

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİFENOL – FORMALDEHİT REÇİNELERİ İLE
PALLADYUM VE RODYUM ADSORPSİYONU**

DOKTORA TEZİ

Mustafa CAN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR

Ağustos 2010

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİFENOL – FORMALDEHİT REÇİNELERİ İLE
PALLADYUM VE RODYUM ADSORPSİYONU**

DOKTORA TEZİ


Mustafa CAN

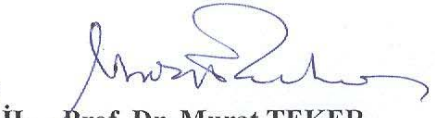
Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA


Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA

Bu tez 23/08/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR
Jüri Başkanı


Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL
Üye


Prof. Dr. Murat TEKER
Üye


Prof. Dr. Ulvi AVCIATA
Üye


Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM
Üye

Bu alışma Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir. (Proje No: 2009-50-02-005)

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada danışmanlığımı yapan, sorunlara sabırlı ve esnek yaklaşımı ile en doğru çözümü bulmamızı sağlayan, çalışma süresince geniş bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım çok değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışma boyunca yardımlarını ve tecrübelerini esirgemeyen ve laboratuvar çalışmaları boyunca malzeme temini ve özellikle AAS ölçümleri sırasında benimle birlikte çekinmeden mesai harcayan laboratuvar arkadaşım Yüksek Kimyager Emrah BULUT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tüm bu süreç boyunca çalışmalarımı yapıcı eleştirileri ile olgunlaştırmamda büyük destekleri bulunan tez izleme komisyonu üyeleri, pek değerli hocalarım Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL ve Prof. Dr. Murat TEKER'e teşekkürü bir borç bilirim. Kimya eğitiminin başlangıcından buyana temel kimya bilgim ile birlikte kimyasal süreçlere analitik yaklaşmayı ve ilgi duymayı kendisinden öğrendiğim kimya bölüm başkanımız Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a ve tüm bölüm üyelerine hâssaten teşekkür etmek isterim. Tüm bu doktora çalışması sırasında öncelikle beni destekleyip yüreklendiren, anlayışlı yaklaşımları ile tüm bu çalışmanın daha kolay sonuçlandırılmasını sağlayan, Adapazarı Anadolu İmam Hatip Lisesi müdürü sayın Kadir GEZER ve müdür yardımcısı Ali Şekür İMAMOĞLU'nun şahsında tüm okul idarecilerine minnettârım. Müşfik ve sorunlarımla hemhâl olarak hızlı çalışmama vesile olan anneme ve babama; ve son olarak, çalışma esnasında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen anlayışlı eşim Sena'ya minnetlerimi sunarım.

Mustafa CAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ.....	xiv
ÖZET.....	xviii
SUMMARY.....	xix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
ADSORPSİYON	4
2.1. Adsorpsiyon İzotermi	6
2.1.1. Langmuir izotermi	9
2.1.2. Freundlich izotermi	10
2.1.3. Temkin izotermi	10
2.1.4. Dubinin–Radushkevich izotermi	10
2.1.5. Redlich-Peterson izotermi	11
2.2. Kinetik Eşitlikler ve Teorileri	12
2.2.1. Birinci derece Lagergren eşitliği	14
2.2.2. Psödo ikinci derece kinetik eşitliği	14
2.2.3. Elovich kinetik eşitliği	15
2.2.4. Partikül içi yayılım kinetik eşitliği	16
2.3. Adsorpsiyon Termodinamiği	17
2.4. Adsorpsiyon Sistemlerine Etki Eden Faktörler	20

2.5.Adsorpsiyon Sistem Dizaynı	21
2.6.2.6.Değerli Metallerin Adsorpsiyonu ve Geri Kazanılması Çalışmaları	22
BÖLÜM 3.	
TANİNLER	26
3.1. Taninler ve Sınıflandırılması	26
3.2. Gallik Asit	29
3.3. Progallol	30
3.4. Taninlerden Reçine Üretimi	31
3.4.1.Novolaklar	33
3.4.2.Resoller	34
3.4.3.Reçinelerin üretimi	36
3.5.Taninlerden Reçine Üretim Çalışmaları	37
BÖLÜM 4.	
PLATİN GRUBU METALLERİ	42
4.1 Modern Üretimdeki Ayırma Aşamaları	42
4.1.1.Palladyumun üretim sırasında ayrıştırılması	43
4.1.2.Rodyumun üretim sırasında ayrıştı	44
4.1.3.Solvent ekstraksiyonu.....	44
4.1.4.Palladyumun saflaştırılması	45
4.1.5.Rodyumun saflaştırılması	46
4.1.6.İkincil PGM'lerin gerikazanımları	48
4.2.Palladyum	50
4.2.1.Palladyumun Kordinasyon Bileşikleri	50
4.3.Rodyum	52
4.3.1.Rodyumun Kordinasyon Bileşikleri	53
4.4.Palladyum ve Rodyumun Adsorpsiyon Kapasiteleri	56
4.5.Palladyum ve Rodyumun Adsorpsiyon ile Geri Kazanılması	56

BÖLÜM 5.

MATERYAL VE METOD	58
5.1.Kullanılan Materyal ve Cihazlar	58
5.2.Reçinelerin Sentezi ve Karakterizasyonu	59
5.3.Pd (II) ve Rh (III) Türlemlerinin Modellenmesi	60
5.4.Adsorpsiyon Deneyleri	60
5.5.Geri Kazanım Deneyleri	61
5.6.Pd (II) ve Rh (III) İyonlarının Analizi	62

BÖLÜM 6.

DENEYSEL SONUÇLAR	63
6.1. Reçinelerin Üretilmesi	63
6.1.1.Gallik asit formaldehit reçinesi	63
6.1.2. Pirogallol formaldehit reçinesi	65
6.2. Reçinelerin Karakterizasyonu	66
6.2.1.FTIR Spektrumları	66
6.2.2.SEM Fotoğrafları	74
6.2.3.EDS Analizleri	76
6.2.4.XRD Analizleri	80
6.2.5.Adsorpsiyon mekanizması	80
6.2.6.BET yüzey alanı ölçümleri	84
6.3. Pd (II) ve Rh (III) ün TAR, GAR ve PGR ile Adsorpsiyonu	84
6.3.1.Pd (II) adsorpsiyonuna pH ın etkisi	84
6.3.2.Rh (III) ün adsorpsiyonuna pH ın etkisi	89
6.3.3.Pd (II) adsorpsiyonuna Cl ⁻ iyonunun etkisi	91
6.3.4.Rh (III) adsorpsiyonuna Cl konsantrasyonunun etkisi	94
6.3.5.Pd (II) ve Rh (III) adsorpsiyonuna adsorban dozunun etkisi	95
6.3.6.Pd (II) ve Rh (III) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	99
6.3.6.Pd (II) ve Rh (III) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	99
6.3.7.Pd (II) ve Rh (III) ün TAR, GAR ve PGR ile adsorpsiyonu için termodinamik hesaplamalar	101
6.3.8.Pd (II) ve Rh (III) adsorpsiyonuna başlangıç metal konsantrasyonlarının etkisi	107

6.4. Adsorplanmış Pd (II) ve Rh (III) ün Geri Kazanım Çalışması	113
BÖLÜM 7.	
ADSORPSİYON İZOTERM HESAPLAMALARI	115
7.1. Pd(II) TAR, GAR ve PGR Adsorpsiyon Sistemleri İçin İzoterm Hesaplamaları	115
7.2. Rh(III) TAR, GAR ve PGR Adsorpsiyon Sistemleri için İzoterm Hesaplamaları	125
BÖLÜM 8.	
ADSORPSİYON KİNETİĞİ	134
8.1. Pd (II) – TAR, Pd (II) – GAR, Pd (II) – PGR Sistemlerinin Adsorpsiyon Kinetiği	135
8.2. Rh (III) – TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR Sistemlerinin Adsorpsiyon Kinetiği	144
BÖLÜM 9.	
TEK KADEMELİ ADSORPSİYON SİSTEMİ	154
9.1. Pd (II) nin TAR, GAR ve PGR ile Adsorpsiyonu İçin Tek Kademeli Adsorpsiyon Sistemi Geliştirilmesi	155
9.2. Rh (III) ün TAR, GAR ve PGR ile Adsorpsiyonu İçin Tek Kademeli Adsorpsiyon Sistemi Geliştirilmesi	160
BÖLÜM 10.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	165
KAYNAKLAR.....	169
ÖZGEÇMİŞ.....	187

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

PGM	: Platin grubu metalleri
XRD	: X ışını kırınımı spektroskopisi
EDS	: Elektron saçılımı X ışını spektroskopisi
SEM	: Taramalı electron mikroskopisi
TAR	: Tanin reçinesi
GAR	: Gallik asit reçinesi
PGR	: Pirogallol reçinesi
UIPAC	: Uluslararası temel ve uygulamalı kimya birliği
BET	: Brauner Emmet Teller
D-R	: Dubinin–Radushkevich
R-P	: Redlich-Peterson
NSP	: Normalize Standart Sapma
PCS	: Foton korelasyon spektroskopisi
HHDF	: Hegzahidroksidifenik
FAAS	: Alevli atomic absorpsiyon spektroskopisi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1.	Hidrolize taninden sentezlenen bazı fenollerin kimyasal yapıları	28
Şekil 3.2.	Valonia taninlerinin tipik yapısı	28
Şekil 3.3.	Novalak ve resol oluşumunun başlangıç adımları	33
Şekil 3.4.	Novalak oluşumunun adımları	33
Şekil 3.5.	Resol olum adımları	35
Şekil 3.6.	Kondense taninde karbokasyon oluşumu	38
Şekil 4.1.	Modern ayırma yöntemi	43
Şekil 4.2.	Rh(III)'ün pH 2,01, hidroklorik asit çözeltisindeki kütle spektroskopisi sonuçları	55
Şekil 6.1.	Gallik asitte enonik formun oluşumu	63
Şekil 6.2.	GAR oluşum basamakları	64
Şekil 6.3.	Pirogallol formaldehit reçinesi (PGR) olumu adımları	65
Şekil 6.4.	Tanin, TAR reçinesi ile Pd (II) ve Rh (III) adsorplamış TAR reçinelerinin FTIR spektrumları	67
Şekil 6.5.	(a, b) Pd (II) (n=1,2 olmak üzere) ve (c, d) Rh (III)'ün TAR, GAR ve PGR ile adsorpsiyon mekanizması	70
Şekil 6.6.	Gallik asit, GAR reçinesi ile Pd (II) ve Rh (III) adsorplamış GAR reçinelerinin FTIR spektrumları	72
Şekil 6.7.	Pirogallol, PGR reçinesi reçinesi ile Pd (II) ve Rh (III) adsorplamış PGR reçinesi FTIR spektrumları	74
Şekil 6.8.	(a) Pd (II) adsorplamış ve (b) Rh (III) adsorplamış TAR reçinesi SEM fotoğrafı	75
Şekil 6.9.	Pd (II) adsorplamış ve (b) Rh (III) adsorplamış GAR reçinesi SEM fotoğrafı	75
Şekil 6.10.	(a) Pd (II) adsorplamış ve (b) Rh (III) adsorplamış PGR reçinesi SEM fotoğrafı	76

Şekil 6.11. (a) Pd (II) ve (b) Rh (III) adsorplamış TAR reçinesi EDS deseni	77
Şekil 6.12. (a) Pd (II) ve (b) Rh (III) adsorplamış GAR reçinesi EDS deseni	78
Şekil 6.13. (a) Pd (II) ve (b) Rh (III) adsorplamış PGR reçinesi EDS deseni	79
Şekil 6.14. (a) Pd (II) ve (b) Rh (III) adsorplamış TAR reçinesi XRD deseni	81
Şekil 6.15. (a) Pd (II) ve (b) Rh (III) adsorplamış GAR reçinesi XRD deseni	82
Şekil 6.16. (a) Pd (II) ve (b) Rh (III) adsorplamış PGR reçinesi XRD deseni	83
Şekil 6.17. Pd(II)'un TAR, GAR, PGR ile değişik pH'lardaki adsorpsiyonu	85
Şekil 6.18. Palladyum türlerinin (a) pH ve (b) toplam Cl konsantrasyonuna bağlı olarak belirlenmesi	87
Şekil 6.19. Rh (III)'un TAR, GAR ve PGR ile adsorpsiyonuna başlangıç pH sınırının etkisi	90
Şekil 6.20. Pd (II)'un TAR, GAR, PGR ile değişik pCl'lardaki adsorpsiyonu	92
Şekil 6.21. (a) pH=3 (b) pH=4 (c) pH=4,5 Pd ²⁺ nın değişen klor iyonu konsantrasyonundaki türleşmesi	81
Şekil 6.22. Pd (II)'un (a) TAR, (b) GAR ve (c) PGR ile adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	97
Şekil 6.23. Rh (III)'ün (a) TAR, (b) GAR ve (c) PGR ile adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	98
Şekil 6.24. Pd(II)'un TAR, GAR ve PGR ile adsorpsiyonlarına sıcaklığın etkisi	100
Şekil 6.25. Rh (III)'un TAR, GAR ve PGR ile adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	101
Şekil 6.26. Pd (II) – TAR, Pd (II) – GAR, Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için van't Hoff grafikleri	106
Şekil 6.27. Rh (III) – TAR, Rh (III) – GAR, Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için van't Hoff grafikleri	106
Şekil 6.28. Pd (II)'nin TAR ile adsorpsiyonuna Pd (II) başlangıç konsantrasyonunun etkisi	108
Şekil 6.29. Pd (II)'nin GAR ile adsorpsiyonuna Pd (II) başlangıç konsantrasyonunun etkisi	109
Şekil 6.30. Pd (II)'nin PGR ile adsorpsiyonuna Pd (II) başlangıç konsantrasyonunun etkisi	109

Şekil 6.31. Rh (III)'un başlangıç konsantrasyonunun TAR ile adsorpsiyonuna etkisi	111
Şekil 6.32. Rh (III)'un başlangıç konsantrasyonunun GAR ile adsorpsiyonuna etkisi	112
Şekil 6.33. Rh (III)'un başlangıç konsantrasyonunun PGR ile adsorpsiyonuna etkisi	113
Şekil 7.1. Pd (II) - TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Lineweaver-Burk Langmuir izotermi	118
Şekil 7.2. Pd (II) - TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için nonlinear Langmuir izotermi	118
Şekil 7.3. Pd (II) - TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Langmuir izotermi R_L değişimleri	119
Şekil 7.4. Pd (II) - TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Freundlich izotermi	120
Şekil 7.5. Pd (II) - TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Temkin izotermi	120
Şekil 7.6. Pd (II) - TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Dubinin-Raduskevich izotermi	121
Şekil 7.7. Pd (II) - TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için nonlinear Redlich-Peterson izotermi	122
Şekil 7.8. Pd (II) – TAR adsorpsiyon sistemi için izoterm eşitliklerinden hesaplanan teorik izoterm ile deneysel izoterm karşılaştırılması	122
Şekil 7.9. Pd (II) – GAR adsorpsiyon sistemi için izoterm eşitliklerinden hesaplanan teorik izoterm ile deneysel izoterm karşılaştırılması	123
Şekil 7.10. Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemi için izoterm eşitliklerinden hesaplanan teorik izoterm ile deneysel izoterm karşılaştırılması	123
Şekil 7.11. Rh (III) - TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Lineweaver-Burk Langmuir izotermi	127
Şekil 7.12. Rh (III) - TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için nonlinear Langmuir izotermi	128

Şekil 7.13. Rh (III) - TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Langmuir izoterminin R_L değişimleri	128
Şekil 7.14. Rh (III) - TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Freundlich izotermi	129
Şekil 7.15. Rh (III) - TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Temkin izotermi	129
Şekil 7.16. Rh (III) - TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Dubinin-Raduskevich izotermi	130
Şekil 7.17. Rh (III) - TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Redlich-Peterson izotermi	130
Şekil 7.18. Rh (III) – TAR adsorpsiyon sistemi için izoterm eşitliklerinden hesaplanan teorik izoterm ile deneysel izoterm karşılaştırılması	131
Şekil 7.19. Rh (III) – GAR adsorpsiyon sistemi için izoterm eşitliklerinden hesaplanan teorik izoterm ile deneysel izoterm karşılaştırılması	131
Şekil 7.20. Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemi için izoterm eşitliklerinden hesaplanan teorik izoterm ile deneysel izoterm karşılaştırılması	132
Şekil 8.1. (a) Pd (II) – TAR, (b) Pd (II) – GAR ve (c) Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için psödo birinci mertebe kinetik eşitlikleri	136
Şekil 8.2. (a) Pd (II) – TAR, (b) Pd (II) – GAR ve (c) Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için psödo ikinci mertebe kinetik eşitlikleri	137
Şekil 8.3. (a) Pd (II) – TAR, (b) Pd (II) – GAR ve (c) Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Elovich kinetik eşitlikleri	138
Şekil 8.4. (a) Pd (II) – TAR, (b) Pd (II) – GAR ve (c) Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için partikül içi difüzyon eşitlikleri	139
Şekil 8.5. (a) Pd (II) – TAR, (b) Pd (II) – GAR ve (c) Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için kinetik eşitliklerden hesaplanan teorik veriler ile deneysel verilerin karşılaştırılması	143

Şekil 8.6.	(a) Rh (III) – TAR, (b) Rh (III) – GAR ve (c) Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için psödo birinci merteye kinetik eşitlikleri	145
Şekil 8.7.	(a) Rh (III) – TAR, (b) Rh (III) – GAR ve (c) Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için psödo ikinci merteye kinetik eşitlikleri	146
Şekil 8.8.	(a) Rh (III) – TAR, (b) Rh (III) – GAR ve (c) Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Elovich kinetik eşitlikleri	147
Şekil 8.9.	(a) Rh (III) – TAR, (b) Rh (III) – GAR ve (c) Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için partikül içi difüzyon kinetik eşitlikleri	148
Şekil 8.10.	(a) Rh (III) – TAR, (b) Rh (III) – GAR ve (c) Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için kinetik eşitliklerden hesaplanan teorik veriler ile deneysel verilerin karşılaştırılması	152
Şekil 9.1.	Tek kademeli kesikli adsorpsiyon sisteminde çözelti ve adsorbanın akışı	154
Şekil 9.2.	(a) Pd (II) – TAR, (b) Pd (II) – GAR ve (c) Pd (II) – PGR için geliştirilen geliştirilen tek kademeli adsorpsiyon sistemlerinde, farklı % geri kazanımlar için adsorban kütlesi (M) – hacim (V) değişimi grafikleri	157
Şekil 9.3.	(a) Pd (II) – TAR, (b) Pd (II) – GAR ve (c) Pd (II) – PGR tek kademeli adsorpsiyon sistemleri için farklı hacimlerde %90 oranında geri kazanım için gerekli adsorban kütleleri	158
Şekil 9.4.	(a) Rh (III) – TAR, (b) Rh (III) – GAR ve (c) Rh (III) – PGR için geliştirilen tek kademeli adsorpsiyon sistemlerinde, farklı yüzdelerde geri kazanımlar için adsorban kütlesi-hacim değişimleri	162
Şekil 9.5.	(a) Rh (III) – TAR, (b) Rh (III) – GAR ve (c) Rh (III) – PGR tek kademeli adsorpsiyon sistemlerinde farklı hacimlerde %90 oranında geri kazanım için gerekli adsorban kütleleri	164

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Adsorpsiyon İzotermi ve doğrusal formları	8
Tablo 2.2.	Adsorpsiyon kinetik eşitlikleri ve doğrusal formları	13
Tablo 3.1.	Literatürdeki taninler ile gerçekleştirilmiş adsorpsiyon çalışmalarında maksimum giderimler	40
Tablo 4.1.	Literatürdeki Pd adsorpsiyon çalışmalarında maksimum giderimler	56
Tablo 4.2.	Literatürdeki Rh adsorpsiyon çalışmalarında maksimum giderimler	56
Tablo 4.3.	Literatürdeki sıyırma çalışmaları	57
Tablo 6.1.	Üretilen TAR, GAR ve PGR reçinelerinin BET yüzey alanları ...	84
Tablo 6.2.	Pd(II)'un TAR, GAR ve PGR ile değişik pH'lardaki adsorpsiyonu	85
Tablo 6.3.	Palladyumun çözünme denge tepkimeleri	86
Tablo 6.4.	Palladyumun 25 °C'deki denge sabitleri	87
Tablo 6.5.	Rh(III)'un TAR, GAR ve PGR ile değişen pH lardaki adsorpsiyon verimi	89
Tablo 6.6.	Pd (II)'un TAR, GAR, PGR ile değişik pCl'lardaki adsorpsiyonu	91
Tablo 6.7.	Rh (III)'un TAR, GAR ve PGR ile adsorpsiyonuna pCl'nin etkisi	94
Tablo 6.8.	Pd(II)'un TAR, GAR ve PGR ile adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	95
Tablo 6.9.	Rh(III)'un TAR, GAR ve PGR ile adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	96
Tablo 6.10.	Pd(II)'un TAR, GAR ve PGR ile adsorpsiyonlarına sıcaklık etkisi	99

Tablo 6.11.	Rh (III)'un TAR, GAR ve PGR ile adsorpsiyonlarına sıcaklık etkisi	100
Tablo 6.12.	Paladyum ve rodyum türlerinin standart indirgenme potansiyelleri	104
Tablo 6.13.	Pd (II) – TAR, Pd (II) – GAR, Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için K_d değerleri	105
Tablo 6.14.	Rh (III) – TAR, Rh (III) – GAR, Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için K_d değerleri	105
Tablo 6.15.	Pd (II) – TAR, Pd (II) – GAR, Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için termodinamik değişkenlerin değerleri	105
Tablo 6.16.	Rh (III) – TAR, Rh (III) – GAR, Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için termodinamik değişkenlerin değerleri	106
Tablo 6.17.	Pd (II)'nin TAR ile adsorpsiyonuna Pd (II) başlangıç konsantrasyonunun etkisi	107
Tablo 6.18.	Pd (II)'nin GAR ile Pd (II) adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi	107
Tablo 6.19.	Pd (II)'nin PGR ile Pd (II) adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi	108
Tablo 6.20.	Rh (III)'un başlangıç konsantrasyonunun TAR ile adsorpsiyonuna etkisi	110
Tablo 6.21.	Rh (III)'un başlangıç konsantrasyonunun GAR ile adsorpsiyonuna etkisi	110
Tablo 6.22.	Rh (III)'un başlangıç konsantrasyonunun PGR ile adsorpsiyonuna etkisi	110
Tablo 6.23.	Pd (II) gerikazanım verimi (%).....	113
Tablo 6.24.	Rh (III) gerikazanım verimi (%)	114
Tablo 7.1.	Pd (II) - TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için deneysel izoterm verileri	116
Tablo 7.2.	Pd (II) - TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Langmuir izoterm sabitleri	116
Tablo 7.3.	Pd (II) - TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Freundlich izoterm sabitleri	116

Tablo 7.4.	Pd (II) - TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Temkin izoterm sabitleri	117
Tablo 7.5.	Pd (II) - TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Dubinin-Raduskevich izoterm sabitleri	117
Tablo 7.6.	Pd (II) - TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Redlich-Peterson izoterm sabitleri	117
Tablo 7.7.	Rh (III) - TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için deneysel izoterm verileri	125
Tablo 7.8.	Rh (III) - TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Langmuir izoterm sabitleri	125
Tablo 7.9.	Rh (III) - TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Freundlich izoterm sabitleri	126
Tablo 7.10.	Rh (III) - TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Temkin izoterm sabitleri	126
Tablo 7.11.	Rh (III) - TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Dubinin-Raduskevich izoterm sabitleri	126
Tablo 7.12.	Rh (III) - TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Redlich-Peterson izoterm sabitleri	126
Tablo 8.1.	Pd (II) – TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemi için psödo birinci merteye kinetik eşitliği sabitleri.....	140
Tablo 8.2.	Pd (II) – TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemi için psödo ikinci merteye kinetik eşitliği sabitleri	140
Tablo 8.3.	Pd (II) – TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemi için Elovich kinetik eşitliği sabitleri	141
Tablo 8.4.	Pd (II) – TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemi için partikül içi difüzyon kinetik eşitliği sabitleri	141
Tablo 8.5.	Rh (III) – TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemi için psödo birinci merteye kinetik eşitliği sabitleri	149
Tablo 8.6.	Rh (III) – TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemi için psödo ikinci merteye kinetik eşitliği sabitleri	149
Tablo 8.7.	Rh (III) – TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemi için Elovich kinetik eşitliği sabitleri	150

Tablo 8.8.	Rh (III) – TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemi için partikül içi difüzyon kinetik eşitliği sabitleri	150
Tablo 9.1.	Pd (II) – TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR için geliştirilen tek kademeli adsorpsiyon sistemlerinde, farklı yüzdelerde geri kazanımlar için adsorban kütlesi-hacim değişimleri	156
Tablo 9.2.	Pd (II) – TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR için geliştirilen tek kademeli adsorpsiyon sistemlerinde, farklı hacimlerden % 90 oranında geri kazanım için gerekli adsorban kütleleri	158
Tablo 9.3.	Rh (III) – TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR için geliştirilen tek kademeli adsorpsiyon sistemlerinde, farklı yüzdelerde geri kazanımlar için adsorban kütlesi-hacim değişimleri	161
Tablo 9.4.	Rh (III) – TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR için geliştirilen tek kademeli adsorpsiyon sistemlerinde, farklı hacimlerden % 90 oranında geri kazanım için gerekli adsorban kütleleri	163

ÖZET

Anahtar kelimeler: tanin, adsorpsiyon, Pd (II), Rh (III), gallik asit, pirogallol, izoterm, kinetik, termodinamik, sistem dizaynı, polifenol reçinesi

Bu çalışmada Pd (II) ve Rh (III) metallerinin klor iyonu içeren sulu çözeltilerdeki tanin, gallik asit ve pirogallolden üretilen polifenol – formaldehit kondensasyonu ile üretilen üzerinde adsorpsiyonu incelenmiştir. Polifenol reçineleri 13,3 N NH₃ katalizöründe kütlece %37'lik formaldehit kondensasyonu ile üretilmiştir. Elde edilen bu reçinelerinin FTIR spektroskopisi ile karakterizasyonu yapılmıştır. Kondenzasyonun metilen ve di-metil eter köprüleri yolu ile iki şekilde gerçekleşmesi mümkündür. Reaksiyonun iki adımlı bir mekanizması vardır: Birinci adımda, elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu olan fenol halkasına metil bağlanması; ikinci adımda ise, kondenzasyon reaksiyonudur.

Polifenol reçineleri üzerinde Pd (II) ve Rh (III) adsorpsiyonu kesikli adsorpsiyon sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İzotermeler, 1g polifenol reçinesi, 1 L metal çözeltisi kullanılarak gerçekleştirildi. Pd (II) başlangıç konsantrasyonu 20 – 150 mg/L, Rh (III) başlangıç konsantrasyonu ise 15 – 90 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda çalışılmıştır. Adsorpsiyon süresinin, başlangıç pH ve Cl⁻ iyonu konsantrasyonunun, adsorban miktarının, sıcaklığın ve başlangıç metal konsantrasyonlarının adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşmak için gerekli süre 120 dakikadır. Deneysel izoterm verileri Langmuir, Tempkin, Dubinin-Radushkevich ve Redlich-Peterson eşitlikleri kullanılarak analiz edilmiştir. Pd (II) ve Rh (III)'nin polifenoller üzerindeki adsorpsiyonu Langmuir izotermine uyum göstermektedir. Tek tabaka adsorpsiyon kapasiteleri her bir reçine için belirlenmiştir. ΔH° , ΔS° and ΔG° gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Deneysel veriler adsorpsiyon kinetiğini belirlemek üzere psödo birinci mertebe, psödo ikinci mertebe, Elovich ve partikül içi difüzyon eşitlikleri kullanılarak incelenmiş ve Pd (II) ve Rh (III)'ün psödo ikinci mertebe adsorpsiyon kinetik eşitliğine uyduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda muhtemel adsorpsiyon mekanizması önerilmiştir. Pd (II) ve Rh (III) polifenol reçineleri üzerinde adsorplandıktan sonra metalik Pd ve Rh'a dönüşmektedir. Bu, adsorpsiyon sırasında, kloro paladyum (II) ve kloro rodyum (III) reçine yüzeyinde bulunan hidroksil grupları ile redoks tepkimesi vererek Pd (0) ve Rh (0)'a indirgenmesi yoluyla gerçekleşmektedir. PdCl₂(H₂O)₂ ve PdCl(H₂O)₃⁺ gibi düşük klor iyonu içeren Pd (II) türleri daha çok reçine tarafından tercih edilmektedir. Rh (III)'ün [RhCl₅H₂O]²⁻ ve [RhCl₂(H₂O)₄]⁻ türleri sulu çözeltilerden adsorplanmıştır. Adsorpsiyon sonrasında SEM fotoğrafı, XRD ve EDS desenleri alınarak tartışılmıştır. Tek kademeli adsorpsiyon sistemi farklı adsorban kütlesi ve değişen hacimlerde Langmuir izotermi kullanılarak dizayn edilmiştir.

ADSORPTION OF PALLADIUM AND RHODIUM ONTO POLYPHENOL-FORMALDEHYDE RESINS

SUMMARY

Key words: Polyphenol resin, Palladium, Rhodium, Adsorption kinetics and isotherm, Adsorption mechanism, Batch adsorber design.

In this study, polyphenols such as valonia tannin, gallic acid and pyrogallol, and formaldehyde condensation reaction has been investigated. Polyphenol resins were prepared by NH_3 solution (13.3 N) and formaldehyde (37 %wt). Polyphenol resins, obtained from condensation reaction, were characterized by FTIR spectroscopy. There are two possible condensation reaction paths for the reaction of polyphenols and formaldehyde, leading to the formation of a methylene bridge. The first step for two mechanisms, methylolation, is an electrophilic aromatic substitution reaction. The second step is a condensation reaction. The adsorption of palladium and rhodium onto polyphenol resins were studied using a batch adsorber. The isotherms were determined by mixing 1 g polyphenol resin, with 1 L of metal solution of initial concentrations from 20 to 150 mg/L for palladium and from 15 to 90 mg/L for rhodium. The effects of contact time, initial pH, initial Cl^- concentration, adsorbent dose, temperature and initial metal concentration on the palladium and rhodium adsorption by the polyphenol resin have been studied. A contact time of 120 min was required to achieve equilibrium. The experimental isotherm data were analyzed using the Langmuir, Freundlich, Tempkin, Dubinin-Radushkevich and Redlich-Peterson equations. Adsorption of palladium and rhodium onto polyphenol resin followed the Langmuir isotherm. The monolayer adsorption capacities of each resin were determined and discussed. The thermodynamic parameters, such as ΔH° , ΔS° and ΔG° , were also determined and evaluated. The experimental data were analyzed using four adsorption kinetic models - the pseudo first- and second-order equations, the Elovich equation and intraparticle diffusion equation – to determine the best fit equation for the adsorption of palladium and rhodium onto polyphenol resins. The characteristic parameters for each kinetic models have been determined and the correlation coefficients have been calculated in order to assess which model provides the best fit predicted data with experimental results. Results show that the pseudo second-order equation provides the best correlation for the adsorption process. Adsorption mechanism was also proposed for the adsorption of palladium and rhodium onto polyphenol resins. It was found that Pd (II) and Rh (III) was adsorbed onto the polyphenol particles as a reduced metallic Pd and Rh through redoxreaction mechanism: chloropalladium (II) and aqua chloro rhodium (III) species were reduced to Pd (0), while hydroxyl groups of polyphenol resin were oxidized during the adsorption. Additionally, it was observed that Pd (II) species containing fewer Cl, such as $\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ and $\text{PdCl}(\text{H}_2\text{O})_3^+$, were more favorable for the adsorption than $\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ and PdCl_4^{2-} . Rh (III) species $[\text{RhCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ and $[\text{RhCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^-$ adsorbed onto polyphenol resin surface. By utilizing such characteristics of polyphenol resin particles, it is expected that they can be applied to recover Pd (II) and Rh (III) efficiently and simply with low cost. A single stage batch adsorber was designed for different adsorbent mass/treated effluent volume ratios using the Langmuir isotherm.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Değerli metallerin geri dönüşüm yöntemleri arasında güncel ve maliyet açısından efektif olan yöntemlerin başında gelen adsorpsiyon yöntemi ile yapılan çalışmalar son yıllarda önem kazanmıştır. Bunun en önemli sebeplerinden birisi kullanılan değerli metallerin ppm derecesinde konsantrasyonlarda endüstride kullanılması ve yeryüzünde bu metallerin miktarının sınırlılığıdır. Bu konsantrasyonlarda değerli metallerin gezi kazanılması zordur. Kimyasal çöktürme, ters ozmoz gibi diğer metodlar değerli metaller söz konusu olduğunda büyük miktarlardaki çözltü hacimlerinden az miktardaki metalin geri kazanılması için güvenilir ve uygulanabilir olmamaktadır. Adsorpsiyon birkaç geçerli alternatiften birisidir.

Piyasaya arz edilen Platin Grubu Metalleri (PGM) nin önemli bir bölümü, tekrar geri dönüşüm proseslerinden sağlanmaktadır. Bunun sebebi dünyadaki üretilen cevher rezervlerinin kısıtlı olması ve endüstriyel uygulamalarda otomotiv sektörü hariç olmak üzere kullanım miktarlarının düşük olmasıdır. Endüstriyel kullanımın geri kazanılması sırasında düşük konsantrasyonlarda kullanılan PGM ler alaşımları şeklinde veya diğer metallerle birlikte kullanıldıklarından seçimli olarak geri kazanılmaları önem arz etmektedir. Bu geri kazanımın spesifik ortam şartlarının kullanılan adsorbana göre değişiklik arz edeceği bir gerçektir. Cevherlerinden PGM üretimi karmaşık ve masraflı işlemler içermesi, bu metallerin kimyasının zor olmasından kaynaklanmaktadır. Kataliz reaksiyonlarındaki kritik öneme sahip olarak rollerinden dolayı PGM lerin endüstriye tekrar kullanım için adsorpsiyon yöntemiyle kazandırılması çalışmaları önem arz etmektedir. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan adsorbantın maliyeti, adsorplanan yüzeyden PGM nin geri kazanımı bu süreçlerde önem arz etmektedir.

Aktif karbon, alimüna, iyon değiştirici reçineler ve düşük maliyetli adsorbantlar adsorpsiyon için kullanılan adsorbantlardır. Literatürde Pd (II) ve Rh (III) iyonları ile

yapılan sulu çözeltilerden adsorpsiyon çalışmalarında, daha çok ticari iyon değiştirici reçineler kullanılmıştır [1-6]. Tanin ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları sınırlı sayıdadır [1, 2]. Yapılan çalışmalarda kullanılan adsorbanlar hazır olarak temin edilerek çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılacak adsorban özellikle doğal yollardan elde edilen başlangıç maddesi olan tanin ve türevleri seçilerek elde edilme yoluna gidilmiş, böylece çevre dostu bir adsorban elde edilmiştir. Pd (II) ve Rh (III) ün fenolik reçinelerdeki $-OH$ gruplarına bağlanabilmesi ve metalik hale indirgenebilme özelliği bakımından tanin başlangıç maddesi olarak seçilmiştir. Tanin ve tanin yapısına benzer moleküllerden olan gallik asit ve pirogallol ile de fenol – formaldehit esaslı reçineler üretilmiştir. Ayrıca organik bir bileşik olduğundan adsorbsiyon sonrası yüzeydeki metalin geri kazanımı, sıyırma çözeltilsinin kullanımı veya yakma olmak üzere iki yöntem ile de mümkün olmaktadır.

PGM geri kazanımları ve zenginleştirilmeleri için kullanılacak adsorbanın ucuz olması, adsorbanın yakılarak kolay bir şekilde tekrar PGM nin elde edilebilmesi, çevre dostu doğal bir reçine olması bakımından taninler bu çalışmada adsorban olarak seçilmesinin bir başka sebebidir. Üretilen reçineler mukayeseli olarak FTIR spektrumları tartışılmıştır. XRD ve EDS verileri ile yüzeydeki metal adsorpsiyonu tesbit edilmiş ve reçinelerin SEM fotoğrafları çekilmiştir. Reçinelerin BET yüzey alanları ölçülmüştür.

PGR reçinesinin nano boyutlarda olduğu tesbit edilmiş ve bu tanecik boyutunun adsorpsiyona pozitif etkisi diğer reçinlerle yapılan karşılaştırmalar ve deneysel kapasite verileri vasıtasıyla tesbit edilmiştir.

Üretilen tanin reçinesi (TAR), gallik asit reçinesi (GAR) ve pirogallol reçinesi (PGR) ile yapılan kesikli sistem Pd (II) ve Rh (III) adsorpsiyonu çalışmasında yüzeydeki bağlanmanın mekanizması aydınlatılmış, kinetik ve denge izoterm hesaplamaları yapılmış, termodinamik sabitler hesaplanmıştır. Cl^- iyonu içeren metal sulu çözeltilerinden reçinelerin hangi metal kompleks türünü daha çok adsorpladığı her bir reçine için belirlenmiştir. Literatürde kinetik çalışmaları tek bir kinetik eşitlikle, denge izotermi hesaplamaları ise genellikle iki değişkenli 3 'er adet eşitlikle yapılmıştır.

Günümüze kadar yapılan adsorpsiyon çalışmalarının hemen hepsi denge izotermi ve kinetik veriler temelinde değerlendirmeler içermektedir. Bu çalışmada ise, kinetik ve izoterm verileri kullanılarak adsorpsiyon sistemlerinin modelleme çalışması yapılmıştır.

Pd (II) ve Rh (III) adsorplamış TAR, GAR ve PGR reçinelerinden bu metallerin tekrar geri kazanılması için uygun sıyırma çözeltilisinin tesbiti ve % geri kazanma verimleri tesbit edilmiştir.

Tüm bu deneyler, daha sonra yapılacak çalışmalara kaynak olması bakımından Pd (II) ve Rh (III) adsorpsiyonu TAR, GAR ve PGR reçinelerinde adsorpsiyonu deneysel çalışmaları yapılmış ve bu çalışmalara dayanılarak incelemelerde bulunulmuştur.

BÖLÜM 2. ADSORPSİYON

Farklı ara yüzeylerdeki adsorpsiyon geçen yüzyılın başında bilim adamlarının ilgisini çok önemli proseslere sağladığı avantajlardan sebebi ile çekti. Bununla birlikte adsorpsiyonun çevresel ve biyolojik önemi de göz ardı edilemez derecededir. Ayrıca birçok katalitik reaksiyonun ilk adımı adsorpsiyondur. Ayrıca karışımların endüstriyel ve laboratuvar boyutlarında ayrıştırılması ve saflaştırılmasında adsorpsiyon bir yöntem olarak kullanılır. Buna ek olarak suyun saflaştırılması, kanalizasyon atıklarının arıtılması, havanın ve toprağın temizlenmesi işlemlerinde de adsorpsiyondan yararlanır.

Diğer yandan teknolojik olarak yenilik adsorpsiyon fenomenini de içerir. Adsorpsiyonun temel teoremi ile ilgili çalışmalar çok geride kalmakla birlikte son zamanlarda adsorpsiyon teorisi, bilgisayar simülasyonları metodu ve yüzey katmanı ve ara yüzey bölgelerindeki olayları anlayabilme imkânı sunan moleküler seviyede yeni teorik çalışmalarla dikkate değer yeni gelişmeler edinmiştir. Buna ek olarak da son 20 yıldır karbon fiberler, karbon moleküler elekler, fullerenler ve heterofullerenler, microprolu camlar ve nanoporlu karbon içeren organik ve inorganik materyaller yeni tür absorbanlar geliştirilmiştir.

Sayırsız fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreç iki fazın sınırında gerçekleşirken diğer bazıları da bu arayüze bağlanır. Verilen maddenin komşu fazın ara yüzeyinde konsantrasyonundaki birikme adsorpsiyon olarak tanımlanır. Temas halindeki yüzeyin türüne bağlı olarak sistem sıvı-gaz, sıvı-sıvı, katı-sıvı ve katı-gaz sistemleri olarak incelenir.

Yoğun tabaka ile yüzey arasında denge gerçekleşirken nötr veya iyonik partiküller meydana gelebilir. Adsorpsiyon sırasında tek veya farklı iyonik partiküller yüzeyden

çıkıyor ve buna karşılık eşdeğer miktar iyonik türler adsorplanıyorsa, olay iyon değişimi olarak tanımlanır.

Adsorpsiyon, Van der Waals etkileşiminin sonucu veya kimyasal etkileşiminin ikisinin de sonucu olabilir. Van der Waals etkileşimi fiziksel adsorpsiyon veya fizisorpsiyon olarak, kimyasal etkileşimin sonucu oluşan adsorpsiyon da kimyasal adsorpsiyon veya kemisorpsiyon olarak adlandırılır. Fizisorpsiyonun tersi olarak kemisorpsiyon tek tabakalıdır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorplananın kümeleşmesi olarak düşünülebilir [1].

Fizisorpsiyon, adsorpsiyon sisteminin serbest enerji ve entropisinin azalmasını sağlayan egzotermik bir süreçtir.

Adsorpsiyon biliminin terminolojisinde IUPAC'ın önerdiği toplam porozite genellikle üç gruba ayrılır. Mikroporlar, 2 nm genişliğini geçmeyen porlar; mezopolar, 2 ile 50 nm uzunluğunda olan porlar ve makropolar, 50 nm'den daha geniş olan porlar şeklinde sınıflandırma yapılır[2]. Bu sınıflandırma, geniş miktarda adsorpsiyon literatüründe kabul görmüştür. Günümüzde, "nanopor" kavramı micropor ve mezopor kavramını da kapsayan bir tanım olarak kullanılmaya başlanmıştır [1].

Önceden bahsedildiği gibi, adsorpsiyon ısısının kalorimetrik yöntemler ile ölçülmesinin haricinde, adsorpsiyon ve onun mekanizması ile ilgili temel veri kaynağı adsorpsiyon izotermidir. Adsorpsiyon izotermelerinin, adsorpsiyon sisteminde biriken miktarın toplamını ifade ettiği, literatürde nadiren değinilen bir konudur. Bu aynı zamanda, adsorpsiyon izotermelerinden alınan her verinin o sistemine has olduğu anlamına gelmektedir. Aynı adsorban için alınan farklı adsorbatlarla yapılan çalışmalarda tümüyle farklı sonuçlar elde edilir. Bu verilerin bazılarının doğru bazılarının yanlış olduğunu düşünmek yersizdir. Her bir deneysel veri tamamen kendi şartları içinde geçerli sonuçlar verir. Bahsedilen noktalar her adsorpsiyon sistemi için geçerlidir. Fakat özellikle daha çok endüstriyel olarak kullanılan büyük miktarda farklı boyutlarda porlar içeren adsorbanlarda, bu karmaşık yapısı sebebiyle geçerlidir.

Farklı ara yüzeylerde meydana gelen fiziksel adsorpsiyon ile ilgili güncel terminoloji, sembol ve tanımların tamamı UIPAC tarafından hazırlanmıştır [4-6].

2.1. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon biliminin temel kavramı, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Adsorplanan materyal miktarı ile sıcaklığa bağlı olarak akışkan fazın basıncı veya konsantrasyonu arasındaki denge, adsorpsiyon izotermi olarak tanımlanır.

Gazların ve buharların fiziksel adsorpsiyon izotermi, por hacmi, por genişliği, enerji yayılımı ve spesifik yüzey alanı bilgilerini de kapsayarak endüstriyel sorbentler hakkında temel karakteristik bilgilerini verir. Bu kendine özgü eğriler adsorban ve adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimin türü ve mekanizması hakkında da kesin bilgiler elde etmemizi sağlar. Bu eğrilerden ayrıca adsorpsiyon verimi hakkında da fikir yürütecek verilere sahip olunur [1].

Langmuir eşitliği adsorbanın yüzeyinin sonsuz ve enerji bakımından eşdeğer olarak adsorpsiyon bölgesine yayılmış olduğu varsayımına dayanmaktadır. Ve her bir yüzeydeki moleküllerin, mükemmel olarak gaz molekülünü adsorblayabilmekte olduğunu da kabul eder. Adsorpsiyon bölgesindeki bağlanma kimyasal veya fiziksel türden her ikisi de olabilir. Fakat adsorpsiyonun şekli yüzey boyunca adsorplanın hareket etmesine direnecek kadar güçlü olması gerekliliği de vardır. Bu da lokalize olmuş adsorpsiyon olarak tanımlanır. Burada mükemmel gazın oluşturduğu yoğun tabakası ile adsorbat molekülünün yüzeyi boyunca oluşturduğu etkileşim göz ardı edilmiştir. Bilindiği gibi gaz yüzeyde bir kılcal topaklaşma yolu ile yayılarak yüzeyi kaplıyordu. Adsorbanın enerji bakımından homojen olan tek tabakalı adsorpsiyon yüzeyi oluşmaktadır. Langmuir, ilk defa olarak, enerji bakımından homojen olan yüzeylerdeki tek tabakalı adsorpsiyonu net olarak açıklayan bir çalışma gerçekleştirmiştir [7, 8].

Langmuir'un önerdiği bu durum kemisorpsiyona birkaç değişiklik ile uygulanmıştır. Langmuir'un eşitliğindeki sabitlerin fiziksel anlamı tam olarak tanımlanmıştır. Deneysel Freundlich eşitliğinden ise tam tersi bir durumdadır. Langmuir eşitliği tek

tür adsorpsiyona açık yüzeyler içeren katıların kimyasal veya fiziksel adsorpsiyonunu Freundlich'e göre daha iyi açıklayabilmektedir.

Langmuir'ın gaz adsorpsiyonu üzerindeki çalışmaları, yüzeyde meydana gelen reaksiyonların kinetiklerini anlamamızı sağlamıştır. Genellikle kemisorpsiyon ile gerçekleşen yüzey katalizi reaksiyonları ilgili çalıştı. Aynı zamanda adsorpsiyon izotermelerinin farklı yüzey reaksiyonlarının açıklanmasında nasıl kullanılacağını da gösterdi [1].

Adsorpsiyon ile ilgili bir diğer temel taşı da, Brunauer ve arkadaşlarının 1938 yılında önerdiği çok tabakalı adsorpsiyon izotermidir (BET)[3]. Bu çalışmanın öncesinde çok tabakalı adsorpsiyon ile ilgili deneysel çalışmalarla B noktası olarak adlandırılan noktadan ilk defa bahsetmiştir [10, 11]. BET eşitliğinin kinetiği Langmuir'un tek tabakalı adsorpsiyon izotermeleri temel alınarak geliştirilmiştir. İlk istatistiksel termodinamik türevi ise sonradan Cassie tarafından çalışılmıştır. Daha sonraları ile Hill, Fowler ve Guggenheim tarafından geliştirilmiştir [1].

Temel adsorpsiyon teorileri yukarıda açıklanıp karşılaştırılmasına rağmen, hangisinin doğru temellere oturtulduğunu söylemek zordur. Polanyi'nin termodinamik teorisi, belirli bir adsorpsiyon izoterm eşitliği vermemekle birlikte, mekanizma hakkında da detaylı açıklamalar içermemektedir. Bu teorinin mikroporlu katılardaki adsorpsiyonu açıklaması, analitik derecede eşitlikle olmakla birlikte, teori yarı deneysel karakterdedir.

Langmuir eşitliği ve katı yüzey alanı belirlenmesi metodu, kompleks olmayan, yani çok katmanlı adsorpsiyonun olmadığı veya mikropor içinde adsorpsiyonun olmadığı veya kılcal kümeleşmenin olmadığı adsorpsiyon sistemlerine uygulanabilir.

BET eşitliği bağıl basıncın 0,05 ile 0,35 arasında olduğu alanları tanımlamak için Langmuir eşitliğinin uyarlanmış biçimidir. Bu, deneysel verilerin bu eşitlikte uyumlu görünmesi için tercihen küçük bir alan içinde olması gerektiği anlamına gelir.

Çok değişik boyutlarda kılcallık içeren adsorbanlarda BET eşitliği kullanılırken ihtiyatlı olunmalıdır. Bunun yerine Dubinin-Radushkevich (D-R) eşitliği daha doğru sonuçlar verecektir[1].

Tablo 2.1 Adsorpsiyon İzotermi ve doğrusal formları[4]

	İzoterm	Doğrusal Form	X ve Y ekseni	Eğim ve Kesme	Kay.
Langmuir doğrusal	$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L C_e}{K_L}$	$x = C_e$ $y = C_e/q_e$	$\tan \alpha = \frac{a_L}{K_L}$ kesme $= \frac{1}{K_L}$	[7, 8]
Langmuir Lineweaver-Burk doğrusal		$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{a_L}{K_L}$	$x = 1/C_e$ $y = 1/q_e$	$\tan \alpha = \frac{1}{K_L}$ kesme $= \frac{a_L}{K_L}$	[5]
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\log q_e = -\log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$	$x = \log c_e$ $y = \log q_e$	$\tan \alpha = \frac{1}{n}$ kesme $= -\log K_f$	[6]
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e),$ $RT/b = B$	$q_e = B \ln A + B \ln C_e$	$x = \ln C_e$ $y = q_e$	$\tan \alpha = B$ kesme $= B \ln A$	[7]
Dubinin-Radushkevich (D-R)	$q_e = q_m e^{-\beta \varepsilon^2}$ $\varepsilon = RT \left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$	$x = \varepsilon^2$ $y = \ln q_e$	$\tan \alpha = \beta$ kesme $= q_m$	[8]
Redlich-Peterson (R-P)	$q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e^g}$	$\ln \left(A \frac{C_e}{q_e} - 1 \right) = g \ln(C_e) + \ln(B)$	-	-	[9]

Ayrıca belirtmelidir ki adsorpsiyon ile kataliz reaksiyonları neredeyse aynı temellendirmeler içeren yüzey kimyası konularıdır. Özellikle heterojen kataliz ile adsorpsiyonun bağları çok yakındır. Çünkü katı yüzeyinde katalizin olabilmesi için katının madde ile adsorpsiyon yapabilme kapasitesinin olması gereklidir. Bazı porlu katılar adsorban olarak kullanılabilirler gibi kataliz yardımcısı veya katalizör

olarak da kullanılabilirler. Yüzeyin kimyasal karakteri ve büyüklüğü, porluluğu, mekanik özellikleri ve termal dayanımı adsorpsiyon gibi katalizde de önemli rol oynar. Adsorpsiyon teorisinin geliştirilmesi, dizaynı ve yeni adsorbanların üretimi heterojen katalize de büyük katkılar sağlamıştır[1].

2.1.1. Langmuir izotermi

Langmuir adsorpsiyon izoterm formülü ifadesi Tablo 2.1 de verilmiştir. Bu ifadede q_e , denge durumunda, (mg/g) cinsinden adsorban birimi başına adsorplanan madde miktarını gösterir. C_e ise, denge durumunda (mg/L) cinsinden adsorplanmamış çözeltideki madde miktarını gösterir. K_L , (L/g) biriminde ve a_L , (L/mg) biriminde Langmuir sabitleridir. Eşitlik 2.1 de verilen izotermin Langmuir[10], Lineweaver-Burk[5], Eadie-Hofstee [18-20], Scatchard[11] ve log-log isimlerinde 5 farklı doğrusal şekli olmasına rağmen, en yaygın olarak kullanılanları Tablo 2.1’de gösterilmiştir [22, 23]. Lineweaver-Burk doğrusal deklemleri [5], veri hatalarına karşı çok hassas bir denklemdir. Grafiğin sol alt köşesinde deneysel verilere çok iyi bir şekilde uyum gösterir[12]. Eşitlik (2.3), Langmuir tarafından önerilmiş denklemin doğrusal halidir ve veri hatalarına karşı çok az hassas sonuçlar verir [23, 24].

Langmuir izotermine, teorik olarak adsorbanın tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi Q_0 , deneysel veriler yardımı ile hesaplanabilir. Bunun için deneysel olarak hesaplanan Langmuir sabitleri kullanılarak,

$$Q_0 = K_L/a_L \quad (2.1)$$

şeklinde hesaplanır. Langmuir izotermine başka boyutsuz terim de bölünme faktörü R_L ’dir:

$$R_L = \frac{1}{1+a_L C_0} \quad (2.2)$$

C_0 , (mg/L) biriminde başlangıçtaki adsorplananın konsantrasyonudur. R_L izotermni biçimini verir. $R_L > 1$ olursa adsorpsiyona elverişsiz; $R_L = 1$ olursa izoterm

doğrusal (birinci dereceden); $0 < R_L < 1$ olursa adsorpsiyon kendiliğinden; $R_L = 0$ olursa adsorpsiyon geri dönüşümsüz biçimdedir [25-28].

2.1.2. Freundlich izotermi

Freundlich adsorpsiyon izoterminin deneysel verilerden yararlanılarak türetilmiş heterojen sistemleri tanımlayan ifadesi Tablo 2.1’de verilmiştir. Bu eşitlikte K_f , ($mg^{1-1/n}L^{1/n}g^{-1}$) biriminde, bağlanma enerjisine bağlı Freundlich sabiti; n , (g/L) biriminde, heterojenlik faktörüdür [25-27, 29].

2.1.3. Temkin izotermi

Temkin, adsorpsiyon izotermelerindeki, adsorplanan madde ile adsorban arasındaki dolaylı etkileşimi dikkate alan ve bundan dolayı bir tabakadaki her molekülün adsorpsiyon ısınının yüzeyin kaplanması ile düştüğünü söyleyen izotermini 1940 yılında önermiştir[13]. Temkin izoterm eşitliği adsorplanan türler ile adsorban arasındaki etkileşimi açık şekilde dikkate alan ifadesi Tablo 2.1’de verilmiştir. A , (L/mg) biriminde maksimum bağlanma enerjisine eşit denge bağlanma sabiti ve b , (J/mol) biriminde, Temkin izoterm sabitidir. B ise, birimsiz adsorpsiyon ısısına bağlı bir sabittir [25-27, 29].

2.1.4. Dubinin–Radushkevich izotermi

Dubinin–Radushkevich (D-R) eşitliği Langmuir eşitliğinden daha genel bir ifadedir. Çünkü D-R, adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzeyin homojen olduğu ve adsorpsiyon potansiyelinin sabit olduğu varsayımı kabul etmez [14]. D-R izoterm genel ifadesi Tablo 2.1’de verilmiştir. Burada, β birimi ($mmol^2/J^2$) olan adsorpsiyon enerjisine bağlı bir sabittir. q_m , ($mmol/g$) biriminde, D-R tek tabaka kapasitesidir. ε , Polanyi potansiyeli olarak bilinir ve denge konsantrasyonuna bağlı olan ifadesi:

$$\varepsilon = RT \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.3)$$

Polanyi potansiyeli ifadesindeki R , 8.314 J/molK olan gaz sabitidir. T ise mutlak sıcaklıktır. D-R teorisine göre E , çözeltilinin sonsuz yüzeyinden adsorbanın yüzeyine her bir molekülün transferindeki serbest enerjidir:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (2.4)$$

Eşitlik 2.4 kullanılarak E hesaplanabilir [25, 27, 31]. $E < 8 \text{ kJ/mol}$ ise, adsorpsiyonda fiziksel kuvvetler etkili; $8 < E < 16 \text{ kJ/mol}$ ise, adsorpsiyonda iyon değişimi etkin; $E > 18 \text{ kJ/mol}$ ise, adsorpsiyonda etkili olan ana mekanizma partikül içi difüzyondur denilebilir [8].

2.1.5. Redlich-Peterson izotermi

Redlich-Peterson izoterm eşitliği (R-P), Langmuir ve Freundlich izotermelerini kapsayacak şekilde düzenlenmiş olan ve A, B, g olmak üzere üç sabiti içeren bir eşitliktir. R-P ifadesi Tablo 2.1'de verilmiştir. $0 < g < 1$ arasında değer alır. $g = 1$ ise, izoterm Langmuir izoterm eşitliğine uymaktadır. $g = 0$ ise, izoterm Freundlich izoterm eşitliğine uymaktadır. A, B ve g sabitlerinin birimleri yoktur [17, 27, 32, 33]. Bu izoterm eşitliği 3 değişken içerdiğinden, bilgisayar yardımı ile doğrusal olmayan bağlanım (non-linear regresyon) yöntemi ile çözümlenebilir [34, 35]. Ayrıca denklem doğrusal hale getirelerek de doğrusal bağlanım (linear regresyon) yöntemi ile çözümlenebilir [27, 36, 37].

Tüm adsorpsiyon sistemleri için hata analizi çalışmaları R^2 ve Normalize Standart Sapma (NSP) yöntemi kullanılmıştır. Langmuir ve R-P izotermine non-linear regresyon ile çözümü çalışmaları sırasında Microsoft Excel programında Solver eklentisi ile çalışılırken en küçük kareler toplamı hata analizi yöntemi ek olarak çalışmada kullanılmıştır [35, 38].

2.2. Kinetik Eşitlikler ve Teorileri

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. Makro porlu ve porsuz yüzeylerde ise adsorpsiyon dış yüzeydeki difüzyon ve moleküler adsorpsiyon yolu ile ilerler.

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 çözeltilde bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır:

- Çözeltilerden 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.

- Film kütle transferi/sınır boyunca tabaka difüzyonu: Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.
- Partikül içi difüzyon: Adsorbanın gözeneklerine gelen adsorbat gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
- 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 Tablo 2.2 'de doğrusal halleri ile birlikte verilmiştir.

Tablo 2.2 Adsorpsiyon kinetik eşitlikleri ve doğrusal formları

	Eşitlik	Doğrusal Form	Eğri	Kay.
Lagergren	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$	$\log(q_e - q_t) - t$	[15]
Psödo ikinci derece	$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$t/q_t - t$	[16]
Elovich	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t}$	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	$q_t - \ln t$	[41, 42, 43]
Partikül içi difüzyon	$q_t = k_{int} t^{1/2}$	-	$q_t - t^{1/2}$	[17]

2.2.1. Birinci derece Lagergren eşitliği

Lagergren 1898 yılında, eşitliği sıvı-katı adsorpsiyon sistemleri için tanımladığı şekli Tablo 2.2'de gösterilmiştir [15]. Bu eşitlik, $t = 0$ 'dan $t = t'$ 'ye ve $q_t = 0$ 'dan $q_t = q_t'$ 'e kadar integralinin alınması sonucunda,

$$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = \frac{k_1}{2,303} t \quad (2.5)$$

Eşitlik (2.5) doğrusal denklem haline çevrildiğinde,

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

halini alır [45, 46]. Burada, q_m (mg g^{-1}) cinsinden denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi ve q_t (mg g^{-1}) cinsinden t anındaki adsorpsiyon kapasitesidir. k ise, dak^{-1} biriminden pseudo birinci dereceden adsorption sabitidir [39, 45, 47]. Daha sonraki çalışmalarda bu eşitlik psödo birinci derece eşitlik olarak anılmaya başlamıştır [18].

2.2.2. Psödo ikinci derece kinetik eşitliği

Psödo ikinci dereceden eşitlik Tablo 2.2 'de gösterilmiştir. Burada, k_2 (g/mmol.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,

$$\frac{dq_t}{q_e - q_t} = k dt \quad (2.7)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlik (2.7), $t = 0$ 'dan $t = t'$ 'ye ve $q_t = 0$ 'dan $q_t = q_t'$ 'e kadar integralinin alınması sonucunda,

$$q_t = \frac{q_e^2 kt}{1 + q_e kt} \quad (2.8)$$

ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği elde edilmiş olur. (2.8)'yi tekrar düzenlediğimizde,

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

ifadesi elde edilir ve eşitlik doğru denklemi şeklinde getirildiğinde,

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

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 [40, 48, 49]. Psödo ikinci dereceden kinetik eşitliğinin 4 farklı doğrusal formu olmasına rağmen en yaygın olarak kullanılan formu Tablo 2.2 'de verilmiştir[19].

2.2.3. Elovich kinetik eşitliği

Katılar üzerindeki adsorpsiyon/desorpsiyon kinetiğini belirlemek için literatürde çokça kullanılan deneysel olarak türetilmiş ifade Tablo 2.2'de gösterilmiş olan Elovich eşitliğidir[1]. Daha çok kimyasal sorpsiyonda (kemisorpsiyon) kinetik incelemelerinde kullanım alanı bulmuştur[20]. 1934 yılında, Zeldovich[21] ve Zeldovich-Roginskii[22] MnO₂ üzerinde CO adsorpsiyonunun -78 ile -39 °C arasında üstel olarak azaldığını ve karşın da gaz miktarının (kısmı basıncı) q'nun arttığını buldular. Aynı eşitlik Elovich ve Zhabrova tarafından bulunarak, C₂H₄'ün H₂ ile Ni üzerinde yavaş adsorplanarak indirgenmesine %90-95 oranında uyduğunu göstermişlerdir. Bu iki araştırmacı aynı zamanda eşitlikteki α ve β parametrelerini deneysel verilerden yararlanarak belirlemişlerdir. Bu esnada eşitlik (2.11)'u ilk öneren araştırmacılar olmuşlardır. Bu sebeple bu eşitlik Elovich eşitliği olarak yaygın

olarak kullanılmaktadır. Eşitlik, $t = 0$ 'dan $t = t'$ 'ye ve $q_t = 0$ 'dan $q_t = q_t'$ 'e kadar integralinin alınması sonucunda:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (2.11)$$

haline dönüşür. Burada, α , (mg/g.dak) biriminde başlangıç adsorpsiyon derecesidir. β , (g/mg) biriminde, yüzeyin kaplanması ile ve kimyasal sorpsiyonun aktivasyon enerjisi ile alakalı bir sabittir [52, 53]. Elovich eşitliği divalent metal iyonlarının katı yüzeylerdeki heterojen adsorpsiyonunda deneysel verilerle yüksek uyum gösteren bir kinetik eşitliğidir[23].

2.2.4. Partikül içi difüzyon kinetik eşitliği

Parçacık içi yayılımı tanımlamak için geliştirilmiş olan bu yaklaşımda kinetik, $(Dt/r^2)^{1/2}$ ifadesinin fonksiyonu olarak tanımlanır. Burada, D , partikül içermeyen çözücünün difüzyonu, r ise, partikülün yarıçapıdır. Partikül içi yayılım kinetik eşitliği,

$$q_t = f(t^{1/2}) \quad (2.12)$$

ifadesi ile başlar. k_{int} difüzyon sabitinin eşitliğe eklenmesi ile Tablo 2.2'deki şeklini alır. k_{int} partikül içi difüzyon sabitinin birimi (mg/g min^{1/2})'dir [24; 25].

İzoterm ve termodinamik eşitliklerin deneysel verilerden yararlanarak çözümünde olduğu gibi, kinetik eşitlerinin lineer ve non-lineer yöntemle çözülmesi mümkündür. Non-lineer yöntem daha güvenilir kinetik parametreler elde edilmesini sağlamaktadır[19].

2.3. Adsorpsiyon Termodinamiği

Gaz karışımlarının mikroporlu adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyonun eşitlikleri, çözeltilerin termodinamiğinin temelleridir. Geleneksel olarak değişen basınçlarda ve

yüzey alanının değişmesi, 2 boyutlu filmleri tanımlamak için kullanılır. Bu durum mikroporlarda adsorpsiyon konusunda geçerli olmamaktadır. Adsorpsiyon iki bölüme ayrılmıştır. Birincisi, gazın izotermal sıkışması. İkincisi, temiz adsorbanın sıkıştırılmış gaz ortamında tutunması. Çözelti termodinamiğindeki Gibbs serbest enerjisi, entalpi ve entropi termodinamik fonksiyonları, sistemin termodinamik tanımı ile ilgili tam bir bilgi verir[26]. Termodinamiğin, adsorbanın karakterizasyonu, entalpi dengesi, molekül simülasyonu ve adsorpsiyon kalorimetrisi uygulaması aşağıda açıklanmıştır.

Adsorpsiyonda yüzeye geçiş fikri J. Willard Gibbs tarafından ortaya atılmasına rağmen teorinin kendisi tarafından açıklanmasının karmaşıklığı sebebi ile Gibbs yüzeylerinin termodinamiği uygulamaları çalışmaları zaman almıştır. Lewis ve Randall'ın çalışmaları da 20. Yüzyılın başlarında bu konuya büyük katkıları olmuştur. Bu çalışmalarda izotermik ısı (q_{st}) şöyle tanımlanmaktadır.

$$q_{st} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_n \quad (2.13)$$

Sabit tabakada(n) değişen izoterm serilerindeki adsorpsiyon ısısı için bu formül günümüzde de kullanılmaktadır. Bu formül ne yazık ki ideal gazlar için geçerlidir ve gerçek gazlar için uygulamalarda doğru sonuçlar vermemektedir. Sabit tabakadaki izoterm ısısı tanımı adsorpsiyon ısısını tanımlama konusunda yanıltıcı olabilir. Çünkü, adsorpsiyonda yüzeyin kaplanması her değişiminde adsorpsiyon ısısı da farklılaşır. Eşitlik 1'in diferansiyelinin alınması ile elde edilen diferansiyel adsorpsiyon ısısı $q_{st} - RT$ değerine eşittir.

Katılar üzerindeki fiziksel adsorpsiyonun termodinamiği, inert adsorban kavramına, yüzey alanı (A) ve dağılma basıncı (Π) değişkenleri üzerinde temellendirilmiştir. Bununla ilgili eşitlik,

$$\partial F_s = -S_s \partial T + V_s \partial P + A \partial \Pi + \mu_s \partial n_s \quad (2.14)$$

Eşitlik 2’de $F_s = G_s + \Pi A$ şeklinde ifadesini bulan, yüzeydeki serbest enerjidir. Bu iki boyutlu termodinamik yaklaşımı, adsorpsiyonda model teşkil eder. Fakat temellerinde varsayımlardan sebep sorunlar içerir. Buna ek olarak mikroporlar içinde saçılma basıncının hesaplanmasının ve ölçülmesinin imkansız olması durumudur [26].

Langmuir’un modelinde tanımlanan mükemmel bir gazın adsorpsiyonu için entalpi, serbest enerji ve entropi tanımları nadiren deneysel verilere tam olarak uymakla birlikte bir fikir edinmek ve tanımlama yapmak açısından çok önemlidir[27]. Aynı zamanda bu tanımlar, mikroporlu adsorbanlar konusunda bir fikir de verir. Langmuir adsorpsiyon izotermi,

$$n^a = \frac{mCP}{1+CP} \quad (2.15)$$

Burada n^a , spesifik yüklenmedir ve birimi mol/kg’dır. m , doyumluk kapasitesidir ve birimi mol/kg’dır. P , basınçtır ve C sıcaklığın fonksiyonudur. İfadesi ise,

$$C = \frac{1}{P^0} e^{A/R} e^{-B/RT} \quad (2.16)$$

Bu ifadede A ve B sabitlerdir. A , doyumluk halindeki molar integral entropisidir. B , adsorpsiyonun diferansiyel entalpisidir. P^0 , standart durumdaki basınçtır. Kusursuz bir gazın yüzey potansiyeli,

$$\Phi = -mRT \ln(1 + CP) \quad (2.17)$$

olarak ifadesini bulur ve burada entalpi, entropi ve serbest enerji ifadeleri,

$$\Delta G^a = n^a RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) + \Phi \quad (2.18)$$

$$\Delta H^a = n^a B \quad (2.19)$$

$$\Delta G^a = \Delta H^a - T\Delta S^a \quad (2.20)$$

şeklindedir [26; 28].

Tüm bu teorik Langmuir teorisinin termodinamik çalışmaları dışında, günümüzde adsorpsiyon termodinamiği, kalorimetri, mikrokaleorimetri, kütle spektroskopisi, foton korelasyon spektroskopisi (PCS), kinetik deneysel çalışmaları gibi bir çok güncel deneysel yöntemle ölçülebilir [56, 58]. İzoterm termodinamik parametreleri aşağıdaki eşitliklerden yararlanarak hesaplanabilir,

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_L) \quad (2.21)$$

ΔG^0 , J/mol biriminde Gibbs serbest enerjisidir. Eşitlik (2.21)'deki K_L , L/mol biriminde Langmuir eşitlik sabiti,

$$K_L = \frac{q_e}{c_e} \quad (2.22)$$

şeklinde hesaplanabilir. Belirli sıcaklıktaki denge sabitinin değişimi,

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (2.23)$$

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

$$\ln(K_L) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (2.24)$$

Burada R , 8,314 J/mol K sayısal değerine eşdeğer olan gaz sabitidir; T ^0K cinsinden sıcaklıktır. Her sıcaklık için ΔG^0 değeri deneysel verilerden yararlanılarak $1/T$ ile $\ln K_L$ arasında çizilen bir grafikte hesaplanabilir. ΔG^0 'nin değerinin eksi değerli olması, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği anlamına gelmektedir [58, 59, 60]. Bu verilerden yararlanılarak, sabit ΔS^0 ve ΔH^0 hesaplanır. ΔS^0 değerinin pozitif olması adsorpsiyon işleminin afinitesini gösteren bir göstergedir. ΔH^0 değeri 40

kJ/mol değerinden düşük ise adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondur. Değerinin ise pozitif olması, adsorpsiyonun endotermik olduğunun göstergesidir. [57, 59, 61, 62].

2.4. Adsorpsiyon Sistemlerine Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon çalışmalarında dikkat edilmesi gereken en önemli faktörler:

- Çözeltinin ilk pH'sı
- Cl^- iyonu konsantrasyonunun etkisi
- Sıcaklığın etkisi
- Karıştırma hızı
- Başlangıç adsorbat derişimi
- Karıştırma zamanı [63, 64, 65]

Metal iyonlarının sulu çözeltilerinin kompleks türlerinin oluşumları pH ile sıkı sıkıya ilişkilidir. Adsorbanın yapısına bağlı olarak adsorplayacağı metal kompleks türünün baskın olduğu pH değeri, adsorpsiyon kapasitesi için kritiktir. Özellikle $[Cl^-]$ ile birlikte bu paramerenin değerlendirilmesi gerekmektedir. Rh(III) ve Pd(II) adsorpsiyonunda $[Cl^-]$ değeri pH ile birlikte sulu çözeltideki kompleks türlerinin oluşumunda ve miktar dağılımında belirleyici rol oynar. Genellikle düşük $[Cl^-]$ değerlerinde adsorpsiyon sonuçları yüksek sayısal değerlerde olmaktadır [65, 66].

Sıcaklığın etkisini inceleyen deneyler genelde adsorpsiyon sisteminin termodinamiğini belirlemek amacını taşır[29].

Karıştırma hızı, adsorpsiyonun gerçekleşmesi esnasında dış yüzey difüzyon, parçacık içi yayılım ve sorpsiyon kuvvetlerinin hangisinin daha baskın olduğunu anlayabilmemizde yardımcı bir göstergedir[30]. Düşük karıştırma hızlarında adsorpsiyon kapasitesi yüksek çıkıyorsa, adsorpsiyon kinetiğinde yüzey difüzyonu bakındır. Karıştırma hızının kapasiteye etkisinin olmaması veya az olması, kinetiğin sorpsiyon kuvvetinin güçlü bağlanmalarla gerçekleştiğini veya partikül içi difüzyonun baskın olduğunun göstergesidir. Bu gösterge termodinamik verilerle ve diğer parametrelerle de desteklenmelidir[31].

Adsorbanın, doygunluk kapasitesini belirlemek amacıyla adsorbat konsantrasyonu deneyleri gerçekleştirilerek, sistemin kapasitesinin belirlenmesi sağlanır. Adsorpsiyon sisteminin denge durumuna gelmiş olması, denge izoterm analizleri açısından kritik parametredir. Her sistem için karakteristik denge süreleri olacağından bu süreler ön denemeler yolu ile veya literatürden yararlanılarak belirlenmelidir[29].

2.5. Adsorpsiyon Sistem Dizaynı

Adsorpsiyon izotermeleri, tek basamaklı kesikli adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında kullanılmaktadır. Sisteme giren ve sistemden çıkan maddelere göre kütle dengesi yazılırsa:

$$V(C_0 - C_1) = W(Q_1 - Q_0) = WQ_1 \quad (2.25)$$

V: Çözeltinin hacmi (m³)

C₀: Adsorbatın başlangıç konsantrasyonu (g/ m³)

C₁: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu (g/ m³)

W: Adsorban miktarı (kg)

Q₀: Adsorpsiyon öncesi gram adsorban üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı (g/g)

Q₁: Adsorpsiyon sonrası gram adsorban üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı (g/g)

Denklem (2.25) yeniden düzenlenirse ve Q_e yerine deneysel olarak bulunan ve adsorpsiyonu en iyi açıklayan izotermin Q_e değerini yazılırsa:

$$\frac{W}{V} = \frac{C_0 - C_1}{Q_e} \equiv \frac{C_0 - C_e}{\left[\frac{Q_m K C_e}{1 + K C_e} \right]} \equiv \frac{C_0 - C_e}{[K_F C_e^{1/n}]} \quad (2.26)$$

Denklem (2.26) yardımıyla belirli bir hacimdeki (V) atık suda bulunan kirleticinin, istenilen derişime kadar düşürülmesi veya herhangi bir çözeltide bulunan değerli bileşenlerin geri kazanılması için gerekli adsorban miktarı bulunabilir. Deneysel veriler sayesinde ön bir tahminde bulunarak tasarım yapmak kolaylaşır [16, 68].

2.6. Değerli Metallerin Adsorpsiyonu ve Geri Kazanılması Çalışmaları

Literatürde fenol formaldehit esaslı iyon değiştirici reçine üretimine ait pek çok çalışma bulunmaktadır. Ancak, ticari olarak ilk önemli uygulamalar fenol formaldehit esaslı reçinelerle gerçekleştirildiğinden bunların çoğu patenttir. Elde edilen literatürde de çeşitli fenol-formaldehit temelli iyon değiştirici reçineler ağır metallerin giderilmesinde kullanılmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır. Ayrıca literatürde belirli sayıda patente rastlanmıştır.

İlk fenol formaldehit reçinesi Adams ve Holmes tarafından 1935 yılında üretilmiştir. Daha sonraki çalışmalarda diğer rezorsinol ve naftol veya fenol grubu içeren doğal tanenler gibi fenoller, fenol yerine kullanılarak reçinelerin özellikleri geliştirilmiştir [69, 70].

Pennmgton ve arkadaşı tarafından yapılan çalışmada, o-aminofenol, rezorsinol, (3-rezorsilik asit ve resasetofenon kullanarak hazırladıkları fenol formaldehit esaslı iyon değiştiricilerin Cu, Co, Ni, Ca, Mg ve Fe iyonlarına karşı farklı pH değerlerinde seçiciliğini incelemişler ve ticari olarak üretilen Amberlite IRC-50 ve IRC-120 reçineleri ile kıyaslamışlardır[32].

Mitra ve çalışma arkadaşları, çeşitli ağaç kabuklarından elde edilen ve flavonoidlerin kondanse şekli olan tanninler ile doğal polifenol-fenol formaldehit esaslı katyon değiştirici üreterek su yumuşatma özelliklerini incelemiştir[33].

Tolmachev ve Orlava, fenol veya rezorsinol ortamında fenol ve 8-hidroksikinolinin kondenzasyonu ile ürettikleri zayıf asidik iyon değiştiricinin çözeltilerden metal iyonları giderilmesinde, zayıf asidik özelliğinden dolayı, yüksek pH'larda daha iyi çalıştığını göstermişlerdir[34].

Zidan ve arkadaşları, çapraz bağlayıcı olarak paraformaldehit ortamında selüloz asetatla fenol karışımının sulfonasyonu ile hazırladıkları katyon değiştirici numunesinin ortalama şişme miktarını %123 ve katyon değiştirme kapasitesini 2.6

meq/g reçine olarak saptamışlardır. Reçine aynı zamanda iyi kimyasal stabilite ve termal dayanıklılığa sahiptir[35].

