

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

**TİYOÜRE-FORMALDEHİT ŞELAT REÇİNESİ İLE  
ÇÖZELTİLERDEN PALLADYUM İYONLARININ  
GERİ KAZANILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimyager Nazan MUSLU**

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

**Haziran 2010**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİYOÜRE-FORMALDEHİT ŞELAT REÇİNESİ İLE  
ÇÖZELTİLERDEN PALLADYUM İYONLARININ  
GERİ KAZANILMASI

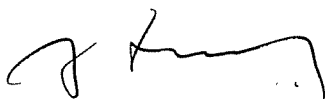
YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYAGER Nazan MUSLU

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

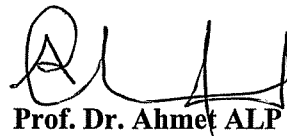
Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 17/ 06/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



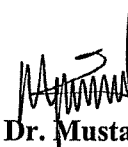
Prof. Dr. Ali Osman AYDIN

Jüri Başkanı



Prof. Dr. Ahmet ALP

Üye



Yrd. Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN

Üye

## TEŞEKKÜR

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

Çalışmalarım sırasında teşvik ve yardımlarından dolayı Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a,

Üzerime emeği geçen, bütün bölüm hocalarına ve araştırma görevlilerine,

Ayrıca deney çalışmalarım esnasında her türlü yardım ve desteği gösteren değerli arkadaşım Nisa GEZER'e,

Hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteđi gösteren değerli annem ve babam Emine ve Nurettin MUSLU'ya ve tüm aileme,

Manevi desteđinden ötürü sayın Atilla BEYAZHAN'a,

sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Nazan MUSLU

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	viii
TABLOLAR LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xii
SUMMARY.....	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
PALLADYUM.....	3
2.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	3
2.2. Elde Edilişi.....	4
2.3. Reaksiyonları.....	4
2.4. Kullanım Alanları.....	5
2.5. Sağlığa Etkileri.....	8
2.6. Çevresel Etkileri.....	8
2.7. Üretim ve Tüketim Dağılımı.....	9
BÖLÜM 3.	
PALLADYUM ADSORPSİYONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	10
BÖLÜM 4.	
MATERYAL VE METOT.....	21

4.1. Tiyoüre-Formaldehit (TUF) Reçinesinin Sentezi.....	21
4.2. TUF Reçinesinin Karakterizasyonu.....	23
4.2.1. Elementel analiz.....	23
4.2.2. FTIR analizi.....	23
4.2.3. SEM-EDS analizi.....	23
4.3. Kesikli Metod ile Adsorpsiyon Çalışmaları.....	23
4.3.1. Başlangıç pH etkisi.....	23
4.3.2. TUF reçinesinin palladyum adsorpsiyon kapasitesi.....	24
4.3.3. Sıcaklık etkisi.....	25
4.4. Kolon Çalışmaları.....	26
4.4.1. Palladyum adsorpsiyonu.....	26
4.4.2. Geri kazanım.....	26
4.4.3. Palladyum iyonlarının seçimli adsorpsiyonu.....	26
4.4.4. Kolondaki reçinenin kapasitesi.....	27
4.4.6. Reçinenin tekrar kullanılabilirliği.....	27
4.5. Metal İyonu Analizleri.....	27

## BÖLÜM 5.

DENEYSEL BULGULAR.....	28
5.1. TUF Reçinesinin Karakterizasyonu.....	28
5.1.1. Elementel analiz.....	28
5.1.2. FTIR analizi.....	28
5.1.3. SEM-EDS analizi.....	30
5.2. Kesikli Metod ile Adsorpsiyon Çalışmaları.....	33
5.2.1. Başlangıç pH etkisi.....	33
5.2.2. TUF reçinesinin palladyum adsorpsiyon kapasitesi.....	37
5.2.3. Sıcaklık etkisi.....	42
5.3. Kolon Çalışması.....	43
5.3.1. Palladyum adsorpsiyonu.....	43
5.3.2. Palladyum iyonlarının geri kazanımı.....	44
5.3.3. Palladyum iyonlarının $Fe^{3+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Co^{2+}$ iyonlarından ayrılması.....	46
5.3.4. Kolon kapasitesi.....	49

5.3.5. Reçinenin tekrar kullanılabilirliği.....	50
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR.....	53
BÖLÜM 7.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	55
KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	62

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

PGM	: Platin grubu metali
L	: Litre
K	: Kelvin
mL	: Mililitre
kJ	: Kilojoule
µg	: Mikrogram
ppb	: Milyarda bir, µg/L
nm	: Nanometre
g	: Gram
mg	: Miligram
ppm	: Milyonda bir, mg/L
kg	: Kilogram
A.B.D.	: Amerika Birleşik Devletleri
pH	: Asitlik değeri
dk	: Dakika
FTIR	: Fourier transform infrared
mmol	: Milimol
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
%	: Yüzde
cm <sup>3</sup>	: Santimetre küp
M	: Molar
ng	: Nanogram
µmol	: Mikromol
FG	: Fonksiyonel grup
TUF	: Tiyoüre-formaldehit reçinesi
AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometresi
EDS	: Enerji dağılım x-ışını spektroskopisi

$q_e$	: Gram adsorban başına adsorplanan madde miktarı
$C_e$	: Denge halindeki çözelti konsantrasyonu
$C_0$	: Başlangıç konsantrasyonu
$Q_{max}$	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
$b$	: Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili sabit
$n$	: Adsorpsiyon derecesi
$k_F$	: Adsorpsiyon sabiti
$R^2$	: Regrasyon katsayısı



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1.	Epoksi-imidazol kompleks oluşturucu reçine.....	11
Şekil 3.2.	YPA <sub>4</sub> 'ün yapısı.....	11
Şekil 3.3.	PS-BMT şelat reçinesinin yapısı.....	12
Şekil 3.4.	15 üyeli triolefinik azomakrohalka'nın yapısı.....	12
Şekil 3.5.	Ditizon reçinesi.....	13
Şekil 3.6.	AEPZR reçinesi.....	14
Şekil 3.7.	P-NHZ reçinesi.....	15
Şekil 3.8.	Poliakrilaminotiyöre şelat fiber.....	16
Şekil 3.9.	ATuSG reçinesi.....	17
Şekil 3.10.	İmidazolazo reçinesi.....	18
Şekil 3.11.	Melamin-tiyöre-formaldehit (MFT) reçinesi.....	19
Şekil 3.12.	PAN-TSC reçinesi.....	20
Şekil 4.1.	TUF reçinesinin sentez reaksiyonları.....	22
Şekil 5.1.	TUF reçinesinin FTIR spektrumu.....	29
Şekil 5.2.	Palladyum adsorplanmış TUF reçinesinin FTIR spektrumu.....	29
Şekil 5.3.	TUF reçinesinin önerilen yapısı.....	30
Şekil 5.4.	TUF reçinesinin SEM mikrografı ve EDS analizi.....	31
Şekil 5.5.	Palladyum adsorplanmış TUF reçinesinin SEM mikrografı ve EDS analizi.....	32
Şekil 5.6.	Pd <sup>2+</sup> adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi.....	34
Şekil 5.7.	Aqua-kloro palladyum komplekslerinin farklı klorür konsantrasyonlarındaki dağılımı.....	36
Şekil 5.8.	Aqua-kloro/hidroksokloro palladyum komplekslerinin farklı pH'lardaki dağılımı.....	36
Şekil 5.9.	Farklı sürelerdeki denge konsantrasyonları.....	37
Şekil 5.10.	Pd <sup>2+</sup> adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi.....	38
Şekil 5.11.	Langmuir adsorpsiyon izotermi .....	40

Şekil 5.12.	Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	41
Şekil 5.13.	Palladyum adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	43
Şekil 5.14.	Palladyum iyonlarının kolon adsorpsiyonu.....	45
Şekil 5.15.	Palladyum iyonlarının geri kazanımı.....	46
Şekil 5.16.	Palladyum ve $Fe^{3+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Co^{2+}$ iyonlarının kolon adsorpsiyonu.....	48
Şekil 5.17.	Palladyum ve $Fe^{3+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Co^{2+}$ iyonlarının geri kazanımı.....	49
Şekil 5.18.	Reçinenin adsorpsiyonda tekrar kullanımı.....	51
Şekil 5.19.	Reçinenin geri kazanımda tekrar kullanımı.....	51

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Palladyumun fiziksel özellikleri.....	3
Tablo 2.2.	Palladyumun kimyasal özellikleri.....	4
Tablo 2.3.	1997-2005 yıllarında dünyadaki palladyum üretimi.....	9
Tablo 2.4.	2004-2005 yıllarında palladyum ihtiyacı ( $10^3$ kg).....	9
Tablo 3.1.	Farklı yapılardaki polimerlerin $Pd^{2+}$ ve $Au^{3+}$ iyonları adsorpsiyon kapasiteleri.....	19
Tablo 5.1.	TUF reçinesinin elementel analizi.....	28
Tablo 5.2.	$Pd^{2+}$ adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi.....	33
Tablo 5.3.	Aqua-kloro palladyum komplekslerinin oluşum denge sabiti.....	35
Tablo 5.4.	Farklı sürelerdeki denge konsantrasyonları.....	37
Tablo 5.5.	$Pd^{2+}$ adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi.....	38
Tablo 5.6.	Langmuir adsorpsiyon izotermine göre $Pd^{2+}$ adsorpsiyon kapasitesi.....	39
Tablo 5.7.	Freundlich adsorpsiyon izotermine göre $Pd^{2+}$ adsorpsiyon verileri.....	41
Tablo 5.8.	$Pd^{2+}$ adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitleri ile regrasyon katsayıları.....	42
Tablo 5.9.	Palladyum adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	42
Tablo 5.10.	Palladyum iyonlarının kolon adsorpsiyonu.....	44
Tablo 5.11.	Palladyum iyonlarının geri kazanımı.....	45
Tablo 5.12.	Palladyum ve $Fe^{3+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Co^{2+}$ iyonlarının kolon adsorpsiyonu.....	47
Tablo 5.13.	Palladyum ve $Fe^{3+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Co^{2+}$ iyonlarının geri kazanımı.....	48

Tablo 5.14.	$\text{Pd}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ için hesaplanan kolon kapasite değerleri.....	49
Tablo 5.15.	Reçinenin,1-4 adsorpsiyon ve geri kazanım değerleri.....	50

## ÖZET

Anahtar Kelimeler: Palladyum, Tiyöüre-formaldehit reçinesi, Şelat oluşturuçu reçine, Adsorpsiyon, Geri kazanım.

Bu çalışmada, sulu çözeltide tiyöüre ve formaldehit arasındaki reaksiyon sonucu şelat oluşturuçu tiyöüre-formaldehit (TUF) reçinesi sentezlenmiş ve Pd<sup>2+</sup> iyonlarının adsorpsiyonu ve geri kazanımında kullanılmıştır.

Kesikli yöntemle yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, pH etkisi, konsantrasyon etkisi, sıcaklık etkisi gibi parametreler incelenmiştir. Adsorpsiyona pH etkisinde en uygun değerin pH=4 olduğu tespit edilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda yapılan adsorpsiyon çalışmaları ile elde edilen değerler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerine uygulanarak reçinenin Pd<sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Pd<sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur ve adsorpsiyon kapasitesi 31,85 mg/g (0,300 mmol/g) bulunmuştur. Ayrıca sıcaklık artışının adsorpsiyonu artırtığı gözlemlenmiştir.

Kolon çalışmalarıyla Pd<sup>2+</sup> iyonlarının Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Co<sup>2+</sup> iyonlarından ayrılması, geri kazanımı ve reçinenin tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Kolon çalışmalarında TUF reçinesinin metal iyonu adsorpsiyon kapasitesi Pd<sup>2+</sup> iyonları için 19,35 mg/g, Fe<sup>3+</sup> iyonları için 0,406 mg/g, Cu<sup>2+</sup> iyonları için 0,606 mg/g, Ni<sup>2+</sup> iyonları için 0,466 mg/g, Co<sup>2+</sup> iyonları için 0,446 mg/g olarak bulunmuştur. Yapılan çalışmalar Pd<sup>2+</sup> iyonlarının diğer metal iyonlarından zenginleştirilerek ayrılabilirliğini göstermiştir. Kolonda dört kez üst üste Pd<sup>2+</sup> iyonlarının adsorpsiyon-geri kazanım çalışması yapılmış ve sonucunda reçinenin tekrar kullanılabilir olduğu bulunmuştur.

# RECOVERY OF PALLADIUM IONS BY THIOUREA-FORMALDEHYDE CHELATING RESIN

## SUMMARY

Key words: Palladium, Thiourea-formaldehyde resin, Chelating resin, Adsorption, Recovery

In the present work, thiourea-formaldehyde (TUF) chelating resin was synthesized by the reaction of thiourea with formaldehyde and it was used in the selective separation and recovery of Pd<sup>2+</sup> ions.

The effects of pH, initial concentration and temperature on the adsorption of Pd<sup>2+</sup> ions were examined in the studies by batch technique. The optimum pH was found to be 4 for the adsorption. The data obtained from the adsorption studies at different initial concentrations were applied to the Langmuir and Freundlich isotherms. It was seen that the adsorption data fitted well to the Langmuir isotherm. The maximum adsorption capacity of the TUF resin for Pd(II) ions was found to be 31.85 mg/g. Moreover it was found that temperature increased the adsorption.

In the column studies, it was examined the separation of Pd<sup>2+</sup> ions from Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> ions, recovery of Pd<sup>2+</sup> and reuse of TUF resin. Column adsorption capacities were found as 19.35 mg/g for Pd<sup>2+</sup> ions, 0.406 mg/g, for Fe<sup>3+</sup>, 0.606 mg/g, for Cu<sup>2+</sup>, 0.466 mg/g, for Ni<sup>2+</sup> and 0.446 mg/g, for Co<sup>2+</sup>. The studies showed that Pd<sup>2+</sup> ions could be separated and concentrated from other base metal ions. Four adsorption-recovery cycles were studied by the column and it was seen that the resin could be reused in the adsorption of Pd<sup>2+</sup> ions.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Platin grubu metalleri (PGM) spesifik fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle farklı endüstrilerde geniş kullanım alanına sahiptir. Platin grubu metali ve değerli bir metal olan palladyum, kuyumculuk, elektronik, elektrokaplama, tıp, konvertör ve kimyasal reaksiyonlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Palladyuma olan talebin artması ve kaynakların sınırlı olması, elektronik, endüstriyel atıklar gibi metal içerikli kaynaklardan palladyumun geri kazanımı ve temel metal iyon çözeltilerinden ayrılmasına teşvik etmiştir [1, 2].

Solvent ekstraksiyonu, iyon değişimi, membran ayırımı, aktif karbon ve şelat oluşturucu reçineler palladyum iyonlarının ayrılmasında uygulanabilir. Karşılaştırma yapıldığında şelat oluşturucu reçineler ve de şelat oluşturucu fonksiyonel gruplu iyon değiştiriciler tekrar kullanılabilirliği ve daha seçimli olması nedeniyle daha çok tercih edilir. Şelat oluşturucu reçinelerin birçok avantajı vardır. Bunlar, metal iyonu hedef alan ligand içeren reçine ile metal iyonlarının seçimli tayinlerinin mümkün olması, ekonomik bir yöntem olması ve katı faz üzerinde hedef metal iyonları zenginleştirdiğinden eser (ppb) düzeydeki metal iyonlarının tayinine imkan vermesi şeklinde sıralanabilir [3].

Palladyum iyonlarının şelat oluşturucu reçineler ile arasındaki reaksiyon Pearson Break sert-yumuşak asit-baz prensibine göre açıklanabilir. Bu prensibe göre palladyum iyonları 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 ligandlarla kuvvetli kompleksler oluşturacaktır [4].

Şelat oluşturucu reçinelerin seçimliliği, metal iyonlar ile kompleks oluşturan fonksiyonel gruplar ile kontrol edilmektedir. Bu gruplar metal iyonlarının ayrılması,

zenginleştirilmesi ve geri kazanımında rol almaktadır [5]. Fonksiyonel gruplar, azot (aminler, amitler, nitriller, azo gruplar), oksijen (karbonil, karboksil, eter, hidroksil, fenolik, fosforil gruplar) ve sülfür (tiyol, tiyoeter, ditizon, tiyoüre ve tiyokarbamat gruplar) gibi donör atomlar içerirler [6].

Tiyoüre fonksiyonel grubu, palladyum iyonları ve de yumuşak metal iyonlarının adsorpsiyonu veya ayrılması için yapılan birçok araştırmada incelenmiştir [7-11]. Çünkü tiyoüre fonksiyonel grup içerikli şelat oluşturuucu reçineler N ve S gibi donör ve de yumuşak ligand atomları içerirler. Kükürt içeren bir reçine ile  $Pd^{2+}$  iyonları seçimli olarak reçine üzerine adsorplanabilmektedir. Diğer taraftan azot atomu hem ligand olarak palladyum 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.  $Pd^{2+}$  iyonları sulu çözeltilerde klorür iyonları ile  $PdCl_4^{2-}$  anyonlarını oluşturabilmektedir. Amin reçineler iyon değiştirici ve şelat oluşturuucu özelliğe sahip olabilmektedir [12].

Çözeltilerden  $Pd^{2+}$  iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ile kazanılması için N ve S atomlarını içeren ligand polimerler veya reçinelerin tercih edilebileceği göz önünde bulundurularak bu çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada , sentezlenen tiyoüre-formaldehit şelat oluşturuucu reçinesi ile sulu çözeltilerdeki  $Pd^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonu, temel metal iyonlarından ( $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ) ayrılması ve geri kazanımı incelenmiştir.



## BÖLÜM 2. PALLADYUM

Palladyum ilk defa 1803 yılında William Hyde Wollaston tarafından keşfedilmiştir. Adını ise palladyumun bulunmasından iki yıl önce keşfedilen Palas asteroitinden almıştır [13].

Palladyum, rodyum, rutenyum, osmiyum, iridyum ve platin metalleri platin grubu metalleri olarak adlandırılmaktadır. Kara parçasındaki konsantrasyonu ortalama 0,4 µg/kg dır. Palladyum gümüş gibi parlak beyaz renkli bir metaldir. Yüzey merkezli kübik kristal bir yapıya sahiptir. İşlenebilir ve yumuşaktır. Korozyona ve asit etkisine karşı dayanıklıdır. Kral suyunda çözünür. Birçok bileşik ve çok sayıda kompleks tuz oluşturur. Mükemmel bir hidrojen adsorplama kapasitesine sahiptir [14].

Platin ve platin grubu metallerinin doğada rastlanan önemli mineralleri, braggit (Pt, Pd, Ni sülfürleri), mikinerit veya froodit (PdBi<sub>2</sub>), auridler (kuproaurid (Cu, Pd<sub>3</sub>Au<sub>2</sub>)), stannidler (nigliit (Pt, Pd)<sub>3</sub>Sn) dir [15].

### 2.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Palladyum elementinin fiziksel, kimyasal özellikleri ve izotopları Tablo 2.1, Tablo 2.2’de sırasıyla verilmiştir.

Tablo 2.1. Palladyumun fiziksel özellikleri [16]

Yoğunluğu	12,023 g/mL
Erime noktası	1554,9 °C (1828,05 K)
Kaynama noktası	2963 °C (3236 K)
Molar hacmi	8,56 mL/mol
Mineral sertliği	4,75 mohs

Tablo 2.1. (Devam) Palladyumun fiziksel özellikleri [16]

Isı iletkenliği	0,72 W/cm.K
Özgül ısı	0,244 J/g.K
Buharlaşma entalpisi	380 kJ/mol
Atomlaşma entalpisi	377 kJ/mol

Tablo 2.2. Palladyumun kimyasal özellikleri [16]

Elektronik konfigürasyonu	[Kr] 4d <sup>10</sup>
Kabuk yapısı	2.8.18.18.0
Elektron ilgisi	53,7 kJ/mol
Elektronegatiflik	2,20 (Pauling birimine göre)
Atomik yarıçapı	140 pm (169 pm hesaplama ile)
I. İyonlaşma enerjisi	804,4 kJ/mol
II. İyonlaşma enerjisi	1870 kJ/mol
III. İyonlaşma enerjisi	3177 kJ/mol
Oksidasyon sayısı	-1, +1, +2, +4

## 2.2. Elde Edilişi

Palladyum metali diğer platin metalleri ile birlikte bulunur. Mineralinin nitrik asit, hidroklorik asit ile çözdürülmesi ile altın ve platin gibi  $H_2PdCl_4$  kompleksleri oluşur. Çözeltideki altın  $FeCl_2$  ile çöktürülerek, platin 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 bileşiğin yüksek sıcaklıkta ısıtılması ile metalik palladyum elde edilir [12].

## 2.3. Reaksiyonları

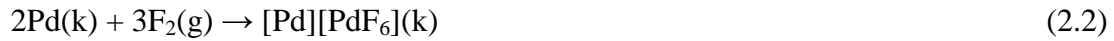
### a) Hava ile reaksiyonu

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



b) Halojenler ile reaksiyonları

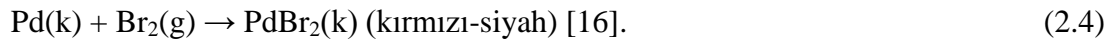
Palladyum metali çok dikkatli bir şekilde flor gazı ile reaksiyona sokularak Pd(II,IV) tuzu olan  $[\text{Pd}]^{2+}[\text{PdF}_6]^{2-}$  elde edilir.



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.



#### 2.4. Kullanım Alanları

Palladyumun en yaygın kullanım alanlarından biri otomobillerin katalitik konvertörleridir. Bir katalitik konvertörün yaptığı, tam olarak yanmamış hidrokarbonlara ikinci bir yanma ve kirlenici gazlara indirgenme ortamı sağlamaktır. Bu yanma ve indirgenme bir takım katalizörler (platin, palladyum ya da rodyum) kullanılarak yapılmaktadır.

Üç yollu bir katalitik konvertörde aşağıdaki üç tepkime eşzamanlı olarak meydana gelir:

a) Karbon monoksitin yakılarak karbon dioksit'e çevrilmesi



b) Azot oksitlerin azota indirgenmesi



c) Yanmamış hidrokarbonların (yani yanmamış yakıtın) karbon dioksit ve suya dönüştürülmesi, yani yakılması



Katalitik konvertör kanalları platin, palladyum, rodyum ve seryum ile kaplanmıştır. Konvertör içindeki palladyum ve platin HC ve CO'lerin oksitlenmesini, rodyum ise NO<sub>x</sub>'lerin indirgenmesini sağlar. Seryum ise oksijeni depolayarak gerekli miktarda katalizörde tutmaya yarar [14, 17].

