

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

**TETRAETİLEN PENTA AMİN(TEPA) POLİÜRE-POLİAMİN POLİMERİ
İLE Pd(II) İYONLARININ SULU ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYONLA
GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kübra SİPAHİ

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı : Dr. Öğr. Üyesi Füsun BOYSAN

Eylül 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TETRAETİLEN PENTA AMİN(TEPA) POLİÜRE-POLİAMİN POLİMERİ
İLE Pd(II) İYONLARININ SULU ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYONLA
GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

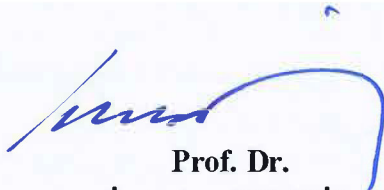
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kübra SİPAHİ

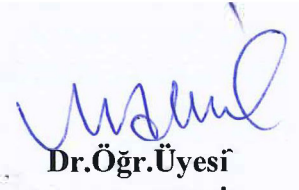
Enstitü Anabilim Dalı

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 12/09/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
İ. Ayhan ŞENGİL
Jüri Başkanı


Dr. Öğr. Üyesi
Füsün BOYSAN
Üye


Dr. Öğr. Üyesi
Mustafa AKÇİL
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.

Kübra SİPAHİ

12.09.2019

TEŞEKKÜR

Çalışmalarında, bana her zaman vakit ayıran, bilgilerini, yardımını ve desteğini benden esirgemeyen değerli danışman hocam Dr.Öğr.Üyesi Füsun BOYSAN 'a, deneysel çalışmalarda ve teorik çalışmalarda hiçbir zaman desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU ve Dr. Çiğdem ÖZER 'e, beni yetiştiren, sonsuz özveriyle emek verip bugünlere getiren, desteğini ve güvenini bana her daim hissettiren babam Maksut SİPAHİ başta olmak üzere tüm aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY	ix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	2
2.1. Platin Grubu Metaller.....	2
2.1.1. Paladyum... ..	3
2.2. Adsorpsiyon Tanımı	5
2.3. Adsorpsiyon Çeşitleri	5
2.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Bazı Faktörler.....	6
2.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	7
2.5.1. Langmiur izotermi.....	7
2.5.2. Freundlich izotermi.....	9
2.6. Adsorpsiyon Kinetiği.....	10
2.6.1. Pseudo birinci dereceden kinetik model.....	11
2.6.2. Pseudo ikinci dereceden kinetik model	12
2.7. Adsorpsiyon Termonidamiği	12
2.8. Literatür Araştırması	14

BÖLÜM 3.

MATERYAL VE METOT	15
3.1. Kullanılan Cihazlar	15
3.2. Kullanılan Kimyasallar	15
3.3. Polimer Sentezi	15
3.4. Deneysel Çalışma Yöntemleri	16
3.4.1. Kesikli sistem ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları.....	16
3.4.2. Adsorpsiyon izotermi, kinetiği, sıcaklık etkisi ve termodinamiğinin incelenmesi.....	17

BÖLÜM 4.

DENEYSEL BULGULAR	18
4.1. TEPA İle Pd(II) İyonunun Adsorpsiyonu.....	18
4.1.1. pH etkisi.....	18
4.1.2. Temas süresi etkisi	19
4.1.3. Adsorban miktarı etkisi	21
4.1.4. Başlangıç konsantrasyonu etkisi.....	22
4.1.5. Sıcaklık etkisi ve adsorpsiyon termodinamiği.....	23
4.1.6. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanması	26
4.1.7. Adsorpsiyon verilerinin kinetik modellere uygulanması.....	28

BÖLÜM 5.

TARTIŞMA ve SONUÇ	31
KAYNAKLAR	32
ÖZGEÇMİŞ	36

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometresi
C_0	: Metal iyonu başlangıç konsantrasyonu
C_e	: Adsorpsiyon sonu kalan metal iyonu konsantrasyonu
cm^{-1}	: Dalga sayısı
cm^3	: Santimetreküp
dk	: Dakika
g	: Gram
K	: Langmuir izoterm sabiti
K_f	: Freundlich izoterm sabiti
k_j	: Kilojoule
L	: Litre
M	: Molar
m^2	: Metrekare
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
n	: Freundlich adsorpsiyon şiddeti
nm	: Nanometre
Pd	: Paladyum
PGM	: Platin grubu metaller
q_e	: Dengede birim adsorban tarafından tutulan madde miktarı
q_{max}	: Adsorplanan maksimum madde miktarı
q_t	: t zamanında birim adsorban tarafından tutulan madde miktarı
R^2	: Regresyon katsayısı
t	: Zaman
T (K)	: Sıcaklık Kelvin

TEPA	: Tetraetilen pentaamin
$W_{cm^{-1}K^{-1}}$	: Isı elektriği birimi
ΔH	: Entalpi değışimi
ΔS	: Entropi değışimi
ΔG	: Serbest enerji değışimi
TDI	: Toluen Diizosiyanat



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Langmuir izoterm.....	8
Şekil 2.2. Freundlich izoterm.....	10
Şekil 4.1. Pd (II) iyonunun TEPA ile adsorpsiyonunun pH ile değişimi.....	18
Şekil 4.2. TEPA ile Pd (II) adsorpsiyonuna temas süresi etkisi	20
Şekil 4.3. Pd (II) adsorpsiyonuna TEPA dozunun etkisi.....	21
Şekil 4.4. Başlangıç Pd(II) konsantrasyonunun etkisi	23
Şekil 4.5. Pd (II) iyonunun TEPA ile adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi.....	24
Şekil 4.6. 50 mg/L Pd (II) için $\ln K_d - 1/T$ grafiği.....	25
Şekil 4.7. Pd(II) adsorpsiyonu için karşılaştırmalı izoterm eğrileri	27
Şekil 4.8. Pd (II) iyonunun TEPA ile adsorpsiyonu için pseudo birinci derece kinetik model grafiği.....	29
Şekil 4.9. Pd (II) iyonunun TEPA ile adsorpsiyonunu için pseudo birinci derece kinetik model grafiği.....	29

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Platin grubu metallerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	2
Tablo 2.2. Paladyum elementinin fiziksel özellikleri.....	4
Tablo 2.3. Paladyum elementinin kimyasal özellikleri.....	4
Tablo 2.4. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar.....	6
Tablo 2.5. Adsorpsiyon kinetik eşitlikleri ve doğrusal formları	11
Tablo 4.1. Pd (II) iyonunun TEPA ile adsorpsiyonuna pH etkisi	19
Tablo 4.2. Pd (II) iyonunun TEPA ile adsorpsiyonuna temas süresi etkisi	20
Tablo 4.3. Pd(II) iyonunun adsorpsiyonuna TEPA miktarının etkisi	22
Tablo 4.4. TEPA ile Pd (II) iyonunun adsorpsiyon başlangıç konsantrasyonunun etkisi	23
Tablo 4.5. Pd (II) iyonunun TEPA ile adsorpsiyonuna sıcaklık değişimi etkisi.....	24
Tablo 4.6. Pd (II) iyonunun TEPA ile adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri	25
Tablo 4.7. Pd (II) iyonunun TEPA üzerine adsorpsiyonu için termodinamik sonuçları	26
Tablo 4.8. Uygulanan izoterm ve kinetik modelleri ve eşitlikleri.....	27
Tablo 4.9. TEPA üzerinde Pd(II) adsorpsiyonu için izoterm ve kinetik sabitler	28
Tablo 4.10. Pseudo birinci derece ve pseudo ikinci derece kinetik model sabitleri ...	29

ÖZET

Anahtar kelimeler: Pd (II), adsorpsiyon, uzaklaştırma, tetraetilen pentaamin polimeri.

Bu çalışmada Pd (II) iyonlarının tetraetilen pentaamin polimeri ile sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında pH, karıştırma süresi, adsorban miktarı, Pd (II) başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi incelenerek optimize değerleri belirlenmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak analiz edilen Pd (II) adsorpsiyonunun deneysel sonuçları, tek tabakalı adsorpsiyonu ifade eden Langmuir izotermi ile yüksek uyum göstermiştir. Langmuir izotermine göre Pd (II) iyonları için TEPA'nın maksimum adsorpsiyon kapasitesi $169,48 \text{ mg.g}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. TEPA ile Pd (II) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği Pseudo İkinci Derece modeli ile uyumlu bulunmuştur. Sıcaklık artışı ile TEPA üzerine adsorplanan metal iyonları miktarında azalma görülmüştür. Sıcaklıkla ters orantılı olarak adsorplanan metal iyonları miktarındaki azalma prosesin ekzotermik olduğunu göstermiştir.

INVESTIGATION OF THE PASSA-POLYIMINE POLYMER AND Pd (II) IONS WITH THE TENSIONED PENTA AMIN (TEPA) ADSORPTION FROM THE WATER SOLUTIONS

SUMMARY

Keyword: Pd(II), adsorption, removal, tetraethylene pentamine polyurea polymer

In this study, adsorption Pd (II) ions from aqueous solutions was investigated using tetraethylene polyurea polymer and on the adsorption studies such as pH, contact time, TEPA dose and initial concentration of Pd (II) were investigated. The experimental data analyzed using Langmiur and Freundlic isotherm models were showed a higher compliance with the Langmiur isotherm representing the monolayer adsorption. Maximum adsorption capacity of TEPA for Pd (II) ions was calculated to be 169,48 mg g⁻¹ according to Langmiur isotherm. Adsorption kinetics of Pd (II) ions on TEPA were found to consistent with second order model. Thermodynamic calculations showed that process is exothermic and occurs spontaneously.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Platin Grubu Metalleri (PGM), rutenyum, rodyum, paladyum, osminyum, iridyum ve platindir [1]. Platin Grubu Metalleri doğada az bulunmaktadır, saf haldeyken gümüşümsü beyaz renklidir ve en önemli özellikleri oksitlenme ve korozyona karşı dayanıklı olmasıdır [2]. Yüzey merkezli kübik kristal yapılı platin, paladyum ve rodyum değerli metali işlenebilirler. Asit ve alkalilere karşı direnci yüksektir, hidroklorik asit ve nitrik asitte çözünürler [3].