Gorshkov ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada f/p oranları 1.6:0.8; 1.8:0.8; 1.8:1.2 olarak seçilmiş makroporöz fenol formaldehit üretilmiş ve tüm özellikleri ticari olan sulfonlanmış fenol formaldehit reçinesi KU-1, fosforlanmış metilen-fosfonik grubu içeren fenol formaldehit reçinesi RF, polimetakrilik reçine KB-4 ve makroporöz nitratlanmış sulfonik stiren-divinilbenzen katyon değiştirici KRS-20t202N ile birlikte değerlendirilmiştir[36].

Daha sonra yapılan çalışmalarda ise, fenol formaldehit ile birlikte diğer monomerlerin reçine karışımlarına ilave edilmesi ve reçine özelliklerine ve ağır metallerin çeşitli çözeltilerden seçimli olarak giderilmesine etkileri araştırılmaktadır [34].

Alguacil ve arkadaşları, Amberlit IR-120 (sulfonik asit fonksiyonelize- stiren-DVB reçinesi, kapasitesi 4,4 meq/g susuz) reçinesi kullanarak maksimum, 67,7 mg/g Cr(III) asidik atıktan kolon sisteminde giderim sağlayabilmişlerdir. Bu verimi, 120 °C'de, 0,45-0,60 mm partikül boyutunda, %5-7 şişme şartlarında elde etmişlerdir. Reçine ile sıvı faz arasındaki ilişkiye en iyi Langmuir izoterminin uyum gösterdiğini belirlenmişlerdir [37].

Gode and Pehlivan, Cr(III) ile imino diasetik asit (IDA) grupları içeren Lewatit TP 207 ve Chelex-100 reçineleri karşılaştırmışlardır. Bu iki reçineden, Lewatit TP 207 daha iyi bağlama kapasitesine sahip olduğu bu çalışmada gösterilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Chelex-100 için 0,228 mmol Cr(III)/g ve Lewatit TP 207 için 0,341 mmol Cr(III)/g olarak belirlenmiştir [38].

Nakano ve arkadaşları, Cr(VI)'nın birçok polihidroksifenil grubu içeren mimoza tanin jelleri üzerindeki güçlü adsorpsiyonunun mekanizmasını açıklığa kavuşturmuşlardır. Cr(VI)'nın adsorpsiyon mekanizması dört basamakta gerçekleşmektedir: kromatın tanin molekülleri ile esterifikasyonu; Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi; tanin molekülünün oksidasyonu ile karboksil gruplarının oluşması ve indirgenmiş haldeki

Cr(III)ün iyon değişimi. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 287 mg Cr/g kuru tanin jeli olarak bulunmuştur [39].

Santana ve arkadaşları, farklı sınıflardan metal iyonlarını temsil etmek üzere Ce, Cu(II), U(VI), Eu, Fe(III), Th, Nd Cr(VI) iyonlarını seçerek, roantosiyanidin (kondanse tanin) kaynaklı bir reçinedeki adsorpsiyonlarını değişik pH'larda inceleyen bir çalışma yayınlamışlar ve tanin bazlı iyon değiştiricilerin nadir toprak elementlerini ve aktinitleri sulu çözeltilerden mükemmel derecede kazanabilme kabiliyeti olduğunu göstermişlerdir [40].

Günümüzde ve yakın gelecekte adsorpsiyonun gelişimi aşağıdaki gelişmelerle ilerleme kazanacaktır:

- Adsorpsiyon deneyleri sırasında geliştirilen modern teknikler, her bir adsorpsiyon izotermi, ve adsorpsiyon ısısı için hassas sonuçlar elde etmemizi sağlayarak yaygın bir uygulama ve geliştirme alanı sağlayacaktır. STM, AFM, XRD, FTIR ve bazı tür NMR'lar gibi yapı aydınlatma teknikleri, katı yüzey ve arayüzeylerinin yapısını anlamamıza katkı sağlayacaktır.
- Malzeme biliminde hesaplama tekniklerindeki gelişmeler yeni türlerde adsorbanların ve katalizörlerin tasarlanabilmesine olanak sağlayacaktır. Gelecekte gelişmiş simülasyon teknikleri ile deneysel verilerin yapay zeka ile harmanlanması sonucunda, malzeme biliminde yeni ve heyecan verici bir kapı açılacak ve 21. Yüzyılın stratejik teknolojisi haline gelecektir.
- Yazılımların, donanımların ve artan kuantum kimyası hassas çalışmalarının adsorpsiyonun moleküler modellenmesi metotlarındaki gelişmeler, her türlü katı/sıvı etkileşimi ihtimalini adsorpsiyon sistemlerinde açıklayabilmemize olanak sağlayacaktır.
- Hesaplanan sonuçlarla deneysel sonuçların karşılaştırılması da gelecekte önemli bir hassas çalışma alanı olacaktır. Özellikle bu çalışmalar adsorpsiyon olayının mikroskopik detaylarını açıklamada çok yararlı olacaktır.
- Bir başka tahmin de kompleksi sistemler üzerine olabilir. Karmaşık porlu yapıdaki amorf katılar ile hidrojen bağları içeren veya asosiyel olmuş halde olan veya küresel türlemeler içermeyen topaklanmalar içeren sıvı karışımlar arasındaki

katı/sıvı etkileşimlerini açıklayacak basit ve gerçekçi bir adsorpsiyon sistem modeli, hala büyük bir pratik önem arz etmektedir[1].

BÖLÜM 3. TANINLER

3.1. Taninler ve Sınıflandırılması

Taninler yüksek bitkilerde bol miktarda oluşan ikincil metabolizma ürünleri olarak oluşan fenolik bileşiklerdir. Heterojen yapıya sahip olan taninler iki sınıfa; yoğunlaşmış (kondanse) taninler ve hidrolize edilebilir taninler ayrılırlar. Ayrıca yapısal olarak incelendiğinde 4 çeşit tanin türünden bahsetmek mümkündür. Bunlardan birincisi, çeşitli poliol, kateşin ve triterpenoid çekirdeklerine bağlı galloil parçaları ve onların meta- depsit bağlı türevlerini içeren Gallotaninler'dir. İkinci olarak, en azından iki galloil grubunun birbirine C-C bağları ile bağlandığı ve glikozit şeklinde bağlanmış kateşin birimleri içermeyen Ellegitaninler'den bahsedilebilir. Üçüncü olarak, kateşin ünitelerinin glikozit şeklinde bir gallotanin veya ellagitanin ünitesine bağlandığı Karmaşık taninlerden bahsedilebilir. Dördüncü ve son olarak, çeşitli iç flavonil bağlanmalarının tekrar edebildiği polimerik ve oligomerik proantosiyaniidinlerin sınıflandırılabilceği Yoğunlaşmış (kondanse) taninlerden bahsedilebilir [79-81].

Hidroliz olabilen taninler; gallik asidin glikoz ile esterleşmesiyle oluşan gallotaninler ve ellagik asitle glikozun esterleşmesi sonucu oluşan ellagitaninlerdir. Hidrolize taninden elde edilen basit fenollerin kimyasal yapıları Şekil 3.1 'de görülmektedir.

"Hidroliz olabilen" ve "kondanse" taninler terimleri; Şekil 3.1 'te verilen, gallik veya hegzahidroksidifenik (HHDF) asit türevleri (hidroliz olabilen) ve başlıca flavon 3,4-diol türevleri (kondanse) taninler olarak isimlendirilen bitkisel taninlerin iki önemli sınıfı arasındaki farkı ayırt etmek için kullanılmıştır. Her iki tipin örnekleri de asitle bozunmaya uğradığı için ne hidroliz olabilen ne de kondanse terimleri çok anlamlıdır. Böylece önceleri "kondanse" olarak sınıflandırılan taninler şimdi "proantosiyaniidinler" olarak veya "poliflavonoidler" olarak daha geniş bir

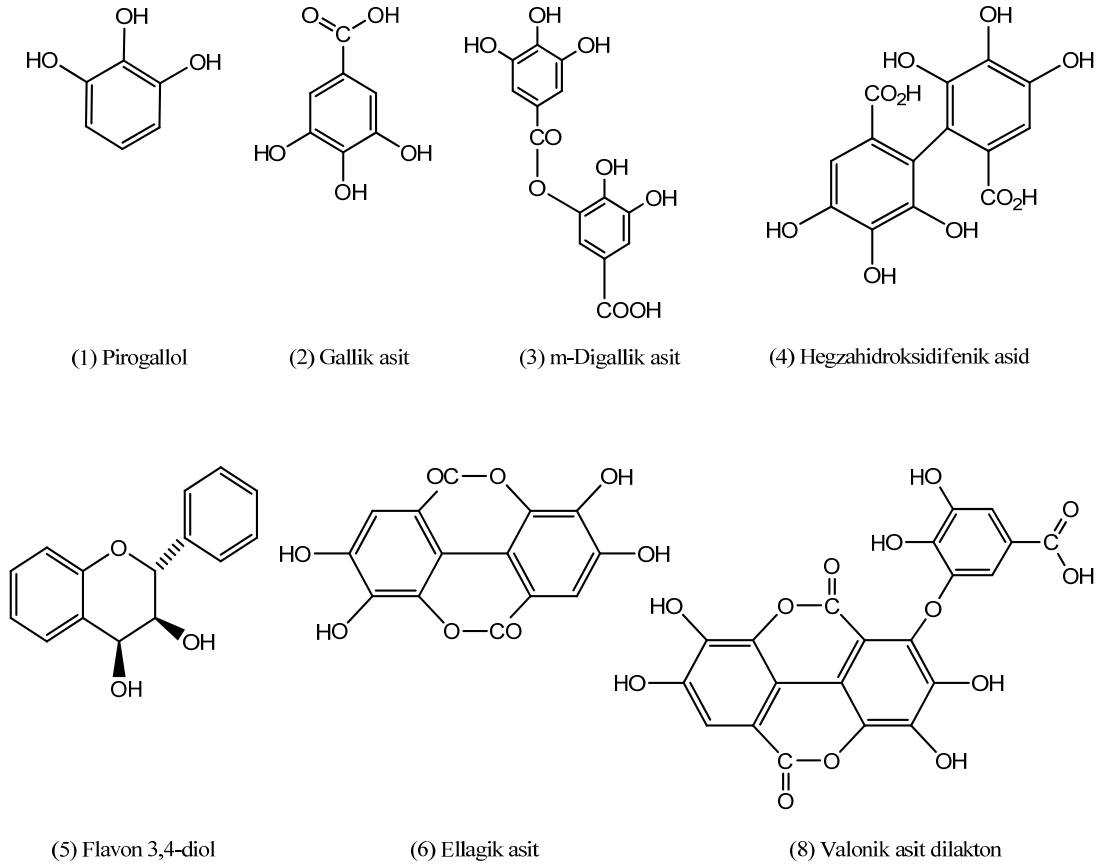
sınıflandırmaya tabi tutulmaktadır. Hidroliz olabilen taninler ise gallotaninler ve ellagitaninler veya onların türevleri olarak belirtilmektedir[41].

Ellagitaninler asidik ortamda hidroliz edildiğinde, ellagik asid ve biyogenetik olarak ellagik aside benzer asitlerin oluşması gallotaninlerden farklı olduğunu gösterir. Ellagitaninlerin glikoz hidrosilleriyle esterleşen grupları, ya farklı galloiller arasında kovalent bağlarla köprüleşmişlerdir ya da hegzahidroksidifenol türevleri şeklinde bulunurlar. Köprüleşen grup asimetrik merkezler içerir ve D- glikozun geriye kalan kısmının yeniden düzenlenmesine imkan sağlar. Ellagitaninlerin en önemli kaynakları Valonia, Mirobalan, Divi-divi ve Algarobilladır Ellagitanin yapıları Şekil 3.1 de verilmiştir [79, 80, 82].

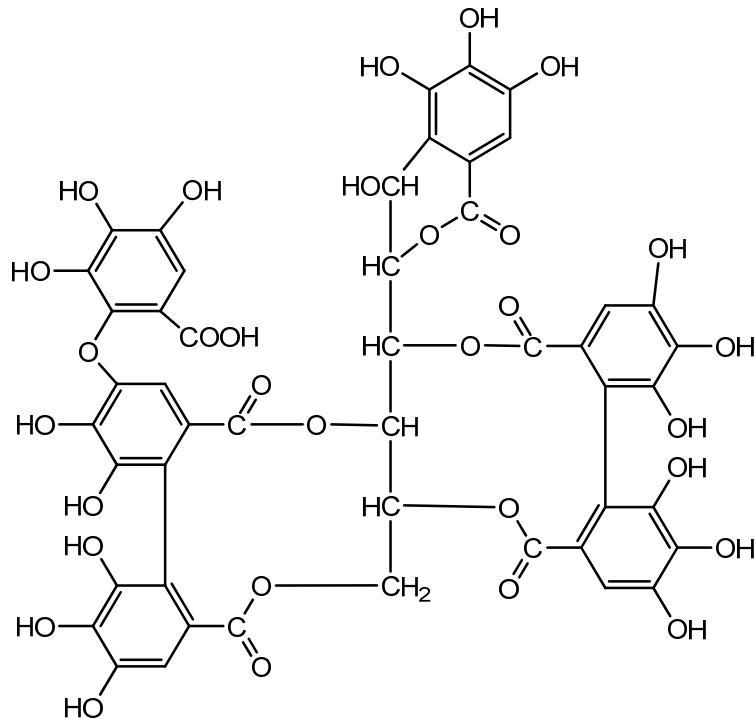
Sakallı meşede (*Quercus cerris*) ve Anadolu palamut meşesi (*Quercus macrolepis*) bulunan meşe palamutu (valonea) kadehlerinin asetondaki ekstraksiyonu sonucunda valonia tanini elde edilir. Bu tanin hidroliz edilirse, önemli miktarda ellagik asidle birlikte fenolik asid özelliği gösteren valonik asid dilaktonu ele geçer. Valonik asid dilaktonun yapısı Şekil 3.1 de verilmiştir [42; 43; 44]. Valonia tanininde rutubet en çok %7, kül en çok %2, tanin olmayan maddeler en çok %27 kadardır. Palamut özünden elde edilen taninde en az %65 oranında tanin vardır[44]. Valonia tanininin yapısında büyük oranda gallik asit bulunmakla birlikte, nispeten daha az miktarda hegzahidroksidifenik asit ve ellagik asit de bulunur.

Suda çözünenler buruk bir tat verirler. Çoğunlukla renksiz ya da açık sarı renkli amorf katı maddelerdir. Aynı zamanda karakteristik farklı kokuları ile dikkat çekerler [79, 81].

Suda çözünen proteinleri pıhtılaştırdıkları için sepi maddesi olarak, bazik boyalarla suda çözünmeyen tuzlar yaptıklarından mordan olarak, tıpta da yanıkları iyileştirmede ve büzüştürücü etkisi nedeniyle ishale karşı kullanılırlar[41]. Taninler aynı zamanda demir gallat mürekkeplerinin üretiminde kullanılır. Gıda endüstrisinde ise, şarap, bira ve meyve suyu berraklaştırmada kullanılır. Tanin ağır metalleri ve morfin istisna olmak üzere alkaloidleri çöktürebilmektedir.



Şekil 3.1. Hidrolize taninden sentezlenen bazı fenollerin kimyasal yapıları [80, 81, 85]



Şekil 3.2. Valonia taninlerinin tipik yapısı[42]

Bu özelliği ile bu maddelere bağlı zehirlenmelerde kullanılabilir. Bu da tanin içeren bitkisel doğal ilaçların kullanımının ardındaki dayanak noktasını açıklar[45]. Son zamanlarda AIDS ve kanser gibi ölümcül hastalıkların artması ile farklı ilaçlara rağbet artmış ve taninler hakkında ayrıntılı bilgi birikimi mevcut olduğundan bu alandan antiviral, antibakteriyel ve özellikle de antitümör ilaç uygulamaları alanında etkileri keşfedilmiştir [81, 85, 86].

Taninler, hayvan derilerinin koruyucusu olarak, doğal işlevleri hakkında herhangi bir bilgi edinilmeden çok önceleri ticari bir meta durumundaydı. Deri endüstrisinde taninlerin kullanılmakta ayrıca, lezzeti etkileme özelliklerinin önemli bir role sahip olduğu vurgulanmaktadır [79, 81, 85].

Yakın zamanlarda bitkisel bir tanin, 500 - 20000 arasında değişebilen molekül ağırlığına sahip, suda çözünebilir fenolik bileşikler olarak tanımlanmıştır. Ayrıca taninlerin, alkaloidlerin ve proteinlerin oluşumlarını hızlandırmada etkili olduğu ortaya çıkarılmıştır[41].

3.2. Gallik Asit

Gallik asit, diğer adıyla 3,4,5-trihidroksibenzoik asit, veya eski adıyla gallus asidi, Şekil 3.1 deki yapısal formüle sahiptir.

Kimyasal formülü, $C_7H_6O_5$ veya $C_6H_2(OH)_3COOH$ şeklinde yazılabilir. Molekül ağırlığı 170 g/mol'dür. 253 °C'de erime noktası belirlenmeden bozunur. Spesifik gravitesi, 4 °C'de 1.694'tür. Dissosiasyon sabiti ise 25 °C'de 0.000038 değerini alır.

Katı bir fenolik asittir. Renksiz kristal yapısına sahiptir. Suda ince iğneler halinde kristallenir. Soğuk suda az; sıcak su, alkol, eter ve gliserolde kolayca çözünür; kloroform ve benzende çözünmez. Sulu çözeltilerinde ağız buruşturucu lezzete sahiptir.

Gallik asit ilk olarak 1787 yılında C. Scheele tarafından taninlerin fermentasyonu çalışmaları sırasında bulunmuştur. Scheele, soğuk suda iyice ıslatılmış ve bekletilmiş

olan meşe mazısının taninden farklı ve demir sülfatla siyah çökelti veren yeni bir madde ortaya çıkardığını görmüştür. Kendisinin o zaman "meşe mazısı asidi" dediği madde, bugün bilinen gallik asitdir. Uzun yıllardan beri önemini korumuş olan bir kimyasal maddedir[41].

Doğal olarak çay yapraklarında, nar ağacı kökünde, meşe mazısı, sumak, ceviz, palamut gibi bitkilerde daima az miktarda serbest halde gallik asit bulunur.

Meşe mazısı tanin bakımından zengin bir bitki olup esas olarak değişik meşe ağacı türleri ve sumağın böcekler tarafından bitki kabuk veya yaprağının zedelemesi ile oluşur. Böcek açtığı yara yada yarık içine yumurtalarını bırakır. Oluşan larvalar burada yerleşirler ve yumru gibi bir oluşum meydana getirirler. Cevize benzeyen bu oluşumların "ağaç uru" olarak da adlandırıldığı olur.

Gallik asit tanen bakımından zengin palamut ekstraktının seyreltik asitlerle veya *penicillium glaucum* veya *aspergillus niger* mantarlarıyla muamele etme suretiyle elde edilir. Adı geçen mantarlar "tannaz" denilen enzim ihtiva ederler. Bu enzim tanini gallik asit ve glukozu ayırır.

Gallik asit süngertaşı ile karıştırıldığı zaman karbondioksitli ortamda pirogallol oluşur. Amonyumhidrojenkarbonat ile tersinir bir reaksiyonda izomerik pirogallik asit meydana getirir [87, 88].

3.3. Progallol

Kimyasal açık formülü Şekil 3.1 'de gösterilen pirogallol'ün formülü, $C_6H_6O_3$ veya $C_6H_3(OH)_3$ şeklinde yazılabilir. Molekül ağırlığı 126 g/mol'dür. 133-134 °C'de erir. Atmosfer basıncı altında, 134 °C'de kısmen bozunarak, 100 mmHg'de 232 °C'de, 10 mmHg'de 168 °C'de kaynama noktasına ulaşır. Spesifik gravitesi, 4 °C'de 1.453'tür. Yanma ısısı, 2.673 MJ/mol (638.9 kcal/mol)'dür. Sudaki çözünürlüğü; 13 °C da % 40, 25 °C da % 62.5'dir. Alkolde; 25 °C'de %100 çözünür. Eterde; 25 °C'de %83,3 çözünür. Ayrıca, benzen, kloroform ve karbonsülfürde çok az çözünür.

Yavaşça ısıtıldığı zaman bozunmaya uğramadan süblimleşir. Benzenpolioller arasında bilinen en yükseltgeyici maddedir. Bu yüzden havada kolaylıkla oksitlenir. Sulu alkali çözeltisi havadaki oksijen ile kolaylıkla tepkimeye girer ve hemen kararır. Sodyum sülfid bu tepkimeyi geciktirir.

3.4. Taninlerden Reçine Üretimi

1970 lerde ortaya çıkan petrol krizi ile birlikte, bitki tabanlı polimerik reçinelerle ilgili çalışmalarda artış olmuştur. Bu çalışmaların önemli bir bölümü tanin tabanlı reçinelerdir[46]. Taninler polifenolik bileşikler olduğundan, elde edilecek reçineler de fenol ile formaldehit karbonil bileşikleri kondenzasyon polimerleri olarak incelenebilir. Oluşan reçineler taninin yapısının karmaşıklığına ek olarak yapısal olarak çok karmaşıktır. Bu sebeple fenolün formaldehit kondensasyonunu model olarak incelemekte yarar vardır [89, 90].

İlk sentetik reçine ve plastikler fenolün aldehitlerle çoklu kondensasyonu ile elde edilmiştir. 1872 yılında Von Bayer, fenol ve aldehitin ilk olarak reaksiyon verdiğinden bahsetmiştir. Böylece ilk reçine bu şekilde üretilmesine rağmen, endüstriyel ve bilimsel manada ilgi odağı olmamıştır. Fenol reçinesinin kondensasyonu endüstride, 1902 yılında Blumer tarafından “novolak” üretimi için kullanılmıştır. Bu üretimde kullanım alanı yüzey cilasıdır [89, 90].

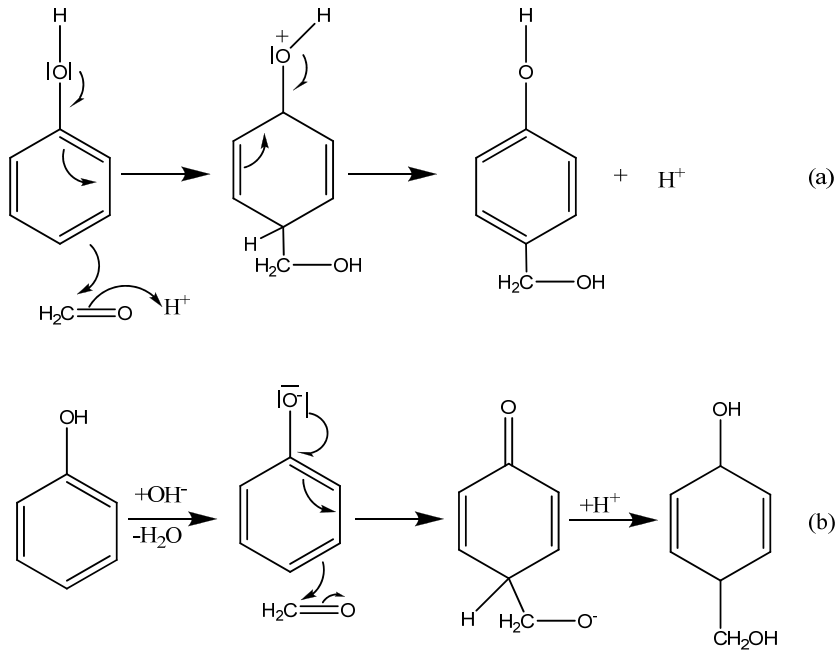
İlk plastiği 1909 yılında Beakeland yapmıştır. Çalışmalarında, fenol ve formaldehit polikondensasyonu ile farklı adımlarda çapraz bağlanmış termoset reçineleri elde etmiştir [89, 90].

Bu dönemde, plastik üretimi, doğal reçinelerin yerine fenolik reçineler geçirilme çalışmalarına rağbet olmuştur. Daha sonraları ise, fenolik reçineler, yağlı cilalayıcı olarak geniş bir kullanım alanı bulmuştur. 1920 yılında Behrends yağda, çözünebilir modifiye fenolik reçineleri, fenol formaldehit ve rosinin polikondensasyonu ile üretmiştir[47].

Fenolik reçineler, termoset olarak, elektrik yalıtım materyali, tutkal yapımı, baskı mürekkebi için bağlayıcı, sulu boya, ısı resistansları bağlayıcıları olarak kullanımları ana uygulama alanlarıdır. Petrol ve kömürün her birisinden elde edilenlerden daha makul bir maliyette elde edilmesi sebebiyle fenolik reçineler ekonomiktir. Sentetik fiberlerin başlangıç maddesi olarak kullanılması ve mikroçiplerin üretiminde fotoresist olarak kullanılması bu tür reçinelerin hala revaçta olduğunu gösterir[48].

Fenolik reçineler, “novolaklar” ve “resoller” olarak sınıflandırılırlar. Resolde, polikondensasyon baz katalizli ve kasıtlı olarak sona ulaşmadan durdurulmuş haldedir. Reçinenin ait olduğu sınıfın karakteristik fonksiyonel grupları hidrosimetil grupları ve dimetilen eter köprüleridir. Bu reaktif grupların her ikisi için birden polikondensasyon prosesi tekrar başlatılabilir. Bu işlem ısıtılarak veya katalizör ekleyerek yapılabilir. Resoller kendi arasında çapraz bağlanmışlardır. Novolak durumunda ise polikondensasyon tamamlanmıştır. Burada termoplastik reçinenin moleküler büyümesi aldehitin stokyometrik oranda eklenmesine bağlıdır. Novolaklarda fenoller alkilidin (genellikle metin) köprüleri ile bağlanırlar. OH grupları haricinde fonksiyonel grup oluşmaz. Bununla birlikte, novolaklar ağlaşma ajanları eklenerek çapraz bağlanma yaparlar. Bu amaçla formaldehit ve hegzametilen tetra amin yaygın olarak kullanılmıştır. Son ürün resollerle aynıdır [89, 90].

Fenol formaldehit reçineleri bakalit olarak da bilinen ilk ticari reçinelerin de içinde bulunduğu geniş bir uygulama ve üretim sahası bulunan reçinelerdir. Genel olarak resol ve novalak olarak adlandırılan iki türü vardır. Resol türü reçineler, baz katalizli olarak kondensasyon reaksiyonunun gerçekleştiği reçinelerdir. Novalak reçineleri ise, asit katalizli olarak kondensasyonun gerçekleştiği reçinelerdir[47].

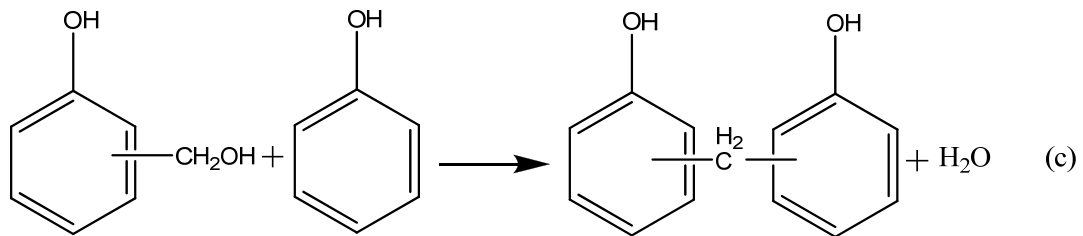


Şekil 3.3. Novolak ve resol oluşumunun başlangıç adımları

3.4.1. Novolaklar

Fenolik reçinelerin polikondensasyonu ilk adımı, her zaman karbonil içeriğinin (genellikle formaldehit) elektrofilik saldırısıdır. Bu da fenol molekülünün (Şekil 3.3 Reaksiyon (a) – asit katalizli) orto ve para pozisyonlarına veya fenolat anyonunun (Şekil 3.3 Reaksiyon (b) – baz katalizli) saldırısı ile olur.

Hidroksimetil bağlı fenoller fenolün kendisinden daha fazla reaktif olduğundan dolayı hidroksimetilasyon molekülde devam eder. Hidroksimetil durumu kararlı olmayan bir orta durumdur.



Şekil 3.4. Novolak oluşumunun adımları

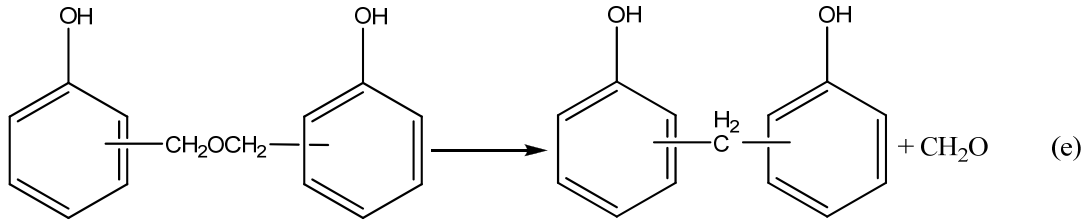
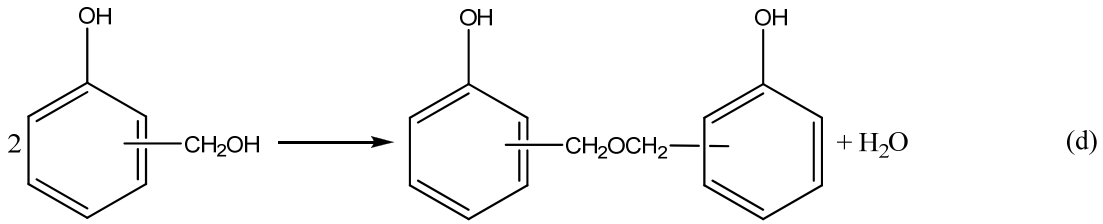
Yapı hızlıca metilen köprüleri ile bağlı bir duruma dönüşür. Şekil 3.4 de bu adım görülmektedir. Bu reaksiyon aynı zamanda her bir orto ve para pozisyonunda gerçekleşir. Temelde hidroksimetil grupları kararlı olabilir. Yüksek sıcaklıklarda, bununla birlikte, Şekil 3.4 e bağlı olarak her biri metilen köprüleri ile bağlanırlar. Çapraz bağlanma oluşumu yolu ile polialkilasyonu engellemek ileriki işlemlerde daha zor veya imkânsızdır. 1 molden daha az formaldehit 1 mol fenol başına ilave edilmelidir [89, 90].

3.4.2. Resoller

Fenolat anyonu şeklindeki yapıların asidik ortamda, hidroksimetil gruplarının hızlıca metilen köprülerine dönüşmesidir. Bu nedenle, resollerin sentezi, zayıf asit veya bazın tuzu veyahut da sadece baz katalizli olarak gerçekleşebilir (Bknz. Şekil 3.3. (a)). 40 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda doğru hidroksimetil grupları, katalizöre ihtiyaç duymadan su çıkışı ile birbirleri arasında reaksiyona girerler (Bknz. Şekil 3.5. (d)). Dimetilen eter köprüsü, para pozisyonundan çok orto pozisyonunda daha karardır. Formaldehitin eliminasyonu ile de metilen köprülerine dönüşürler (Bknz. Şekil 3.5. (e)). Formaldehit boşta kalmış olur ve daha sonra yeni hidroksimetil grupları oluşması için (eğer hala reaksiyona girecek bir reaktif kalmışsa) reaksiyon ortamında bulunmuş olur.

Resoldeki hidroksimetil grupları, aynı zamanda direkt olarak farklı fenol molekülleri ile Şekil 3.4 deki gibi reaksiyon verebilir. Resollerde bundan dolayı, üç farklı formaldehit türevi meydana gelir:

- Bağlı olarak dayanıklı metilen köprüleri (Ancak, novalakların köprüleşme türüne bağlı olarak oluşur)
- Kondensasyon reaksiyonuna kendisi de uygun olan hidroksimetil grupları,
- Dimetilen eter köprüleri.



Şekil 3.5. Resol olum adımları

Resollerin yapısı, sadece fenolik madde seçimine ve aralarındaki molar orana bağlı değildir. Aynı zamanda, oluşum sıcaklığına, başlangıç maddesinin konsantrasyonuna, çözücünün bulunup bulunmamasına, katalizör türüne ve konsantrasyonuna bağlıdır.

Katalizör içeren sentetik reçineler, endüstriyel olarak kullanıma hazırdır. Bununla birlikte, katalizörün bir miktarı aynı zamanda uzaklaştırılmış olmasında yarar vardır. Dimetil eter köprülerinin hidroksi metil gruplarına doğru değişmesi için katalizöre ihtiyaç yoktur. Sıcaklığı arttırmak yeterlidir.

Katyonların katalitik etkisi kısmen önemlidir. Oysa alkali hidroksitler fenolün formaldehite her bir orto ve para pozisyonuna bağlanmasını katalizler. Toprak alkali metal hidroksitleri özellikle orto ürünler oluşmasına yardımcı olurlar.

Amonyak ve aminler ve hegzametilen tetraamin de katalitik etkiye sahiptir. Mannich reaksiyonu ile reçine elde edilmesi yöntemi olarak bilinir. Reçinelerin üretimi sırasında amonyak bazı genellikle kullanılır. Bunun sebebi, çözelti ortamında adsorpsiyon kapasitesini azaltacak metal iyonlarının bulunmasını engellemek olabilir [89, 90, 91].

3.4.3. Reçinelerin üretimi

Resoller, 3 fonksiyonel noktası bulunan fenollerdir. Resollerin üretimi, fenol ve formaldehitin arasındaki reaksiyonun bitmesi mümkün olmaması bakımından novalaklardan farklılık gösterir. Fakat kendi kendine çapraz bağlı resoller halinde durur. Ve hâlâ sıvı veya çözünebilirlerdir. Oluşum, üç adımda incelenebilir:

A adımı: Kondensasyon reaksiyonunun devam etmesi, resol adımının ötesindedir.

B adımı: Reçinenin artık çözünmez hale gelmesine kadar bu devam eder ve oluşan reçine ancak şişebilir. Bu hale de, “resitoller” olarak bilinir.

C Adımı: Son çapraz bağlanma formu “resitler” tamamen çapraz bağlı plastikleri verir.

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere üretilen reçineler *B* adımına kadar ilerletilmiş, suda çözünme özelliğini kaybetmiş reçineler olacaktır. Çapraz bağlanma aşamasına adsorpsiyon çalışmaları için gerek yoktur.

Resol üretimi reaksiyon sıcaklığı, oda sıcaklığı ile 100°C arasındadır. Fenolün, formaldehite molar oranı çok farklılık gösterir. Üst limit fenolün formaldehite karşı fonksiyon göstermesine bağlı olarak belirlenir (örneğin formaldehitin fenole oranı 3, F/Ph=3). Fenol fazla kullanılsa bile resol oluşur. Böyle bir durumda, fenolün fazla miktarı reaksiyona girmeden kalır[47].

Reaksiyonda kullanılmayan katalizörün cinsine, miktarına ve sıcaklığa bağlı olarak kontrol edilir. Yüksek alkali konsantrasyonlarında (her bir fenolik hidroksil grubuna karşı 1 mole kadar) ve düşük sıcaklıkta hidroksi metil gruplarının stabil olarak oluşması mümkün olur. Düşük katalizör konsantrasyonlarında ve yüksek sıcaklıklarda özellikle kondensasyon reaksiyonu meydana gelir[47].

Reçine içindeki katalizör kalabilir ve alkali hidroksit durumlarında onu suda çözünebilir kılar. Katalizör içeren bu reçineler endüstriyel olarak kullanılabilir. Bu

katalizörler aynı zamanda nötrale edilebilir ve gerekli ise yıkama ile ve filtrasyon ile giderilebilir. Böylece resoller suda çözünebilirliğini kısmen veya tamamen kaybeder. Polar organik çözücüler kullanılarak çözünebilirler[47].

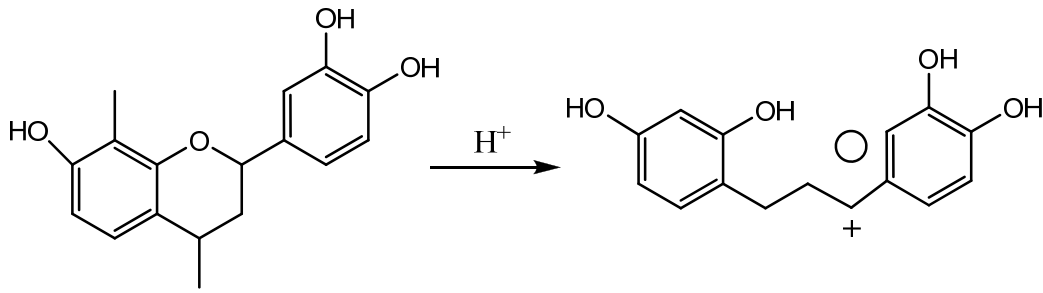
Hidroksi metil gruplarının ısısı yalnızca -20,3 kJ/mol'dür. Metilen köprüsünün oluşumu için verilen 98,7 kJ/mol ile karşılaştırılabilir. Bunun için, resol oluşum ısısı teorik olarak novalaklardan daha düşüktür. Bununla birlikte, hidroksimetil grupları düşük sıcaklıklarda ancak kararlıdır ve yüksek sıcaklıklarda metilen köprülerine dönüşebilir. Onun için üretimde, sıcaklık büyük öneme sahiptir. Tabii reaksiyon kontrol edilecekse, yüksek formaldehit/fenol oranının yüksekliğinin bir sonucu olarak, resol üretimi yüksek güvenlik gereksinimi gerektirir[47].

Reaksiyon ortamında kalan formaldehit, çözeltinin hacim olarak %1'i kadar olmalıdır. Bunun için üretim deneyleri sonunda, çözeltideki formaldehit miktarı titrasyon ile kontrol edilebilir [47].

3.5. Taninlerden Reçine Üretim Çalışmaları

Kondanse taninlerle (mimoza ve kestane gibi) yapılan reçinelerde, çapraz bağlanmanın 10 ila 50 kere olduğu polimerleşme derecelerinde, petrolden üretilen reçinelerle karşılaştırıldığında serbest fenolik madde miktarının yüksek olması dışında bir sorun gözlenmemiştir [49]. Serbest formaldehit miktarları ise endüstri standardı olan %1'in altındadır. Üretilen reçinelerin serbest fenollerinin giderimi mümkündür. Petrolden üretilen reçinelerle neredeyse aynı teknik özellikler gösterirler [50]. Ek olarak, tanin tabanlı novalaklar, petrolden elde edilen fenollere nazaran hegzamin ile daha düşük sıcaklıklarda reaksiyon verirler. Bununla birlikte, petrolden elde edilen fenollerin birçoğundan farklı olarak, tanin molekülleri ana polimer omurgası üzerinde sınırlı dönme eksenlerine sahiptirler [51]. Flavonoid türü taninlerle yüksek sıcaklıkta yapılan formaldehit reaksiyonunda reçine hızlı bir şekilde meydana gelir ve oluşan reçine kırılğan ve ömrü endüstriyel kullanım için uygun değildir. Bu durum tanin-formaldehit arasındaki reaksiyonun iki adımı ile açıklanabilir: metilasyon ve kondenzasyon reaksiyonu[52]. Metilasyon, orto para bölgelerinde gerçekleşen elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonudur. İki veya

üç aktif oksijen grubunun benzen halkasında bulunması sebebiyle fenole göre daha aktif bir reaksiyondur. İkinci adım metilol (hidroksimetil) gruplarının kondenzasyonu reaksiyonudur ve burada su çıkışı ile dimetil eter köprüleri oluşur. Aynı zamanda, tanindeki bazı OH grupları kondenzasyona katılmazlar. Taninin reaktifliğini arttırmak için, asidik hidroliz ile poliflavonoidin heterosiklik halkasını karbokasyon oluşumu yoluyla açmak için uygun bir yöntem olarak görünmektedir. İşte bu karbokasyon hızlı bir şekilde bir başka nükleofilik bölgeyle reaksiyona girer ve kondenzasyonu engeller[53]. Bu engellemeden kurtulmak için taninden elde edilen reçinelerde alkali ortamda reaksiyonun gerçekleşmesi daha uygundur [97, 98]. Karbokasyon oluşumu Şekil 3.6 de gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Kondense taninde karbokasyon oluşumu

Flavonoid yapısının içindeki bu kırılmalar daha küçük ve aktif tanin bileşiklerinin oluşmasına sebep olmaktadır. Bu da formaldehitte kondenzasyonu arttırmaktadır. Sonuç olarak, daha esnek ve parlaklığını yitirmiş tanin reçineleri elde edilmektedir.

Pirogallol ve gallik asit hidrolize taninlerden kolayca elde edilebilir ve bu bakımdan fenol-formaldehit reçineleri için bir model olarak kabul edilebilir [99, 100]. Fenol grubunda bulunan karboksilik gruplar formaldehite karşı aktivitesini azalttığından gallik asit progallolden daha az reaktiftir. Buna karşın fenol molekülü ile karşılaştırıldığında her iki molekül de daha aktiftir. Gallik asitle elde edilen reçineler doğrusal makromoleküller olurken, pirogallolden elde edilen reçineler fenolde olduğu gibi üç boyutlu bir polimer ağ yapısına sahiptir [96, 99]. Hidrolize tanin olarak tara taninin, gallik asit ve fenol ile yapılan çalışmalar sonucunda değişik pH değerleri reçine üretim için uygun değer olarak belirlenmiştir[54]. Prigallol reçinesi için jelleşme zamanı, mimoza ve kebrako ekstraktlarından daha kısa (2 ve 9 dakika,

pH 6 ve 8), mimoza ve pekin cevizi ekstraktlarından daha uzun (1'er dakikadan kısa, pH 5 ve 8) olarak 2 dakika olarak belirlenmiştir[54].

Çam tozu tanininden hegzametilentetraamin(HEGZA) ile reaksiyonundan kompozit reçine çalışması yapılmış ve homojen olmayan yüzeylerin içini doldurarak yapıştırabilen jelimsi bir yapıştırıcı elde edilmiştir [55]. Bu bağlamda, taninin termoset materyali ile doğal kauçuk karışımı incelenmiştir[56]. Doğal kauçuk *Hevea brasiliensis* gibi kauçuk üretim ağaçlarında latisiferus kanallarında lateks olarak veya paraenzimal hücrelerinde, hidrofobik ve bakterilerle ayrışabilen bir polimerdir. Doğal kauçuk kütleye %3 protein ve %97 cis 1,4 poliisopren içerir. Proteinler poliisopren ile diğer hidrofilik yapıların arasında bağlı olarak düşünülebilir[57]. Kompozitlerin esneklik kabiliyetini arttırmak için kauçuk eklenebilir. Tanin ile kauçuk arasındaki reaksiyon, deri endüstrisinde deride bulunan proteinlerle taninin yüksek oranda etkileşimi gibi, kauçukta bulunan proteinle taninin etkileşimidir. Diğer yandan, gloksialin formadehitile süstitüsüyonu ile kompozit eldesi, soya unu takviyeli tanin tabanlı reçine üretimi çalışması[58] ile ve lignin takviyeli tanin tabanlı reçine üretimi çalışması[59] ile incelenmiştir. Gloksial, zehirli olmayan bir aldehittir ve kalıcı olmamasına rağmen zehirli formaldehitten daha az reaktiftir. Reçine iyi bir iç bağlanma dayanımı kazanır ve uluslararası standartlara uygundur.

Fenol formaldehit tabanlı reçinlerle iyon değiştirici reçine üretimi çalışmaları da yapılmıştır. Bu konuda önemli kilometre taşlarından biri de Adams ve Holmes tarafından ispat edilen fenol-formaldehit reçinelerinin son derece zayıf disosiyasyonlu olan fenolik grupları üzerinden katyon değiştirme kabiliyetidir [106, 107, 108]. Karboksil grubu içeren fenol formaldehit esaslı reçinelerin de potansiyel bir ağır metal kaptarı olduğu ileri sürülmüştür. Yapılan çalışmalar, sadece karboksilik grup içeren fenol formaldehit reçinelerinin sorpsiyon kapasitesinin ve seçiciliğinin kimyasal olarak sabit ve ağır metal iyonlarının giderilmesinde oldukça etkin olduğunu göstermiştir [74, 109]. Bu konudaki çalışmalar devam etmektedir [34].

Tüm ağır metal giderme yöntemlerinin arasında, fenol formaldehit esaslı iyon değiştirici kullanımını esas alan iyon değiştirme yöntemi etkin ve basit bir yöntem

olduğundan oldukça çekicidir [34]. Literatürde tanin tabanlı adsorbanlarla yapılmış çalışmalar Tablo 3.1 de görülmektedir.

Tablo 3.1. Literatürdeki taninler ile gerçekleştirilmiş adsorpsiyon çalışmalarında maksimum giderimler

Maximum Giderim, pH,T (mg/gr), -, °K	Metal	Adsorban	Ref.
43,71, pH 5	Pd(II)	Mimoza tanin reçenesi	[60]
47,87, pH 2	Cr(VI)	Tanin adsorban (Eucaliptus saligna)	[61]
197,58, pH 2	Cr(VI)	Tanin adsorban (Lysiloma latisiliqua)	
67,60, pH 5,5, 303	Cr(III)	Bayberry tanin	[62]
118,65, pH 6, 323	Pt(II)	Sabitlenmiş Bayberry tanin	[63]
137,28, pH 6, 323	Pd(II)	Sabitlenmiş Bayberry tanin	
10,2, pH 3	Cr(VI)	Kahve atıkları	[64]
56,20, pH 4-6	Cu(II)	Modifiye valonya tanini	[65]
98,50, 43,17, 37,62, 36,81, pH 4, 298	Pb(II), Cu(II), Zn(II), Cd(III)	Valonya tanin reçenesi	[52]
64,88, 36,83, 28,68, 16,81, pH 4, 298	Pb(II), Cu(II), Zn(II), Cd(III)	Mimoza tanin reçenesi	
138,41, pH 4, 298	Pb(II)	Valonya tanin reçenesi	[66]
8,78, pH 5, 298 31,32, pH 5, 298	Cu(II), Pb(II)	Tanin adsorban (Rhizophora apiculata mangrov)	[67]
198,49, pH 7,0, 303	Hg(II)	Bayberry tanin-immobilize edilmiş kollagen lifi	[68]
287, 50, pH 2	Cr(VI), Cr(III)	Kondanse Mimoza tanin	[39]
114,9, pH 4,2	Pb(II)	Kondanse Wattle tanin	[69]
8000	Au(III)	Kondanse Wattle tanin	[70]
1107, 44,70, 54,62, pH 1, 303	Au(III), Pd(II), Pt(IV)	Dimetilamin ile kimyasal olarak modifiye edilmiş persimmon reçenesi	[71]
27,5, 41,7, pH 4, pH 3,313	Pd(II), Pt(IV)	Tanin sabitlenmiş kollogen lif membranı	[72]
72,73, 303	Bi(III)	Bayberry tanin sabitlenmiş kollogen lif	[73]

Tablo 3.1. (Devam) Literatürdeki taninler ile gerçekleştirilmiş adsorpsiyon çalışmalarında maksimum giderimler.

56.8 mg U/g, 303	UO_2^{2+}	Bayberry tanin sabitlenmiş kollogen lif membranı	[74]
245,73, pH 6, 303	UO_2^{2+}	Bayberry tanin sabitlenmiş kollogen lif membranı	[75]
1710, pH 6, \triangleright 30 °C	U	Persimmon tannin	[76]
73.67, pH 4-5, 323	Th(IV)	Kollogen lifi üzerine sabitlenmiş Myrica rubra tanini	[77]
18,19, pH 4-5, 323	Th(IV)	Larch tanin	
Ce: 86,2, pH 7 Cu(II): 54,2, pH 7 UO_2^{2+} : 84,2, pH 5 Eu: 79,2, pH 7 Fe(III): 63,1, pH 7 Th: 89,6, pH 5 Nd: 93,1, pH 9	Ce, Cu(II), U(VI), Eu, Fe(III), Th, Nd	Lisiloma latisiliqua L reçinesi	[40]
7,048, pH 6, 328	Cu(II)	Sabitlenmiş siyah kamyş tanini	[78]
44,24, pH 5, 298	Cu(II)	Valonya tanin reçinesi	[25]
49,15, pH 7	Cr(VI)	Azadirachta indica (neem) yaprakları	[79]
7, pH 6,8, 25 °C 7, pH 6,6, 25 °C	Cd(II), Hg(II)	Pinus pinaster ağaç kabukları	[80]
141,22, pH 3,5, 303	Th(IV)	Kollogen lifi üzerine sabitlenmiş siyah kamyş tanini	[81]
82,94 mg VO_2^+ /g, pH 3,75	VO_3^-	Persimmon tanin reçinesi	[82]
96,71, pH 3,303	Cr(IV)	Persimmon tanin adsorbanı	[83]
3,11, pH 8, 303	Cr(II)	Kahve çekirdekleri	[84]
334,9, pH 0,3	Au(III)	3-methylcatechol reçinesi	[85]
1970, pH 1 ,303	Au(III)	Portakal atıkları	[86]
299,3, 116,6, 48,99	Th(IV), U(IV), Lu(III)	Persimmon tanin reçinesi	[87]
886,4, pH 1, 303	Au(III)	Persimmon peel jel	[88]
1280, pH 1, 303	Au(III)	Limon peel jel	[89]
240,71, pH 7	Hg(II)	Eucaliptus saligna Sm tanin adsorban	[90]
1705, pH 7	Hg(II)	Lysiloma latisiliqua tanin adsorban	
1,7, pH 2, 298	Am(III)	Kamyş tanin jeli (TANNIXÓ)	[91]

BÖLÜM 4. PLATİN GRUBU METALLERİ

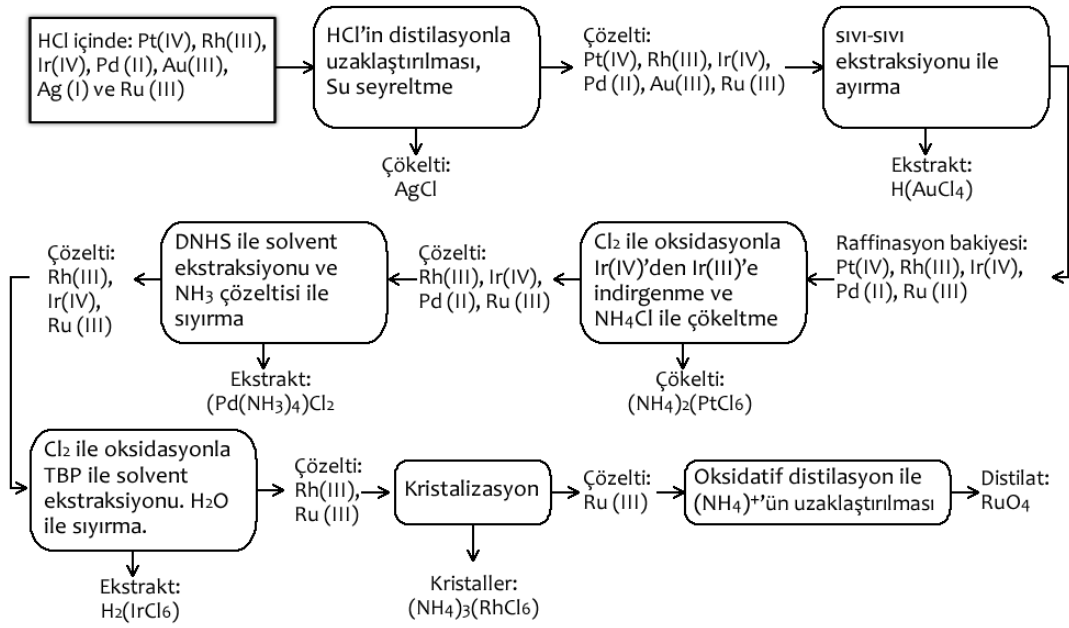
Doğal olarak platin ve platince zengin alaşımlar eskiden beri biliniyordu. İspanyollar, Kolombiya’da gümüş eldesi sırasında istenmeyen safsızlık olarak ilk karşılaştıklarında bu metale “platina” veya küçük gümüş adını verdiler[92].

Platin grubu metalleri (PGM), doğada genellikle birlikte bulunan platin (Pt), paladyum (Pd), rodyum (Rh), rutenyum (Ru), iridyum (Ir) ve osmiyum (Os) olmak üzere altı adet birbiri ile yakın alakalı metali kapsar. Yeryüzünde en nadir bulunan metallerdir[93]. Altın ve gümüş de dahil edildiğinde Değerli veya soy metaller olarak anılırlar[94]. Doğada nikel ve bakır maden yataklarında alaşımlar halinde bulunurlar. Neredeyse dünya ihtiyacının tamamı Güney Afrika Cumhuriyeti, Rusya, Kanada ve A.B.D.’deki maden yataklarından çıkartılır. Daha küçük üreticiler ise Kolombiya, Çin, Finlandiya, Filipinler, Sırbistan ve Zimbabve’dir. Yalnızca Güney Afrika Cumhuriyeti yataklarında altı metal de üretilir ve ana üründür[94].

Güney Afrika Cumhuriyetinde bulunan Merrensky Reef madeninde PGM’nin maksimum bulunma oranı 8,1 g/t’dur. Bunun % 50-60’ı platin, % 20-25’u paladyumdur. PGM madende ferroplatin alaşımları veya bunların sülfid, arsenit veya tellürleri şeklinde bulunur. Ham madenin PGM oranının % 60’ı saflaştırılabilir. Bundan sonraki işlemlerde diğer metaller PGM’den ayrılarak iki aşamalı bir sistem uygulanır[95].

4.1. Modern Üretimdeki Ayırma Aşamaları

Modern ayırma yöntemi aşamaları Şekil 4.1 ’de görülmektedir. Bu yöntem yüksek ayırma verimine, minimum işlem tekrarına, azaltılmış üretim süresine sahip olmakla beraber, aynı zamanda en düşük seviyede nadir metal kaybına sahiptir. İşlem maliyetinin düşük tutulmaya çalışılmasına rağmen, sürecin çevresel kritik derece



Şekil 4.1. Modern ayırma yöntemi

önem arz etmektedir. Çinko üzerine sementasyon, atık suyun arıtılma süreci maliyetleri hesap edilmediğinde bile son derece pahalı bir işlemdir. Bu sebeple, PGM ayırma sürecinde bu işlem çevresel nedenlerle artık tercih edilmemektedir. Solvent ekstraksiyonunda dialkil sülfid kullanılmaktadır. Bu paladyumun platinden kesin olarak ayrılmasını sağlamaktadır[96].

4.1.1. Palladyumun üretim sırasında ayrıştırılması

Klor iyonu çözelti ortamına oda sıcaklığında geçerken, NH_4Cl 'ün çözeltideki miktarı 1 M'dan fazla olduğunda, paladyum saf olarak çöker. Oluşan kiremit rengindeki amonyum hegzekloro pallad (IV) $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_6]$ çökeleği, az miktarda çözünürlüğe sahiptir. Bu çökelekle birlikte rodyum kompleksi de çökmüş durumdadır.

Bu çöktürmedeki ana problem, filtre edilebilecek derecede büyük çökeleklerin eldesidir. Bu da daha fazla NH_4Cl çözeltisi ilavesi ile gerçekleştirilebilir. Sıcaklığa bağlı olarak aşağıdaki denge değişimi meydana gelir:

Sıcaklık 60 °C'nin üzerine çıktığında, denge tepkimesi geri yönde gerçekleşir. Çökeleğin çözünmesini engellemek için Cl₂ gazı çözeltide bulunmasında yarar vardır. Bu çöktürme işlemi için potasyum klorür, amonyum klorürün yerine kullanılabilir. Bunun avantajları ve dezavantajları vardır[96].

4.1.2. Rodyumun üretim sırasında ayrıştırılması

Amonyum hegzaklororodat (NH₄)₃[RhCl₆], diğer PGM'ler giderildikten sonra hidroklorik asit çözeltisinde çözülerek ayrılır. Amonyum klorür eklenmesi ile kristalizasyon ile rodyum elde edilirken kalan (NH₄)₂[PtCl₆] ve (NH₄)₂[IrCl₆] aynı zamanda çöker. Bu sırada, diğer metallerin klorürleri sulu ortamda kalırlar. (NH₄)₃[RhCl₆] çökeleği oda sıcaklığında seçimli olarak neredeyse tamamen sulu ortama tekrar HCl ilavesi ile geçirilir. Böylelikle saf rodyum elde edilmiş olur. (NH₄)₂[PtCl₆] ve (NH₄)₂[IrCl₆] filtrasyon ile ayrılır.

Rodyum aynı zamanda kloro pentaamin rodyum (III) klorür [RhCl(NH₃)₅]Cl₂, veya potasyum hegzanitro rodat (III) K₃[Rh(NO₂)₆] kompleksi şeklinde ayrılabilir. Bu metodların uygulanmasında bazı sınırlamalar mevcuttur[96].

4.1.3. Solvent ekstraksiyonu

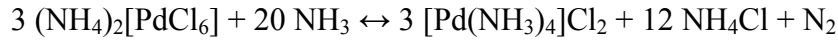
Sıvı-sıvı ekstraksiyonu elementten elemente dağılım sabitleri neredeyse tamamen tanımlanmıştır. Bu yöntemler PGM 'lerinde daha iyi sonuçlar elde etmek için modifiye edilerek uygulanır. Bununla birlikte, yayılma oranlarındaki değerlerin yetersizliği sebebiyle modern ihtiyaçları karşılayacak şekilde saflaştırmak için gerekli konsantrasyona ulaşmak için tek bir kademe yeterli olmamaktadır. Buna rağmen, solvent ekstraksiyonu ile ayırma, kristalizasyon ile ayırmadan, modifiye edilmemiş solvent ekstraksiyon yöntemlerine göre daha iyi sonuçlar verir.

Pratik endüstriyel ayırma süreçlerinde, ana olarak 4 ekstaktan kullanılır. Pt (IV) ve Ir (IV)'un Rh (III)'den ayrılmasında en eski yöntem, tribütil fosfat (TBP) 'tır [145, 146].

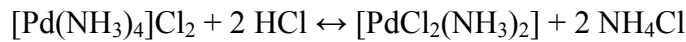
Palladyumun solvent ekstraksiyonu için tiyoesterler kullanılmıştır (örneğin di-nihekzil sülfid veya di-n-oktil sülfid). Bunlar PGM'lerden iyi bir ayırma faktörü verirken, yüksek metal kapasitesi sunar. Bu yöntemin bir dezavantajı kompleksi oluşumu kiteniğinin iyi olmamasıdır. Reaksiyon süresi 30 dakika veya daha fazla sürer. Burada, karıştırıcı sistemlerde çalışmak kolon ekipmanlarıyla çalışmaktan daha iyi sonuçlara sebebiyet verir. Sulu amonyak ile sıyırma sonucunda $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ verir ve bu kolayca $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ kompleksine çevirilerek saflaştırılabilir. Aynı zamanda, oksimlerle solvent ekstraksiyonu yöntemiyle yüksek tonajlı bakır üretimi sırasında paladyum eldekisi için bu yöntem kullanılmaktadır. Bununla birlikte, paladyumun yüksek konsantrasyonu organik fazdan kazanılamamaktadır. Bir çok solvent ekstraksiyonu sistemi geçmişte çalışılmış ve bir o kadarı da hala incelenmektedir[96].

4.1.4. Palladyumun saflaştırılması

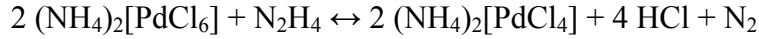
Saf olmayan $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_6]$ aşağıdaki reaksiyonla tekrar çözülerek saflaştırılabilir:



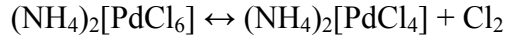
Asit eklenmesi ile çökelti halindeki $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ yavaşça çözünerek soluk açık renkli trans-daimin dikloro paladyum (II) kompleksini verir:



Önemli miktarda $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ oda sıcaklığında kolayca çözünerek ortamda bulunur. Çözünmemiş materyaller genellikle hidroksitler ve $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_6]$ filtre edilir. HCl pH=1 olacak şekilde ilave edildiğinde $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ çökeltisi oluşur ve kolayca filtre edilir. $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_6]$ 'ün çok yüksek konsantrasyonda varlığından veya fazla miktarda amonyaktan, filtrasyon problemlerinden sebep safsızlıklar olabilir. Sıcaklığın yüksek olması aynı zamanda belirleyicidir. Eğer asit konsantrasyonu çok yüksek ise çözünebilir $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$ kompleksi oluşmasına sebep olur. Bir başka muhtemel çözünür kompleks ise $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_6]$:



veya



Saf $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_6]$ neredeyse nicel miktarda clorinin NH_4Cl eklenmesi ile çözeltiliye geçmesinden elde edilir.

Gümüş ve bir çok ana metalin bulunduğu ortamdaki tekrar çöktürme ile saflaştırmada $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_6]$ kullanışlı iken, rodyum, platin, iridyum ve bakır bulunduğu ise $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ şeklinde tekrar çöktürme daha kullanışlıdır[96].

4.1.5. Rodyumun saflaştırılması

Amonyum hegza kromo rodant (III) $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$, hidroklorik asit veya sulu ortamdan kristalize edilebilir. Bununla birlikte verim, platin ve iridyumun da çökeltisi bulunması dolayısı ile düşüktür. $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ çözeltiliden sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve ana metaller kuvvetli asidik iyon değiştirici reçinelerle giderildiğinde iyi sonuçlar alınabilir. Bir zamanlar, ham rodyumun 700 °C'de klor gazı ile saflaştırılması önemli bir yöntem idi. Reaksiyon ürünü olarak ana olarak suda çözünmeyen RhCl_3 elde edilmekte idi. Platin ve paladyum ve ana metaller çözeltilide hidroklorik asit ile muamele edilerek bırakılmakta idi. Bu yöntemle, güvenilir bir saflaştırma işlemin tekrarı ile elde edilebilmekte idi.

Ham potasyum hegza kloro rodant (III) $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$, hidroklorik asit ile ısıtılarak hegze kloro rodant(III) kompleksi şekline çevirilebilir. Bunu $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ ve $[\text{RhCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ şeklinde çöktürme işlemi izleyebilir[96].

PGM en önemlisi katalitik aktivitesi olmak üzere fiziksel ve kimyasal olarak sıra dışı özellikleri sebebi ile endüstride önemli bir yer edinmiştir. Platinin kararmaya karşı dayanımı takı ve ziynet eşyası yapımında kullanılmasını sağladı. Kimyasal olarak dayanımı, mükemmel yüksel sıcaklık özellikleri ve stabil elektiriksel özellikleri

endüstrinin uygulamalarda kullanımında patlamaya sebep oldu. 1970'li yılların ortasından beri, otomobil üreticileri, katalitik konvertörlerde platin, paladyum ve rodyum metalini kullanarak egzoz emülsiyonlarını azaltmaktadırlar. Benzer şekilde, kimyasal ve petrol rafineri endüstrisi PGM kataliz özelliklerine dayanarak geniş bir ürün çeşitliği içeren kimyasal ve petrol tabanlı ürünler üretmektedirler [142, 147]. Platin alaşımları ve iridyum pota ve kroze türü materyallerde özellikle oksitler gibi tek bir kristal ürün elde etmek için kullanılırlar. Kimya endüstrisi büyük miktarda platin yada platin-rodyum alaşımlarını amonyakın nitrik oksitlere dönüştürülmesi için kapan katalizör olarak kullanır. Bu nitrik oksitler de gübrelerin, patlayıcıların ve nitrik asitin başlangıç maddesidir. Düzgün kristal yapılı titanyum anotların rutenyum dioksit ile kaplanması klorin ve kostik üretiminde kullanılmaktadır. Platin destekli kristal yapılı katalizörler, ham yağın rafinasyonunda, reformunda, yüksek oktanlı benzin üretimi ve petrokimya endüstrisindeki aromatik bileşiklerin eldesi gibi diğer uygulamalarda kullanılmaktadır. Önemli miktarda PGM alaşımı, düşük voltajlı ve düşük enerjili kontaklarda, kalın ve ince film devrelerde, termoçiftlerde, fırın parçalarında ve elektrotlarda kullanılmaktadır[92].

Dişçilik ve tıpta da PGM önemsenecek boyutta tüketilir. Paladyum ve platin sertlik kazandırmak için dişçilikte kullanılır. Tıpta ise PGM bileşikleri kanser tedavisi ve tümör kontrolünde kullanılır [142, 143]. Özellikle Platin tabanlı kanser ilaçları hastanelerin atıkları olarak doğaya salınmaktadır. Bu PGM türlerinin yapısı, otomobil katalitik konvertörlerinden salınanların yapısına göre farklılık arz etmektedir[93].

PGM otomobil katalitik konvertörlerinde kullanılmaya başladıktan sonra yol kenarlarındaki ve kentlerdeki konsantrasyonlarında artış meydana gelmiştir. Yağmurlarla birlikte tatlısu kaynaklarındaki omurgasızlarda bulunmaya başlamıştır. Bununla birlikte havada pg/m^3 dolaylarında bulunur. PGM partikülleri yol yüzeyinde katı halde mevcutken, yağmurla su ile birlikte taşınarak nehir yataklarında nispeten düşük miktarda tortular oluşturur[93].

PGM daha çok metalik halde veya az çözünen fraksiyonlar halinde yayılırlar ve direkt olarak canlı organizmalarda bulunmazlar. Bu sebeple görece olarak bağlı

olarak inert oldukları düşünülmektedir. Fakat, bu düşünce artan kullanımları ile birlikte ekolojik ve sağlık riskleri taşıdıkları yönünde değişmektedir. Palladyumun, Platin ve Rodyuma göre daha fazla birikme oranı olması sebebi ile taşıdığı risk daha fazladır[93].

5.1.6. İkincil PGM'lerin gerikazanımları

PGM yüksek ekonomik değerlerinden sebep, sadece cevherlerden elde edilmez. Aynı zamanda çok çeşitli endüstriyel atıklardan da geri kazanılır. Bu atıkların geri kazanıldığı tesisler esnek tasarıma sahip olmaları gerekir.

Metalik atık materyaller: Platin-rodyum katalizörlüğünde amonyakın oksitlenerek nitrik asit eldesi işleminde kullanılan büyük miktarda metalik materyallerin atıklarıdır. Bu katalizörler 3- 18 ay kullanıldıktan sonra atık hale gelirler. Günümüzde 50 t Pt-Rh alaşımı bu alanda kullanılmaktadır. Aynı zamanda, Pd-Au alaşımları Pt-Rh alaşımlarının kullanıldığı amonyak oksidasyon tesislerinde kullanılan atık materyallerdendir.

Cam endüstrisi büyük miktarlarda arızalı ürünleri kimyasal geri kazanıma yollar (örneğin eritme kapları ve diğer ekipmanları). Tekstil endüstrisinde kullanılan ip eğirme ekipmanları zamanla aşınarak geri dönüşüme yollanır. Pota ve çeşitli kaplar gibi bozulmuş laboratuvar ekipmanları da önemli olmakla az miktarda metalik atıklardır.

Dikkat çekici miktarda Pt-Rh atığı başta termoçift malzemelerden kaynaklanan elektrik ölçüm cihaz endüstrisinde üretilir. Elektriksel kontaklarda, ısıtıcı elementlerinde ve elektronik komponentlerde de PGMler kullanılır.

Dolmakalem uçlarında az miktarda rutenyum, osmiyum, iridyum, renyum, tungsten, molibden, tartalyum, nikel ve kobalt alaşımları bulunur. Bu atıkların geri kazanımı en zor olanıdır.

Curuflar: Mucur, kül ve yakma kalıntıları, ekipmanlardaki korozyon kalıntıları ve çöktürme kalıntılarını kapsar. Kataliz kalıntıları, PGM açısından fakir olmasına

rağmen bu sınıfa dahil edilebilir. Curuflardaki PGM miktarı genellikle düşüktür. Çok değişik miktarda metalik olmayan maddelerle doludur.

Destek katalizörleri: Büyük miktarda PGM kullanılmış katalizörlerden elde edilir. Bunlardan en önemlisi, petrol endüstrisinden kullanılan heterojen kataliz malzemeleridir ve bu alanda dünya çapında 50 tondan fazla miktarda kullanılmaktadır. Bu katalizörlerin mürleri 4 – 8 senedir. Artıklar, genellikle % 0,3 – 0,7 arasında değişen miktarlarda α -Al₂O₃ üzerinde platin içerir. Ve aynı zamanda paladyum, rodyum, iridyum, rutenyum da içermektedir. Petrol endüstrisinde kullanılan bir diğer geniş ölçekli işlem, alüminyum silikat üzerinde paladyum ve platin vasıtası ile gerçekleşir.

Bir diğer PGM geri kazanım kaynağı otomobil katalitik konvertörlerindeki PGMlerdir. Her bir ünite başına 2 gram kadar PGM içeriği vardır. Bu dağınık PGM içeriğini yoğunlaştırmak zordur.

Çözeltiler: Homojen katalizde kullanılan sıvı atık miktarı bağıl olarak hızlıca artmıştır. Organik çözücülerdeki veya yağ üretim atıklarındaki rodyum miktarı 50 ila 1000 ppm dolaylarındadır. Bazen bu organik atıklar iridyum, rutenyum veya paladyum içerebilir.

Elektroliz endüstrisinde oluşan verimi bitmiş elektrotlar, tekrar rejenere edilemezler. Bunların en önemlileri, tetranitro platinat (II), rodyum (III) sülfat ve rodyum (III) fosfattır.

Son olarak, PGM ayırma işlemleri sırasında meydana gelen atık çözeltiler geri kazanılmalıdır. Ve işlemler ayırma adımları içinde mütala edilir.

Toplamda yıllık olarak dünya çapında nükleer santrallerde 1 ton civarında rodyum üretilmektedir[96]

4.2. Palladyum

Palladyumun en yaygın oksidasyon basamağı d^8 elektronik konfigürasyonunda kara düzlemsel geometride bileşikler veren (+2) yükseltgenme basamağıdır. Bir diğer oksidasyon basamağı katalitik özellikleri bakımından önem arz eden, ikiden dörde kadar kordinasyon yapabilen (0) (d^{10})'sıfırdır. (+4) (d^6), oksidasyon basamağı oktohedral geometrik yapıdadır ve çok daha güçlü bir şekilde okside olur[95].

Palladyumun floritleri PdF_2 , PdF_3 ve PdF_4 'dir. Triflorit bileşiği, Pd(II) ve Pd(IV) yükseltgenme basamağının ikisini de içerir. Palladyumun tek klorlu bileşiği, hidratlı ve iki anhidrit formda bulunan $PdCl_2$ 'dir. Bunlardan birincisi polimerik zincir yapı ve ikincisi de Pd_6 çekirdeğinin uçlarından köprüleşmiş kloritler şeklindeki yapı. Hidrojen ve bir çok organik bileşik ile hidratlı çözeltileri hızlı bir şekilde metalik hale indirgenir. Diğer halitleri $PdBr_2$ ve PdI_2 sayılabilir. PdO , paladyumun tek kararlı oksitidir. Hızlıca metalik hale indirgenir ve hidrojenlenme katalizlerinde kullanılır. Palladyum $Pd(OH)_2$ bileşiği şeklinde hidroksit verir. Palladyum sulfitleri, selenitleri, tellüritleri şeklinde bileşikler de yapabilir. Bunlar, PdS , PdS_2 , $PdSe$, $PdSe_2$, $PdTe$, $PdTe_2$ 'dir [144, 145].

Palladyum, otomobil katalitik konverinde, dişçilikte, hidrokraking katlizinde, hidrojen peroksit katalizinde, kondansatörlerde, ince film tabakaları uygulamalarında, vinil asetat katalizinde başlıca kullanılır [143, 144].

244,8 nm, 340,46 nm ve 363,47 nm dalgaboyu paladyumun spektro-analitik tesbitinde (FAAS, ICP-OES) kullanılan dalgaboyudur[96].

4.2.1. Palladyumun Kordinasyon Bileşikleri

Palladyum amonyak ve basit aminler ile çok çeşitlik kompleksler meydana getirir. Yaptığı komplekslere örnek: $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$, $[PdCl(dien)]^+$, $cis-[PdCl_2(NH_3)_2]$ ve $trans-[PdCl_2(NH_3)_2]$ verilebilir. $[PdCl_3(NH_3)]^-$ Gibi monoamin kompleksleri diğerlerine nazaran daha az stabildir. $Trans-[PdCl_2(pyr)_2]$, $[PdCl_2(bipy)]$ aromatik amin komplekslerine örnek verilebilir. $[PdCl(dien)(guanosine)]^+$ gibi nükleozid

kompleksleri de vardır. Pd(IV)'ün aromatik amin kompleksleri, sıcaklıkla veya su ile Pd(II)'ye indirgenen amin ve alifatik amin türlerine göre daha kararlıdır[95].

Kloro(tris[2-(dimetilamino)etil]amin)51aladyum(II) kompleksi, kordinasyon numarası 4'den fazla olan nadir örneklerdir. Palladyum nitrillerler, aminler, oksimler, schiff bazları, azitler, semikarbozonlar, hidrazinler ve triazenler ile kompleksler yapar. $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2]$, $[\text{PdCl}_2(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2]$, $\text{trans}-[\text{PdCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3)_2]$, $[\text{Pd}(\text{PC}_2\text{H}_5)_3\text{H}]^+$ ve $\text{trans}-[\text{PdCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{H}]$ içeren sayısız fosfin kompleksleri vardır[95]. Çözelti ortamında, burada P, fosfin olmak üzere cis- ve trans- $[\text{PdCl}_2\text{P}_2]$ kompleksleri birbirlerine hızlı bir şekilde dönüşebilir [97]. Pd(II) fosfinleri ve Arsin komplekslerinin oksidasyonu ile amin komplekslerinin eldesine benzer şekilde, Pd(IV) kompleksleri elde edilir. Düşük değerlikle Pd(0) kompleksi, $[\text{Pd}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4]$ ve iki çekirdekli Pd(I) kompleksi $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{bis}(\text{dimetilfosfino})\text{metan})_2]$ fosfin ligantları arasında köprüleri ve metal-metal bağı içerirler. Bu komplekslerde, CO, CNR, SO₂ ve CS₂'yi de kapsayan çeşitli küçük moleküller, Pd-Pd bağına eklenirler. Arsin ve stibin kompleksleri fosfinlerle benzer yapıdadırlar[95].

Palladyum oksijenler zayıf kordinasyon bileşikleri meydana getirir. Sulu ortamda, ara ürün olarak meydana gelirler. Tetraaqua iyonu $[\text{Pd}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 'ün AgClO₄ vasıtasıyla giderilmesiyle elde edilir. Oksijen ligantı içeren izole edilebilir kompleksler $[\text{Pd}(\text{DMSO-S})_2(\text{DMSO-O})_2]$, $[\text{Pd}_2(\text{OH})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4]$, $[\text{Pd}_3(\text{OOCCH}_3)_6]$, $[\text{Pd}(\text{ox})_2]^-$, $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ ve $[\text{Pd}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2(\text{cat})]^-$ 'dur. Palladyum selenyum ve kükürde oksijenden daha kuvvetli bağlanır. Bazı sınıf örnekleri olarak: tiolatlara $[\text{Pd}_6(\text{S-n-C}_3\text{H}_7)_{12}]$, tioeterlere $[\text{Pd}_2\text{Br}_4(\text{S}(\text{CH}_3)_2)_2]$, tiyosiyanatlara $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$, tiyoürelere $[\text{Pd}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_4]^{2+}$, sülfooksit veya sülfitlelere $[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4]^{6-}$, ditiyokarbomatlara $[\text{Pd}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2]$, sitiyofosfinatlara $[\text{Pd}(\text{S}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2]$ ve ditiyoolenlere $[\text{Pd}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2)_2]^{2-}$ kompleksleri verilebilir. Çeşitli selenyum ve kükürt ligantları da bilinmektedir [97].