Palladyum oksitlenmeye karşı çok dirençli olduğundan elektrik-elektronik ve çeşitli kaplamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Palladyum çok tabakalı seramik kondensatör üretiminde kullanılmaktadır. Kondensatör bileşenleri elektrik akımının kontrollü olmasına yardımcı olmaktadır. Kondensatörler, seramik plakalar arasına sıkıştırılmış iletken elektrot maddelerin (genellikle palladyum veya palladyum-gümüş) tabakalarından meydana gelir [18].

Palladyum-gümüş ve palladyum-altın-gümüş alaşımları yirminci yüzyılın otuzlarından beri dışçilikte kullanılmaktadır. Palladyum genellikle dış dolgusu, kaplama ve köprüsüne uygun alaşımlar üretmek için değişen oranlarda altın veya gümüşün yanısıra bakır ve çinko ile karıştırılır. Bazen az miktarda rutenyum ve iridyumda eklenmektedir. Bunun nedeni palladyumun oldukça yüksek olan erime noktasını düşürmek, aranan nitelikleri geliştirmek ve metal-seramik kompozitler için uygun oksitlerin oluşmasını sağlamaktır. Dış alaşımlarında platin gruplarının kullanılmasının amacı diğer metal alaşımlara nazaran daha fazla kuvvet, sertlik ve mukavemet sağlamasıdır [14].

Palladyum 1939'dan beri kuyumculukta değerli bir metal olarak kullanılmaktadır. Palladyum beyaz altın üretiminde platine alternatif olarak kullanılmaktadır. Platinden

biraz daha beyaz, çok daha fazla parlak ve yaklaşık %12 daha serttir. Altın gibi 100 nm'ye kadar ince yapraklar şeklinde dövülebilir. Beyaz altın alaşımı yapmak için kullanılan üç önemli metalden biridir. Palladyum-altın alaşımı nikel-altın alaşımından daha pahalıdır fakat nikel-altın alaşımları alerjik reaksiyonlara neden olabilir [13].

Palladyum ile hidrojen gazı muamele edildiğinde metalik hidrürler oluşur. Bu şartlar altında, hidrojen molekülleri metal yüzeyinden ayrılır, metal içine göç eder ve kristal yapıdaki boşlukları doldurur. Palladyum kendi hacminin 900 katı kadar hidrojen gazı absorplayabilir. Bu olay, hidrojen saflaştırılmasında sıklıkla kullanılır. hidrojen gazı çok ince palladyum parçaları ile bir kaba yerleştirilir. Gaz palladyum parçaları arasına daha sonra içine difüze olur ve safsızlıklar tutulur [19].

Palladyum çok yönlü kataliz sağlar, hidrojenasyon ve dehidrojenasyon reaksiyonlarını hızlandırmaktadır. Organik kimyada çok sayıda karbon-karbon bağ oluşum reaksiyonları (Heak ve Suzuki gibi) palladyum bileşiklerinin katalizi ile kolaylaştırılmaktadır. Bununla birlikte palladyum homojen katalizler için çok amaçlı bir metaldir. Yüksek seçici kimyasal değişimler için ligandların genel türleri ile kombinasyonlarda kullanılmaktadır [13].

HNO<sub>3</sub> asit üretim tesislerinin en kıymetli kısmı katalizör ağlarıdır. Bu ağlardan kopan metallerin geri kazanılmasını kolaylaştırmak için uzun zaman çeşitli sistemler denenmiştir. Bu amaçla Plus-pac adı verilen palladyum-nikel alaşımlı bir sistem geliştirilmiştir. Palladyum bu sistemde değerli metallerin geri kazanımında rol oynamaktadır [15].

Palladyumun radyoaktif izotopu Palladyum-103'ün küçük taneleri bazı çeşit kanser tedavilerinde kullanılarak diğer terapilerden daha fazla başarı sağlayabilmektedir. Özellikle, göğüs ve prostat kanser tedavisinde kullanılmaktadır [18].

Palladyum klorür (PdCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) fotoğraf renklendirme çözeltilerinde ve silinmez mürekkep üretiminde kullanılmaktadır. Fotoğrafik baskıların üretimi için platin ve palladyum yöntemi 1800'lerin ortalarından beri bilinmektedir. Fotoğrafçılar

platinotype (ışığın platin tuzu üzerindeki etkisiyle çekilen fotoğraf) yöntemi ile platin ya da palladyum tuzları kullanarak siyah ve beyaz kaliteli baskılar yapabilmektedir. Genellikle platin ve palladyum gümüşe alternatif olarak kullanılmaktadır. Arşiv ve müzeye uygun baskıların üretimi için bugün her iki metal alternatif olarak hala kullanılmaktadır [16, 18, 20].

El yazması aydınlatmalarda gümüş yaprağa birçok alternatiften biri de palladyum yaprağıdır. Gümüş yaprak kullanımı problemlidir çünkü, çabucak kararır, görünüşü matlaşır ve sürekli temizlik gerektirir. Palladyum kararmaya karşı en iyi alternatiftir [18]. Bunun yanı sıra saat yapımında, uçak sektöründe, buji yapımında, ameliyat malzeme üretimi ve flüt üretiminde kullanılır.

## **2.5. Sağlığa Etkileri**

Palladyum içerikli diş alaşımları, takılar alerji ve iltihaplara neden olmaktadır. Birçok mukoza iltihabı palladyum bazlı alaşımlar ile ilişkilendirilmiştir. Palladyum klorür yutulduğunda, solunduğunda ve deri tarafından emildiğinde toksik ve zararlıdır. Laboratuvar hayvanları üzerinde yapılan çalışmalara göre kemik iliğine, karaciğere ve böbreğe zarar verdiği tespit edilmiştir [20, 21].

Geçmişte palladyum hidroksit enjeksiyon yolu ile obezite tedavisinde kullanılmıştır ancak tedavinin bu şekli bölgesel hücre ölümlerinin artışına sebep olduğu için kullanımı durdurulmuştur [20].

Yine palladyum klorür tüberküloz hastalığı tedavisinde önerilmiştir. Günlük doz 0,065 g (yaklaşık olarak 1 mg/vücut kg) dır. Bu tedavinin birçok negatif yan etkisinin olduğu gözlemlenmiştir. Tedavi daha sonra daha etkin ilaçlarla değiştirilmiştir [21].

## **2.6. Çevresel Etkileri**

Palladyumun çevreye çok az etkisi vardır. Bazı arazilerde düşük seviyelerde bulunur. Ağaç yapraklarında 0,4 ppm oranında palladyum gözlemlenmiştir. Bazı bitkiler,

örneğin su sümbülü, palladyum tuzlarının düşük konsantrasyonlarında ölmektedir, fakat çoğu bitkiler tarafından tolere edilebilmektedir. Bununla beraber yapılan testler göstermektedir ki 3 ppm in üzerindeki konsantrasyonlarda bitkilerin büyümesi olumsuz yönde etkilenmektedir [21].

## 2.7. Üretim ve Tüketim Dağılımı

1997 ve 2005 tarihleri arasında madenlerin işlenmesi ile üretilen palladyumun miktarı yer ve yılına göre Tablo 2.3'te verilmiştir. 2004 ve 2005 yıllarında sektörlerine göre palladyum ihtiyacı ise Tablo 2.4'te verilmiştir.

Tablo 2.3. 1997-2005 yıllarında dünyadaki palladyum üretimi (kg) [22]

Yer	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Avusturya	400	800	816	812	828	810	820	830	840
Kanada	7545	8905	8939	9949	8972	12210	12808	18551	15000
Finlandiya	180	180	150	-	-	-	-	-	-
Japonya	1899	4151	5354	4712	4805	5618	5500	5300	5200
Rusya	70000	70000	67000	71000	96000	96000	97000	97000	97400
G.Afrika	55675	56608	58164	55818	62601	63758	70946	78455	84908
A.B.D.	8430	10600	9800	10300	12100	14800	14000	13700	13300

Tablo 2.4. 2004-2005 yıllarında palladyum ihtiyacı ( $10^3$  kg) [18]

Sektör	2004	2005
Otokatalizör	104,16	103,32
Kimya	8,68	8,96
Dişçilik	23,8	24,08
Elektronik	25,76	27,16
Kuyumculuk	25,76	40,04
Diğer	8,26	8,4
Toplam	196,42	211,96

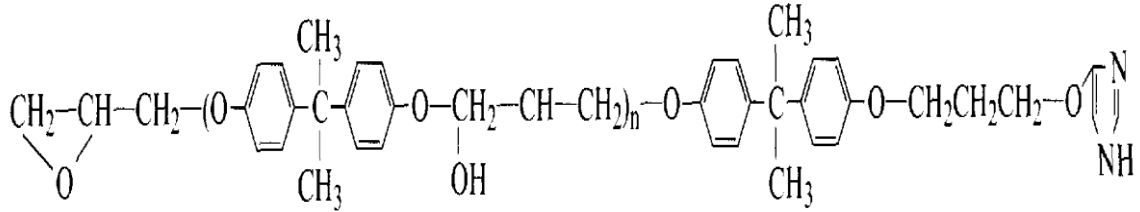
### **BÖLÜM 3. PALLADYUM ADSORPSİYONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR**

Soy metallerin ayrılması oldukça güçtür. Bu metallerin çoğu çeşitli oksidasyon basamakları oluştururlar. Bunun yanı sıra kolaylıkla çeşitli kompleksler oluştururlar. Platin grubu metalleri (PGM) de karışık ligandlar ile kompleks ve polinükleer kompleksler oluşturabilirler. Bu durum bu elementlerin ayrılmasını güçleştirmektedir. Bunun üzerine bir çok çalışma yapılmıştır. Son zamanlarda, şelat oluşturucu iyon değiştiricilerin kullanımıyla miligram ve eser miktardaki soy metal iyonlarının adsorpsiyon ve ayrılmasında çok iyi sonuçlar elde edilmiştir. Platin grubu metalleri için bu reçineler affinite ve yüksek seçicilik bakımından çeşitlendirilerek karakterize edilmektedir. En yaygın şelat oluşturucu fonksiyonel gruplar: tiyol, tiyoüre, izotiyoüre, tiyosemikarbazit, ditiyokarbamit, ditizon ve triizobütil fosfin sülfittir. Bu fonksiyonel grupları içeren birçok reçine sentezlenmiş ve palladyum iyonlarının sorpsiyonu ve geri kazanımında kullanılmıştır [23]. Palladyum ile ilgi yapılan çalışmalardan bazı örnekler aşağıda verilmiştir.

Chang ve diğerleri [24] tarafından yapılan çalışmada epoksi-imidazol kompleks oluşturucu reçine (Şekil 3.1) sentezlenerek  $Au^{3+}$ ,  $Pd^{2+}$  ve  $Ru^{3+}$  metal iyonlarının çözeltilerden ayrılması ve ön zenginleştirilmesinde uygulanabilirliği incelenmiştir. Asitlik, akış hızı, kapasite, girişim, desorpsiyon şartları gibi parametreler üzerinde çalışılmıştır. Metal iyonların %94,5-100 geri kazanımları için en uygun pH aralıkları  $Au^{3+}$  için pH 2-6,  $Ru^{3+}$  için pH 4-7 olarak tespit edilmiştir. Çalışmalar pH 4'te gerçekleştirilmiştir. Metal iyonlarının zenginleştirilmesinde akış hızı etkisi incelenmiş ve optimum akış hızı 2 mL/dk olarak belirlenmiştir. Geri kazanım 16 mL 6 M HCl + 0,2 g tiyoüre çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon akış hızı 1,5 mL/dk olarak seçilmiştir. Reçinenin iyon değişim kapasiteleri  $Au^{3+}$  için 81,6 mg/g,  $Ru^{3+}$  için 64,7 mg/g,  $Pd^{2+}$  için 97,4 mg/g'dır. Diğer metal iyonların ( $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $In^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ) girişimleri incelenmiş ve kaydedilebilir bir değer elde

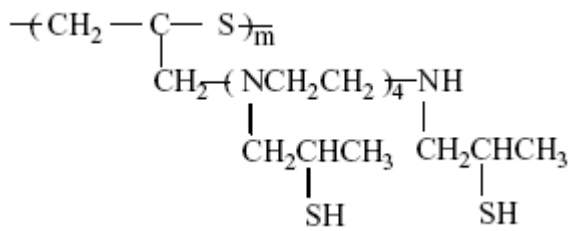


edilmemiştir. Reçine yedi kez adsorpsiyon-geri kazanım çalışmasına tabi tutulmuş ve adsorpsiyon verimliliğinin hala  $>93\%$  olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.1. Epoksi-imidazol kompleks oluşturuvcu reçine [24]

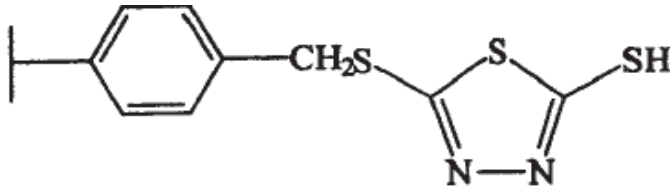
Wu ve diğerleri [25] tarafından yapılan çalışmada aminoizopropilmerkaptan (YPA<sub>4</sub>) fonksiyonel grulu (Şekil 3.2) politiyoeter reçinesi ile değerli metal iyonlarının çamur, atık su ve jeolojik örneklerden ayrılması ve ön deriştirilmesinde uygulanabilirliği test edilmiştir. Örnek hacmi, reçine miktarı gibi parametreler incelenmiştir. Au<sup>3+</sup> için 67,2 mg/g, Pd<sup>2+</sup> için 64,8 mg/g, Pt<sup>4+</sup> için 27,6 mg/g iyon değişim kapasiteleri elde edilmiştir. Örnek hacmi azaldıkça metal iyonların % geri kazanımları artmıştır. Bu sonuç küçük örnek hacimlerinde de bu reçine ile çalışılabileceğini göstermiştir.



Şekil 3.2. YPA<sub>4</sub>'ün yapısı [25]

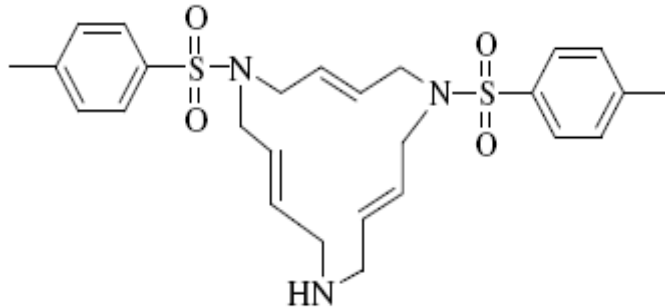
Qu ve diğerleri [26] tarafından yapılan çalışmada kükürt ve azot atomları içerikli 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiyodiazol destekli polistiren şelat reçinesi (PS-BMT) (Şekil 3.3) sentezlenmiştir. PS-BMT'nin yapısı FTIR, elementel analiz ve x-ışını ile karakterize edilmiştir. Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>4+</sup> ve Au<sup>3+</sup> metal iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. PS-BMT'nin adsorpsiyon kapasiteleri Pd<sup>2+</sup> için 0,190 mmol/g ve Pt<sup>4+</sup> için 0,033 mmol/g şeklinde bulunmuştur. Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>4+</sup> iyonlarının adsorpsiyon denge süreleri 40-60 dk'dır. Ancak Au<sup>3+</sup> iyonunun adsorpsiyonu çalışma boyunca artmıştır

ve 36 gün sonra adsorpsiyon kapasitesi 5,8 mmol/g'dır. Adsorpsiyona HCl asidinin etkisi incelenmiş ve 0,01-4 M HCl konsantrasyon aralığında reçinenin etkin adsorpsiyon yaptığı gözlemlenmiştir.  $Au^{3+}$  iyonlarının reçine üzerinde S ve N atomları ile koordinasyon yaptığı ve  $Au^{3+}$  iyonlarının  $Au^0$ 'a indirgendiği düşünülmüştür.  $Pd^{2+}$  ve  $Pt^{4+}$  iyonlarının ise sadece S atomu ile koordinasyon yaptığı, adsorpsiyon boyunca redoks reaksiyonu oluşturmadığı farz edilmiştir.



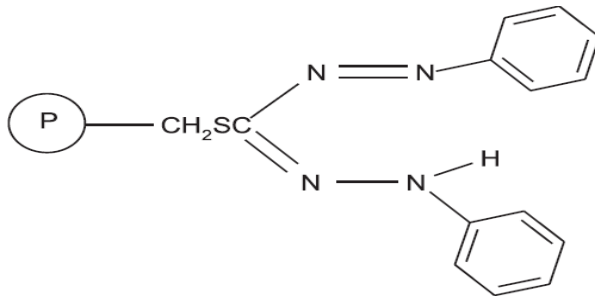
Şekil 3.3. PS-BMT şelat reçinesinin yapısı [26]

Garcia ve diğerleri [27] azomakrohalta ile stirenin kopolimerizasyonu ile azot içerikli koordinasyon oluşturan polimer (Şekil 3.4) sentezlemişlerdir. Reçine elementel analiz, IR , SEM ve x-ışını ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen polimer asidik çözeltiden  $Pd^{2+}$  ve  $Pt^{4+}$  iyonlarının sorpsiyonunda kullanılmıştır. Denge süresi incelenmiş ve denge süresi 67 saat bulunmuştur. Çalışma pH'sı 2 dir. Polimerin sorpsiyon kapasiteleri  $Pd^{2+}$  için 0,36 mmol/g,  $Pt^{4+}$  için 0,28 mmol/g'dır. Klorür konsantrasyonunun etkisi incelenmiş, yüksek klorür konsantrasyonlarında sorpsiyonun düştüğü gözlemlenmiştir. Polimerin diğer metal iyonları ( $Pt^{4+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) yanında  $Pd^{2+}$  % adsorpsiyon değeri 85 olarak bulunmuştur. Geri kazanım için 0,5 M tiyoüre + 1 M HCl çözeltisi seçilmiş ve  $Pd^{2+}$  iyonları için %100 geri kazanım sağlanmıştır.



Şekil 3.4. 15 üyeli triolefinik azomakrohalta yapısı [27]

Shah ve Devi [28] tarafından yapılan çalışmada poli(vinilpridin) klorometil ve ditizon arasındaki reaksiyon ile şelat reçine (Şekil 3.5) sentezlenmiştir.  $Pd^{2+}$  ve  $Pt^{4+}$  iyonlarının prekonsantrasyonu üzerine kesikli metotla ve kolon ile çalışılmıştır. Optimum pH 5 seçilmiştir ve pH=1-7 arasında çalışma yapılabileceği gözlemlenmiştir. Palladyumun geri kazanımı optimum olarak 0,1 M HCl + %1 tiyoüre ile sağlanmıştır.  $Pd^{2+}$  iyonlarının değişim kapasitesi 100 mg/g,  $Pt^{4+}$  iyonlarının değişim kapasitesi 250 mg/g bulunmuştur. %100 iyon değişimi için temas süresi 12 saattir. 303-313-323 K sıcaklıklarda iyon değişim kapasitesi incelenmiş ve sıcaklıkla arttığı gözlemlenmiştir. 1 cm<sup>3</sup>/dk akış hızı ile kolonda karışık metallerin ( $Au^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) ayrılması incelenmiş, palladyumun diğer metal iyonları yanında seçimli olarak ayrılabilirdiği gözlemlenmiştir. Statik koşullarda reçine yirmi kez kullanılmış ve sorpsiyon veriminde azalma görülmemiştir.

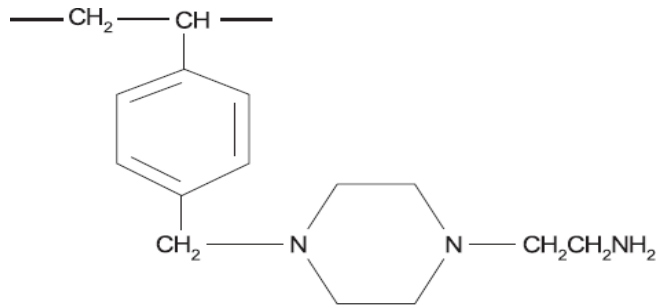


Şekil 3.5. Ditizon reçinesi [28]

Iglesias ve diğerleri [29] tarafından yapılan çalışmada Duolite GT-73 reçinesi kullanılarak  $Pd^{2+}$  ve  $Au^{3+}$  iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. Klorürlü ortamda reçinenin adsorpsiyon kapasiteleri  $Pd^{2+}$  için (0,262±0,015 mmol/g reçine),  $Au^{3+}$  için (0,58±0,03 mmol/g reçine) değerlerinde bulunmuştur. Adsorpsiyon denge süreleri incelenmiş,  $Pd^{2+}$  iyonları için bu süre 10 saat,  $Au^{3+}$  iyonları için 24 saat olarak tespit edilmiştir. 1 M  $HNO_3$  ortamında palladyum iyonlarının adsorpsiyonu 0,35 mmol/g reçine olarak bulunmuştur. Palladyum ve altın iyonlarının  $Ni^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  çözeltilerinden ayrılması incelenmiş,  $Ni^{2+}$  iyonlarının çok düşük miktarda alıkonduğu gözlemlenmiştir. 0,5-2 pH değerleri arasında  $Pd^{2+}$ ,  $Au^{3+}$  ve  $Cu^{2+}$  için yapılan ayırma çalışmalarında  $Pd^{2+}$  ve  $Au^{3+}$  iyonlarının adsorpsiyon değerlerinde değişme gözlenmezken  $Cu^{2+}$  iyonlarının düşük pH değerlerinde sulu çözeltide kaldığı gözlemlenmiştir. Geri kazanım için çeşitli çözeltiler denenmiş  $Pd^{2+}$  ve  $Au^{3+}$  iyonları

için en uygun geri kazanım çözeltisi 0,8 M tiyoüre + 3 M HCl seçilmiştir. Pd<sup>2+</sup> iyonları için %60, Au<sup>3+</sup> iyonları için %80 geri kazanım sağlanmıştır. Cu<sup>2+</sup> iyonları ise 3,2 M HCl ait çözeltisi ile %94 verimle seçimli olarak geri kazanılabilmektedir.

Young ve diğerleri [30] piperazin grup (AEPZR) ile yeni bir polistiren reçine sentezlemişler ve platin grubu metal iyonları ile altın iyonlarının zenginleştirilmesinde ve geri kazanımında kullanmışlardır. AEPZR reçinesinin (Şekil 3.6) fonksiyonel grup kapasitesi 2,78 mmol FG/g reçine olarak karakterize edilmiştir. Reçinenin yapısı FT-IR ve elementel analiz ile belirlenmiştir. AEPZR reçinesinin sorpsiyon kapasitesi Au<sup>3+</sup> iyonları için 5,38, Pd<sup>2+</sup> iyonları için 3,67, Ru<sup>3+</sup> iyonları için 3,46, Os<sup>4+</sup> iyonları için 3,10, Pt<sup>4+</sup> iyonları için 2,46, Ir<sup>4+</sup> iyonları için 2,24 mmol iyon/g reçine şeklinde tespit edilmiştir. Reçine üzerine adsorplanan metal iyonları 0,1 M HCl + %2 tiyoüre içeren çözelti ile kantitatif olarak geri kazanılmıştır.

