncesi ve sonrası için karşılaştırma yapılmıştır.

4.4.2. Termal analiz

Sentezlenen poli(1,8-DAN) polimerinin TG ve DTA analizi NETZSCH STA 449F1 model (Geratebau, GmbH) termal analiz cihazı ile yapılmıştır. Polimer numunesinden 9,13 mg'lık bir tartım alınarak alumina kaba doldurulmuş ve ölçümler hava atmosfer koşulları altında 10 °C/dk ısıtma hızı ile birlikte 25 °C'den 750 °C'ye kadar sıcaklık aralığında alınmıştır.

4.5. Potansiyometrik Titrasyon H^+ İyon Kapasitesi

Kimyasal yükseltgenme ile sentezlenen poli(1,8-DAN) polimerinden 2 g kadar tartım alınarak hazırlanan 4 M HCl 100 mL'lik çözeltisi içinde karıştırılmıştır. Böylece polimer doygun bir şekilde protonlanmıştır. Daha sonra destile su ile yıkanıp, 80 °C de kurutulmuştur. 0,1 M NaOH çözeltisi ile titre edilip, her 0,5 mL de pH metre ile süspansiyon halindeki karışımın pH değerleri ölçülmüş ve elde edilen değerler ile titrasyon eğrisi çizilmiştir.

4.6. Elektrik İletkenliği

Rodyum adsorpsiyonunun poli(1,8-DAN) polimerinin elektriksel iletkenliğine etkisini incelemek amacıyla, Rh(III) adsorplanmış ve adsorplanmamış poli(1,8-DAN) toz numuneleri oda sıcaklığında 6000 kg'lık bir basınç altında yaklaşık 2 mm ve 12,5 mm kalınlığında diskler halinde sıkıştırılmıştır. Hazırlanan numunelerin özdirençleri dört uçlu bir sonda ile Lucas PRO4 model özdirenç cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

4.7. Rodyum Adsorpsiyon Çalışmaları

4.7.1. Asitlik etkisi

Çözeltilerden rodyumun adsorpsiyonu için yapılan deneysel çalışmalarda rodyum çözeltilerinin asitliğinin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalarda 100 mL'lik her bir behere 1 g poli(1,8-DAN) polimerinden tartım alınmıştır. Bu beherlere 3; 2; 1 ve 0,1 M HCl konsantrasyonlarına sahip ve pH'sı 2, 3, 4 ve 5'e ayarlanmış 45 mg/L rodyum içeren 100 mL rodyum çözeltileri ilave edilmiştir. Çözeltilerin asitliği NH_3 ve HCl ile ayarlanmıştır. Her bir çalışma için adsorpsiyon esnasında 0; 1; 3; 20; 24 ve 48 saat sürelerde numune alınarak induktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ile çözelti fazında rodyum analizi yapılmıştır. Çözeltilerde yapılan analizlerden polimer üzerine adsorplanan rodyum miktarları hesaplanmıştır.

4.7.2. Sıcaklığın etkisi

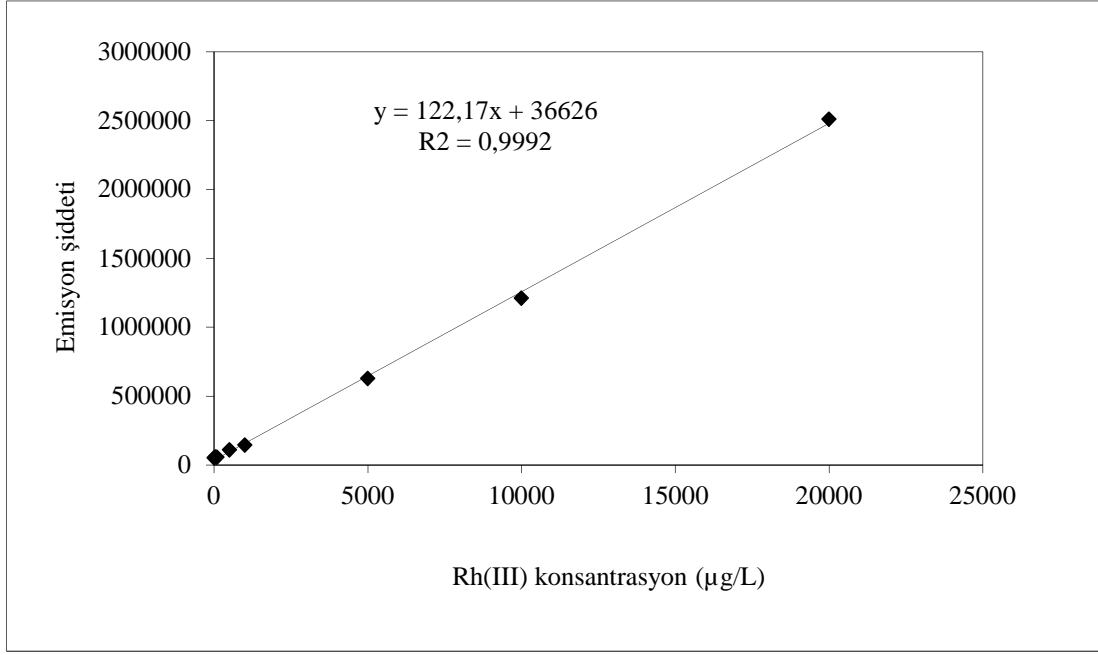
Poli(1,8-DAN) polimerinin rodyum adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek için 20, 30, 40, 50 ve 60 °C sıcaklıklarında adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Her bir sıcaklık çalışması için pH değeri 2 olan (Daha önce seçilmiş en uygun pH değeri) 45 mg/L' lik 100 mL Rh³⁺ çözeltisi hazırlanmıştır. Farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon çalışmalarında düzenli bir şekilde ısıtma işlemi gerçekleştirilmek için sıcaklık kontrollü ısıtıcı manyetik karıştırıcı (IKA) kullanılmıştır. Beher içine 1 g poli(1,8-DAN) polimeri ilave edilmiş ve 0, 1, 3, 20, 24 ve 48 saat sürelerinde numuneler alınmıştır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında çözelti fazındaki Rh³⁺ iyonları konsantrasyonları ICP-OES ile analiz edilmiştir.

4.7.3. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Rodyum adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisini incelemek üzere 11, 21 ve 52 mg/L'lik rodyum konsantrasyonlarındaki 100 mL çözeltilerin her birine 1 g poli(1,8-DAN) polimeri ilave edilmiş ve 20, 30, 40, 50 ve 60 °C sıcaklıklarında adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Rodyum çözeltilerinin başlangıç asitliği daha önce optimum olarak belirlenen 2 M HCl konsantrasyonuna ayarlanmıştır. Adsorpsiyon esnasında 0; 1; 3; 24 ve 48 saat sürelerde numuneler alınmış ve bu numunelerde ICP-OES ile rodyum tayini yapılmıştır.

4.8. Rodyum Analizleri

Rodyum adsorpsiyon çalışmalarında Spectro Arcos model yatay torçlu indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon (ICP-OES) spektrometresi kullanılmıştır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası elde edilen çözeltilerde rodyum analizi yapılmıştır. 50, 100, 500, 1000, 5000, 10000, 20000 µg/L konsantrasyonlarında rodyum standart çözeltilerle elde edilen kalibrasyon grafiğinden (Şekil 4.4), gözlenebilme sınırı 20 µg/L çalışma aralığı 20-24000 µg/L olarak elde edilmiştir.

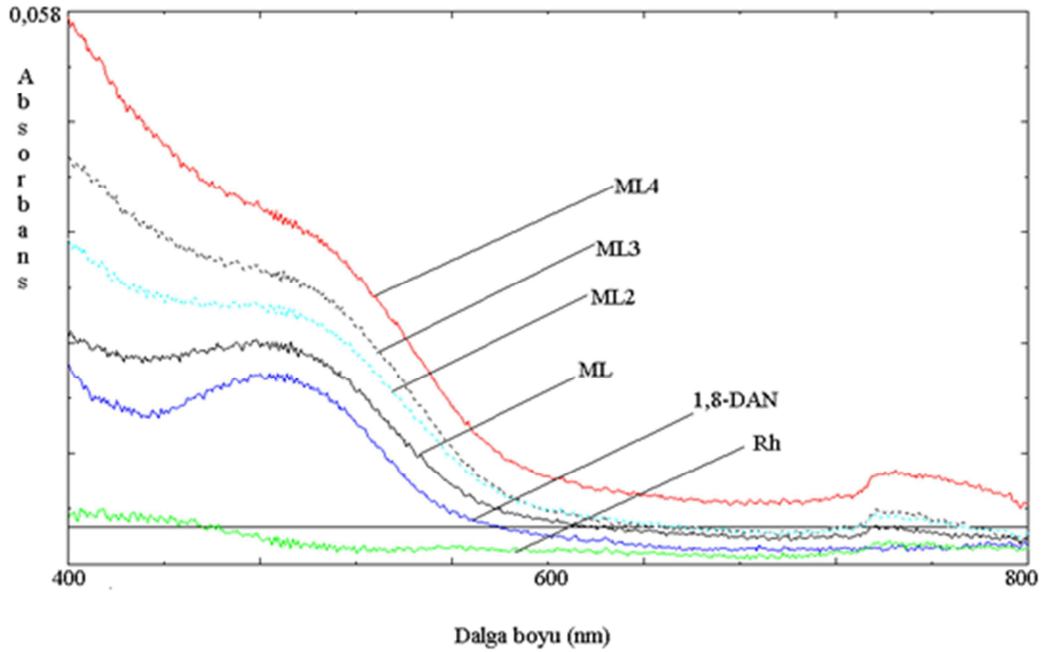


Şekil 4.4. ICP-OES ile rodyum analizleri için kalibrasyon grafiği

BÖLÜM 5. DENEYSEL BULGULAR

5.1. 1,8-DAN-Rh Komplekslerinin UV-Görünür Bölge Spektroskopisi

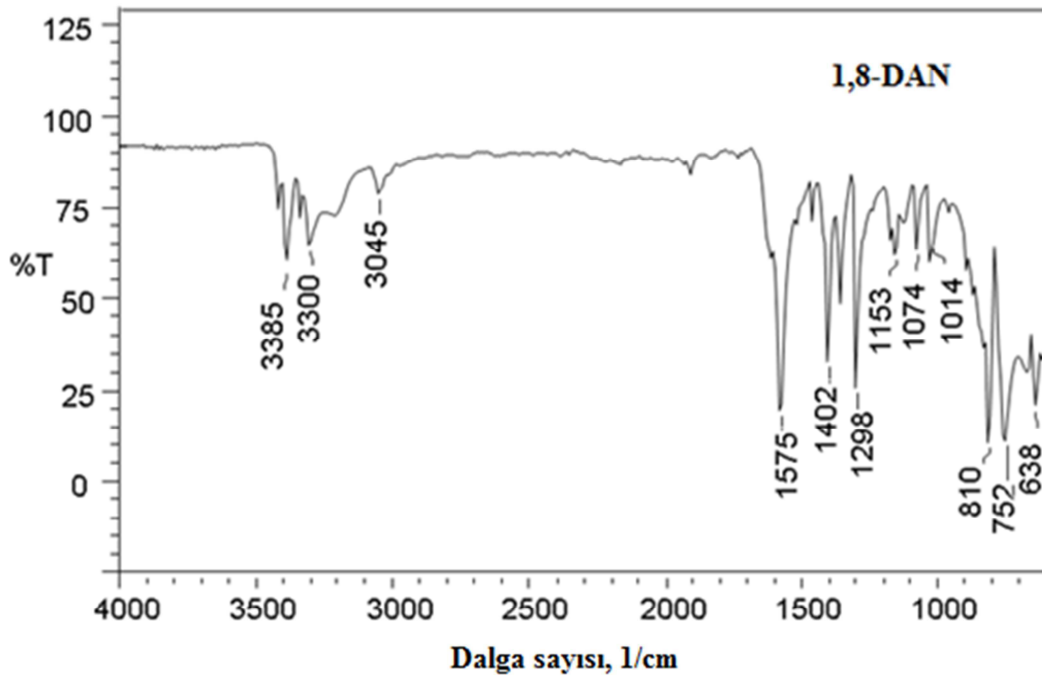
Öncelikle 1,8-diaminonaftalen (1,8-DAN) ile Rh(III) arasındaki kompleks oluşumu incelenmiştir. Bu amaçla farklı mol oranında sudaki Rh(III) ve asetonitrildeki 1,8-DAN çözeltileri kullanılarak hazırlanan metal-ligand çözeltilerinin UV-görünür spektrumları alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.1 'de verilmiştir. Rh(III)-1,8-DAN kompleksleri 470 ve 750 nm'de maksimum absorpsiyon göstermiştir. 470 nm'deki absorpsiyon n elektronlarının geçişi ve 750 nm'deki d elektronlarının geçişi olarak tahmin edilmiştir. Bu dalga boylarındaki absorpsiyon şiddeti artışı ML₄ tipi kompleksin oluşabildiğini göstermektedir. Rh(III)-1,8-DAN komplekslerinin molar absorptivitesinin ligand ve metal çözeltisine göre daha yüksek olduğu görülmektedir.



