

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PALADYUM (II) İYONUNUN 1,3,5-TRIAZİN  
PENTAETİLENHEKZAMİN POLİMERİ İLE  
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Merve SAYIN**

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

**Aralık 2015**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PALADYUM (II) İYONUNUN 1,3,5-TRIAZİN  
PENTAETİLENHEKZAMİN POLİMERİ İLE  
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**


**Merve SAYIN**


**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA**

**Bu tez 29/12/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.**

  
**Prof. Dr. Mustafa  
İMAMOĞLU  
Jüri Başkanı**

  
**Doç. Dr. Hüseyin  
ALTUNDAĞ  
Üye**

  
**Yrd. Doç. Dr. Ayşe Bengü  
SÜNBÜL  
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.

Merve SAYIN

29.12.2015

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca ilminden faydalandığım, eğitim-öğretim hayatında olduğu kadar insani ve ahlaki değerleriyle de örnek aldığım, yanında çalışmaktan onur duyduğum, tez danışmanlığımı üstlenen ve tecrübelerinden yararlanırken büyük bir hoşgörü ve sabır gösteren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU'na en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalara ve sonuçların yorumlanmasına katkısından ve manevi desteğinden dolayı hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa CAN'a ve deneysel çalışmalarına olan katkısından dolayı hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ARSLAN'a teşekkür ederim.

Tüm çalışmalarım boyunca birlikte çalıştığım arkadaşım Şeyma AYDIN'a ve yüksek lisansa başladığım ilk günden itibaren her zaman bana destek veren kuzenim Arş. Gör. İlknur Rabia SIRAKAYA'ya teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve bugünlere gelmemi sağlayan canımdan öte babam ve anneme çok teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmayı destekleyen Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon (BAPK) Başkanlığına (Proje No: 2014-50-01-016) teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vi
TABLolar LİSTESİ .....	vii
ÖZET .....	viii
SUMMARY .....	ix

### BÖLÜM 1.

GİRİŞ .....	1
-------------	---

### BÖLÜM 2.

ADSORPSİYON.....	3
2.1. Adsorpsiyon .....	3
2.2. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	3
2.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	4
2.3.1. Yüzey alanı .....	4
2.3.2. Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri .....	4
2.3.3. pH ve Cl <sup>-</sup> iyonunun etkisi .....	5
2.3.4. Karıştırma süresi .....	5
2.3.5. Sıcaklık.....	5
2.4. Adsorpsiyon İzotermi .....	5
2.4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi .....	6
2.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	7
2.4.3. Tempkin adsorpsiyon izotermi.....	8
2.4.4. Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi.....	8

2.4.5. Redlich-Peterson adsorpsiyon izotermi .....	9
2.6. Adsorpsiyon Kinetiği .....	10
2.6.1. Birinci derece Lagergren eşitliği .....	12
2.6.2. Pseudo ikinci derece kinetik eşitliği.....	12
2.4.2. Elovich kinetik eşitliği .....	12
2.4.2. Partikül içi difüzyon kinetik eşitliği.....	13
2.6. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	14
2.7. Çalışmanın Amacı .....	15
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE METOT .....	16
3.1. Kullanılan Cihazlar .....	16
3.2. Kullanılan Kimyasallar .....	16
3.3. Deneysel Yöntem .....	16
3.3.1. TAPEHA'nın sentezi .....	17
3.3.2. Adsorpsiyon deneyleri .....	18
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA .....	19
4.1. TAPEHA'nın Karakterizasyonu .....	19
4.1.1. Taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi.....	19
4.1.2. BET analizi .....	20
4.1.3. EDAX analizi.....	20
4.1.4. Dayanıklılık.....	21
4.1.2. XRD analizi .....	21
4.1.5. FTIR analizi .....	22
4.2. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	23
4.2.1. Pd (II) adsorpsiyonuna pH ve pCl etkisi.....	23
4.2.2. Pd (II) adsorpsiyonuna zamanın etkisi ve adsorpsiyon kinetiği .	26
4.2.3. Pd (II) adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi.....	29
4.2.4. Pd (II) adsorpsiyon izotermi .....	30
4.2.5. Sıcaklık etkisi ve adsorpsiyon termodinamiği.....	34

BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	37
KAYNAKLAR.....	38
ÖZGEÇMİŞ.....	43

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$a_L$	: Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili Langmuir sabiti, L/mg
AAS	: Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi
BET	: Brauner Emmet Teller
$C_o$	: Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu, mg/L
$C_e$	: Çözeltinin denge konsantrasyonu, mg/L
EDAX	: Enerji Dağılımlı X-ışını Analizi
FESEM	: Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskopisi
FTIR	: Fourier Dönüşüm İnfrared Spektroskopisi
K	: Kelvin
$K_f$	: Freundlich izotermine ait adsorpsiyon sabiti (mg/g)
kj	: Kilojoule
$K_L$	: Adsorpsiyon dengesi ve enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti, L/g
L	: Litre
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
n	: Freundlich sabiti
PGM	: Platin grubu metalleri
pH	: Hidronyum iyonu aktivitesinin eksi logaritması
$q_e$	: Adsorbanın gramı başına adsorpladığı adsorbat miktarı
$Q_{max}$	: Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi, mg/g
TAPEHA	: 1,3,5-Triazin pentaetilenheksamin polimeri
$t_k$	: Karıştırma süresi:
W	: Adsorban miktarı, g
XRD	: X-ışını Kırınımı Spektroskopisi



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. TAPEHA'nın sentezi.....	17
Şekil 4.1. TAPEHA ve Pd (II) adsorplamış TAPEHA'nın SEM görüntüleri.....	19
Şekil 4.2. EDAX verileri.....	20
Şekil 4.3. TAPEHA taneciklerinin XRD modeli.....	21
Şekil 4.4. Siyanürük klorür, pentaetilenheksamin, TAPEHA, Pd (II) adsorplamış TAPEHA'nın FTIR spektrumu.....	22
Şekil 4.5. Pd (II) adsorpsiyonunun pH ile değişimi.....	24
Şekil 4.6. Pd (II) adsorpsiyonunun pCl ile değişimi.....	25
Şekil 4.7. Pd (II) adsorpsiyonunun zamanla değişimi.....	27
Şekil 4.8. Deneysel ve doğrusal olmayan denklemler ile çözülmüş kinetik modellerin karşılaştırılması.....	28
Şekil 4.9. Pd (II)'nin başlangıç derişiminin adsorpsiyona etkisi.....	29
Şekil 4.10. TAPEHA ile Pd (II) adsorpsiyonuna ait denge eğrileri.....	30
Şekil 4.11. Pd (II) adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi .....	30
Şekil 4.12. 50 mg/L Pd (II) için $\ln K_d - 1/T$ grafiği.....	35
Şekil 4.13. 75 mg/L Pd (II) için $\ln K_d - 1/T$ grafiği.....	35

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Adsorpsiyon izotermi ve lineer formları.....	10
Tablo 2.2. Adsorpsiyon kinetik eşitlikleri ve lineer formları.....	11
Tablo 4.1. Pd (II) adsorpsiyonuna HCl derişiminin etkisi.....	23
Tablo 4.2. Pd (II) adsorpsiyonuna HNO <sub>3</sub> derişiminin etkisi.....	23
Tablo 4.3. pCl 1 olduğunda HNO <sub>3</sub> derişiminin Pd (II) adsorpsiyonuna etkisi.....	24
Tablo 4.4. Pd (II) adsorpsiyonuna Cl <sup>-</sup> derişiminin etkisi.....	25
Tablo 4.5. Pd (II) adsorpsiyonuna zamanın etkisi.....	26
Tablo 4.6. Kinetik parametreler ve X <sup>2</sup> değerleri.....	28
Tablo 4.7. TAPEHA ile Pd (II) adsorpsiyonu için çeşitli izotermilerin sabitleri.....	31
Tablo 4.8. TAPEHA'nın adsorpsiyon kapasitesinin literatürdeki çeşitli adsorbanlar ile karşılaştırılması.....	33
Tablo 4.9. 50 ve 75 mg/L başlangıç konsantrasyonunda Pd (II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	34
Tablo 4.10. 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda Pd (II) adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik veriler.....	36
Tablo 4.11. 75 mg/L başlangıç konsantrasyonunda Pd (II) adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik veriler.....	36

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, paladyum, triazin, polimer, şelat yapıcı reçine

Bu çalışmada, 1,3,5-triazin pentaetilenhekzamin (TAPEHA) polimeri sentezlendi. Elde edilen polimer elementel analiz ve FT-IR spektroskopisi ile karakterize edildi.

Hazırlanan polimer, klorür içeren çözeltilerdeki Pd (II) iyonlarının geri kazanımında kullanıldı. TAPEHA ve Pd (II) adsorplamış TAPEHA'nın karakterizasyonu FE-SEM ve FTIR ile gerçekleştirildi. pH, pCl, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi adsorpsiyonu etkileyen faktörler beç metoduyla araştırıldı ve optimize edildi. Pd (II) adsorpsiyonunun pH 2,0 olduğu değerde daha fazla meydana geldiği görüldü. Pd (II) iyonlarının adsorpsiyonu yükselen sıcaklıkla düşüş gösterdi ve 24 saatte dengeye ulaştı. Pd (II) adsorpsiyonunun kinetiği, pseudo ikinci dercede kinetik modelle çok iyi bir şekilde tanımlandı. Literatürdeki en yüksek değerlerden biri olarak adsorpsiyon kapasitesi 517,2 mg/g bulundu. Paladyum iyonlarının konsantrasyonlarının tayini için alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı.

# **INVESTIGATION OF ADSORPTION OF Pd (II) ION BY 1,3,5-TRIAZINE PENTAETHYLENHEXAMINE POLYMER**

## **SUMMARY**

Keywords: Adsorption, palladium, triazine, polymer, chelating resin

In this study, 1,3,5-triazine pentaethylenhexamine (TAPEHA) polymer was synthesized. The obtained material was characterized by elemental analysis and FT-IR spectroscopy.

The prepared polymer was used as an adsorbent for the recovery of Pd (II) ions from chloride-containing solutions. The formation of TAPEHA and Pd (II)-adsorbed TAPEHA has been characterized by FE-SEM and FTIR instrumentations. The effective factors of pH, pCl, contact time, initial Pd (II) concentration, and temperature on adsorption were investigated and optimized by batch adsorption experiments. Pd (II) adsorption was found to be favoured at pH values 2.0. The increases of temperature yielded a decrease in Pd (II) adsorption. The Pd (II) adsorption was reached to equilibrium in 24 hours. The pseudo second-order kinetic equation provides the best correlation for the process. The adsorption capacity which is highest among literature is 517.2 mg/g. Flame atomic absorption spectrometry was used for the determination of palladium ions concentrations through the study.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Değerli metaller kendilerine has fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı otomotiv ve tıp gibi çeşitli endüstrilerde yaygın biçimde kullanılırlar [1]. Altın (Au), gümüş (Ag), platin (Pt) ve paladyum (Pd) nadir bulunan değerli metallerdir. Paladyum metali periyodik cetvelde geçiş metalleri grubunda yer alır. Ayrıca paladyum platin grubu metalleri (PGM) olarak adlandırılan grupta rutenyum, rodyum, osmiyum, iridyum ve platinle beraber bulunmaktadır [2, 3]. Bu elementlerin tümü geçiş metallerinden olup d bloğunda (8., 9. ve 10.grup, 5. ve 6.periyot) yer alırlar. Hemen hemen aynı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler ve genellikle aynı mineral yataklarında birlikte bulunurlar [4].

Bu metallerin sulu ve atık çözeltilerden geri dönüşümü ekonomik açıdan önemlidir. Değerli metallerin elektronik atıklardan geri kazanılmasında pirometalurji ve hidrometalurji gibi endüstriyel geri dönüşüm teknikleri yaygın olarak kullanılmaktadır [5]. Pirometalurjik prosesler genellikle geri dönüşümün ilk aşamasında kullanılır ve düşük kalitedeki e-atıklar için uygulanabilir değildir. Hidrometalurjik prosesler arasında, düşük maliyeti ve yüksek verimliliğinden dolayı adsorpsiyon tekniği, değerli metallerin geri kazanımında en çok kullanılan metottur.

Pd (II) iyonu için polimerik bir adsorbanın seçiciliği, çeşitli donör atomların polimer zincirinin içine yerleştirilmesine dayanır. Pearson'un sert ve yumuşak asit-baz teorisine göre polimer zincirinin içerdiği azot grupları, zayıf asit gibi davranan Pd (II) iyonlarının adsorpsiyonunda yüksek kabiliyetli bir seçiciliğe sahiptir [6].

Azot atomu hem ligand olarak paladyum iyonları ile etkileşim gösterebilirken hem de kolayca protonlanabildiğinden ( $R-NH^3+$ ,  $R_1R_2-NH^2+$ ,  $R_1R_2R_3NH^+$ ) iyon değiştirici özelliğine sahip olabilmektedir. Paladyum (II) iyonları asidik sulu çözeltilerde klorür

iyonları ile  $\text{PdCl}_4^{2-}$  anyonlarını oluşturabilmektedir. Böylece, amin grubu içeren reçineler iyon değiştirici ve şelat oluşturuvcu özelliğe sahip olabilmektedir [7, 8]. Paladyumun  $\text{PdCl}_4^{2-}$  ve  $\text{PdCl}_3^-$  gibi anyonik türleri  $\text{PdCl}^+$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  ve  $\text{PdCl}_2$  gibi kationik veya iyonik olmayan türlerine göre amin grubu içeren polimerler ile daha kolay adsorplanabilmektedir [9].