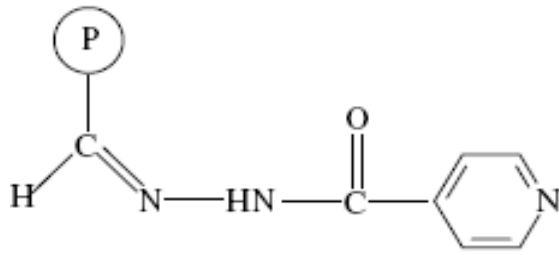


Şekil 3.6. AEPZR reçinesi [30]

Chwastowska ve diğerleri [31] tarafından yapılan çalışmada, Diaian HP-2MG'nin (polimetakrilik ester) ditizon ile modifikasyonu sonucu reçine sentezlenmiş, çevresel örneklerden palladyum ve platinin ayrılmasında kullanılmıştır. Çevresel örnekler öncelikle yıkanmış daha sonra kral suyu kullanılarak bozundurulmuş ve ditizon sorbenti üzerinde soy metaller ayrılmıştır. Palladyum ve platin iyonlarının desorpsiyonu için tiyoüre ve nitrik asidin kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir. Reçinenin palladyum ve platin adsorplama kapasitesi 0,16 mmol/g bulunmuştur.

Ge ve diğerleri [32] tarafından yapılan çalışmada, fonksiyonel grup olarak izonikotinic asit hidrazin (P-NHZ) içerikli şelat bir reçine (Şekil 3.7) sentezlenmiştir. Reçinenin karakterizasyonu IR spektrumu ve elementel analiz ile gerçekleştirilmiştir.

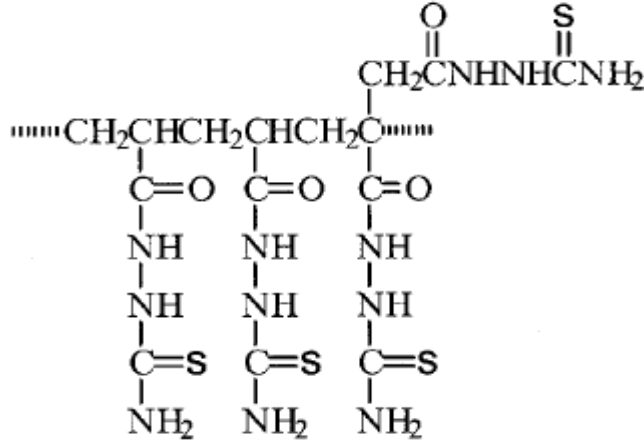
Palladyum ve platin metal iyonlarının prekonsantrasyon ve ayrılmasında reçinenin potansiyeli incelenmiştir. Öncelikle örnek hazırlanmış daha sonra kolonda çalışmalar gerçekleştirilmiştir.  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{4+}$  iyonlarının farklı konsantrasyondaki asitlerde sorpsiyonları incelenmiş ve en uygun adsorpsiyonun 0,1-1,0 mol/L HCl asit konsantrasyonunda olduğu tespit edilmiştir. Kolonda farklı akış hızlarındaki (1,0, 2,0, 5,0 mL/dk) geri kazanımlar incelenmiş ve palladyumun geri kazanımında önemli bir farklılık gözlemlenmemiştir. %0,5 tiyoüre + 0,1 mol/L HCl ve %1 tiyoüre + 0,1 mol/L HCl geri kazanım çözeltisi olarak denenmiş ve %0,5 tiyoüre içeren çözelti ile 50 ml'lik eluat hacminde kantitatif geri kazanım sağlanmıştır. Diğer metal iyonları ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Si$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) yanında reçinenin  $Pd^{2+}$  ve  $Pt^{4+}$  iyonlarına olan seçiciliği incelenmiş ve  $Pd^{2+}$  iyonlarının kolonda seçimli olarak alıkonduğu gözlemlenmiştir.  $Pd^{2+}$  iyonları için %97,3,  $Pt^{4+}$  iyonları için %86,2 geri kazanım sağlanmıştır.



Şekil 3.7. P-NHZ reçinesi [32]

Gong ve Wang [33] nitrilon (akrilonitril bazlı sentetik polimer) ve aminotiyüreden bir şelat reçinesi (Şekil 3.8) sentezlemişlerdir. Bu polimer  $Au^{3+}$ ,  $Pt^{4+}$ ,  $Pd^{4+}$  ve  $Ir^{4+}$  iyonlarının sulu örneklerden ayrılması ve ön zenginleştirilmesinde kullanılmıştır. Bu iyonların reçine tarafından sorpsiyonu, asitlik, kapasite, diğer iyonların girişimleri gibi parametreler üzerine çalışılmıştır. Adsorpsiyona HCl konsantrasyonunun etkisi incelenmiş, palladyum için en uygun konsantrasyonun  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  M olduğu gözlemlenmiş ve bu aralıkta %95 geri kazanımla kantitatif olarak zenginleştirilebilir olduğu tespit edilmiştir.  $10^{-2}$  M da tüm elementlerin geri kazanımı %97'den fazladır, dolayısıyla çalışmalar pH 2 de gerçekleştirilmiştir. Akış hızı etkisi incelenmiş, iyonların kantitatif zenginleştirilmesinde 20 mL/dk akış hızı seçilmiştir. Metal iyonları 15 mL 4 M HCl + %3  $CS(NH_2)_2$  çözeltisi ile 5 mL/dk akış hızıyla >%97

geri kazanımla kantitatif olarak desorbe edilmiştir. Reçinenin adsorpsiyon kapasitesi  $\text{Au}^{3+}$  için 2,80 mmol/g,  $\text{Pt}^{4+}$  için 1,75 mmol/g,  $\text{Pd}^{4+}$  için 1,56 mmol/g ve  $\text{Ir}^{4+}$  için 1,15 mmol/g olarak tespit edilmiştir.  $\text{Os}^{4+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ru}^{4+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  gibi metal iyonlarının analitler ile girişim yapmadığı gözlemlenmiştir.

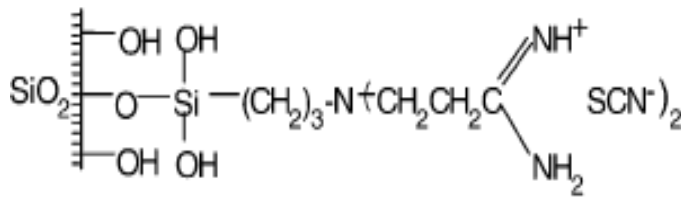


Şekil 3.8. Poliakrilaminotiyöüre şelat polimer [33]

Li ve diğerleri [34] hidrazin modifiye edilmiş poliakrilonitril içindeki nitril grubu ile etilendiamin arasındaki reaksiyon sonucu şelat oluşturu polimer sentezlemiştir.  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Ir}^{4+}$ ,  $\text{Os}^{4+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$  ve  $\text{Ru}^{4+}$  iyonlarının bağlanma kapasitesi, dağılım katsayısı, adsorpsiyon oranı ve  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$  iyonlarının kantitatif elüsyonu incelenmiştir. Bağlanma kapasitesi beç tekniği ile 0,1 M HCl asitli ortamda gerçekleştirilmiş ve palladyum için yüksek bağlanma kapasitesi elde edilmiştir. 1-5 mL/dk akış hızlarında çalışılmış, 5 mL/dk akış hızından düşük akış hızlarında çalışılabileceği tespit edilmiştir. Polimerin  $\text{Pd}^{2+}$  iyonu kolon adsorpsiyon kapasitesi 180,8 mg/g (1,70 mmol/g) dır. Geri kazanım çözeltisi için %5 tiyöüre yanında farklı HCl asit konsantrasyonu denenmiş ve 0,5-2 M HCl + %5 tiyöüre ile 3 mL/dk akış hızında %98 geri kazanım elde edilmiştir. Şelat fiber on kez üst üste aynı prosedüre göre kullanılmış, ekstraksiyon ve geri kazanımın >%96 olduğu sonucuna varılmıştır.

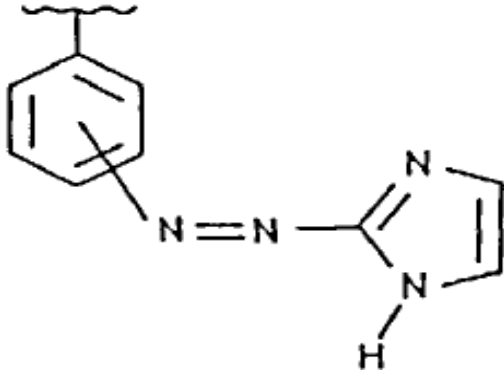
Zhang ve diğerleri [35] tarafından yapılan çalışmada, silikajelin amidotiyöüre ile modifiye edilmesiyle şelat reçine (ATuSG) (Şekil 3.9) sentezlenmiş ve mikrokolonda gümüş, altın, palladyumun ön zenginleştirilmesinde ve ayrılmasında kullanılmıştır. Örnek asitliği, geri kazanım, girişimler, örneğin ve geri kazanım akış hızı, örneğin

konsantrasyonu gibi parametreler optimize edilmiştir.  $\text{Ag}^+$   $\text{HNO}_3$  asitli ortamda,  $\text{Au}^{3+}$  ve  $\text{Pd}^{2+}$   $\text{HCl}$  asitli ortamda hazırlanmıştır. 0,1-6 M  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{HCl}$  asit aralığında absorbans değerlerinde önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir, bunun da kuvvetli asidik çözeltilerden soy metalleri adsorplayan şelat reçineler için bir avantaj olduğu düşünülmüştür çünkü genellikle soy metal içerikli örneklerin dekompozisyonunda kuvvetli asitlerin kullanılmaktadır. Geri kazanım için tiyoürenin farklı konsantrasyonları ve farklı asit konsantrasyonlarındaki çözeltileri denenmiş ve en uygun geri kazanım çözeltisinin %5 tiyoüre olduğuna karar verilmiştir. Reçinenin iyon değişim kapasitesi  $\text{Au}^{3+}$  iyonları için 0,277,  $\text{Pd}^{2+}$  iyonları için 0,141,  $\text{Ag}^+$  iyonları için 0,096 mmol/g'dır. Çeşitli metal iyonları arasında bu üç metal iyonunun sorpsiyonu incelenmiş ve diğer metal iyonlarının girişim yapmadığı gözlemlenmiştir. Sorpsiyona konsantrasyonun etkisi incelenmiş ve  $\text{Pd}^{2+}$  iyonu için 5,0 ng/mL gibi düşük konsantrasyonlarda kantitatif adsorpsiyon sağladığı tespit edilmiştir. Örneğin ve geri kazanım çözeltisinin akış hızları üzerinde çalışılmış, örnek için 4,5 mL/dk, geri kazanım için 2 mL/dk optimum akış hızları olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.9. ATuSG reçinesi [35]

Das ve diğerleri [36] tarafından yapılan çalışmada, imidazolazo fonksiyonel grup içerikli reçine (Şekil 3.10) ile  $\text{Pd}^{2+}$  ve  $\text{Ag}^+$  iyonlarının sentetik karışımlar, cevher, alaşımlardan ayırma ve ön zenginleştirilmesi incelenmiştir. Alkali ve toprak alkali metallerden  $\text{Cu}^{2+}$  hariç girişimler gözlemlenmemiştir.  $\text{Pd}^{2+}$  iyonu için optimum pH aralığı 5,5-6,5,  $\text{Ag}^+$  iyonu için optimum pH aralığı 4,0-5,0'dir. Bu pH aralıklarında  $\text{Pd}^{2+}$  iyon değişim kapasitesi 0,67 mmol/g,  $\text{Ag}^+$  iyon değişim kapasitesi 1,49 mmol/g olarak bulunmuştur.  $\text{Pd}^{2+}$  iyonlarının %50'sinin alıkonması için gerekli süre 50 dk'dır. Geri kazanım çözeltisi olarak pH'sı 3 olan tiyoüre çözeltisi kullanılmıştır. Platin grubu metalleri ile yapılan kolon çalışmasında girişim gözlemlenmemiş,  $\text{Pd}^{2+}$  iyonları %100 geri kazanılmıştır.



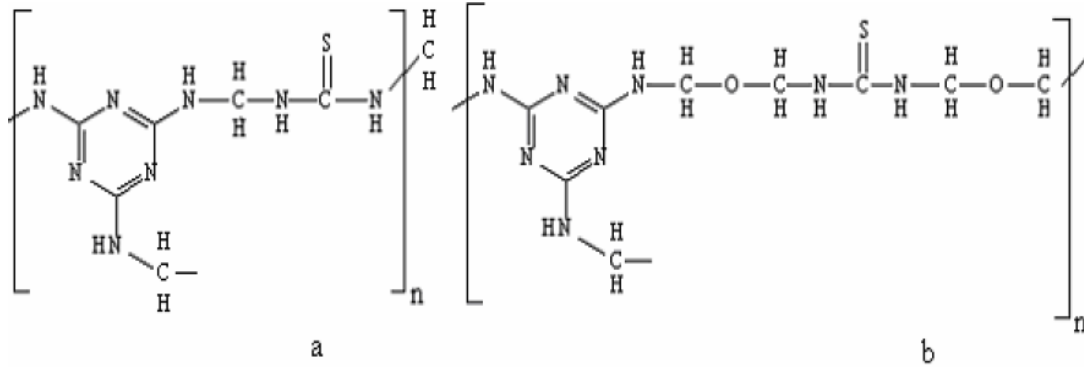
Şekil 3.10. İmidazolazo reçinesi [36]

Sanchez ve diğerleri [37] tarafından yapılan çalışmada triizobütil sülfidin stiren-divinilbenzen kopolimeri üzerine modifiye edilmesi ile beş farklı şelat oluşturu polimer sentezlenmiş ve metal adsorpsiyon proses mekanizmasında değerlendirilmiştir. Polimerin  $Pd^{2+}$  ve  $Au^{3+}$  iyonlarına olan seçiciliği incelenmiş, soy metaller ( $Pt^{4+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Ir^{3+}$ )'den ve temel metaller ( $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) yanında seçimli olduğu bulunmuştur. Polimer yapıları ve metal iyon kapasiteleri Tablo 3.1'deki gibidir. Adsorpsiyon üzerine HCl asit etkisi incelenmiş ve 1 M HCl konsantrasyonu üzerindeki değerlerde metal iyon adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü gözlemlenmiştir. Sıcaklığın 298 K'den 333 K'e yükselmesi her iki metal iyonu adsorpsiyonunu artırmıştır. Geri kazanım için çeşitli çözeltiler denenmiş,  $Pd^{2+}$  ve  $Au^{3+}$  iyonları için  $pH < 2$  ve 1 M'dan yüksek konsantrasyondaki tiyoüre ile %100 geri kazanım sağlanmıştır. Bunun yanı sıra sodyum nitrat, yüksek nitrat konsantrasyonunda  $pH 5$ 'te  $Pd^{2+}$  iyonları için %70 geri kazanım sağlanmıştır.

Birinci ve diğerleri [38] tarafından yapılan çalışmada, melamin, formaldehit ve tiyoüre arasındaki reaksiyon sonucu MFT (melamin-formaldehit-tiyoüre) reçinesi (Şekil 3.11) sentezlenmiştir. Bu şelat reçine  $Pd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$  metal iyonlarından ayrılması ve geri kazanımında kullanılmıştır. pH etkisi, kesikli metod ile metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi, geri kazanımı, ayırma faktörleri, kolon metodu ile kolon adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir. Optimum pH 4 olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi  $Pd^{2+}$  iyonları için 15,29 mg/g (0,144 mmol/g),  $Cu^{2+}$  iyonları için 1,612 mg/g (0,025 mmol/g) ve  $Zn^{2+}$  iyonları için 0,453 mg/g (0,007 mmol/g) bulunmuştur. Kolon kapasitesi  $Pd^{2+}$  iyonları için 1580  $\mu$ g/g (14,85  $\mu$ mol/g),  $Cu^{2+}$



iyonları için 250  $\mu\text{g/g}$  (3,93  $\mu\text{mol/g}$ ) ve  $\text{Zn}^{2+}$  iyonları için 25  $\mu\text{g/g}$  (0,38  $\mu\text{mol/g}$ ) olarak tespit edilmiştir. Geri kazanım çözeltisi olarak 0,5 M HCl + 0,5 M tiyöre kullanılmıştır. 1 mL/dk akış hızında çalışılmıştır. Yapılan çalışma MFT şelat reçinesi ile  $\text{Pd}^{2+}$  iyonlarının  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  iyonlarından ayrılabilceğini ve zenginleştirilebileceğini göstermiştir.

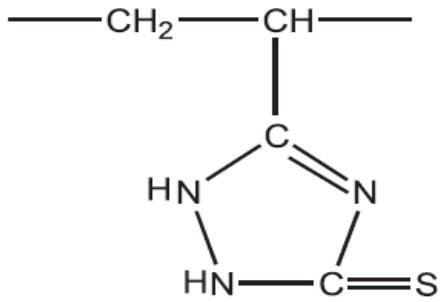


Şekil 3.11. Melamin-tiyöre-formaldehit (MFT) reçinesi [38]

Tablo 3.1. Farklı yapılarıdaki polimerlerin  $\text{Pd}^{2+}$  ve  $\text{Au}^{3+}$  iyonları adsorpsiyon kapasiteleri [37]

Reçine	Yapı	Kapasite (mmol/g)	
		Au(III)	Pd(II)
Polimer 1		0,40±0,02	0,11±0,02
Polimer 2		0,40±0,02	0,07±0,02
Polimer 3		2,82±0,02	0,51±0,02
Polimer 4		6,50±0,02	0,72±0,02
Polimer 5		0,50±0,02	0,17±0,02

Chen ve diğeri [39] poliakrilonitril-tiyosemikarbazit (PAN-TSC) (Şekil 3.12) reçinesi sentezlemişler ve  $Rh^{3+}$ ,  $Ru^{4+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Ir^{4+}$  iyonlarının sorpsiyonunda kullanmışlardır. Optimum şartlarda reçinenin fonksiyonel grup kapasitesi 4,39 mmol FG/g, %39,04 bulunmuştur. Reçinenin metal iyon değişim kapasitesinin,  $Rh^{3+}$  iyonları için 82,7,  $Ru^{4+}$  iyonları için 239,9,  $Pd^{2+}$  iyonları için 430,8,  $Ir^{4+}$  iyonları için 417 mg/g reçine olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 3.12. PAN-TSC reçinesi [39]

## BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOT

### 4.1. Tiyöüre-Formaldehit (TUF) Reçinesinin Sentezi

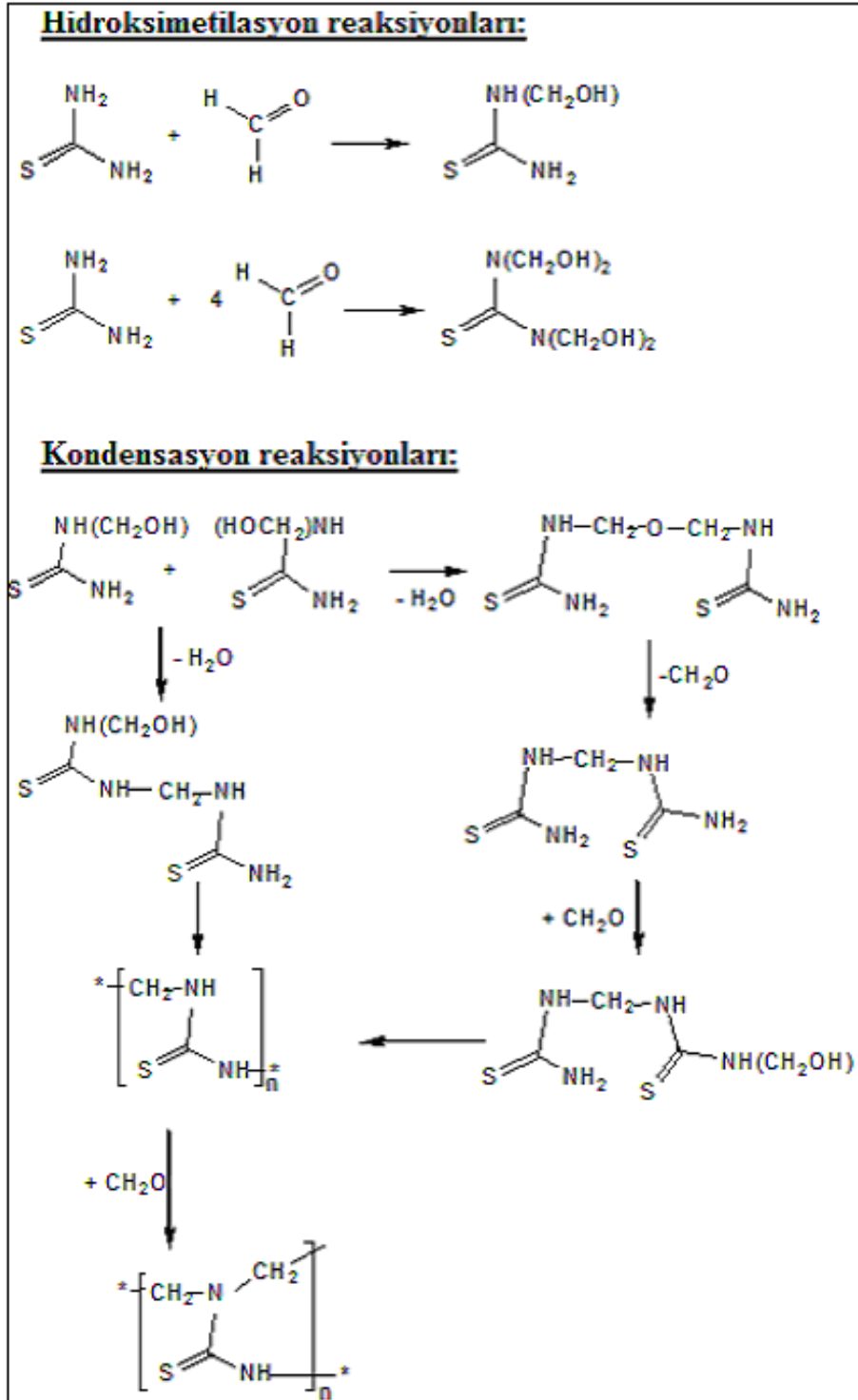
Deneysel çalışmalarda kullanılan tiyöüre-formaldehit (TUF) reçinesi, tiyöüre ve formaldehit çözeltisinden sentezlenerek hazırlanmıştır. Bu reçinenin sentezinde tiyöüre-formaldehit mol oranı 1:1 olarak düşünülmüştür. 1:1 oranında çapraz bağlanmanın az, düz zincir bağlanmanın daha fazla olması amaçlanmıştır. 38 gram tiyöüre (0,5 mol) (%98,5 lik, Fluka) ve 37,5 mL formaldehit çözeltisi (% 37'lik, =1,09 g/mL, Fluka) (0,5 mol formaldehit) alınarak reçine sentezlenmiştir.