PGM'ler yüksek elektrik iletkenliğine sahiptir ve bu yüzden elektronik parçalarda kullanılırlar [4]. Saflıkları, renkleri, sertlikleri ve paslanmaya karşı dirençleri sebebiyle kuyumculuk sektöründe de kullanılmaktadır. Katalitik özellikleriyle otomobil sektöründe, tıp ve dişçilik sektöründe kullanılmaktadır [5,6]. Değerli metal tüketiminin hızla artmasıyla rezervler azalmaktadır, doğal kaynaklarda sınırlıdır. Bu yüzden, değerli metallerin geri kazanımı ekonomik anlamda oldukça önemlidir [7,8]. Pd (II) iyonları çevrede iz düzeydedir. Bunların geri kazanımı için yeni ve verimli analitik yöntemler geliştirilmesi uygun olacaktır. Şimdiye kadar geliştirilen yöntemlerden bazıları, membran filtrasyon, solvent ekstrasyonu, iyon değiştirme ve bulanıklık noktasıdır. Geri kazanımda birçok yöntem vardır. Ancak, bu yöntemlerin çoğu yüksek Pd (II) konsantrasyonlarında etkili olmaktadır. Düşük konsantrasyonlarda ise adsorpsiyon etkili bir yöntemdir [9,10].

Bu çalışmada Tapa polimeri kullanılarak Pd (II) iyonlarının sulu çözeltilerinden adsorpsiyonu araştırılmıştır. Kesikli adsorpsiyon tekniği kullanılarak yapılan çalışmalarda pH, adsorban dozu, başlangıç konsantrasyonu, karıştırma süresi ve sıcaklık değişiminin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir.

BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Platin Grubu Metalleri

PGM'ler 1735 de İspanyol bilim adamı Antonio de Ulloa tarafından Kolombiya'daki altın maden yataklarında keşfedilmiştir [11]. 1800'li yıllarda ilk başta paladyum sonra rodyum, iridyum, osmiyum ve 1844 yılında rutenyum bulunmuştur. PGM, periyodik tabloda 5. ve 6. periyotta bulunur. Rutenyum (Ru), Rodyum (Rh), Paladyum (Pd) atom numaraları 44-46, Osmiyum (Os), İridiyum (Ir), Platin (Pt) atom numaraları 76-78 dir. PGM, mineral asit ve bazlara karşı inert davranmasından dolayı kıymetli metal olarak adlandırılmaktadır. PGM' ler saf halindeyken gümüşümsü beyaz renklidir [12,13]. Katalitik özellikleri yüksek ve korozyona dayanıklıdır. PGM'lerin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Platin grubu metallerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri [11].

Özellik	Rutenyum	Rodyum	Paladyum	Osmiyum	İridiyum	Platin
Atom numarası	44	45	46	76	77	78
Atomik ağırlık	101,07	102,91	106,42	190,23	192,22	195,08
Atomik yarıçap, nm	0,13	0.13	0.14	0.13	0.14	0.14
Ergime noktası ° C	2334	1960	1554,9	3033	2443	1768,3
Kaynama noktası ° C	4150	3695	2963	5012	4130	3825
Yoğunluk g/ cm ³	12,45	12,41	12.02	22,61	22,63	21,45
Maksimum Çekme	500-600	400-560	180-200	-	400-500	120-160
Renk	Gümüşü beyaz	Gümüşü	Çelik beyazı	Mavimsi	Sarımsı beyaz	Gümüş

Günümüzde platin grubu metalleri olarak platin, paladyum ve rodyum kullanılmaktadır. Platin her yıl dünya genelinde %73 Güney Afrika Cumhuriyeti, %13 Rusya , %6 Zimbabve Cumhuriyeti, %6 Kuzey Amerika tarafından ve geri kalanı çoğunlukla Japonya, Kolombiya ve Avustralya ülkeleri tarafından üretilmektedir. Paladyum üreticileri ise %39'luk payları ile Güney Afrika Cumhuriyeti ve Rusya'dır. Rodyum üreten ülkeler ise %80 ile Güney Afrika Cumhuriyeti, %12 ile Rusya, %4 ile Zimbabve Cumhuriyeti ve %3 ile Kanadadır [12,13].

Kullanım alanları ve kullanım yüzdeleri platin için ; %37 otomotiv sektörü, %33 kuyumculuk, %9 yatırım, %7 cam sanayi , %6 kimya sanayi geri kalan kısım diğer sanayilerde kullanılmaktadır. Paladyum için; %72 katalitik konverterler %4 kuyumculuk sanayi , %6 kimya sanayi, %5 dişçilik geri kalan kısım diğer sanayilerde kullanılmaktadır. Rodyum için; %78 katalitik konvertörlerde, %8 termokulp, %9 kuyumculuk sanayi ve geri kalan kısım diğer sanayilerde kullanılmaktadır [13].

2.1.1. Paladyum

Paladyum ilk olarak William Hyde Wollaston tarafından 1803 yılında Güney Afrika'da ham platin cevherinden ayrılarak keşfedilmiştir [14].

Paladyum atom numarası 46 olan, Pd sembolü, yumuşak ve sünek bir metaldir. En sık rastlanan valans değerlikleri 0, +1, +2 ve +4'tür. Normal sıcaklıklarda oksidasyon direnci olan paladyum, özellikle hidrojenleşme ve oksidasyon reaksiyonlarında çok 12 yüksek katalitik aktiviteye sahiptir [15].

Paladyum, tüm platin grubu metaller arasında en düşük yoğunluğa ve ergime noktasına sahip olan ve gruptaki en reaktif metaldir [16].

Paladyum parlak gümüş-beyaz renkli değerli bir metaldir. Hidrojeni absorblama yeteneği mevcuttur. Bu yüzden katalitörde kullanılmaktadır. Kuyumculukta, diş hekimliğinde, kol saati yapımında ve ameliyat malzemelerinde kullanılmaktadır. Paladyum için; %72 katalitik konverterler %4 kuyumcu sanayi , %6 kimya sanayi,

%5 dışılık geri kalan kısım diğer sanayilerde kullanılmaktadır. Paladyum üretimler ise %39 'luk payları ile Güney Afrika Cumhuriyeti ve Rusya'dır [17].

Paladyum fiziksel özellikleri Tablo 2.2.'de ve paladyum kimyasal özellikleri Tablo 2.3.'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Paladyum elementinin fiziksel özellikleri [17].

Fiziksel Özellikleri	
Atom Numrası	46
Molar Hacmi	8,56 ml /mol
Atomik Kütle	106,42 g/mol
Yoğunluğu	11,9 g/cm ³
Atomlaşma Entalpisi	377 kJ/mol
Elektronegatifliği (Pauling'e göre)	2.2
Isı Elektriği (300 K)	0,70 Wcm ⁻¹ K ⁻¹
Mineral Sertliği	4,75
Erime Noktası	1554,9 °C
Kaynama Noktası	2963 °C

Tablo 2.3. Paladyum elementinin kimyasal özellikleri [17].

Kimyasal Özellikleri	
Elektrik Konfigürasyonu	[Kr] .4d ¹⁰
Elektron İlgisi	53,7 kJ/mol
İyonlaşma Enerjisi	1.si : 804,4 kJ/mol 2.si : 1870 kJ/mol 3.sü: 3177 kJ/mol
Kabuk Yapısı	2.8.18.18.0
Atomik Yarıçap	0,138 nm
İndirgenme Potansiyeli	PdO ₃ de : 2,03 PdO ₂ de : 1,263 PdO de : 0,915

Paladyum elementinin toksik özelliği azdır, ancak ciltte, gözde veya solunum sisteminde irritasyona sebep olabilir, maruz kalan ciltte ya da gözde yanma oluşabilir. Paladyum bileşikler ise kansorejen ve toksiktir. Paladyumklorür önceleri tüberküloz

hastalığının tedavisinde kullanılmaktaydı. Paladyumun elementinin çevre etkisi yok denilecek kadar azdır [14,15].

2.2. Adsorpsiyon Tanımı

Adsorpsiyon 1773 yılında Scheele ve 1777 yılında Abbe Fontana tarafından keşfedilmiştir [19]. Bir çözeltide bulunan çözünmüş maddelere ait molekül atom yada iyonların bir maddenin yüzeyinde tutunması durumuna adsorpsiyon, tutunan maddenin yüzeyden ayrılması olayına desorpsiyon denir. Genellikle çalışmalar katı adsorbanlar üzerinde sıvı ya da gaz fazların tutulmasıdır. Yüzeyde tutulan maddeye “adsorplanan” veya “adsorbat” yüzeyinde tutulan maddeye ise “adsorban” ya da “adsorbent” denir.

Adsorpsiyon dört aşamada gerçekleşmektedir.

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorban içine alan bir film tabakası içine difüze olur.
2. Adsorbat adsorban yüzeyinde ince film oluşturur.
3. Adsorbat karbon gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye doğru ilerler.
4. Adsorbat, gözenek yüzeyine bağlandığında tutunma olayı gerçekleşir.

Çözünmüş maddenin adsorpsiyonu iki şekilde gerçekleşebilir. Derişimin artması halinde buna pozitif, azalması halinde ise negatif adsorpsiyon denir [14,18,19,20,21].

2.3. Adsorpsiyon Çeşitleri

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere adsorpsiyon ikiye ayrılır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat, adsorban üzerine Van der Waals kuvvetleri moleküller arası düşük çekim kuvvetleri yüzeye tutunmayı sağlar. Bu adsorpsiyon türünde bağlar zayıf ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon ise adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyon türüdür [17,19]. Tablo 2.4.'de fiziksel ve kimyasal arasındaki farklar verilmiştir.