Bu çalışmada azot atomlu şelat yapıcı gruplar içeren 1,3,5-triazin pentaetilenhekzamin (TAPEHA) polimeri sentezlendi. Burada, 1,3,5-triazin bileşiminin iki temel fonksiyonu vardır. İlki, çapraz bağlayıcı bir ajan olarak davranması, ikincisi ise; N atomlarının artan Pd (II) adsorpsiyonuna etki etmesidir. Bütün bağlı formasyonlar ve kırılmalar FTIR spektroskopisi ile incelendi. Ayrıca FTIR, XRD ve EDAX gibi enstrümantel teknikler adsorbat ile adsorban yüzeyi arasındaki etkileşim mekanizmasını aydınlatmak için kullanıldı. TAPEHA polimerinin parçacık boyutu ve morfolojisini araştırmak için FESEM kullanıldı. Polimerin sıcaklıkla bozulma davranışları ve kararlılığı da TGA ile incelendi. Örneklerin yüzeylerinin elementel dağılımını saptamak için EDAX analizi yapıldı.

Bu çalışmada, TAPEHA ile Pd (II) adsorpsiyon verimine pH, pCl, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri incelendi. Adsorpsiyon kinetiği, dengesi ve termodinamiği Microsoft Excel programı kullanılarak hesaplandı.

## **BÖLÜM 2. ADSORPSİYON**

### **2.1. Adsorpsiyon**

Gaz veya sıvı fazında ya da herhangi bir çözültide bulunan çözülmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların katı bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına ‘adsorpsiyon’ denir. Yüzeyde tutunan maddeye ‘adsorplanan’, maddeyi yüzeyinde tutan materyale de ‘adsorplayıcı ya da adsorban’ adı verilir [10].

Başka bir ifadeyle, bir katının ya da sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyonunun değişmesi olayına adsorpsiyon denir. Konsantrasyonun artması halinde pozitif adsorpsiyon, azalması halinde ise negatif adsorpsiyon meydana gelmektedir. Bir çözültide çözülmüş olan maddenin adsorpsiyonu, yüzey gerilimindeki değişiklikten veya elektrostatik kuvvetlerden meydana gelebilir. Çözülmüş madde, yüzeyde ve sıvının içinde farklı dağılıma sahiptir. Gibbs'e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin ara yüzeydeki derişimleri, sıvı içindekinden daha fazla ise adsorpsiyon pozitif, yüzey gerilimini artıran maddelerin ara yüzeydeki derişimleri, sıvı içindekinden daha az ise adsorpsiyon negatiftir. Çözülmüş maddelerin adsorpsiyonunda elektrostatik kuvvetler de çok önemlidir. Birçok katı su ile temas ettirildiğinde pozitif ya da negatif bir yük kazanmaktadır ve zıt yüklü iyonları elektrostatik etkileşimle adsorplamaktadır [11].

### **2.2. Adsorpsiyon Çeşitleri**

Moleküllerin veya atomların adsorban yüzeyinde tutunmaları iki farklı şekilde olmaktadır. Adsorplanan maddenin tanecikleri ile adsorban yüzeyindeki tanecikler arasındaki Van der Waals etkileşiminin sonucu meydana gelen adsorpsiyon ‘fiziksel adsorpsiyon’, adsorplanan molekül veya atomlar ile adsorban yüzeyindeki tanecikler

arasında bir kovalent bağ oluşması sonucunda meydana gelen adsorpsiyon ise 'kimyasal adsorpsiyon' olarak adlandırılmaktadır [10].

Adsorpsiyon ısı  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$  civarında olan etkileşimler sonucunda fiziksel adsorpsiyon,  $-200 \text{ kJ mol}^{-1}$  civarında olan etkileşimler sonucunda ise kimyasal adsorpsiyon meydana gelir. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı yani monomoleküler iken fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilir. Diğer taraftan fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürürken kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir [12].

### **2.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler**

#### **2.3.1. Yüzey alanı**

Adsorpsiyon bir yüzey olayı olması sebebiyle, yüzey alanının adsorpsiyona uygun olan kısmının değişmesiyle birlikte adsorpsiyon da değişmektedir. Adsorplayıcı katının tanecik boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve yapısının gözenekli olması genel olarak adsorpsiyonu artırır. Ayrıca yüzeyde bulunan fonksiyonel gruplar adsorpsiyonu etkileyen önemli faktörlerdendir [9].

#### **2.3.2. Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri**

Sıvılarda çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için belirleyici bir faktördür. Genel olarak, sıvı içerisinde çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Adsorbanın molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir, gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül en iyi adsorplanır [9].



### 2.3.3. pH ve Cl<sup>-</sup> iyonunun etkisi

Adsorpsiyonda çözeltilinin pH değeri önemli bir faktördür. H<sup>+</sup> ve OH<sup>-</sup> iyonlarının adsorpsiyonları oldukça kuvvetli olduklarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltilinin pH'ından etkilenir. Genel olarak değerli metallerin adsorpsiyonu asidik pH'larda daha fazla olurken, ağır metallerin adsorpsiyonu nötr pH'lara yakın değerlerde daha fazla meydana gelmektedir.

Klorür iyonunun derişimi de değerli metallerin adsorpsiyonunda önemlidir. Değerli metallerin anyonik formda çeşitli kloro komplekslerinin oluşumu, pH'nın yanında klorür derişimine de bağlıdır. Anyonik formdaki metaller pozitif yüklü yüzeylere iyon değişim mekanizmasıyla adsorplanabilmektedir [9].

### 2.3.4. Karıştırma süresi

Adsorpsiyona etkisi olan bir diğer parametre ise karıştırma süresidir. Adsorban ile sulu çözeltili içindeki adsorbatın etkileşimi, temas süresinin artmasıyla artar ve bu da adsorpsiyonun artmasına neden olur. Karıştırma süresi ile adsorpsiyonun artışı, adsorpsiyonun dengeye ulaşmasına kadar devam ettiği bilinmektedir [9].

### 2.3.5. Sıcaklık

Adsorpsiyon tepkimeleri genellikle ekzotermik olduğundan dolayı sıcaklık arttıkça adsorpsiyon azalır. Ancak reaksiyonun endotermik olduğu durumlarda adsorpsiyon, sıcaklığın artması ile artış gösterir. Sıcaklıktaki küçük değişimler ise adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilemez [9].

## 2.4. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı, sıvı içerisindeki adsorplanan moleküllerin konsantrasyonu ile değişim göstermektedir. Sabit sıcaklıktaki bu değişim 'adsorpsiyon izotermi' olarak tanımlanmaktadır [10]. Adsorpsiyon

izotermelerini ve adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorpsiyonun incelenmesinde Langmuir, Freundlich, Tempkin, Dubinin-Radushkevich ve Redlich-Peterson izoterm eşitlikleri kullanılmaktadır.

#### 2.4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Yüzey kimyasına önemli katkılarından dolayı 1932 yılında Nobel ödülü alan Irving Langmuir geliştirdiği bu izotermde, adsorpsiyonun yüzeyin tamamında aynı davranışı gösterdiğini savunmaktadır [10]. Langmuir'in bu izotermi řu kabullere dayanmaktadır;

1. Adsorban yüzeyi belli sayıda adsorpsiyon merkezi içerir ve her bir merkeze bir molekül tutunabilir.
2. Adsorpsiyon ısısı bütün adsorpsiyon merkezleri için aynıdır.
3. Farklı merkezler üzerine bağlanmış moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur.

Langmuir'e göre adsorplanan maddenin molekülleri ile çözeltide kalan maddenin molekülleri arasında dinamik bir denge söz konusudur [13]. Langmuir denklemi (2.1) eşitliği ile verilir.

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

Burada;

$q_e$  : Adsorbanın gramı başına adsorpladığı adsorbat miktarı (mg/g)

$K_L$  : Adsorpsiyon dengesi ve enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/g)'dir.

$C_e$  : Denge de çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg/L)

$a_L$  : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg)'dir.

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

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

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

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

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

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

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

Burada;  $C_0$ , mg/L biriminde adsorbatın başlangıç konsantrasyonudur.

$R_L > 1$  olursa adsorpsiyona elverişsiz,  $R_L = 1$  olursa izoterm doğrusal (birinci dereceden),  $0 < R_L < 1$  olursa adsorpsiyon kendiliğinden ve  $R_L = 0$  olursa adsorpsiyon geri dönüşümsüz biçimdedir [14].

#### 2.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Bir maddenin katı yüzeyinde adsorbe olan miktarını ifade etmek amacıyla ileri sürülen bir bağıntıdır. Freundlich izotermi, deneysel olarak bulunmuştur ve katı yüzeyinde adsorplanan madde miktarını, çözeltildeki madde konsantrasyonuna göre veren bir bağıntı şeklinde ifade edilir [10].

Freundlich izotermi (2.5) eşitliği ile verilir.

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

Burada;

$q_e$ , denge anında adsorbanın gramı başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g),  $K_f$  ve  $1/n$  ise Freundlich sabitleridir.  $K_f$  adsorban kapasitesini ifade eder ve  $n$  ise heterojenlik faktörüdür [11, 12].

Freundlich izoterminin doğrusal hali (2.6) eşitliği ile verilir.

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

$\ln q_e$  ile  $\ln C_e$  arasında grafik çizilirse düz bir doğru elde edilir ve bu doğrunun eğimi  $1/n$ 'i ve y eksenini kestiği nokta da  $\ln K_f$  değerini verir [11].

### 2.4.3. Tempkin izotermi

Tempkin, adsorpsiyon izotermelerindeki, adsorplanan madde ile adsorban arasındaki dolaylı etkileşimi ve bundan etkileşimden dolayı bir tabakadaki her molekülün adsorpsiyon ısınının yüzeyin kaplanması ile düştüğünü açıklayan izotermdir. Tempkin izoterm eşitliği adsorplanan türler ile adsorban arasındaki etkileşimi açık şekilde dikkate alan ifadesi Tablo 2.1'de verilmiştir.

$A$ ; (L/mg) biriminde maksimum bağlanma enerjisine eş denge bağlanma sabiti,  $b$ ; (J/mol) biriminde, Tempkin izoterm sabitidir.  $B$  ise, birimsiz adsorpsiyon ısısına bağlı bir sabittir [9].

### 2.4.4. Dubinin–Radushkevich izotermi

Dubinin-Radushkevich (D-R) eşitliği Langmuir eşitliğinden daha genel bir ifadedir. Çünkü D-R, adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzeyin homojen olduğu ve adsorpsiyon potansiyelinin sabit olduğu varsayımı kabul etmez.

Burada,  $\beta$  birimi ( $\text{mmol}^2/\text{J}^2$ ) olan adsorpsiyon enerjisine bağlı bir sabittir.  $q_m$ , ( $\text{mmol/g}$ ) biriminde, D-R tek tabaka kapasitesidir.  $\epsilon$ , Polanyi potansiyeli olarak bilinir ve denge konsantrasyonuna bağlı olan ifadesi (2.7) Őeklindedir.

$$\epsilon = RT\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (2.7)$$

Polanyi potansiyeli ifadesindeki R, 8.314 J/molK olan gaz sabitidir. T ise mutlak sıcaklıktır. D-R teorisine göre E, çözeltinin sonsuz yüzeyinden adsorbanın yüzeyine her bir molekülün transferindeki serbest enerjidir. Bir sabit olan  $\beta$ , (2.8) eşitliği ile hesaplanır.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (2.8)$$

E değeri adsorpsiyon reaksiyonunun mekanizmasını ifade eder.  $E < 8$  kJ/mol ise, adsorpsiyonda fiziksel kuvvetler etkili,  $8 < E < 16$  kJ/mol ise adsorpsiyonda iyon değişimi mekanizması etkili,  $E > 16$  kJ/mol ise adsorpsiyonda partikül içi difüzyon mekanizması etkilidir [15].

#### 2.4.5. Redlich-Peterson izotermi

Redlich-Peterson izoterm eşitliği (R-P), Langmuir ve Freundlich izotermelerini kapsayacak Şekilde düzenlenmiŐ olan ve A, B ve g olmak üzere  sabiti içeren bir eşitliktir. R-P ifadesi Tablo 2.1'de verilmiştir.

g sabiti, 0 ile 1 arasında değer alır.  $g=1$  ise, izoterm Langmuir izoterm eŐitliđine,  $g=0$  ise, izoterm Freundlich izoterm eŐitliđine uymaktadır. A, B ve g sabitlerinin birimleri yoktur [9].

Tablo 2.1'de adsorpsiyon izotermi ve lineer formları verilmiştir.

Tablo 2.1. Adsorpsiyon izotermeleri ve lineer formları

	İzotermeler	Lineer formu	X & Y	Eğim ve kesim noktası
Langmuir doğrusal [13, 14]	$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L C_e}{K_L}$	x = $C_e$ y = $C_e/q_e$	$\tan \alpha = \frac{a_L}{K_L}$ kesme = $\frac{1}{K_L}$
Lineweaver-Burk Doğrusal [16]		$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{a_L}{K_L}$	x = $1/C_e$ y = $1/q_e$	$\tan \alpha = \frac{1}{K_L}$ kesme = $\frac{a_L}{K_L}$
Freundlich [17]	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\log q_e = -\log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$	x = $\log c_e$ y = $\log q_e$	$\tan \alpha = \frac{1}{n}$ kesme = $-\log K_f$
Temkin [18]	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e)$ RT/b = B	$q_e = B \ln A + B \ln C_e$	x = $\ln C_e$ y = $q_e$	$\tan \alpha = B$ kesme = $B \ln A$
(D-R) [19, 20]	$q_e = q_m e^{-\beta \varepsilon^2}$ $\varepsilon = RT \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right)$	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$	x = $\varepsilon^2$ y = $\ln q_e$	$\tan \alpha = \beta$ kesme = $q_m$
(R-P) [21]	$q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e^g}$	$\ln \left( A \frac{C_e}{q_e} - 1 \right) = g \ln(C_e) + \ln(B)$	-	-

## 2.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması için adsorban madde ile adsorplanan maddenin temas süreleri incelenir. Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözültide adsorpsiyon olayı 4 ana basamak üzerinden yürür.

1. Adsorplanan maddenin molekülleri, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur.
2. Film tabakasından adsorbanın gözeneklerine difüze olur.
3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.