TUF reçinesi Şekil 4.1'de verilen hidroksimetilasyon ve kondensasyon reaksiyonları ile sentezlenebilmektedir. Hidroksimetilasyon reaksiyonları bazik ortamda ve farklı mol oranlarında gerçekleşebilirken, kondensasyon reaksiyonları ve asidik çözeltielerde hızlı olarak meydana gelmektedir. Ayrıca kondensasyon reaksiyonları sonunda kurutma yapılarak H<sub>2</sub>O ve CH<sub>2</sub>O ayrılmasına göre de farklı kimyasal bileşime sahip TUF reçinesi elde edilebilmektedir [40-46].

Reçinenin sentezlenmesinde, 500 mL'lik bir behere belirtilen miktardaki tiyöüre ve formaldehit çözeltisi ilave edilmiş, 50 mL su ile çözüldükten sonra, 0,1 M NaOH çözeltisi ile pH=10'a ayarlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti 353 K'e ısıtılmıştır. pH sı 10 olan bu çözelti hidroksimetil moleküllerinin oluşması için yaklaşık 60 dakika karıştırılarak ısıtılmıştır. Daha sonra üzerine pH=2 oluncaya kadar yavaş yavaş ve karıştırılarak %10'luk HCl çözeltisi eklenmiştir. Yaklaşık 60 dakika 353 K sabit sıcaklıkta bekletilerek reçine sentezi tamamlanmıştır.

Kurutma işleminde ise reçine öncelikle 333 K sıcaklıktaki etüvde yaklaşık 15 saat tutulmuştur. Ardından beher içerisinden çıkarılarak öğütülmüştür. Öğütülen reçine önce 30 mL 0,1 M NaOH ve 30 mL 0,1 M HCl ile ardından da 50 mL destile su ile

yıkılmıştır. Daha sonra da vakumlu etüvde 353 K de yaklaşık 7 saat kurutulmuştur. Bu şekilde sentezlenen TUF reçinesi daha sonraki deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.



Şekil 4.1. TUF reçinesinin sentez reaksiyonları

## 4.2. TUF Reçinesinin Karakterizasyonu

### 4.2.1. Elementel analiz

TUF reçinesinde C, H, N ve S elementel analizi Tübitak Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı'nda LECO CHNS 932 cihazıyla deneysel olarak yaptırılmış ve reçinedeki O bileşimi farktan hesaplanmıştır.

### 4.2.2. FTIR analizi

TUF reçinesinin FTIR analizi IRPrestige-21 FTIR-8400S model Shimadzu FTIR spektrometresi ile 4000 - 500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında spektrumu alınarak yapılmıştır. Ayrıca palladyum adsorplanmış TUF reçinesinin de FTIR spektrumu alınarak karşılaştırma yapılmıştır.

### 4.2.3. SEM-EDS analizi

Sentezlenmiş olan TUF reçinesinin ve palladyum adsorplanmış TUF reçinesinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ve enerji dağılım x-ışını spektrokopisi (EDS) yüzey analizi Jeol Marka JSM 6060 LV model SEM mikroskobu ile alınmıştır. Palladyum adsorplanmış TUF reçinesi için pH sı 4'e ayarlanmış 100 mL 500 mg/L  $\text{Pd}^{2+}$  iyon çözeltisi 1 g TUF reçinesi ile kesikli metot yöntemi kullanılarak adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuş, adsorpsiyon işleminden sonra süzülerek saf su ile yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur.

## 4.3. Kesikli Metot ile Adsorpsiyon Çalışmaları

### 4.3.1. Başlangıç pH etkisi

TUF reçinesinin, başlangıç pH etkisini belirlemek amacıyla  $\text{Pd}^{2+}$  iyonlarının farklı pH ve asit konsantrasyonu değerlerindeki çözeltileri hazırlanarak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

50 mg/L Pd<sup>2+</sup> iyonları ihtiva eden 100'er mL'lik çözeltilerin pH aralığı 1-6 ve HCl konsantrasyonu 1 M, 3 M olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu çözeltiler ayrı ayrı erlenlere konulmuş ve her birinin içerisine 0,2 g TUF reçinesi ilave edilmiştir. Erlenler manyetik karıştırıcıda 15-20 dakika kadar karıştırılmış ve 0, 15, 30, 60 ve 90 dakika sürelerde numuneler alınmıştır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında çözeltideki Pd<sup>2+</sup> iyonları konsantrasyonu atomik adsorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) ile analiz edilmiştir. Çözeltideki Pd<sup>2+</sup> iyonları konsantrasyonlarından, reçine üzerine adsorplanmış olan Pd<sup>2+</sup> iyonları miktarı hesaplanmıştır. Pd<sup>2+</sup> iyon çözeltilerinin pH'sı HCl ve NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır.

#### 4.3.2. TUF reçinesinin palladyum adsorpsiyon kapasitesi

TUF reçinesinin, Pd<sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla Pd<sup>2+</sup> iyonlarının farklı konsantrasyondaki çözeltileri hazırlanarak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

pH değerleri 4 olacak şekilde 30, 50, 70, 90 mg/L konsantrasyonlarında 100'er mL'lik Pd<sup>2+</sup> iyon çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltiler erlenlere aktarılarak her bir çözeltinin içine 0,1 g reçine eklenmiştir. Erlenlerdeki karışım manyetik karıştırıcıda karıştırılırken 0, 15, 60, 90, 120, 150, 180 dakika sürelerde numuneler alınmıştır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında Pd<sup>2+</sup> iyonları konsantrasyonları FAAS ile analiz edilmiştir. Çözeltideki Pd<sup>2+</sup> iyonları konsantrasyonlarından, reçine üzerine adsorplanmış olan Pd<sup>2+</sup> iyonları miktarı hesaplanmıştır. Reçinenin Pd<sup>2+</sup> adsorpsiyonundan elde edilen veriler Langmiur (Denklem 4.1) ve Freundlich (Denklem 4.2) izotermine uygulanmıştır. Langmuir İzotermine göre TUF reçinesinin adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_{\max}} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (4.1)$$

Burada;

$q_e$ : Denge durumunda birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorbent)

$C_e$ : Denge durumunda adsorplanmadan çözeltide kalan çözünen derişimi (mg/L)

$b$ : Adsorpsiyon net entalpisiyle ilgili bir sabit.

$Q_{max}$ : Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan madde miktarıdır (mg/g).

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.2)$$

Denklemden ise;

$q_e$ : Denge durumunda birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorbent)

$C_e$ : Adsorplayıcı ile dengede bulunan çözeltinin konsantrasyonu (mg/L),

$k_F$ : Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan bileşene bağlı, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti (adsorplayıcının adsorplama yeteneği),

$n$ : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir (adsorplananın adsorplama eğilimi).

#### 4.3.3. Sıcaklık etkisi

TUF reçinesinin  $Pd^{2+}$  iyon adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek için 293, 333 ve 343 K sıcaklıklarında adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

Her bir sıcaklık çalışması için pH değeri 4 olan 50 mg/L'lik 100 mL  $Pd^{2+}$  iyonu çözeltisi hazırlanmıştır. Her bir çözelti ayrı bir behere konmuş ve ısıtıcı üzerine yerleştirilmiştir. Düzenli bir şekilde ısıtma işlemini gerçekleştirmek için sıcaklık kontrollü ısıtıcılı manyetik karıştırıcı (IKA) kullanılmıştır. Beher içine 0,1 g TUF reçinesi ilave edilmiş ve 0, 15, 60, 90 ve 120 dakika sürelerde numuneler alınmıştır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında çözelti fazındaki  $Pd^{2+}$  iyonları konsantrasyonları FAAS ile analiz edilmiştir.

#### 4.4. Kolon Çalışmaları

Kolon çalışmalarında 0,8 cm iç çapa ve 10 cm yüksekliğe sahip kromotografi kolonu kullanılmıştır. Kolona öncelikle bir miktar cam yünü konulmuş ve üzerine 0,5 g tiyoüre-formaldehit reçinesi doldurulmuştur. Kolon 0,1 M HCl çözeltisi ile şartlandırılmıştır. Kolon çalışmalarında önce adsorpsiyon, daha sonra da 0,5 M tiyoüre + 0,5 M HCl çözeltisi ile geri kazanım çalışması yapılmıştır. Kolon çalışmalarında düzenli bir akış sağlanması amacıyla Masterflex Cole-Palmer marka bir peristaltik pompa kullanılmıştır.

##### 4.4.1. Palladyum adsorpsiyonu

Kolon adsorpsiyon çalışmalarında 0,5 g TUF reçinesi kolona doldurulmuş ve hazırlanan bu kolondan pH:4 olan 150 mg/L Pd<sup>2+</sup> çözeltisi 0,5 mL/dk akış hızında geçirilmiştir. Kolonun altından her 10 mL'lik geri kazanım çözeltisi ayrı ayrı kaplara konularak 150 mL'ye kadar olan hacim alınmış ve elde edilen çözeltilerde Pd<sup>2+</sup> iyonlarının konsantrasyonu FAAS ile tayin edilmiştir.

##### 4.4.2. Geri kazanım

Adsorpsiyon çalışması sonunda reçine üzerine adsorplanmış Pd<sup>2+</sup> iyonları 0,5 M tiyoüre + 0,5 M HCl çözeltisi ile geri kazanımları incelenmiştir. Her 10 mL'lik geri kazanım çözeltileri ayrı ayrı kaplarda toplanarak bu çözeltilerdeki Pd<sup>2+</sup> konsantrasyonları FAAS ile tayin edilmiştir.

##### 4.4.3. Palladyum iyonlarının seçimli adsorpsiyonu

Adsorpsiyon kolonu 0,5 g TUF reçinesi ile doldurularak hazırlanmıştır. Pd<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Co<sup>2+</sup> metal iyonlarının 150 şer mg/L konsantrasyonlarını içeren ve pH'sı 2'ye ayarlanmış 250 mL'lik bir çözelti hazırlanmıştır. Metal iyonları çözeltisinde Fe<sup>3+</sup> iyonlarının çökelti vermemesi için bu çalışmada pH:2'de çalışılmıştır. Önceki kolon çalışmalarına benzer şekilde yine 0,5 mL/dk akış hızında



çalışmalar yapılmıştır. Kolonun altından her 10 mL'lik çözelti ayrı ayrı alınarak bu çözeltilerde metal iyonlarının konsantrasyonları FAAS ile tayin edilmiştir.

#### 4.4.4. Kolondaki reçinenin kapasitesi

Yapılan çalışmalar sonunda TUF reçinesinin kolon kapasitesi mg/g olarak geri kazanım verilerinden hesaplanmıştır.

#### 4.4.5. Reçinenin tekrar kullanımı

TUF reçinesinin kararlılığını belirlemek amacıyla adsorpsiyon-geri kazanım işlemleri 4 kez tekrar edilmiştir. 150 mg/L konsantrasyonundaki Pd<sup>2+</sup> iyonları çözeltisinin pH değeri 4 ayarlanmıştır. 0,5 g TUF reçinesi kolona doldurulmuş, 0,1 M HCl ile şartlandırıldıktan sonra çözelti kolona tatbik edilmiştir. Peristaltik pompa vasıtasıyla 0,5 mL/dk akış hızı ile çalışılmış ve 10'ar mL'lik geri kazanım çözeltisi ayrı ayrı kaplara konularak palladyum konsantrasyonları her 10 mL'de bir AAS ile ölçülmüştür. 0,5 M tiyoüre + 0,5 M HCl çözeltisi ile geri kazanım yapılmıştır. Her geri kazanım sonunda reçine üzerinden saf su geçirilmiştir. Bu işlemler ard arda 4 kez tekrarlanmıştır. Elde edilen çözeltilerde Pd<sup>2+</sup> iyonlarının konsantrasyonu analiz edilmiştir.

#### 4.5. Metal İyonu Analizleri

Gerek kesikli metotla yapılan çalışmalar ve gerekse kolon adsorpsiyon ve geri kazanım çalışmalarının öncesinde ve sonrasında elde edilen çözeltilerde Pd<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Co<sup>2+</sup> iyonlarının konsantrasyonları Shimadzu-6701F marka atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) ile tayin edilmiştir. FAAS analizlerinde asetilen-hava gaz karışımı ve Pd<sup>2+</sup> için 244,8 nm, Fe<sup>3+</sup> için 248,3 nm, Cu<sup>2+</sup> için 324,8 nm, Ni<sup>2+</sup> için 232,0 nm ve Co<sup>2+</sup> için 240,7 nm dalga boylarında çalışan oyuk katot lambaları kullanılmıştır.

## BÖLÜM 5. DENEYSEL BULGULAR

### 5.1. TUF Reçinesinin Karakterizasyonu

#### 5.1.1. Elementel analiz

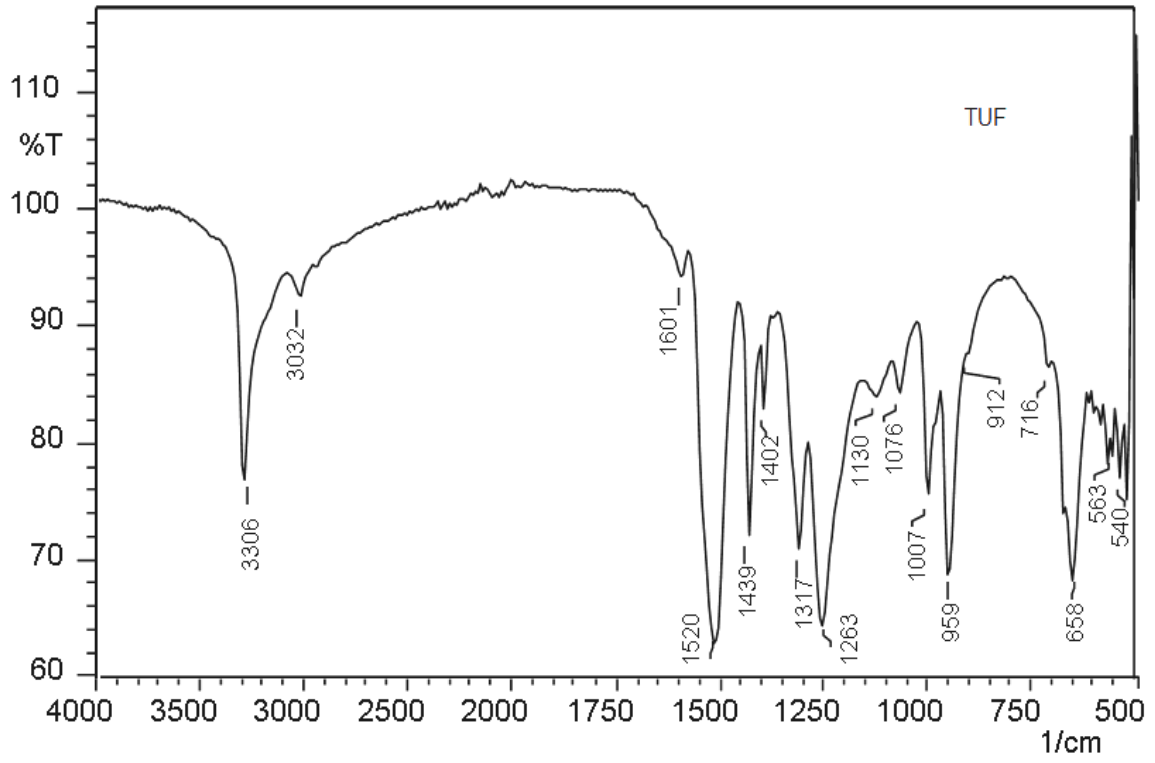
TUF reçinesinin yığılma yoğunluğu 0,55 g/mL olarak bulunmuştur. Yapılan elementel analiz sonucunda elde edilen veriler Tablo 5.1’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre %32,21 S ve %27,92 N ligand atomları bulunurken, yeteri kadar formaldehit veya su ayrılması sağlanamadığından %10,15 oksijen de farktan hesaplanmıştır.

Tablo 5.1. TUF reçinesinin elementel analizi

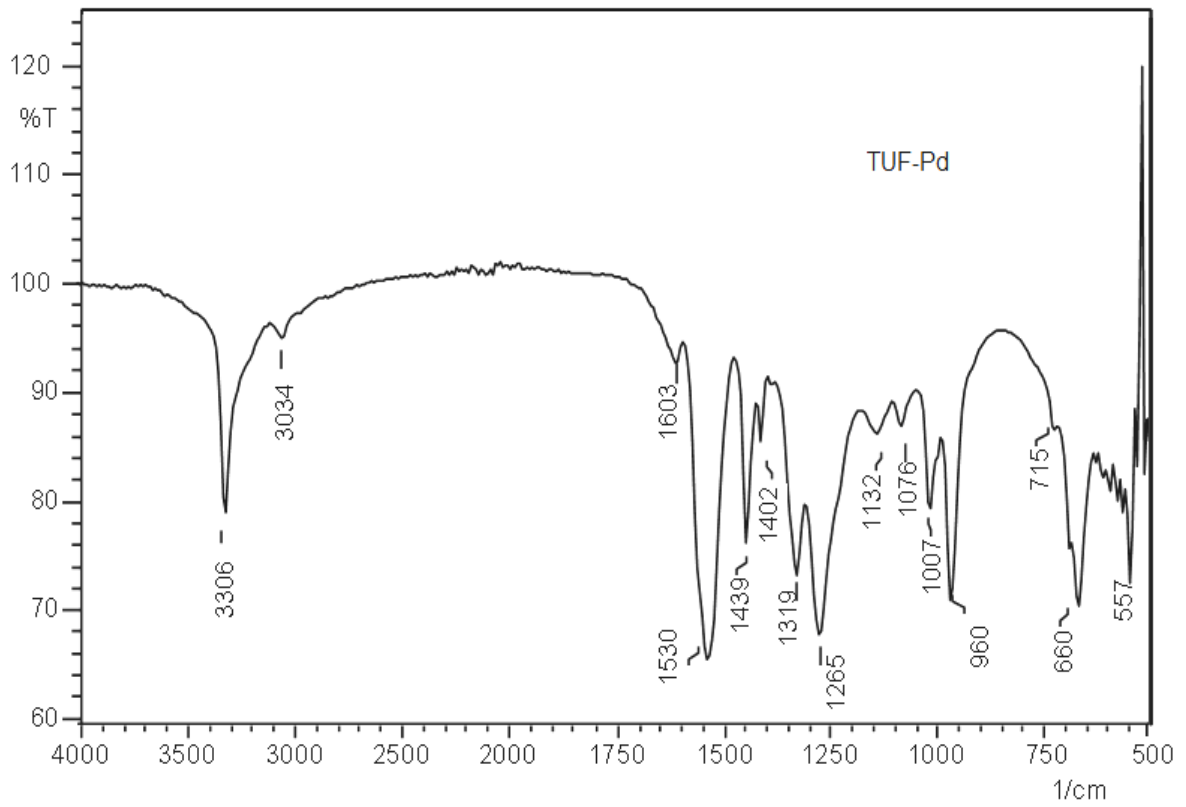
Bileşen	%(w/w)
C	25,32
N	27,92
H	4,41
S	32,21
O (Farktan hesaplandı)	10,15

#### 5.1.2. FTIR analizi

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere sentezlenen TUF reçinesinin karakterizasyonunu tespit etmek için TUF reçinesi ve Pd<sup>+2</sup> iyonları adsorplanmış TUF reçinesinin FTIR analizi yapılmıştır. TUF reçinesi ve Pd<sup>+2</sup> iyonları adsorplanmış TUF reçinesine ait spektrumlar sırasıyla Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de verilmiştir.



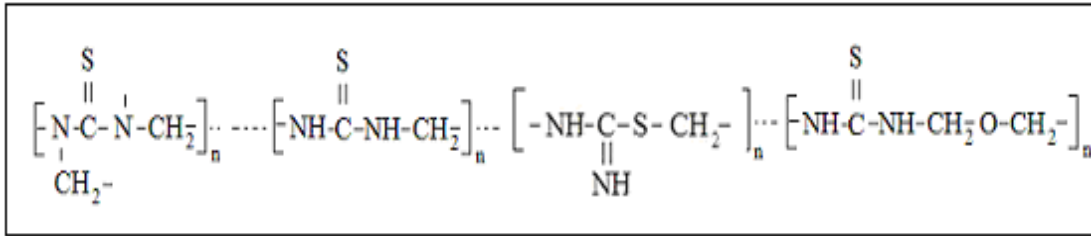
Şekil 5.1. TUF reçinesinin FTIR spektrumu



Şekil 5.2. Palladyum adsorplanmış TUF reçinesinin FTIR spektrumu

TUF reçinesi FTIR spektrumunda  $1603\text{ cm}^{-1}$  ve  $1132\text{ cm}^{-1}$  deki piklerin  $-(\text{C}=\text{S})-\text{N}$ - grubuna,  $3306\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin sekonder amin grubundaki  $>\text{N}-\text{H}$ 'a,  $1076\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin-  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ - yapısına ve  $3034\text{ cm}^{-1}$ 'de pikin de  $\text{C}-\text{H}$  bağına ait olduğu kaydedilmiştir.

Ni ve çalışma arkadaşları bir çalışmada TUF reçinesinin yapısında,  $954\text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{C}-\text{S}-$  (tiyoeter) ve  $1520\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{C}=\text{NH}$  yapılarının olduğunu belirtmişlerdir. Elde edilen elementel analiz ve FTIR spektrumu sonuçlarına göre TUF reçinesinin yapısı Şekil 5.3'teki yapı ile gösterilebilir [46].