Tablo 2.4. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar [14].

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorpsiyon ısısı buharlaşma gizli ısısından iki veya üç kat daha küçüktür.	Adsorpsiyon ısısı buharlaşma gizli ısısının yaklaşık üç katıdır.
Seçici değildir.	Yüksek derece seçicidir.
Tek tabakalı veya çok tabakalı olabilir	Tek tabakalıdır.
Sadece düşük sıcaklıkta etkilidir.	Geniş sıcaklık aralığında olabilir
Hızlı, aktiflenmiş ve tersinirdir.	Yavaş, aktiflenmiş ve tersinmezdir
Bağ kuvvetleri moleküller arasındadır.	Bağ kuvvetleri moleküller içindedir.

2.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Bazı Faktörler

Adsorpsiyonun verimi yani adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı çözeltinin pH 'ına, sıcaklığına, adsorbanın yapısına, temas süresi ve çözeltinin yüzey yapısına bağlıdır [23,24].

pH: Çözelti pH 'sı adsorban ve adsorbatın kimyasını etkileyen önemli bir faktördür. Asidik pH' larda adsorban yüzeyi pozitif yüklendiğinden yüzey negatif yüklü iyonların, yüksek pH 'larda ise yüzey negatif yüklendiğinden, pozitif yüklü iyonlar için uygun hale gelmektedir [25].

Sıcaklık: Adsorpsiyon işleminde sıcaklık adsorpsiyon hızı üzerine etkileyen önemli parametrelerdendir. Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermik olduğundan, sıcaklığın artması ile adsorpsiyon miktarı azalmaktadır [14,26].

Adsorbanın yapısı: Adsorbanın yüzey alanı ($m^2.g^{-1}$) birimi ile ifade edilir. Yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar çok olduğu

düşünülür, ancak yüzey alanının yanında adsorbanın gözenek boyut dağılımı ve yüzey grupları da adsorpsiyon verimini önemli ölçüde etkilemektedir. Adsorbanın gözenek genişliğinin büyük olması halinde adsorbat moleküllerinin gözeneklere kolayca nüfuz etmesini sağlar ve böylece adsorpsiyon daha kolay meydana gelir. Çok sık gözenekli yüzeylerde ise adsorpsiyon işlemi zorlaşır [19].

Temas Süresi: Adsorban ile çözeltinin temas süresi önemlidir. İlk temas gerçekleştiğinde adsorpsiyon hızı yüksektir. Süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında azalma görülür [14,19].

Çözeltinin yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon verimi spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır [25].

2.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge durumudur. Denge zamanında adsorplanan gazın miktarı, denge basıncının ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Sıcaklık sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon sadece gazın basıncına, çözeltiden adsorpsiyon sadece çözeltinin derişimine bağlıdır. Adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle derişimini veren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir. Başlıca izoterm modelleri aşağıda verilmiştir [26].

2.5.1. Langmuir izotermi

Langmuir modeli, adsorban yüzeyindeki belli sayıdaki aktif merkeze tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli iyon konsantrasyonunda yüzeyin doygunluğa eriştiğini varsayan bir modeldir[19]. Langmuir denklemi, denklem 2.1.'de görüldüğü gibidir.

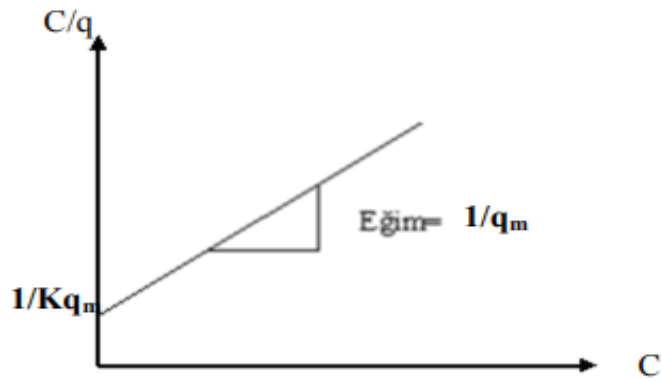
$$q_e = K_L q_{max} \frac{C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.1)$$

C_e : Çözeltide kalan Pd (II) konsantrasyonu (mg.L^{-1})

q_e : Adsorblanan Pd (II) miktarı (mg.g^{-1})

q_{max} : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg.g^{-1})

K_L : Adsorpsiyon sabiti (L.mg^{-1})



Şekil 2.1. Langmuir İzotermi [27].

Şekil 2.1.'de görüldüğü gibi C/q değerinin C ile değişim grafiğinin y eksenini kesim noktası $1/K_L.q_m$ eğimi $1/q_m$ yi verir ve adsorpsiyonun konsantrasyon ile değişimi hakkında fikir edinilebilir. Langmuir modeli homojen yüzeyler üzerinde adsorpsiyona uygulanır [28,29].

Langmuir izoterm kuramı, tek tabaka fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu oluşturur. Adsorpsiyonda birbirine ters iki etki düşünülmektedir. Çözeltinin yüzeyde adsorpsiyonu ve yüzeyde tutulan çözelti moleküllerinin yüzeyden desorpsiyonu eşit olduğunda adsorpsiyon dengesi kurulur [30,31].

2.5.2. Freundlich izotermi

Alman fizikokimyacı Freundlich tarafından geliştirilen denklem heterojen yapıdaki adsorban yüzeyinde gerçekleşen fiziksel adsorpsiyon olaylarını açıklamaktadır. Adsorban yüzeyinde adsorplama işlevini yerine getiren bölgelerin her biri farklı adsorplama potansiyeline sahip olup her bir alanın kendi içerisinde homojen olduğu kabul edilir [32,33].

Freundlich tarafından deneysel sonuçlara dayanarak türetilen eşitlik denklem 2.2.'de görüldüğü gibidir.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2.2)$$

Bu denklemde;

q_e : 1 g katının yüzeyinin adsorbe ettiği madde miktarını (mg.g^{-1})

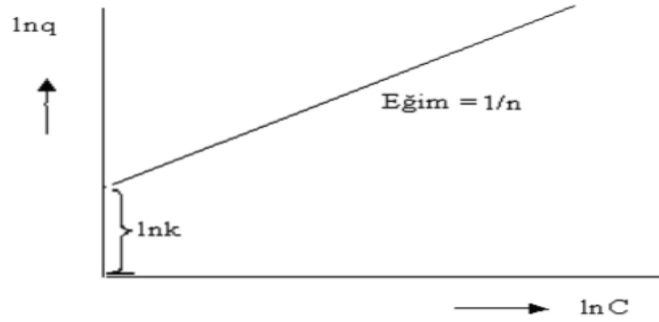
C_e : Adsorban ile dengede bulunan çözelti konsantrasyonu (mg.L^{-1})

K_f : Adsorpsiyon kapasitesine bağlı Freundlich sabitini

n : Adsorpsiyon yoğunluğuna bağlı Freundlich sabiti değerleri göstermektedir.

Bu denklemdeki q değerinin logaritmasının ($\ln q_e$), konsantrasyon değerinin logaritması ($\ln C_e$) ile değişimine ait grafik çizildiği zaman, elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktasından ve eğiminden sırası ile 'K' ve 'n' değerleri hesaplanabilmektedir. Freundlich sabitlerinden biri olan 'K' değeri adsorplayıcının adsorplama yeteneği olarak ifade edilmektedir. Buna bağlı olarak diğer sabit olan 'n' değeri ise adsorplananın adsorplama eğilimi veya adsorpsiyon kapasitesinin konsantrasyon ile değişimini yani yoğunluğunu ifade etmektedir. Bu değerlerin yüksek olması adsorplama kapasitesinin ve adsorbanın adsorpsiyona eğiliminin yüksek olduğu anlamını taşımaktadır. Freundlich izotermi, Langmuir izotermi gibi adsorban yüzeyinin doygunluğa ulaşması hali ile değil heterojen yüzeylerde sonsuz yüzey kaplama durumunu ifade etmektedir. Freundlich eşitliği aynı zamanda aşağıda gösterildiği gibi de yazılabilmektedir ve bu denkleme göre çizilen grafik de Şekil 2.2.'de gösterilmektedir [14,34].

$$\ln q_e = \ln k + 1/n \cdot \ln C \quad (2.3)$$



Şekil 2.2.Freundlich İzotermi [34].

2.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon işleminin gerçekleşebileceği sistemlerin tasarımını yapabilmesi için adsorpsiyon mekanizmasının ve kinetiğinin bilinmesi gerekmektedir. Kinetik modeller, adsorpsiyon mekanizmasının ve adsorpsiyon süresinin belirlenmesinde kullanılan eşitliklerdir [23]. Adsorpsiyon mekanizması ve süresi adsorbanın fiziksel ve kimyasal özelliklerine , pH ve karıştırma hızı parametlerine bağlıdır [27].

Bir çözeltide bulunan maddenin adsorban tarafından adsorplaması işleminde dört ana basamak vardır.

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorblanacak madde adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorblanacak madde buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (sınır tabaka difüzyonu)
3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarına doğru ilerler (parçacık içi difüzyon)
4. En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon) [35].

Adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızının belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülmeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğu

düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapamazlar. Bu nedenle, 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin birkaç dakikasını alır ve geri kalan kısım 3. basamakta meydana gelir. Bu nedenle, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen 3. Basamaktır [35].

Çeşitli kinetik modelleri vardır. Adsorpsiyon hızını belirlemek için sık kullanılan eşitlikler Tablo 2.5.'de doğrusal halleri ile birlikte verilmiştir.

Tablo 2.5. Adsorpsiyon kinetik eşitlikleri ve doğrusal formları [36]

	Eşitlik	Doğrusal Form	Grafik
Pseudo birinci derece	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$	$\log(q_e - q_t) - t$
Pseudo ikinci derece	$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{t}{q_t} - t$

2.6.1. Pseudo birinci dereceden kinetik model

Adsorpsiyon kinetiğini açıklamak için kullanılan bir model olarak denklem 2.4'de görüldüğü gibi Lagergren tarafından geliştirilmiştir. Genellikle adsorblama çalışmalarının ilk 20-30 dakikası için uygunluk gösterir .