4. En son olarak da adsorplanan maddenin gözenek yüzeyine tutunması gerçekleşir.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için ikinci ve üçüncü basamaklar hız belirleyicidir. İkinci basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, üçüncü basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın üçüncü basamak olduğunu söylenebilir [12].

Adsorpsiyon kinetiğine benzer olması amacıyla, pseudo birinci ve ikinci derece eşitlikleri, partikül içi difüzyon eşitliği ve Elovich eşitliği gibi yaygın olarak kullanılan modeller Pd (II) - TAPEHA etkileşimlerini incelemek için uygulanmıştır.

Bu eşitlikler Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2. Adsorpsiyon kinetik eşitlikleri ve lineer formları

	Eşitlik	Lineer formu	sabitler
Pseudo birinci derece [22]	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$	$k_1 (\text{min.}^{-1})$
Pseudo ikinci derece [23]	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$k_2 (\text{g. mg}^{-1} \cdot \text{min.}^{-1})$
Elovich [24-26]	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t}$	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	$\alpha (\text{mg. g}^{-1} \cdot \text{min.}^{-1})$ $\beta (\text{mg. g}^{-1})$
Partikül içi difüzyon [27]	$q_t = k_{int} t^{1/2}$		$k_{int} (\text{mg. g}^{-1} \cdot \text{min.}^{-\frac{1}{2}})$

### 2.5.1. Birinci derece Lagergren eşitliği

Aşağıdaki eşitlik (2.9)'da pseudo birinci dereceden denklemin lineer formu verilmiştir [22].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e - k_1 t) \quad (2.9)$$

Burada;

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

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

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

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

### 2.5.2. Pseudo ikinci derece kinetik eşitliği

Pseudo ikinci derece denklem için eşitlik (2.10)'daki denklem ile verilebilir [24].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.10)$$

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

### 2.5.3. Elovich kinetik eşitliği

Katılar üzerindeki adsorpsiyon-desorpsiyon kinetiğini belirlemek için literatürde çokça kullanılan deneysel olarak türetilmiş bir ifadedir. Daha çok kimyasal sorpsiyonda (kemisorpsiyon) kinetik incelemelerinde kullanım alanı bulmuştur. 1934'de Zeldovich ve Zeldovich-Roginskii  $\text{MnO}_2$  üzerinde CO adsorpsiyonunun -78 ile -39 °C arasında üstel olarak azaldığını ve gaz miktarı (kısmi basınç) q'nun arttığını



bulmuşlardır. Elovich ve Zhabrova da, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>'ün H<sub>2</sub> ile Ni üzerinde yavaş adsorplanarak indirgenmesine %90-95 oranında uyduğunu göstermişlerdir. Bu iki araştırmacı aynı zamanda eşitlikteki  $\alpha$  ve  $\beta$  parametrelerini deneysel verilerden yararlanarak belirlemişlerdir [28, 29].

#### 2.5.4. Partikül içi difüzyon kinetik eşitliği

Parçacık içi yayılımı tanımlamak için geliştirilmiş olan bu yaklaşımda kinetik,  $(Dt/r^2)^{1/2}$  ifadesinin fonksiyonu olarak tanımlanır. Burada D, partikül içermeyen çözücünün difüzyonu, r ise, partikülün yarıçapıdır. Partikül içi yayılım kinetik eşitliği (2.11) ifadesi ile başlar.

$$q_t = f(t^{1/2}) \quad (2.11)$$

$k_{int}$  difüzyon sabitinin eşitliğe eklenmesi ile Tablo 2.2'deki şeklini alır.  $k_{int}$  partikül içi difüzyon sabitinin birimi (mg/g dk<sup>1/2</sup>)'dir. İzoterm ve termodinamik eşitliklerin deneysel verilerden yararlanarak çözümünde olduğu gibi, kinetik eşitlerinin lineer ve non-lineer yöntemle çözülmesi mümkündür. Non-lineer yöntem daha güvenilir kinetik parametreler elde edilmesini sağlamaktadır [9].

Lineer olmayan ki-kare testi, deneysel ve hesaplanan verilerin toplam kareleri farkını değerlendirme yoluyla elde edilen adsorpsiyon sisteminin iyi oturması için gerekli istatistiksel bir araçtır. Ki-kare ( $X^2$ ) değeri (2.12) eşitliği ile hesaplanır [30, 31].

$$X^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,hes} - q_{e,den})^2}{q_{e,hes}} \quad (2.12)$$

Burada  $q_{e,hes}$ , teorik olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi,  $q_{e,den}$  ise deney sonucu bulunan adsorpsiyon kapasitesidir.

Adsorpsiyon kinetiği uygun adsorpsiyon sistemi tasarlamak için önemli bir faktördür. Uygun kinetik denklemleri seçmek de aynı derecede önemlidir.

## 2.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir. Belirli bir sıcaklıkta adsorpsiyon prosesinin Gibbs serbest enerjisini belirleyebilmek için önce denge sabiti bulunmalıdır [12]. Denge sabiti olarak Langmuir sabiti olan  $K$  kullanılabilir [32]. Termodinamik verilerin hesaplanmasında  $\Delta G$  değerleri aşağıdaki eşitlik (2.13) ile hesaplanır.

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (2.13)$$

Burada  $R$  evrensel gaz sabitidir ( $8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ),  $T$  sıcaklık (K) ve  $K_d$  dağılma katsayısıdır.  $K_d$  değeri aşağıdaki eşitlik (2.14) ile hesaplanır.

$$K_d = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (2.14)$$

Burada;

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

$C_e$  : Denge konsantrasyonudur (mg/L).

$\Delta G$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  arasındaki bağlantı aşağıdaki eşitlik (2.15) ve (2.16) ile yazılabilir.

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

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2.16)$$

$\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerleri;  $\ln K_d$ 'ye karşı  $1/T$  arasındaki çizilen doğrunun sırasıyla eğiminden ve kesim nokasından hesaplanır [33].

## 2.7. Çalışmanın Amacı

Bu alışmada Pd (II) iyonları için yeni bir adsorban materyali olarak 1,3,5-triazin pentaetilenhekzamin polimeri üretilmiş ve yüksek kapasitede Pd (II) iyonlarının adsorpsiyonu amaçlanmıştır. Pd (II) iyonlarının klorür iyonu içeren sulu çözeltilerden adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyona etki eden karıştırma süresi, pH, başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık gibi parametrelerin etkileri incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir. Deneysel verilerden faydalanarak, Pd (II) adsorpsiyon verileri Langmuir ve Frenudlich izoterm eşitliklerine uygulanmış, ayrıca Pd (II) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği hesaplanmıştır.

## **BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT**

### **3.1. Kullanılan Cihazlar**

Bu çalışmada Pd (II) derişimlerinin ölçümü için Shimadzu marka AA6701F model atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı.

Çözeltilerin pH değerleri tüm aşamalarda Schott marka CG 840 model pH metre ile ölçüldü. Adsorpsiyon deneylerinde IKA marka 4000i model sıcaklık kontrollü inkübatör çalkalayıcı kullanıldı. Tartımlar alınırken OHAUS marka hassas terazi kullanıldı.

### **3.2. Kullanılan Kimyasallar**

Çalışmada adsorban olarak 1,3,5-triazin pentaetilenheksamin (TAPEHA) kullanıldı. Deneysel çalışmanın tüm aşamalarında Merck firmasının üretmiş olduğu analitik saflıktaki HNO<sub>3</sub>, HCl, NaCl ve NaOH kullanıldı. Çözeltilerin hazırlanması için destile deiyonize su (Milli-Q Millipore 18,2 MΩ cm direnci) kullanıldı. Çalışma çözeltileri ve standart çözeltiler, 1002±5 mg/L Pd içeren 0,5 M HNO<sub>3</sub> içindeki Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> stok çözeltisinden günlük olarak ve deiyonize su ile seyreltilerek hazırlandı.

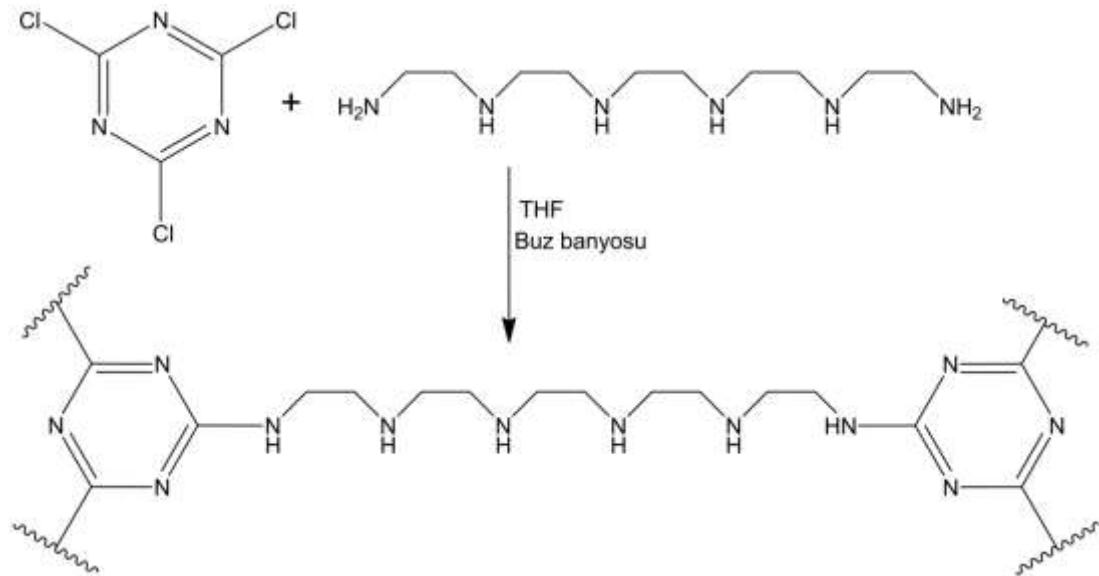
### **3.3. Deneysel Yöntem**

1,3,5-triazin pentaetilenheksamin polimeri laboratuvarında sentezlenerek Pd (II) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi araştırıldı. Deneysel çalışmada belirlenen en uygun koşullarda TAPEHA'nın Pd (II) iyonu için adsorpsiyon kapasitesi belirlendi.

### 3.3.1. TAPEHA'nın sentezi

İlk olarak 3 boyunlu reaksiyon balonuna 10 g  $K_2CO_3$  ve 50 mL tetrahidrofuran (THF) eklenerek mekanik karıştırıcıyla reaksiyon düzeneği hazırlandı. Reaksiyon balonu buz banyosuna oturtuldu. İki ayrı damlatma hunisi alındı, birisine 35 g pentaetilenheksamin (50 mL THF da çözülmüş), diğerine de 7,5 g siyanürik klorür (50 mL THF da çözülmüş) dolduruldu. Mekanik karıştırıcı çalıştırıldı. Damlatma hunileri balonun boyunlarına yerleştirildi ve dakikada 1-2 mL damlayacak şekilde balona ilave edildi. Her iki çözelti de balona ilave edildikten sonra karıştırmaya 24 saat daha devam edildi.

Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra oluşan polimerin içinde bulunduğu karışımdan THF evaporatör ile uçurularak uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün önce deiyonize su ile sonra asetonla üçer kez yıkandı. Yıkama işleminden sonra madde bir gün boyunca vakum etüvünde  $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutuldu.



Şekil 3.1. TAPEHA'nın sentezi

### 3.3.2. Adsorpsiyon Deneyleri

1,3,5-triazin pentaetilenhekzamin polimeri kullanılarak Pd (II) iyonlarının adsorpsiyon dinamiği beç metodu kullanılarak araştırıldı. Pd (II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH, pCl, başlangıç konsantrasyonu, karıştırma süresi ve sıcaklık parametrelerinin etkileri incelendi.

Bütün deneylerde, TAPEHA'nın daha yüksek değerlerinde yüksek adsorpsiyon kapasitesinden dolayı denge şartları gözlemlenemediği için 5 mg TAPEHA ile çalışıldı. Pd (II) konsantrasyonu 50 mg/L olan 50 mL hacmindeki çözeltilerle çalışıldı. Çözeltilere, 5 mg TAPEHA ilave edildikten sonra istenilen sıcaklıkta ve sürelerde, karıştırma hızı 200 rpm olan çalkalayıcıda karıştırıldı. Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra çözelti 0,45 µm gözenek çapındaki membran filtre ile süzüldü ve çözeltide kalan Pd (II) iyonlarının derişimleri FAAS ile ölçüldü. Kalibrasyon eğrisi için 1 M HCl içinde konsantrasyonları sırasıyla 0, 2, 4, 6, 8 ve 10 mg/L olan Pd (II) standart çözeltileri kullanıldı. TAPEHA üzerinde adsorplanan Pd (II) miktarları ( $q_e$ ) aşağıdaki eşitlik (3.1) ile hesaplandı.

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

Burada;

$q_e$  : TAPEHA'nın gramı başına üzerinde adsorplanan Pd(II) miktarı (mg/g)

$C_0$  : Çözeltideki Pd(II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

$C_e$  : Denge zamanında çözeltide kalan Pd(II) konsantrasyonu (mg/L)

$V$  : Çözelti hacmi (L)

$W$  : TAPEHA miktarı (g)'dir.