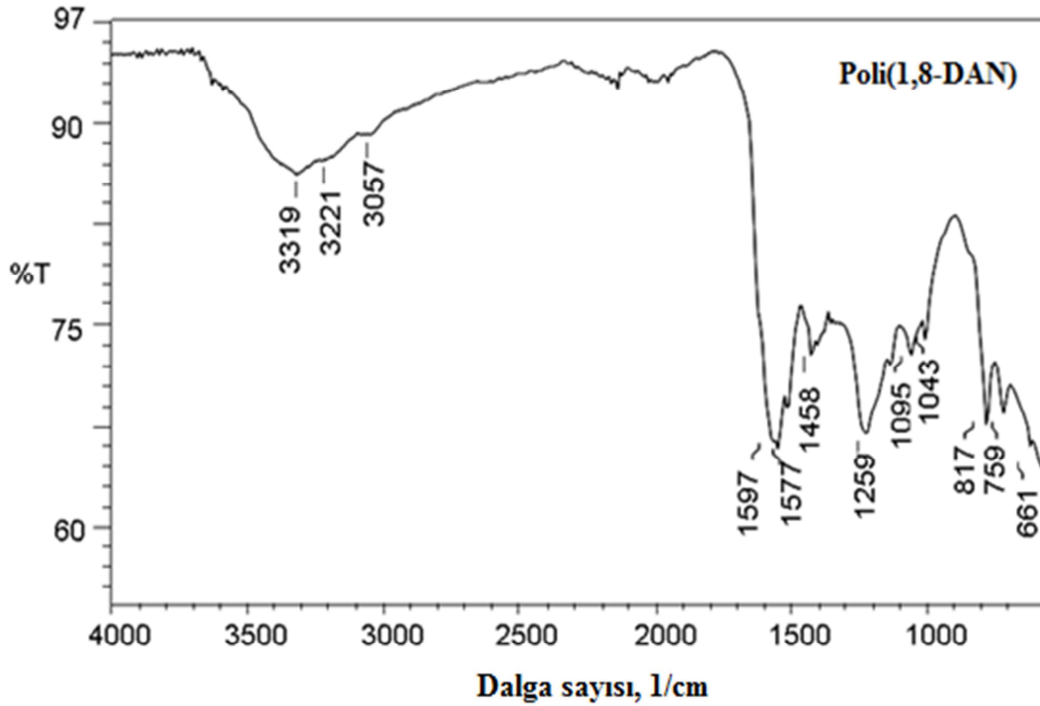
Şekil 5.1. Rh(III), 1,8-DAN ve farklı mol oranlarında metal-ligand komplekslerinin UV-görünür bölge spektrumları

5.2. FTIR Analizi

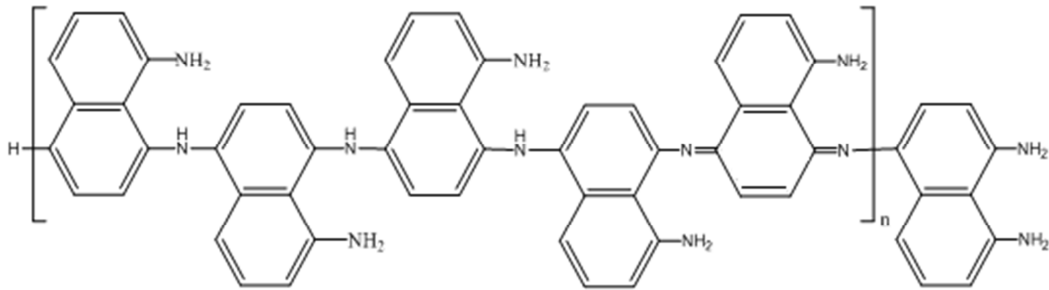
1,8-DAN molekülünün, poli(1,8-DAN) polimeri ve rodyum adsorplanmış poli(1,8-DAN) polimerine ait FTIR spektrumları alınmış ve elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 5.2, Şekil 5.3 ve Şekil 5.5’de gösterilmiştir. 1,8-DAN molekülünün FTIR spektrumunda 3300, 3385 cm^{-1} deki pikler primer amine aittir ve polimerleşme esnasında sekonder amine dönüşmüştür. Fakat poli(1,8-DAN)’ın spektrumunda 3319, 3221 cm^{-1} de omuz vermesi tüm primer aminlerin sekonder amine dönüşmeyip bir kısım primer amin olarak kaldığını göstermektedir. Buna göre primer amin ve sekonder amin içeren poli(1,8-DAN) polimerinin önerilen kimyasal yapısı Şekil 5.4’de verilmiştir [137]. Ayrıca 1,8-DAN molekülünün 810 ve 752 cm^{-1} deki aromatik substitüsyon piklerinin değişmesi benzen halkasına bağlanmanın da olduğunu göstermektedir. Rh(III)adsorpsiyonu sonucunda 3319, 1597 cm^{-1} deki piklerin değiştiği görülmüş bu da rodyumun koordinatif kovalent bağlanma(şelat bağlanma ya da kompleks oluşumu) olduğunu göstermektedir [138].



Şekil 5.2. 1,8-DAN' ın FTIR spektrumu



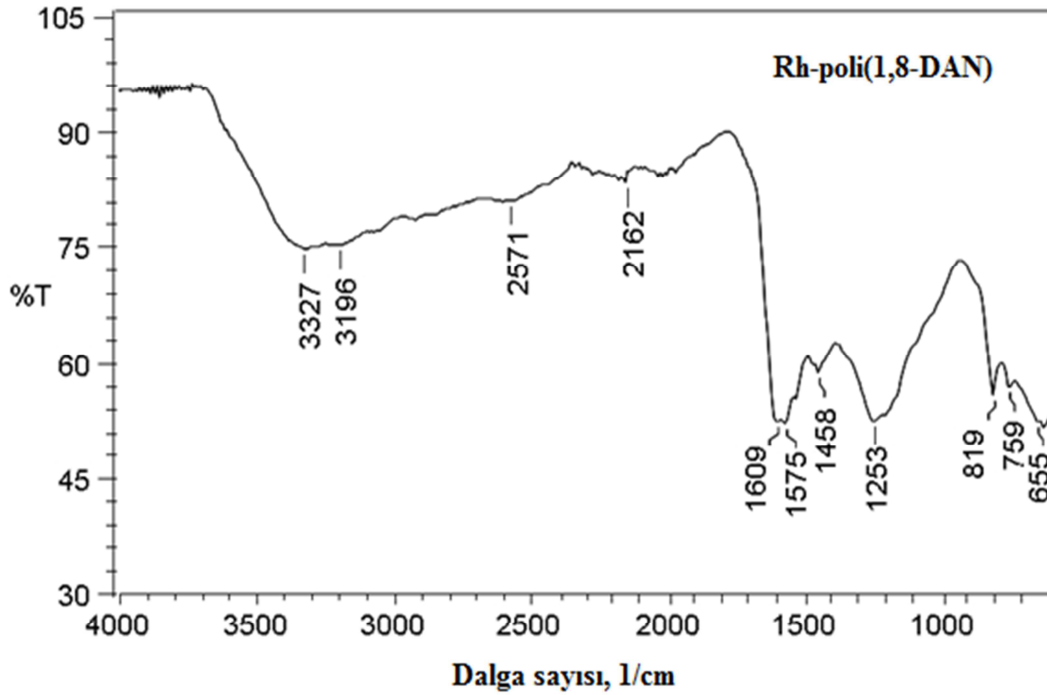
Şekil 5.3. Poli(1,8-DAN)' ın FTIR spektrumu



Şekil 5.4. Önerilen poli(1,8-DAN) polimerinin yapısı

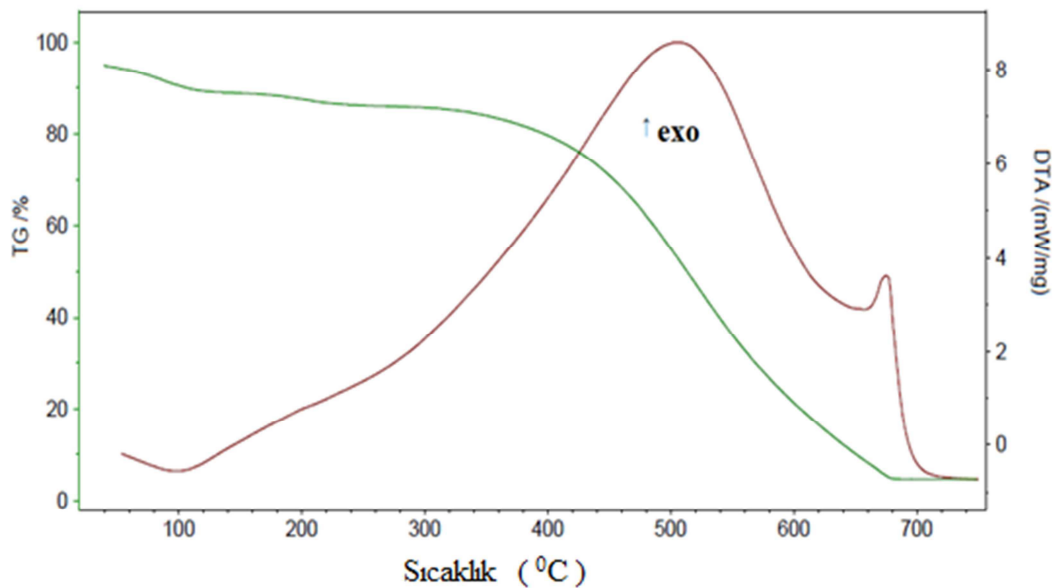
5.3. Termal Analiz

Sentezlenen poli(1,8-DAN) polimerinin kararlılığını incelemek üzere termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termal analizi (DTA) yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.6'de verilmiştir. Elde edilen TG eğrisine göre 400 °C'ye kadar camsı geçişin olmadığını, bu sıcaklığa kadar kararlı olduğunu ve endotermik bir pik



Şekil 5.5. Rh(III) adsorpsiyonundan sonra poli(1,8-DAN)'nın FTIR spektrumu

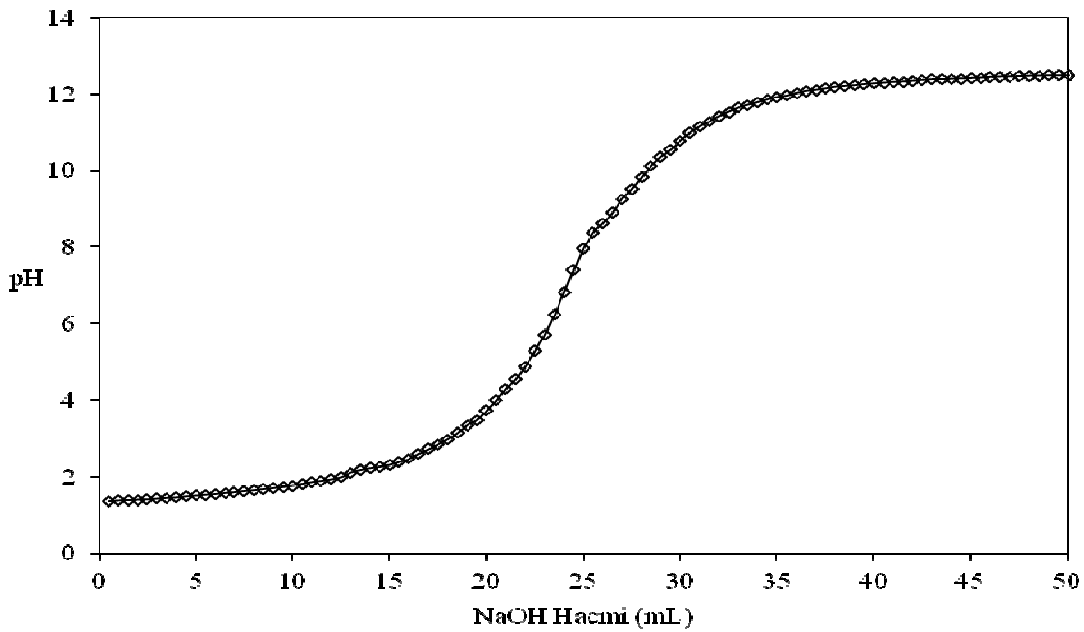
pik vermemesi de erime olmadığını göstermiştir. DTA eğrisine göre ise 500 °C'ye kadar artan bir ekzotermik bir pik vermiştir. Bu geniş ekzotermik pik, yanma ve polimerden ayrılan NH₃ ve HCl ürünlerinin ayrıca NH₄Cl oluşturmasından kaynaklanabilir. Poli(1,8-DAN) 400 °C'ye kadar kararlı bir polimer olduğu bulunmuştur. Bu da yüksek sıcaklıklara kadar adsorpsiyon veya başka işlemler için uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.6. Poli(1,8-DAN)'ın TG ve DTA termogramları

5.4. Poli(1,8-DAN)'ın Potansiyometrik Titrasyonu

Sentezlenen poli(1,8-DAN)'ın 100 mL 4 M HCl çözeltisi içinde karıştırılıp, yıkanıp, kurutulduktan sonra 0,1 M NaOH ile potansiyometrik titrasyonu yapılmıştır. Elde edilen potansiyometrik titrasyon eğrisi Şekil 5.7'de verilmiştir. Dönüm noktasından (sarfiyat: 24 mL) hesapla 1 gram polimerin 2,4 megs H^+ iyonu bağlanma kapasitesine sahip olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 5.7. Poli(1,8-DAN)'ın potansiyometrik titrasyonu

5.5. Elektrik İletkenliği

Poli(1,8-DAN) polianilinlere benzer iletken bir polimerdir. Bu nedenle aynı zamanda Rh(III) adsorpsiyonundan sonra poli(1,8-DAN)'nın elektrik iletkenliği değişimi incelenmiştir. Sentezlenen poli(1,8-DAN) HCl çözeltisi ve sonra su ile yıkanmış ve 40 °C de vakumda kurutulmuştur. Hazırlanan bu polimer örneği, protonlanmış ya da H-katkılı poli(1,8-DAN) formundadır. Ayrıca Rh(III) adsorplanmış poli(1,8-DAN) numunesi optimum adsorpsiyon koşullarında (2 M HCl, 1g reçine, 100 mL 45 mg/L, Rh (III) çözeltisi, 60 °C) hazırlanmıştır. Bu numune de benzer şekilde HCl çözeltisi, su ile yıkanmış ve 40 °C'de vakumda kurutulmuştur. Poli(1,8-DAN)'nın ve Rh(III)

adsorplanmış poli(1,8-DAN)'nın elektrik dirençleri 25 °C'de sırasıyla 9738± 423 ve 1.50x10⁷ ±6.97x10⁶ ohm-cm bulunmuştur. Rh (III) adsorpsiyonunun poli(1,8-DAN)'nın elektrik direncinin artmasına ve aynı zamanda elektrik iletkenliğindeki azalmasına neden olduğu görülmüştür. Rodyum önemli bir katalizör ve poli(1,8-DAN) iletken bir polimerdir. Rh(III) adsorplanmış poli(1,8-DAN) daha düşük elektrik iletkenliğine sahip olduğu bulunmuştur. Bu sonuç katalizör amaçlı sunumlarda önemli olabilir.