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (2.4)$$

Burada;

q_e : Adsorbanın denge anındaki birim ağırlığı başına adsorpladığı madde miktarı
($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

t : Temas süresi (dak)

q_t : Adsorbanın herhangi bir t anında birim ağırlığı başına adsorpladığı madde miktarı
($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

k_1 : Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dak^{-1})

$\ln(q_e - q_t) - t$ grafiği çizilerek bu grafiğin eğiminden k_1 değerine, kesim noktasından ise q_e değerine ulaşılır [19,28,36].

2.6.2. Pseudo ikinci dereceden kinetik model

Katı fazın adsorpsiyon kapasitesi temeline dayanır. Diğer modelin aksine bu model, tüm adsorpsiyon sürecince olan davranışı tahmin eder. Tüm adsorblama süresince uygunluk gösterir. Denklem 2.5 gibi ifade edilmektedir.

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (2.5)$$

Burada;

q_e : Adsorbanın denge anındaki birim ağırlığı başına adsorpladığı madde miktarı
(mg.g^{-1})

t : Temas süresi (dak)

q_t : Adsorbanın herhangi bir t anında birim ağırlığı başına adsorpladığı madde miktarı
(mg.g^{-1})

k_2 : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ($\text{g.mg}^{-1}.\text{dak}^{-1}$)

Grafik t'ye karşılık t/q_t değerleri alınarak çizilmekte k_2 ile q_e değerine ulaşılmaktadır. [19,28,36].

2.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiğin incelenmesi için entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest enerji değişimi ve denge sabiti belirlenerek incelenebilir. Serbest enerji değişimi (ΔG°) reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceği, diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamda daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyine tutunarak daha düzenli hale geldiği adsorpsiyon sırasındaki entropi değişiminden (ΔS°) anlaşılır. Standart entalpi değişimi (ΔH°) ise reaksiyonun ısı değişimi hakkında bilgi verir [37]. Bu bağıntı bir reaksiyonun kendiliğinden oluşum istemini göstermektedir. Kendiliğinden meydana gelen kimyasal tepkimelerde standart ΔG negatif olur. $\Delta G'$

nin pozitif olması ise, serbest enerjinin artacağı, tepkimenin zıt yani istemsiz yönde ilerlediğini gösterir. Standart entalpi değişimi (ΔH^0) ile standart entropi değişimi (ΔS^0) olmak üzere iki termodinamik fonksiyonu içerir. Entalpi, sabit basınçtaki bütün olaylarda iç enerji ve sistemle çevre arasındaki işi açıklayan bir fonksiyondur. Entropi hal fonksiyonu ise evrenin iş yapma kabiliyetindeki değişikliğin bir ölçüsü olarak tanımlanabilir [37].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.6)$$

Sabit sıcaklık ve sabit basınç altında kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış faz için denklem 2.7 kullanılabilir.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (2.7)$$

R :Gaz sabiti(kJ/mol K)

T :Mutlak sıcaklık (K)

Denklem 2.6 ve 2.7'i birbirine eşitlersek;

$$-RT \ln K = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.8)$$

$$\ln K = \Delta S^0/R - \Delta H^0/RT \quad (2.9)$$

$$K = \frac{q_e}{C_e} \quad (2.10)$$

q_e : adsorban üzerindeki denge konsantrasyonu (mg/g),

C_e : Çözeltideki denge konsantrasyonu (mg/L)

K_d değeri, adsorbanın birim kütlesinden tutulan adsorbat konsantrasyonunun, çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonuna oranına denir.

$\ln K$ ve $1/T$ arasında grafik çizdiğimizde elde edilen doğrunun eğiminden ve kayma değerinden ΔH^0 ve ΔS^0 hesaplanabilir

2.8. Literatür Araştırması

Fontas ve arkadaşları Pd(II) iyonlarının anyon değişim katı faz ekstraksiyon ticari reçinelerinde (Isolute- SAX ve Isolute-NH₂) adsorpsiyon ve zenginleştirilmesi çalışmışlardır [38].

Fujiwara ve arkadaşları çapraz bağlı kitosan L-lisin ile modifiye edilmiş ve Pd(II), Pt(IV), Au (III) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonu incelenmiştir [39].

Hakimed Sharififard ve arkadaşları kitosan ve kitosan kaplanmış aktif karbon ile sulu çözeltilerden paladyum ve platin adsorpsiyonu incelenmiştir [40].

Nakajima ve arkadaşları tarafından dietilentriamin silika materyali ile paladyumun online zenginleştirilmesi incelenmiştir. 0,05 M tiyoüre çözeltisi çözücü olarak kullanılmış, pH 1 de zenginleştirme çalışmaları yapılmış Pd (II) iyonu konsantrasyonunun ölçümü ICP-OES cihazı ile yapılmıştır [41].

Yanchao Lu ve arkadaşları Makro gözenekli N bazlı bir fonksiyonel kompozitin hazırlanmasıyla paladyum giderimi incelenmiştir [42].

S. Sharma ve arkadaşları iyonik silika baz kullanarak paladyum iyonlarının adsorpsiyonu ve geri kazanımı araştırmıştır [43].

W. Wei ve arkadaşlar iyon baskılı kitosan lifi kullanılarak aşırı asidik çözeltiden Pd (II) 'nin seçici geri kazanımı: adsorpsiyon performansı ve mekanizmaları araştırılmıştır [44].

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada Pd (II) derişimlerinin ölçümü için Shimadzu marka AA-6200 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır.

Çalışmanın tüm aşamalarında, pH ölçümleri ve ayarlamaları WTW marka pH 720 model dijital göstergeli pH metre cihazı ile yapılmıştır. Çalışmada, numunelerin karıştırılması için IKA marka KS4000i model, 500 rpm' e kadar karıştırma yapabilen, ısıtıcılı ve sıcaklık kontrollü orbital karıştırıcı kullanılmıştır. Tartımlar AND marka GR-200 model hassas terazide yapılmıştır.

3.2. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada adsorban olarak tetra etilen penta amin poliüre polimeri kullanılmıştır. Polimerin sentezinde Toluen diizosiyanat (TDI) ve Dioksan kullanılmıştır.

Deneyisel çalışmanın tüm aşamalarında Merck firmasının üretmiş olduğu Pd (II) stok çözeltisi kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanması için destile deiyonize su (Milli-Q Millipore 18,2 M Ω cm direnci) kullanılmıştır.

3.3. Polimer Sentezi

Polimerin sentezi için dioksinde çözünmüş Toluen Diizosiyanat (TDI) üzerine yine dioksanda çözünmüş TEPA karıştırılarak ilave edilmiştir. Karıştırıldıktan sonra süzölmüş ve 2 L olmak üzere üzere toplamda üç kez deiyonize su geçirilerek

yıkanmıştır. Yedi gün boyunca etüvde kurutulmuş olan polimer havanda toz haline getirilmiştir.

3.4. Deneysel Çalışma Yöntemleri

Çalışmada kullanılan Pd (II) değerli metal iyonu 100 mg/L derişimde, çözelti hacmi 50 mL olarak seçilmiştir. Adsorpsiyona etki eden pH değışimi, adsorban dozu, karıştırma süresi, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Adsorpsiyon sonrası değerli metal iyonlarının kalan konsantrasyonları analiz edilerek kaydedilmiştir.

3.4.1. Kesikli sistem ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları

Pd (II) değerli metal iyonunun, TEPA ile adsorpsiyonu kesikli sistemde çalışılmıştır. Hazır stok çözelti olan 1000 mg.L⁻¹ Pd (II) çözeltisinden seyreltilerek çalışma çözeltileri hazırlanmıştır. Erlenlere 50 mL lik çözeltiler alınmış, pH ayarlamaları yapılmış, farklı polimer miktarları eklenerek, belirlenen zaman aralıklarında 200 rpm hız ve belirlenen farklı sıcaklıklarda çalışmalar yapılmıştır.

Karıştırıcıdan alınan numuneler, mavi bant filtre kağıdından geçirilerek, kalan metal derişimi AAS cihazında ölçülmüştür. TEPA üzerinde adsorplanan Pd (II) miktarları (q_e) aşağıdaki denklem 2.11 ile hesaplanmıştır [43].

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2.11)$$

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan metal iyonları miktarı (mg.g⁻¹)

C_0 : Metal iyonu başlangıç konsantrasyonu (mg.L⁻¹)

C_e : Dengede sıvı ortamdaki metal iyonlarının konsantrasyonu (mg.L⁻¹)

V : Adsorban hacmi (mL)

m : Adsorban miktarı (g)

3.4.2. Adsorpsiyon izotermi, kinetiği, sıcaklık etkisi ve termodinamiğinin incelenmesi

Çalışmada Langmiur ve Freundlich izoterm eşitlikleri ile Pseudo birinci derece ve Pseudo ikinci derece kinetik eşitlikleri uygunluğu araştırıldı.