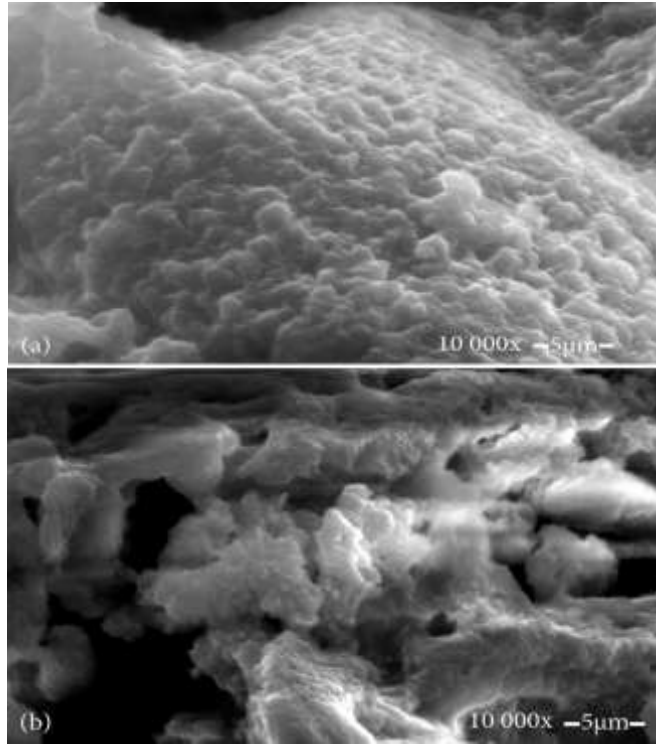
Bütün deneyler iki kez tekrarlandı. Sonuçların yüzde bağıl standart sapması 2,5'in altında elde edildi.

## BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. TAPEHA'nın Karakterizasyon

#### 4.1.1. Taramalı elektron mikroskop (SEM) analizleri

TAPEHA ve Pd (II) adsorplamış TAPEHA'nın SEM fotoğrafları 10000 kat büyütülerek çekildi ve Şekil 4.1'de gösterildi. Bunun için Quanta marka FEG 450 model alan emisyon taramalı elektron mikroskop (FE-SEM) kullanıldı. Çekilen fotoğraflardan her ikisinin yüzey şekilleri ve gözenek oluşumları birbirleriyle karşılaştırıldığında saf TAPEHA'nın daha gözenekli bir yapıda olduğu görülmektedir.



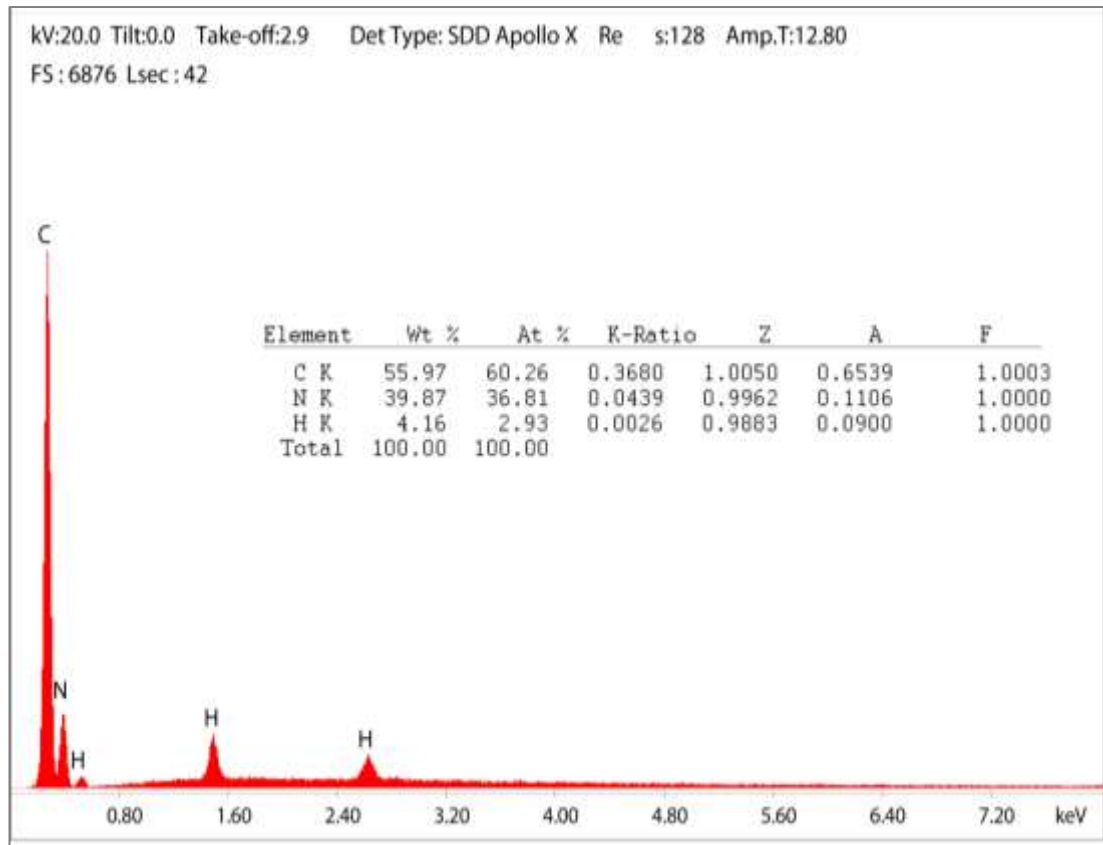
Şekil 4.1. TAPEHA (a) ve Pd (II) adsorplamış TAPEHA'nın (b) SEM görüntüleri

### 4.1.2. BET analizi

Polimerin spesifik yüzey alanını ölçmek için Quantachrome marka NOVA 2300 model yüzey alanı ölçüm cihazı (BET) kullanıldı. TAPEHA'nın spesifik yüzey alanı ve toplam por hacmi sırasıyla 10.981 m<sup>2</sup>/g ve 2.781 cm<sup>3</sup>/g'dır.

### 4.1.3. EDAX analizi

Şekil 4.2'de verilen EDAX sonucuna göre TAPEHA'nın elemental analiz verileri %55,97 C, %39,87 N ve %4,16 H bulundu.



Şekil 4.2. EDAX verileri

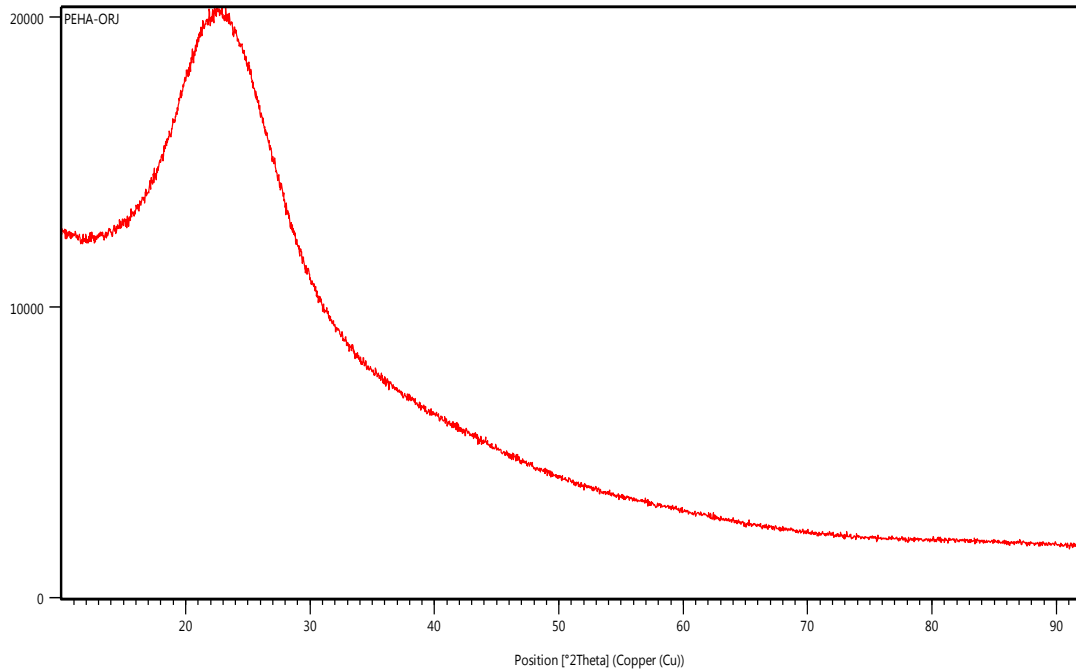


#### 4.1.4. Dayanıklılık

TAPEHA polimerinin deney koşullarında bozulma direncini incelemek için kör test uygulandı. 0,1 M NaCl içeren 50 mL 2 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi hazırlandı ve üzerine 100 mg TAPEHA ilave edilerek 36 saat süreyle karıştırıldı. Polimer süzöldükten sonra etüvde 24 saat süreyle kurutuldu. Bu işlem sonunda kütlesi tekrar ölçöldü ve bir kütle kaybı olmadığı göröldü. Polimer taneciklerinin çalışma şartlarına dayanıklı olduğu sonucuna varıldı.

#### 4.1.5. XRD analizi

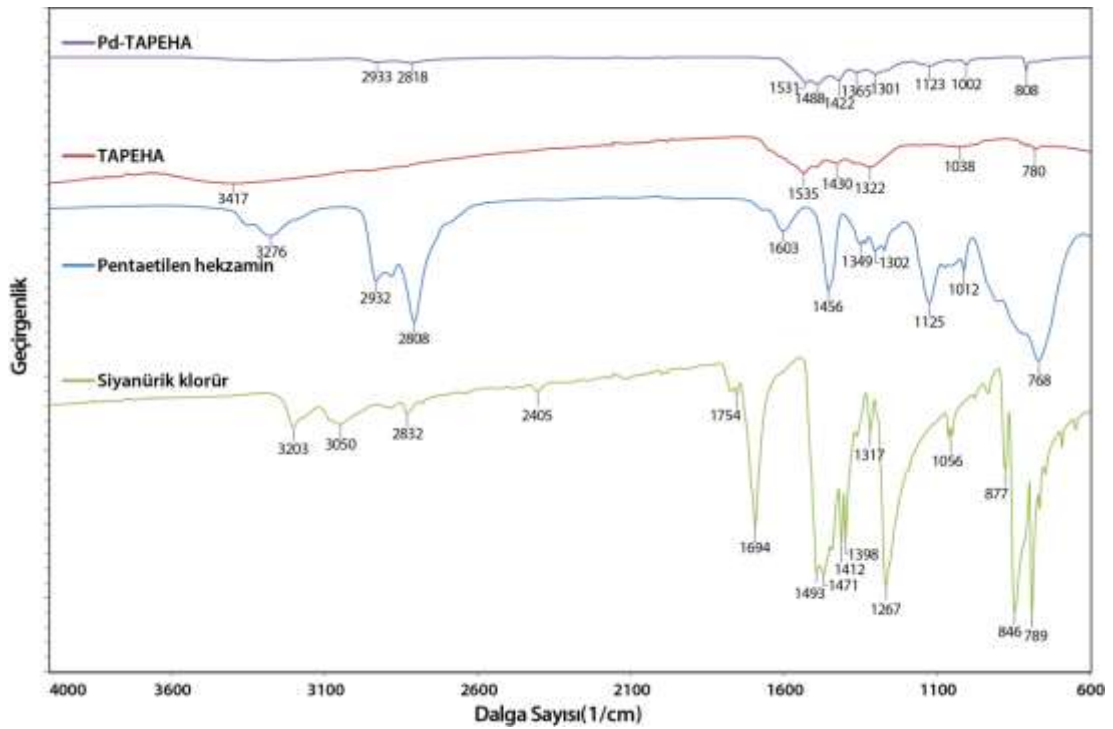
Polimerin XRD analizi için Empryrean marka PANalytical, Netherlands firması tarafından üretilmiş olan XRD cihazı (voltage 45 kV, akım 40 mA) kullanıldı. Şekil 4.3'de verilen XRD modeli incelendiğinde polimer yapısının amorf olduğu gözlemlendi.



Şekil4.3. TAPEHA taneciklerinin XRD modeli

#### 4.1.6. FT-IR Analizi

Siyanürük klorür, pentaetilenheksamin, TAPEHA ve Pd (II) adsorplamış TAPEHA'nın FT-IR spektrumları Perkin Elmer marka cihaz ile 4000-600  $\text{cm}^{-1}$  aralığında alındı. Bu maddelere ait elde edilen spektrumlar Şekil 4.4'de verildi. Şekilde verilen spektrumlar incelendiğinde siyanürük klorür 846 ve 1694  $\text{cm}^{-1}$  de görülen C-Cl piklerinin TAPEHA oluşumu sırasında klorun ayrılmasından dolayı kaybolduğu görülmüştür [34]. Polimerizasyon sırasında 1200 ve 1600  $\text{cm}^{-1}$  görülen C-N titreşim pik şiddetleri oldukça azalmıştır. Pentaetilenheksaminin 1012 ve 1125  $\text{cm}^{-1}$  deki piki ile siyanürük klorür 1056  $\text{cm}^{-1}$  deki belirgin pikleri kaybolarak 1038  $\text{cm}^{-1}$  de küçük bir pik olarak TAPEHA ortaya çıkmıştır. Bu pikler C-N, C-C gerilme ve halka deformasyonlarına ait piklerdir. Siyanürük klorür 1267  $\text{cm}^{-1}$  deki piki 1322  $\text{cm}^{-1}$  de birleşmiş geniş bir pik meydana gelirken kaybolmuştur. 1012 ve 1125  $\text{cm}^{-1}$  deki pikler C-N gerilme titreşimlerine aittir. C-H gerilmeleri sebebiyle TAPEHA'da 1267  $\text{cm}^{-1}$  de bir pik oluşmuştur. TAPEHA'nın 3417  $\text{cm}^{-1}$  deki genişpiki N-H ve N-C gerilmelerine aittir.



Şekil 4.4. Siyanürük klorür, Pentaetilenheksamin, TAPEHA, Pd (II) adsorplamış TAPEHA'nın FT-IR spektrumu

## 4.2. Adsorpsiyon Çalışmaları

### 4.2.1. Pd (II) adsorpsiyonuna pH ve pCl etkisi

Adsorpsiyon işleminde sulu çözeltinin pH değeri önemlidir. pH etkisi için, çeşitli pH'lara sahip 50 mg/L Pd (II) içeren 50 mL çözeltilerle çalışıldı. Pd (II) çözeltilerinin pH'larını ayarlamak için hem HCl hem de HNO<sub>3</sub> çözeltileri kullanıldı ve bulunan sonuçlar sırasıyla Tablo 4.1 ve 4.2'de verildi. Pd (II) stok çözeltisi HNO<sub>3</sub> içerdiğinden gerekli pH'yı sağlayacak kadar HCl ilave edildikten sonra istenilen pH'ya düşene kadar NaOH çözeltisi ilave edildi. Bnezer şekilde HNO<sub>3</sub> kullanılarak yapılan pH ayarlamalarında gerekli olduğu durumlarda NaOH çözeltisi kullanıldı.

