

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİ(m-AMİNOBENZOİK ASİT) POLİMERİ İLE  
Pd(II) İYONLARININ ADSORPSİYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Elif MİLDAN**

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

**Mayıs 2015**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİ(*m*-AMİNOBENZOİK ASİT) POLİMERİ İLE  
Pd(II) İYONLARININ ADSORPSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elif MİLDAN

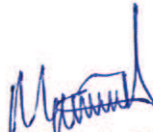
Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 16 / 06 /2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Ali Osman AYDIN  
Jüri Başkanı



Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN  
Üye



Doç. Dr. Mehmet İŞLEYEN  
Üye

## **BEYAN**

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

Elif MİLDAN

15.06.2015

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım esnasında hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan, her türlü destek ve teővikini sunan, bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim saygıdeğer danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN'e, tüm SAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim elemanlarına ve araştırma görevlilerine saygı ve teőekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteği gösteren tüm aileme ve desteklerinden ötürü Sayın Emel KARAKILIÇ ve Sümeyye DURMUŐ'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii

### BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
------------	---

### BÖLÜM 2.

PALLADYUM.....	3
2.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	4
2.2. Elde Edilişi.....	5
2.3. Reaksiyonları.....	6
2.4. Kullanım Alanları.....	6
2.5. Sağlığa Etkileri.....	7
2.6. Üretimi.....	8

### BÖLÜM 3.

KOMPLEKS OLUŞTURUCU POLİMERLER.....	10
3.1. İyon Seçiciliği.....	11
3.2. Sert Yumuşak Asit Baz Prensibi.....	13
3.3. Aromatik Amin Polimerler.....	15
3.3.1. Polianilin.....	15

3.3.1.1. Polianilinin elektrokimyasal yolla sentezi.....	16
3.3.1.2. Polianilinin kimyasal sentezi.....	16
3.3.1.3. Polianilinin kullanım alanları.....	17
3.3.2. o,m,p- fenilendiamin polimerler.....	18
3.3.3. Diaminonaftalen polimerler.....	20
3.4. Poli(aminobenzoik asit) polimerleri.....	21
3.5. Literatürde Yapılaşmış Pd <sup>2+</sup> Adsorpsiyon Çalışmaları.....	23

#### BÖLÜM 4.

ADSORPSİYON.....	26
4.1. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	26
4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	26
4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	27
4.2. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	27
4.3. Adsorplayıcı Katılar.....	29
4.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	29
4.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	32
4.5.1. Langmuir izotermi.....	32
4.5.2. Freundlich izotermi.....	32
4.6. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	
4.6.1. Pseudo Birinci Dereceden Kinetik Modeli.....	33
4.6.2. Pseudo İkinci Dereceden Kinetik Modeli.....	34

#### BÖLÜM 5.

MATERYAL VE METOT.....	35
5.1. Kimyasal Maddeler.....	35
5.2. Poli(m-aminobenzoik asit) Sentezi.....	35
5.3. Poli(m-aminobenzoik asit)in Karakterizasyonu.....	36
5.3.1. FTIR analizi.....	37
5.3.2. Termal analizi.....	37
5.3.3. Molekül ağırlığı tayini.....	38
5.3.4. H <sup>+</sup> iyonu kapasitesi ve potansiyometrik titrasyonu.....	38
5.3.5. SEM analizleri.....	38

5.4. Pd(II) Adsorpsiyon Çalışmaları.....	39
5.4.1. Asitliğin etkisi.....	39
5.4.2. Başlangıç konsantrasyonu etkisi.....	39
5.4.3. Sıcaklık etkisi.....	39
5.5. ICP-OES ile Pd(II) Analizleri.....	40
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL BULGULAR.....	41
6.1. Poli(m-aminobenzoik asit) Polimerinin Karakterizasyonu.....	41
6.1.1. Molekül ağırlığı tayini.....	41
6.1.2. FTIR analizi.....	41
6.1.3. Termal analizi.....	44
6.1.4. H <sup>+</sup> iyonu kapasitesi ve potansiyometrik titrasyonu.....	45
6.1.5. SEM analizleri.....	46
6.2. Pd(II) Adsorpsiyon Çalışmaları.....	49
6.2.1. Asitliğin etkisi.....	49
6.2.2. Başlangıç konsantrasyonu etkisi.....	51
6.2.2.1. Adsorpsiyon izotermi.....	53
6.2.2.2. Langmuir izotermi.....	53
6.2.2.3. Freundlich izotermi.....	55
6.2.3. Sıcaklık etkisi.....	57
6.2.3.1. Pd(II) adsorpsiyon kinetiği.....	58
6.2.3.1.1. Pseudo-birinci-mertebe hız kinetiği.....	58
6.2.3.1.2. Pseudo-ikinci-mertebe hız kinetiği.....	60
6.3. Termodinamik Hesaplamalar.....	60
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR.....	66
BÖLÜM 8.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	68

KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	76



## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

%	: Yüzde
µg	: Mikrogram
A.B.D.	: Amerika Birleşik Devletleri
C <sub>0</sub>	: Başlangıç konsantrasyonu
C <sub>e</sub>	: Denge halindeki çözelti konsantrasyonu
cm <sup>3</sup>	: Santimetre küp
dk	: Dakika
FTIR	: Fourier transform infrared
g	: Gram
ICP-OES	: İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi
K	: Kelvin
K <sub>d</sub>	: Denge Sabiti
K <sub>F</sub>	: Adsorpsiyon sabiti
kg	: Kilogram
kJ	: Kilojoule
L	: Litre
M	: Molar
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
n	: Adsorpsiyon derecesi
nm	: Nanometre
p-mABA	: Poli(m-aminobenzoik asit)
p-mPD	: Poli(m-fenilendiamin)
poli(1,8 DAN)	: 1,8-diaminonaftalen polimeri
PGM	: Platin grubu metali

pH	: Asitlik değeri
ppb	: Milyarda bir, $\mu\text{g/L}$
ppm	: Milyonda bir, $\text{mg/L}$
$q_e$	: Gram adsorban başına adsorplanan madde miktarı
$Q_{\text{max}}, q_{\text{max}}$	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
$R^2$	: Regrasyon katsayısı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
s	: Saniye

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Palladyum kullanım alanları .....	7
Şekil 2.2. Dünya palladyum metal üretimi.....	9
Şekil 3.1. Polianilin .....	15
Şekil 3.2. Anilin kimyasal oksidasyon ile polimerleşmesi .....	17
Şekil 3.3. 1,2-DAB'in elektrokimyasal polimerleşmesi .....	18
Şekil 3.4. Poli(o-fenilendiamin) .....	19
Şekil 3.5. Poli(o,m,p-fenilendiamin).....	19
Şekil 3.6. 1,8-DAN molekülünün FeCl <sub>3</sub> ile polimerleşmesi.....	20
Şekil 3.7. 1,8-DAN molekülünün (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ile polimerleşmesi.....	21
Şekil 3.8. Elektrokimyasal olarak sentezlenen poli(1,8-DAN) polimerinin önerilen yapıları.....	22
Şekil 3.9. Poli(p-aminobenzoik asit) polimeri.....	22
Şekil 3.10. Poli(m-aminobenzoik asit) polimeri.....	23
Şekil 5.1. Poli(m-aminobenzoik asit) sentezi.....	36
Şekil 5.2. ICP-OES ile palladyum analizleri için kalibrasyon grafiği .....	40
Şekil 6.1. m-ABA polimerinin FTIR spektrumu .....	42
Şekil 6.2. HCl doplu p-mABA FTIR spektrumu .....	43
Şekil 6.3. p-mABA (pH=8,dopsuz) polimerin FTIR spektrumu .....	43
Şekil 6.4. Pd(II) adsorplu p-mABA polimerinin FTIR spektrumu .....	44
Şekil 6.5. Polianilin polimerinin FTIR spektrumu.....	44
Şekil 6.6. p-mABA polimerinin TG ve DTA eğrileri .....	45
Şekil 6.7. p-mABA polimerinin potansiyometrik titrasyon eğrisi .....	46
Şekil 6.8. HCl ile yıkanmış p-mABA polimerinin SEM mikro fotoğrafları.....	47
Şekil 6.9. Baz ile yıkanmış p-mABA polimerinin SEM mikro fotoğrafları .....	48
Şekil 6.10. Pd(II) adsorplanmış p-mABA polimerinin SEM mikro fotoğrafları .....	49
Şekil 6.11. Pd(II) adsorpsiyonuna asitliğin etkisi .....	50

Şekil 6.12. Farklı başlangıç Pd(II) konsantrasyonlarında ve adsorpsiyon sürelerindeki $q_e$ değerleri.....	52
Şekil 6.13. Langmuir izotermi .....	54
Şekil 6.14. Freundlich izotermi .....	55
Şekil 6.15. Pd(II) adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi .....	58
Şekil 6.16. Birinci-mertebe kinetik grafikleri .....	59
Şekil 6.17. $t-t/q_t$ grafiği.....	61
Şekil 6.18. $\ln K_C-1/T$ grafiği .....	63
Şekil 6.19. $\ln k - 1/T$ grafiği .....	64

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Palladyumun fiziksel özellikleri .....	4
Tablo 2.2. Palladyumun kimyasal özellikleri.....	5
Tablo 2.3. Palladyumun izotopları .....	5
Tablo 2.4. Dünya PGM rezervleri.....	8
Tablo 3.1. Kompleks oluşturan polimerler .....	12
Tablo 3.2. Asit ve bazlarının sınıflandırılması .....	14
Tablo 3.3. Sert-yumuşak asit-bazların genel özellikleri.....	15
Tablo 6.1. Farklı asitliklerde % Pd(II) adsorpsiyonu .....	50
Tablo 6.2. Farklı başlangıç Pd(II) konsantrasyonlarında ve adsorpsiyon sürelerindeki $q_e$ değerleri .....	52
Tablo 6.3. Farklı başlangıç Pd(II) konsantrasyonlarında $q_e$ ve $C_e$ değerleri .....	54
Tablo 6.4. Farklı başlangıç Pd(II) konsantrasyonlarında $\ln q_e$ ve $\ln C_e$ değerleri .....	56
Tablo 6.5. Langmuir ve Freundlich sabitleri.....	57
Tablo 6.6. Pd(II) adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi.....	57
Tablo 6.7. Farklı sürelerdeki $q_t$ ve $q_e$ değerleri .....	59
Tablo 6.8. Farklı sürelerdeki $\log(q_e - q_t)$ değerleri .....	59
Tablo 6.9. Birinci mertebe hız kinetiğinde yapılan hesaplamalar.....	60
Tablo 6.10. Farklı sürelerdeki $t/q_t$ değerleri.....	60
Tablo 6.11. Psödo-ikinci-mertebe hız kinetiğinde yapılan hesaplamalar .....	61
Tablo 6.12. Farklı sıcaklıklarda $\Delta G^\circ$ değerleri .....	62
Tablo 6.13. Farklı sıcaklıklardaki $K_c$ değerleri .....	62
Tablo 6.14. Farklı sıcaklıklardaki $k_2$ hız sabitleri .....	64

## ÖZET

Anahtar kelimeler: m–Aminobenzoik Asit Polimeri, Palladyum(II), Adsorpsiyon, Şelat Polimer

Bu çalışmada poli(m-aminobenzoik asit) polimeri; m-aminobenzoik asit ile amonyum persülfatın kimyasal reaksiyonuyla sentezlenmiş ve sonra polimer üzerindeki Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonun denge, kinetik ve termodinamiği çalışılmıştır. Pd(II) iyonları adsorplanmış p-mABA polimerinin karakterizasyonunda, FT-IR spektrokopisi, potansiyometrik titrasyonu ve molekül ağırlığı analizi incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmasında; asitliğin, sıcaklığın ve Pd(II) iyonlarının konsantrasyon etkisi incelenmiştir. Optimum pH 2 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygulanmıştır. p-mABA polimerinin Pd(II) adsorpsiyon kapasitesi 24,21 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon termodinamik hesaplamalarında  $\Delta G^0$  değerleri 25-55°C sıcaklıklarında -16,98 ve -22,26 kJ/mol olarak hesaplandı. Adsorpsiyon entalpisi ( $\Delta H^0$ ) 35,393 kJ/mol, entropisi ( $\Delta S^0$ ) 176,05 J/mol ve aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) 61,71 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. p-mABA üzerine Pd(II) adsorpsiyonu, hem karmaşık hem de iyonik etkileşim etkin olduğu kimyasal bir adsorpsiyon olduğu bulunmuştur.

# ADSORPTION OF PALLADIUM(II) IONS BY POLY(m-AMINOBENZOIC ACID)

## SUMMARY

Keywords: Poly(m-Aminobenzoic Acid), Palladium(II) Ions, Chelating Polymer; Adsorption.

In the present work, poly(m-aminobenzoic acid) (p-mABA) was synthesized by the chemical reaction of m-aminobenzoic acid with ammonium persulfate (APS) and then the equilibrium, kinetics and thermodynamics of palladium(II) ions adsorption onto p-mABA were studied. FTIR spectroscopy, potentiometric titration and molecular weight analysis were used in the characterization of the polymer. Pd(II)-p-mABA complex or Pd(II) adsorbed polymer. In the adsorption studies, the effects of acidity, temperature and palladium(II) concentration were examined. The optimum pH value was found to be 2. The adsorption data were applied the Freundlich and the Langmuir isotherms. Pd(II) adsorption capacity of p-mABA polymer was calculated as 24.21 mg /g.

In the thermodynamic evaluation of the adsorption, the  $\Delta G^{\circ}$  values were calculated as -16.98 and -22.26 kJ/mol at 25-55°C temperatures. The enthalpy ( $\Delta H^{\circ}$ ) 35.393 kJ/mol and entropy changes ( $\Delta S^{\circ}$ ) 176.05J/mol, and activation energy ( $E_a$ ) 61.71 kJ/mol of the adsorption were calculated. The Pd(II) adsorption on p-mABA were found to be a chemical adsorption and ionic interactions.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Palladyum, platinyum, rodyum, ruthenium, iridium ve osmiyum platin grubu metaller (PGMs) grubunda yer almaktadır. Periyodik cetvelin VIIIB grubunda geçiş metali olarak bilinirler. Bu elementler benzer kimyasal özelliklere sahiptir. Ancak palladyum en düşük erime noktası ve yoğunluğa sahiptir. Değerli metaller arasında olduğundan geri kazanımı ve adsorpsiyonu önemlidir.

Palladyum kuyumculuk, katalizör, dişçilik, elektrik-elektronik sanayi, fotoğrafçılık, hassas terazilerin yapımında ve değişik alet yapımı gibi alanlarda geniş bir şekilde kullanılmaktadır [1].

Palladyum iyonları Pearson sert-yumuşak asit-baz prensibine göre yumuşak Lewis asidi olarak bilinmektedir. Bundan dolayı yumuşak Lewis bazlarına karşı yüksek afinite göstermektedir. Dolayısıyla yumuşak Lewis bazı olarak bilinen azot (N) ve kükürt (S) atomlarını içeren ligand polimerle ve reçinelerle kuvvetli kompleksler oluşturacaktır [2].

Bir polimer-metal kompleksi bir polimer ve metal iyonu içerir. Polimer ligandlar metal iyonlarına koordinatif kovalent bağlarla bağlıdır. Bir polimer ligandı koordine kabiliyeti düşük molekül ağırlıklı bir bileşik ile bir polimerin reaksiyonundan oluşmaktadır. Sentezleri inorganik metal fonksiyonlarla organik polimerin birleşmesiyle oluşurlar. Metal iyonları karakteristik kataliz davranışı sergileyerek polimerlerle birleşirler. Birçok sentetik polimer-metal kompleksinin yüksek kataliz etkisi bulunmuştur. Bunların etkin olarak yarı iletken ısıya dayanıklı ve tıbbi biyolojide kullanımları vardır [3].

Palladyumun poli(m-aminobenzoik asit) (p-mABA) polimeri üzerine adsorpsiyonunda, iyonik etkileşim ve kompleks oluşum mekanizmaları etkili



olabilmektedir. Lewis bazı olan amin grupları  $PdCl_4^{2-}$  kompleksindeki  $Cl^-$  ligandlarıyla yer değiştirerek palladyuma bağlanıp kompleks oluşumunu gerçekleştirmektedir. Amin ligandlarının platin grubu metallerini iyi koordine olduğu bilinmektedir. Bu nedenle şelatlaştırıcı reçineler ya da elektron verici N atomunu içeren amin fonksiyonel gruplarına sahip polimerler PGM' lerin adsorpsiyonunda önemli bir rol oynamaktadır [4].

Bu çalışmada, amonyumpersulfat ile m-aminobenzoik asit (m-ABA) kimyasal reaksiyonu ile p-mABA sentezlenmiş ve üzerine bu polimerle Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonu çalışılmıştır. Sentezlenen p-mABA polimeri FTIR spektroskopisi, termal analiz, molekül ağırlığı tayini ve potansiyometrik titrasyon ile karakterize edilmiştir.

p-mABA ile palladyum(II) iyonlarının adsorpsiyonunda, adsorpsiyon dengesi, kinetiği ve termodinamiği incelenmiştir.

## BÖLÜM 2. PALLADYUM

1803'te William Hyde Wollaston tarafından bulunan palladyum metali platinden sonra 8B grubunda bulunan geçiş metallerin en önemlisidir. Palladyum; kimyasal simgesi Pd, atom numarası 46, atom kütlesi 106,42 g/mol ve 13 tane izotopu bulunan bir elementtir. Sertliği 4,75 mohs ve yoğunluğu 12,023 g/cm<sup>3</sup>'dür. Erime noktası 1554,9 °C, kaynama noktası yaklaşık olarak 2963 °C, beyaz renkli, işlenebilir ve yumuşak bir metaldir [5]. Palladyum, platinyum, rodyum, ruthenium, iridium ve osmiyum platin grubu metaller (PGMs) grubunda yer almaktadır. Bu elementler benzer kimyasal özelliklere sahiptir. Ancak palladyum en düşük erime noktası ve yoğunluğa sahip olarak grupta daha iyi ayırt edilebilmektedir [6].

II. Dünya savaşı sırasında platin madenlerine el konulması sonucu kullanılmaya başlanmıştır. Nitrik asitte çözünen tek metaldir. Derişik nitrik asitle kahve ve renkli palladyum(II) nitrat, sıcak derişik sülfürik asitliyse, palladyum(II) sülfat vererek çözüdür. Metal serbest klor ihtiva eden HC1 asitli çözültide ve kral suyunda kompleks teşkilinden dolayı daha kolay çözüdür. Kral suyunda çözüdüğü zaman, [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> ve [PdCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> komplekslerini verir. Kral suyu buharlaştırılınca ikinci bir kompleks klor kaybeder ve birinci komplekse dönüşür. Palladyum(IV) bileşikleri dayanıksız olduğundan palladyum(II) bileşiklerine dönüşürler. Fakat Palladyum(III) bileşikleri de dayanıksızdır. Onlar da Palladyum(II) bileşiklerine dönüşürler. Başlıca kompleksleri [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [PdI<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, [Pd(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>suda az çözünen bileşikleri ise K<sub>2</sub>PdCl<sub>6</sub>, PdI<sub>2</sub>, PdS, Pd(OH)<sub>2</sub> dir. Palladyumda çözünmüş bulunan hidrojen nikelde olduğu gibi çok aktif bir haldedir ve doymamış organik bileşikleri hidrojenlendirebilir. Palladyum, tuzlarında ekseriyetle +2 değerlikte olup bunlar kahverengidirler. Kahverengi ve nem kapıcı billurlardan oluşan karbonmonoksit tarafından koloidal şekilde bulunan ve siyah renkte olan palladyum metaline indirgenir [5].

Palladyum metali diğer platin metalleri ile birlikte bulunur. Mineralinin nitrik asit, hidroklorikasit ile çözdürülmesi ile altın, platinyum ve  $H_2PdCl_4$  kompleksleri oluşur. Çözeltideki altın  $FeCl_2$  ile çöktürülerek, platinyum ise  $(NH_4)_2PtCl_6$  şeklinde çöktürülerek çözeltiden uzaklaştırılır. Palladyum  $NH_4OH$  ve  $HCl$  ile çöktürülerek  $PdCl_2(NH_3)_2$  kompleksi elde edilir. Bu bileşimin yanması ile de metalik palladyum elde edilir [9].

Türk Parası Kıymetini Koruma Kanunu hakkında, 32 sayılı kararda yapılan değişikliklerle palladyum resmen değerli maden olarak kanuna eklendi. 28.10.2010 itibariyle fiyatı 625.00\$/Ons'dur (Gramı yaklaşık 22 \$) [7,8].

## 2.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Palladyum elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, izotopları Tablo 2.1, Tablo 2.2 ve Tablo 2.3'te sırasıyla verilmiştir.

Tablo 2.1. Palladyumun fiziksel özellikleri [10]

Atom kütlesi	106,42 g/mol
Atom numarası	46
Yoğunluğu	12,023 g/mL
Erime noktası	1554,9 °C (1828,05K)
Kaynama noktası	2963°C (3236K)
Molar hacmi	8,56 mL/mol
Mineral sertliği	4,75 mohs
Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik
Isı iletkenliği	0,72 W/cm.K
Özgül ısı	0,244 J/g.K
Buharlaşma entalpisi	380 kJ/mol
Atomlaşma entalpisi	377 kJ/mol
Görünüş	Gümüş beyaz

Tablo 2.2. Palladyumun kimyasal özellikleri [10]

Elektronik konfigürasyonu	[Kr]4d <sup>10</sup>
Kabuk yapısı	2.8.18.18.0
Elektron ilgisi	53,7 kJ/mol
Elektronegatiflik	2,20 (Pauling prensibine göre)
Atomik yarıçapı	137 pm
Kovalent yarıçapı	139± 6pm
Van der waals yarıçapı	163 pm
I. İyonlaşma enerjisi	804,4 kJ/mol
II. İyonlaşma enerjisi	1870 kJ/mol
III. İyonlaşma enerjisi	3177 kJ/mol
Yükseltgenme sayısı	-1, +1, +2, +4

Tablo 2.3. Palladyumun izotopları [11]

İzotop	Yarılanma süresi
<sup>100</sup> Pd	3,7 gün
<sup>101</sup> Pd	8,4 saat
<sup>102</sup> Pd	Kararlı
<sup>103</sup> Pd	16,99 gün
<sup>104</sup> Pd, <sup>105</sup> Pd, <sup>106</sup> Pd	Kararlı
<sup>107</sup> Pd	6,5x10 <sup>6</sup> yıl
<sup>108</sup> Pd	Kararlı
<sup>109</sup> Pd	13,5 saat
<sup>110</sup> Pd	Kararlı
<sup>111</sup> Pd	23,4 dakika
<sup>112</sup> Pd	21,04 saat

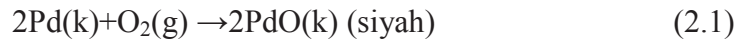
## 2.2. Elde Edilişi

Palladyuma Rusya'da, Kuzey ve Güney Amerika'da, Etiyopya'da ve Avustralya'da platin ve platin grubu metalleri içeren yataklarda rastlanır. Bundan başka Güney Afrika ve Kanada'daki nikel-bakır yataklarında da ender olarak bulunan palladyumu saf durumunda elde etmek için platin grubunu oluşturan metaller ardı ardına kimyasal işlemlerden geçirilerek, çözünür tuzlar durumuna getirilir. Daha sonra

bunlardan her biri tuz halinde çöktülür ve hidrojenle son bir indirgenmenin uygulanmasıyla saf palladyum elde edilir [12].

### 2.3. Reaksiyonları

Hava ile reaksiyonu: Palladyum metalinin oksijen ile ısıtılması sonucunda palladyum (II) oksidi oluşur.