5.6. Rh(III) Adsorpsiyon Çalışmaları

5.6.1. Asitliğin etkisi

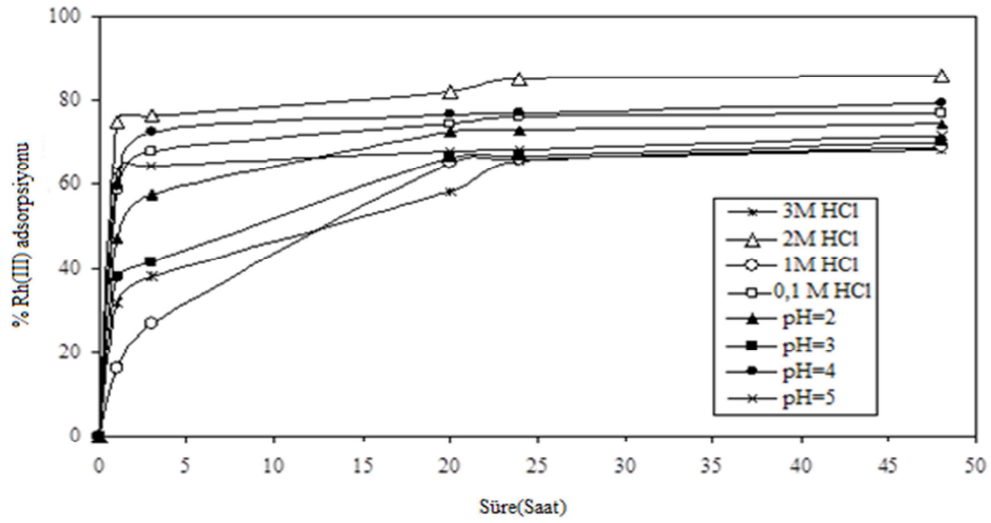
Adsorpsiyon ortamının asitliğinin adsorpsiyon üzerindeki etkisini araştırılmak üzere 1 g poli(1,8-DAN), 100 mL 45 ppm Rh(III) çözeltisi ile 3; 2; 1 ve 0,1 M HCl konsantrasyonlarında ve pH=2; 3; 4 ve 5 olmak üzere farklı asitlik şartlarında çalışılmıştır. Çözeltilerin asitlikleri NH₃ ve HCl ile ayarlanmıştır. Adsorpsiyon çalışması sırasında her bir çözeltiden 0; 1; 3; 20; 24 ve 48 saat sürelerde 3'er mL numune alınarak, Rh(III) tayini indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ile yapılmıştır. Elde edilen veriler kullanılarak;

$$\% \text{ adsorpsiyon} = \frac{(C_0 - C_e) \times 100}{C_0} \quad (5.1)$$

denklemden hesaplanmıştır ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.1 ve Şekil 5.8 ve 9'da verilmiştir. Burada; C₀: Adsorpsiyon öncesi başlangıç Rh(III) konsantrasyonu (mg/L); C_e: Denge halinde çözelti konsantrasyonu (mg/L) olarak alınmıştır.

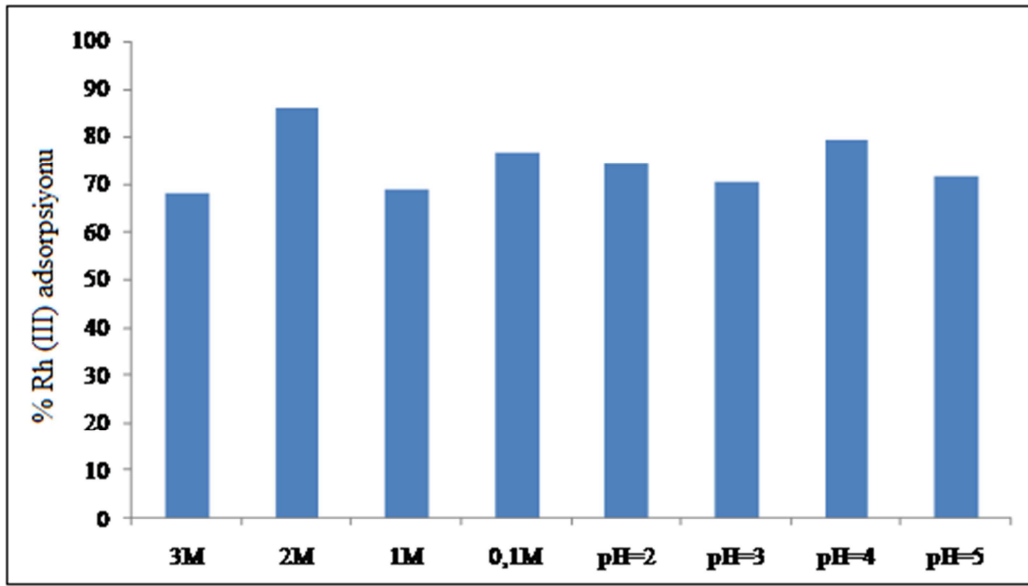
Tablo 5.1.Rh(III) adsorpsiyonu (Şartlar: 1 g reçine, 45 mg/L Rh(III), 100 mL çözelti, 50 °C)

Asitlik	0 saat	1 saat	3 saat	20 saat	24 saat	48 saat
3 M HCl	0	31,87	37,86	58,34	65,54	68,20
2 M HCl	0	74,84	76,07	82,00	85,10	85,96
1 M HCl	0	15,98	26,91	65,18	65,88	68,87
0,1 M HCl	0	58,49	67,69	74,50	76,34	76,84
pH=2	0	46,96	57,40	72,35	72,95	74,27
pH=3	0	37,90	41,28	66,17	66,67	70,26
pH=4	0	59,43	72,55	76,44	77,13	79,23
pH=5	0	63,30	64,48	67,67	68,07	71,70



Şekil 5.8. Rh(III) adsorpsiyonuna asitliğin etkisi (1 g polimer, 45 mg/L Rh(III), 100 mL çözelti, 50 °C)

Benguerel ve Cozzi [32,129] çözelti ortamında klorür konsantrasyonuna bağlı olarak rodyum türlerini hesaplamışlardır. Bu türlerden aqua-kloro rodyum komplekslerinin oluşum denge sabitleri (K) olarak hesaplamışlardır. Bu sabitler Tablo 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.9. Farklı asitliklerdeki Rh(III) adsorpsiyonu (1 g polimer, 45 mg/L Rh(III), 100 mL çözelti, 50 °C, 48 saat)

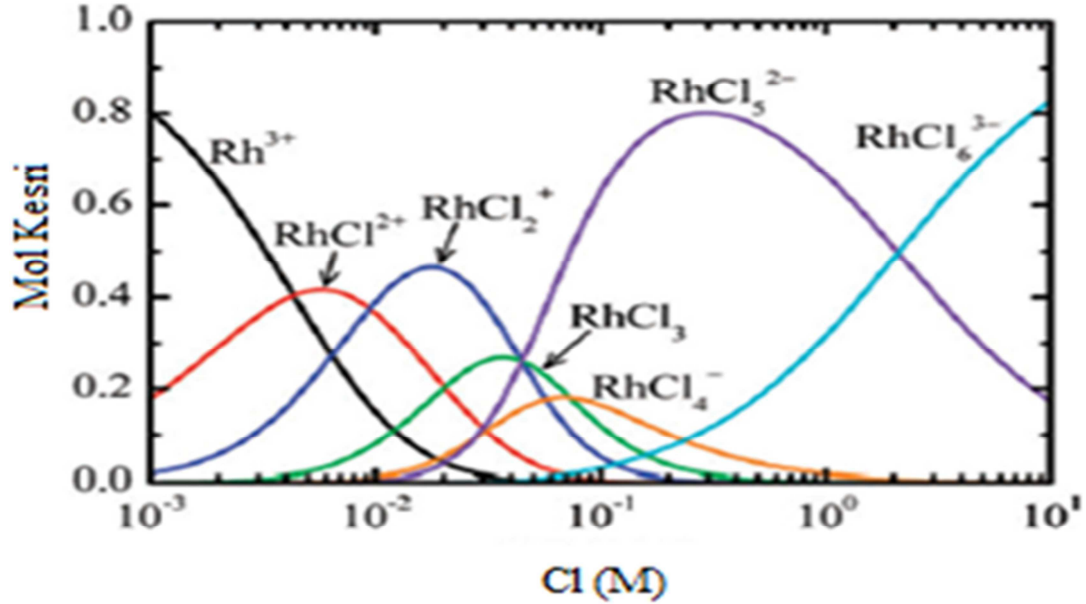
Tablo 5.2. Aqua-kloro rodyum komplekslerinin oluşum denge sabitleri [32,129,139]

Kompleks	K	Kompleks	K
$\text{RhCl}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	$10^{2,45}$	$\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$	$10^{1,16}$
$\text{RhCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$	$10^{2,09}$	$\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$	$10^{1,6}$
$\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$	$10^{1,38}$	RhCl_6^{3-}	$10^{-0,32}$

Sulu çözeltilerde Rh^{3+} iyonlarının farklı klorür komplekslerinin oluşmasında klorür iyonlarının konsantrasyonu önemli bir faktördür. Farklı kompleksler oluşmasında klorür iyon konsantrasyon etkisi Şekil 5.10'da verilmiştir.

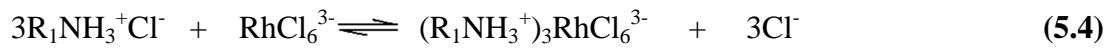
Rodyumun poli(1,8-DAN) polimeri üzerine adsorpsiyonunda, iyonik etkileşim ve kompleks oluşum mekanizmaları etkili olabilmektedir. İyonik etkileşim (5.2, 5.3 ve 5.4) denklemleri ile ve kompleks oluşum mekanizmaları (5.5 ve 5.6) denklemleriyle gösterilmiştir. Asidik bölgelerde poli(1,8-DAN) polimeri yapısındaki sekonder amin grupları protonlanarak $(\text{R}_1\text{R}_2)\text{NH}_2^+$ yapısına dönüşmektedir. Bu grup çözeltideki RhCl_6^{3-} kompleksine bağlanarak iyonik etkileşimi meydana getirmektedir. Aynı

zamanda Lewis bazı olan amin grupları RhCl_6^{3-} kompleksindeki Cl^- ligandlarıyla yer değiştirerek rodyuma bağlanabilmektedir. Yine polimer bünyesindeki protonlanmış primer ve sekonder aminler RhCl_6^{3-} kompleksindeki Cl^- ligandlarıyla yer değiştirerek rodyuma bağlanıp kompleks oluşumunu gerçekleştirmektedir [8,140,141].



Şekil 5.10. Aqua-kloro rodyum komplekslerinin farklı klorür konsantrasyonlarındaki dağılımı [12]

İyonik etkileşim:



Kompleks oluşumu:



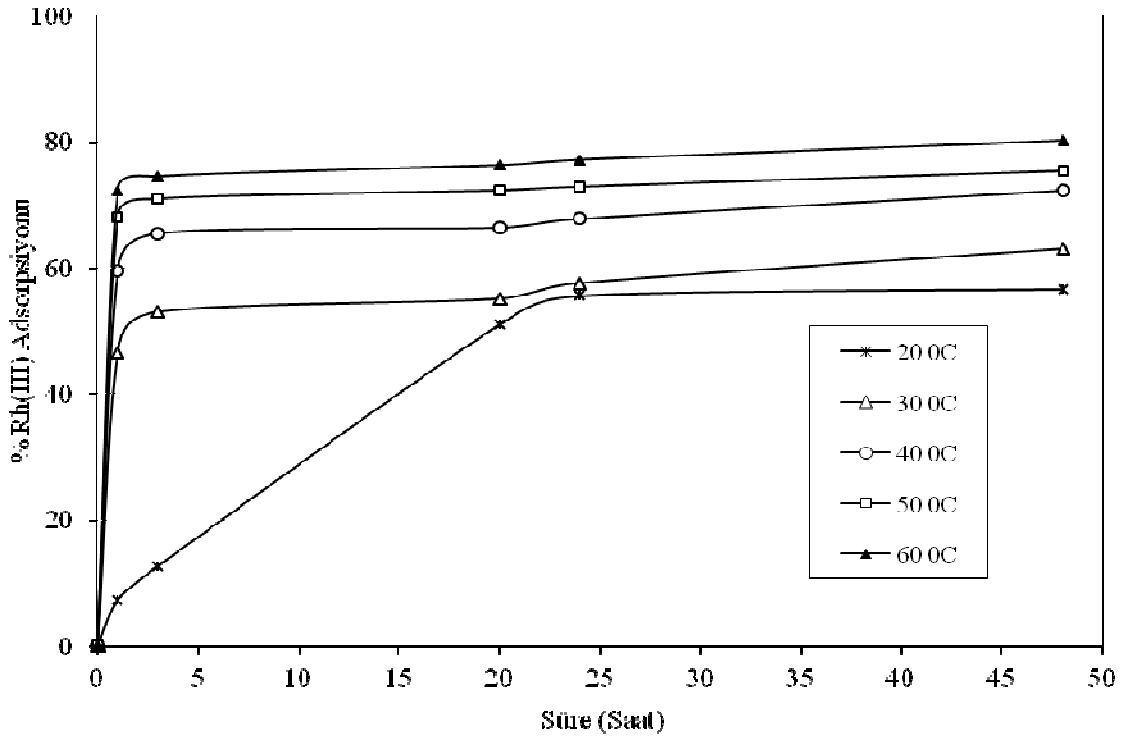
2 M HCl ve pH=4'deki rodyum adsorpsiyon değerleri maksimumdur. 2 M HCl konsantrasyonunda iyonik ve pH=4'de ise Şelat etkileŐiminin etkili olduğu kabul edilebilir. Başka metal iyonlarının bulunduğu ortamlarda Rh(III) adsorpsiyonu çalıŐılacaęı zaman pH = 4'de diğer metal iyonlarının çökelleme ihtimali olabilir. Buna göre daha sonraki adsorpsiyon çalışmaları için en uygun Şartlar asitlik Őartının 2 M HCl olduğu ortam belirlenmiştir.