Şekil 5.3. TUF reçinesinin önerilen yapısı [46, 47]

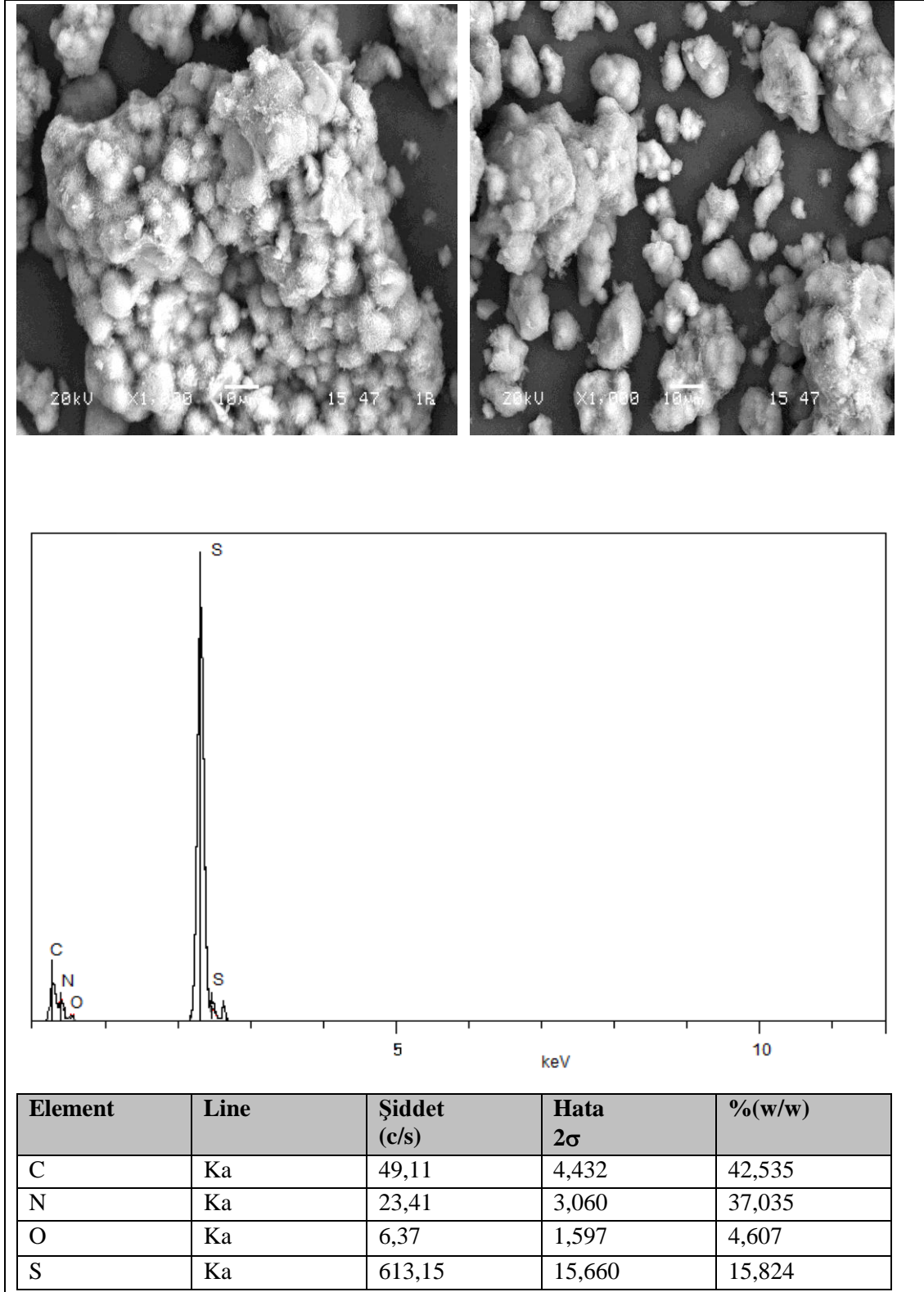
TUF reçinesi üzerine palladyum adsorplanmasından sonra  $1530\text{ cm}^{-1}$ 'de değişme kaydedilmiş ve  $563$  ve  $540\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler yerine daha şiddetli  $557\text{ cm}^{-1}$ 'de yeni pik meydana gelmiştir. Bu piklerdeki değişme  $\text{PdCl}_4^{2-}$  iyonunun adsorpsiyon esnasında TUF reçinesine koordinatif kovalent bağla bağlandığını ortaya koymaktadır. Diğer bir deyişle adsorpsiyon esnasında şelat etkileşiminin meydana geldiğini göstermektedir.

### 5.1.3. SEM/EDS analizi

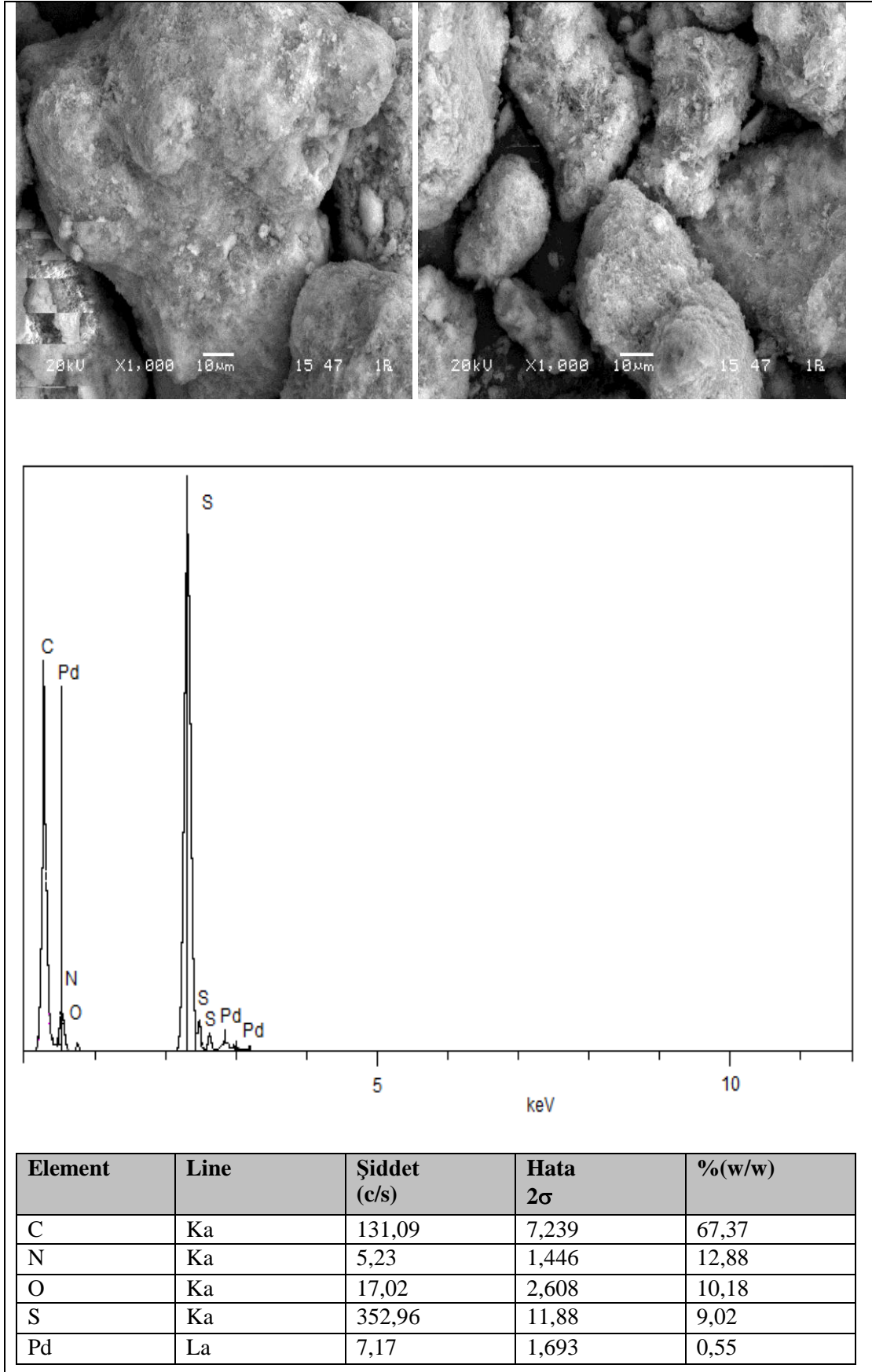
TUF reçinesi ve  $\text{Pd}^{2+}$  adsorplanmış TUF reçinesinin SEM/EDS analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.4 ve 5.5'te verilmiştir.

Palladyum adsorpsiyonu öncesinde ve sonrasında alınan reçinenin SEM görüntülerine göre adsorpsiyon sonrasında palladyumu adsorplayan reçine partiküllerinin bir araya gelerek büyük yumaklanmalar oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu durum adsorpsiyon sırasındaki  $\text{Pd}^{2+}$  iyonlarının farklı taneciklere bağlanması ile

yeni yumaklar oluşturduğunu göstermektedir. Yapılan EDS analizinde reçine yüzeyinde palladyumun adsorplandığı tespit edilmiştir.



Şekil 5.4. TUF reçinesinin SEM mikrografı ve EDS analizi



Şekil 5.5. Palladyum adsorplanmış TUF reçinesinin SEM mikrografları ve EDS analizi

## 5.2. Kesikli Metod ile Adsorpsiyon Çalışmaları

### 5.2.1. Başlangıç pH etkisi

TUF reçinesinin Pd<sup>2+</sup> iyon adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisini inceleyebilmek için farklı HCl konsantrasyonlarında ve pH değerlerinde çalışılmıştır. Belirli sürelerde alınan numuneler FAAS ile analiz edilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen verilerden q<sub>e</sub> (denklem 5.1) değerleri hesaplanmış, Tablo 5.2 ve Şekil 5.6'da gösterilmiştir.

$$q_e = \frac{(C_0 - C)}{m} \cdot V \quad (5.1)$$

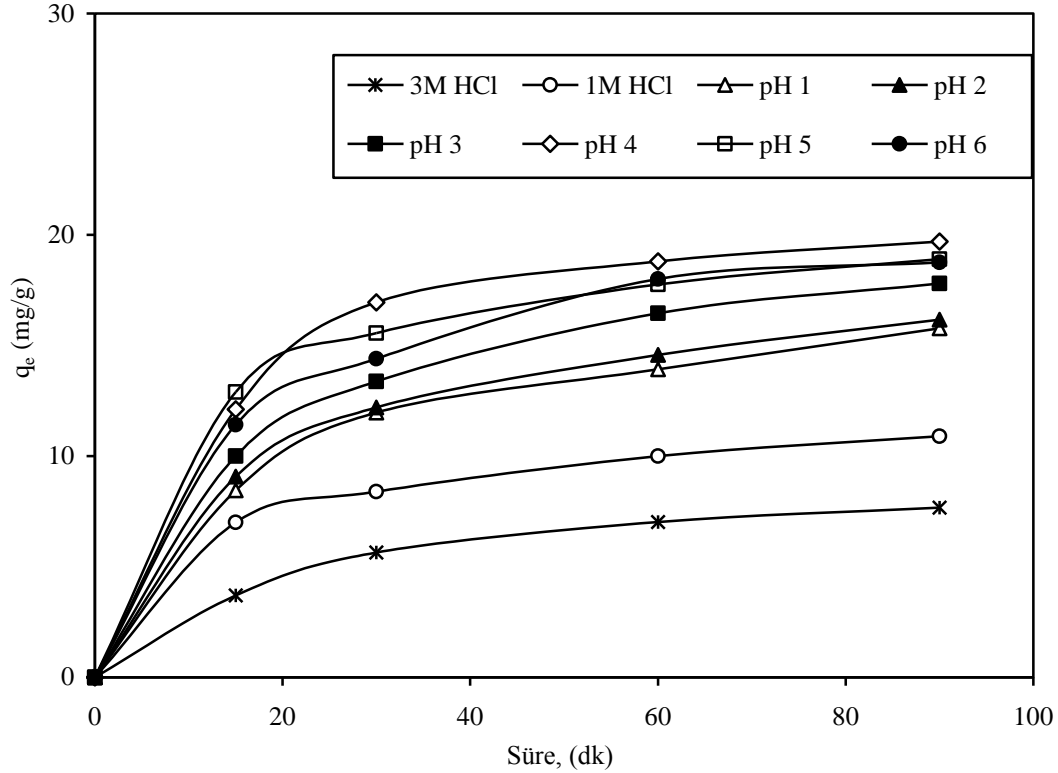
Tablo 5.2. Pd<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi (0,2 g reçine; 100 mL, 50 mg/L Pd<sup>2+</sup> çözeltisi; oda sıcaklığı)

Adsorplanan palladyum miktarı, q <sub>e</sub> (Pd <sup>2+</sup> mg/g reçine)					
	0 (dk)	15 (dk)	30 (dk)	60 (dk)	90 (dk)
3 M HCl	0	3,70	5,65	7,02	7,67
1 M HCl	0	7,52	8,02	10,00	10,90
pH 1	0	8,45	11,97	13,92	15,77
pH 2	0	9,07	12,20	14,57	16,17
pH 3	0	10,00	13,37	16,45	17,80
pH 4	0	12,12	16,95	18,55	19,40
pH 5	0	13,10	15,55	17,75	19,82
pH 6	0	11,42	13,72	18,00	18,75

Şekil 5.6'ya bakıldığında en yüksek palladyum adsorpsiyon değerinin pH 4'te olduğu görülmektedir. Bu yüzden en uygun çalışma pH'sı olarak pH 4 seçilmiştir. Ancak pH=1-6 arasındaki değerlerin birbirine yakın olması palladyumun beraberinde bulunabilecek diğer metal iyonları da göz önüne alındığında bu aralıkta da adsorpsiyon çalışmalarının yapılabileceğini göstermektedir.

Ayrıca Şekil 5.6 da, yüksek HCl konsantrasyonunun olduğu noktalarda reaksiyonun hızlı bir şekilde dengeye ulaştığı ancak adsorpsiyon değerinin düşük olduğu

görülmektedir. pH değerinin büyük olduğu noktalarda ise reaksiyon daha geç dengeye gelmekte ancak fazla adsorpsiyon meydana gelmektedir.



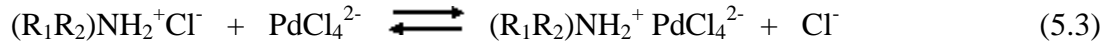
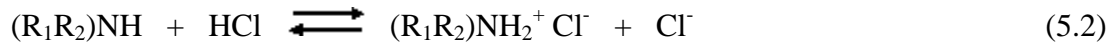
Şekil 5.6. Pd<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi (0,2 g reçine; 100 mL, 50 mg/L Pd<sup>2+</sup> çözeltisi; oda sıcaklığı)

Palladyumun TUF reçinesi üzerine adsorpsiyonunda, iyonik etkileşim ve şelat oluşum mekanizmaları etkili olabilmektedir. Asidik bölgelerde TUF reçinesi yapısındaki amin grupları protonlanarak (R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>)NH<sup>+</sup> yapısına dönüşmektedir. Bu grup çözeltideki PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> kompleksine bağlanarak iyonik etkileşimi meydana getirmektedir. Aynı zamanda Lewis bazı olan amin grupları PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> kompleksindeki Cl<sup>-</sup> ligandlarıyla yer değiştirerek palladyuma bağlanabilmektedir. Yine reçine bünyesindeki tiyokarbamat fonksiyonel grubundaki yumuşak Lewis bazı olan kükürt PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> kompleksindeki Cl<sup>-</sup> ligandlarıyla yer değiştirerek palladyuma bağlanıp şelat oluşumunu gerçekleştirmektedir.

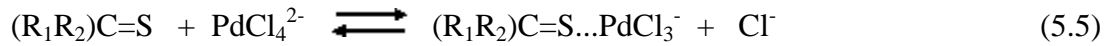
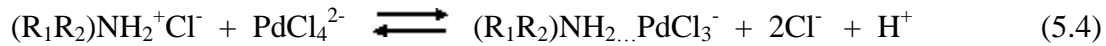
İyonik etkileşim (5.2 ve 5.3) denklemleri ile ve şelat oluşum mekanizmaları (5.4 ve 5.5) denklemleriyle gösterilmiştir.



İyonik etkileşim;



Şelat oluşumu;



Cruywagen ve Kriek [48] çözelti ortamında klorür konsantrasyonuna bağlı olarak palladyum türlerini hesaplamışlardır. Bu türlerden aqua-kloro palladyum komplekslerinin oluşum denge sabitleri ( $\log\beta$ ) olarak hesaplamışlardır. Bu sabitler Tablo 5.3'te verilmiştir.

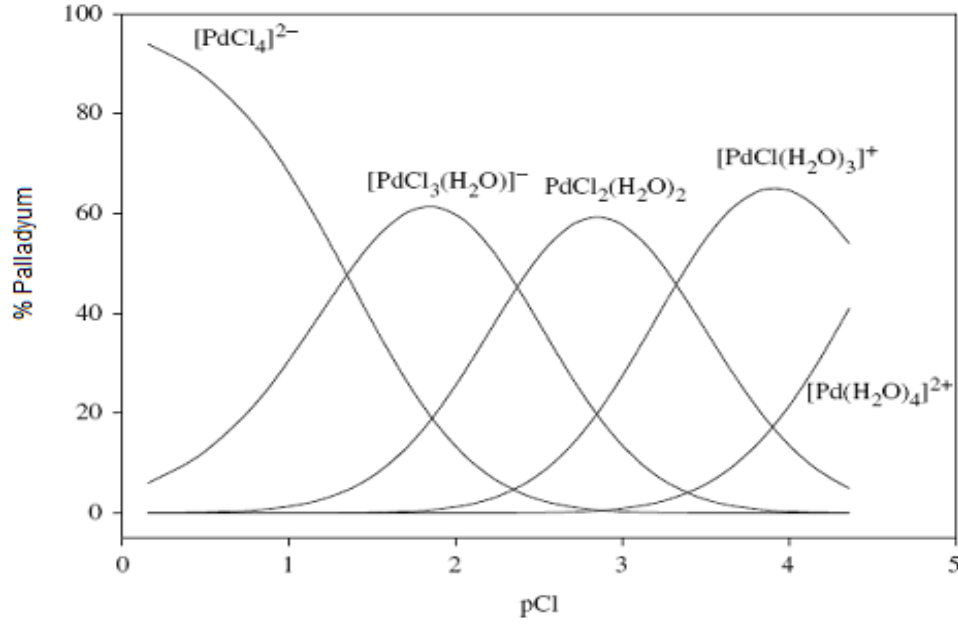
Tablo 5.3. Aqua-kloro palladyum komplekslerinin oluşum denge sabitleri [48]

Kompleks	$\log \beta_{n\pm\sigma}$	Kompleks	$\log \beta_{n\pm 3\sigma}$
$[PdCl(H_2O)_3]^+$	4,45±0,04	$[PdCl_3(OH)]^{2-}$	16,48±0,14
$[PdCl_2(H_2O)_2]$	7,74±0,03	$[PdCl_2(OH)_2]^{2-}$	20,63±0,38
$[PdCl_3(H_2O)]^-$	10,14±0,06	$[PdCl(OH)_3]^{2-}$	24,02±0,88
$[PdCl_4]^{2-}$	11,51±0,04	$[Pd(OH)_4]^{2-}$	26,23±0,09

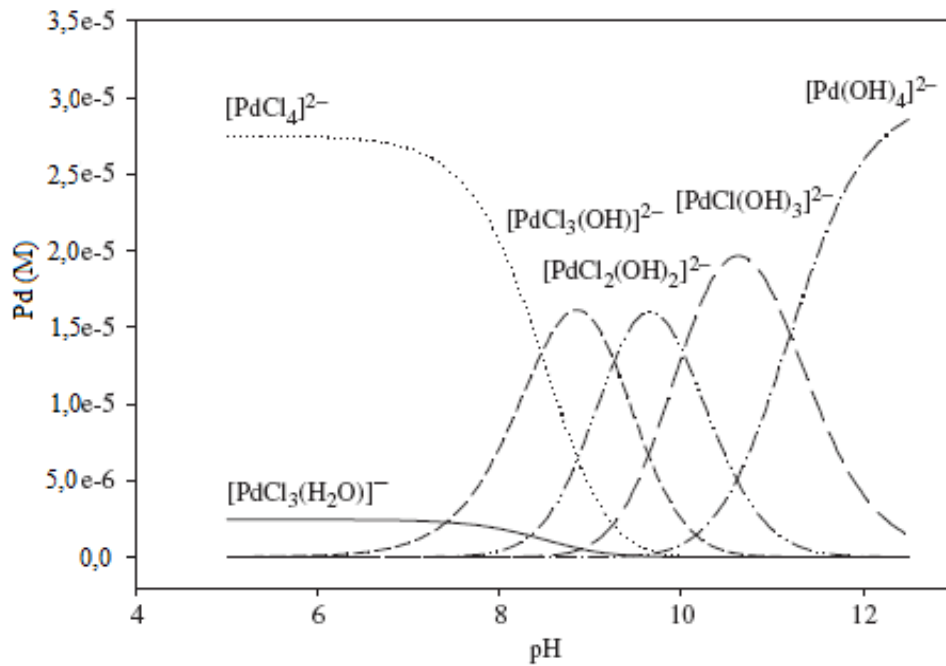
$Pd^{2+}$  iyonlarının farklı klorür komplekslerinin oluşmasında klorür iyonlarının konsantrasyonu önemli bir faktördür. Farklı kompleksler oluşmasında klorür iyon konsantrasyon etkisi Şekil 5.7'de verilmiştir.

$Pd^{2+}$  iyonları sulu ortamda klorür iyonları ile birlikte farklı pH değerlerinde farklı hidrokso-kloro kompleksleri oluşturmaktadır. Farklı komplekslerin oluşmasında pH

önemli olan diğer bir faktördür.  $\text{Pd}^{2+}$  iyonlarının oluşturduğu komplekslerin pH'ya göre dağılımı Şekil 5.8'de verilmiştir.



Şekil 5.7. Aqua-kloro palladyum komplekslerinin farklı klorür konsantrasyonlarındaki dağılımı ( $3,5 \times 10^{-5} \text{ M Pd(II)}$ ) [48]



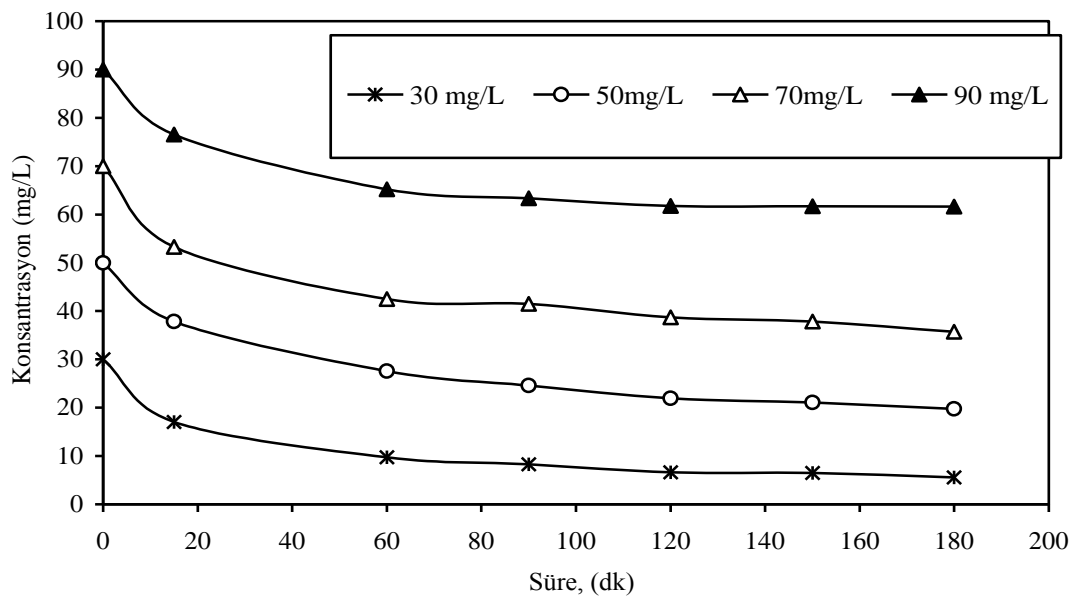
Şekil 5.8. Aqua-kloro/hidroksokloro palladyum komplekslerinin farklı pH'lardaki dağılımı ( $3,5 \times 10^{-5} \text{ M Pd(II)}$ ) [48]

### 5.2.2. TUF reçinesinin palladyum adsorpsiyon kapasitesi

TUF reçinesinin Pd<sup>2+</sup> adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için pH sı 4 olan 30, 50, 70, 90 mg/L'lık 100'er mL Pd<sup>2+</sup> iyon çözeltisi ve 0,1 g TUF reçinesi kullanılmıştır. Reçine ve çözeltiler karıştırıldıktan itibaren bir süre manyetik karıştırıcıda karıştırılıp 180 dakika boyunca belirli periyotlarda numuneler alınmıştır. Elde edilen analiz sonuçlarından farklı sürelerdeki denge konsantrasyonları Tablo 5.4 ve Şekil 5.9'da verilmiştir.

Tablo 5.4. Farklı sürelerdeki denge konsantrasyonları (0,1 g reçine; pH 4; 100 mL, Pd<sup>2+</sup> çözeltisi; oda sıcaklığı)

C <sub>0</sub> (mg/L)	Farklı sürelerdeki denge konsantrasyonları (mg/L)						
	0 (dk)	15 (dk)	60 (dk)	90 (dk)	120 (dk)	150 (dk)	180 (dk)
30	30	17,03	9,77	8,29	6,62	6,48	5,55
50	50	37,83	27,55	24,61	21,94	21,05	19,77
70	70	53,31	42,51	41,49	38,70	37,82	35,69
90	90	76,56	65,20	63,38	61,74	61,69	61,64

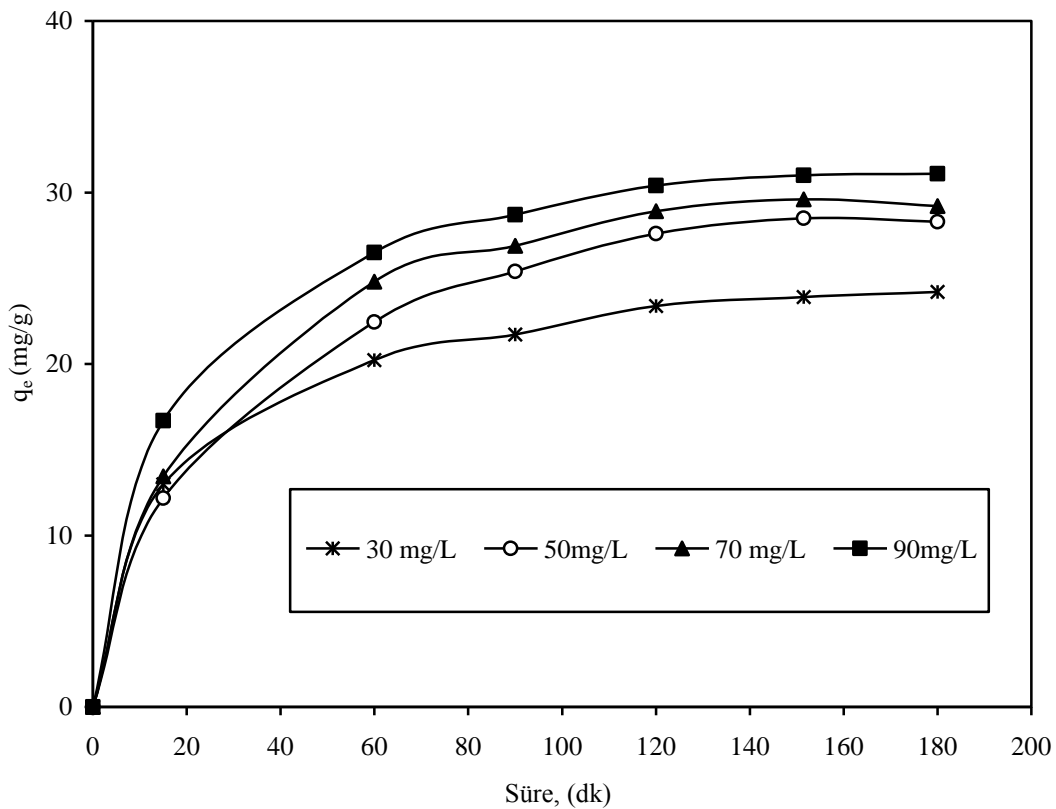


Şekil 5.9. Farklı sürelerdeki denge konsantrasyonları (0,1 g reçine; pH 4; 100 mL, Pd<sup>2+</sup> çözeltisi; oda sıcaklığı)

$\text{Pd}^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi incelenmiş elde edilen veriler Tablo 5.5 ve Şekil 5.10'da gösterilmiştir.

Tablo 5.5.  $\text{Pd}^{2+}$  adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi (0,1 g reçine; pH 4, 100 mL,  $\text{Pd}^{2+}$  çözeltisi; oda sıcaklığı)

$C_0$ (mg/L)	Adsorplanan $\text{Pd}^{2+}$ miktarı $q_e$ ( $\text{Pd}^{2+}$ mg/g reçine)						
	0 dk	15 dk	60 dk	90 dk	120 dk	150 dk	180 dk
30	0	12,97	20,23	21,71	23,38	23,90	24,20
50	0	12,17	22,45	25,39	27,60	28,50	28,30
70	0	13,44	24,80	26,90	28,90	29,60	29,20
90	0	16,69	26,50	28,70	30,40	31,00	31,10



Şekil 5.10.  $\text{Pd}^{2+}$  adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi (0,1 g reçine; pH 4; 100 mL,  $\text{Pd}^{2+}$  çözeltisi; oda sıcaklığı)

TUF reçinesinin  $\text{Pd}^{2+}$  iyonu adsorpsiyon kapasitesinin incelenmesinde Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmıştır.

Langmuir adsorpsiyon izotermi homojen yüzeyler üzerindeki adsorpsiyona uygulanmakta ve adsorbent üzerinde aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif yüzey bulunması ile adsorpsiyon enerjisinin sabit olması varsayımlarına dayanmaktadır. Langmuir izotermi, adsorpsiyonun tek tabaka olduğu hallerde geçerli olduğundan yüksek basınç veya derişimlerde adsorpsiyon değerinin bir maksimuma erişmesi beklenir [49]. Ayrıca bu izoterme göre adsorplanmış moleküller arasında hiçbir yan etkileşim yoktur [50].

Langmuir izotermi:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_{\max}} + \frac{C_e}{Q_{\max}}$$

Şeklinde olup,  $C_e$  'ye karşı  $C_e/q_e$  değerleri veya  $1/q_e$  'ye karşılık  $1/C_e$  değerleri grafiğe geçirilerek bu grafik yardımıyla  $Q_{\max}$  ve  $b$  sabitleri hesaplanabilmektedir [49].

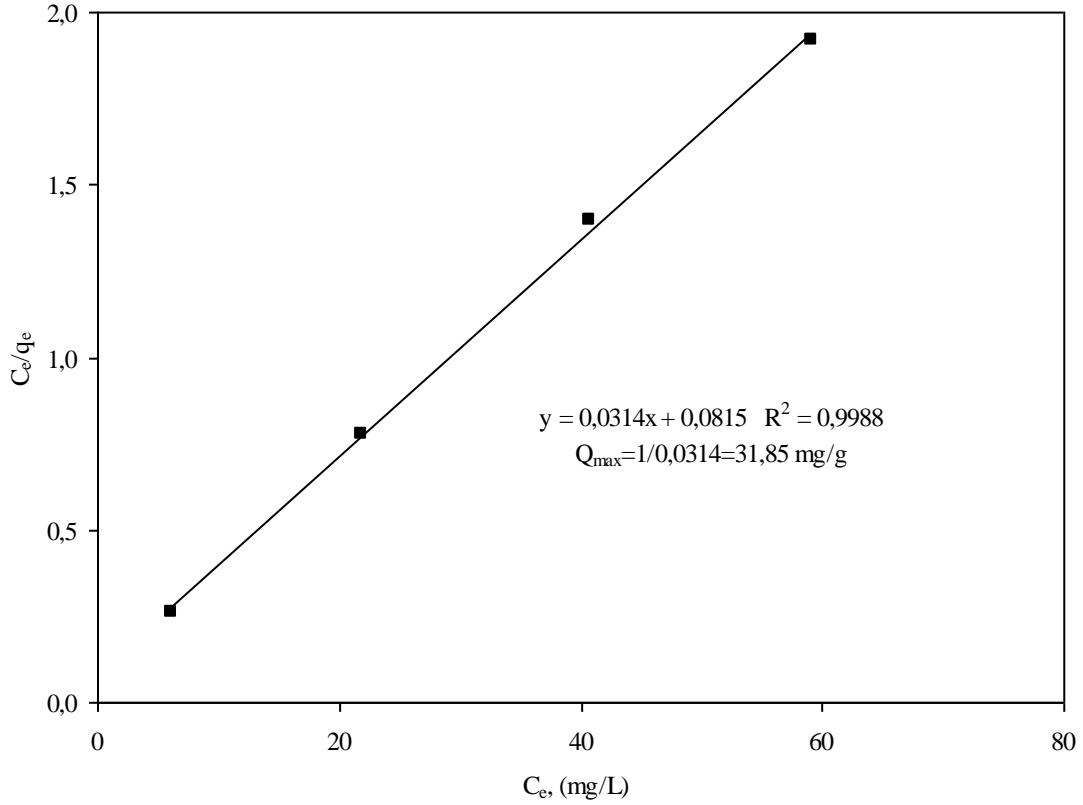
TUF reçinesi ile farklı başlangıç konsantrasyonlardaki  $Pd^{2+}$  çözeltisi arasındaki adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen  $C_e$ , denge konsantrasyonları ve  $q_e$ , adsorplanan palladyum miktarları Tablo 5.6'da verilmiştir.

Tablo 5.6. Langmuir adsorpsiyon izotermine göre  $Pd^{2+}$  adsorpsiyon kapasitesi (0,1 g reçine; pH 4, 100 mL,  $Pd^{2+}$  çözeltisi; oda sıcaklığı)

$C_0$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$C_e$ (mg/L)	$C_e/q_e$	$Q_{\max}$
30	23,83	6,17	0,259	31,85 mg/g
50	28,13	21,87	0,777	
70	29,23	40,77	1,395	
90	30,83	59,17	1,919	

TUF reçinesi ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki  $Pd^{2+}$  iyon çözeltileri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen verilerden yola çıkılarak hesaplanan ve Tablo 5.6'da verilen  $C_e/q_e$  değerine karşılık  $C_e$  denge konsantrasyonu arasında grafik çizilmiştir (Şekil 5.12). Şekil 5.12'de verilen grafiğin eğiminden TUF reçinesinin  $Pd^{2+}$  adsorpsiyon kapasitesi  $Q_{\max}$ : 31,85 mg  $Pd^{2+}$  mg/g

reçine olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti b ise: 2,60 L/mg olarak bulunmuştur.



Şekil 5.11. Langmuir adsorpsiyon izotermi (0,1 g reçine; pH 4; 100 mL, 50 mg/L  $Pd^{2+}$  çözeltisi; oda sıcaklığı)

Çoğu sistem, Langmuir denkleminde sapmalar gösterir. Bunun sebebi çoğunlukla yüzeylerin homojen olmaması ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşmelerin meydana gelmesidir. İdeal olmayan sistemler bazı ampirik izotermlere uyabilirler. Bunlardan biri Freundlich adsorpsiyon izotermidir. Genel olarak, Van der Waals adsorpsiyonunda denel sonuçların çoğunluğu, orta konsantrasyon aralığında Freundlich denklemini yardımıyla ifade edilebilir. Freundlich adsorpsiyon izotermi, sınırlı bir konsantrasyon aralığında adsorplanmış miktar ile konsantrasyon arasındaki ilişkiyi temsil eder ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

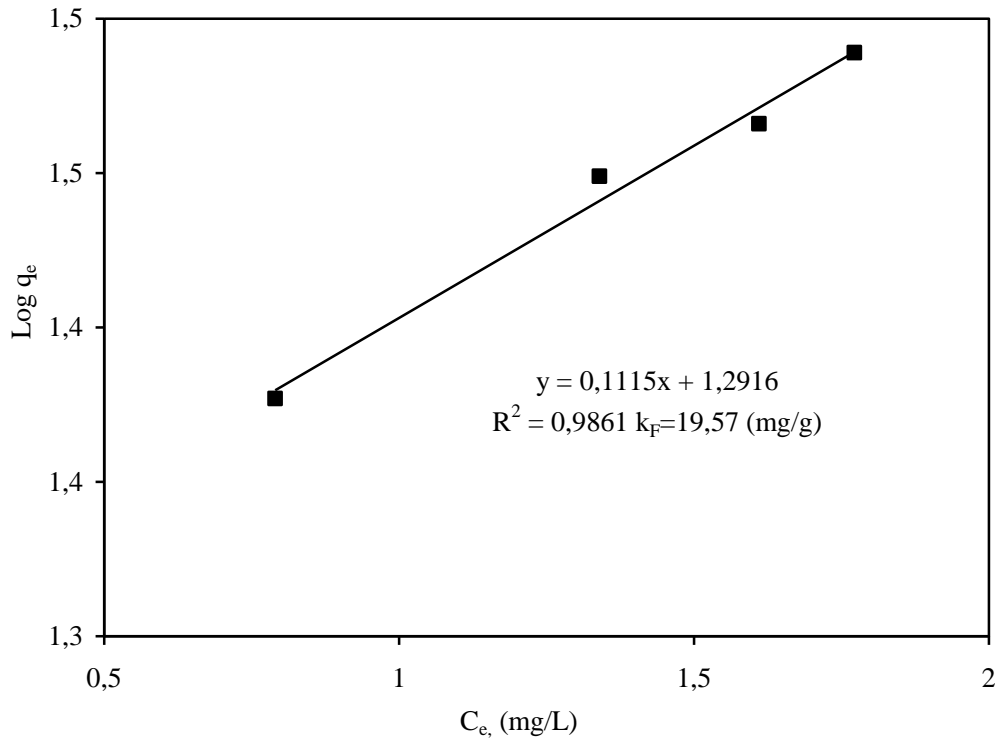
$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Denklemdaki sabitler  $q_e$ 'ye karşı  $C_e$ 'nin grafiğinin eğiminden  $1/n$ , y eksenini kesim noktasından  $\log k_F$  bulunur.  $k_F$  ve  $n$  değerlerinin büyük olması, adsorbentin, adsorpsiyona eğilimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir [51, 52].

TUF reçinesi ile farklı başlangıç konsantrasyonlardaki  $Pd^{2+}$  çözeltisi arasındaki adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen  $C_e$ , denge konsantrasyonları,  $q_e$ , adsorplanan palladyum miktarları,  $\log q_e$  ve  $\log C_e$  Tablo 5.7'de verilmiştir. Tablo 5.7'de verilen  $\log q_e$ 'ye karşı  $C_e$  değerleri arasında grafik (Şekil 5.12) çizilmiştir.

Tablo 5.7. Freundlich adsorpsiyon izoterminde göre  $Pd^{2+}$  adsorpsiyon verileri (0,1 g reçine; pH 4; 100 mL,  $Pd^{2+}$  çözeltisi; oda sıcaklığı)

$C_0$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$C_e$ (mg/L)	$\log q_e$	$\log C_e$
30	23,83	6,17	1,377	0,790
50	28,13	21,87	1,449	1,340
70	29,23	40,77	1,466	1,610
90	30,83	59,17	1,489	1,772



Şekil 5.12. Freundlich adsorpsiyon izoterminde (0,1 g reçine; pH 4; 100 mL,  $Pd^{2+}$  çözeltisi; oda sıcaklığı)

Tablo 5.8. Pd<sup>2+</sup> adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitleri ile regrasyon katsayıları

Langmuir adsorpsiyon izotermi			Freundlich adsorpsiyon izotermi		
Q <sub>max</sub> (mg/g)	b (L/mg)	R <sup>2</sup>	k <sub>F</sub> (mg/g)	n	R <sup>2</sup>
31,85	2,60	0,9988	19,57	8,968	0,9861

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi (Şekil 5.12, 5.13 ve Tablo 5.8) incelendiğinde regrasyon katsayısı (R<sup>2</sup>) değerlerinin Langmuir izotermine daha yüksek olduğu bulunmuştur. Buna göre adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermine daha çok uyduğu ortaya çıkmıştır. Bu izoterme göre reçinenin adsorpsiyon kapasitesi 31,85 mg/g (0,300 mmol/g) olarak bulunmuştur.

### 5.2.3. Sıcaklık etkisi

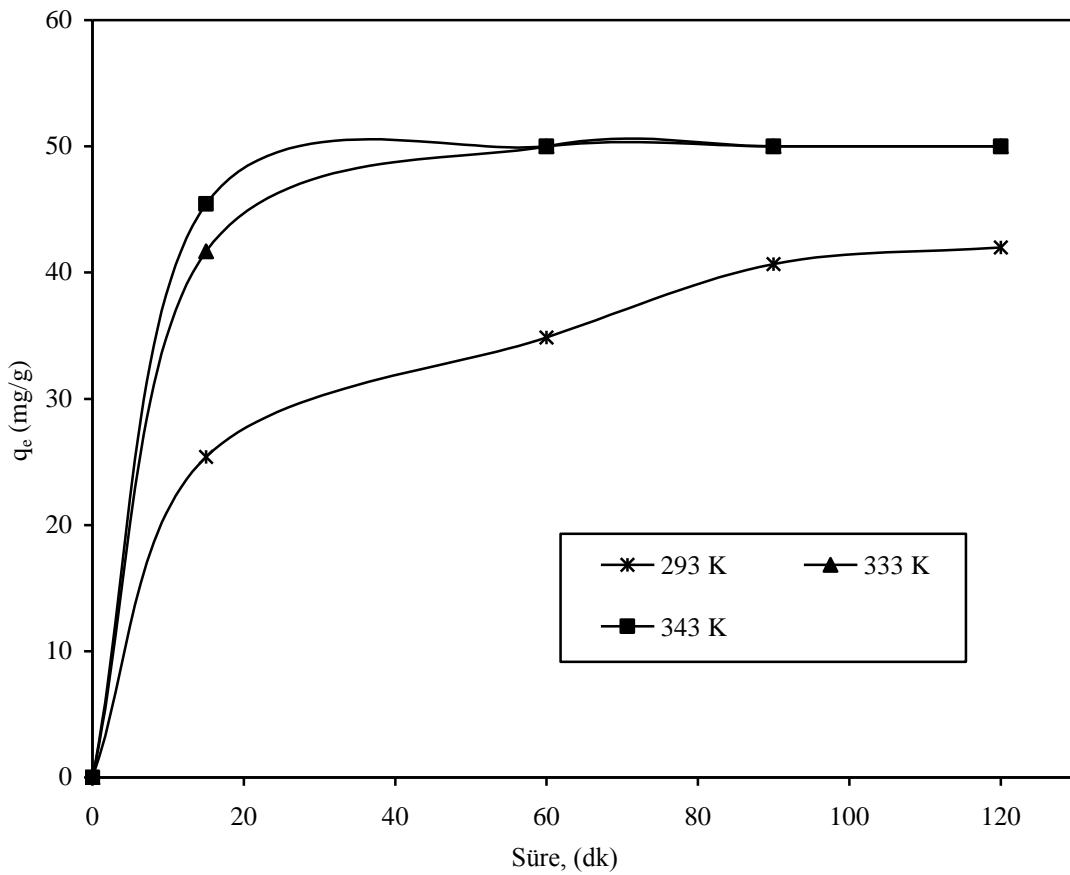
TUF reçinesinin Pd<sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek üzere 293, 333, 343 K sıcaklıklarda, 50 mg/L 100'er mL'lik Pd<sup>2+</sup> iyon çözeltisi, 0,1 g TUF reçinesi ile çalışılmıştır. 120 dakika boyunca adsorpsiyon yapılmış ve belirli periyotlarda numuneler alınmıştır. FAAS ile palladyum analizleri yapılarak q<sub>e</sub> değerleri hesaplanmış ve Tablo 5.9 ve Şekil 5.13'te verilmiştir.

Sıcaklığın etkisi, adsorpsiyonun ekzotermik ve endotermik olmasına bağlıdır. Eğer adsorpsiyon ekzotermik ise, sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarının ya da adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına neden olur. Adsorpsiyon endotermik olduğunda ise, sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarını artırır. Sıcaklığın artması, adsorplanan türün çözünürlüğüne, adsorbentin gözenek yapısındaki değişimlere, adsorplanan iyon ya da moleküllerin difüzyon hızlarını da değiştirebilir [49].

Tablo 5.9. Palladyum adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (0,1 g reçine; pH 4; 100 mL, 50 mg/L Pd<sup>2+</sup> çözeltisi)

Adsorplanan palladyum miktarı, q <sub>e</sub> (Pd <sup>2+</sup> mg/g reçine)					
Sıcaklık (K)	0 (dk)	15 (dk)	60 (dk)	90 (dk)	120 (dk)
293	0	25,39	34,86	40,67	42,00
333	0	41,69	50,00	50,00	50,00
343	0	45,44	50,00	50,00	50,00





Şekil 5.13. Palladyum adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (0,1 g reçine; pH 4; 100 mL, 50 mg/L Pd<sup>2+</sup> çözeltisi)

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

### 5.3. Kolon Çalışması

#### 5.3.1. Palladyum adsorpsiyonu

TUF reçinesinin kolondaki palladyum adsorpsiyonunu incelemek için yapılan çalışmalarda 0,5 g reçine, pH değeri 4 olan 150 mg/L Pd<sup>2+</sup> iyon çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözelti TUF reçinesinden 0,5 mL/dk akış hızı ile geçirilerek Pd<sup>2+</sup> iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. Elde edilen veriler Tablo 5.10 ve Şekil 5.14'te gösterilmiştir.

