

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİ(*m*-AMİNOBENZOİK ASİT) POLİMERİ İLE
ÇÖZELTİLERDEN Pt(IV) İYONLARININ
ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuğrul ÖZTÜRK

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

Mayıs 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİ(*m*-AMİNOBENZOİK ASİT) POLİMERİ İLE
ÇÖZELTİLERDEN Pt(IV) İYONLARININ
ADSORPSİYONU**

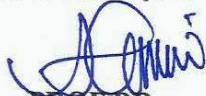
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuğrul ÖZTÜRK

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

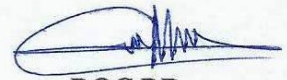
Bu tez 20/ 05 /2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



**PROF.DR.
ABDİL ÖZDEMİR
Jüri Başkanı**



**PROF.DR.
MUSTAFA GÜLFEN
Üye**



**DOÇ.DR.
MUSTAFA CAN
Üye**

BEYAN

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

Tuğrul ÖZTÜRK
15.04.2019

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım esnasında hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan, her türlü destek ve teşvikini sunan, bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR'e ve danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa GÜLFEN'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tüm SAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim elemanlarına teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteği gösteren babam Eyüp ÖZTÜRK'e, annem Nüren ÖZTÜRK'e, tüm aileme ve desteklerinden ötürü arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: FBYL TEZ 2017-50-01-057) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY.....	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
PLATİN.....	3
2.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	4
2.2. Elde Edilişi.....	5
2.3. Reaksiyonları.....	5
2.4. Kullanım Alanları.....	6
2.5. Sağlığa Etkileri.....	7
2.6. Platin Grubu Metallerin Üretim Rezervleri.....	7
BÖLÜM 3.	
AMİNO POLİMERLER.....	9
3.1. Polianilin.....	12
3.1.1. Polianilinin elektrokimyasal yolla sentezi.....	12

3.1.2. Polianilinin kimyasal yolla sentezi.....	13
3.1.3. Polianilinin kullanım alanları.....	14
3.2. <i>o,m,p</i> -fenilendiamin Polimerler.....	14
3.3. Diaminonaftalen Polimerler.....	16
3.4. Poli(amino benzoik asitler).....	17
 BÖLÜM 4.	
ADSORPSİYON	19
4.1. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	20
4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon	20
4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	21
4.2. Adsorplayıcı Katılar.....	21
4.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	22
4.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	24
4.4.1. Langmuir izotermi	24
4.4.2. Freundlich izotermi	25
4.5. Adsorpsiyon Kinetiği.....	26
4.5.1. Pseudo birinci dereceden kinetik modeli	26
4.5.2. Pseudo ikinci dereceden kinetik modeli	27
4.6. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	27
 BÖLÜM 5.	
LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	29
 BÖLÜM 6.	
MATERYAL VE YÖNTEM	32
6.1. Kimyasal Maddeler	32
6.2. Poli (<i>m</i> -aminobenzoik asit) Sentezi.....	32
6.3. Poli (<i>m</i> -aminobenzoik asit)'in Karakterizasyonu.....	34
6.3.1. FT-IR analizi	34
6.3.2. Termal analizi	35
6.3.3. FE-SEM analizleri	35

6.3.4. EDS analizleri	36
6.4. Pt(IV) Adsorpsiyon Çalışmaları.....	36
6.4.1. Asitliğin etkisi	36
6.4.2. Başlangıç konsantrasyonu etkisi	36
6.4.3. Sıcaklık etkisi	37
6.5. ICP-OES ile Pt (IV) Analizleri.....	37
 BÖLÜM 7.	
DENEYSEL BULGULAR	39
7.1. Poli(m-aminobenzoik asit) Polimerinin Karakterizasyonu.....	39
7.1.1. FT-IR analizi	39
7.1.2. Termal analizi	41
7.1.3. FE-SEM analizleri	43
7.1.4. EDS analizleri	45
7.2. Pt(IV) Adsorpsiyon Çalışmaları.....	46
7.2.1. Asitliğin etkisi	46
7.2.2. Başlangıç konsantrasyonu etkisi	48
7.2.2.1. Adsorpsiyon izotermi.....	49
7.2.2.2. Langmuir izotermi	49
7.2.2.3. Freundlich izotermi	51
7.2.3. Sıcaklık etkisi	51
7.2.4. Pt(IV) adsorpsiyon kinetiği	55
7.2.4.1. Psödo-birinci-mertebe hız kinetiği	55
7.2.4.2. Psödo-ikinci-mertebe hız kinetiği	58
7.3. Termodinamik Hesaplamalar.....	59
 BÖLÜM 8.	
TARTIŞMA VE SONUÇ	62
KAYNAKLAR	64
ÖZGEÇMİŞ	68

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

%	: Yüzde
µg	: Mikrogram
A.B.D.	: Amerika Birleşik Devletleri
C ₀	: Başlangıç konsantrasyonu
C _e	: Denge halindeki çözelti konsantrasyonu
cm ³	: Santimetre küp
dk	: Dakika
FTIR	: Fourier transform infrared
g	: Gram
ICP-OES	: İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi
K	: Kelvin
K _d	: Denge Sabiti
K _F	: Adsorpsiyon sabiti
kg	: Kilogram
kJ	: Kilojoule
L	: Litre
M	: Molar
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
n	: Adsorpsiyon derecesi
nm	: Nanometre
PABA	: Poli(<i>m</i> -aminobenzoik asit)
PGM	: Platin grubu metali

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



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Dünya PGM rezervleri.....	8
Şekil 3.1. Polianilin.....	12
Şekil 3.2. 1,2-DAB'in elektrokimyasal polimerleşmesi.....	15
Şekil 3.3. Poli(<i>p</i> -fenilendiamin).....	16
Şekil 3.4. Poli(<i>o,m,p</i> -fenilendiamin).....	16
Şekil 3.5. 1,8-DAN molekülünün FeCl ₃ ile polimerleşmesi.....	17
Şekil 3.6. 1,8-DAN molekülünün (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ ile polimerleşmesi.....	17
Şekil 3.7. Poli(<i>m</i> -aminobenzoik asit) polimeri.....	18
Şekil 6.1. Poli(<i>m</i> -aminobenzoik asit).....	33
Şekil 6.2. Poli(<i>m</i> -aminobenzoik asit) polimerleşme mekanizması.....	34
Şekil 6.3. Poli(<i>m</i> -aminobenzoik asit) polimeri.....	34
Şekil 6.4. ICP-OES ile Pt(IV) analizleri için kalibrasyon grafiği.....	38
Şekil 7.1. <i>m</i> -aminobenzoik asit FT-IR spektrumu	40
Şekil 7.2. Poli(<i>m</i> -aminobenzoik asit polimeri FTIR spektrumu.....	40
Şekil 7.3. Pt(IV) adsorplanmış PABA FT-IR spektrumu.....	41
Şekil 7.4. PABA polimerinin TG ve DTA eğrileri.....	42
Şekil 7.5. PABA polimerinin FE-SEM görüntüleri.....	43
Şekil 7.6. Pt(IV) adsorbe edilmiş PABA polimerinin FE-SEM görüntüleri.....	46
Şekil 7.7. PABA ve Pt(IV) adsorbe edilmiş PABA polimerinin EDS görüntüleri..	47
Şekil 7.8. Pt(IV) adsorpsiyonuna asitliğin etkisi.....	49
Şekil 7.9. Farklı başlangıç Pt(IV) konsantrasyonları ve adsorpsiyon sürelerindeki q _e değerleri.....	50

Şekil 7.10. Langmuir izotermi.....	51
Şekil 7.11. Freundlich izotermi.....	53
Şekil 7.12. Pt(IV) adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi.....	55
Şekil 7.13. Pt(IV) adsorpsiyonun yalancı birinci merteye kinetiği $\ln(q_e - q_t)$ grafiği	57
Şekil 7.14. Pt(IV) adsorpsiyonun yalancı ikinci merteye kinetiği t/q_e grafiği.....	58
Şekil 7.15. $\ln k - 1/T$ grafiği.....	61



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Platinin fiziksel özellikleri.....	4
Tablo 2.2. Platinin kimyasal özellikleri	4
Tablo 2.3. Dünya PGM rezervleri.....	8
Tablo 3.1. Kompleks oluşturan polimerler	11
Tablo 7.1. Farklı asitliklerde %Pt(IV) adsorpsiyonu	46
Tablo 7.2. Farklı başlangıç Pt(IV) konsantrasyonlarında ve adsorpsiyon sürelerindeki q_e değerleri.....	48
Tablo 7.3. Farklı başlangıç Pt(IV) konsantrasyonlarında q_e ve C_e değerleri	50
Tablo 7.4. Freunlich izoterminde Pt(IV) iyonu adsorpsiyon verilerine göre $\ln q_e$ ve $\ln C_e$ değerleri.....	52
Tablo 7.5. Langmuir ve Freundlich sabitleri.....	54
Tablo 7.6. Pt(IV) adsorpsiyonu sıcaklık etkisi.....	54
Tablo 7.7. Pt(IV) adsorpsiyonunun yalancı birinci mertebe kinetiği için hesaplamalar.....	56
Tablo 7.8. Pt(IV) adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertebe kinetiği için h esaplamalar.....	58
Tablo 7.9. Pt(IV) adsorpsiyonu ile ilgili yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği parametreleri.....	59
Tablo 7.10. Pt(IV) adsorpsiyonuna ait termodinamik hesaplama verileri ve Gibbs serbest enerjisi.....	60
Tablo 7.11. PABA üzerindeki Pt(IV) adsorpsiyonunun termodinamik verileri	61

ÖZET

Anahtar kelimeler: Platin(IV) iyonları, Poli (*m*-aminobenzoik asit), Adsorpsiyon, Şelat Oluşturucu Polimer

Bu çalışmada poli(*m*-aminobenzoik asit) (PABA) üzerine Pt(IV) iyonlarının adsorbsiyonu çalışılmış, adsorpsiyonun dengesi, kinetik ve termodinamik hesaplamaları yapılmıştır. Poli (*m*-aminobenzoik asit) polimeri *m*-aminobenzoik asitin amonyum persülfat ile kimyasal yükseltgenme reaksiyonuyla sentezlenmiştir ve sonra sentezlenen polimer ile Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonunun denge, kinetik ve termodinamiği çalışılmıştır. Pt(IV) iyonları adsorplanmış PABA polimerinin karakterizasyonunda, FT-IR spektroskopisi, FE-SEM (Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu) ve EDS (Enerji Dağılım Spektroskopisi) yöntemleri kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmasında; Pt(IV) adsorpsiyonuna asitliğin, sıcaklığın ve Pt(IV) iyonlarının konsantrasyon etkisi incelenmiştir. Optimum pH 4 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygulanmıştır. PABA polimerinin Pt(IV) adsorpsiyon kapasitesi 2362 µg/g olarak hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon termodinamik hesaplamalarında (ΔG°) değerleri 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda sırasıyla 5540, 5217, 4642, -723 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon entalpisi (ΔH°) 610,14 kJ/mol, entropisi (ΔS°) 187,40 J/mol olarak hesaplanmıştır. PABA üzerine Pt(IV) adsorpsiyonu, hem kompleks hem de iyonik etkileşim olan kimyasal bir adsorpsiyon olduğu bulunmuştur.

ADSORPTION OF PLATINUM(IV) IONS BY POLY(*m*-AMINOBENZOIC ACID) POLYMER

SUMMARY

Keywords: Platinum(IV) ions; Pol(*m*-aminobenzoic acid); Adsorption; Chelating polymer

This study describes the equilibrium, kinetic and thermodynamics of the adsorption of Pt(IV) ions on poly (*m*-aminobenzoic acid) (PABA) polymer. The chelating polymer was synthesized by the oxidation reaction of *m*-aminobenzoic. The equilibrium kinetic and thermodynamics of the adsorption of Pt (IV) ions on the polymer were studied. The synthesis of the chelating polymer PABA was obtained by the oxidation chemical reaction *m*-aminobenzoic aid and ammonium persulfate. In the characterization of Pt(IV) ions adsorbed PABA polymer, FT-IR spectroscopy, FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) and EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) were used. In the adsorption studies; the effect of acidity, temperature and concentration of Pt(IV) ions were investigated. The optimum pH was found to be 4. The adsorption data were applied to Langmuir and Freundlich isotherms. Pt(IV) adsorption capacity of the PABA polymer was calculated as 2362 µg/g.

In the adsorption thermodynamic calculations, (ΔG°) values were calculated as 5540, 5217, 4642, -723 kJ/mol at 20, 30, 40 and 50 °C respectively. The enthalpy (ΔH°) of the adsorption was calculated as 610,14 kJ/mol entropy (ΔS°) 187,40 J/mol. The adsorption of Pt(IV) onto PABA polymer was found to be a chemical adsorption proses and by the mechanisms of both complex formation and ionic interaction.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Platin grubu metaller ileri teknoloji gerektiren endüstri dallarında kullanılmaktadır. Bu endüstri dallarına eczacılık, diş / tıbbi cihazlar, petrol, elektronik, yakıt hücreleri, mücevherler, kimya ve telekomünikasyon örnek olarak verilebilir. Pt(IV) iyonları doğal cevherler ve endüstriyel atıkların süzdürme çözeltilerinden geri kazanımı kaynakların tam olarak kullanımı için önemlidir (Awual ve Yaita, 2013; Mildan ve Gülfen, 2015). Pt(IV) iyonlarının kaynakları tam olarak kullanılması sebebiyle iyonların analizi, ayrıştırılıp zenginleştirilmesi ve adsorpsiyonu platin geri dönüşümünde önemlidir (Awual ve Yaita, 2013). Sınırlı sayıda kaynak ve endüstriyel ihtiyaç artması nedeniyle Pt(VI) iyonlarının ekstraksiyonu ve ayrılması için bir çok çalışma yapılmıştır (Peng ve ark., 2009). Platin iyonlarının çözeltilerden ayrılması için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan biriside iyon değişimidir (Rovira ve ark 1998), şelat oluşturuvcu reçineleri (Park ve ark., 2000, Ni ve ark., 2001), çözücü ekstraksiyonu (Shen ve Xue, 2007), sıvı membranlar (Kakoi,et al,1996), aktif karbon ile sorpsiyon (Cox ve ark., 2005), silika (Kang ve ark., 2004; Kramer ve ark., 2006) yöntemleridir.

Polimerler genel anlamda bakıldığında korozyona uğramama, düşük maliyet, kolay işlenebilme, hafif olmaları ve istenilen özellikte sentelenebilme gibi gelişmiş özelliklere sahip materyallerdir. Sahip oldukları bu özelliklerinden dolayı endüstride çok geniş alana sahip olmuşlardır. Endüstriyel polimerler göstermiş oldukları yüksek potansiyel ve özelliklerin aksine, doğal bir süreçle yok edilemeyip kirlilik oluşturabilmektedir. Maliyetli parçalama işlemleri ile bertaraf edilebildikleri ve petrol türevi oldukları için endüstride farklı arayışlarada sebep olmaktadır (Yoruç ve ark., 2017).

Polimer-metal kompleksleri bir polimer ve metal iyonu içermektedir. Polimer ligandlar metal iyonlarına koordinatif kovalent bağlarla bağlıdırlar. Polimer ligandı, koordine kabileyeti düşük molekül ağırlıklı bir bileşik polimerin reaksiyonu sonucunda oluşur. Sentezleri, inorganik metal fonksiyonlarla organik polimerin birleşmesiyle oluşur. Metal iyonları karakteristik kataliz davranışları göstererek polimerlerle birleşir. Birçok sentetik polimer-metal kompleksinin yüksek kataliz etkisi bulunmuştur. Bunların etkin olarak yarı iletken ısıya dayanıklı ve tıbbi biyolojide kullanımları vardır (Stevens, 1999).

m-Aminobenzoik asit (ABA), aromatik benzen halkasına bağlı bir amin (-NH₂) ve bir karboksilik asit (-COOH) içerir. *m*-aminobenzoik asit molekülü anilin türevlerinden biridir ve anilin polimerizasyonuna benzer yöntemlerle polimerize edilebilir. Amin grubu, ikame edilmemiş poli anilin ile aynı radikal mekanizma ile kolayca polimerize edilir. Poli(*m*-aminobenzoik asit) (PABA), elektron bakımından zengin azot atomu ve yüksek elektron yoğunluğu karbonil grubu içeren iletken bir polimerdir. PABA polimeri şelat oluşturu ve iyon değişimi adsorban özellikleri gösterir. Ayrıca, polimerizasyon reaksiyonu sırasında değişmeyen karboksilik asit grubu, polimerin fonksiyonel bir grubu olarak davranır (Mildan ve Gülfen, 2015).

Bu çalışmada PABA polimeri ile çözeltilerden Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonu, adsorpsiyon dengesi, kinetiği, termodinamiği incelenmiştir. Sentezlenen PABA polimeri FTIR spektroskopisi, termal FE-SEM, EDS analizleri yapılmıştır. Asitlik, sıcaklık, başlangıç Pt(IV) konsantrasyonunun Pt(IV) adsorpsiyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir.

BÖLÜM 2. PLATİN

Doğal halde bulunan platin ve alaşımlarının varlığı uzun zamandır bilinmektedir. Platin metalinin Avrupalılar tarafından ilk defa söz etmesi 1557 yılına denk gelmektedir. Amerikan yerlileri tarafından Kristof Kolomb öncesinde kullanıldığı söylenmektedir. İtalyan Julius Sear Skaliger (1484-1558) bu metalden söz ederken “şimdiye dek bilenen hiçbir İspanyol sanatıyla ergitilemeyen ” olarak tanımlamıştır. İspanyollar metali ilk Kolombiya’da bulduklarında ona küçük gümüş adını vermişler ve gümüş içinde istenmeyen malzeme olarak gördüklerinden atmışlardır (Özkan, 2018).

Platin genellikle saf halde veya iridyum ile alaşım halinde bulunur. Platinin arsenik minerali sperilit minerali ($PtAs_2$), Kanada’da bulunan nikel cevherleriyle bir arada bulunan ana platin kaynağıdır. Platin daha çok platin grubu metalleri (PGM) ile birlikte Güney Amerika, Kolombiya, Ural dağlarında görülmektedir.

Platin 78 atom numarasına sahip geçiş metalleri element serisinde olan grimsi gümüş beyaz renktedir. Atom ağırlığı 195,084 g/mol olan platin katı halde bulunur ve yoğunluğu ise 21,45 g/cm³ olarak bilinmektedir. Kristal yapısı yüzey merkezli kübik yapıda olan platinin kaynama noktası yaklaşık olarak 3825 °C, erime noktası ise yaklaşık olarak 1768 °C dir. Dikkatli bir şekilde flor gazı ile reaksiyona sokularak PtF_6 ve $(PtF_5)_4$ bileşiklerini oluşturur. Klor gazı reaksiyonu sonucunda, reaksiyon şartlarına bağlı olarak iki farklı $PtCl_2$ bileşiği oluşur.

Platinin beş adet kararlı izotopu ve bir de yarılanma ömrü 6 milyar yıl olan radyo-izotopu bulunmaktadır. Platin reaktif bir metal olmadığından herhangi bir sağlık problemine sebep olmamaktadır. Platinin bazı kompleksleri (cis-platin), anti tümör

aktivitelerinden dolayı kemoterapi alanında kullanılmaktadır ancak bu kullanım böbreklerde geri dönüşü zor olan zarara yol açmaktadır.

2.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Platin elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.1. ve 2.2.'de sırasıyla verilmiştir.