Tablo 4.1. Pd (II) adsorpsiyonuna HCl derişiminin etkisi

pH	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)
0	33	170
0,50	23	270
1,00	7	430
2,00	10	400

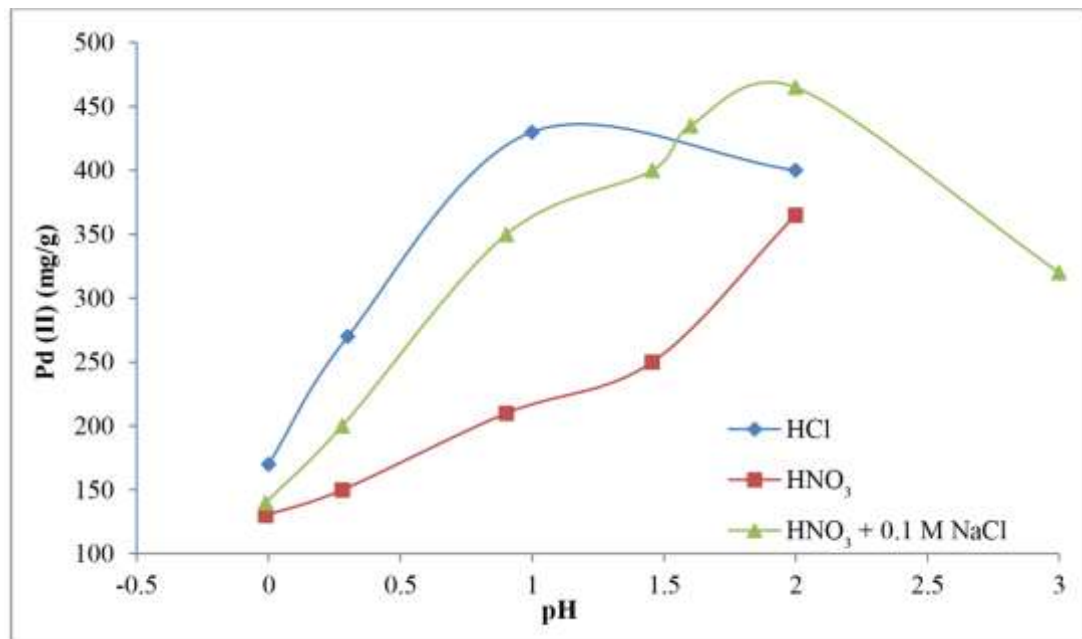
Tablo 4.2. Pd (II) adsorpsiyonuna HNO<sub>3</sub> derişiminin etkisi

pH	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)
-0,01	37	130
0,28	38	120
0,90	29	210
1,46	29	210
2,00	13,5	365

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde klorür içeren çözeltilerde Pd (II) adsorpsiyonunun yüksek olduğu görülmektedir. Bu nedenle 0,1 M klorür varlığında HNO<sub>3</sub> derişimin Pd (II) adsorpsiyonuna etkisi de incelendi ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.3’de verildi. Pd (II) adsorpsiyonunun pH ile değişimi Şekil 4.5’de gösterildi.

Tablo 4.3. pCl 1 olduğunda HNO<sub>3</sub> derişiminin Pd (II) adsorpsiyonuna etkisi

pH	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)
-0,01	36	140
0,28	30	200
0,90	15	350
1,46	10	400
1,60	15,5	345
2,00	3,5	465
3,00	18	320

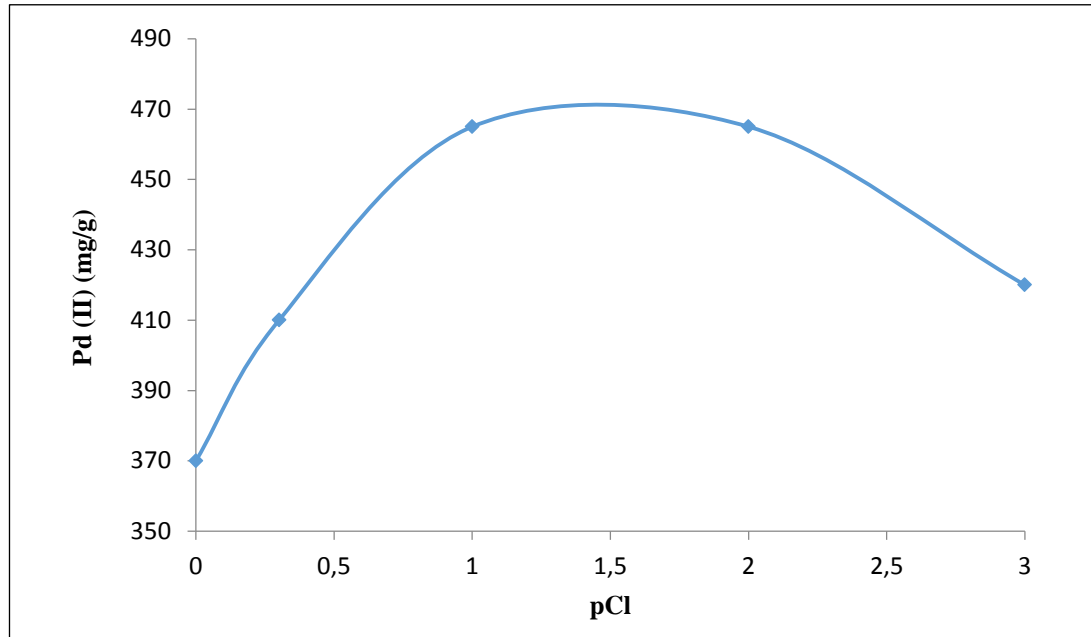


Şekil 4.5. Pd (II) adsorpsiyonunun pH ile değişimi

Klorür iyonlarının Pd (II) adsorpsiyonuna etkisini incelemek için 0,001 ve 1,00 M arasında değişen konsantrasyonlarda  $\text{Cl}^-$  içeren çözeltiler kullanılarak Pd (II) adsorpsiyonu yapıldı. Elde edilen veriler Tablo 4.4'de sunuldu. Pd (II) adsorpsiyonunun pCl ile değişimi Şekil 4.6'da gösterildi.

Tablo 4.4. Pd (II) adsorpsiyonuna  $\text{Cl}^-$  derişiminin etkisi

$\text{Cl}^-$ derişimi	pCl	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)
1,00 M	0	13	370
0,50 M	0,3	9	410
0,10 M	1,0	3,5	465
0,01 M	2,0	3,5	465
0,001 M	3,0	8	420



Şekil 4.6. Pd (II) adsorpsiyonunun pCl ile derişimi

Klorür derişiminin 0,001 M'dan 0,01 M'a arttırılmasıyla Pd (II) adsorpsiyonu artmış ve 0,1 M klorür iyonu varlığında da aynı adsorpsiyon değeri elde edilmiştir. Fakat klorür derişiminin daha yüksek değerlere çıkması adsorpsiyonun azalmasına neden

olmuştur. Bundan dolayı, sonraki çalışmalarda optimum klorür derişimi 0,1 M ( $pCl=1$ ) olarak kullanıldı. 0,1 M  $Cl^-$  derişiminde paladyum türlerinin % 99'u  $PdCl_4^{2-}$  formundadır.  $Cl^-$  derişimi 0,01 M olarak değiştirildiğinde Pd türlerinin dağılımı %89,5  $PdCl_4^{2-}$ , %6,1  $PdCl_3^-$ , %5,8  $PdCl_2$ , %0,03  $PdCl^+$  ve %0,07 diğer formları şeklinde olur [6]. Bu sonuçlar sulu çözeltilerde anyonik Pd türlerinin, katyonik ve noniyonik türlerine göre daha yüksek afiniteye sahip olduğunu gösterir. Asidik şartlar altında, TAPEHA'nın dialkil amino grupları protonlanarak pozitif yüklenirler [35-36]. Literatüre göre, N içeren melamin-formaldehit-tiyöüre polimerlerinin optimum Pd (II) adsorpsiyon kapasiteleri pH 2 civarındadır [37-39].

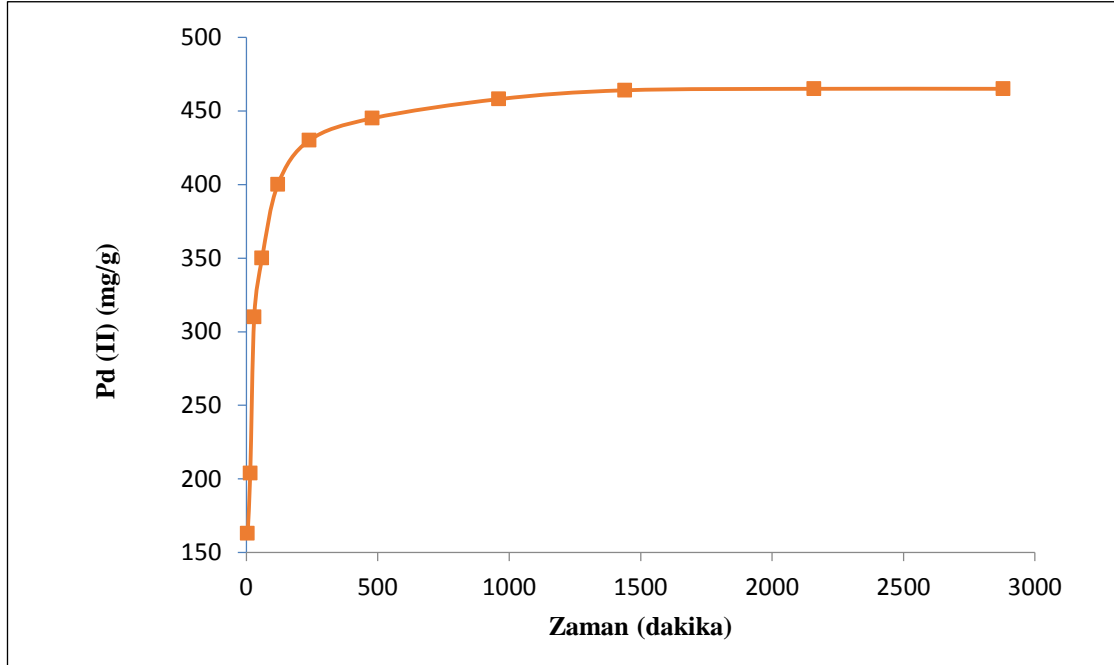
#### 4.2.2. Pd (II) adsorpsiyonuna zamanın etkisi ve adsorpsiyon kinetiği

Pd (II) adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisine ait veriler Tablo 4.5'de verildi.

Tablo 4.5. Pd (II) adsorpsiyonuna zaman etkisi

Karıştırma süresi	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)
5	33,7	163
15	29,6	204
30	19	310
60	15	350
120	10	400
240	7	430
480	6	440
960	5,5	445
1440	3,6	464
2160	3,5	465
2880	3,5	465

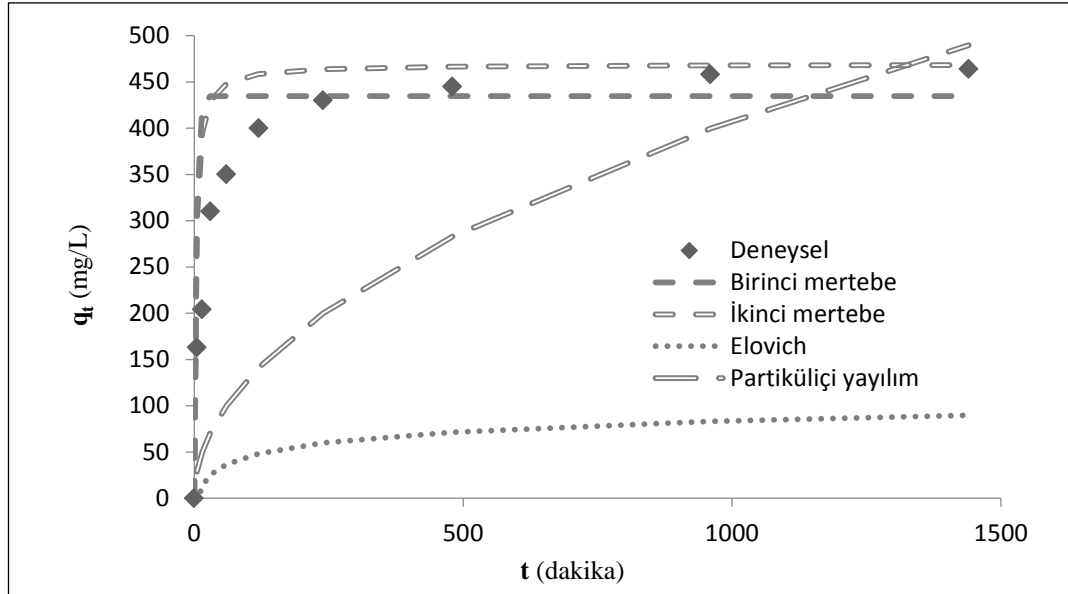
TAPEHA polimeri ile Pd (II) adsorpsiyonuna zamanın etkisi 5 dakika ile 48 saat (2880 dk) arasında değişen sürelerde çalışılarak araştırıldı. Pd (II) adsorpsiyonunun zamanla değişimi Şekil 4.7’de gösterildi.



Şekil 4.7. Pd (II) adsorpsiyonunun zamanla değişimi

Pd (II) adsorpsiyonunun dengeye erişene kadar temas süresinin artmasıyla artış gösterdiği gözlemlendi. Dengeye ulaşma anı 24 saat (1440 dk) olarak belirlendi. 24 saaten sonra Pd (II) adsorpsiyonunda önemli bir değişiklik gözlenmedi.