Palladyum $[\text{PdCl}^4]^{2-}$ ve $[\text{PdCl}^6]^{2-}$ gibi ve köprüleşmiş $[\text{Pd}^2\text{Br}^6]^{2-}$ halid kompleksleri de verir. Halid kompleksleri su ile etkileşerek türlenmeler meydana getirebilir. Hegzakloropallad tuzları katı halde veya sulu ortamda ısıtıldıklarında Cl₂ gazı çıkışı yaparlar[97; 95]. Halit iyonları bir fosfan ligandı $\text{PdX}_2(\text{PPh}_3)_2^-$ anyonik kompleksi

şeklinde denge halinde bir yer değiştirme yapabilir. Fosfanın klorid iyonu ile yer değiştirmesi Cl^- iyonunun merkez Pd(II) iyonuna yüksek nükleofilik afinitesinden dolayı Br^- ve I^- 'a göre daha kolaydır. Burada sert Lewis asid-baz'ı etkileşimi olduğu söylenebilir. Aksine, Palladyum(0) merkez atomuna Cl^- afinitesi, Br^- ve I^- iyonlarından daha azdır ve bu etkileşim yumuşak Lewis asit-baz etkileşimi şeklindedir. Buradan halid iyonlarının Pd(0) ve Pd(II) merkez atomları ile kompleksler yapabileceğini çıkartabiliriz. Palladyum(0) merkez atomu ile halid ve asetat iyonlarının kompleks oluşturmaları paladyum katalizli reaksiyonlarının temelini oluşturur[97].

PdCl_2 'nin çözeltisine amonyak eldesi ile olarak pembe renkli $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{PdCl}_4]$ çift çekirdekli kompleks çökeltisi meydana gelir. Bu aynı zamanda Vauquelin tuzu olarak bilinen ve daha fazla NH_3 ilavesi ile suda çözünebilir tetraamin paladyum(II) klorit $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ kompleksine dönüşen bir yapıdır. Bu çözeltinin asitlendirilmesi yavaş yavaş açık sarı renkli daimin dikloro paladyum(II) $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ kompleksinin meydana gelmesini sağlar. Bu türlemeler paladyumun ayrılmasında önemli yer teşkil eder[96].

PGM rutin olarak petrol katalistlerinden, kimyasal katalistlerden, otomobil katalistlerinden, fiber glasdan, elektronik hurdadan, laboratuvar malzemelerinden, dişçilik malzemelerinden ve mücevherattan elde edilir. Buna metalin geri kazanımı da denir.

Palladyum türlemeleri arasında, azot fonksiyonel grubu içeren adsorbanlarda sorpsiyonda tercihi olarak anyonik formlar olan PdCl_4^{2-} ve PdCl_3^- , katyonik ve iyonik olayan formlarına (PdCl^+ , Pd^{2+} , PdCl_2) göre daha tercihlidir [149, 150].

4.3. Rodyum

Rodyumun en çok bilinen oksidasyon basamağı kare düzlemsel yapıda olan (+1) (d^8)'dir. 5 kordinasyon kompleksi yapar. (+3) (d^6) oksidasyon basamaklı yapısı oktohedral geometridir[95]. Bir çeşit izotopu vardır[96]. Dimerik karboksilat

kompleksleri (+2)(d⁷) oksidasyon basamağındadır. (-1)(d¹⁰)'dan (+6) (d³)'a kadar oksidasyon basamağı mevcuttur[95].

Rodyumun 4 florid bileşiği hazırlanabilir. Bunlardan en kararlı olanı RhF₃'dir. RhF₄, tetramerik (RhF₅)₄ ve çok reaktif olan RhF₆. RhCl₃, RhBr₃ ve RhI₃ çok bilinen halitleridir. Bu bileşikler kristal suyu içermediklerinde çözünmezler. Rodyumun iki tür oksit bileşiği vardır: RhO₂ ve Rh₂O₃. Rodyum(III) hidroksit Rh(OH)₃ sulu ortamda hidratlaşmış formları gibi(Rh₂O₃) çeşitli formlarda bulunurlar. Rodyum'un Rh₂S₃ ve RhSe₂ şeklinde bileşikler olduğu gibi boritleri, silikatları, fosfitleri ve arsenitleri de vardır[95].

Rodyum, Asetik asit katalizinde, otomobil katalitik konvertörlerinde, cam buçlamada, nitrik asit katalizinde, termoçiflerde başlıca kullanılır[94].

Rodyumun spektroanalitik tesbitinde (FAAS, ICP-OES) en kesin sonuç veren dalgaboyu 343.49 nm'dir[96].

4.3.1. Rodyumun Kordinasyon Bileşikleri

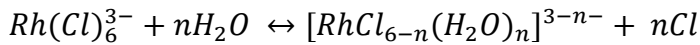
Çok sayıda Rh(III) amin bileşiği ve kompleksi bilinmektedir. Bunlara, [Rh(NH₃)₆]³⁺, [RhCl(NH₃)₅]²⁺, [RhCl₂(en)₂]⁺ ve cis-[Rh(en)₂H₂]⁺ örnek verilebilir. Bu d⁶ kompleksleri, optikçe aktif [Rh(en)₃]³⁺ gibi kompleksleri belirlemeye sağlayacak şekilde, sübtitüsyon ve stero kimya bakımından inerttir. Rh(III)'ün yüksek derecede kinetik bakımdan inert olduğunu, anotta Rh(III)'e kordine şekilde bağlı olan hidroksitlere NO⁺'nun elektrofilik bağlanması ile Oksijen bağlarının nitrito'dan azot nitrito ligandına doğru molekül içi izomerizasyon yolu ile [Rh(OH)₂(NH₃)₅]³⁺ kompleksinin meydana gelmesinden anlaşılabilir. Rodyumun heterosiklik amin ligantları içeren bir çok kompleksi mevcuttur. Rodyumun makrosiklik komplekslerine, [Rh(cyclam)Cl₂]⁺, porpirinler [RhCl(TPP)(CO)] ve fitalosiyeninler [Rh(Pc)] örnek verilebilir[98]. Fosfinler çok geniş bir katalizde önemli kullanım alanı bulunan büyük bir bileşik ailesidir. Bazı Rodyum fosfin kompleksleri Wilkinson katalizörüdür [144, 151].

Rodyum oksijen ile yaptığı kompleksleri çok sayıda olmamasına rağmen bilinmektedir. $[\text{Rh}(\text{ox})_3]^{3-}$, $[\text{Rh}(\text{acac})_3]$, hegzakua iyonu $[\text{Rh}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ ve Schiff bazı kompleksleri örnek olarak verilebilir [144, 151].

Suda çözünebilir Rodyum sülfat $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, muhtemelen $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ de içeren sarı formda ve kırmızı formda bulunabilir [144, 151].

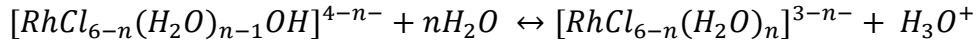
Suda çözünebilir nitratları, $[\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ kompleksi halindedir. Bir başka rodyum bilek sınıfı da, $[\text{Rh}_2(\text{OOCCH}_3)_4\text{L}_2]$ gibi okso köprülü Rh(II) dimerleridir. Bu dimerlerde L, oksijen, azot, karbon, kükürt veya fosfor olabilir[98]. Az miktarda Selenyum ligantı içeren komplekslerine de $[\text{Rh}(\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CN})_2)_3]$ örnek verilebilir[95].

Rodyumun solvent ekstraksiyonu ile ayrılması veya saflaştırılması PGM konusundaki en zor konulardan bir tanesidir. Sterik etki ve metal komplekslerinden kaynaklanan türlemeler (sulu ortamdaki Cl^- , H_2O ligand değişimleri), yüklenmiş oktahedral komplekslerin ayrılmasını zorlaştırmaktadır. Rodyum aşağıdaki reaksiyona göre sulu-clorlu kompleksler verir:

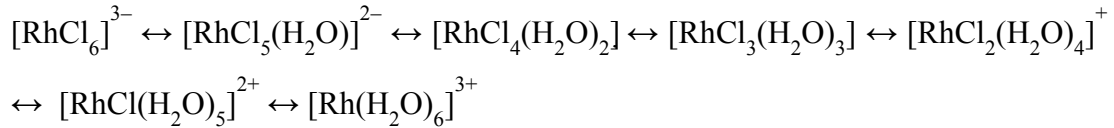


Bu reaksiyonun gerçekleşmesi, klorid konsantrasyonuna, sıcaklığa, çözeltilinin ömrüne ve pH değerine bağlıdır[98]. Rodyumun anyonik kompleksleri katyonik komplekslerinden ve nötr komplekslerinden daha kolayca ayırma tabi tutulabilir. Sulu ortamda Rh(III)'ün kloro kompleksleri oksijen köprülü oligomerleri de kapsayan en azından 5 tür içerir. $\text{pH} > 1$ olduğunda, rodyumun $\text{Rh}(\text{Cl})_6^{3-}$ kompleksi sulu ortamda ilk oluşan komplekstir. Zamanla $\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3^{2-}$ ve sonunda daha kararlı olan $\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$ yapısına dönüşür. Bu esnada ortamda az miktarda $\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, katyonik $\text{RhCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ kompleksleri ve $[\text{Cl}_2\text{RhO}(\text{OH})\text{RhCl}_2]^-$ oligomeri de bulunur[99]. Şekil 3.1'de Rh(III)'ün türlenmesini gösteren kütle spektroskopisi sonuçları bulunmaktadır.

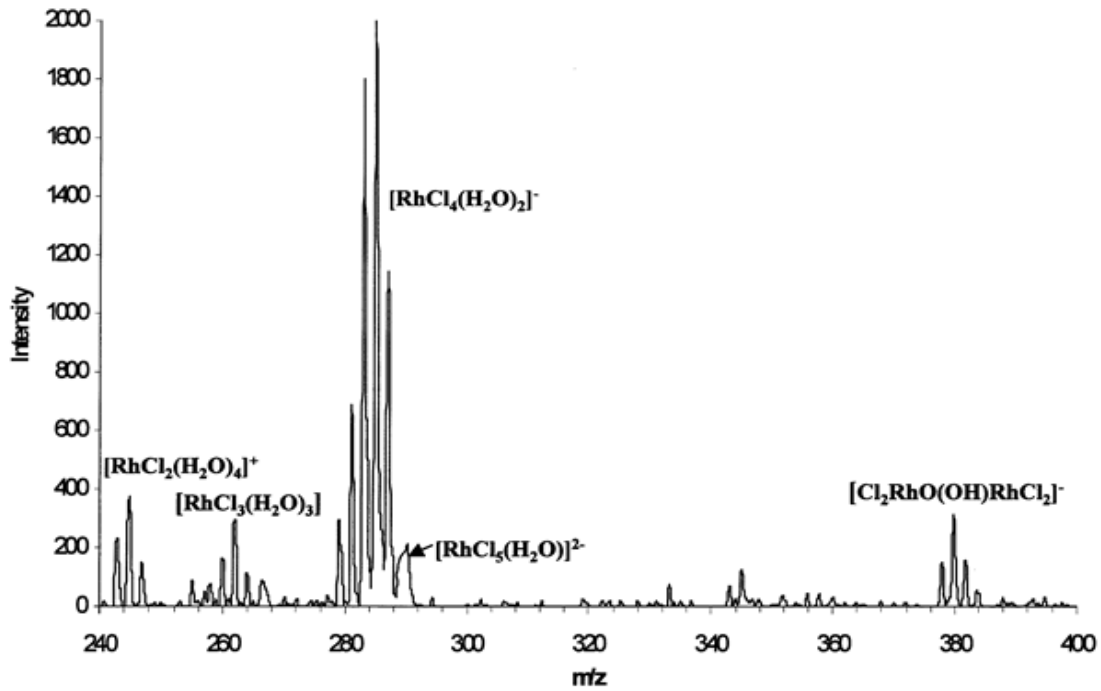
Bu sulu klorlu kompleks aynı zamanda $\text{pH} > 3$ 'de aşağıdaki gibi hidroliz olabilir:



Rodyumun klorlu çözeltilerinin türleşmelerinin en uygun olduğu $1 < \text{pH} < 3$ olduğu durumdadır [99]. Yüksek asit konsantrasyonlarında başat türlerin zamanla değişimi aşağıdaki adımlarla olur[96]:



Rodyum, Hegza aqua rodattan ($\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$) hegza kloro rodada (RhCl_6^{3-}) kadar uzanan 7 tür sulu ve klorlu kompleks vermektedir[98]. 11 mol/dm^3 konsantrasyonda RhCl_6^{3-} baskın tür olarak mevcuttur[100]. RhCl_6^{3-} sadece 5 mol/dm^3 HCl konsantrasyonlarında baskın tür olarak bulunabilmektedir[101]. $0,3 \text{ mol / dm}^3$ HCl konsantrasyonunda $[\text{RhCl}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ ve $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ formları mevcut olur. $0,1 \text{ mol/dm}^3$ HCl konsantrasyonlarında 4 farklı rodyum türü mevcuttur: $\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$, $\text{RhCl}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2^-$, $\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ve $\text{RhCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ [100].



Şekil 4.2. Rh(III)'ün pH 2,01, hidroklorik asit çözeltisindeki kütle spektroskopisi sonuçları[99]

4.4. Palladyum ve Rodyumun Adsorpsiyon Kapasiteleri

Tablo 4.1 'de paladyum (II) 'nin, Tablo 4.2 'de rodyum (III) 'ün çeşitli adsorbanlarla yapılan çalışmalarda maximum giderimleri verilmiştir. Görüldüğü gibi Tanin ile yapılmış rodyum (III) adsorpsiyon çalışması yoktur. Fakat ticari aktif karbon ile Goto ve arkadaşları [102] okso grubu içeren ticari iyon değiştiricilerle yaptıkları çalışmalara rastlanmıştır. Bu çalışma reçinelerimizin yapısıyla benzer yapılar içermesi bakımından dikkat çekicidir.

Tablo 4.1. Literatürdeki Pd adsorpsiyon çalışmalarında maksimum giderimler

Maximum Giderim (mg/gr)	Metal	Adsorban	Ref.
150	Pd (II)	Konsanse Tanin Reçinesi	[103]
18,1	Pd (II)	Nonil tiyoüre kaplı Fe ₃ O ₄	[104]
80,35	Pd (II)	Kollagen Fibere bağlı Bayberry Tanini	[105]
12	Pd (II)	Kimyasal olarak önışlemeden geçirilmiş aktif karbon	[106]
2,68	Pd (II)	Modifiye çitosan ve citin	[107]
27,5	Pd (II)	Kollagen Fibere bağlı Bayberry Tanini	[105]
97,4	Pd (II)	Epoksi imidazol reçinesi	[108]
27	Pd (II)	Ticari aktif karbon	[102]
10 mg/lt (1ml,0025 mol adsorban)	Pd (II)	Non-iyonik sürfaktan	[109]
5 mg/ml (1M amonyum asetat)	Pd (II)	Nehir Suyunda Amonyum asetat ile ekstraksiyon	[110]
74,5	Pd (II)	Fosfin – sülfid türü polimerler	[111]

Tablo 4.2. Literatürdeki Rh adsorpsiyon çalışmalarında maksimum giderimler

Maximum Giderim (mg/gr)	Metal	Adsorban	Ref.
14,82	Rh (III)	Nonil tiyoüre kaplı Fe ₃ O ₄ Nanopartikül	[104]
97,91	Rh (III)	Oksin türünde kimyasal olarak modifiye çitosan	[112]
95	Rh (III)	MC-10 "N" donörlü anyon değiştirici reçine	[101]
15	Rh (III)	Ticari aktif karbon	[102]
5 mg/lt	Rh (III)	Nehir Suyunda Amonyum asetat ile ekstraksiyon	[110]

4.5. Palladyum ve Rodyumun Adsorpsiyon ile Geri Kazanılması

Literatürde adsorbanların geri kazanımı sırasında cinse ve adsorplanan metalin komplekslerine bağlı olarak muhtelif asitler, bazlar, tuzlar ve oksidan kimyasallar kullanılmıştır. Bunlar, HCl, HNO₃ ve H₂SO₄ ve bunlarla birlikte, H₂O₂, HNO₃, NaClO₃, NaClO gibi oksitleyicilerin karışımları çözeltileridir. Yapılan çalışmalardaki

en iyi sıyırmayı sağlayan çözelti ve sıyırma yüzdeleri aşağıdaki Tablo 4.3 'de gösterilmiştir. Değerli metallerin iyonlarının kimyasal özellikleri benzerlik gösterdiğinden bazen iki metal aynı yüzeyde zenginleştirildikten sonra bu yüzeyden seçimli olarak bir değerli metal sıyırılabilir [109].

Tablo 4.3. Literatürdeki sıyırma çalışmaları

Sıyırma Çözeltisi	Sıyırma Verimi	Metal	Adsorban	Ref.
HCl – NaCl, HNO ₃ , HCl		Rh (III), Pt (IV)	Çamur süspansiyonu	[113]
0.5 M HCl	%100	Pt(II), Pd(II)	Kollagen Lifine bağlı Bayberry tanini	[105]
0.5 M HNO ₃	%4, %27, %0	Pt (IV), Pd(II), Rh (III)	Nonil tiyoüre kaplı Fe ₂ O ₃	[104]
0.5 M tiyoüre	%66, %96, %25	Pt (IV), Pd(II), Rh (III)	Nonil tiyoüre kaplı Fe ₂ O ₃	[104]
0.5 M NaCl	%0, %3, %46	Pt (IV), Pd(II), Rh (III)	Nonil tiyoüre kaplı Fe ₂ O ₃	[104]
1 M HCl	%100	Rh (III), Pt(IV), Pd(II)	Amonyum asetat ekstraktantı	[110]
0.5 M HCl + 8M HNO ₃	%72,5	Rh (III)	Oksin tipi kimyasal olarak modifiye edilmiş çitosan	[112]
4 M HCl + NaClO ₃	%100	Rh (III)	Ticari anyon değiştirici reçinlerle (Diaion WA10)	[101]
4 M HCl+NaClO ₃ 4 M HCl+ NaClO 0.5M HCl+NaClO ₃ 0.5 M HCl+NaClO	%100	Rh (III)	Ticari anyon değiştirici reçinlerle (Diaion WA21)	[101]
0.5 M tiyoüre + 0.1 M HNO ₃	%100	Pd (II)	Dowex 1x8	[114]
6 M HCl	%100	Ru(III)	Dowex 1x8	[114]
6 M HCl	%100	Rh (III)	Dowex 1x8	[115]
1 M HNO ₃	%45	Pd (II)	Karboksimetil Çitin	[107]
1 M HCl	%32	Pd (II)	Karboksimetil Çitosan	[107]
Thiourea–HCl (0.1 M/1.0 M)	%90.7	Pt (IV)	Bayberry tanin bağlanmış kollogen ligi	[105]
Thiourea–HCl (0.1 M/1.0 M)	%58.4	Pd (II)	Bayberry tanin bağlanmış kollogen ligi	[105]
1.2 M HCl	%100	Rh (III)	Aktif karbon	[102]
1.5 M HCl	%100	Ru (III)	Aktif karbon	[102]
1 ml EDTA çöz.	%100	Pd(II) iyonlarını Pt(III) ve (IV) içeren jelden selektif olarak ayırma.	Setil piridinyum klorit (CPC)	[109]
16 ml 6 M HCl ve 0.2 g tiyoüre	%100	Au(III), Ru(III), Pd(IV)	Epoksi imidazol reçinesi	[108]
Thiourea–HCl (0.3 M/1.0 M)	% 96.8 ±1.1	Pd(II)	Yeşil alg (<i>Chlorella vulgaris</i>)	[116]

BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOD

Adsorpsiyon deneylerinde adsorban olarak kullanılan tanin, gallik asit ve pirogallolden üretilmiş olan reçineler bu tez çalışmasının ilk adımını oluşturmaktadır. Daha sonra üretilen reçineler karakterize edilmiştir.

Tez çalışmasının ikinci aşamasında ise TAR, GAR ve PGR reçineleri ile adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan yararlanılarak izoterm analizleri, termodinamik parametrelerin hesaplamaları, adsorpsiyonun kinetiğinin incelenmesi çalışması ve kesikli sistem dizaynı hesaplamaları yapılmıştır.

5.1. Kullanılan Materyal ve Cihazlar

Tez çalışması sırasında, tanin hariç kullanılan diğer kimyasalların tümü analitik saflıktadır. Başlangıç maddesi olan gallik asit ve pirogallol, Alfa Aesar GmbH&Co şirketinden temin edilmiştir. NH_3 , HCOH , HNO_3 , HCl , NaCl , NaOH , tiyoüre, NaClO , NaClO_3 , H_2O_2 Merck markadır. PdCl_2 , % 99,9 saflıktadır ve Alfa Aesar GmbH&Co şirketinden temin edilmiştir. $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, metal bazında %38 Rh içermektedir ve Merck firmasından temin edilmiştir. Kullanılan valonia tanini ticari saflıkta olup, en az % 65 oranında tanin içermektedir[44]. AAS ölçümlerinden kullanılan standart Rh ve Pd çözlümleri UltraScientific firmasından temin edilmiştir.

Kesikli sistem adsorpsiyon deneyleri sırasında mekanik karıştırıcı olarak IKA RTC Classic kullanılmıştır. Tüm kurutma işlemleri için Nüve FN500 etüv kullanılmıştır. Üretilen her bir reçinenin BET yüzey alanı analizleri Micromeritics Flow Sorb 2300 cihazı ile yapılmıştır. FTIR ölçümleri için, Shimadzu IRPrestige-21 kullanılmıştır. XRD ölçümleri için, RIGAKU Dmax 2200, $\text{Cu}/\text{K}\alpha$ kullanılmıştır. SEM fotoğrafı ve EDS ölçümleri için, JEOL JSM-6060LV taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sırasında termodinamik parametrelerin

hesaplanması amacı ile yapılan çeşitli sıcaklıklardaki adsorpsiyon deneylerinde, Nüve BM 402 su banyosu kullanılmıştır. Deneyler sırasındaki tüm pH ölçümleri, Mettler-Toledo Seven Easy pH metresiyle gerçekleştirilmiştir. Shimadzu 6701F Alevli Atomik Spektrometre (AAS) cihazı metal konsantrasyonu ölçümlerinde kullanılmıştır. Santifrj işlemleri Nüve NF200 cihazı ile yapılmıştır.

5.2. Reçinelerin Sentezi ve Karakterizasyonu

TAR reçinesi üretilmesi amacıyla, 8 g hidrolize tanin içeren 12,31 g % 65'lik Valonia taninine [44; 43], 50 mL 13,3 N'lik sulu amonyak eklenmiştir. Üniform bir dağılma oluşması için 5 dakika karıştırmaya devam edilmiştir. %37'lik sulu formaldehitten 65 mL eklenmiştir. Oda sıcaklığında, 30 dakika karıştırılmış, ardından 90 °C'ye ısıtılarak 2 saat karıştırılmıştır. Konsantre sıvıya 50 mL saf su eklenerek seyreltilmiş, ardından pH 2'ye gelinceye kadar 13.3 N konsantre nitrik asit ile eklenmiştir. Son olarak da şişmiş halde çözeltide bulunan reçine su trompu yardımıyla filtre edilmiş, elde edilen filtrat 80°C de kurutulmuştur[117].

GAR reçinesi üretilmesi amacıyla, 340 mg (2 mmol) gallik asit, 500 mL'lik reaksiyon balonunda 200 ml distile suda çözülmüş, 60 °C'ye kadar ısıtılmış, ardından 1,49 mL formaldehit (F/Ga = 2 olacak şekilde) reaksiyon ortamına eklenmiş, daha sonra pH 8 olacak şekilde NH₃ çözeltisi eklenmiştir. 3 saat 85 °C karıştırma yapılmış, reaksiyon sonunda karışım nitrik asit ile pH 2'ye getirilmiş ve böylece oluşan reçinelere çözülmelilik kazandırılmıştır. Karışım, dekantasyon için uygun oluncaya kadar bekletildikten sonra dekante edildilmiştir. Geriye kalan bakiye saf su ile yıkanarak, su trompu yardımıyla süzölmüş, ayrılan reçine etüvde kurutuldu[54].

PGR reçinesi üretmek için 70°C'ye kadar ısıtılmış 200 ml saf suya, 40 g (0.317 mol) pirogallol eklenmiş, ardından pH 7,3 oluncaya kadar NH₃ çözeltisi ilave edilip, ortamda pirogallolün çözünmelisi beklenmiştir. Daha sonra sıcaklığın 60°C'de olması sağlanarak, fenol/pirogallol oranı (F/Py) 2,1 olacak şekilde 20 g (0.6657 mol) formaldehit (%37'lik formaldehit çözeltisinden 49.6 mL) eklenmiştir. 1 dakikada çözelti ortamı bulanıklaşarak reçine oluşmaya başlamış, reçinenin suda çözünlüğü kaybetmesi amacıyla 60 dakika kadar reaksiyon devam ettirilmiş,

pH 4 dolaylarına gelecek şekilde HNO₃ ile muamele edilen reçineler, süzülerek etüvde kurutulmuştur[118].

5.3. Pd (II) ve Rh (III) Türlenmelerinin Modellenmesi

“Hydra&Medusa”[119] ve “Visual MINTEQ” [120] programları kullanılarak Pd (II) ve Rh (III)’in sulu çözeltilerdeki türlenmeleri belirlenmiştir. Türlenmeye pH ve farklı Cl⁻ iyonu konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir.

5.4. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri 50'er mL, 50-60 mg/L arasında değişen konsantrasyonlardaki stok metal çözeltilerinde, oda sıcaklığında 0,2 g TAR, GAR ve PGR reçinelerinden herhangi biri eklendikten sonra 1 saat manyetik karıştırıcıda 600 dev/dk hızla karıştırılarak yapılmıştır. Deney sonunda çözeltilerden alınan numune 10 dakika süreyle 5000 dev/dk hızla santrifüj edildikten sonra 0,45 µm'lik mikrofiltreden geçirilerek, 2,5 ve 5 kat seyreltilip AAS ölçümleri alınmıştır. pH etkisini incelemek için çözeltilerin pH değerleri 0,5 birim değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Deneyler sırasında, pH₀ ve pH_{son} değerleri, başlangıç ve bitiş sıcaklıkları adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması sırasında ayrıca kullanılmak üzere not edilmiştir.

Periyodik cetvelin ilk sırasında bulunan metallerin adsorpsiyonun iyi olduğu pH değerleri genellikle pH 3-7 aralığındadır[121]. Değerli metallerin adsorpsiyonu ise pH 1-3 arasında olduğu literatürde kaydedilmiştir[106]. Palladyum (II) iyonunun klorlu çözeltilesindeki adsorpsiyonunu belirlemek amacıyla pH 2-5 aralığında, rodyum (III) iyonu için ise pH 0 – 4,5 aralığında adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

Klor iyonunun ortamdaki miktarının adsorpsiyona etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneyler sırasında, Pd (II) ve Rh (III) için 10⁻³ – 1 M konsantrasyonlarda Cl⁻ içeren çözeltilerde çalışmalar yapılmıştır.

Pd(II) ve Rh(III)'ün klorlu ortamdaki sulu çözeltilerinde TAR, GAR ve PGR reçineleri üzerine adsorpsiyonuna, adsorban kütlelesinin etkisini incelemek için yapılan deneylerde 0,025 – 0,15 g reçine kullanılmıştır.

Pd(II) ve Rh(III)'ün klorlu ortamdaki sulu çözeltilerinden TAR, GAR ve PGR reçineleri üzerindeki adsorpsiyonuna, sıcaklığın etkisi, 20, 30, 40, 50, 60, 70 °C'lerde deneyler yapılarak incelenmiştir.

Pd(II) ve Rh(III)'ün klorlu ortamdaki sulu çözeltilerinde TAR, GAR ve PGR reçineleri üzerine adsorpsiyonuna adsorbat konsantrasyonunun etkisi, başlangıç Pd(II) konsantrasyonunun, 20 – 150 ppm olduğu çözeltiler, başlangıç Rh(III) konsantrasyonu, 15 – 90 ppm olduğu çözeltiler kullanılarak deneyler yapılmıştır. Çözelti hacimleri diğer deneylerden farklı olarak 1000 ml'ye çıkartılmıştır. Deneyler adsorban katılarak başlatılmadan önce her bir deney için başlangıç konsantrasyonu kontrol ölçümleri için numune alınmış ve AAS'de ölçülmüştür. Her bir deney sırasında kinetik hesaplamalarda kullanılmak üzere başlangıç, 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150 ve 180. dakikalarda numuneler alınarak AAS'de ölçüm yapılmıştır.

5.5. Geri Kazanım Deneyleri

Bu çalışma sırasında belirlenen optimum şartlarda yapılan adsorpsiyon deneyleri ile Pd (II) ve Rh (III) adsorplamış TAR, GAR ve PGR reçinelerinden Pd (II) ve Rh (III)'ün geri kazanılması için önce 50 mL metal çözeltisi ile 60 dakika adsorpsiyon yapıldıktan sonra, metal adsorplamış adsorbanlar santifrüj edilerek çözelti ortamından ayrılmıştır. Geri kazanım yapılacak çözeltilerden 50 mL alınarak metal adsorplanmış adsorbanlar bu çözeltiliye ilave edilmiş ve mekanik karıştırıcı ile 60 dakaka süreyle 600 dev/dk hızla karıştırılmıştır. Deney sonunda alınan numuneler tekrar santifrüj edilerek metal konsantrasyonları belirlenmiştir. Pd (II)'nin geri kazımı sırasında 0,5 M HCl, 0,5 M HNO₃, 0,5 M tıyoüre çözelti, 0,5 M tıyoüre + 0,1 M HCl ve 0,5 M tıyoüre + 0,1 M HNO₃ çözeltileri karışımları kullanılmıştır. Rh (III)'nin geri kazımı sırasında 1 M HNO₃ + 0,1 M NaClO₃, 1 M HNO₃ + 0,1 M NaClO, 1 M HNO₃ + 0,1 M H₂O₂ çözelti karışımları kullanılmıştır.

5.6. Pd (II) ve Rh (III) İyonlarının Analizi

Deney öncesinde hazırlanan stok çözeltilerin ve deneyden alınan numunelerdeki Pd (II) ve Rh (III) iyonlarının konsantrasyonları belirlemek amacıyla Shimadzu 6701F'un ölçüm sınırlarında standart çözeltiler hazırlanarak FA-AAS ölçümleri yapılmıştır. Ölçümlerin daha sağlıklı olması amacıyla her deney ortamı için ayrı blank çözeltileri hazırlanmış ve cihazın ölçüm sınırlarında numuneler hazırlamamaya özellikle özen gösterilmiştir. Her ölçüm serisi sırasında cihazın kararlılığı standar çözeltilerle kontrol edilmiştir.

BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR

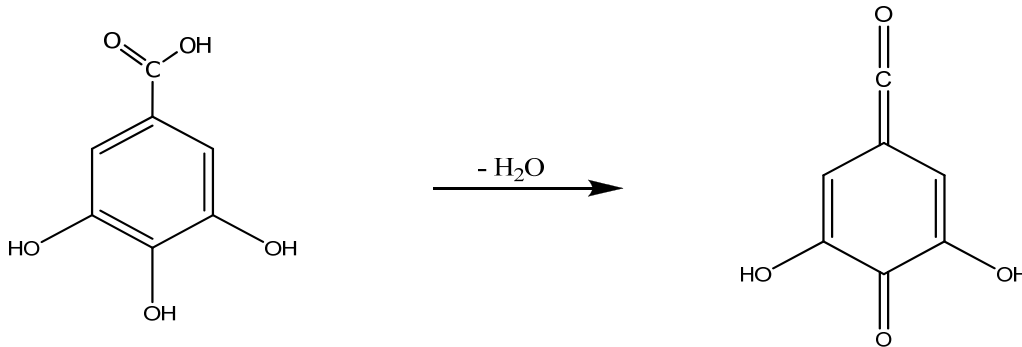
6.1. Reçinelerin Üretilmesi

Pd (II) ve Rh (III) iyonlarının sulu çözeltilerinden adsorpsiyonunda kullanılmak üzere reçineler üretmek için valonia tanini, gallik asit ve pirogallol polifenol bileşikleri kullanılmıştır. Valonya taninin karmaşık moleküler yapısı ve içeriğinde gallik asit molekülü içermesi bakımından üretilen tanin-formaldehit reçinesi (TAR) için gallik asit-formaldehit reçinesi (GAR) model alınabilir.

6.1.1. Gallik asit formaldehit reçinesi

Gallik asit – formaldehitten elde edilen para asetatların en yüksek ve optimum değerinin, yapılan literatür çalışmaları sonucunda, F/Ga oranının 2 ve pH değerinin de 7-8 arasında olduğu tespit edilmiştir.

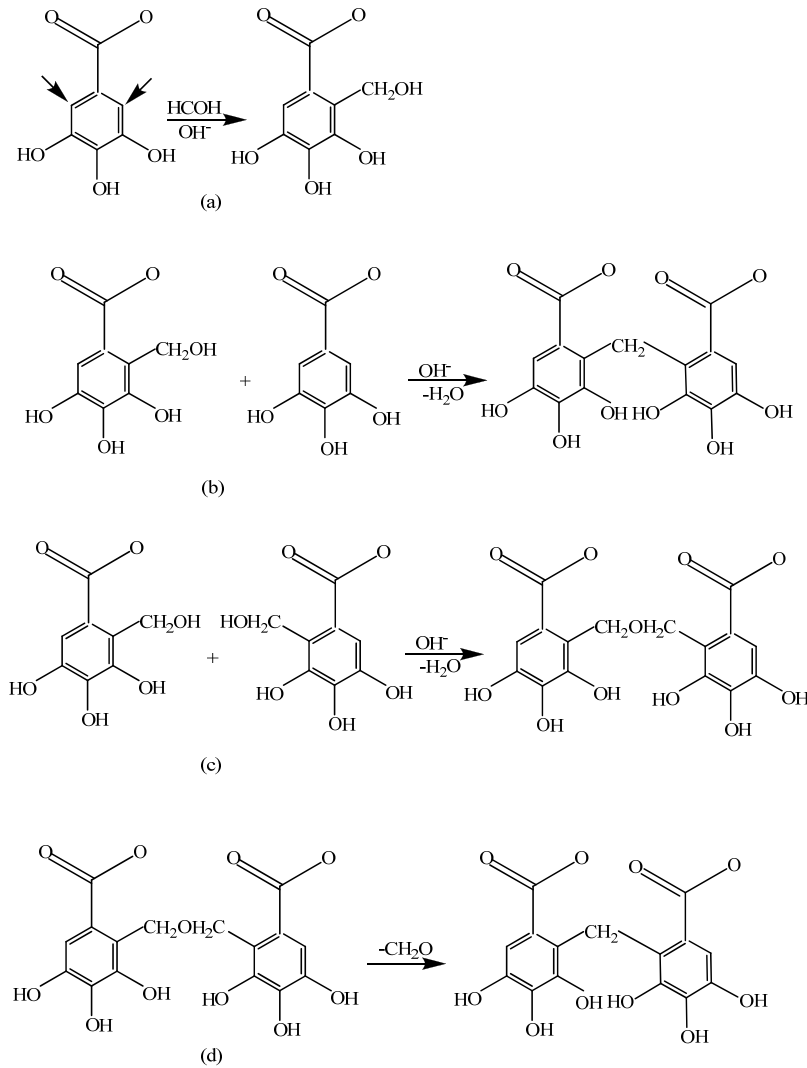
Gallik asit, kuvvetli asidik ve bazik şartlarda enonik formu halinde de bulunabilmesi sebebi ile verimi düşürmektedir. Gallik asitin bu düşük reaktivitesi, aromatik hidroksil gruplarının sebep olduğu hidratlaşmadan kaynaklanabilir. Şekil 6.1’de enonik formun oluşumu gösterilmiştir.



Şekil 6.1. Gallik asitte enonik formun oluşumu

Üretilen reçinenin aktivasyon enerjisinin (E_a)'nın en düşük olduğu, optimal pH değeri 8 bulunmuş ve bu noktadaki E_a 64,93 kJ/mol⁻¹'dir. E_a 'nın düşük olması, mevcut sıcaklıkta reaksiyonun daha hızlı gerçekleştiğini gösterir. Reaksiyonun stokiyometrisinin bi-moleküler olduğu, reaksiyon süresinin de yaklaşık olarak 60 °C de 4 saat, 85°C'de 3 saat olduğu belirtilmiştir. Reçinenin ΔH değeri ise, 192,2 J/g kadardır [54].

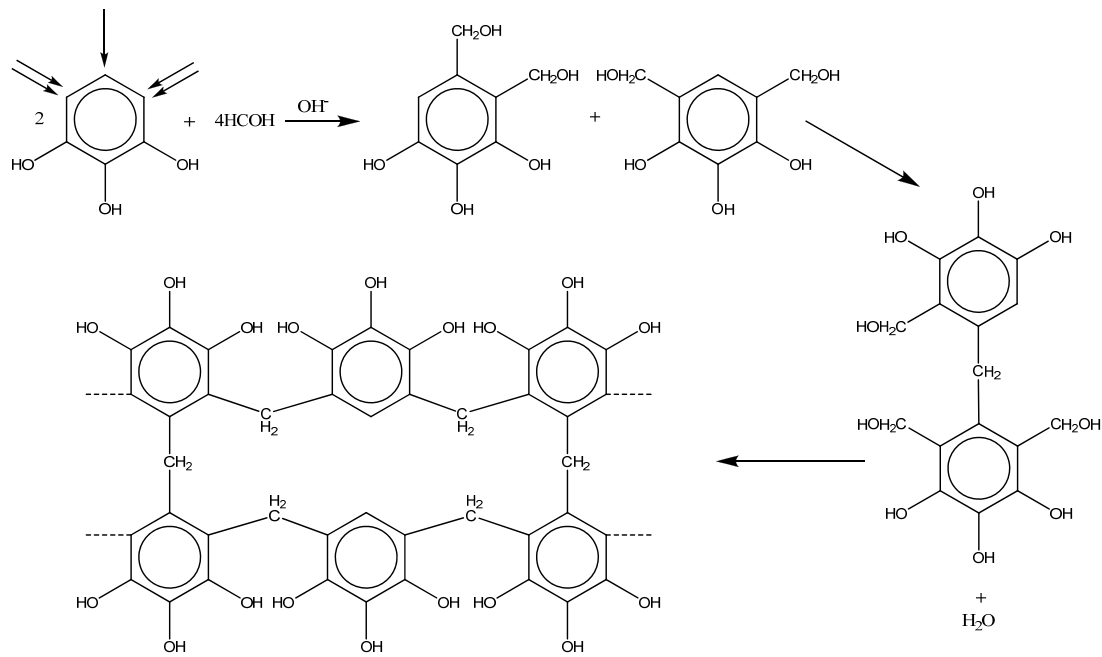
Şekil 6.2'de TAR reçinesini de temsil etmek üzere, GAR reçinesinin oluşum basamakları görülmektedir. Reçinede kondenzasyon kasıtlı olarak durdurulduğundan bir miktar di-metil eter köprüleri mevcuttur. Bu açıkça FTIR spektrumlarında görülebilmektedir.



Şekil 6.2. GAR oluşum basamakları [54]

6.1.2. Pirogallol formaldehit reçinesi

Pirogallol ile formaldehitin reaksiyonu ile elde edilen reçine (PGR), tanin ve gallik asitte olduğu gibi fenol halkasının aktifliğini azaltıcı gruplar (karboksilatlar gibi) içermediğinden kısa sürede ve düşük sıcaklıkta üretilebilir [118]. Üretilen reçinenin aktivasyon enerjisi (E_a)'nın en düşük olduğu, optimal pH değerinin 7,3'dir. Ve bu noktadaki E_a , 124,5 kJ/mol'dür. E_a 'nın düşük olması, mevcut sıcaklıkta reaksiyonun daha hızlı gerçekleştiği gösterir. Reaksiyon süresinin de yaklaşık olarak 60 °C de 1 saat olduğu göstermektedir. Reçinenin ΔH değeri ise, 397,7 J/g kadardır[54]. Pirogallolün formaldehit ile elektrofilik aromatik sübtitüsyon reaksiyonu ile PGR oluşumu Şekil 6.3'da gösterilmiştir.



Şekil 6.3. Pirogallol formaldehit reçinesi (PGR) olumu adımları

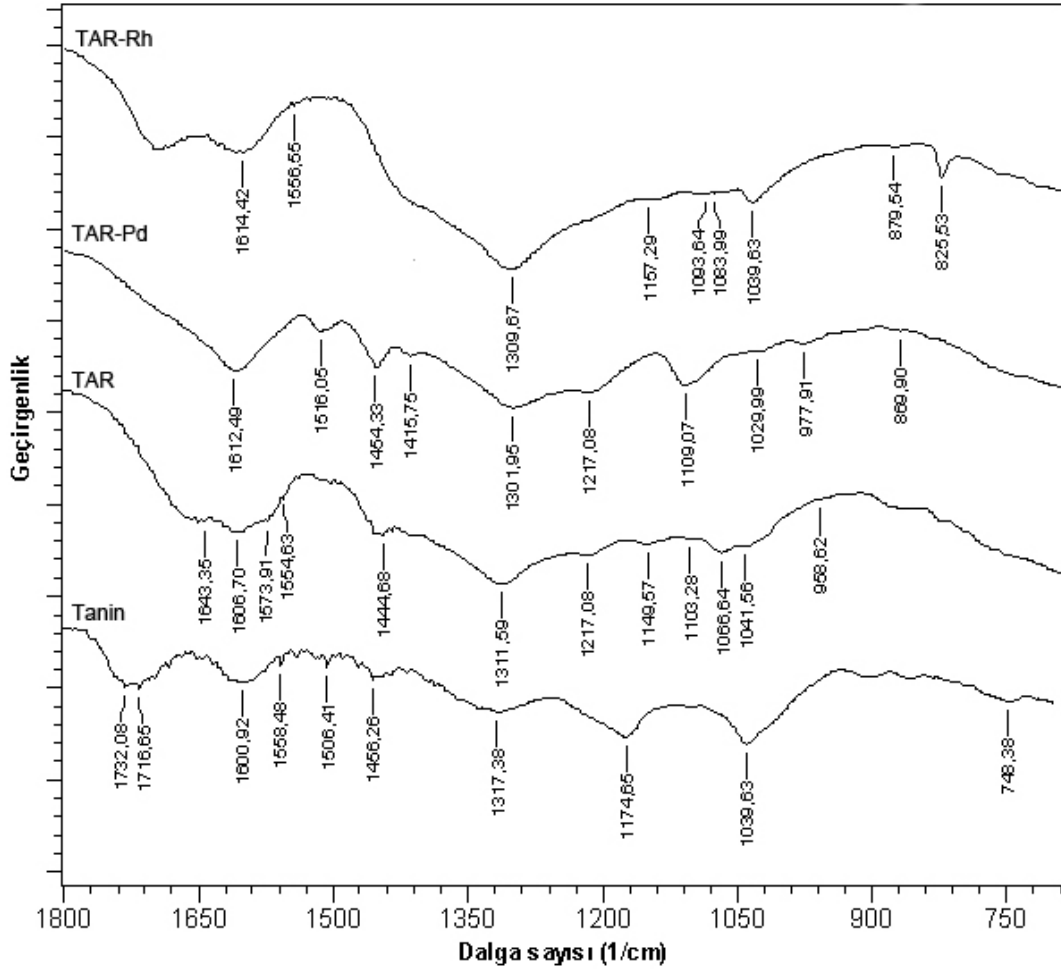
PGR reçinesinde, Şekil 6.3'de bulunmasa da kondenzasyon sırasında pirogalloller arasında di-metil eter köprüleri de bulunabilir. Bu durum bütün reçinelerde FTIR spektrumlarında açıkça görülmektedir.

6.2. Reçinelerin Karakterizasyonu

6.2.1. FTIR Spektrumları

Şekil 6.4 'te tanin, TAR reçinesi ile Pd (II) ve Rh (III) adsorplamış TAR reçinelerinin FTIR spektrumları görülmektedir. Şekil 6.5'te ise, Tanin, TAR reçinesi, Rh (III) adsorplamış TAR reçinesinin FTIR spektrumları görülmektedir. Valonya tanininde, 1732 cm^{-1} deki absorpsiyon bandı, karboksil-karbonil gruplarından kaynaklanmaktadır. 1717 cm^{-1} deki absorpsiyon piki ise gallik asit yapısındaki konjuge asit yapısından kaynaklanmaktadır[122]. 1601 ve 1456 cm^{-1} deki absorpsiyon bandı aromatik halkadaki $-C=C-$ bağlarının esneme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca 1456 cm^{-1} deki absorpsiyon piki ise aynı zamanda taninde bulunan şeker molekülündeki metilen köprülerinin makaslama deformasyon titreşiminden kaynaklanmaktadır[123]. 1506 cm^{-1} deki pik, benzen halkasının esneme titreşimi karakteristik piki [170, 172]. Tanin absorpsiyon spektrumundaki 1317 ve 1040 cm^{-1} deki pikler, fenol gruplarından kaynaklanmaktadır. 1317 cm^{-1} deki pik, esasen fenolik $O-H$ düzlem içi deformasyon titreşimi ile fenolik $C-O$ düzlem içi esneme titreşiminin örtüşmesi ile meydana gelmiştir [100, 172]. 1040 cm^{-1} deki pik benzen halkasının karakteristik pik bölgesinde olduğundan, çakışarak tanin spektrumunda kuvvetli bir pik vermiştir[122]. 1175 cm^{-1} deki pik aromatik $C-H$ bağlarının düzlem dışı deformasyonundan kaynaklanmaktadır[51]. Aromatik halkadaki $C-H$ bağlarının çeşitli deformasyon titreşimleri aynı zamanda $690-880\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde küçük pikler vermektedir[124]. Burada görüldüğü gibi 748 cm^{-1} 'de $C-H$ düzlem dışı deformasyonundan kaynaklanan pik görülmektedir.

TAR reçinesinin spektrumu, tanin spektrumu ile karşılaştırıldığında, $-C=C-$ ve $C=O$ bağlarına karşılık gelen 1732 ve 1601 cm^{-1} deki pikler çakışmış ve yayvan bir hal alarak 1643 cm^{-1} bölgesinde tekrar oluşmuştur. Ayrıca, 1643 cm^{-1} deki pik tanin reçinesindeki aromatik konjuge enonik keton formların oluştuğunu gösteren absorpsiyon bandına denk gelmektedir[122]. 1606 cm^{-1} bölgesinde $-C=C-$ titreşiminden kaynaklanan bir sırt vermiştir[125]. 1574 ve 1555 cm^{-1} zayıf pikleri benzen halkasından kaynaklanan piklerdir[122].



Şekil 6.4. Tanin, TAR reçinesi ile Pd (II) ve Rh (III) adsorplamış TAR reçinelerinin FTIR spektrumları

1456 cm^{-1} deki $-CH_2-$ esneme titreşim piki, biraz kayarak 1445 cm^{-1} deki pike dönüşmüştür. Fenolik $-O-H$ gruplarından kaynaklanan ve tanin spektrumunda, 1317 ve 1040 cm^{-1} bölgesindeki pikler, TAR reçinesinde 1312 ve 1042 cm^{-1} dalga sayılarına kayarak pik oluşturmuşlardır.

Bu değişim büyük ihtimalle, taninin polimerizasyonu sırasında, $C=O$ gruplarının orto pozisyonunda metilen köprülerinin oluşmasından kaynaklanan çevresel etkidendir. 1217 ve 1103 cm^{-1} deki absorpsiyon piki reçinede hala dimetil eter ($H_2C-O-CH_2$) asimetrik gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır[122; 51; 123]. Aynı zamanda, $-CH_2-O-CH_2-$ bağlanmasının simetrik gerilme titreşimi, 1067 cm^{-1} deki pikini meydana getirmiştir[122]. Tanin spektrumundaki 1175 cm^{-1}

deki piki gibi, 1150 absorpsiyon piki, aromatik halkadaki $C - H$ bağının düzlem içi kıvrılma titreşim pikidir [100, 172].

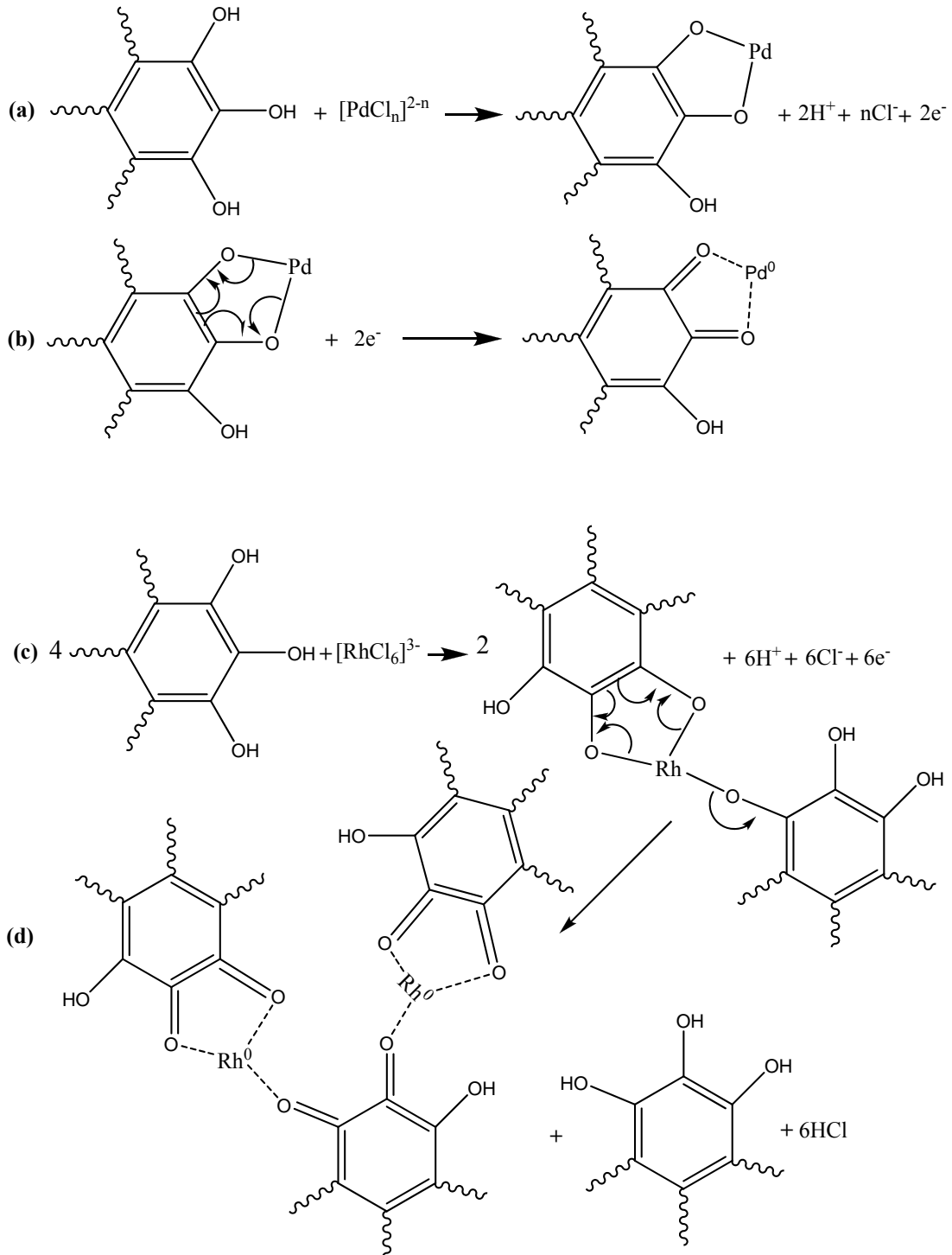
Şekil 6.4 deki Pd (II) adsorplamış TAR reçinesi ile TAR reçinesi spektrumları karşılaştırıldığında, 1312 cm^{-1} deki pik zayıflayarak 1302 cm^{-1} bölgesine kaymaktadır. Bunun sebebi, daha yüksek dalga sayılı fenolik $O - H$ bağlarından kaynaklanan düzlem içi deformasyon pikinin, Pd(II) iyonlarıyla fenolat kompleksi veya iyonu şeklinde birleşme sonucu yapıdaki varlığının azalması ve böylece bu örtüşmüş pikte daha düşük pikler veren fenolik $C - O$ düzlem içi esneme titreşiminin baskınlığının artmış olmasıdır [171, 172]. Ayrıca fenolik $C - O$ düzlem içi esneme titreşiminden kaynaklanan 1217 cm^{-1} deki absorpsiyon piki TAR-Pd spektrumunda da bulunmaktadır. Tüm bu değişimleri meydana getiren tepkimenin mekanizması Şekil 6.5 (a), (b) de görülmektedir. Adsorpsiyonun (b) adımına kadar mı ilerlediği, yoksa (a) tepkimesi ile mi sonlandığını, sistemin XRD ve EDS desenlerine bakarak karar verilebilir [64, 174]. Hangi etkileşimin gerçekleştiğini anlayabilmek için Pd (II) ve Rh (III)'ün hangi klorlu kompleks türüne reçinenin afinitesinin olduğunu bilmek gerekir. pH ve pCl parametreleri deneyleri bu konuda fikir vermektedir. 1613 ve 1516 cm^{-1} deki pikler benzen halkasındaki $C = C$ esneme titreşimlerinden kaynaklıdır. TAR reçinesindeki $-CH_2-$ bağlarından kaynaklanan 1445 cm^{-1} deki pik, 1454 cm^{-1} dalga sayısına kaymıştır. 1416 cm^{-1} deki pik reçinedeki karboksilat iyonundan kaynaklanmaktadır[122]. 1109 cm^{-1} deki pik $C - O - C$ titreşiminin ve aromatik $C - H$ bağlarının düzlem içi kıvrılma titreşimlerinin birleşmesi ile oluşmuş absorpsiyon pikidir [170, 171]. Bu esnada TAR reçinesinde fenolik $O - H$ gruplarından kaynaklanan 1042 cm^{-1} dalga sayısındaki pik, Pd (III)'ün TAR reçinesi ile fenolat bağlanması yapmasından dolayı zayıflamış ve spektrumda aromatik halkaya bağlı $C - O$ bağlarının gerilme titreşiminin adsorpsiyon piki olan 1010 cm^{-1} dalga sayısına doğru kayarak 1030 cm^{-1} deki piki oluşmuştur [172, 175]. 978 cm^{-1} fenol halkasındaki hirojenlerden ve 870 cm^{-1} izole hidrojen atomlarından kaynaklanan piklerdir [173, 176, 177].

Şekil 6.4'de Rh (III) adsorplamış TAR reçinesinin FTIR spektrumu görünmektedir. 1615 ve 1557 cm^{-1} deki pikler aromatik halkadaki $C = C$ bağlarından kaynaklanır[126]. TAR reçinesindeki $-CH_2-$ bağlarından kaynaklanan 1445 cm^{-1}

deki pik TAR-Rh spektrumunda bulunmamaktadır. Rh adsorplamış TAR spektrumuna göre fenolik OH kaynaklı pikler daha zayıflamış görülmekte ve birçok küçük pik meydana gelmiş görülmektedir. Bunun sebebi, Rh (III)'ün 6 kordinasyon sayısına ve/veya 3 bağ yapmasına bağlanabilir. Böylelikle, adsorpsiyon sonunda molekülde serbest fenolik $O - H$ gruplarının sayısı azalmaktadır. Daha düşük kuvvetteki titreşimler böylelikle ortaya çıkmaktadır. 1310 cm^{-1} deki yayvan pik, fenolik $O - H$ bağlarının düzlem içi deformasyonundan kaynaklanan 1370 cm^{-1} deki absorpsiyon pik ve fenolik $C - O$ bağlarının düzlem içi titreşimlerinden kaynaklanan 1240 cm^{-1} deki absorpsiyon pikinin bileşimi ile oluşmuş bir piktir[124]. Tüm bunlar, reçinenin fenolik $O - H$ bölgesi ile Rh (III)'ün etkileştiğinin bir göstergesidir. Şekil 6.5 'de (c), (d) tepkimelerinde mekanizmaları görülmektedir. Adsorpsiyonun (d) adımına kadar mı ilerlediği, yoksa (c) tepkimesi ile mi sonlandığını, sistemin XRD ve EDS desenlerine bakarak karar verilebilir [64, 174]. 1157 cm^{-1} deki pik aromatik $C - H$ bağlarının düzlem içi deformasyonundan kaynaklanmaktadır [94, 172]. 1094 cm^{-1} deki absorpsiyon piki dimetil eter ($H_2C - O - CH_2$) asimetric gerilme titreşimlerinden kaynaklanır [94, 170, 171]. 1094 cm^{-1} deki absorpsiyon piki aromatik halkadaki $C - H$ bağlarının düzlem içi bükülmesi kaynaklıdır[123]. 1040 cm^{-1} deki absorpsiyon piki aromatik $C - O$ bağlarından kaynaklanmakta ve aynı zamanda dimetil eter köprüsünün karakteristik pikidir [171, 178]. 880 cm^{-1} deki pik $C - H$ izole hidrojenlerin düzlem dışı titreşimleridir. 826 cm^{-1} piki benzen halkasının para bölgesindeki $C - H$ bağlarının düzlem dışı titreşimlerinden kaynaklanmaktadır[125].

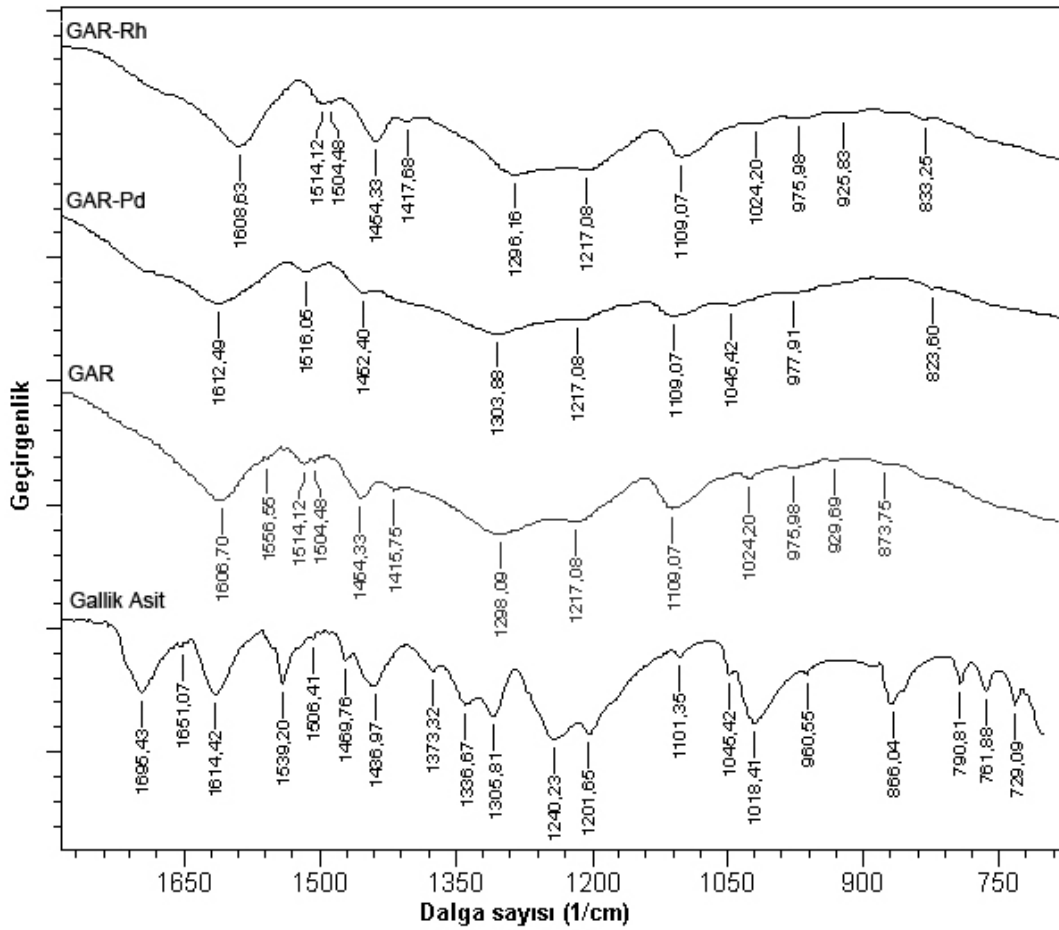
Şekil 6.6 de gallik asit, GAR reçinesi ile Pd (II) ve Rh (III) adsorplamış GAR reçinelerinin spektrumları görülmektedir. Gallik asitin IR spektrasına bakıldığında $1696, 1437, 1240, 1202$ ve 1045 cm^{-1} deki pikler konjuge karboksil – karbonil gruplarına karşılık gelir ve aynı zaman da aromatik yapılarla benzerlik gösterir. Fakat 1696 cm^{-1} deki pik sadece konjuge karboksil – karboksil gurubuna aittir. $1651, 1614, 1539, 1506$ ve 1470 cm^{-1} deki pikler benzen halkasında bulunan konjuge $C = C$ bağlarındaki esneme titreşimlerinden kaynaklanır. 1337 cm^{-1} deki pik fenol molekülündeki $O - H$ gerilimine karşılık gelmektedir. 1306 cm^{-1} deki pik fenol molekülündeki $C - O$ gerilimine karşılık gelmektedir. 1101 cm^{-1} deki absorbans aromatik halkadan kaynaklanmaktadır. 1018 cm^{-1} deki pik, aromatik halkadaki

metilol gruplarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca $961 - 729 \text{ cm}^{-1}$ bölgelerindeki yarımalar, düzlemsel C - H bağlarından kaynaklanmaktadır [94, 170, 171, 172].



Şekil 6.5. (a, b) Pd (II) (n=1,2 olmak üzere) ve (c, d) Rh (III)'ün TAR, GAR ve PGR ile adsorpsiyon mekanizması[102]

GAR reçinesinin spektrumu, gallik asit ile karşılaştırıldığında; polimerizasyondan sebep birçok yarılmının zayıfladığı gözlenebilir. 1695, 1651 ve 1614 cm^{-1} deki titreşimler birleşerek, 1607 cm^{-1} de absorbanı vermiştir. Bu pikler $\text{C} = \text{O}$ ve $-\text{C} = \text{C}-$ gerilmelerine karşılık gelmektedir. 1557, 1514 ve 1504 cm^{-1} deki pikler, $-\text{C} = \text{C}-$ gerilmeleri olarak spektrumda bulunmaktadır. 1454 cm^{-1} deki pik ise reçine üretimi sırasında oluşan metilen köprülerinin varlığını ortaya koymaktadır. 1416 cm^{-1} deki pik gallik asit spektrumuna göre biraz kayarak ortaya çıkmış olan konjuge alifatik karboksil grubundan kaynaklanmaktadır. 1298 cm^{-1} dalga sayısındaki pik fenolik $\text{O}-\text{H}$ bağlarının düzlem içi deformasyonundan kaynaklanmaktadır. Gallik asit spektrumunda bulunan fenolik $-\text{OH}$ gerilmelerine ait 1337 cm^{-1} deki pik ve $\text{C}-\text{O}$ geriliminden kaynaklanan 1306 cm^{-1} deki pik birleşerek ve zayıflayarak 1298 cm^{-1} dalga sayısındaki pik vermiştir. 1217 cm^{-1} deki pik fenol halkasına bağlı $\text{C}-\text{O}$ bağlarından kaynaklanmaktadır. Bu iki pik aynı zamanda bölgede yayvan bir spektrum oluşmasına sebep olmuştur. Bunun bir sebebi de 1217 cm^{-1} deki pikin, 1109 cm^{-1} adsorpsiyon piki ile birlikte dimetil eter ($\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$) asimetric gerilme titreşiminden kaynaklanıyor olmasıdır [94, 170, 171]. Ayrıca polimerizasyon sırasında oluşan dimetil eter bağları ile pik şiddetini arttırmıştır. Moleküler yapı büyüdüğünden ve serbestlik derecesi azaldığından gallik asit spektrasında görülen benzen halkasının yaptığı 1018 cm^{-1} deki yarıma biraz zayıflayarak 1024 cm^{-1} ye gelmiştir. Gallik asitte görülen düzlemsel $\text{C}-\text{H}$ gerilmelerinden kaynaklanan ve 961-729 cm^{-1} aralığında görülen pikler, şiddetini kaybederek ve kaymalara uğrayarak 976, 930 ve 874 cm^{-1} dalga sayılarında pikler vermişlerdir [94, 170, 171, 172].



Şekil 6.6. Gallik asit, GAR reçinesi ile Pd (II) ve Rh (III) adsorplamış GAR reçinelerinin FTIR spektrumları

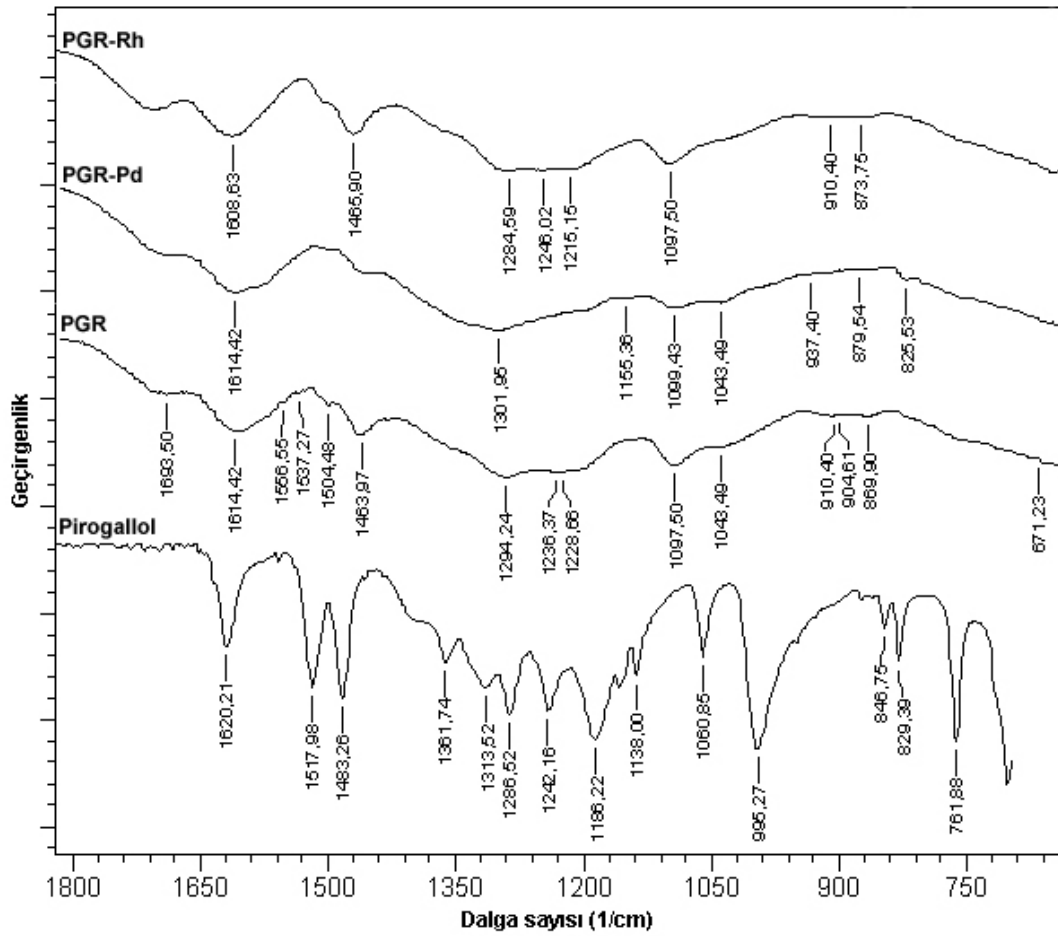
Pd (II) adsorplamış GAR reçinesinin spektrumu için Şekil 6.6 'de görüldüğü gibi, fenolik $O - H$ bağlarından kaynaklanan 1298 ve 1024 cm^{-1} deki piklerin ikisi de şiddetlerini kaybederek 1304 ve 1045 cm^{-1} dalga sayısına kaymışlardır. Rh (III) adsorplamış GAR reçinesinin spektrumu için Şekil 6.6 'de görüldüğü gibi, fenolik $O - H$ bağlarından kaynaklanan 1298 ve 1024 cm^{-1} piklerinin ikisi de şiddetlerini kaybetmişlerdir. Bu da Pd (II) ve Rh (III) iyonlarının reçinenin bu bölgeleri ile etkileştiğini göstermektedir. Adsorpsiyondan sonra alınan FTIR spektrumlarındaki diğer pikler bir miktar kayarak spektrumlarında görülmektedirler.

Şekil 6.7 da pirogallol, PGR reçinesi ile Pd (II) ve Rh (III) adsorplamış PGR reçinelerinin FTIR spektrumu görülmektedir. Pirogallolün FTIR spektrumuna bakıldığında 1620, 1518, 1483, 1362 cm^{-1} deki pikler aromatik halkanın gerilme

titreşiminden, 1518, 1314, 1287, 1242, 996 cm^{-1} deki pikler fenolik $C - OH$ bağlarının gerilme titreşiminden, 1483, 1362, 1186, 1156 cm^{-1} pikleri fenolik $O - H$ bağlarının ve 1138 cm^{-1} deki pik $C - H$ bağlarının düzlem içi eğilme titreşiminden, 1061, 996 cm^{-1} deki pikler $C - C$ bağlarının gerilme titreşimlerinden ve 847, 829, 762 cm^{-1} deki pikler ise aromatik halkadaki $C - H$ bağlarının düzlem dışı eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. PGR reçinesinin oluşması ile FTIR spektrumunda bariz değişiklikler meydana gelmiştir. 1518, 1362, 847 to 762 cm^{-1} deki absorpsiyon pikleri tamamen yok olmuştur. Pirogallol FTIR spektrumundaki 996 cm^{-1} deki yarıma zayıflayarak 1043 cm^{-1} dalga sayısına kaymıştır. 1314 – 1061 cm^{-1} bandındaki yarılmalar, zayıflarak ve bazıları birleşerek PGR reçinesi FTIR spektrumunda yerlerini almışlardır. Bu durum, reçine oluşumunda kondenzasyon sırasında tepkimeye girerek metilen ve di-metil eter köprülerinin oluşmasıyla fenolik gruplara ait piklerin zayıflamasından kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda 1098 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik, $H_2C - O - CH_2$ bağlarından kaynaklanmaktadır. 1517 ve 1484 cm^{-1} bölgesindeki pikler reçinede $-CH_2 -$ köprülerinin oluşmasından dolayı zayıflamışlardır [170, 172, 179].

Pd (II) adsorplanmış PGR reçinesinin spektrumu PGR ile karşılaştırıldığında, 1294 – 1043 cm^{-1} arasındaki küçük pikler, Pd (II) ile PGR reçinesinin fenolik grupları arasında PGR-Pd kompleksi oluşması sebebiyle birleşip zayıflamışlardır. Rh (III) adsorplanmış PGR reçinesinin spektrumu PGR ile karşılaştırıldığında, yine 1294 – 1043 cm^{-1} arasındaki küçük pikler, Rh (III) ile PGR reçinesinin fenolik grupları arasında PGR-Rh kompleksi oluşması sebebiyle birleşip zayıflamışlardır.

PGR-Pd ve PGR-Rh FTIR spektrumlarındaki yarılmaların şiddetine bakılarak, Pd (II) iyonlarının Rh (III) iyonlarına göre daha iyi adsorplandığı anlaşılabilir. Pd (II) reçine tarafından daha çok miktarda adsorplandığı için FTIR pik şiddetleri düşüktür. Bu durum, tüm reçinelerde açıkça görülebilir.

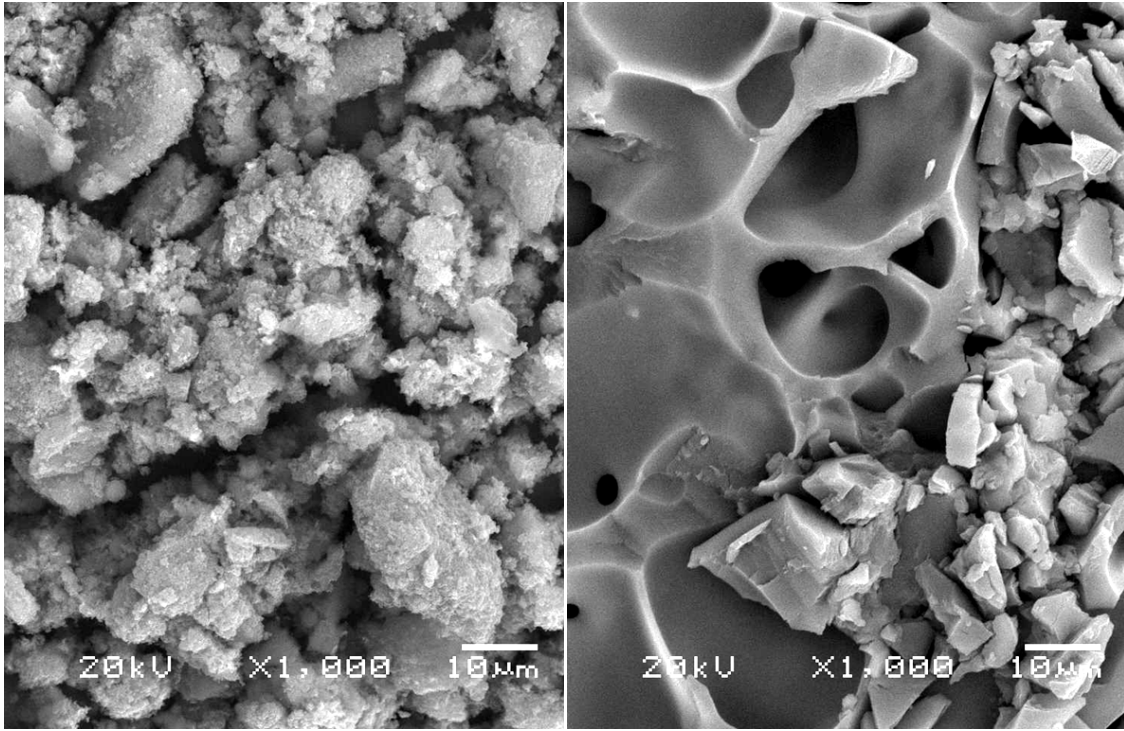


Şekil 6.7. Pirogallol, PGR reçinesi reçinesi ile Pd (II) ve Rh (III) adsorplamış PGR reçinesi FTIR spektrumları

6.2.2. SEM Fotoğrafları

Şekil 6.8 – 6.10 de Pd (II) ve Rh (III) adsorplamış TAR, GAR ve PGR reçinelerinin SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 6.8 ve 6.9 daki SEM görüntülerinde de görüleceği üzere TAR ve GAR reçinelerinin tanecik boyutları mikro yapıdadır. Şekil 6.10 daki PGR reçinesinin SEM fotoğrafına bakıldığında oluşan reçinenin tanecik büyüklüklerinin nano boyutlarda olduğu açıkça görülmektedir.