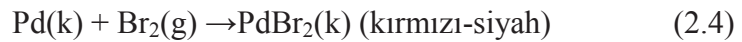
Halojenler ile Reaksiyonu: Palladyum metali çok dikkatli bir şekilde flor gazı ile reaksiyona sokularak Pd(II,IV) tuzu olan  $[\text{Pd}]^{2+}[\text{PdF}_6]^{2-}$  elde edilir.



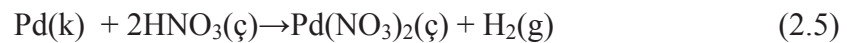
Palladyum metalinin ile klor gazı reaksiyonu sonucunda, reaksiyon şartlarına bağlı olarak iki farklı  $\text{PdCl}_2$  bileşiği oluşur.



Brom ile ise palladyum(II) bromürü oluşturur.



Asit ile Reaksiyonu: Platin grubunun nitrik asitte çözünen tek metalidir [13].

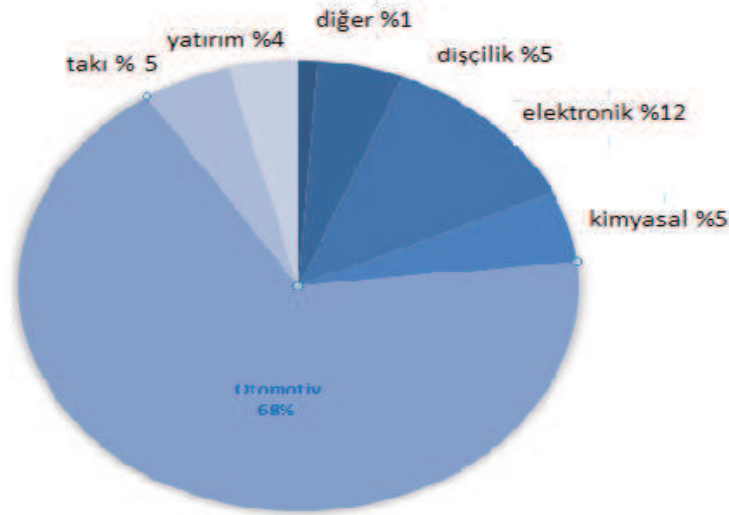


### 2.4. Kullanım Alanları

Saf palladyum, korozyona karşı yüksek direncinden dolayı özellikle elektrik röle kontaklarında kullanılır. Ayrıca eser miktardaki oksijeni bağlamak suretiyle ısı işlem sırasında gerekli olan denetimli atmosfer gazlarında hidrojen-oksijen bileşmesini

kolaylaştırmak ve kimi organik ürünleri hidrojenlemek için sıkça kullanılır. Gazların arılaştırılmasında, hidrojenin palladyum kütleline seçimsel yayınma özelliğinden yararlanır. Bakır ya da gümüş ile oluşturduğu alaşımlar, çok sık açılıp kapanan, bundan dolayı yüksek derecede aşınmaya uğrayan malzemelerin mekanik direncini önemli ölçüde iyileştirdiğinden, özellikle korozyon etkisiyle karşı karşıya bulunan elektrik kontaklarının yapımında kullanılır.

Diş protezinde bakır, gümüş ve çok az oranda altın yâda platinden oluşan % 45'lik bir palladyum alaşımı kullanılır. Ayrıca % 40'lık gümüş alaşımı duyarlı elektrik dirençlerinin elde edilmesinde, % 90'lık gümüş alaşımı paslanmaz çeliğe ya da nikel alaşımlarına kaynak yapmada erime noktası yüksek kaynak dolgu metali olarak kullanılır. Kuyumcular palladyumu beyaz altın yapımında kullanırlar [14].



Şekil 2.1. Palladyum kullanım alanları [14]

## 2.5. Sağlığa Etkileri

Palladyum bileşikleri nadiren kullanıldıkları için insanların çok karşılaştıkları bir madde değildir. Bütün palladyum bileşikleri yüksek derecede toksik ve kanserojeniktir. Palladyum klorit, yutulduğunda, solunduğunda ve deri tarafından emildiğinde toksik ve zararlıdır. Laboratuvar hayvanları üzerinde yapılan deneyler

sonucunda palladyum klorit'in kemik iliği, karaciğer ve böbreğe zarar verdiği gözlenmiştir. Ayrıca tahriş edici özelliğe de sahiptir.

Bütün bunlara rağmen eskiden palladyum klorit tüberküloz hastalığının tedavisinde kullanılırdı. Palladyum gıdalarda çok düşük konsantrasyonda olduğu için, gıdalardan kaynaklanan palladyum toksisitesi ile ilgili herhangi bir bilgi bulunmamaktadır [15].

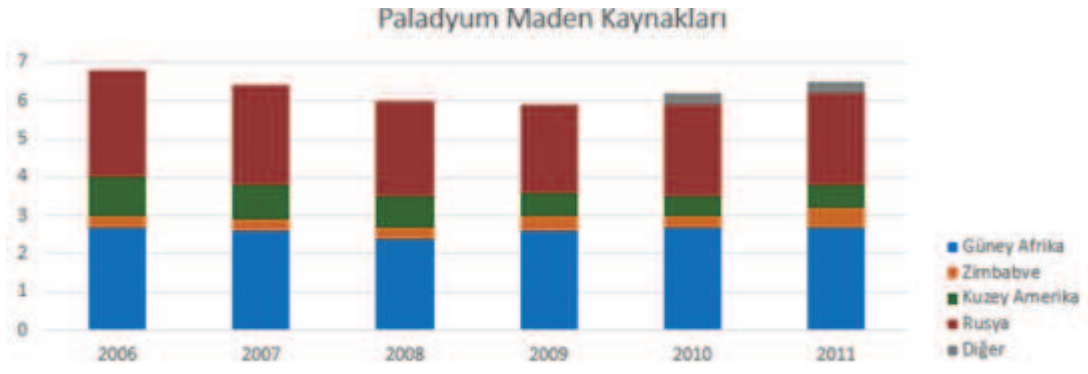
## 2.6. Üretimi

Dünya PGM rezervi 100 milyon kg olarak tahmin edilmektedir. Tespit edilmiş rezerv ise 71 milyon kg'dır. Bunun % 90'u Güney Afrika'daki Bushveld kompleksinde, geri kalan % 10'u ise Rusya, Kanada ve ABD'dedir [16].

Tablo 2.4. Dünya PGM rezervleri [17]

Ülkeler	Rezerv(kg)
Güney Afrika	63.000.000
Rusya	6.200.000
Kanada	310.000
A.B.D	730.000
Diğer	700.000
Dünya Toplamı	71.000.000

2012'de yaklaşık olarak 8,7 milyon ons palladyum üretimi gerçekleşirken bunun 6,3 milyon ons madencilik faaliyetleri ile sağlanmış olup 2,4 milyon onsu ikincil kaynaklardan (artık palladyumlu malzemelerden yeniden kazanma) elde edilmiştir. Son zamanlarda Güney Afrika'daki politik durum ve palladyum kazanımı için çok derinlere inme gereksinimi nedeniyle ekonomikliğin tartışılır duruma gelmesi sonucu Güney Afrika'daki bazı madenler kapatılmış ve bu bölgedeki üretim azalmaya başlamıştır.



Şekil 2.2. 2006-2011 yılları arası ülkelere göre palladyum metal üretimi [18]



### **BÖLÜM 3. KOMPLEKS OLUŞTURUCU POLİMERLER**

Koordinasyon bileşikleri metal-organik bağı olarak da adlandırılırlar. Koordinasyon polimerleri, koordinasyon bağları ve zayıf kimyasal bağlardan meydana gelen metal iyonu ve organik ligandların oluşturduğu sistemlerdir. Koordinasyon polimerizasyonu 1950'lerde Ziegler ve Natta tarafından kendi adlarıyla anılan Ziegler Natta katalizörlerinin (stereo spesifik katalizörler) polimer sentezinde kullanılmıştır [19].

Koordinasyon bileşikleri, merkez atomu olarak metal içeren iyon veya moleküllerin metal atomunu sardığı bileşiklerdir. Bir polimer metal kompleksi, metal iyonlarının koordine bağ ile polimer liganda bağlandığı yapay polimerler ve metal iyonlarından oluşur. Bir polimer ligandı azot, oksijen ya da kükürtten monomerlerin polimerizasyonu veya polimer ile koordinasyon kabiliyeti olan düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin reaksiyonu ile elde edilen birbirine sıkı bir şekilde bağlanmış bölümler içerir. Ana ve yan zincirlerinde azometin (-CH=N-) içeren polimerler, yüksek kimyasal aktifliğinden dolayı son yıllarda kimyacıların büyük ilgisini çekmektedir. Bu tür polimerler metallerle kompleks oluşturma yatkınlığına sahip gruplar içerdiklerinden, polimer şelatların eldesinde metallerin ve diğer kompleks oluşturu maddelerin ayrılmasında kullanıldıkları gibi biyomimetik sentezde ve ayırmada örneğin; enzimlerin kopyalanması büyük önem kazanmıştır. Konjüge bağ sistemine sahip polimerlerin yapısına azometin guruplarının da eklenmesi, onlara sıcaklığa dayanıklılık ve elektriksel yarı iletkenlik özellikleri kazanmaktadır. Polimer metal kompleksleri metalin bulunduğu pozisyona göre farklı gruplara ayrılabilirler. Buna hazırlama metodu ile karar verilir. Bu metot; bir polimer matriksi ve metal iyonu arasında sıkıca bağlanan ligandın kompleksleşmesini, polifonksiyonel ligandın metal iyonu ile kompleksleşmesini, metal içeren monomerlerle olan reaksiyonunu içerir [20].

Azot atomu; aminler( $R-NH_2$ ), azo grupları( $=N-$ ), amitler( $-CONH_2$ ), nitril( $-C\equiv N$ ) fonksiyonel gruplarında, oksijen atomu; karboksil( $-COOH$ ), hidroksil( $-OH$ ), fenol( $R-OH$ ), eter( $C-O-C$ ), karbonil( $-C=O$ ), fosforil( $POH$ ) fonksiyonel gruplarında, sülfür ise tiyoller( $-SH$ ), tiyokarbamatlar( $-O-C(=S)N$ ), tiyoeter( $-C-S-$ ) fonksiyonel gruplarında bulunur. Fonksiyonel grubun niteliği ligandın metal iyonlarına seçimliliğini belirlemektedir. Genel olarak verilen bir ligand için, oksijen içeren fonksiyonel gruplar;  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  gibi alkali, toprak alkali metal iyonları ve  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  gibi geçiş metali iyonları; kükürt içeren gruplar ise  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$  ve  $Hg_2^{2+}$  metal iyonları ile seçimli olarak etkileşim gösterirler [18,19]. Bu seçicilik sert yumuşak asit-baz kavramı ile açıklanabilir [21]. Genel olarak kompleks oluşturan polimerlerde kullanılan bazı fonksiyonel gruplar Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

### 3.1. İyon Seçiciliği

Şelatlaştırıcı polimerler maddelerin iyonlar üzerindeki yüksek seçiciliğine dayanmaktadır. Geniş bir ticari kullanım alanı olan şelat reçineleri veya polimerler bazı metal iyonlarının seçimli ayrılmasında kullanılabilir. Bu teknolojinin bir diğer önemi de doymuş tuz çözeltilerinin elektrolizinde kullanılan membranlarda uygulanmasıdır. Şelat reçinelerinin bir diğer uygulama alanı deniz suyundaki değerli metallerin seçici olarak taşınmalarında kullanılmalarıdır. Ticari şelat reçineleri analitik uygulamalarda, özellikle çok seyreltik oldukları için tayin edilmeleri mümkün olmayan eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılırlar. Örneğin, deniz suyunda bulunan Zn, Cd, Pb ve Cu, Chelex 100 ticari reçinesi kullanılarak ekstrakte edilir. Şelat reçinelerinin yeni bir uygulama alanı da, çok kısa ömürlü izotopların çabuk ve seçici ayrılmasıdır. Şelat polimerleri endüstriyel atık sulardaki metal iyonlarının seçici olarak geri kazanılmasında da kullanılır. Civanın reçineler kullanılarak seçici şekilde uzaklaştırılması bu çeşit bir uygulamadır [25].

Tablo 3.1. Kompleks oluşturan polimerler [22,23,24]

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

### 3.2. Sert Yumuşak Asit Baz Prensibi

Asit ve bazlar için sert ve yumuşak kavramlarının getirilmesi, koordinasyon bileşiklerinde bağ oluşumu ile ilgili gözlemlere dayanmaktadır. Koordinasyon bileşiklerinde bir merkez atomu vardır. Merkez atomu büyük bir çoğunlukla artı yüklü metal iyonudur. Elektron çifti aldığı varsayılarak merkez atomuna Lewis asidi denilebilir. Merkezin çevresinde ligandlar vardır. Ligandlar eksi yüklü iyonlar, nötr moleküller veya atomlar olabilir. Merkez atomuna elektron çifti verdikleri varsayılarak ligandlara Lewis bazı denilebilir.

Bu gözlemler R.G. Pearson'u 1963 yılında sert ve yumuşak kavramlarını önermeye yöneltmiştir. Sert kavramı, asit ve bazların her ikisi için, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulan ve elektron göçü güç olan, atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır. Benzer şekilde yumuşak kavramı da, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulmayan ve elektron göçü kolay olan, polarlaşabilirliği yüksek olan, atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır. Bu genel tanıma göre A sınıfı asit ve bazlar sert, B sınıfı asit ve bazlar yumuşaktır [26].

Pearson'un sert ve yumuşak asit-baz kavramının kuramsal yaklaşımlarla da ilişkisi vardır. Pearson'un sert ve yumuşak şeklindeki sınıflandırmasında bir sınır yoktur. Sert ve yumuşak asit ve bazlar kendi içlerinde az sert, sert, çok sert olarak sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırmada sert ve yumuşak arasındaki sınırda olan asit ve bazlarda görülmektedir [27].

Pearson prensibine göre, "sert asitler sert bazlarla, yumuşak asitler yumuşak bazlarla bağ yapmayı tercih eder". Bu ifade bir teori değil sadece asit-baz yaklaşımlarının kararlılığını için basit bir kuraldır.

Sert-yumuşak asit-bazlara örnek Tablo 3.2'de ve sert-yumuşak asit-bazların genel özellikleri Tablo 3.3'de verilmiştir [27].

Tablo 3.2. Asit ve bazların sınıflandırılması [27]

ASİTLER	BAZLAR
<p><b>Sert Asitler</b>  <math>H^+</math>, <math>Li^+</math>, <math>Na^+</math>, <math>K^+</math>, <math>Rb^+</math>, <math>Be^{2+}</math>, <math>Be(CH_3)_2</math>, <math>Mg^{2+}</math>, <math>Ca^{2+}</math>, <math>Sr^{2+}</math>,  <math>Sc^{3+}</math>, <math>La^{3+}</math>, <math>Th^{4+}</math>, <math>U^{4+}</math>, <math>UO_2^{2+}</math>, <math>Pu^{4+}</math>, <math>Ti^{4+}</math>, <math>Zr^{4+}</math>, <math>Hf^{4+}</math>, <math>VO^{2+}</math>,  <math>Cr^{3+}</math>, <math>Cr^{6+}</math>, <math>MoO^{3+}</math>, <math>WO^{4+}</math>, <math>Mn^{2+}</math>, <math>Fe^{3+}</math>, <math>Co^{3+}</math>, <math>BF_3</math>, <math>BCl_3</math>,  <math>B(OR)_3</math>, <math>Al^{3+}</math>, <math>Al(CH_3)_3</math>, <math>AlCl_3</math>, <math>AlH_3</math>, <math>Ga^{3+}</math>, <math>In^{3+}</math>, <math>CO_2</math>,  <math>RCO^+</math>, <math>NC^+</math>, <math>Si^{4+}</math>, <math>As^{3+}</math>, <math>SO_3</math>, <math>Cl^{3+}</math>, <math>I^{5+}</math>, HX(hidrojen bağı  yapan moleküller)</p> <p><b>Ara Asitler</b>  <math>Fe^{2+}</math>, <math>Co^{2+}</math>, <math>Ni^{2+}</math>, <math>Cu^{2+}</math>, <math>Zn^{2+}</math>, <math>Os^{2+}</math>, <math>Rh^{3+}</math>, <math>Ir^{3+}</math>, <math>Ru^{3+}</math>,  <math>B(CH_3)_3</math>, <math>GaH_3</math>, <math>R_3C^+</math>, <math>C_6H_5^+</math>, <math>Sn^{2+}</math>, <math>Pb^{2+}</math>, <math>NO^+</math>, <math>Sb^{3+}</math>, <math>Bi^{3+}</math>,  <math>SO_2</math></p> <p><b>Yumuşak Asitler</b>  <math>[Co(CN)_5]^{3-}</math>, <math>Pd^{2+}</math>, <math>Pt^{2+}</math>, <math>Pt^{4+}</math>, <math>Cu^+</math>, <math>Ag^+</math>,  <math>Au^+</math>, <math>Cd^{2+}</math>, <math>Hg^+</math>, <math>Hg^{2+}</math>, <math>CH_3Hg^+</math>, <math>BH_3</math>,  <math>Ga(CH_3)_3</math>, <math>GaCl_3</math>, <math>GaBr_3</math>, <math>GaI_3</math>, <math>Tl^+</math>,  <math>Tl(CH_3)_3</math>, <math>CH_2</math> (karbenler), <math>\pi</math> akseptörler:  trinitrobenzen, kinon, <math>HO^+</math>, <math>RO^+</math>, <math>RS^+</math>,  <math>RSe^+</math>, <math>Te^{+4}</math>, <math>RTe^+</math>, <math>Br_2</math>, <math>Br^+</math>, <math>I_2</math>, <math>I^+</math>, <math>ICN</math>,  <math>O</math>, <math>Cl</math>, <math>Br</math>, <math>I</math>, <math>N</math>, <math>M^0</math> (metaller)</p>	<p><b>Sert Bazlar</b>  <math>NH_3</math>, <math>RNH_2</math>, <math>N_2H_4</math>, <math>H_2O</math>, <math>OH^-</math>, <math>O^{2-}</math>, <math>ROH</math>, <math>RO^-</math>, <math>R_2O</math>,  <math>CH_3COO^-</math>, <math>CO_3^{2-}</math>, <math>NO_3^-</math>, <math>PO_4^{3-}</math>, <math>SO_4^{2-}</math>, <math>ClO_4^-</math>, <math>F^-</math>, <math>Cl^-</math></p> <p><b>Ara Bazlar</b>  <math>C_6H_5NH_2</math>, <math>C_5H_5N</math>, <math>N_3^-</math>, <math>N_2</math>, <math>NO_2^-</math>, <math>SO_3^{2-}</math>, <math>Br^-</math></p> <p><b>Yumuşak Bazlar</b>  <math>H^-</math>, <math>R^-</math>, <math>C_2H_4</math>, <math>C_6H_6</math>, <math>CN^-</math>, <math>RNC</math>, <math>CO</math>,  <math>SCN^-</math>, <math>R_3P</math>, <math>(RO)_3P</math>, <math>R_3As</math>, <math>R_2S</math>,  <math>RSH</math>, <math>RS^-</math>, <math>S_2O_3^{2-}</math>, <math>I^-</math></p>

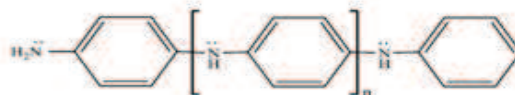
Tablo 3.3. Sert-yumuşak asit-bazların genel özellikleri [27]

Sert (Lewis) asitleri	Sert (Lewis) bazları
<p>Küçük iyonik çapa sahiptirler.</p> <p>Elektrostatik etkileşim yaparlar.</p> <p>Yüksek pozitif yüke sahiptirler.</p> <p>Valens tabakalarında elektron çifti içermezler.</p> <p>Düşük elektron affinitesine sahiptirler.</p>	<p>Küçük atomlar olup elektronegatifliği yüksektir.</p> <p>Elektrostatik etkileşim yaparlar.</p> <p>Yüksek negatif yüke sahiptirler.</p> <p>Valens tabakalarında elektron çifti içerirler.</p> <p>Yüksek elektron affinitesine sahiptirler.</p>
Yumuşak (Lewis) asitleri	Yumuşak (Lewis) bazları
<p>Büyük iyonik çapa sahiptir.</p> <p>Düşük pozitif yüke sahiptirler.</p> <p>Valens tabakalarında elektron çifti içermezler.</p> <p>Kovalent etkileşim yaparlar.</p>	<p>Büyük atomlar olup elektronegatifliği düşüktür.</p> <p>Düşük elektron affinitesine sahiptirler.</p> <p>Valens tabakalarında elektron çifti içerirler.</p> <p>Kovalent etkileşim yaparlar.</p>

### 3.3. Aromatik Amin Polimerler

#### 3.3.1. Polianilin

İlk olarak 1934’de Runge tarafından hazırlanan polianilin bilinen eski organik polimerdir. Daha sonra Fritzche bu polimeri anilin siyahı olarak adlandırmış ve analiz çalışmalarını başlatmıştır. Anilin siyahının ilk elektrokimyasal sentezi 1962’de yayınlanmıştır. Jozefowicz’in 1963-1971 yılları arasında yaptığı çalışmalar ile PAN’ın yapısı hakkında daha ayrıntılı bilgiler elde edilmiştir. 1980’li yıllarda Volkov (1983), MacDiarmid (1985) ve Genius (1985) iletken polimerlerin incelenmesi sırasında ortaya çıkan birçok problemin aydınlatılmasında çok gayret göstermişlerdir [28].



Şekil 3.1. Polianilin [29]

### 3.3.1.1. Polianilin elektrokimyasal yolla sentezi

Anilin elektrokimyasal polimerizasyonunda genellikle kullanılan elektrokimyasal yöntemler: 1) Sabit akım 2) Sabit voltaj 3) Voltaj taramalı devir oranlı veya daldırma yöntemleridir.

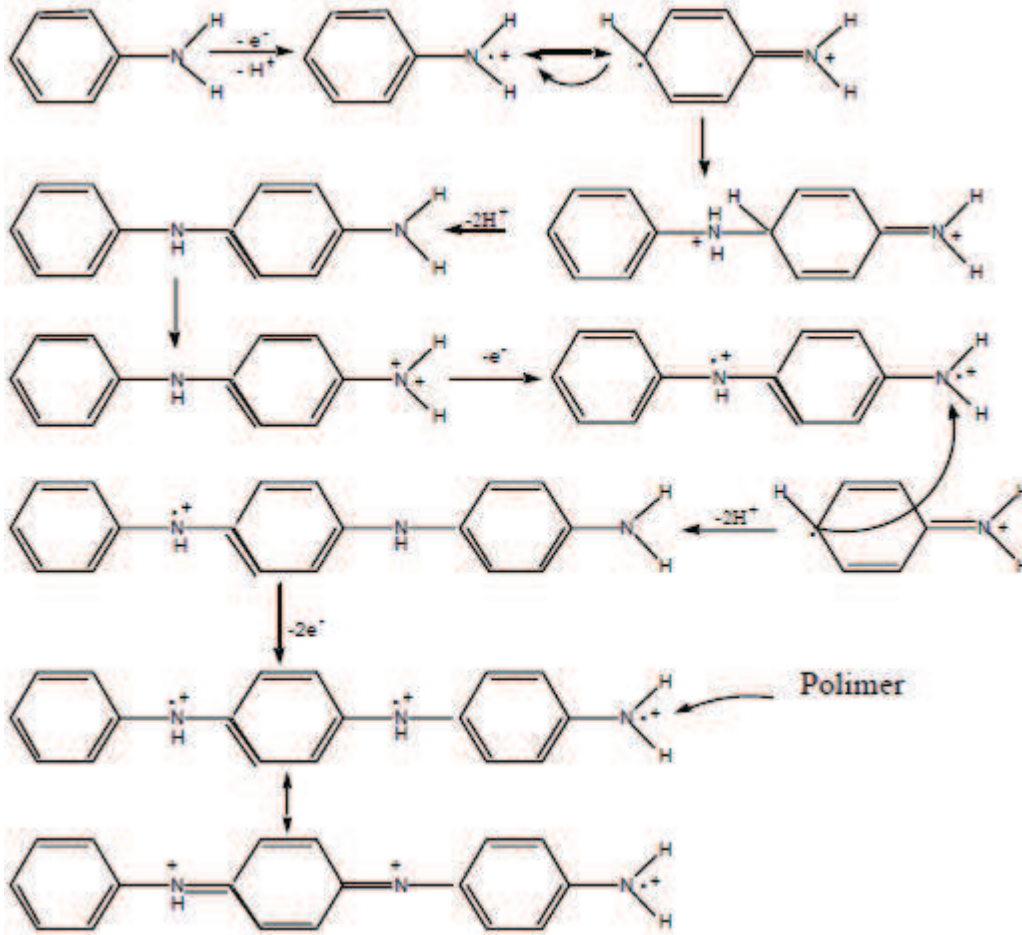
Anilin elektrokimyasal polimerizasyonu üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede paslanmaz çelik elektrot üzerinde gerçekleştirilmiştir. Karşıt elektrot olarak Pt, referans elektrot olarak da doygun kalomel elektrot kullanılmıştır. Elektrolit çözeltisi 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,05 M anilin karışımından hazırlanmış ve 0,75 V sabit potansiyel altında birkaç dakika çöktürme yapılmıştır. Elektrokimyasal çöktürmeden hemen sonra elektrot distile su ile yıkanmış ve kurutulmuştur [30].