5.6.2. Sıcaklığın etkisi

Poli(1,8-DAN)'ın rodyum adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek üzere 20, 30, 40, 50 ve 60 ⁰C sıcaklıklarda, 45 mg/L 100'er mL'lik Rh³⁺ iyon çözeltisi, 1 g poli(1,8-DAN) ile adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. 48 saat boyunca belirli periyotlarda numuneler alınmıştır. ICP-OES ile rodyum analizleri yapılarak % adsorpsiyon değerleri hesaplanmış ve Tablo 5.3 ve Şekil 5.11'de verilmiştir.

Tablo 5.3. Rh(III) adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (2 M HCl, 45 mg/L Rh, 1 g poli(1,8-DAN))

Sıcaklık (⁰ C)	0 saat	1 saat	3 saat	20 saat	24 saat	48 saat
	% adsorpsiyon					
20	0	7,30	12,66	51,10	55,60	56,66
30	0	46,54	52,99	55,10	57,58	63,00
40	0	59,59	65,50	66,40	67,80	72,30
50	0	68,10	70,97	72,30	72,87	75,40
60	0	72,30	74,51	76,30	77,17	80,20



Şekil 5.11. Rh(III) adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (1 g polimer, 2 M HCl, 45 mg/L Rh(III))

Sıcaklık etkisinin incelendiği çalışmalarda sıcaklık artışı, adsorpsiyon miktarının artmasına neden olmuştur. Bu da adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve kimyasal adsorpsiyon meydana geldiğini ortaya koymaktadır.

5.7. Adsorpsiyon İzotermi

Farklı Rh(III) başlangıç konsantrasyonlarında ve sıcaklıklarda adsorpsiyon çalışmaları yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.4'de verilmiştir. Poli(1,8-DAN) polimeri kullanılarak yapılan Rh(III) adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanmıştır.

Tablo 5.4. Farklı sıcaklıklarda ve başlangıç konsantrasyonlarda Rh(III)adsorpsiyonu

Konsantrasyon (µg/L)	Sıcaklık (°C)	0 saat	3 saat	24 saat	48 saat	72 saat
11000	20	11870	10422	5345	4607	4161
	30	11732	9195	4726	4051	3523
	40	12042	3928	3019	3152	2997
	50	11331	3497	2906	2824	2587
	60	11443	3035	2298	1824	1349
21000	20	21084	17063	9108	7246	6083
	30	21104	16741	8206	6628	6027
	40	21825	8681	5723	5201	5048
	50	21583	6529	5146	4862	4629
	60	22283	5665	4103	3083	2224
52000	20	52439	45687	33414	20779	15732
	30	53515	46256	33382	20773	16590
	40	50424	38604	28706	28432	13110
	50	53782	45238	31495	31018	17748
	60	52913	39269	29218	30687	19577

5.7.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, katı yüzeyinden uzaklaşıldığında moleküller arası (katı, sıvı veya gaz) etkileşim kuvvetleri zayıfladığından adsorplanan tabakanın bir molekül kalınlığında (tek tabaka) olduğu temeline dayanır [140]. Ayrıca bu izoterme göre; adsorplanmış moleküller arasında etkileşim yoktur ve bu moleküller katı yüzeyi etrafında hareket edemezler [139]. Langmuir izotermi değişik denklemlerle ifade edilebilmektedir [108].

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (5.7)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L C_e}{K_L} \quad \text{veya} \quad (5.8)$$

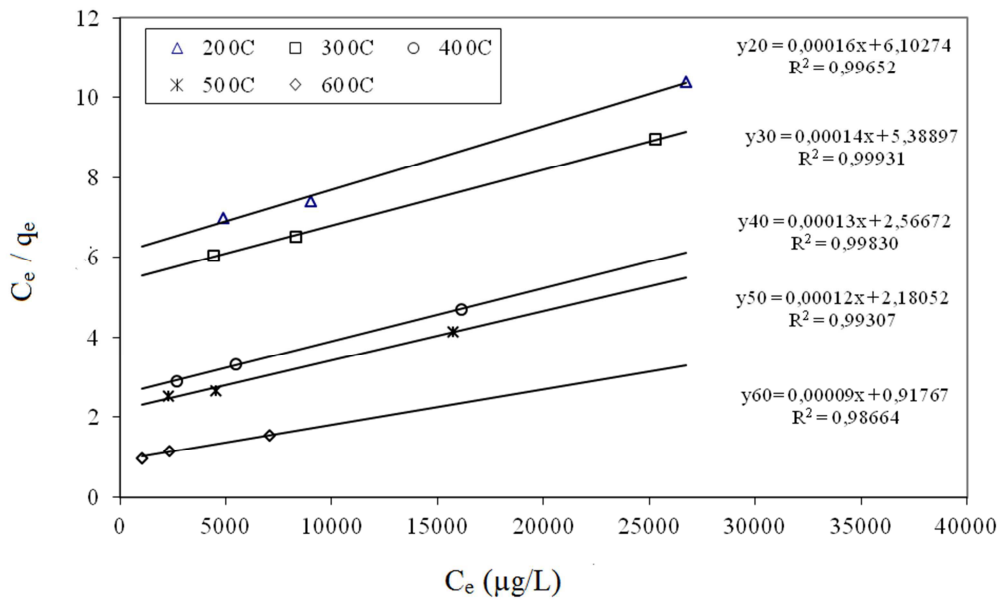
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (5.9)$$

Bu denklemlerde; q_e : Adsorpsiyon kapasitesi ($\mu\text{g/g}$); C_e : Rh(III) iyonlarının denge konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$); q_{\max} : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ($\mu\text{g/g}$); K_L : Langmuir adsorpsiyon sabiti olarak alınmıştır.

Poli(1,8-DAN) polimeri kullanılarak yapılan Rh(III) iyonlarına ait adsorpsiyon çalışmasının adsorpsiyon kapasitesini Langmuir izotermi kullanılarak hesaplamak için 1 g poli(1,8-DAN) polimeri kullanılarak 100 mL 45 mg/L konsantrasyonunda Rh(III) iyonu içeren çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltinin asitliği 2 M HCl konsantrasyonu olarak ayarlanmış ve 72 saat sonundaki analiz sonuçlarına göre C_e ve q_e değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Tablo 5.5'de verilmiş olup bu değerlere göre çizilen Langmuir izotermi de Şekil 5.12'de gösterilmiştir.

Tablo 5.5. Farklı sıcaklıklarda hesaplanan C_e/q_e değerleri

Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	C_0 ($\mu\text{g/L}$)	C_e ($\mu\text{g/L}$)	q_e ($\mu\text{g/L}$)	C_e/q_e
20	11870	4880	699,0	6,98
	21084	8983	1210,1	7,42
	52439	26732	2570,7	10,40
30	11732	4423	730,9	6,05
	21104	8327	1277,7	6,52
	53515	25300	2821,5	8,97
40	12042	2697	934,5	2,89
	21825	5448	1637,7	3,33
	50424	16110	3431,4	4,69
50	11331	2287	904,4	2,53
	21583	4529	1705,4	2,66
	53782	15748	3803,4	4,14
60	11443	1020	1042,3	0,98
	22283	2315	1996,8	1,16
	52913	7077	4583,6	1,54



Şekil 5.12. Langmuir adsorpsiyon izotermi (1 g reçine; 2 M HCl; 100 mL, 45 mg/L Rh(III) çözeltisi)

Her bir sıcaklık için elde edilen doğrunun doğru denkleminde, doğrunun eğimi kullanılarak çalışılan her bir sıcaklıkta Rh(III) iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q_{max}) hesaplanmıştır. Langmuir izotermelerinden elde edilen R^2 , K_L ve q_{max} değerleri Tablo 5.6'da verilmiştir.

Tablo 5.6. Farklı sıcaklıklarda Langmuir izoterm sabitleri

Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	R^2	K_L	$q_{\text{max}}(\mu\text{g/g})$
20	0,99652	$2,62 \cdot 10^{-5}$	6250
30	0,99931	$2,59 \cdot 10^{-5}$	7143
40	0,99830	$4,89 \cdot 10^{-5}$	7962
50	0,99307	$5,50 \cdot 10^{-5}$	8333
60	0,98664	$9,80 \cdot 10^{-5}$	11111

Tek tabakada oluşan heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge konumunu tam olarak açıklayamaz. Bu nedenle boyutsuz bir dağılma sabiti olan R_L dağılma sabiti (Denklemler 5.10) hesaplanır ve bu değer 0 ile 1 arasında bir değer olması adsorpsiyonun elverişlilik durumunu belirtir. $R_L = 1$ lineer adsorpsiyonu, $R_L > 1$ elverişli olmayan adsorpsiyonu, $R_L = 0$ olduğunda ise adsorpsiyonun tersinmez olduğunu gösterir.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (5.10)$$

Eşitlik 5.9 vasıtasıyla hesaplanan K_L değerleri kullanılarak eşitlik 5.10 ile R_L değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.7’de verilmiştir. Elde edilen R_L değerlerinin $0 < R_L < 1$ aralığında olması poli(1,8-DAN) polimeri ile Rh(III) adsorpsiyonunun elverişli olduğu bulunmuştur.

Tablo 5.7.Langmuir izoterminden hesaplanan K_L ve R_L değerleri

Sıcaklık($^{\circ}$ C)	K_L	C_0	R_L
20	$2,62.10^{-5}$	21084	0,6440
30	$2,59.10^{-5}$	21104	0,6458
40	$4,89.10^{-5}$	21825	0,4835
50	$5,50.10^{-5}$	21583	0,4570
60	$9,80.10^{-5}$	22283	0,3139

5.7.2. Freundlich izotermi

Freundlich’e göre bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir ve farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir. Freundlich izotermi (5.11) denklemi ile gösterilebilir.

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (5.11)$$

Burada; C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu(μ g/L), q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (μ g/g), K_F : Adsorpsiyon kapasitesi (Deneysel olarak hesaplanır) (L/g), n : Adsorpsiyon yoğunluğudur olarak alınmıştır. Freundlich denkleminin doğrusal hale getirilmiş şekli (5.12) denklemi ile gösterilebilir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5.12)$$

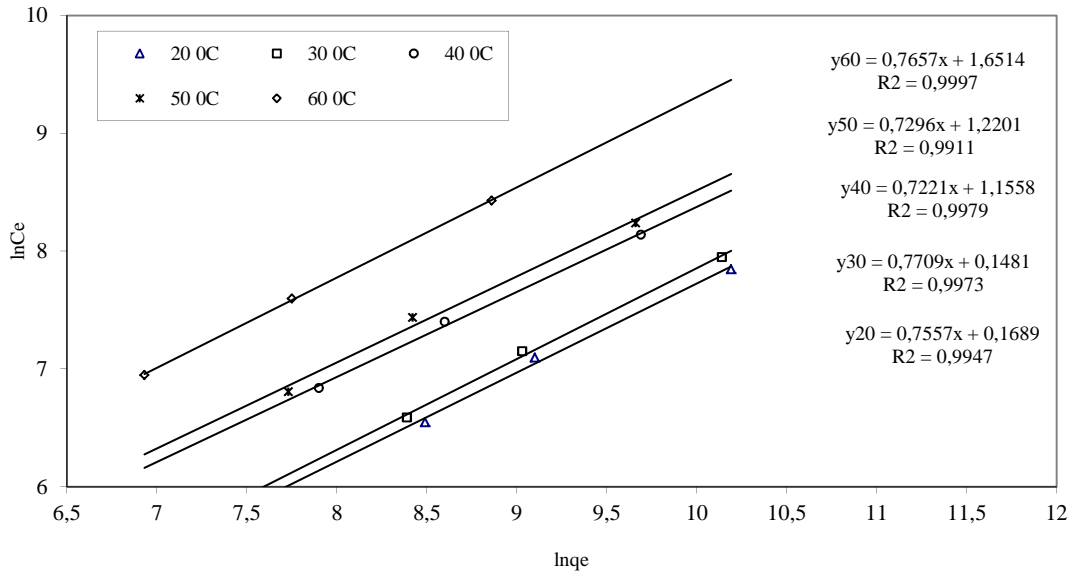
Adsorpsiyon olayı Freundlich izotermine uyuyorsa $\ln q_e$ ile $\ln C_e$ arasında çizilen grafik, bir doğru verir. Bu doğrunun ordinatı kestiği noktanın değerinden K_F , doğrunun eğiminden ise n sabiti hesaplanır.

Burada; q_e : Adsorpsiyon kapasitesi, C_e : Rh(III) iyonlarının denge konsantrasyonu, n : Freundlich sabiti, K_F : Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan bileşene bağlı, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti (adsorplayıcının adsorplama yeteneği) olarak alınmıştır [76-78,142]. Farklı sıcaklık ve farklı başlangıç konsantrasyonları ile yapılan adsorpsiyon verileri Freundlich izotermi için hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.8 ve Şekil 5.13’de verilmiştir.