Tablo 5.10. Palladyum iyonlarının kolon adsorpsiyonu ( $C_0$ :Kolondan geçmeden önceki çözeltide konsantrasyon, C: Kolondan geçen çözeltideki konsantrasyon) (0,5 g reçine; pH 4; 250 mL, 150 mg/L  $Pd^{2+}$ iyon çözeltisi; 0,5 mL/dk akış hızı, oda sıcaklığı)

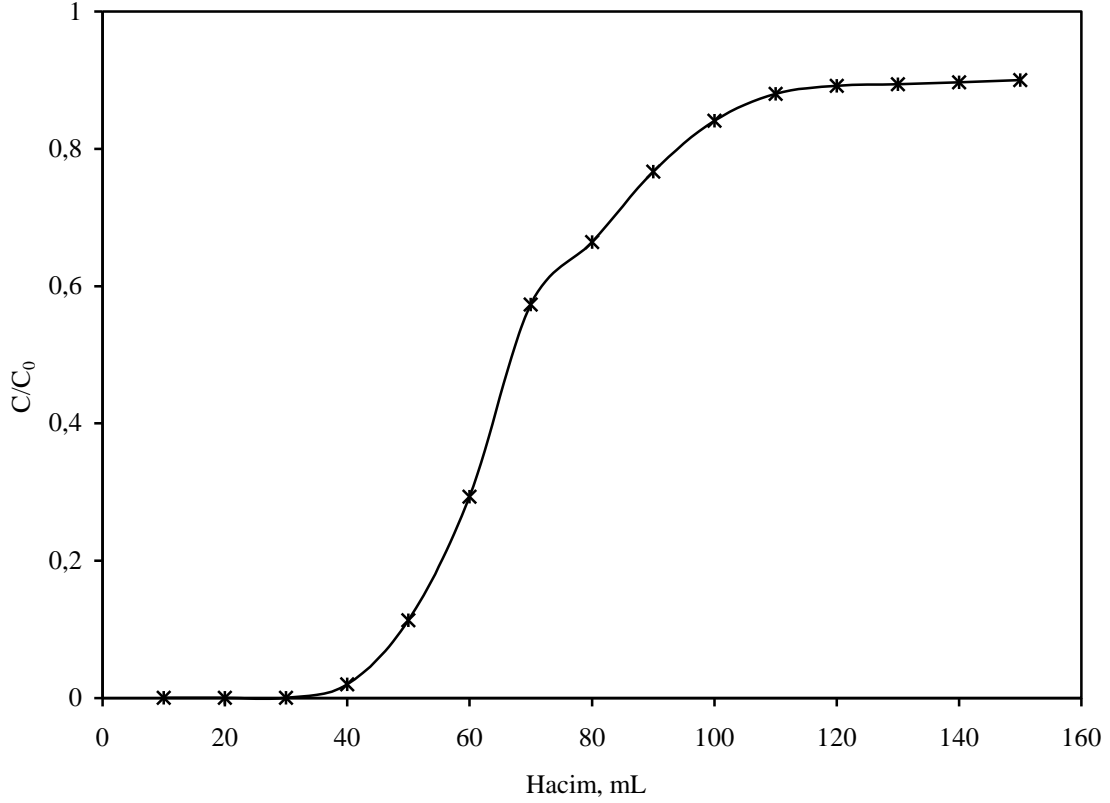
Kolondan geçen hacim (mL)	Palladyum
	Adsorpsiyon ( $C/C_0$ )
10	0,0006
20	0,0006
30	0,0006
40	0,0200
50	0,1133
60	0,2933
70	0,5733
80	0,6640
90	0,7666
100	0,8410
110	0,8800
120	0,8920
130	0,8940
140	0,8970
150	0,9000

Palladyum iyonlarının kolon adsorpsiyonu çalışmasında Tablo 5.10 ve Şekil 5.14'e bakıldığında 150 mg/L  $Pd^{2+}$  iyon çözeltisinin ilk 40 mL ye kadar olan hacmindeki  $Pd^{2+}$  iyonları reçine tarafından iyi bir şekilde tutulmuştur. 40 mL den sonra reçine  $Pd^{2+}$  iyonlarını tutmamaya ve reçine doygunluğa ulaşmaya başlamıştır. 150 mg/L  $Pd^{2+}$  iyon çözeltisinin altındaki veya üstündeki konsantrasyonlarda çalışılması durumunda reçinenin kapasitesine göre tutunma hacimlerinde farklılıklar görülecektir.

### 5.3.2. Palladyum iyonlarının geri kazanımı

TUF reçinesinin  $Pd^{2+}$  adsorpsiyonundan sonra 0,5 M tiyoüre + 0,5 M HCl çözeltisi ile geri kazanım çalışması yapılmıştır. Reçineden ayrılan her 10 mL' lik çözelti ayrı

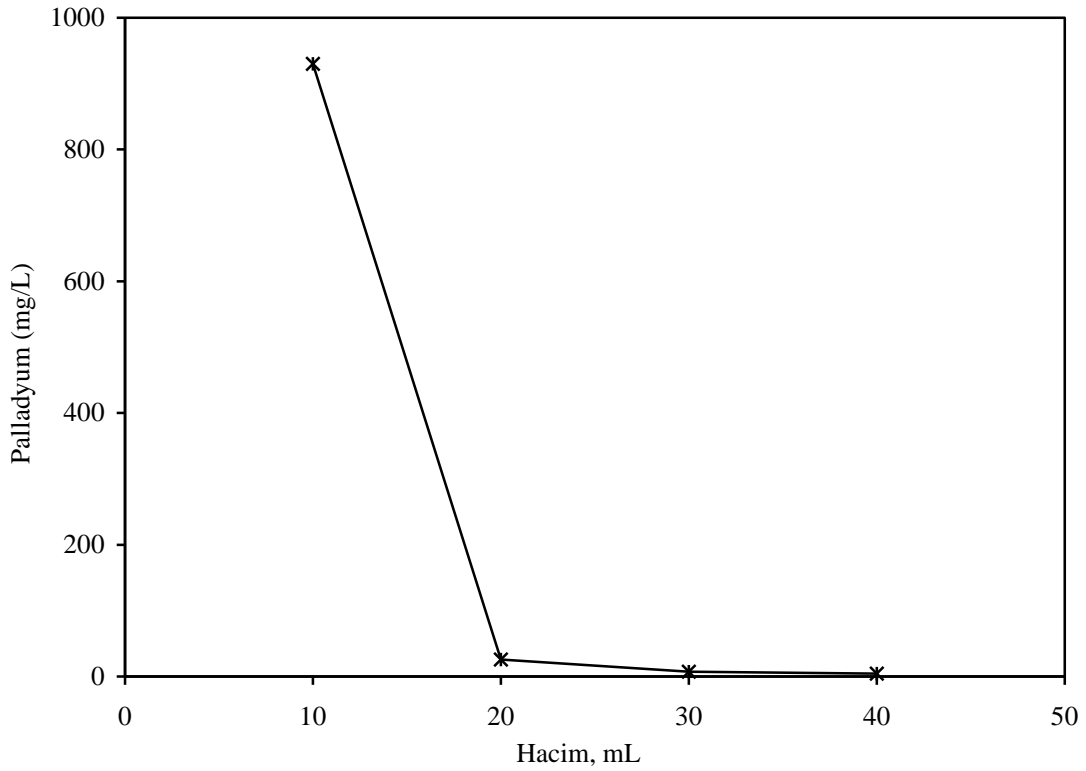
kaplara alınarak analiz edilmiştir. Geri kazanım sonucunda elde edilen veriler Tablo 5.11 ve Şekil 5.15’de verilmiştir.



Şekil 5.14. Palladyum iyonlarının kolon adsorpsiyonu ( $C_0$ :Kolondan geçmeden önceki çözeltide konsantrasyon, C: Kolondan geçen çözeltideki konsantrasyon) (0,5 g reçine; pH 4; 250 mL, 150 mg/L  $Pd^{2+}$  iyon çözeltisi; 0,5 mL/dk akış hızı, oda sıcaklığı)

Tablo 5.11. Palladyum iyonlarının geri kazanımı (0,5 M tiyüüre + 0,5 M HCl çözeltisi; 0,5 mL/dk akış hızı; 0,5 g reçine; oda sıcaklığı)

Hacim (mL)	Palladyum
	Geri kazanım (mg/L)
10	930
20	26,0
30	7,4
40	4,4



Şekil 5.15. Palladyum iyonlarının geri kazanımı (0,5 M tiiyoüre + 0,5 M HCl çözeltisi; 0,5 mL/dk akış hızı; 0,5 g reçine; oda sıcaklığı)

Geri kazanım çalışmasından elde edilen sonuçlara göre, Tablo 5.11 ve Şekil 5.15'e bakıldığında yıkama çözeltisinin ilk 10 mL sinde  $Pd^{2+}$  iyonlarının büyük bir kısmının geri kazanıldığı görülmektedir. 150 mg/L konsantrasyonunda  $Pd^{2+}$  iyon çözeltisi ile yapılan adsorpsiyon çalışması ardından yapılan yıkama işleminde 930 mg/L konsantrasyonunda  $Pd^{2+}$  iyonunun geri kazanılması reçine üzerinde metal iyonların zenginleştirilebileceğini göstermektedir.

### 5.3.3. Palladyum iyonlarının $Fe^{3+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Co^{2+}$ iyonlarından ayrılması

Palladyumun diğer metal iyonlarına karşı seçimli ayrılmasını inceleyebilmek için eşit konsantrasyonda (150 mg/L)  $Pd^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Co^{2+}$  iyonlarını içeren bir karışım çözeltisi hazırlanmış ve TUF reçinesine tatbik edilmiştir. Reçineden ayrılan her 10 mL'lik çözelti ayrı kaplara alınarak FAAS de analiz edilmiştir. Elde edilen verilere göre metal iyonlarının kolon adsorpsiyonu hesaplanmış, Tablo 5.12 ve Şekil 5.16'da gösterilmiştir.

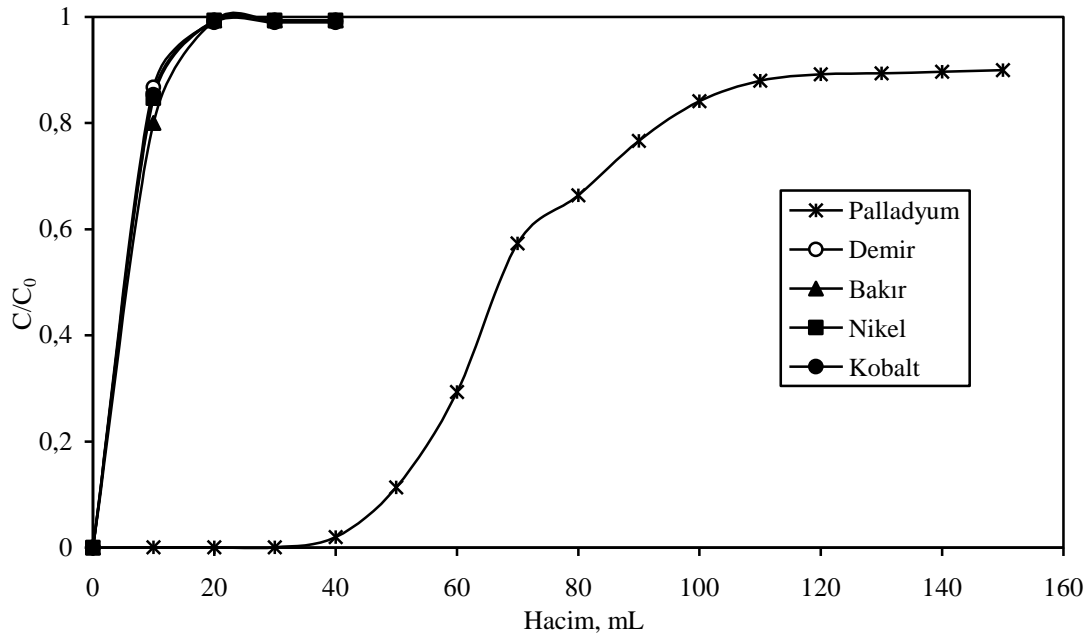
Palladyum cevherlerde, katalizör atıklarında veya diğer atıklarda  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Co^{2+}$  metal iyonları ile birlikte bulunabilmektedir. Değerli bir metal olduğundan bu metal iyonlarından ayrılması ekonomik açıdan önemlidir. İyon değiştirici reçinelerle de ayırmak mümkün olmakta, ancak TUF reçinesi gibi şelat reçineleri daha seçimli bir ayırma yapılabilmektedir.

Tablo 5.12. Palladyum ve  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  iyonlarının kolon adsorpsiyonu ( $C_0$ :Kolondan geçmeden önceki çözelti konsantrasyonu, C: Kolondan geçen çözeltideki konsantrasyon) (0,5 g reçine; pH 2; 250 mL, 150 mg/L  $Pd^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  çözeltisi; oda sıcaklığı)

Kolondan geçen hacim (mL)	Palladyum	Demir	Bakır	Nikel	Kobalt
	Adsorpsiyon (C/C <sub>0</sub> )	Adsorpsiyon (C/C <sub>0</sub> )	Adsorpsiyon (C/C <sub>0</sub> )	Adsorpsiyon (C/C <sub>0</sub> )	Adsorpsiyon (C/C <sub>0</sub> )
10	0,0006	0,867	0,800	0,847	0,853
20	0,0006	0,990	0,990	0,990	0,990
30	0,0006	0,990	0,990	0,990	0,990
40	0,0200	0,990	0,990	0,990	0,990
50	0,1133				
60	0,2933				
70	0,5733				
80	0,6640				
90	0,7666				
100	0,8410				
110	0,8800				
120	0,8920				
130	0,8940				
140	0,8970				
150	0,9000				

Çözeltide palladyum,  $[PdCl_4]^{2-}$  şeklinde anyon kompleksi halinde bulunurken bakır;  $Cu(H_2O)_4^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $CuCl^+$ , kobalt;  $Co(H_2O)_4^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $CoCl^+$ , nikel;  $Ni(H_2O)_4^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $NiCl^+$  katyon kompleksleri halinde bulunmaktadır [12]. Ancak demir;  $FeCl_4^-$  anyon kompleksi olarak bulunabilmektedir. Böylece palladyumun  $PdCl_4^{2-}$  kompleks iyonları iyonik etkileşim sonucu reçine üzerinde  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Co^{2+}$  iyonlarına nazaran daha iyi tutunabilmektedir. Ayrıca palladyum elementi bakır, kobalt, nikel, demire nazaran daha yumuşak Lewis asidi olmasından dolayı reçine üzerindeki N ve S atomlarının ortaklanmamış elektron çiftleriyle daha kolay şelat oluşturur. Böylece

palladyum iyonları diğer metal iyonlarına göre daha iyi adsorbe olmuştur. Bununla birlikte palladyum iyonlarının bakır, kobalt, nikel, demir iyonlarından ayrılabilmesi, diğer birçok sert Lewis asidi olan metal iyonlarından da ayrılabilceğini göstermektedir.

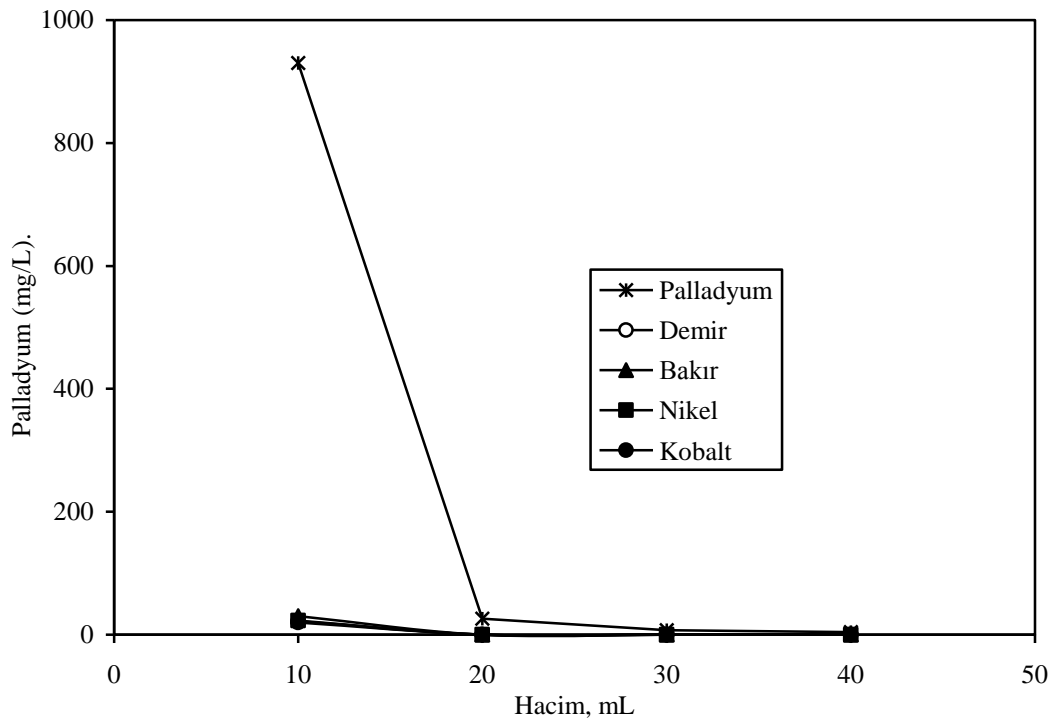


Şekil 5.16. Palladyum ve  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  iyonlarının kolon adsorpsiyonu ( $C_0$ :Kolondan geçmeden önceki çözelti konsantrasyonu, C: Kolondan geçen çözeltideki konsantrasyon) (0,5 g reçine; pH 2; 250 mL, 150 mg/L  $Pd^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  çözeltisi; oda sıcaklığı)

Farklı metal iyonlarını ( $Pd^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) içeren çözelti ile yapılan kolon adsorpsiyon çalışmasının ardından metal iyonlarının geri kazanımı yapılmıştır. Geri kazanım çözeltisi olarak 0,5 M tıyoüre + 0,5 M HCl içeren çözelti kullanılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 5.13 ve Şekil 5.17'de verilmiştir.

Tablo 5.13. Palladyum ve  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  iyonlarının geri kazanımı (0,5 M tıyoüre + 0,5 M HCl çözeltisi; 0,5 mL/dk akış hızı; 0,5 g reçine; oda sıcaklığı)

Hacim (mL)	Geri kazanım (mg/L)				
	Palladyum	Demir	Bakır	Nikel	Kobalt
10	930	20	30	23	22
20	26	0,1	0,1	0,1	0,1
30	7,34	0,1	0,1	0,1	0,1
40	4,4	0,1	0,1	0,1	0,1



Şekil 5.17. Palladyum ve  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  iyonlarının geri kazanımı (0,5 M tiyoüre + 0,5 M HCl çözeltisi; 0,5 mL/dk akış hızı; 0,5 g reçine; oda sıcaklığı)

Geri kazanım çalışması sonucunda elde edilen verilere göre, palladyum dışındaki metal iyonlarının reçine üzerinde çok az miktarlarda tutulduğu gözlemlenmiştir. Palladyum iyonları zenginleşirken diğer metal iyonları seyrelemektedir. Bu da palladyumun diğer metallerden seçimli olarak ayrılabilirliğini göstermektedir.

### 5.3.4. Kolon kapasitesi

$Pd^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  metal iyonları için hesaplanan kolon kapasite değerleri Tablo 5.14'de verilmiştir.

Tablo 5.14.  $Pd^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  için hesaplanan kolon kapasite değerleri

Adsorpsiyon kapasitesi	Palladyum	Demir	Bakır	Nikel	Kobalt
(mg/g)	19,35	0,406	0,606	0,466	0,446
( $\mu$ mol/g)	181,86	7,28	9,54	7,94	7,57

Yapılan çalışma sonucunda TUF reçinesinin Pd<sup>2+</sup> iyonu kolon kapasite değeri 19,35 mg/g, Fe<sup>3+</sup> iyonu 0,46 mg/g, Cu<sup>2+</sup> iyonu 0,606 mg/g, Ni<sup>2+</sup> iyonu 0,466 mg/g, Co<sup>2+</sup> iyonu 0,446 mg/g olarak tespit edilmiştir. Bu veriler, Pd<sup>2+</sup> iyonlarının diğer metal iyonlarından zenginleştirilerek ayrılacağını göstermektedir.

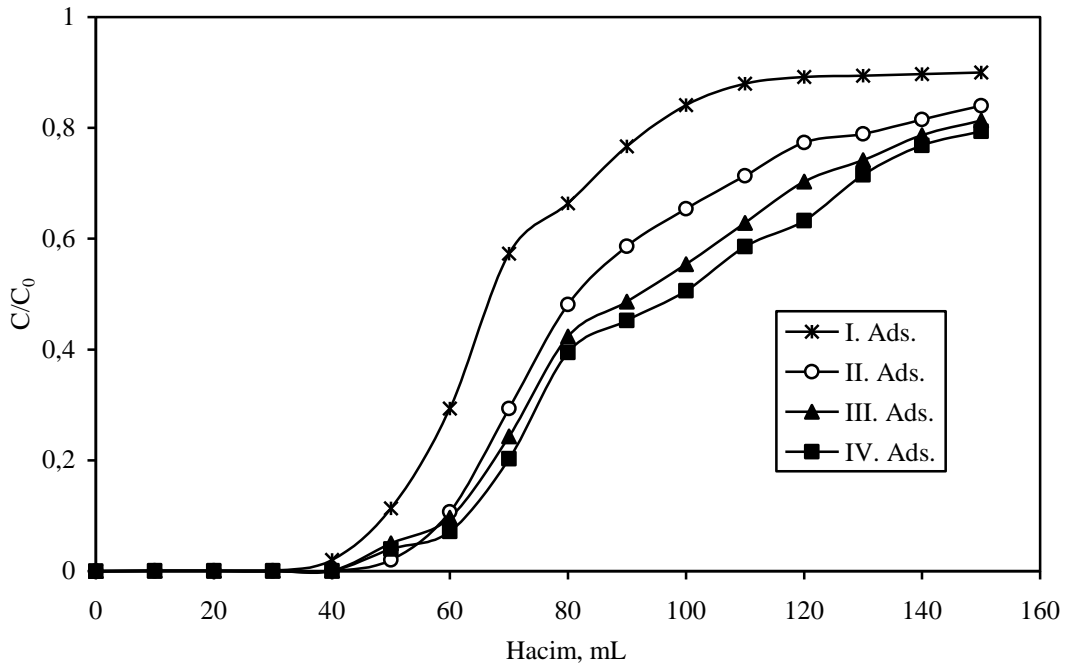
### 5.3.5. Reçinenin tekrar kullanılabilirliği

TUF reçinesinin tekrar kullanılabilirliğini tespit etmek amacıyla aynı reçine üzerinde ard arda 4 kez adsorpsiyon ve geri kazanım çalışması yapılmıştır. Çalışma sonrasında elde edilen sonuçlar Tablo 5.15 ve Şekil 5.18’de verilmiştir.

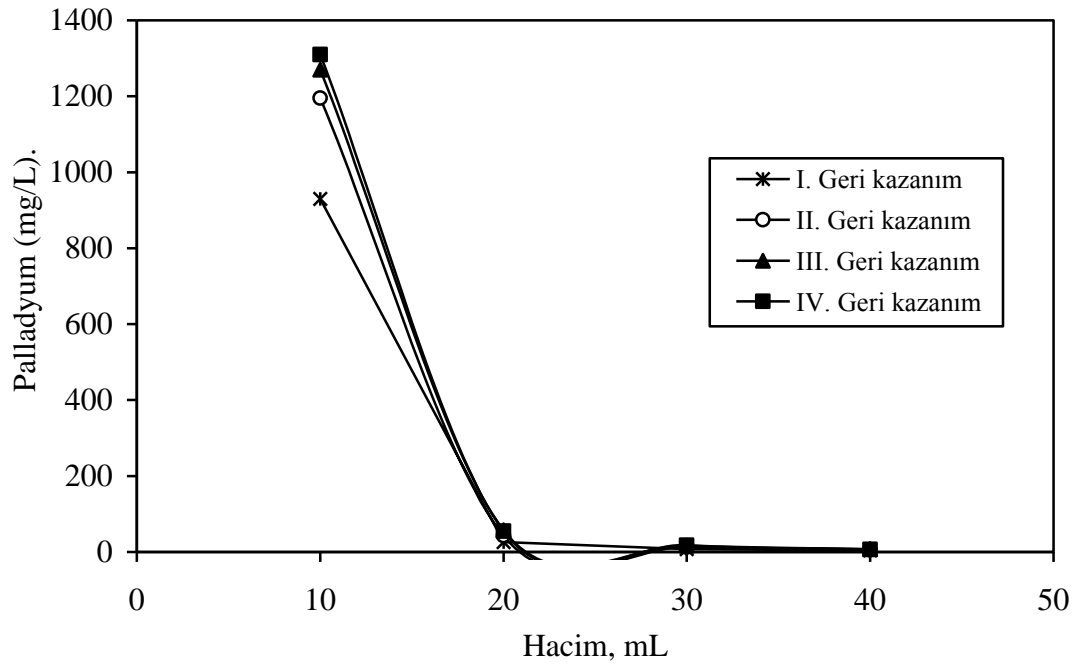
Tablo 5.15. Reçinenin,1-4 adsorpsiyon ve geri kazanım değerleri (Adsorpsiyon: 150 mg/L Pd<sup>2+</sup> çözeltisi; pH 4; 0,5 mL/dk akış hızı; 0,5 g reçine; geri kazanım: 0,5 M tiiyoüre + 0,5 M HCl çözeltisi; 0,5 mL/dk akış hızı; 0,5 g reçine)

Hacim (mL)	1. Ads.	1. Geri kazanım	2. Ads.	2. Geri kazanım	3. Ads.	3. Geri kazanım	4. Ads.	4. Geri kazanım
	(C/C <sub>0</sub> )	(mg/L)	(C/C <sub>0</sub> )	(mg/L)	(C/C <sub>0</sub> )	(mg/L)	(C/C <sub>0</sub> )	(mg/L)
10	0,0006	930	0,0006	1195	0,0006	1270	0,0006	1310
20	0,0006	26,00	0,0006	43,00	0,0006	57,00	0,0006	55,00
30	0,0006	7,34	0,0006	12,60	0,0006	17,00	0,0006	18,00
40	0,0200	4,40	0,0006	6,25	0,0006	7,20	0,0006	6,40
50	0,1133		0,0200		0,0500		0,0400	
60	0,2933		0,1066		0,0966		0,0714	
70	0,5733		0,2933		0,2432		0,2030	
80	0,6640		0,4810		0,4237		0,3947	
90	0,7666		0,5866		0,4865		0,4525	
100	0,8410		0,6540		0,5540		0,5061	
110	0,8800		0,7133		0,6283		0,5860	
120	0,8920		0,7733		0,7030		0,6327	
130	0,8940		0,7890		0,7420		0,7154	
140	0,8970		0,8150		0,7867		0,7682	
150	0,9000		0,8400		0,8134		0,7940	





Şekil 5.18. Reçinenin adsorpsiyonda tekrar kullanımı ( $C_0$ :Kolondan geçmeden önceki çözeltide konsantrasyon, C: Kolondan geçen çözeltideki konsantrasyon) (0,5 g reçine; pH 4; 150 mg/L Pd<sup>2+</sup> çözeltisi; 0,5 mL/dk akış hızı)



Şekil 5.19. Reçinenin geri kazanımda tekrar kullanımı (0,5 M tiyoüre + 0,5 M HCl yıkama çözeltisi; 0,5 mL/dk akış hızı; 0,5 g reçine)

Tekrarlar sonucunda elde edilen veriler birbirine yakındır. Aradaki fark ise her bir tekrarda katı reçine üzerinden geçen çözeltilerin reçine içerisinde farklı yollar takip ederek yeni temas yüzeyleri oluşturmasına yorumlanabilir.

Çalışma sonucunda elde edilen verilere dayanılarak reçinenin tekrar kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir. TUF reçinesinin Pd<sup>2+</sup> iyonlarının adsorpsiyonunda ve geri kazanımında kullanılabileceği gözlemlenmiştir.

## BÖLÜM 6. SONUÇLAR

Bu çalışmada tiyoüre-formaldehit (TUF) reçinesi sentezlenmiş ve bu reçine ile palladyum iyonlarını içeren çözeltilerden palladyum iyonlarının adsorpsiyonu, geri kazanımı ve diğer metal iyonlarından seçimli olarak ayrılması incelenmiştir. Elde edilen önemli sonuçlar aşağıda sırasıyla verilmiştir.

TUF reçinesinin karakteristik özelliklerini belirlemek için çeşitli analizler (elementel analiz, FTIR analizi, SEM ve EDS görüntü analizi) yapılmıştır. Elementel analiz sonucu reçine bünyesinde %25,32 C, %27,92 N, %4,41 H, %32,21 S ve toplam farktan hesaplanarak %10,15 O olduğu tespit edilmiştir. Palladyum adsorplanmış ve adsorplanmamış reçinelerin SEM görüntüleri ve EDS analizinden, palladyumun reçine tarafından adsorplandığı gözlemlenmiştir. Ayrıca TUF reçinesinin palladyum adsorpsiyonu öncesinde ve sonrasında alınan FTIR spektrumlarından palladyum ile reçine arasında şelat etkileşimi meydana geldiği gözlemlenmiştir.

Kesikli metot ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında başlangıç pH sıvının etkisi incelenmiş ve optimum çalışma pH sı olarak pH=4 bulunmuştur. Elde edilen değerlerin birbirine yakın olması palladyum ile birlikte bulunabilecek diğer metaller göz önünde bulundurulduğunda pH=1-6 aralığında çalışılabileceğini göstermiştir. Ayrıca analiz sonuçlarına bakıldığında düşük pH değerlerinde iyon etkileşimi, daha yüksek pH değerlerinde şelat oluşumu ile adsorpsiyonun gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

TUF reçinesinin Pd<sup>2+</sup> iyon adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi denenmiştir. Elde edilen verilere göre yapılan adsorpsiyon çalışmasının Langmuir adsorpsiyon izotermine daha uygun olduğu gözlemlenmiştir. Langmuir izoterminden reçinenin Pd<sup>2+</sup> adsorpsiyon kapasitesi 31,85 mg Pd<sup>2+</sup>/g reçine (0,300 mmol/g) olarak hesaplanmıştır.

TUF reçinesinin Pd<sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonunda sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmada sıcaklık artışı ile birlikte adsorpsiyon kapasitesinde artış görülmüştür. Bu da adsorpsiyonun endotermik bir reaksiyon olduğunu göstermiştir.

Kolon sistemi ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında kolon adsorpsiyon kapasitesi 19,35 mg Pd<sup>2+</sup>/g TUF reçine (181,86 µmol Pd<sup>2+</sup>/g TUF reçine) olarak bulunmuştur. 0,5 M tiyoüre + 0,5 M HCl çözeltisiyle gerçekleştirilen geri kazanım çalışmasında 930 mg/L Pd<sup>2+</sup> iyon konsantrasyonlu çözeltiler elde edilmiştir. Çalışmada yüksek konsantrasyonlu çözeltiler elde edilmesi TUF reçinesinin hem adsorpsiyon hem de geri kazanım çalışmalarında kullanılabilirliğini göstermiştir.

Palladyum metali ile birlikte bulunabilecek diğer metal iyonları (Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>) da göz önünde bulundurularak seçimli kolon adsorpsiyon ve geri kazanım çalışması yapılmıştır. Çalışma sonucunda Pd<sup>2+</sup> iyonlarının diğer metal iyonları yanında seçimli olarak ayrılabilirdiği ve zenginleştirilebildiği tespit edilmiştir.

Bu çalışmada TUF reçinesinin tekrar kullanılabilirliği incelemek için 4 kez art arda adsorpsiyon-geri kazanım çalışması yapılmıştır. Elde edilen verilere göre reçinenin tekrar kullanılabilirliğini ve her bir adsorpsiyon-geri kazanım çalışmasında reçinenin adsorplama yeteğinin biraz daha arttığı gözlemlenmiştir.

## BÖLÜM 7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada tiyoüre-formaldehit şelat reçinesi sentezlenmiş ve palladyum iyonlarının sulu çözeltiden adsorpsiyonu, demir, bakır, nikel, kobalt metal iyonlarından seçimli olarak ayrılabilirliği, geri kazanımı ve tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir.

Reçinenin karakterizasyonu için yapılan elementel analizde, reçinenin bileşenleri; %27,92 N, %32,21 S, %25,32 C, %4,41 H şeklinde bulunmuştur ve %10,15 O farktan hesaplanmıştır. %10,15 O'nin varlığı ara ürün olan eter yapısının (-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>) reçine yapısında kaldığını göstermiştir. Oksijen içeriğinin azaltılması için daha farklı kurutma yöntemleri araştırılabilir.

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

Benzer şekilde N ve S donör atomları içeren şelat reçineler sentezlenerek, metal iyonlarının adsorpsiyonu, seçimli ayrılması ve geri kazanımında kullanılabilir.

Adsorpsiyona pH etkisi incelendiğinde, optimum pH= 4 olduğu bulunmuştur. Ancak pH=1-6 aralığındaki adsorpsiyon değerlerinin birbirine yakın olması nedeniyle palladyum iyonları ile birlikte bulunabilecek diğer metal iyonları da göz önüne alındığında bu aralıkta çalışmak mümkündür.

Yapılan kolon çalışmalarında, kolon adsorpsiyon kapasitesi kesikli metoda göre daha düşük bulunmuştur. Bunun nedeni ise çözelti-reçine temas alanının kesikli yöntemde daha çok, kolon yönteminde ise daha az olmasıdır. Değişik tane boyutundaki inert

maddeler karıştırılarak ya da disk hazırlanarak kolon verimliliği dolayısıyla kolon adsorpsiyon kapasitesi artırılabilir.

Palladyumun karışık metal iyonlarından ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) seçimli olarak ayrılabilirliği incelenmiş ve  $\text{Pd}^{2+}$  iyonlarının bu metallere iyi bir verimle ayrılabilirdiği gözlenmiştir. Bu durum palladyum iyonlarının diğer birçok sert Lewis asidi olan metal iyonlarından da (örneğin,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  vb.) seçimli olarak ayrılarak zenginleştirilebileceğini göstermektedir.

Diğer taraftan reçinenin tekrar kullanılabilirlik çalışmaları uzatılarak kullanım ömrü tespit edilebilir.

Tiyöre-formaldehit reçinesi sulu çözeltilerde kolaylıkla sentezlenebilmektedir ve ekonomiktir. Bundan sonraki aşamalarda palladyum içeren gerçek numunelerle çalışılarak reçinenin potansiyeli incelenebilir. Ayrıca TUF reçinesi ile tüm platin grubu metallerini diğer bazı metal iyonlarından ayırmayı amaçlayan bir çalışmada düşünülebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] RAO, C.R.M., REDDI, G.S., Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination, *Trac-Trend. Anal. Chem.*, 19(9), 565–585, 2000.
- [2] 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.
- [3] GARG, B., SHARMA, R., BHOJAK, N., MITTAL, S., Chelating resins and their applications in the analysis of trace metal ions, *Microchem. J.*, 61, 94–114, 1999.
- [4] YİRİKOĞLU, H., Melamin-formaldehit-tiyöüre (MFT) şelat oluşturucu reçinesi ile çözeltilerden Ag(I) iyonunun kazanılması, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Aralık 2006.
- [5] BILBA, N., BILBA, D., MOROI, G., Synthesis of a polyacrylamidoxime chelating fiber and its efficiency in the retention of palladium ions, *J. Appl. Polym. Sci.*, 92(6), 3730–3735, 2004.
- [6] WOLOWICZ, A., HUBICKI, Z., Selective adsorption of palladium(II) complexes onto the chelating ion exchange resin Dowex M 4195 – kinetic studies, *Solvent Extr. Ion Exc.*, 28, 124–159, 2010.
- [7] HUBICKI, Z., WOLOWICZ, A., A comparative study of chelating and cationic ion exchange resins for the removal of palladium(II) complexes from acidic chloride media, *J. Hazard. Mater.*, 164, 1414–1419, 2009.
- [8] ZHOU, L., LIU, J., LIU, Z., Adsorption of platinum(IV) and palladium(II) from aqueous solution by thiourea-modified chitosan microspheres, *J. Hazard. Mater.*, 172, 439–446, 2009.
- [9] TURANOV, A.N., KARANDESHEV, V.K., PROSHIN, A.N., Extraction of palladium(II) from nitric acid solutions with 1-benzoyl-3-[6-(3-benzoyl-thioureido)-hexyl]-thiourea, *Solvent Extr. Ion Exc.*, 26, 360–374, 2008.
- [10] TIKHOMIROVA, V.I., DESYATOVA, T.A., SUVOROVA, V.A., A Study of Palladium Recovery with Thiourea from Nitric Acid Solutions, *Russ. J. Appl. Chem.*, 80, 1636-1642, 2007.

- [11] HUBICKI, Z., LESZCZYNSKA, M., LODYGA, B., LODYGA, A., Recovery of palladium(II) from chloride and chloride–nitrate solutions using ion-exchange resins with S-donor atoms, *Desalination*, 207, 80–86, 2007.
- [12] BİRİNCİ, E., Melamin-formaldehit-tiyüre (MFT) reçinesi ile çözeltilerden palladyum(II) iyonlarının geri kazanılması, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Mayıs 2008.
- [13] <http://en.wikipedia.org/wiki/Palladium>, Aralık 2009.
- [14] ZEREINI, F., ALT, F., *Palladium emission in the environment*, Springer, Germany, 2006.
- [15] TAŞTEKİN, M., Nitrik asit tesislerinin asit tanklarında toplanan tozlardaki platin, rodyum ve palladyumun geri kazanılması, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 1994.
- [16] <http://www.kimyaevi.org/elementler/palladyum/reaksiyon> , Ocak 2010.
- [17] [http://tr.wikipedia.org/wiki/Katalitik\\_konvert%C3%B6r](http://tr.wikipedia.org/wiki/Katalitik_konvert%C3%B6r), Mart 2010.
- [18] <http://www.palladiumcoins.com/investing.html>, Aralık 2009.
- [19] STWERTKA, A., *A guide to the elements*, Oxford University, New York, 2002.
- [20] STELLMAN, J.M., *Encyclopaedia of Occupational Health and Safety*, Metal chemical properties and toxicity, 63.2-63.35, İsviçre, 1998.
- [21] EMSLEY, J., *Nature's building blocks*, Oxford University, 305-308, New York, 2001.
- [22] LOWN, C.J., *Crb commodity year book*, John Wiley and Sons Inc., 205-209, Amerika, 2007.
- [23] HUBICKI, Z., WAWRZKIEWICZ, M., WOLOWICZ, A., Application of Ion Exchange Methods in Recovery of Pd(II) Ions, *Chem. Anal.*, 53, 759-784, 2008.
- [24] CHANG, X., SU, Z., YANG, D., GONG, B., PU, Q., LI, S., Synthesis and efficiency of a spherical macroporous epoxy-imidazole complexing resin for preconcentrating trace noble metal ions, *Anal. Chim. Acta*, 354, 143-149, 1997.
- [25] WU, Y., JIANG, Z., HU, B., DUAN, J., Electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry determination of gold, palladium, and platinum using chelating resin YPA4 as both extractant and chemical modifier, *Talanta*, 63, 585-592, 2004.



- [26] QU, R., SUN, C., JI, C., WANG, C., XU, Q., LU, S., LI, C., XU, G., CHENG, G., 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, 631–637, 2006.
- [27] GARCIA, L., TORRENT, A., ANTICO, E., FONTAS, C., ROGLANS, A., Selective Pd(II) and Pt(IV) sorption using novel polymers containing azamacrocyclic functional groups, *React. Funct. Polym.*, 68, 1088–1096, 2008.
- [28] SHAH, R., DEVI, S., Preconcentration and separation of palladium(II) and platinum(IV) on a dithizone anchored poly(vinylpyridine)-based chelating resin, *Anal. Chim. Acta*, 341, 217–224, 1997.
- [29] IGLESIAS, M., ANTICO, E., SALVADO, V., Recovery of palladium(II) and gold(III) from diluted liquors using the resin duolite GT-73, *Anal. Chim. Acta*, 381, 61–67, 1999.
- [30] YI-YOUNG, C., XING-ZHONG, Y., Synthesis and properties of 1-(2-aminoethyl) piperazine resin used in the sorption of the platinum group and gold ions, *React. Polym.*, 23, 165–172, 1994.
- [31] CHWASTOWSKA, J., SKWARA, W., STERLINSKA, E., PISZONICKI, L., Determination of platinum and palladium in environmental samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after separation on dithizone sorbent, *Talanta*, 64, 224–229, 2004.
- [32] GE, X., WENDLER, I., SCHRAMMEL, P., KETTRUP, A., Application of polyacrolein–isonicotinic acid hydrazine resin for the separation and concentration of Pd and Pt in road dust, *React. Funct. Polym.*, 61, 1–10, 2004.
- [33] GONG, B., WANG, Y., ICP-AES determination of traces of noble metal ions pre-concentrated and separated on a new polyacrylaminothiourea chelating fiber, *Anal. Bioanal. Chem.*, 372, 597–600, 2002.
- [34] LI, Y., LIU, R., ZHANG, B., Application of an imidazoline group-containing, chelating fiber for the determination of trace noble metals in superhigh-temperature alloys, *Fresen. J. Anal. Chem.*, 366, 821–824, 2000.
- [35] ZHANG, S., PU, Q., LIU, P., SUN, Q., SU, Z., Synthesis of amidinothiourea-silica gel and its application to flame atomic absorption spectrometric determination of silver, gold and palladium with on-line preconcentration and separation, *Anal. Chim. Acta*, 452, 223–230, 2002.
- [36] DAS, D., DAS, A.K., SINHA, C., Application of imidazolylazo resin: Separation of palladium(II), silver(I) from synthetic mixtures, medicinal and geological samples, *Anal. Lett.*, 32(3), 567–579, 1999.

- [37] 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.*, 46, 283–291, 2001.
- [38] BIRINCI, E., GULFEN, 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.
- [39] CHEN, 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, 51–58, 1998.
- [40] ERTAN, E., Tiyöüre- ve üre-formaldehit reçineleri ile altın(III) iyonlarının geri kazanılması, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2008.
- [41] KIRCI, S., Tiyöüre- ve üre-formaldehit reçineleri ile gümüş iyonlarının geri kazanılması, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2008.
- [42] PANAHI, H.A., SHARIF, A.A.M., BIGONAH, M., and MONIRI, E., Preconcentration and determination of chromium in water with flame atomic absorption spectrometry by thiourea-formaldehyde as chelating resin *Korean J. Chem. Eng.*, 26(6), 1723–1728, 2009.
- [43] KIRCI, S., GULFEN, M., AYDIN, A.O., Separation and Recovery of Silver(I) Ions from Base Metal Ions by Thiourea- or Urea-Formaldehyde Chelating Resin, *Separ. Sci. Technol.*, 44(8), 1869–1883, 2009.
- [44] ERTAN, E., GULFEN, M., Separation of gold(III) ions from copper(II) and zinc(II) ions using thiourea-formaldehyde or urea-formaldehyde chelating resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, 111(6), 2798–2805, 2009.
- [45] AHAMAD, T., KUMAR, V., NISHAT, N., Synthesis, characterization and antimicrobial activity of transition metal chelated thiourea-formaldehyde resin, *Polym. Int.*, 55(12), 1398–1406, 2006.
- [46] NI, C., YI, C., FENG, Z., Studies of syntheses and adsorption properties of chelating resin from thiourea and formaldehyde, *J. Appl. Polym. Sci.*, 82(13), 3127–3132, 2001.
- [47] ÇELİK, Z., Ditiyooksamit ve tiyooksamit-formaldehit reçineleriyle gümüş iyonlarının çözeltilerden geri kazanılması, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Mayıs 2009.
- [48] CRUYWAGEN, J.J., KRIEK, R.J., Complexation of palladium(II) with chloride and hydroxide, *J. Coord. Chem.*, 60(4), 439–447, 2007.

- [49] BÜTÜN, M., Sulardaki kurşun iyonunun dolgulu kolonda atkestenesi ile adsorpsiyonu, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ekim 2006.
- [50] HAMEED, B.H., SALMAN, J.M., AHMAD, A.L., Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones, J. Hazard. Mater., 163, 121-126, 2009.
- [51] TABAKCI, M., Toksik anyon ve katyonların kaliksarenler kullanılarak nanofiltrasyon ve adsorpsiyon teknikleriyle giderilmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Mayıs 2006.
- [52] ARSLAN, G., Bazı polimerik sorbentlerin toksik metaller ile sorpsiyon, iyon değiştirme ve şelatlaşma özelliklerinin incelenmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Mayıs 2004.

## ÖZGEÇMİŞ

Nazan MUSLU, 1984 yılında Sakarya'da doğdu. İlköğrenimini Sabiha Hanım İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini Atatürk Süper Lisesi'nde tamamladı. 2004 yılında girdiği Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden bölüm ikincisi ve kimyager olarak mezun oldu. 2008 yılında Kesikler Fındık San. ve Tic.Ltd.Şti.'nde sorumlu yönetici olarak başladığı görevine devam etmektedir.