Tablo 2.1. Platin fiziksel özellikleri (wikipedia)

Atom kütlesi	195,08 g/mol
Atom numarası	78
Yoğunluğu (20 °C)	21,45 g/cm ³
Erime noktası	1768,3 °C
Kaynama noktası	3825 °C
Mineral sertliği	4.3 mohs
Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik
Isı iletkenliği (20 °C), W m ⁻¹ K ⁻¹	73 W/cm.K
Buharlaşma ısısı	469 kJ/mol
Isı kapasitesi	25,86 J/(mol.K)
Görünüş	Gümüş beyaz

Tablo 2.2. Platinin kimyasal özellikleri (wikipedia)

Elektron dizilimi	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
Enerji seviyesi başına elektronlar	2,8,18,32,17,1
Elektron ilgisi	53,7 kJ/mol
Elektronegatiflik	2,20 (Pauling prensibine göre)
Atomik yarıçapı	135 pm
Kovalent yarıçapı	128 pm
Van der waals yarıçapı	175 pm
İyonlaşma enerjisi	870 kJ/mol

2.2. Elde Edilişi

Platin elementine Kuzey ve Güney Amerika'da, Rusya'da Avustralya'da platin ve platin grubu metalleri içeren yataklarda rastlanmaktadır. Bazı çevresel, ekonomik ve

ticari sebeplenerden dolayı platin rafinasyonu oldukça önemli bir hal almaya başlamıştır. Hurda ve atıklardan platin rafinasyonu için kullanılan 2 farklı yöntem vardır. Bunlar pirometalurjik ve hidrometalurjik olarak sıralayabiliriz. Pirometalurjik rafinasyon yöntemi PGM'lerin erime noktalarının çok yüksek olduğundan gereksiz enerji tüketimine sebep olması ve maliyeti arttırması, çevreye verdiği zarar yüzünden, hidrometalurjik yöntem kadar tercih edilmemektedir. Hidrometalurjik yöntemde destilasyon, organik çöktürme, hidroliz, solvent ekstraksiyon, sıvı membran ekstraksiyonu, katı-sıvı ekstraksiyon, iyon değiştirici reçineler en çok kullanılan rafinasyon şekilleridir (Kılıç, 2014).

2.3. Reaksiyonları

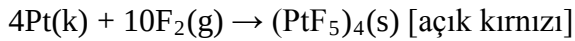
Amonyum heksakloro plantinat hidrojen ile indirgenmesi ile Pt metali elde edilebilir.



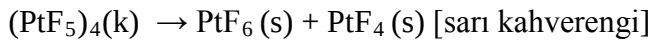
Halojenler ile Reaksiyonu: Platin metali dikkatli bir şekilde flor gazı ile reaksiyona sokularak PtF_6 ve $(PtF_5)_4$ bileşiğini oluşturur.



(2.2)

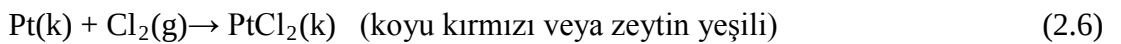


(2.3)



(2.4)

Platin metalinin ile klor gazı reaksiyonu sonucunda, reaksiyon şartlarına bağlı olarak iki farklı $PtCl_2$ veya $PtCl_4$ bileşikleri oluşur.



Brom ile platin(II) bromürü oluşturur.



Asit ile Reaksiyonu: Platin grubunun nitrik asitte, HCl 1:3 hariç hiçbir reaksiyon vermez.



2.4. Kullanım Alanları

Kimyasal ve elektrokimyasal cihazlarda platin metalleri ve bunların bileşikleri kimyasal işlemlerde kullanıma sahiptir. Kimya endüstrisinde platin grubu metaller katalizör olarak kullanılmaktadır. Platin grubu metallerin katalizör olarak kullanılması ile çeşitli reaksiyonlarda verim artmaktadır. Nitrik asit üretiminde platinin, palladyum ve rodyum içerikli katalizörler kullanılmaktadır (Amil, 2006). Yüksek maliyeti sayesinde teknoloji, bununla birlikte, platin bileşenleri flor kimyasında önemlidir. Aşırı basınca karşı koruma için patlama diskleri bazen platin veya paladyumdan yapılır. Optik endüstrisi ve lazer teknolojisi için tek kristaller, platin, rodyum veya (en yaygın) iridyum potalarında üretilir. Hidrojen peroksit ve peroksosülfat gibi perokso bileşiklerinin elektrokimyasal üretimi için, bu tür kullanımların azalmasına rağmen, masif platin anotlar veya içi boş platin teller kullanılır. Laboratuvar teknolojisinde platin potalar, tabaklar, botlar ve elektrotlar (elektrogravimetri için) uzun zamandır ekipmanın temel parçaları olmuştur. Kimyasal ve elektrokimyasal cihazlarda, cam teknolojilerinde, otomotiv emisyon kontrollü katalizörlerde ve sensör teknolojilerinde kullanılmaktadır.

Dişçilik, platin ve paladyumun kullanıldığı önemli sağlık alanlarından biridir. Çoğunlukla dişçilik alanında platin ve paladyum, altın ve gümüş ile birlikte bir alaşım haline getirilir. Yapılan bu alaşımlar köprü ve diş kaplama tedavilerinde kullanılmaktadır. Gereken bazı durumlarda ise yapılan bu alaşımların içerisine rutenyum ve iridyumda eklenmektedir. Bu tarz alaşımların iki grupta incelenmesi

mümkündür. Yüksek altın içerikli olan alaşımlar (%10 Pt içermekte), Düşük altın içerikli olan alaşımlar (%50 ile %80 Pd) içerir (Amil, 2006).

2.5. Sağlık Etkileri

Platin bileşikleri insanların sağlık alanı veya diğer alanlarda sürekli karşılaştıkları bir madde değildir. Sağlık etkileri denildiğinde ilk akla gelen alanlar tıp ve ilaç sektörü gelmektedir. Tıp sektöründe platin grubu metaller çoğunlukla kanser tedavisinde kullanılan ilaç üretiminde yararlanılmaktadır. Bu konuda ilk çalışmalar 1962 yılında Amerika’da yapılan bazı çalışmalarda rastlanılmıştır. Yapılan testlerden kanser tedavisinde olumlu sonuçlar alındıktan sonra kullanılmaya başlanmıştır. Kullanılan bazı ilaçlar böbreklerde geri dönüşü mümkün olmayan tahribatlara da sebep olabilmektedir. Ayrıca platin ve iridyum kalp atışı düzensizliğini tedavi etmek amaçlı da kullanılmaktadır.

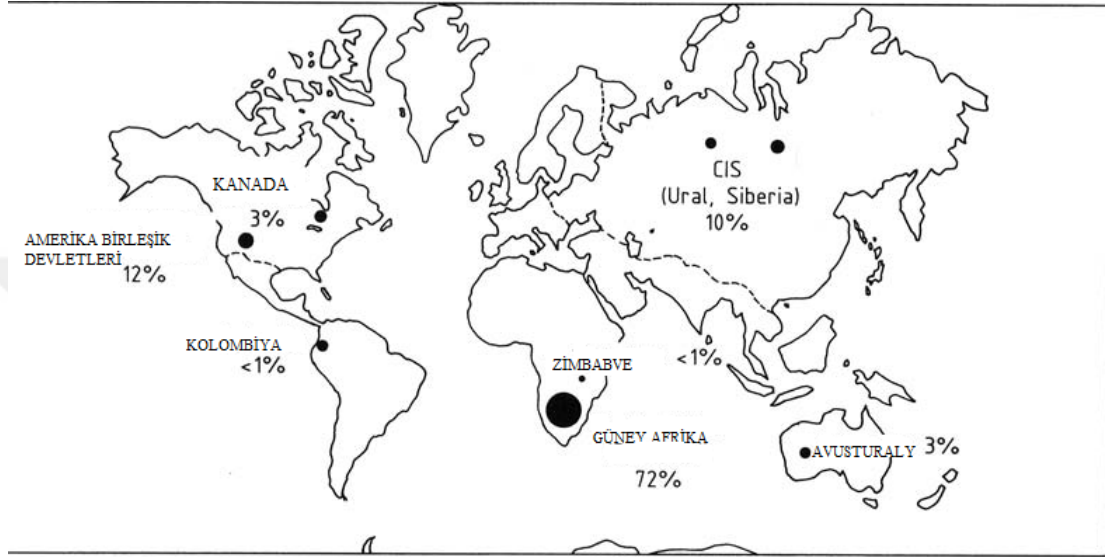
Platin grubu metaller ve platin elektronik cihazlarda da kullanılmaktadır. Bu tarz cihazlar sağlık ve tıp sektöründe farklı analiz ve testler için kullanılmakta direkt platin kullanımı olmasada dolaylı yolda sağlık sektörüne olan faydalarından ötürü sağlıkta olumlu yönde kullanılıyor denilebilir.

2.6. Platin Grubu Metallerin Üretim Rezervleri

Dünya platin grubu metalleri (PGM) rezervi 100 milyon kg olarak tahmin edilmektedir. Tespit edilmiş rezerv ise 70 milyon kg’dır. Bunun % 72’si Güney Afrika’daki Bushveld kompleksinde, geri kalan % 10’i ise Rusya, Kanada ve ABD’dedir (Renner, 2012).

Türkiye’de PGM yatakları açısından yapılan araştırmalara göre Marmaris-Köyceğiz-Fethiye, Adana-Pozantı-Karsantı, Mersin-Akarca-Erdemli 3 farklı yörede yapılan araştırmalar sonucunda Muğla yöresindeki Mersin-Akarca-Erdemli bölgesi altın ve paladyum için daha verimli olduğu sonucuna varılmıştır.

Platin ve altın açısından çalışma yapılabilircek uygun bölge olarak Dalaman Çayı'nın batısında bulunmaktadır. Türk Maden Şirketi Ocağı ile Etibank'a ait Andız Ocağı'dır (Amil, 2006).



Şekil 2.1. Dünya PGM rezervleri (Renner, 2012)

Tablo 2.3.Dünya PGM rezervleri

Ülkeler	Rezerv(%)
Güney Afrika	72
A.B.D	12
Sibirya	10
Kanada	3
Avusturalya	3
Dünya Toplamı (kg)	70,000,000

BÖLÜM 3. AMİNO POLİMERLER

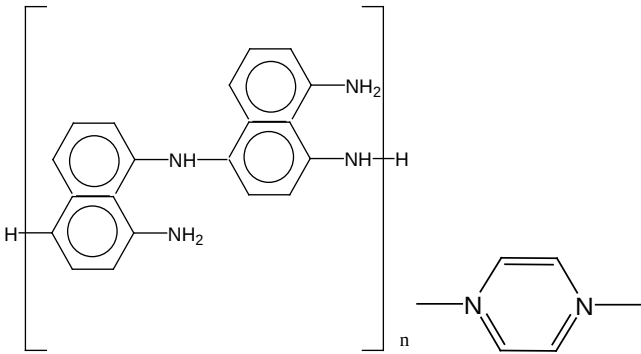
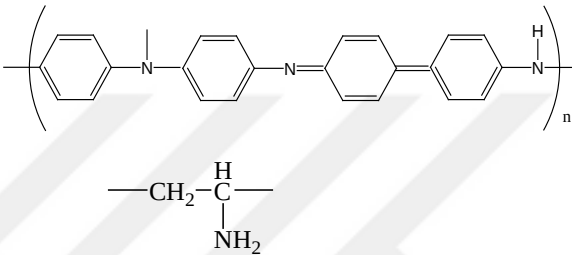
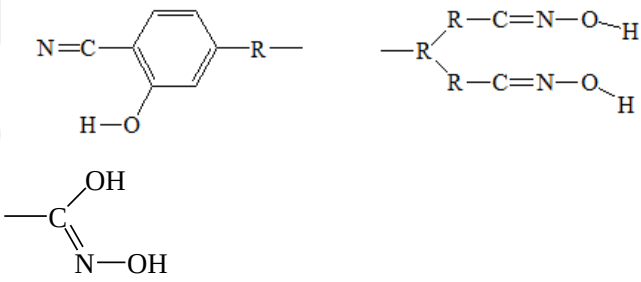
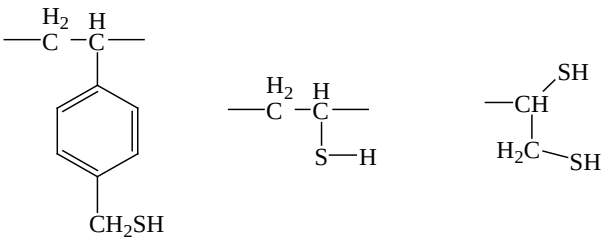
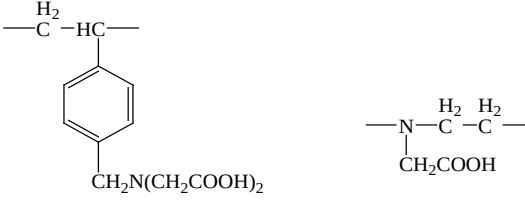
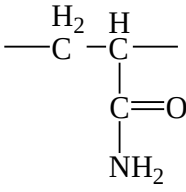
Koordinasyon bileşikleri metal-organik bağı olarak da adlandırılırlar. Zayıf kimyasal bağlar ve koordinasyon bağlarının meydana getirdiği organik ligand ve metal iyonlarının oluşturduğu sistemlere koordinasyon polimeri denilmektedir. Koordinasyon polimerizasyonu olarak bilinen bu polimerizasyon 1950'lerde Ziegler ve Natta tarafından kendi adlarıyla anılan ZieglerNatta katalizörlerinin (stereo spesifik katalizörler) polimer sentezinde kullanılmıştır (Saçak, 2002).

Koordinasyon bileşikleri, merkez atomunda metal içeren iyon veya moleküllerin metal atomunu sardığı bileşiklere denilmektedir. Polimer metal kompleksi, metal iyonlarının koordine bağ ile polimer liganda bağlandığı yapay polimerler ve metal iyonlarından oluşur. Bir polimer ligandı azot, oksijen ya da kükürtten monomerlerin polimerizasyonu veya polimer ile koordinasyon kabiliyeti olan düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin reaksiyonu ile elde edilen birbirine sıkı bir şekilde bağlanmış bölümler içerir. Ana ve yan zincirlerinde azometin ($-\text{CH}=\text{N}-$) içeren polimerler, yüksek kimyasal aktifliğinden dolayı son yıllarda kimyacıların büyük ilgisini çekmektedir. Bu tür polimerler metallerle kompleks oluşturma yatkınlığına sahip gruplar içerdiklerinden, polimer şelatların eldesinde metallerin ve diğer kompleks oluşturuıcı maddelerin ayrılmasında kullanıldıkları gibi biyomimetik sentezde ve ayırmada örneğin; enzimlerin kopyalanması büyük önem kazanmıştır. Konjüge bağ sistemine sahip polimerlerin yapısına azometin guruplarının da eklenmesi, onlara sıcaklığa dayanıklılık ve elektriksel yarı iletkenlik özellikleri kazanmaktadır. Polimer metal kompleksleri metalin bulunduğu pozisyona göre farklı gruplara ayrılabilirler. Buna hazırlama metodu ile karar verilir. Bu metot; bir polimer matriksi ve metal iyonu arasında sıkıca bağlanan ligandın kompleksleşmesini, polifonksiyonel ligandın metal iyonu ile kompleksleşmesini, metal içeren monomerlerle olan reaksiyonunu içerir (Deligönül, 2006).

Azot atomu; aminler($R-NH_2$), azo grupları($=N-$), amitler($-CONH_2$), nitril($-C\equiv N$), azometin ($-CH=N-$) fonksiyonel gruplarında, oksijen atomu; karboksil ($-COOH$), hidroksil ($-OH$), fenol ($R-OH$), eter ($C-O-C$), karbonil ($-C=O$), fosforil (POH) fonksiyonel gruplarında, sülfür ise tiyoller ($-SH$), tiyokarbamatlar ($-O-C(=S)N$), tiyoeter ($-C-S-C$) gibi fonksiyonel gruplarında bulunur. Fonksiyonel grubun niteliği ligandın metal iyonlarına seçimliliğini belirlemektedir. Bu seçicilik sert yumuşak asit-baz kavramı ile açıklanabilir (Camel,2003). Genel olarak kompleks oluşturan polimerlerde kullanılan bazı fonksiyonel gruplar Tablo 3.1.'de gösterilmiştir.



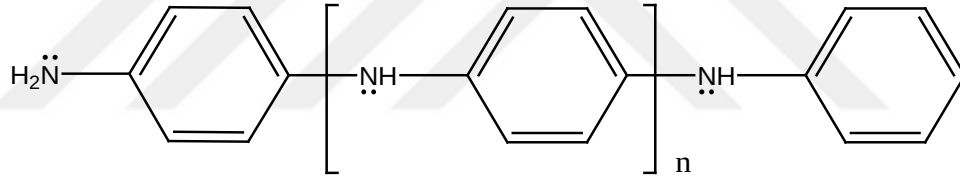
Tablo 3.1. Kompleks oluşturan polimerler (Renner, 2012)

Fonksiyonel grup	Polimer yapısı
Aminler	
Schiff bazı >C=N	
Tiyoller -SH	
Tiyoamidler -CSNH ₂	
Aminopoli karboksil asitler	
Keton esterler amidler	

3.1. Polianilin

Anilin ve anilinin çeşitli türevleri polimerleşebilmektedir. Bu tarz polimerler elektrokimyasal yükseltgenme ile elektrot yüzeyini kaplayan ince filmler şeklinde elde edilirler (Snauwaert ve ark.1987 / Kalender, 2014).

Polianilin, Runge tarafından 1934 yılında hazırlanan en eski polimerdir. Yine bu polimer Fritzche tarafından da çalışılmış ve anilin siyahı olarak isimlendirmiştir. Anilin siyahı olarak bilinen polimerin elektrokimyasal metod ile sentez çalışması 1962’de yayınlanmıştır. Polianilin hakkında daha ayrıntılı bilgi edinmek için Joefowicz tarafından 1963,1971 yıllarında çalışmalar yapılmıştır. İletken polimerler hakkında analiz ve çalışmalar ise MacDiarmid (1985), Genius (1985) ve Volkov (1983) tarafından yapılmıştır (Genies ve ark., 1990).



Şekil 3.1. Polianilin

3.1.1. Polianilinin elektrokimyasal yolla sentezi

Elektrokimyasal polimerizasyon tepkimeleri ile polimerleşmenin sonlanma ve başlama adımları gözlenebilir. Anilinin elektrokimyasal polimerizasyonunda genellikle kullanılan elektrokimyasal yöntemler:

- 1) Sabit akım yöntemi
- 2) Sabit gerilim yöntemi
- 3) Voltaj taramalı devir oranlı veya daldırma yöntemleridir.

Elektrokimyasal polimerizasyon üçlü elektrot sistemi ya da destek içeren tekli veya çift bölmeli hücrelerde yapılabilir. Elektrokimyasal polimerizasyon yönteminde

monomer uygun bir çözücü ile destek elektrolit ile elektroliz hücre içerisine konulup elektroliz edildiğinde elektrot yüzeyinde polimer oluşmaktadır. Uygun bir akım kaynağı kullanılarak elektrokimyasal polimerizasyon potansiyometrik, galvanostatik, potansiyodinamik olarak gerçekleştirilebilir. Bu metodlar genellikle potansiyostatik koşullar ince film, galvanostatik ince filmler için kullanılır (Varol ve Görkem, 2012).

Anilinin elektrokimyasal polimerizasyonu üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede paslanmaz çelik elektrot üzerinde gerçekleştirilir. Karşıt elektrot olarak Pt, referans elektrot olarak da doygun kalomel elektrot kullanılır. Elektrolit çözeltisi 1 M H_2SO_4 + 0,05 M anilin karışımından hazırlanarak ve 0,75 V sabit potansiyel altında birkaç dakika çöktürme yapılır. Elektrokimyasal çöktürmeden sonra elektrot distile su ile yıkanır ve kurutulur (Özkorucuklu ve Cengiz, 2012).

3.1.2. Polianilinin kimyasal sentezi

Polianilinin, sentezi için seryum sülfat($Ce(SO_4)_2$), potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$), hidrojen peroksit(H_2O_2), amonyum persülfat($(NH_4)_2S_2O_8$) gibi yükseltgenlerin seyreltik asidik çözeltisi (bu asit çözeltisi hidroklorik asit, HCl), sülfürik asit (H_2SO_4), nitrik asit (HNO_3), perklorik asit ($HClO_4$) ile anilinin seyreltik asidik çözeltisinde anilinin kimyasal olarak yükseltgenmesi ile elde edilir. Bu yöntemle anilin monomeri, konjuge çift bağ içeren polianiline kondensasyon yoluyla dönüşür. Sübstitüye anilinlerin sterik ve zayıf indüktif etkilerinden dolayı, *o*- ve *m*- sübstitüye anilinler, *p*-pozisyonunda kolaylıkla polimerleştirilebilirler. Yükseltgenme yoluyla polianilin elde edilirken çözelti aşama aşama renklenir ve siyah bir çökelek elde edilir. Çözeltinin renklenmesi çözünür oligomerlerden dolayıdır. Renklenmenin şiddeti, yükseltgenin derişimi ve ortamın yapısına bağlıdır.

Polianilinin sentezinde elektrokimyasal yöntemler, kimyasal yöntemlerle karşılaştırıldığında daha verimli ve avantajlıdır. Elektrokimyasal yöntemin daha güvenilir olması en avantajlı olan kısmıdır. İyi bir elektrolit davranışı gösteren organik polimer film hazırlanmasında kullanılan stokiometrik

elektropolimerizasyon tepkimesi genel olarak kullanılan yöntemdir. Bu özelliği sadece polianilin polimeri sağlamaktadır (Syed ve Dinesan, 1991).