Tablo 5.8. Farklı sıcaklıklarda hesaplanan $\ln q_e$ değerleri

Sıcaklık ($^{\circ}$ C)	$C_o(\mu\text{g/L})$	$C_e (\mu\text{g/L})$	$\ln C_e$	$\ln q_e$
20	11870	4880	8,49	6,55
	21084	8983	9,10	7,10
	52439	26732	10,19	7,85
30	11732	4423	8,39	6,59
	21104	8327	9,03	7,15
	53515	25300	10,14	7,95
40	12042	2697	7,90	6,84
	21825	5448	8,60	7,40
	50424	16110	9,69	8,14
50	11331	2287	7,73	6,81
	21583	4529	8,42	7,44
	53782	15748	9,66	8,24
60	11443	1020	6,93	6,95
	22283	2315	7,75	7,60
	52913	7077	8,86	8,43

Elde edilen sonuçlara göre, Langmuir ve Freundlich izotermi regresyon katsayıları (R^2) değerleri birlikte değerlendirildiğinde; Bu değerlerin birbirine yakın çıktığı ve Freundlich izotermine daha çok uyduğu söylenebilir. Bu durum, adsorpsiyon yüzeyinde heterojen bağlayıcı grupların olduğunu (NH_2 ve $-\text{NH}-$; primer ve sekonder aminler) ve Langmuir izotermine göre tek tabaka adsorpsiyon meydana geldiği kabul edilebilir.



Şekil 5.13. Freundlich adsorpsiyon izotermi (1 g reçine; 2 M HCl; 100 mL, 45 mg/L Rh(III) çözeltisi)

Tablo 5.9. Farklı sıcaklıklarda Langmuir ve Freundlich regresyon sabitleri

Sıcaklık (°C)	R ²	
	Langmuir	Freundlich
20	0,9965	0,9997
30	0,9993	0,9911
40	0,9983	0,9979
50	0,9930	0,9973
60	0,9866	0,9947
Ortalama	0,9947	0,9961

5.8. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır [8].

5.8.1. Psödo-birinci-mertebe hız kinetiği

Psödo-birinci-mertebe hız kinetik denklemi (5.13) denklemi ile ifade edilebilir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (5.13)$$

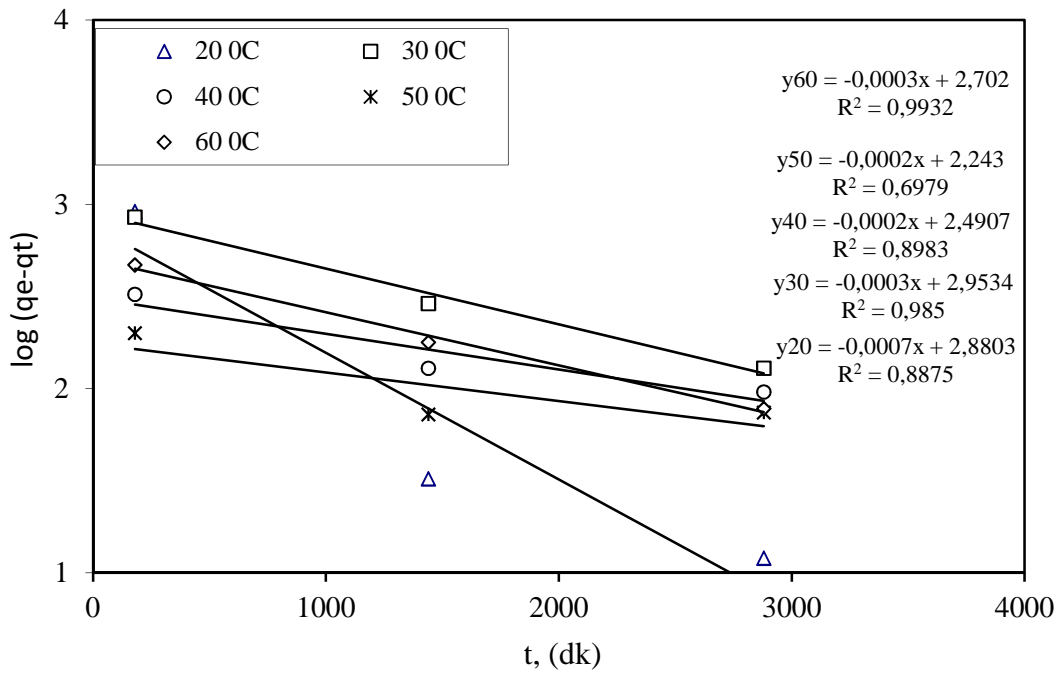
Burada; q_e ve q_t : t sürede dengede adsorbent üzerinde adsorplanan Rh(III) miktarları ($\mu\text{g/g}$), t: süre, k_1 : birinci dereceden adsorpsiyon oranı sabiti (1/dakika) olarak alınmıştır [81,143]. Farklı sıcaklık ve adsorpsiyon sürelerine göre yapılan adsorpsiyon verileri psödo-birinci-mertebe hız kinetik denklemi için hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.10, 11 ve 12’de, ve Şekil 5.14’de verilmiştir.

Tablo 5.10. Farklı sürelerdeki q_t ve q_e değerleri

Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	0	180 dk	1440 dk	2880 dk	4320 dk
	q_t ($\mu\text{g/g}$)				q_e ($\mu\text{g/g}$)
20	0	302,1	1177,6	1198,0	1210,1
30	0	436,3	989,8	1147,6	1277,7
40	0	1314,4	1510,2	1542,4	1637,7
50	0	1505,4	1633,7	1632,1	1705,4
60	0	1531,8	1818	1920	1996,8

Tablo 5.11. Farklı sürelerdeki $\log(q_e - q_t)$ değerleri

Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	0	180 dk	1440 dk	2880 dk
	$\log(q_e - q_t)$			
20	3,08	2,96	1,51	1,08
30	3,11	2,93	2,46	2,11
40	3,21	2,51	2,11	1,98
50	3,23	2,30	1,86	1,87
60	3,30	2,67	2,25	1,89



Şekil 5.14. Birinci-mertebe kinetik grafikleri

Tablo 5.12. Birinci mertebe hız kinetiğinde yapılan hesaplamalar

Sıcaklık (°C)	$k_1/2,303$	k_1	$\log q_e$	q_e	R^2
20	0,0007	0,001612	2,8803	759,1	0,8875
30	0,0003	0,000691	2,9534	898,3	0,9850
40	0,0002	0,000461	2,4907	309,5	0,8983
50	0,0002	0,000461	2,243	175,0	0,6979
60	0,0003	0,000691	2,702	175,0	0,9932

5.8.2. Psödo-ikinci-mertebe hız kinetiği

Psödo-ikinci-mertebe hız kinetik denklemi ise (5.14) denklemi ile ifade edilebilir.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5.14)$$

Burada; k_2 : İkinci derece adsorpsiyon oranı sabiti (g/ μ g.dakika), q_e : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (μ g/g), q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (μ g/g) olarak alınmıştır [20]. Farklı sıcaklık ve

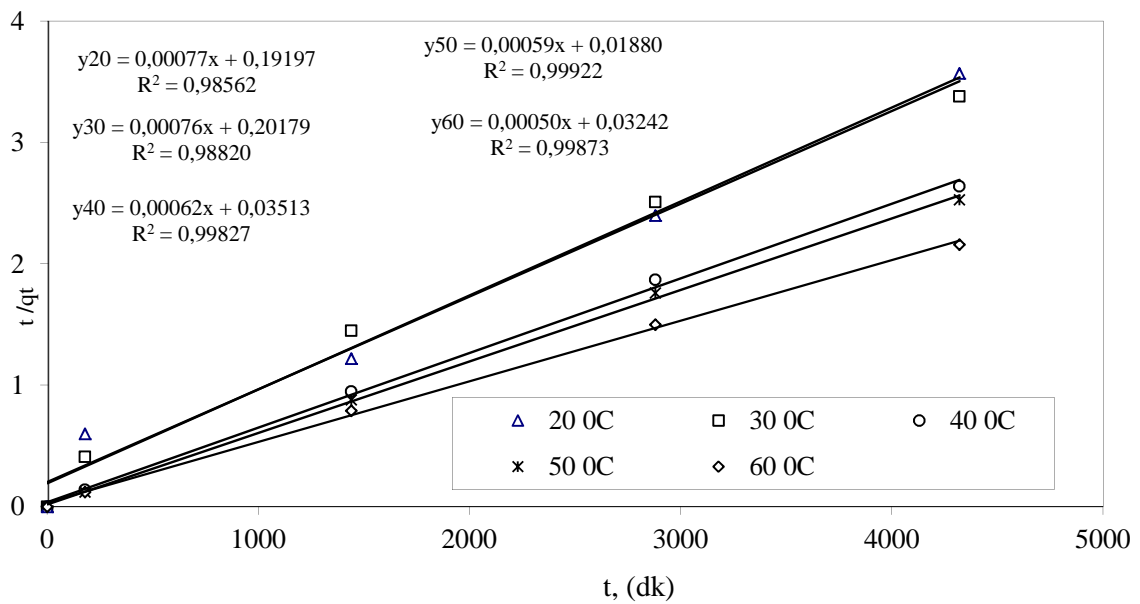
adsorpsiyon sürelerine göre yapılan adsorpsiyon verileri psödo-ikinci-mertebe hız kinetik denklemi için hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.13 ve 14'de, ve Şekil 5.15'de verilmiştir.

Tablo 5.13. Farklı sürelerdeki t/qt değerleri

Sıcaklık (°C)	0 dk	180 dk	1440 dk	2880 dk	4320 dk
	t/qt				
20	0	0,60	1,22	2,40	3,57
30	0	0,41	1,45	2,51	3,38
40	0	0,14	0,95	1,87	2,64
50	0	0,12	0,88	1,76	2,53
60	0	0,12	0,79	1,50	2,16

Tablo 5.14. Psödo-ikinci-mertebe hız kinetiğinde yapılan hesaplamalar

Sıcaklık (°C)	$1/k_2 \cdot q_e^2$	k_2	$1/q_e$	q_e	R^2
20	0,19197	$3,0885 \cdot 10^{-6}$	0,00077	1298,7	0,98562
30	0,20179	$2,8624 \cdot 10^{-6}$	0,00076	1315,79	0,9882
40	0,0513	$7,4932 \cdot 10^{-6}$	0,00062	1612,9	0,99827
50	0,0188	$1,8516 \cdot 10^{-5}$	0,00059	1694,92	0,99922
60	0,03242	$7,7113 \cdot 10^{-6}$	0,0005	2000	0,99873



Şekil 5.15. İkinci-mertebe kinetik grafikleri

Adsorpsiyon kinetiği hesaplamalarına göre, birinci mertebe hız kinetiğinde hesaplanan regradasyon katsayıları (R^2) daha düşük ve psödo-ikinci-mertebe hız kinetiğindeki regradasyon katsayıları daha yüksek çıkmıştır. Psödo-ikinci-mertebe hız kinetiğindeki regradasyon katsayıları daha yüksek olduğundan dolayı adsorpsiyon psödo-ikinci-mertebe hız kinetiğine uygun olduğu görülmüştür.

5.9. Termodinamik Hesaplamalar

Deneysel verilerden elde edilen sonuçlar değerlendirilmiş ve ΔG , ΔH , ΔS hesaplanmıştır. Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun spontane olması (kendiliğinden olabilme) için $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ denkleminde ΔG değerinin negatif olması gerekir [145].

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (5.15)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.16)$$

Burada; K_c : Adsorpsiyon için dağılım katsayısı, R : Evrensel gaz sabiti (8,314 mol/J.K), T : Mutlak sıcaklık (K), ΔG : Serbest enerji değişimi (kJ/mol), ΔH : Entalpi değişimi (kJ/mol), ΔS : Entropi değişimi (kJ/mol K) olarak alınmıştır [146,147].

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (5.17)$$

Burada; C_a : Adsorbent üzerindeki denge konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$), C_e : Çözeltideki denge konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$) olarak alınmıştır.

$\Delta G = -RT \ln K_c$ denklemini kullanarak ΔG değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.15'de, ΔG 'ye karşı $T(\text{K})$ değerleri grafik çizilmiş ve Şekil 5.16'da verilmiştir.

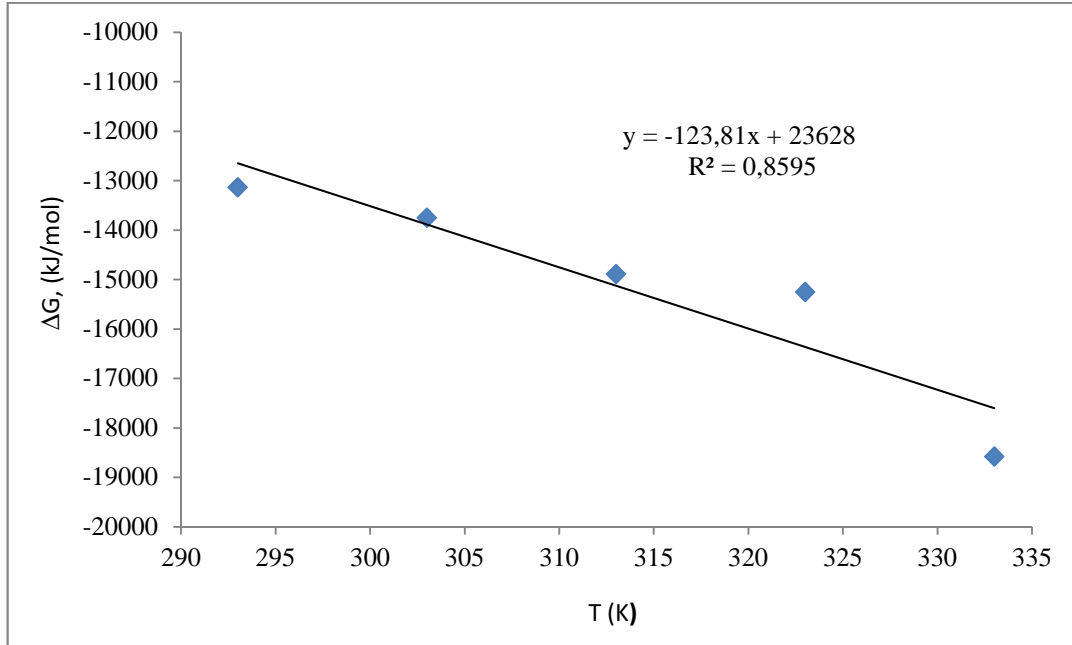
Tablo 5.15. Farklı sıcaklıklarda ΔG değerleri

t ($^{\circ}\text{C}$)	T (K)	K_c	$\Delta G(\text{J/mol})$
20	293	$2,62 \cdot 10^{-5}$	-13139,8
30	303	$2,59 \cdot 10^{-5}$	-13753,2
40	313	$4,89 \cdot 10^{-5}$	-14891,2
50	323	$5,50 \cdot 10^{-5}$	-15252,9
60	333	$9,80 \cdot 10^{-5}$	-18580,2

Elde edilen ΔG -T grafiğindeki doğrunun doğru denklemi $y = -123,81x + 23628$ ve regrasyon katsayısı $R^2=0,8595$ olarak hesaplanmıştır. Doğrunun eğiminden yola çıkarak $\Delta S = 123,81 \text{ J/mol.K}$, doğrunun ordinatı kestiği nokta olan $\Delta H = 23628 \text{ J/mol}$ olarak bulunmuştur. Artan sıcaklıkla birlikte negatif değerlikli ΔG değerinin azalışı adsorpsiyon prosesinin yüksek sıcaklıklarda daha elverişli gerçekleştiğini gösterir. Denklemden yola çıkarak hesaplanan ΔH değerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik bir proses olduğunu gösterir. Pozitif ΔS değeri adsorpsiyon sonrasında entropinin arttığını göstermektedir.