### 3.3.1.2. Polianilin kimyasal sentezi

Polianilin, başta amonyum persülfat(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) olmak üzere potasyum dikromat(K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), seryum sülfat(Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), sodyum vanadat(NaVO<sub>3</sub>), potasyum ferrisiyanür(K<sub>3</sub>(Fe(CN)<sub>6</sub>)), potasyum iyodat(KIO<sub>3</sub>) ve hidrojen peroksit(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) gibi yükseltgenlerin seyreltik asidik çözeltisi (bu asit çözeltisi hidroklorik asit HCl), sülfürik asit(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) , nitrik asit(HNO<sub>3</sub>), perklorik asit(HClO<sub>4</sub>) gibi ile anilin seyreltik asidik çözeltisinin tepkimeye sokulmasıyla hazırlanır. Bu yöntemle anilin monomeri, konjuge çift bağ içeren polianiline kondensasyon yoluyla dönüşür. Sübstitüye anilinlerin sterik ve zayıf indüktif etkilerinden dolayı, o- ve m- sübstitüye anilinler, p-pozisyonunda kolaylıkla polimerleştirilebilirler. Yükseltgenme yoluyla polianilin elde edilirken çözelti aşama aşama renklenir ve siyah bir çökelek elde edilir. Çözeltinin renklenmesi belki de çözünür oligomerlerden dolayıdır. Renklenmenin şiddeti, yükseltgenin derişimi ve ortamın yapısına bağlıdır.

Polianilin sentezinde elektrokimyasal yöntemlerin, kimyasal yöntemlere göre daha belirgin avantajları vardır. Bunların en önemlisi, yöntemlere göre daha belirgin avantajları vardır. Bunların en önemlisi; yöntemin güvenilirliğidir. Ayrıca, sonuçlar göstermiştir ki; stokiyometrik elektropolimerizasyon tepkimesi, elektroaktif özelliklere sahip ve iyi bir elektrolit davranışı gösteren organik polimer filmlerinin

hazırlanmasında genel bir yöntemdir. Bu özelliği sadece polianilin polimeri sağlar [31].



Şekil 3.2. Anilin kimyasal oksidasyon ile polimerleşmesi [32]

### 3.3.1.3. Polianilin kullanım alanları

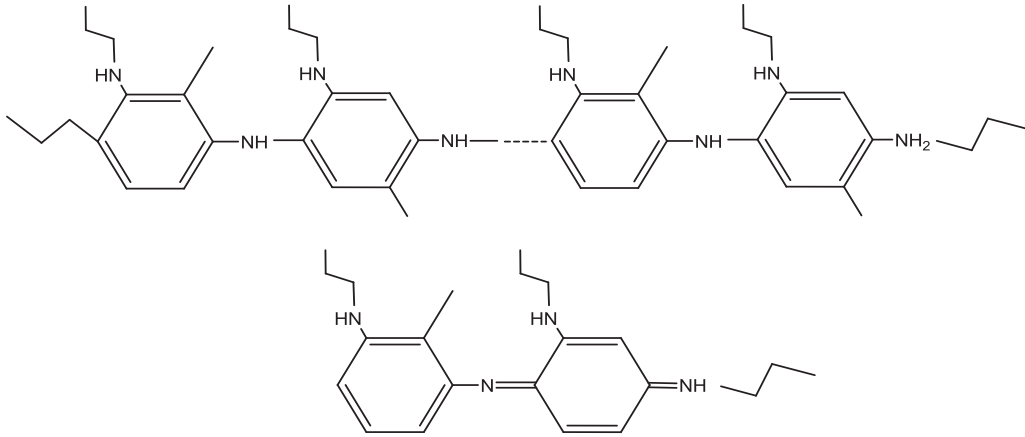
1. Şarj Olabilen pillerde polianilin-metal pilleri kolay hazırlanması, neme ve havanın yükseltgenmesine karşı kararlı olmasıdır [33]. Polianilin pillerinin diğer bir özelliği, sulu ve kuru pillere göre daha uzun ömürlüdür [34].

2. Elektrokromik cihazlarda polianilin filmlerinin optik karakteristikleri, iletkenliğin değişimi ile beraber değişir. Polianilin filmleri, indirgen halde optik geçirgenliği fazla olup iletkenliği düşüktür. Oysa yükseltgen halde renkli ve oldukça iletkenir [35].



### 3.3.2. o,m,p- fenilendiamin polimerler

Poli(o-fenilendiamin) (1,2-DAB)'in kimyasal oksidasyon ile polimerleştirilmesinde oksidasyon ajanı olarak amonyum persülfat kullanılmaktadır. 1 M HCl ortamında çözülen monomer üzerine yine aynı mol oranında amonyum persülfat içeren 1 M HCl ortamındaki çözelti damla damla eklenerek karışım 4 saat karıştırılarak sentezlenip yine 1 M HCl çözeltisi ile yıkanarak elde edilebilmektedir [36].

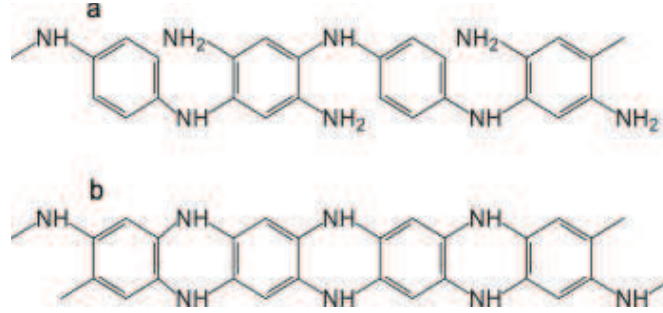


Şekil 3.3. 1,2-DAB'in elektrokimyasal polimerleşmesi [36]

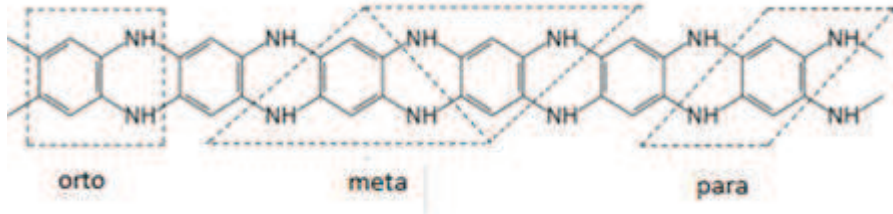
Molekülün elektrokimyasal polimerleşmesi anilin polimerleştiği şartlardan yola çıkarak benzer şekilde sentezlenir [37].

Düdükcü ve Özmen'in yaptığı çalışmalarında o-fenilendiamin monomeri paslanmaz çelik üzerinde polimerleştirilerek paslanmaz çeliğin korozyonuna karşı etkileri araştırılmıştır. Poli(o-fenilendiamin)'in elektrokimyasal sentezi, 0,05 M o-fenilendiamin içeren 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde potansiyodinamik yöntemle gerçekleştirilmiştir. Polimer kaplı ve kaplamasız elektrotların korozyon davranışları % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde incelenmiştir. Elektrotların açık devre potansiyeli zaman eğrileri, anodik polarizasyon eğrileri ve alternatif akım (AC) impedans diyagramları karşılaştırılmıştır. Poli(o-fenilendiamin) kaplamanın çeliğin korozyonuna karşı anodik koruma sağladığı belirlenmiştir [38].

Poli(p-fenilen)' in sentezi çalışmasında  $\text{CuCl}_2$  ile doplama ve katalizör olarak  $\text{AlCl}_3$ ' ün kullanılması ile polimer sentezlenmiş ve polimer elektriksel iletkenlik göstermemiştir. Ancak katkılama maddesi olarak  $\text{AsF}_5$  veya Li gibi maddelerin kullanılması ile 0,3-500 S/cm arasında değişen iletkenlik gözlenmiştir [39].



Şekil 3.4. Poli(p-fenilendiamin)



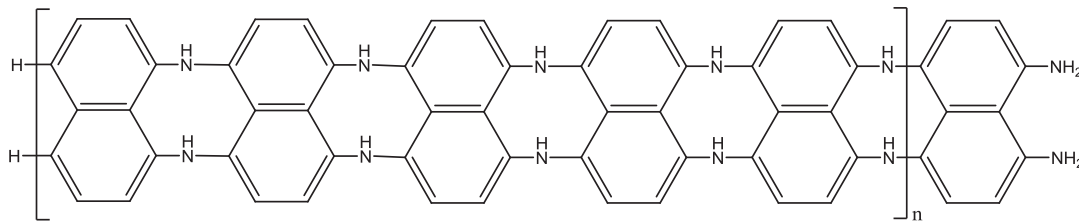
Şekil 3.5. Poli(o,m,p-fenilendiamin) [40]

Poli(m-fenilendiamin) (p-mPD) kimyasal oksitleyici polimerizasyon ile sentezlenir. poli(m-fenilendiamin) (p-mPD) mikroparçacıklarda sıcaklığında m-fenilendiamin çözeltisi ile oksitleyici persülfat çözeltisi hızlı karıştırması yoluyla ile sentezlenir. Deneyde, p-mPD oluşumunu kolaylaştırmak,  $\text{CO}_2$  kabarcık oluşturmak için  $\text{NaCO}_3$  kullanılmıştır [41].

### 3.3.3. Diaminonaftalen polimerler

1,8-diaminonaftalen (1,8-DAN) molekülü yapısında çift amin grubu bulundurması ve aromatik bir bileşik olması yönünden polimerleştirme mekanizması diğer aromatik aminlerin polimerleşmesine benzemektedir. Literatürde poli(1,8-DAN) sentezi için kimyasal oksidasyon ve elektrokimyasal oksidasyon ile sentez mekanizmaları bulunmaktadır [42].

Poli(1,8-DAN) kimyasal olarak sentezlenirken reaksiyon asetonitril içinde eşit mol oranlarında monomer ve oksidasyon maddesi karıştırılarak gerçekleşir. Sentez için oksidasyon ajanı olarak genelde demir(III) klorür ve amonyum persülfat gibi yükseltgenler kullanılabilir. Her iki kimyasal ile sentez şartları neredeyse birbirinin aynısıdır. Oluşan çökelti süzildükten sonra 1 M HCl çözeltisi ile yıkanır ve kurumaya bırakılır [43,44].

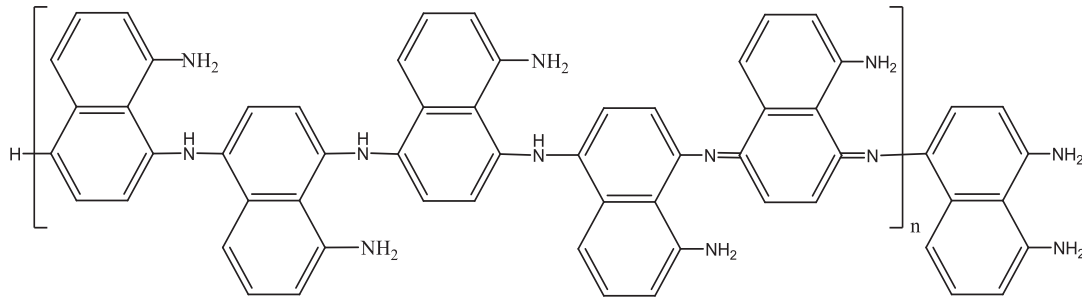


Şekil 3.6. 1,8-DAN molekülünün  $FeCl_3$  ile polimerleşmesi

Aromatik amin grubu içeren polimerler, kimyasal sensörler, metal iyonlarının zenginleştirilmesi ve ayrılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Poli(1,8-DAN) polimerinin  $FeCl_3$  ve  $(NH_4)_2S_2O_8$  varlığında polimerleşme mekanizmaları Şekil 3.6 ve Şekil 3.7’de verilmiştir [45].

Poli(1,8-DAN) polimerinin elektrokimyasal film sentezi Pt çalışma elektrodu kullanılarak -0,5 ile 1,2 V potansiyel ile Ag/AgCl referans elektroduna karşı, perklorik asit ile asitlendirilmiş asetonitril ortamında sentezlenebilmektedir. Destekleyici elektrolit olarak  $LiClO_4$  çözeltisi kullanılır [41,42]. Poli(1,8-DAN) polimer filmi ise altın ya da indiyum kaplanmış cam elektrot kullanılarak, 900 mV potansiyelde elektrokimyasal olarak sentezlenebilir. Monomer olarak 1,8-DAN,

destek elektrolit olarak  $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$  içeren asetonitril çözeltisinde sentezlenir. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrodu kullanılır.

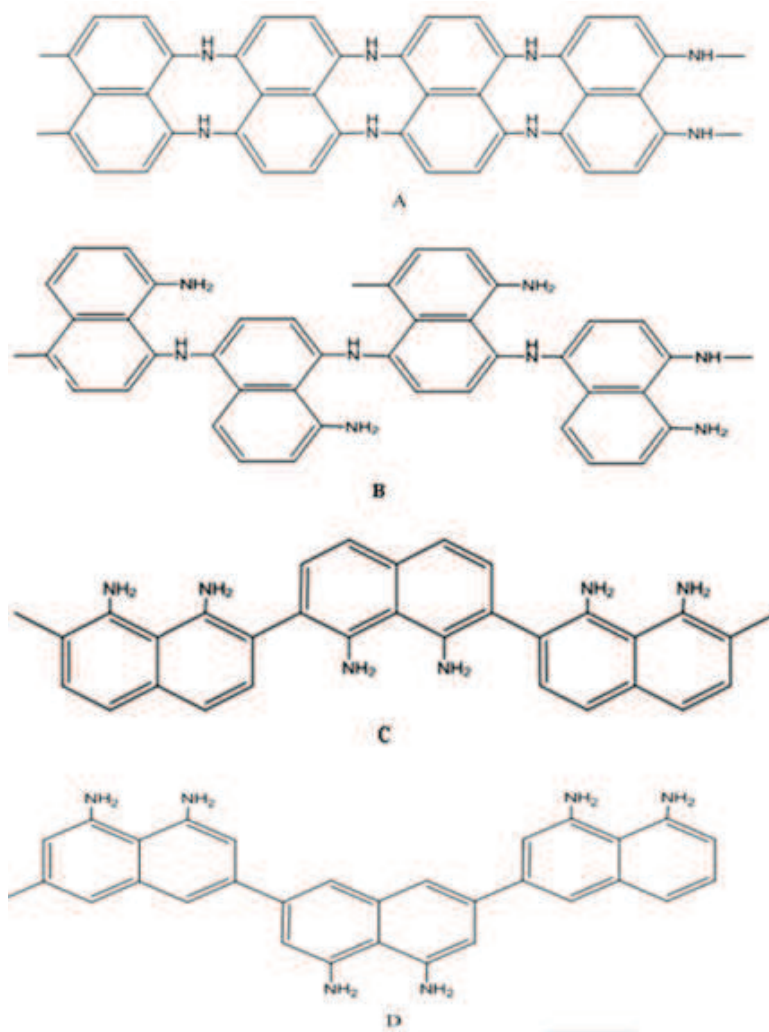


Şekil 3.7. 1,8-DAN molekülünün  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ile polimerleşmesi [45]

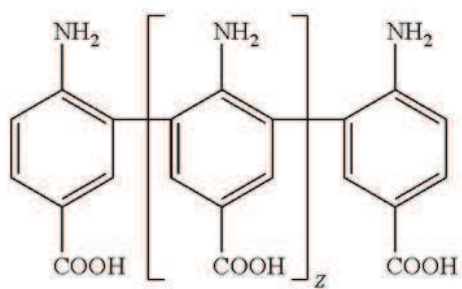
Poli(1,5-diaminonaftalen) (PDAN) polimerinin sentezi poli(1,8-DAN) polimerine benzer şekilde elektrokimyasal yöntem kullanılarak sentezlenebilir [47].

### 3.4. Poli(aminobenzoik asitler)

Poli(aminobenzoik asit), bir asidik çözelti içinde amonyumpersülfat oksitleyici madde olan  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  tarafından sentezlenebilir. 0,1 mol/L, p-aminobenzoik asit, 0,5 mol/L  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ve 0,2 mol/L  $\text{HNO}_3$  ihtiva eden karışık bir çözelti, bir taraftan karıştırılarak 24 saat boyunca 40 °C'de reaksiyona sokulur. Tepkimeden sonra, çökelen katı madde santrifüj ile çözülden ayrılmış, daha sonra saf su ile yıkanır ve son olarak 40 °C'de kurutulur. Polimer poli(p-aminobenzoik asit) (p-pABA) elde edilmiştir.

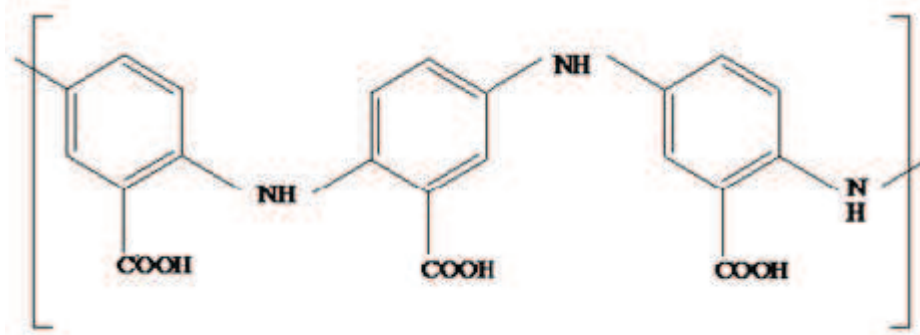


Şekil 3.8. Elektrokimyasal olarak sentezlenen poli(1,8-DAN) polimerinin önerilen yapıları [46]



Şekil 3.9. Poli( p-aminobenzoik asit) polimeri

Poli(m-aminobenzoik asit) (p-mABA) ve poli(o-aminobenzoik asit) (p-oABA) polimerleri sentez yöntemleri poli(p-aminobenzoik asit) (p-pABA) ya benzer şekilde sentezlenir. Sentezde, daha yüksek görünür ışık daha büyük absorpsiyon ürünler elde etmek için yüksek hız reaksiyonu ile aminobenzoik asit / amonyum persülfat/ nitrik asidin mol oranı p-mABA için 1/3/1 ve p-oABA için 1/1/3 seçilir [48].



Şekil 3.10. Poli(m-aminobenzoik asit) polimeri

### 3.5. Literatürde Yapılmış $Pd^{2+}$ Adsorpsiyon Çalışmaları

Platin grubu metallere ait olan palladyum değerli metaller arasında yer aldığından dolayı adsorpsiyonu ve geri kazanımı çok önemlidir. Son yıllarda bu konuyla ilgili eser miktarda soy metal iyonlarının adsorpsiyon ve ayrılmasında çok iyi sonuçlar elde edilmiştir. Palladyum ile ilgili yapılan çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

Hubicki ve Wołowicz tarafından yapılan çalışmada iki anyon değiştirici reçine olan kuvvetli bazik Amberlit A 29 ve zayıf bazik Amberlit A 21 kullanılarak  $Pd^{2+}$  adsorpsiyonu incelenmiştir. HCl-NaCl'li ortamda iyon değişim kapasitesi incelenmiş ve Amberlyst A 21 Amberlyst A 29 biraz daha etkili olduğu görülmüştür [49].

Hubicki ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, elektron çifti sunan kükürtatomlarına sahip iyon değiştirici reçineler ile klorür ve klorür-nitratlı ortamlarda  $Pd^{2+}$  iyonlarının geri kazanılması çalışılmıştır. 0,1 M HCl içeren, klorür ve klorür-nitratlı ortamlarda palladyum adsorpsiyon kapasitesi 16 mmol/g  $Pd^{2+}$  reçine bulunmuştur [49].

Sivrikaya ve diğeri [50] yapmış olduğu çalışmada bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel sentezlendi ve FT-IR ve elementel analiz ile karakterize edildi. Katı faz ekstraksiyon tekniği kullanarak bis(3-aminopropil)amin bağlı silika ile palladyumun zenginleştirme şartları incelenmiştir. Palladyumun tayini için alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanılmıştır. Çözeltinin pH'sı, çözelti hacmi, akış hızı, elüsyon çözeltisinin türü ve hacmi, matriks iyonları gibi faktörlerin etkileri incelenmiştir. Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika ile yapılan çalışmada Pd(II)'nin zenginleştirilmesi için optimum şartların; 5 mL/dak. çözelti akış hızı ve çözelti pH'sının 1,0 olacağı, 1 M HCl içinde % 0,1 tiyoüre çözeltisinin 5 mL'sinin elüent olarak yeterli olduğu belirlenmiştir. Palladyum geri kazanım yüzdesi optimum şartlarda % 95±2 olarak bulundu. Beç yöntemi ile yapılan çalışmalarda sentezlenen modifiye silika jel ile Pd(II)'nin adsorpsiyona karıştırma süresi ve Pd(II)'nin başlangıç konsantrasyonunun etkileri araştırıldı. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulanmıştır. Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jelin Pd(II) adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterminden 31,9 mg/g olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Pd(II) iyonlarının bazı ağır metal iyonlarından ayrılıp ayrılmadığı beç ve kolon katı faz ekstraksiyon yöntemi ile araştırılmıştır. Geliştirilen yöntem palladyum geri kazanılması amacıyla kullanılmış oto katalizörüne uygulanarak palladyumun geri kazanımı % 92 olarak bulunmuştur [50].

Döker ve diğeri [51] tarafından yapılan çalışmada, poli(Nhidroksi metilmetakrilamid-1-alil-2-tiyoüre) hidrojel yapıları Pd<sup>2+</sup> ve Pt<sup>2+</sup>'ün seçici olarak ayrılmasında kullanılmıştır. Pd<sup>2+</sup> ve Pt<sup>2+</sup> iyonları için reçinenin adsorpsiyon kapasitesi 0,5 pH bölgesinde 407 mg/g ve 477 mg/g olarak bulunmuştur.