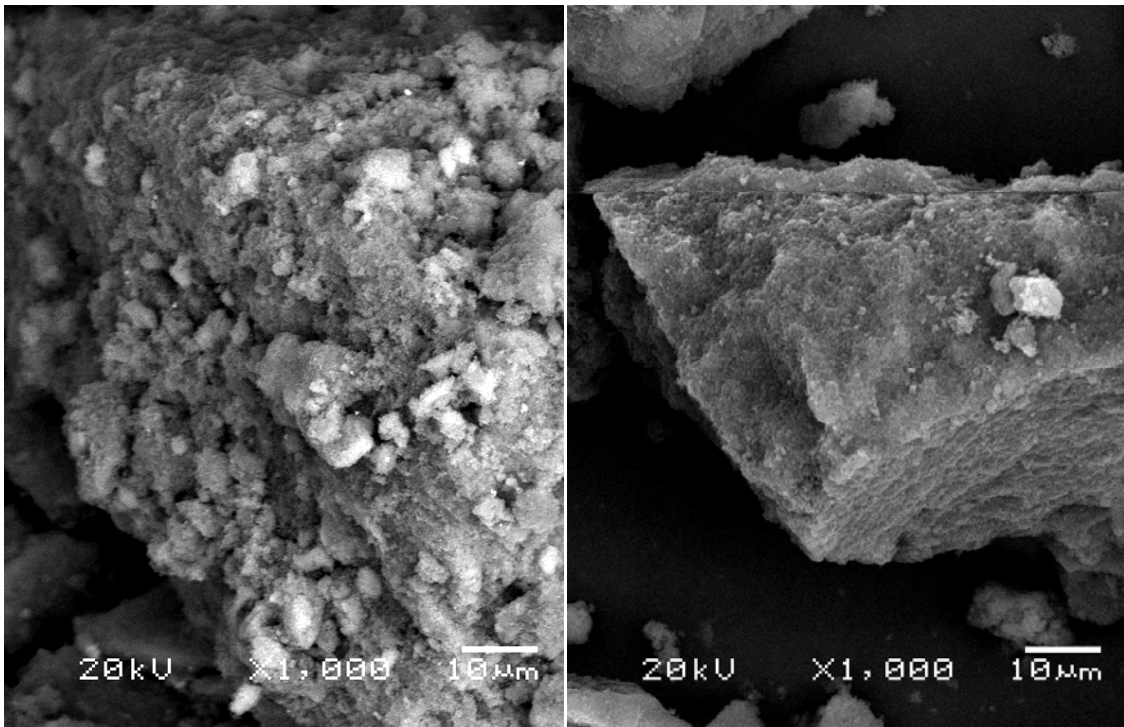
SEM görüntülerinden polimerleşme reaksiyonunun PGR reçinesinde daha düşük molekül boyutlarında durduğu anlaşılmaktadır. TAR ve GAR reçinelerinde ise polimerleşme reaksiyonlarının daha makro yapılar oluşuncaya kadar devam ettiği söylenebilir.



(a)

(b)

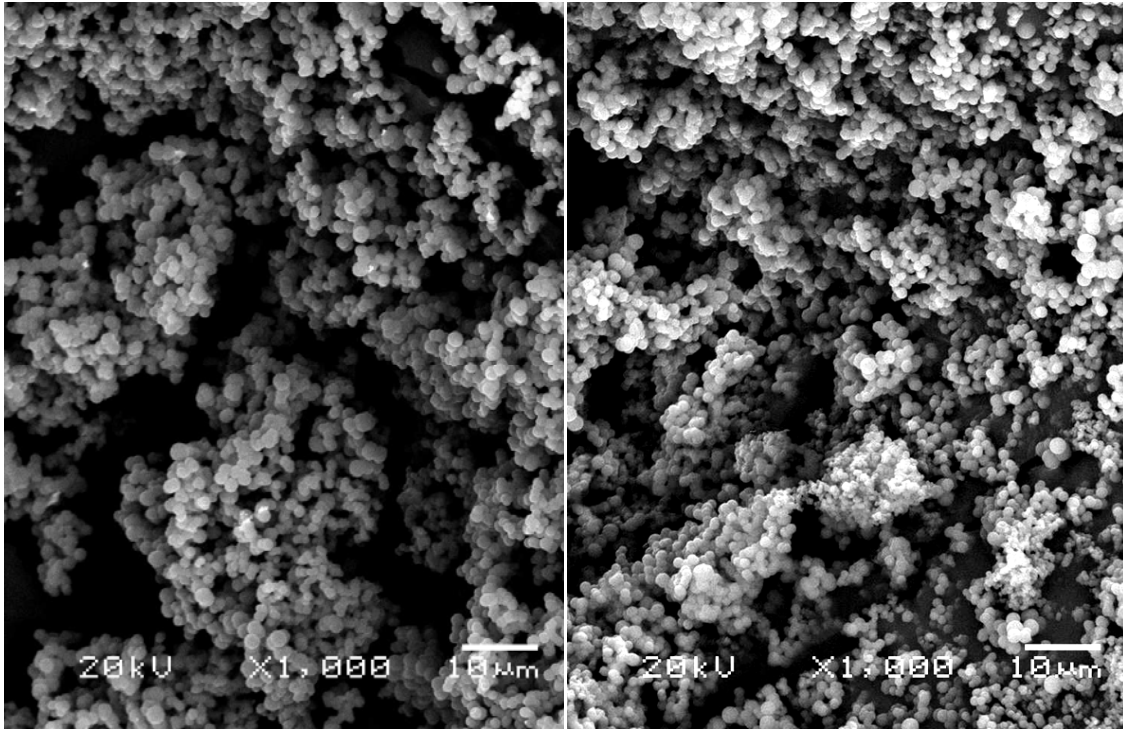
Şekil 6.8. (a) Pd (II) adsorplamış ve (b) Rh (III) adsorplamış TAR reçinesi SEM fotoğrafı (yakınlaştırma: x1000, 20 kV)



(a)

(b)

Şekil 6.9. (a) Pd (II) adsorplamış ve (b) Rh (III) adsorplamış GAR reçinesi SEM fotoğrafı (yakınlaştırma: x1000, 20 kV)



(a)

(b)

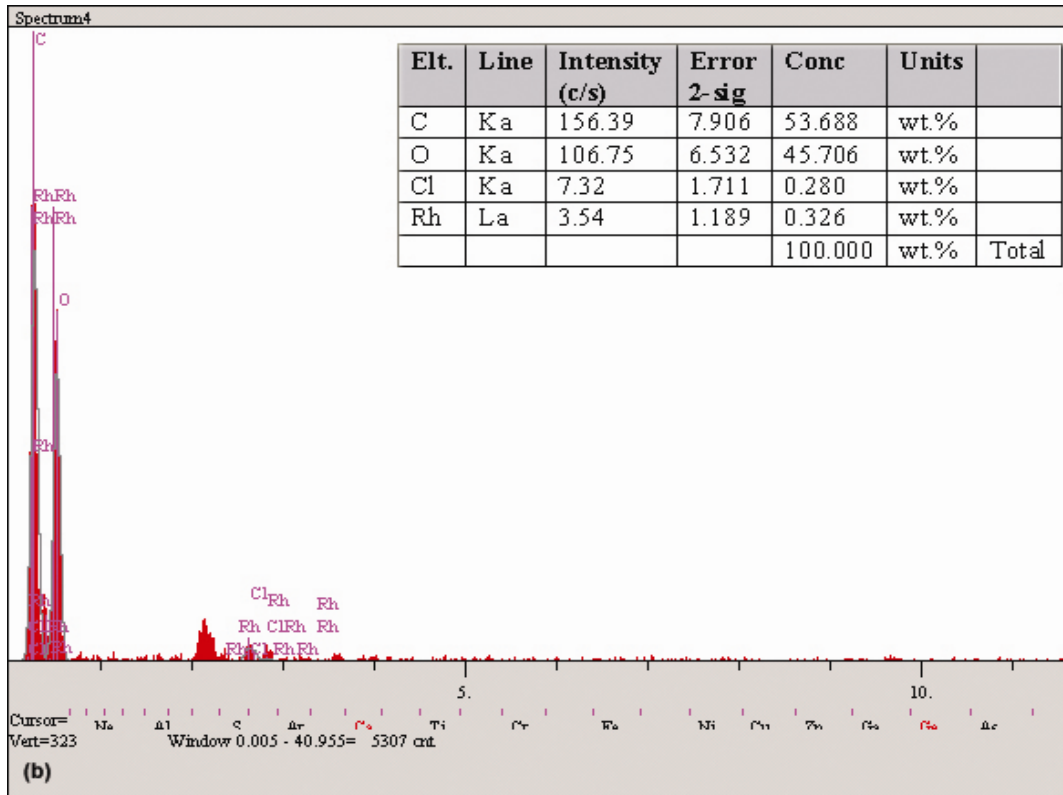
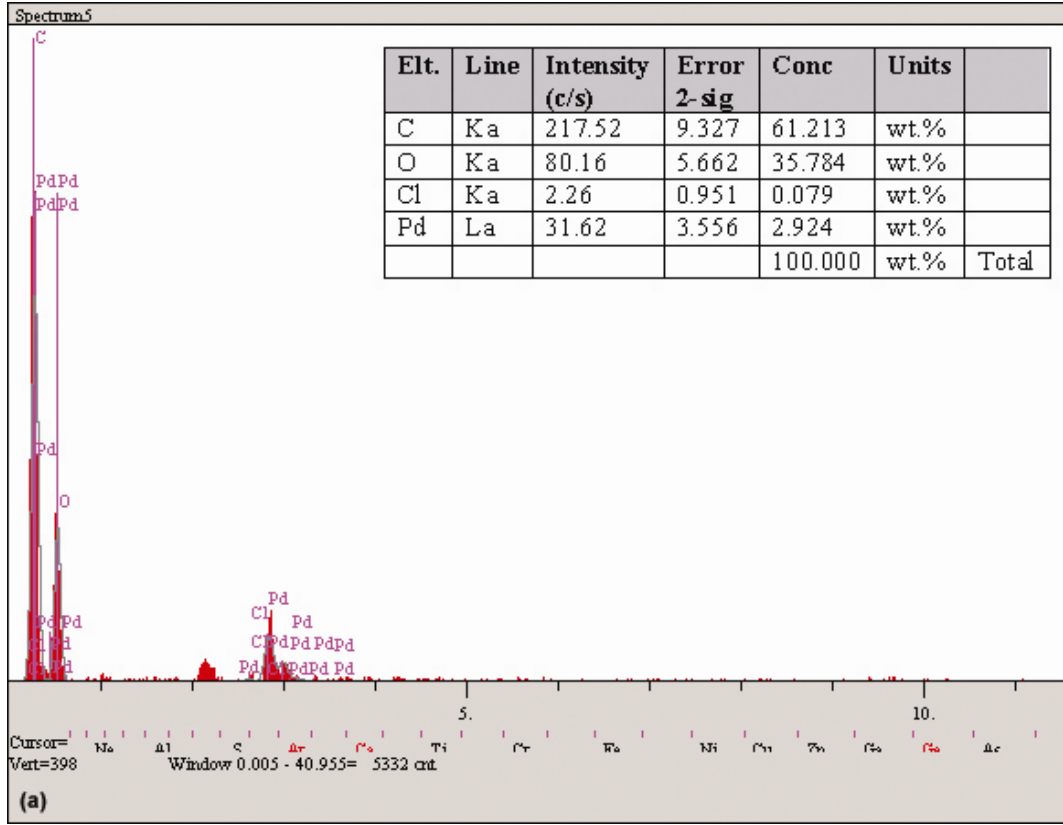
Şekil 6.10. (a) Pd (II) adsorplamış ve (b) Rh (III) adsorplamış PGR reçinesi SEM fotoğrafı (yakınlaştırma: x1000, 20 kV)

PGR reçinesinin nano boyutlarda olması nedeniyle adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olabileceği, buna karşılık TAR ve GAR reçinelerinin mikro boyutlarda olması nedeniyle fonksiyonel gruplara metal iyonlarının bağlanması sırasındaki sterik engellerden dolayı adsorpsiyon kapasitelerinin daha düşük olabileceği söylenebilir.

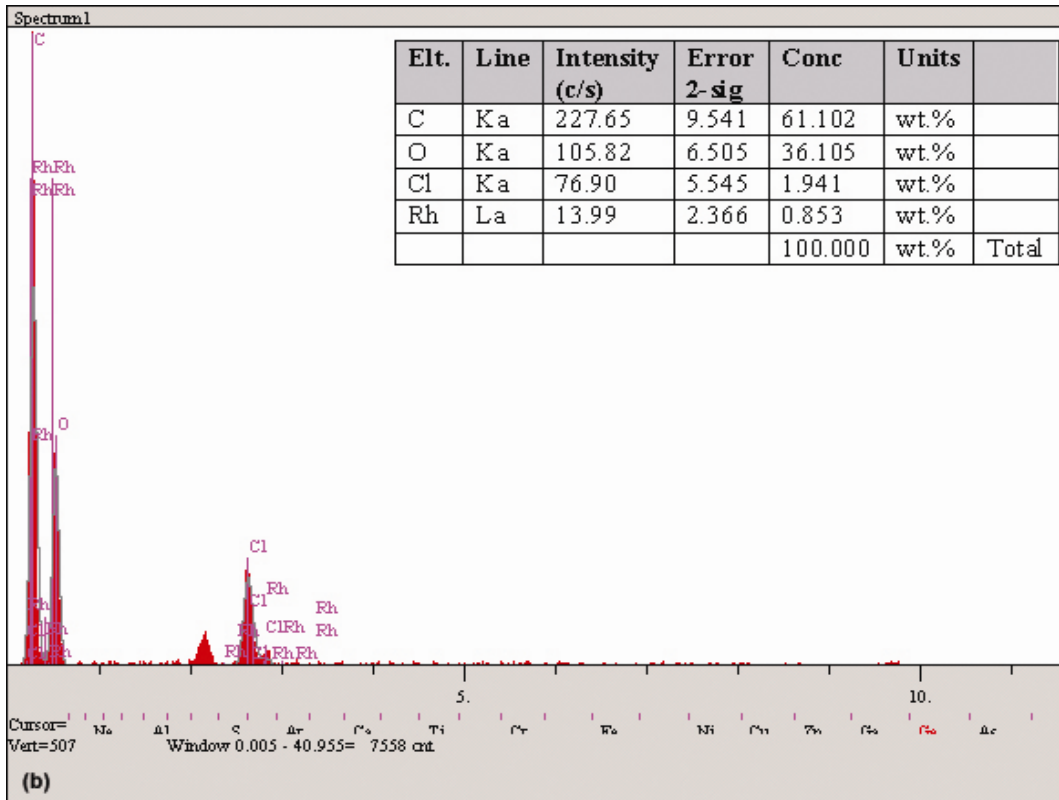
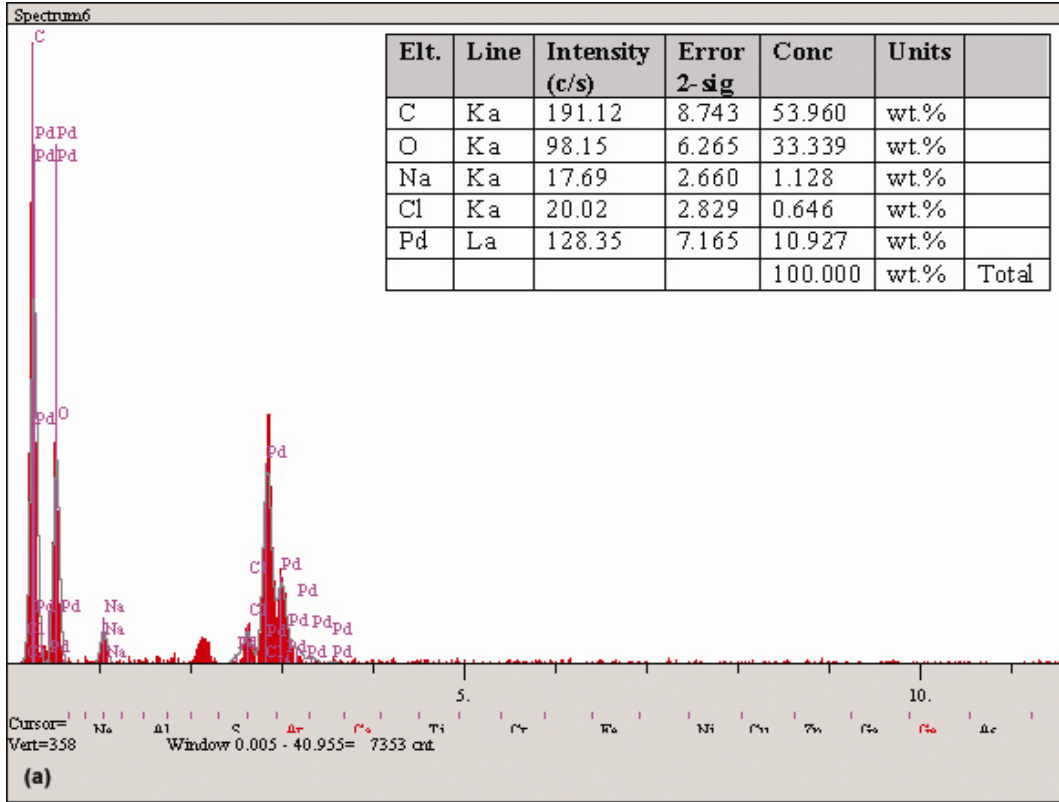
6.2.3. EDS Analizleri

Şekil 6.11-13 arasında Pd (II) ve Rh (III) adsorplanmış reçinelerin X ışını yayılım spektrumları (EDS) görülmektedir. EDS desenlerinden anlaşılacağı üzere Pd (II) ve Rh (III) iyonları adsorblanarak yüzeyde tutulmuşlardır.

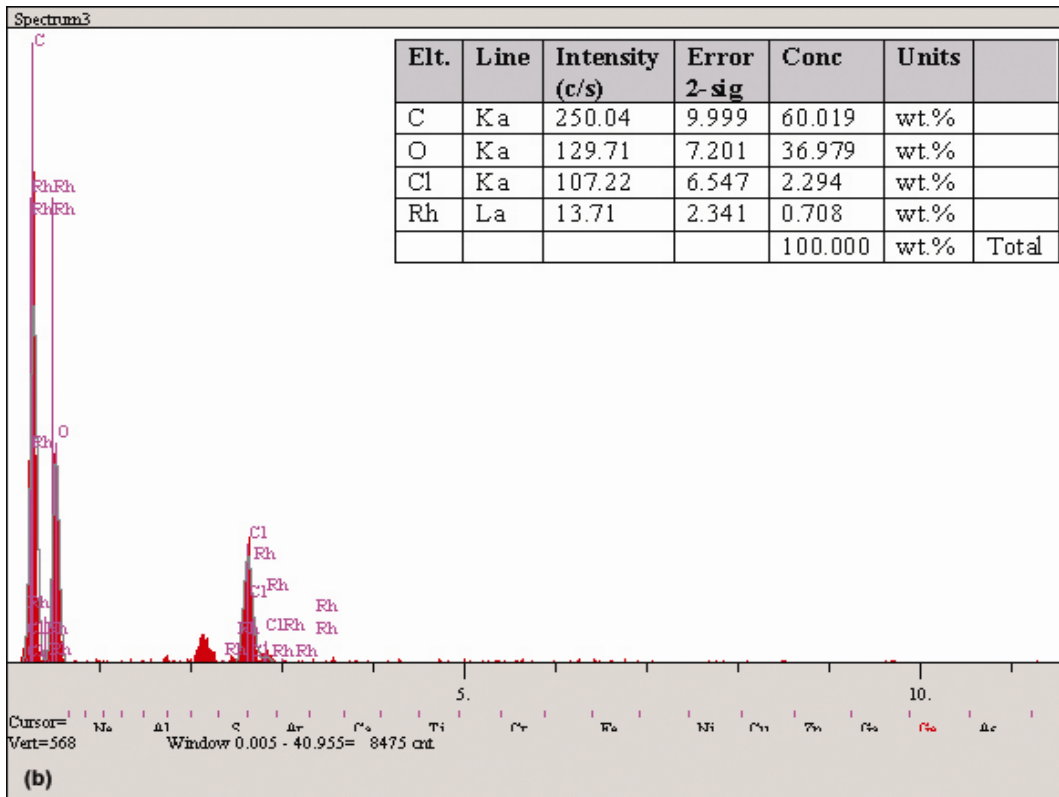
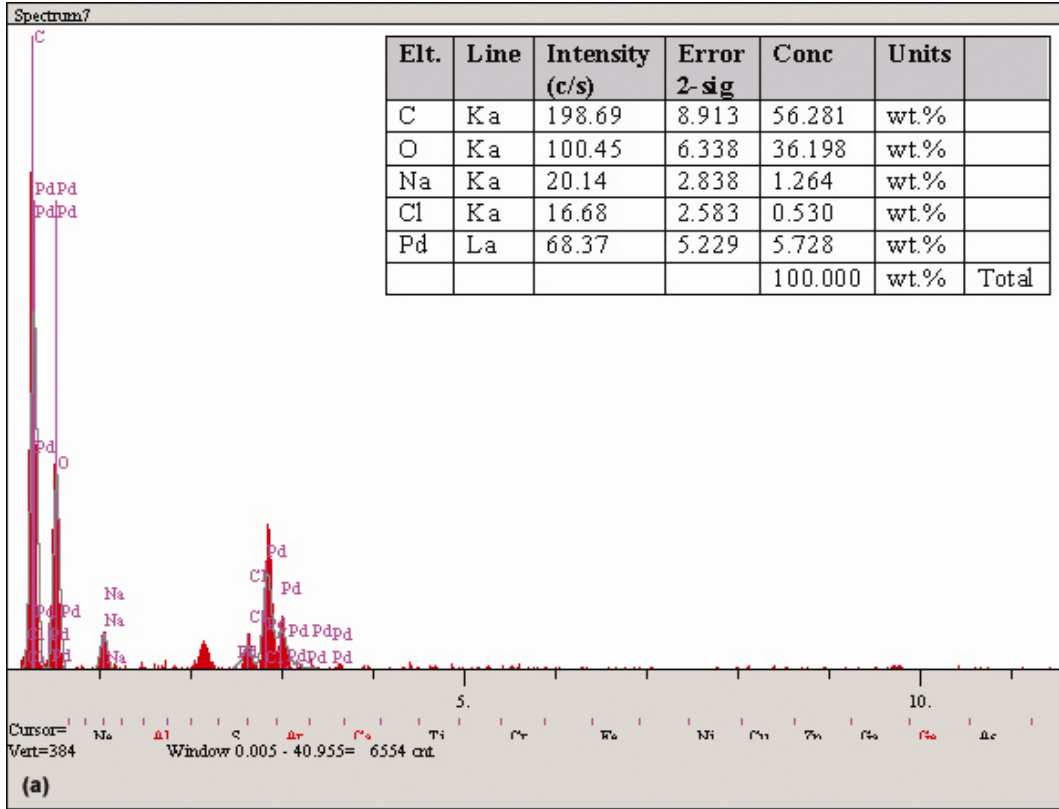
EDS spektrumlarında bütün reçineler için Pd yüzdeleri, Rh yüzdelerinden daha fazla olmuştur. Bu durum bütün reçinelerin Pd adsorpsiyon kapasitelerinin, Rh adsorpsiyon kapasitelerinden fazla olması sonuçları ile de uyumludur.



Şekil 6.11. (a) Pd (II) ve (b) Rh (III) adsorplamış TAR reçinesi EDS deseni (20.0 kV, saçılım açısı: 35.0°, ölçüm süresi: 10.0 s)



Şekil 6.12. (a) Pd (II) ve (b) Rh (III) adsorplamış GAR reçinesi EDS deseni (20.0 kV, saçılım açısı: 35.0°, ölçüm süresi: 10.0 s)



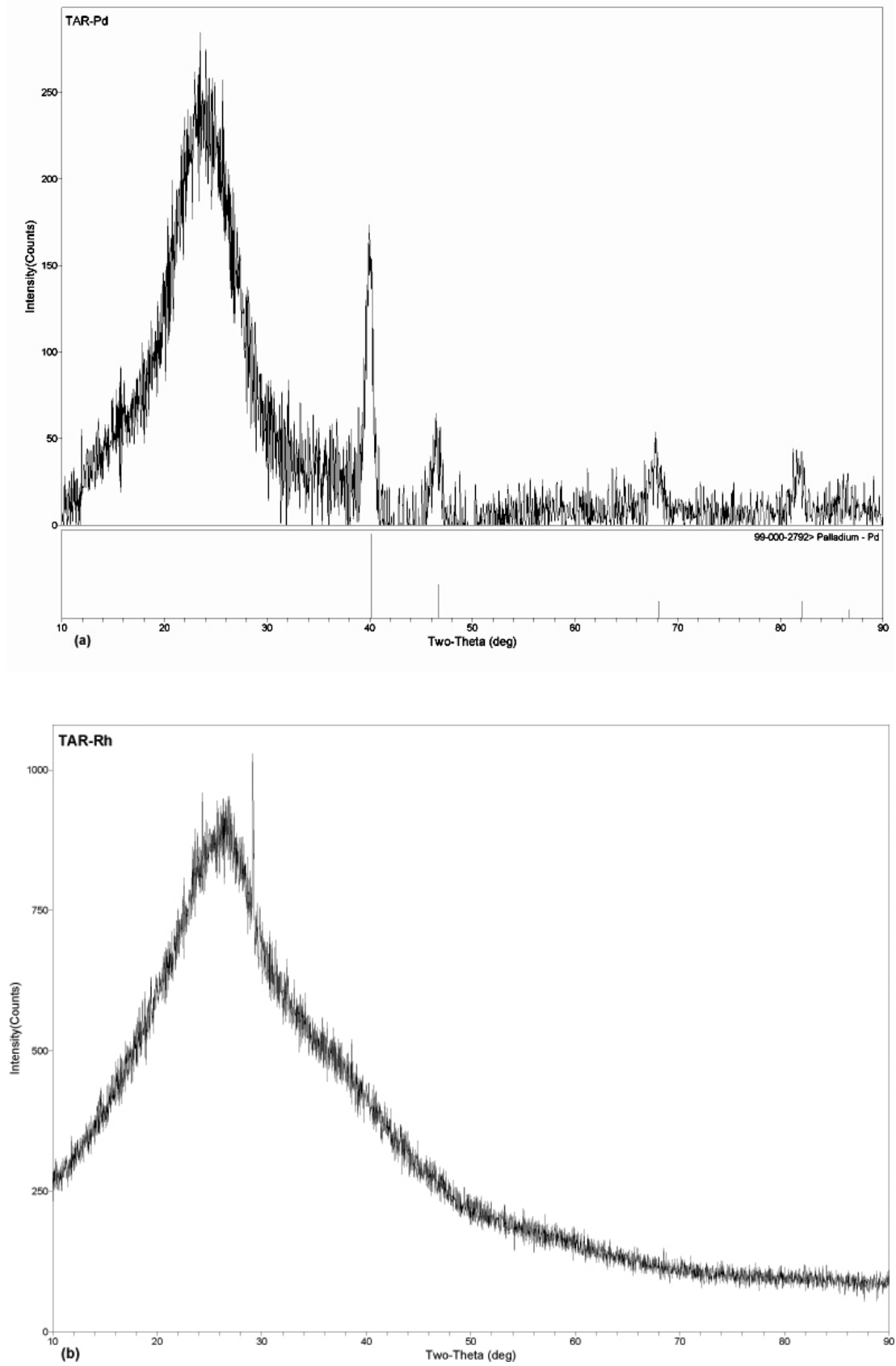
Şekil 6.13. (a) Pd (II) ve (b) Rh (III) adsorplamış PGR reçinesi EDS deseni (20.0 kV, saçılım açısı: 35.0°, ölçüm süresi: 10.0 s)

6.2.4. XRD Analizleri

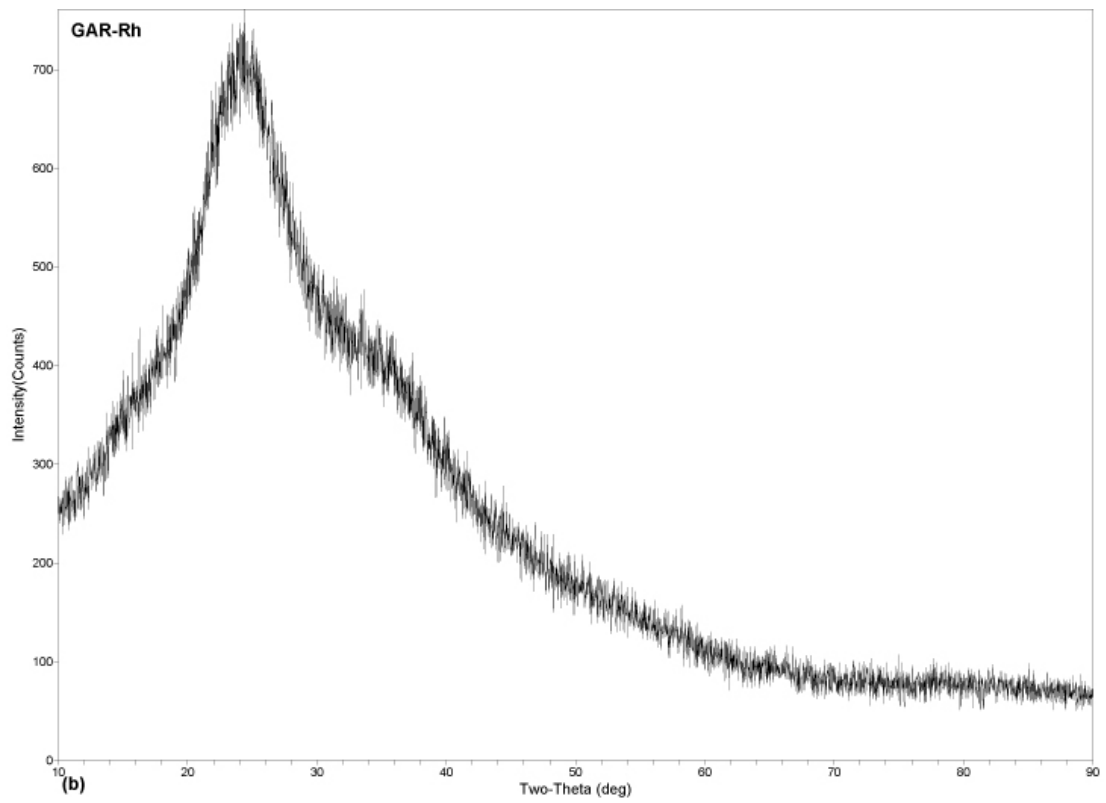
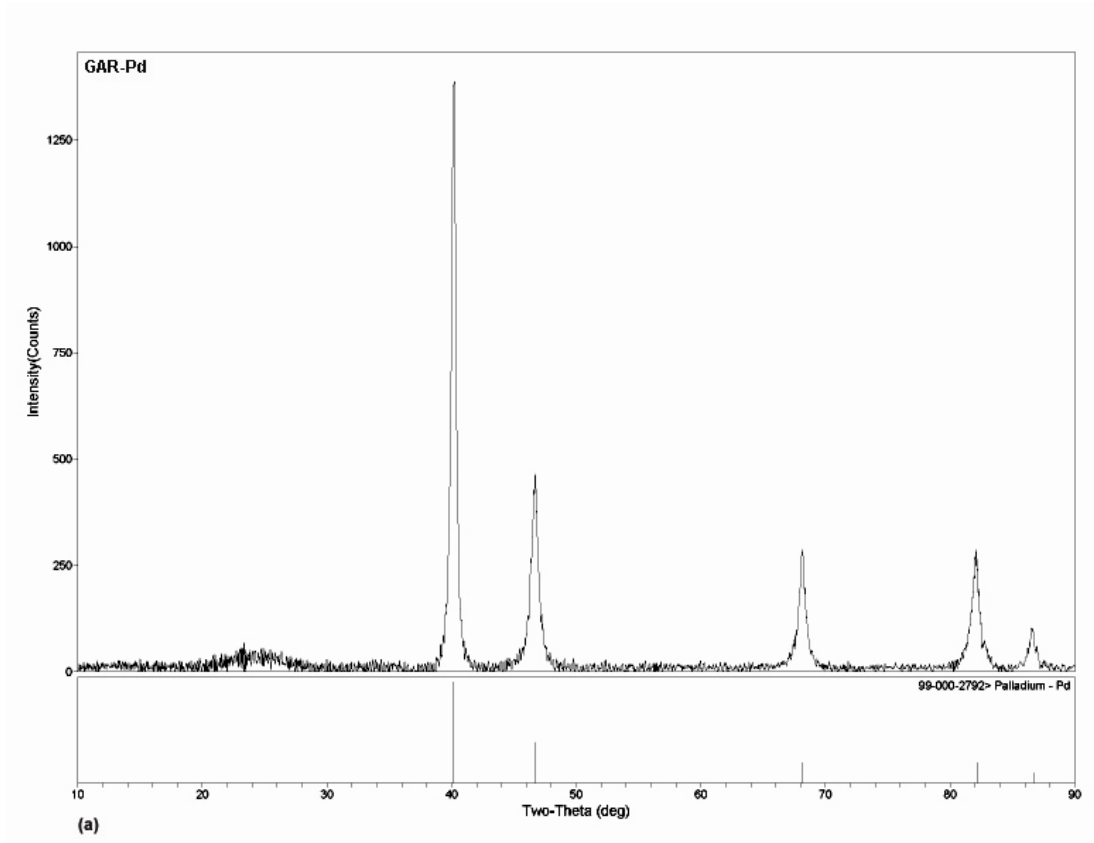
Paladyum ve rodyumun reçineler üzerindeki adsorpsiyon mekanizmasını açıklamada kullanılmak üzere paladyum ve rodyum adsorplamış bütün reçinelerin X ışını kırınım spektrumları (XRD) alınmıştır. Şekil 6.14 – 6.16 arasında Pd (II) ve Rh (III) adsorplanmış reçinelerin XRD desenleri görülmektedir. XRD ölçümlerinde, ölçüm alınan numunenin en az %5'inin metalik halde (kristal yapıda) bulunması halinde XRD desenleri elde edilebilmektedir. Pd adsorplamış reçinelerin XRD desenleri alınmış olması, adsorplanan Pd miktarının %5'in üzerinde olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Pd adsorplamış reçinelerin XRD desenlerinde karakteristik Pd piklerinin görülmesi, Şekil 6.52'de önerilen adsorpsiyon mekanizması gereği adsorplanan Pd'nin metalik hale indirgenerek yüzeyde tutulmuş olduğunu göstermektedir. Rh adsorpsiyonu ile ilgili reçinelerin XRD desenlerinin olmamasının sebebi, cihazın ölçüm sınırı olan % 5'lik rodyum değerinin altında adsorplamış halde Rh metali bulunmasından kaynaklıdır. Yüzeyde adsorplanmış metalik halde Rh bulunduğu Rh EDS grafiklerinde görülmektedir.

6.2.5. Adsorpsiyon mekanizması

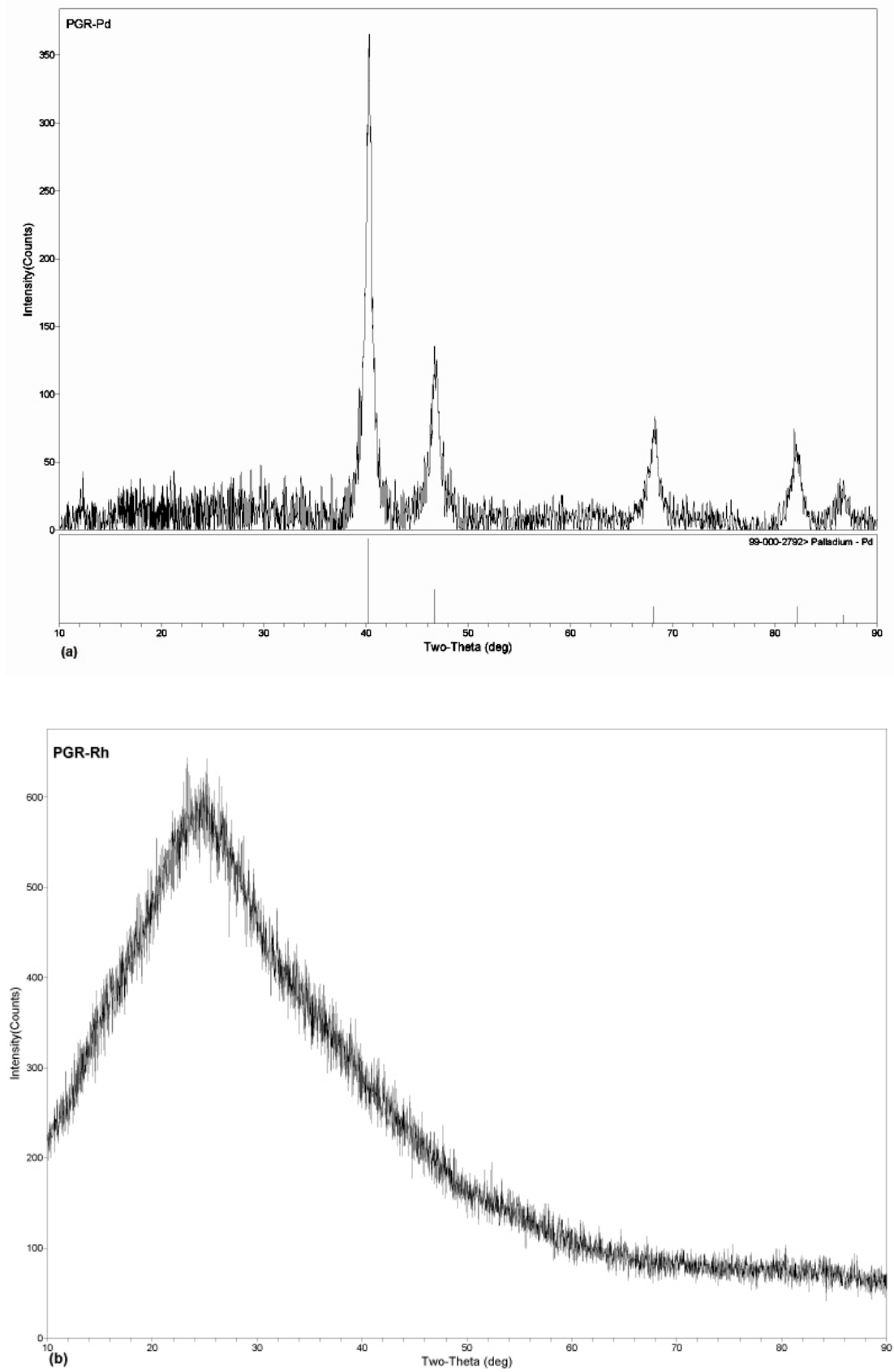
Tanin ile yapılan Pd (II) adsorpsiyonu çalışmalarında, adsorpsiyonun metalik paladyuma kadar ilerlediği literatürdeki çalışmalarda bulunmaktadır[63; 127; 128]. Şekil 6. 14 – 6.16 de verilen XRD desenleri görülmektedir. $2\theta = 40,3, 46,7, 68,3, 82,1$ ve $86,6$ değerleri bütün reçineler üzerinde Pd (II)'nin Pd⁰ metalik haline indirgenliğini göstermektedir. Şekil 6.11-13 arasındaki EDS spektrumları da bu durumu destekler mahiyettedir. Şekil 6.5 de gösterilen reaksiyon mekanizmasının, reçinelerin tümünün yüzeyinde Pd (II)'ların kloro paladyum kompleksleri oluşturduktan sonra, Pd⁰'a kadar indirgenliğini (b adımı) göstermektedir.



Şekil 6.14. (a) Pd (II) ve (b) Rh (III) adsorplamış TAR reçinesi XRD deseni



Şekil 6.15. (a) Pd (II) ve (b) Rh (III) adsorplamış GAR reçinesi XRD deseni



Şekil 6.16. (a) Pd (II) ve (b) Rh (III) adsorplamış PGR reçinesi XRD deseni

Her ne kadar Şekil 6. 14 – 6.16 arasındaki XRD desenlerinde ölçüm sınırlarının altında metalik Rh^0 oluşmasından sebep görülme de, aynı durum Rh (III) 'ün adsorpsiyon mekanizması için de geçerlidir. Yüzeydeki metalik Rh^0 Şekil 6.11 – 6.13 de bulunan EDS spektrumlarında açıkça görülebilir. Şekil 6.5 de gösterilen (c, d) reaksiyon mekanizmasının, reçinelerin tümünün yüzeyinde Rh (III)'ların kloro rodyum kompleksleri oluşturduktan sonra, Rh^0 a kadar indirgenliğini (d adımı) göstermektedir.

6.2.6. BET yüzey alanı ölçümleri

Üretilen reçinelerin BET yüzey alanları Tablo 6.1 'de verilmiştir. TAR ve GAR reçineleri karşılaştırıldığında, GAR reçinesinin porozitesinin daha yüksek olduğu söylenebilir. Buna karşın, PGR reçinesini diğer reçinelerle karşılaştırmak, boyutları nano boyutlarda olduğundan doğru değildir.

Tablo 6.1. Üretilen TAR, GAR ve PGR reçinelerinin BET yüzey alanları

TAR	GAR	PGR
8,07 m ² /gr	30,63 m ² /gr	4,01 m ² /gr

6.3. Pd (II) ve Rh (III) ün TAR, GAR ve PGR ile Adsorpsiyonu

6.3.1. Pd (II) adsorpsiyonuna pH in etkisi

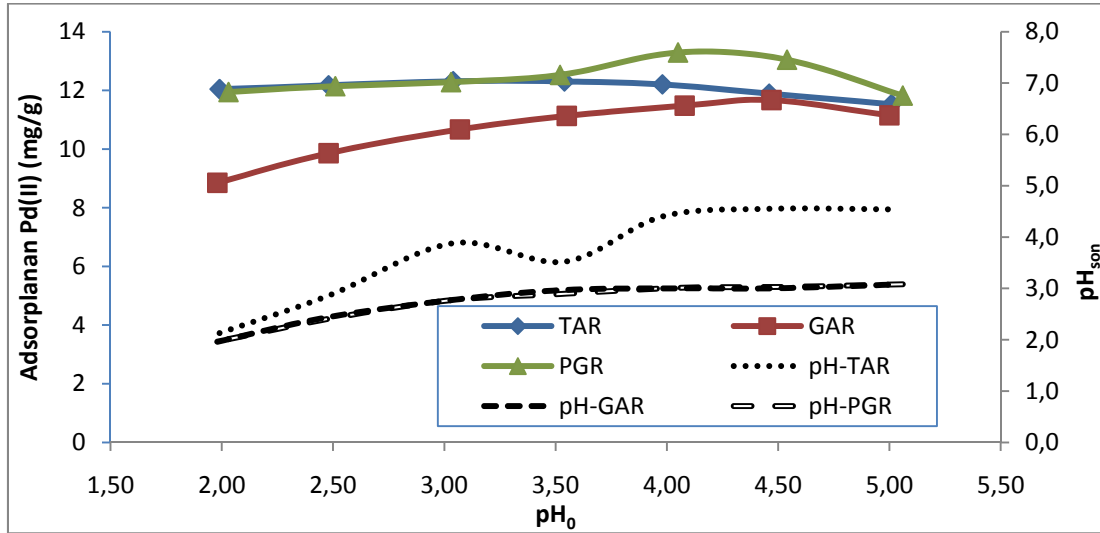
Pd (II)'nin klorlu ortamdaki sulu çözeltilerinde TAR, GAR ve PGR reçineleri üzerindeki adsorpsiyonuna, pH'ın etkisi, başlangıç pH değerleri 2 – 5 arasında değiştirilerek incelenmiş ve sonuçlar Şekil 6.17 ve Tablo 6.2 de gösterilmiştir.

Tanin molekülü zayıf asidik ortamlarda ortamdaki H^+ iyonlarını kullanarak, kendisini oluşturan gallik asit ve glikoz molekülüne parçalanır[129]. Sonuçlara bakıldığında, adsorpsiyon sırasında oluşan H^+ iyonları ile pH'ın artmasının gözlenmesi bu sebeple mümkün olmamıştır. Buna, TAR reçinesindeki glikozlardan bazılarının bu yolla reçineden ayrılması sebep olmuş olabilir.

TAR ile pH parametresi deneylerinin sonuçları Şekil 6.17’de görülmektedir. Pd (II)’un TAR, GAR ve PGR reçinleri üzerinde en fazla adsorpsiyonunun meydana geldiği başlangıç pH değerleri sırasıyla 3, 4,5 ve 4 olarak belirlenmiş ve sonraki adsorpsiyon çalışmalarında her bir reçine için bu pH değerleri kullanılmıştır.

Tablo 6.2. Pd(II)’un TAR, GAR ve PGR ile değişik pH’lardaki adsorpsiyonu (C_{0TAR} , C_{0GAR} =49,9 mg/L, C_{0PGR} =61,3 mg/L, 0,2 g reçine, 20°C, pCl=2, V=50 mL, t=60 dak.)

TAR			GAR			PGR		
pH ₀	pH _{son}	Adsorplanan Pd (II) (mg/g)	pH ₀	pH _{son}	Adsorplanan Pd (II) (mg/g)	pH ₀	pH _{son}	Adsorplanan Pd (II) (mg/g)
1,99	2,13	12,04	1,98	1,96	8,85	2,03	2,01	11,95
2,48	2,86	12,17	2,48	2,44	9,86	2,51	2,43	12,15
3,04	3,88	12,32	3,07	2,79	10,67	3,03	2,77	12,28
3,54	3,52	12,31	3,55	2,97	11,13	3,52	2,89	12,53
3,98	4,4	12,21	4,08	3,00	11,48	4,05	3,01	13,29
4,46	4,55	11,89	4,47	3,00	11,67	4,54	3,03	13,05
5,01	4,54	11,53	5,00	3,07	11,15	5,06	3,08	11,83



Şekil 6.17. Pd(II)’un TAR, GAR, PGR ile değişik pH’lardaki adsorpsiyonu (C_{0TAR} = C_{0GAR} = 49,9 mg/L, C_{0PGR} =61,3 mg/L, 0,2 g reçine, 20°C, v=50 mL, t=60 dak.)

Cl⁻ iyonu içeren sulu çözeltilerdeki kloropalladyum (II) komplekslerinin adsorpsiyon mekanizması oluşan türlerin çeşitliliği bakımından biraz karmaşıktır. Çeşitli deneysel şartlar altında, baskın Pd türünü belirleyebilmek için pH ve toplam Cl⁻ iyonu konsantrasyonunu stabilize eşitliğinde yerine koyarak incelemek gerekir. Tablo 6.3’de paladyumun çözünme denge tepkimeleri görülmektedir. Tablo 6.4’de ise

25 °C 'de paladyumun klor iyonu içeren sulu ortamdaki çözünürlük denge sabitleri görülmektedir.

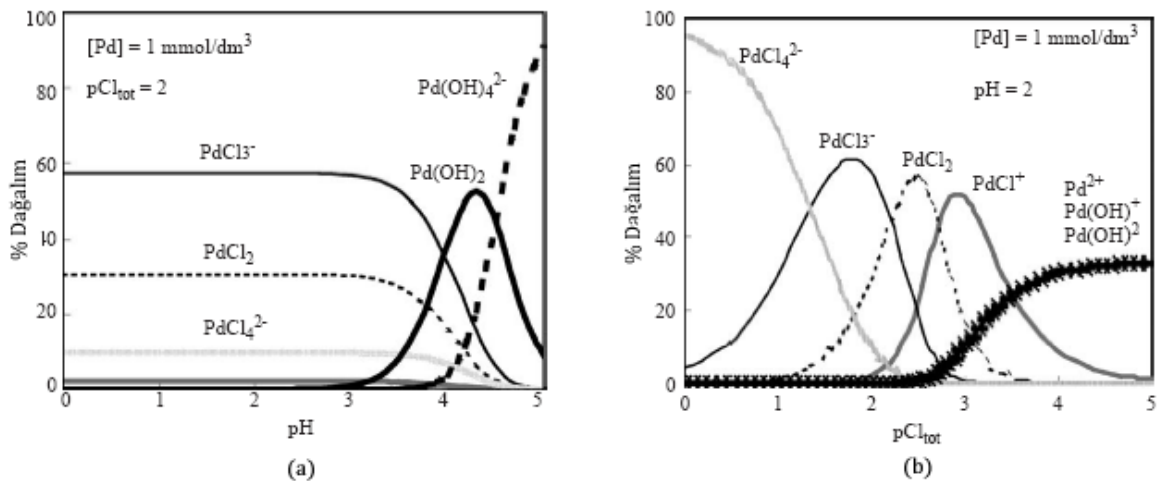
Bu iyonik türler çözünmenin meydana geldiği durumda oluşan ilk çözünme ürünleridir. Daha sonra bu ürünler, için veya için gibi daha karmaşık kompleks moleküller meydana getirmektedir[129]. Her ne kadar bu oluşan türler denge tepkimesi ürünleri olsa da türlenme açısından önemlidir.

Tablo 6.3. Palladyumun çözünme denge tepkimeleri [129]

Tablo 6.4. Palladyumun 25 °C'deki denge sabitleri[129]

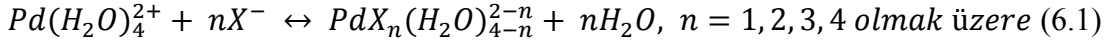
X=Cl	$\beta_{Cl1} = 10^{4,47}$	$\beta_{Cl2} = 10^{7,76}$	$\beta_{Cl3} = 10^{10,17}$	$\beta_{Cl4} = 10^{10,54}$
X=OH	$\beta_{OH1} = 10^{-2,3}$	$\beta_{OH2} = 10^{-4,2}$	$\beta_{OH3} = 10^{-12}$	$\beta_{OH4} = 10^{-13}$

Örnek türlenme hesaplaması, 106,4 mg/L Pd(II) konsantrasyonu için gerçekleştirilmiş ve bunun sonuçları (a) pH ve (b) pCl_{tot} göre değişimi Şekil 6.18'de grafik haline getirilmiştir[127].



Şekil 6.18. Palladyum türlerinin (a) pH ve (b) toplam Cl konsantrasyonuna bağlı olarak belirlenmesi. Klorohidroksi paladyum türlerinin oluşumunun $(PdCl_n(OH)_m)^{2-n-m}$ ($n, m = 1, 2, 3$) bu şartlar altında dikkate alınmasına gerek yoktur [130].

Tablo 6.4'deki β_{X_n} değerleri toplam denge değerini verir ve bu değer aşağıdaki denge reaksiyonu göz önüne alınarak Byrne-Yao[130] ve Kim-Nakano[127] tarafından hesaplanmıştır:



Bu hesaplamalarda paladyum türleşmelerini belirlemek için aşağıdaki eşitliklerden yararlanılmışlardır[127]:

$$[Pd_{toplam}] = [Pd^{2+}] \left\{ 1 + \sum_{n=1}^4 (\beta_{Cl_n}[Cl^-]^n + \beta_{OH_n}[H^+]^{-n}) \right\} \quad (6.2)$$

$$[Pd^{2+}] = [Pd_{toplam}] / \left\{ 1 + \sum_{n=1}^4 (\beta_{Cl_n}[Cl^-]^n + \beta_{OH_n}[H^+]^{-n}) \right\} \quad (6.3)$$

$$[PdCl_n^{2-n}] = \beta_{Cl_n}[Pd^{2+}][Cl^-]^n, \quad n = 1, 2, 3, 4 \text{ olmak üzere} \quad (6.4)$$

$$[Pd(OH)_n^{2-n}] = \beta_{OH_n}[Pd^{2+}][H^+]^{-n}, \quad n = 1, 2, 3, 4 \text{ olmak üzere} \quad (6.5)$$

$$[Cl_{toplam}] = [Cl^-] + \sum_{n=1}^4 n[PdCl_n^{2-n}] \quad (6.6)$$

Literatürdeki bu örnek çalışmalar, bu çalışmada gerçekleştirilen deneysel şartların tamamını temsil etmemektedir. Bu sebeple, Pd(II) ve Rh(III) iyonlarının deney şartlarındaki türleşmeleri, bilgisayar destekli olarak çalışılmıştır. Bunun için en uygun iki program “Hydra&Medusa”[119] ve “Visual MINTEQ”[120] programlarıdır. Bu sebeple pH deneylerinin gerçekleştiği şartlar, 50 mg/L Pd (II), 20°C ve pCl=2 olmak üzere programa girilerek ortamdaki türlerin değişimi incelenmiştir.

Deneylerde tüm adsorbanlarda, adsorpsiyonun yüksek olduğu pH aralığı 2 – 5 aralığıdır. Literatürde de benzer sonuçlar elde edilmiştir[63; 127; 129]. İçinde Fe(III),

Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) içeren çözelti karışımlarında pH 2 dolaylarında tanin reçineleri ile adsorpsiyon yapıldığında, sadece Pd (II) adsorpsiyon vermektedir[63]. Özellikle saflaştırma işlemlerinde reçinelerin bu özelliğinden yararlanılabilir.

Özellikle pH 3 ve üzerinde Pd (II) nin reçine üzerinde birikmesi artmaktadır. Bununla birlikte, bu yüksek pH larda reçine tarafından adsorplanan paladyumun miktarını kesin olarak belirlemek zordur. Çünkü bu pH larda bir miktar çökelti meydana gelmeye başlar ve bu reçineler üzerine olmaz. Deneysel çalışmalar sırasında pH 2-5 aralığında reçineler olmadan yapılan boş denemeler sonucunda, adsorpsiyon mekanizmasının pH 3 ün üzerinde homojen olmadığını göstermiştir[127].

Kondanse tanin reçineleri ile ve azot fonksiyonel grubu içeren adsorbanlarda Pd adsorpsiyonunun yüksek olduğu pH ise 2 dolaylarındadır[116; 128; 103; 104]. Buna karşın Wang ve arkadaşlarının[63] hidrolize taninlerle yapılan Pd (II) adsorpsiyonu çalışmasında, optimum pH'ın 5,6, Ma ve arkadaşlarının[72] hidrolize taninlerle yaptıkları Pd (II) adsorpsiyonu çalışmasında, Kim ve Nakano'nun [127] hidrolize taninlerle yaptıkları Pd (II) adsorpsiyonu çalışmasında optimum pH'ın 3 olduğunu ifade etmişlerdir.

Palladyum türlemeleri arasında, azot fonksiyonel grubu içeren adsorbanlarda sorpsiyonda tercihli olarak anyonik formlar olan PdCl_4^{2-} ve $\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})^-$, katyonik ve iyonik olmayan formlarına $(\text{PdCl}(\text{H}_2\text{O})_3)^+$, $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, $\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ göre daha tercihlidir [116; 129]. Tanin reçineleri ile yapılan literatürdeki Pd (II) adsorpsiyon çalışmalarında ise katyonik ve iyonik olmayan formlarına $(\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ve $\text{PdCl}(\text{H}_2\text{O})_3^+$) daha çok afinitesinin olduğu belirtilmiştir[128; 103]. Deneysel çalışmalar sırasında, adsorpsiyonun en fazla olduğu pH aralığının 3,5 – 5 olması literatürdeki bu bilgilere uymaktadır. Şekil 6.18 (a) da bu durum görülmektedir.

6.3.2. Rh (III) ün adsorpsiyonuna pH ın etkisi

Şekil 6.19 ve Tablo 6.5'de Rh (III) ün farklı reçineler ile adsorpsiyona pH ın etkisi ile değişimi verilmiştir. En yüksek giderimin sağlandığı pH değeri olarak her reçine

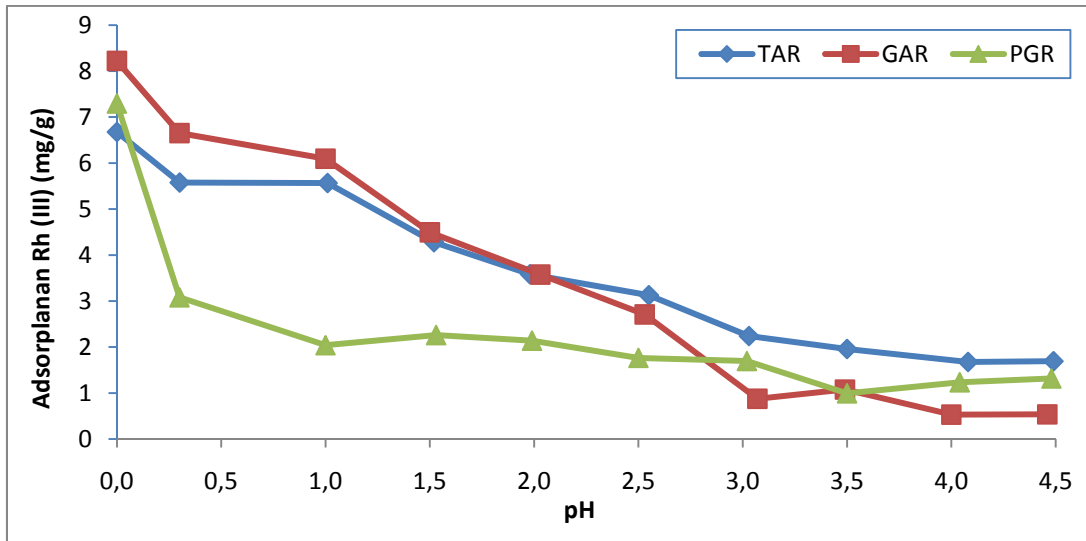
için $[H^+]=1$ M değeri uygun şart olarak belirlenmiş. Yükselen $[H^+]$ değerlerinde reçinenin çözülmeye başladığı gözlenmiş bu sebeple grafikteki aralık dikkate alınmıştır.

Tablo 6.5. Rh(III)'un TAR, GAR ve PGR ile değişen pH lardaki adsorpsiyon verimi (50, 60, 60 mg/L başlangıç kons., 0,2 g reçine, 20°C, pCl=2,96, V=50 mL, t=60 dak.)

TAR			GAR			PGR		
pH	pH _{son}	Adsorplanan Pd(II) (mg/g)	pH	pH _{son}	Adsorplanan Pd(II) (mg/g)	pH	pH _{son}	Adsorplanan Pd(II) (mg/g)
0,00	-	6,68	0,00	-	8,22	0,00	-	7,30
0,30	-	5,58	0,30	-	6,65	0,30	-	3,08
1,01	1,2	5,57	1,00	0,91	6,10	1,00	0,93	2,04
1,52	1,59	4,28	1,50	1,39	4,49	1,53	1,50	2,26
1,98	2,21	3,58	2,03	1,99	3,58	1,99	1,89	2,14
2,55	3,01	3,13	2,53	2,49	2,71	2,50	2,37	1,76
3,03	4,02	2,24	3,07	3,04	0,88	3,02	2,97	1,70
3,50	4,6	1,96	3,49	3,30	1,08	3,50	3,23	0,99
4,08	5,02	1,68	4,00	3,52	0,53	4,04	3,45	1,23
4,49	5,05	1,69	4,46	3,53	0,54	4,48	3,61	1,32

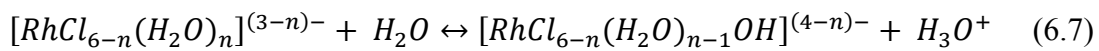
Bölüm 6.3.1'de belirtildiği gibi TAR reçinesinde bulunan gilikoze molekülünün zayıf asidik ortamda gallik asit polimer yapısından ayrılması olayı meydana gelmekte ve adsorpsiyon sırasında oluşan H^+ iyonları bu sebeple pH değişiminde sağlıklı olarak görülememektedir. TAR reçinesindeki pH artmasının sebebi olabilir. Deneyler sırasında kullanılan $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ tuzu çözüldüğünde ortama Cl^- iyonu verdiği için minimum $[Cl^-]$ konsantrasyonu 1,102 mM olmakta ve bu sebeple pCl=2,96 olmaktadır. Deneyler sırasında minimum klor iyonu konsantrasyonunda çalışılmıştır.

$RhCl_6^{3-}$ sadece 5 mol/dm³ HCl konsantrasyonlarında baskın tür olarak bulunabilmektedir[100]. 0,3 mol / dm³ HCl konsantrasyonunda $[RhCl_4(OH)(H_2O)]^{2-}$ ve $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$ formları mevcut olur. 0,1 mol/dm³ HCl konsantrasyonlarında 4 farklı rodyum türü mevcuttur: $RhCl_4(H_2O)_2^-$, $RhCl_3(OH)(H_2O)_2^-$, $RhCl_3(H_2O)_3$ ve $RhCl_2(H_2O)_4^+$ [100]. Deneysel verilerden anlaşılacağı üzere, yüksek asit konsantrasyonu adsorpsiyonu iyileştirmektedir.



Şekil 6.19. Rh (III)'un TAR, GAR ve PGR ile adsorpsiyonuna başlangıç pH'nın etkisi (50, 60, 60 mg/L başlangıç kons., 0,2 g reçine, 20°C, pCl=2,96, V=50 mL, t=60 dak.)

Rh (III) ün klor iyonu içeren sulu çözeltilerden adsorpsiyon esnasında, oluşan komplekslerin su ile koordinasyon kompleksleri oluşturmaları adsorpsiyonu zorlaştırıcı unsurlardandır. $RhCl_6^{3-}$ gibi tüm komplekslerinde H_2O molekülü kompleks yapısına katılır ve bu komplekslerin oluşması 24 saat kadar sürer[99]. Bu sulu komplekslerin adsorpsiyonu susuz komplekslere göre daha zordur. Bu sebeple hazırlanan çözeltilerin bekletilmesi adsorpsiyon çalışmalarının verimini etkiler. Su ile kompleks oluşumu aşağıdaki gibi gerçekleşir[102].



Rh (III)'ün tüm komplekslerinin 6 koordinasyon sayısında olmaları sebebiyle Pd (II) iyonlarının komplekslerine göre daha zordur. Literatürde yapılan adsorpsiyon çalışmalarının verimleri nispeten Pd (II) adsorpsiyonuna göre düşüktür (Bkz. Bölüm 4.4). Adsorpsiyonun gerçekleştiği muhtemel mekanizma Şekil 6.5 de (c, d) tepkime basamaklarında gösterilmiştir[102]. Sterik etki sebebiyle, böyle büyük Rodyum (III) klorlu kompleksleri, muhtemelen reçinelerin birden fazla fenolik halka ile etkileşerek bağlanma gerçekleşmiştir.

6.3.3. Pd (II) adsorpsiyonuna Cl⁻ iyonunun etkisi

Tanin reçinleri ile literatürde klorlu sulu ortamlarda yapılan adsorpsiyon çalışmaları sırasında, reçinelerin değişik paladyum türlemelerine farklı afinitelerinin olduğu deneysel olarak gösterilmiştir[127]. Klor iyonu konsantrasyonunun artıyor olması sulu çözeltilerde adsorpsiyonun gerçekleşmesini engelleyici etki yapmaktadır[127; 128].

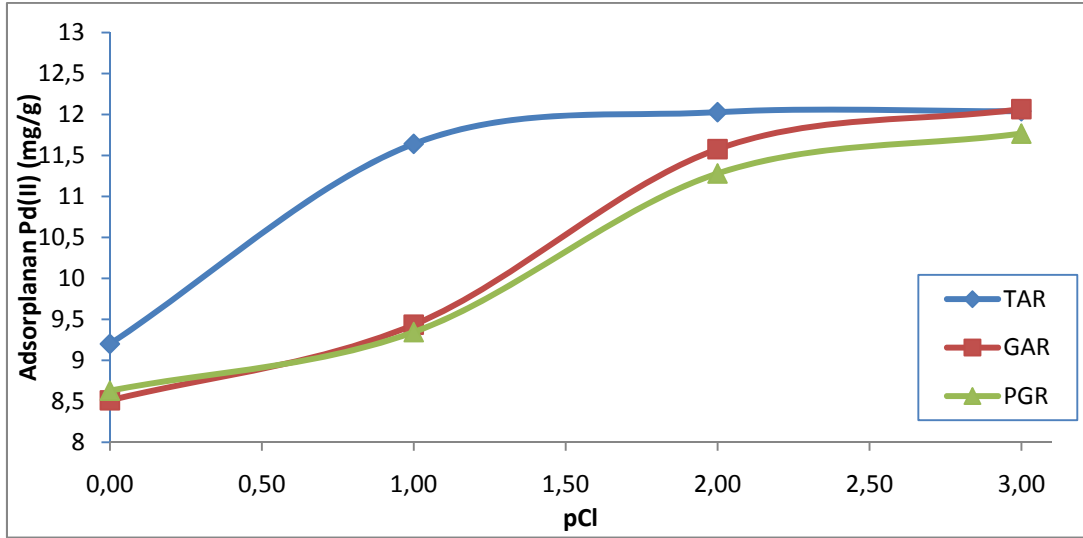
Palladyum (II) iyonunun klorlu ortamdaki sulu çözeltilerinde TAR, GAR ve PGR reçineleri üzerindeki adsorpsiyonuna, klor iyonu konsantrasyonunun etkisi, $10^{-3} - 1$ M Cl⁻ konsantrasyonlarında deneyler yapılarak incelenmiş, sonuçlar Şekil 6.20 ve Tablo 6.6 de gösterilmiştir. Pd (II) adsorpsiyonunun en fazla olduğu klörür konsantrasyonları TAR için 10^{-2} M olurken, GAR ve PGR için ise 10^{-3} M olmuştur.

Tablo 6.6. Pd (II)'un TAR, GAR, PGR ile değişik pCl'lardaki adsorpsiyonu (pH_{TAR}=3, pH_{GAR}=4, pH_{PGR}=4,5, C₀=49,9 mg/L, 0,2 g reçine, 20°C, V=50 mL, t=60 dak.)

pCl	Adsorplanan Pd(II) (mg/g)		
	TAR	GAR	PGR
0	9,201	8,51	8,631
1	11,64	9,435	9,345
2	12,03	11,58	11,28
3	12,04	12,07	11,77

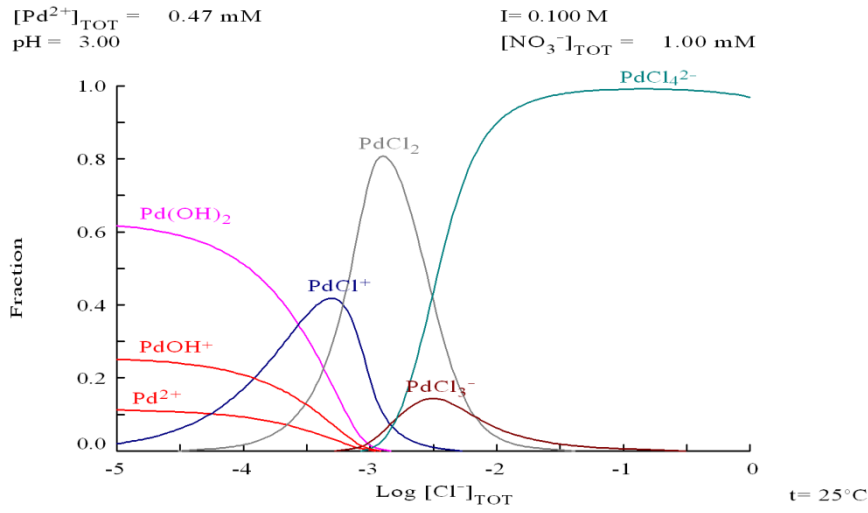
Deneysel çalışmalar sırasında PdCl₂ tuzu kullanıldığından, en düşük Cl⁻ konsantrasyonu, tuzdan gelen klörür iyonları sebebiyle 10^{-3} M dolaylarındadır. Daha düşük konsantrasyonlarda çalışabilmek için değişik paladyum bileşikleri veya paladyumun metalik halinin çözülmesi yoluna gidilebilir.

Şekil 6.21 de pH 3, 4 ve 4,5'da deney ortamında bulunan türlerin klor iyonu konsantrasyonuna göre değişimi grafiği Hydra&Medusa programı ile gerçekleştirilmiştir.

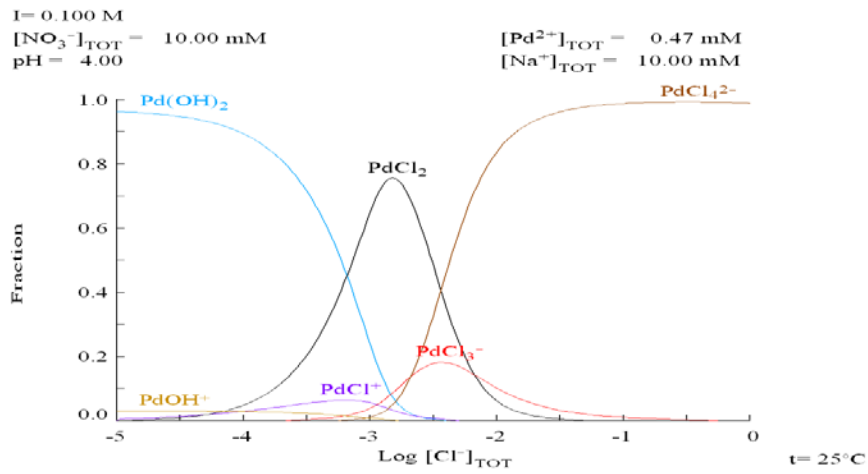


Şekil 6.20. Pd (II)'un TAR, GAR, PGR ile değişik pCl'lardaki adsorpsiyonu (pHTAR=3, pHGAR=4, pHPGR=4,5, Co=49,9 mg/L, 0,2 g reçine, 20°C, V=50 mL, t=60 dak.)

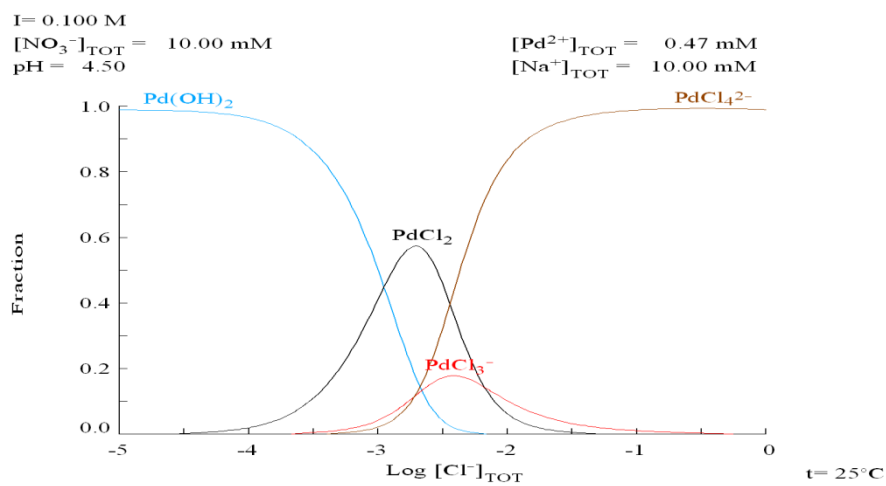
Görüldüğü gibi yüksek Pd (II) adsorpsiyonunun giderimin sağlandığı şartlarda ortamda, paladyumun nötr ve pozitif yüklü türleri çoğunluktadır. Bu bilgiler daha önce Bölüm (6.2.1) 'de ifade edildiği gibi literatürle uyum içindedir[127].



50 ppm Pd(II) pHa bağlı sulu çözeltildeki kompleksleri



50 ppm Pd(II) pHa bağlı sulu çözeltildeki kompleksleri



Şekil 6.21. (a) pH=3 (b) pH=4 (c) pH=4,5 Pd^{2+} nın değişen klor iyonu konsantrasyonundaki türleşmesi

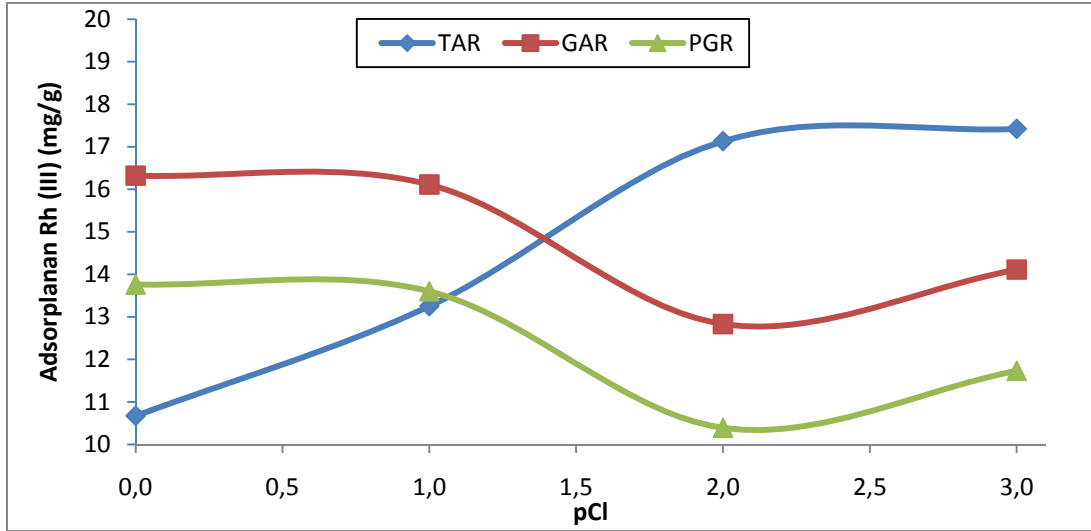
6.3.4. Rh (III) adsorpsiyonuna Cl konsantrasyonunun etkisi

Rodyum (III) iyonunun klorlu ortamdaki sulu çözeltilerinde TAR, GAR ve PGR reçineleri üzerindeki adsorpsiyonuna, klor iyonu konsantrasyonunun etkisi, $10^{-3} - 1$ M Cl konsantrasyonuna sahip çözeltilerde adsorpsiyon deneyleri yapılarak incelenmiş, sonuçlar Tablo 6.7 ve Şekil 6.22 de gösterilmiştir. TAR için düşük klorit konsantrasyonları olan, 10^{-2} M – 10^{-3} M aralığında, Rh (III) adsorpsiyonunun verimli olduğu, GAR ve PGR için ise yüksek klorür iyonu konsantrasyonu olan 1 M değerinin adsorpsiyon verimini bir miktar arttırdığı gözlenmiş, dolayısı ile bu değerler optimum şartlar olarak belirlenmiştir.

Rodyum (III)'ün klor iyonu içeren sulu kompleksleri $[\text{RhCl}_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{(3-n)-}$ oluşum süreçleri daha önce belirtildiği gibi çok yavaş bir süreçtir. Bu komplekslerin detaylı bir şekilde türlemeleri hala inceleme konusudur. 1 M klorür konsantrasyonlarında 1 gün sonra çözeltide başat kompleksler olarak $[\text{RhCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ ve $[\text{RhCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^-$ olduğu Pletcher ve Urbina tarafından [131] rapor edilmiştir. Ayrıca ortamda RhCl_6^{3-} kompleksinin bu esnada ortamda bulunmadığını ve 3/2 oranında $[\text{RhCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-} / [\text{RhCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^-$ bulunduğunu ifade etmişlerdir.

Tablo 6.7. Rh (III)'un TAR, GAR ve PGR ile adsorpsiyonuna pCl'nin etkisi (50 mg/L başlangıç kons., 0,2 g reçine, 20°C, pH = 0, V = 50 mL, t = 60 dak.)

pCl	Adsorplanan Rh(III) (mg/g)		
	TAR	GAR	PGR
0	2,668	4,081	3,441
1	3,313	4,028	3,401
2	4,283	3,208	2,598
3	4,356	3,528	2,933



Şekil 6.21. Rh (III)'un TAR, GAR ve PGR ile değişen pCl lerdeki adsorpsiyon verimi (50 mg/L başlangıç kons., 0,2 g reçine, 20°C, pH=0, V=50 mL, t=60 dak.)

6.3.5. Pd (II) ve Rh (III) adsorpsiyonuna adsorban dozunun etkisi

Palladyum (II) iyonunun klorlu ortamdaki sulu çözeltilerinde TAR, GAR ve PGR reçineleri üzerindeki adsorpsiyonuna, reçine kütlelerinin etkisi, 0,025 – 0,15 g reçine miktarları ile deneyler yapılarak incelenmiş, sonuçlar Şekil 6.22 de grafikte ve Tablo 6.8 de tablo halinde gösterilmiştir.