Tablo 5.16. Farklı sıcaklıklardaki k_2 hız sabitleri

Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	k_2	$\ln k_2$	$1/T$
30	$1,49286 \cdot 10^{-6}$	-13,4148	0,003300
40	$5,12852 \cdot 10^{-6}$	-12,1807	0,003195
50	$9,34036 \cdot 10^{-6}$	-11,5812	0,003096
60	$1,96831 \cdot 10^{-5}$	-10,8358	0,003003



Şekil 5.16. ΔG- T grafiği

Deneysel verilerden elde edilen sonuçlar değerlendirilerek E_a ve $\ln A$ hesaplanmıştır. Psödo-ikinci-mertebe reaksiyon kinetiğine daha uygun olduğundan her sıcaklıktaki ortalama k_2 hız sabitleri dikkate alınarak (Tablo 5.16) adsorpsiyon aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi hesaplamak için Arrhenius denklemi (denklem (5.18)) kullanılmıştır.

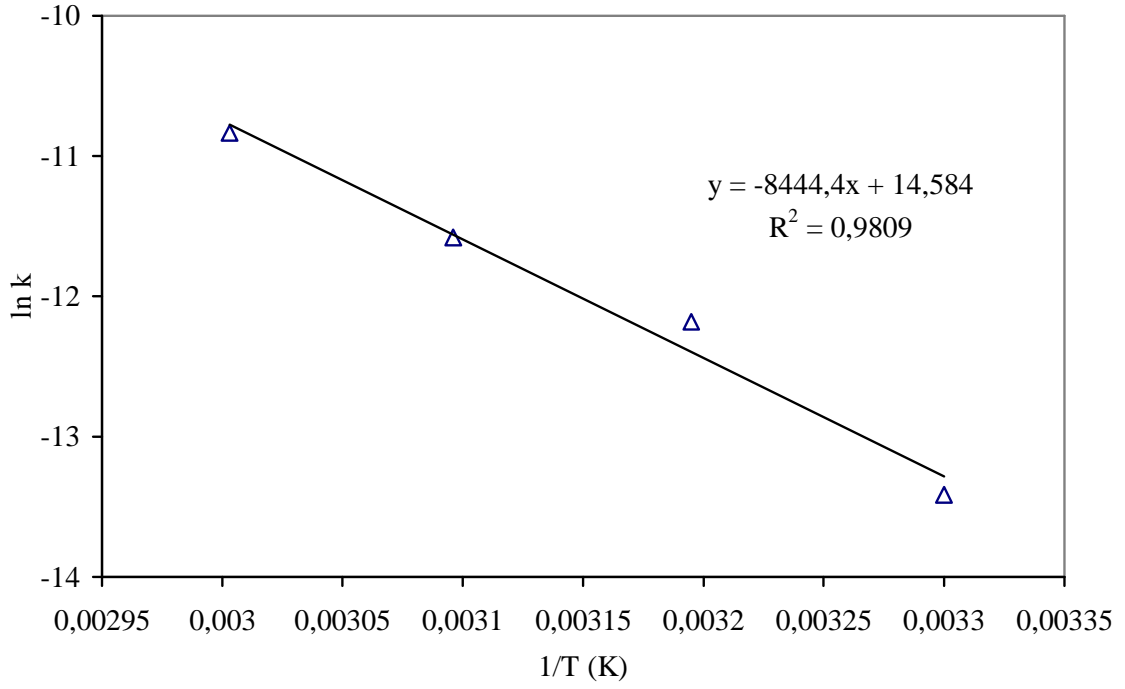
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5.18)$$

Burada; k : Reaksiyon hız sabiti, A : Arrhenius sabiti, E_a : Aktivasyon enerjisi (J/mol), R : Gaz sabiti (8,314 J/mol.K) ve T : Sıcaklık (K) olarak alınmıştır.

Farklı sıcaklıklardaki k_2 değerlerinden $\ln k_2$ ve $1/T$ değerleri hesaplanmış ve elde edilen değerler kullanılarak $\ln k - 1/T$ grafiği çizilmiş ve Şekil 5.17 'de verilmiştir.

Elde edilen doğrunun doğru denklemi $y = -8444,4x + 14,584$ ve regrasyon katsayısı $R^2=0,9809$ olarak hesaplanmıştır. Doğrunun eğiminden yola çıkarak $-E_a/R = -8444,4$ ve $E_a = (8,314 \text{ J/mol}).(-8444,4) = 70206,74 \text{ Joule/mol} = 70,21 \text{ kJ/mol}$ olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi değeri yüksek olduğundan kimyasal

sorpsiyon olduğunu göstermektedir. Ayrıca Arrhenius denkleminde yola çıkarak doğrunun ordinatı kestiği nokta olan $\ln A = 14,584$ olarak bulunmuştur.



Şekil 5.17. $\ln k - 1/T$ grafiği

BÖLÜM 6. SONUÇLAR

Bu çalışmada poli(1,8-DAN) polimeri sentezlenmiş ve elde edilen polimer ile rodyum iyonlarını içeren çözeltilerden rodyum iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen önemli sonuçlar aşağıda sırasıyla özetlenmektedir.

Rh(III)-1,8-DAN komplekslerinin oluşumunun UV-görünür bölge spektroskopisi ile incelendiğinde, 470 ve 750 nm’de maksimum absorpsiyon gösterdiği bulunmuştur. 470 nm’deki absorpsiyon n elektronlarının geçişi ve 750 nm’deki d elektronlarının geçişi olarak tahmin edilmiştir. Aynı zamanda Rh(III) iyonları ile 1,8-DAN molekülü arasında koordinatif kovalent bağlanma ile bir koordinasyon kompleksi oluştuğu bulunmuştur.

Sentezlenen poli(1,8-DAN) polimerinin termal analizi sonuçlarına göre polimerin 400 °C’ye kadar kararlı olduğu, bu sıcaklığa kadar erime veya camsı geçiş olmadığı gözlemlenmiştir. Bu polimerin yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon çalışmalarına uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Poli(1,8-DAN) polimerinin bağ yapılarını belirlemek için FTIR spektrumları alınmıştır. FTIR spektrumlarına göre polimerin bağlanma yapısında primer amin ve benzen halkaları arasında bağlanma olduğu ve sekonder amin oluştuğu bulunmuştur. FTIR spektrumunda primer amin yapısına sahip (>NH₂) gruplarının kısmen kaldığı tespit edilmiştir. Bu da adsorpsiyon için daha uygun olacağı düşünülmüştür. Yine FTIR spektrumlarına göre Rh(III) adsorpsiyonunda kompleks oluşumunun da olduğunu göstermiştir (koordinatif kovalent bağlanma).

Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında başlangıç pH’sının etkisi incelenmiş ve optimum çalışma şartları 2 M HCl olarak belirlenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre 2

M HCl asitliği ile 0,1 M HCl asitliği arasında çalışılabileceği bulunmuştur. Ayrıca analiz sonuçlarına bakıldığında, 2 M HCl konsantrasyonunda iyonik, pH = 4 de ise şelat etkileşiminin etkili olduğu kabul edilebilir.

Poli(1,8-DAN) polimerinin Rh(III) iyon adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi uygulanmıştır. Elde edilen verilere göre yapılan adsorpsiyon çalışmasının Freundlich adsorpsiyon izotermine daha uygun olduğu bulunmuştur. Langmuir izoterminden polimerin Rh³⁺ adsorpsiyon kapasitesi 11,11 mg Rh³⁺/g polimer olarak hesaplanmıştır.

Poli(1,8-DAN) polimerinin Rh(III) iyonları adsorpsiyonunda sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmada sıcaklık artışı ile birlikte adsorpsiyon kapasitesinde artış görülmüştür. Bu da adsorpsiyonun endotermik bir reaksiyon olduğunu göstermiştir.

Rh(III) adsorpsiyonunun kinetik hesaplamalarına göre, psödo-ikinci-mertebe kinetik modeline uygun olduğu bulunmuştur.

Yapılan termodinamik hesaplamalara göre, 20, 30, 40, 50 ve 60 ⁰C sıcaklıkları için Gibbs serbest enerji değişimlerini (ΔG) sırasıyla -13139,8; -13753,2; -14891,2; -15252,9 ve -18580,2 J/mol olarak elde edilmiştir. Negatif değerlikli ΔG değerleri adsorpsiyon prosesinin yüksek sıcaklıklarda spontane (kendiliğinden gerçekleşen) ve elverişli gerçekleştiğini göstermektedir. Entropi değerimi (ΔS) = 123,81 J/mol.K ve entalpi değerimi (ΔH) 23628 J/mol olarak bulunmuştur. Hesaplanan ΔH değerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik bir proses olduğunu göstermektedir. Arrhenius denklemine göre adsorpsiyon aktivasyon enerjisi (E_a) 70,21 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi değerini yüksek olduğundan kimyasal sorpsiyon olduğunu göstermektedir.

Adsorpsiyon mekanizması olarak iyonik etkileşim ve kompleks oluşumunun her ikisi de etkili olduğu kabul edilebilir. 2 M HCl'de iyonik etkileşimin ve pH = 4'de kompleksleşmenin (koordinatif kovalent bağlanma) daha etkin olduğu söylenbilir.

Poli(1,8-DAN) polimeri elektriksel iletken bir polimerdir. Yapılan elektrik iletkenlik ölçümlerine göre Rh(III) iyonlarının adsorpsiyonu poli(1,8-DAN) polimerinin elektrik iletkenliğini azalttığı bulunmuştur. Rh(III) iyonları ile N atomları üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri arasındaki koordinasyonun elektrik iletkenliğini azalttığını göstermektedir.

BÖLÜM 7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada poli(1,8-DAN) şelat polimeri sentezlenmiş ve elde edilen poli(1,8-DAN) polimeri ile rodyum adsorpsiyonunun denge, kinetik ve termodinamiği çalışılmıştır.

Rodyum iyonlarının adsorpsiyonuna asitlik-bazlık etkisinin incelendiği çalışmalardan rodyum adsorpsiyonu için yüksek asitlik gerektiği bulunmuş ve optimum asitlik olarak da 2 M HCl konsantrasyonlarının uygun olduğu görülmüştür. Benzer şekilde diğer platin grubu metallerinin birlikte ve ayrı ayrı adsorpsiyonu çalışmaları yapılabilir. Rodyum iyonlarının diğer iyonların yanında seçimli olarak adsorpsiyonuna imkan verebilir. Ayrıca bu şekilde rodyum baskılı (imprinted) bir polimer de üretilerek çalışmalar genişletilebilir. Poli(1,8-DAN) polimeri ile katalitik konvertörlerin içindeki platin grubu metallerinin (PGM) lerin seçimli olarak geri kazanımı çalışması yapılabilir.

Yapılacak yeni çalışmalarda poli(1,8-DAN) polimerinin farklı polimerleşme özellikleri, kararlılığı ve fiziksel özellikleri geniş bir şekilde incelenebilir.

Yapılacak yeni çalışmalarda rodyumun poli(1,8-DAN) polimeri ile adsorpsiyonundan sonra rodyumun geri kazanım çalışmaları düşünülebilir. Ayrıca rodyumun diğer iyonlar varlığında seçimli olarak adsorpsiyonu araştırılabilir.

Poli(1,8-DAN) polimerinin sentezi sırasında ortama ilave edilecek rodyum iyonları poli(1,8-DAN) polimerinin iletkenliğini düşürmüştür. Rodyum adsorplanmış poli(1,8-DAN) polimeri katalizör olarak kullanılarak bazı organik reaksiyonların sentez çalışmaları incelenebilir. Ayrıca bu şekilde rodyum baskılı (imprinted) bir polimeri elde edilerek katalizör olarak kullanılması ayrı bir çalışma ile incelenebilir.