3.1.3. Polianilinin kullanım alanları

Bazı iletken polimerlerin üç elektrolu sistemde pH etkisi incelendiğinde bu sistemlerin pH sensörü olarak kullanılabileceği görülmüştür. Asidik-bazik ortamlardaki direnç, akım gibi iletkenlik özellikleri pH sensör olarak kullanılabileceğini göstermektedir (Chadjichristos ve ark., 2006).

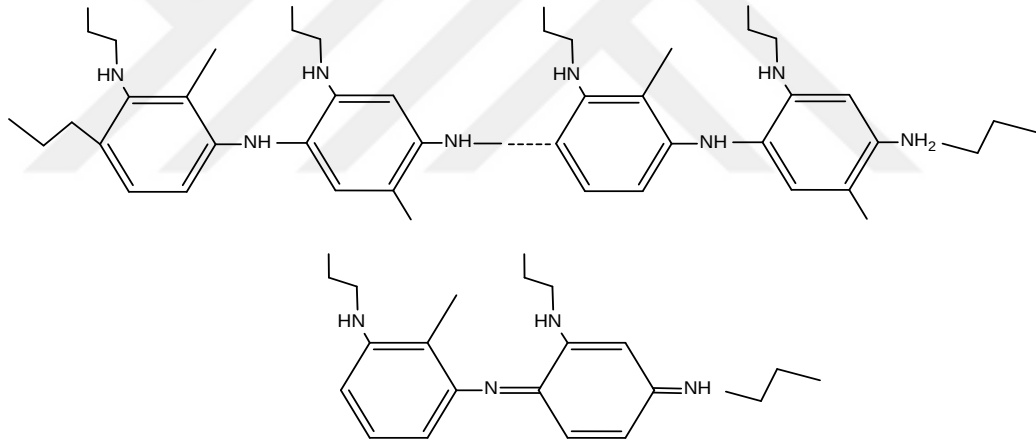
Polianilin filmleri gazların kuvvetli yükseltgen ve indirgen olma özelliklerinden dolayı etkilenebilmektedir. İletken polimerlerin bu özelliklerinden dolayı gaz sensörü olarak kullanılmaktadır (Virji ve ark., 2004).

Günümüzde teknoloji hızlı şekilde ilerlemektedir. Bu hızlı ilerleme elektronik cihazların kullanımı ile artmaktadır. İletken polimerler elektronik cihazlarda kullanılan transistör, diyot gibi malzemelerin yapımında kullanılmaktadır (Akhtar ve ark., 1988; Maiti, 1994; Randriamahazaka ve ark., 2005).

İletken polimerler oksidasyon sırasında hacimleri %30'a kadar artarak şişme özelliği gösterebilmektedir. Bu özellikleri sayesinde yapay kas üretiminde kullanılabilmektedirler (Coşkun, 2013).

3.2. *o,m,p*- fenilendiamin polimerler

Polianilin'in türevi iletken bir polimer olan Poli(*o*-Fenilendiamin) polimeri anilin çekirdeğinde bulunan hidrojenlerin yer değiştirmesi ile elde edilir. Çeşitli yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Yang ve arkadaşları amonyum persulfat kullanarak sentezlemişlerdir (Yang ve ark., 1996). 1,2-Diaminobenzen kimyasal oksidasyon ile polimerleştirilmesi yapmak için amonyum persülfat (oksidasyon ajanı) kullanılmıştır. Sentez aşaması ile ilgili yapılan literatür araştırmaları sonunda edinilen bilgilere göre 1 M HCl ortamında çözölen monomer üzerine yine aynı mol oranında amonyum persülfat içeren çözölti, 1 M HCl ortamındaki çözölti damla damla eklenerek karışım oluşturulmuş, oluşturulan karışım 4 saat boyunca manyetik karıştırmacıda karıştırmak suretiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen madde 1 M HCl çözöltisi ile yıkanarak kurutulmaya bırakılmış. Poli(*o*-fenilendiamin) polimeri oluşturulmuştur (Akgöl ve ark., 2012).

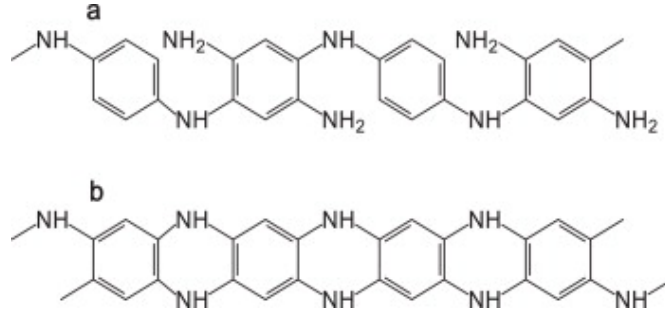


Şekil 3.2. 1,2-Diaminobenzenin elektrokimyasal polimerleşmesi

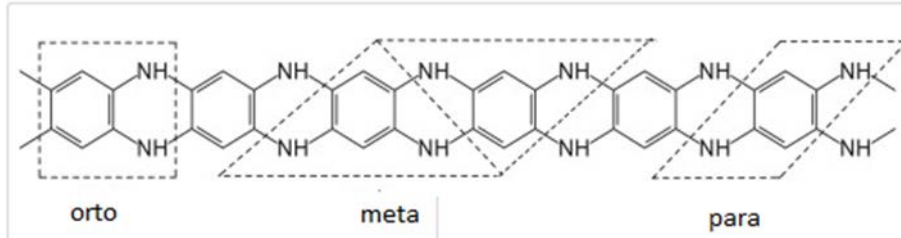
Anilinin polimerleşme sağladığı şartlardan yola çıkılarak elektrokimyasal sentezi yapılmış. Pt elektrot üzerinde gerçekleşen polimerleşme sonunda potansiyel değerleri 0 ile +1,0 V arasında değişim sağlanarak sentezlenmiştir.

Poli(*p*-fenilen)'in sentezi çalışmasında CuCl_2 ile doplama ve katalizör olarak AlCl_3 ün kullanılması ile polimer sentezlenmiş ve polimer elektriksel iletkenlik göstermemiştir. Ancak doplama maddesi olarak AsF_5 veya Li gibi maddelerin

kullanılması ile 0,3-500 S/cm arasında değişen iletkenlik gözlenmiştir (Kilian ve Pyrzynska, 2008).



Şekil 3.3. Poli(*p*-fenilendiamin)



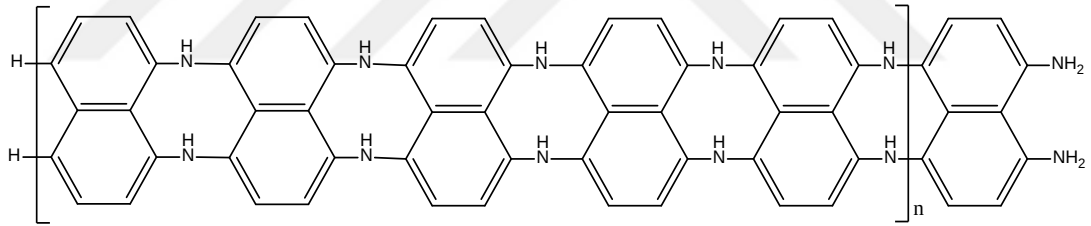
Şekil 3.4. Poli(*o,m,p*-fenilendiamin) (Mildan,.,2015)

Poli(*m*-fenilendiamin) (PmPD) polimerizasyon sentezi için kimyasal oksitleyici ile sentezlenmiştir. İçi boş poli(*m*-fenilendiamin) mikro parçacıklar 25 °C sıcaklıkta *m*-fenilendiamin çözeltisi ve oksitleyici persülfat çözeltisi karıştırılarak sentezlenmiştir. Yapılan çalışmalarda, içi boş mikro Poli(*m*-fenildiamin) oluşumunu kolaylaştırmak için NaCO₃ kullanılmıştır.

3.3. Diaminonaftalen polimerler

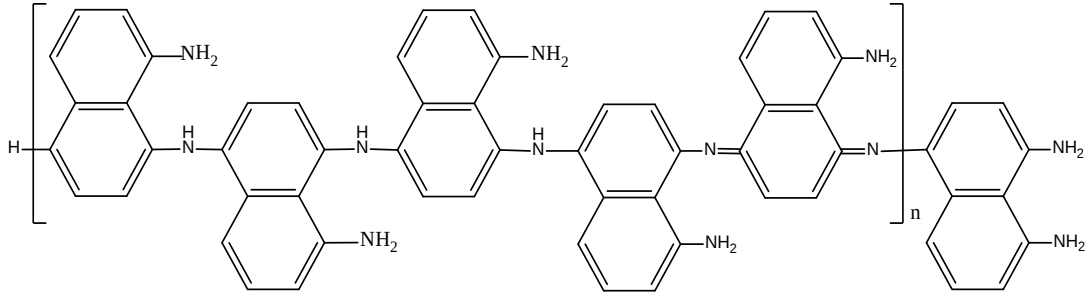
1,8-diaminonaftalen (1,8-DAN) molekülü yapısında çift amin grubu bulunduran aromatik bir bileşiktir. Yapısında çift amin grubu bulunan aromatik bir bileşik olmasından dolayı polimerleşme mekanizması diğer aromatik aminlerin polimerleşme mekanizmalarına benzemektedir. Literatürde elektrokimyasal ve kimyasal oksidasyon mekanizmaları Poli(1,8-diaminonaftalen) sentez yöntemleri olarak bulunmaktadır (Fındık ve ark., 2014).

Poli(1,8-DAN) kimyasal olarak sentez mekanizmasının gerçekleşebilmesi için asetonitril içerisine eşit mol oranlarında oksidasyon maddesi ve monomer maddesi karıştırılması ile gerçekleşir. Oksidasyon ajanı yükseltgen madde olarak demir(III) klorür, amonyum persülfat kullanılmaktadır. Sentez için kullanılacak olan iki yükseltgen kimyasalın sentez şartları aynıdır. Sentez sonunda elde edilen çökelti 1 M HCL çözeltisi ile yıkanır ve kurumaya bırakılır (Komathi ve ark., 2010).



Şekil 3.5. 1,8-DAN molekülünün FeCl_3 ile polimerleşmesi (Fındık ve ark., 2014)

Poli(1,8-DAN) polimerinin FeCl_3 ve $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ varlığında sentezlenerek polimerleşmesi sonunda elde edilen polimerlerin yapıları gerçekleşen Şekil 3.5. ve Şekil 3.6.'da verilmiştir (Hubicki ve ark., 2007).

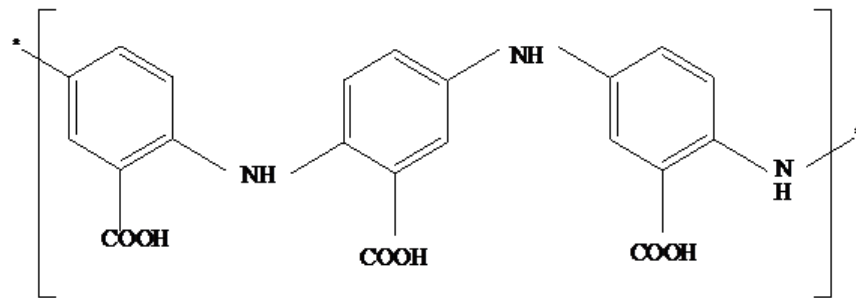


Şekil 3.6. 1,8-DAN molekülünün $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ile polimerleşmesi (Fındık ve ark., 2014)

3.4. Poli aminobenzoik asitler)

Poli(aminobenzoik asit), asidik bir çözelti içinde oksitleyici madde olarak amonyumpersülfat $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ kullanılarak sentezlenebilir. 0,1 mol/L, *p*-aminobenzoik asit, 0,5 mol/L amonyumpersulfat ve 0,2 mol/L nitrik asit içeren çözelti, 24 saatlik süre boyunca 40 °C sıcaklıkla karıştırılarak reaksiyona sokulmuştur. Tepkimeden sonrasında çöken maddeyi çözeltiden ayırmak için santrifüj yapılmış ve saf su ile yıkandıktan sonra 40 °C de kurutulmuştur. Polimer poli(*p*-aminobenzoik asit) (PPA) elde edilmiştir.

Poli(*m*-aminobenzoik asit) (*p*-*m*ABA) ve poli(*o*-aminobenzoik asit) (*p*-*o*ABA) polimerleri sentez yöntemleri poli(*p*-aminobenzoik asit) (*p*-*p*ABA) ya benzer şekilde sentezlenir (Komathi ve ark., 2010).



Şekil 3.7. Poli(*m*-aminobenzoik asit) polimeri

BÖLÜM 4. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, yüzey ara kesiti ya da bir yüzey üzerinde madde birikmesi ve derişimin artmasıdır. Örneğin; su ve atık su arıtımında adsorpsiyon bir sıvı ve katı arasında olur. Yüzeye tutulan madde adsorplanan, yüzeyinde tutulan maddeye adsorban denir (Bozkan, 2012).

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutulan maddeye ise adsorplanan adı verilir (Sarıkaya, 2008).

Adsorpsiyon, absorpsiyonun özel bir durumu olup, iki olay birbirine karıştırılmamalıdır. Bu iki kavramı birlikte anlatmak için sorpsiyon sözcüğü kullanılır. Katı yüzeyde belirli bir miktar gazın adsorplanması, gaz ve katı yüzeyine bağımlı olmakla birlikte, ortamın sıcaklığı ve gaz basıncıyla da değişmektedir. Katının gözenekliliği arttıkça adsorplama gücü de artar. Adsorpsiyonu oluşturan fiziksel kuvvetler değişik şekilde ortaya çıkan çekim kuvvetleridir. Çoğu zaman fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon birlikte gerçekleşmektedir. İyi bir adsorban, birim kütle başına en geniş yüzey alanına sahip olan maddedir (Çırakoglu, 2008).

Adsorpsiyon serbest enerjisi ΔG sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi yani adsorpsiyon serbest enerji değişimi daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı tanecikler daha düzensizdir. Düzensiz halde olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması

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

4.1'deki eşitlik uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisi ΔH 'ın eksi veya artı işaretli olabilir. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının ısı salan yani ekzotermik olduğunu veya artı işaretli olmasında ısı alan yani endotermik olduğunu gösterir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerden doğmaktadır (Felder ve Rousseau, 2000).

4.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Katı madde yüzeyi ile adsorplanan madde tanecikleri arasında çekim kuvvetlerinin zayıf olduğu bir adsorpsiyon türüdür. Bu tür adsorpsiyonda tanecikler ile yüzey arasında Van Der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Bu olayın adsorpsiyon ısısı düşüktür ve adsorpsiyonun meydana gelmesi için aktivasyon enerjisi gerekmez ve adsorplama derecesi sıcaklıkla ters orantılıdır. Çekim kuvvetleri düşük olduğundan adsorbe olan taneciklerin katı yüzeyinde belirli bir yeri yoktur ve yüzeyde elektrostatik kuvvetlerin etkisi altında dolaşır durumdadırlar. Adsorplanan tanecikler birden çok tabaka halinde bulunabilir ve olayın kinetiği genellikle hızlıdır.

Adsorpsiyonun çok yaygın olan bu türünde tüm katılar adsorplayıcı olabildikleri gibi, tüm sıvı ve gazlar da adsorplanan olabilirler. Etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için, bu tür adsorpsiyonlarda bağlar zayıf, adsorpsiyon tersinir ve rejenerasyon kolaydır. Adsorpsiyon 40 kJ/mol değerinden düşük ise adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondur (Tok, 2009).

4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda genellikle adsorban yüzeyinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşur ve moleküller fiziksel adsorpsiyonda olduğu gibi hareket halinde değildir. Kimyasal adsorpsiyonda yüzeye tutunan parçacıklar, adsorplanan yüzey üzerindeki fonksiyonel gruplar ile kimyasal etkileşime girer. Bu tür adsorpsiyonlarda genel olarak kovalent bağ oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda bazı katılar adsorplayıcı, bazı gaz ya da sıvılarda adsorplanan olabilmektedir. Adsorpsiyon genellikle tersinmez ve rejenerasyon güçtür.

Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde hidrojen gazının cam üzerinde tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir. Bu duruma, hidrojenin cam üzerinde atomlar halinde tutunması ve $H_{2(g)} \rightarrow 2H(cam)$ ayrışması için tepkime entropisinin büyük ölçüde artı işaretli olması yol açmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani mono-moleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir (Koçer, 2013)

4.2. Adsorplayıcı Katılar

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

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir. Doğadaki gözeneklerin boyutu bir mağara ile bir atom büyüklüğü arasında değişmektedir. Genişliği 2nm'den küçük olanlara

mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm'den büyük olanlara ise makro-gözenek adı verilmektedir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe özgül yüzey alanı da artacaktır. Özgül yüzey alanının büyüklüğü gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğal yapısı etkilemektedir. Bunun yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir (Salih, 1995).

4.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

a. Adsorbanın yüzey alanı: Adsorpsiyon katı yüzeyinde gerçekleşen bir olay olduğundan, yüzey alanının büyümesi yüzeydeki aktif merkezleri arttıracak ve dolayısıyla adsorpsiyon miktarını da artırır. Bu adsorpsiyonu olumlu yönde etkiliyor diyebiliriz. Ayrıca tanecik boyutu küçülmesi ve katının gözenekli yapıda olması da yüzey alanını artırıcı etki göstererek adsorpsiyon kapasitesini artırır.

b. Adsorbanın gözenek büyüklüğü; adsorpsiyondaki temel mantık adsorbatı, adsorban üzerine almaktır. Adsorbanın gözenek büyüklüklerinin artması, adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme olayını artırır yani adsorpsiyon artmaktadır.

c. Adsorbatın çözünürlüğü; bir çözeltideki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü ile çözünen arasındaki bağ ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük gerçekleşir. Çünkü bu durumda adsorbatı çözeltiden ayırmak zorlaşacaktır (Lundelius kuralı). Bu durumda adsorpsiyonun aldığı gözlenecektir.

d. Adsorbatın molekül büyüklüğü; adsorpsiyon oranı parça içine difüzyon aşaması ile kontrol ediliyorsa ve adsorplanacak maddenin molekül kütlesi küçüldükçe reaksiyon genellikle daha hızlı olur. Molekül büyüklüğü arttıkça adsorbatın gözeneklere

adsorpsiyonu zorlaştacaktır. Dolayısıyla molekül büyüklüğünün azalması demek adsorpsiyonu olumlu yönde etkileyecek ve artmasını sağlayacaktır.

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

f. Çözeltinin pH değeri; Parçacık yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik yada bazik olmasına göre değişen fonksiyonel gruplar bulundurmaktadır. Çözelti fazında bulunan adsorbat, katı faz yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutulur. Adsorpsiyonun daha verimli ve hızlı gerçekleşmesi genelde maddelerin nötral olduğu pH değerlerinde görülür. Nötral pH değerlerinde daha hızlı adsorplama görülmesinin nedeni hidrojen ve hidroksit iyonlarının oldukça güçlü adsorplama yeteneklerinin olmasıdır. Ortamda fazla hidrojen ve hidroksit iyonu bulunduğunda, bu iyonlar adsorbat iyonları ile yüzeye bağlanma yarışına gireceklerdir. Bu da yüzeyin adsorbat molekülleri ile daha az kaplanması demektir. Edinilen bilgiler doğrultusunda adsorpsiyon nötr ortama göre daha az oluşacaktır.

g. Ortam sıcaklığı; adsorpsiyon sırasında gerçekleşen reaksiyon genelde ortama ısı veren (ekzotermik) reaksiyonlardır. Bu yüzden de adsorpsiyon derecesi genellikle sıcaklığın düşmesi ile artar. Adsorpsiyon sırasındaki reaksiyonlar ortamdan ısı alan (endotermik) reaksiyonlar olarak devam ederse adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artacaktır.

h. Çözelti karışımları; Çözelti içerisinde saf olarak bulunan madde birden fazla çoklu bileşen içeren çözeltilere göre daha fazla adsorbe olur. Çok bileşenli çözeltilerde daha az adsorbe olma sebebi çözünürlüğü içerisinde bulunan diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabeti söylenebilir.

i. Yüzey gerilimi; adsorpsiyon, yüzey sınırları, yüzey reaksiyonları ve bunlarla alakalı kuvvetlerle bağlantılı olarak değişim göstermektedir. Adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesini sağlamak için bahsedilen kuvvet etkileri azaltılarak yüzey gerilimini düşürmek gerekmektedir. Yüzey gerilimini azaltarak yüzeyi genişletmiş ve büyütmüş oluruz.

j. Adsorbatın diğer özellikleri; adsorbatın suda çözünebilir olması ya da suda daha az çözünüyor olması adsorpsiyonu etkileyen özelliklerdendir. Hidrofilik olan bir madde hidrofobik olan bir maddeye göre daha az adsorbe olmaktadır. Polar adsorbatlar suda çözünebilen (hidrofilik) guruba girerler, alüminosilikatlar, zeolit, silika jeller bu guruba örnek olarak verilebilir. Polar olmayan suda daha az çözünen (hidrofobik) adsorbatlara örnek olarak; silikalit, karbon esaslı adsorbatlar, polimer adsorbatlar verilebilir. Ayrıca, çözeltideki moleküllerin lifobik (çözelti sevmeme) karakteri veya katıya olan yüksek ilgileri de adsorpdasyonu olumlu yönde etkiler.

k. Basınç; gazlarda basıncın artırılması ve adsorpsiyonun artışı doğru orantılı olarak artış göstermektedir. Yani basınç yükseltilecek olursa gazlarda adsorpsiyon sırasında adsorban daha fazla madde adsorplar. Çözelti adsorpsiyonu içinde aynı kural geçerlidir (Levine, 2002).

4.4. Adsorpsiyon İzotermi

4.4.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi kimyasal adsorpsiyon ve çok sayıda sistemin adsorpsiyon yorumlamaları, katı yüzeylerinin toplam yüzey alanını belirlemek için kullanılmaktadır. Langmuir izotermine göre katı yüzeyinde bir adsorbatın adsorpsiyonu ile sınırlıdır. Adsorplanmış olan moleküller arasında etkileşim yoktur. Adsorplanmış olan bu moleküller katı yüzeyi üzerinde hareket etmezler (Özdemir, 2005).

Langmuir izotermi aşağıdaki denklemle ifade etmemiz mümkündür:

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

4.3' teki denklemde

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

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

K_L : Langmuir denge sabiti (L/g)

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

Bu denklem gerekli düzeltmeler yapıp doğrusallaştırılırsa aşağıdaki denklemler elde edilir:

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

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

4.4.2. Freundlich izotermi

Freundlich tarafından adsorpsiyon prosesini ifade eden ampirik bir denklem olarak geliştirilmiştir. Freundlich'e göre adsorbat yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir. Freundlich izotermi de ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılarak, bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak matematiksel olarak ifade edilmiştir. Freundlich izotermine diğer eşitliklerden farklı olarak düşük konsantrasyonda Henry kanunu uygulanmaz ve denge halinden sonra sabit bir adsorbant değeri elde edilmez. Freundlich izoterm eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

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

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L),

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

K_F : Deneysel olarak hesaplanır adsorpsiyonun kesin bir işaretidir. Adsorpsiyon kapasitesi, adsorbat ile adsorban arasındaki ilişkinin gücünü gösterir $[(\text{mg/g}) (\text{L/mg})^{1/n}]$. K_F 'nin yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun göstergesidir.

n : Adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir (birimsiz). Genellikle n değerlerinin 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunun bir göstergesidir. $1/n$ değeri, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir. Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek aşağıdaki denklem elde edilir:

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

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. Bulunan bu değerler de Freundlich izoterm sabitleri olarak hesaplanabilir (Kayacan, 2007).

4.5. Adsorpsiyon Kinetiği

4.5.1. Pseudo birinci dereceden kinetik modeli

Pseudo birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir:

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

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

$\log (q_e - q_t)$ ' nin t 'ye karşı çizilen grafiğindeki eğim ve keseni, denge adsorpsiyon yoğunluğu q_e ve birinci-mertebe hız sabiti k_1 'dir (Dinçyürek, 2006).

4.5.2. Pseudo ikinci dereceden kinetik modeli

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

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

Burada; k_2 : İkinci derece adsorpsiyon oranı sabiti (g/mg.dakika), q_e : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g), q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g) dır (Dinçyürek, 2006).

4.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

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

İç enerji (U), bir sistemin sahip olduğu bütün enerjiler toplamıdır. Sistemdeki toplam kinetik ve potansiyel enerjidir. Bir sistemin iç enerjisi ölçülemez ve hesaplanamaz. Bu nedenle yalnızca iç enerji değişimi incelenebilir. İç enerji değişimi ΔU dur. Bir maddenin yapısında depoladığı her türlü enerjinin toplamına “ısı kapsamı” ya da “entalpi” denir ve H ile simgelenir.

Entropi, bir sistemin düzensizliğinin ölçüsüdür. Entropi de termodinamik bir fonksiyondur. Düzensiz bir durum düzenli bir duruma göre daha mümkündür.

Sistemdeki düzensizlik arttıkça sistemin entropisi de artar. Adsorpsiyonda madde, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır.

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

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

Gibbs serbest enerji (ΔG) reaksiyonlarının istemli olup olmadığını gösterir. Sabit basınç ve sabit sıcaklıklarda gerçekleşen bir reaksiyonun Gibbs enerji değişimi (ΔG), entalpi değişimi ΔH ve entropi değişimi sırasında ΔS eşitlik (4.2) denklemi ile verilmiştir.

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

Buna göre reaksiyonlarda;

$\Delta G < 0$; reaksiyon istemli ve kendiliğinden olur (spontane).

$\Delta G = 0$; reaksiyon dengededir.

$\Delta G > 0$; reaksiyon istemli değildir ve kendiliğinden olmaz (spontane değil).

BÖLÜM 5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Platin gurubu metalleri (PGM) içinde yer alan platin ticari ve endüstriyel açıdan değerli metal olduğundan adsorpsiyon, geri kazanım ve rafinasyon yönünden önemlidir. Son yıllarda araştırmacılarında dikkatini çeken bu olay platin metali üzerinde adsorpsiyon ve ayrılması ile ilgili çalışmaların yapılmasına sebep vermiştir. Platin ile yapılan çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

Yasemin tarafından yapılan, platin ve palladyum çözündürme ve Pt-Pd alaşımlarından saf metal üretimi çalışmasında platin ve palladyumun çözünme ve çöktürme davranışları incelenmiş parametreler optimize edilerek ekonomik ve çevresel yönden en uygun yöntem geliştirilmeye çalışılmış. Tez çalışmasında çözündürme parametrelerinin incelenmesi için saf platin ve paladyum levhalar, çöktürme verileri için altın rafinasyonu yapan bir işletmenin geri kazanım sisteminden altın, gümüş, platin, paladyum içeren çamurundan alınıp elde edilen çözeltiler kullanılmıştır (Kılıç, 2014).

Aysun ve diğerleri tarafından yapılan “Atık Portakal Kabuklarıyla Baskılı Devre Kartlarından Palladyum Adsorpsiyonu” adlı çalışmalarında baskı devre kartlarında bulunun %0,01 oranında bulunan paladyumun biyosorbentle adsorpsiyonu hedeflenmiştir. Biyosorbent olarak hayvan yemi olarak da kullanılan portakal kabukları tercih edilmiştir. Farklı yöntemlerle, farklı koşullarda pH, biyosorbent miktarı, sıcaklık çalışmaları yapılmış ve en uygun adsorpsiyon koşulları belirlenmiş. Yalancı ikinci mertebe kinetik modelinin uygun olduğu belirlenmiştir ($R^2:0,9995$). Son aşama katı ürün liç edilmiş ve uygun şartlarda adsorpsiyon gerçekleştirildikten sonra %75 oranında Palladyum tutulmuştur (Özkan, 2018).

Erdoğan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada doğal bir bağlayıcı olan Kula cürufu ile platin gurubu metaller içerisinde yer alan palladyumun sulu çözeltiden adsorpsiyonu çalışılmıştır. Palladyum metalinin kullanım alanları hakkında bilgiler verilmiştir. 45 µm altında öğütülen numunelerin nemi uzaklaştırılmış ve birer gram alınarak 100 mL'lik başlangıç konsantrasyonları bilinen seri çözeltiler hazırlanmıştır. Bir gün boyunca bekletilen numuneler volumetrik yöntem ve ICP-OES spektrometre ile analiz edilmiştir. Elde edilen analizler doğrultusunda adsorpsiyon izotermi çizilmiştir (Erdoğan ve ark., 2004).

Sivrikaya ve diğerleri yapmış olduğu çalışmada bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel sentez çalışmasını yapıp elde ettikleri veriler ışığında yorumlamışlardır. FT-IR ve elementel analiz sonuçları doğrultusunda elde edilen silika jelin karakterize özelliklerini belirlemiştir. Katı faz ekstraksiyon tekniği kullanarak bis(3-aminopropil)amin bağlı silika ile paladyumun metalinin zenginleştirilmesi için gerekli olan şartlar incelenmişlerdir. Palladyum metalinin tayininde alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanmışlardır. Analiz çalışmalarında sentez için gerekli şartların belirleyebilmek için çözeltinin pH etkisi, çözelti hacminin etkisi, akış hızı, elüsyon çözeltisinin türü ve hacmi, matriks iyonları gibi faktörlerin etkilerini araştırıp analiz çalışmalarını yapmışlardır. Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika ile yapılan çalışmada palladyum metalinin zenginleştirilebilmesi için en uygun şartların; çözelti akış hızı için kabul edilen değerin 5 mL/dak. ve çözelti pH değerinin 1,0 olacağı, elüent olarak kullanılması gereken değerin 1 M HCl içinde % 0,1 tiyoüre çözeltisinden 5 mL kısmının alınması gerektiğini belirlemiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda belirlenen şartlar kullanıldığında paladyum metalinin %95±2 olarak bulunmuştur. Beç yöntemi kullanılarak sentezlenen silika jelin palladyumun adsorpsiyonuna, palladyum başlangıç konsantrasyonu etkileri araştırmışlardır. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine göre uygulamışlar yapılan hesaplamaların sonucunda izoterm değerlerini hesaplamışlardır (Sivrikaya ve ark., 2010).

Chassary ve diğerkleri tarafından yapılan çalışmada, palladyum ve platin metalinin geri kazanılmasında chitosan(kitosan) türevlerini kullanılmışlardır. Palladyum ve Platin metalinin geri kazanımında ortamdaki en uygun asitlik değeri pH=2 olarak bulmuşlardır. Palladyum metali için 10-20 kat arası değişen bir zenginleştirme gerçekleştirmişlerdir (Chassary ve ark., 2005).



BÖLÜM 6. MATERYAL VE YÖNTEM

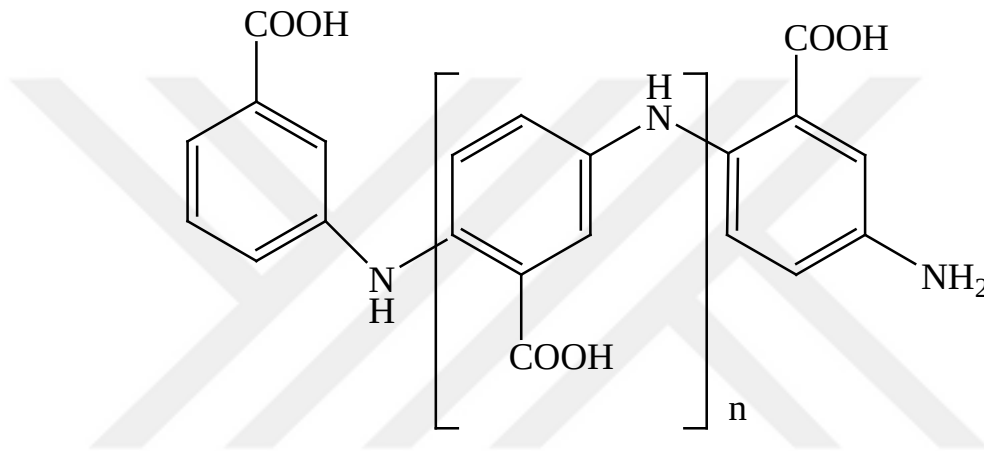
6.1. Kimyasal Maddeler

Poli(*m*-aminobenzoik asit) PABA polimerinin sentezinde kullanılan (3-aminobenzoikasit (%98, erime noktası: 172-179 °C) Alfa Aesar (Almanya), amonyum persülfat (NH₄)₂S₂O₈ ise Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan PtCl₄ Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Pt(IV) analizlerinde atomik spektroskopi standart çözeltisi, Fluka marka (Almanya) 1 (1000 mg/L Pt standart çözeltisi) kullanılmıştır. Polimerin sentezlenmesinde, pH ayarlamak için kullanılan HCl (% 36,5 , d=1,19 g/cm³) Merck ve NaOH (pellet şeklinde) Sigma-Aldrich firmalarından temin edilmiştir.

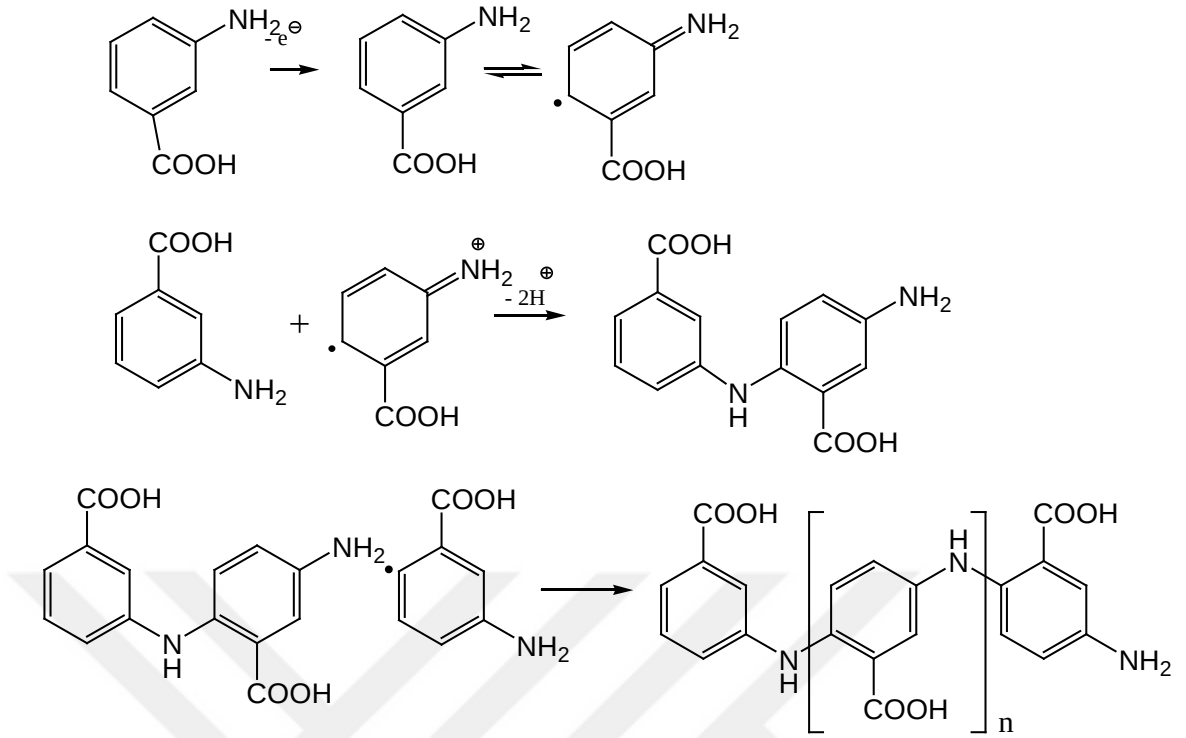
6.2. Poli(*m*-aminobenzoik asit) Sentezi

Poli(*m*-aminobenzoik asit) polimeri PABA, *m*-aminobenzoik asit (3-aminobenzoik asit) monomerinin amonyum persülfat ((NH₄)₂S₂O₈) ile kimyasal yükseltgenme yöntemine göre sentezlenmiştir. Bu sentez için, 15 g amonyum persulfat (NH₄)₂S₂O₈ tartılarak alınmış, bir beher içinde 50 mL saf su eklenerek çözülmesi sağlanmıştır. Başka bir beherin içerisine 5,5 g *m*-aminobenzoik asit tartılıp 150 mL saf su ilave edilmiştir. Hazırlanan karışıma 2 mL HCl (d=1,18 g/mL, % 36,5) çözeltisi ilave edilerek *m*-aminobenzoik asit çözülmüştür. *m*-aminobenzoik asit çözeltisi 50 °C'ye kadar ısıtıldı. Isıtılan aminobenzoik asit çözeltisi üzerine amonyum persülfat yavaş yavaş eklendi. Berrak renkte olan aminobenzoik asit çözeltisi amonyum persülfat eklenmesi ile sarımsı, kahverengi-kırmızı bir renk aldı. Bu işlem sırasında sıcaklığın 40 °C'nin altına düşmemesine dikkat edildi. pH 2-3 arasına çekebilmek için behere 5 tablet kadar NaOH ilave edildi. Üst kısımda kalan açık

renkli kısım dekante edildi. Geriye çöken polimer kısım santrifüjlenerek ile ayrılmıştır. Ayrılan kısım 200 mL saf su 1 mL HCl ile yıkanmıştır. Aynı işlemler fazla polimer elde etmek için 6 ayrı çalışma olarak tekrarlandı. Elde edilen polimer saat camı üzerine alındı 80 °C de etüvde kurutuldu. Kurutma işlemi sonunda polimer tartıldı. 19 g kadar polimer elde edildi. Elde edilen son polimer yüzde verim hesaplamaları yapıldıktan sonra yaklaşık olarak %60 oranında bir verim gerçekleşmiştir.



Şekil 6.1. Poli(*m*-aminobenzoik asit)



Şekil 6.2. Poli(*m*-aminobenzoik asit) polimerleşme mekanizması (Mildan.E.2015)



Şekil 6.3. Poli(*m*-aminobenzoik asit) polimeri (Kahverengi-siyah toz halde)

6.3. Poli(*m*-aminobenzoik asit)'in Karakterizasyonu

6.3.1. FTIR analizi

Poli(*m*-aminobenzoik asit) PABA polimerinin karakterizasyonu için, FTIR analizi yapılmıştır. FTIR analizi için ATR ile donanımlı Spektrum TWO model (Perkin

Elmer) spektrometre kullanıldı. Bu analizde *m*-aminobenzoik asit, Pt(IV) adsorplu PABA polimeri ve Pt(IV) adsorplu PABA polimer numuneleri FT-IR spektrumları kaydedildi. Spektrometre 400 ve 4000 cm^{-1} aralığı olan 2 cm^{-1} spektral çözünürlüğe sahiptir. FT-IR ölçümlerinin yapılabilmesi için, sentezlenen PABA 0,1 M HCl çözeltisi ilave ultra saf su ile yıkandı. Polimer 80 °C sıcaklıkta kurutuldu. 1 g polimer 100 mL 50 mg/L Pt(VI) çözeltisi 25 °C sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra Pt(IV) adsorbe edilmiş polimer numunesinin FT-IR spektrumu alınmıştır. Pt(IV) adsorplu polimerde ultra saf su ile de yıkandı ve 80 °C sıcaklıkta kurutulmuştur.

6.3.2. Termal analizi

Sentezlenen PABA polimerinin termal stabilitesi, termogravimetri (TG) ve diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Termal analizlerde NETZSCH STA 449F1 model termal analiz cihazı kullanılmıştır. Ölçümlerde termal analiz cihazının alumina potasına yaklaşık 20 mg PABA polimer numunesi yerleştirilmiştir. Polimerin termal analizi 10 °C/dk ısıtma hızında, 25 °C ile 800 °C arasında hava atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

6.3.3. FE-SEM analizleri

Poli(*m*-aminobenzoik asit) polimerinin yüzey ve tanecik yapısı FE-SEM (Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu) kullanılarak incelenmiştir. Ölçümlerde FEI şirketinin Quanta™ 450 FEG modeli FE-SEM cihazı kullanılmıştır. HCl ile yıkanmış (asit doplu) ve baz ile nötralize edilmiş Pt(IV) iyonlarının adsorplandığı polimer numunelerinin FE-SEM ölçümleri 10^{-4} Pa ve 15000 kV şartlarında alınmıştır. 0.5 g polimer 75 mg/L 100 mL Pt(IV) çözeltisi içindeki adsorpsiyon işlemi sonunda 80 °C de kurutulmuş ve FE-SEM görüntüleri alınmıştır.

6.3.4 EDS analizi

Polimer numunelerin yüzey element dağılımları, enerji dağılım X-ışını spektroskopisi (EDS) kullanılarak polimer yüzeyinde adsorpsiyonu öncesi ve sonrasında kimyasal analiz yapılmıştır.

6.4. Pt (IV) Adsorpsiyon Çalışmaları

6.4.1. Asitliğin etkisi

Pt(IV) iyonlarının Poli(*m*-aminobenzoik asit) (PABA) polimeri tarafından adsorpsiyonu farklı asidik ortamlarda çalışıldı. 30 mg/L içeren 100 mL Pt(IV) iyonları içeren çözeltiler en uygun başlangıç asitliği etkisi için 1 M ve pH 1, 2, 3, 4 ve 6 ya HCl çözeltisi ile ayarlanmasıyla hazırlandı. Adsorpsiyon çalışmalarında 0,7 g PABA polimeri kullanıldı. Polimer süspansiyonları, oda sıcaklığında manyetik karıştırıcılar kullanılarak karıştırıldı. Farklı zaman aralıklarında çözelti fazından numune tüplerine 2 mL numune alınmış üzerine 8 mL saf su eklenerek numune çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerde adsorplanmayan Pt(IV) konsantrasyonları ICP-OES ile analiz edildi. Elde edilen analiz sonuçlarında adsorplanan Pt(IV) miktarları hesaplanmıştır.

6.4.2. Başlangıç konsantrasyonu etkisi

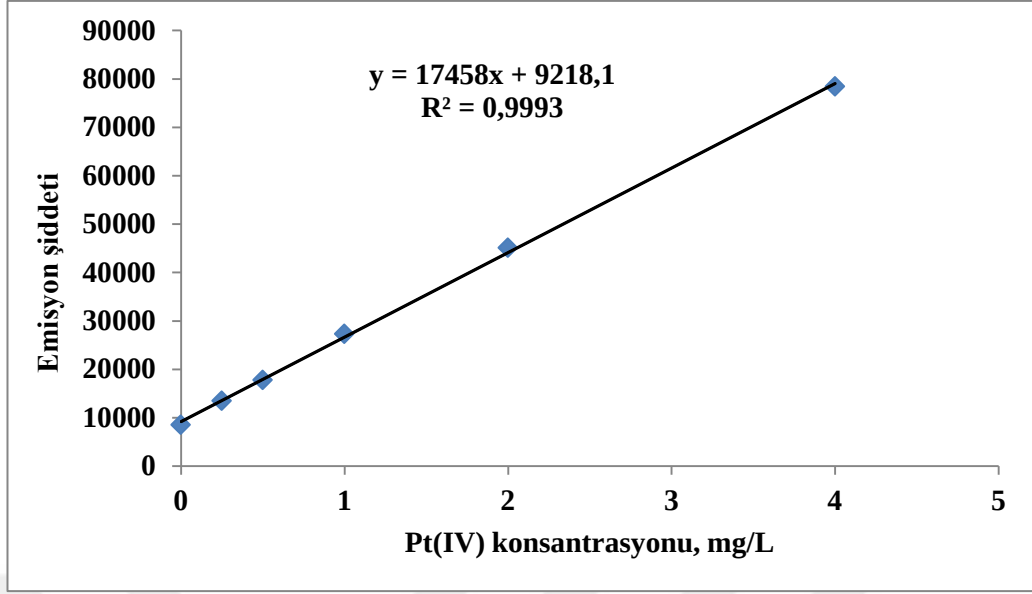
Poli(*m*-aminobenzoik asit) ile Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonuna dair başlangıç konsantrasyonunu etkisi incelenebilmek için 0,8 g polimer alındı 100 mL 10, 15, 20, 30 ve 40 mg/L Pt(IV) çözeltileri içinde optimum pH olarak önceden belirlendi pH=4' de ve 25 °C sıcaklıkta adsorpsiyon çalışmaları yapıldı. 0, 2, 4, 6, 24 ve 26 saatlik sürelerde çözelti fazından numune alınarak ICP-OES ile Pt(IV) analizleri alınmış adsorplanan Pt(IV) miktarları hesaplandı. Elde edilen adsorpsiyon sonuçları Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uygulanmış ve veriler kullanılarak adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir.

6.4.3. Sıcaklık etkisi

Poli(*m*-aminobenzoik asit) ile Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonuna sıcaklık etkisinin incelendiği çalışmalarda, 1 gram polimer alındı 100 mL 45 mg/L Pt(IV) çözeltileri ile pH=4'de 25, 35, 45 ve 55 °C sıcaklıklarında çalışılmıştır. 0, 2, 4, 6 ve 8 saatlik sürelerde çözeltilerden numune alınarak ICP-OES ile Pt(IV) analizleri yapılmış ve adsorplanan Pt(IV) miktarları hesaplanmıştır. Elde edilen verileri kullanılarak adsorpsiyon değerleri ile adsorpsiyon termodinamik parametreleri (ΔG° , ΔH° ve ΔS°) hesaplanmıştır.

6.5. ICP-OES ile Pt(IV) Analizleri

Bu çalışmada Pt(IV) iyon konsantrasyonlarının belirlenmesinde Spectro Arcos model ICP-OES cihazı (Spectro Analytical Instruments, Kleve, Almanya) kullanılmıştır. ICP-OES cihazı yatay (Quartz) torcha ve bir otomatik örnekleyiciye sahiptir. ICP-OES cihazının çalışma koşulları, 1450 W radyo frekansı gücü, 13,5 L / dk soğutma sıvısı plazma gazı akışı, 1,0 L / dk yardımcı gaz akışı, 0,8 L / dk nebulizör akışı olarak seçilmiştir. Ölçümler üç tekrar olarak alınmış ve okuma süresi her tekrar için 60 saniye olarak belirlenmiştir. Pt(IV) iyon konsantrasyonları 214,423 nm dalga boyunda optik emisyon ile ölçüldü. Asitlik etkisi ölçümlerinde kalibrasyon eğrisi için 0,25 mg/L, 0,50 mg/L, 1 mg/L, 2 mg/L ve 4 mg/L Pt(IV) standart çözeltileri kullanıldı. Bu kalibrasyon standart çözeltileri, 1000 mg/L'lük Pt(IV) bir stok çözeltinin 1 mol/L HCl çözeltisi (Fluka, ICP için Platin Standard) ile seyreltilmesiyle hazırlandı. ICP-OES analizlerinde oluşturulan kalibrasyon grafiği Şekil 6.4'de verildi. Kalibrasyon eğrisinin gözlenebilme sınırı (Limit Of Detection LOD: $x_{bl} \pm 3s$) 0,030 mg/L Pt (IV) / L olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.4. ICP-OES ile Pt(IV) analizleri için kalibrasyon grafiği

BÖLÜM 7. DENEYSEL BULGULAR

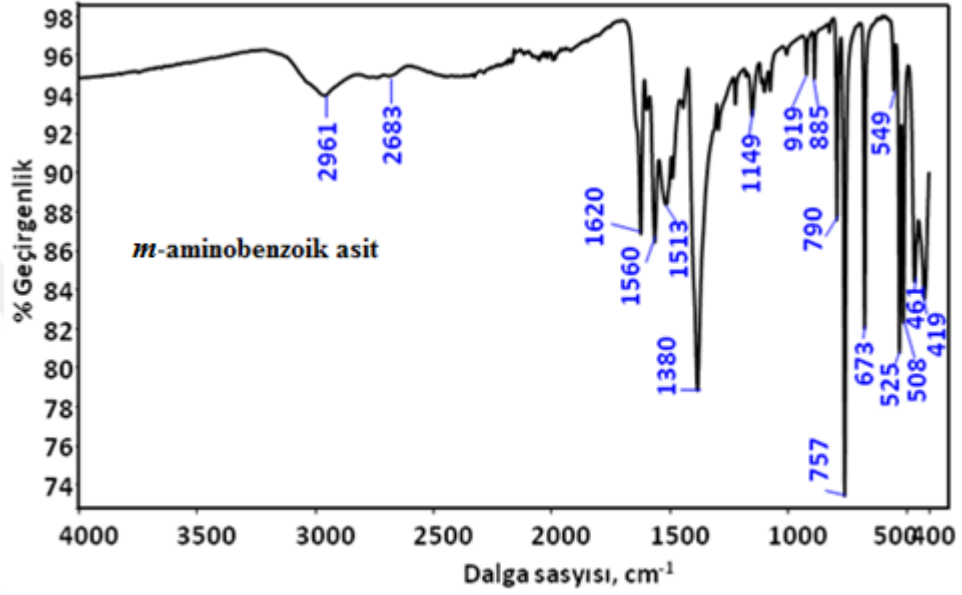
Bu çalışmada, poli(*m*-aminobenzoik asit) polimeri, *m*-aminobenzoik asit, (3-aminobenzoik asit) monomerinin amonyum persulfat ((NH₄)₂S₂O₈) ile kimyasal yükseltgenme yöntemine göre sentezlenmiştir. Sentezleme poli(*m*-aminobenzoik asit) polimerinin karakterizasyonu TG, DTA, FT-IR, FE-SEM ve EDS analizleri ile yapılmıştır.

7.1. Poli(*m*-aminobenzoik asit) Polimerinin Karakterizasyonu

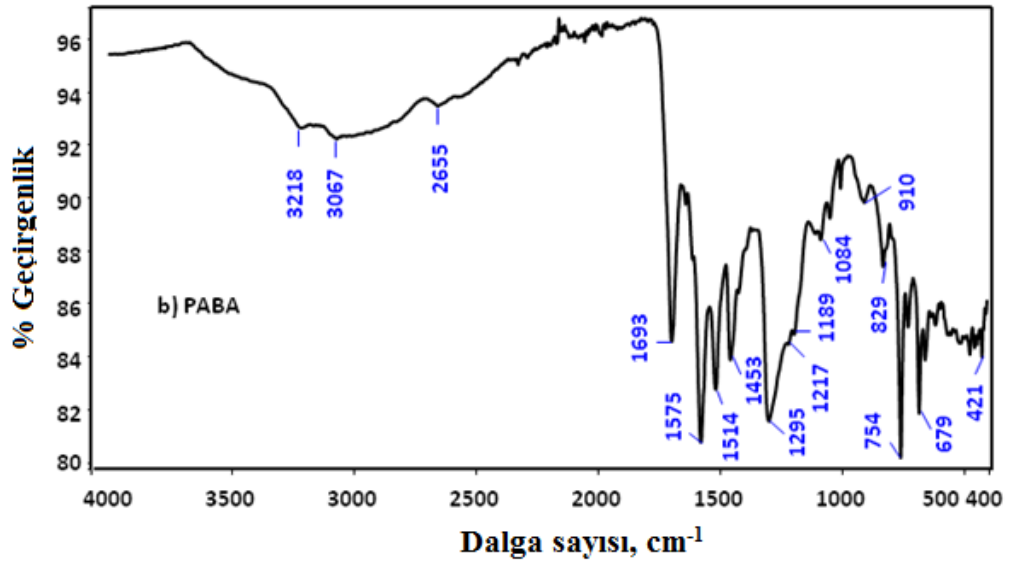
7.1.1. FT-IR analizi

PABA polimerinin sentezi ve Pt(IV) iyonlarının polimer üzerine adsorpsiyonu FT-IR analizleri ile incelenmiştir. *m*-aminobenzoik monomeri, PABA polimeri ve Pt(IV) adsorplanmış PABA polimerinin FT-IR spektrumları Şekil 7.1-3'de verilmiştir. Elde edilen FT-IR spektrumlarında, *m*-aminobenzoik asit için 1560 cm⁻¹'de ve PABA polimeri için 1575 cm⁻¹'deki pikler benzenoid halka C-C gerilme titreşimi için belirlenmiştir. Karboksilik asit için 1693 cm⁻¹'deki C=O gerilmesi ve 2964 cm⁻¹'deki O-H gerilme pikleri olarak işaretlenmiştir. 3000-3500 cm⁻¹ aralığındaki spesifik primer amin pikleri *m*-aminobenzoik asit monomerindeki pikler görülmemiştir. Bunun sebebi *m*-aminobenzoik asit monomerindeki amino grubu ve karboksilik asit grubu arasındaki H-bağlarından dolayıdır. PABA polimeri spektrumundaki 3060 ve 3218 cm⁻¹'deki pikler sekonder amin pikleri olarak belirlenmiştir. Ayrıca 1580 ve 1490 cm⁻¹'deki pikler sekonder amin grubuna aittir. 1189 ve 1192 cm⁻¹'deki pikler ise polimerdeki benzenoid C-N bağlarına ait olarak belirlenmiştir. Pt(IV) adsorplanmış polimer için bu piklerde kayma gözlenmiştir. Bu da Pt(IV) $\cdots\text{NH}<$ şeklinde Pt(IV) adsorpsiyonunda şelat oluşumunun da meydana geldiğini göstermektedir. 754 cm⁻¹ civarındaki pikler benzen halkasının düzlem dışı

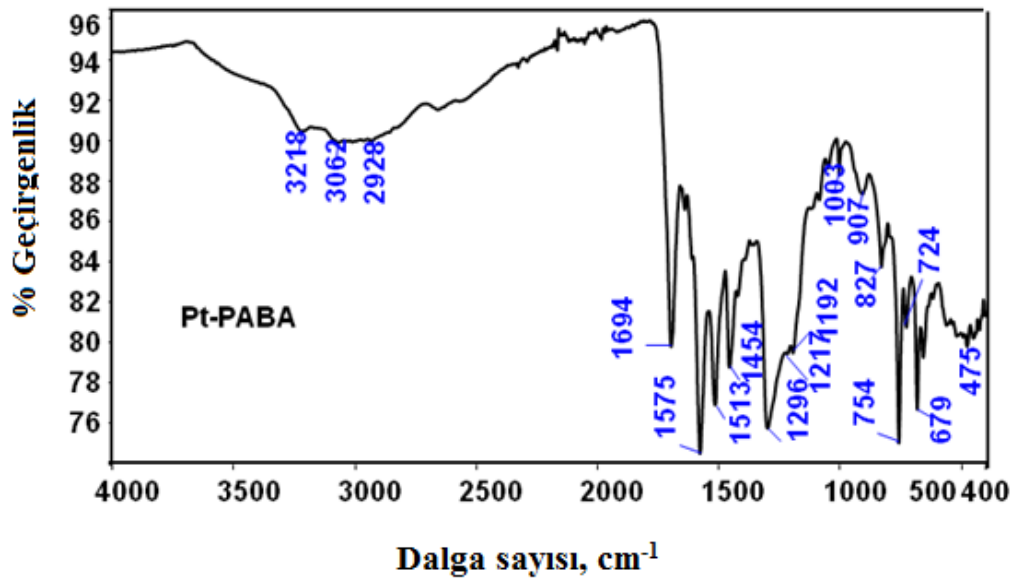
C-H titreşimlerine ait olduğu ve bu bölgedeki piklerin değişmesinden benzen halkasına süstitüsyon ile C-NH-C bağlanması polimerleşme meydana geldiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 7.1. *m*-aminobenzoik) asit FT-IR spektrumu



Şekil 7.2. Poli(*m*-aminobenzoik asit) polimeri FT-IR spektrumu

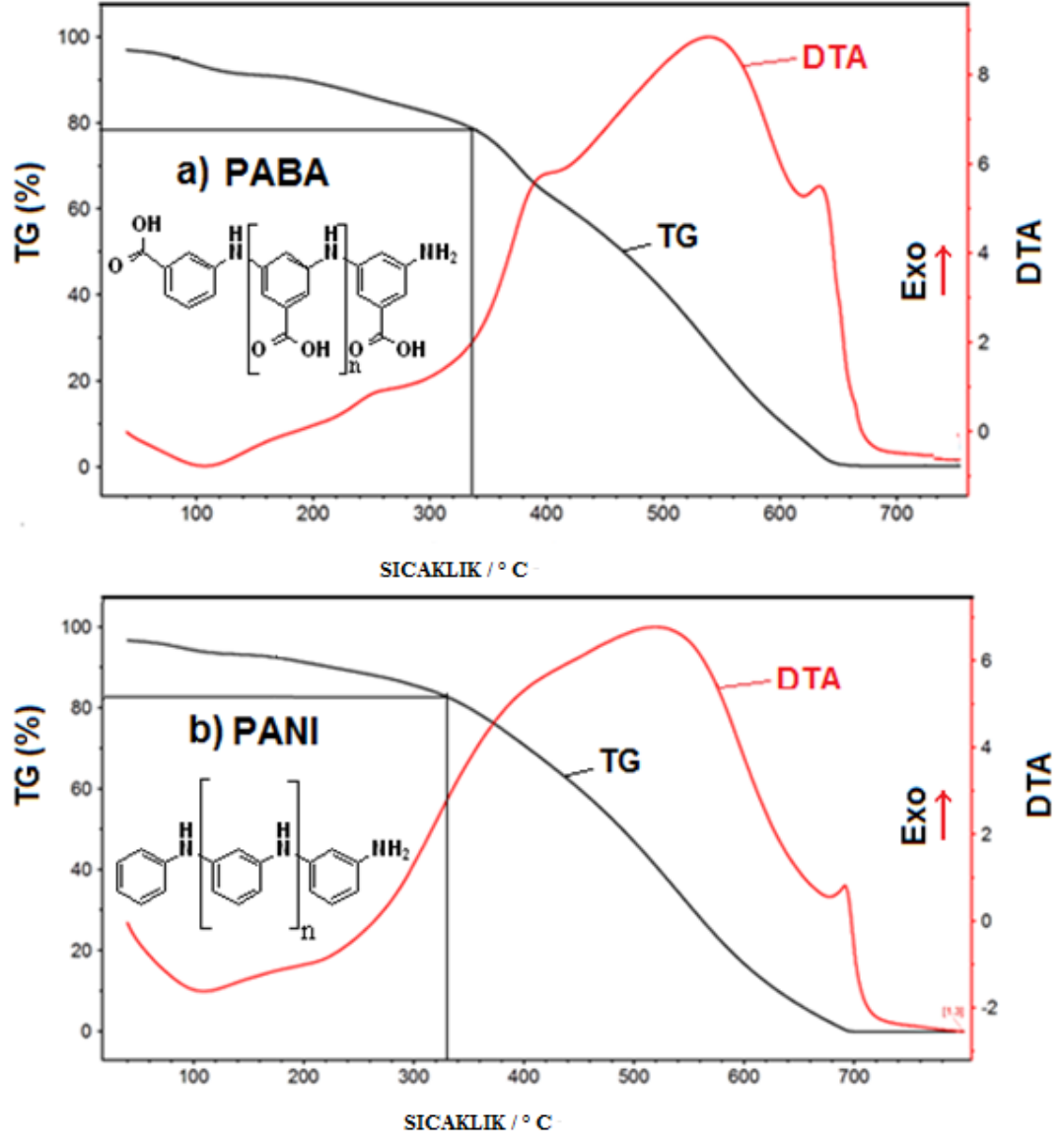


Şekil. 7.3. Pt(IV) adsorblanmış PABA FT-IR spektrumu

7.1.2. Termal analiz

Poli(m-aminobenzoik asit) (PABA) polimerinin termal kararlılık inceleyebilmek için, sentezlenen polimerin termal analizi yapılmıştır. Elde edilen TG (Termogravimetrik) ve DTA (Diferansiyel termal analiz) eğrileri Şekil 7.4’de verilmiştir. Ölçümlere göre, PABA’nın TG eğrisine bakıldığında polimerin 300 °C’ye kadar havada kararlı olduğu bulunmuştur. Polimer 300 °C üzerinde hızla bozunmaya başlamış ve 650 °C tamamen bozunmuştur. PABA polimerinin oda sıcaklığında 300 °C sıcaklığa kadar yüksek bir termal stabilite gösterdiği tespit edilmiştir. PABA 100 °C sıcaklıklarda adsorbe olmuş H₂O ve HCl moleküllerinin ayrılmasından kaynaklandığı tahmin edilen küçük bir ağırlık kaybı yaşanmaktadır. DTA eğrisinden de, 350-650 °C aralığında ekzotermik yanma meydana geldiği gözlenmiştir. Ayrıca DTA eğrisinde 100 °C civarında endotermik geniş pik muhtemelen polimer üzerinde adsorbe suyun ayrılmasını göstermektedir. Aminobenzoik asit monomerinin erime noktası 179 °C ve kaynama noktası 308 °C dir. 180 °C de kayda değer bir endotermik pik görülmemiştir. Bir adsorban olarak PABA’nın yüksek sıcaklıklarda kararlı olduğu kullanılabileceğini ortaya koymaktadır. Ek olarak PABA’nın Şekil 6.4’ de verilen polianilin (PANI) ile karşılaştırılmıştır. Poli (m-aminobenzoik asit) polimeri polianiline benzer şekilde bir

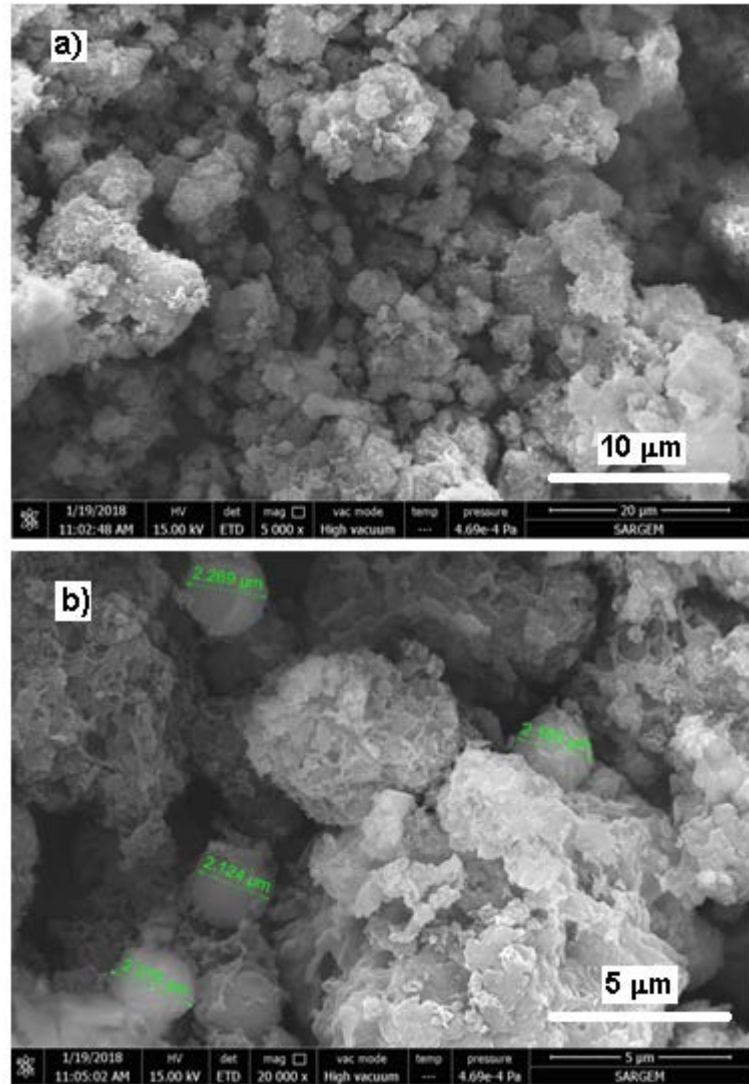
polimerdir. Bundan dolayı PANI'nin termal analizi karşılaştırılmıştır. PABA ve PANI'nin termal stabilitelerinin birbirine benzer olduğu görülmektedir.



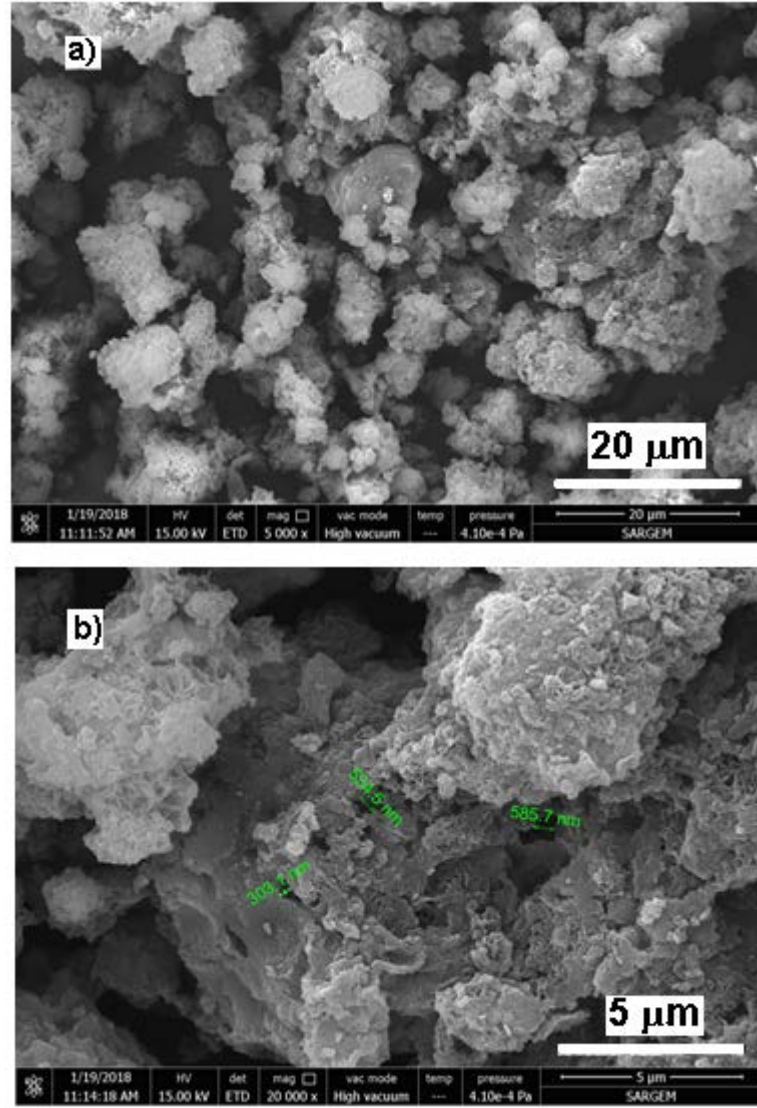
Şekil. 7.4. PABA polimerinin TG ve DTA eğrileri

7.1.3. FE-SEM

Sentezlenen PABA ve Pt(IV) iyonuyla adsorbe edilmiş PABA polimer numuneleri FE-SEM ve EDS yöntemleri ile incelenmiştir. PABA ve Pt(IV) iyonuyla adsorbe edilmiş PABA polimer numuneleri için elde edilen FE-SEM görüntüleri Şekil 7.5. ve Şekil 7.6. da verilmiştir. FE-SEM görüntülerine göre PABA polimer parçacıklarının yaklaşık 2-10 μm parçacık boyutuna sahip olduğu gözlenmiştir. Polimer parçacıklar erimiş ve sinterlenmiş küresel bir parçacık gibi gözükmemektedir (Şekil 7.5.). Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonundan sonra, polimer parçacıkları üzerinde yeni bir birikim ve polimer parçacıklarının topaklandığı görülmüştür (Şekil 7.6.).



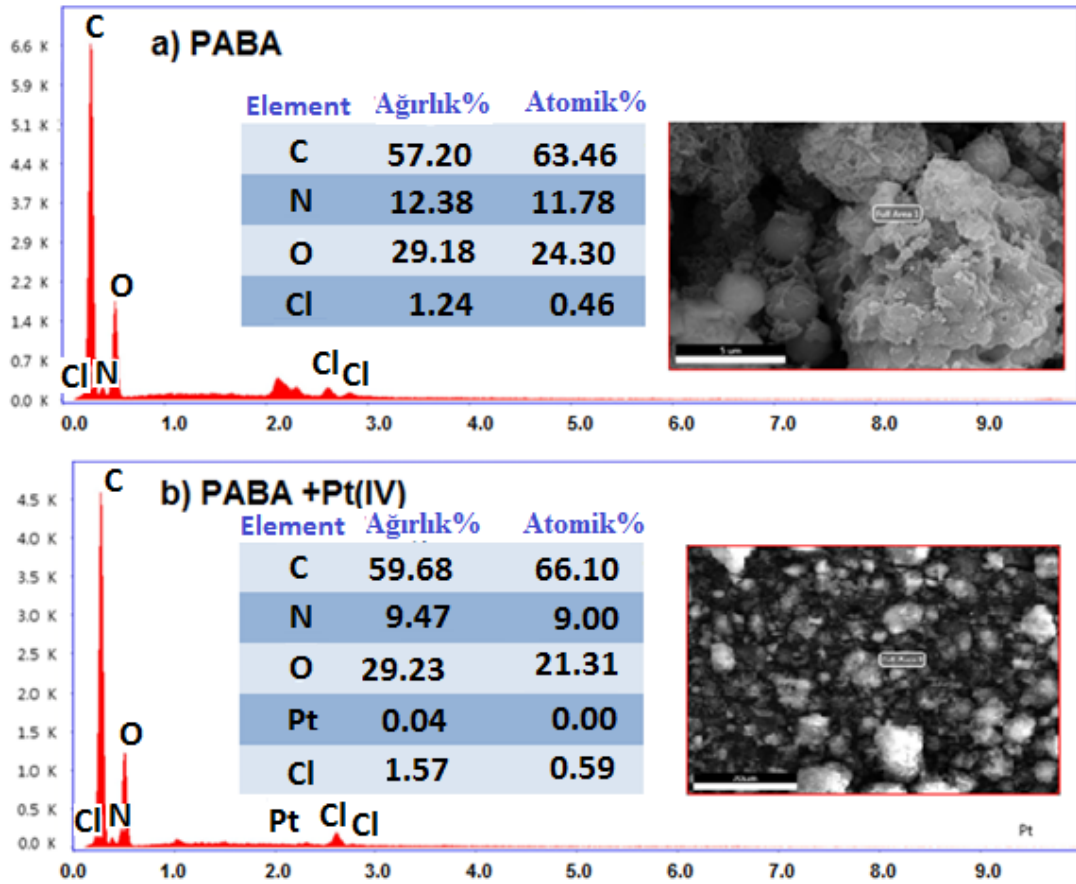
Şekil 7.5. PABA polimerinin FE-SEM görüntüleri



Şekil 7.6. Pt(IV) adsorbe edilmiş PABA polimerinin FE-SEM görüntüleri

7.1.4. EDS analizleri

PABA polimeri ve Pt(IV) adsorplanmış PABA polimeri numunelerinin enerji dispersive x-ışını spektroskopisi (EDS) metodu ile yüzey kimyasal analizleri yapılmıştır. EDS analizi sonuçları Şekil 7.7’de verilmiştir. PABA’nın yüzeyindeki C, N ve O elementlerinin atom sayısı sırasıyla %63,46, 11,78 ve 24,30 olarak bulunmuştur. *m*-aminobenzoik asit monomeri, 7 C, 1 N ve 2 O atomu içerir. Yüzey EDS analizleri, PABA polimerinin kimyasal bileşimini yaklaşık olarak doğrulamaktadır. Ayrıca %1,24 ve 1,57 olarak bulunan düşük miktarda Cl⁻ iyonlarının içeriği PABA polimeri ve Pt(IV) adsorplanmış PABA polimeri numunelerinin iyice yıkandığını göstermektedir. Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonundan sonra PABA polimerinin yaklaşık %0,04 Pt içerdiği bulunmuştur ve bu adsorpsiyonun bir doğrulaması olarak kabul edilebilir.



Şekil 7.7. PABA ve Pt(IV) adsorbe edilmiş PABA polimerinin EDS görüntüleri

7.2. Pt(IV) Adsorpsiyon Çalışmaları

7.2.1. Asitliğin etkisi

Pt(IV) adsorpsiyonunda ilk olarak Pt(IV) çözeltilerinin asitliğinin adsorpsiyon üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bunun için 0,7 g poli(*m*-aminobenzoik asit), 100 mL 30 mg/L Pt(IV) çözeltisi ile 1M HCl konsantrasyonlarında ve pH=1, 2, 3, 4, 5 ve 6 olmak üzere farklı asitlik şartlarında çalışmaları yapılmıştır. Çözeltilerin asitlikleri NaOH ve HCl ile ayarlanmıştır. Adsorpsiyon çalışması sırasında 0, 60, 120, 180, 1440 ve 1500 dk sürelerde magnetik karıştırıcıda oda sıcaklığında (25 °C) karıştırılırken numune alınmıştır. Her bir çözeltiden 2'şer mL numune alınan numunelerde adsorplanmadan kalan Pt(IV) iyonlarının tayini indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ile yapılmıştır.

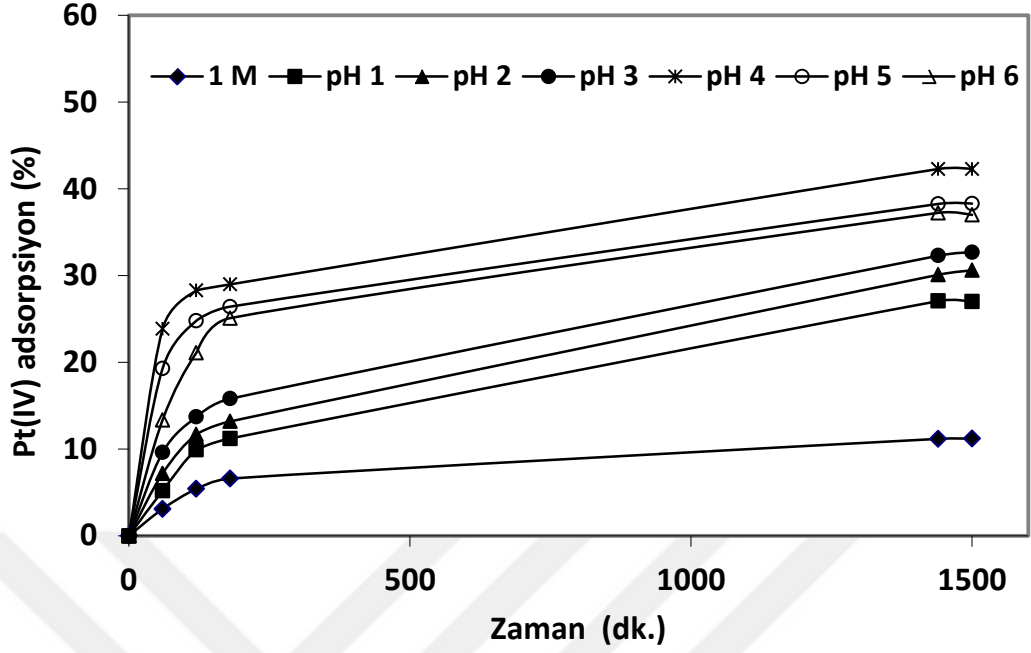
$$\text{Adsorpsiyon (S\%)} = \frac{(C_i - C_e) \cdot 100}{C_i}$$

Buradaki C_i ve C_e sırasıyla adsorpsiyondan önceki ve sonraki çözeltide mg/L olarak Pt(IV) 'ün ilk ve son konsantrasyonlarıdır.

Elde edilen veriler kullanılarak en uygun başlangıç asitliği pH= 4 olarak kabul edilmiştir.

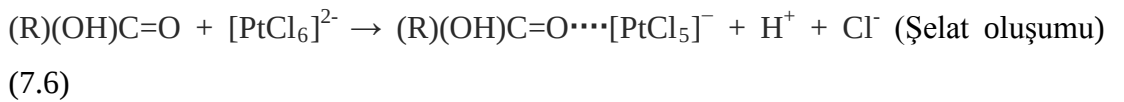
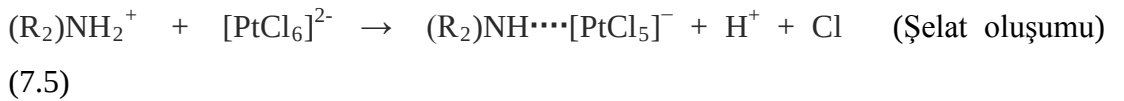
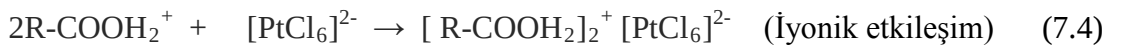
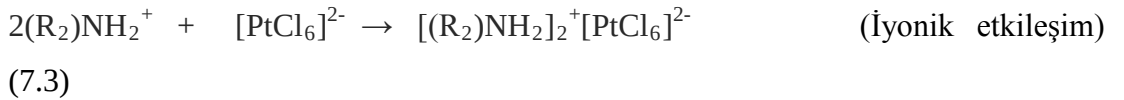
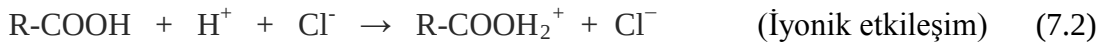
Tablo 7.1. Farklı asitliklerde % Pt(IV) adsorpsiyonu

Farklı sürelerde % Pt(IV) adsorpsiyonu						
Pt(IV)	(Şartlar: 0,7 g polimer, 100 mL 30 mg/L Pt(IV) çözelti, 25 °C)					
Asitlik	0 dk	60dk	120 dk	180 dk	1440 dk	1500 dk
1 M	0	3,10	5,40	6,60	11,18	11,20
pH=1	0	5,20	9,90	11,22	27,07	27,00
pH=2	0	7,19	11,70	13,19	30,10	30,60
pH=3	0	9,60	13,70	15,80	32,30	32,70
pH=4	0	23,86	28,28	28,99	42,30	42,30
pH=5	0	19,30	24,80	26,42	38,27	38,30
pH=6	0	13,36	21,10	25,10	37,24	37,00



Şekil 7.8. Pt(IV) adsorpsiyonuna asitliğin etkisi

Pt(IV) iyonlarının polimer üzerine muhtemel adsorpsiyon mekanizmaları aşağıda reaksiyonlarla gösterilebilir:



Platin PABA polimeri üzerine adsorpsiyonunda, iyonik etkileşim ve kompleks (şelat) oluşum mekanizmaları etkili olabilmektedir. İyonik etkileşim (7.2-4) denklemleri ile ve kompleks oluşum mekanizması (7.5 ve 7.6) denklemiyle gösterilebilirler. pH 4 ve pH 6'da yüksek adsorpsiyon oranları görülmüştür. Adsorpsiyon mekanizmasının

göz önüne alındığında $[PtCl_6]^{2-}$ kompleks iyonlarının adsorpsiyonu sırasında şelatlama mekanizmaları etkin olduğu görülmüştür. Düşük pH değerlerinde iyonik etkileşim mümkündür. Asitlik etkisinin incelendiği çalışmalara göre daha sonraki adsorpsiyon çalışmaları için en uygun pH değeri pH:4 olarak belirlenmiştir..

7.2.2. Başlangıç konsantrasyonu etkisi

Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerindeki etkisini araştırılmak üzere 0,8 g poli(*m*-aminobenzoik asit) polimeri farklı başlangıç konsantrasyonunda 100 mL pH=4'de sabit tutulup platin çözeltilerine eklenerek 0; 2; 4; 6; 24 ve 26 saat sürelerde magnetik karıştırıcıda oda sıcaklığında (25 °C) karıştırılmıştır. Her bir çözeltilerden 2'şer mL numune alınıp üzeri 8 mL saf su ile seyreltilmiş ve alınan numunelerde Pt (IV) tayini (ICP-OES) ile yapılmıştır. Elde edilen verilerden (7.7) deki eşitliğe göre denge adsorpsiyonu miktarları (q_e) değerleri hesaplanıp bulunan sonuçlar Tablo 7.2. de verilmiştir.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (7.7)$$

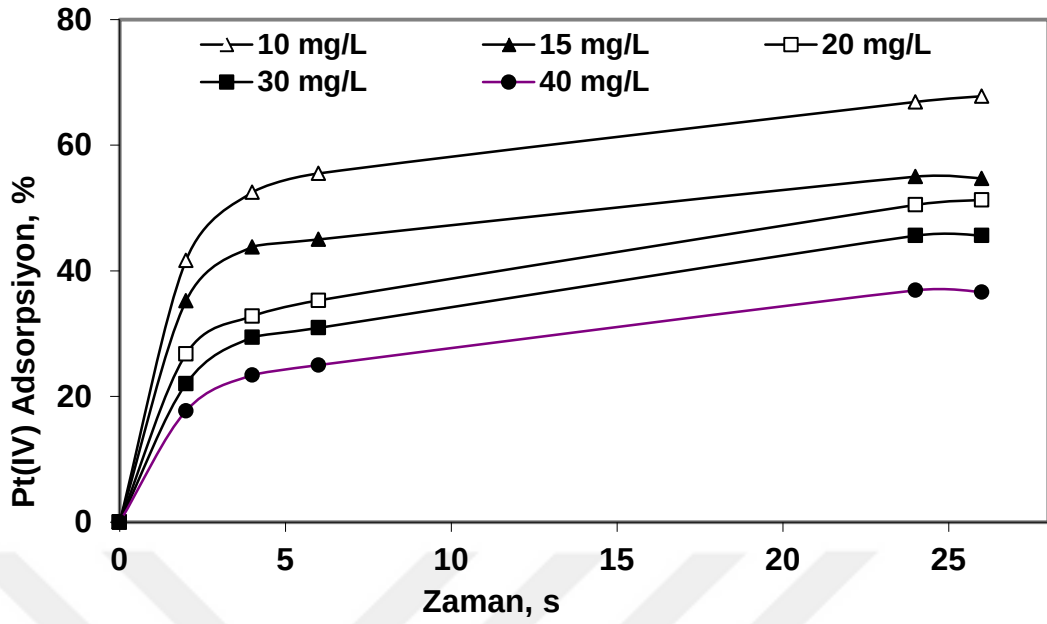
q_e : Denge adsorpsiyon miktarı (mg/g)

C_e : Pt(IV) iyonlarının denge konsantrasyonu (mg/L)

C_0 : Pt(IV) iyonlarının başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

Tablo 7.2. Farklı başlangıç Pt(IV) konsantrasyonlarında ve adsorpsiyon sürelerindeki q_e değerleri

Ortam şartları:0,8 g polimer (sey: 2ml+8ml=10ml) 100 mL çözelti						
sıcaklık 25°C pH=4						
Pt (IV) konsantrasyonu	Farklı sürelerdeki q_e değerleri					
	0 dk	2	4	6	24	26
10 mg/L	0	41,66	52,5	55,51	66,9	67,8
15 mg/L	0	35,2	43,8	45	55	54,7
20 mg/L	0	26,74	32,8	35,3	50,5	51,27
30 mg/L	0	22	29,4	30,92	45,6	45,6
40 mg/L	0	17,7	23,4	25	36,9	36,6



Şekil 7.9. Farklı başlangıç Pt(IV) konsantrasyonlarında ve adsorpsiyon sürelerindeki q_e değerleri

7.2.2.1. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon analizleri pH 4'te çözeltilerin asitliği sabit tutularak farklı Pt(IV) başlangıç konsantrasyonlarında ve sıcaklıklarda adsorpsiyon çalışmaları yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 7.3.'de verilmiştir. Poli(*m*-aminobenzoik asit) polimeri kullanılarak yapılan Pt(IV) adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanmıştır.

7.2.2.2. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi homojen yüzey üzerinde adsorpsiyona uygulanır ve katı yüzeyden uzaklaştıkça etkileşim azalacağından adsorplanan tabakanın tek tabaka kalınlığında olduğu ilkesine dayanır. Maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Bu izoterme göre adsorplanmış moleküller arası etkileşim yoktur. Bu adsorpsiyonda moleküller katı yüzeyi etrafında hareket etmezler. Langmuir izotermi aşağıdaki denklemlerle ifade edilebilmektedir.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (7.8)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}K_L} \quad (7.9)$$

Bu denklemlerde; q_e : Denge adsorpsiyon miktarı (mg/g); C_e : Pt(IV) iyonlarının çözeltideki denge konsantrasyonu (mg/L); $q_{\max}$: maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g); K_L : Langmuir adsorpsiyon sabiti olarak alınmıştır.

Farklı başlangıç konsantrasyon değerlerine sahip olan Pt(IV) çözeltileri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon analizleri sonucunda elde edilen verilerden yola çıkılarak hesaplanan veriler Tablo 7.3.'de verilmiştir.

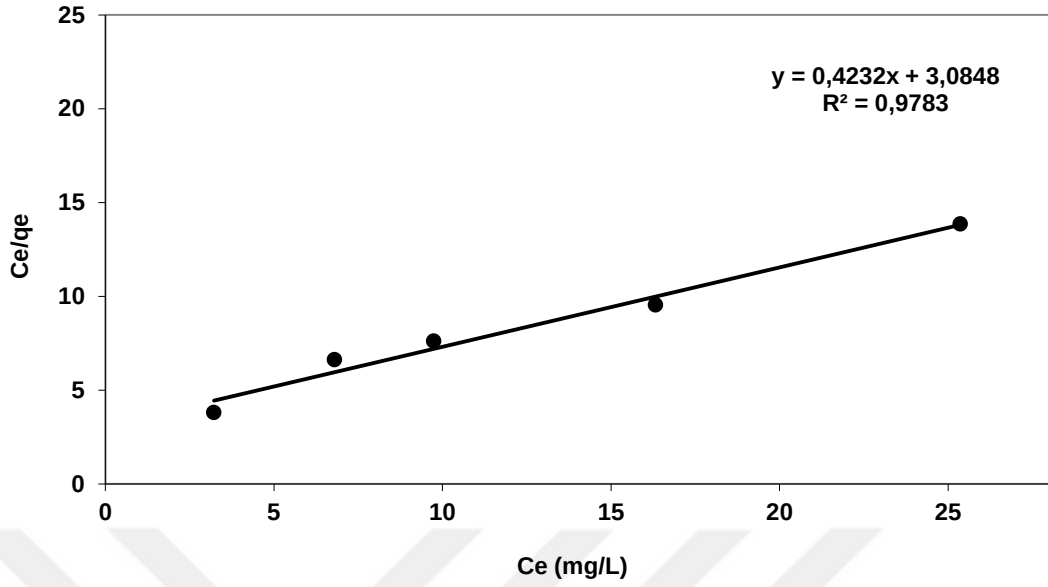
Tablo 7.3. Farklı başlangıç Pt(IV) konsantrasyonlarında q_e ve C_e değerleri

Pt (IV)konsantrasyonu	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	C_e/q_e
10 mg/L	0,848	3,220	3,797
15 mg/L	1,026	6,795	6,623
20 mg/L	1,282	9,746	7,602
30 mg/L	1,710	16,320	9,544
40 mg/L	1,830	25,360	13,858

Elde edilen C_e/q_e değerlerine karşılık C_e denge konsantrasyonu arasında çizilen grafik Şekil 7.10.'da verilmiştir.

Langmuir izoterm denklemine göre $y = 0,4232x + 3,0848$ doğru denklemi elde edilmiştir. Bu denklemin regresyon katsayısı $R^2=0,9783$ olarak bulunmuştur. Doğrunun eğiminden yola çıkarak adsorpsiyon kapasitesi $q_m = 2,362$ mg Pt(IV) /g PABA polimer hesaplanmıştır. Doğrunun ordinatı kestiği noktadan da $K_L = 0,1372$ olarak hesaplanmıştır.

Doğrunun eğiminden yola çıkarak $Q_{q_{\max}} = 2,362$ mg/g ve K_L değeri ise 0,1372 bulunmuştur.



Şekil 7.10. Langmuir izotermi

7.2.2.3. Freundlich izotermi

Freundlich'e göre bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir ve farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir. Freundlich izotermi (7.10) denklemi ile gösterilebilir:

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (7.10)$$

Burada; C_e : adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$), q_e : birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı ($\mu\text{g/g}$), K_F : Adsorpsiyon kapasitesi (Deneysel olarak hesaplanır) (L/g), n : Adsorpsiyon yoğunluğudur olarak alınmıştır. Freundlich denkleminin doğrusal hale getirilmiş ve Şekil (7.11)'deki denklemi ile gösterilebilir:

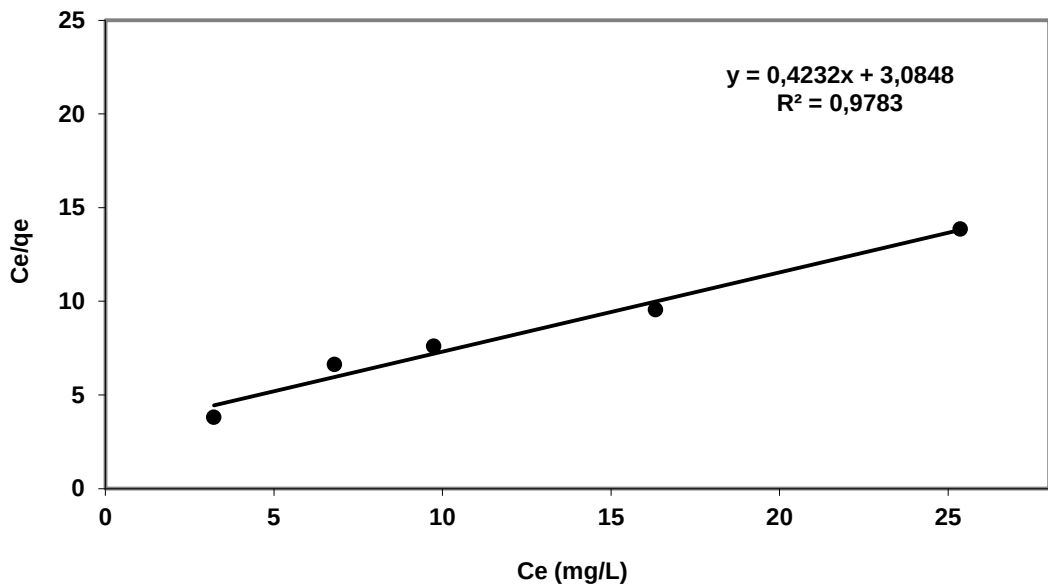
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7.11)$$

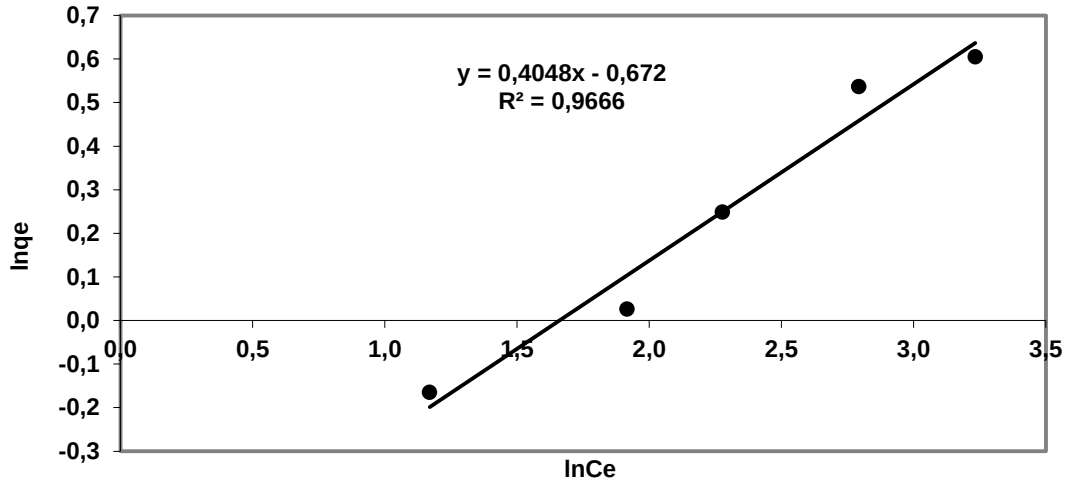
Adsorpsiyon olayı Freundlich izotermine uyuyorsa $\ln q_e$ ile $\ln C_e$ arasında çizilen grafik, bir doğru verir. Bu doğrunun ordinatı kestiği noktanın değerinden K_F , doğrunun eğiminden ise n sabiti hesaplanır.

Burada; q_e : Adsorpsiyon kapasitesi, C_e : Pt(IV) iyonlarının çözelti denge konsantrasyonu, n : Freundlich sabiti, K_F : Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan bileşene bağlı, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti (adsorplayıcının adsorplama yeteneği) olarak alınmıştır. Farklı sıcaklık ve farklı başlangıç konsantrasyonları ile yapılan adsorpsiyon verileri Freundlich izotermi için hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 7.4. ve Şekil 7.14.'de verilmiştir.

Tablo 7.4. Freundlich izotermine göre Pt(IV) iyonu adsorpsiyon verilerine göre $\ln q_e$ ve $\ln C_e$ değerleri

Pt (IV) konsantrasyonu	q_e (mg/g)	$\ln q_e$	C_e (mg/L)	$\ln C_e$
10 mg/L	0,848	-0,1649	3,22	1,1694
15 mg/L	1,026	0,0257	6,795	1,9162
20 mg/L	1,282	0,2484	9,746	2,2769
30 mg/L	1,71	0,5365	16,32	2,7924
40 mg/L	1,83	0,6043	25,36	3,2332





Şekil 7.11. Freundlich izotermi.

Freundlich izoterm denklemine göre $y = 0,4048x - 0,672$ doğru denklemi elde edilmiştir. Bu denklemin regresyon katsayısı $R^2 = 0,9666$ olarak bulunmuştur. Doğrunun ordinatı kestiği noktadan $K_F = 0,5107$ olarak hesaplanmıştır. Doğru denkleminin eğiminden yola çıkarak n değeri hesaplanmış ve 2,47 bulunmuştur.

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi hesaplamalarından elde edilen sonuçlar Tablo 7.5.'de karşılaştırılmıştır. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi (Tablo 7.5.) incelendiğinde regrasyon katsayısı (R^2) değerlerine göre adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermine daha uygun olduğu bulunmuştur.

Tablo 7.5. Langmuir ve Freundlich sabitleri

	R^2	q_m (µg/g)	K_L
Langmuir izotermi	0,9783	2362	0,1372
	R^2	K_F (µg/g)	n
Freundlich izotermi	0,9666	510,7	2,47

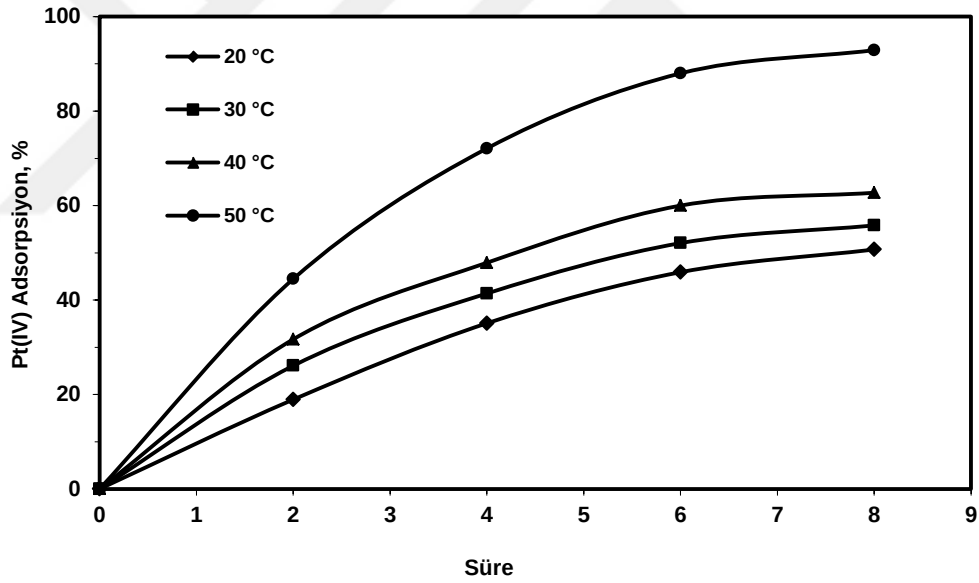
7.2.3. Sıcaklık etkisi

PABA polimeri ile Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi incelenmiştir ve 20, 30, 40, ve 50 °C sıcaklıklarında adsorpsiyonu 45 mg/L Pt(IV)

konsantrasyonlarında, 1 g PABA kullanılarak pH=4'de adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. 8 saatlik adsorpsiyonu boyunca belirli periyotlarda numuneler alınmıştır. ICP-OES cihazı ile platin analizleri yapılarak % adsorpsiyon değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 7.6. ve Şekil 7.12.'de verilmiştir.

Tablo 7.6. Pt(IV) adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (pH=4, 1 g PABA)

Farklı sürelerdeki % Pt(IV) adsorpsiyon değerleri					
Ortam şartları: 1 g polimer 45 mg/L Pt çözeltisi, 100 mL, pH =4					
Sıcaklık	0 saat	2 saat	4 saat	6 saat	8 saat
20 °C	0,0	18,93	35,08	45,9	50,70
30 °C	0,0	26,09	41,39	52,06	55,80
40 °C	0,0	31,69	47,90	60,00	62,72
50 °C	0,0	44,46	72,10	88,00	92,90



Şekil 7.12. Pt(IV) adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (1 g polimer, pH=4; 45 mg/L Pt(IV))

7.2.4. Pt(IV) adsorpsiyon kinetiği

7.2.4.1. Psödo-birinci mertebe hız kinetiği

Adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresini ve reaksiyon mekanizmasını belirlemek için reaksiyon sistemini açıklayan hız eşitlikleri gerekmektedir. Bu amaçla birçok denge eşitliği türetilmiştir.

Lagergren, oksalik asit ve manolik asidin kömür üzerindeki katı-sıvı adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için birinci derece hız denklemini ortaya koymuştur. Bu denklemin adsorpsiyon kapasitesini temel alan ilk model olduğuna inanılmaktadır. Lagergren denklemi gibi adsorpsiyon kapasitesi temel alınarak geliştirilen kinetik eşitliklerini diğerlerinden ayırmak için bu eşitliklere yalancı (pseudo) kinetik eşitlikleri denilmektedir (Akkaya ve ark., 2013; Ozdes ve ark., 2014).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (7.12)$$

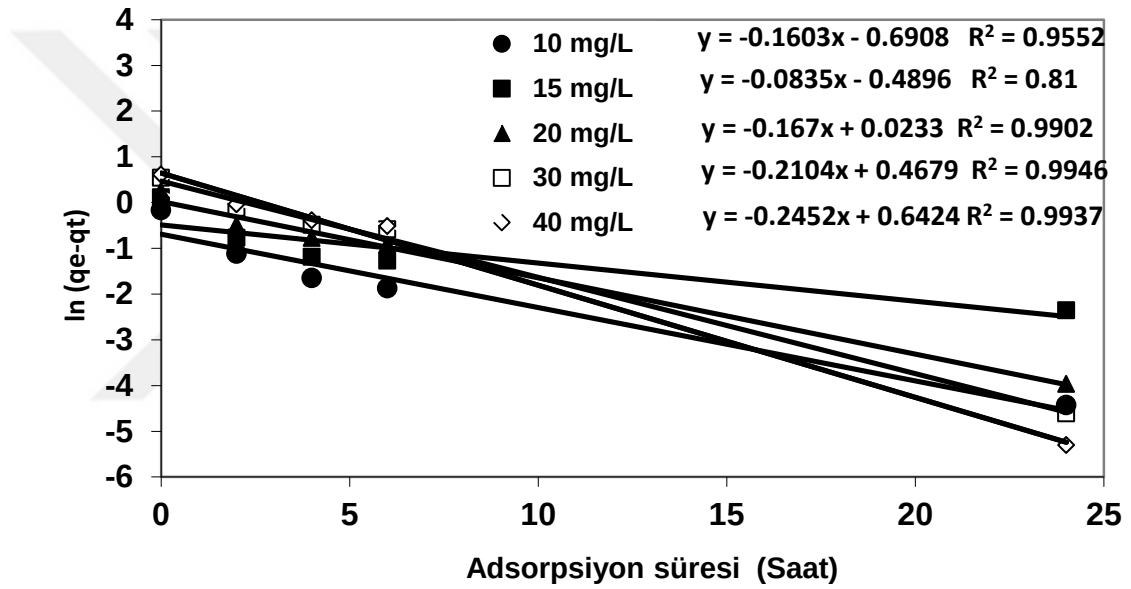
Eşitlik 7.12’de görülen q_e ve q_t sırasıyla, denge halindeki ve herhangi bir t (saat) zamanındaki adsorpsiyon kapasitelerini (mg/g), k_1 (dk^{-1}) pseudo-first-order (yalancı birinci mertebe) hız sabitidir. Eşitlik 7.14, $t=0$ iken $q_t=0$ ve $t=t$ iken $q_t=q_t$ alt ve üst sınır değerlerinde integre edildiğinde, Eşitlik 7.15 elde edilir (Akkaya ve ark., 2013; Ozdes ve ark., 2014).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7.13)$$

Adsorpsiyon hız sabiti k_1 , t ’ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ grafiğinden elde edilir. Farklı sıcaklıklarda devam eden adsorpsiyon mekanizmalarına ait yalancı birinci mertebe $q_e - q_t$ verileri Tablo 7.7’de gösterilmiştir.

Tablo 7.7. Pt(IV) adsorpsiyonun yalancı birinci mertebe kinetiği için hesaplamalar

Başlangıç Konsantrasyonu (Pt(IV) mg/L)	ln(q _e -q _t)				
	0 saat	2 saat	4 saat	6 saat	24 saat
10	-0,16487	-1,1178	-1,65026	-1,8708	-4,42285
15	0,118672	-0,76357	-1,18744	-1,26585	-2,35388
20	0,248421	-0,48939	-0,77219	-0,91879	-3,96332
30	0,542324	-0,11093	-0,48289	-0,57982	-4,60517
40	0,615186	-0,03563	-0,38566	-0,51083	-5,29832



Şekil 7.13. Pt(IV) adsorpsiyonun yalancı birinci mertebe kinetiği ln(qe-qt) grafiği

Yalancı ikinci mertebe eşitliği temel olarak Eşitlik 7.14’da gösterilmiştir,

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7.14)$$

Eşitlik 7.14, $t=0$ iken $q_t=0$ ve $t=t$ iken $q_t=q_t$ sınır değerleri için integre edildiğinde, Eşitlik 7.15 elde edilir.

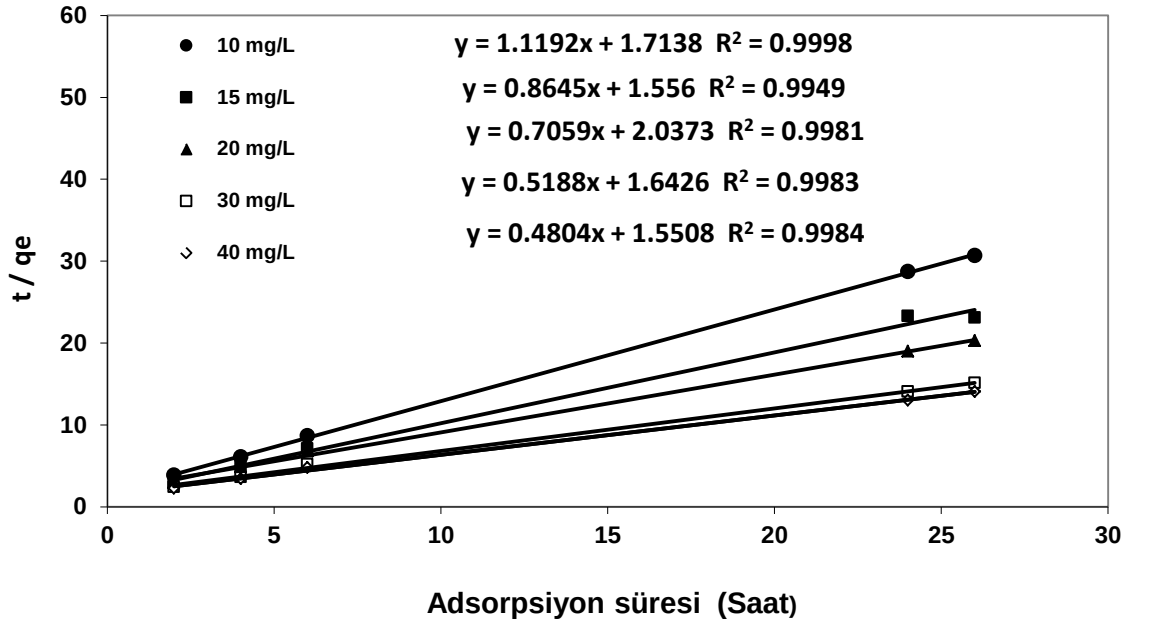
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7.15)$$

Eşitlikte k_2 , ikinci derece hız sabiti (g/mg.sa), q_t , herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve q_e , denge halindeki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ifade etmektedir.

Yalancı ikinci mertebe eşitliğine göre her bir sıcaklıktaki $t/q_t - t$ grafiği çizildiğinde elde edilen doğru denklemlerinden yalancı ikinci mertebe hız sabiti hesaplanabilir. Yalancı ikinci mertebe hız denklemi için hesaplanan t/q_t verileri Tablo 7.8.'de elde edilen grafik ise Şekil 7.14.'de gösterilmiştir.

Tablo 7.8. Pt(IV) adsorpsiyonun yalancı ikinci mertebe kinetiği için hesaplamalar

Başlangıç Konsantrasyonu (Pt(IV) mg/L)	0 saat	2 saat	4 saat	t / q_t	6 saat	24 saat	26 saat
10	0.00	3.84	6.10		8.65	28.71	30.66
15	0.00	3.03	4.87		7.11	23.28	23.09
20	0.00	2.99	4.88		6.80	19.00	20.28
30	0.00	2.42	3.63		5.17	14.04	15.12
40	0.00	2.26	3.42		4.80	13.01	14.05



Şekil 7.14. Pt(IV) adsorpsiyonun yalancı ikinci mertebe kinetiği t/q_e grafiği

Tablo 7.9. Pt(VI) adsorpsiyonu ile ilgili yalancı birinci merteye ve yalancı ikinci merteye adsorpsiyon kinetiği parametreleri

Başlangıç Konsantrasyonu (Pt(IV) mg/L)	Birinci merteye			İkinci merteye		
	k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
10	0,160	0,501	0,9552	1,085	0,893	0,9998
15	0,084	0,613	0,8100	0,713	1,157	0,9949
20	0,167	1,024	0,9902	0,363	1,417	0,9981
30	0,210	1,597	0,9946	0,243	1,928	0,9983
40	0,245	1,901	0,9937	0,221	2,082	0,9984

7.3. Termodinamik Hesaplamalar

Pt(IV) iyonlarının PABA polimeri ile adsorpsiyonundan elde edilen deneysel veriler kullanılarak Pt(IV) adsorpsiyon verileri kullanılarak termodinamik parametreler olarak Adsorpsiyon Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), standart entropisi (ΔS°) ve entalpisi (ΔH°) hesaplanmıştır. ΔG° adsorpsiyonun kendiliğinden olup olmadığını, (ΔH°) adsorpsiyonun egzotermik mi veya endotermik mi olduğunu göstermektedir. ΔS° adsorpsiyonla genelde daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun spontane (kendiliğinden) olması için $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ denkleminde ΔG değerinin negatif olması gerekir.

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (7.16)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7.17)$$

Burada; K_c : Adsorpsiyon için dağılma katsayısı, R: Evrensel gaz sabiti (8,314 mol/J.K), T: Mutlak sıcaklık (K), ΔG : Serbest enerji değişimi (kJ/mol), ΔH : Entalpi değişimi (kJ/mol), ΔS : Entropi değişimi (kJ/mol K) olarak alınmıştır (Li ve ark., 2009).

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (7.18)$$

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

$\Delta G = -RT \ln K_c$ denklemi kullanılarak ΔG değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 7.10.'da verilmiş ve ΔG 'ye karşı $T(K)$ grafiği Şekil 6.18.'de verilmiştir.

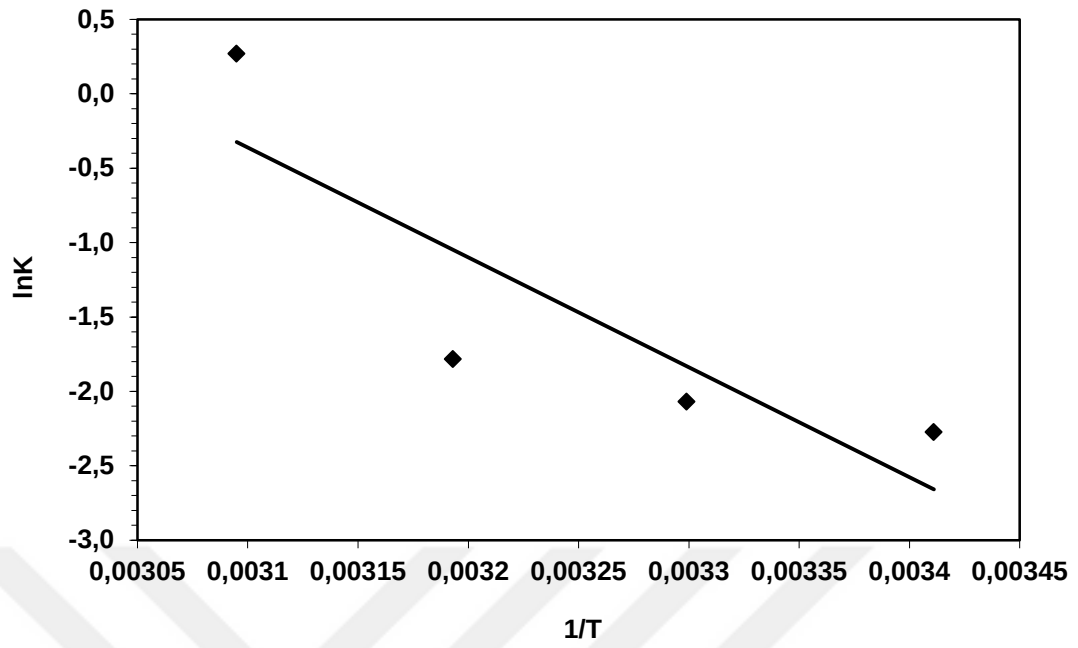
Tablo 7.10. Pt(IV) adsorpsiyonuna ait termodinamik hesaplama verileri ve Gibbs serbest enerjisi (Hacim 100 mL, konsantrasyon 20 mg/L, adsorban miktarı 1 g)

t(°C)	T (K)	1/T	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	$K(q_e/C_e)$	$\ln K$	$\Delta G = -RT \ln K$ (J/mol)
20	293,14	0,003411	1,014	9,86	0,103	-2,275	-5540,9
30	303,14	0,003299	1,116	8,84	0,126	-2,070	-5213,5
40	313,14	0,003193	1,254	7,46	0,168	-1,783	-4640,4
50	323,14	0,003095	1,858	1,42	1,308	0,269	722,0

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (7.19)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (7.20)$$

Denklem (7.17)'ye göre Şekil 7.15'deki elde edilen grafiğin doğrunun eğiminden $(-\Delta H^\circ/R) = -7387,3$ ifadesi bulunmuş ve buradan da adsorpsiyon entalpisi $\Delta H^\circ = 610,14$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon entropisi ise Şekil 7.15.'deki doğrunun y eksenini kestiği $(\Delta S^\circ/R) = 22,54$ noktadan $\Delta S^\circ = 187,40$ J/mol bulunmuştur. ΔH° pozitif olması Pt(IV) adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. Pozitif ΔS° değeri de adsorpsiyon sırasında entropinin arttığını göstermektedir. Entropinin artması adsorpsiyonu sırasında polimer yüzeyinde kimyasal bir değişme olduğunu göstermektedir.

Şekil 7.15. $\ln K$ - $1/T$ grafiği

Tablo 7.11. PABA üzerindeki Pt(IV) adsorpsiyonunun termodinamik verileri

Sıcaklık (°C)	ΔG (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol)
20	5540	610,14	187,40
30	5217		
40	4642		
50	-723		

BÖLÜM 8. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada PABA polimeri sentezlenmiş ve elde edilen polimer ile platin iyonları içeren çözeltiden platin iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen çeşitli sonuçlar aşağıda özetlenmektedir.

PABA polimerinin FTIR spektrumları alındı elde edilen analiz sonuçlarına bakılarak bağ yapıları incelenmiştir. FTIR spektrumlarına göre polimerin bağlanma yapısında sekonder amin olduğu bulunmuştur. Pt(IV) adsorplu PABA polimerin spektrumlarına göre Pt(IV) adsorpsiyonunda kompleks oluşumu koordinatif kovalent bağlanma meydana geldiği belirlenmiştir.

PABA polimerinin termal analizi çalışılmış ve elde edilen analiz sonuçlarına göre TG eğrisinden değerler yorumlandığında PABA polimerinin 300 °C'ye kadar yüksek bir termal kararlılığa sahip olduğu bulunmuştur. Polimer 300 °C üzerinde bozunmaya başlamış ve 650 °C de tamamen bozunğu görülmüştür.

PABA polimer ve Pt(IV) adsorplu PABA polimer numuneleri FE-SEM görüntüleri incelenmiştir. FE-SEM görüntülerine göre PABA polimer parçacıklarının yaklaşık 2-10 µm parçacık boyutuna sahip olduğu gözlemlendi. Polimer parçacıklar sinterlenmiş küresel bir parçacık şeklinde olduğu anlaşılmıştır. Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonundan sonra, polimer parçacıkları üzerinde yeni bir birikim olduğu ve polimer parçacıklarının topaklandığı gözlemlenmiştir. EDS yüzey kimyasal analizlerinden polimer üzerinde Pt(IV) iyonlarının varlığı tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarında pH'nın etkisi incelenmiş, farklı pH değerlerinde adsorpsiyon yapılmış ve maksimum Pt(IV) adsorpsiyonu için pH değeri 4 olarak belirlenmiştir.

PABA polimeri için farklı başlangıç konsantrasyonlarında ve Pt(IV) çözeltileri ile adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermine daha çok uyduğu gözlenmiştir. PABA polimerinin maksimum Pt(IV) adsorpsiyon kapasitesi 2362 µg/g olarak bulunmuştur. Termodinamik hesaplamalar sonucunda 20, 30, 40, 50 °C sıcaklıklar için Gibbs serbest enerjileri (ΔG°) 5540, 5217, 4642, -723 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon entalpisi (ΔH°) 610,14 kJ/mol ve entropi değeri (ΔS°) 187,40 (J/mol) olarak elde edilmiştir.

Termodinamik hesaplamalar sonucunda PABA polimeri üzerine Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonun yüksek sıcaklıklarda kendiliğinden olabilen, endotermik proses olduğu anlaşılmaktadır.

Yapılacak olan yeni çalışmalarda PABA polimeri ile ilgili polimerin kararlılığı, fiziksel ve kimyasal özellikleri, polimerleşmeyi olumlu ya da olumsuz yönde etkileyebilecek polimerleşme özellikleri, elektrik iletkenliği gibi konular daha geniş ve ayrıntılı bir şekilde incelenebilir. PABA polimeri üzerine yapılacak yeni çalışmalarda platinin PABA polimeri ile adsorpsiyonu sonunda platinin geri kazanımı, zenginleştirme çalışmaları yapılabilir. Benzer çalışmalar Poli(*m*-aminobenzoik asit) yerine *o*, *p*-aminobenzoik asit üzerine yapılarak sonuçlar PABA ile karşılaştırılarak yorumlanabilir. Diğer platin grubu metaller ile ilgili katalizör çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Aktürk, Ö. 2013. Zencefil ve domatesin antioksidan özellikleri üzerine çeşitli kurutma yöntemlerinin etkisi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Amil, M. 2006. Türkiye kromit yataklarının platin grubu metaller açısından değerlendirilmesinin araştırılması, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Bozkan, H. 2012. Azo Boyalarının zeytin atığı (prina) kullanılarak adsorpsiyon Metodu ile Giderimi Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Camel, V. 2003. Solid phase extraction of trace elements-review. Spectrochim. Acta B. 58(7):1177-1233.
- Chadjichristos, C. E., de Wit, C., Roth, I., Hoepfl, B., Deutsch, U., van Kempen, M. J. A. and Kwak, B. R., 2006. Enhanced atherosclerosis in mice with endothelial-specific deletion of connexin. Vascular Pharmacol., 3(45): e-90.
- Coşkun, E., 2013. Polianilin ve türevleri ile PVC nanokompozitlerin sentezlenmesi ve gamma radyasyonunun etkisinin incelenmesi. Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Chassary, P., Vincent, T., Marcano, J. S., Macaskie, L. E., and Guibal, E. 2005. Palladium and platinum recovery from bicomponent mixtures using chitosan derivatives. Hydrometallurgy, 76(1-2):131-147
- Çırakoglu, S. 2008. Zn^{+2} 'nin valeks tanin reçinesiyle adsorpsiyonu ve geri kazanılması, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Deligönül, N. 2006. Schiff bazı esaslı polimerik metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, katalitik, antimikrobial ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Erdoğan, Y. Olgun, A., Atar, N., Üstündağ, Z., Zeybek, B. ve Kalfa, O. M. 2004. Sulu çözeltiden palladyumun kula cürufu ile adsorpsiyonun incelenmesi, XVIII. Ulusal Kimya Kongresi, Kars.
- Fındık, S., Gülfen, M. ve Aydın, A.O. 2014. Adsorption of selenite ions onto poly (1,8-diaminonaphthalene) synthesized by using ammonium persulfate. Separ. Sci. Technol., 49(18), 2890-2896.

- Genies, E.M., Boyle, A., Lapkowski, M. and Tsintavis, C. 1990. Polyaniline: A historical survey. *Synthetic Met.*, 36: 139-182.
- Hubicki, Z., Leszczynska, M., Lodyga, B. 2007. Recovery of from chloride and chloride–nitrate solutions using ion-exchange resins with S-donor atoms. *Desalination*, 207(1-3):80-86.
- Kalender, O. 2014. Anilin ve 3,4-metilendioksi anilin'in elektrokimyasal polimer film eldesi ile tio₂ karşılaştırılması ve anti-korozyon davranışlarının incelenmesi. Namık Kemal Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi.
- Kayacan, S. 2007. Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Karakaplan, M. 2008. Yeni tip oligomer Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Kılıan, K., Pyrzynska, K. 2008. Affinity of some metal ions towards 1,8-diaminonaphthalene conductive polymer. *React. Funct. Polym.*, 68(5):974–980.
- Kılıç, Y. 2014. Platin ve paladyum çözümlendirme ve Pt-Pd alaşımlarından saf metal üretimi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Komathi, S., Palanippan, S., Manisankar, P., Gropalan, A.I. and Lee, K.P. 2010. Preparation of poly (1,5 diamino naphthalene) nanobelts/nanodiscs through a. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 10(8): 5302-5306.
- Öncel, M.S. 2016. Doğal kil minerali beydellit ile sulu çözeltilerden Co(II) adsorpsiyonu. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16(3), 617-630.
- Levine, I.N. 2002. *Physical chemistry*, 5th ed., McGrawHill, New York, (Chapter 13).
- Nikoloski, A.N. and Ang, K.L. 2014. Review of the application of ion exchange resins for the recovery of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions. *Min. Proc. Ext. Met. Rev.*, 35(6): 369-389.
- Özdemir, Y. 2005. Katyonik boyar maddelerin sepiyolit yüzeyinde adsorpsiyonu ve adsorpsiyon kinetiği., Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Özkan, A., Yapıcı, E., Günkaya, Z. ve Banar, M. 2018. Atık portakal kabuklarıyla baskılı devre kartlarından paladyum adsorpsiyonu., Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 22(1): 201-206.,
- Özkorucuklu, S., Cengiz, M. 2012. Sübstitüe polianilinlerin ve anilin ile kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu., Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Renner, H. 2012. Platinum group metals and compounds. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 28. (B. Elvers , S. Hawkins , and G. Schulz , Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, 318 – 380.

- Sivrikaya, S., Altundağ, H., Zengin, M. ve İmamoğlu, M. 2010. Bis(3-aminopropil) amin bağlı silika jel ile Pd(II) iyonlarının zenginleştirilmesi, ayrılması ve adsorpsiyonu. Eser Analiz Çalışmayı.
- Stevens, M.P. 1999. Polymer Chemistry: An Introduction, Oxford University., 436-442.
- Syed, A.A. and Dinesan K. 1991. Polyaniline—A novel polymeric material Talanta 38.8: 815-837.
- Varol, A. G. 2012.Elektrokimyasal yolla karbon malzeme yüzeyinde sentezlenen politiyofen ve bazı türevlerinin süperkapasitör aktif materyali olarak kullanımı., Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Virji, S., Huang, J., Kaner, R. B. and Weiller, B. H. 2004. Polyaniline nanofiber gas sensors: examination of response mechanisms. Nano Let., 4(3): 491-496.
- Xiaoli, C. and Youcai, Z. 2006. Adsorption of phenolic compound by aged-refuse. J.Hazard. Mater., 137(1): 410-417.

ÖZGEÇMİŞ

Tuğrul ÖZTÜRK 1991 yılında Kocaeli’nde doğdu. İlköğrenimini Kazım Karabekir İlköğretim Okulu ve Yahya Kaptan İlköğretim Okulu’nda tamamladı. Orta öğrenimini İzmit Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 2014 yılında Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü 2.Öğretimden kimyager olarak mezun oldu. 2016 yılında Sakarya Üniversitesi’nde Analitik Kimya alanında Yüksek Lisans eğitimine başladı. Çeşitli fabrika ve sanayi kuruluşlarında çalıştı. Çalışma hayatına Kocaeli Bilim Merkezi’nde Rehber / Öğitmen (Kimyager) olarak devam etmektedir.