Tablo 6.8. Pd(II)'un TAR, GAR ve PGR ile adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

Adsorban miktarı (g)	TAR		GAR		PGR	
	Adsorblanan Pd(II) (mg)	Adsorpsiyon yoğunluğu (mg/g)	Adsorblanan Pd(II) (mg)	Adsorpsiyon yoğunluğu (mg/g)	Adsorblanan Pd(II) (mg)	Adsorpsiyon yoğunluğu (mg/g)
0,025	1,87	74,98	1,36	54,51	1,79	71,58
0,050	2,37	47,44	1,58	31,56	2,29	45,74
0,075	2,52	33,53	1,83	24,39	2,43	32,40
0,100	2,51	25,10	1,97	19,73	2,43	24,25
0,125	2,52	20,14	2,08	16,60	2,43	19,46
0,150	2,56	17,04	2,16	14,41	2,47	16,48

Tablo 6.8 de görüldüğü gibi Pd (II) adsorpsiyonu için 0,075 g TAR ile 0,125 g GAR ve PGR reçineleri yeterlidir.

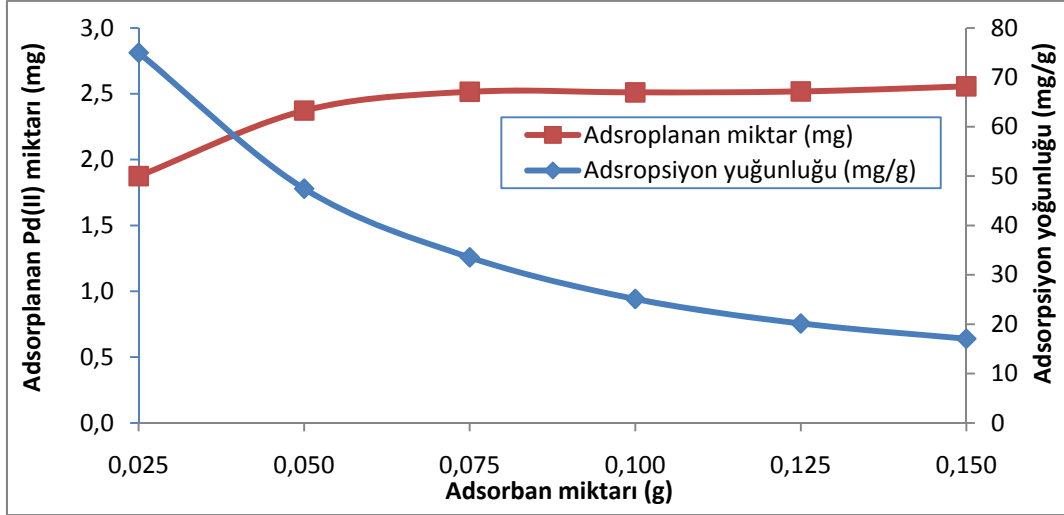
Rodyum (III) iyonunun klorlu ortamdaki sulu çözeltilerinde TAR, GAR ve PGR reçineleri üzerindeki adsorpsiyonuna, reçine kütlelerinin etkisi, 0,025 – 0,15 g reçine konsantrasyonu ile deneyler yapılarak incelenmiş, sonuçlar Tablo 6.9 ve Şekil 6.23 de gösterilmiştir.

Görüleceği gibi TAR, GAR ve PGR reçinelerinin adsorpsiyonunda TAR ve GAR reçineleri için 0,1 g, PGR reçinesi için ise 0,125 g reçine adsorban olarak yeterli olmuştur.

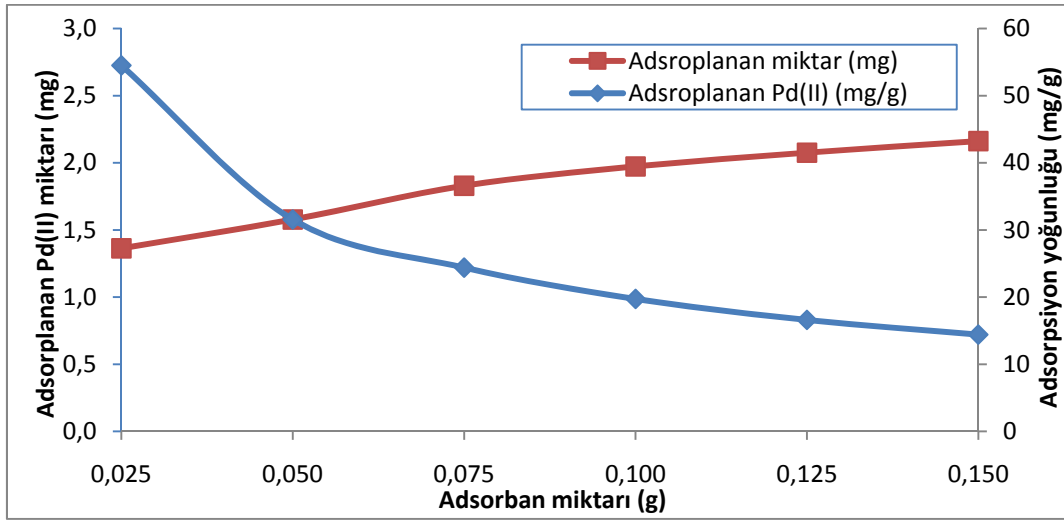
Tablo 6.9. Rh(III)'un TAR, GAR ve PGR ile adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

Adsorban miktarı (g)	TAR		GAR		PGR	
	Adsorblanan Rh(III) (mg)	Adsorpsiyon yoğunluğu (mg/g)	Adsorblanan Rh(III) (mg)	Adsorpsiyon yoğunluğu (mg/g)	Adsorblanan Rh(III) (mg)	Adsorpsiyon yoğunluğu (mg/g)
0,025	0,15	6,12	0,21	8,48	0,05	1,86
0,050	0,18	3,54	0,27	5,46	0,07	1,49
0,075	0,30	4,05	0,43	5,75	0,23	3,01
0,100	0,56	5,57	0,62	6,22	0,28	2,80
0,125	0,66	5,24	0,62	4,98	0,36	2,87
0,150	0,68	4,51	0,63	4,19	0,40	2,64

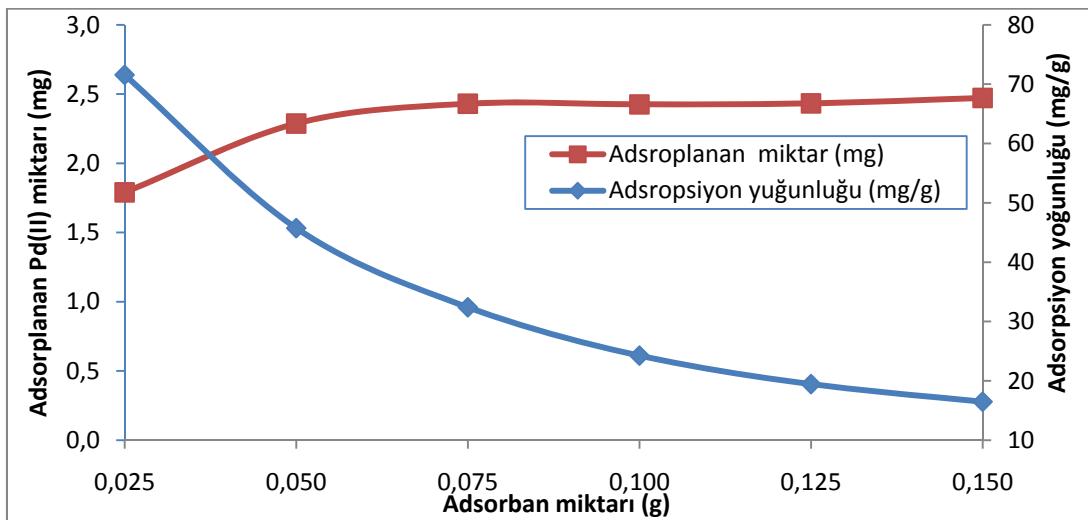
Reçine miktarlarının fazla kullanılması, harcanan reçinenin fazla olması açısından istenilen bir durum değildir. Bununla birlikte reçine miktarı arttıkça adsorplanan Pd (II) ve Rh (III) miktarı da artacaktır. Bunun sebebi Pd (II) veya Rh (III) başına adsorpsiyonun gerçekleşeceği reçine bölgelerinin artmış olmasıdır. Buna rağmen adsorpsiyon yoğunluğu düşecektir. Bununla birlikte, adsorbanın birim gram başına adsorplanan Pd (II) veya Rh (III) miktarı olan kapasite de düşmektedir. Bununla birlikte adsorbanın sulu çözeltideki katı partiküllerinin topaklaşması durumu da adsorpsiyon yüzeyini azaltacağından dikkate alınmalıdır. Adsorpsiyonda denge durumuna ulaşma süresi, yüksek reçine miktarında düşmektedir [29, 63].



(a)

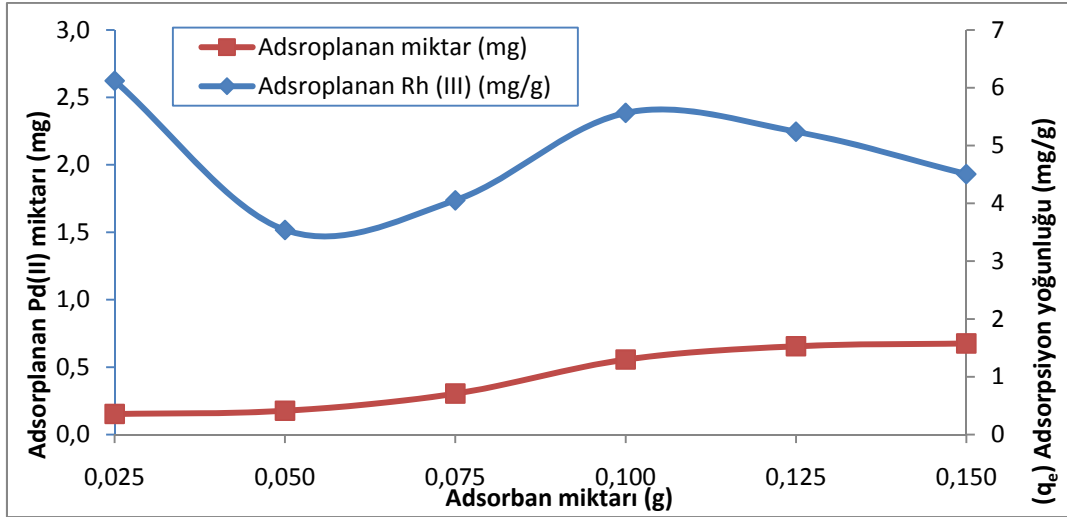


(b)

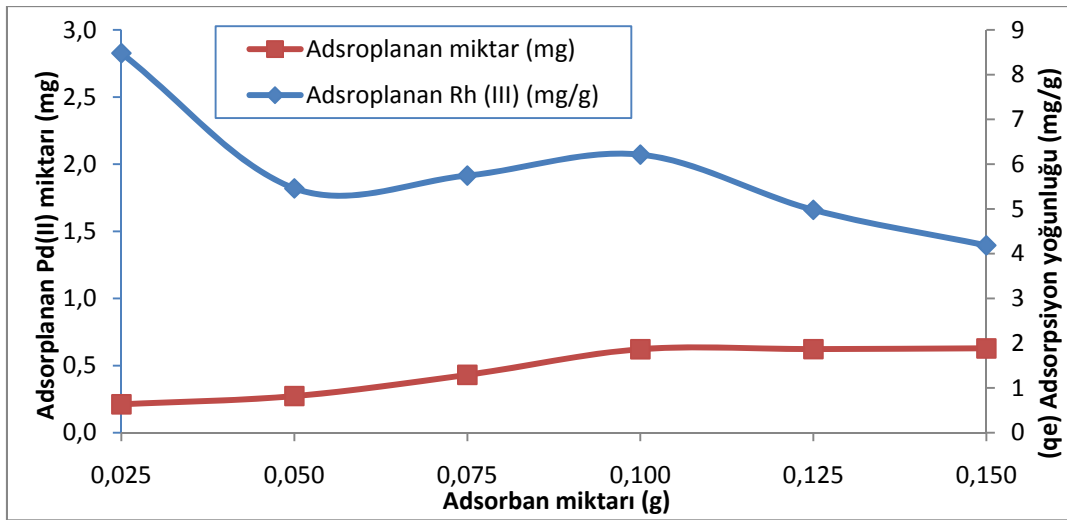


(c)

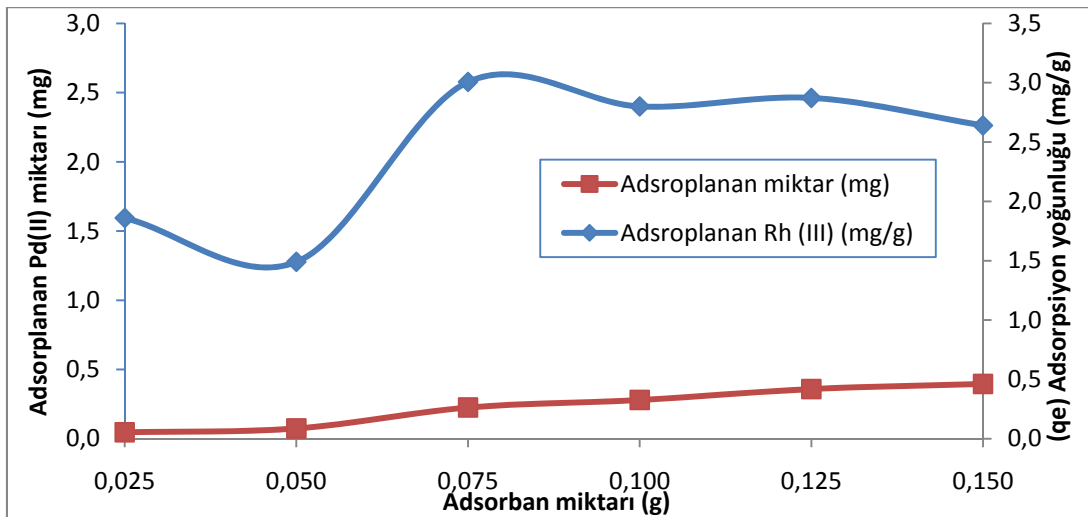
Şekil 6.22. Pd (II)'un (a) TAR, (b) GAR ve (c) PGR ile adsorpsiyonuna adsorbant miktarının etkisi ($pH_{TAR}=3$, $pH_{GAR}=4$, $pH_{PGR}=4,5$, $pCl_{TAR}=2$, $pH_{GAR,PGR}=3$, $C_{oTAR}=61,3$, $C_{oGAR}=118,4$, $C_{oPGR}=59,2$ mg/L, $20^{\circ}C$, $V=50$ mL, $t=60$ dak)



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.23. Rh (III)'ün (a) TAR, (b) GAR ve (c) PGR ile adsorpsiyonuna adsorbant miktarının etkisi ($pH_{TAR}=3$, $pH_{GAR}=4$, $pH_{PGR}=4,5$, $pCl_{TAR}=2$, $pH_{GAR}=pH_{PGR}=3$, $C_{0TAR}=61,3$, $C_{0GAR}=118,4$, $C_{0PGR}=59,2$ mg/L, $20^{\circ}C$, $V=50$ mL, $t=60$ dak)

6.3.6. Pd (II) ve Rh (III) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

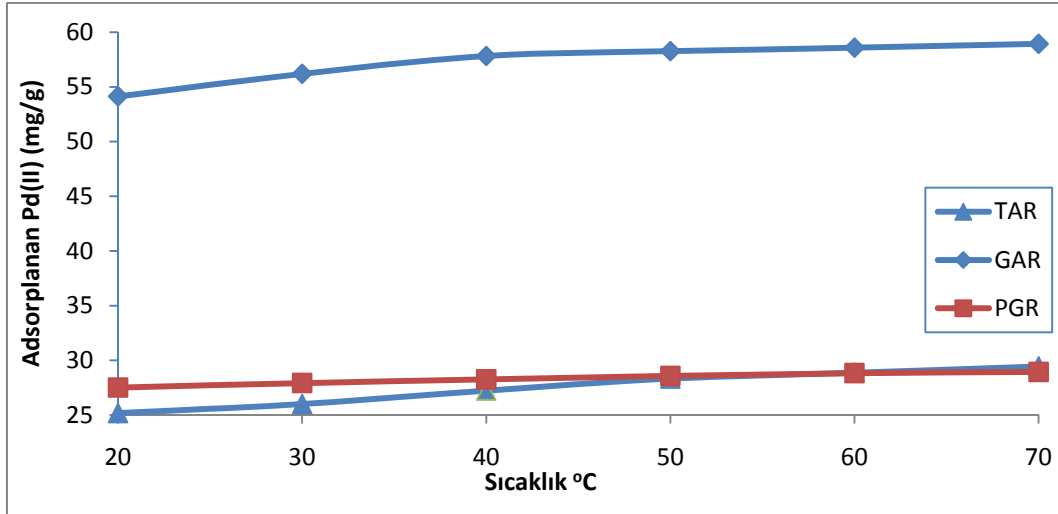
Palladyum (II) iyonunun klorlu ortamdaki sulu çözeltilerinde TAR, GAR ve PGR reçineleri üzerindeki adsorpsiyonuna, sıcaklığın etkisi, 20 – 70 °C’lerde deneyler yapılarak incelenmiş, sonuçlar Şekil 6.24 ve Tablo 6.10 ’de gösterilmiştir.

GAR reçinesi ile yapılan deneylerde sıcaklığın adsorpsiyona etkisini daha hassas tespit edebilmek amacıyla başlangıç metal konsantrasyonu iki katına çıkartılıp adsorban miktarı yarıya indirilmiştir. Bu değişikliğin sebebi, GAR reçinesinin yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve sıcaklıkla hassas bir şekilde değişen adsorpsiyonun daha iyi gözlemlenebilmesidir. TAR ve PGR reçineleri için de adsorban miktarları yarıya indirilerek çalışılmıştır.

Tablo 6.10. Pd(II)’un TAR, GAR ve PGR ile adsorpsiyonlarına sıcaklık etkisi ($pH_{TAR}=3$, $pH_{GAR}=4$, $pH_{PGR}=4,5$, $pCl_{TAR}=2$, $pH_{GAR,PGR}=3$, $C_{oTAR}=61,3$, $C_{oGAR}=118,4$, $C_{oPGR}=59,2$ mg/L, 0,1g TAR, GAR ve PGR, 20°C, V=50 mL, t=60 dak.)

Sıcaklık (°C)	Adsorplanan Pd(II) (mg/g)		
	TAR	GAR	PGR
20	25,19	54,13	27,52
30	26,02	56,20	27,94
40	27,24	57,83	28,27
50	28,34	58,27	28,58
60	28,87	58,59	28,84
70	29,45	58,94	28,95

Rh (III) ‘un klorlu ortamdaki sulu çözeltilerinden TAR, GAR ve PGR reçineleri üzerindeki adsorpsiyonuna, sıcaklığın etkisi, 20 – 70 °C’lerde deneyler yapılarak incelenmiş, sonuçlar Tablo 6.11 ve Şekil 6.25’de gösterilmiştir.

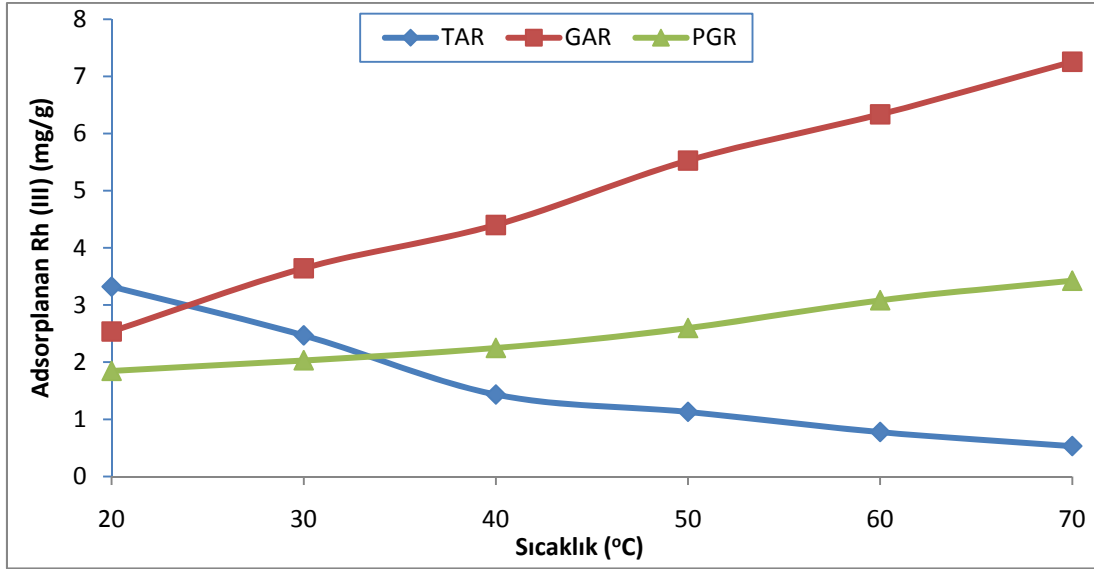


Şekil 6.24. Pd(II)'un TAR, GAR ve PGR ile adsorpsiyonlarına sıcaklığın etkisi (TAR için pH=3, GAR için pH=4, PGR için pH=4,5, TAR için pCl=2, GAR ve PGR için pH=3, $C_{0-TAR}=61,3$, $C_{0-GAR}=118,4$, $C_{0-PGR}=59,2$ mg/L, 0,1g TAR, GAR ve PGR reçinesi, 20°C, V=50 mL, t=60 dak.)

Tablo 6.11. Rh (III)'un TAR, GAR ve PGR ile adsorpsiyonlarına sıcaklık etkisi ($pH_{TAR}=3$, $pH_{GAR}=4$, $pH_{PGR}=4,5$, $pCl_{TAR}=2$, $pH_{GAR}=pH_{PGR}=3$, $C_{0-TAR}=61,3$, $C_{0-GAR}=118,4$, $C_{0-PGR}=59,2$ mg/L, 0,1g TAR, GAR ve PGR, 20°C, V=50 mL, t=60 dak.)

Sıcaklık (°C)	Adsorplanan Rh (III) (mg/g)		
	TAR	GAR	PGR
20	3,32	2,54	1,85
30	2,47	3,64	2,03
40	1,43	4,40	2,25
50	1,13	5,53	2,60
60	0,78	6,34	3,08
70	0,53	7,25	3,43

Adsorpsiyon endotermik ise, adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda daha verimli olacak, tersi durumda, egzotermik ise, adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda daha verimli olacaktır. GAR ve PGR reçinelerinde Rh (III) adsorpsiyonu endotermik, TAR reçinesindeki adsorpsiyonu ise egzotermiktir. Genel bir ifade ile yüksek sıcaklıkta adsorplanan maddenin difüzyon hızı artacağından daha çabuk çözüldüğü adsorplanacağı söylenebilir.



Şekil 6.25. Rh (III)'un TAR, GAR ve PGR ile adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (67,1, 78,76, 78,76 mg/L başlangıç kons., 0,2 g reçine, 20°C, $[H^+]=1$, $pCl_{TAR}=3$, $pCl_{GAR,PGR}=0$, $v=50$ mL, $t=60$ dak.)

Bununla birlikte, bilinmektedir ki, aktif karbon gibi bazı adsorbanlarda sıcaklık artışının adsorpsiyona negatif etkisi vardır. Bunun sebebi, adsorplanan madde ile aktif karbon arasında fiziksel bağlanma olması ve adsorplanan madde ile çözücü moleküller arasındaki etkileşimin bu fiziksel bağlanmadan daha kuvvetli olması durumudur. Bu durum, Langmuir adsorpsiyon kapasitesi ile de uyumluluk gösterir. Sıcaklığın atışı sadece adsorplanan ile çözücü arasındaki etkileşimi arttırmaz, aynı zamanda adsorpsiyonu kontrol eden materyalin kimyasal potansiyelini de artırır. Bunların hepsi, aynı yönü gösterdiklerinde ise kesikli adsorpsiyon sisteminde adsorpsiyon artmış olur. Bu da, termodinamik parametrelerle doğrulanır[31]. Adsorpsiyon sistemlerinin yüksek sıcaklıklarda işletilmesinin, maliyetler açısından uygun olmadığı düşünüldüğünde, sıcaklığın adsorpsiyona etkisinin incelenmesi daha çok termodinamik parametrelerin deneysel yollarla belirlenmesi çalışması için daha uygun olduğu söylenebilir. Ayrıca adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediğine belirlemek amacıyla Gibbs serbes enerji değişiminin hesaplanması gerekmektedir. Serbest enerji değişimi negatif işaretli ise adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmiş demektir.

Rh (III) ün TAR reçinesi ile adsorpsiyonu haricinde tüm adsorpsiyon sistemlerinde sıcaklık artışı adsorpsiyon verimini arttırmıştır.

6.3.7. Pd (II) ve Rh (III) ün TAR, GAR ve PGR ile adsorpsiyonu için termodinamik hesaplamalar

Pd (II) ve Rh (III) iyonlarının TAR, GAR ve PGR ile adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi çalışmalarından elde edilen veriler yardımıyla Termodinamik değişkenler olan ΔH° , ΔS° ve her bir sıcaklık için ΔG° değerleri hesaplanmıştır.

Pd (II) – TAR, Pd (II) – GAR, Pd (II) – PGR, Rh (III) – TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için sıcaklığın etkisi deneylerinden elde edilen denge konsantrasyonları (q_e ve C_e değerleri) kullanılarak denge sabitleri (K_d) hesaplanmış ve paladyum adsorpsiyon sistemleri için Tablo 6.13 de ve rodyum adsorpsiyon sistemleri için Tablo 6.14 de verilmiştir. Hesaplanan K_d değerleri kullanılarak van't Hoff grafikleri oluşturulmuş ve paladyum için Şekil 6.26 da, rodyum için Şekil 6.27 de verilmiştir. Söz konusu van't Hoff grafiklerinin eğim ve kesim noktası değerlerinden her bir adsorpsiyon sistemi için ΔH° ve ΔS° değerleri hesaplanarak paladyum için Tablo 6.15 de ve rodyum için Tablo 6.16 de verilmiştir. Ayrıca eşitlik (2.21) kullanılarak her bir adsorpsiyon sistemi için çalışılan bütün sıcaklar için Gibbs serbest enerjileri hesaplanılarak paladyum için Tablo 6.15 de ve rodyum için Tablo 6.16 de verilmiştir.

ΔH° ve ΔS° değerleri eşitlik (2.24) deki van't Hoff doğrusundan yararlanarak hesaplanmıştır. Bu iki değişkenin sıcaklıktan bağımsız olduğu varsayılır. Çözelti ortamının daha düzensiz olduğu, ve adsorban yüzeyindeki dizilişin daha düzenli olduğu düşünülürse, ΔS° değerinin negatif işaretli olması gerekir [8]. Fakat yalnızca TAR reçinesi ile Rh (III) adsorpsiyonunda bu düzensizlik azalması meydana gelmiştir. Reçinelerle yapılan Pd (II) ve Rh (III) adsorpsiyonu çalışmalarının tamamında ise düzensizlik artmıştır. Bu da Pd (II) ve Rh (III) iyonlarının sulu ortamda 4 ve 6 koordinasyon sayısında komplekslerden reçine yüzeylerinde 2 veya 3 lü bağlanmalar yoluyla görece daha düzensiz bir hale geçmesinden kaynaklanmaktadır.

ΔH° değeri 40 kJ/mol değerinden düşük ise adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondur [57, 59, 61, 62]. Bölüm 6.2 de açıklandığı ve Şekil 6.5 da da gösterildiği gibi

adsorpsiyon mekanizması öncelikle iyon değiştirme veya kompleksleşme adımını izliyor, daha sonra da yüzeyde tutulan metal iyonlarının bir kısmı metalik hale indirgeniyordu. Mekanizmanın bu çok adımlı karakteri bizi tam olarak yorum yapmaktan alıkoymaktadır. Fakat denilebilir ki Pd (II) 'nin GAR reçinesindeki adsorpsiyonu dışında adsorpsiyonun iyon değiştirme veya kompleksleşme karakterini ΔH^0 değerlerinin sayısal değerleri de doğrulamaktadır. Pd (II) 'nin GAR reçinesindeki 50,23 kJ/mol'lük ΔH^0 değeri Pd (II) nin Pd⁰'a indirgenmesinin GAR reçinesinde daha öne çıktığını göstermektedir. ΔH^0 değerlerinin pozitif değerde olması adsorpsiyonun endotermik karakterde olduğunu göstermekte iken, negatif değerdeki ΔH^0 değeri ise adsorpsiyonun egzotermik karakterde olduğunu göstermektedir[31]. Rh (III) iyonlarının TAR reçinesinde adsorpsiyonu hariç Pd (II) ve Rh (III) iyonlarının bütün reçinelerdeki adsorpsiyon izotermi endotermik karakterdedir. Bunun sebebi de ΔS^0 değişiminin bu reçine sisteminde negatif işaretili olmasıdır (Bkz. Formül (2.20)).

ΔG^0 değerinin her sıcaklıkta negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden geręekleřtięinin bir termodinamik göstergesidir[8]. Pd (II) 'nin reçinelerle adsorpsiyonunda tüm sıcaklıklarda kendiliğinden adsorpsiyon olur. Rh (III) 'ün TAR reçinesinde adsorpsiyonunda sıcaklık artışı adsorpsiyonun kendiliğinden olmasını engellerken, GAR ve PGR reçinesinde ise tam tersi olarak sıcaklık artışı adsorpsiyonu kendiliğinden hale dönüştürür[31].

Her iki metal iyonunun da adsorpsiyonlarının geręekleřtięi şartlardaki sulu çözeltideki türlerinin neler olduğu bilinmektedir. Bu türlerin ortamda en çok bulunanlarının standart indirgenme potansiyellerinin gerekli dönüşümleri mol başına joule biriminden enerjiye çevrilebilir. Entalpi değeri, pil potansiyelinden elde edilen mol başına enerjiden düşük olmaması gerekmektedir. Böylece metal iyonlarının klorlu ortamdaki türlerinin metalik hale geçerek yüzeyde çöktüğünü veya tutunduğunu söylememiz mümkün olacaktır.

Bölüm 6.2 de önerilen adsorpsiyon mekanizması gereği Pd (II) ve Rh (III) ün reçinelerin yüzeyinde metalik hale indirgenmektedir. Literatürden paladyum ve rodyum indirgenme pil potansiyelleri bulunmuştur. Elektrokimyasal seriden Pd (II)

ve Rh (III) ün çeşitli türlerinin indirgenme potansiyellerinden yararlanarak mol başına geçen elektronların enerjisi, 1 mol kadar elektronun ($6,02214179 \times 10^{23}$), 1 voltluk bir potansiyel farkından geçişinde meydana gelen kinetik enerjinin molar eşdeğeri 96,450911 kJ/mol olup, bu değer indirgenme esnasında kullanılan elektron sayısı ile çarpılarak hesaplanabilir. Pd (II)'nin indirgenmesinde 2 elektron, Rh (III)'ün indirgenmesinde ise 3 elektron gerektiğinden, potansiyel farkının da 1 volt olmadığı bilindiğinden bu durumlar dikkate alınarak indirgenme potansiyelleri Jolule birimine çevrilmiş ve Tablo 6.12 de verilmiştir.

Tablo 6.12. Paladyum ve rodyum türlerinin standart indirgenme potansiyelleri[132]

Reaksiyon	E^0 (V)	ΔH^0 (kJ/mol.K)
$Pd^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Pd$	0,591	114
$[PdCl_4]^{2-} + 2e^- \leftrightarrow Pd + 4Cl^-$	0,591	114
$[PdCl_6]^{2-} + 2e^- \leftrightarrow [PdCl_4]^{2-} + 2Cl^-$	1,288	248,5
$Pd(OH)_2 + 2e^- \leftrightarrow Pd + 2OH^-$	0,07	13,50
$Rh^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Rh$	0,758	219,3
$[RhCl_6]^{3-} + 3e^- \leftrightarrow Rh + 6Cl^-$	0,431	124,7
$Rh(OH)^{2+} + H^+ + 3e^- \leftrightarrow Rh + H_2O$	0,830	240,2

Tablo 6.12 de görüldüğü gibi $[PdCl_n]^{-(2-n)}$ şeklinde gösterilebilecek bir çok Pd (II) kompleksinde n sayısı düştükçe, indirgenme yarı pil potansiyeli de düşmektedir. Bölüm 6.3 deki Pd (II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi deneylerinde bu durum açıkça görülmektedir. pH 3 – 4,5 aralığındaa sulu ortamda bulunan düşük n sayılı nötr ve pozitif yüklü Pd (II) komplekslerinin çözeltilen adsorpsiyonunun yüksek verimli olmasının sebebi de budur. Benzer şekilde, sulu çözeltilde oluşan rodyumun aqua kloro kompleksleri $[RhCl_{6-n}(H_2O)_n]^{(3-n)-}$ genel ifadesiyle gösterilirse bu komplekslerin n sayısı ne kadar artarsa indirmgenme potansiyeli o kadar düşmektedir. Bu da klor ligandının termodinamik olarak su ligandına göre daha tercihli olduğunu göstermektedir[131].

Tablo 6.13. Pd (II) – TAR, Pd (II) – GAR, Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için K_d değerleri

		20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Pd (II) – TAR	q_e (mmol/g)	0,237	0,245	0,256	0,266	0,271	0,277
	C_e (mmol)	0,005	0,004	0,003	0,002	0,002	0,001
	$K_d = q_e/C_e$	46,14	56,13	79,75	122,7	162,2	244,4
Pd (II) – GAR	q_e (mmol/g)	0,118	0,122	0,133	0,136	0,137	0,138
	C_e (mmol)	0,005	0,003	0,0012	0,0009	0,0006	0,0003
	$K_d = q_e/C_e$	24,85	43,30	103,1	155,1	237,2	555,5
Pd (II) – PGR	q_e (mmol/g)	0,259	0,263	0,266	0,269	0,271	0,272
	C_e (mmol)	0,0020	0,0016	0,0013	0,0010	0,0007	0,0006
	$K_d = q_e/C_e$	132,3	168,3	212,8	280,2	377	445,4

Tablo 6.14. Rh (III) – TAR, Rh (III) – GAR, Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için K_d değerleri

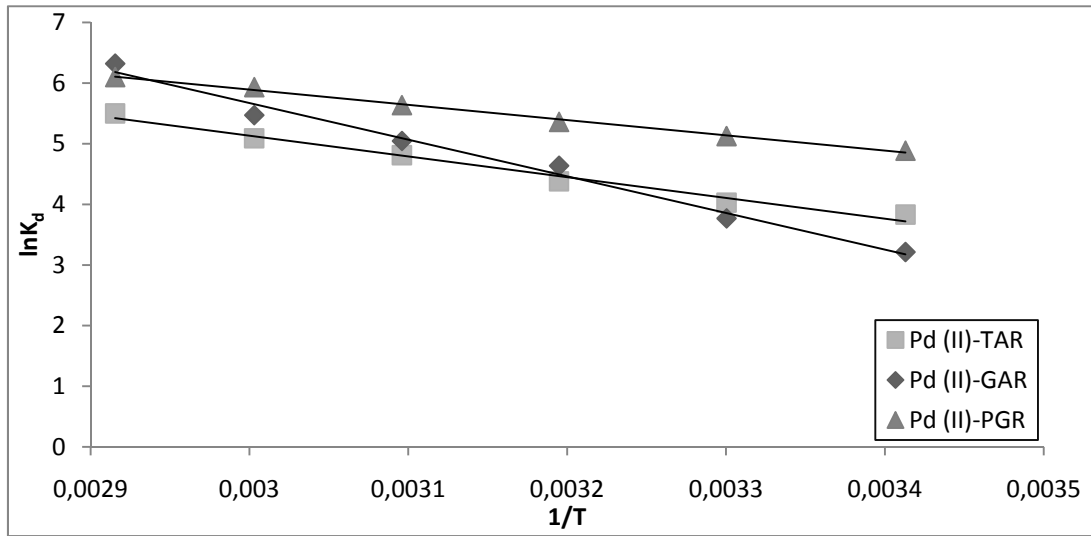
		20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Rh (III) – TAR	q_e (mmol/g)	0,032	0,024	0,014	0,011	0,008	0,005
	C_e (mmol)	0,0261	0,0278	0,0298	0,0304	0,0311	0,0316
	$K_d = q_e/C_e$	1,234	0,8626	0,4670	0,3610	0,2430	0,1634
Rh (III) – GAR	q_e (mmol/g)	0,0246	0,0354	0,0428	0,0537	0,0616	0,0705
	C_e (mmol)	0,0333	0,0312	0,0297	0,0275	0,0260	0,0242
	$K_d = q_e/C_e$	0,739	1,135	1,439	1,951	2,372	2,917
Rh (III) – PGR	q_e (mmol/g)	0,0179	0,0198	0,0218	0,0252	0,0300	0,0333
	C_e (mmol)	0,0347	0,0343	0,0339	0,0332	0,0323	0,0316
	$K_d = q_e/C_e$	0,518	0,576	0,644	0,760	0,928	1,053

Tablo 6.15. Pd (II) – TAR, Pd (II) – GAR, Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için termodinamik değişkenlerin değerleri

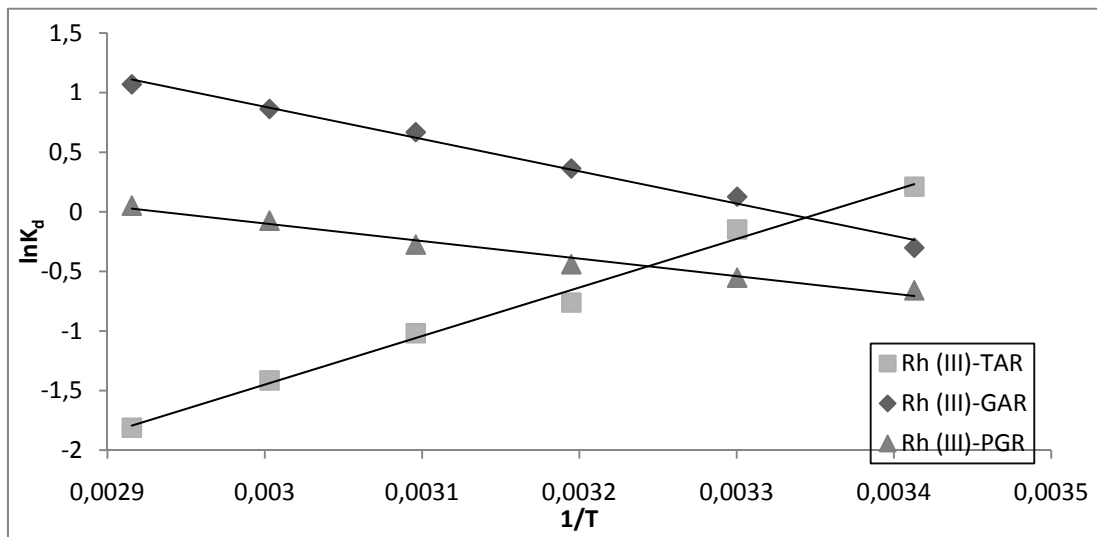
	ΔH° (kJ/mol. K)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (kJ/mol.K)					
			20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Pd (II) – TAR	28,42	127,9	-9,334	-10,15	-11,40	-12,92	-14,09	-15,68
Pd (II) – GAR	50,23	197,8	-7,827	-9,492	-12,06	-13,55	-15,14	-18,02
Pd (II) – PGR	20,91	111,74	-11,90	-12,91	-13,95	-15,13	-16,42	-17,39

Tablo 6.16. Rh (III) – TAR, Rh (III) – GAR, Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için termodinamik değişkenlerin değerleri

	ΔH° (kJ/mol. K)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (kJ/mol.K)					
			20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Rh (III) – TAR	-33,87	-113,65	-0,513	0,372	1,981	2,736	3,917	5,167
Rh (III) – GAR	22,50	74,83	0,736	-0,319	-0,947	-1,795	-2,391	-3,053
Rh (III) – PGR	12,24	35,91	1,605	1,392	1,144	0,738	0,206	-0,148



Şekil 6.26. Pd (II) – TAR, Pd (II) – GAR, Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için van't Hoff grafikleri



Şekil 6.27. Rh (III) – TAR, Rh (III) – GAR, Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için van't Hoff grafikleri

6.3.8. Pd (II) ve Rh (III) adsorpsiyonuna başlangıç metal konsantrasyonlarının etkisi

Palladyum (II) iyonunun klorlu ortamdaki sulu çözeltilerinde 1'er g TAR, GAR ve PGR reçineleri üzerindeki adsorpsiyonuna, başlangıç palladyum (II) iyonu konsantrasyonunun etkisi, 20 – 150 mg/L Pd(II) ile deneyler yapılarak incelenmiş, sonuçlar Şekil 6.28 – 6.30 arasındaki grafiklerde ve Tablo 6.17 – 6.19'da gösterilmiştir.

Tablo 6.17. Pd (II)'nin TAR ile adsorpsiyonuna Pd (II) başlangıç konsantrasyonunun etkisi (1 g TAR, 20°C, pH=3, pCl=2, V=1000 mL)

Adsorpsiyon süresi (dakika)	Başlangıç Pd (II) konsantrasyonu (mg/L) / Adsorplanan Pd (II) miktarı (mg/g)					
	18,39	45,98	68,98	91,97	115	138
1	9,93	8,64	7,85	13,20	13,89	19,77
3	13,39	16,68	15,97	21,47	24,28	30,40
5	14,25	19,31	25,79	27,38	29,69	43,74
10	15,26	24,33	29,95	32,61	37,17	54,50
20	15,94	28,51	34,21	38,83	46,40	61,87
30	16,40	32,11	36,89	43,88	53,27	67,06
45	16,68	35,01	39,90	48,59	59,75	72,95
60	16,81	37,18	41,83	51,13	65,12	77,63
90	17,01	38,45	44,14	52,37	68,45	82,73
120	17,15	39,01	45,54	55,52	70,98	85,16
150	17,23	39,70	46,96	56,10	72,17	85,90
180	17,32	40,05	47,22	57,61	73,11	86,61

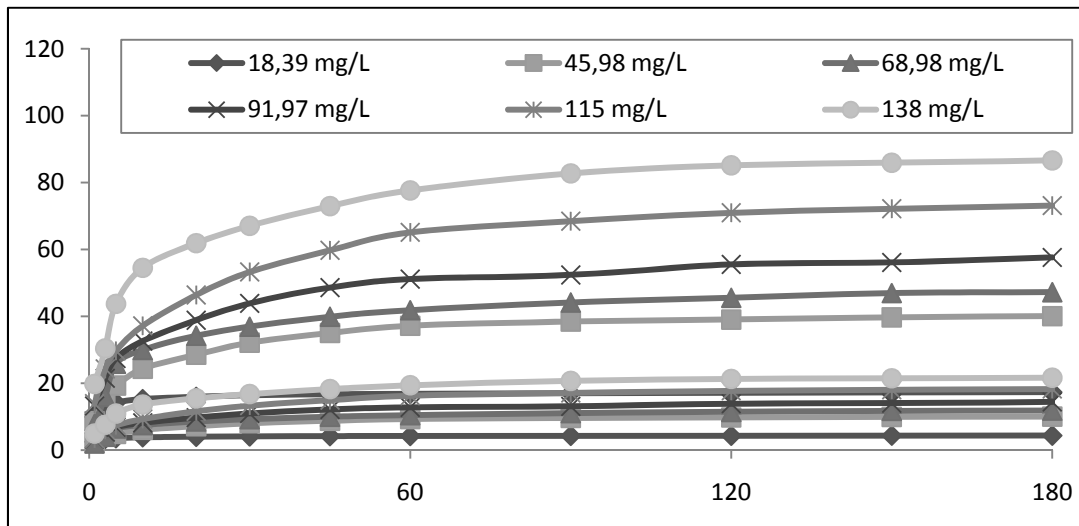
Tablo 6.18. Pd (II)'nin GAR ile Pd (II) adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi (1 g GAR, 20°C, pH=4,5, pCl=3, V=1000 mL)

Adsorpsiyon süresi (dakika)	Başlangıç Pd (II) konsantrasyonu (mg/L) / Adsorplanan Pd (II) miktarı (mg/g)					
	18,39	45,98	68,98	91,97	115	138
1	10,56	27,40	32,08	37,85	45,22	60,15
3	11,97	29,75	35,76	40,45	50,21	65,74
5	12,62	30,75	36,71	44,51	53,77	69,43
10	13,20	31,97	39,33	50,34	60,63	75,27
20	14,19	34,34	44,18	60,79	69,51	82,65
30	16,12	37,05	47,95	65,92	74,45	88,08
45	16,84	39,10	52,29	71,12	78,65	91,71
60	17,05	40,34	54,91	74,76	80,34	93,01
90	17,35	41,81	58,81	78,75	83,23	95,23
120	17,45	43,12	60,99	80,16	86,56	96,58
150	17,52	43,21	61,48	81,06	88,78	98,34
180	17,72	43,47	62,02	82,06	90,07	99,35

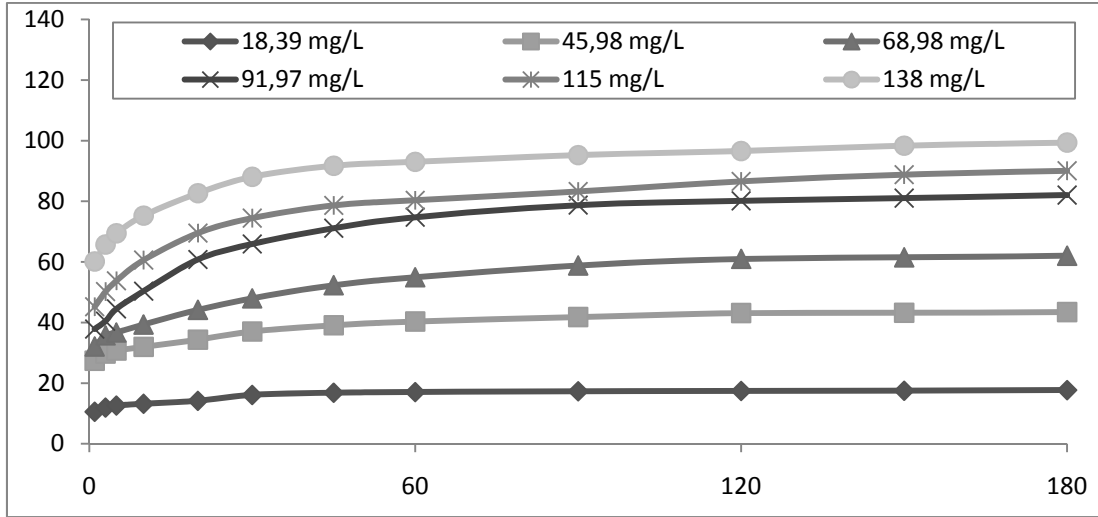
Reçine kütlesi değişmediği halde, artan Pd (II) başlangıç konsantrasyonu ile birlikte adsorplanan Pd (II) miktarı da artmıştır. Bu durum, yüksek konsantrasyonlu bir bölgeden maddenin düşük konsantrasyonlu bölgeye göç etme isteğinden kaynaklanmaktadır. Düşük Pd (II) konsantrasyonunun olduğu birçok durumda, adsorbanın dış yüzeyindeki tek tabaka kaplanmasına ulaşılması sebebiyle dengeye hızlıca ulaşılır.

Tablo 6.19. Pd (II)'nin PGR ile Pd (II) adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi (1 g PGR, 20°C, pH=4, pCl=3, V=1000 mL)

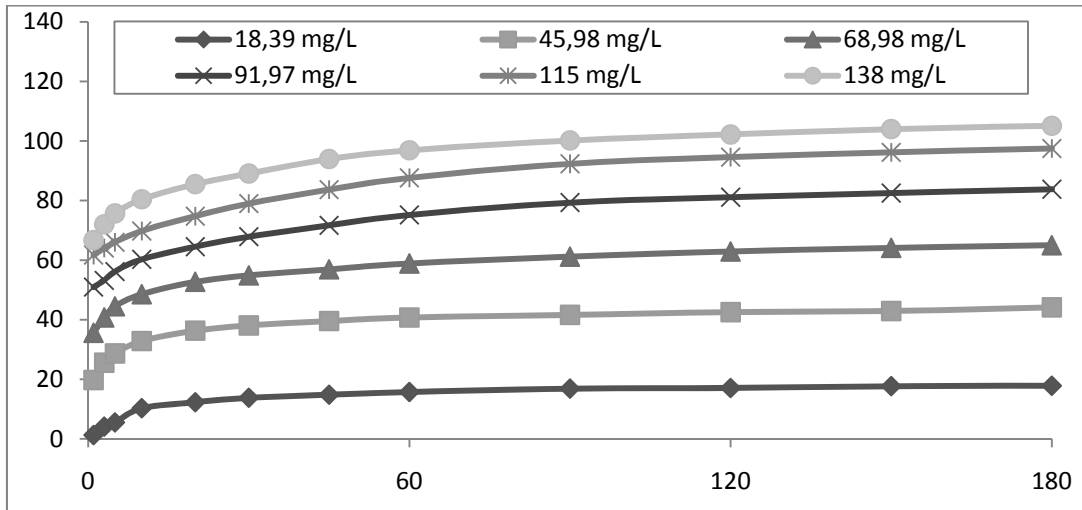
Adsorpsiyon süresi (dakika)	Başlangıç Pd (II) konsantrasyonu (mg/L) / Adsorplanan Pd (II) miktarı (mg/g)					
	18,39	45,98	68,98	91,97	115	138
1	1,25	19,76	35,62	50,96	61,71	66,72
3	4,11	25,58	40,80	53,21	64,06	72,03
5	5,53	28,67	44,52	56,16	66,00	75,68
10	10,29	32,84	48,58	60,28	69,80	80,44
20	12,31	36,33	52,74	64,52	74,76	85,53
30	13,81	38,07	54,88	67,88	79,00	89,08
45	14,84	39,57	56,93	71,70	83,68	93,95
60	15,75	40,75	58,90	75,18	87,62	96,90
90	16,89	41,62	61,18	79,33	92,37	100,20
120	17,09	42,55	62,92	81,11	94,58	102,19
150	17,70	42,92	64,13	82,54	96,19	104,02
180	17,84	44,15	65,01	83,81	97,49	105,11



Şekil 6.28. Pd (II)'nin TAR ile adsorpsiyonuna Pd (II) başlangıç konsantrasyonunun etkisi (1 g TAR, 20°C, pH=3, pCl=2, V=1000 mL)



Şekil 6.29. Pd (II)'nin GAR ile adsorpsiyonuna Pd (II) başlangıç konsantrasyonunun etkisi (1 g GAR, 20°C, pH=4,5, pCl=3, V=1000 mL)



Şekil 6.30. Pd (II)'nin PGR ile adsorpsiyonuna Pd (II) başlangıç konsantrasyonunun etkisi (1 g PGR, 20°C, pH=4, pCl=3, V=1000 mL)

Rh (III) iyonunun klorlu ortamdaki sulu çözeltilerinde TAR, GAR ve PGR reçineleri üzerindeki adsorpsiyonuna, başlangıç Rh (III) iyonu konsantrasyonunun etkisi, değişen Rh (III) konsantrasyonları ile deneyler yapılarak incelenmiş, sonuçlar Tablo 6.20 – 6.22 ve Şekil 6.31 – 6.33'de gösterilmiştir.

Tablo 6.20. Rh (III)'un başlangıç konsantrasyonunun TAR ile adsorpsiyonuna etkisi (1 g TAR, 20°C, $[H^+] = 1 M$, $pCl = 3$, $V=1000 mL$)

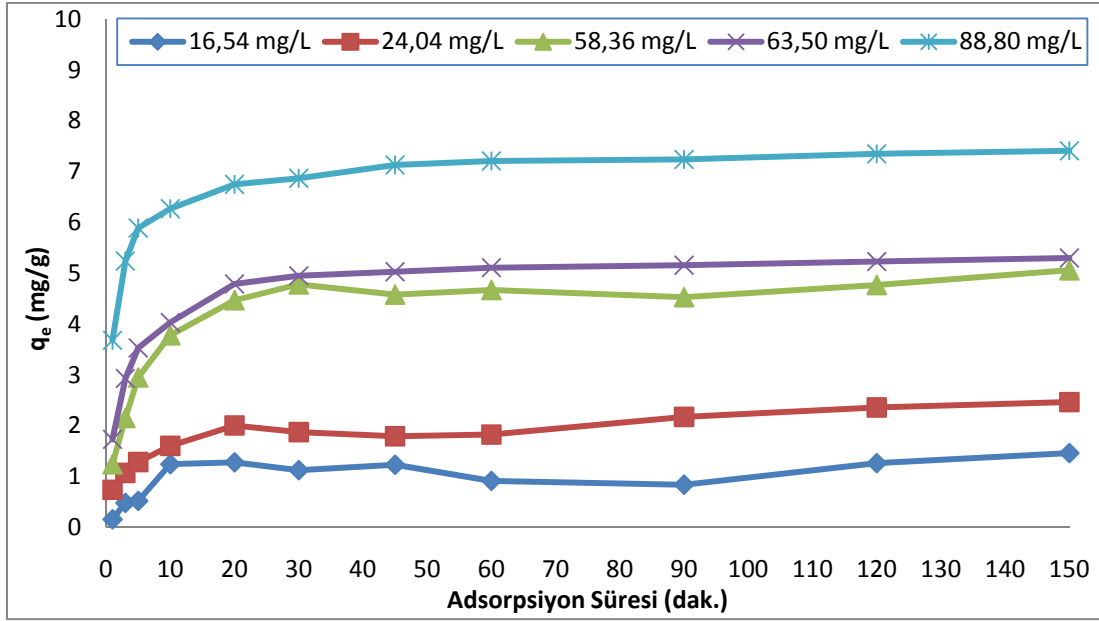
Adsorpsiyon süresi (dakika)	Başlangıç Rh (III) konsantrasyonu (mg/L) / Adsorplanan Rh (III) miktarı (mg/g)				
	16,54	28,04	58,36	63,50	88,80
1	0,16	0,74	1,24	1,73	3,68
3	0,48	1,07	2,15	3,53	5,24
5	0,52	1,28	2,95	4,33	5,89
10	1,24	1,60	3,78	5,03	7,37
20	1,28	2,00	4,47	5,43	7,75
30	1,12	1,87	4,78	5,25	7,67
45	1,23	1,79	4,58	5,43	7,83
60	0,91	1,83	4,67	5,31	7,85
90	0,84	2,17	4,53	5,16	7,64
120	1,26	2,36	4,77	5,31	7,95
150	1,46	2,46	4,82	5,44	8,08

Tablo 6.21. Rh (III)'un başlangıç konsantrasyonunun GAR ile adsorpsiyonuna etkisi (1 g GAR, 20°C, $[H^+] = 1 M$, $[Cl^-] = 1 M$, $V=1000 mL$)

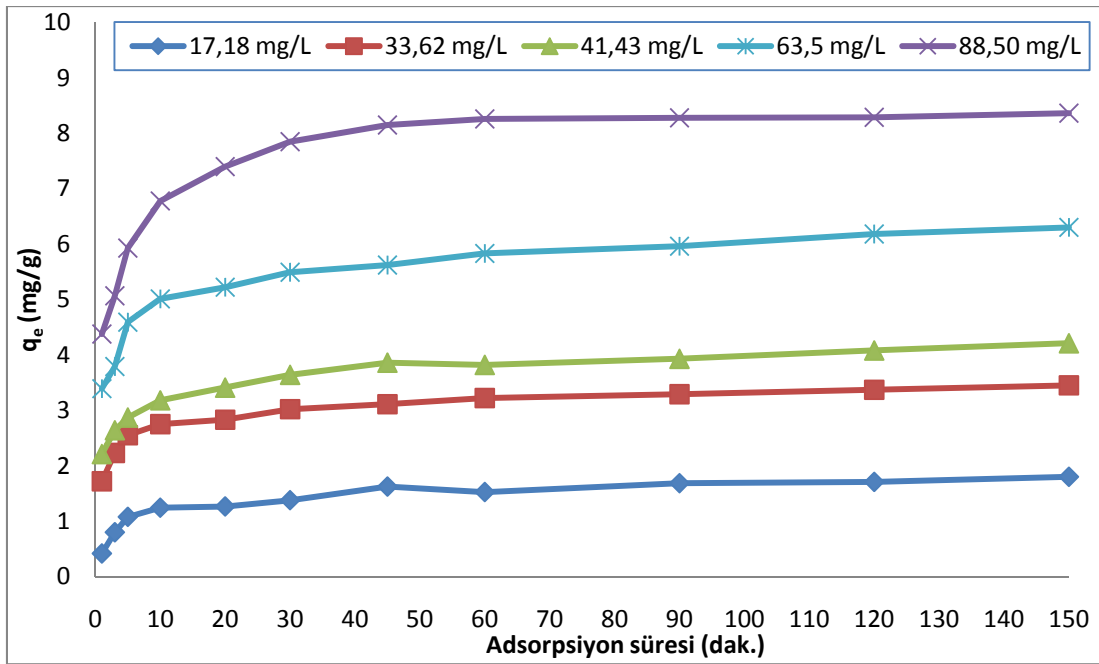
Adsorpsiyon süresi (dakika)	Başlangıç Rh (III) konsantrasyonu (mg/L) / Adsorplanan Rh (III) miktarı (mg/g)				
	16,54	28,04	58,36	63,50	88,80
1	0,42	1,86	2,61	3,39	4,38
3	0,80	2,43	3,48	3,79	5,07
5	1,08	2,66	4,12	4,59	5,93
10	1,24	2,94	4,44	5,01	6,78
20	1,26	2,83	4,58	5,22	7,40
30	1,38	3,04	4,71	5,07	7,85
45	1,62	3,05	4,73	5,22	8,15
60	1,52	3,07	4,67	5,33	8,26
90	1,69	3,17	4,55	5,06	8,38
120	1,71	3,39	4,68	5,27	8,29
150	1,80	3,42	4,87	5,41	8,43

Tablo 6.22. Rh (III)'un başlangıç konsantrasyonunun PGR ile adsorpsiyonuna etkisi (1 g PGR, 20°C, $[H^+] = 1 M$, $[Cl^-] = 1 M$, $V=1000 mL$)

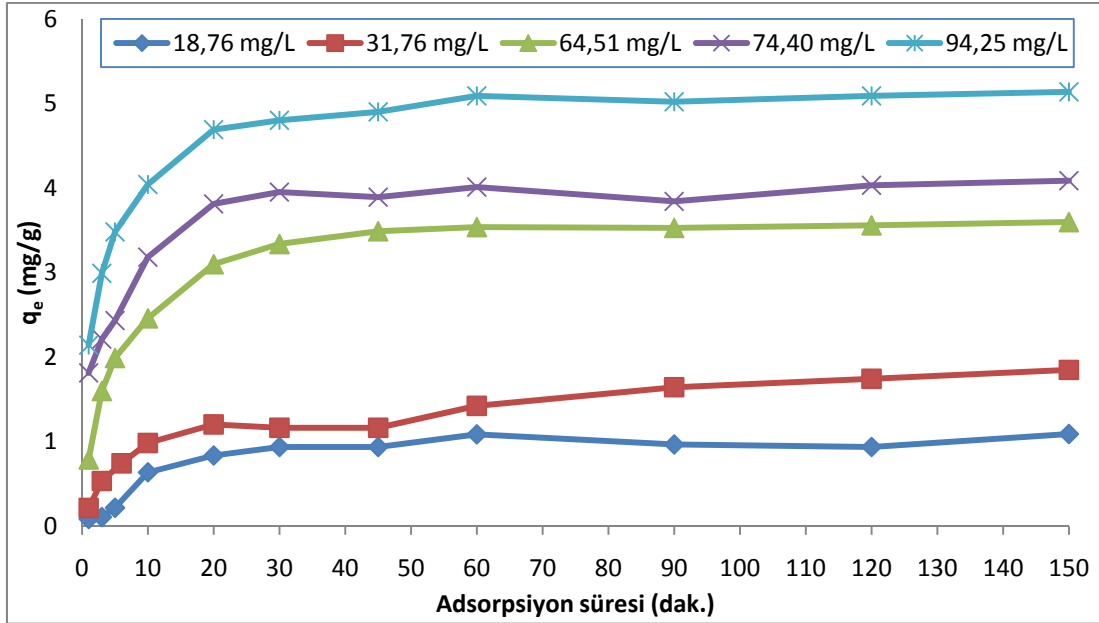
Adsorpsiyon süresi (dakika)	Başlangıç Rh (III) konsantrasyonu (mg/L) / Adsorplanan Rh (III) miktarı (mg/g)				
	18,76	31,76	64,51	74,40	94,25
1	0,08	0,22	0,79	1,81	2,14
3	0,11	0,54	1,60	2,21	2,99
5	0,22	0,75	1,99	2,43	3,48
10	0,64	0,99	2,46	3,18	4,04
20	0,84	1,21	3,10	3,81	4,69
30	0,94	1,17	3,34	3,95	4,80
45	0,94	1,17	3,49	3,89	4,90
60	1,09	1,43	3,54	4,01	5,09
90	0,97	1,65	3,53	3,84	5,02
120	0,94	1,75	3,56	4,03	5,09
150	1,09	1,85	3,60	4,09	5,14



Şekil 6.31. Rh (III)'un başlangıç konsantrasyonunun TAR ile adsorpsiyonuna etkisi (1 g TAR, 20°C, $[H^+] = 1$ M, $pCl = 3$, $V=1000$ mL)



Şekil 6.32. Rh (III)'un başlangıç konsantrasyonunun GAR ile adsorpsiyonuna etkisi (1 g GAR, 20°C, $[H^+] = 1$ M, $[Cl^-] = 1$ M, $V=1000$ mL)



Şekil 6.33. Rh (III)'un başlangıç konsantrasyonunun PGR ile adsorpsiyonuna etkisi (1 g PGR, 20°C, $[H^+] = 1 M$, $[Cl^-] = 1 M$, $V=1000 mL$)

TAR, GAR ve PGR reçinelerinin kütleleri değişmediği halde, artan metal başlangıç konsantrasyonu ile birlikte adsorpsiyon miktarı da artar. Bu durum, yüksek konsantrasyonlu bir bölgeden maddenin düşük konsantrasyonlu bölgeye göç etme isteğinden kaynaklanmaktadır. Düşük Pd (II) ve Rh (III) konsantrasyonunun olduğu birçok durumda, adsorbanın dış yüzeyindeki tek tabaka kaplanmasına ulaşılmaması sebebiyle yüksek başlangıç konsantrasyonlarındaki adsorpsiyona nazaran, dengeye hızlıca ulaşılır. Buna karşın belirtmek gerekir ki, sabit adsorban miktarı ile yapılan başlangıç metal konsantrasyonu deneylerinde, Pd (II) ve Rh (III) başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon yüzdesi düşmektedir. Bir başka deyişle, düşük başlangıç konsantrasyonlarında ise metal iyonu molü başına düşen adsorpsiyon noktaları sayısı artmaktadır. Bu sebeple de düşük başlangıç konsantrasyonlarında, başlangıç konsantrasyonundan bağımsız bir adsorpsiyon gerçekleşir [185, 186]. Yüksek Pd (II) ve Rh (III) başlangıç konsantrasyonlarında sadece tek tabaka kaplanması yoluyla adsorpsiyon gerçekleşmez. Esasen iyon değişirme yoluyla difüzyon yüksek konsantrasyonlarda ana mekanizmadır. Ayrıca yüksek konsantrasyonlarda metallerin bağlandığı noktaların azalacağı da unutulmaması gereken adsorpsiyon yüzdesini düşürücü unsurlardandır [31]. Tüm bu durumlar Pd (II) için Şekil 6.28 – 6.30 ve Tablo 6.17 – 6.19 da, Rh (III) için Şekil 6.31 – 6.33

ve Tablo 6.20 – 6.22 de görülmektedir. Ayrıca bu veriler, izoterm ve kinetik hesaplamalarında kullanılacak deneysel verilerdir.

6.4. Adsorplanmış Pd (II) ve Rh (III) ün Geri Kazanım Çalışması

Adsorplanmış Pd (II) ve Rh (III) ün geri kazanılmasında kullanılan ve literatürde yer alan çözücüler daha önce Tablo 4.3 de toplanmıştır. Literatürde yer alan çözücüler dikkate alınarak yapılan sıyırma çalışmasında Pd (II) nin geri kazımı sırasında 0,5 M HCl, 0,5 M HNO₃ ve 0,5 M tiyoüre çözeltileri, 0,5 M tiyoüre + 0,1 M HCl ve 0,5 M tiyoüre + 0,1 M HNO₃ çözeltileri karışımları kullanılmıştır. Rh (III) ün geri kazımı sırasında 1 M HNO₃ + 0,1 M NaClO₃, 1 M HNO₃ + 0,1 M NaClO ve 1 M HNO₃ + 0,1 M H₂O₂ çözelti karışımları kullanılmıştır.

Pd (II) gerikazanımı sırasında sıyırma çözeltilerinden 50 mL kullanılarak 60 dakika boyunca geri kazanım çalışması yapılmış ve sonuçlar Tablo 6.23 de verilmiştir. Buna göre TAR reçinesinde geri kazanımda en verimli çözelti %95 verimle 0,5 M Tiyoüre + 0,1 M HCl çözeltisi, GAR reçinesinde geri kazanımda %100 verimle 0,5 M Tiyoüre + 0,1 M HCl çözeltisi ve PGR reçinesinde en verimli çözelti %100 verimle 0,5 M Tiyoüre + 0,1 M HCl çözeltisi ve 0,5 M Tiyoüre + 0,1 M HNO₃ çözeltisi olarak bulunmuştur.

Tablo 6.23. Pd (II) gerikazanım verimi (%) (C_{TAR}:69,23, C_{OGAR}:68,70, C_{OPGR}:57,11, 60 dk., 50 mL sıyırma çözeltisi)

Sıyırma Çözeltisi	Pd (II) geri kazanım verimi (%)		
	TAR	GAR	PGR
0,5 M HCl	33,59	81,02	81,29
0,5 M HNO ₃	10,42	39	39,11
0,5 M Tiyoüre	74,51	33	75,91
0,5 M Tiyoüre + 0,1 M HCl	94,67	100	100
0,5 M Tiyoüre + 0,1 M HNO ₃	90,91	84,32	100

Rh (III) gerikazanımı sırasında sıyırma çözeltilerinde 50 mL kullanılarak 60 dakika boyunca geri kazanım çalışması yapılmış ve sonuçlar Tablo 6.24 de verilmiştir. Buna göre TAR reçinesinde geri kazanımda en verimli çözelti %38 verimle 1 M HNO₃ + 0,1 M NaClO₃ çözeltisi, GAR reçinesinde geri kazanımda %100 verimle tüm

çözeltiler ve PGR reçinesinde en verimli çözelti %86 verimle 1 M HNO₃ + 0,1 M NaClO₃ çözeltisi olarak bulunmuştur.

Tablo 6.24. Rh (III) gerikazanım verimi (%) (C_{TAR}:27,86, C_{GAR}:26,87, C_{OPGR}:121,87, 60 dakika, 50 mL Sıyırma Çözeltisi)

Sıyırma Çözeltisi	Rh (III) geri kazanım verimi (%)		
	TAR	GAR	PGR
1 M HNO ₃ + 0,1 M NaClO ₃	38,86	100	85,86
1 M HNO ₃ + 0,1 M NaClO	19,32	100	72,56
1 M HNO ₃ + 0,1 M H ₂ O ₂	22,74	100	60,14

BÖLÜM 7. ADSORPSİYON İZOTERM HESAPLAMALARI

Pd (II) ve Rh (III) iyonlarının TAR, GAR ve PGR ile adsorpsiyonundan elde edilen deneysel verilere, Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Raduskevich, Redlich-Peterson izotermi uygulanmıştır. İzoterm sabitlerini belirlemek için Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Raduskevich izoterm eşitlikleri lineer hale getirilmiştir. Bu izotermilerin lineer eşitliklerinin grafikleri çizildiğinde elde edilecek doğru denkleminin eğim ve kesim noktalarının verdikleri değerler Tablo 2.1 'de gösterilmiştir. Ayrıca, Langmuir ve Redlich-Peterson izotermi için (nonlineer regresyon) yöntemi kullanılarak bilgisayar ortamında hesaplamalar yapılmıştır.

7.1. Pd (II) nin TAR, GAR ve PGR ile Adsorpsiyonu İçin İzoterm Hesaplamaları

Pd(II) – TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için izoterm hesaplamalarında kullanılacak olan deneysel veriler Tablo 7.1 'de verilmiştir. Bu edilen izoterm verilerine Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Raduskevich ve Redlich-Peterson eşitlikleri uygulanmış ve elde edilen sonuçlar, Langmuir izotermi için Şekil 7.4'de, Temkin izotermi için Şekil 7.5'de, Dubinin-Raduskevich izotermi için Şekil 7.6'da ve Redlich-Peterson izotermi için Şekil 7.7'de verilmiştir. Bu şekillerdeki izoterm doğrularından elde edilen izotermilerin sabitleri ise Tablo 7.2 – 7.6'da verilmiştir.

Tablo 7.1. Pd (II) - TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için deneysel izoterm verileri

Pd (II) - TAR	C₀ (mg/L)	18,39	45,98	68,98	91,97	114,96	137,95
	C_e (mg/L)	0,929	4,17	11,56	27,20	43,46	56,81
	q_e (mg/g)	17,46	41,81	57,42	64,77	71,50	81,14
Pd (II) - GAR	C₀ (mg/L)	18,39	45,98	68,98	91,97	114,96	137,95
	C_e (mg/L)	0,668	2,513	6,955	9,911	24,89	38,60
	q_e (mg/g)	17,72	43,47	62,02	82,06	90,07	99,35
Pd (II) - PGR	C₀ (mg/L)	18,39	45,98	68,98	91,97	114,96	137,95
	C_e (mg/L)	0,551	1,831	3,970	8,159	17,47	32,84
	q_e (mg/g)	17,84	44,15	65,01	83,81	97,49	105,1

Tablo 7.2. Pd (II) - TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Langmuir izoterm sabitleri

Adsorpsiyon sistemi	İzoterm türü	K_L (L/g)	a_L (L/mg)	Q₀ (mg/g)	R_L	r²	S.S.
Pd (II) – TAR	Lineweaver-Burk Langmuir	24,34	0,323	75,43	0,022-0,144	0,9970	0,062
	Langmuir'un doğrusal	16,59	0,198	83,76	0,996-0,972	0,9892	0,132
	Langmuir Doğrusal olmayan bağlanım	19,98	0,25	79,82	0,028-0,178	-	0,082
Pd (II) – GAR	Lineweaver-Burk Langmuir	32,11	0,322	99,62	0,022-0,144	0,9971	0,069
	Langmuir'un doğrusal	27,39	0,254	107,9	0,028-0,176	0,9965	0,080
	Langmuir Doğrusal olmayan bağlanım	27,49	0,26	107,12	0,027-0,175	-	0,079
Pd (II) – PGR	Lineweaver-Burk Langmuir	38,41	0,335	114,8	0,021-0,140	0,99994	0,007
	Langmuir'un doğrusal	38,33	0,335	114,6	0,021-0,140	0,99998	0,007
	Langmuir Doğrusal olmayan bağlanım	38,55	0,337	114,29	0,021-0,139	-	0,006

Tablo 7.3. Pd (II) - TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Freundlich izoterm sabitleri

Adsorpsiyon sistemi	K_f (L/g)	n	r²	S.S.
Pd (II) – TAR	2,886	0,047	0,939	0,137
Pd (II) – GAR	0,039	2,397	0,9309	0,171
Pd (II) – PGR	0,034	2,351	0,9130	0,206

Tablo 7.4. Pd (II) - TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Temkin izoterm sabitleri

Adsorpsiyon sistemi	A (L/g)	B	r ²	S.S.
Pd (II) – TAR	14,49	3,887	0,988	0,048
Pd (II) – GAR	3,584	20,47	0,9785	0,060
Pd (II) – PGR	4,355	22,15	0,9898	0,056

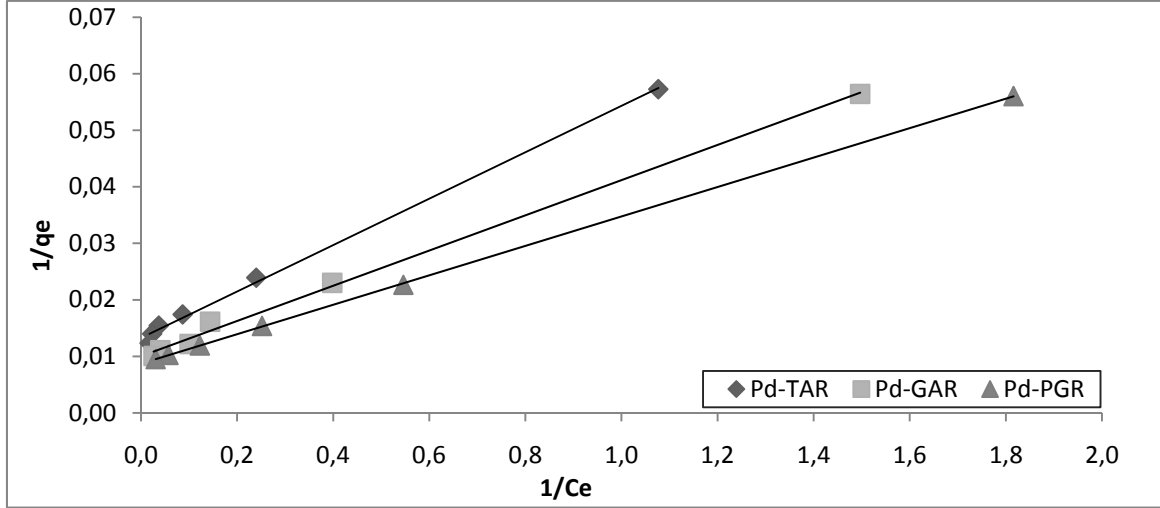
Tablo 7.5. Pd (II) - TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Dubinin-Raduskevich izoterm sabitleri

Adsorpsiyon sistemi	β (mmol/j) ²	q _m (mmol/g)	E (kJ/mol)	r ²	S.S.
Pd (II) – TAR	0,004	63,87	10,80	0,890	0,199
Pd (II) – GAR	0,003	76,94	12,62	0,8716	0,253
Pd (II) – PGR	0,003	82,74	13,91	0,8934	0,235

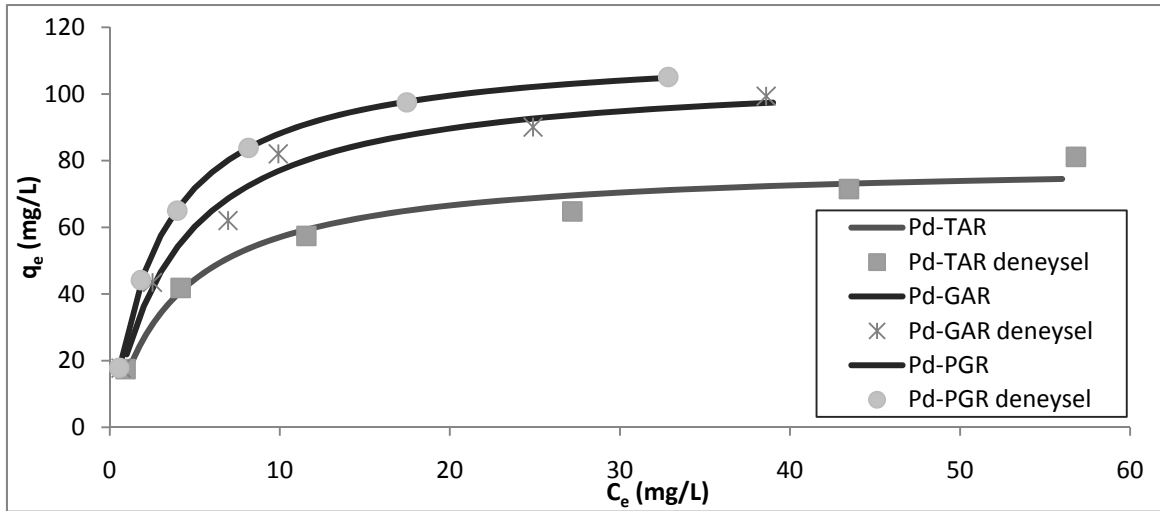
Tablo 7.6. Pd (II) - TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Redlich-Peterson izoterm sabitleri

Adsorpsiyon sistemi	K (L/g)	a (L/mg)	β	S.S.
Pd (II) – TAR	34,49	0,747	0,861	0,051
Pd (II) – GAR	32,24	0,37	0,9425	0,057
Pd (II) – PGR	39,32	0,354	0,992	0,006

Tablo 2.1 deki doğrusal denklemlerinden ve bilgisayar ortamında Excel solver eklentisi ile doğrusal olmayan (nonlinear) regresyon (bağlanım) yöntemi kullanılarak hesaplanan Langmuir izoterm sabitleri Tablo 7.2 de gösterilmiştir. Langmuir'un 1918 yılında önerdiği[10] lineer izoterm eşitliğinin hata duyarlılığı düşük olduğundan güvenilirliği düşüktür. Langmuir adsorpsiyon izotermine doğrusal formlarının 5 adet olduğu Bölüm 2.1.1 de belirtilmişti. Bunlar arasında deneysel hatalara karşı en hassas olanının Lineweaver-Burk lineer Langmuir izotermi olduğu bütün adsorpsiyon sistemleri için yapılan hesaplamalarda regresyon katsayısı (r²) ve standart sapma (S.S.) değerinden açıkça görülmektedir. Bu sebeple doğrusal hesaplamalarda Lineweaver-Burk lineer Langmuir izotermi tercih edilmiştir.