Rodyum adsorplanmış ve adsorplanmamış polimerlerin FTIR spektrumlarındaki piklerin farklılığı koordine kovalent bağ oluşumunu, dolayısıyla adsorpsiyonda kompleks oluşumunun varlığını göstermiştir. Farklı asitliklerdeki adsorpsiyon sonrasında yapılabilecek FTIR çalışması ile şelat etkileşimi ayrı bir şekilde incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] GOTO, M., KASAINI, H., FURUSAKI, S., Selective separation of Pd(II), Rh(III), and Ru(III) ions from a mixed chloride solution using activated carbon pellets. *Separ. Sci. Technol.* 9(35):1307–1327, 2000.
- [2] GOTO, M., KASAINI, H. FURUSAKI, S., Adsorption performance of activated carbon pellets immobilized with organophosphorus extractants and an amine: A case study for the separation of Pt(IV), Pd(II), and Rh(III) ions in chloride media. *Separ. Sci. Technol.* 13(36):2845–2861, 2001.
- [3] MURAKAMI, Y., HIRAIWA, K., SASAKI, Y., FUJIWARA, I., TAGASHIRA, S., Surfactant gel adsorption of platinum (II),(IV) and palladium (II) as chloro-complexes and kinetic separation of palladium from platinum using EDTA, *Anal. Sci.* 23(9):1147-1149, 2007.
- [4] SANCHEZ, J. M., HIDALGO, M., SALVADO, V., The selective adsorption of gold (III) and palladium (II) on new phosphine sulphide-type chelating polymers bearing different spacer arms - equilibrium and kinetic characterisation. *React. Funct. Polym.* 45:283–291, 2001.
- [5] INOUE, K., ALAM, M. S., YOSHIZUKA, K., Ion exchange / adsorption of rhodium (III) from chloride media on some anion exchangers. *Hydrometallurgy.* 49:213–227, 1998.
- [6] SHEN, S., PAN, T., LIU, X., YUAN, L., ZHANG, Y., WANG, J., GUO, Z., Adsorption of Pd(II) complexes from chloride solutions obtained by leaching chlorinated spent automotive catalysts on ion exchange resin Diaion WA21J, *J. Colloid Interf. Sci.* 345(1):12-18, 2010.
- [7] AL-BAZI, S.J., CHOW, A., Extraction of rhodium and iridium with polyurethane foam. *Anal. Chem.* 53:1073-1076, 1981.
- [8] ALAM, M.S., INOUE, K., YOSHIZUKA, K., Ion exchange/adsorption of rhodium (III) from chloride media on some anion exchangers. *Hydrometallurgy.* 49:213-227, 1998.
- [9] KRAMER, J., SCHOLTEN, A., DRIESSEN, W.L., REEDIJK, J., The recovery of a rhodium-containing catalyst by various new silica-based amine ion exchangers. *Eur. J. Inorg. Chem.* 6:1488-1494, 2002.

- [10] XIJUN, C., YANFENG, L., XINGYIN, L., GUANGYAO, Z., ZHIXING, S., JENCHENG, G., Synthesis of macroporous poly (vinyldiethylenetriamine) chelating resin and the enrichment—separation of rhodium and iridium. *Anal. Chem. Acta.* 245:13-20, 1991.
- [11] BAE, J.A., SONG, K.C., JEON, J.K., KO, Y.S., PARK, Y.K., YIM, J.H., Effect of pore structure of amine-functionalized mesoporous silica - supported rhodium catalysts on 1-octene hydroformylation. *Micropor. Mesopor. Mat.* 123:289-297, 2009.
- [12] MORISADA, S., RIN, T., OGATA, T., KIM, Y.H., NAKANO, Y., Adsorption recovery of rhodium (III) in acidic chloride solutions by amine -modified tannin gel. *J. Appl. Polym. Sci.* 126(2):34-38, 2012.
- [13] YOUSIF, A.M., NISHIOKA, M., WAKUI, Y., SUZUKI, T.M., Rapid adsorption of Rh (III) by polyamine-functionalized cellulose fiber combined with microwave irradiation. *Chem. Lett.* 39:1317-1318, 2010.
- [14] PANAHI, H.A., KALAL, H.S., MONIRI, E., NEZHATI, M.N., MENDERJANI, M.T., KELAHRODI, S. R., MAHMOUDI, F., Amberlite XAD-4 functionalized with m-phenyldiamine: synthesis, characterization and applications as extractant for preconcentration and determination of rhodium (III) in water samples by inductive couple plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). *Microchem. J.* 93:49-54, 2009.
- [15] KILIAN, K., PYRZYNSKA, K., Affinity of some metal ions towards 1, 8-diaminonaphthalene conductive polymer. *React. Funct. Polym.* 68:974-980, 2008.
- [16] XINGUI, H.M.L., SHENGXIAN, L., The synthesis of polydiaminonaphthalene and its highly reactive adsorption for heavy metal ions. *Prog. Chem.* 17(2):299-309, 2005.
- [17] LI, X.G., HUANG, M.R., LI, S.X., Facile synthesis of poly (1,8-diaminonaphthalene) microparticles with a very high silver-ion adsorbability by a chemical oxidative polymerization. *Acta Mater.* 52: 5363-5374, 2004.
- [18] LI, X.G., LIU, R., HUANG, M.R., Facile synthesis and highly reactive silver ion adsorption of novel microparticles of sulfodiphenylamine and diaminonaphthalene copolymers. *Chem. Mater.* 17:5411-5419, 2005.
- [19] LEE, J. W., PARK, D. S., SHIM, Y. B., PARK, S. M., Electrochemical characterization of poly(1,8-diaminonaphthalene): A functionalized polymer. *J. Electrochem. Soc.* 139(12):3507-3514, 1992.

- [20] PALYS, B.J., BUKOWSKA, J., JACKOWSKA, K., SERS of 1,8-diaminonaphthalene on gold, silver and copper electrodes polymerisation and complexes formed with the electrode material. *J. Electroanal. Chem.* 428:19-24, 1997.
- [21] <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Rh/hist.html>, Erişim Tarihi: 10.08.2013
- [22] <http://www.chemistryexplained.com/elements>, Erişim Tarihi: 04.09.2013.
- [23] <http://www.taxfreegold.co.uk/preciousmetalpricesindx.html>, Erişim Tarihi: 21.10.2013
- [24] EMSLEY, J., *Nature's building blocks*, hardcover, First Edition, Oxford University Press, pp. 363, 2001.
- [25] <http://www.periodic.lanl.gov/elements/45.html>, Erişim Tarihi: 13.08.2013.
- [26] <http://www.kitco.com/charts/rhodium.html>, Erişim Tarihi: 21.10.2013.
- [27] STRASCHRIL, H.K., COHN, J.G., *Platinum group metals, Alloys and Compounds*, ECT 2nd Edition, pp. 861-878, 1980.
- [28] COTTON, F.A., WILKINSON, G., *Advanced inorganic chemistry: a comprehensive text*, John Wiley and Sons, New York, 1980.
- [29] GÜVEN, A., *Atık rodyum kaplama çözeltilerinden rodyum geri kazanımı*, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2002.
- [30] RAO, C.R.M., REDDI, G.S., *Platinum Group Metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination*, *Trends in Analytical Chemistry*, pp. 565-585, 2000.
- [31] CLARK, L.G., *The encyclopedia of chemistry*, Reinhold, New York, pp. 835, 1957.
- [32] BENGUEREL, E., DEMOPOULUS, G.P., HARIS, G.B., *Speciation and separation of rhodium (III) from chloride solutions: a critical review*, *Hydrometallurgy*, 135-152, 1996.
- [33] HILLARD, H.E., *Platinum group metals in (Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru) :metal prices in the united states through*, *United States Geological Survey*, 99-104, 1999.
- [34] GÜNDÜZ, T., *Koordinasyon kimyası*, Bilge Yayıncılık, Ankara, 1994.
- [35] HOLLEMAN, A.F., WILBERG, E., *Lehrbuch der anorganischen chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 1995.

- [36] REMY, H., ANDERSON, J.S., KLEINBERG, J., Treatise on inorganic chemistry, 2nd Edition, Walter de Gruyter, New York, 1956.
- [37] LATIMER, W.M., HILDEBRAND, J.H., Reference book of inorganic chemistry, John Wiley and Sons, New York, 1958.
- [38] SOLOMON, D.H., QIAO, G.G., CAULFIELD, M. J., Polymers based on phenols, Z. Ed. Rappoport, The Chemistry of Phenols, Chichester: John Wiley and Sons, 2003.
- [39] WOLFGANG, H., Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Phenolic Resins. Wiesbaden. Germany: Wiley VCH, 2004.
- [40] PIZZI, A., MEIKLEHAM, N., STEPHANOU, A., Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates. II. cellulose effect and application. J. Appl. Polym. Sci. 6(55):929–933, 2003.
- [41] PARAJULI, D., KAWAKITA, H., KAJIYAMA, K., OHTO, K., HARADA, H., INOUE, K. Recovery of gold from hydrochloric acid by using lemon peel gel. Separ. Sci. Technol. 43(9-10):2363-2374, 2008.
- [42] RENNER, H., SCHLAMP, G., KLEINWÄCHTER, I., DROST, E., LUSCHOW, H.M., TEWS, P., PANSTER, P., DIEHL, M., LANG, J., KREUZER, T., KNODLER, A., STARZ, K.A., DERMAN, K., ROTHAUT, J., DRIESELNANN, R., PETER, J., SCHIELE, R. Platinum Group Metals and Compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH and Co., 2002.
- [43] READ, M.C., GLASER, J., PERSSON, I., SANDSTROM, M., Rhodium(III) complexes with cyanide and sulfur-donor ligands: rhodium-103 nuclear magnetic resonance chemical shift correlations, J. Chem. Soc., Dalton Transactions, 1994(22):3203- 3335, 1994.
- [44] DEAN, J.A., Lange's handbook of chemistry, Fifteenth Edition Mcgraw-Hill, Inc. New York, 1999.
- [45] HINDI, K.M., PANZNER, M.J., TESSIER, C.A., CANNON, C.L., YOUNGS, W.J., The medicinal applications of imidazolium carbene-metal complexes. Chem. Rev. 109(8):3859-3884, 2009.
- [46] BALCERZAK, M., Analytical methods for the determination of platinum in biological and environmental materials a review, Analyst, 122(5):67-74, 1997.
- [47] RAO, C.R.M., REDDI, G.S., Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination, TrAC, 19(9):565-586, 2000.
- [48] McNAMARA, B., Rhodium, Platinum metals review, 44(2), 2000.

- [49] MORISSEY, R.J., Rhodium plating, plating and surface finishing, 1997.
- [50] YÖRÜKOĞULLARI, E., Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 1997.
- [51] DOĞAN, M., Sulu ortamda perlitin yüzey yükünün ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 2001.
- [52] ÇIRAKOĞLU, S., Zn⁺²'nin valeks tanin reçinesiyle adsorpsiyonu ve geri kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs, 2008.
- [53] BERKOM, A.R., BAYKUT, S., BERKEM, M.L, Fizikokimya, İstanbul, 1994.
- [54] GLASTON, S., LEWIS, D., Elements of physical chemistry, 2nd Edition, London, 1960.
- [55] GREGG, S.I., SING, K.S.W., Adsorption, surface area and porosity, Academic Press, England, 1967.
- [56] BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., The use of van der waals adsorption isotherms in determining the surface area of iron synthetic ammonia catalysts. J. Am. Chem. Soc. 57(9):1754-1755, 1935.
- [57] YURTSEVER, M., Değerli ve ağır metallerin adsorpsiyonu için valeks ve kebrako tanin reçinelerinin geliştirilmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mart, 2008.
- [58] [http://www.kimyaevi.org/adsorpsiyon/fiziksel adsorpsiyon](http://www.kimyaevi.org/adsorpsiyon/fiziksel_adsorpsiyon), Erişim Tarihi: 15.09.2013.
- [59] RUTHVEN, M.D., Principles of adsorption and adsorption processes, John Wiley and Sons, USA, 1984.
- [60] BARROW, G.M., Physical chemistry, McGraw-Hill Inc, Boston, 1996.
- [61] MAYERS, D., Surfaces, interfaces and colloids-principles and applications, Wiley-VCH, New York, 1999.
- [62] LEZZI, A., COBIANCO, S., Chelating resins supporting dithiocarbamate and methylthiourea groups in adsorption of heavy metals ions, J. Appl. Polym. Sci.54(889), 1994.

- [63] LIAN, N., CHANG, X., ZHENG, H., HE, Q., JIANG, N., SI, H., Preconcentration of trace metals with poly(acryl-benzoylamidrazone-acryl benzoylhydrazine) chelating fiber, *Solvent Extr. ion. Exc.* 24:(639-652), 2006.
- [64] SHIN, D.H., KO, Y.G., CHOI, S., KIM, W.N., synthesis and characteristics of novel chelate fiber containing amine and amidine groups, *polym. Adv. Technol.* 15:(459-466), 2004.
- [65] GÜL, R., Adsorplanan madde miktarı ile pH arasındaki ilişki, İTÜ 3. End. Kirlenme Semp., İstanbul, 1992.
- [66] SRIVASTAVA, S.K., TYAGI, R., PANT, N., Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer plants, *Water Res.* 23(9):1161-1165, 1989.
- [67] PANDROY, K.K., GÜR, P., R. SINGH, V. N., Copper (II) removal from Ag sol by fly ash, *Water Res.* 19(7):869-873, 1985.
- [68] COMANS, R.N.T., Adsorption, desorption and isotopic exchange of cadmium on illite: evidence for complete reversibility, *Water Res.* 21(12):1573-1576, 1987.
- [69] HARDALAÇ, D., KAYA, M., ALKAN, C., Bazı ağır metallerin aktifleştirilmiş bentonit tarafından adsorpsiyonu, *Türk Kimya Dergisi*, 19:36-40, 1995.
- [70] KAMIŞLI, F., PEKER, İ., Tunçbilek ve Afşin-Elbistan termik santrallerinin uçucu küllerinin incelenmesi, *Doğa-Türk Kimya Dergisi*, 16:30-37, 1992.
- [71] SARIKAYA, Y., *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, Ankara, 2000.
- [72] ATTARD, G., BARNES, C., *Surfaces*, Oxford Science Publications, Oxford, England, 1998.
- [73] DO, D.D., *Adsorption analysis equilibria and kinetics*, series on chemical engineering, department of chemical engineering University of Queensland, Imperial College Press, Australia 13-28, 1998.
- [74] RUBIN, A.J., MERCER, D.L., in adsorption of inorganic solid-liquid interfaces, M.A. Anderson and A.J. Rubin, Ann Arbor, (Eds), 295-348, 1981.
- [75] HOUSE, J.E., *Principles of chemical kinetics*, Wm. C. Brown Publishers, Dubuque, USA, 1997.
- [76] EADIE, G.S., On the evaluation of the constants V_m and K_M in enzyme reactions. *Science* . 116:688, 1952.