Pd (II) adsorpsiyonunun kinetiğini incelemek için pseudo birinci ve ikinci derece eşitlikler, partikül içi difüzyon eşitliği ve Elovich eşitliği kullanıldı ve elde edilen eğriler Şekil 4.8’de gösterildi. Tipik adsorpsiyon kinetiği birinci basamak olarak adsorbat moleküllerinin adsorbanın dış yüzeyine difüzyonu, ikinci basamak olarak adsorbanın gözeneklerine doğru difüzyonu ve üçüncü basamak olarak da iç yüzeylere difüzyonu olarak üç adıma ayrılabilir. Pd (II) adsorpsiyonu ilk 24 saatte hızlı bir şekilde artmıştır. Bu durum Pd (II) adsorpsiyonunda hızı ilk iki basamağın belirlediğini göstermektedir.



Şekil 4.8. Deneysel ve doğrusal olmayan denklemler ile çözülmüş kinetik modellerin karşılaştırılması

Lineer olmayan ki-kare testi kinetik modellerin Pd (II) adsorpsiyonuna uyumlu olup olmadıklarını belirlemek için kullanıldı. Küçük  $X^2$  değerleri kinetik modelin uyumluluğunu gösterirken büyük değerler ise model ile deneysel verilerin uyumsuzluğunu gösterir. Bu çalışmada kullanılan kinetik modellerin parametreleri ve  $X^2$  değerleri Tablo 4.6'da verildi. En küçük  $X^2$  değeri pseudo ikinci derece model ile elde edilmiştir. Bu modeli pseudo birinci derece model takip etmektedir. Diğer taraftan deneysel olarak elde edilen  $q_e$  değeri ile kinetik model ile hesaplanan tarafından  $q_e$  değerlerinin yakınlığı da kinetik modelin uyumluluğu açısından önemlidir. Pseudo ikinci derece denklem hesaplanan  $q_e$  değeri, pseudo birinci dereceye göre deneysel  $q_e$  değerine daha yakındır.

Tablo 4.6. Kinetik parametreler ve  $X^2$  değerleri

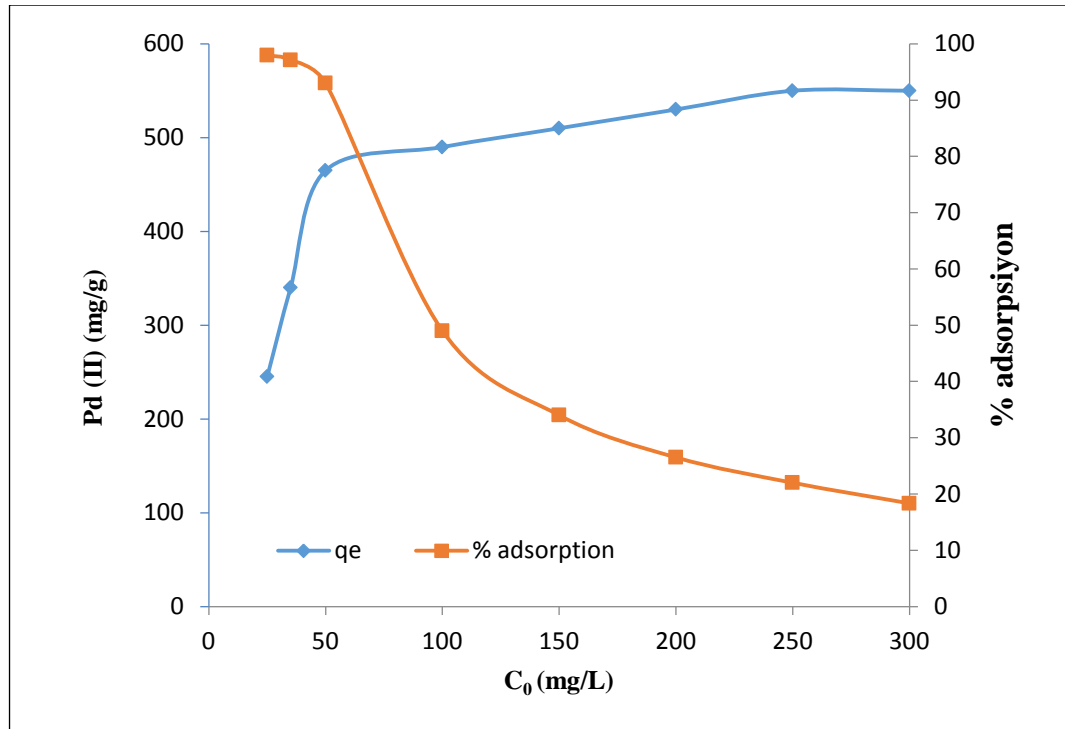
$C_0$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	Pseudo birinci derece eşitliği			Pseudo ikinci derece eşitliği		
		$q_1$ (mg/g)	$k_1$ (1/min)	$X^2$	$q_2$ (mg/g)	$k_2$ (g/ (mg.min.))	$X^2$
50	465	434.7	0.252	45.23	469.2	0.001	18.85
$C_0$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	Elovich eşitliği			Partikül içi difüzyon eşitliği		
		$\alpha$ (mg.g <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> )	$\beta$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$X^2$	$k_{int}$ (mg.g <sup>-1</sup> . min. <sup>-1/2</sup> )	$X^2$	
50	465	0.061	2.519	3756	12.9	1099	



TAPEHA ile Pd (II) adsorpsiyonunun iki adımda meydana geldiği ve bu adımların polimerin dış yüzeyine hızlı adsorpsiyon ve polimerin gözeneklerinde oluşan yavaş adsorpsiyon basamaklarından oluştuğu Şekil 4.8'den yorumlanabilir.

#### 4.2.3. Pd (II) adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi

TAPEHA üzerinde Pd (II) adsorpsiyonunun tekli veya çoklu tabaka mı olduğunu anlamak için, Pd (II) başlangıç konsantrasyonu 25 ile 300 mg/L aralığında değiştirilerek deneyler yapıldı. Bulunan sonuçlar Şekil 4.9'da gösterildi.



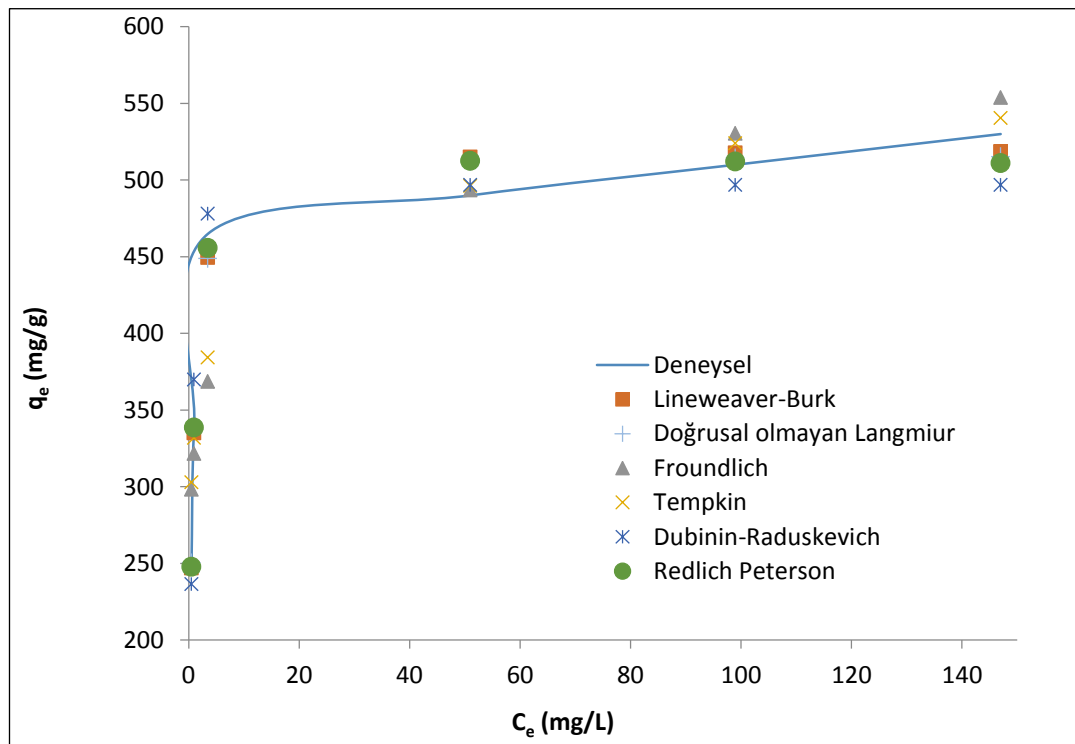
Şekil 4.9. Pd (II)'nin başlangıç derişiminin adsorpsiyona etkisi

Pd (II)'nin başlangıç derişimi 25 mg/L'den 300 mg/L'ye arttırıldığında Pd (II)'nin adsorpsiyon yüzdesinin düştüğü görülmektedir. Düşük derişimlerde yüksek adsorpsiyon yüzdesinin elde edilmesinin sebebi az miktardaki Pd (II) iyonlarını adsorplayabilecek yeteri kadar adsorpsiyon alanının olmasıdır. Fakat Pd (II)'nin yüksek derişimlerinde yeterli adsorpsiyon bölgesi olmadığından dolayı, adsorpsiyon yüzdeleri azalmaktadır. Diğer taraftan polimerin gramı başına adsorplanan Pd (II) miktarının Pd (II) derişiminin artmasıyla arttığı bulunmuştur.

#### 4.2.4. Pd (II) adsorpsiyon izotermi

Pd (II) ile TAPEHA polimeri arasındaki etkileşimleri incelemek için yaygın olarak kullanılan beş adsorpsiyon izoterm modeli kullanıldı. Bu modeller Langmuir, Freundlich, Tempkin, Dubinin-Radushkevich ve Redlich-Peterson modelleridir. Her ne kadar literatürde Langmuir izoterm eşitliğinin beş değişik lineer formu olsa da bu çalışmada Langmuir izotermi'nin Lineweaver-Burk lineer formu ile Langmuir eşitliğinin lineer formu ve Langmuir eşitliğinin lineer olmayan modelleri kullanıldı.

TAPEHA ile Pd (II) adsorpsiyonu için deneysel ve hesaplanan Langmuir, Freundlich, Tempkin, Dubinin-Radushkevich ve Redlich-Peterson izoterm eğrileri Şekil 4.10'da gösterildi.



Şekil 4.10. TAPEHA ile Pd (II) adsorpsiyonuna ait denge eğrileri

Çalışılan izotermi'nin sabitleri, korelasyon katsayıları ve  $X^2$  değerleri, adsorpsiyon verilerinden hesaplandı ve Tablo 4.7'de verildi.

Tablo 4.7. TAPEHA ile Pd (II) adsorpsiyonu için çeşitli izotermilerin sabitleri

İzoterm	$K_L$ (L/g)	$a_L$ (L/mg)	$Q_{max}$ (mg/g)	$R_L$	$r^2$	$X^2$
Lineweaver						
-Burk	939.4	1.805	520.1	0.0022 – 0.0156	0.9944	2.246
doğrusal						
Langmuir	403.8	0.767	526.9	0.0052 – 0.0359	0.9991	92.16
doğrusal						
Lineer olmayan	970.0	1.876	517.2	0.0018 – 0.0021	0.9841	2.117
regresyon						
Freundlich	$K_f$ (L/g)	n			$r^2$	$X^2$
	0.003	9.190			0.7845	34.45
Temkin	A (L/g)	B (j/mol)			$r^2$	$X^2$
	12817	41.79			0.8382	28.59
Dubinin-Radushkevich	$\beta$ (mmol/j) <sup>2</sup>	$q_m$ (mmol/g)	E (kJ/mol)		$r^2$	$X^2$
	0.0011	496.9	21.68		0.9694	5.766
Redlich-Peterson	K (L/g)	a (L/mg)	$\beta$		$r^2$	$X^2$
	914.4	1.7001	0.9999		0.5487	1.932

Tablo 4.7'ye bakıldığında Langmuir izoterminin lineer formlarına ait  $r^2$  değerleri önemli ölçüde farklıdır. Langmuir izoterminin sadece lineer formları göz önüne alındığında deneysel veriler için lineer form daha kullanışlıdır. Buna karşı  $X^2$  değerleri göz önüne alındığında, Lineweaver-Burk lineer formunun daha kullanışlı olduğu görülür. Temkin ve Freundlich izotermelerinin ki-kare dağılım değerleri oldukça yüksektir. Tablodaki  $X^2$  değerleri göz önüne alındığında lineer olmayan Langmuir izoterm eşitliği en güvenilir metot olduğu söylenebilir. Bunun ötesinde kullanılan beş izotermde Pd (II) adsorpsiyonu için en uygununun Redlich-Peterson izotermi olduğu görülür. Bu izotermde  $\beta$  değerinin 0,9999 olması nedeniyle en güvenilir Langmuir çözümü lineer olmayan eşitliktir. Bu sebepten TAPEHA üzerinde Pd (II) iyonlarının adsorpsiyonu Langmuir modeli ile daha iyi açıklanır. Langmuir izotermi yüzeyin homojen olduğunu kabul ettiğinden dolayı, Pd (II) iyonlarının TAPEHA yüzeyine tek katmanlı homojen bir şekilde adsorplandığı söylenebilir.

Lineer olmayan Langmuir izotermine göre Pd (II) için TAPEHA'nın tek tabaka maksimum adsorpsiyon kapasitesi  $Q_{max}$ , 517,2 mg/g olarak bulunmuştur.

TAPEHA'nın Pd (II) adsorpsiyon kapasitesinin literatürdeki verilen diğer adsorbanların Pd (II) adsorpsiyon kapasiteleriyle karşılaştırılması için literatürdeki

çeşitli adsorbanların Pd(II) kapasiteleri, optimum pH değerleri ve temas süreleri Tablo 4.8’de listelenmiştir.