Qu ve diğeri [52] tarafından yapılan çalışmada, azot ve kükürt atomlarını içeren 2,5-dimercapto-1,3,4-thiodiazole yapısı bulunduran polistirenli şelat reçinesi ile Pd<sup>2+</sup> ve Pt<sup>4+</sup> adsorpsiyonu üzerinde çalışılmıştır. Pd<sup>2+</sup> adsorpsiyon kapasitesi 0,190 ve Pt<sup>4+</sup> için 0,033 mmol/g bulunmuştur. Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>4+</sup> iyonlarının adsorpsiyon denge süreleri 40-60 dk'dır. 0,01-4 M HCl konsantrasyon aralığında reçinenin etkin adsorpsiyon yaptığı gözlemlenmiştir.

Chen ve diğeri [53] tarafından yapılan çalışmada, (Poliakrilonitril-tiyosemikarbazid) (PAN-TSC) reçinesi ile adsorplanan  $Rh^{3+}$ ,  $Ru^{4+}$ ,  $Pd^{2+}$  ve  $Ir^{4+}$  için adsorpsiyon kapasitelerisıraıyla 82,7; 239,7; 430,8; 417,0 mg/g reçine olarak bulunmuştur.

Chassary ve diğeri [54] tarafından yapılan çalışmada, palladyum ve platinin gerikazanılmasında çitosan türevleri kullanılmıştır. pH=2'de iyi bir geri kazanım gerçekleştirilmiştir. Palladyum için 10-20 kat arası değişen bir zenginleştirme gerçekleştirilmiştir.

Kumar ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, kimyasal oksidasyon ile polianilin sentezini gerçekleştirmiş ve polimer üzerinde seçimli olarak altın, palladyum, platin ve iridyum adsorpsiyonu çalışmışlardır. Yapmış oldukları asitlik çalışmasında 1,0-10 mol/L HCl konsantrasyonu arasındaki asitliklerde çalışmışlardır. Elde edilen sonuçlarda Au(III) hariç diğeri metal iyonları için asitlik arttıkça adsorpsiyonun azaldığını gözlemlemişlerdir. Reçine üzerinden Au(III) % 5'lik tiyürenin 1 mol/L HCl çözelti karışımı ile seçici olarak sıyrılabilmektedir [55].



## BÖLÜM 4. ADSORPSİYON

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutulan maddeye ise adsorplanan adı verilir [56].

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest enerjisi  $\Delta G^0$  daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi  $\Delta S^0$  de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması

$$\Delta H^0 = \Delta G^0 + T\Delta S^0 \quad (4.1)$$

4.1'deki eşitlik uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisi  $\Delta H^0$ 'ın daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı salan yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerden doğmaktadır [57,58].

### 4.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

#### 4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon van der Waals kuvvetleri olarak adlandırılan ikincil kuvvetler yüzeye tutunmayı sağlar. Adsorpsiyonun çok yaygın olan bu türünde tüm katılar adsorplayıcı olabildikleri gibi, tüm sıvı ve gazlar da adsorplanan olabilirler. Etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için, bu tür adsorpsiyonlarda bağlar zayıf,

adsorpsiyon tersinir ve rejenerasyon kolaydır. Adsorpsiyon 20 kJ/mol değerinden düşük ise adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondur.

#### 4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda yüzeye tutunan parçacıklar, adsorplanan yüzey üzerindeki fonksiyonel gruplar ile kimyasal etkileşime girer. Genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda bazı katılar adsorplayıcı, bazı gaz ya da sıvılarda adsorplanan olabilmektedir. Adsorpsiyon tersinmez ve rejenerasyon güçtür. Adsorpsiyon ısısı yaklaşık olarak 20 kJ/mol'den fazladır.

Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde hidrojen gazının cam üzerinde tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir. Bu duruma, hidrojenin cam üzerinde atomlar halinde tutunması ve  $H_{2(g)} \rightarrow 2H(\text{cam})$  ayrışması için tepkime entropisinin büyük ölçüde artışa uğraması yol açmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani mono-moleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmez olabilmektedir [59].

#### 4.2. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını inceler. Kimyasal reaksiyonlara eşlik eden termal olayların ve reaksiyona giren maddelerin termal özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi reaksiyonların istemliliği ve denge hakkında bilgi edinmemizi sağlar.

İç enerji(U), bir sistemin sahip olduğu bütün enerjiler toplamıdır. Sistemdeki toplam kinetik ve potansiyel enerjidir. Bir sistemin iç enerjisi ölçülemez ve hesaplanamaz. Bu nedenle yalnızca iç enerji değişimi incelenebilir. İç enerji değişimi  $\Delta U$  dur.

Bir maddenin yapısında depoladığı her türlü enerjinin toplamına “ısı kapsamı” ya da “entalpi” denir ve H ile simgelenir.

Entropi, bir sistemin düzensizliğinin ölçüsüdür. Entropi de termodinamik bir fonksiyondur. Düzensiz bir durum düzenli bir duruma göre daha mümkündür. Sistemdeki düzensizlik arttıkça sistemin entropisi de artar. Adsorpsiyonda madde, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır.

Termodinamik yasaları, bir değişimin olup olmayacağını belirlemekte kullanılabilir. Ancak, değişimin hızı üzerinde herhangi bir fikir vermez. Yani termodinamik açısından gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini kesin olarak belirler.

Kimyasal tepkimeler için  $\Delta S_{\text{ortam}} = \frac{(-\Delta H)}{T}$  eşitliği ile kimyasal tepkime gerçekleşirken çevrenin entropisinin nasıl değiştirdiği hesaplanabilir.  $\Delta H$ , tepkimenin entalpi değişimini, T ise mutlak sıcaklığı göstermektedir.

Gibbs serbest enerji  $\Delta G^\circ$  tepkimelerin istemliliğini sorgulamak amacıyla kullanılır. Sabit basınç ve sabit sıcaklıkta gerçekleşen bir tepkimeden [60]

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4.2)$$

eşitliği kullanılır.

Burada  $\Delta G^\circ < 0$  ise tepkime istemlidir. Adsorpsiyon olayı spontane (kendiliğinden) gerçekleşir.

$\Delta G^\circ = 0$  ise tepkime dengededir.

$\Delta G^\circ > 0$  ise tepkime istemli değildir. Adsorpsiyon olayı kendiliğinden gerçekleşmez.

### 4.3. Adsorplayıcı Katılar

Metaller ve plastikler de dâhil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları kömürler, killer, zeolitler, polimer veya reçineler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapaykatıları ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz.

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklaragenel olarak gözenek adı verilir. Doğadaki gözeneklerin boyutu bir mağara ile bir atom büyüklüğü arasında değişmektedir. Genişliği 2 nm'den küçük olanlara mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm'den büyük olanlara ise makro-gözenek adı verilmiştir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır. Bir başka deyişle, özgül yüzey alanının büyüklüğü özgül gözenekhacminin büyüklüğünden çok gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorplama gücübu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyutdağılımına bağlı olarak değişmektedir [61].

### 4.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

a. Adsorbanın yüzey alanı: Kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğünün reaksiyonu olumlu yönde artırdığını söyleyebiliriz. Burada da adsorbanın yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorbat ile temasının daha fazla olması demektir. Dolayısıyla alan büyüdükçe adsorpsiyon da artar [62].

b. Adsorbanın gözenek büyüklüğü; adsorpsiyondaki temel mantığın adsorbatı, adsorban üzerine almak olduğunu daha önce söylemiştik. Burada adsorbanın

gözenek büyüklüklerinin artması demek adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artması yani adsorpsiyonun artması demektir [62].

c. Adsorbatın çözünürlüğü; bir çözeltildeki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olur. Çünkü bu durumda adsorbatı çözeltilden ayırmak zorlaşacaktır (Lundelius kuralı). Bu da adsorpsiyonun azalması anlamına gelir.

d. Adsorbatın molekül büyüklüğü; eğer adsorpsiyon oranı parça içine difüzyon aşaması ile kontrol ediliyorsa ve adsorplanacak maddenin molekül kütlesi küçükse reaksiyon genellikle daha hızlı olur. Molekül büyüklüğü fazla olan adsorbatın gözeneklere adsorpsiyonu zordur. Dolayısıyla molekül büyüklüğünün azalması demek adsorpsiyonun artması demektir.

e. Adsorbatın iyon yükü; adsorpsiyon oranı, yüklü olan moleküller için nötral moleküllere göre daha azdır. Eğer adsorban yüzeyi ile adsorbat yüzeyi birbiriyle aynı iyon yüküne sahipse, elektrostatik etkileşimden dolayı birbirlerini iteceklerdir. Bu da adsorbatın, adsorban üzerine bağlanmasını dolayısıyla da adsorpsiyonu zorlaştıracaktır. Eğer birden fazla maddenin aynı çözeltilde adsorpsiyonundan bahsediliyorsa iyon yükünün adsorpsiyon için önemi azalıyor demektir [62].

f. Çözeltinin pH değeri; Parçacık yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik yada bazik özelliğine bağlı olarak fonksiyonel gruplar ihtiva etmektedir. Çözelti fazında bulunan adsorbat, katı faz yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutulur. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artar. Bunun nedeni, hidrojen ve hidroksit iyonlarının oldukça güçlü adsorplanma yetenekleridir. Ortamda fazlaca hidrojen ve hidroksit iyonu bulunursa, bu iyonlar adsorbat iyonları ile yüzeye bağlanma yarışına gireceklerdir. Bu da yüzeyin adsorbat molekülleri ile daha az kaplanma riskinin olması demektir. Dolayısıyla adsorpsiyon da nötr duruma göre daha az olacaktır [62].

g. Ortam sıcaklığı; adsorpsiyon reaksiyonları genelde ekzotermiktir, yani reaksiyon sırasında ortama ısı aktarılır. Bu yüzden de adsorpsiyon derecesi genellikle sıcaklığın

düşmesi ile artar. Eğer reaksiyon endotermik yani ortamdan ısıalan bir reaksiyonsa, adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artacaktır.

h. Çözelti karışımları; çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir.

i. Yüzey gerilimi; adsorpsiyon, yüzey reaksiyonları ve bunlarla alakalı kuvvetlerle (faz sınırları ya da yüzey sınırları gibi) bağlantılıdır. Yüzey gerilimini azaltabildiğimiz ölçüde bahsedilen kuvvetlerin etkileri azaltılarak adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesi sağlanabilir. Yüzey gerilimini azaltmakla yüzeyi bir nevi genişletmiş, artırmış oluruz. Gerilimi azaltmak için sıvı fazı oluşturan moleküller arası bağların koparılması ve bu moleküllerle diğer faz arasındaki bağların oluşması sağlanmalıdır. Bu nedenle de bir sıvının yüzeyini artırmak için bir yandan da yüzey gerilimi ile ilgili çalışılmalıdır [62].

j. Adsorbatın diğer özellikleri; adsorbatınhidrofilik ya da hidrofobik olması da adsorpsiyonu etkiler. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Polar adsorbatlar hidrofiliktirler. Zeolit, porozalümina, silika jel ve alüminosilikatlar bunlara örnek olarak gösterilebilir. Polar olmayan adsorbatlar ise genelde hidrofobiktirler. Örnek olarak; karbon esaslı adsorbatlar, polimer adsorbatlar ve silikalit sayılabilir. Ayrıca, çözeltideki moleküllerin lifobik (çözelti sevmeme) karakteri veya katıya olan yüksek ilgileri de adsorpdasyonu olumlu yönde etkiler.

k. Basınç; gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir [62].

## 4.5. Adsorpsiyon İzotermi

### 4.5.1. Langmuir izotermi

Langmuir izoterminde yüzeyde adsorplanan moleküllerin tek tabaka halinde adsorplandığı, adsorpsiyonda yüzeyin her tarafının örtülmediği yer yer örtülmelerin olduğu, yüzeyin her tarafında adsorpsiyon enerjisinin aynı olduğu ve yüzeyde tutunan moleküller arasında etkileşme olmadığı gibi varsayımlar geliştirilmiştir. Langmuir izotermi aşağıdaki denklemle ifade edilir:

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (4.3)$$

4.3' teki denklemde

$C_e$ : Adsorpsiyon sonucu çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

$q_e$ : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$K_L$ : Langmuir denge sabiti (L/g)

$a_L$ : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan izoterm sabiti (L/mg)dir.

Bu denklem gerekli düzeltmeler yapıp doğrusallaştırılırsa aşağıdaki denklemler elde edilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e \quad (4.4)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (4.5)$$

### 4.5.2. Freundlich izotermi

Freundlich 1926 yılında adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich izotermi de ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılarak, bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak matematiksel olarak ifade edilmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir.

Freundlich'in önerdiği izoterm eşitliği şöyledir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4.6)$$

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L),  $q_e$ : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),  $K_F$  adsorpsiyonun kesin bir işaretidir. Adsorbat ile adsorban arasındaki ilişkinin gücünü gösterir [(mg/g) (L/mg)<sup>1/n</sup>].  $K_F$ 'nin yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun göstergesidir.  $n$ ; adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir. Genellikle  $n$  değerlerinin 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunun bir göstergesidir.  $1/n$  değeri, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense,  $1/n$  değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izo-termin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir. Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek aşağıdaki denklem elde edilir:

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (4.7)$$

$\log q_e$ 'nin  $\log C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle  $K_F$  ve  $n$  sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası  $\log K_F$ 'yi ve eğimi de  $1/n$ 'i vermektedir. Bulunan bu değerler de Freundlich izoterm sabitleri olarak hesaplanabilir [63].

## 4.6. Adsorpsiyon Kinetiği

### 4.6.1. Pseudo Birinci Dereceden Kinetik Modeli

Pseudo birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilmiştir ve 4.8' deki eşitlik ile ifade edilir:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \log(q_e - q_t) \quad (4.8)$$

Eşitlik (4.8) de  $q_e$  ve  $q_t$  değerleri denge konumunda ve  $t$  zamanında adsorplanan maddeyi ifade etmektedir (mg/g).  $k_1$  ise; hız sabitidir (1/dak).



$\log (q_e - q_t)$ 'nin  $t$  ye karşı çizilen grafiğindeki eğim ve keseni, denge adsorpsiyon yoğunluğu  $q_e$  ve birinci-mertebe hız sabiti  $k_1$ 'dir [64].

#### 4.6.2. Pseudo İkinci Dereceden Kinetik Modeli

Pseudo ikinci dereceden kimyasal adsorpsiyon hız eşitliği, aşağıdaki gibi ile ifade edilir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.9)$$

Burada;  $k_2$ : İkinci derece adsorpsiyon oranı sabiti (g/mg.dakika),  $q_e$  : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g),  $q_t$  : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı edilmiş olan madde miktarı (mg/g) dır [65,66].

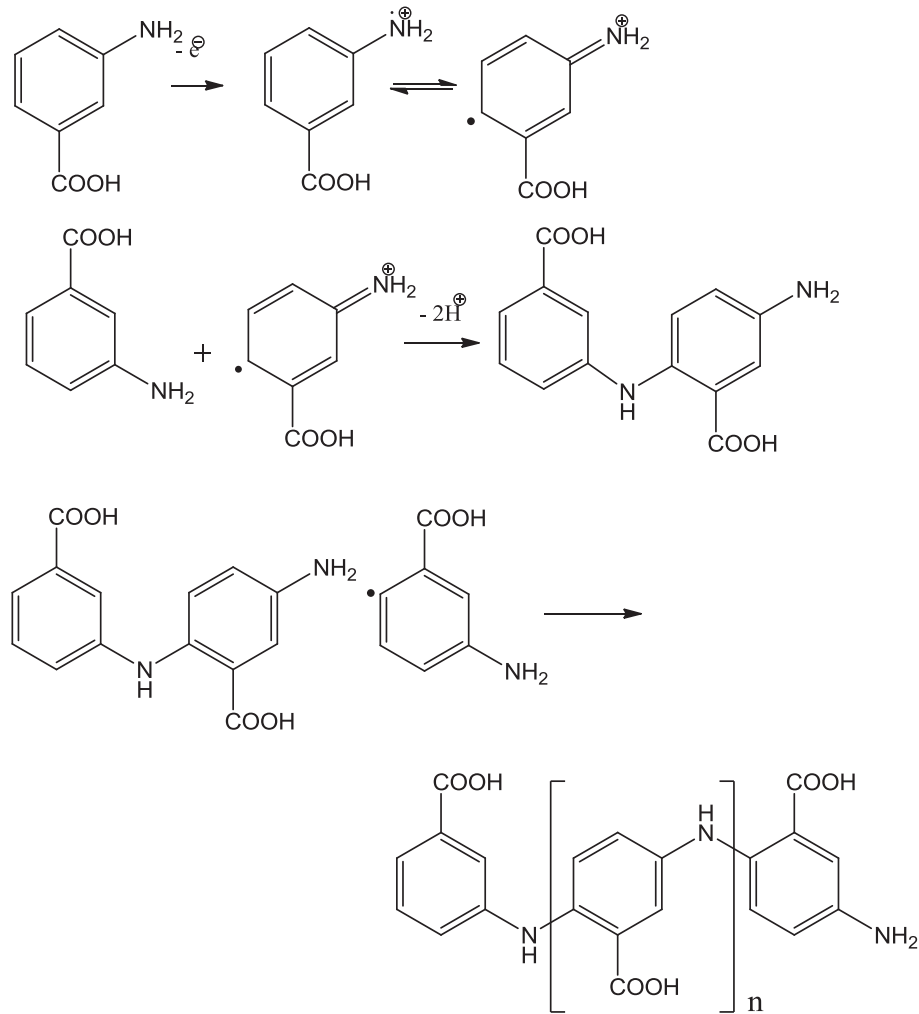
## BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

### 5.1. Kimyasal Maddeler

Poli(m-aminobenzoik asit) (p-mABA) polimerinin sentezinde kullanılan (m-aminobenzoikasit (3-aminobenzoik asit)(% 98, erime noktası: 178-180 °C) Sigma-Aldrich (Japonya), amonyum persülfat  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan palladyum çözeltisi, ( $\text{PdCl}_2 \geq 99,9$  %) Sigma-Aldrich ultra saf suda 1000 mg/L  $\text{Pd}^{2+}$  çözeltisi hazırlanarak kullanılmıştır. Polimerin sentezlenmesinde, pH ayarlamak için kullanılan HCl (% 37,  $d=1,19 \text{ g/cm}^3$ ) ve NaOH (pellet şeklinde) Merck firmasından temin edilmiştir. Bütün kimyasallar geldiği haliyle kullanılmıştır.

### 5.2. Poli(m-aminobenzoik asit) Sentezi

Poli(m-aminobenzoik asit) polimeri (p-mABA), m-aminobenzoik asit (3-aminobenzoik asit) monomerinin amonyum persülfat  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$  ile kimyasal yükseltgenme yöntemine göre sentezlenmiştir. Kimyasal sentezinde reaksiyon mekanizması Şekil 5.1'de verilmiştir. Bunun için, öncelikle 0,04 mol (5,48 g) m-aminobenzoik asit 50 mL saf suda çözülmüştür. Aynı beherde 100 mL saf su içinde 0,08 mol (18,24 g) amonyum persülfat çözülerek üzerine 2 mL HCl çözeltisi ( $d=1,18 \text{ g/mL}$ , % 36,5) ilave edildi. Hazırlanan her iki çözelti 50 °C'ye kadar ısıtıldı ve  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  üzerine m-aminobenzoik asit çözeltisi damla damla ilave edildi. 10 dakika içinde kahverengi çökelti başladı. Yaklaşık 3 saat 50 °C'de karıştırılmaya devam edildi. Elde edilen polimer çökeltisi süzüldü ve daha sonra saf su ile yıkandı. Oluşan polimer 60 °C'de etüvde kurutulmuştur. Kurutulan polimer reaksiyon sonucunda kalan sülfat iyonlarını ve düşük molekül ağırlıklı veya oligomerleri gidermek için tekrar 100 mL saf su içinde karıştırıldı ve tekrar süzülerek kurutuldu. Elde edilen polimer 2,9186 g olarak tartıldı ve verim % 54,1 hesaplandı.

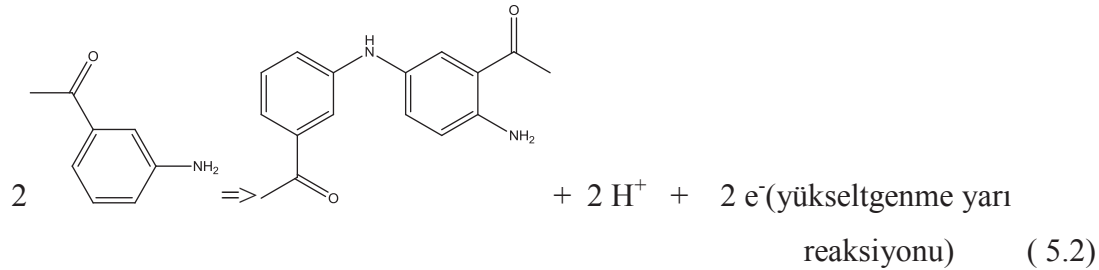


Şekil 5.1. Poli(m-aminobenzoik asit) sentezi [67]

Poli(m-aminobenzoik asit) polimeri (p-mABA)'nin sentezinde yükseltgenme ve indirgenme (redox) reaksiyonları 5.1 ve 5.2 denkleminde verilmiştir.

### 5.3. Poli (m-aminobenzoik asit)in Karakterizasyonu

p-mABA polimerinin karakterizasyonu FTIR spektrometresi, termal analiz ve molekül ağırlığı tayini ile yapılmıştır. p-mABA'nın  $H^+$  iyonu bağlama kapasitesi potansiyometrik titrasyon ile incelenmiştir.



### 5.3.1. FTIR analizi

ATR ile donanımlı Spektrum TWO model (Perkin Elmer) spektrometre ile m-aminobenzoik asit, HCl asit doplu p-mABA, dopsuz p-mABA ve Pd(II) adsorblu p-mABA numunelerinin FTIR spektrumları kaydedildi. Spektrometre 450 ve 4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığı olan 2  $\text{cm}^{-1}$  spektral çözünürlüğe sahiptir. Dopsuz polimer pH 8'e gelene kadar 0,1 M NaOH çözeltisi ile dengelenerek hazırlandı. HCl in FTIR ölçümleri için, sentezlenen p-mABA 0,1 M HCl çözeltisi ilave ultra saf su ile yıkandı. Polimer 40 °C sıcaklıkta vakum şartlarında kurutuldu. 0,3 g polimer 100 mL 45 mg/L Pd(II) çözeltisi 25 °C sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra Pd(II) adsorbe edilmiş polimer numunesinin FTIR ölçümü gerçekleştirildi. Pd(II) adsorplu polimer ayrıca ultra saf su ile de yıkandı ve 40 °C sıcaklıkta vakum şartları altında kurutuldu.

### 5.3.2. Termal analizi

Sentezlenen poli(m-aminobenzoik asit)'in termal analizi NETZSCH STA 449F1 model termal analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır. Yaklaşık 20 mg numune bir alumina kroze içine konulmuş ve hava atmosferinde TG ve DTA ölçümleri alınmıştır. Polimerin termal analizi için 10 °C/dk ısıtma hızında 25 °C'den 800 °C'ye kadar çalışılmıştır.

### 5.3.3. Molekül ağırlığı tayini

Polimerlerin yapılarını incelemek amacıyla en çok kullanılan yöntemlerden birisi de jel geçirgenlik kromatografisidir (Gel Permeation Chromatography, GPC) ve polimerlerin molekül ağırlığı belirlenmektedir. Sentezlenmiş poli(m-aminobenzoik asit)'in molekül ağırlığı bir Shimadzu marka GPC cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümlerde poli(m-aminobenzoik asit)'in THF'de çözeltisi ve referans olarak da polistiren polimeri kullanılmıştır.