- [77] HOFSTEE, B. H. J., On the evaluation of the constants V_m and K_M in enzyme reactions. *Science* . 116:329-331, 1952.
- [78] SCATCHARD, G., The attractions of proteins for small molecules and ions. *Annals Of The New York Academy of Science*. 51:660-672, 1949.
- [79] ALTIN, O., ÖZBELGE, H.Ö., DOĞU, T., Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal–clay mineral interactions. *J. Colloid Interf. Sci.* 1:198-130-140, 1998.
- [80] McKAY, G., OTTERBURN, M.S., AGA, A.J., *Water Air Soil Poll.*, 24:307, 1985.
- [81] MATHEWS, A.P., WEBER, W.J., *Alche. Symp. Ser.* 73:91-98, 1976.
- [82] Can, M., Bulut, E., Örnek, A., Özacar, M., Synthesis and characterization of valonea tannin resin and its interaction with palladium (II), rhodium (III) chloro complexes, *Chem. Eng. J.* 221:146-158, 2013.
- [83] LAGERGREN, S., Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. handlingar.* 4(24):1-39, 1898.
- [84] HO, Y.S., McKAY, G., Pseudo-second order model for sorption processes. *Process. Biochem.* 5(34):451-465, 1999.
- [85] KUMAR, K.V., SIVANESAN, S., Comparison of linear and nonlinear method in estimating the sorption isotherm parameters for safranin onto activated carbon. *J. Hazard Mater.* 123:288-292, 2005.
- [86] HINZ, C., Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma.* 3-4, 99:225-243, 2001.
- [87] McKAY, G., HO, Y.S., PORTER, J.F., Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems. *Water Air Soil Poll.* 141:1-33, 2002.
- [88] FAINERMAN, V.B., MAKIEVSKI, A.V., MILLER, R., The analysis of dynamic surface tension of sodium alkyl sulphate solutions, based on asymptotic equations of adsorption kinetic theory. *Colloid Surfaces A: physicochemical and engineering aspects* 87(1):61-75, 1994.
- [89] CHEN, C., LI, X., ZHAO, D., TAN, X., WANG, X., Adsorption kinetic, thermodynamic and desorption studies of Th (IV) on oxidized multi-wall carbon nanotubes. *Colloid Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302(1):449-454, 2007.

- [90] HO, Y.S., Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. *Water Res.* 40:119–125, 2006.
- [91] KIRAN, I., İLHAN, S., CANER, N., İŞÇEN, C.F., YILDIZ, Z., Biosorption properties of dried neurospora crassa for the removal of burazol blue ed dye. *Desalination*, 249(1):273-278, 2009.
- [92] ÖNAL, Y., Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *J. Hazard. Mater.* 137(3):1719-1728, 2006.
- [93] AKAR, S.T., ÖZCAN, A.S., AKAR, T., ÖZCAN, A., KAYNAK, Z., Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste. *Desalination*, 249(2):757-761, 2009.
- [94] TAYLOR, A., THON, N., Kinetics of chemisorption. *J. Am.Chem Soc.* 74:4169–4173, 1952.
- [95] MYERS, A.L., Thermodynamics of adsorption in porous materials. *Alche J.* 48(1):145-160, 2002.
- [96] PARIDA, S.K., DASH, S., PATEL, S., MISHRA, B.K., Adsorption of organic molecules on silica surface. *Adv. Colloid. Interfac. Sci.* 121(1):77-110, 2006.
- [97] CHOWDHURY, S., MISHRA, R., SAHA, P., KUSHWAHA, P., Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination.* 7(47), 2010.
- [98] AL-GHOUTI, M., KHRAISHEH, M.A.M., Ahmad, M.N.M., Allen, S., Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study, *J. Colloid Interf. Sci.* 287:6-13, 2005.
- [99] THOMAS, W.J., CRITTENDEN B. Adsorption technology and design, Reed Educational and Professional Publishing, Oxford, England, 1998.
- [100] YU, F., WU, Y., MA, J., ZHANG, C., Adsorption of lead on multi-walled carbon nanotubes with different outer diameters and oxygen contents: Kinetics, isotherms and thermodynamics, *J. Environ. Sci.* 25(1):1, 2013.
- [101] SALİH, Y., Fizikokimya II, Konya, 1995.
- [102] CAMEL, V., Solid phase extraction of trace elements-review. *Spectrochim. Acta B.* 58(7):1177-1233, 2003.

- [103] GARG, B.S., SHARMA, R.K., BHOJAK, N., MITTAL, S., Chelating resins and their applications in the analysis of trace metal ions. *Microchem. J.* 61(2):94-114, 1999.
- [104] YİRİKOĞLU, H., Melamin-formaldehit-tiyoyüre (MFT) şelat oluşturuçu reçinesi ile çözeltilerden Ag(I) iyonunun kazanılması. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. Aralık, 2006.
- [105] KALIYAPPAN, T., KANAN, P., Co-ordination polymers, progressive. *Polymer Sci.* 25(3):343–370, 2000.
- [106] BILBA, D., BEJAN, D., TOFAN, L., Chelating sorbents in inorganic chemical analysis-review. *Croat. Chemica Acta.* 71(1):155-178, 1998.
- [107] YILMAZ, V., Amberlite XAD-1180/TAN şelat yapıcı reçinesi ile katı faz ekstraksiyonu sonrası bazı eser metallerin FAAS ile tayini. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. Kayseri, 2006.
- [108] ALTUN, T., Sulu çözeltilerden bazı ağır metal iyonlarının iyon-şelat değiştirici reçinelerle ayrılmasında kesikli-sürekli işlemler. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. Konya, 2001.
- [109] AYDIN, A., Melamin-formaldehit-tiyoyüre reçinesi ile çözeltilerden altın(III) kazanılması. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. Aralık, 2006.
- [110] BEAUVAIS, R.A., ALEXANDRATOS, S.D., Polymer-supported reagents for the selective complexation metal ions: an overview. *React. Funct. Polym.* 36(2):113-123, 1998.
- [111] CHASSARY, P., VINCET, T., MARCONA, J.S., MACASKIC, L.E., GUIBAL, E., Palladium and platinum recovery from bicomponent mixtures Using chitosan derivatives, *Hydrometallurgy* 76:31-147, 2005.
- [112] KURT, G., Yeni şelatlaştıracı reçinelerin sentezi, uygulama alanlarının araştırılması, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [113] KARAKAPLAN, M., Yeni tip oligomer schiff bazlarının ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. Adana, 2008.
- [114] GUPTA, V., MIURA, N., Electrochemically deposited polyaniline nanowire's network a high-performance electrode material for redox supercapacitor. *Electrochem. Solid St.* 8(12):630-632, 2005.

- [115] COŞKUN, K., Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle iletken polimerlerin sentezi ve membran uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
- [116] SAKURAI, H., RITONGA, M. T., SHIBATANI, H., and HIRAO, T. Synthesis and characterization of p-phenylene diamine derivatives bearing an electron-acceptor unit. *J. Org. Chem.* 70(7):2754-2762, 2005.
- [117] SAYED, W.M., SALEM, T.A. Repurification of polyaniline and studying its electrical conductivity, *J. Appl. Polym. Sci.*, 77:1658-1665, 2000.
- [118] AKHTAR, M., WEAKLIEM, H.A., PAISTE, R.M., GAUGHAN, K., Polyaniline thin film electrochromic devices, *Synth. Met.*, 26:203-208, 1988.
- [119] CAO, Y., ANDREATTA, A., HEEGER, A.J., SMITH, P., Influence of chemical polymerization on the properties of polyaniline, *Polymer*, 30:2305-2311, 1989.
- [120] OSTERHOLM, J.E., CAO, Y., KLAVETTER, F., SMITH, P., Emulsion polymerization of aniline. *Polymer*, 35:2902-2906, 1994.
- [121] WATANABE, A., MORI, K., IWASAKI, Y., NAKAMURA, Y., Electrochromism of polyaniline film prepared by electrochemical polymerization, *Macromolecules*, 20:1793-1796, 1987.
- [122] LAPKOWSKI, M., Electrochemical synthesis of linear polyaniline in aqueous solutions. *Synth. Met.*, 35:169-182, 1990.
- [123] BHADANI, S.N., GUPTA, M.K., GUPTA S.K., Cyclic voltammetry and conductivity investigation of polyaniline. *J. Appl. Polym. Sci.*, 49; 397-403, 1993.
- [124] LOBO, M., MIRANDA, A., LOPEZ, M., TUNON P. Electrocatalytic detection of nicotinamide coenzymes by poly(o-aminophenol)- and poly(o-phenylenediamine)-modified carbon paste electrodes, *Anal. Chim. Acta*, 325:33, 1996.
- [125] MARTINUSZ, K., CZIRÓK, E., INZELT G. Studies of the formation and redox transformation of poly(o-phenylenediamine) films using a quartz crystal microbalance, *J. Electroanal. Chem.*, 379:437-444, 1994.
- [126] MAZEIKIENE, R., MALINAUSKAS A., The stability of poly(o-phenylenediamine) as an electrode material, *Synthetic Met.*, 128:121-125, 2002.

- [127] NASALSKA, A., SKOMPSKA, M., Removal of toxic chromate ions by the films of poly(1,8-diaminonaphthalene). *J. Appl. Electrochem.* 33:113-119, 2003.
- [128] PATYS, B.J., SKOMPSKA, M., JACKOWSKA, K., Sensitivity of poly 1,8- diaminonaphthalene to heavy metal ions - electrochemical and vibrational spectra studies. *J. Electroanal. Chem.* 433(1-2):41-48, 1997.
- [129] SAMAL, R.K., SENAPATI, B.K., BEHURAY, T.B., Synthesis and characterization of some novel copolymer resins III. *J. App. Polym. Sci.* 68:2183–2187, 1998.
- [130] CHANG X., LUO, X., ZHAN, G., SU, Z., Synthesis and characterization of a macroporous poly(vinyl-aminoacetone) chelating resin for the preconcentration and separation of traces of gold, palladium, rhodium and ruthenium, *Talanta*, Volume 39(8):937-941, 1992.
- [131] COZZI, D., PANTANI, F., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 8:385, 1958.
- [132] TOFAN, L., Solid-phase spectrophotometry use for the determination of trace amounts of Rh(III). *Rev. Anal. Chem.*, 30(3-4):171-175, 2011.
- [133] KONONOVA, O., GLEBOVA, A., MEL'NIKOV, A., KASHIRIN, D. And Konontsev, S., Sorption recovery of rhodium(III) from chloride and chloride-sulfide solutions, *Russ. J. Appl. Chem+*, 83(10):1767-1773, 2010.
- [134] GHASEMINEZHAD, S., AFTALI, D., TAHER, M., Flame atomic absorption spectrometry for the determination of trace amount of rhodium after separation and preconcentration onto modified multiwalled carbon nanotubes as a new solid sorbent. *Talanta*, 80(1):168-172, 2009.
- [135] RUTKOWSKA, J., KILIAN, K., PYRZYNSKA, K., Removal and enrichment of copper from aqueous solution by 1,8-diaminonaphthalene polymer, *Eu. Polym. J.* 44:2108-2114, 2008.
- [136] SOPCIC, S., ROKOVIC, M. K., MANDIC, Z., INZELT, G., Preparation and characterization of RuO₂/polyaniline composite electrodes, *Electrochem.* 14:2021-2026, 2010.
- [137] ERİM, Ü.C., 1,8 - Diaminonaftalen–formaldehit polimerinin altın adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aralık 2011.

- [138] FINDIK, S., Kimyasal olarak sentezlenen poli(1,8-diaminonaftelen) ile çözeltilerden selenyum adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran 2012.
- [139] ÇELİK, Z., GÜLFEN, M., AYDIN, A.O., Synthesis of a novel dithiooxamide–formaldehyde resin and its application to the adsorption and separation of silver ions. *J. Hazard. Mater.* 174(1):556-562, 2010.
- [140] BİRİNCİ, E., GÜLFEN, M., AYDIN, A.O., Separation and recovery of palladium (II) from base metal ions by melamine formaldehyde–thiourea (MFT) chelating resin. *Hydrometallurgy* 95:15-21, 2009.
- [141] ALAM, M.S., INOUE, K., Extraction of rhodium from other platinum group metals with Kelex 100 from chloride media containing tin. *Hydrometallurgy* 46:373-382, 1997.
- [142] EL-KHAIARY, M.I., Least-squares regression of adsorption equilibrium data:comparing the options. *J. Hazard. Mater.* 158:73–87, 2008.
- [143] LAGERGREN, S., SVENSKA, B.K., *Veternskapsakad Handlingar.*, 24(4):1, 1898.
- [144] HO, Y.S., MCKAY, G., *Chem. Eng. J.*, 70:115, 1998.
- [145] KABAK, H., Kullanılan bazı tıbbi ilaçların canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanma özelliğinin incelenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Adana, 2008.
- [146] LI, Q., CHAI, L., YANG, Z., WANG, Q., Kinetics and thermodynamics of Pb (II) adsorption onto modified spent grain from aqueous solutions. *Appl. Surf. Sci.* 255(7):4298-4303, 2009.
- [147] BEKÇİ, Z., SEKİ, Y., CAVAS, L., Removal of malachite green by using an invasive marine alga *Caulerpa racemosa* var. *Cylindracea*. *J. Hazard. Mater.* 161(2):1454-1460, 2009.

ÖZGEÇMİŞ

Tuğba AKKAYA 1988 yılında Sakarya’da doğdu. İlköğrenimini Adapazarı Atatürk İlköğretim Okulu’nda 1999 yılında tamamladıktan sonra orta öğrenimini Pamukova 75.Yıl ve Doktor Nuri Bayar İlköğretim Okulu’nda 2002 yılında tamamladı. Lise öğrenimini Mithatpaşa İkrü Ayna (Y.D.A.L.) Lisesi’nde 2006 yılında tamamladı. 2011 yılında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü ikinci öğretiminden kimyager olarak mezun oldu.