Şekil 7.1. Pd (II) - TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Lineweaver-Burk Langmuir izotermi

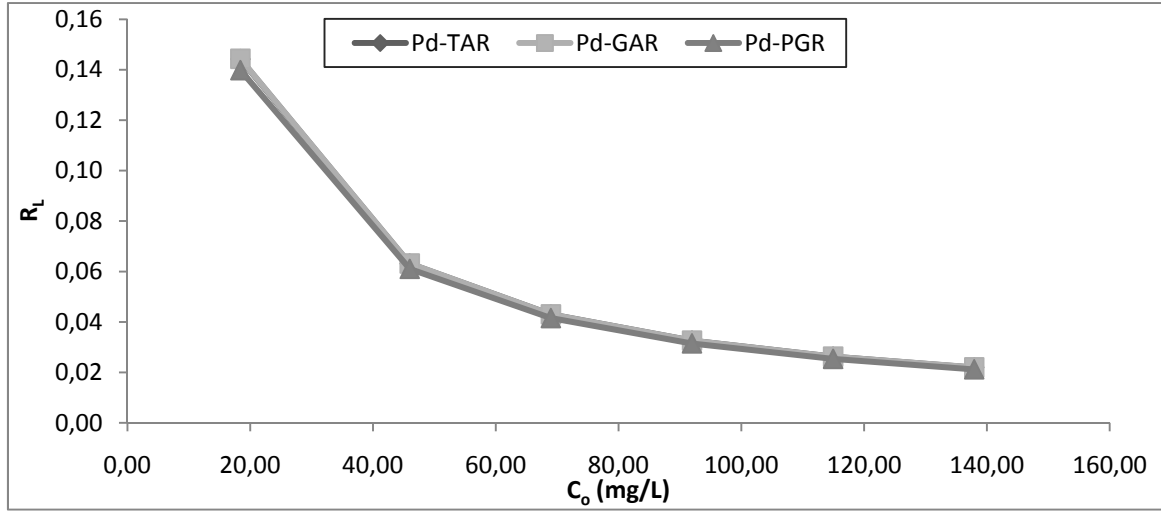


Şekil 7.2. Pd (II) - TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için nonlineer Langmuir izotermi

Pd (II) - TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Langmuir izotermi, nonlineer regrasyon yöntemiyle uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 7.2'de verilmiştir. Nonlineer regrasyon yönteminden elde edilen izoterm sabitleri Tablo 7.2'de verilmiştir.

Şekil 7.1, 7.2 ve 7.3 ile Tablo 7.2 – 7.6 incelendiğinde, Pd (II) - TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemlerinin hepsine en iyi uyum sağlayan izoterm eşitliğinin Langmuir izotermi olduğu görülmektedir. Langmuir izotermi adsorban

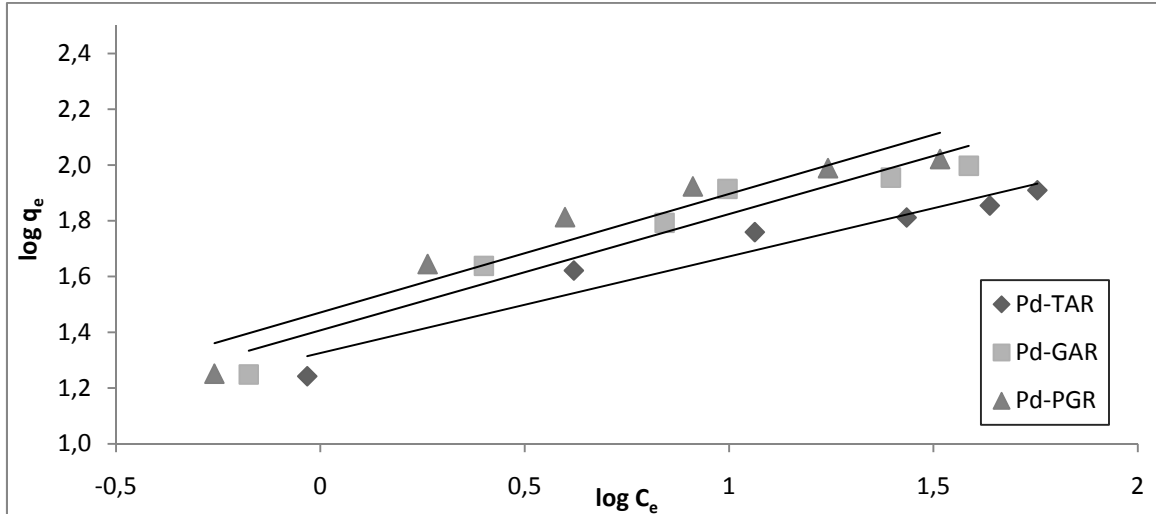
yüzeyinin homojen ve adsorplanan türlerin yüzeyde bağlandığı (tutulduğu) aktif bölgelerin özdeş olduğunu öngörmektedir. Bulunan sonuçlara göre bütün reçine türlerinde metallerin tutunduğu reçine yüzeylerindeki fonksiyonel grupların nisbeten homojen dağıldığı söylenebilir.



Şekil 7.3. Pd (II) - TAR, Pd (II) - GAR ve Pd (II) - PGR adsorpsiyon sistemleri için Langmuir izotermi R_L değişimleri

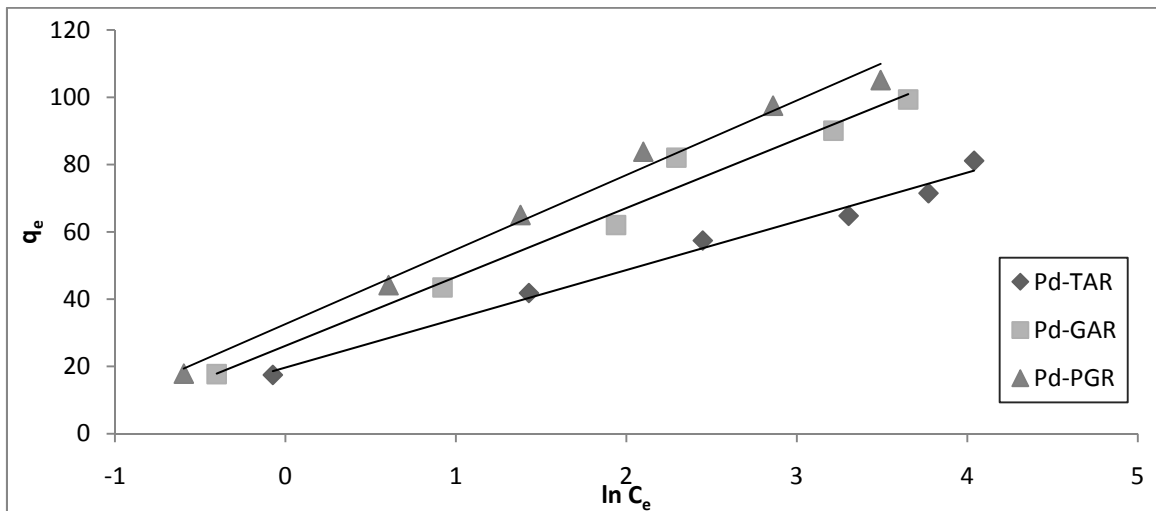
Langmuir izoterminde adsorpsiyonun biçimini veren R_L , $R_L > 1$ olursa sistem adsorpsiyona elverişsiz; $R_L = 1$ olursa izoterm doğrusal (birinci dereceden); $0 < R_L < 1$ olursa adsorpsiyon kendiliğinden; $R_L = 0$ olursa adsorpsiyon geri dönüşümsüz biçimdedir [25, 26, 27]. R_L dağılma faktörünün başlangıç Pd (II) konsantrasyonu ile değişimini gösteren grafik Şekil 7.3'de gösterilmiş ve R_L 'nin değerleri Tablo 7.1'de verilmiştir. Tablo 7.1 ve Şekil 7.3 incelendiğinde bütün adsorpsiyon sistemleri için R_L 'nin, $0 < R_L < 1$ olduğu görülmektedir. Bu sonuç Pd (II)'nin bütün reçinelerdeki adsorpsiyonun istemli ve kendiliğinden olduğunu göstermektedir [133; 134].

Şekil 7.4 ve Tablo 7.2 - 7.6 incelendiğinde Freundlich izotermine, incelenen izotermeler arasında deneysel verilere sadece Dubinin - Radushkevich izoterminden daha iyi uyduğu ve diğer izotermelere göre uyumunun iyi olmadığı görülmektedir. Bu nedenle Freundlich izotermi çalışılan adsorpsiyon sistemlerini temsil etmediği söylenebilir.



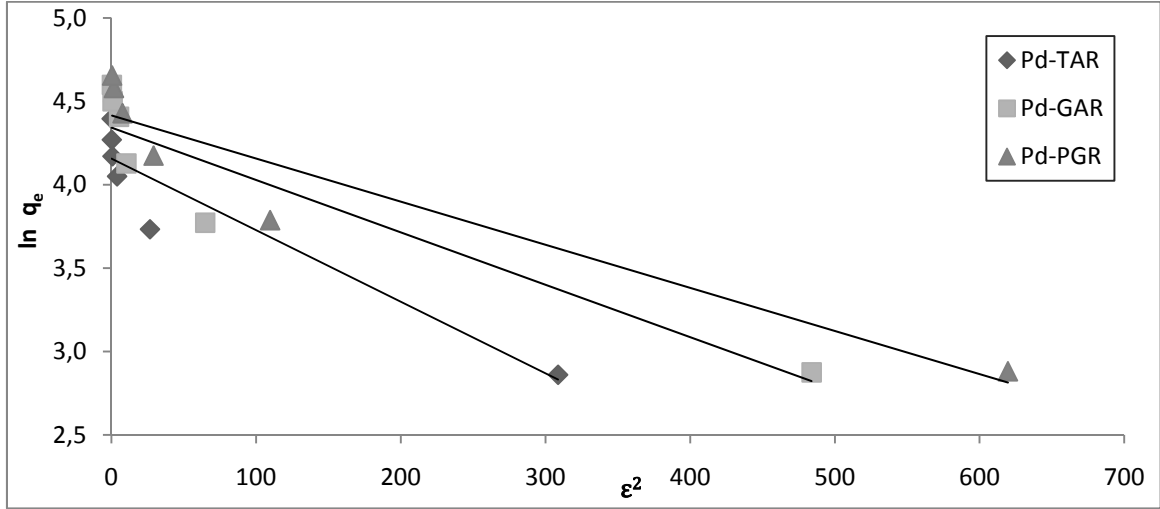
Şekil 7.4. Pd (II) - TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Freundlich izotermi

Şekil 7.5 ve 7.8 – 7.10 ile Tablo 7.2 – 7.6'dan görüleceği gibi Temkin izotermi incelenen izoterm eşitlikleri içerisinde Langmuir ve Redlich-Peterson izoterminden sonra deneysel verilere iyi uyum sağlayan izoterm olmuştur. Temkin izotermi de adsorban yüzeylerini heterojen kabul eder ve aynı zamanda adsorpsiyon prosesi devam ettikçe adsorban üzerindeki adsorbat-adsorbat etkileşimlerinin artmasından dolayı adsorpsiyonun yavaşladığını kabul etmektedir.



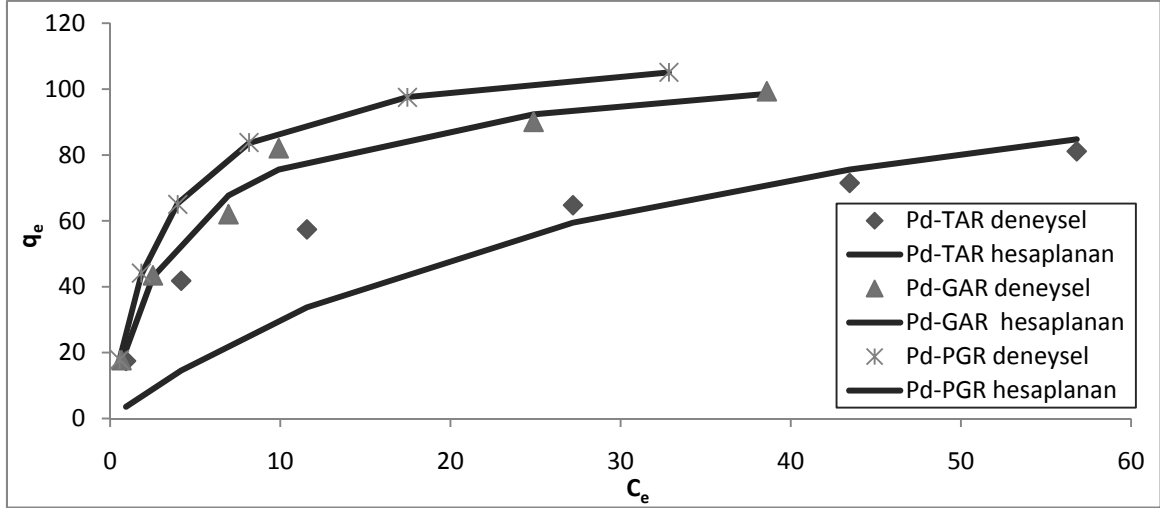
Şekil 7.5. Pd (II) - TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Temkin izotermi

Şekil 7.6 ve 7.8 – 7.10 ile Tablo 7.2 – 7.6'dan görüleceği gibi Dubinin-Raduskevich izotermi, incelenen adsorpsiyon sistemlerine en az uyum sağlayan izoterm eşitliği olmuştur. İncelenen adsorpsiyon sistemleri bu izoterm ile ifade edilmez denilebilir.



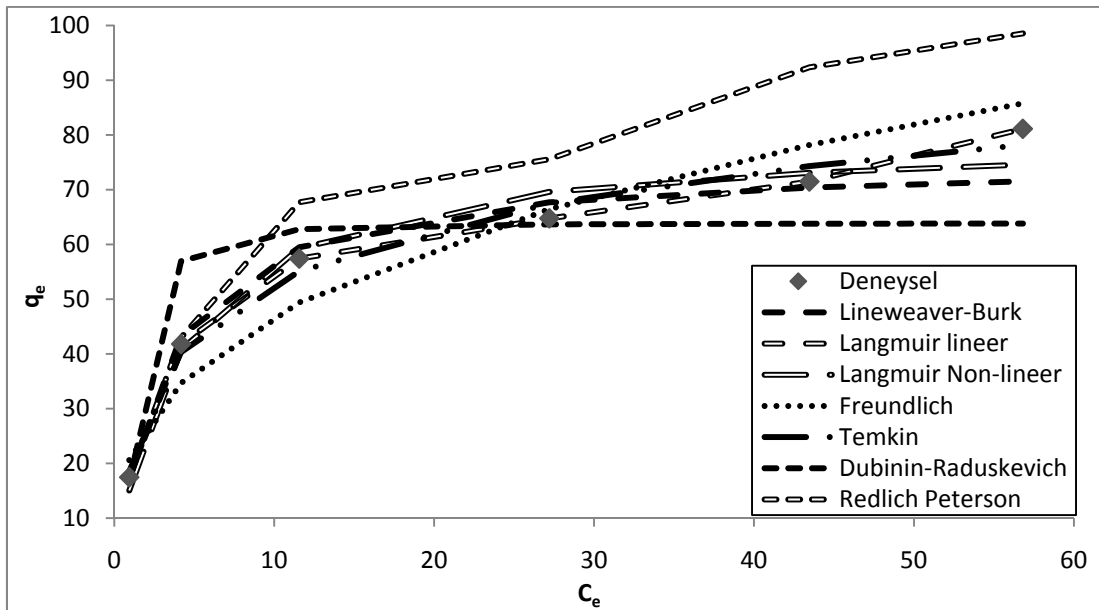
Şekil 7.6. Pd (II) - TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Dubinin-Raduskevich izotermi

Şekil 7.7 – 7.10 ve Tablo 7.2 – 7.6 incelendiğinde Redlich-Peterson izotermi bütün adsorpsiyon sistemlerine Langmuir izoterminden sonra en iyi uyum gösteren izoterm olmuştur. Redlich-Peterson izotermine yer alan β sabitinin değerlerinin 1'e yaklaşması bu izotermi Langmuir izotermine daha çok uyum sağladığı anlamına geldiğinden deneysel verilere iyi uyum sağlamıştır.

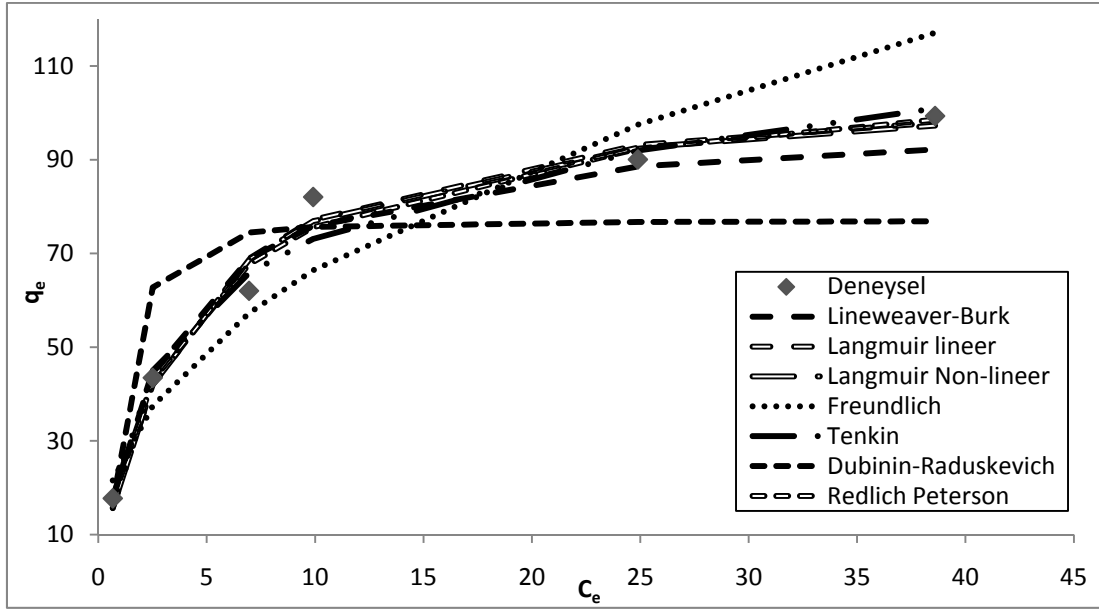


Şekil 7.7. Pd (II) - TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için nonlineer Redlich-Peterson izotermi

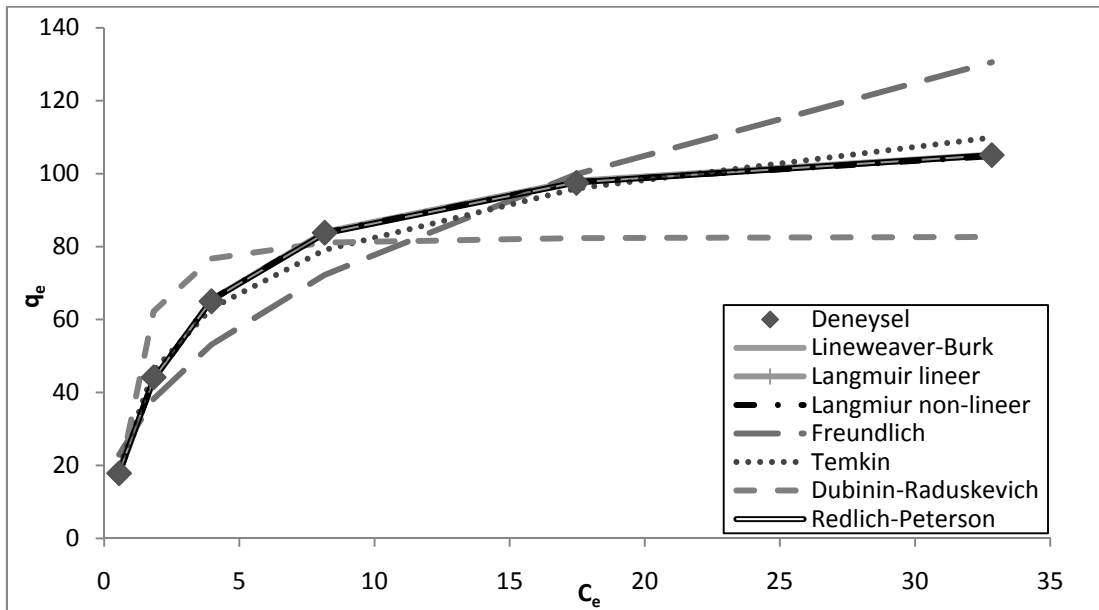
Lineer ve nonlineer regrasyon yöntemiyle elde edilen ve Tablo 7.2 – 7.6’da verilen izoterm sabitleri kullanılarak, seçilen izoterm eşitliklerinden teorik izoterm değerleri hesaplanmıştır. Pd (II) - TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için hesaplanan teorik izoterm ile deneysel izoterm Şekil 7.8 – 7.10’da karşılaştırılmıştır.



Şekil 7.8. Pd (II) – TAR adsorpsiyon sistemi için izoterm eşitliklerinden hesaplanan teorik izoterm ile deneysel izoterm karşılaştırılması



Şekil 7.9. Pd (II) – GAR adsorpsiyon sistemi için izoterm eşitliklerinden hesaplanan teorik izotermeler ile deneysel izotermi karşılaştırılması



Şekil 7.10. Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemi için izoterm eşitliklerinden hesaplanan teorik izotermeler ile deneysel izotermi karşılaştırılması

Şekil 7.8 – 7.10'dan görüleceği gibi tüm adsorpsiyon sistemlerinden deneysel verilere özellikle düşük konsantrasyonlarda Temkin ve Freundlich izotermeleri uyum göstermektedir. Bu iki izoterm enerji bakımından heterojen yüzeyler için önerilmiştir. Temkin izotermi, adsorpsiyon izotermelerindeki, adsorplanan madde ile adsorban arasındaki dolaylı etkileşimi dikkate alan bir izotermdir [13]. Yüzeydeki

kaplanma arttıkça bağlanma enerjisinin düşeceğini varsaydığından, enerji bakımından meydana gelen bu heterojenlik deneysel verilere her konsantrasyonda uyum göstermesine sebep olmuştur. Freundlich izotermi, adsorbanların yüzeyindeki enerji bakımından en aktif olan bölgelerden en düşük bölgeler doğru adsorpsiyonun gerçekleştiğini varsaymaktadır[135]. Bu sebeple düşük konsantrasyonlarda deneysel verilere uyum sağlayan Ferundlich izotermine karşın Temkin izotermi her konsantrasyonda nispeten daha uyumludur. Ayrıca Redlich – Peterson izoterminin TAR, GAR ve PGR ile Pd (II) adsorpsiyonu deneylerindeki β parametreleri sırasıyla 0,861, 0,942 ve 0,992 dir. Bu değerlerin 1 sayısal değerine yakın olmaları izotermin Langmuir karakterini kuvvetlendiren göstergelerdendir [17, 27, 32, 33]. Redlich – Peterson izotermi her konsantrasyonda deneysel sonuçlara yüksek uyum göstermektedir. Kullanılan izotermler içinde Dubinin – Raduskevich izotermi tüm adsorpsiyon sistemlerinde deneysel verilere en kötü uyum göstermektedir. Eşitlik (2.4) kullanılarak her bir reçine için Pd (II) adsorpsiyonuna E bağlanma enerjisi hesaplanmış ve sonuçlar sırasıyla 10,80, 12,62 ve 13,91 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu değerler $8 < E < 16 \text{ kJ/mol}$ şartına uyduğundan, adsorpsiyon başlangıçta iyon değişimi ile meydana gelmiştir [8]. Tüm reçinelerin Pd (II) adsorpsiyonu sırasında benzen halkasına bağlı fenolik – OH bölgelerinde iyon değiştirme yoluyla bağlandığı ve daha sonra Pd (II), Pd⁰ a indirgenirken reçinelerdeki enol yapıları da kinon yapılarına yükseltgendiği söylenebilir. Langmuir teorisinin varsayımlarından birisi olan reçinelerin belirli bölgelerine bağlanma olduğudur. Diğer bir varsayım da, bağlanmanın olduğu her noktanın enerji bakımından eşdeğer olduğu fikridir[31]. Deneysel verilerin bu izoterme uyması ile bu görüşü güçlendirmektedir.

Tek tabaka doygunluk kapasitesi olarak tanımlanan bir Langmuir değişkeni olan Q_0 değerleri TAR, GAR ve PGR üzerindeki Pd (II) adsorpsiyonu için sırasıyla, 75,43, 99,62 ve 114,8 mg/g olarak belirlenmiştir. Şekil 6.7 – 6.9'daki SEM fotoğraflarından görüleceği gibi reçinelerin tanecik boylarının μm 'den nm'ye azalması, reçinelerin adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı açıkça görülmektedir.

7.2. Rh (III) 'un TAR, GAR ve PGR Adsorpsiyonu için İzoterm Hesaplamaları

Rh (III)'un TAR, GAR ve PGR reçineleri ile adsorpsiyonu için elde edilen deneysel izoterm verileri Tablo 7.7 'de verilmiştir. Bu izoterm verilerine Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Raduskevich ve Redlich Peterson eşitlikleri uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Langmuir izotermi için Şekil 7.11 ve 7.12'de, Freundlich izotermi için Şekil 7.14'de, Temkin izotermi için Şekil 7.15'de, Dubinin-Raduskevich izotermi için Şekil 7.16'da ve Redlich-Peterson izotermi için de Şekil 7.17'de verilmiştir. Lineer ve nonlinear izoterm şekillerinden hesaplanan izoterm sabitleri ise her bir izoterm için sırasıyla Tablo 7.8 – 7.12'de verilmiştir.

Tablo 7.7. Rh (III) - TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için deneysel izoterm verileri

Rh (III) - TAR	C_0 (mg/L)	16,54	28,04	58,36	63,5	88,8
	C_e (mg/L)	15,08	25,58	53,54	58,06	80,72
	q_e (mg/g)	1,461	2,464	4,820	5,440	8,080
Rh (III) - GAR	C_0 (mg/L)	17,18	33,62	41,43	63,50	88,50
	C_e (mg/L)	15,38	30,17	37,22	57,20	80,14
	q_e (mg/g)	1,800	3,450	4,210	6,300	8,360
Rh (III) - PGR	C_0 (mg/L)	18,76	31,76	64,51	74,40	94,25
	C_e (mg/L)	17,67	29,91	60,91	70,31	89,11
	q_e (mg/g)	1,092	1,850	3,600	4,090	5,140

Tablo 7.8. Rh (III) - TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Langmuir izoterm sabitleri

Adsorpsiyon sistemi	İzoterm türü	K_L (L/g)	a_L (L/mg)	Q_0 (mg/g)	R_L	r^2	S.S.
Rh (III) - TAR	Lineweaver-Burk Langmuir	0,0985	0,0010	97,51	0,918-0,984	0,9999	0,0134
	Langmuir'un doğrusal	0,0987	0,0011	91,82	0,913-0,983	0,8050	0,0133
	Langmuir Doğrusal olmayan bağlanım	0,0984	0,0010	96,69	0,917-0,983	0,9989	0,0134
Rh (III) - GAR	Lineweaver-Burk Langmuir	0,1202	0,0017	69,43	0,867-0,971	0,99997	0,007
	Langmuir'un doğrusal	0,1210	0,0019	63,63	0,856-0,968	0,98055	0,006
	Langmuir Doğrusal olmayan bağlanım	0,1223	0,0021	58,11	0,843-0,965	0,99784	0,008
Rh (III) - PGR	Lineweaver-Burk Langmuir	0,0632	0,0011	59,01	0,908-0,980	0,99987	0,0076
	Langmuir'un doğrusal	0,0634	0,0012	53,93	0,900-0,978	0,9570	0,0069
	Langmuir Doğrusal olmayan bağlanım	0,0627	0,0010	64,65	0,916-0,982	0,99966	0,003

Tablo 7.9. Rh (III) - TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Freundlich izoterm sabitleri

Adsorpsiyon sistemi	K_f (L/g)	n	r^2	S.S.
Rh (III) – TAR	9,230	1,040	0,9995	0,015
Rh (III) – GAR	7,053	1,070	0,9994	0,015
Rh (III) – PGR	13,97	1,050	0,9998	0,0099

Tablo 7.10. Rh (III) - TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Temkin izoterm sabitleri

Adsorpsiyon sistemi	A (L/g)	B	r^2	S.S.
Rh (III) – TAR	0,090	3,404	0,9600	0,171
Rh (III) – GAR	0,089	3,952	0,9554	0,1822
Rh (III) – PGR	0,080	2,432	0,9687	0,1464

Tablo 7.11. Rh (III) - TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Dubinin-Raduskevich izoterm sabitleri

Adsorpsiyon sistemi	β (mmol/j) ²	q_m (mmol/g)	E (kJ/mol)	r^2	S.S.
Rh (III) – TAR	0,639	5,962	0,885	0,8820	0,242
Rh (III) – GAR	0,600	6,519	0,913	0,8471	0,2343
Rh (III) – PGR	0,848	4,337	0,768	0,8940	0,2244

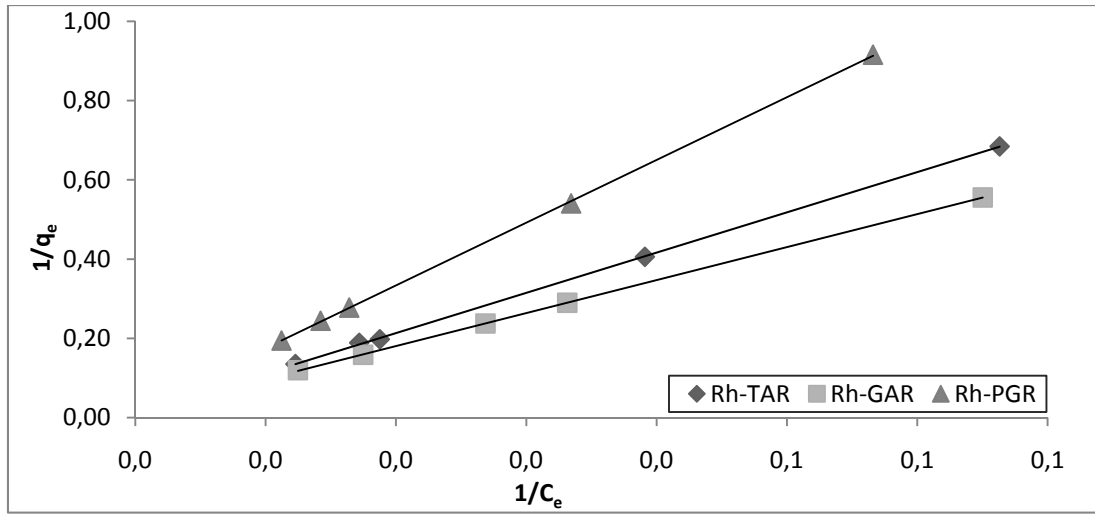
Tablo 7.12. Rh (III) - TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Redlich-Peterson izoterm sabitleri

Adsorpsiyon sistemi	K (L/g)	a (L/mg)	β	S.S.	r^2
Rh (III) – TAR	0,0779	0,0031	0,9942	0,037	0,9909
Rh (III) – GAR	0,120	0,002	1,0000	0,007	0,9978
Rh (III) – PGR	0,0631	0,0011	1,0000	0,9997	0,0075

Langmuir izotermi deneysel verilere lineer ve nonlineer regrasyon yöntemleri ile uygulanmış ve sonuçlar Şekil 7.11 ve 7.12’de gösterilmiştir. Lineer ve nonlineer regrasyondan elde edilen izoterm sabitleri, regrasyon katsayıları ve standart sapma değerleri Tablo 7.8’de verilmiştir. Lineer ve nonlineer regrasyon yöntemleri ile elde edilen ve Tablo 7.8 – 7.12’de verilen izoterm sabitleri kullanılarak, Rh (III) - TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemlerinde her bir izoterm eşitliği için hesaplanan teorik izotermiler ile deneysel izotermiler Şekil 7.18 – 7.20’de karşılaştırılmıştır.

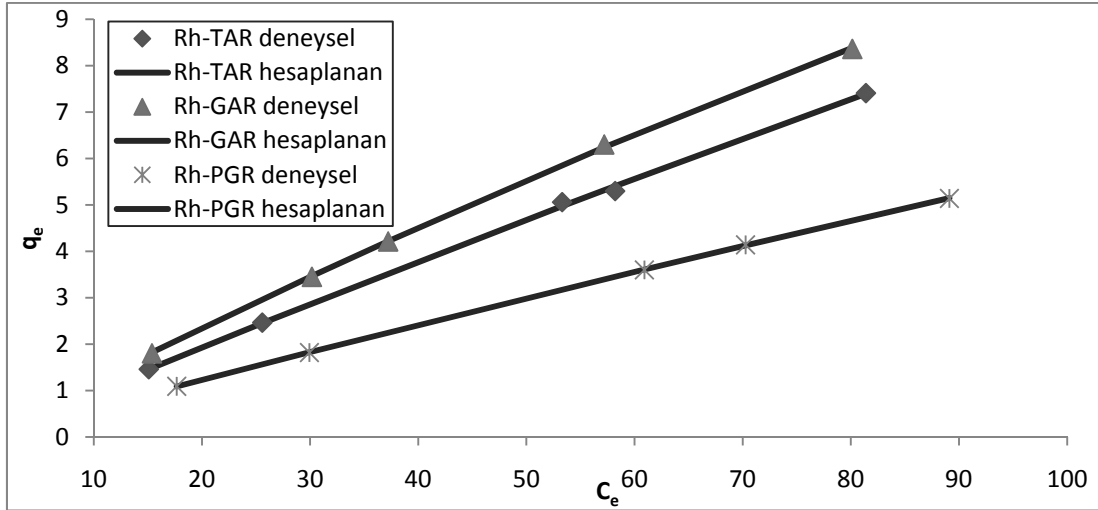
Şekil 7.11, 7.12 ve 7.18 – 7.20 ile Tablo 7.8 – 7.12 incelendiğinde, araştırılan adsorpsiyon sistemlerinin hepsine en iyi uyum gösteren Langmuir izotermi olmuştur. Bu durum, fonksiyonel grupların ve rodyumun tutunduğu aktif bölgelerin adsorpsiyon yapılan reçineler üzerinde homojen olarak dağılmış olması ile açıklanabilir.

Rh (III) - TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Langmuir sabitleri ile farklı başlangıç konsantrasyonları için R_L değerleri hesaplanmış ve Tablo 7.8’de verilmiştir. Ayrıca R_L dağılma faktörünün başlangıç Rh (III) konsantrasyonu ile değişimi Şekil 7.13 de gösterilmiştir. Şekil 7.13 ve Tablo 7.8 incelendiğinde bütün adsorpsiyon sistemleri için R_L , 0 ile 1 arasında değerler almıştır. Bu da incelenen adsorpsiyon sistemlerinin kendiliğinden ve istekli olduğunu göstermektedir.

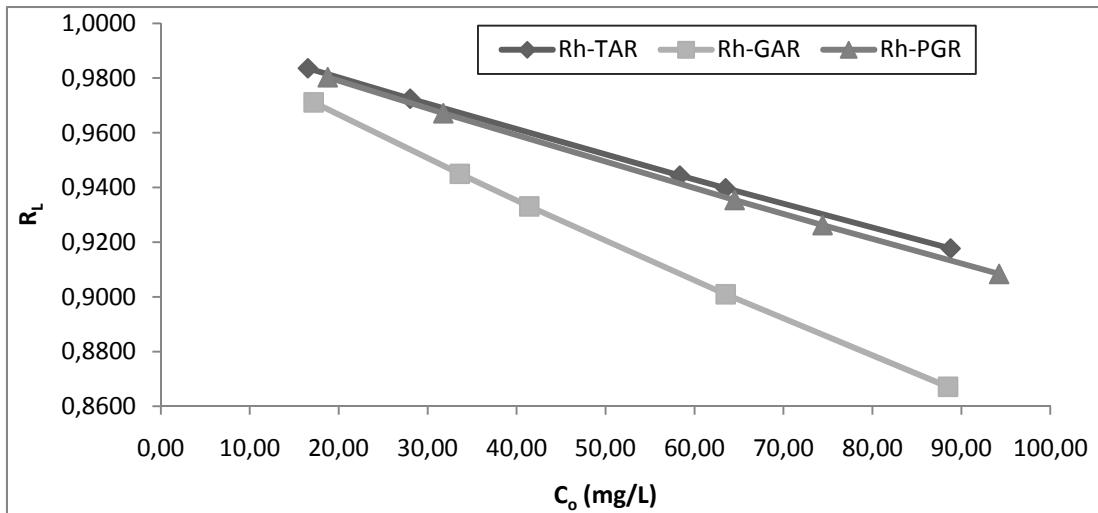


Şekil 7.11. Rh (III) - TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Lineweaver-Burk Langmuir izotermi

Rh (III) - TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Langmuir izotermi, nonlinear regresyon yöntemiyle uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 7.12’de verilmiştir. Nonlinear regresyon yönteminden elde edilen izoterm sabitleri Tablo 7.8’de verilmiştir.



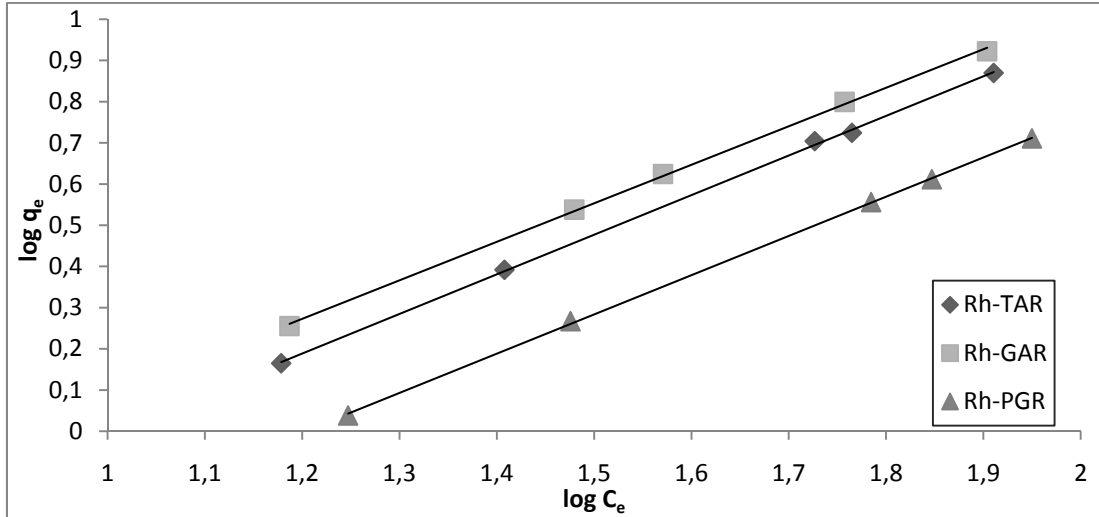
Şekil 7.12. Rh (III) - TAR, Rh (III) - GAR ve Rh (III) - PGR adsorpsiyon sistemleri için nonlineer Langmuir izotermi



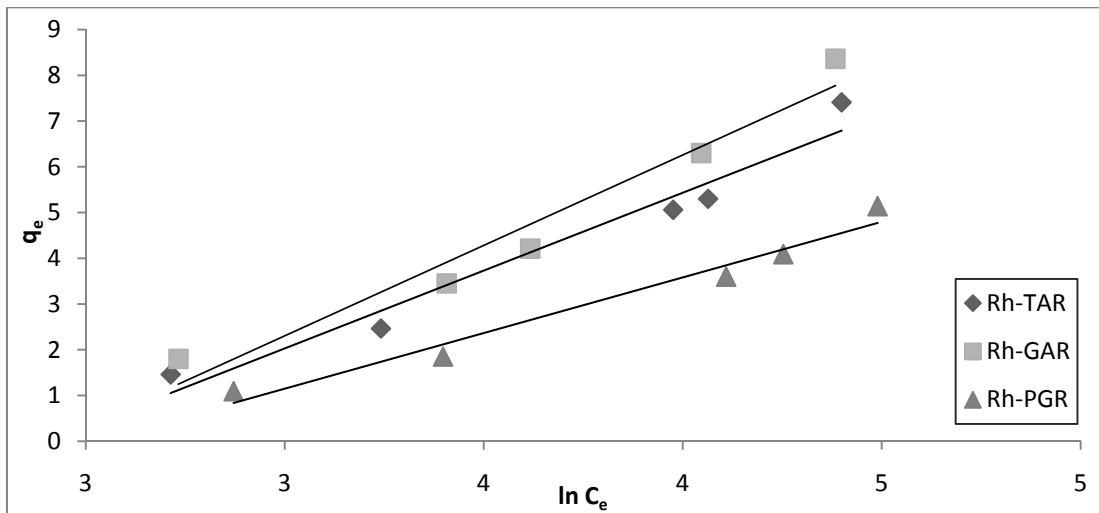
Şekil 7.13. Rh (III) - TAR, Rh (III) - GAR ve Rh (III) - PGR adsorpsiyon sistemleri için Langmuir izotermi R_L değişimleri

Şekil 7.14 ve 7.18 - 7.20 ile Tablo 7.8 - 7.12 incelendiğinde Freundlich izotermi deneysel verilere Langmuir izoterminden sonra en iyi uyum sağlayan ikinci izoterm olmuştur.

Şekil 7.15 ve 7.18 - 7.20 ile Tablo 7.8 - 7.12 incelendiğinde Temkin izotermi deneysel verilere iyi uyum gösteren üçüncü izoterm olmuştur. Temkin izotermi deneysel verilere uyumu Langmuir ve Freundlich izotermi kadar iyi olmamakla birlikte Dubinin-Radushkevich ve Redlich-Peterson izoterminden daha iyidir.



Şekil 7.14. Rh (III) - TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Freundlich izotermi

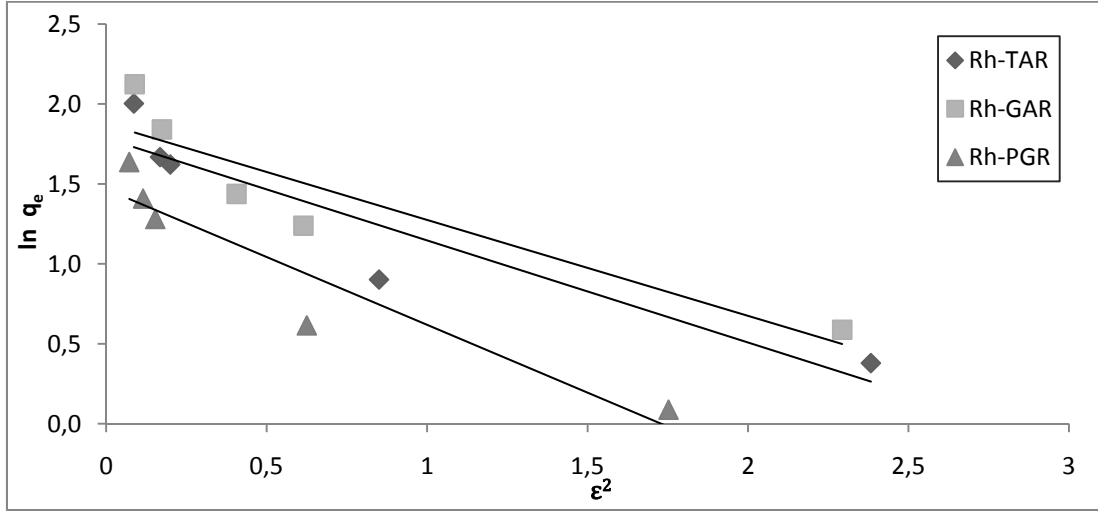


Şekil 7.15. Rh (III) - TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Temkin izotermi

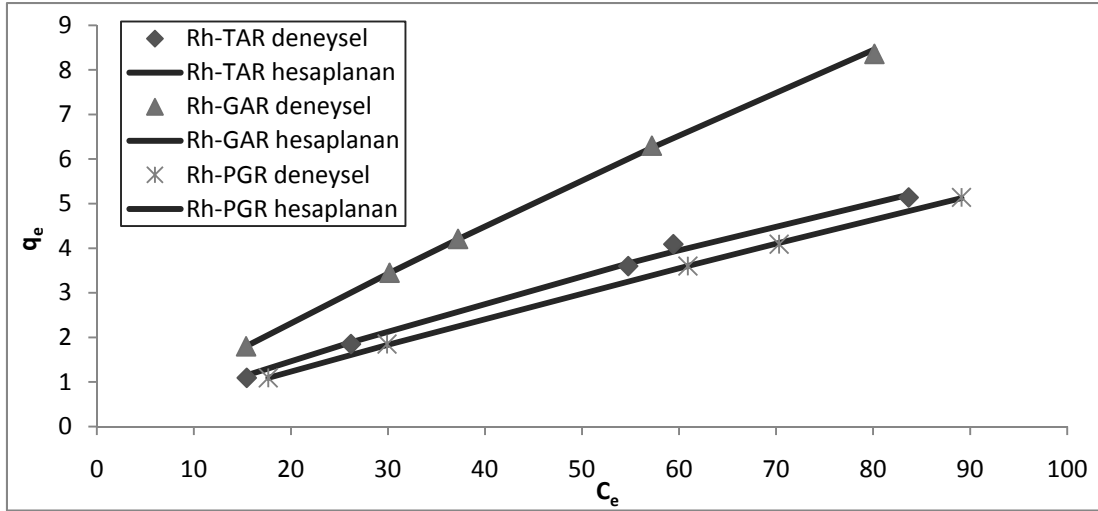
Şekil 7.16 ve 7.18 – 7.20 ile Tablo 7.8 – 7.12’den görülebileceği gibi, Dubinin-Radushkevich izotermi deneysel verilere en az uyum gösteren izoterm olmuştur. Araştırılan adsorpsiyon sistemlerinin Dubinin-Radushkevich izotermi ile ifade edilemeyeceği aşikârdır.

Şekil 7.17 – 7.20 ve Tablo 7.8 – 7.12’den de görüleceği üzere Redlich-Pererson izotermi deneysel verilere Dubinin-Radushkevich izoterminden daha iyi uyum

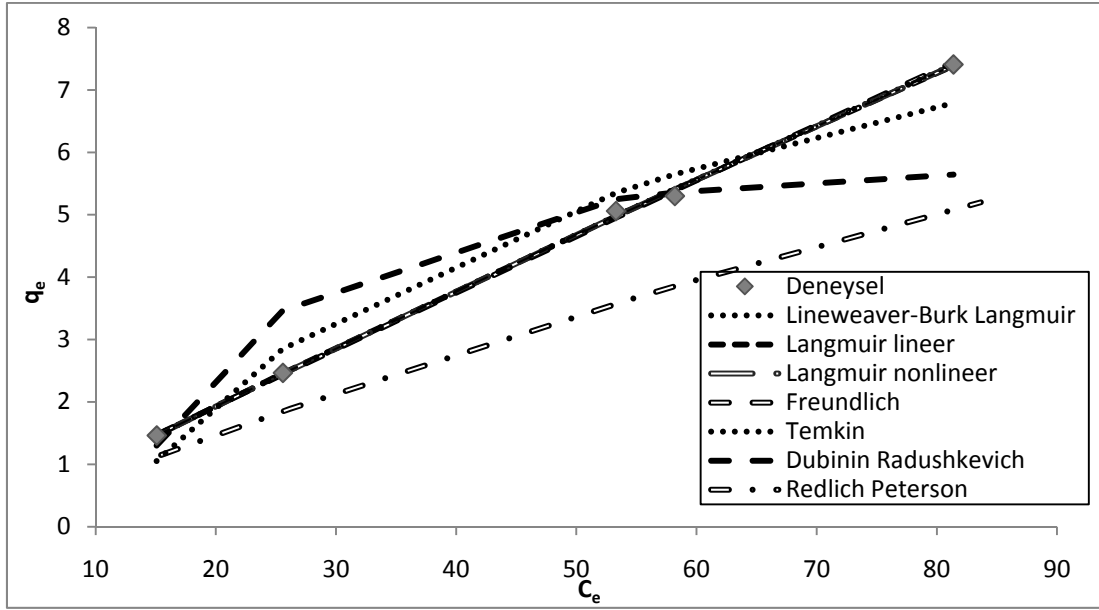
göstermektedir. Ancak, Redlich-Peterson izoterminin korelasyonu incelenen diğer izotermelerden daha kötüdür. Bu nedenle araştırılan adsorpsiyon sistemleri Redlich-Peterson izotermi ile de ifade edilmez.



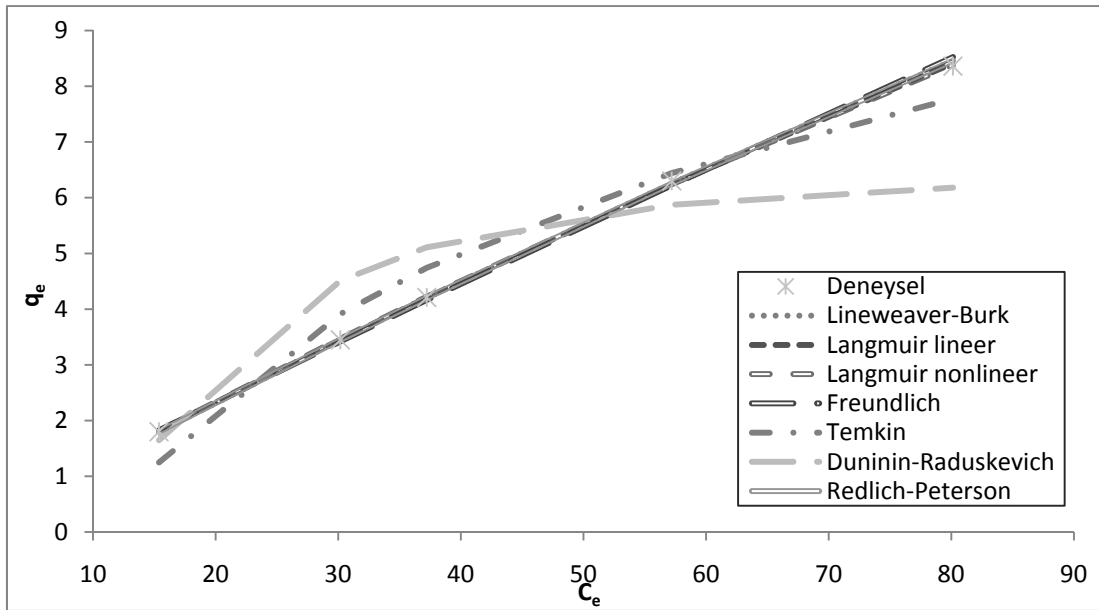
Şekil 7.16. Rh (III) - TAR, Rh (III) - GAR ve Rh (III) - PGR adsorpsiyon sistemleri için Dubinin-Raduskevich izotermi



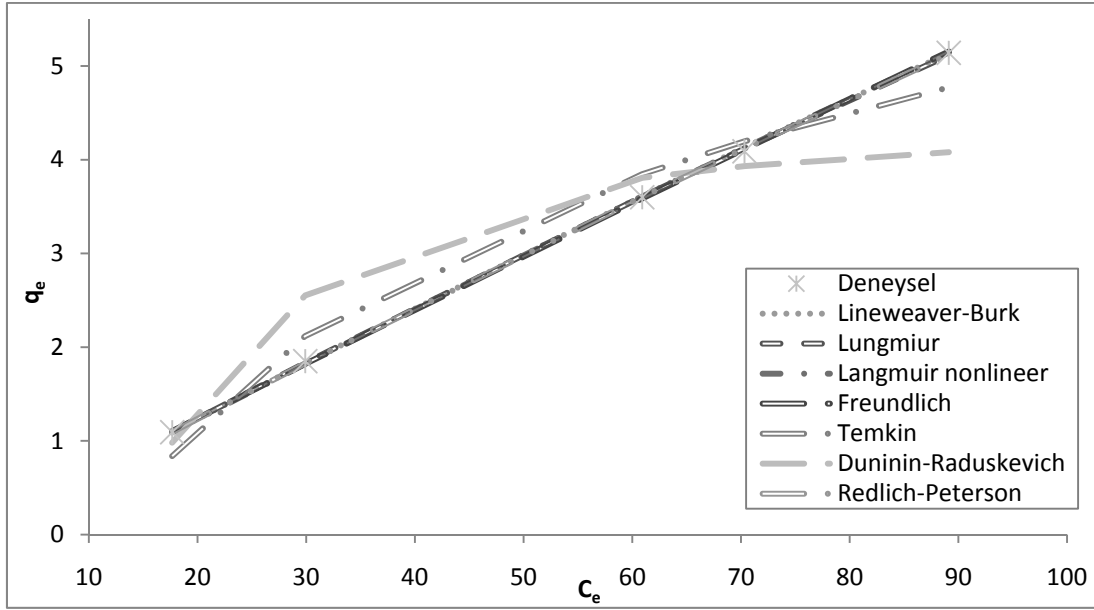
Şekil 7.17. Rh (III) - TAR, Rh (III) - GAR ve Rh (III) - PGR adsorpsiyon sistemleri için Redlich-Peterson izotermi



Şekil 7.18. Rh (III) – TAR adsorpsiyon sistemi için izoterm eşitliklerinden hesaplanan teorik izotermeler ile deneysel izotermin karşılaştırılması



Şekil 7.19. Rh (III) – GAR adsorpsiyon sistemi için izoterm eşitliklerinden hesaplanan teorik izotermeler ile deneysel izotermin karşılaştırılması



Şekil 7.20. Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemi için izoterm eşitliklerinden hesaplanan teorik izoterm ile deneysel izoterm karşılaştırılması

Şekil 7.18 – 7.20’den de görülebileceği gibi, tüm adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi deneysel verilere en çok uyan izoterm olmuştur. Tüm reçinelerin Rh (III) adsorpsiyonu sırasında benzen halkasına bağlı fenolik – OH bölgelerinde fiziksel bağlanma yoluyla bağlandığı söylenebilir. Bu sebeple de adsorpsiyon kapasitesi düşüktür. Langmuir teorisinin varsayımlarından birisi olan reçinelerin belirli bölgelerine bağlanma olduğudur. Diğer bir varsayım da, bağlanmanın olduğu her noktanın enerji bakımından eşdeğer olduğu fikridir[31]. Deneysel verilerin bu izoterm uyması ile bu görüşü güçlendirmektedir. Redlich – Peterson izotermi parametrelerinden β değeri, TAR reçinesinde 0,9942 iken, GAR ve PGR reçinelerinde 1’dir [17, 27]. Bu değer 1 ve 1’e yakın olması deneysel verilerin Langmuir izotermine uyduğunun bir başka göstergesidir[136]. Ayrıca Freundlich izotermi de Rh (III) - TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için uyum gösterdiği görülmektedir.

Yüzeydeki kaplanma arttıkça bağlanma enerjisinin düşeceğini varsaydığından, enerji bakımından meydana gelen bu heterojenlik deneysel verilere her konsantrasyonda uyum göstermesine sebep olmuştur. Freundlich izotermi, adsorbanların yüzeyindeki enerji bakımından en aktif olan bölgelerden en düşük bölgelere doğru adsorpsiyonun

gerçekleştirdiğini varsaymaktadır[135]. Deneysel verilere Freundlich izotermi de yüksek uyum gösterirken, Temkin izotermi de enerji bakımından heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyon için önerilmesine karşın[13] Freundlich izotermine göre, tüm adsorbanlarda Rh (III) adsorpsiyonunda daha az uyum göstermektedir.

Kullanılan izotermiler içinde Dubinin – Raduskevich izotermi tüm adsorpsiyon sistemlerinde deneysel verilere en az uyum göstermektedir. Eşitlik (2.4) kullanılarak her bir reçine için Rh (III) adsorpsiyonu için E bağlanma enerjileri hesaplanmış ve sonuçlar sırasıyla 0,885, 0,913 ve 0,768 kJ/mol bulunmuştur. Bu değerler 8 kJ/mol değerinden düşük olduklarından, adsorpsiyonda fiziksel kuvvetler etkili olmuştur denilebilir [10].

Langmuir adsorpsiyon izoterminden tek tabaka doygunluk kapasitesi Q_0 değerleri TAR, GAR ve PGR üzerindeki Rh (III) adsorpsiyonu için sırasıyla, 97,51, 69,4 ve 59,01 mg/g olarak belirlenmiştir.

BÖLÜM 8. ADSORPSİYON KİNETİĞİ

Adsorpsiyon mekanizmasını belirleyebilmek için hız verilerine uygun kinetik bir modele ihtiyaç vardır. Homojen yüzey difüzyon modeli, pore difüzyonu modeli ve diğer heterojen difüzyon modeli gibi birçok model kesikli sistemlerdeki adsorplanan metallerin adsorplanan reçine katı yüzeylerine geçişi açıklayabilmek için yaygın olarak kullanılmıştır. Her bir kinetik veya kütle transferi teorisi genel geçer olarak kullanılabilir. Sistem tasarımı açısından bakıldığında, uygun bir kinetik veri analizi, başarılı bir pratik uygulama imkânı sunar [137].

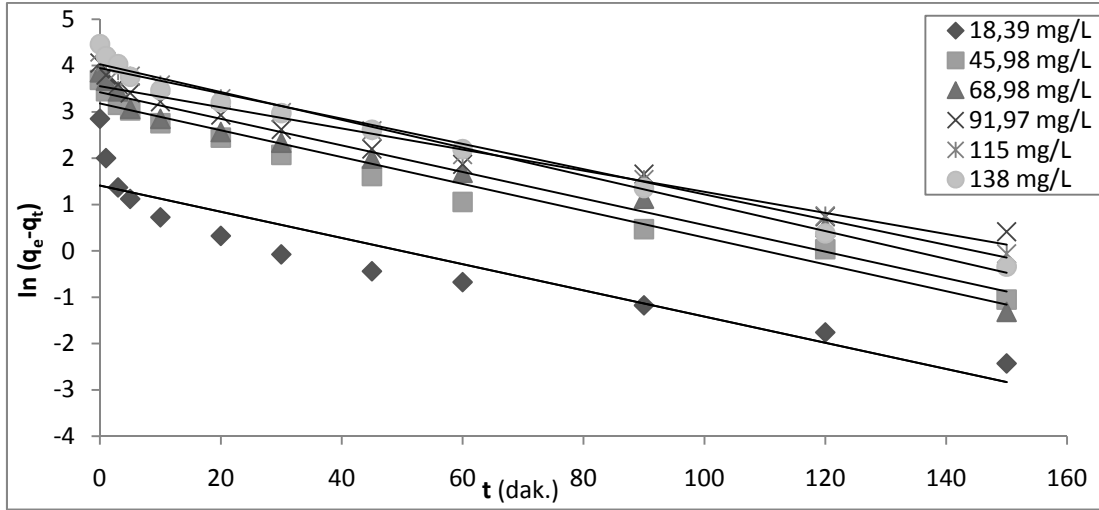
Literatürde Pd (II) ve Rh (III) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği ile ilgili yapılan bazı çalışmalar genellikle bir kinetik modeli hesaplaması yapılmış, sistemin hangi kinetik eşitliğine daha iyi uyum gösterdiği noktasında analizler yapılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları şunlardır. Shen ve arkadaşları tarafından otomotiv katalitik konvertörlerinden elde edilen Pd (II) nin klorlu çözeltiden iyon değiştirici reçine üzerine adsorpsiyon kinetiği incelenmiş ve psödo birinci mertebeden kinetik eşitliğe uyduğu ifade edilmiştir[138]. Sánchez ve arkadaşlarının fosfin-sülfid türü fonksiyonel grup içeren reçinelerde yaptıkları çalışmada da sistemin kinetiğinin psödo birinci mertebeden kinetik eşitliğe uyduğunu belirtmişlerdir[111]. Wang ve arkadaşları kalojen lifine bağlanmış Bayberry tanini üzerinde Pd (II) adsorpsiyon kinetiğinin psödo ikinci mertebeden kinetik eşitliğine uyum gösterdiğini belirtmiştir[105]. Goto ve arkadaşları aktif karbon yumakları üzerinde yaptıkları Pd (II) ve Rh (III) adsorpsiyonun kinetiğinin psödo birinci mertebeden olduğunu belirtmişlerdir[102]. Turner ve arkadaşları nehir suyundaki Pd (II) ve Rh (III) iyonlarının amonyum asetat ile ekstraksiyon kinetiğinin psödo birinci dereceden eşitliğe uyum gösterdiğini vurgulamışlardır[110].

Kinetik değerlendirmeler yapılırken, Bölüm 6.3.8'de Pd (II) ve Rh (III) un başlangıç konsantrasyonlarının adsorpsiyona etkisi için elde edilen ve sonuçları

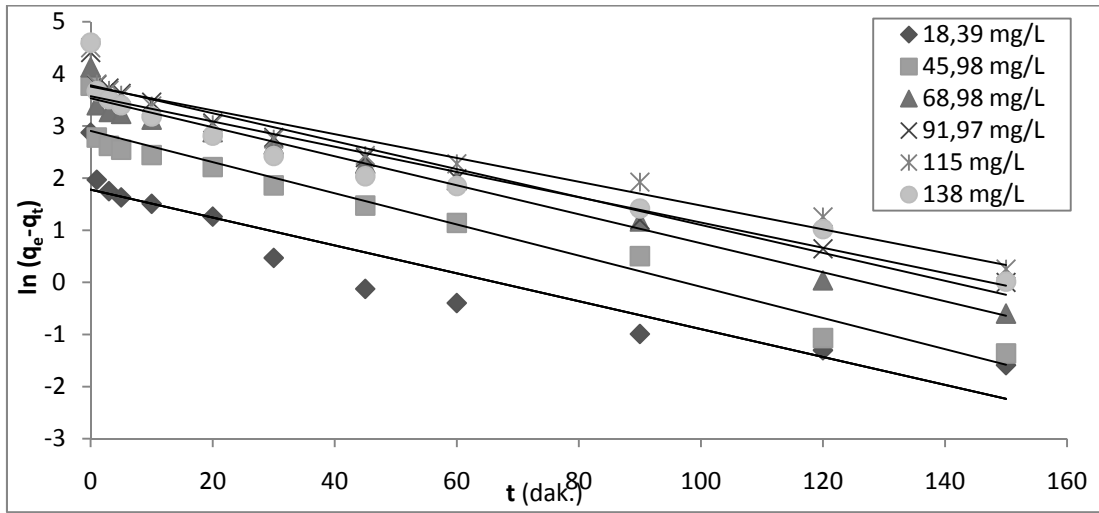
Tablo 6.17 – 6.22 ile Şekil 6.28 – 6.33 de verilen deneysel veriler kullanılmıştır. Kinetik değerlendirmeler için çok yaygın olarak kullanılan psödo birinci mertebe, psödo ikinci mertebe eşitlikleri, Elovich eşitliği ve partikül içi difüzyon eşitliği olmak üzere dört farklı eşitlik kullanılmıştır. Bu eşitlikler ve lineer hale getirilmiş denklemleri Tablo 2.2 de verilmiştir. Kinetik eşitliklerin lineer denklemleri deneysel verilere uygulanmış ve elde edilen doğruların eğim ve kesim noktalarından her bir eşitlik için kinetik parametreler elde edilmiştir.

8.1. Pd (II) – TAR, Pd (II) – GAR, Pd (II) – PGR Sistemlerinin Adsorpsiyon Kinetiği

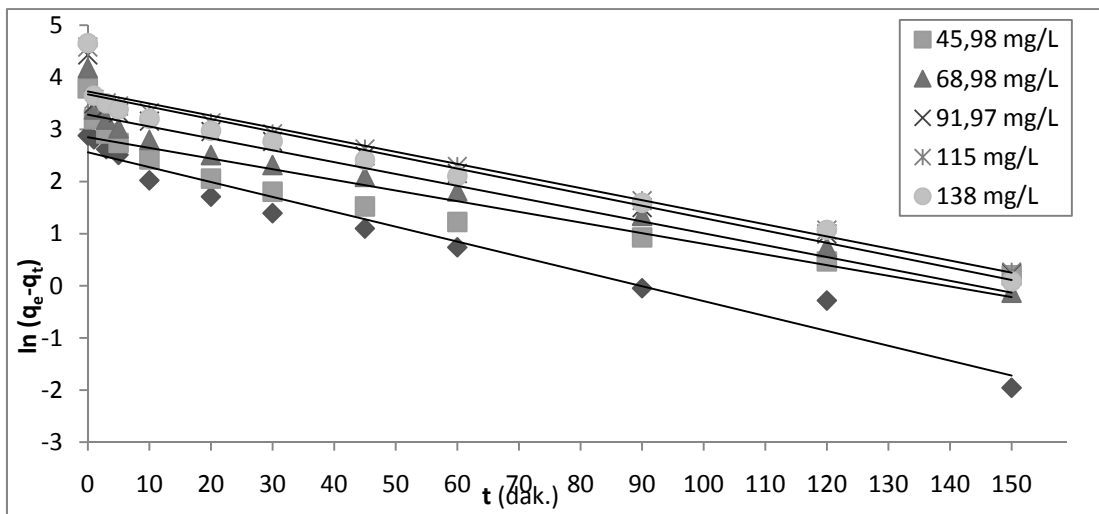
Pd (II) – TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için psödo birinci mertebe eşitlik, psödo ikinci mertebe eşitlik, Elovich eşitliği ve partikül içi difüzyon eşitliğine ait grafikler sırasıyla Şekil 8.1 – 8.4 de, bu eşitliklere ait sabitlerin değerleri, regrasyon katsayıları ve standart sapmalar da sırasıyla Tablo 8.1 – 8.4 de verilmiştir.



(a)

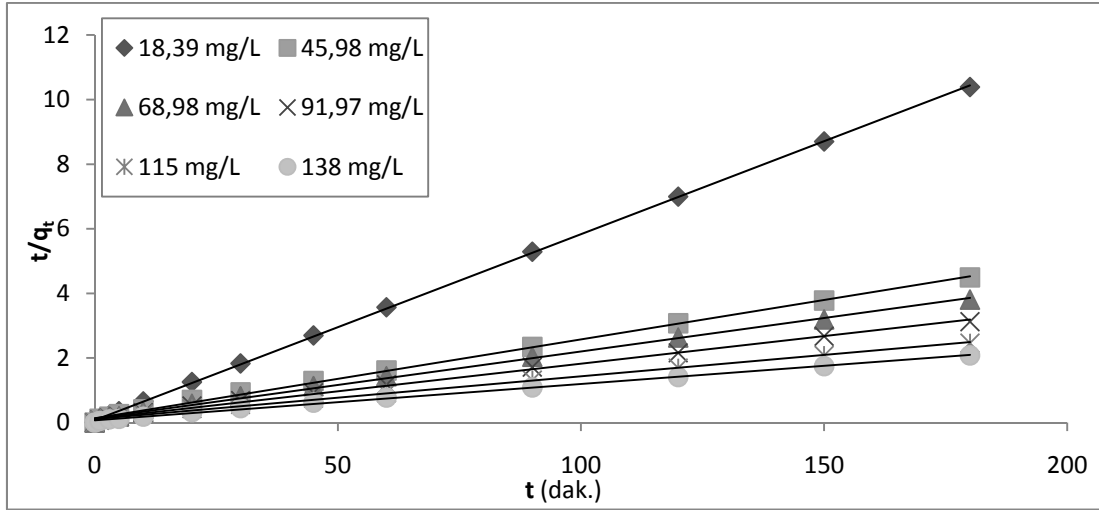


(b)

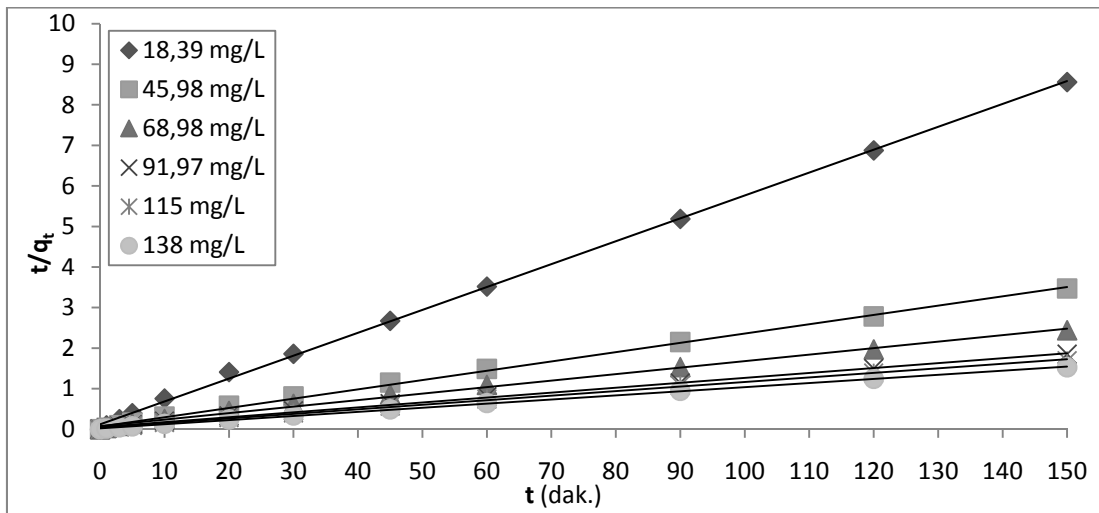


(c)

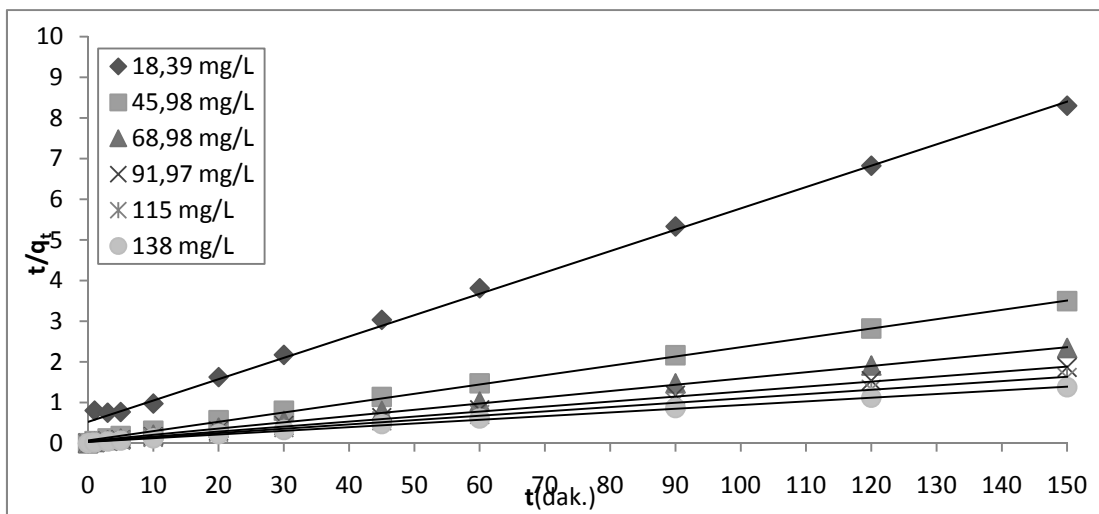
Şekil 8.1. (a) Pd (II) – TAR, (b) Pd (II) – GAR ve (c) Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için psödo birinci mertebe kinetik eşitlikleri (20°C , $\text{pH}_{\text{TAR}}=3$, $\text{pH}_{\text{GAR}}=4,5$, $\text{pH}_{\text{PGR}}=4$, $\text{pCl}_{\text{TAR}}=2$, $\text{pCl}_{\text{GAR,PGR}}=3$, $V=1000$ mL)



(a)

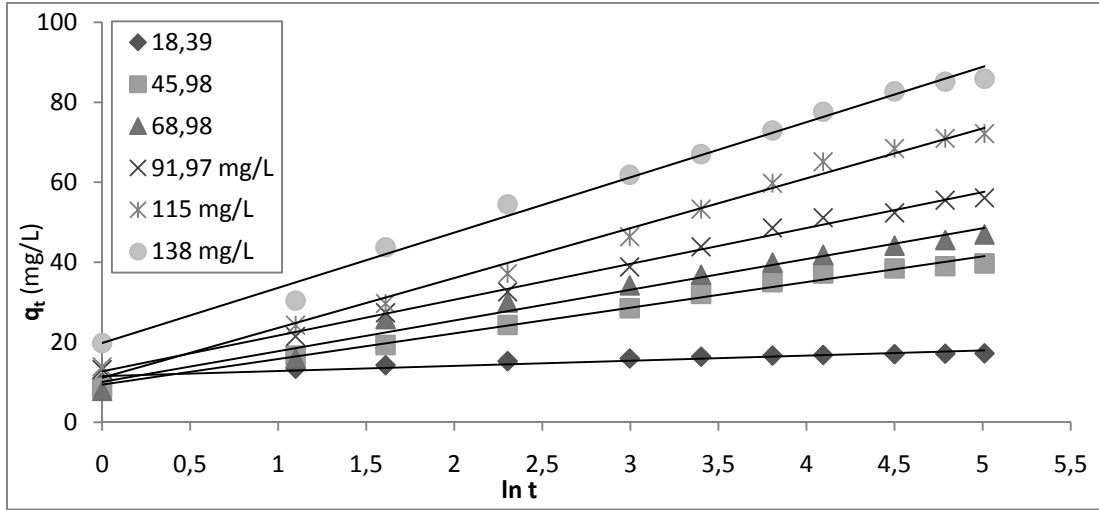


(b)

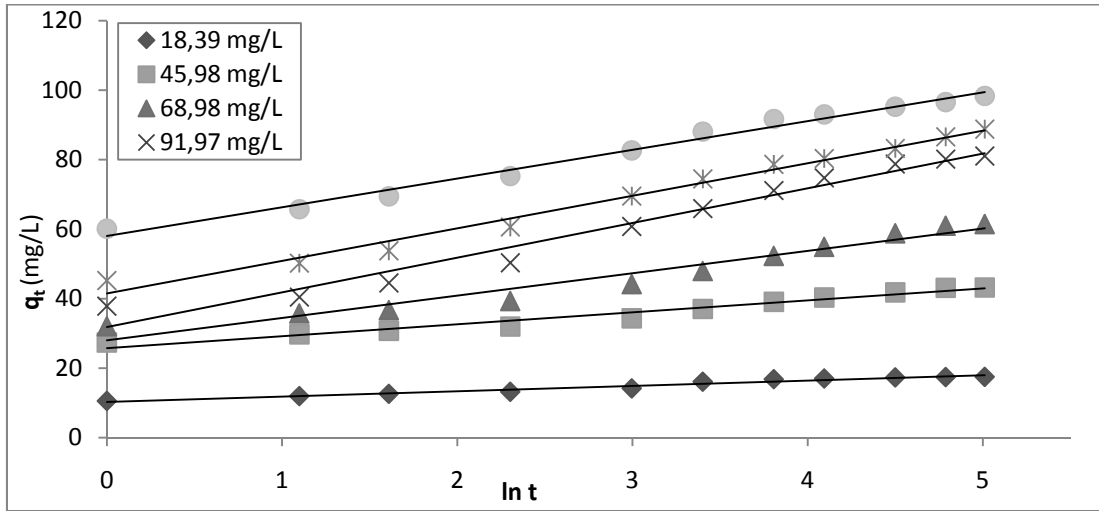


(c)

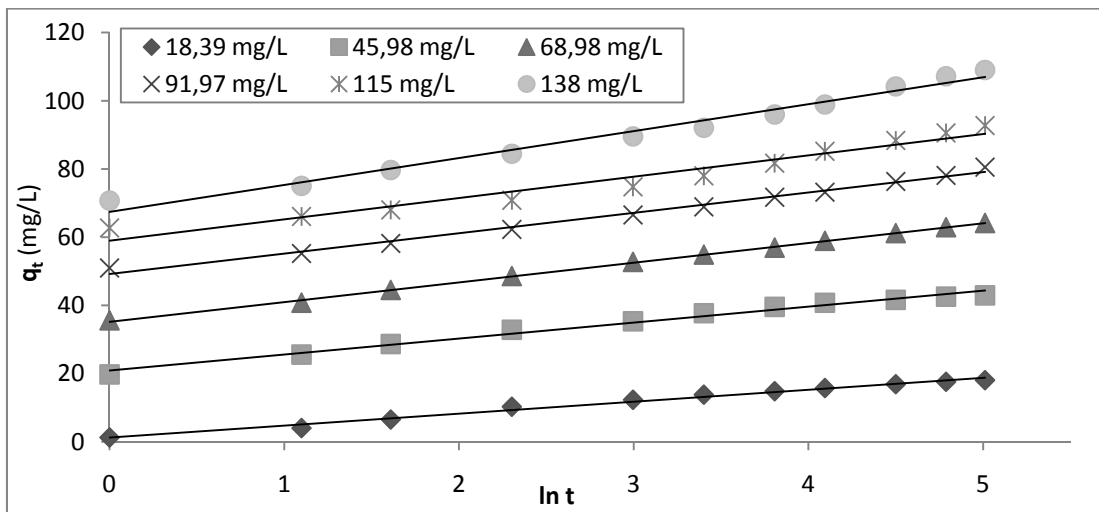
Şekil 8.2. (a) Pd (II) – TAR, (b) Pd (II) – GAR ve (c) Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için psödo ikinci derece kinetik eşitlikleri (20°C , $\text{pH}_{\text{TAR}}=3$, $\text{pH}_{\text{GAR}}=4,5$, $\text{pH}_{\text{PGR}}=4$, $\text{pCl}_{\text{TAR}}=2$, $\text{pCl}_{\text{GAR,PGR}}=3$, $V=1000$ mL)



(a)

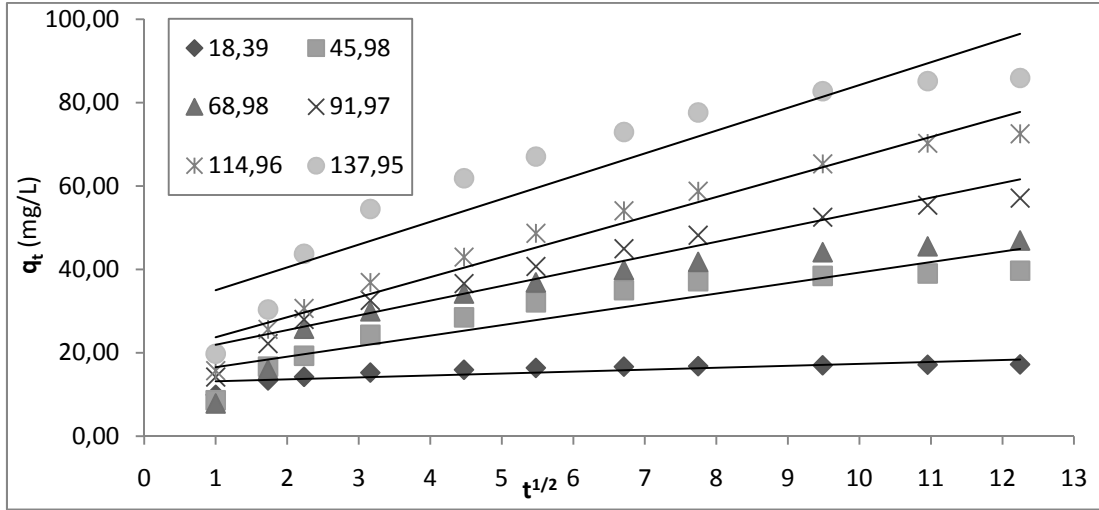


(b)

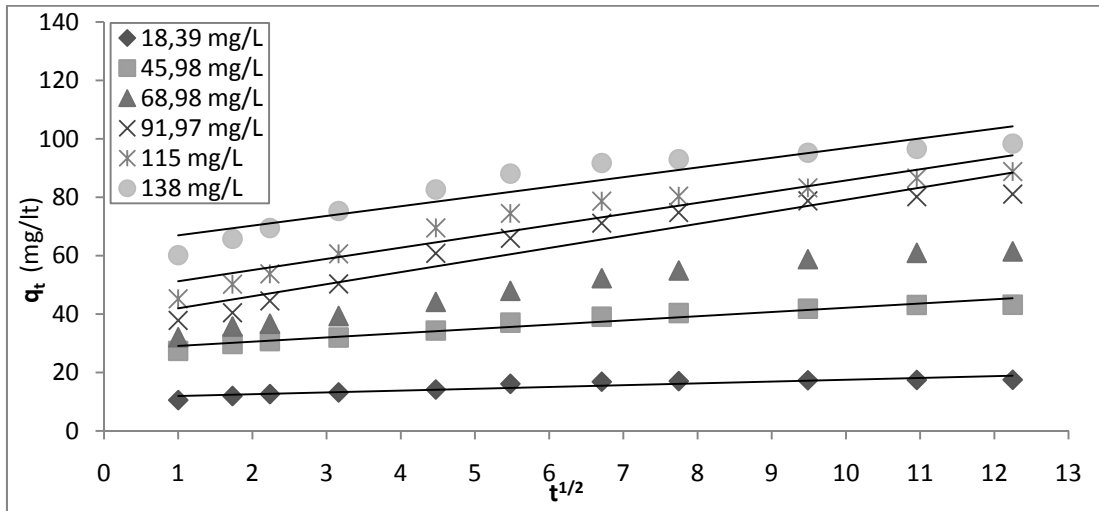


(c)

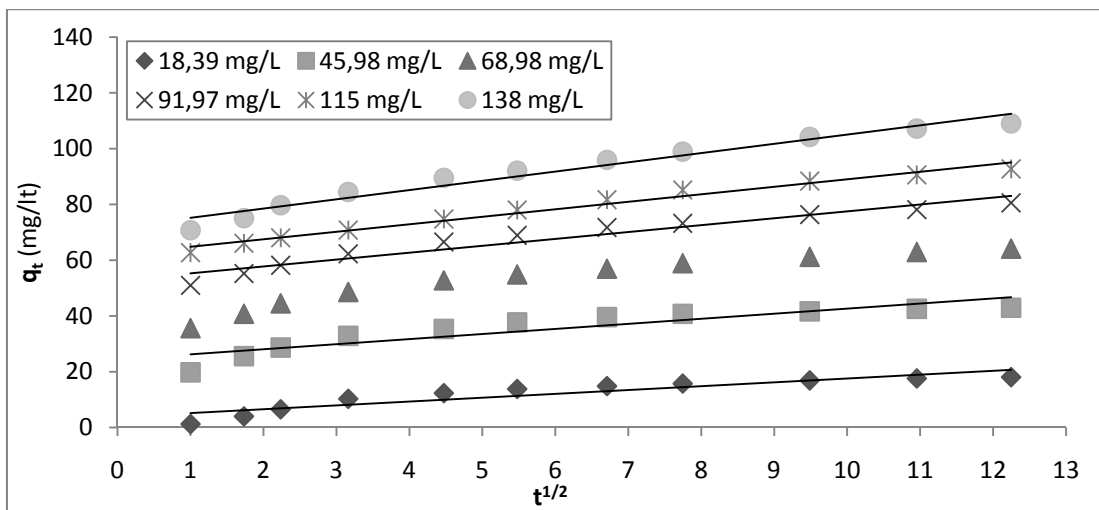
Şekil 8.3. (a) Pd (II) – TAR, (b) Pd (II) – GAR ve (c) Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Elovich kinetik eşitlikleri (20°C , $\text{pH}_{\text{TAR}}=3$, $\text{pH}_{\text{GAR}}=4,5$, $\text{pH}_{\text{PGR}}=4$, $\text{pCl}_{\text{TAR}}=2$, $\text{pCl}_{\text{GAR,PGR}}=3$, $V=1000$ mL)



(a)



(b)



(c)

Şekil 8.4. (a) Pd (II) – TAR, (b) Pd (II) – GAR ve (c) Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için partikül içi difüzyon eşitlikleri (20°C , $\text{pH}_{\text{TAR}}=3$, $\text{pH}_{\text{GAR}}=4,5$, $\text{pH}_{\text{PGR}}=4$, $\text{pCl}_{\text{TAR}}=2$, $\text{pCl}_{\text{GAR,PGR}}=3$, $V=1000$ mL)

Tablo 8.1. Pd (II) – TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemi için psödo birinci merteye kinetik eşitliği sabitleri (20°C, pH_{TAR}=3, pH_{GAR}=4,5, pH_{PGR}=4, pCl_{TAR}=2, pCl_{GAR,PGR}=3, V=1000 mL)

	C _o (mg/L)	Q _{e,den.} (mg)	Q _{e,hes.} (mg)	k ₁ (dk ⁻¹)	r ²	Standart Sapma
Pd - TAR	18,39	17,32	4,101	0,0283	0,8490	0,9138
	45,98	40,05	24,09	0,0290	0,9673	0,6750
	68,98	47,22	30,74	0,0287	0,9542	0,6421
	91,97	57,61	41,19	0,0266	0,9719	0,6098
	115,0	73,11	58,60	0,0272	0,9658	0,5426
	138,0	86,61	56,09	0,0300	0,9839	0,6400
Pd - GAR	18,39	17,72	5,93	0,0268	0,8754	0,8581
	45,98	43,47	18,30	0,0299	0,9551	0,7970
	68,98	62,02	34,17	0,0278	0,9773	0,7183
	91,97	82,06	43,88	0,0268	0,9699	0,7321
	115,0	90,07	42,74	0,0228	0,9380	0,7873
	138,0	99,35	35,61	0,0242	0,9046	0,8516
Pd - PGR	18,39	17,84	12,96	0,0286	0,9629	0,5455
	45,98	44,15	17,28	0,0204	0,8600	0,8458
	68,98	65,01	26,63	0,0228	0,9261	0,8264
	91,97	83,81	36,03	0,0226	0,9434	0,8137
	115,0	97,49	41,55	0,0232	0,9455	0,8136
	138,0	105,1	39,42	0,0238	0,9266	0,8428

Tablo 8.2. Pd (II) – TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemi için psödo ikinci merteye kinetik eşitliği sabitleri (20°C, pH_{TAR}=3, pH_{GAR}=4,5, pH_{PGR}=4, pCl_{TAR}=2, pCl_{GAR,PGR}=3, V=1000 mL)

	C _o (mg/L)	Q _{e,den.} (mg)	Q _{e,hes.} (mg)	k ₂ (g/(mg.dk.))	r ²	Standart Sapma
Pd - TAR	18,39	17,32	17,33	0,0428	0,9999	0,0894
	45,98	40,05	41,10	0,0038	0,9990	0,1369
	68,98	47,22	48,26	0,0029	0,9985	0,1126
	91,97	57,61	58,08	0,0024	0,9980	0,1707
	115,0	73,11	75,86	0,0014	0,9973	0,1774
	138,0	86,61	89,16	0,0016	0,9983	0,1557
Pd - GAR	18,39	17,72	17,79	0,0220	0,9995	0,18369
	45,98	43,47	43,85	0,0066	0,9987	0,23496
	68,98	62,02	62,91	0,0028	0,9966	0,26777
	91,97	82,06	83,23	0,0023	0,9983	0,22881
	115,0	90,07	89,52	0,0025	0,9982	0,22411
	138,0	99,35	99,00	0,0037	0,9994	0,19253
Pd - PGR	18,39	17,84	19,30	0,0044	0,9988	0,0894
	45,98	44,15	43,52	0,0070	0,9994	0,1678
	68,98	65,01	64,54	0,0044	0,9986	0,2151
	91,97	83,81	80,47	0,0038	0,9983	0,2290
	115,0	97,49	93,05	0,0031	0,9982	0,2471
	138,0	105,1	109,6	0,0026	0,9981	0,2405

Tablo 8.3. Pd (II) – TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemi için Elovich kinetik eşitliği sabitleri (20°C, pH_{TAR}=3, pH_{GAR}=4,5, pH_{PGR}=4, pCl_{TAR}=2, pCl_{GAR,PGR}=3, V=1000 mL)

	C _o (mg/L)	q _{e,den.} (mg)	q _{e,hes.} (mg)	α (mg/(g.dk.))	β (g/dk.)	r ²	Standart Sapma
Pd - TAR	18,39	17,32	18,21	9972	0,7769	0,8916	0,0611
	45,98	40,05	42,70	27,82	0,1560	0,9909	0,0389
	68,98	47,22	49,98	28,49	0,1301	0,9786	0,1147
	91,97	57,61	59,27	36,99	0,1115	0,9945	0,0292
	115,0	73,11	75,85	30,37	0,0802	0,9915	0,0731
	138,0	86,61	91,49	57,87	0,0724	0,9911	0,0537
Pd - GAR	18,39	17,72	18,28	1221	0,649247	0,9641	0,0322
	45,98	43,47	43,62	6058	0,290337	0,9675	0,0321
	68,98	62,02	61,44	500,7	0,155397	0,9519	0,0598
	91,97	82,06	83,67	242,6	0,100193	0,9689	0,0666
	115,0	90,07	90,15	785,2	0,106721	0,9855	0,0357
	138,0	99,35	101,0	9298	0,121036	0,9861	0,0211
Pd - PGR	18,39	17,84	19,44	4,974	0,2852	0,9884	0,0948
	45,98	44,15	45,23	403,0	0,2133	0,9868	0,0280
	68,98	65,01	65,19	2553	0,1731	0,9990	0,0073
	91,97	83,81	80,21	22610	0,1675	0,9922	0,0144
	115,0	97,49	91,46	76933	0,1597	0,9566	0,0299
	138,0	105,1	108,4	40187	0,1266	0,9802	0,0215

Tablo 8.4. Pd (II) – TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemi için partikül içi difüzyon kinetik eşitliği sabitleri (20°C, pH_{TAR}=3, pH_{GAR}=4,5, pH_{PGR}=4, pCl_{TAR}=2, pCl_{GAR,PGR}=3, V=1000 mL)

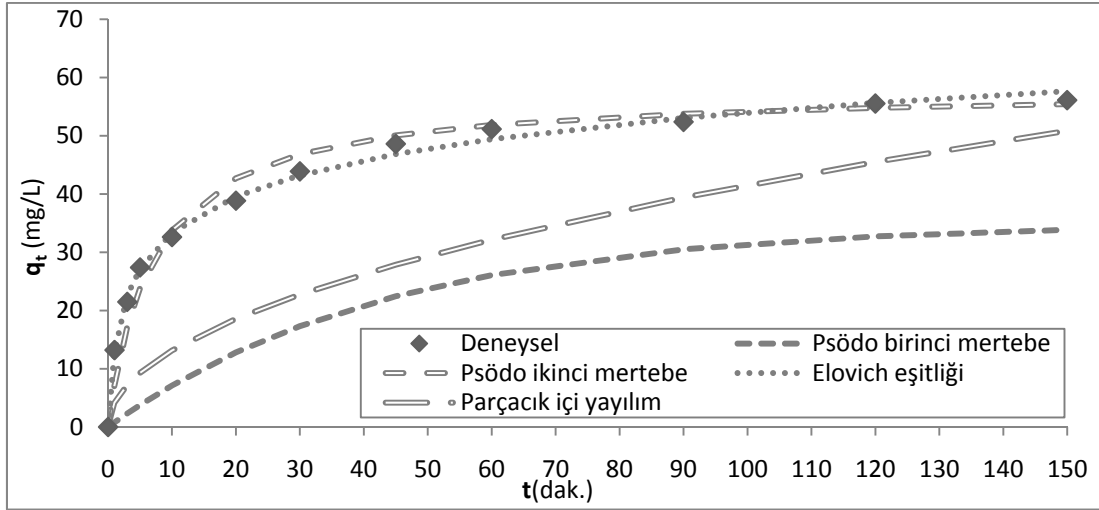
	C _o (mg/L)	q _{e,den.} (mg)	q _{e,hes.} (mg)	k _{int} (mg/(g.dk. ^{1/2}))	r ²	Standart Sapma
Pd - TAR	18,39	17,32	11,40	0,850	0,4829	0,7482
	45,98	40,05	39,52	2,946	0,8331	0,5215
	68,98	47,22	46,46	3,463	0,8183	0,5035
	91,97	57,61	55,71	4,153	0,8560	0,5131
	115,0	73,11	75,78	5,648	0,8984	0,4471
	138,0	86,61	85,34	6,361	0,8426	0,5161
Pd - GAR	18,39	17,72	12,88	0,960	0,6098	0,7059
	45,98	43,47	30,68	2,287	0,6136	0,7093
	68,98	62,02	49,71	3,705	0,7613	0,6416
	91,97	82,06	70,76	5,274	0,7942	0,6106
	115,0	90,07	70,66	5,267	0,7250	0,6550
	138,0	99,35	70,34	5,243	0,6023	0,7108
Pd - PGR	18,39	17,84	20,02	1,493	0,8687	0,3579
	45,98	44,15	34,33	2,559	0,6806	0,6670
	68,98	65,01	47,10	3,511	0,6424	0,6947
	91,97	83,81	54,57	4,067	0,5798	0,7223
	115,0	97,49	61,32	4,570	0,5618	0,7299
	138,0	105,1	73,73	5,495	0,5789	0,7232

İncelenen kinetik eşitliklerin deneysel verilere uyumunu karşılaştırmak için Tablo 8.1 – 8.4 de verilen eşitliklere ait sabitler kullanılarak her bir eşitlik için, 100 mg/L başlangıç konsantrasyonu esas alınarak teorik kinetik veriler hesaplanmıştır. Hesaplanan teorik kinetik veriler ile deneysel kinetik veriler 100 mg/L Pd (II) başlangıç konsantrasyonu için Şekil 8.5 de karşılaştırılmıştır.

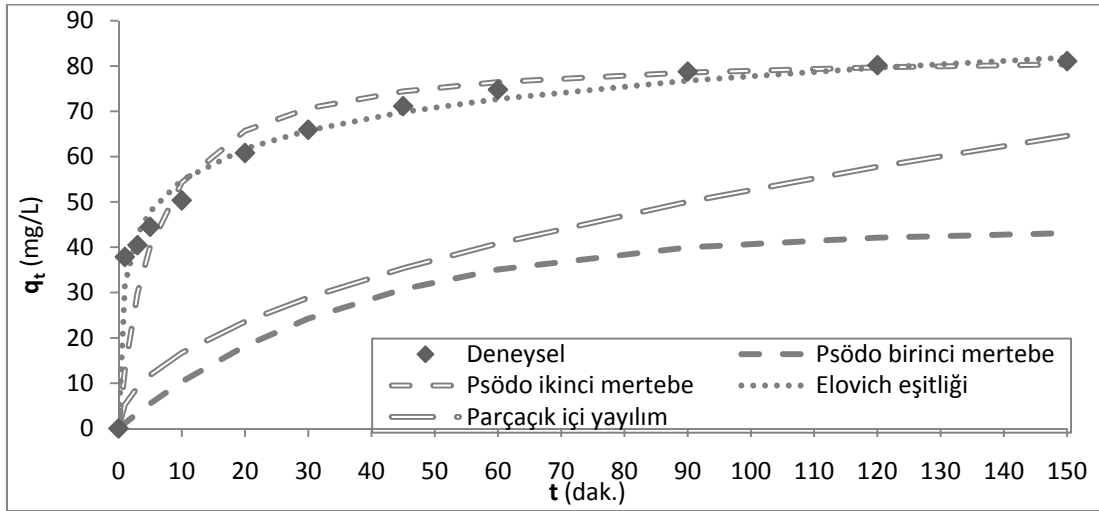
Şekil 8.1 – 8.5 ile Tablo 8.1 – 8.4 incelendiğinde, bütün adsorpsiyon sistemleri için deneysel verilere en iyi uyum sağlayan eşitliğin psödo ikinci mertebe eşitlik olduğu görülmektedir. Bu eşitlikten hesaplanan q_e değerlerinin, deneysel q_e değerlerine çok yakın olduğu, regrasyon katsayılarının son derece yüksek olduğu ve standart sapmanın en düşük değerlere sahip olduğu görülmektedir. 100 mg/L başlangıç Pd (II) konsantrasyonu için bu eşitlikten hesaplanan teorik verilerin deneysel verilere en iyi uyum sağladığı görülmektedir (Şekil 8.5). Elovich eşitliği de psödo ikinci mertebe eşitlikten sonra deneysel verilere en iyi uyum sağlayan eşitlik olduğu görülmektedir. Yine Elovich eşitliğinden hesaplanan q_e değerlerinin, deneysel q_e değerleri oldukça uyum içindedir. Elovich eşitliği için bulunan regrasyon katsayıları ve standart sapma değerleri yine tatminkar düzeydedir.

Pödo birinci mertebe ve partikül içi difüzyon eşitlikleri deneysel verilere en az uyan eşitlikler olmuştur. Her iki eşitlik bulunan regrasyon katsayıları çok düşük olurken, standart sapma değerleri de çok büyük bulunmuştur. Psödo birinci mertebe eşitlikten bulunan q_e değerleri de deneysel q_e değerlerinden çok küçük olmuştur. Bu iki eşitlik çalışılan adsorpsiyon sistemlerini temsil etmemektedir.

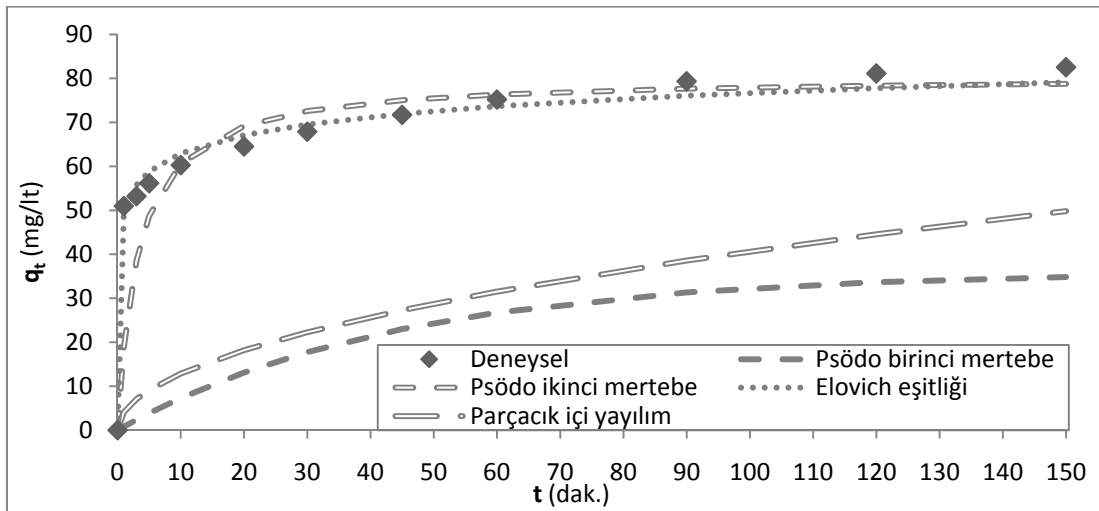
Hem psödo ikinci mertebe ve hem de Elovich eşitlikleri adsorpsiyon proseslerinde kimyasal reaksiyonların etkin rol oynadığı ve adsorplanan türlerin adsorban yüzeyinde kompleks oluşturduğu veya iyon değişimi ile bağlandığını öngörmektedir. Bu durum paladyum (II) adsorpsiyonu için önerilen adsorpsiyon mekanizması ile de uyumludur.



(a)



(b)



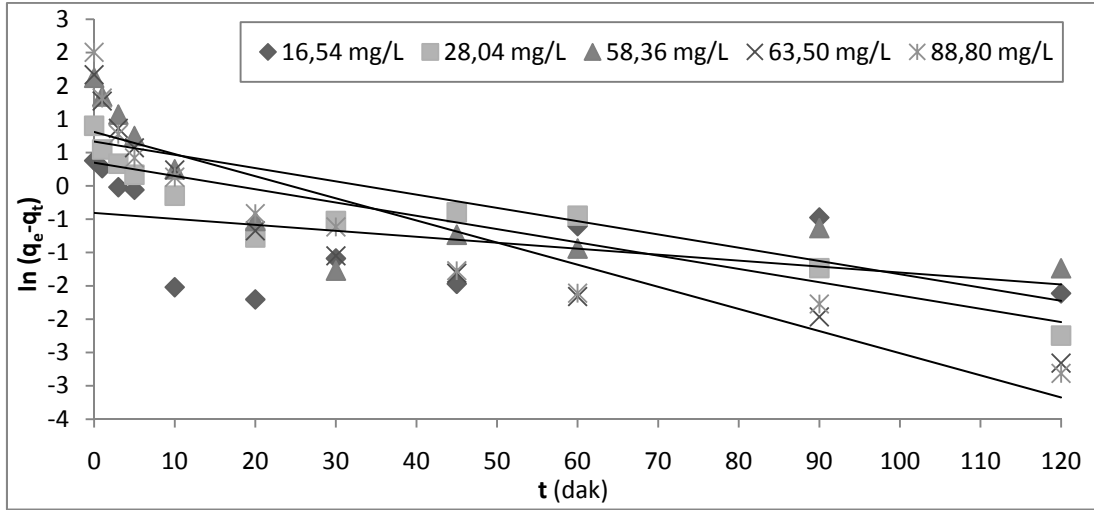
(c)

Şekil 8.5. (a) Pd (II) – TAR, (b) Pd (II) – GAR ve (c) Pd (II) – PGR adsorpsiyon sistemleri için kinetik eşitliklerden hesaplanan teorik veriler ile deneysel verilerin karşılaştırılması (20°C , $\text{pH}_{\text{TAR}}=3$, $\text{pH}_{\text{GAR}}=4,5$, $\text{pH}_{\text{PGR}}=4$, $\text{pCl}_{\text{TAR}}=2$, $\text{pCl}_{\text{GAR,PGR}}=3$, $V=1000$ mL)

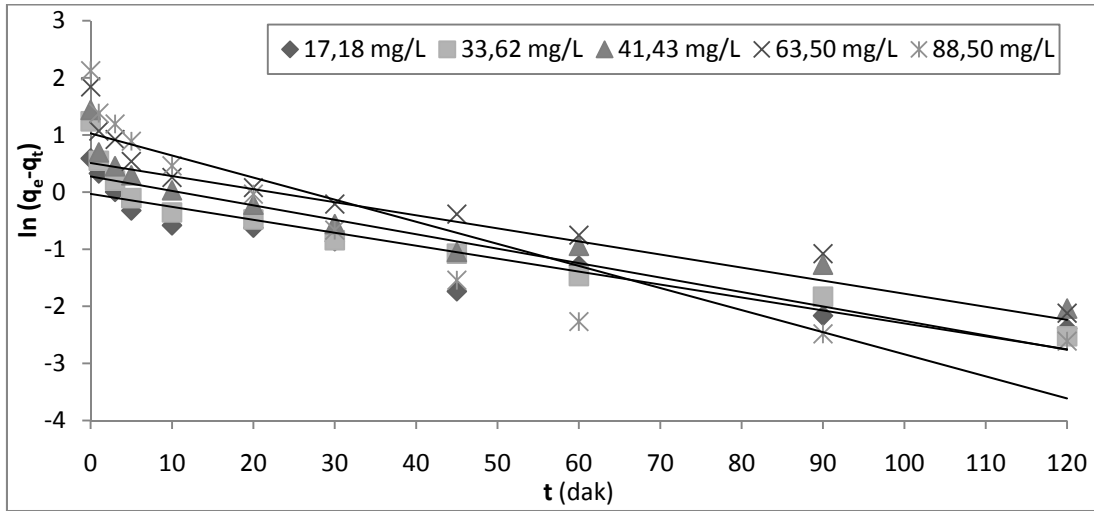
8.2. Rh (III) – TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR Sistemlerinin Adsorpsiyon Kinetiği

Rodyum adsorpsiyonuna ait kinetik değerlendirmeler yapılırken, Bölüm 6.3.8 de başlangıç metal konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi için elde edilen deneysel veriler kullanılmıştır.

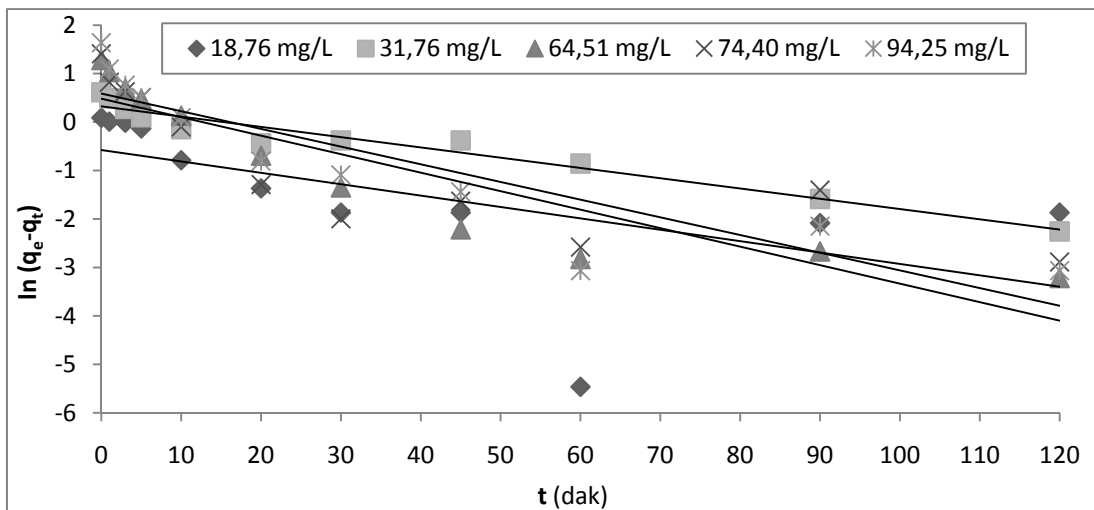
Rh (III) – TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemlerinin kinetik değerlendirmeleri için kullanılan psödo birinci mertebe eşitlik, psödo ikinci mertebe eşitlik, Elovich eşitliği ve partikül içi difüzyon eşitliğine ait oluşturulan grafikler sırasıyla Şekil 8.6 – 8.9 da verilmiştir. Bu grafiklerin eğim ve kesim noktalarından hesaplanan sabitler ile regrasyon katsayıları ve standart sapma değerleri her bir eşitlik için sırası ile Tablo 8.5 – 8.8 de verilmiştir.



(a)

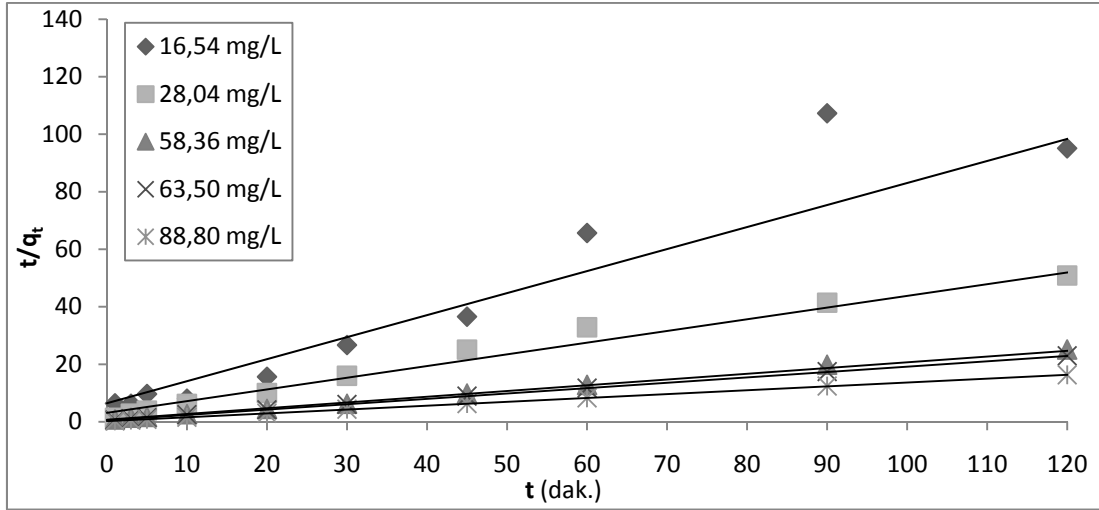


(b)

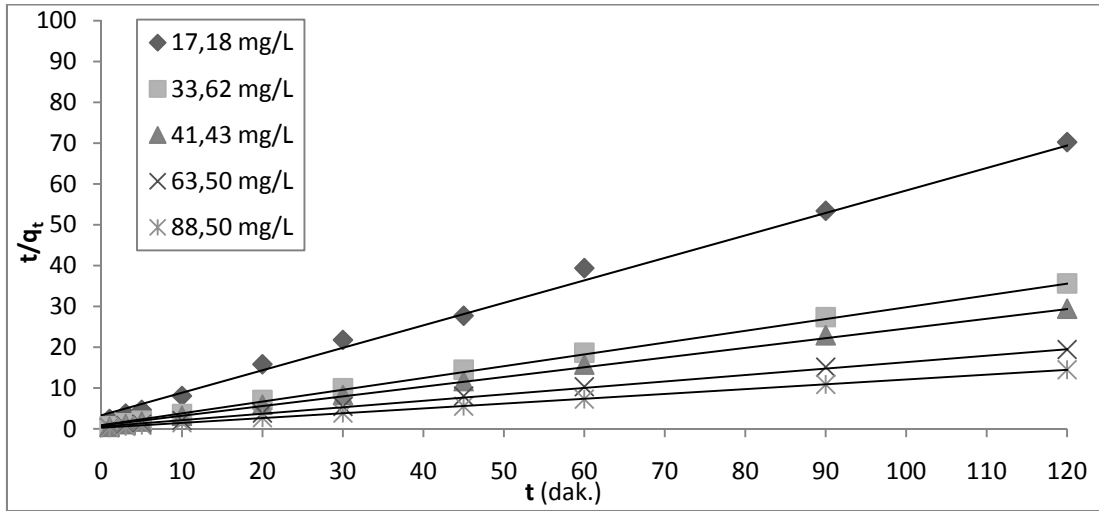


(c)

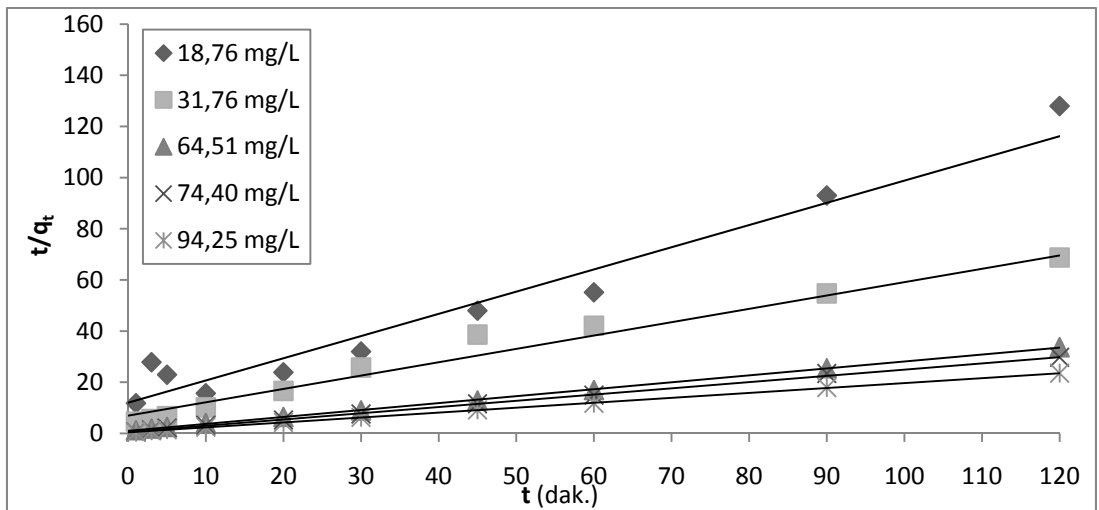
Şekil 8.6. (a) Rh (III) – TAR, (b) Rh (III) – GAR ve (c) Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için psödo birinci merteye kinetik eşitlikleri (1 g TAR, 20°C, $[H^+] = 1 M$, $[Cl^-]_{GAR}=[Cl^-]_{PGR} = 1 M$, $pCl_{TAR} = 3 V=1000 mL$)



(a)

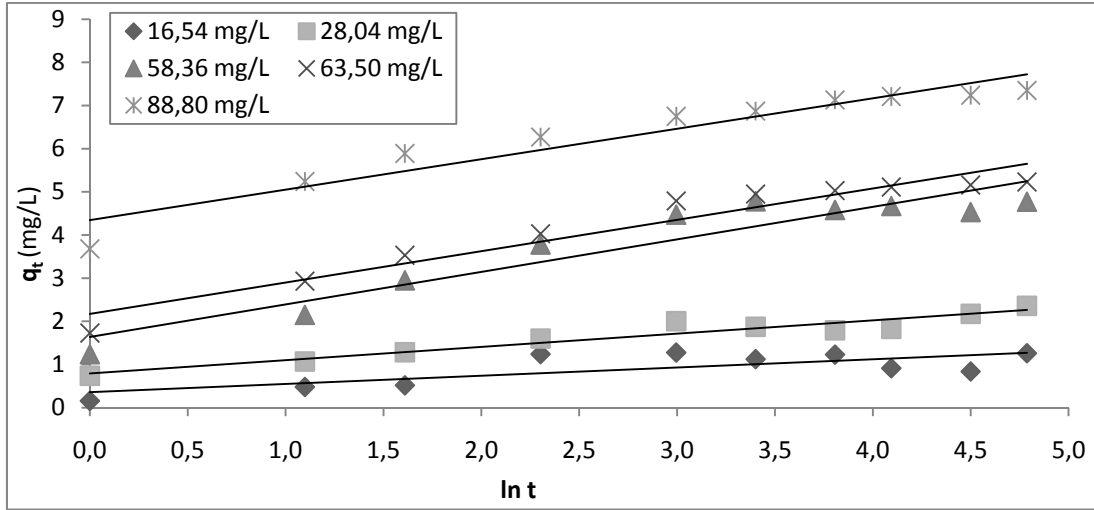


(b)

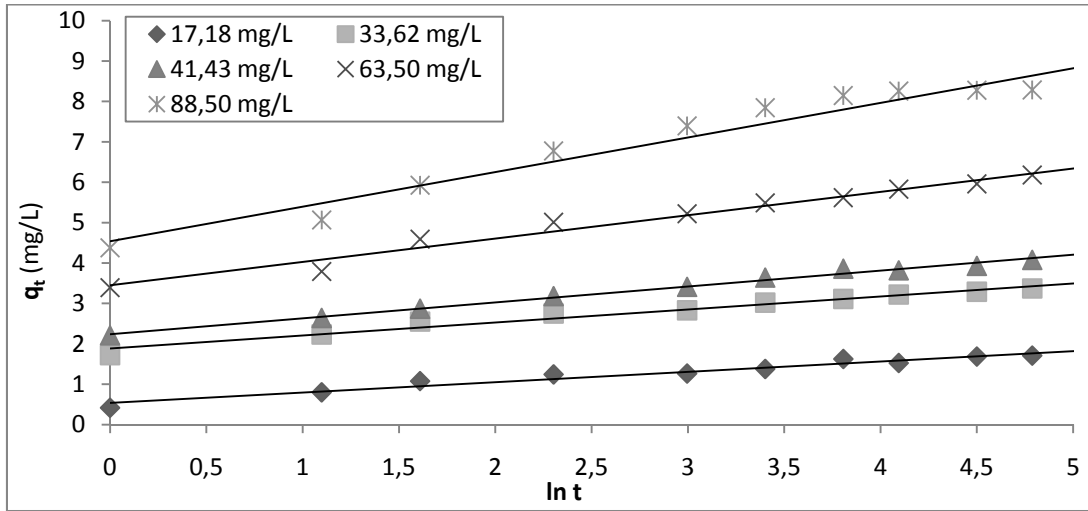


(c)

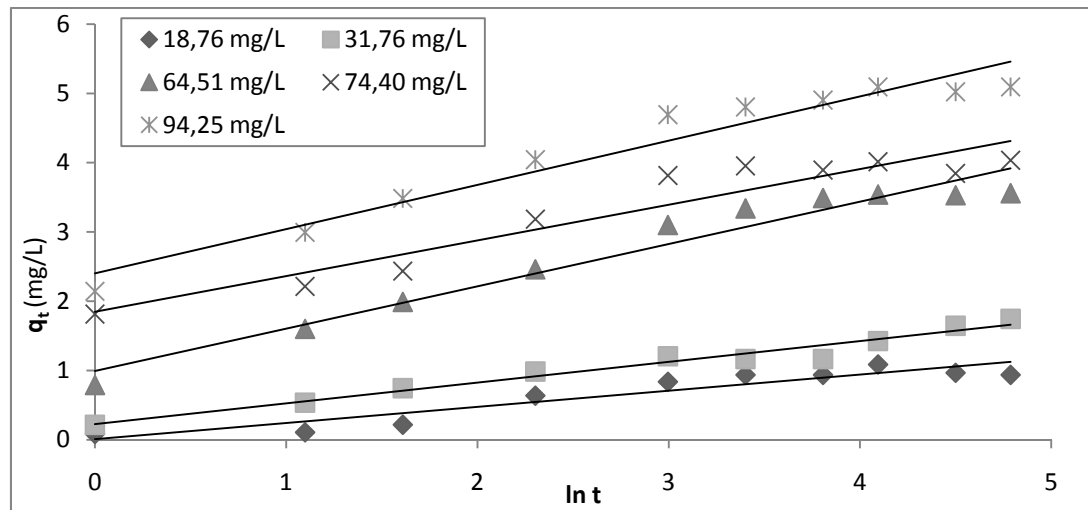
Şekil 8.7. (a) Rh (III) – TAR, (b) Rh (III) – GAR ve (c) Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için psödo ikinci derece kinetik eşitlikleri (1 g TAR, 20°C, $[H^+] = 1 M$, $[Cl^-]_{GAR}=[Cl^-]_{PGR} = 1 M$, $pCl_{TAR} = 3 V=1000 mL$)



(a)

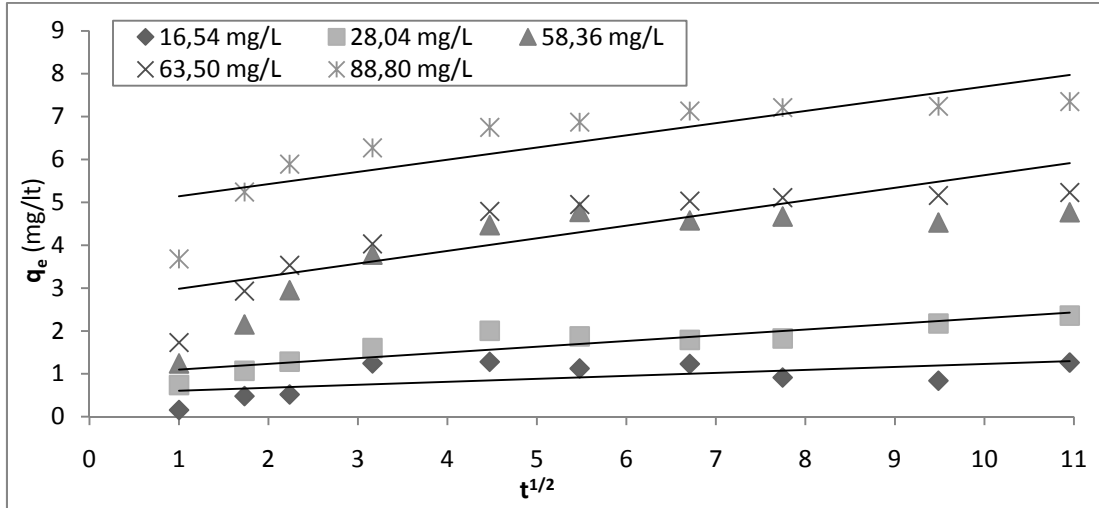


(b)

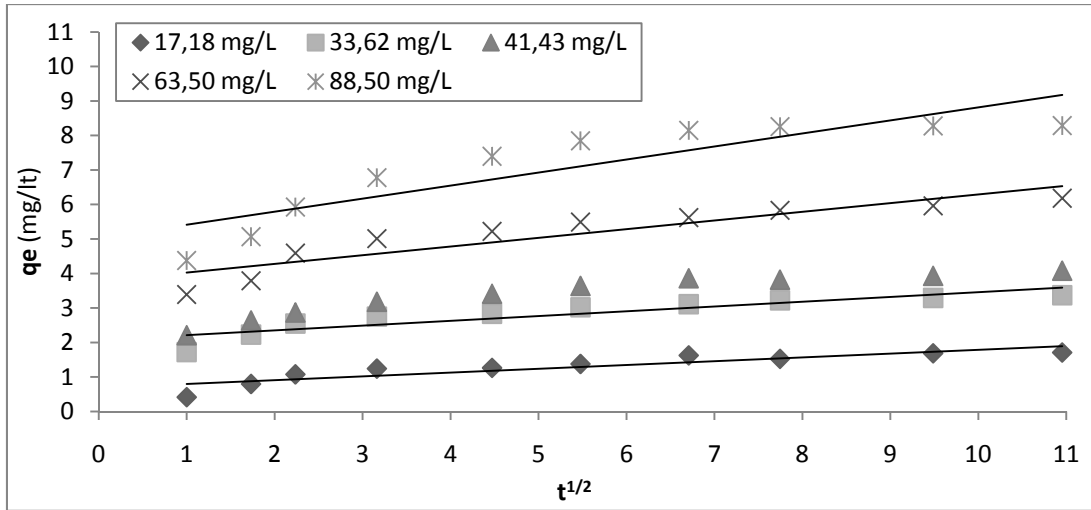


(c)

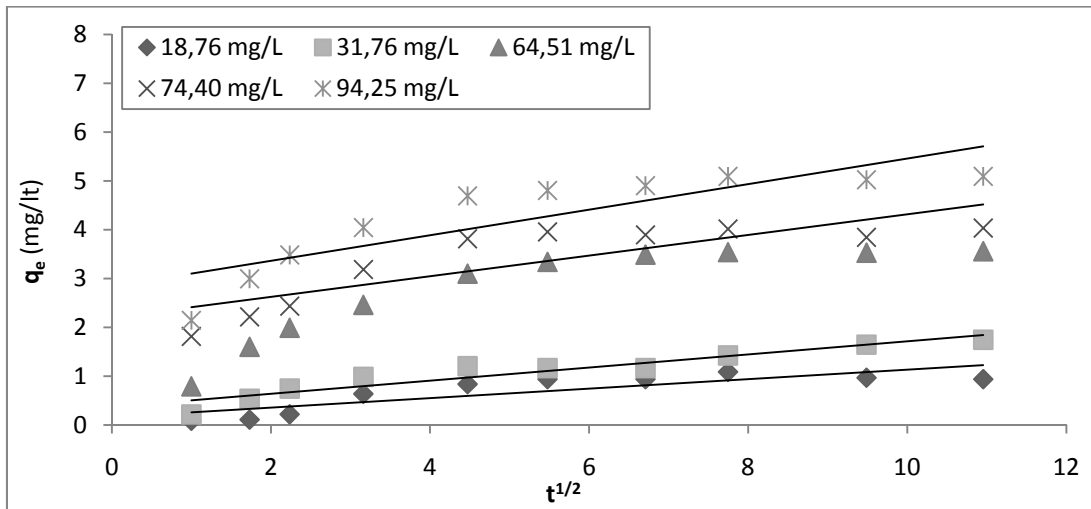
Şekil 8.8. (a) Rh (III) – TAR, (b) Rh (III) – GAR ve (c) Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için Elovich kinetik eşitlikleri (1 g TAR, 20°C, $[H^+] = 1$ M, $[Cl^-]_{GAR}=[Cl^-]_{PGR} = 1$ M, $pCl_{TAR} = 3$ V=1000 mL)



(a)



(b)



(c)

Şekil 8.9. (a) Rh (III) – TAR, (b) Rh (III) – GAR ve (c) Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için partikül içi difüzyon kinetik eşitlikleri (1 g TAR, 20°C, $[H^+] = 1$ M, $[Cl^-]_{GAR}=[Cl^-]_{PGR} = 1$ M, $pCl_{TAR} = 3$ V=1000 mL)

Tablo 8.5. Rh (III) – TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemi için psödo birinci merteye kinetik eşitliği sabitleri (1 g TAR, 20°C, $[H^+] = 1$ M, $[Cl^-]_{GAR}=[Cl^-]_{PGR} = 1$ M, $pCl_{TAR} = 3$ V=1000 mL)

	C_o (mg/L)	$q_{e,den.}$ (mg)	$q_{e,hes.}$ (mg)	k_1 (dk ⁻¹)	r^2	Standart Sapma
Rh – TAR	15,08	1,461	0,666	0,009	0,2059	0,8901
	25,58	2,464	1,416	0,020	0,8293	0,7614
	53,30	5,060	1,946	0,020	0,5607	0,8699
	58,20	5,300	2,033	0,033	0,8369	0,8332
	81,39	7,410	2,243	0,033	0,8470	0,8823
Rh – GAR	15,38	1,80	0,969	0,023	0,8612	0,7709
	30,17	3,45	1,314	0,025	0,8661	0,8559
	37,22	4,21	1,663	0,023	0,8405	0,8558
	57,20	6,30	2,485	0,026	0,8772	0,8469
	80,14	8,36	2,790	0,039	0,8432	0,8520
Rh – PGR	17,67	1,09	0,561	0,023	0,3463	0,7095
	29,91	1,85	1,385	0,021	0,9487	0,6259
	60,91	3,60	1,618	0,038	0,8361	0,7689
	70,31	4,09	1,314	0,030	0,6620	0,8749
	89,11	5,14	1,804	0,036	0,7992	0,8445

Tablo 8.6. Rh (III) – TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemi için psödo ikinci merteye kinetik eşitliği sabitleri (1 g TAR, 20°C, $[H^+] = 1$ M, $[Cl^-]_{GAR}=[Cl^-]_{PGR} = 1$ M, $pCl_{TAR} = 3$ V=1000 mL)

	C_o (mg/L)	$q_{e,den.}$ (mg)	$q_{e,hes.}$ (mg)	k_2 (g/(mg.dk.))	r^2	Standart Sapma
Rh – TAR	15,08	1,461	1,103	0,2827	0,9253	0,3144
	25,58	2,464	2,319	0,0745	0,9829	0,2242
	53,30	5,060	4,819	0,0811	0,9986	0,0866
	58,20	5,300	5,326	0,0748	0,9999	0,0454
	81,39	7,410	7,408	0,0839	0,9999	0,0830
Rh – GAR	15,38	1,80	1,755	0,114	0,9966	0,1416
	30,17	3,45	3,395	0,116	0,9991	0,1659
	37,22	4,21	4,097	0,091	0,9989	0,1791
	57,20	6,30	6,198	0,060	0,9987	0,1805
	80,14	8,36	8,442	0,060	0,9998	0,1185
Rh – PGR	17,67	1,09	1,105	0,074	0,9584	0,3944
	29,91	1,85	1,808	0,050	0,9770	0,1935
	60,91	3,60	3,694	0,072	0,9996	0,0386
	70,31	4,09	4,061	0,120	0,9988	0,1155
	89,11	5,14	5,180	0,089	0,9998	0,0823

Tablo 8.7. Rh (III) – TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemi için Elovich kinetik eşitliği sabitleri (1 g TAR, 20°C, [H⁺] = 1 M, [Cl⁻]_{GAR}=[Cl⁻]_{PGR} = 1 M, pCl_{TAR} = 3 V=1000 mL)

	C _o (mg/L)	q _{e,den.} (mg)	q _{e,hes.} (mg)	α (mg/(g.dk.))	β (g/dk.)	r ²	Standart Sapma
Rh - TAR	15,08	1,461	1,315	1,251	5,241	0,5674	0,5047
	25,58	2,464	2,334	4,042	3,251	0,9167	0,0816
	53,30	5,060	5,413	6,610	1,327	0,8889	0,1454
	58,20	5,300	5,811	14,46	1,377	0,9347	0,1015
	81,39	7,410	7,881	332,7	1,417	0,9142	0,0721
Rh - GAR	15,38	1,80	1,828	2,026	3,868	0,9574	0,1112
	30,17	3,45	3,511	102,8	3,066	0,9709	0,0402
	37,22	4,21	4,212	114,3	2,535	0,9911	0,0160
	57,20	6,30	6,362	212,9	1,715	0,9738	0,0348
	80,14	8,36	8,975	126,5	1,109	0,9606	0,0415
Rh - PGR	17,67	1,09	1,176	0,243	4,296	0,8814	0,6360
	29,91	1,85	1,728	0,638	3,337	0,9647	0,0781
	60,91	3,60	4,055	3,102	1,636	0,9538	0,1046
	70,31	4,09	4,429	18,58	1,941	0,9052	0,0770
	89,11	5,14	5,600	27,55	1,567	0,9463	0,0623

Tablo 8.8. Rh (III) – TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemi için partikül içi difüzyon kinetik eşitliği sabitleri (1 g TAR, 20°C, [H⁺] = 1 M, [Cl⁻]_{GAR}=[Cl⁻]_{PGR} = 1 M, pCl_{TAR} = 3 V=1000 mL)

	C _o (mg/L)	q _{e,den.} (mg)	q _{e,hes.} (mg)	k _{int} (mg/(g.dk. ^{1/2}))	r ²	Standart Sapma
Rh - TAR	15,08	1,461	1,093	0,0893	0,4724	0,5561
	25,58	2,464	2,076	0,1695	0,7643	0,5799
	53,30	5,060	4,675	0,3817	0,6873	0,5783
	58,20	5,300	4,839	0,3951	0,6939	0,6169
	81,39	7,410	5,703	0,4656	0,5708	0,7013
Rh - GAR	15,38	1,80	1,662	0,136	0,7846	0,5517
	30,17	3,45	2,645	0,216	0,6251	0,6856
	37,22	4,21	3,221	0,263	0,6466	0,6802
	57,20	6,30	4,807	0,392	0,6301	0,6857
	80,14	8,36	6,933	0,566	0,6468	0,6715
Rh - PGR	17,67	1,09	1,264	0,103	0,7687	0,3747
	29,91	1,85	1,816	0,148	0,9016	0,3846
	60,91	3,60	3,736	0,305	0,7706	0,5281
	70,31	4,09	3,598	0,294	0,6716	0,6377
	89,11	5,14	4,506	0,368	0,6750	0,6440

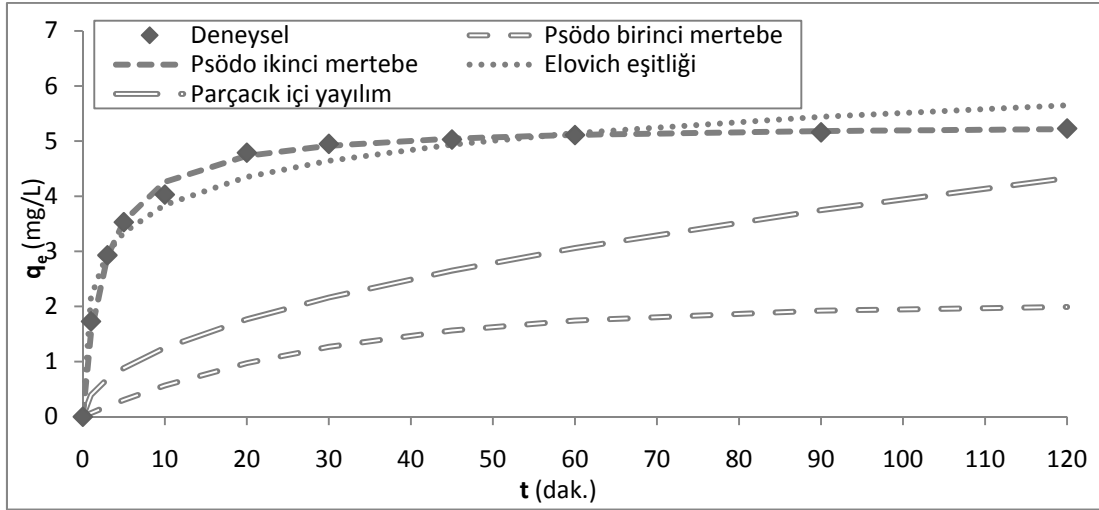
Araştırılan adsorpsiyon sistemleri için incelenen kinetik eşitliklerin deneysel verilere uyumu karşılaştırılmıştır. Bu nedenle Tablo 8.5 – 8.8 de verilen sabitlerin değerleri kullanılarak 60 mg/L rodyum başlangıç konsantrasyonu için her bir kinetik eşitliğe ait teorik kinetik veriler Şekil 8.10 da deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.

Şekil 8.6 – 8.10 ile Tablo 8.5 – 8.8 incelendiğinde görüleceği gibi, psödo birinci mertebe ve partikül içi difüzyon eşitlikleri bütün adsorpsiyon sistemleri için deneysel verilere en az uyan eşitlikler olmuştur. Bu eşitlikten hesaplanan q_e değerleri, deneysel q_e değerlerinden çok küçük bulunmuştur. Yine bu eşitlikler için bulunan regrasyon katsayıları çok küçük olurken, standart sapma değerleri de çok büyük olmuştur. Dolayısı ile araştırılan adsorpsiyon sistemleri bu eşitliklerle ifade edilemezler.

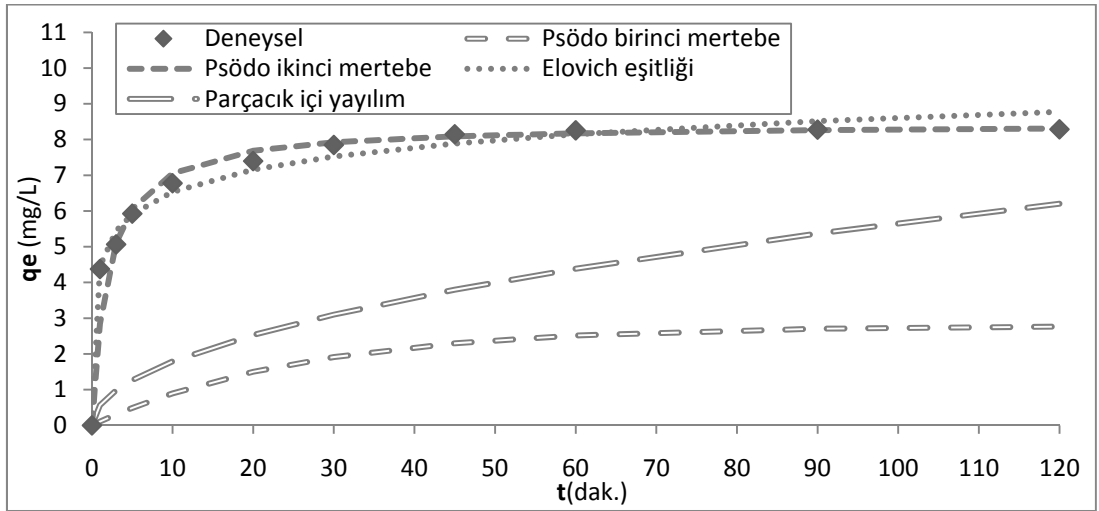
Psödo ikinci mertebe eşitliği bütün adsorpsiyon sistemlerine en iyi uyum sağlayan eşitlik olmuştur. Psödo ikinci mertebe eşitlikten hesaplanan q_e değerleri, deneysel q_e değerlerine son derece yakın bulunmuştur. Ayrıca eşitlik için bulunan regrasyon katsayıları kinetik eşitlikler içinde en büyük olurken, standart sapma değerleri de en düşük olmuştur. 60 mg/L başlangıç Rh (III) konsantrasyonu için deneysel verilere en iyi uyan eşitlik, psödo ikinci mertebe eşitliği olmuştur.

Elovich eşitliği ise psödo ikinci mertebe eşitlikten sonra deneysel verilere en iyi uyum sağlayan eşitlik olmuştur. Yine bu eşitlik için hesaplanan q_e değerleri, deneysel verilere uyumlu ve regrasyon katsayıları ile standart sapma değerleri de oldukça uygun bulunmuştur.

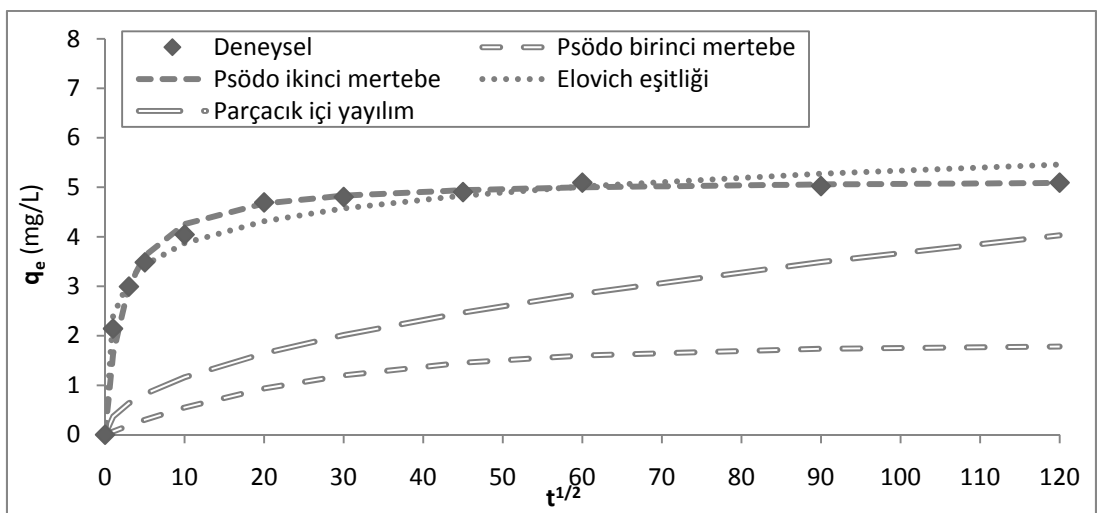
Pödo birinci mertebe ve partikül içi difüzyon eşitlikleri deneysel verilere en az uyan eşitlikler olmuştur. Her iki eşitlik bulunan regrasyon katsayıları çok düşük olurken, standart sapma değerleri de çok büyük bulunmuştur. Psödo birinci mertebe eşitlikten bulunan q_e değerleri de deneysel q_e değerlerinden çok küçük olmuştur. Bu iki eşitlik çalışılan adsorpsiyon sistemlerini temsil etmemektedir.



(a)



(b)



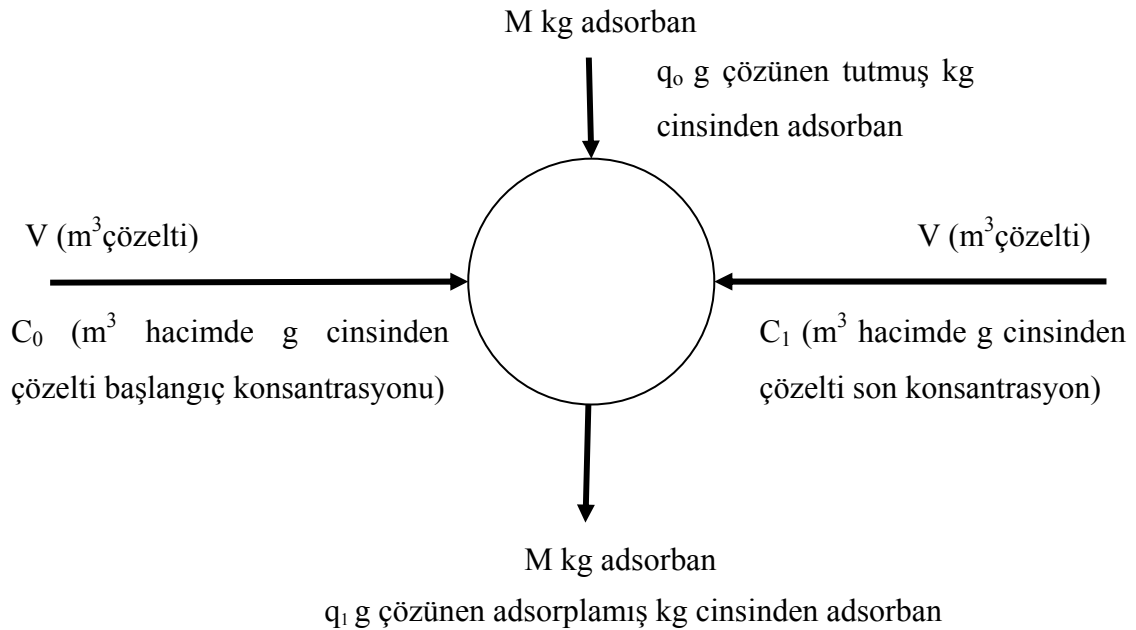
(c)

Şekil 8.10. (a) Rh (III) – TAR, (b) Rh (III) – GAR ve (c) Rh (III) – PGR adsorpsiyon sistemleri için kinetik eşitliklerden hesaplanan teorik veriler ile deneysel verilerin karşılaştırılması (1 g TAR, 20°C, $[H^+] = 1 M$, $[Cl^-]_{GAR}=[Cl^-]_{PGR} = 1 M$, $pCl_{TAR} = 3$ $V=1000 mL$)

Psödo ikinci mertebe ve Elovich kinetik eşitlikleri boyaların, kirleticilerin ve metallerin çeşitli adsorbanlardaki adsorpsiyon kinetiklerini tanımlamak üzere yaygın olarak kullanılmaktadır. Psödo ikinci mertebe eşitliği, adsorpsiyonun hız sınırlayıcı etkisini vurgular [40, 48, 50]. Elovich kinetik eşitliği yüzeydeki heterojen kataliz tepkilerini açıklamak üzere önerilmiş bir eşitliktir. Buradan genel olarak denilebilir ki adsorpsiyon sırasında reçinenin zamanla değişen enerji bakımından heterojen noktalarında kimyasal bağlanma da meydana gelmiştir[66]. Bu bağlanmalar daha önce ifade edildiği gibi reçinelerin fenolik - *OH* bölgelerinde meydana gelmiştir.

BÖLÜM 9. TEK KADEMELİ ADSORPSİYON SİSTEMİ

Adsorpsiyon izotermi tek kademeli kesikli adsorpsiyon sistemlerinin dizayn edilme şartlarının tespiti için kullanılabilir [26, 68, 188, 189]. Şekil 10.1 de tek kademeli kesikli adsorpsiyon sistemi akış şeması görülmektedir. Çalışılan çözeltinin hacmi V (m^3), çözeltinin başlangıç metal konsantrasyonu C_0 (g metal iyonu/ m^3), son konsantrasyon C_1 , adsorban miktarı M (kg) ve q_0 ve q_1 başlangıçta ve işlem sonucunda kg adsorban başına gram cinsinden tutulmuş metal iyonu miktarını ifade etmektedir. Başlangıç durumunda yeni adsorban kullanıldığından $q_0 = 0$ dir.



Şekil 9.1. Tek kademeli kesikli adsorpsiyon sisteminde çözelti ve adsorbanın akışı [189]

Sistem için kütle denkliği yazılırsa,

$$V(C_0 - C_1) = M(q_0 - q_1) = Mq_1 \quad (9.1)$$

Eğer sistem denge durumuna gelmişse burada $C_1 \rightarrow C_e$ ve $q_1 \rightarrow q_e$ haline gelir. Bütün adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi, deneysel verilere en çok uyan izoterm olduğundan (9.1) eşitliği Langmuir izotermi ile birleştirilip tekrar düzenlendiğinde,

$$\frac{M}{V} = \frac{C_0 - C_1}{q_1} = \frac{C_0 - C_e}{q_e} \equiv \frac{C_0 - C_e}{K_L C_e / (1 + a_L C_e)} \quad (9.2)$$

halini alır. Bu denklem kullanılarak tek kademeli adsorpsiyon sisteminde çözüldüden beklenen metal yüzde geri kazanımı başına değişen hacimlerde gerekli reçine miktarları hesaplanmış ve daha sonra da %90 metal iyonu geri kazanmak için değişen başlangıç metal konsantrasyonlarında hacim başına gerekli reçine kütlesi hesaplamaları yapılmış ve her bir reçine – metal sistemi için ayrı ayrı tablolar ve grafikler halinde verilmiştir.

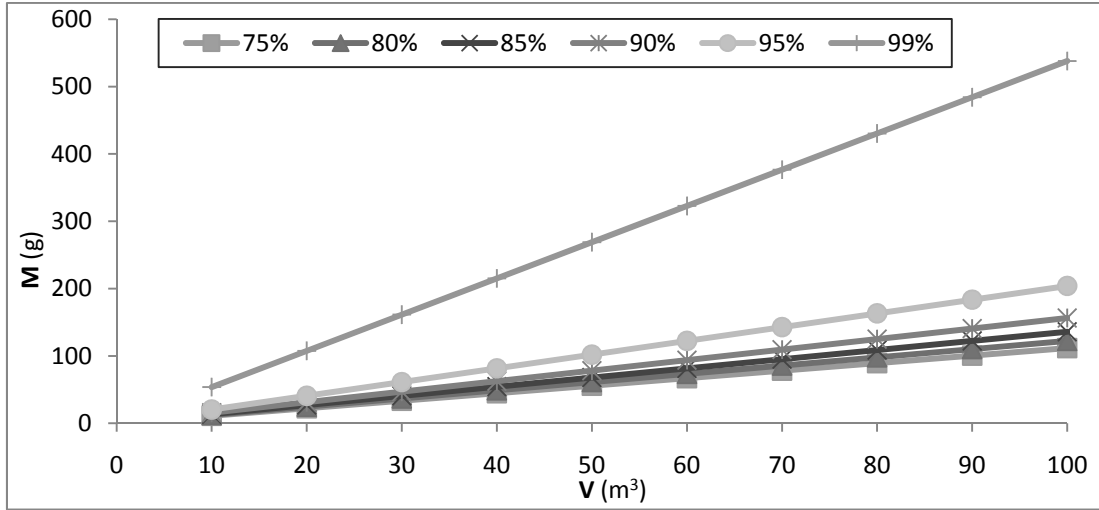
9.1. Pd (II) nin TAR, GAR ve PGR ile Adsorpsiyonu İçin Tek Kademeli Adsorpsiyon Sistemi Geliştirilmesi

100 g/m³ Pd (II) iyonu içeren çözüldüde, değişen çözüldü hacimleri için gerekli TAR, GAR ve PGR reçinelerinin miktarları %75 – 99 oranlarında geri kazanımlar başına teker teker hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 9.1 de ve Şekil 9.2 de gösterilmiştir. Örneğin, 50 m³ lük bir Pd (II) çözüldüsü için, %75 oranında giderim sağlamak için TAR, GAR ve PGR reçinelerinden sırasıyla 55,88, 42,32 ve 36,57 kg gerekirken, %99 oranında geri kazanım için aynı reçinelerden sırasıyla 269, 203,8 ve 172 kg gerekmektedir.

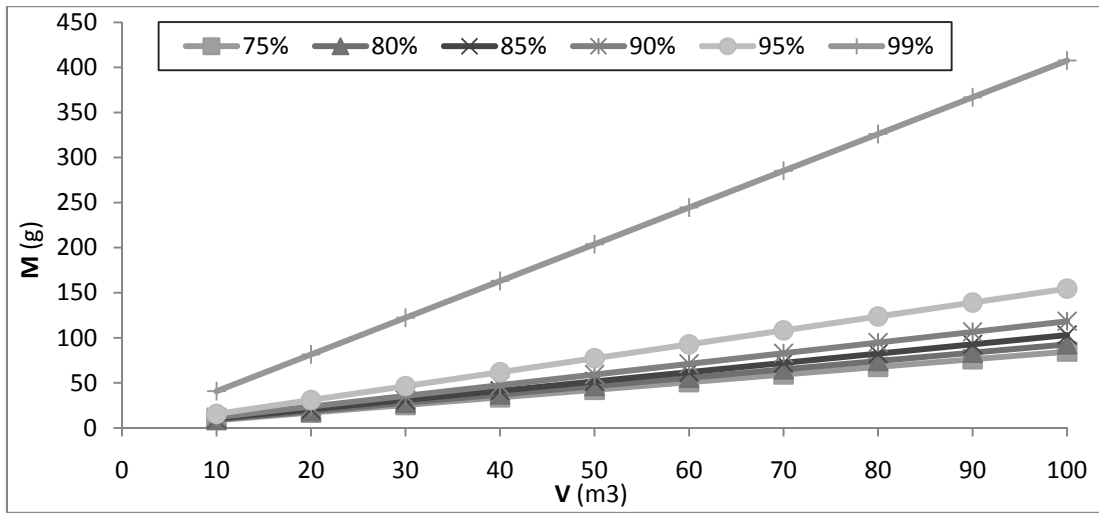
Tablo 9.2 de ve Şekil 9.3 te Pd (II) un tek kademeli adsorpsiyon sisteminde %90 geri kazanımı için değişen çözüldü hacimlerinde gerekli TAR, GAR ve PGR reçinelerinin miktarları kg cinsinden görülmektedir. Örnek vermek gerekirse, Pd (II) adsorpsiyonu için 50 m³ çözüldüde 18,54 den 78,14'e kadar değişen TAR reçine miktarı ile 0,1 g/m³ den 100 g/m³ e kadar başlangıç konsantrasyonunda % 90 oranında geri kazanım sağlanmıştır. Ayrıca konsantrasyonlarda 50 m³ çözüldüden %90 geri kazanım için GAR reçinesinden 14,06 dan 59,19 a kadar miktarlar gerekirken, PGR reçinesinde 11,75 den 50,91 e kadar miktarlar gerekli olmaktadır.

Tablo 9.1. Pd (II) – TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR için geliştirilen tek kademeli adsorpsiyon sistemlerinde, farklı yüzdelerde geri kazanımlar için adsorban kütlesi-hacim değişimleri ($C_0=100 \text{ g/m}^3$)

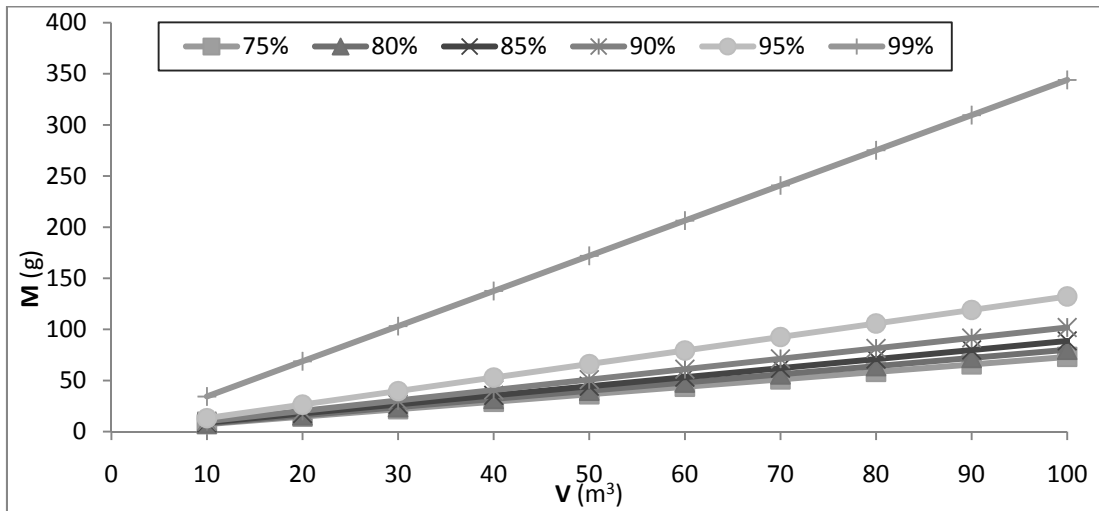
	V (m^3)	% Giderim başına gerekli adsorban kütlesi (kg)					
		75%	80%	85%	90%	95%	99%
Pd-TAR	10	11,18	12,25	13,60	15,63	20,40	53,79
	20	22,35	24,50	27,19	31,26	40,80	107,6
	30	33,53	36,75	40,79	46,89	61,20	161,4
	40	44,70	49,00	54,39	62,51	81,60	215,2
	50	55,88	61,24	67,98	78,14	102,0	269,0
	60	67,05	73,49	81,58	93,77	122,4	322,7
	70	78,23	85,74	95,18	109,4	142,8	376,5
	80	89,40	97,99	108,8	125,0	163,2	430,3
	90	100,6	110,2	122,4	140,7	183,6	484,1
	100	111,8	122,5	136,0	156,3	204,0	537,9
Pd-GAR	10	8,463	9,276	10,30	11,84	15,45	40,76
	20	16,93	18,55	20,59	23,67	30,91	81,53
	30	25,39	27,83	30,89	35,51	46,36	122,3
	40	33,85	37,11	41,19	47,35	61,81	163,1
	50	42,32	46,38	51,49	59,19	77,26	203,8
	60	50,78	55,66	61,78	71,02	92,72	244,6
	70	59,24	64,93	72,08	82,86	108,2	285,4
	80	67,70	74,21	82,38	94,70	123,6	326,1
	90	76,17	83,49	92,67	106,5	139,1	366,9
	100	84,63	92,76	103,0	118,4	154,5	407,6
Pd-PGR	10	7,313	8,009	8,879	10,18	13,22	34,40
	20	14,63	16,02	17,76	20,36	26,44	68,79
	30	21,94	24,03	26,64	30,55	39,66	103,2
	40	29,25	32,04	35,51	40,73	52,88	137,6
	50	36,57	40,05	44,39	50,91	66,10	172,0
	60	43,88	48,06	53,27	61,09	79,32	206,4
	70	51,19	56,06	62,15	71,27	92,55	240,8
	80	58,51	64,07	71,03	81,46	105,8	275,2
	90	65,82	72,08	79,91	91,64	119,0	309,6
	100	73,13	80,09	88,79	101,8	132,2	344,0



(a)



(b)

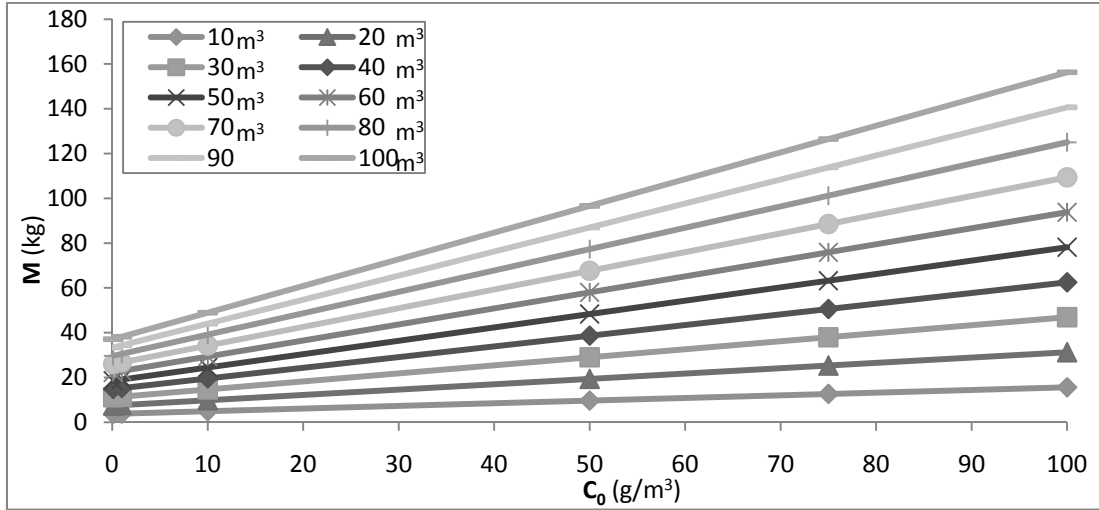


(c)

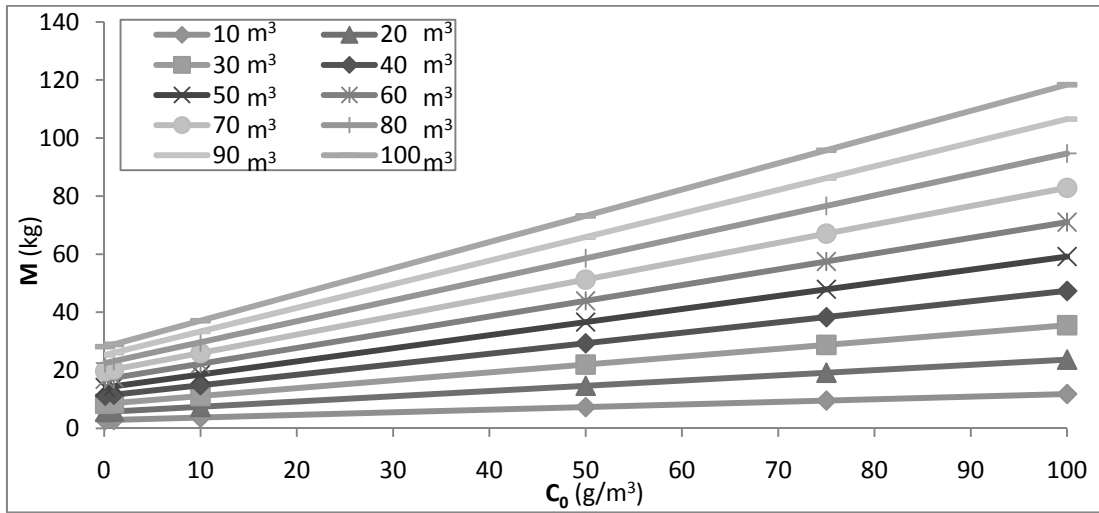
Şekil 9.2. (a) Pd (II) – TAR, (b) Pd (II) – GAR ve (c) Pd (II) – PGR için geliştirilen geliştirilen tek kademeli adsorpsiyon sistemlerinde, farklı % geri kazanımlar için adsorban kütlesi (M) – hacim (V) değişimi grafikleri ($C_0=100 \text{ mg/m}^3$)

Tablo 9.2. Pd (II) – TAR, Pd (II) – GAR ve Pd (II) – PGR için geliştirilen tek kademeli adsorpsiyon sistemlerinde, farklı hacimlerden % 90 oranında geri kazanım için gerekli adsorban kütleleri (kg)

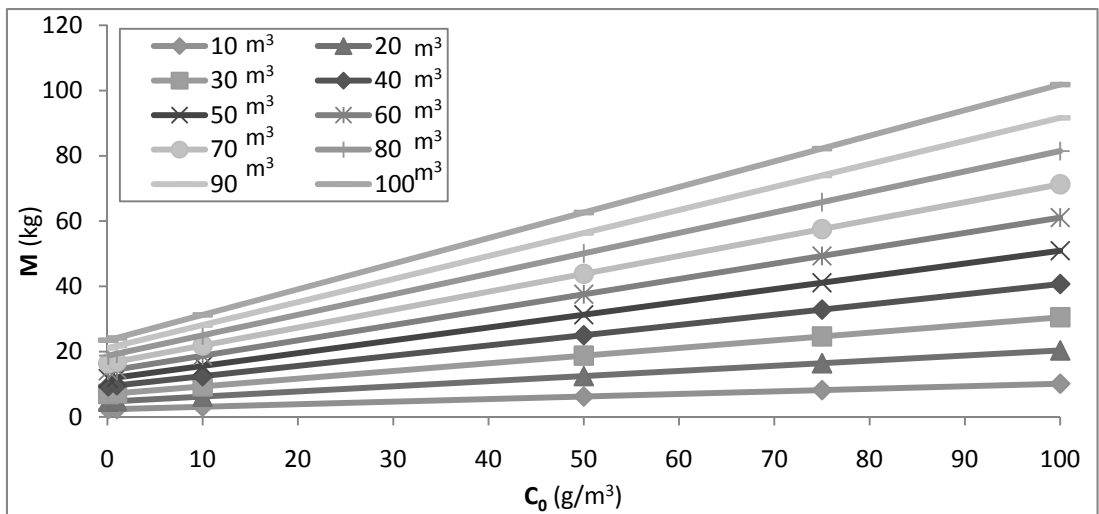
	V (m ³)	C ₀ (g/m ³)					
		0,1	1	10	50	75	100
Pd-TAR	10	3,71	3,82	4,89	9,66	12,65	15,63
	20	7,42	7,63	9,78	19,33	25,29	31,26
	30	11,13	11,45	14,67	28,99	37,94	46,89
	40	14,84	15,27	19,56	38,65	50,58	62,51
	50	18,54	19,08	24,45	48,31	63,23	78,14
	60	22,25	22,90	29,34	57,98	75,87	93,77
	70	25,96	26,71	34,23	67,64	88,52	109,4
	80	29,67	30,53	39,12	77,30	101,2	125,0
	90	33,38	34,35	44,01	86,96	113,8	140,7
	100	37,09	38,16	48,90	96,63	126,5	156,3
Pd-TAR	10	2,811	2,893	3,706	7,320	9,578	11,837
	20	5,623	5,786	7,412	14,64	19,16	23,67
	30	8,434	8,678	11,12	21,96	28,74	35,51
	40	11,25	11,57	14,82	29,28	38,31	47,35
	50	14,06	14,46	18,53	36,60	47,89	59,19
	60	16,87	17,36	22,24	43,92	57,47	71,02
	70	19,68	20,25	25,94	51,24	67,05	82,86
	80	22,49	23,14	29,65	58,56	76,63	94,70
	90	25,30	26,04	33,35	65,88	86,21	106,5
	100	28,11	28,93	37,06	73,20	95,78	118,4
Pd-TAR	10	2,351	2,421	3,127	6,262	8,222	10,18
	20	4,702	4,843	6,254	12,52	16,44	20,36
	30	7,053	7,264	9,381	18,79	24,67	30,55
	40	9,403	9,686	12,51	25,05	32,89	40,73
	50	11,75	12,11	15,63	31,31	41,11	50,91
	60	14,11	14,53	18,76	37,57	49,33	61,09
	70	16,46	16,95	21,89	43,84	57,56	71,27
	80	18,81	19,37	25,02	50,10	65,78	81,46
	90	21,16	21,79	28,14	56,36	74,00	91,64
	100	23,51	24,21	31,27	62,62	82,22	101,8



(a)



(b)



(c)

Şekil 9.3. (a) Pd (II) – TAR, (b) Pd (II) – GAR ve (c) Pd (II) – PGR tek kademeli adsorpsiyon sistemleri için farklı hacimlerde %90 oranında geri kazanım için gerekli adsorban kütleleri

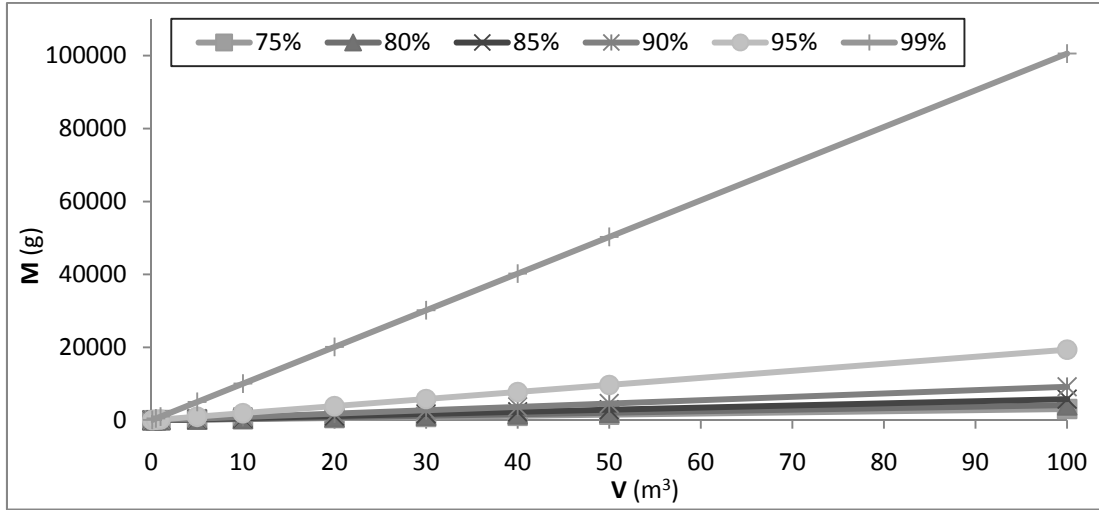
9.2. Rh (III) ün TAR, GAR ve PGR ile Adsorpsiyonu İçin Tek Kademeli Adsorpsiyon Sistemi Geliştirilmesi

50 g/m³ Rh (III) içeren çözeltilerde, değişen çözelti hacimleri için gerekli TAR, GAR ve PGR reçinelerinin miktarları %75 - %99 oranlarında geri kazanımlar başına hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 9.3 ve Şekil 9.4 te verilmiştir. Örneğin 1 m³ lük bir Rh (III) çözeltisinden %75 oranında geri kazanım sağlamak için reçinelerden sırasıyla 30,8, 25 ve 48 kg gerekmektedir.

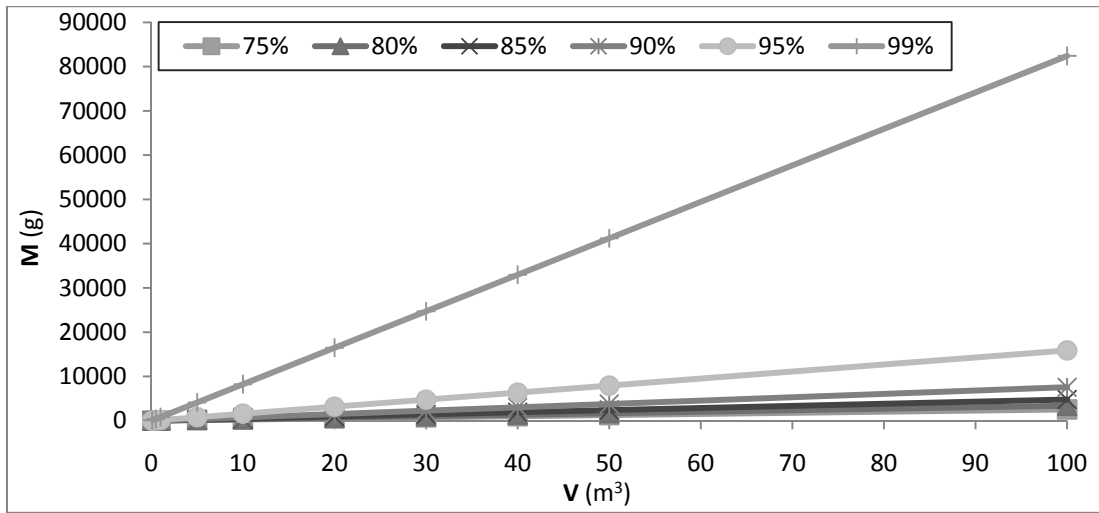
Tek kademeli adsorpsiyon sisteminde %90 oranında rodyum geri kazanmak için değişen çözelti hacimlerinde gerekli TAR, GAR ve PGR reçinelerinin kg olarak miktarları Tablo 9.4 ve Şekil 9.5 de görülmektedir. Örneğin 0,1 – 100 g/m³ konsantrasyonlarında Rh (III) içeren 1 m³ çözeltiden %90 geri kazanım sağlamak için TAR, GAR ve PGR reçinelerinden gerekli olan miktarlar sırasıyla 91 kg dan 92 kg a, 75 kg dan 76 kg a, 142 kg dan 143 kg a olmuştur.

Tablo 9.3. Rh (III) – TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR için geliştirilen tek kademeli adsorpsiyon sistemlerinde, farklı yüzdelerde geri kazanımlar için adsorban kütlesi-hacim değişimleri ($C_0=50 \text{ g/m}^3$)

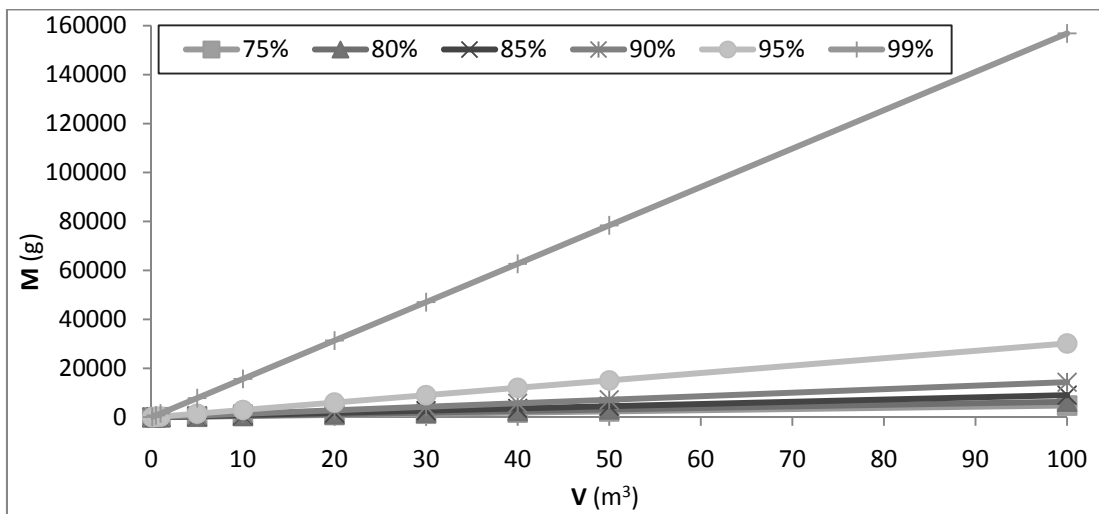
	V (m^3)	% Giderim başına gerekli adsorban kütlesi (kg)					
		75%	80%	85%	90%	95%	99%
Rh-TAR	0,1	3,1	4,1	5,8	9,2	19	101
	0,5	15,4	20,5	29	46	97	503
	1	30,8	41	58	92	193	1006
	5	154	205	290	459	967	5029
	10	308	410	580	919	1934	10058
	20	617	821	1160	1837	3868	20116
	30	925	1231	1739	2756	5803	30174
	40	1234	1641	2319	3674	7737	40232
	50	1542	2051	2899	4593	9671	50290
100	3085	4103	5798	9185	19342	100581	
Rh-GAR	0,1	2,5	3,4	4,8	7,6	16	82
	0,5	13	17	24	38	79	412
	1	25	34	48	76	159	824
	5	127	169	239	378	794	4121
	10	255	338	477	755	1587	8242
	20	510	677	955	1510	3175	16484
	30	765	1015	1432	2265	4762	24726
	40	1020	1354	1910	3020	6349	32969
	50	1275	1692	2387	3776	7937	41211
100	2549	3385	4775	7551	15873	82422	
Rh-PGR	0,1	4,8	6,4	9,0	14	30	157
	0,5	24,1	32	45	72	151	784
	1	48	64	90	143	302	1568
	5	241	320	452	716	1508	7841
	10	481	640	904	1433	3016	15682
	20	963	1280	1809	2865	6032	31365
	30	1444	1920	2713	4298	9049	47047
	40	1925	2560	3617	5730	12065	62730
	50	2407	3200	4522	7163	15081	78412
100	4813	6401	9044	14325	30162	156824	



(a)



(b)

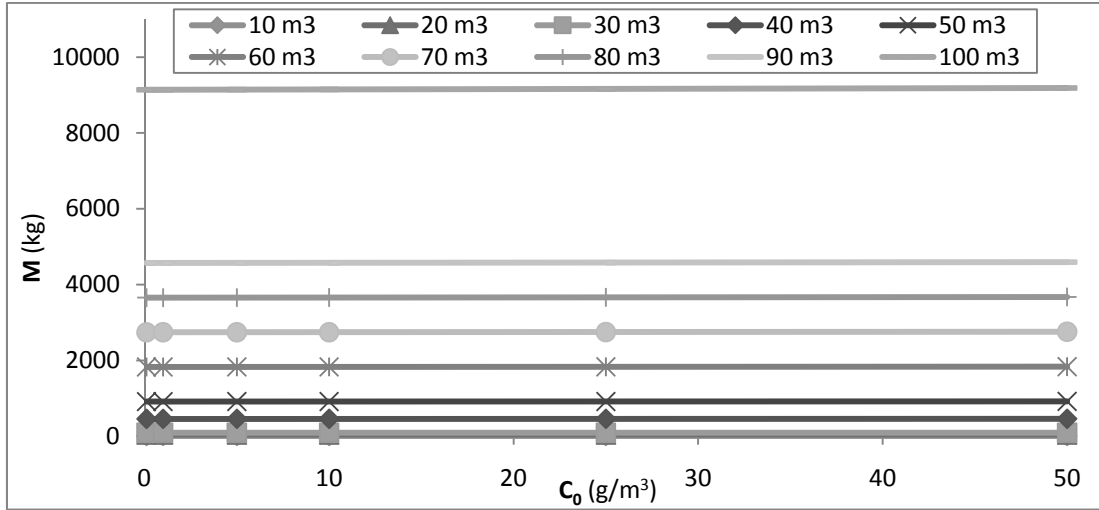


(c)

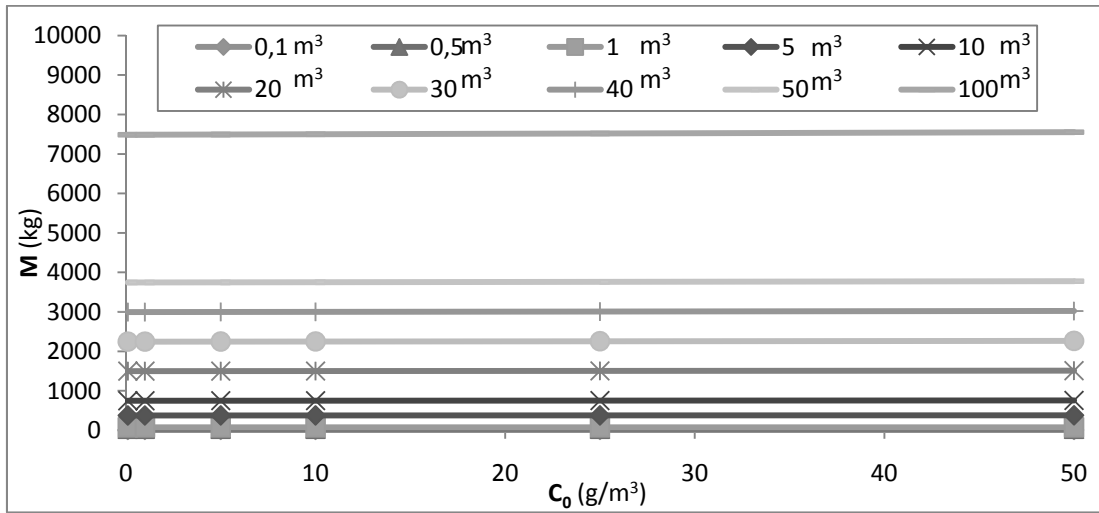
Şekil 9.4. (a) Rh (III) – TAR, (b) Rh (III) – GAR ve (c) Rh (III) – PGR için geliştirilen tek kademeli adsorpsiyon sistemlerinde, farklı yüzdelerde geri kazanımlar için adsorban kütlesi-hacim değişimleri ($C_0=50 \text{ g/m}^3$)

Tablo 9.4. Rh (III) – TAR, Rh (III) – GAR ve Rh (III) – PGR için geliştirilen tek kademeli adsorpsiyon sistemlerinde, farklı hacimlerden % 90 oranında geri kazanım için gerekli adsorban kütleleri (kg)

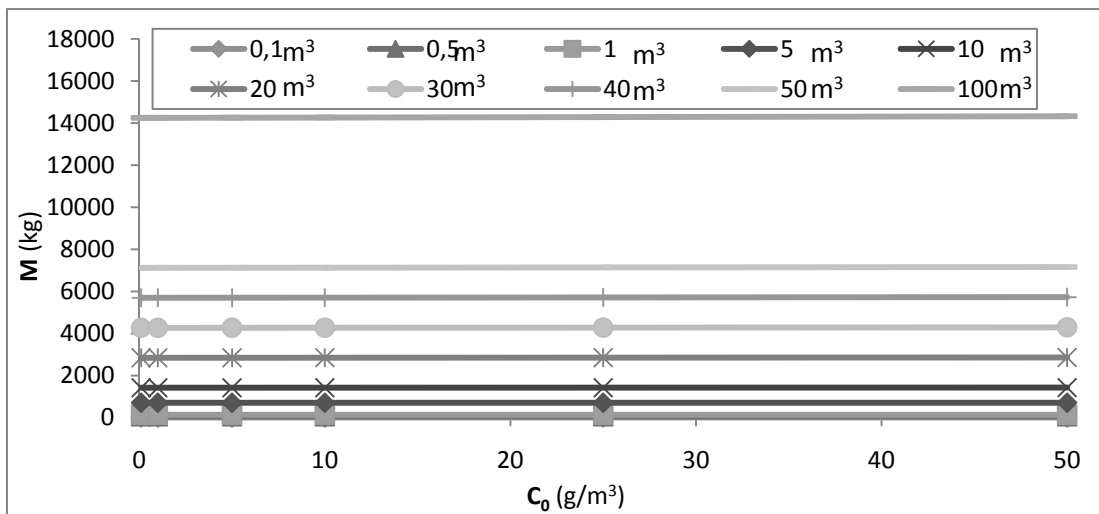
	V(m ³)	C ₀ (g/m ³)					
		0,1	1	5	10	25	50
Pd-TAR	0,1	9	9	9	9	9	9
	0,5	46	46	46	46	46	46
	1	91	91	91	91	92	92
	5	457	457	457	457	458	459
	10	914	914	914	915	916	919
	20	1828	1828	1829	1830	1832	1837
	30	2742	2742	2743	2744	2749	2756
	40	3656	3656	3657	3659	3665	3674
	50	4570	4570	4572	4574	4581	4593
100	9139	9140	9144	9148	9162	9185	
Pd-TAR	0,1	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,6
	0,5	37	37	37	37	38	38
	1	75	75	75	75	75	76
	5	374	374	375	375	376	378
	10	749	749	749	750	752	755
	20	1497	1498	1499	1500	1504	1510
	30	2246	2246	2248	2250	2256	2265
	40	2995	2995	2997	3000	3008	3020
	50	3743	3744	3746	3750	3759	3776
100	7487	7488	7493	7499	7519	7551	
Pd-TAR	0,1	14	14	14	14	14	14
	0,5	71	71	71	71	71	72
	1	142	143	143	143	143	143
	5	712	713	713	713	714	716
	10	1425	1425	1426	1426	1429	1433
	20	2850	2850	2851	2853	2857	2865
	30	4275	4275	4277	4279	4286	4298
	40	5700	5700	5703	5706	5715	5730
	50	7125	7125	7128	7132	7144	7163
100	14249	14251	14257	14264	14287	14325	



(a)



(b)



(c)

Şekil 9.5. (a) Rh (III) – TAR, (b) Rh (III) – GAR ve (c) Rh (III) – PGR tek kademeli adsorpsiyon sistemlerinde farklı hacimlerde %90 oranında geri kazanım için gerekli adsorban kütleleri

BÖLÜM 10. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada tanin, gallik asit ve pirogallol molekülleri kullanılarak fenol – formaldehit esaslı reçineler (TAR, GAR, PGR) üretilmiştir. Üretilen bu reçinelerin yapıları ve oluşumları FTIR spektroskopisi ile karakterize edilmiş, BET yüzey alanları belirlenmiş, SEM fotoğrafları alınmıştır. SEM görüntülerinden TAR ve GAR reçinelerinin mikro boyutlarda, PGR reçinesinin ise nano boyutlarda olduğu gözlenmiştir.

Pd (II) ve Rh (III) iyonlarının çalışılan pH ve Cl^- konsantrasyonu şartlarında hangi kompleks türlerinin ortamda bulunduğu belirlenmiş ve reçinelerle etkileşiminin nasıl olabileceği önerilmiştir.

TAR, GAR ve PGR reçineleri ile yapılan Pd (II) adsorpsiyon çalışmalarında çözeltide bulunan klor iyonunun adsorpsiyon verimini düşürdüğü bulunmuştur. Çalışılan deneysel şartlarda, reçinelerin Pd (II) nin katyonik ($PdCl(H_2O)_3^+$) ve iyonik olmayan ($PdCl_2(H_2O)_2$) türlerine afinitesinin daha çok olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar literatür ile de uyum halindedir [1, 181]. Pd (II) adsorpsiyonu için 0,075 g TAR ile 0,125 g GAR ve PGR reçineleri yeterli olmuştur. Reçinelerle Pd (II) adsorpsiyonunda sıcaklık artışı ile adsorpsiyon verimi artmıştır. Reçinelerin Pd (II) adsorpsiyonu için optimum pH ve Cl^- iyonu konsantrasyonu değerlerinin: TAR reçinesi için pH 3, $[Cl^-] : 10^{-2} M$, GAR reçinesi için pH 4,5, $[Cl^-] : 10^{-3} M$, PGR reçinesi için pH 4, $[Cl^-] : 10^{-3} M$ olduğu tesbit edilmiştir. Pd (II) adsorpsiyonu için deneysel kapasiteler TAR reçinesi için 86,61 mg/g; GAR reçinesi için 99,35 mg/g; PGR reçinesi için 105,11 mg/g olarak tesbit edildi. Pd (II) iyonlarının TAR, GAR ve PGR ile adsorpsiyonundan elde edilen deneysel verilere, Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Raduskevich, Redlich-Peterson izotermleri uygulanmıştır. Reçinelerde Pd (II) adsorpsiyonunun Langmuir izotermine daha çok uyduğu tesbit edilmiştir. TAR, GAR ve PGR reçineleri üzerinde Pd (II) adsorpsiyonu için

Langmuir izotermi tek tabaka doygunluk kapasiteleri, Q_0 sırasıyla, 75,43, 99,62 ve 114,8 mg/g olarak belirlenmiştir. Reçinlerin SEM fotoğraflarından (Şekil 6.8 – 6.10) görüldüğü gibi tanecik büyüklükleri mikrodan nano boyutlara küçüldükçe Pd (II) adsorpsiyonu için hem deneysel ve hem de Langmuir izotermi tek tabaka kapasiteleri artmıştır.

Rh (III) ün klorür iyonu içeren sulu çözeltilerden adsorpsiyonu, oluşan klorür komplekslerine, suyun ligant olarak katılarak yeni kordinasyon kompleksleri oluşturmaları Rh (III) ün adsorpsiyonunu engelleyici etkiye sahiptir. Bu nedenle hazırlanan Rh (III) çözeltilerinin adsorpsiyondan önce uzun süre bekletilmemeslerinin gerektiği tesbit edilmiştir. Rh (III)'ün tüm komplekslerinin 6 kordinasyon sayısında olmaları sebebiyle Pd (II) iyonlarının komplekslerine göre adsorpsiyonu daha zordur. Literatürde yapılan adsorpsiyon çalışmalarının verimleri nispeten Pd (II) adsorpsiyonuna göre düşüktür (Bkz. Bölüm 4.4). Reçinelerin Rh (III) adsorpsiyonu için optimum hidrojen ve klorir iyonu konsantrasyonu değerlerinin: TAR reçinesi için $[H^+]: 1$, $[Cl^-] 10^{-3}M$; GAR reçinesi için $[H^+]: 1$, $[Cl^-] 1 M$; PGR reçinesi için $[H^+]: 1$, $[Cl^-] 1 M$ olduğu deneysel çalışmalarla tesbit edilmiştir. Rh (III) adsorpsiyonu için deneysel kapasiteler TAR reçinesi için 8,08 mg/g, GAR reçinesi için 8,43 mg/g ve PGR reçinesi için 5,14 mg/g olarak bulunmuştur. Rh (III) adsorpsiyonu için adsorban miktarı 0,1 g TAR ve GAR ile 0,125 g PGR olarak belirlenmiştir. PGR reçinesinin miktarındaki bu fark, adsorpsiyon deneysel kapasitesi verileri ile de uyum içindedir. GAR ve PGR reçinelerinde Rh (III) adsorpsiyonu endotermik, TAR reçinesindeki adsorpsiyonu ise egzotermiktir. Rh (III) iyonlarının TAR, GAR ve PGR ile adsorpsiyonundan elde edilen deneysel verilere, Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Raduskevich, Redlich-Peterson izotermi uygulanmıştır. Reçinelerde adsorpsiyonun Langmuir izotermine daha çok uyduğu tesbit edilmiştir. TAR, GAR ve PGR üzerinde Rh (III) adsorpsiyonu için Langmuir tek tabaka kapasiteleri, Q_0 , sırasıyla, 97,51, 69,4 ve 59,01 mg/g olarak belirlenmiştir. Reçinelerin deneysel kapasite değerleri ile Q_0 değerleri karşılaştırıldığında, yüzeyin tek tabaka halinde bile tamamen Rh (III) ile kaplanmadığı söylenebilir. Bu da, adsorpsiyon süresinin uzatılması ise verim artışı sağlanabileceğini göstermektedir.

Pd (II) ve Rh (III) iyonlarının TAR, GAR ve PGR ile adsorpsiyonundan elde edilen deneysel verilere, psödo birince merteye, psödo ikinci merteye, Elovich ve partikül içi difüzyon eşitlikleri uygulanmış, böylece adsorpsiyon kinetiği aydınlatılmaya çalışılmıştır. Psödo ikinci merteye kinetik eşitliğinin Pd (II) nin ve Rh (III) ün tüm reçineler üzerindeki adsorpsiyon kinetiğini çok iyi tanımladığı belirlenmiştir. Ayrıca Elovich eşitliği de deneysel verilere psödo ikinci merteye kinetik eşitliğinden sonra en çok uyan eşitlik olmuştur. Psödo birinci merteye ve partikül içi difüzyon eşitliklerinin ise deneysel verilere uymadığı tesbit edilmiştir.

Pd (II) ve Rh (III) ün reçineler üzerindeki adsorpsiyonu Şekil 6.5 de görüldüğü gibi, reçinelerin fenolik - OH grupları ile metallerin iyon değiştirme veya kompleks oluşturma şeklinde etkileşimi ile gerçekleşmiştir. Şekil 6.5 'da (a, b) adımları Pd (II) adsorpsiyonuna aittir. Bu mekanizma, FTIR spektroskopisi, XRD ve EDS çalışmaları ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Pd (II)'nin bağlanma mekanizmasında D-R izoterminden elde edilen E serbest enerjisi değerleri TAR, GAR ve PGR için sırası ile, 10,81, 12,62 ve 13,91 kJ/mol dır. Bu değerler $8 < E < 16 \text{ kJ/mol}$ aralığında olduğundan, adsorpsiyon mekanizması iyon değişimi ile gerçekleştikten sonra, ilgili XRD ve EDS desenlerinde de görüldüğü gibi adsorplanan paladyum yüzeyde metalik halde indirgenmektedir.

Rh (III) adsorpsiyonun gerçekleştiği muhtemel mekanizma Şekil 6.5 de (c, d) tepkime basamaklarında gösterilmiştir. Rh (III) 6 kordinasyon sayısına sahip klorlu ve sulu komplekslerinin büyük olması sebebiyle ortaya çıkan sterik etkiden dolayı muhtemelen reçinelerin birden fazla fenolik halkası ile etkileşerek bağlanma gerçekleştirmektedir. Bu nedenle reçinelerin Rh (III) adsorpsiyon kapasiteleri Pd (II) adsorpsiyon kapasitelerine göre çok düşük olmuştur. Ayrıca reçinelerin tanecik boyutu küçüldükçe sterik etkiler nedeniyle Rh (III) ün reçinelerin iç kısımlarını difüzyonları zorlaştığından adsorpsiyon kapasiteleri düşmüştür.

Pd (II) nin gerikazanımı sırasında, TAR reçinesinde en verimli çözelti %95 verimle 0,5 M Tiyoüre + 0,1 M HCl çözeltisi, GAR reçinesinde %100 verimle 0,5 M Tiyoüre + 0,1 M HCl çözeltisi ve PGR reçinesinde en verimli çözelti %100 verimle 0,5 M Tiyoüre + 0,1 M HCl çözeltisi ve 0,5 M Tiyoüre + 0,1 M HNO₃ çözeltisi

bulunmuştur. Rh (III) gerikazanımı sırasında ise, TAR reçinesinde en verimli çözelti %38 verimle 1 M HNO₃ + 0,1 M NaClO₃ çözeltisi, GAR reçinesinde %100 verimle tüm çözeltiler ve PGR reçinesinde en verimli çözelti %86 verimle 1 M HNO₃ + 0,1 M NaClO₃ çözeltisi olarak belirlenmiştir.

Bu konuda bundan sonra yapılacak çalışmalar için şunlar önerilebilir:

- Tanin hegzaamin kondenzasyonu ile reçinler üretilerek PGM adsorpsiyonu çalışılabilir.
- Rh (III) adsorpsiyon verimini arttırmak için çözelti ortamına SnCl₂ eklenmek suretiyle ortam modifikasyonu yapılarak reçinede adsorpsiyon çalışması yapılabilir.
- Katalitik konvertörlerin içindeki PGM lerin selektif olarak geri kazanımı çalışması yapılabilir.
- Reçinelerle Ir, Pt, Au, Os, In, Ru vb metallerin adsorpsiyonu çalışılabilir.
- Üretilen TAR, GAR ve PGR reçinelerinde ikili ve üçlü metal karışımlarında adsorpsiyonlar denenebilir.
- TAR, GAR ve PGR reçineleri ile kolon sisteminde adsorpsiyon çalışılabilir.
- Rhodyum (III) ve / veya Rh (I) sulu çözeltilerde çeşitli ligantlarla türlenmesi çalışılabilir. NO³, Cl⁻, vb ligantlarla olan türlenmesi pH ve pX bağlı değişimleri deneysel olarak incelenebileceği gibi, siklik voltamateri ile bu komplekslerin bazılarının indirgenme potansiyelleri hesaplanabilir.
- Daha sonraki çalışmalarda kinetik eşitliklerden yararlanarak kesikli adsorpsiyon sistemi dizayn çalışması yapılacağı gibi, optimum zamanı yakalayabilmek için ikili veya üçlü adsorpsiyon sistem dizaynı çalışmaları ilerleyen çalışmalarda yapılabilir.
- Tanin metal nano kompozitler üzerinde çalışmalar yapılabilir.
- PGM ler ile üretilen nano kompozitlerin hidrojen katalitik etkileri belirlenmeye çalışılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] GOTO, M., KASAINI, H. ve FURUSAKI, S., Selective Separation of Pd(II), Rh(III), and Ru(III) Ions from a Mixed Chloride Solution Using Activated Carbon Pellets. *Separation Science and Technology*. 9, 2000, Cilt 35, 1307–1327.
- [2] GOTO, M., KASAINI, H. ve 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. *Separation Science and Technology*. 13, 2001, Cilt 36, 2845–2861.
- [3] TAGASHIRA, S., ET AL., Surfactant Gel Adsorption of Platinum(II), (IV) and Palladium(II) as Chloro complexes and Kinetic Separation of Palladium from Platinum Using EDTA, Note. *Analytical Sciences*. 2007, Cilt 23, 1147–1149.
- [4] SANCHEZ, J. M., HİDALGO, M. VE 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. *Reactive & Functional Polymers*. 2001, Cilt 45, 283–291.
- [5] INOUE, K., ALAM, M. S. VE YOSHIZUKA, K., Ion exchange / adsorption of rhodium (III) from chloride media on some anion exchangers. *Hydrometallurgy*. 1998, Cilt 49, 213–227.
- [6] SHEN, S., ET AL., Adsorption of Pd(II) complexes from chloride solutions obtained by leaching chlorinated spent automotive catalysts on ion exchange resin Diaion WA21J. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010, s. 12–18.
- [7] NAKANO, Y. VE KİM, Y. H., Adsorption mechanism of palladium by redox within condensed-tannin gel. *Water Research*. 2005, Cilt 39, 1324–1330.
- [8] SHİ, B., WANG, R. VE LİAO, X., Adsorption Behaviors of Pt(II) and Pd(II) on Collagen Fiber Immobilized Bayberry Tannin. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, Cilt 44, 4221-4226.
- [9] DABROWSKI, A., Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*. 93 2001, Cilt 93, 135-224, s. 135-224.

- [10] EVERETT, D.H., Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Pure and Applied Chemistry. 31, 1972, Cilt 4, 579-638.
- [11] BURWELL, R. L., Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units - Appendix II. Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Part II: Heterogeneous Catalysis. Pure and Applied Chemistry. 1976, Cilt 46, 71-90.
- [12] SİNG, K. S. W., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure and Applied Chemistry. 4, 1985, Cilt 57, 603-619.
- [13] LANGMUIR, I., The Adsorption Of Gases On Plane Surface Of Glass, Mica And Platinum. Journal of the American Chemical Society. 19, 1918, Cilt 40, 1361-1403.
- [14] LANGMUIR, I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Journal Of The American Chemical Society. 1916, Cilt 38, 2221-2295.
- [15] BRUNAUER, S., EMMETT, P. H. VE TELLER, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journal of the American Chemical Society. 2, 1938, Cilt 60, 309-319.
- [16] BRUNAUER, S. VE EMMETT, P. H., The Use Of Van Der Waals Adsorption Isotherms In Determining The Surface Area Of Iron Synthetic Amminia Catalysts. Journal of the American Chemical Society. 9, 1935, Cilt 57, 1754-1755.
- [17] BRUNAUER, S. VE EMMETT, P. H., The Use of Low Temperature van der Waals Adsorption Isotherms in Determining the Surface Areas of Various Adsorbents. Journal of the American Chemical Society. 12, 1937, Cilt 59, 2682-2689.
- [18] HİNZ, C., Description of sorption data with isotherm equations. Geoderma. 3-4, 2001, Cilt 99, 225-243.
- [19] LİNEWEAVER, H. VE BURK, D., The Determination of Enzyme Dissociation Constants. Journal of the American Chemical Society. 3, 1934, Cilt 56, 658-666.
- [20] FREUNDLİCH, H. M. F., Über die adsorption in lösungen. Z. Phys. Chem. 1906, Cilt 57, 385-471.
- [21] TEMKİN, M. I., Adsorption Equilibrium and Kinetics of Processes on Heterogeneous Surfaces and at Interaction between Adsorbed Molecules. Zh. Fiz. Khim.(Russian Journal Of Physical Chemistry). 3, 1941, Cilt 15, 296.
- [22] ÖZACAR, M., BULUT, E. VE ŞENGİL, I. A., Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. Microporous and Mesoporous Materials. 3, 2008, Cilt 115, 234-246.

- [23] REDLIČH, O. VE PETERSON, D L., A Udeful Adsorpsiton Isotherm. The Journal of Physical Chemistry A . 6, 1959, Cilt 63, 1024.
- [24] EADIE, G.S., The inhibition of cholinesterase by physostigmine and prostigmine. Journal Of Biological Chemistry. 146, 1942, 85-93.
- [25] EADIE, G.S., On the Evaluation of the Constants V_m and K_M in Enzyme Reactions. Science . 116, 1952, 688.
- [26] HOFSTEE, B. H. J., On the evaluation of the constants V_m and K_M in enzyme reactions. Science . 116, 1952, 329-331.
- [27] SCATCHARD, G., The attractions of proteins for small molecules and ions. Annals Of The New York Academy Of Science. 51, 1949, 660-672.
- [28] ALTIN, O., ÖZBELGE, H. Ö. VE DOĞU, T., Use of General Purpose Adsorption Isotherms for Heavy Metal–Clay Mineral Interactions. Journal of Colloid and Interface Science. 1, 1998, Cilt 198, 130-140.
- [29] EL-KHAÏARY, M. I., Least-squares regression of adsorption equilibrium data: Comparing the options. Journal of Hazardous Materials. 1, 2008, Cilt 158, 73–87.
- [30] BOLSTER, C. H. VE HORNBERGER, G. M., On the Use of Linearized Langmuir Equations. Soil Science Society of America Journal. 6, 2007, Cilt 71, 1796-1806.
- [31] ŞENGİL, İ. A. VE ÖZACAR, M., Competitive biosorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions onto valonia tannin resin. Journal of Hazardous Materials. 2-3, 2009, Cilt 166, 1488–1494.
- [32] BULUT, E., ÖZACAR, M. VE ŞENGİL, İ. A., Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite. Journal of Hazardous Materials. 2008, Cilt 154, 613-622.
- [33] FOO, K.Y. VE HAMEED, B.H., Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal. 1, 2010, Cilt 156, 2-10.
- [34] WEBBER, T.W. VE CHAKKRAVORTI, R.K., Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. AIChE Journal. 1974, Cilt 20, 228–238.
- [35] CRINI, G., ET AL., Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. Separation and Purification Technology. 1, 2007, Cilt 53, 97-110.
- [36] ALLEN, S.J., MCKAY, G. VE PORTER, J.F., Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. Journal of Colloid and Interface Science. 2004, Cilt 280, 322–333.
- [37] NAMASIVAYAM, C. VE SURESHKUMAR, M.V., Removal of chromium(VI) from water and wastewater using surfactant modified coconut coir pith as a biosorbent. Bioresource Technology. 7, 2008, Cilt 99, 2218-2225

- [38] HO, Y. S., ET AL., Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, Cilt 167, 630–633.
- [39] KUMAR, K. VASANTH VE SIVANESAN, S., Comparison of linear and non-linear method in estimating the sorption isotherm parameters for safranin onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2005, Cilt 123, 288-292.
- [40] MCKAY, G., HO, Y. S. VE 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 Pollution*. 2002, Cilt 141, 1-33.
- [41] NG, J. C. Y., CHEUNG, W. H. VE MCKAY, G., Equilibrium Studies of the Sorption of Cu(II) Ions onto Chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2002, Cilt 255, 64–74.
- [42] HO, Y. S., Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon*. 2004, Cilt 42, 2113–2130.
- [43] HO, Y. S., CHIU, W. T. VE WANG, C. C. Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. *Bioresource Technology*. 11, 2005, Cilt 96, 1285-1291.
- [44] WU, F., TSENG, R. VE JUANG, R., Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. *Water Research*. 3, 2001, Cilt 35, 613-618.
- [45] LAGERGREN, S., Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*. 4, 1898, Cilt 24, 1-39.
- [46] HO, Y.S. VE MCKAY, G., Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. 5, 1999, Cilt 34, 451-465.
- [47] ZELDOVICH, Y., *Ada physicochim. (U.R.S.S.)*. 2-4, 1934, 449.
- [48] ROGINSKIĬ, S. VE ZELDOVICH, Y., *Ibid., (U.R.S.S.)*. 1934, Cilt 1, 554-595.
- [49] ELOVICH, S. Y.. VE ZHABROVA, G., *RI. Zhur. Fiz. Khim. (U.R.S.S.)*. 1939, Cilt 13, 1761-1775.
- [50] WEBER JR., W.J. VE MORRIS, J.C., Intraparticle diffusion during the sorption of surfactants onto activated carbon. *Journal of Saint, Engineering Division of American Society of Civil Engineers*. 1963, Cilt 89, 2.
- [51] HO, Y. S., Citation review of Lagergren kinetic rate equation. *Scientometrics*. 1, 2004, Cilt 59, 171-177.
- [52] ÖZACAR, M. VE ŞENGİL, İ.A., Application of kinetic models to the sorption of disperse dyes onto alunite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1-3, 2004, Cilt 242, 105-113.
- [53] ÖZACAR, M., ÖRNEK, A. VE ŞENGİL, İ. A., Adsorption of lead onto formaldehyde or sulphuric acid treated acorn waste: Equilibrium and kinetic studies. *Biochemical Engineering Journal*. 3, 2007, Cilt 37, 192–200.

- [54] HO, Y. S., Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*. 3, 2006, Cilt B136, 681–689.
- [55] ÖZACAR, M., ŞENGİL, İ. A. VE TÜRKMENLER, H., Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin. *Chemical Engineering Journal*. 2008, Cilt 143, 32–42.
- [56] HO, Y. S., Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. *Water Research*. 2006, Cilt 40, 119 – 125.
- [57] TAYLOR, A. VE THON, N., Kinetics of Chemisorption. *Journal of the American Chemical Society*. 16, 1952, Cilt 74, 4169–4173.
- [58] ÖZACAR, M. VE ŞENGİL, İ. A., A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. *Process Biochemistry*. 2, 2005, Cilt 40, 565–572.
- [59] ŞENGİL, İ. A., ÖZACAR, M. VE TÜRKMENLER, H., Kinetic and isotherm studies of Cu(II) biosorption onto valonia tannin resin. *Journal of Hazardous Materials*. 162, 2009, Cilt 2-3, 1046–1052.
- [60] CHEUNG, C. W., PORTER, J. F. VE MCKAY, G., Sorption kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bone char. *Separation and Purification Technology*. 1-2, 2000, Cilt 19, 55-64 .
- [61] MYERS, A. L., Thermodynamics of Adsorption in Porous Materials. *AIChE Journal*. 48, 2002, Cilt 1, 145-160.
- [62] MISHRA, B.K., ET AL., Adsorption of organic molecules on silica surface. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2006, Cilt 121, 77-110.
- [63] KARA, M., ET AL., Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite. *Water Research*. 1, 2003, Cilt 37, 224-232.
- [64] FAROOQ, U., ET AL., Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review. *Bioresource Technology*. 2010, Cilt 101, 5043–5053.
- [65] YAO, Y., ET AL., Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes. *Bioresource Technology*. 9, 2010, Cilt 101, 3040–3046.
- [66] HONG, S., ET AL., Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, Cilt 167, 630–633.
- [67] AYDIN, Y. A. VE AKSOY, N. D., Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*. 2009, Cilt 151, 188-194.
- [68] LIU, YU VE LIU, YA-JUAN., Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology*. 2008, Cilt 61, 229–242.

- [69] CRİNİ, G. VE BADOT, P. M., Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*. 2008, Cilt 33, 399–447.
- [70] RAO, G. P., LU, C. VE SU, F., Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review. *Separation and Purification Technology*. 2007, Cilt 58, 224–231.
- [71] IQBAL, M., SAEED, A. VE ZAFAR, S. I., FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd²⁺ and Pb²⁺ removal by mango peel waste. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, Cilt 164, 161–171.
- [72] GUİBAL, E., Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology*. 38, 2004, 43–74.
- [73] BATZİAS, F.A. VE SİDİRAS, D.K., Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Bioresource Technology*. 2007, Cilt 98, 1208–1217.
- [74] MCKAY, G., OTTERBURN, M. S. VE AGA, J. A., Fuller's earth and fired clay as adsorbents for dyestuffs. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2, 1985, Cilt 26, 149-161.
- [75] BEKER, Ü., ERCİYES, A., T. Fenol – Formaldehit temelli iyon değiştirici reçine ile atık sulardan Bor ve ağır metallerin giderilmesi. *TUBİTAK*. Mart 2003.
- [76] HESSE, W., Phenolic Resins. [book auth.] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiesbaden. Germany : Wiley VCH, 2004.
- [77] PENNINGTON, L. VE WILLİAMS, M. B., Increase selectivity in Metal Separations by Using Chelating Ion Exchange Resins. *Industrial & Engineering Chemistry*. 6, 1959, Cilt 51, 759–762.
- [78] MİTRA, N. C., BANERJEE, R. S. VE SARKAR, A., Studies on applications of natural polyphenol-phenol-formaldehyde copolymer based cation exchange resins. *Journal of Applied Polymer Science*. 3, 2003, Cilt 55, 407-414.
- [79] ZİDAN, F., METWALLY, M. S. VE EL-ZAHİR, M. ABD., Synthesis and studies on cellulose acetate - phenol formaldehyde cationic resin. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2, 2007, Cilt 56, 151 - 154.
- [80] GORSHKOV, V.I, IVANOV, V.A VE STAINA, I.V., Selectivity of phenol–formaldehyde resins and separation of rare alkali metals. *Reactive and Functional Polymers*. 1998, Cilt 38, 157-176.
- [81] ALGUACİL, F. J., ALONSO, M. VE LOZANO, L., J. Chromium(III) recovery from waste acid solution by ion exchange processing using Amberlite IR-120 resin: batch and continuous ion exchange modeling. *Chemosphere*. 8, 2004, Cilt 57, 789–793.

- [82] GODE, F. VE PEHLİVAN, E. A., comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium(III) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 1-3, 2003, Cilt 100, 231-243.
- [83] NAKANO, Y., TAKESHİTA, K. VE TSUTSUMİ, T., Adsorption mechanism of hexavalent chromium by redox within condensed-tannin gel. *Water Research*. 2, 2001, Cilt 35, 496-500.
- [84] SANTANA, J. L., ET AL., Simultaneous metal adsorption on tannin resins. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 3, 2002, Cilt 251, 467-471.
- [85] KHANBABAEE, K. VE REE, T. V., Tannins: Classification and Definition. *Natural Product Reports*. 6, 2001, Cilt 18, 641-649.
- [86] SHİ, B., ET AL., Production of ellagic acid from degradation of valonea tannins by *Aspergillus niger* and *Candida utilis*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 10, 2005, Cilt 80, 1154-1159.
- [87] HEMİNGWAY, R. W.; LAKS, P. E., *Plant Polyphenols*. New York : Plenum Press, 1992.
- [88] RAUTİO, P., ET AL., Bitter problems in ecological feeding experiments: Commercial tannin preparations and common methods for tannin quantifications. *Biochemical Systematics and Ecology*. 5, 2007, Cilt 35, 257-262.
- [89] Türk Standartları. Palamut ve Palamut Tırnakları. Ankara : Türk Standartları Enstitüsü, 1975. TS 1016.
- [90] Türk Standartları. Palamut Özü (Valeks). Ankara : Türk Standartları Enstitüsü, 1988. TS 5829.
- [91] HASLAM, E., Natural Polyphenols (Vegetable Tannins) as Drugs: Possible Modes of Action. *Journal of Natural Products*. 2, 1996, Cilt 59, 205.
- [92] JANKUN, J., ET AL., Why drinking green tea could prevent cancer. *Nature*. 6625, 1997, Cilt 387, 561.
- [93] Tümaş A.Ş. Kimyasal madde araştırma projesi: Gallik Asit. Ankara : T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı, Ağustos 1990.
- [94] KROSCWİTZ, J., *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Fourth Edition. USA : s.n., 1998, Cilt vol.21, s. p. 138 – 144.
- [95] SOLOMON, D. H., QİAO, G. G. VE CAULFIELD, M. J., Polymers based on phenols. [yazan] Z. Ed. Rappoport. *The Chemistry of Phenols*. Chichester : John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- [96] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Hesse, Wolfgang. Phenolic Resins. Wiesbaden. Germany : Wiley VCH, 2004.
- [97] WATARU, S. VE YOSHİNOBU, K., Method of preparing insoluble hydrolysable tannin and method of treating waste liquid with the tannin. 0527096A2 European patent, 1992.

- [98] PÍZZI, A., MEİKLEHAM, N. VE STEPHANOU, A., Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates. II. Cellulose effect and application. *Journal of Applied Polymer Science*. 6, 2003, Cilt 55, 929 - 933.
- [99] PEÑA, C., ET AL., Synthesis and characterization of phenolic novolacs. *Journal of Applied Polymer Science*. 6, 2006, Cilt 100, 4412 - 4419.
- [100] KİM, S. VE KİM, H. J., Curing behavior and viscoelastic properties of pine and wattle tannin-based adhesives studied by dynamic mechanical thermal analysis and FT-IR-ATR spectroscopy. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 10, 2003, Cilt 17, 1369–1383.
- [101] ÖZACAR, M., SOYKAN, C. VE ŞENGİL, İ. A., Studies on Synthesis, Characterization, and Metal Adsorption of Mimosa and Valonia Tannin Resins. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006, Cilt 102, 786-797.
- [102] RAQUEZ, J.-M., ET AL., Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review. *Progress in Polymer Science*. 4, 2010, Cilt 35, 487-509.
- [103] SOWUNMÍ, S., ET AL., Differential scanning calorimetry of hydrolysed mangrove tannin. *Polymer International*. 6, 2000, Cilt 49, 574 - 578.
- [104] SOWUNMÍ, S., ET AL., Fortified mangrove tannin-based plywood adhesive. *Journal of Applied Polymer Science*. 3, 1998, Cilt 62, 577 - 584.
- [105] GARRO-GALVEZ, J. M. VE RİEDL, B., Pyrogallol-formaldehyde thermosetting adhesives. *Journal of Applied Polymer Science*. 2, 1998, Cilt 65, 399 - 408.
- [106] GARRO-GALVEZ, J. M., FECHTAL, M. VE RİEDL, S., Gallic acid as a model of tannins in condensation with formaldehyde. *Thermochimica acta*. 1995, Cilt 274, 149-163.
- [107] MOSIEWICKI, M., ARANGUREN, M. I. VE BORRAJO, J., Thermal and mechanical properties of woodflour/tannin adhesive composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 5, 2004, Cilt 91, 3074 - 3082.
- [108] MOSIEWICKI, M. A., ET AL., Effect of natural rubber on wood-reinforced tannin composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 4, 2007, Cilt 105, 1825 - 1832.
- [109] BODE, H. B., KERKHOFF, K. VE JENDROSSEK, D., Bacterial Degradation of Natural and Synthetic Rubber. *Biomacromolecules*. 1, 2001, Cilt 2, 295–303.
- [110] AMARAL-LABAT, G. A., ET AL., Environment-friendly soy flour-based resins without formaldehyde. *Journal of Applied Polymer Science*. 1, 2008, Cilt 108, 624 - 632.
- [111] LEI, H., PÍZZI, A. VE DU, G., Environmentally friendly mixed tannin/lignin wood resins. *Journal of Applied Polymer Science*. 1, 2007, Cilt 107, 203 - 209.

- [112] MALSHE, V. C. VE SUJATHA, E. S., Phenol based resin as alkylation catalyst. *Reactive and Functional Polymers*. 2000, Cilt 43, 183-194.
- [113] STRELKO, V., STREAT, M. VE KOZYNCHENKO, O., Preparation, characterisation and sorptive properties of polymer based phosphorus-containing carbon. *Reactive and Functional Polymers*. 1999, Cilt 41, 245-253.
- [114] ADAMS, B.A. VE HOLMES, E.L., Absorptive properties of synthetic resins:Part I. *Journal of the Society of Chemical Industry*. 2, 1935, Cilt 54, 1T-9T.
- [115] TENG, H. VE WANG, S., Preparation of porous carbons from phenol-formaldehyde resins with chemical and physical activation . *Carbon*. 6, 2000, Cilt 38, 817-824.
- [116] ŞENGİL, A. VE ÖZACAR, M., Biosorption of Cu(II) from aqueous solutions by mimosa tannin gel. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, Cilt 157, 277-285.
- [117] LİMA, L., ET AL., Use of immobilized tannin adsorbent for removal of Cr(VI) from water. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1-2, 1998, Cilt 231, 35-40.
- [118] HUANG, X., LİAO, X. VE SHİ, B., Tannin-immobilized mesoporous silica bead (BT-SiO₂) as an effective adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, Cilt 173, 33-39.
- [119] WANG, R., LİAO, X. VE SHİ, B., Adsorption Behaviors of Pt(II) and Pd(II) on Collagen Fiber Immobilized Bayberry Tannin. *Ind. Eng. Chem. Res*. 2005, Cilt 44, 4221-4226.
- [120] FİOL, N., ESCUDERO, C. VE VİLLAESCUSA, I., Re-use of Exhausted Ground Coffee Waste. *Separation Science and Technology*. 2008, Cilt 43, 582-596.
- [121] Lİ, Y., ET AL., Adsorption and Deposition of Cu (II) on Modified Valonia Tannin. [yazan] H. Kim, et al. *Materials Science Forum*. Switzerland : Trans Tech Publications Ltd., 2009.
- [122] OO, C.W., KASSİM, M.J. VE PİZZİ, A., Characterization and performance of *Rhizophora apiculata* mangrove polyflavonoid tannins in the adsorption of copper (II) and lead (II). *Industrial Crops and Products*. 2009, Cilt 30, 152-161.
- [123] HUANG, X., LİAO, X. VE SHİ, B., Hg(II) removal from aqueous solution by bayberry tannin-immobilized collagen fiber. *Journal of Hazardous Materials*. 2-3, 2009, Cilt 170, 1141-1148.
- [124] ZHAN, X.M. VE ZHAO, X., Mechanism of lead adsorption from aqueous solutions using an adsorbent synthesized from natural condensed tannin. *Water Research*. 16, 2003, Cilt 37, 3905-3912.

- [125] OGATA, T. VE NAKANO, Y., Mechanisms of gold recovery from aqueous solutions using a novel tannin gel adsorbent synthesized from natural condensed tannin. *Water Research*. 18, 2005, Cilt 39, 4281–4286.
- [126] XIONG, Y., ET AL., Selective recovery of precious metals by persimmon waste chemically modified with dimethylamine. *Bioresource Technology*. 2009, Cilt 100, 4083–4089.
- [127] MA, H., ET AL., Recovery of platinum(IV) and palladium(II) by bayberry tannin immobilized collagen fiber membrane from water solution. *Journal of Membrane Science*. 1-2, 2006, Cilt 278, 373-380.
- [128] WANG, R., ET AL., Adsorption of bismuth(III) by bayberry tannin immobilized on collagen fiber. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2006, Cilt 81, 1301–1306.
- [129] LIAO, X., ET AL., Adsorption of UO_2^{2+} on tannins immobilized collagen fiber membrane. *Journal of Membrane Science*. 2004, Cilt 243, 235-241.
- [130] SUN, X., ET AL., Adsorptive recovery of UO_2^{2+} from aqueous solutions using collagen-tannin resin. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, Cilt 179, 295–302.
- [131] NAKAJIMA, A. VE SAKAGUCHI, T., Recovery of uranium from uranium refining waste water by using immobilized persimmon tannin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 3, 1999, Cilt 242, 623-626.
- [132] LIAO, X., LI, L. VE SHI, B., Adsorption recovery of thorium(IV) by *Myrica rubra* tannin and larch tannin immobilized onto collagen fibres. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 3, 2004, Cilt 260, 619-625.
- [133] LIAO, X., ET AL., Adsorption of Cu(II) from aqueous solutions by tannins immobilized on collagen. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 4, 2004, Cilt 79, 335 - 342.
- [134] VENKATESWARLU, P., ET AL., Removal of chromium from an aqueous solution using *Azadirachta indica* (neem) leaf powder as an adsorbent. *International Journal of Physical Sciences*. 8, 2007, Cilt 2, 188-195.
- [135] VAZQUEZ, G., ET AL., Removal of cadmium and mercury ions from aqueous solution by sorption on treated *Pinus pinaster* bark: kinetics and isotherms. *Bioresource Technology*. 3, 2002, Cilt 82, 247-251.
- [136] ZENG, Y., ET AL., Recovery of Th(IV) from aqueous solution by reassembled collagen-tannin fiber adsorbent. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1, 2009, Cilt 280, 91-98.
- [137] NAKAJIMA, A. Electron spin resonance study on the vanadium adsorption by persimmon tannin gel. *Talanta*. 2002, Cilt 57, 537–544.
- [138] NAKAJIMA, A. VE BABA, Y., Mechanism of hexavalent chromium adsorption by persimmon tannin gel. *Water Research*. 12, 2004, Cilt 38, 2859-2864.

- [139] KAIKAKE, K., ET AL., Removal characteristics of metal ions using degreased coffee beans: Adsorption equilibrium of cadmium(II). *Bioresource Technology*. 2007, Cilt 98, 2787–2791.
- [140] KAWAKITA, H., ET AL., Polyphenol Polymerization by Horseradish Peroxidase for Metal Adsorption Studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009, Cilt 48, 4440–4444.
- [141] KAWAKITA, H., ET AL., Selective Gold Recovery Using Orange Waste. *Separation Science and Technology*. 2009, Cilt 44, 2797–2805.
- [142] INOUE, K., ET AL., Adsorptive removal of uranium and thorium with a crosslinked persimmon peel gel. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2, 2006, Cilt 267, 435-442.
- [143] PARAJULI, D., ET AL., Persimmon peel gel for the selective recovery of gold. *Hydrometallurgy*. 2007, Cilt 87, 133–139.
- [144] PARAJULI, D., ET AL., Recovery of Gold from Hydrochloric Acid by using Lemon Peel Gel. *Separation Science and Technology*. 2008, Cilt 43, 2363–2374.
- [145] TORRES, J., ET AL., Removal of mercury(II) and methylmercury from solution by tannin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1, 1998, Cilt 240, 361-365.
- [146] MATSUMURA, T. VE USUDA, S., Applicability of insoluble tannin to treatment of waste containing americium. *Journal of Alloys and Compounds*. 1998, Cilt 271–273, 244–247.
- [147] LOFERSKI, P. J., USGS Mineral Commodity Specialist. Platinum-Group Metals Statistics and Information. [Çevrimiçi] U.S. Geological Survey. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/platinum/index.html>.
- [148] RAUCH, S. VE MORRISON, G. M., Speciation of Platinum, Palladium, Gold. [yazan] R. Cornelis, et al. *Handbook of Elemental Speciation II*. West Sussex : John Wiley & Sons Ltd, 2005.
- [149] Devlet Planlama Teşkilatı. *Demir Dışı Metaller Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu*. Ankara : DPT, 2000. ISBN 975-19-2563-0.
- [150] SEYMOUR, R. J., O'FARRELLY, J. I. VE POTTER, L. C., Platinum Group Metals. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. New York : John Wiley & Sons Inc, 1998.
- [151] RENNER, H, ET AL., Platinum Group Metals and Compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2002.
- [152] WILSON, R. B. VE JACOBS, W. D., Separation of Iridium from Rhodium by Extraction with Tributyl Phosphate. *Analytical Chemistry*. 12, 1961, Cilt 33, 1650–1652.

- [153] U.S. Geological Survey. Minerals Information. [Çevrimiçi] 1998. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/platinum/stat/>.
- [154] KOSTIĆ, N. M. VE DUTCĂ, L.-M., 6.4 Palladium. [yazan] D E Editor Fenton. *Comprehensive Coordination Chemistry II*. New York : Pergamon Press, 2005.
- [155] RUÍZ, M., SASTRE, A. M. VE GUÍBALC, E., Palladium sorption on glutaraldehyde-crosslinked chitosan. *Reactive & Functional Polymers*. 2000, Cilt 45, s. 155–173.
- [156] GODLEWSKA-ZYLKIEWICZ, B., Biosorption of platinum and palladium for their separation/preconcentration prior to graphite furnace atomic absorption spectrometric determination. *Spectrochimica Acta. Part B*, 2003, Cilt 58, 1531–1540.
- [157] COTTON, S.A., 2.9 Rhodium(III) complexes. *Chemistry of Precious Metals*. London : Blackie Academic & Professional, 1997.
- [158] SALVADO, V., ET AL., The speciation of rhodium(III) in hydrochloric acid media by capillary zone electrophoresis. *Talanta*. 2002, Cilt 56, 1061–1071.
- [159] TİMERBAEV, A. R., ET AL. Speciation studies by capillary electrophoresis – distribution of rhodium(III) complexed forms in acidic media. *Fresenius J Anal Chem*. 2001, Cilt 370, 865–871.
- [160] UHEİDA, A., ET AL., Adsorption Behavior of Platinum Group Metals (Pd, Pt, Rh) on Nonylthiourea-Coated Fe₃O₄ Nanoparticles. *Separation Science and Technology*. 2006, Cilt 41, 909–923.
- [161] WASIKIEWICZ, J. M., ET AL., Platinum and Palladium Ions Adsorption at the Trace Amounts by Radiation Crosslinked Carboxymethylchitin and Carboxymethylchitosan Hydrogels. *Platinum and Palladium ions adsorption*. 2007, Cilt 104, 4015–4023.
- [162] YANG, D., ET AL., Synthesis and efficiency of a spherical macroporous epoxy-imidazole complexing resin for preconcentrating trace noble metal ions. *Analytica Chimica Acta*. 1997, Cilt 254, 143-149.
- [163] TURNER, A., ET AL., Adsorption Kinetics of Platinum Group Elements in River Water. *Environ. Sci. Technol*. 2006, Cilt 40, 1524-1531.
- [164] INOUE, K., ET AL., Adsorptive Separation of Rhodium(III) Using Fe(III)-Templated Oxine Type of Chemically Modified Chitosan. *Separation Science and Technology*. 5, 1998, Cilt 33, 655-666.
- [165] MİLLWARD, G.E. VE F. COUCEİRO, A., Turner. Adsorption and desorption kinetics of rhodium (III) and platinum (IV) in turbid suspensions: Potential tracers for sediment transport in estuarine flumes. *Marine Chemistry*. 2007, Cilt 107, 308–318.

- [166] LEE, S. H. VE CHUNG, H., Ion Exchange Characteristics of Palladium and Ruthenium from a Simulated Radioactive Liquid Waste. *Separation science and technology*. 14, 2003, Cilt 38, 3459–3472.
- [167] LEE, S. H., YOO, J. H. VE KİM, J. H., Ion Exchange Characteristics of Rhodium and Ruthenium from a Simulated Radioactive Liquid Waste. *Korean J. Chem. Eng.* 21, 2004, Cilt 5, 1038-1043.
- [168] PUIGDOMENECH, I., Hydra & Medusa. [Çevrimiçi] ver. 2004. <http://www.kemi.kth.se/medusa/>.
- [169] GUSTAFSSON, J. P., Visual MINTEQ. Visual MINTEQ. [Çevrimiçi] KTH, 2009. ver 2.53. <http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/>. ver. 2,6.
- [170] BURGESS, J. E., ET AL., Biosorption of precious metals. *Biotechnology Advances*. 2007, Cilt 25, 264–271.
- [171] SILVERSTEIN, R. M. VE WEBSTER, F. X., *Infrared Spectrometry. Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6th ed. New York : Wiley, 1998; 90-138.
- [172] EBEWELE, R. O., RİVER, B. H. VE KOUTSKY, J. A., Relationship between phenolic adhesive chemistry and adhesive joint performance: Effect of filler type on fraction energy. *Journal of Applied Polymer Science*. 1986, Cilt 31, 2275-2302.
- [173] HOLOPAINEN, T., ET AL., IR Spectroscopy as a Quantitative and Predictive Analysis Method of Phenol–Formaldehyde Resol Resins. *Journal of Applied Polymer Science*. 11, 1998, Cilt 69, 2175-2185.
- [174] POLJANSEK, I., SEBENİK, U. VE KRAJNC, M., Characterization of phenol-urea-formaldehyde resin by inline FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*. 5, 2005, Cilt 99, 2016 - 2028.
- [175] KANTAR, C., Heterogeneous processes affecting metal ion transport in the presence of organic ligands: Reactive transport modeling. *Earth-Science Reviews*. 2007, Cilt 81, 175–198.
- [176] S., R. M. VE W., F. X., Chapter 3. *Infrared Spectrometry*. New York, USA : John Willey & Sons Inc., 1997. 0-471-13457-0.
- [177] ZHANG, L. VE YİN, D., Novel modified lignosulfonate as drilling mud thinner without environmental concerns. *Journal of Applied Polymer Science*. 7, 1999, Cilt 74, 1662-1668.
- [178] ARAÑA, J., ET AL., Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the Photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR . *Chemosphere* . 5, 2001, Cilt 44, 1017-1023.
- [179] POLJANŠEK, I. VE KRAJNC, M., Characterization of Phenol-Formaldehyde Prepolymer Resins by In Line FT-IR Spectroscopy. *Acta Chimica Slovenica*. 2005, Cilt 52, 238–244.

- [180] MOHAMMED-ZIEGLER, I. VE BİLLES, F., Vibrational spectroscopic calculations on pyrogallol and gallic acid. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*. 618, 2002, 259–265.
- [181] KİM, Y. H. VE NAKANO, Y. Adsorption mechanism of palladium by redox within condensed-tannin gel. *Water Research*. 2005, Cilt 39, 1324–1330.
- [182] KİM, Y. H., OGATA, T. VE NAKANO, Y., Kinetic analysis of palladium(II) adsorption process on condensed-tannin gel based on redox reaction models. *Water Research*. 14, 2007, Cilt 41, 3043-3050 .
- [183] BYRNE, R. H. VE YAO, W., Formation of palladium(II) hydroxychloride complexes and precipitates in sodium chloride. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. sayfa: 4153–4156, 2000, Cilt Vol. 64, No. 24.
- [184] PLETCHER, D. VE URBİNA, R. I., Electrodeposition of rhodium. Part 1. Chloride solutions . *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1997, Cilt 42, 137-144.
- [185] VANÿSEK, P. *Electrochemical Series*. [yazan] D. R. Chief Edit.: Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton : CRC Press, 2005 , s. 8-20.
- [186] CHİOU, M. S., HO, P. Y. VE Lİ, H. Y., Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes and Pigments*. 1, 2004, Cilt 60, 69-84.
- [187] CHİOU, M. S. VE Lİ, H. Y., Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere*. 2003, Cilt 50, 1095–1105.
- [188] DOGAN, M., ALKAN, M. VE ONGANER, Y., Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution onto Perlite. *Water, Air, & Soil Pollution*. 3-4, 2000, Cilt 120, 229-248.
- [189] BULUT, E., ÖZACAR, M. VE ŞENGİL, İ. A., Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008, Cilt 115, 234–246.

ÖZGEÇMİŞ

Mustafa CAN 1977 yılında Bolu / Gerede’de doğdu. İlkokulu Atatürk İlkokulunda, orta ve lise öğrenimini Sakarya İmam Hatip Lisesinde 1994 yılında tamamladı. Aynı yıl girdiği Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 1999 yılında bitirdi. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı ve 2002 yılında eğitimini bitirdi. Halen Milli Eğitim bakanlığına bağlı olarak Ortaöğretim Kimya öğretmenliği görevini Sakarya’da sürdürmektedir.