Tablodaki veriler incelendiğinde TAPEHA polimerinin Pd (II) iyonları için çok yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca TAPEHA ile bu yüksek adsorpsiyon kapasitesi çok kısa bir sürede elde edilmiştir. 3-Amino propil imidazol içeren divinil benzen polimeri ile çalışan Parodi ve arkadaşları, ilk 120 dakikada Pd (II) iyonlarının %86’sını adsorplayarak en yüksek ikinci adsorpsiyon kapasitesine ulaşmışlardır. Fakat adsorpsiyon süresi 120 saat olarak oldukça uzun bulunmuştur. Bu nedenle bu çalışmada geliştirilen yöntem olan TAPEHA ile Pd (II) iyonlarının adsorpsiyonu daha kısa süre gerektirdiğinden dolayı daha avantajlıdır. Neticede TAPEHA polimeri Pd (II) iyonlarının klorür içeren çözeltilerde geri kazanımı için etkin ve kullanışlı bir adsorban olarak kabul edilebilir.

Bu çalışmada elde edilen Pd (II) adsorpsiyon kapasitesi değeri, literatürdeki en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerlerinden bir tanesidir.

Tablo 4.7’deki Langmuir izoterm verilerine göre Pd (II) adsorpsiyonunun  $R_L$  değeri 0,0018 ile 0,0021 arasındadır ki bu değerler Pd (II) adsorpsiyonunun elverişli olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.7’deki Dubinin-Radushkevich izotermine verilen E değeri Pd (II) adsorpsiyonu için hesaplanmış ve  $21,68 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Bu değer  $16 \text{ kJ mol}^{-1}$ ’den büyük olduğu için adsorpsiyonda partikül difüzyon mekanizması etkilidir. Diğer taraftan  $\beta$  değerinin 0,9999 olması nedeniyle, adsorpsiyon izotermi Langmuir izotermiyle uyumlu olduğu söylenebilir.

Tablo 4.8. TAPEHA'nın adsorpsiyon kapasitesinin literatürdeki çeşitli adsorbanlar ile karşılaştırması

Adsorban	Optimum pH	Temas süresi	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Kaynak
Melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesi	4	20 dk	15.29	[39]
Racomitrium lanuginosum biokütlesi	5	30 dk	37.2	[40]
Dimetilaminle kimyasal modifiye edilmiş hurma reçinesi	1	72 sa	44.70	[41]
Kolojen fiberle immobilize defne reçinesi	4	240 dk	27.5	[42]
Yoğunlaşmış tannin reçinesi	3	50 dk	150	[43]
Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel	1	60 dk	31.9	[44]
Trietilenetetramin silika jel	1	40 mL/dk akış hızı	0.2	[35]
Etilenediamin silika materyali	1	25 mL/dk akış hızı	48.5	[36]
Noniltiyöüre kaplı Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanoparçacıkları	2.7	72 sa	8.1	[38]
Kolojen fiber immobilize defne reçinesi	2	48 sa	80.35	[45]
İmobilize edilmiş aktif karbon pelletleri	2.4	48 sa	12	[46]
Çapraz bağlı karboksimetilçitin ve karboksimetilçitosan	4	240 dk	2.68	[47]
Epoksi-imidazol komplekşeci reçine	4	2 mL/dk akış hızı	97.4	[48]
Ticari aktif karbon pelletleri	1.5	4 sa	27	[49]
Noniyonik yüzeyaktif jel	1	30 dk	10 mg/L (1mL,0025 mol adsorbat)	[50]
Fosfin sülfid tipi şelatlaşıcı reçine	0	30 dk	74.5	[51]
Kuaterner aminle modifiye edilmiş hurma reçinesi	1	72 sa	89.39	[52]
Gallik asit-formaldehit reçinesi	4.5	60 dk	107.1	[53]
Valonea-formaldehit reçinesi	3	60 dk	79.82	[6]
Pirogallol-formaldehit reçinesi	4	60 dk	114.3	[54]
Tiyosiyanat tutturulmuş tanin jel	0	4 sa	6.92	[55]
İmidazol taşıyan reçine	1	120 sa	180	[56]
TAPEHA polimeri	2	4 sa	517.2	Bu çalışma

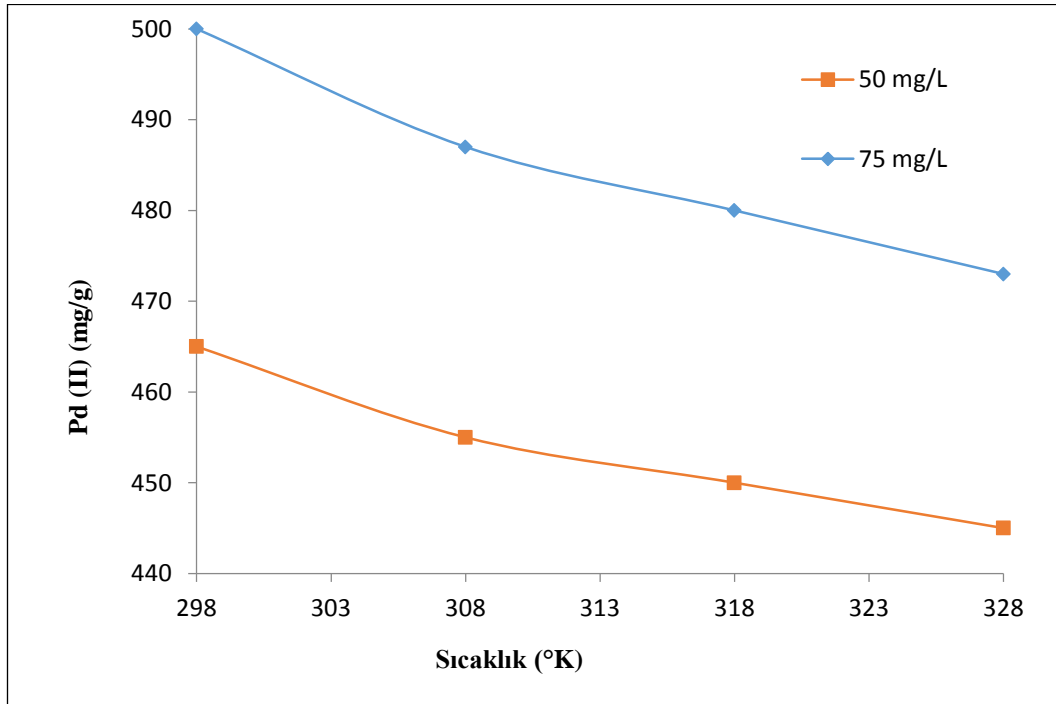
#### 4.2.4. Sıcaklık etkisi ve adsorpsiyon termodinamiği

50 ve 75 mg/L konsantrasyonundaki Pd (II) çözeltileri kullanılarak, 298 ile 328 K sıcaklıkları arasında sıcaklığın Pd (II) adsorpsiyonu üzerine etkisi çalışıldı.

Sıcaklık çalışmasına ait sonuçlar 50 ve 75 mg/L başlangıç konsantrasyonu için Tablo 4.9'da verildi. Şekil 4.11'de sıcaklığın Pd (II) adsorpsiyonu üzerindeki etkisi gösterildi. Sıcaklığın yükselmesi ile Pd (II) adsorpsiyonunun azaldığı görüldü. Bu sonuç Pd (II) adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu gösterdi.

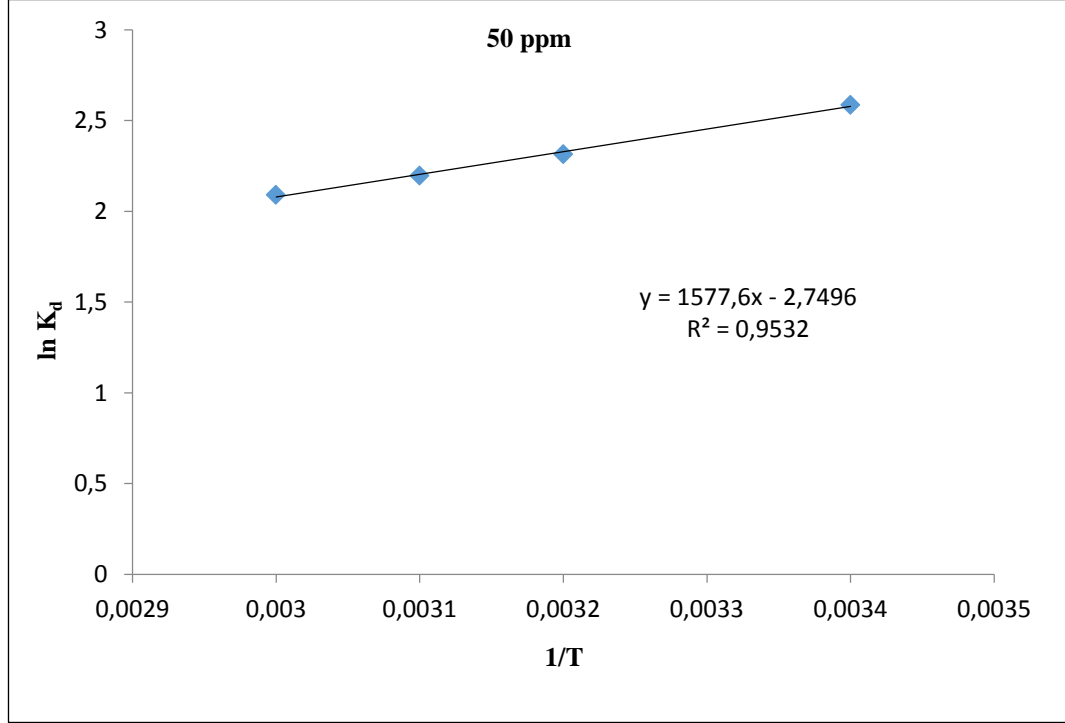
Tablo 4.9. 50 ve 75 mg/L başlangıç konsantrasyonunda Pd (II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

T (K)	Pd (II) başlangıç derişimi			
	50 (mg/L)		75 (mg/L)	
	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)
298	3,5	465	25	500
308	4,5	455	26,3	487
318	5	450	27	480
328	5,5	445	27,7	473

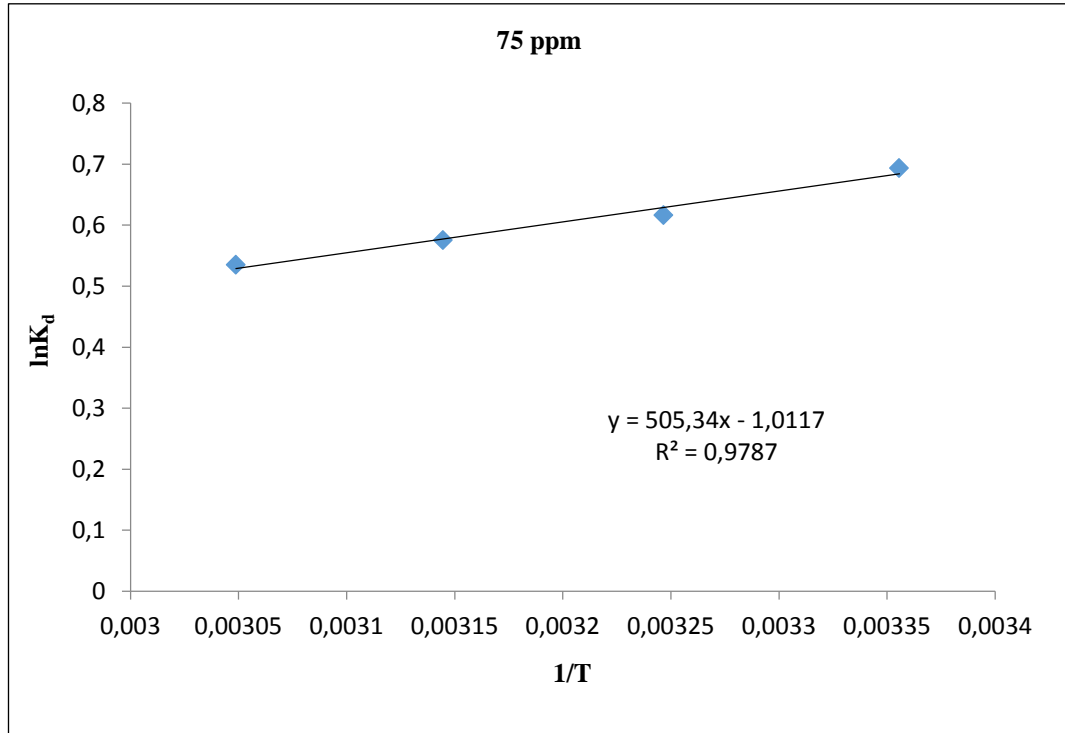


Şekil 4.11. TAPEHA ile Pd (II) adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi

50 ve 75 mg/L başlangıç derişimindeki Pd (II) çözeltilerinden, Pd (II) adsorpsiyonu için  $\ln K_d$ 'ye karşı  $1/T$  grafiği sırasıyla Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de gösterildi.



Şekil 4.12. 50 mg/L Pd (II) için  $\ln K_d$ - $1/T$  grafiği



Şekil 4.13. 75 mg/L Pd (II) için  $\ln K_d$ - $1/T$  grafiği

Pd (II) adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler Tablo 4.10 ve Tablo 4.11’de listelendi.

Adsorpsiyonun kendiliğinden olup olmadığı Gibbs serbest enerjisine bağlıdır ve  $\Delta G$ ’nin negatif olarak bulunması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ortaya koyar. Ayrıca  $\Delta G$ ’nin sıcaklığın yükselmesiyle azalması Pd (II) iyonlarının düşük sıcaklıklarda daha çok adsorplandığını gösterdi.