### 5.3.4. H<sup>+</sup> iyonu kapasitesi ve potansiyometrik titrasyonu

Sentezlenen poli(m-aminobenzoik asit) polimerinin H<sup>+</sup> bağlanma kapasitesi belirlemek için, 0.05 M NaOH çözeltisi ile potansiyometrik olarak titrasyonu yapılmıştır. Bunun için sentezlenen (m-aminobenzoik asit) polimerinden 1 g tartım alınarak 100 mL 2 M HCl çözeltisi içinde 30 dakika karıştırılmıştır. Böylece protonlanmış polimer daha sonra destile su ile yıkanıp, 80 °C de kurutulmuştur. 0,1 M NaOH çözeltisi ile titre edilip, her 0,5 mL de pH metre ile süspansiyon halindeki karışımın pH değerleri ölçülmüş ve elde edilen değerler ile titrasyon eğrisi çizilmiştir.

### 5.3.5. SEM analizleri

Poli(m-aminobenzoik asit) polimerinin yüzey ve tanecik yapısı SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analiz yöntemi ile de incelenmiştir. HCl ile yıkanmış (asit doplu), baz ile nötralize edilmiş ve Pd(II) iyonlarının adsorplandığı polimer numunelerinin SEM ölçümleri alınmıştır. SEM analizlerinde JEOL JSM 6060LV model SEM cihazı kullanılmıştır.

## 5.4. Pd (II) Adsorpsiyon Çalışmaları

### 5.4.1. Asitliğin etkisi

Poli(m-aminobenzoik asit) polimeri ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyon çalışmalarında öncelikle en uygun başlangıç asitliğinin etkisini belirlemek için 3, 2 ve 1 M HCl çözeltilerinde ve pH 1, 2, 4 ve 6'da adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bunun için 0,3 gram polimer 100 mL asitliği ayarlanmış 45 mg/L Pd(II) çözeltisi içinde 120 dk süreyle magnetik karıştırıcıda oda sıcaklığında (25 °C) karıştırılmıştır. 0, 15, 30, 60 ve 120. dakikalarda çözelti fazından numune alınmış ve bu çözeltilerde adsorplanmayan Pd(II) konsantrasyonları ICP-OES ile analiz edilmiştir. Elde edilen analiz sonuçlarında adsorplanan Pd(II) miktarları hesaplanmıştır.

### 5.4.2. Başlangıç konsantrasyonu etkisi

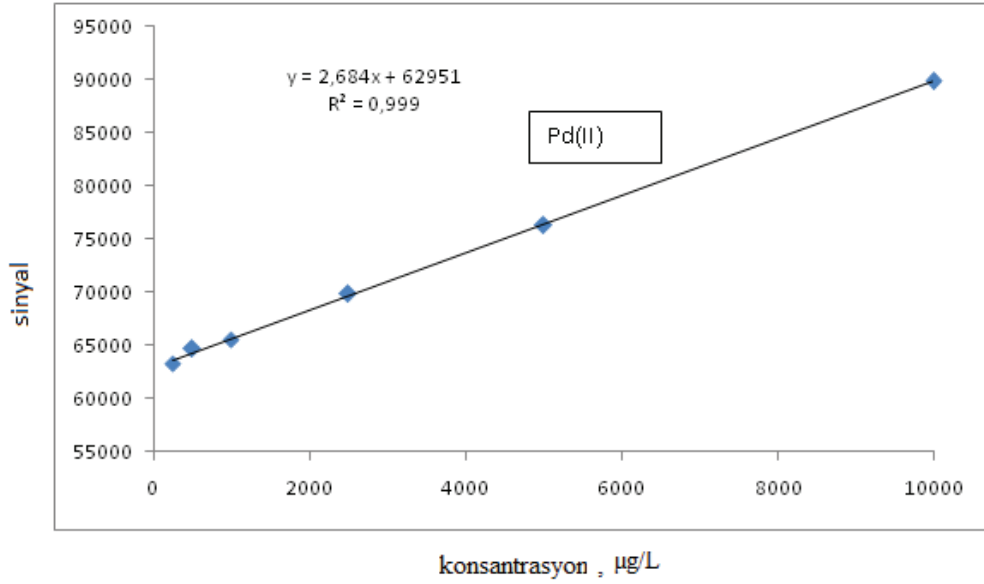
Poli(m-aminobenzoik asit) ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisini incelemek için 0,3 gram polimer alınmış 100 mL 30, 45, 60 ve 75 mg/L Pd(II) çözeltileri içinde pH=2'de ve 25 °C sıcaklıkta adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. 0, 30, 60, 90 ve 120 dakikalık sürelerde çözelti fazından numune alınarak ICP-OES ile Pd(II) analizleri yapılmış adsorplanan Pd(II) miktarları hesaplanmıştır. Elde edilen adsorpsiyon değerleri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulanmış ve polimerin Pd(II) adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir.

### 5.4.3. Sıcaklık etkisi

Poli(m-aminobenzoik asit) ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna sıcaklık etkisinin incelendiği çalışmalarda, 0,3 gram polimer alınmış 100 mL 60 mg/L Pd(II) çözeltileri ile pH=2'de 25, 35, 45 ve 55 °C sıcaklıklarında adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. 0, 30, 60, 90 ve 120 dakikalık sürelerde çözelti fazından numune alınarak ICP-OES ile Pd(II) analizleri yapılmış adsorplanan Pd(II) miktarları hesaplanmıştır. Elde edilen adsorpsiyon değerler ile adsorpsiyon termodinamiği hesaplanmıştır.

### 5.5. ICP-OES ile Pd (II) Analizleri

Palladyum adsorpsiyon çalışmalarında SpectroArcos model yatay torçlu indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon (ICP-OES) spektrometresi kullanılmıştır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası elde edilen çözeltilerde palladyum analizi yapılmıştır. 250, 500, 1000, 2500, 5000, 10000 µg/L konsantrasyonlarında palladyum standart çözeltilerle elde edilen kalibrasyon grafiğinden (Şekil 5.3), tayin sınırı 200 µg/L çalışma aralığı 200-12000 µg/L olarak elde edilmiştir.



Şekil 5.2. ICP-OES ile palladyum analizleri için kalibrasyon grafiği

## **BÖLÜM 6. DENEYSEL BULGULAR**

### **6.1. Poli(m-aminobenzoik asit) Polimerinin Karakterizasyonu**

p-mABA polimerinin karakterizasyonu FTIR spektrometresi, termal analizi, molekül ağırlığı tayini ile yapılmıştır. p-mABA'nın H<sup>+</sup> iyonu bağlama kapasitesi potansiyometrik titrasyon ile incelenmiştir. Ayrıca polimerin SEM analizi yapılarak tanecik boyutları gözlemlenmiştir.

#### **6.1.1. Molekül ağırlığı tayini**

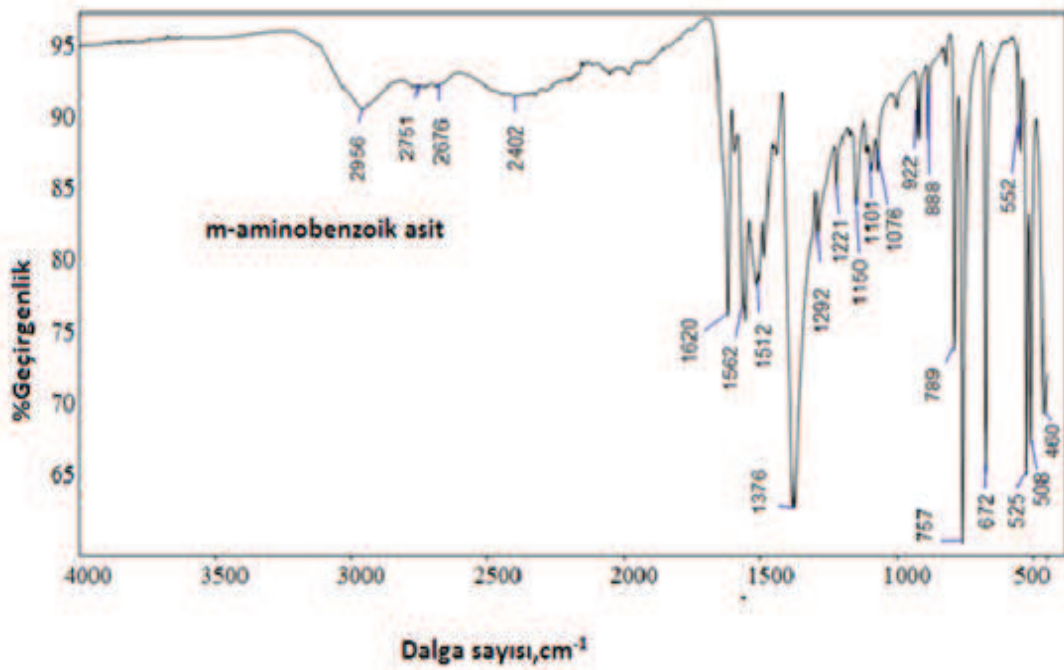
Poli(m-aminobenzoik asit) polimerinin molekül ağırlığı jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre p-mABA polimerinin en yüksek molekül ağırlığı Mn= 1444 ve Mw= 1474 g/mol olarak bulunmuştur. Buna göre p-mABA polimerinin basit formülü (C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>n=7-11</sub> olarak verilebilir. Elde edilen sonuçlara göre nisbeten düşük molekül ağırlığına sahip olduğu görülmektedir. Ancak sulu ortamda çözünmeyen bir polimer olması adsorpsiyon için yeterli olacağı düşünülmüştür. Daha yüksek molekül ağırlıkları için daha yüksek reaksiyon süresi uygulanabilir.

#### **6.1.2. FTIR analizi**

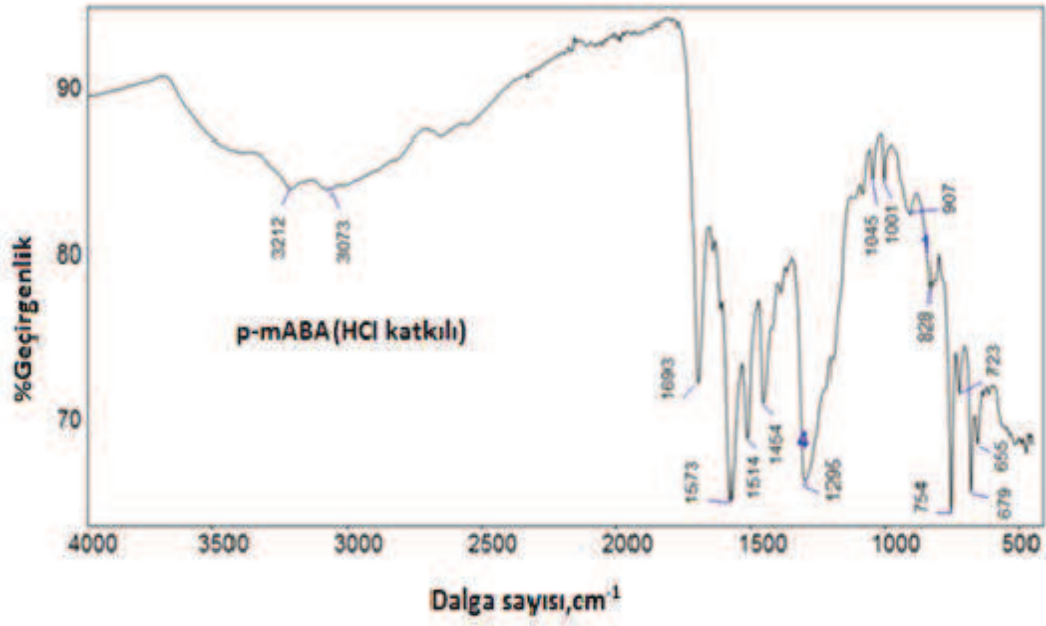
Polimer üzerine Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonu ve p-mABA polimerinin sentezini incelemeye FTIR ölçümleri gerçekleştirildi. Monomerin, p-mABA ve Pd(II) adsorplu polimerin FTIR spektrumu Şekil 5.1 de göstermektedir. Elde edilen FTIR spektrumunda, birincil ve ikincil aminler (NH gerilmesi) 3000-3400cm<sup>-1</sup>'deki adsorpsiyon pikleri işaretlendi. Polimerin içinde COOH gruplarının varlığı nedeniyle yaklaşık 1690 cm<sup>-1</sup> C=O grubuna aittir. Bu pik monomer için 1620 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir [68,71]. Sırasıyla 1573 ve 1514 cm<sup>-1</sup> deki pikler benzenoid C = C halka



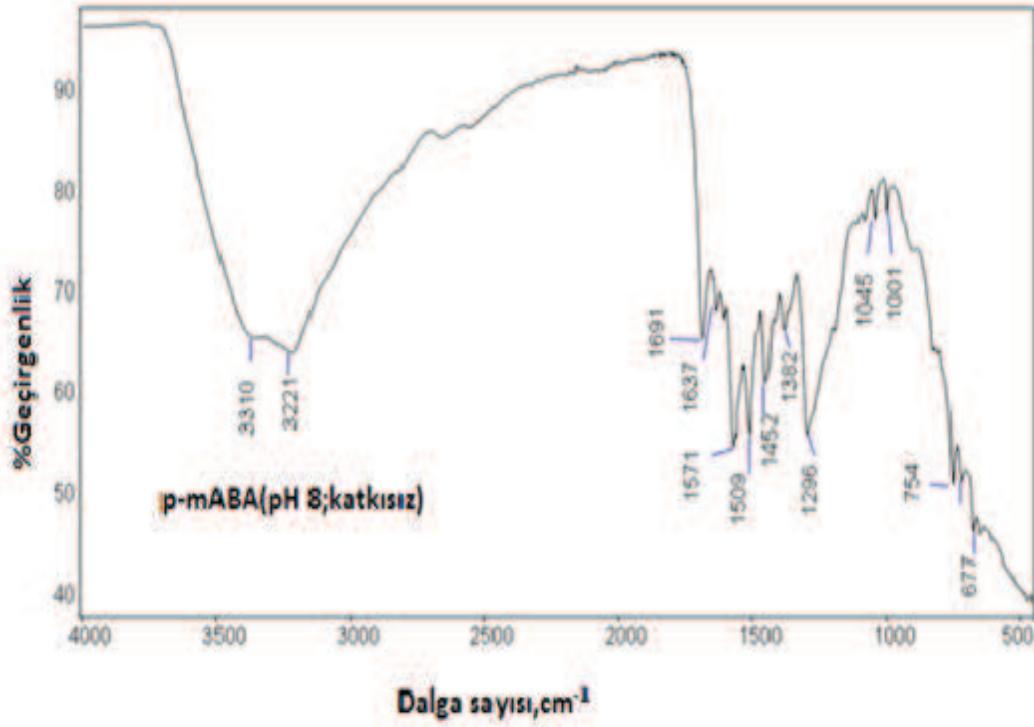
gerilmesi ve quinoid C = C gerilmesi için not edilmiştir [68,69]. NaOH ile doplandıktan sonra bu piklerin yoğunlukları değiştiği görülmüştür. Polimerin benzenoid ve quinoid formları protonlama ile etkilenmektedir. Benzen halkası üzerindeki yeni madde piklerin  $828\text{ cm}^{-1}$ 'de olduğunu göstermiştir. Polimerizasyonda C-NH-C bağları doğrulanmıştır [67]. Elde edilen spektrumlar p-mABA polimerinin yapısını doğruladı. Buna ek olarak Pd(II) adsorplu p-mABApolimerin spektrumundaki bütün pikler HCl doplu olan polimerinkine benzerdir. Bu durum adsorpsiyon sırasında N donör atomuna bağlı  $\text{H}^+$  iyonlarının Pd (II) iyonları ile yer değiştirdiğini göstermektedir.



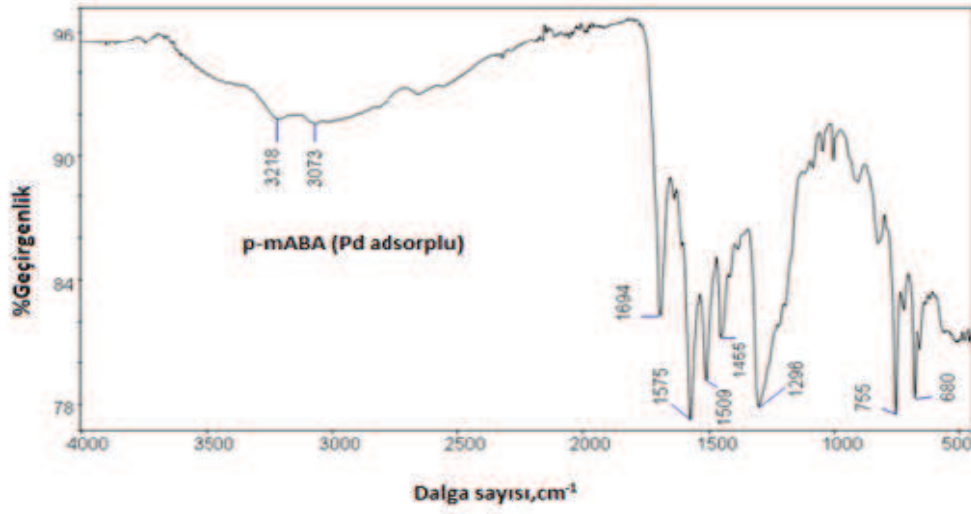
Şekil 6.1. mABA' in FTIR spektrumu



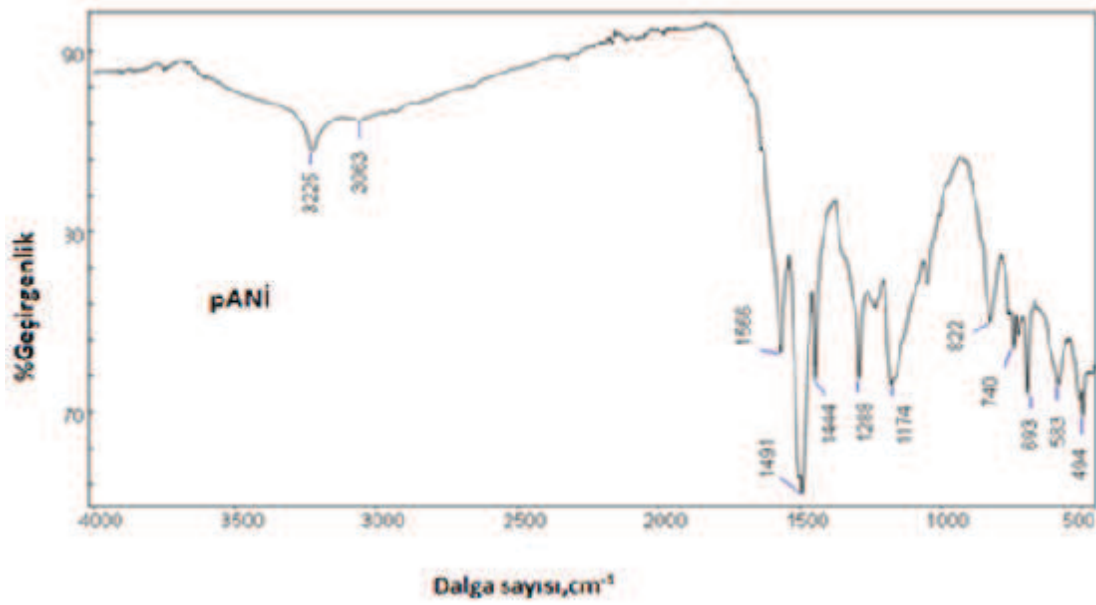
Şekil 6.2. HCl doplu p-mABA FTIR spektrumu



Şekil 6.3. Dopsuz p-mABA (pH=8) polimerin FTIR spektrumu



Şekil 6.4. Pd adsorlu p-mABA polimerinin FTIR spektrumu

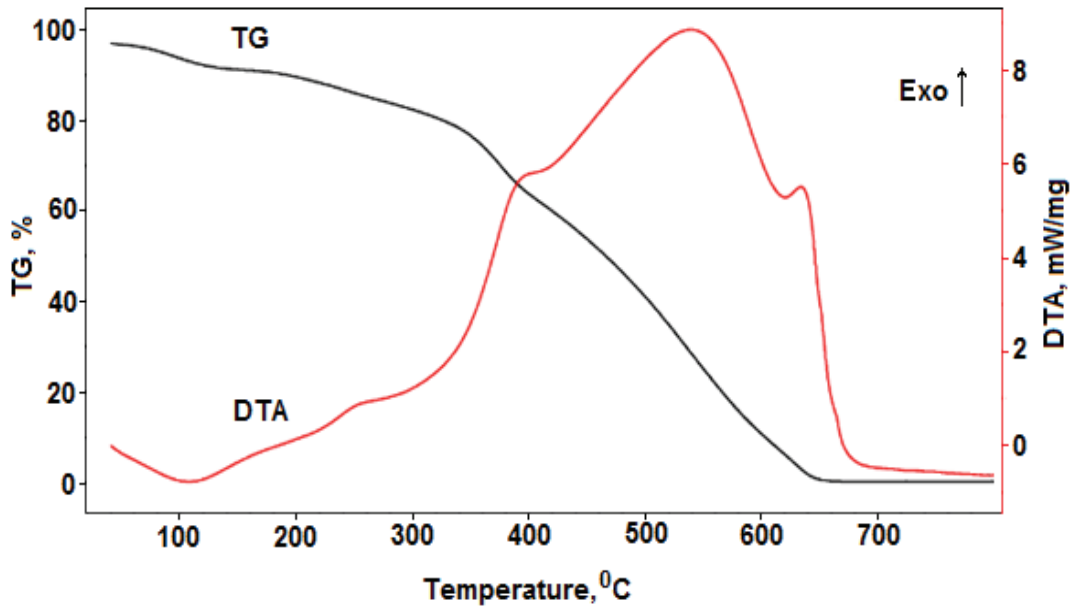


Şekil 6.5. Polianilin polimerinin FTIR spektrumu [70]

### 6.1.3. Termal analizi

Poli(m-aminobenzoik asit) (p-mABA) polimerinin termal kararlılığını veya bozunmasını incelemek üzere sentezlenen polimerin termal analizi yapılmış ve elde edilen TG (Termogravimetrik) ve DTA (Diferansiyel termal analiz) eğrileri Şekil 5.6'da verilmiştir. Hava atmosferinde yapılmış ölçümlere göre, TG eğrisinden p-mABA polimerinin 350 °C'ye kadar havada kararlı olduğu bulunmuştur. Polimer 350

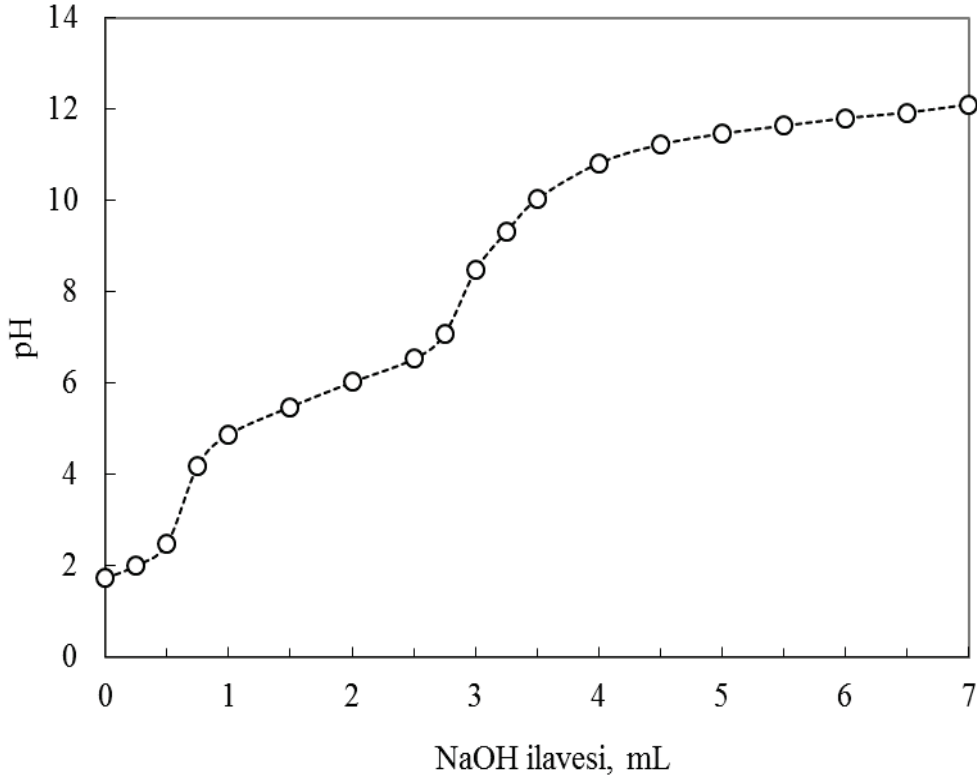
$^{\circ}\text{C}$  üzerinde hızla bozunmaya başlamış ve  $650^{\circ}\text{C}$  'de tamamen bozunmuştur.  $300^{\circ}\text{C}$ 'nin altında ağırlık kaybı, sentez sırasında adsorbe olmuş  $\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{HCl}$  moleküllerinin ayrılmasında kaynaklandığı tahmin edilmektedir. DTA eğrisinden de,  $350\text{-}650^{\circ}\text{C}$  aralığında ekzotermik yanma meydana geldiği gözlenmiştir. Ayrıca DTA eğrisinde  $100^{\circ}\text{C}$  civarında endotermik geniş pik muhtemelen polimer üzerinde adsorbe suyun ayrılmasını göstermektedir.



Şekil. 6.6. p-mABA polimerinin TG ve DTA eğrileri

#### 6.1.4. $\text{H}^+$ iyonu kapasitesi ve potansiyometrik titrasyonu

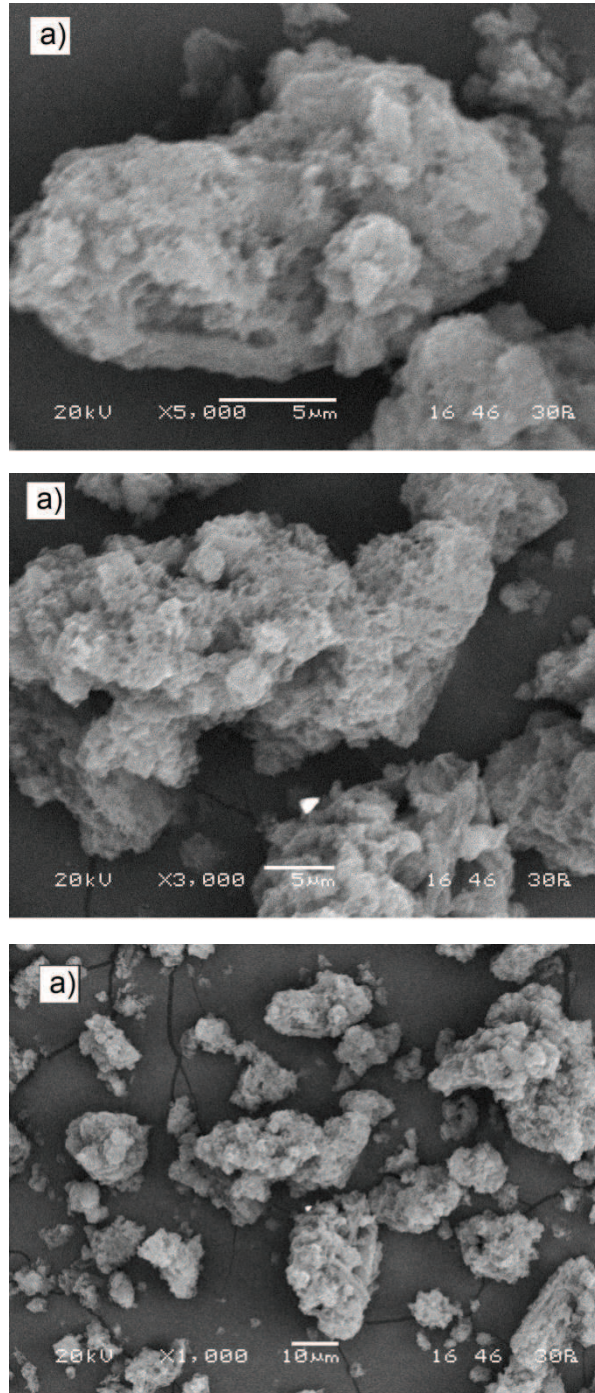
Sentezlenen p-mABA'nın 100 mL 2M HCl çözeltisi içinde karıştırılıp, yıkanıp, kurutulduktan sonra 0,05 M NaOH ile potansiyometrik titrasyonu yapılmıştır. Elde edilen potansiyometrik titrasyon eğrisi Şekil 6.7'de verilmiştir. Dönüm noktasından (sarfiyat:7 mL) hesapla 1 gram polimerin 0,15 megs  $\text{H}^+$  iyonu bağlanma kapasitesine sahip olduğu hesaplanmıştır. Titrasyon eğrisinden yola çıkarak birinci dönüm noktasının 3,34 ikinci dönüm noktasının ise 8,47 olduğu saptandı.



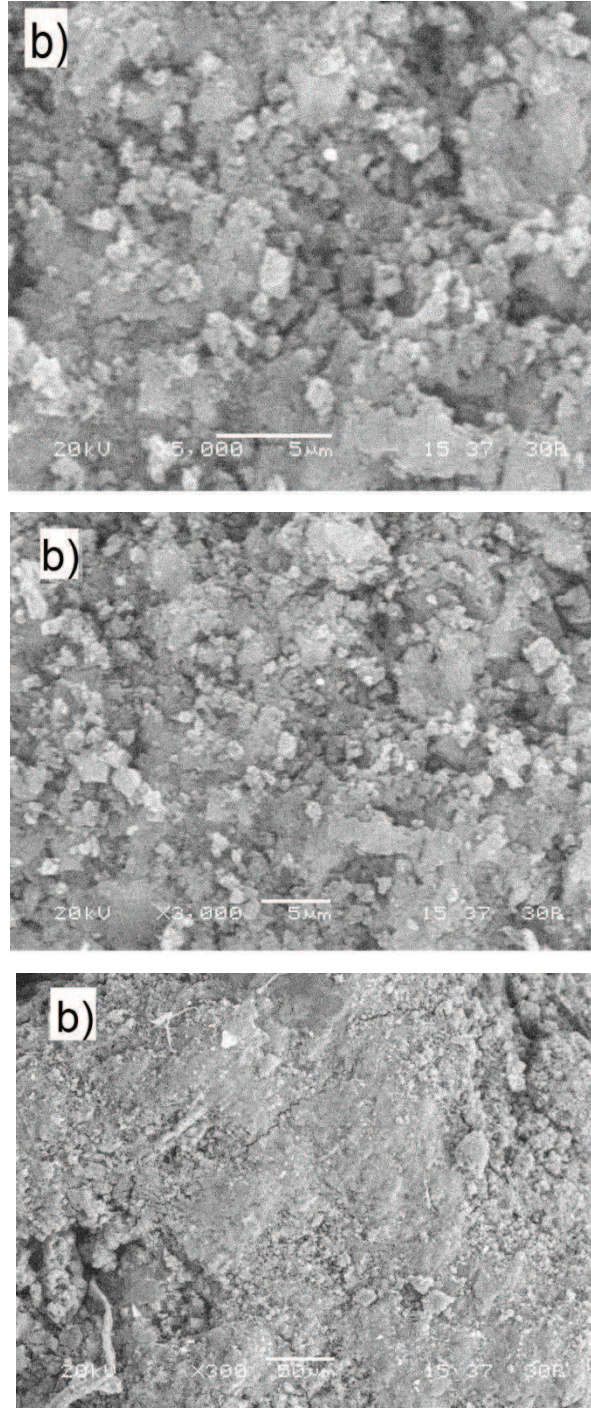
Şekil. 6.7. p-mABA polimerinin potansiyometrik titrasyon eğrisi

### 6.1.5. SEM analizleri

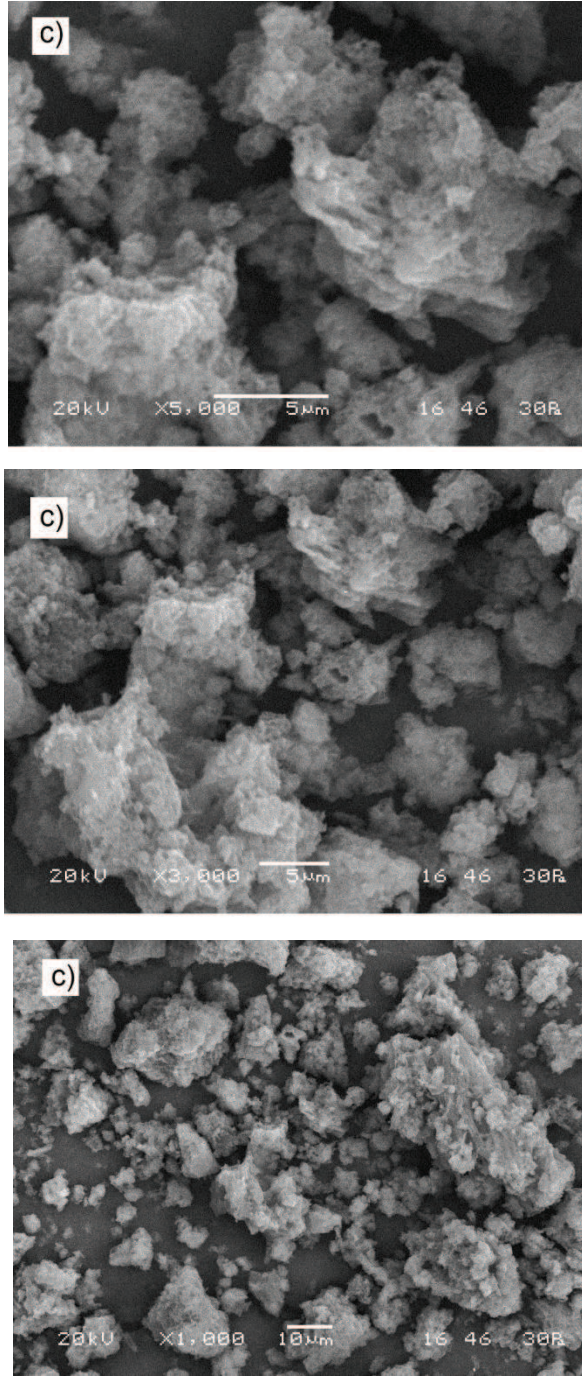
Pd(II) adsorplu p-mABA, HCl ile yıkanmış p-mABA ve NaOH ile yıkanmış p-mABA polimerlerinin numunelerinin SEM ölçümleri alınmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.8,9 ve 10'da verilmiştir. Önemli sonuçlar, HCl doplu polimer 10-20 mikron büyüklüğünde floklar oluşturduğu, bazla yıkanmış polimerin çok daha küçük tane boyutuna dağıldığı (1-2 mikron) Pd(II) adsorplanmış polimer de HCl yapısına benzediği ve floklaşan tanelerini boyutunun biraz daha arttığı söylenebilir.



Şekil 6.8. HCl ile yıkanmış p-mABA polimerinin SEM mikro fotoğrafları



Şekil 6.9. Baz ile yıkanmış p-mABA polimerinin SEM mikro fotoğrafları



Şekil 6.10. Pd(II) adsorplanmış-p-mABA polimerinin SEM mikro fotoğrafları

## 6.2. Pd(II) Adsorpsiyon Çalışmaları

### 6.2.1. Asitliğin etkisi

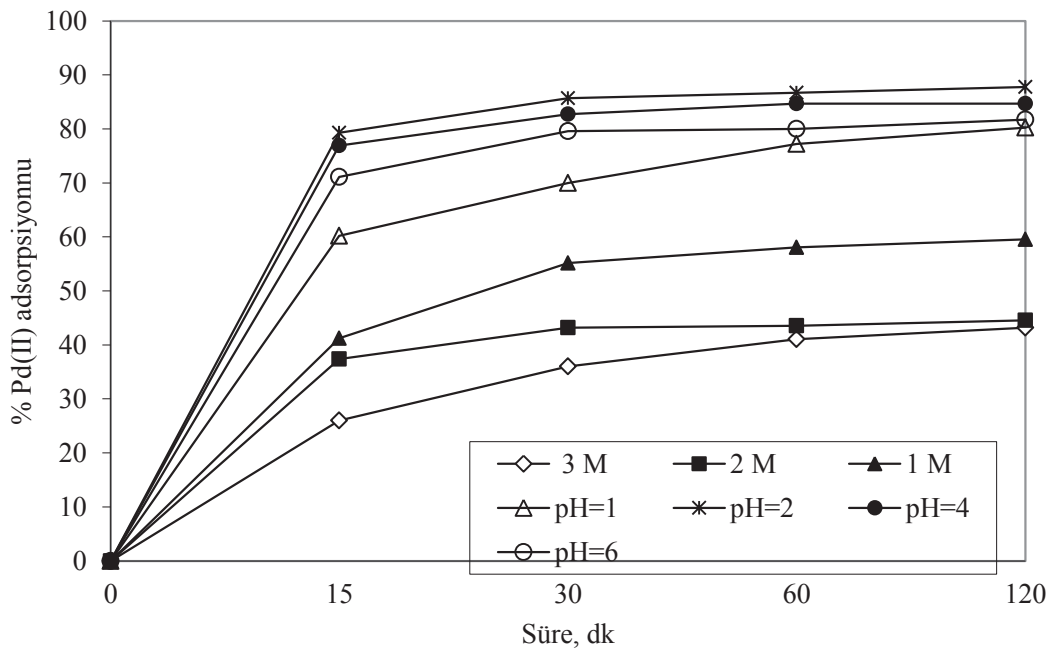
Ortamının asitliğinin adsorpsiyon üzerindeki etkisini araştırılmak üzere 0,3 g p-mABA, 100 mL 45 ppm Pd(II) çözeltisi ile 3; 2 ve 1 M HCl konsantrasyonlarında



ve pH=1; 2; 4 ve 6 olmak üzere farklı asitlik şartlarında çalışılmıştır. Çözeltilerin asitlikleri NaOH ve HCl ile ayarlanmıştır. Adsorpsiyon çalışması sırasında 0; 15; 30; 60; ve 120 dk sürelerdemagnetik karıştırıcıda oda sıcaklığında (25 °C) karıştırılmıştır. Her bir çözeltiden 4'er mL numune alınarak, Pd(II) tayini indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ile yapılmıştır. Elde edilen veriler kullanılarak en uygun başlangıç asitliği pH= 2 olarak kabul edilmiştir.

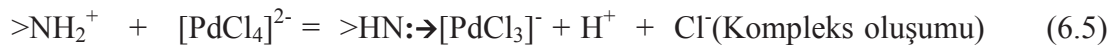
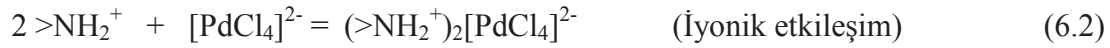
Tablo 6.1. Farklı asitliklerde % Pd(II) adsorpsiyonu

Pd(II)	Farklı sürelerde % Pd(II) adsorpsiyonu (Şartlar: 0,3 g polimer, 100 mL 45 mg/L Pd <sup>2+</sup> çözelti, 25 °C)				
	0 dk	15 dk	30 dk	60 dk	120 dk
Asitlik					
3 M	0	25,98	36,00	41,03	43,20
2 M	0	37,40	43,20	43,53	44,54
1 M	0	41,20	55,15	58,04	59,55
pH=1	0	60,20	70,00	77,20	80,22
pH=2	0	79,30	85,70	86,70	87,78
pH=4	0	76,90	82,70	84,70	84,70
pH=6	0	71,10	79,60	80,02	81,73



Şekil 6.11. Pd(II) adsorpsiyonuna asitliğin etkisi

Palladyum adsorpsiyon mekanizmaları aşağıda gösterilmiştir:



Palladyumun p-mABA polimeri üzerine adsorpsiyonunda, iyonik etkileşim ve kompleks oluşum mekanizmaları etkili olabilmektedir. İyonik etkileşim (6.2 ve 6.4) denklemleri ile ve kompleks oluşum mekanizmaları (6.5) denklemiyle gösterilmiştir. Asidik bölgelerde p-mABA polimeri yapısındaki sekonder amin grupları protonlanarak  $(\text{R}_1\text{R}_2)\text{NH}_2^+$  yapısına ve  $-\text{COOH}$  yapısı  $-\text{COOH}_2^+$  yapısından dönüşmektedir. Bu grup çözeltideki  $\text{PdCl}_4^{2-}$  kompleksine bağlanarak iyonik etkileşimi meydana getirmektedir. Aynı zamanda Lewis bazı olan amin grupları  $\text{PdCl}_4^{2-}$  kompleksindeki  $\text{Cl}^-$  ligandlarıyla yer değiştirerek palladyuma bağlanıp kompleks oluşumunu gerçekleştirmektedir [6.5].

Buna göre daha sonraki adsorpsiyon çalışmaları için en uygun şartlar asitlik şartının  $\text{pH}=2$  olduğu ortam belirlenmiştir.

### 6.2.2. Başlangıç konsantrasyonu etkisi

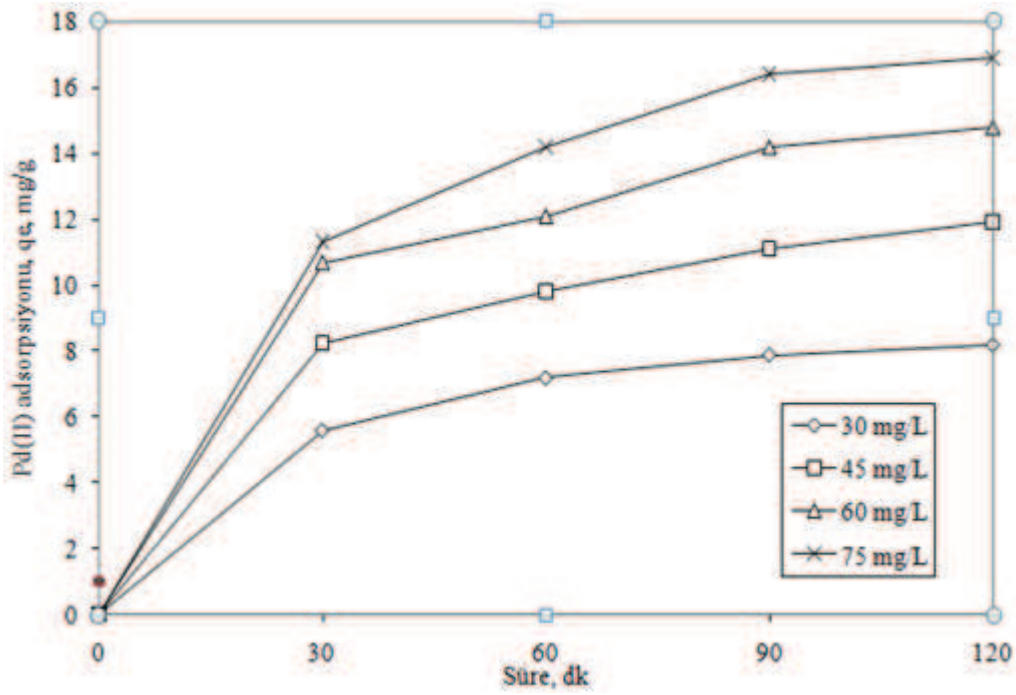
Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerindeki etkisini araştırılmak üzere 0,3 g p-mABA polimeri farklı başlangıç konsantrasyonunda 100 mL pH 2 palladyum çözeltilerine eklenerek 0; 30; 60; 90 ve 120 dk sürelerdemagnetik karıştırıcıda oda sıcaklığında (25 °C) karıştırılmıştır. Her bir çözeltilerden 4'er mL numune alınarak, Pd(II) tayini indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ile

yapılmıştır. Elde edilen verilerden (6.6) daki formülden  $q_e$  değerleri hesaplanıp şekil 6.12 de grafiğe geçirilmiştir.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (6.6)$$

Tablo 6.2. Farklı başlangıç Pd(II) konsantrasyonlarında ve adsorpsiyon sürelerindeki  $q_e$  değerleri

Ortam şartları: 0,3 g polimer 100 mL çözelti sıcaklık 28 °C pH=2					
Pd (II)konsantrasyonu	Farklı sürelerdeki $q_e$ değerleri				
	0 dk	30 dk	60 dk	90 dk	120 dk
30 mg/L	0	5,6	7,2	7,9	8,2
45 mg/L	0	8,2	9,8	11,1	11,9
60 mg/L	0	10,7	12,1	14,2	14,8
75 mg/L	0	11,3	14,2	16,4	16,9



Şekil 6.12. Farklı başlangıç Pd(II) konsantrasyonlarında ve adsorpsiyon sürelerindeki  $q_e$  değerleri

### 6.2.2.1. Adsorpsiyon izotermi

Farklı Pd(II) başlangıç konsantrasyonlarında ve sıcaklıklarda adsorpsiyon çalışmaları yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 6.3'de verilmiştir. p-mABA polimeri kullanılarak yapılan Pd(II) adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanmıştır.

### 6.2.2.2. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, katı yüzeyinden uzaklaşıldığında moleküller arası (katı, sıvı veya gaz) etkileşim kuvvetleri zayıfladığından adsorplanan tabakanın bir molekül kalınlığında (tek tabaka) olduğu temeline dayanır [71]. Ayrıca bu izoterme göre; adsorplanmış moleküller arasında etkileşim yoktur ve bu moleküller katı yüzeyi etrafında hareket edemezler. Langmuir izotermi değişik denklemlerle ifade edilebilmektedir [72,73].

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (6.6)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}K_L} \quad (6.7)$$

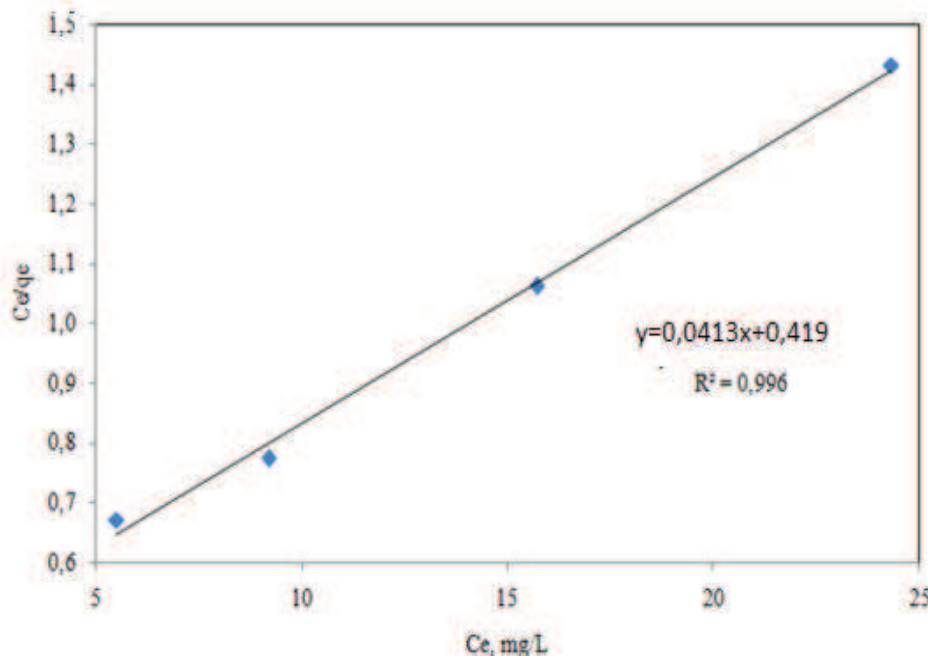
Bu denklemlerde;  $q_e$ : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g);  $C_e$ : Pd(II) iyonlarının denge konsantrasyonu (mg/L);  $q_{\max}$ : maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g);  $K_L$ : Langmuir adsorpsiyon sabiti olarak alınmıştır.

Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki Pd(II) çözeltileri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen verilerden yola çıkılarak hesaplanan veriler Tablo 6.3'de verilmiştir.

Tablo 6.3. Farklı başlangıç Pd(II) konsantrasyonlarında  $q_e$  ve  $C_e$  değerleri

Pd (II) konsantrasyonu	$Q_e$	$C_e$	$C_e/q_e$
30 mg/L	8,2	5,5	0,67
45 mg/L	11,9	9,2	0,77
60 mg/L	14,8	15,7	1,06
75 mg/L	16,9	24,3	1,43

Elde edilen  $C_e/q_e$  değerlerine karşılık  $C_e$  denge konsantrasyonu arasında çizilen grafik Şekil 6.13’de verilmiştir.



Şekil 6.13. Langmuir izotermi

Eğim= $1/q_{max}=1/0,041=24,21$  mg/g olarak Pd(II) adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır ve sonrasında  $0,4196 = 1/q_m.K_L$  ifadesinden  $K_L= 0,0982$  olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen doğrunun doğru denklemi  $y = 0,041x + 0,419$  ve regresyon katsayısı  $R^2=0,996$  olarak hesaplanmıştır. Doğrunun eğiminden yola çıkarak  $q_{max}= 24,21$ mg/g ve  $K_L$  değeri ise 0,0982 bulunmuştur.

### 6.2.2.3. Freundlich izotermi

Freundlich'e göre bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir ve farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir. Freundlich izotermi (6.8) denklemi ile gösterilebilir:

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (6.8)$$

Burada;  $C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu ( $\mu\text{g/L}$ ),  $q_e$ : birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı ( $\mu\text{g/g}$ ),  $K_F$ : Adsorpsiyon kapasitesi (Deneysel olarak hesaplanır) ( $\text{L/g}$ ),  $n$ : Adsorpsiyon yoğunluğudur olarak alınmıştır. Freundlich denkleminin doğrusal hale getirilmiş şekli 6.9 denklemi ile gösterilebilir:

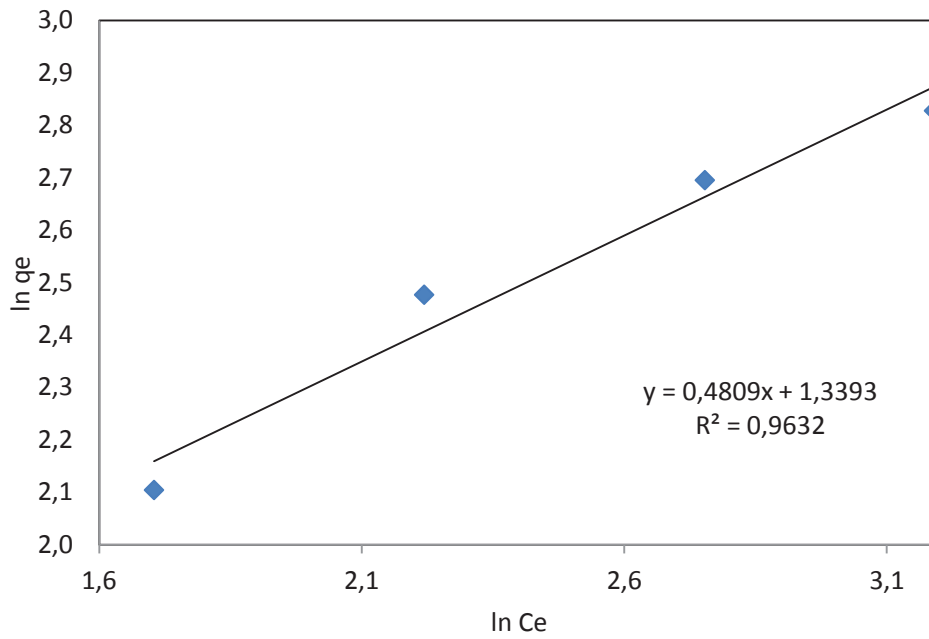
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6.9)$$

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

Burada;  $q_e$ : Adsorpsiyon kapasitesi,  $C_e$ : Pd(II) iyonlarının denge konsantrasyonu,  $n$ : Freundlich sabiti,  $K_F$ : Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan bileşene bağlı, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti (adsorplayıcının adsorplama yeteneği) olarak alınmıştır [74,75,76]. Farklı sıcaklık ve farklı başlangıç konsantrasyonları ile yapılan adsorpsiyon verileri Freundlich izotermi için hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 6.4 ve Şekil 6.14'de verilmiştir.

Tablo 6.4. Farklı başlangıç Pd(II) konsantrasyonlarında  $\ln q_e$  ve  $\ln C_e$  değerleri

Pd (II) konsantrasyonu	$q_e$	$C_e$	$\ln C_e$	$\ln q_e$
30 mg/L	8,2	5,5	1,70	2,10
45 mg/L	11,9	9,2	2,22	2,48
60 mg/L	14,8	15,7	2,75	2,69
75 mg/L	16,9	24,3	3,19	2,83



Şekil 6.14. Freundlich izotermi

Elde edilen doğrunun denklemi  $y = 0,480x + 1,339$  olarak grafikten hesaplanmış ve regrasyon katsayısı  $R^2 = 0,963$  olarak bulunmuştur. Doğrunun ordinatı kestiği noktadan  $k_F = 3,816$  olarak hesaplanmıştır. Doğru denkleminin eğiminden yola çıkarak  $1/n$  değeri hesaplanmış ve  $n=2,079$  bulunmuştur.

Tablo 6.5. Langmuir ve Freundlich sabitleri

t (°C)	Langmuir			Freundlich		
	$q_{max}$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$1/n$	$K_F$ (mg/g)	$R^2$
25	24,21	0,0982	0,9962	0,4809	3,816	0,9632

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi (Tablo 6.5) incelendiğinde regresyon katsayısı ( $R^2$ ) değerlerine göre Langmuir izotermine daha uygun olduğu bulunmuştur.

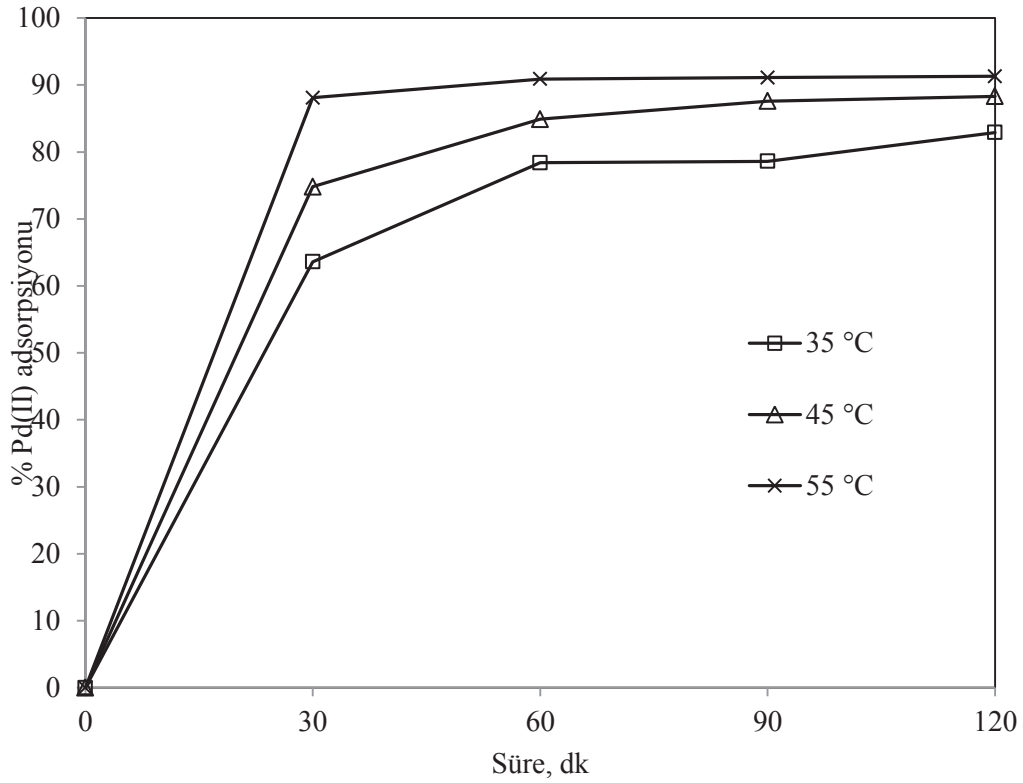
### 6.2.3. Sıcaklık etkisi

Poli(m-aminobenzoik asit)'in palladyum adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek üzere 25, 35, 45, ve 55 °C sıcaklıklarda, 65 mg/L pH=2 100'er mL'lik Pd<sup>2+</sup> iyon çözeltisi, 0,3 g poli(m-aminobenzoik asit) ile adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. 120 dk boyunca belirli periyotlarda numuneler alınmıştır. ICP-OES ile palladyum analizleri yapılarak % adsorpsiyon değerleri hesaplanmış ve Tablo 6.6 ve Şekil 6.15'de verilmiştir.

Tablo 6.6. Pd(II) adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (pH=2, 60 mg/L Pd, 0,3 g p-mABA)

Farklı sürelerdeki % Pd(II) adsorpsiyon değerleri Ortam şartları: 0,3 g polimer 60 mg/L Pd çözeltisi, 100 mL, pH =2					
Sıcaklık (°C)	0 dk	30 dk	60 dk	90 dk	120 dk
25	0,0	53,3	60,5	71,2	73,9
35	0,0	63,6	78,4	78,6	82,9
45	0,0	74,8	84,9	87,6	88,3
55	0,0	88,1	90,9	91,1	91,3





Şekil 6.15. Pd(II) adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (0,3 g polimer, pH=2; 45mg/L Pd(II))

### 6.2.3.1. Pd(II) adsorpsiyon kinetiği

#### 6.2.3.1.1. Pseudo-birinci-mertebe hız kinetiği

Pseudo-birinci-mertebe hız kinetik denklemleri (6.10) denklemleri ile ifade edilebilir:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (6.10)$$

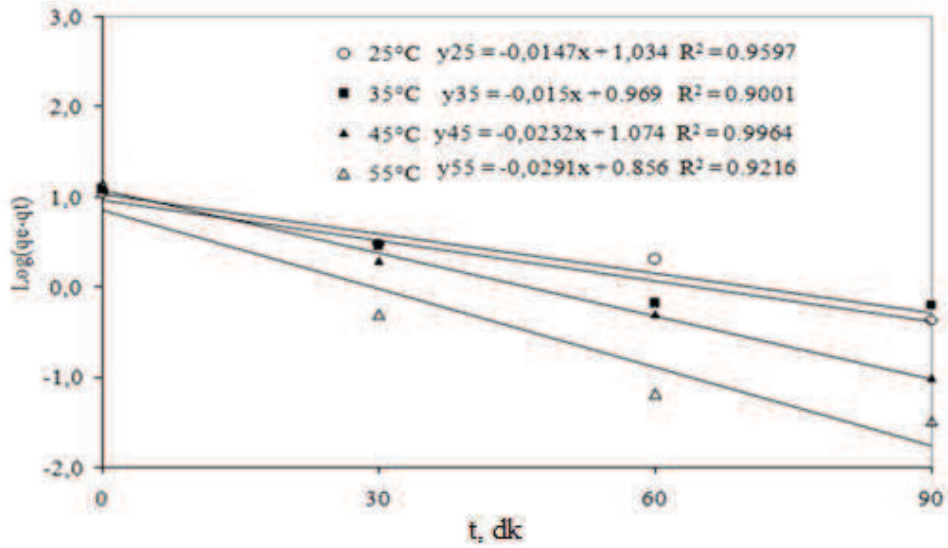
Burada;  $q_e$  ve  $q_t$ : t sürede dengede adsorbent üzerinde adsorplanan Pd(II) miktarları (mg/g), t: süre,  $k_1$ : birinci dereceden adsorpsiyon oranı sabiti (1/dakika) olarak alınmıştır [77,78].

Tablo 6.7.Farklı sürelerdeki  $q_t$  ve  $q_e$  değerleri

Sıcaklık (°C)	0 dk	30 dk	60 dk	90 dk	120 dk
	$q_t$ (mg/g)				$q_e$ (mg/g)
25	0	8,0	9,1	10,7	11,1
35	0	9,5	11,8	11,8	12,4
45	0	11,2	12,7	13,1	13,2
55	0	13,2	13,6	13,7	13,7

Tablo 6.8. Farklı sürelerdeki  $\log(q_e - q_t)$  değerleri

Sıcaklık (°C)	0 dk	30 dk	60 dk	90 dk
	$\log(q_e - q_t)$			
25	1,05	0,49	0,31	-0,36
35	1,09	0,46	-0,18	-0,20
45	1,12	0,30	-0,30	-1,00
55	1,14	-0,30	-1,18	-1,48



Şekil 6.16. Birinci-mertebe kinetik grafikleri

Tablo 6.9. Birinci merteye hız kinetiğinde yapılan hesaplamalar

Sıcaklık (°C)	$k_1/2,303$	$k_1$	$\log q_e$	$q_e$	$R^2$
25	0,0147	0,0339	1,034	2,81	0,9597
35	0,015	0,0345	0,969	2,63	0,9001
45	0,0232	0,0534	1,074	2,93	0,9964
55	0,0291	0,0670	0,856	2,35	0,9216

### 6.2.3.1.2. Pseudo-ikinci-mertebe hız kinetiği

Psödo-ikinci-mertebe hız kinetik denklemi ise (6.11) denklemi ile ifade edilebilir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6.11)$$

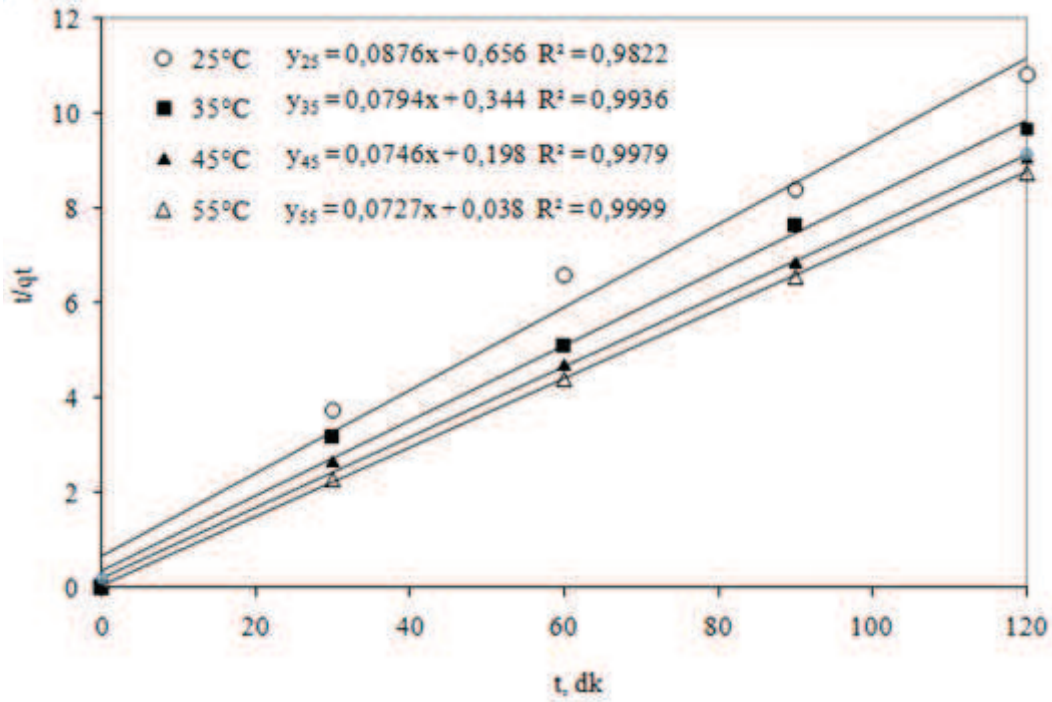
Burada;  $k_2$ : İkinci derece adsorpsiyon oranı sabiti (g/mg.dakika),  $q_e$  : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g),  $q_t$  : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g) olarak alınmıştır.Farklı sürelerdeki  $t/q_t$  değerleri tablo 6.10 da verilmiş ve t ye karşı  $t/q_t$  değerleri şekil 6.17 de grafiğe geçirilmiştir.

Tablo 6.10. Farklı sürelerdeki  $t/q_t$  değerleri

Sıcaklık (°C)	0 dk	30 dk	60 dk	90 dk	120 dk
	$t/q_t$				
25	0	3,75	6,59	8,41	10,81
35	0	3,16	5,08	7,63	9,68
45	0	2,68	4,72	6,87	9,09
55	0	2,27	4,41	6,57	8,76

## 6.3. Termodinamik Hesaplamalar

DeneySEL verilerden elde edilen sonuçlar değerlendirilmiş ve  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  hesaplanmıştır. Adsorpsiyonda adsorbant, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır.

Şekil 6.17. t-t/q<sub>t</sub> grafiği

Tablo 6.11. Psödo-ikinci-mertebe hız kinetiğinde yapılan hesaplamalar

Sıcaklık (°C)	1/k <sub>2</sub> .q <sub>e</sub> <sup>2</sup>	k <sub>2</sub>	1/q <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	R <sup>2</sup>
25	0,656	0,0117	0,0876	11,42	0,9822
35	0,344	0,0183	0,0794	12,59	0,9636
45	0,198	0,0281	0,0746	13,40	0,9979
55	0,038	0,1391	0,0727	13,76	0,9999

Elde edilen kinetik hesaplamalar sonucunda R<sup>2</sup> değerleri yüksek olduğundan ikinci mertebeye uymaktadır.

Adsorpsiyonun spontane olması (kendiliğinden olabilmesi) için  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$  denkleminde  $\Delta G^0$  değerinin negatif olması gerekir [79].

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (6.12)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (6.13)$$

Burada;  $K_c$ : Adsorpsiyon için dağılıma katsayısı,  $R$ : Evrensel gaz sabiti (8,314 mol/J.K),  $T$ : Mutlak sıcaklık (K),  $\Delta G$ : Serbest enerji değişimi (kJ/mol),  $\Delta H^\circ$ : Entalpi değişimi (kJ/mol),  $\Delta S$ : Entropi değişimi (kJ/mol K) olarak alınmıştır [80,81].

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (6.14)$$

Burada;  $C_a$ : Adsorbent üzerindeki denge konsantrasyonu (mg/L),  $C_e$ : Çözeltideki denge konsantrasyonu (mg/L) olarak alınmıştır.

$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$  denklemi kullanılarak  $\Delta G^\circ$  değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 6.12'de verilmiş ve  $\Delta G^\circ$ 'ye karşı  $T(K)$  grafiği Şekil 6.18'de verilmiştir.

Tablo 6.12. Farklı sıcaklıklarda  $\Delta G^\circ$  değerleri

Sıcaklık (°C)	T (K)	$K_c$ (L/kg)	$\Delta G$ (J/mol)
25	298	$9,49 \times 10^2$	-16984,0
35	308	$1,61 \times 10^3$	-18915,8
45	318	$2,50 \times 10^3$	-20682,3
55	328	$3,51 \times 10^3$	-22263,6

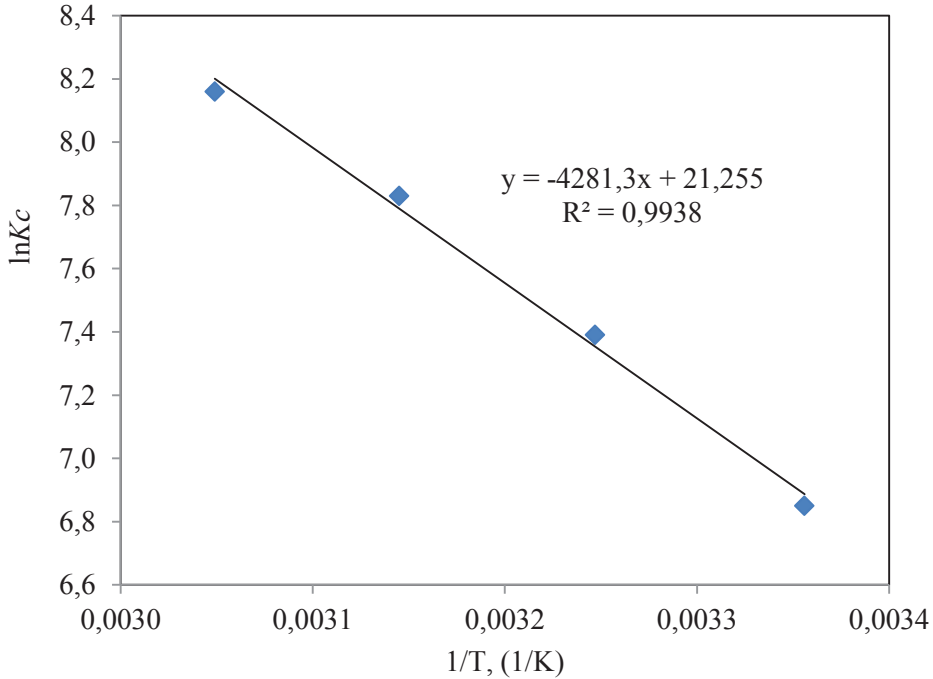
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (6.15)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (6.16)$$

Tablo 6.13. Farklı sıcaklıklardaki  $K_c$  değerleri

t	T	1/T	qe (mg/kg)	Ce (mg/L)	$K_c$ (L/kg)	$\ln K_c$
25	298	0,003356	14780	15,66	$9,49 \times 10^2$	6,85
35	308	0,003247	16580	10,26	$1,61 \times 10^3$	7,39
45	318	0,003145	17660	7,02	$2,50 \times 10^3$	7,83
55	328	0,003049	18260	5,22	$3,51 \times 10^3$	8,16

Farklı sıcaklıklardaki  $k_c$  değerlerinden  $\ln k_2$  ve  $1/T$  değerleri hesaplanmış ve elde edilen değerler kullanılarak  $\ln k - 1/T$  grafiği çizilmiş ve Şekil 6.19 'da verilmiştir.



Şekil 6.18.  $\ln K_c-1/T$  grafiği

Denklem (6.16)'ye göre Şekil 6.18'deki doğrunun eğiminden  $(-\Delta H^0/R) = -4281,3$  ifadesi bulunmuş ve buradan da adsorpsiyon entalpisi  $\Delta H^0 = 35,595$  kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon entropisi ise Şekil 6.18'deki doğrunun y eksenini kestiği  $(\Delta S^0/R) = 21,255$  noktadan  $\Delta S^0 = 176,714$  J/mol bulunmuştur.  $\Delta H^0$  pozitif olması Pd(II) adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermektedir. Pozitif  $\Delta S^0$  değeri de adsorpsiyon sırasında entropinin arttığını göstermektedir. Bu polimer yüzeyinde kimyasal bir değişme olduğunu gösterir.

Farklı sıcaklıklardaki  $k_2$  değerlerinden  $\ln k_2$  ve  $1/T$  değerleri hesaplanmış ve elde edilen değerler kullanılarak  $\ln k_2 - 1/T$  grafiği çizilmiş ve Şekil 6.19 'da verilmiştir.

DeneySEL verilerden elde edilen sonuçlar değerlendirilerek  $E_a$  ve  $\ln A$  hesaplanmıştır. Psödo-ikinci-mertebe reaksiyon kinetiğine daha uygun olduğundan her sıcaklıktaki ortalama  $k$  hız sabitleri dikkate alınarak (Tablo 6.11) adsorpsiyon aktivasyon enerjisi

hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi hesaplamak için Arrhenius denklemi (denklem (6.17) kullanılmıştır.

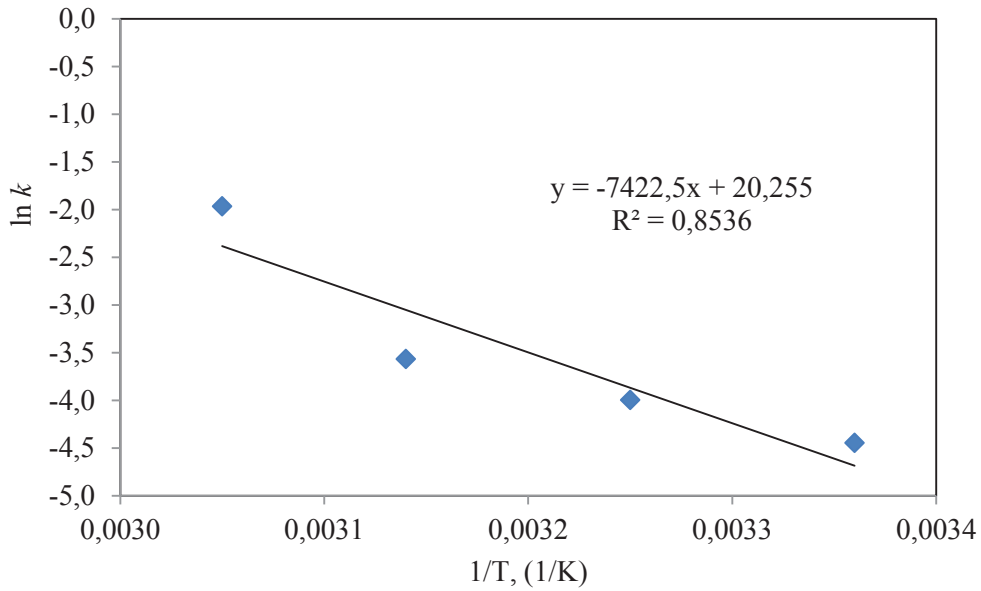
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (6.17)$$

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

Farklı sıcaklıklardaki  $k_2$  değerlerinden  $\ln k_2$  ve  $1/T$  değerleri hesaplanmış ve elde edilen değerler kullanılarak  $\ln k - 1/T$  grafiği çizilmiş ve Şekil 6.19 'da verilmiştir.

Tablo 6.14. Farklı sıcaklıklardaki  $k_2$  hız sabitleri

Sıcaklık (°C)	$k_2$	$\ln k_2$	$1/T$
25	0,0117	-4,45	0,00336
35	0,0183	-4,00	0,00325
45	0,0281	-3,57	0,00314
55	0,1391	-1,97	0,00305



Şekil 6.19.  $\ln k - 1/T$  grafiği

$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$  denklemine göre  $-7422,5 = -E_a/R$  den;

$E_a = (7422,5) \times (8,314 \text{ J/mol.K}) = 61710,665 \text{ J/mol} = 61,71 \text{ kJ/mol}$  olarak bulunmuştur.

Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi değeri yüksek olduğundan kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.



## BÖLÜM 7. SONUÇLAR

Bu çalışmada p-mABA polimeri sentezlenmiş ve elde edilen polimer ile palladyum iyonlarını içeren çözeltilerden palladyum iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen önemli sonuçlar aşağıda sırasıyla özetlenmektedir.

p-mABA polimerinin FTIR spektrumları alınarak bağ yapıları incelenmiştir. Polimer HCl ve NaOH ile toplanmıştır. FTIR spektrumlarına göre polimerin bağlanma yapısında primer amin ve sekonder amin olduğu bulunmuştur. Pd(II) adsorplu p-mABA polimerin spektrumundaki bütün pikler HCl doplu olan polimerinkine benzerdir. FTIR spektrumlarına göre Pd(II) adsorpsiyonunda kompleks oluşumu (koordinatif kovalent bağlanma) olduğunu göstermiştir.

p-mABA polimerin termal analizi çalışılmış ve TG eğrisinden p-mABA polimerinin 350 °C'ye kadar kararlı olduğu bulunmuştur. Polimer 350 °C üzerinde bozunmaya başlamış ve 650 °C de tamamen bozunmuştur.

p-mABA polimerinin potansiyometrik titrasyonu yapılmış dönüm noktasından hesapla 1 gram polimerin 0,15 megs H<sup>+</sup> iyonu bağlanma kapasitesine sahip olduğu hesaplanmıştır. pH 8,5 üzerinde pH değerlerinde tamamen H<sup>+</sup> iyonlarının nötralleştiği bulunmuştur.

Asit doplu, dopsuz ve Pd(II) adsorplu polimerlerin SEM görüntüleri incelenmiştir. Asitle yıkanmış polimerin 10-20 mikron büyüklüğünde floklar oluşturduğu, bazla yıkanmış polimerin çok daha küçük tane boyutuna dağıldığı 1-2 mikron Pd(II) adsorplanmış polimer de HCl yapısına benzediği ve floklaşan tanelerini boyutunun biraz daha arttığı söylenebilir. Bu H<sup>+</sup> iyonları veya PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonları ile yüzey yükleri oluşmaktadır ve floklaşma ile sonuçlanmaktadır.

Adsorpsiyon çalışmalarında pH'nın etkisi incelenmiş, farklı pH değerlerinde adsorpsiyon yapılmış ve Pd(II) adsorpsiyonu için optimum pH değeri 2 olarak belirlenmiştir.

p-mABA polimerinin Pd(II) iyonları üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Farklı sıcaklık değerlerinde palladyum adsorpsiyon gerçekleştirilerek % adsorpsiyon değerleri hesaplanmış ve en uygun sıcaklığın 45-55 °C olduğu görülmüştür.

Farklı başlangıç konsantrasyonlarında ve Pd(II) çözeltileri ile adsorpsiyon gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon sürelerindeki adsorpsiyon miktarları ( $q_e$ ) değerleri hesaplanmıştır. p-mABA polimerinin Pd(II) iyon adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi uygulanmıştır. Elde edilen verilere göre yapılan adsorpsiyon çalışmasının Langmuir adsorpsiyon izotermine daha uygun olduğu bulunmuştur. Langmuir izoterminden p-mABA polimerinin Pd(II) adsorpsiyon kapasitesi 24,21 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Farklı sıcaklıklardaki ve farklı sürelerde Pd(II) adsorpsiyon kinetiği ile psödo-birinci ve psödo- ikinci mertebe hız kinetiği hesaplamaları gerçekleştirilmiş,  $R^2$  değerleri karşılaştırılmış ve  $R^2$  değeri yüksek olduğundan ikinci mertebe hız kinetiğine uygun olduğu görülmüştür.

Adsorpsiyon termodinamik hesaplamalarda  $\Delta G^\circ$  değerleri 25-55 °C sıcaklıkta -16,98 ve -22,26 kJ/mol olarak hesaplandı. Adsorpsiyonun entalpisi ( $\Delta H^\circ$ ) 35,393 kJ/mol entropi ( $\Delta S^\circ$ ) 176,05 J/mol ve aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) 61,71 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.  $\Delta H^\circ$  değeri 20 kJ/mol den yüksek olduğundan kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermiştir.

## BÖLÜM 8. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada p-mABA polimeri sentezlenmiş ve elde edilen p-mABA polimeri ile palladyum adsorpsiyonunun dengesi, kinetik ve termodinamiği çalışılmıştır.

Palladyum iyonlarının adsorpsiyonuna asitlik-bazlık etkisinin incelendiği çalışmalarda palladyum adsorpsiyonu için optimum asitlik değerinin pH 2 olduğu sonucuna varılmıştır. Farklı optimum pH a yakın değerlerde de çalışılabilir.

Palladyumun adsorplanmış ve adsorplanmamış çözeltilerdeki FTIR spektrumları incelenmiş ve iyonik etkileşim ve koordine kovalent bağ oluşumu gözlemlenmiştir.

Yeni yapılacak çalışmada p-mABA polimerinin polimerleşme özellikleri, kararlılığı ve fiziksel özellikleri geniş bir şekilde incelenebilir. Palladyum adsorplu polimerin elektrik iletkenliği incelenebilir.

Yapılacak yeni çalışmalarda palladyumun p-mABA polimeri ile adsorpsiyonundan sonra palladyumun geri kazanım ve zenginleştirme çalışmaları düşünülebilir. Palladyumun diğer metallerle seçimli olarak ayrılabilirliği ve tekrar kullanılabilirliği incelenebilir. Benzer çalışmalar o, p-aminobenzoik asit ile yapılarak sonuçlar p-mABA ile karşılaştırılabilir.

Bu çalışmaya benzer şekilde p-mABA polimeri ile diğer Ag(I), Pt(IV), Au(III) vb. metal iyonlarının da adsorpsiyonu ve zenginleştirilmesi incelenebilir.

Poli(m-aminobenzoik asit) polimerinin molekül ağırlığı tayini gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre p-mABA polimerinin en yüksek molekül ağırlığı  $M_n=1444$  ve  $M_w=1474$  g/mol olarak bulunmuştur. Buna göre p-mABA polimerinin basit formülü  $(C_7H_4O_2N)_n=7-11$  olarak verilebilir. Elde edilen sonuçlara göre nisbeten düşük

molekül ağırlığına sahip olduğu görülmektedir. Reaksiyon süreleri artırılarak daha yüksek molekül ağırlıkları ile çalışılabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Wolowicz, A., Hubicki, Z., Palladium (II) complexes adsorption from the chloride solutions with macrocomponent addition using strongly basic anion exchange resins, type 1. Hydrometallurgy, 98, 206–212, 2009.
- [2] Sanchez, J. M., Hidalgo, M., Salvado, V., The selective adsorption of gold (III) and palladium(II) on new phosphine sulphide-type chelating polymers bearing different spacer arms equilibrium and kinetic characterisation. React. Funct. Polym., 45, 283–291, 2001.
- [3] Stevens, M.P., Polymer Chemistry: An Introduction, Oxford University., 436-442, 1999.
- [4] Kendircioğlu, A., Fenol esaslı schiff bazı geçiş metal komplekslerinin Stirenin oksidasyonunda kullanılabilirliği.Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [5] Gündüz T.,YarıMikro, Kalitatif Analiz Laboratuvar Kitabı, Gazi Kitabevi, 330, 2008.
- [6] Top, S., Palladyum Kullanım Alanları, Kaynakları, retim Yöntemleri, Çukurova Üniversitesi, Erişim Tarihi:04.02.2015.
- [7] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Palladyum>, Erişim Tarihi: 03.04.2015.
- [8] <https://www.nkfu.com/palladyum-nedir-palladyum-elementininozellikleri>, Erişim Tarihi: 12.01.2015.
- [9] <http://www.bilgiustam.com/palladyum-nedir/>, Erişim Tarihi: 02.03.2015.
- [10] <http://www.kimyaevi.org/elementler/palladyum/reaksiyon>, Erişim Tarihi: 03.01.2015.
- [11] Greenwood, N., Earnshaw, A., Chemistry of the elements. Second Edition. Butterworth-Heinemann, UK, 1997.
- [12] Temur, S., Metalik maden yatakları, Nobel Yayın Dağıtımı, 285, Ankara, 1997.
- [13] <http://www.kimyaevi.org/elementler/palladyum/reaksiyon>, Erişim Tarihi: 05.01. 2015.

- [14] <http://www.napalladium.com/palladium/supply-and-demand/default.aspx>, Erişim tarihi: 12.12. 2014.
- [15] <http://www.biyotip.com/Aslan K.>, Erişim tarihi: 18.12.2014.
- [16] DPT, Demir Dışı Metaller Alt Komisyonu, Platin Grubu Metaller, Ankara, 2000.
- [17] Yearbook, V. 1, Metals and Minerals (Minerals Yearbook Volume 1: Metals and Minerals), Hardcover, 2001.
- [18] <http://www.stillwaterpalladium.com/concentrating.html>, Erişim tarihi: 12.02.2015.
- [19] Saçak, M., İletken polimerler, Polimer Kimyası, Ankara Üniversitesi, Gazi Kitabevi, 2002.
- [20] Deligönül, N., Schiff bazı esaslı polimerik metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, katalitik, antimikrobial ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [21] Camel, V., Solid phase extraction of trace elements-review. Spectrochim. Acta B., 58(7), 1177-1233, 2003.
- [22] Kalıyappan, T., Kanan, P., Co-ordination polymers, progressive. Polymer Sci., 25(3), 343-370, 2000.
- [23] Aydın, A., Melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesi ile çözeltilerden altın(III) kazanılması. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [24] Beauvais, R.A., Alexandratos, S.D., Polymer-supported reagents for the selective complexation metal ions: an overview. React. Funct. Polym., 36(2), 113-123, 1998.
- [25] AkkayaT., Poli(1,8-Diaminonaftalen) ile rodyum iyonlarının adsorpsiyonunun incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2014.
- [26] Oztürk, İ., Asitler ve Bazlar, Namık Kemal Üniversitesi, 2006.
- [27] Tunalı, N., Özkar, S. Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi Yayınları. No: 157, Dördüncü Baskı: 248-251, Ankara, 1993.
- [28] Genies, E.M., Boyle, A., Lapkowski, M. and Tsintavis, C.. Polyaniline: A historical survey. Synthetic Met., 36, 139-182, 1990.

- [29] Gupta, V., Miura, N., Electrochemically deposited polyaniline nanowire's network a high-performance electrode material for redox supercapacitor. *Electrochem. Solid St.* 8(12), 630-632, 2005.
- [30] Özkorucuklu, S., Cengiz M., Süstitüe Polianilinlerin ve Anilin ile Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, 2012.
- [31] Syed ve Dinesan K., Polyaniline—A novel polymeric material. *Talanta* 38(8), 815-837, 1991.
- [32] Osterholm, J.E., Cao, Y., Klavetter, F., Smith, P., Emulsion polymerization of aniline. *Polymer*, 35, 2902-2906, 1994.
- [33] Malhotra, B.D., Chaubey, A. and Singh, S.P., Prospects of conducting polymers in biosensors, *Anal. Chim. Acta*, 578, 59–74, 2006.
- [34] Sanchez, C.O., Riva, B. L., Poly(1,2-diaminobenzene) and poly(1,3-diaminobenzene): synthesis, characterization, and properties. *J. App. Polym. Sci.*, 85(12), 2564-2572, 2002.
- [35] Curulli, A., Dragulescu, S., Cremisini, C., Palleschi, G., Bienzyme amperometric probes for choline and choline esters assembled with nonconducting electrosynthesized polymers. *Electroanal.* 13(3), 236-242, 2001.
- [36] Karakaplan M., Yeni tip oligomer schiff bazlarının ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [37] Holm, R.H., Everet, G.W., Chakravorty, A., *Inorg. chem.*, 7, 183, 1966.
- [38] Erdemir S., Schiff bazı ve polimerlerinin geçiş metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve oksidasyon katalizörü olarak etkilerinin incelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2007.
- [39] Kilian, K., Pyrzynska, K., Affinity of some metal ions towards 1,8-diaminonaphthalene conductive polymer. *React. Funct. Polym.*, 68(5), 974–980, 2008.
- [40] Li, X. G., Huang, M. R., Li, S. X., Facile synthesis of poly(1,8-diaminonaphthalene) microparticles with a very high silver-ion adsorbability by a chemical oxidative polymerization. *Acta Mater.*, 52, 5363–5374, 2004.

- [41] Başbilen B., Yüzeyi Polianilinle kaplanmış pirincin klorürlü ortamdaki elektrokimyasal davranışı. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [42] Samal, R.K., Senapati, B.K., Behuray, T.B., Synthesis and characterization of some novel copolymer resins III. *J. App. Polym. Sci.*, 68, 2183–2187, 1998.
- [43] Komathi, S., Palaniappan, S., Manisankar, P., Gopalan, A.I., Lee, K.P. Preparation of poly (1,5 diamino naphthalene) nanobelts/ nanodiscs. *J. Nanosci. Nanotechn.*, 10(8), 5302-5306, 2010.
- [44] Wen, P., Wang, X., Synthesis and visible photocatalytic activities of poly (aminobenzoic acid)/TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *J. Nanomater.*, 161, 2013.
- [45] Hubicki, Z., Leszczynska, M., Lodyga, B., Recovery of from chloride and chloride–nitrate solutions using ion-exchange resins with S-donor atoms. *Desalination*, 207(1-3), 80-86, 2007.
- [46] Sivrikaya, S., Altundag, H., Zengin, M., Imamoglu, M., Separation, preconcentration, and recovery of Pd(II) ions using newly modified silica gel with bis (3-aminopropyl) amine. *Separ. Sci. Technol.*, 46(13), 2032-2040, 2011.
- [47] DPT, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Demir Dışı Metaller Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Altın, Gümüş ve Platin Grubu Metaller Raporu, DPT: 2537- ÖİK: 553, Ankara, 2000.
- [48] Wen, Puhong, et al. Dye-sensitized solar cells based on anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals exposing a specific lattice plane on the surface. *Applied Physics Letters* 97.13, 2010.
- [49] Chu, Hoong K., Adsorption of copper (II) and Edta-chelated copper (II) onto granular activated carbons, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 75.11, 1054-1060, 2000.
- [50] Celep O., Knelson Elson Santrifüj Gravimetre Ayrıcısıyla Mastra (Gümüşhane) Cevherinden Altın Kazanımı, İstanbul Üniv. Müh. Fak. Yerbilimleri Dergisi, C. 19, S. 2, SS. 175-182, 2006.
- [51] Döker, S., Malcı, S., Doğan, M., Salih, B., New poly (N (hydroxymethyl) methacrylamide-1-allyl-2-thiourea) hydrogels prepared by radiation-induced polymerization: selective adsorption, recovery and preconcentration of Pt(II) and Pd(II). *Anal. Chim., Acta.* 553(1-2), 73- 82, 2005.



- [52] Qu, R.J., Sun, C.M., Ji, C.N., Wang, C.H., Xu, Q., Lu, S.L., Li, C.F., Xu, G., Cheng, G.X., Syntheses and characterization of polystyrene-supported 2,5-dimercapto-1,3,4-thiodiazole and its sorption behavior for Pd(II), Pt(IV), and Au(III). *J. Appl. Polym. Sci.*, 101(1): 631-637, 2006.
- [53] Chen, Y.Y., Liang, C., Chao, Y., Synthesis and characterization of polyacrylonitrile-thiosemicarbazide resin and its sorption behavior for Rh(III) Ru(IV) Pd(II) and Ir(IV) ions. *React. Funct. Polym.* 36(1): 51-58, 1998.
- [54] Chassary, P., Vincent, T., Marcona, J.S., Macaskie, L.E., Guibal, E., Palladium and platinum recovery from bicomponent mixtures using chitosan derivatives. *Hydrometallurgy*. 76(1-2): 131-147, 2005.
- [55] Kumar, S., Verma, R., Gangadharan, S., Application of poly(aniline) as an ion exchanger for the separation of palladium, iridium, platinum and gold prior to their determination by neutron activation analysis, *Analyst* 118, 1085-1087, 1993.
- [56] Sarıkaya, Y. *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, Ankara, 633, 2008.
- [57] Gündüz T., *Kalitatif Analiz Ders Kitabı*, Gazi Kitabevi, 203, 2008.
- [58] Felder, R.M., Rousseau, R.W., *Elementary Principles of Chemical Processes*, 3rd ed., 275-278, Wiley, New York, 2000.
- [59] Koçer O., Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Malaşit Yeşili'nin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonu. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [60] Salih, Y., *Fizikokimya II*, Konya, 1995.
- [61] Gregg, J., Sing, K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity* Academic Press, London, New York, 1982.
- [62] Levine, I.N., *Physical Chemistry*, 5th ed., Mc Graw Hill, New York, 2002.
- [63] Kayacan, S., Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [64] Dinçyürek, Ö., Termik santral uçucu kül tiplerinin atıksulardaki fenolün adsorpsiyon yöntemi ile giderim etkinliklerinin karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [65] Lagergren, S., About the theory of so-called adsorption of soluble substance, *Handlingar*, 24, 1-39, 1898.

- [66] Ho, Y.S. McKay, G., Pseudo-second order model for sorption processes Process Biochem, 34, 451-465, 1999.
- [67] Kamaraj, Karpakam, V., Sathiyarayanan, S., Venkatachari, G. Electrosynthesis of poly (aniline-co-m-amino benzoic acid) for corrosion protection of steel. Materials Chemistry and Physics, 122(1), 123-128, 2010.
- [68] Sophia, I. A., Gopu, G., Vedhi, C. Synthesis and Characterization of Poly Anthranilic Acid Metal Nanocomposites. Open Journal of Synthesis Theory and Applications, 1(01), 2012.
- [69] Benyoucef, A. Huerta, F. Vazquez, J.L. Morallon, E. Synthesis and in situ FTIR characterization of conducting polymers obtained from aminobenzoic acid isomers at platinum electrodes, European Polymer Journal, 41(4) 843-852, 2005.
- [70] Rivas, B. L., Sanchez, C.O., Poly (2-) and (3 aminobenzoic acids) and their copolymers with aniline: Synthesis, characterization, and properties Journal of applied polymer science, 89(10), 2641-2648, 310-327, 2003.
- [71] Birinci, E., Gülfen, M., Aydin, A.O., Separation and recovery of palladium(II) from base metal ions by melamine formaldehyde-thiourea (MFT) chelating resin. Hydrometallurgy 95, 15-21, 2009.
- [72] Do, D. D., Adsorption analysis equilibria and kinetics, series on chemical engineering, Department of Chemical Engineering University of Queensland, Imperial College Press, Australia 13-28, 1998.
- [73] Thomas, W. J., Crittenden, B., Adsorption technology and design, Typeset at the Spartan Press Ltd., 1998.
- [74] Eadie, G.S., On the evaluation of the constants  $V_m$  and  $K_m$  in enzyme reactions. Science, 116: 688, 1952.
- [75] Scatchard, G., The attractions of proteins for small molecules and ions. Annals of The New York Academy of Science. 51: 660-672, 1949.
- [76] El-Khaiary, M.I., Least-squares regression of adsorption equilibrium data: comparing the options. J. Hazard. Mater. 158: 73-87, 2008.
- [77] Mathews, A.P., Weber, W.J., Alche. Symp. Ser. 73: 91-98, 1976.
- [78] Lagergren, S., Svenska, B.K., Veternskapsakad Handlingar., 24(4):1, 1898.

- [79] Kabak, H., Kullanılan bazı tıbbi ilaçların canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanma özelliğinin incelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Adana, 2008.
- [80] Li, Q., Chai, L., Yang, Z., Wang, Q., Kinetics and thermodynamics of Pb (II) adsorption onto modified spent grain from aqueous solutions. Appl. Surf. Sci. 255(7): 4298-4303, 2009.
- [81] Bekçi, Z., Seki, Y., Cavas, L., Removal of malachite green by using an invasive marine alga *Caulerpa racemosa* var. *Cylindracea*. J. Hazard. Mater. 161(2): 1454-1460, 2009.

## ÖZGEÇMİŞ

Elif MİLDAN 1989 yılında İstanbul'da doğdu. İlköğrenimini Büyükçekmece Dr. Sadık Ahmet ilköğretim Okulu ve Memurdan Armağan İlköğretim Okulu'nda tamamladı. Orta öğrenimini Emlak Konut Mimar Sinan Lisesi'nde tamamladı. 2013 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Bölümü'nden kimyager olarak mezun oldu. Büyükçekmece Özel Eğitim Meslek Lisesi'nde vekil öğretmen olarak devam etmektedir.