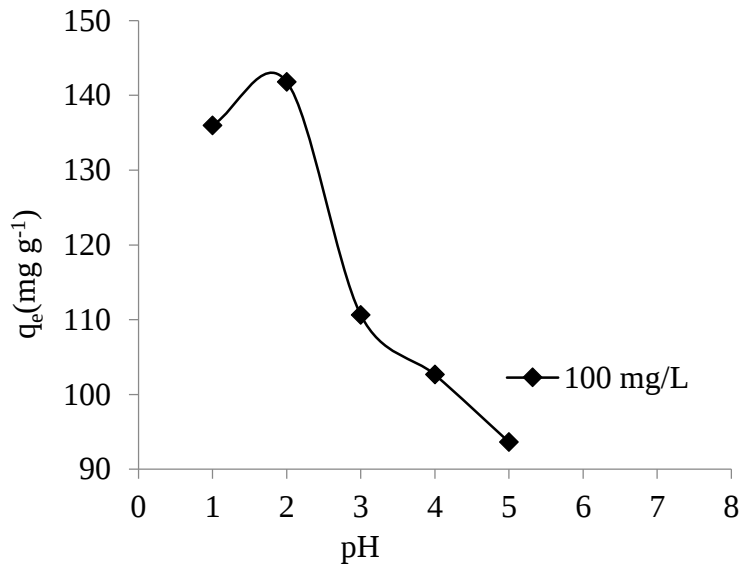
100 mg.L⁻¹ başlangıç konsantrasyonunda, pH'ı 2 olan ve 50 mL hacmindeki metal çözeltileri 250 mL lik erlenlere konulmuş, çözeltilere 0,03 g adsorban eklenerek, 120 dak karıştırma süresinde, 298 ile 328 K aralığında değişen sıcaklıklarda çalışılmıştır. Denge konsantrasyonları (C_e), adsorplanma miktarları (q_e), K denge sabiti ve ΔG hesaplanmıştır.

BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. TEPA ile Pd (II) İyonunun Adsorpsiyonu

4.1.1. pH etkisi

Sulu çözeltilerden değerli metallerin gideriminde pH önemli bir parametredir. Pd (II) çözeltisinin optimum pH değerini belirlemek amacıyla, 100 mg/L Pd (II) iyonlarını içeren, 50 mL hacmindeki çözeltiler 0,03 g TEPA eklenerek 298 K'de, 480 dakika karıştırıldı. Şekil 4.1.'de görüldüğü gibi adsorbe edilmiş Pd (II) pH 2.0 ' de optimum olup sonraki pH' larda azalma meydana gelmiştir. Bu sebeple sonraki çalışmalar pH 2.0' de yapılmıştır. H⁺ ve OH⁻ iyonlarının adsorpsiyon işlemleri kuvvetlidir. Dolayısıyla diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH' ından etkilenir. Tablo 4.1.'de Pd(II) adsorpsiyonuna pH etkisi sonuçları verilmektedir.



Şekil 4.1. Pd (II) İyonunun TEPA ile adsorpsiyonunun pH ile değişimi (çözelti hacmi 50mL, temas süresi 480 dak, adsorban miktarı 0,03g, karıştırma hızı 200 rpm, sıcaklık 298 K, konsantrasyon 100 mg/L)

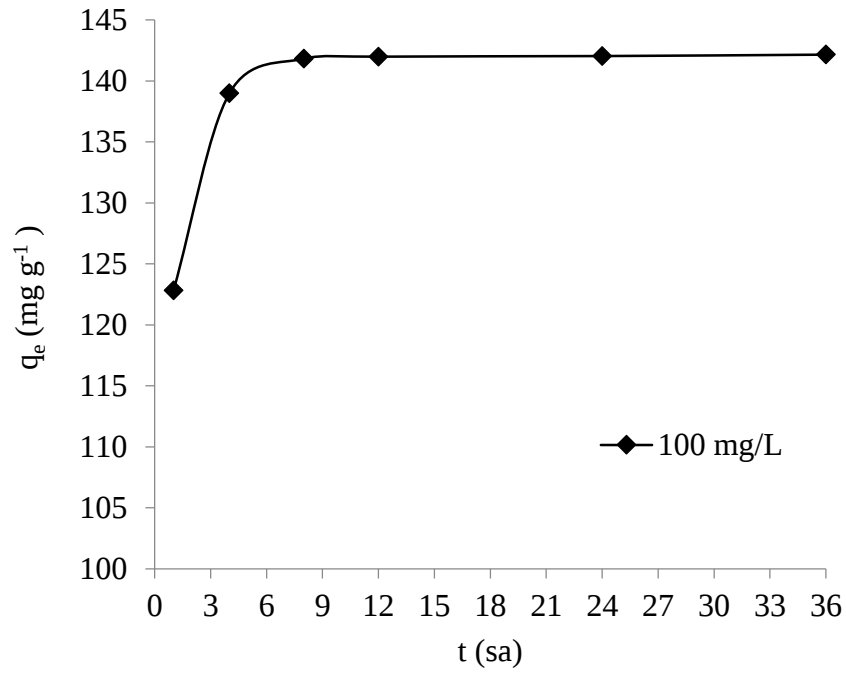
Tablo 4.1. Pd(II) iyonunun TEPA ile adsorpsiyonuna pH etkisi (çözelti hacmi 50mL, temas süresi 480 dak adsorban miktarı 0,03g, karıştırma hızı 200 rpm, sıcaklık 298 K, konsantrasyon 100 mg/L)

pH	C_e (mg/L)	q_e (mg g ⁻¹)
1	18,4	136
2	14,9	141,83
3	33,6	110,67
4	33,4	102,67
5	23,8	93,67

Dziwulska ve ark., 2004'te paladyum üzerinde çalışmış ve paladyum değerli metali için pH 1,5-2 de optimum adsorpsiyonun gerçekleştirdiğini gözlemişlerdir. Literatür çalışması ile yaptığımız çalışmalar uygunluk göstermektedir [46].

4.1.2. Temas süresi etkisi

Optimal temas süresini tespit etmek amacıyla, 100 ppm Pd (II) içeren 50 mL çözeltilere 0,03 g TEPA eklenerek elde edilen süspansiyon 60-2160 dakika aralıklarında değişen sürelerde karıştırılmıştır. Şekil 4.2.' de gösterilen sonuçlardan Pd (II) adsorpsiyonunun temas süresiyle artmasıyla arttığı ve bu artışın 480 dakikaya kadar devam ettiği görülmüştür. Bundan sonraki çalışmalar 480 dakika kullanılmıştır. Tablo 4.2.'de sonuçlar gösterilmiştir.



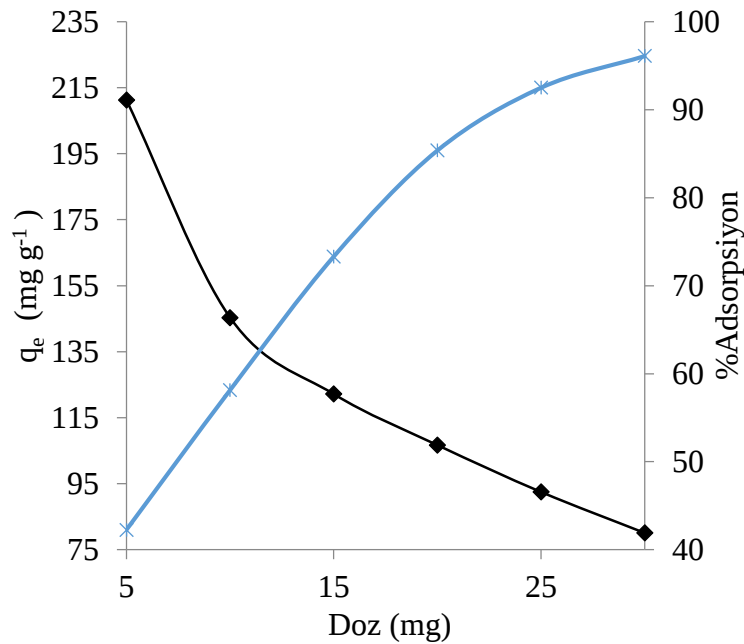
Şekil 4.2.Tepa ile Pd (II) adsorpsiyonuna temas süresi etkisi (çözelti hacmi 50mL, ph 2, adsorban miktarı 0,03 g karıştırma hızı 200 rpm, sıcaklık 298K, konsantrasyon 100 mg/L)

Tablo 4.2. Pd (II) İyonunun TEPA ile adsorpsiyonuna temas süresi etkisi (çözelti hacmi 50mL, pH 2, adsorban miktarı 0,03 g, karıştırma hızı 200 rpm, sıcaklık 298K, konsantrasyon 100 mg/L)

Temas Süresi (saat)	C _e (mg/L)	q _e (mg g ⁻¹)
1	26,3	122,83
4	25,6	139
8	12,4	141,83
12	18,7	142
24	20,9	142,05
36	53,5	142,67

4.1.3. Adsorban miktarı etkisi

Adsorban miktarı etkisini belirlemek için 50 ppm (II) içeren, pH 2' de 0,005 ile 0,03 g aralığında değişen miktarlarda TEPA ilave edilerek, tespit edilen uygun temas süresince karıştırılmıştır. Bu çalışmada adsorpsiyon yüzdesi ile birim adsorban başına adsorplanan Pd (II) miktarının adsorban miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 4.3'te verilmiştir. Adsorban dozunun artması adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzey alanının ve adsorplama bölgelerinin artması anlamına gelmektedir. TEPA ile Pd (II) adsorpsiyonunun optimal doz değeri olarak 0,03 g seçilmiştir. Şekil 4.3.'de Pd(II) adsorpsiyonuna TEPA dozunun etkisi grafiği verilmektedir. Tablo 4.3.'de Pd(II) adsorpsiyonuna TEPA dozunun etkisi sonuçları gösterilmektedir.



Şekil 4.3. Pd (II) adsorpsiyonuna TEPA dozunun etkisi (çözelti hacmi 50 mL, temas süresi 480 dak karıştırma hızı 200 rpm, pH 2, sıcaklık 298 K, konsantrasyon 50 mg/L)

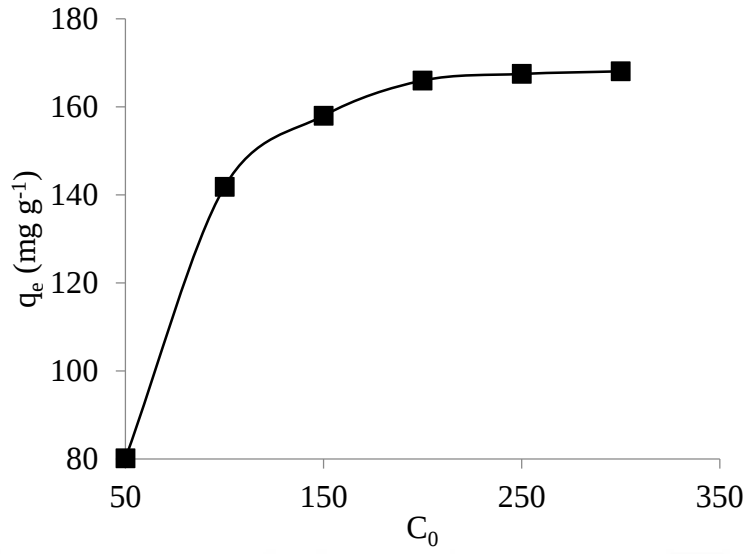
Tablo 4.3. Pd (II) iyonunun adsorpsiyonuna TEPA miktarının etkisi (çözelti hacmi 50 mL, temas süresi 480 dak, karıştırma hızı 200 rpm, pH 2, sıcaklık 298 K, konsantrasyon 50 mg/L)

Adsorban miktarı (mg)	C _e (mg/L)	q _e (mg.g ⁻¹)
5	28,88	211,2
10	20,94	145,3
15	13,35	122,17
20	7,32	106,7
25	3,75	92,5
30	2.056	80,08

Şekil 4.3.'e göre, C₀ ile V sabit kalma şartıyla q_e ile m arasında ters orantı mevcuttur yani TEPA miktarı (m) arttıkça TEPA birim kütlesi başına adsorplanan değerli metal iyonu (q_e) azalacaktır.

4.1.4. Başlangıç konsantrasyonu etkisi

Başlangıç konsantrasyonu adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerdendir. Pd (II) iyonları başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon etkisini incelemek amacıyla, başlangıç konsantrasyonları 50 ile 300 mgL⁻¹ arasında değişen Pd (II) çözeltileri ile pH 2' de 480 dakika karıştırma süresi, 0,03 g polimer dozu kullanılmıştır. Şekil 4.4.' te Pd (II) iyonlarının miktarı adsorpsiyon dengesi oluşana kadar başlangıç konsantrasyonun arttığı görülmektedir. Adsorplanan Pd (II) miktarı, 300 mgL⁻¹ başlangıç konsantrasyonun sonra anlamlı bir değişiklik göstermemiştir. Başlangıç Pd (II) iyonun etkisi grafiği Şekil 4.4.'de grafiği, Tablo 4.4.'de ise başlangıç Pd(II) iyonun etkisi sonuçları verilmektedir.



Şekil 4.4. Başlangıç Pd(II) konsantrasyonunun etkisi(çözelti hacmi 50 mL, adsorban miktarı 0,03g, temas süresi 480 dak, karıştırma hızı 200 rpm, pH 2, sıcaklık 298 K)

Tablo 4.4.TEPA ile Pd (II) iyonunun adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonunun etkisi(çözelti hacmi 50 mL, adsorban miktarı 0,03g, temas süresi 480 dak, karıştırma hızı 200 rpm, pH 2, sıcaklık 298 K)

Başlangıç konsantrasyonu (mg.L ⁻¹)	C _e (mg.L ⁻¹)	q _e (mg.g ⁻¹)
50	1,55	80,75
100	15,5	140,83
150	58,2	152,66
200	100,4	166
250	149,5	167,5
300	167,5	220,8

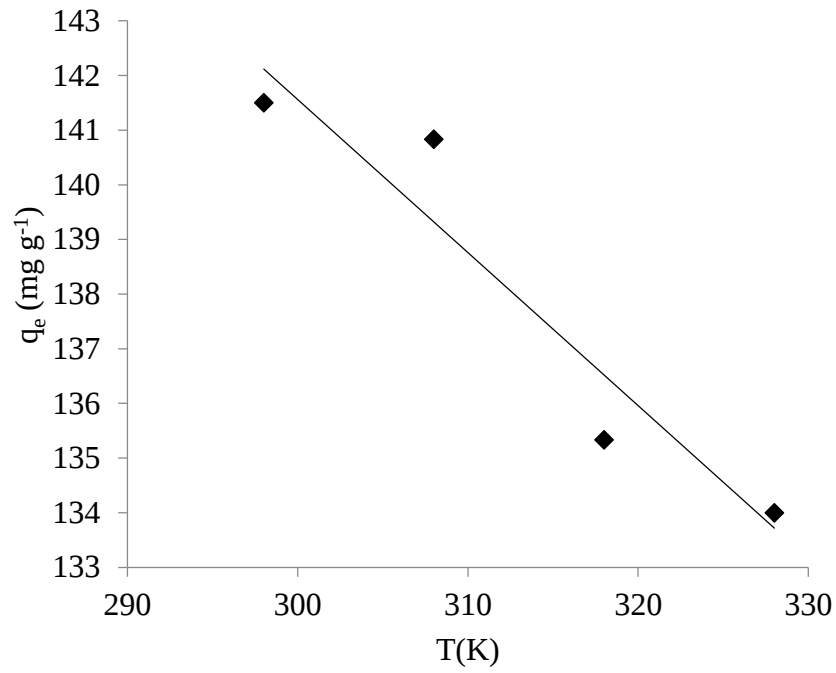
4.1.5. Sıcaklık etkisi ve adsorpsiyon termodinamiği

TEPA ile Pd (II) adsorpsiyonuna sıcaklık etkisinin belirlemek amacı ile 100 mg.L⁻¹ başlangıç konsantrasyonunda ve 298, 308, 318, 328 K sıcaklıklarında çalışmalar yapılmıştır. Tablo 4.5.'de deney şartları (pH, çözelti hacmi, temas süresi, karıştırma hızı, başlangıç konsantrasyonu) ve farklı sıcaklıklardaki q_e değerleri verildi. Sıcaklıkların, metal iyonlarının adsorplanmasına etkisini gösteren grafik Şekil 4.5.'de verilmektedir.

Sıcaklık artışı ile TEPA üzerine adsorplanan metal iyonları miktarında azalma görüldü. Sıcaklıkla ters orantılı olarak adsorplanan metal iyonları miktarındaki azalma prosesin ekzotermik olduğunu gösterdi.

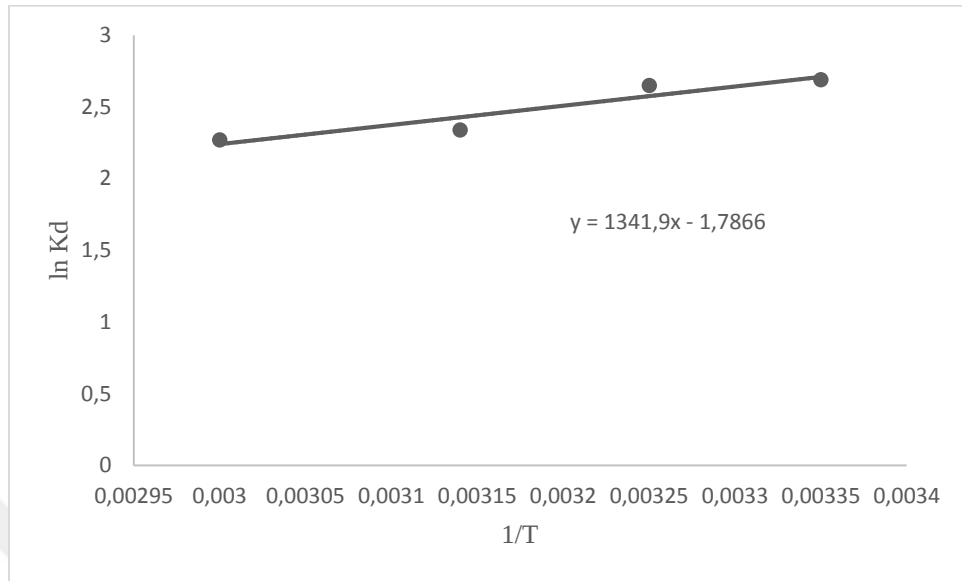
Tablo 4.5.Pd (II) iyonunun TEPA ile adsorpsiyonuna sıcaklık değişiminin etkisi (adsorban miktarı 0,03g temas süresi 480 dak, karıştırma hızı 200 rpm, ph 2, konsantrasyon 100 mg/L)

Sıcaklık T(K)	C_e (mg/L)	q_e (mg.g ⁻¹)
298	10,1	149,83
308	10,5	149,16
318	13,8	143,66
328	14,6	142,66



Şekil 4.5. Pd (II) iyonunun TEPA ile adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi(adsorban miktarı 0,03g temas süresi 480 dak, karıştırma hızı 200 rpm, pH 2, konsantrasyon 100 mg/L)

Pd (II) adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler Tablo 4.6.'da verilmiştir. Şekil 4.6.'da ise $\ln K_d - 1/T$ grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.6.50 mg/L Pd (II) için $\ln K_d - 1/T$ grafiği

Tablo 4.6.Pd (II) iyonunun TEPA üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri

T(K)	<i>K</i>	<i>lnK</i>	<i>1/T</i>
298	14,83	2,69	0,0034
308	14,21	2,65	0,0032
318	10,41	2,34	0,0031
328	9,77	2,27	0,003

Tablo 4.7.Pd (II) iyonunun TEPA üzerine adsorpsiyonu için termodinamik sonuçları

T(⁰ C)	ΔG (kJmol ⁻¹)	ΔS (kJmol ⁻¹ K) ^a	ΔH (kJmol ⁻¹) ^a
298	-6,664		
308	-6,785		
318	-6,186	-14,85	-11,85
328	-6,190		

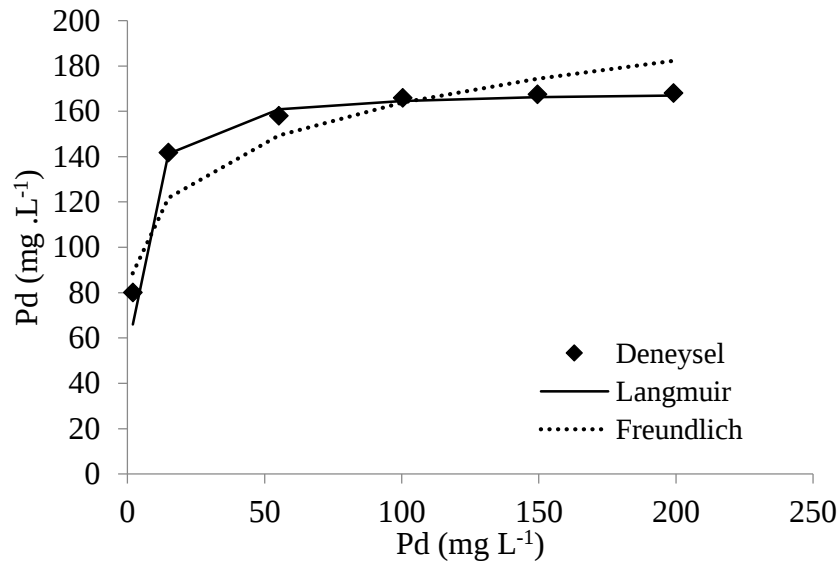
Adsorpsiyonun kendiliğinden olup olmadığı Gibbs serbest enerjisine bağlıdır ve ΔG 'nin negatif olarak bulunması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ortaya koyar. Ayrıca ΔG 'nin sıcaklığın yükselmesiyle azalması Pd (II) iyonlarının düşük sıcaklıklarda daha çok adsorplandığını göstermektedir. [36].

4.1.6. Adsorpsiyon verilerinin Langmiur ve Freundlic izoterm modellerine uygulanması

TEPA ile Pd (II) iyonlarının adsorpsiyonun izoterm çalışmaları Langmiur ve Freundlich izoterm modelleri, hız kontrol mekanizmasının incelenmesi ise Pseudo first ve second order kinetik modelleri kullanılmıştır. Tablo 4.7.'de modellere ait denklemler verilmiştir [38].

Tablo 4.8. Uygulanan izoterm ve kinetik modelleri ve eşitlikleri [38].

Modeller	Eşitlikler	Açıklamalar
Langmiur izotermi	$q_e = K_L q_{max} \frac{C_e}{1 + K C_e}$	C _e : çözültide kalan Pd (II) konsantrasyonu (mg.L ⁻¹) q _e : Adsorblanan Pd (II) miktarı q _{max} : maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg.g ⁻¹) K _L : adsorpsiyon sabiti (L.mg ⁻¹)
Freundlich izotermi	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	K _f ve n ; Freundlich sabitleri
Pseudo first order kinetiği	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	q _e :: denge zamanında adsorplanan Pd (II) miktarı q _t : t zamanında adsorblanan Pd(II) miktarı (mg.g ⁻¹) k ₁ : pseudofirs order hız sabiti
Pseudo second order kinetiği	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	k ₂ : pseudo second order hız sabiti



Şekil 4.7. Pd(II) adsorpsiyonu için karşılaştırmalı izoterm eğriler

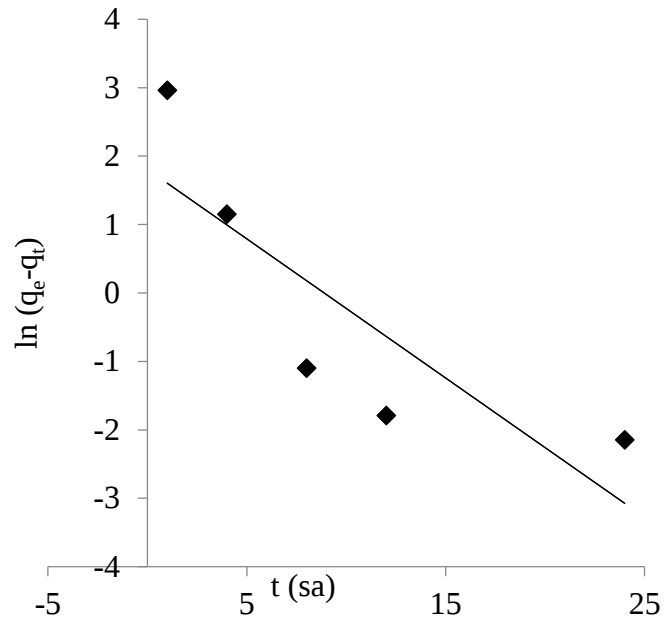
Tablo 4.9. TEPA üzerinde Pd(II) adsorpsiyonu için izoterm ve kinetik sabitler

Modeller	Parametre	Değer
Langmiur izotermi	$q_{\max}(\text{mg g}^{-1})$	169,49
	K_L	0,34
	R^2	0,99
Freundlich izotermi	$K_f (\text{mg g}^{-1})$	80,14
	n	6,40
	R^2	0,87
Pseudo first order kinetiği	$q_e (\text{exp})(\text{mg g}^{-1})$	142,17
	$k_1 * 10(\text{min}^{-1})$	2,03
	$q_e(\text{cal}) (\text{mg g}^{-1})$	6.09
	R^2	0,70
Pseudo second order kinetiği	$q_e (\text{exp})(\text{mg g}^{-1})$	142,17
	$k_2 * 10(\text{min}^{-1})$	0,61
	$q_e(\text{cal}) (\text{mg g}^{-1})$	142,90
	R^2	1.00

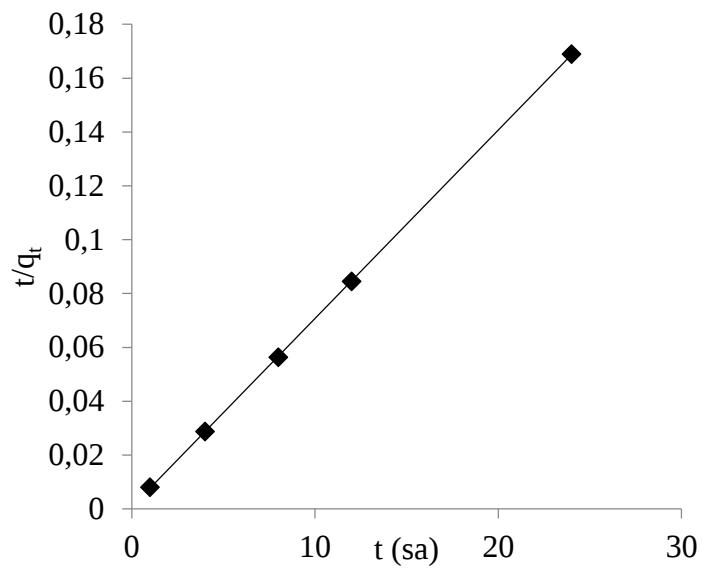
Tablo 4.9.'da verilen korelasyon katsayıları mukayese edildiğinde Langmuir izotermi katsayısının bire daha yakın olduğu görülmektedir ve bu nedenle Pd (II) iyonlarının TEPA üzerinde adsorpsiyonunun verileri Langmuir izotermi ile daha uyumludur. Langmuir izoterm modeli ile hesaplanan TEPA'nın Pd(II) iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasitesi ($Q_{\max}$) 169,4 mg.g^{-1} dir.

4.1.7. Adsorpsiyon verilerinin kinetik modellere uygulanması

Pd (II) iyonunun TEPA ile adsorpsiyonuna temas süresinin etkisini belirlemek amacıyla yapılan çalışmanın sonuçları Pseudo birinci derece ve Pseudo ikinci derece kinetik modellerine uygulanmıştır. Hayali birinci derece kinetik modeline uygunluğu Şekil 4.8.'de Hayali ikinci derece kinetik modeline uygunluğu Şekil 4.9.'da gösterilmiştir. Hayali birinci derece kinetik modeline ait hız sabiti (k_1), dengede birim adsorban kütlesi başına adsorplanan iyon miktarının deneysel değeri (q_{deneysel}) ve modele göre hesaplanan (q_{teorik}) ile, Hayali ikinci derece kinetik modeline ait hız sabiti (k_2), q_{deneysel} ve q_{teorik} değerleri Tablo 4.10.'da verilmiştir.



Şekil 4.8. Pd(II) İyonunun TEPA ile adsorpsiyonu için hayali birinci derece kinetik model grafiği



Şekil 4.9. Pd (II) iyonunun TEPA ile adsorpsiyonu için hayali ikinci derece kinetik model grafiği

Tablo 4.10. Pseudo birinci ve Pseudo ikinci dereceden kinetik model sabitleri

Pseudo birinci derece					Pseudo ikinci derece		
C_0	$q_{e \text{ den}}$	$k_1 \times 10^2$	$q_{e \text{ teo}}$	R^2	$K_1 \times 10^{-2}$	$q_{e \text{ teo}}$	R^2
(mg.L)	(mg.g ⁻¹)	(dk ⁻¹)	(mg.g ⁻¹)		(g.mg ⁻¹ .dk ⁻¹)	(mg.g ⁻¹)	
50	142,17	2,03	6,09	0,70	0,61	142,90	1,00

Pd (II) iyonlarının TEPA üzerinde adsorpsiyonunun kinetik mekanizması ise Pseudo ikinci derece kinetik modeli ile daha iyi açıklanabilmektedir.

BÖLÜM 5. TARTIŞMA

Sentezlenen TEPA polimeri ile Pd(II) metalinin sulu çözeltilerinden adsorpsiyonu incelenmiş, bu doğrultuda adsorpsiyona pH etkisi, adsorban dozu etkisi, temas süresi etkisi ve başlangıç konsantrasyonu etkisi incelenmiştir ve optimum koşullar pH 2 , adsorban miktarı 0,03 g ve temas süresi 480 dak, olarak belirlenmiştir.

Elde edilen deneysel sonuçlar Adsorpsiyon proseslerin açıklanmasında yaygın olarak kullanılan Langmiur ve Freundlich izotermlerine eşitliklerine uygulanmıştır. Sonuçlar Adsorpsiyon çalışması tek tabakalı adsorpsiyonu ifade eden Langmuir izotermi ile daha yüksek uyum göstermiştir. Langmuir izotermine göre Pd (II) iyonları için TEPA ‘nın maksimum adsorpsiyon kapasitesi 169,48 mg.g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. TEPA ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği pseudo ikinci derece modeli ve pseudo birinci derece modeli uygulanmıştır ve pseudo ikinci derece modeli ile uyumlu bulunmuştur.

Sentezlenen polimerlerin farklı sıcaklıklarda seçilen değerli metal iyonlarını adsorplama kapasitelerinin belirlenmesi ve adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi amacıyla dört farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalar sonucunda ΔG değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. ΔH ve ΔS değerlerinin negaif olması sırasıyla ekzotermik ve tersinir olduğunu göstermektedir.

Yaptığımız çalışmalar ve aldığımız sonuçlara bakarak sentezlediğimiz TEPA polimerinin Pd (II) iyonunun sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda başarıyla kullanılabileceğini söyleyebiliriz. Bu polimerin diğer değerli metallerin adsorpsiyonunda da çalışmaları yapılmalıdır. Ayrıca bu gruptan farklı yeni polimerler sentezlenerek değerli metallerin adsorpsiyonunda kullanılabilir. Ayrıca bu polimerlerle atıksularda da değerli metallerin adsorpsiyonu için çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] David R. Lide , 2007. Handbook of Chemistry and Physics, 8-10.
- [2] Cowley, A.,Platinum 1999. Johnson Matthey. London , 1999,603-631.
- [3] Aktas, S. Morcali, M.H.2011.Platinum recovery from dilute platinum solutions using activated carbon. transactions of nonferrous metals society of China, 2554-2558.
- [4] Rao, C.R.K, Trivedi, D.C. 2004. Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications, Coordination Chemistry Reviews, 249,711-734.
- [5] Steel, M.C.F.1991. Supply and demand of precious metals for automotive and other uses, catalysis and automotive pollution control II. Johnson Matthey PLC. London, United Kingdom .
- [6] Bernardis, F.L., Grant, R.A., Sherrington, D.C. 2005. A review of methods of seperation of the platinum-group metals through their chlorocomplexes, reactive&functional polymers, 65, 205-217.
- [7] Kanjana Khunathai, Katsutoshi Inonue, Keisuke Ohto, Hidetaka Kawakita, Minoru Kurata, Kinya Atsumi, Hiroika Fukuda, Shafiq Alam. Adsorptive recovery of palladium (IV) on the chemically modified-microalgal residue. 321, 2011
- [8] Kazuo Kondo, Mao Sawada,,Michiaki Matsumoto. Adsorption and separation of palladium and platinum with microcapsules containing tri-n,-octylamine hydrochloride, 2014.
- [9] C.A. Snyders, C N. Mpinga,S.M. Bradshaw,G. Akdogan, J.J. Eksteen. The adsorption and elution of platinum groups metals (Pt, Pd, Au) from cyanide leach solution the carbon, 2012.
- [10] Fumihiko Ogata, Naohito Kawasaki. adsorption of Pt (IV) and Pd (II) by calcined dried aluminum hydroxide gel from aqueous solutions system, 2013.

- [11] Akmirza U. Hurda katalitik konvertörlerden hidrometalurjik yöntemler ile platin, paladyum ve rodyumun geri kazanımı ve optimizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi.2016.
- [12] Mineral Commodity Specialist Platinum Group Metals Statics and Information(2014).<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/platinum/index.html>.
- [13] Morcalı M.H. Nikel sülfür ateş analizi ile katalitik konvertörlerdeki platin, paladyum ve rodyum metallerinin tayini ve metodun optimizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2014.
- [14] Kılıç Y. Platin ve paladyum çözümlendirme ve Pt-Pd alaşımlardan saf metal üretimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2014.
- [15] Lyon , S.,Corrosion of Noble Metals. Elsevier B.V3-27,UK, 2010.
- [16] Lavicoli, I., Fontana, L., Bergamaschi. A. Paladium: Exposure, Uses and Human Health Effects, Elsevier; 307-3014, 2011.
- [17] Özudoğru Y. Paladyumum silika bazlı benzoiltiyoüre ile katı faz ekstraksiyonu yöntemi kullanılarak özdeştirilmesi ve ayrılması. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [18] Merian E. (Ed) Metals and Their Compounds in the Environment Weinheim:VGH, 1991.
- [19] Özer Ç, Yeni fonksiyonel polimerlerle Cd (II), Cu(II),Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının adsorpsiyonunun incelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2014.
- [20] Sarıkaya Y., Fizikokimya, 5 . Baskı, Baran Ofset, Ankara,2004.
- [21] Keller,G., E., Anderson, R.ve Yan.C., Adsorption Handbook of Seperation Process Tecnology, John Wiley and Sons, 644-655, 1987.
- [22] Freundlich ,H.M.F.,Over the Adsorption in Solutions, Journal of Chemical Physic, 57:385-470.
- [23] Mihciokur H., Atıksulardan Cr iyonunun sentetik ve doğal maddeler kullanarak adsorpsiyonla giderimi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [24] Tekir O., Fındık kabuğundan aktif karbon eldesi ve bazı ağır metal adsorpsiyonu. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2006.

- [25] Türkyılmaz H., Kurşun iyonlarının kesikli adsorpsiyon prosesi ile giderimini cevap yüzey ile optimizasyonu. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [26] Wang, X.S., He, L., Hu, Hg., Wang J., Effect of removal from single aqueous solutions by A Locally natural mordenite equilibrium and kinetic modelling Separation Science and Technology, 43,908-922, 2008.
- [27] Hayat İ., Bazı organik maddelerin inorganik destekler üzerine immobilizasyonu ve adsorban olarak uygulamaları. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [28] Peltek H., Yüzey aktif katyonlarla modifiye edilmiş ünye bentonit ve tartrazin boyar maddesinde arasındaki etkileşimlerin XRD, TG,TDA, FTIR analiz tekniklerinin kullanılmasıyla ve adsorpsiyon verilerinin değerlendirilmesiyle incelenmesi. Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [29] Lee J., Song Dong ve Jeon Y., Adsorption of organic phends onto dud organic cation montmorillonite from water. separation science and tecnology. 32(12):1975-1992.
- [30] Sarıkaya Y., Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Ankara, 2000.
- [31] Torun M., Silika jel yüzeyine 4 AMINO-2 HIDROKSI ASETOFENON bileşiğinin immibilizasyon ve Cu(II), Co(II), Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu. Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [32] Kayman E., Sulu çözeltilerdeki kurşun iyonlarının kestane kabuğu ve kayısı çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar ile adsorpsiyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [33] Weber, W.J., Physicochemical Process For Water Quality Conhol Willey Interscience, N.Y. 1972.
- [34] Tebbut T.H.Y., Principles of Water Qudity Control, Butterworth- Heinemann Oxford, 1971.
- [35] Aras E., Sularda nikel adsorpsiyonu. Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [36] Ergin E., Pirommellitik dianhidrit ile modifiye edilmiş poliamin-poliüre polimeri ile Zn(II) iyonunun sulu çözeltilerden adsorpsiyonla gideriminin araştırılması. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2017.

- [37] Zeytuncu B., Elektrosinning tekniği ve UV ışımalarının eş zamanlı olarak uygulanması ile nanofiber membranların hazırlanması ve kıymetli metallerin adsorpsiyonunda uygulanması. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2014.
- [38] Fontas , C., Hidalgo, M., Salvodo, V., Adsorption and Preconcentration of Pd(II),Pt(IV),and Rh(III) using Anion-Exchange Solid-Phase Extraction Cartridges (SPE), Solvent Extraction and Ion Exchange, 27, 83–96, 2009.
- [39] Fujiwara, K., Ramesh, A., Maki, T., Hasegawa, H., Ueda, K., Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin, Journal of Hazardous Materials, 146, 39-50, 2007.
- [40] Hakimeh S., Farzin Z. and Masooreh Soleimani Adsorption of palladium and platinum from aqueous solutions by chitosan and activated carbon coated with chitosan, 2013.
- [41] Nakajimaa J., Ohnoa M., Chikamaa K., Seki, T., Oguma,K., Determination of traces of palladium in stream sediment and auto catalyst by FI-ICP-OES using on- line separation and preconcentration with QuadraSil TA, Talanta 79, 1050–1054, 2009.
- [42] Yanch L. ,Lei X .,Hua Y. ,Ziyang L., Highly selective adsorption for palladium removal by impregnation preparation of a macroporous N-based functional composite, 2017.
- [43] Shivani S., Chia-Ming W., Ranjit T. and Rajesh N.,An ionic liquid-mesoporous silica blend as a novel adsorbent for the adsorption and recovery of palladium ions, and its applications in continuous flow study and as an industrial catalyst ,2016. amacroporous N-based functional composite, 2017.
- [44] Koçyiğit H., Sulardaki kadmiyum kirliliğinin dolgulu kolonlarda adsorpsiyon yolu ile giderilmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 1999.
- [45] Top S., Değerli metallerin biyosorpsiyonu. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [46] Savlak Ö., Adsorpsiyon yöntemi ile Cr(IV) giderimi ve aktif karbonun elektrokimyasal rejenerasyonu. Eskişehir Osman Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2008.

ÖZGEÇMİŞ

18.06.1990 Sakarya / Adapazarı'nda doğdu ve büyüdü. Sekiz yıllık ilköğretim öğrenimini Ahmet Akkoç İlköğretim Okulu'nda ve ortaöğrenimini Hacı Zehra Akkoç Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2009 yılı itibariyle Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü öğrenimine başladı. 2013 yılında lisans eğitimi tamamlayarak aynı yıl içerisinde Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği anabilim dalında yüksek lisans yapmaya başladı.