Tablo 4.10. Pd (II) başlangıç derişimi 50 mg/L olan çözeltiler kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler

T (K)	$\Delta G$ (J/mol)	$\Delta S$ (J/mol.K)	$\Delta H$ (J/mol.K)
298	-6408,71		
308	-5924,55		
318	-5809,14	-22,86	-13116,10
328	-5701,43		

Tablo 4.11. Pd (II) başlangıç derişimi 75 mg/L olan çözeltiler kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler

T (K)	$\Delta G$ (J/mol)	$\Delta S$ (J/mol.K)	$\Delta H$ (J/mol.K)
298	-1717,32		
308	-1577,68		
318	-1521,18	-8,41	-4201,43
328	-1459,15		



## BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için adsorban materyali olarak TAPEHA polimeri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

TAPEHA polimeri, sulu çözelti fazın asidik durumunun pH 2 ve klorür derişimin 0,1 M ( $pCl=1$ ) olduğu şartlarda Pd (II) iyonlarına yüksek bir afinite gösterdiği bulunmuştur. Pd türlerinin dağılımının paladyum adsorpsiyonun etkilediği görülmüştür.  $PdCl_4^{2-}$ ,  $PdCl_3^-$  ve  $PdCl_2$  gibi yüksek seviyede  $Cl^-$  içeren Pd türleri, pozitif yüklü türlere göre polimer yüzeyine daha kolay adsorplanabilmektedir. Bu türler, polimer yüzeyine kompleks oluşturma mekanizmasıyla adsorplanmaktadır.

TAPEHA polimeri amin (-NH-CH<sub>2</sub>-NH-) ve triazin grupları bakımından zengindir. Bu gruplar şelat yapıcı ligand gibi davranarak Pd (II) iyonlarıyla kompleks oluştururlar. Bu bulgular EDAX, XRD ve FTIR enstrümental analizleriyle de desteklenmiştir.

TAPEHA ile Pd (II) adsorpsiyonunun Langmuir izotermiyle uyumlu olduğu tespit edilmiş ve TAPEHA'nın Langmuir tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 517,2 mg/g bulunmuştur. Bu literatürdeki en yüksek değerlerden birisidir.

Pd (II) adsorpsiyonunun 24 saat sonunda dengeye ulaştığı bulunmuştur. Bu süreden sonra Pd (II) adsorpsiyonunda kayda değer bir değişim gözlenmemiştir.

TAPEHA ile Pd (II) adsorpsiyonunun ekzotermik ve spontane olduğu termodinamik parametrelerin hesaplanması ile ortaya konulmuştur.

## KAYNAKLAR

- [1] Shen, S., Pan, T., Liu, X., Yuan, L., Zhang, Y., Wang, J., Guo, Z. Adsorption of Pd (II) complexes from chloride solutions obtained by leaching chlorinated spent automotive catalysts on ion exchange resin Diaion WA21J. *J. Colloid Interf. Sci.*, 345(1), 12–18, 2010.
- [2] Salih, B., Celikbicak, O., Dokert, S., Dogan, M. Matrix elimination method for the determination of precious metals in ores using electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 587(2), 272–280, 2007.
- [3] Coedo, A. G., Dorado, M. T., Padilla, I., Alguacil, F. Preconcentration and matrix separation of precious metals in geological and related materials using metalfix-chelamine resin prior to inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 340(1-3), 31-40, 1997.
- [4] Barakat, M. A., Mahmoud, M. H. H., Mahrous, Y. S. Recovery and separation of palladium from spent catalyst. *Appl. Catal. A-Gen.*, 301(2),182–186, 2006.
- [5] Can, M. Biomaterials derived from renewable resources for the recovery of precious metals. *Res. J. Chem. Environ.*, 17, 1-3, 2013.
- [6] Can, M., Bulut, E., Örnek, A. and Özacar, M. Synthesis and characterization of valonea tannin resin and its interaction with palladium (II), rhodium (III) chloro complexes. *Chem. Eng. J.*, 221, 146–158, 2013.
- [7] Garg, B. S., Sharma, R. K., Bhojak, N., Mittal, S. Chelating resins and their applications in the analysis of trace metal ions. *Microchem. J.*, 61(2), 94-114, 1999.
- [8] Camel, V. Solid phase extraction of trace elements-review. *Spectrochim. Acta B.*, 58(7), 1177-1233, 2003.
- [9] Can, M. Polifenol – formaldehit reçineleri ile palladyum ve rodyum adsorpsiyonu, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi, 2010.
- [10] Yıldız, S. Fizikokimya I, 3.Baskı. Bizim Büro Basımevi, 235-250, 2010.

- [11] Berkem, A. R., Baykut, S., Berkem, M. L. Fizikokimya, 2.Cilt. İstanbul Üniversitesi Yayınları, 831-857, 1994.
- [12] Sarıkaya, Y. Fizikokimya. Gazi Kitabevi, 633-651, 2000.
- [13] Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc., 40(9), 1361–1403, 1918.
- [14] Langmuir, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. J. Am. Chem. Soc., 38(11), 2221–2295, 1916.
- [15] Can, M. Investigation of the factors affecting acid blue 256 adsorption from aqueous solutions onto red pine sawdust: equilibrium, kinetics, process design, and spectroscopic analysis. Desalin. Water Treat., 54(3), 1-18, 2015.
- [16] Lineweaver, H., Burk, D. The determination of enzyme dissociation constants. J. Am. Chem. Soc., 56(3), 658–666, 1934.
- [17] Freundlich, H. M. F. Über die adsorption in lösungen. Zh. Fiz. Khim+, 57, 385–471, 1906.
- [18] Temkin, M. I. Adsorption equilibrium and kinetics of processes on heterogeneous surfaces and at interaction between adsorbed molecules. Russ. J. Phys. Chem+, 15, 296-305, 1941.
- [19] Dubinin, M. M. Modern state of the theory of volume filling of micropore adsorbents during adsorption of gases and steams on carbon adsorbents. Zh. Fiz. Khim+, 39, 1305–1317, 1965.
- [20] Radushkevich, L. V. Potential theory of sorption and structure of carbons. Zh. Fiz. Khim+, 23, 1410–1420, 1949.
- [21] Redlich, O., Peterson, D. L. A useful adsorption isotherm. J. Phys. Chem. A, 63(6), 1024, 1959.
- [22] Lagergren, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. K. Sven. Vetenskapsakad. Handl., 24(4), 1-39, 1898.
- [23] Ho, Y. S., McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochem., 34(5), 451-465, 1999.
- [24] Zeldovich, Y. The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese. Acta Physicochim. URSS, 1, 449-464, 1934.
- [25] Roginskii, S., and Zeldovich, Y. The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese. Acta Physicochim. URSS, 1, 554-595, 1934.

- [26] Elovich, S. Y., and Zhabrova, G. R. Mechanism of the catalytic hydrogenation of ethylene on nickel: I. kinetics of the process. *Zh. Fiz. Khim+ URSS*, 13, 1761-1775, 1939.
- [27] Weber JR., W. J., Morris, J. C. Intraparticle diffusion during the sorption of surfactants onto activated carbon. *J. Saint. Eng. Div. Soc. Civ. Eng.*, 89(1), 53-61, 1963.
- [28] Temkin, M. I. Adsorption equilibrium and kinetics of processes on heterogeneous surfaces and at interaction between adsorbed molecules. *Zh. Fiz. Khim+*, 3(15), 296, 1941.
- [29] Ozacar, M., Bulut, E. and Sengil, I. A., Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 3(115), 234–246, 2008,
- [30] Foo, K.Y. and Hameed, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 156(1), 2-10, 2010.
- [31] Ho, Y. S. Selection of optimum sorption isotherm, *Carbon*, 42(10), 2113–2130, 2004.
- [32] Solener, M., Tunali, S, Ozcan, A.S, et al. Adsorption characteristics of lead (II) ions onto the clay/poly (methoxyethyl) acrylamide (PMEA) composite from aqueous solutions. *Desalination*, 223(1-3), 308-322, 2008.
- [33] Yagub, M. T., Sen, T. K., Ang, H. M. Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of methylene blue adsorption by pine tree leaves. *Water Air Soil Poll.*, 223(8), 5267–5282, 2012.
- [34] Navarro, A., Fernfindez, M., Lopez, J. J., Tomkinson, J., Kearley, G. Evaluation of ab initio calculations using INS.A test case: azines. *Physica B*, 241-243, 247-254, 1997.
- [35] Imamoglu, M. and Gunes, V. Solid phase extraction of au and pd by silica gel functionalized with triethylenetetramine for determination by FAAS. *Atom. Spectrosc.*, 33(6), 205-211, 2012.
- [36] Imamoglu, M. and Albayrak, S. FAAS determination of au and pd after selective preconcentration on ethylenediamine silica material prepared by the sol-gel method. *Atom. Spectrosc.* 33(1), 30-35, 2012.
- [37] Godlewska-Zylkiewicz, B. Biosorption of platinum and palladium for their separation/preconcentration prior to graphite furnace atomic absorption spectrometric determination. *Spectrochim. Acta*, 58(8), 1531–1540, 2003.

- [38] Uheida, A., Iglesias, M., Fontàs, C., Zhang, Y., and M. Muhammed. Adsorption behavior of platinum group metals (Pd, Pt, Rh) on nonylthiourea-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Sep. Sci. Technol.*, 41(5), 909–923, 2006.
- [39] Birinci, E., Gulfen, M., and Aydin, A. O. Separation and recovery of palladium (II) from base metal ions by melamine–formaldehyde–thiourea (MFT) chelating resin. *Hydrometallurgy*, 95(1-2), 15–21, 2009.
- [40] Sari, A., Mendil, D., Tuzen, M., and Soylak, M. Biosorption of palladium (II) from aqueous solution by moss (*Racomitrium lanuginosum*) biomass: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J. Hazard. Mater.* 162(2-3), 874-879, 2009.
- [41] Xiong, Y. et al. Selective recovery of precious metals by persimmon waste chemically modified with dimethylamine. *Bioresource Technol.*, 100(18), 4083–4089, 2009.
- [42] Ma, H., Liao, X., Liu, X., and Shi, B. Recovery of platinum (IV) and palladium (II) by bayberry tannin immobilized collagen fiber membrane from water solution. *J. Membrane Sci.*, 278(1-2), 373-380, 2006.
- [43] Kim, Y. H., and Nakano, Y. Adsorption mechanism of palladium by redox within condensed-tannin gel. *Water Res.*, 39(7), 1324–1330, 2005.
- [44] Sivrikaya, S., Altundag, H., Zengin, M., and Imamoglu, M. Separation, preconcentration, and recovery of Pd (II) ions using newly modified silica gel with bis(3-aminopropyl)amine. *Sep. Sci. Technol.*, 46(13), 2032–2040, 2011.
- [45] Shi, B., Wang, R., and Liao, X. Adsorption behaviors of Pt(II) and Pd(II) on collagen fiber immobilized bayberry tannin. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44(12), 4221-4226, 2005.
- [46] Goto, M., Kasaini, H., and Furusaki, S. Adsorption performance of activated carbon pellets immobilized with organophosphorus extractants and an amine: a case study for the separation of Pt (IV), Pd (II), and Rh (III) ions in chloride media. *Sep. Sci. Technol.* 36(13), 2845–2861, 2001.
- [47] Wasikiewicz, J. M., Mitomo, H., Seko, N., Tamada, M., and Yoshii, F. Platinum and palladium ions adsorption at the trace amounts by radiation crosslinked carboxymethylchitin and carboxymethylchitosan hydrogels. *J. Appl. Polym. Sci.* 104(6), 4015–4023, 2007.
- [48] Yang, D. et al. Synthesis and efficiency of a spherical macroporous epoxy-imidazole complexing resin for preconcentrating trace noble metal ions. *Anal. Chim. Acta*, 354(1-3), 143-149, 1997.

- [49] Goto, M., Kasaini, H., and Furusaki, S. Selective separation of Pd (II), Rh (III), and Ru (III) ions from a mixed chloride solution using activated carbon pellets. *Sep. Sci. Technol.* 35(9), 1307–1327, 2000.
- [50] Tagashira, S., Murakami, Y., Hiraiwa, K., Sasaki Y., and Fujiwara, I. Surfactant gel adsorption of platinum (II), (IV) and palladium (II) as chloro complexes and kinetic separation of palladium from platinum using EDTA. *Anal. Sci.* 23(9), 1147-1149, 2007.
- [51] Sanchez, J. M., Hidalgo, M., and Salvado, V. The selective adsorption of gold (III) and palladium (II) on new phosphine sulphidetype chelating polymers bearing different spacer arms, equilibrium and kinetic characterisation. *React. Funct. Polym.* 46(3), 283–291, 2001.
- [52] Gurung, Met al. Quaternary amine modified persimmon tannin gel: an efficient adsorbent for the recovery of precious metals from hydrochloric acid media. *Sep. Sci. Technol.*, 46(14), 2250-2259, 2011.
- [53] Can, M., Bulut, E., and Ozacar, M. Synthesis and characterization of gallic acid resin and its interaction with palladium(II), rhodium(III) chloro complexes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51(17), 6052–6063, 2012.
- [54] Can, M., Bulut, E., and Ozacar, M. Synthesis and characterization of pyrogallol-formaldehyde nano resin and its usage as adsorbent. *J. Chem. Eng. Data*, 57(10), 2710–2717, 2012.
- [55] Morisada, S., Kim, Y. H., Yakuwa, S., Ogata, T., and Y. Nakano. Improved adsorption and separation of palladium (II) and platinum (IV) in strong hydrochloric acid solutions using thiocyanate-retaining tannin gel. *J. Appl. Polym. Sci.* 126(S2), E478–E483, 2012.
- [56] Parodi, A., Vincent, T., Pilsniak, M., Trochimczuk, A. W., and Guibal, E. Palladium and platinum binding on an imidazol containing resin. *Hydrometallurgy*, 92(1-2), 1–10, 2008.

## **ÖZGEÇMİŞ**

Merve SAYIN, 18.11.1988'de İzmir'de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İzmir'de tamamladı. 2006 yılında İzmir İnönü Lisesi Fen Bilimleri Bölümünden mezun oldu. 2010 yılında başladığı Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümünü 2013 yılında bitirdi. 2014 yılında Sakarya üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı.