

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

**ALTIN(III), GÜMÜŞ(I) VE RODYUM(III) İYONLARININ
POLİ(2-AMİNOTİYOFENOL) POLİMERİ İLE
ADSORPSİYONU VE SEÇİCİLİĞİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Ümit Can ERİM

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

Şubat 2018

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALTIN(III), GÜMÜŞ(I) VE RODYUM(III)
İYONLARININ POLİ(2-AMİNOTİYOFENOL) POLİMERİ İLE
ADSORPSİYONU VE SEÇİCİLİĞİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Ümit Can ERİM

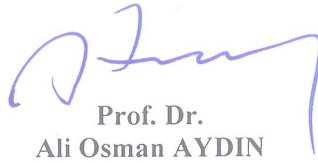
Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

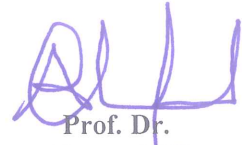
Bu tez 23/02/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



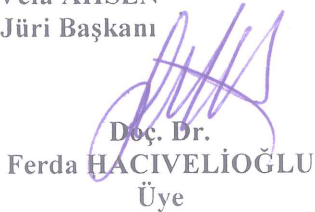
Prof. Dr.
Vefa AHSEN
Jüri Başkanı



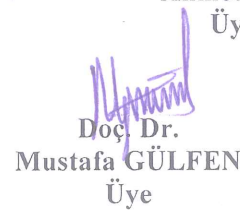
Prof. Dr.
Ali Osman AYDIN
Üye



Prof. Dr.
Ahmet ALP
Üye



Doç. Dr.
Ferda HACİVELİOĞLU
Üye



Doç. Dr.
Mustafa GÜLFEN
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.



Ümit Can ERİM

23.02.2018

TEŞEKKÜR

Kimya bölüm başkanı Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR, tüm öğretim üyesi ve elemanlarına,

Çalışmalarım sırasında hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan her türlü destek ve teşviklerini esirgemeyen, bilgi, birikim ve tecrübelerinden istifade ettiğim danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN'e,

Yükseköğrenim hayatımda üzerimde büyük emeği olan, sonsuz tecrübe ve bilgi birikimlerinden yararlandığım, Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a,

Çalışmalarımı tamamlamam konusunda yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen, İstanbul Medipol Üniversitesi Eczacılık Fakültesi kurucu dekanı Sayın Prof. Dr. Şeref DEMİRAYAK, Dekanımız Sayın Prof. Dr. Gülden Z. OMURTAG başta olmak üzere tüm hocalarım ve çalışma arkadaşlarıma,

Çalışma ve öğrenim hayatımda her zaman yanımda bulunan ve gerek maddi gerekse manevi desteklerinden yararlandığım Yrd. Doç. Dr. Sezen SİVRİKAYA, çalışma arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Tuğba İDUĞ, Öğr. Gör. Dr. Muhammet Davut ARPA, Kim. Büşra ŞAHİN'e,

Maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Azime ERİM, Yasemin ERİM DEMİRCİ, Yeşim ERİM YÖRDEM, Batuhan DEMİRCİ, Pelin DİLSİZ ve Metin ÇETİN'e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLOLAR LİSTESİ	xi
ÖZET	xiv
SUMMARY	xv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
ALTIN, GÜMÜŞ VE RODYUM	3
2.1. Altın.....	3
2.1.1. Altın ve özellikleri.....	3
2.1.2. Cevherlerden altın eldesi	4
2.1.2.1. Siyanür liçi	5
2.1.2.2. Tiyosiyanat liçi	6
2.1.2.3. Tiyoüre liçi	7
2.1.2.4. Tiyosülfat liçi	8
2.1.3. Elektronik atıklardan altın eldesi.....	8
2.2. Gümüş	10
2.2.1. Gümüş ve özellikleri	10
2.2.2. Cevherlerden gümüş eldesi	11
2.2.2.1. Siyanür liçi	11

2.2.2.2. Tiyosülfat liçi	12
2.2.2.3. Sodyum sülfürle çöktürme	12
2.2.2.4. Çinko tozu yöntemi ile çöktürme	12
2.2.3. Elektronik atıklardan gümüş eldesi	13
2.3. Rodyum	14
BÖLÜM 3.	
ADSORPSİYON	15
3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri	15
3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon	15
3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	16
3.1.3. İyonik adsorpsiyon	16
3.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	17
3.3. Adsorpsiyon Kinetiği	18
3.3.1. Yalancı birinci mertebe	18
3.3.2. Yalancı ikinci mertebe	19
3.4. Adsorpsiyon İzotermi	19
3.4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi	20
3.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi	21
3.4.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi	22
3.5. Adsorpsiyon termodinamiği	23
BÖLÜM 4.	
ŞELAT OLUŞTURUCU POLİMERLER	25
4.1. Kullanım Alanları	26
4.2. Hazırlanma Yöntemleri	26
BÖLÜM 5.	
LİTERATÜR ÖZETİ	28
5.1. Altın	28
5.2. Gümüş	32
5.3. Rodyum	35

BÖLÜM 6.

MATERYAL VE METOT.....	38
6.1. Kullanılan Kimyasallar	38
6.2. Polimerin Sentezi	38
6.3. Polimerin Karakterizasyonu	39
6.3.1. FTIR analizi.....	39
6.3.2. Polimerin potansiyometrik titrasyonu	40
6.3.3. Termal analiz çalışması.....	40
6.3.4. SEM/EDS çalışması	40
6.4. Au(III) Adsorpsiyon Çalışmaları	40
6.4.1. pH çalışması	41
6.4.2. Konsantrasyon çalışması	41
6.4.3. Sıcaklık çalışması	41
6.4.4. Kolon çalışması	42
6.5. Ag(I) Adsorpsiyon Çalışmaları	42
6.5.1. pH çalışması	42
6.5.2. Konsantrasyon çalışması	43
6.5.3. Sıcaklık çalışması	43
6.5.4. Kolon çalışması	43
6.6. Rodyum Adsorpsiyon Çalışmaları	43
6.6.1. pH çalışması	44
6.7. ICP-OES ile Metal İyonları Analizleri.....	44

BÖLÜM 7.

DENEYSEL BULGULAR	45
7.1. Polimerin Karakterizasyonu	45
7.1.1. FTIR analizi.....	45
7.1.2. Polimerin potansiyometrik titrasyonu	47
7.1.3. Polimerin termal analizi	48
7.1.4. Polimerin SEM/EDS analizi.....	49
7.2. Au(III) Adsorpsiyon Çalışmaları	57

7.2.1. Au(III) adsorpsiyonuna asitliğin etkisi.....	57
7.2.2. Au(III) adsorpsiyon izotermi	59
7.2.3. Au(III) adsorpsiyonunun kinetiği.....	67
7.2.4. Au(III) adsorpsiyonunun termodinamiği	71
7.2.5. Kolon çalışması ile Au(III) iyonlarına seçiciliğin incelenmesi	75
7.3. Ag(I) Adsorpsiyon Çalışmaları	78
7.3.1. Ag(I) adsorpsiyonuna asitliğin etkisi	78
7.3.2. Ag(I) adsorpsiyon izotermi	79
7.3.3. Ag(I) adsorpsiyonunun kinetiği	85
7.3.4. Ag(I) adsorpsiyonunun termodinamiği	87
7.3.5. Kolon çalışması ile Ag(I) iyonlarına seçiciliğin incelenmesi	90
7.4. Rh(III) Adsorpsiyon Çalışmaları.....	93
7.4.1. Rh(III) adsorpsiyonuna asitliğin etkisi.....	93
BÖLÜM 8.	
TARTIŞMA VE SONUÇ.....	95
KAYNAKLAR.....	98
ÖZGEÇMİŞ	106

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

pH	: Asitlik değeri
pKa	: Asitlik denge sabitinin eksi logaritması
dk	: Dakika
DTA	: Diferansiyel termal analiz
EDS	: Enerji dağılımı spektroskopisi
FTIR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
g	: Gram
ICP-OES	: İndüktif eşleşmiş plazma – optik emisyon spektroskopisi
K	: Kelvin
L	: Litre
MPa	: Mega paskal
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
p-ATF	: Poli(2-aminotiyofenol)
PANI	: Polianilin
p-ATP	: Poly(2-aminothiophenol)
cm	: Santimetre
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TG	: Termogravimetrik analiz
%	: Yüzde
C _e	: Adsorbatın denge konsantrasyonu
W	: Adsorbent ağırlığı
C ₀	: Başlangıç konsantrasyonu
q _e	: denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi
D-R	: Dubinin-Radushkevitch adsorpsiyon izotermi
R	: Evrensel gaz sabiti, 8,314 J/mol.K

K_F	: Freundlich adsorpsiyon sabiti
$1/n$: Freundlich heterojenite faktörü
g	: Gram
K	: Kelvin
kJ	: Kilo joule
L	: Litre
e	: Matematiksel bir sabit
μs	: Mikro saniye
$M.Ö.$: Milattan önce
T	: Mutlak sıcaklık, K
nm	: Nanometre
Ω	: Ohm
β	: Ortalama sorpsiyon enerjisi için aktivite sabiti (mol^2/J^2)
ε	: Polanyi potansiyeli
$^{\circ}C$: Santigrat derece
cm^3	: Santimetreküp
t	: Süre
q_t	: t anındaki adsorpsiyon kapasitesi
q_{max}	: Tek tabaka doyma kapasitesi
W	: Watt
k_1	: Yalancı birinci mertebe reaksiyon sabiti
k_2	: Yalancı ikinci mertebe reaksiyon sabiti
a_L	: Langmuir izoterm sabiti
K_L	: Langmuir izoterm sabiti

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 6.1.	Poli(2-aminotiyofenol) (p-ATF) polimerinin sentezi.....	39
Şekil 6.2.	Au(III), Ag(I) ve Rh(III) iyonları tayini için kullanılan kalibrasyon grafikleri	44
Şekil 7.1.	2-aminotiyofenol molekülünün FTIR spektrumu	45
Şekil 7.2.	Anilin molekülünün FTIR spektrumu	46
Şekil 7.3.	p-ATF polimerinin FTIR spektrumu.....	46
Şekil 7.4.	p-ATF polimerinin potansiyometrik titrasyon grafiği.....	47
Şekil 7.5.	PANI polimerinin termal analizi	48
Şekil 7.6.	p-ATF polimerinin termal analizi	49
Şekil 7.7.	p-ATF polimerinin EDS analizi	49
Şekil 7.8.	p-ATF polimerinin a) 20 µm ölçekle b) 5 µm ölçekle çekilmiş SEM görüntüleri	50
Şekil 7.9.	Au(III) iyonları adsorplamış p-ATF polimerinin EDS analizi.....	51
Şekil 7.10.	Au(III) iyonları adsorplamış polimerin a) 20 µm ölçekle b) 5 µm ölçekle çekilmiş SEM görüntüleri.....	52
Şekil 7.11.	Ag(I) iyonları adsorplamış p-ATF polimerinin EDS analizi	53
Şekil 7.12.	Ag(I) iyonları adsorplamış polimerin a) 20 µm ölçekle b) 5 µm ölçekle çekilmiş SEM görüntüleri	54
Şekil 7.13.	Rh(III) iyonları adsorplamış p-ATF polimerinin EDS analizi	55
Şekil 7.14.	Rh(III) iyonları adsorplamış polimerin a) 20 µm ölçekle b) 5 µm ölçekle çekilmiş SEM görüntüleri.....	56
Şekil 7.15.	Asitliğin Au(III) adsorpsiyonuna etkisi (Au(III) konsantrasyonu: 100 mg/L; polimer: 0,5 g; sıcaklık: 25 °C).....	58
Şekil 7.16.	Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki Au(III) iyonlarının farklı sürelerdeki adsorpsiyon kapasiteleri (Adsorban miktarı: 0,5 g; sıcaklık: 25 °C; hacim: 100 mL)	60

Şekil 7.17. Au(III) iyonlarının Langmuir adsorpsiyon izotermi grafiği.....	62
Şekil 7.18. Au(III) iyonlarının Freundlich adsorpsiyon izotermi grafiği	64
Şekil 7.19. Au(III) iyonlarının D-R adsorpsiyon izotermi grafiği.....	65
Şekil 7.20. Au(III) adsorpsiyonu için yalancı birinci mertebe kinetik modeli grafiği	68
Şekil 7.21. Au(III) adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertebe kinetik modeli grafiği	70
Şekil 7.22. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen Au(III) adsorpsiyonlarının farklı sürelerdeki denge konsantrasyonları (Hacim 100 mL, Konsantrasyon 100 mg/L, Adsorban miktarı 0,2 g).....	71
Şekil 7.23. Au(III) adsorpsiyonu için $\ln K - 1/T$ grafiği.....	73
Şekil 7.24. Au(III) adsorpsiyonu için arrhenius eşitliği $\ln k_2 - 1/T$ grafiği.....	74
Şekil 7.25. Au(III) iyonlarının Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile birlikte bulunduğu ortamdan seçimli olarak ayrılması	76
Şekil 7.26. Au(III) iyonlarının Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonları arasından geri kazanımı	77
Şekil 7.27. Asitliğin Ag(I) iyonları adsorpsiyonuna etkisi (Hacim 100 mL, Ag(I) konsantrasyonu 100 mg/L, adsorban miktarı 0,2 g, sıcaklık 25 °C).....	79
Şekil 7.29. Ag(I) adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi grafiği.....	81
Şekil 7.30. Ag(I) adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi grafiği	83
Şekil 7.31. Ag(I) adsorpsiyonunun D-R adsorpsiyon izotermi grafiği	84
Şekil 7.32. Ag(I) adsorpsiyonunun yalancı birinci mertebe kinetik modeli grafiği ..	85
Şekil 7.33. Ag(I) adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertebe kinetik modeli grafiği ...	86
Şekil 7.34. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen Ag(I) adsorpsiyonlarının farklı sürelerdeki denge konsantrasyonları (Hacim 100 mL, konsantrasyon 100 mg/L, adsorban 0,2 g)	88
Şekil 7.35. Ag(I) adsorpsiyonu için $\ln K - 1/T$ grafiği	89
Şekil 7.36. Ag(I) adsorpsiyonuna ait arrhenius eşitliği $\ln k_2 - 1/T$ grafiği	90
Şekil 7.37. Ag(I), Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonların kolon adsorpsiyonu (Hacim, 100 mL, konsantrasyon, 40 mg/L)	91
Şekil 7.38. Ag(I) iyonlarının kolondan geri kazanılması (Eluent, 0,5 M tiyoüre – 0,5 M HNO ₃ , hacim, 60 mL).....	92

Şekil 7.39. Farklı asitliklerdeki Rh(III) iyonlarının % adsorpsiyon miktarları
(Hacim 100 mL, Rh(III) konsantrasyonu 15 mg/L, adsorban miktarı:
0,6 g)..... 94

TABLolar LİSTESİ

Tablo 7.1.	Farklı asitlik şartlarındaki çözeltilerdeki Au(III) iyonlarının farklı sürelerdeki adsorpsiyon oranları (Au(III) konsantrasyonu 100 mg/L, adsorban miktarı 0,5 g, sıcaklık 25 °C).....	57
Tablo 7.2.	Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki Au(III) iyonlarının farklı sürelerdeki adsorpsiyon kapasiteleri (Adsorban miktarı: 0,5 g; sıcaklık: 25 °C; hacim: 100 mL)	60
Tablo 7.3.	Langmuir adsorpsiyon izotermine göre Au(III) iyonlarının adsorpsiyon parametreleri.....	61
Tablo 7.4.	Au(III) adsorpsiyonu için Langmuir izoterminden hesaplanan K_L ve R_L değerleri.....	63
Tablo 7.5.	Freundlich adsorpsiyon izotermine göre Au(III) iyonu adsorpsiyon verileri.....	64
Tablo 7.6.	D-R izotermine göre hesaplanan Au(III) adsorpsiyon verileri	65
Tablo 7.7.	Au(III) adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve D-R sabitleri ile regresyon katsayıları	66
Tablo 7.8.	Au(III) adsorpsiyonu için yalancı birinci mertebeye kinetik hesaplama verileri.....	68
Tablo 7.9.	Au(III) adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertebeye kinetik hesaplama verileri.....	69
Tablo 7.10.	p-ATF yüzeyine Au(III) adsorpsiyonu ile ilgili yalancı birinci mertebeye ve yalancı ikinci mertebeye adsorpsiyon kinetiği parametreleri	70
Tablo 7.11.	Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen Au(III) adsorpsiyonlarının farklı sürelerdeki denge konsantrasyonları (Hacim 100 mL, konsantrasyon 100 mg/L, adsorban miktarı 0,2 g)	71

Tablo 7.12. Au(III) adsorpsiyonunun termodinamik hesaplama verileri ve Gibss serbest enerjisi (Hacim 100 mL, konsantrasyon 120 mg/L, adsorban miktarı 0,2 g).....	72
Tablo 7.13. Au(III) adsorpsiyonunun Arrhenius denklemi üzerinden aktivasyon enerjisi hesaplaması için kullanılan değerler	74
Tablo 7.14. p-ATF üzerindeki Au(III) adsorpsiyonunun termodinamik verileri.....	74
Tablo 7.15. Au(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II) ve Ni(II) iyonlarının kolon adsorpsiyonu (Hacim: 150 mL, metal iyonu konsantrasyonları: 10 mg/L)	75
Tablo 7.16. Au(III) iyonlarının kolondan geri kazanılması	76
Tablo 7.17. Au(III) iyonları için Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonları yanındaki ayırma faktörleri	78
Tablo 7.18. Asitliğin Ag(I) iyonları adsorpsiyonuna etkisi (Hacim 100 mL, Ag(I) konsantrasyonu 100 mg/L, adsorban miktarı 0,2 g, sıcaklık 25 °C).....	78
Tablo 7.19. Başlangıç konsantrasyonunun Ag(I) iyonu adsorpsiyonuna etkisi (Hacim 100 mL, adsorban 0,2 g, sıcaklık 25 °C)	80
Tablo 7.20. Ag(I) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi verileri.....	81
Tablo 7.21. Langmuir izoterminden hesaplanan Ag(I) adsorpsiyonunun K_L ve R_L değerleri	82
Tablo 7.22. Freundlich adsorpsiyon izotermine göre p-ATF üzerine Ag(I) adsorpsiyonu verileri.....	82
Tablo 7.23. D-R adsorpsiyon izotermine göre hesaplanan Ag(I) adsorpsiyon verileri.....	83
Tablo 7.24. Ag(I) adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve D-R sabitleri ile regresyon katsayıları	84
Tablo 7.25. Ag(I) adsorpsiyonunun yalancı birinci mertebe kinetik modeli verileri.....	85
Tablo 7.26. Ag(I) adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe hesaplama verileri ...	86
Tablo 7.27. p-ATF yüzeyine Ag(I) adsorpsiyonu ile ilgili yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği parametreleri	87

Tablo 7.28. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen Ag(I) adsorpsiyonunun farklı sürelerdeki denge konsantrasyonları (Hacim 100 mL, konsantrasyon 100 mg/L, adsorban 0,2 g)	87
Tablo 7.29. Ag(I) adsorpsiyonuna ait termodinamik hesaplama verileri ve Gibbs serbest enerjisi (Hacim 100 mL, konsantrasyon 100 mg/L, adsorban miktarı 0,2 g).....	88
Tablo 7.30. Ag(I) adsorpsiyonunun aktivasyon enerjisi hesaplaması için kullanılan veriler	89
Tablo 7.31. p-ATP üzerindeki Ag(I) adsorpsiyonunun termodinamik verileri	90
Tablo 7.32. Ag(I), Fe(III), Cu(II), Zn(II) ve Ni(II) iyonlarının kolon adsorpsiyonu (Hacim: 100 mL, konsantrasyon: 40 mg/L)	91
Tablo 7.33. Ag(I) iyonlarının kolondan geri kazanılması.....	92
Tablo 7.34. Ag(I) iyonları için Fe(III), Cu(II)ve Ni(II) iyonları yanındaki ayırma faktörleri.....	93
Tablo 7.35. Farklı asitliklerdeki Rh(III) iyonlarının % adsorpsiyon miktarları (Hacim 100 mL, Rh(III) konsantrasyonu 15 mg/L, adsorban miktarı: 0,6 g)	93

ÖZET

Anahtar kelimeler: Altın(III), gümüş(I), rodyum(III), poli(2-aminotiyofenol), adsorpsiyon, şelat yapıcı polimer

Bu çalışmada, poli(2-aminotiyofenol) polimeri sentezlenerek Fourier Transform Infrared Spektrometresi, termal analiz ve taramalı elektron mikroskobu ile yapısı ve yüzey analizi, potansiyometrik titrasyon ile protonlanma davranışı ve asitlik sabitleri tayin edilmiştir. P-ATF polimeri ile sulu çözeltilerden altın (Au(III)), gümüş (Ag(I)), ve rodyum (Rh(III)) iyonları adsorpsiyonuna asitliğin etkisi kesikli adsorpsiyonla incelenmiştir. Au(III) ve Ag(I) iyonları adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi, sıcaklığın etkisi kesikli adsorpsiyon ile incelenmiştir. Ayrıca daha rijit ve geçirgen bir polimer elde etmek için polimer PVC ile hamur haline getirilmiş ve kolon dolgu maddesi olarak kullanılarak Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonları yanında Au(III) ve Ag(I) iyonlarına seçiciliği incelenmiştir.

Asitliğin etkisinin incelendiği çalışmalarda p-ATF polimerinin maksimum adsorpsiyon yaptığı asitlik seviyesi Au(III) iyonları için 3 M HCl konsantrasyonu olarak bulunmuş, Ag(I) iyonlarının maksimum adsorplandığı asitlik 1 M HNO₃ konsantrasyonunda olduğu bulunmuştur. Ancak Ag(I) adsorpsiyonunda asitliğin fazla etkili olmadığı, ve 3 M ve pH 5 asitlik aralığında herhangi bir asitlik ortamında çalışılabileceği görülmüştür. Adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermlerine uygulanmıştır. Au(III) ve Ag(I) adsorpsiyon verilerinin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasiteleri Au(III) ve Ag(I) iyonları için sırasıyla 41,67 mg/g ve 71,94 mg/g olarak Langmuir izoterminden hesaplanmıştır. Yapılan kinetik çalışmalarında her iki metal iyonu için adsorpsiyonun pseudo ikinci merteye (yalancı ikinci merteye) kinetik modeline uygun olduğu bulunmuştur. Au(III) ve Ag(I) adsorpsiyonlarının termodinamik çalışmaları yapılmış ve her bir adsorpsiyon için serbest enerjideki değişim (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değerlerinin yanı sıra reaksiyonların aktivasyon enerjileri de hesaplanmıştır. P-ATF polimeri üzerine Au(III) ve Ag(I) iyonları adsorpsiyonunun çalışılan sıcaklıklarda istemli yürüdüğü belirlenmiştir. P-ATF polimeri üzerine Rh(III) iyonu adsorpsiyonu oldukça düşük (1,75 mg/g) ve yavaş gerçekleştiği için efektif ve ekonomik olmadığı bulunmuştur. Yapılan kolon çalışmalarında, p-ATF polimerinin Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonları yanında Au(III) ve Ag(I) iyonlarına seçici olduğu ve seçimli olarak ayırma ve ön zenginleştirme işlemlerinde kullanılabileceği görülmüştür.

INVESTIGATING THE SELECTIVITY AND ADSORPTION OF GOLD(III), SILVER(I) AND RHODIUM(III) IONS WITH POLY(2-AMINOTHIOPHENOL) CHELATING POLYMER

SUMMARY

Keywords: Gold(III), silver(I), rhodium(III), poly(2-aminothiophenol), adsorption, chelating polymer

In this study, poly(2-aminothiophenol) (p-ATP) polymer was synthesized and studied thoroughly. Its structure was analyzed through Fourier Transform Infrared Spectrometer and thermogravimetric analysis / differential thermal analysis, whereas its structure and surface analysis was performed by scanning electron microscope and its protonating behavior and acidity constant were determined by potentiometric titration method. The effect of acidity on the adsorption of gold (Au(III)), silver (Ag(I)), and rhodium (Rh(III)) ions in aqueous solution on p-ATP polymer was examined using batch method. The influences of initial concentration and temperature on Au(III) and Ag(I) ion adsorption were scrutinized by batch method. Furthermore, to obtain a more rigid and selective polymer, it was kneaded with PVC, and using it as a column stuffing material, its selectivity of Fe(III), Cu(II) and Ni(II) ions along with Au(III) ve Ag(I) was studied.

The optimum acidity level for Au(III) ions was determined as 3 M HCl, where p-ATP polymer reached maximum adsorption, whereas this value was found to be 1 M HNO₃ for Ag(I) ions. However, acidity was found less effective in Ag(I) adsorption and any acidity conditions between 3 M and pH 5 was suitable for analysis. The adsorption data were applied to Langmuir, Freundlich and Dubinin–Radushkevich (D-R) isotherm models. It was observed that Au(III) and Ag(I) adsorption data accommodated more efficiently to The Langmuir isotherm than The Freundlich and The D-R isotherms. The adsorption capacities for Au(III) and Ag(I) ions were calculated as 41.67 mg/g and 71.94 mg/g, respectively. In the kinetic studies, the adsorption values of both metals were found to fit pseudo second order model. Furthermore thermodynamics of Au(III) and Ag(I) adsorptions were studied. For each adsorption, Gibbs free energy change (ΔG°), enthalpy (ΔH°), entropy (ΔS°) values, and activation energies of reactions were calculated. Adsorptions of Au(III) and Ag(I) on p-ATP polymer occurred spontaneously and feasibly at the temperatures studied in the experiments. As Rh(III) ion adsorption on p-ATP polymer was extremely low (1.75 mg/g) and took place slowly, an effective and economical selectivity through this method could not be obtained. In the column studies, p-ATP was found to be selective, for Au(III) and Ag(I) ions over Fe(III), Cu(II) and Ni(II) base metal ions. Therefore, p-ATP was suggested as a feasible polymer to be used in selective separation and pre-concentration studies.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Dünyadaki maden rezervleri sınırlı ve eşit dağılmamış olduğundan, ayrıca hızlı kentleşme, yaşam standartlarının artması, dünya nüfusunun hızla artışı nedeniyle metal rezervleri hızla tüketilmektedir ve önümüzdeki yıllarda kritik hammaddelerde kıtlık beklenmektedir. Diğer taraftan, metal yüklü atıklar insan sağlığı ve ekosistem açısından tehlike arz etmektedir (Nancharaiah ve ark., 2015).

Avrupa Birliği'nde yılda %3-5 oranında artışla, yaklaşık 8 milyon ton atık elektronik ve elektrikli cihaz atığı üretilirken, dünya çapında yaklaşık 20-50 milyon metrik ton üretilmektedir. Altın, gümüş, paladyum ve platin gibi metaller kuyumculuk, elektronik sanayii ve dişçilikte kullanıldığından bu değerli metallerin hurda ve atıklardan geri kazanılması hem bu metallerin yüksek fiyatlarından dolayı geri kazanımı çok ekonomik olması ve mevcut rezervlerin sınırlı olmasından dolayı çok önemlidir (Nancharaiah ve ark., 2015).

Altın ve gümüş, ilk çağlardan beri değerli bulunup, sıkça işlenen, yaygın kullanım alanı olan ve hazineleştirilen en temel metallere aittir. Bu iki metal, kuyumculuktan elektroniğe, medikalden robotik çalışmalara kadar birçok farklı sektörde kendilerine yer edinmiştir. Rodyum ise rutenyum, paladyum, osmiyum, iridyum ve platinyum ile birlikte platin grubu metallerini oluşturmaktadır. Ekonomik değerleri oldukça yüksek metallere aittir. Bu üç metalin çok değerli olması, onları kullanarak yapılan çalışmaların da önemini arttırmaktadır.

Son yıllarda, eser element analizi için şelat oluşturan adsorbanları içeren ayırma ve konsantrasyon tekniklerinin kullanımı önemli ölçüde artmıştır. Sulu bir numunenin adsorpsiyon tekniği ile ön muamelesi, iyon konsantrasyonunu yalnızca tespit edilebilir

bir seviyeye çıkarmakla kalmaz aynı zamanda matris etkisini de ortadan kaldırır (Bilba ve ark., 1998).

Ligand adı verilen bileşikler metal iyonlarıyla kompleks yapmaktadır. Tek dişli olan ligandların yanı sıra, şelat oluşturan çok dişli ligandlar da bulunmaktadır. Şelatların en önemli özelliği metaller ile çok sayıda bağ yapabilmeleridir. Metal iyonlarıyla kompleks oluşturabilen şelat oluşturuçu ligandlar arasında tiyoller, aminler, bazı reçineler ve polimerler başı çekmektedir.

Bu çalışmada amin ve tiol grubu içeren bir monomer olan 2-aminotiyofenol, amonyum persülfat ((NH₄)₂S₂O₈) ile polimerleştirilerek şelat oluşturuçu bir polimer olan poli(2-aminotiyofenol) (p-ATF) sentezlenmiştir. P-ATF polimerinin Au(III), Ag(I) ve Rh(III) adsorplama dengesi, adsorpsiyonun termodinamiği ve kinetik özellikleri çalışılmıştır. P-ATF polimeri ile Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonları yanındaki Au(III) ve Ag(I) iyonları seçimli olarak ayrılması incelenmiştir.

BÖLÜM 2. ALTIN, GÜMÜŞ VE RODYUM

2.1. Altın

2.1.1. Altın ve özellikleri

Altın, orta çağ simyacıları tarafından “kusursuzluğun metali” olarak adlandırılan, Latince’de ışıldayan ve parıldayan anlamına gelen *Aurum* olarak bilinen ve kimyada Au sembolü ile gösterilen, sarı renkli, parlak ve kararlı bir metaldir (Adams, 2005). Altın, doğada benzerine nadir rastlanan rengi ve yalınlığı sebebiyle, çağlar öncesinden bu yana hazinelenmiştir ve bu sebeple değeri gittikçe artmış kıymetli bir metal olarak kabul edilmektedir (Roberts ve Thornton, 2014; Syed ve ark., 2002). Oldukça yumuşak bir metal olan altının kolay işlenebilir olması bu değerli elemente talebi arttırmaktadır. Bunun yanı sıra, kendine özgü fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde yüksek sanayi, medikal, elektrik, elektronik ve robotik uygulamalarında altın önemli yer teşkil etmektedir (Spitzer, 2004; Syed ve ark., 2002).

Altın, değerlik kabuğundaki $4f^{14}5d^{10}6s^1$ elektronik konfigürasyonu ile periyodik sınıflandırmada 1B grubunda bulunmaktadır. Atom numarası 79, atom kütlesi ise 196,97 g/mol’dür (Nekrasov, 1996). Altının kristal yapısı, birim hücrede 4 atom olacak şekilde yüzey merkezli kübiktir. Altın elementinin 273 K koşullarında yoğunluğu 19,32 g/cm³’tür. Ancak, alaşımlarının yoğunluğu yaklaşık 15 g/cm³ civarında olabilmektedir (Marsden ve House, 2006). Kaynama noktası 2808 °C ve erime noktası 1064 °C’dir. Buharlaşma ısısı 342 kJ/mol’dür (Y. Zhang ve ark., 2011). Vickers sertliği 216 MPa, Mohs sertliği ise 2,5 ila 3 değerindedir. Esneklik katsayısı $7,747 \times 10^4$ MPa, gerilim kuvveti 123,6–137,3 MPa’dır. 300 K sıcaklığındaki sıkıştırılabilirliği ise $6,01 \times 10^{-12}$ Pa⁻¹’dir. Uzama oranı %39 ila %45 arasındadır. Dolayısıyla oldukça yumuşak, kolay dövülebilen, ince levha haline getirilebilen, kolay şekil verilebilen bir elementtir. Altın elementi ısı ve elektriği çok iyi iletmektedir. Termal iletkenliği 311,4 W/m.K, elektrik direnci ise $2,95 \times 10^{-5}$ Ω-cm’dir. Altının buhar basıncı ise 1000 K,

1500 K, 2000 K, 2500 K ve 3000 K koşullarında sırasıyla $5,5 \times 10^{-8}$, $8,5 \times 10^{-2}$, 82, $4,9 \times 10^3$, $7,1 \times 10^5$ Pa'dır (Marsden ve House, 2006).

Doğada, altının bilinen sadece bir kararlı izotopu vardır. Bu izotopa ^{197}Au adı verilmiştir. Bunun yanı sıra, altının atomik kütleleri 169 ila 205 arasında değişen 36 radyoizotopu olduğu bilinmektedir. Bu izotoplardan kütle numarası 177 ila 183 olanlar alfa emisyonu yapmaktadır. Yarılanma ömürleri 1 dakikadan daha azdır. Sadece ^{195}Au izotopunun 186,1 günlük yarılanma ömrüyle en kararlı radyoizotop olduğu bilinmektedir. Yarılanma ömrü en kısa olanı ise 30 μs ile ^{171}Au izotopudur. 2,7 günlük yarılanma ömrü ile ^{198}Au izotopu x-ışını ile yapılan radyoterapilerde kullanılması sebebiyle, tıpta önemli yere sahiptir. Özellikle kanser tedavilerinde oldukça sık kullanılmaktadır (Nekrasov, 1996).

2.1.2. Cevherlerden altın eldesi

Altın, yer kabuğunda ortalama bir hesapla 0,0035 mg/L civarında bulunur (Boyle, 1979). Genellikle saf halde bulunan altına (%90 oranında), doğada gümüş ile yaptığı ve elektrüm adı verilen bir alaşım halinde de rastlanmaktadır (Kongolo ve Mwema, 1998). Altının nadir özellikleri, bu metali ayırtırmaya gösterilen önemi arttırmaktadır. Altını ayırtırma sırasında birçok farklı sınıflandırma kullanılmaktadır. Bu sınıflandırmalar arasından en temel olanı ise, cevherlerin fiziksel özellikleri ve mineral kompozisyonlarını göz önünde bulundurarak yapılan fiziksel, fizikokimyasal ve kimyasal yöntemlere dayalı sınıflandırmadır (Kongolo ve Mwema, 1998; Yıldız, 2010).

Fiziksel yöntemlerin başında kırma, eleyerek boyutlandırma, karıştırma tekniği ile dağıtma, aktararak dağıtma, manyetik ayırma ve gravimetrik yolla zenginleştirme gibi teknikler bulunmaktadır. Fiziksel yöntemler, madenlerin fiziki şartlarının düzeltilmesi bakımından ön işlem olarak uygulanmaktadır (Yıldız, 2010).

Fizikokimyasal yöntemlerin arasında amalgamasyon ve flotasyon en önemlileridir. Amalgamasyon altın ile civanın bileşik yapabilme özelliğine, flotasyon ise köpüklü yüzdürme sistemine dayanmaktadır (Yıldız, 2010).

Altın ile civanın bileşik yapabilme özelliğine dayanan amalgamasyon yönteminde, altın ile civa arasında oluşan yüzey geriliminin, altın ile su arasındaki yüzey geriliminden düşük olması esasına dayanır. Amalgamasyon işlemi, sadece büyük taneli altın içeren cevherlere yapılır. Altın yüzeyinin temiz olması gerekmektedir. Ayrıca, civa ile tepkimeye girerek amalgamasyon sürecini negatif yönde etkileyeceğinden, ilgili cevherde arsenik, bizmut ve sülfürlü mineraller bulunmamalıdır. Bu koşullar sağlandığında amalgamasyon işlemi gerçekleşir ve diğer fiziksel ve kimyasal metotlarla entegre edilebilir (Hudson, 1944; M'Dermott, 2015). Bu yöntem, civanın zehirli olması ve sağlığı tehlikeye atması bakımından tercih edilmemektedir (M'Dermott, 2015).

Köpüklü yüzdürme, amalgamasyon yönteminin aksine, ince taneli altınlarda kullanılır. Flotasyon olarak da bilinen köpüklü yüzdürme yöntemi, altın barındıran sülfürlü minerallerin eldesinde kullanılır. İşlem sonunda değerli ve küçük kütleli bir konsantre ortaya çıkar. Ancak, altın veya sülfür yüzeylerine soğurulmuş toplayıcıların pasifleşmesi ekstraksiyonu zorlaştırır (Bulatovic, 2010).

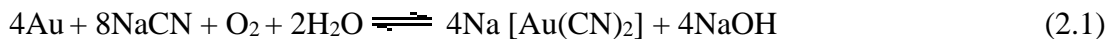
Liç işlemi, en yaygın kullanılan hidrometalurjik zenginleştirme yöntemlerindedir. İlgili maddenin, çözünmeyen katılar ile birlikte bulunduğu heterojen ortamda sıvı çözücü aracılığıyla çözülmesi işlemi liç olarak adlandırılmaktadır (Erim, 2012). Günümüzde, başta altın zenginleştirilmesi olmak üzere, birçok farklı madde eldesinde çok çeşitli liç yöntemleri kullanılmaktadır.

2.1.2.1. Siyanür liçi

Altın zenginleştirmesinde en yaygın kullanılan yöntemlerin başında siyanür liçi geldiği bilinmektedir. Bu işlemin temeli siyanür kullanarak altını çözeltiye almaya ve aktif karbon ile liç çözeltisinden ayırmaya dayanır. Altının siyanür çözeltisindeki liç

reaksiyon oranı, altının veya liç çözeltisinin saflığına bağlıdır. Altın doğada hem saf, hem de gümüş ile birlikte bulunduğundan altın liç kinetiği farklılık göstermektedir (Jeffrey ve ark., 2001).

Siyanür içeren NaCN, KCN ve Ca(CN)₂ gibi tuzlar, ortam koşullarına ve saflık derecesine bağlı olarak hidroliz olurlar ve ortaya siyanür asidi (HCN) ve hidroksil anyonu çıkar. Siyanür iyonunun hidrolizini, dolayısıyla HCN gazının ortaya çıkmasını engellemek için ortam koşulları pH 10 ila 11 civarında tutulmaktadır. Başka bir deyişle, bu reaksiyon için en belirleyici koşul, ortam pH'sıdır (Logsdon ve ark., 1999; Marsden ve House, 2006). Altının siyanür ile sıvı faza geçmesi aşağıda verilen denklem ile gerçekleşmektedir.



Siyanür liçi ile altın zenginleştirilmesi uzun yıllardır yapılmaktadır. Bunun başlıca sebebi ise düşük masraf ve çaba ile elde edilen yüksek altın oranıdır. Ancak, bu yöntemin toksik etkileri olduğu ve doğaya zarar verdiği bilinmektedir. Bu sebeple alternatif yollara başvurulmaktadır (Hilson ve Monhemius, 2006).

2.1.2.2. Tiyosiyanat liçi

Tiyosiyanat liçi, siyanür kadar yaygın kullanılmamakta, ancak siyanürün toksik etkilerini nispeten bertaraf etmektedir. Tiyosiyanat liçi uzun yıllar önce bulunmuş olup, altın zenginleştirmesinde siyanür liçinin kullanımının artmasıyla önemini yitirmiştir. Tiyosiyanat altın kompleksi hızlıca oluşur, ancak kolay yükseltgenir. Bu durum, liç için dezavantaj oluşturur. Oksidan olarak Fe(III) iyonu kullanılmaktadır. Ortam koşulları pH 2 ila 3 arasında tutulmakta ve bu koşullarda aşağıdaki denklemler gerçekleşmektedir (Kholmogorov ve ark., 2002).

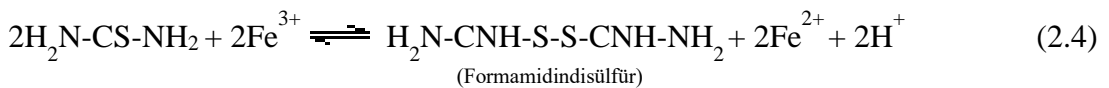


Tiyosiyanat liçinde yükseltgeyici olarak Fe(III) iyonları yerine H₂O₂ kullanıldığında SCN⁻ iyonları da yükseltgenmektedir. Bu sebeple H₂O₂ tercih edilmemektedir.

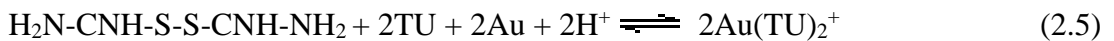
2.1.2.3. Tiyöüre liçi

Siyanür liçine alternatif olarak, altın zenginleştirmesi için son yıllarda tiyöüre liçi kullanılmaktadır. Yapılan testler, tiyöüre liçinin siyanüre göre birçok avantajını ortaya koymuştur. Bu faydaların başında, doğaya zarar vermemesi, hızlı kinetiği ve yüksek seçiciliği gelmektedir. Siyanür reaksiyonun gerçekleşmesi için alkali ortam gerekirken, tiyöüre liçi asidik ortamda da gerçekleşir. Dolayısıyla fazladan işlem gerektirmez. Ancak, reaksiyon için oldukça pahalı olan oksidanlara ihtiyaç duyulmakta ve yüksek miktar kullanım gerektirmektedir (Örgül ve Atalay, 2002).

Yüksek liç oranına ulaşabilmek için Fe(III) veya hidrojen peroksit gibi yükseltgen maddelerden fazla miktarda gerekmektedir. O₂ indirgenmesi yavaş gerçekleştiği için havayla oksidasyondan yararlanılamamaktadır. Tiyöüre liçi iki aşamada gerçekleşir. Öncelikle altın metali, asidik çözeltilerde tiyöüre ile güçlü katyonik kompleks oluşturur. Yükseltgen madde olarak Fe(III) ile tiyöüre formamidindisülfür oluşturur. Bu reaksiyon aşağıdaki denklemde gösterilmiştir (Ubal dini ve ark., 1998).



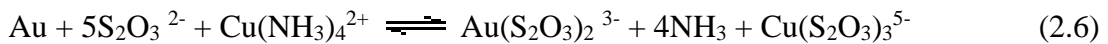
Formamidindisülfür, tiyöürenin fazla bulunması durumunda altın ile tekrar tepkimeye girer ve aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi çözülme gerçekleşir.



2.1.2.4. Tiyosülfat liçi

Siyanür içermeyen yöntemlerin en önemlilerinden biri de tiyosülfat liçidir ve altın için oldukça yaygın kullanılmaktadır. Siyanürün sebebiyet verdiği çevresel endişelerin üstesinden gelebilmek için tiyosülfat kullanılmaktadır. Tiyosülfat çevreye zarar vermemesinin yanında, hızlı altın zenginleştirmesi sunmaktadır. Ancak, tiyoüre liçinde olduğu gibi tiyosülfat liçi de yüksek miktarda ve pahalı maddeler gerektirmektedir (Aylmore ve Muir, 2001).

Amonyaklı tiyosülfat liç işlemi, alkali veya nötr civarı çözeltilerde gerçekleşir. Bu ortam koşulları sağlandığında, altın yavaşça çözünür ve $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$ ile $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ olmak üzere 2 farklı altın tiyosülfat kompleksi oluşturur. $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ formu daha kararlıdır. Düşük pH ortamında, tiyosülfatın bozulmasını engellemek için alkali çözeltiler kullanılır. Bu durum, basta demir oksit olmak üzere, silis, silikat ve karbonat gibi saflığı bozan maddelerin çözünmesinin önüne geçer. Amonyak olmaması durumunda ise sülfür kaplaması oluşur, tiyosülfat altın yüzeyinde bozulur ve tiyosülfatın altını çözdürmesi baskılanır. Dolayısıyla, amonyak tiyosülfat liçi için kritiktir (Abbruzzese ve ark., 1995; Aylmore ve Muir, 2001). Tiyosülfat liç denklemi aşağıda verilmiştir.



2.1.3. Elektronik atıklardan altın eldesi

Altın, iletkenliği oldukça yüksek bir metaldir. Bu özelliği sayesinde kendine elektronik alanında geniş bir yer edinmiştir. Düşük voltaj, düşük akım ve düşük temas kuvvetli cihazlarda sıkça kullanılmaktadır. Amerika Birleşik Devletleri'nde yapılan bir araştırmaya göre, 2007 yılında elektronik sektöründe 311 ton altın kullanılmıştır. Bu rakam, aynı yıl mücevherat olarak satın alınan altından çok daha fazladır (Wu ve ark., 2017). Dünya genelinde her yıl %40 oranında metal içeren 20 ila 50 milyon ton elektronik cihaz atıldığı bilinmektedir (Tansel, 2017). Dahası, ekonomik büyüme ve teknolojik gelişmeler, elektronik cihazların üretimini ve erişilebilirliğini arttırmakta,

bu alanda altın kullanımını teşvik etmektedir. Geri dönüşümün öneminin artması ve insanların bilinçlenmesi ile elektronik atıklardan altın elde etme de ivme kazanmıştır (Cui ve Zhang, 2008). Bu bölümde elektronik atıklardan altın metalinin çeşitli yollarla geri kazanımı incelenecektir.

Cep telefonlarında kurşun, civa, krom, nikel ve arsenik gibi toksik elementlerin yanısıra, altın, gümüş, paladyum ve platinyum gibi değerli metaller de bulunur. İçerdiği metal çeşitliliğine ek olarak milyonlarca insanın sürekli kullandığı ve hızla atık haline getirdiği en yaygın cihaz özelliği taşımaktadır. Bu sebeple cep telefonlarının geri dönüşümü oldukça önemlidir (Osibanjo ve Nnorom, 2008).

Elektronik atıklardan altın elde etmek için en yaygın kullanılan yöntemlerin başında liç işlemleri gelmektedir. Altın eldesinde sıkça başvurulan siyanür liçi, elektronik atıklar için de kullanılmaktadır. Ancak çevresel faktörler sebebiyle tercih edilmemektedir. Bunun dışında halojenür liçi ve tiyoüre liçi de birçok farklı elektronik cihazdan altın geri kazanmak için çalışılmıştır (Cui ve Zhang, 2008). Cep telefonlarından altın elde etmek için başlarda siyanür liçi kullanılmaktaydı. Ancak siyanürün çevreye verdiği zarardan ötürü, bu işlem yerini tiyosülfat liçine bıraktı. 2010 yılında yapılan bir çalışmada, tiyosülfat liçinin, cep telefonlarından altın geri kazanımı için önemini ortaya koymaktadır. Altını cep telefonlarından elde etmek için bakır-amonyak-tiyosülfat kompleksi kullanılmıştır. Liç işlemini optimal hale getirebilmek için bu maddelerin miktarları ve liç süresi değiştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, liç işlemini etkileyen parametrenin bakır-amonyak-tiyosülfat kompleksinin konsantrasyonu olduğu anlaşılmış, atık cep telefonlarından önemli miktarda ve toksik olmayan altın elde edilmiştir (Ha ve ark., 2010).

Elektronik atıklardan altın elde ederken sıkça kullanılan maddelerden biri de anilin polimerleridir. Yüksek elektrik iletkenliği, çevresel stabilitesi, işlenebilirliği ve indirgenme-yükseltgenme özellikleri sebebiyle anilinler elektronik atıklarda altın elde etmek için oldukça uygun adaylardır. Çevreye zarar vermemesi de anilinlerin en büyük avantajlarından. Wu ve arkadaşlarının 2017 yılında yaptığı bir çalışmada, doğaya zarar vermemesi esası ile, elektronik atıklardan altın elde edebilmek için polianilin

filmleri ve tozu ile polianilin kaplı fiberler kullanılmıştır. Bu çalışma, altın geri kazanımında diğer elektro-aktif polimerler için de yol gösterici niteliktedir (Wu ve ark., 2017).

2.2. Gümüş

2.2.1. Gümüş ve özellikleri

Gümüş, Latince’de beyaz ve parlayan anlamına gelen *argentum* olarak bilinen ve kimyada Ag olarak simgelenen, dünya genelinde oldukça sık rastlanan, kararlı, eğilebilen ve dövülebilen bir geçiş elementidir. Beyaz renkli ve parlaktır (Lansdown, 2010). Gümüş metalinin M.Ö. 3500 yıllarında ilk defa Anadolu topraklarından çıkarıldığı bilinmektedir. Değerli bir metal olarak kabul edilmesi ile Anadolu medeniyetlerinin yaptığı ticaretlerde sıkça kullanılmıştır. Böylece çok çeşitli toplumlar tarafından da tanınmış; madenciliği ve kullanım alanları artmıştır (Steadman ve McMahan, 2011).

Gümüş, altına göre nispeten daha serttir. Bilinen tüm metaller arasında en yüksek termal ve elektriksel iletkenliğe, en düşük kontak dirence sahiptir. Oldukça kararlı bir metaldir. Hava ile temasında bozulmaz, parlaklığını korur. Ancak ozon, sülfür veya hidrojen sülfür bulunan ortama maruz kaldığında matlaşır. Gümüş elementi erime noktasında, hacminin 20 katı civarında oksijen absorbe edebilir. Gümüşün Ag(I), Ag(II) ve Ag(III) olmak üzere 3 adet yükseltgenme basamağı bulunur. Bu sebeple oluşturduğu bileşik sayısı oldukça fazladır (Lansdown, 2010).

Monovalent bir metal olan gümüş, periyodik sınıflandırmada 1B grubunda yer alır. Değerlik kabuğu $5s^14d^{10}$ elektronik konfigürasyona sahiptir. Gümüşün atom numarası 47, atom kütlesi ise 107,868 g/mol’dür. Atomik çapının yaklaşık 0,144 nm olduğu bilinmektedir. Altın gibi, gümüşün de kristal yapısı yüzey merkezli kübiktir. Yoğunluğu $10,49 \text{ g/cm}^3$ ’tür (Massey ve ark., 1975). Gümüş, diğer 1B grubu elementleri ile benzer özellikler sergilese de kaynama noktası, erime noktası ve termal iletkenlik gibi bazı fiziksel özellikleriyle onlardan ayrılır. Kaynama noktası $2212 \text{ }^\circ\text{C}$,

erime noktası 961,93 °C, buharlaşma ısısı ise 254 kJ/mol'dür (Y. Zhang ve ark., 2011). Gümüş metalinin Mohs sertliği 2,5-3 arasındadır. Vickers sertliği ise 251 MPa'dır. Dolayısıyla, altından biraz daha sert bir metaldir. Gümüş elementinin buhar basıncı 1283 K, 1413 K, 1575 K, 1782 K, 2055 K ve 2433 K koşullarında sırasıyla 1, 10, 10², 10³, 10⁴ ve 10⁵ Pa'dır. Gümüş, 429 W/m.K değeri ile bilinen en yüksek termal iletkenliğe sahip metaldir. Ayrıca, gümüşün elektrik iletkenliği de diğer tüm metallere yüksektir (Lansdown, 2010; Massey ve ark., 1975).

2.2.2. Cevherlerden gümüş eldesi

Gümüş, düşük sıcaklıkta bile cevherlerden kolayca elde edilebilir ve doğada serbest şekilde bulunur. Gümüşün bu özellikleri sayesinde, eski medeniyetler altın ve bakırdan sonra gümüş kullanmayı öğrenmişlerdir (Patterson, 1971). Yerkabuğunda bulunan elementler, miktar bazında sıralandığında gümüş 68. sırada gelmektedir. Bu sıralama kozmik çapta değerlendirildiğinde 65'e yükselmektedir. Dünya çapında az miktarda, ancak birçok farklı lokasyonlarda bulunması ve değerli bir metal olması, gümüş madenciliğini ilgi odağı haline getirmiştir (Mango, 1998). Cevherlerde çoğunlukla sülfürlü halde bulunur. En yaygın formu ise argentit olarak da bilinen gümüş sülfattır. Gümüş çoğunlukla bakır, kurşun ve çinko cevherlerinde ve az miktarda bulunur (Patterson, 1971).

Cevherlerden gümüş zenginleştirilmesi için uygulanan metotların başında liç işlemi gelmektedir. Bu bölümde gümüş elde etmek için kullanılan farklı liç işlemleri karşılaştırılacaktır.

2.2.2.1. Siyanür liçi

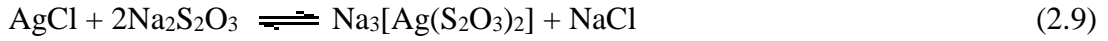
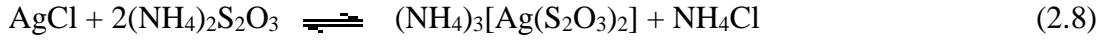
Cevher uygun tane boyutuna getirildikten sonra liç tanklarına alınarak gümüş siyanür kompleksi elde edilmek üzere NaCN çözeltisi ile muamele edilir. Liç işlemi sırasında meydana gelen reaksiyon Denklem 2.7'de gösterilmiştir.



Reaksiyon sonucu çözeltiliye geçen $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ kompleksi çözeltiliye çinko tozu ilavesiyle çöktürülerek katı halde elde edilir (Girginc, 1989).

2.2.2.2. Tiyosülfat liçi

Gümüş cevheri sodyum veya amonyum tiyosülfat çözeltisi ile liç edilerek çözündürüldükten sonra elde edilen çözeltiden çinko ile veya elektrokimyasal olarak kazanılabilir (Kırcı ve ark., 2009). İşlem sırasında gerçekleşen reaksiyonlar $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ liçi için Denklem 2.8’de, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ liçi için Denklem 2.9’da verilmiştir.

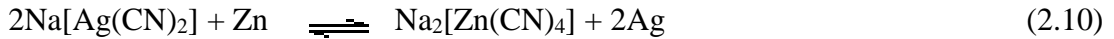


2.2.2.3. Sodyum sülfürle çöktürme

Bu yöntem cevherdeki Ag/Au oranının çok yüksek olduğu CN^- liçi ile çözündürülmüş cevherlere uygulanarak, iki metalin karışımının bulunduğu çözeltiden seçimli olarak gümüş iyonlarını Ag_2S halinde çöktürerek ayırma yöntemidir (Girginc, 1989).

2.2.2.4. Çinko tozu yöntemi ile çöktürme

Gümüşün çözülmüş komplekslerini içeren liç çözeltisi berraklaştırma ve oksijen uzaklaştırma işlemlerine tabi tutulduktan sonra ortama çinko tozu eklenir.



Eğer çözeltiden oksijen uzaklaştırılmazsa çökelen altın ve gümüş serbest siyanürle tepkimeye girerek tekrar çözelti fazına geçebilir (Girginc, 1989).

2.2.3. Elektronik atıklardan gümüş eldesi

Teknolojik gelişmelerin artması ve tüketim toplumunun oluşması ile dünya genelinde oluşan elektronik atıklar da hızla çoğalmaktadır. Elektronik atıklar içlerinde birçok önemli metali barındırdığından, bu atıkların geri dönüşümü oldukça önemlidir. Değerli metallerle yapılan çalışmaların bir kısmı bu atıklardan metal geri kazanımına odaklanmıştır (Cui ve Zhang, 2008).

Elektronik atıklardan gümüş geri kazanmak için kullanılan en yaygın yöntemler arasında siyanür liçi bulunmaktadır. Ancak siyanür liçinin çevresel endişeler sebebiyle kullanımı kısıtlanmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda cep telefonlarının devre kartlarından gümüş elde etmede en etkili metodun nitrik asit kullanmak olduğu anlaşılmıştır (Petter ve ark., 2014).

Cep telefonlarında bulunan devre kartları gümüş içermektedir. Yapılan bir çalışmada, atık cep telefonlarındaki gümüş tiyoüre liç işlemi ile geri kazanılmıştır. Oldukça güvenli ve verimli olan bu liç işleminin, parçacık boyuna, tiyoüre ve Fe^{3+} konsantrasyonuna ve sıcaklığına olan etkisi araştırılmıştır. Liç işlemi sonunda gümüş miktarının %50'si geri kazanılmıştır. Aynı çalışmalarda altın geri kazanımı da denenmiş olup, altının %90'si elde edilmiştir. Bu çalışma, tiyoüre liçi ile atık cep telefonlarından, altının gümüşten daha iyi kazanıldığını göstermiştir. Tiyoüre liçi elektronik atıkların geri kazanımı için önemli bir aday teşkil etmektedir (Jing-ying ve ark., 2012).

Cep telefonu devre kartlarından gümüş elde etmek için kullanılan bir diğer yöntem ise amonyaklı tiyosülfat liçidir. Bu işlem oldukça ekonomik olup çevreye zarar vermemektedir. 2011 yılında yapılan bir çalışmada gümüş geri kazanımı için tiyosülfat kullanılmıştır. Deneyler sonucunda, 48 saatlik amonyum tiyosülfat liçi sonucunda %93 oranında gümüş elde edilmiştir. Bu işlemin, diğer liç işlemlerine göre daha verimli olduğu anlaşılmıştır (Ficeriová ve ark., 2011).

2.3. Rodyum

Adını Latince’de gül anlamına gelen rhodon kelimesinden alan rodyum, kimyada Rh sembolüyle bilinmektedir. Eşine az rastlanır gümüş-beyaz renkte, oldukça sert ve aşınmaz bir yapıdadır. Bilinen ilk bileşiğinin gül rengine olması, bu metale rodyum ismini kazandırmıştır (Livingstone ve Bailar, 2017). Oldukça nadir bulunan element olan rodyuma, yer kabuğunda 10^{-4} mg/L civarında rastlanır (Choppin, 1960).

Rodyum; rutenyum, osmiyum, iridyum, paladyum ve platinyum ile birlikte platin metallerini oluşturur. Çoğunlukla bir arada, ancak oldukça az miktarda bulunurlar. Bu metallere meteorlarda da rastlanır (Livingstone ve Bailar, 2017).

Rodyum $5s^14d^8$ değerlik kabuğu elektronik konfigürasyonuna sahiptir. 45 atom numarası ile periyodik tabloda 9. grup ve 5. periyotta yer alan bir geçiş elementidir. Atom kütlesi 102,91 g/mol’dür. Kristal yapısı altın ve gümüşle aynı olup, yüzey merkezli kübiktir. Yoğunluğu $12,42 \text{ g/cm}^3$ olarak ölçülmüştür. Atom yarıçapı yaklaşık 134 pm civarındadır. Erime noktası $1967 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası $3877 \text{ }^\circ\text{C}$, buharlaşma ısısı ise $480,3 \text{ kJ/mol}$ olarak bilinmektedir. Füzyon sıcaklığı $5,2 \text{ kcal/mol}$ ’dür. Sertlik bakımından altın ve gümüşten oldukça farklılık gösterir. Mohs sertliğinin 6 – 6,5 arası olduğu bilinmektedir. Vickers sertliği ise 1246 MPa ’dır. 150 W/m.K değeri ile altın ve gümüşe göre oldukça düşük bir termal iletkenliğe sahiptir (Choppin, 1960; Livingstone ve Bailar, 2017).

Rodyum elementinin bilinen tek doğal ve en kararlı izotopu ^{103}Rh olarak belirtilmiştir. Diğer kararlı izotoplarının ise 3,3 yıl yarı ömrü ile ^{101}Rh , 207 gün yarı ömrü ile ^{102}Rh , 2,9 yıl yarı ömrü ile $^{102\text{m}}\text{Rh}$ ve 16,1 gün yarı ömrü ile ^{99}Rh olduğu bilinmektedir. Bunlar dışındaki izotoplarının atom kütleleri 92,93 ile 116,96 g/mol arasında değişmektedir (Choppin, 1960).

BÖLÜM 3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon en temel tanımıyla, bir çözelti içinde çözülmüş halde bulunan maddelerin, temiz bir katı yüzeyle temas etmesi durumunda, bu yüzeye toplanmasıdır. Gaz veya sıvı buharının, uygun bir katı yüzeyle temas etmesi durumunda, bu maddelerin bir miktarı adsorplanarak yüzeyde bir tabaka oluşturur. Normalde katılarda ve akışkanlarda bulunan moleküller her yöne çekilerek bir çekim kuvveti dengesi sağlar. Ancak, farklı fazlardaki yüzeylerde, önceden dengede olan çekim kuvveti değişir. Dolayısıyla, maddelerin konsantrasyonu yüzeye yaklaştıkça değişiklik gösterir. Başka bir deyişle, katı bir ara yüzeye temas eden sıvı, gaz, sıvı buharı ve içlerinde çözünen maddeler, bu ara yüzeyde tutulur. Adsorpsiyon işleminde katı ara yüzey adsorplayıcı, adsorbent veya adsorban, yüzeyde tutularak tabaka oluşturan sıvı, gaz veya sıvı buharı ise adsorplanan madde veya adsorbat olarak tabir edilir (Tóth, 2002).

3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon işlemi, adsorbe edilen maddelerin katı ara yüzeyde tutulmasını sağlayan çekim kuvvetlerine göre farklılık gösterir. Çekim kuvvetindeki farklılıklara göre, fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere 3 ayrı kategoride sınıflandırılmaktadır.

3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, van der Waals kuvvetleriyle meydana gelir. Adsorplayıcı ile adsorplanan madde arasındaki etkileşim zayıf bağlar ile oluşur. Bağ kuvvetleri moleküller arasında oluşur. Diğer adsorpsiyon çeşitlerine göre en büyük avantajı bağların tersinirliğidir. Yani, kolay rejenere olma özelliği sayesinde adsorplayıcı ara

yüzeyler tekrar kullanılabilir. Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklık aralığında bile gerçekleşir ve oluşan etkileşim çok hızlıdır. Bu durum fiziksel adsorpsiyonun enerjisinin düşük olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon enerjisi tek veya çok tabakalı olabilir. Adsorplanan moleküller katı ara yüzeyin etrafında serbest hareket edebilirler (Thomas ve Crittenden, 1998; Tóth, 2002).

3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, kemisorpsiyon olarak da adlandırılır. Bu tür adsorpsiyonlarda adsorplayıcı ara yüzey ile adsorplanan maddeler arasında kimyasal reaksiyon gözlenir. Fiziksel adsorpsiyona göre daha spesifik bir etkileşim vardır. Elektron alışverişi oluşur. Rejenerasyon yeteneği adsorplanan maddelerin özelliklerine göre değişir. Çoğunlukla tersinmez bir reaksiyon meydana gelir. Etkileşim hızı sıcaklıkla ilintili olup, adsorpsiyon işleminin genellikle artan sıcaklıkta oluştuğu tespit edilmiştir. Bu durum kimyasal adsorpsiyonun yüksek enerjili ve tek tabakalı olduğuna işaret etmektedir. Adsorplanan moleküller, adsorplayıcı katı ara yüzeyde bir tabaka oluşturur, dolayısıyla serbest hareket yeteneğine sahip değildirler (Thomas ve Crittenden, 1998; Tóth, 2002).

3.1.3. İyonik adsorpsiyon

Bazı kaynaklara göre kimyasal adsorpsiyonun bir alt çeşidi olarak gösterilen iyonik adsorpsiyon, çözeltide bulunan iyonik yapıdaki adsorplanan maddelerin, elektrostatik kuvvetler yardımıyla katı ara yüzeyde bulunan yüklü bölgelere doğru çekilmesiyle oluşur. Bu tür adsorpsiyonlardaki en temel belirleyici özellik adsorplayıcı yüzeylerin ve adsorplanan maddelerin iyonik güçleri ve moleküler büyüklükleridir. İyonik güçlerin aynı olması durumunda, boyut olarak küçük olmak avantaj sağlamaktadır (Thomas ve Crittenden, 1998; Tóth, 2002).

3.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyon işlemi sırasında belirleyici rol oynayan birçok parametre bulunmaktadır. Temelinde maddelerin birbirleriyle olan etkileşimi bulunan bu olayda, çekim kuvvetini veya kimyasal reaksiyonu etkileyen tüm faktörler önemli görevler üstlenmektedir. Bu bölümde adsorpsiyon basamaklarının gidişatını belirleyen değişkenler incelenmiştir.

Karıştırma hızı: Bu faktör, adsorpsiyon hızını ve dengeye gelme süresini belirlemektedir. Karıştırma yetersiz ise, moleküller etrafındaki sıvı film tabakanın incilmesi mümkün olmayacağından adsorpsiyon hızı düşük olacaktır. Tersine bir durumda, yani yeterli derecede karıştırıldığında ise film tabaka inceleyeceğinden difüzyon hızı artacaktır.

pH: pH değeri adsorpsiyonun en önemli belirleyicilerindedir. Bunun en temel sebebi ortamda bulunan hidrojen ve hidroksit iyonlarının adsorpsiyon kuvvetlerinin fazla olmasıdır. Mevcut diğer iyonlar da bu değişen ortam pH'sından etkilenir. Düşük pH ortamında organik asitlerin adsorpsiyonları daha fazla olurken, organik bazların adsorpsiyonları için yüksek pH ortamı gerekmektedir.

Sıcaklık: Kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyonun aksine endotermik bir olaydır. Yani sıcaklık ile doğru orantılı gerçekleşir. Sıcaklık endotermik reaksiyonların hız sabitini doğru orantılı olarak değiştirdiğinden adsorpsiyon reaksiyonunun hızı da değişmektedir. Sıcaklığın artması ile adsorpsiyon miktarı artarken, düşük sıcaklıkta bu değer azalmaktadır.

Yüzey alanı ve özellikleri: Adsorpsiyonun miktarı yüzey alanı ile önemli ölçüde ilintili. Yüzey alanının artmasıyla adsorpsiyon miktarı da artar. Bunun yanı sıra, katı ara yüzeydeki tanecik boyutu, gözenek dağılımı ve gözenek hacmi gibi değişkenler de adsorpsiyon miktarını doğru orantılı olarak etkiler.

Adsorplanan maddelerin özellikleri: Adsorpsiyonun gerçekleşmesi, adsorplanan maddelerin çözücüsünden ne kadar iyi ayrıldığına ve ara yüzeye tutulabildiğine de bağlıdır. Çözünen maddelerin çözücüye bağlanmaları kuvvetli ise yüzeye tutunma oranları daha düşük olmaktadır.

İyon yükü: Ara yüzey ile adsorplanan maddelerin iyon yüklerinin aynı olması, elektrostatik itme kuvvetine yol açacak ve adsorpsiyon miktarı düşecektir. Bu sebeple, tutulmaya katkıda bulunacağından, zıt yüklü ara yüzey ve adsorplanan maddeler arasında gerçekleşen adsorpsiyon işlemi daha verimli olmaktadır (Lee, 1980; Veal ve ark., 1991).

3.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyonun dengeye ulaşması için gerekli zamanı tespit etmeye yaradığından önemli bir parametredir. Adsorpsiyonun verimliliği anlamak açısından kritiktir. Adsorpsiyon kinetiği Lagengren eşitlikleri ile ölçülür. Yalancı birinci merteye ve yalancı ikinci merteye olmak üzere 2 çeşit adsorpsiyon kinetiği eşitliği bulunmaktadır (Akkaya ve ark., 2013; Ozdes ve ark., 2014).

3.3.1. Yalancı birinci merteye

Adsorpsiyon kinetiğini hesaplamak için kullanılan yöntemlerden biri yalancı birinci merteye. Eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (3.1)$$

Buna göre, q_e ve q_t denge ve t zamanında adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g); k_1 (min^{-1}) yalancı birinci merteye sabiti (dk^{-1}) (Akkaya ve ark., 2013; Ozdes ve ark., 2014). $t = 0$ zaman diliminde $q_e = 0$ koşulları eşitliğe girildiğinde aşağıdaki durum oluşur.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.2)$$

Oluşan bu eşitlikte, k_1 adsorpsiyon hız sabitidir ve $t - \ln(q_e - q_t)$ grafiğinden elde edilmektedir (Akkaya ve ark., 2013; Ozdes ve ark., 2014)

3.3.2. Yalancı ikinci mertebe

Adsorpsiyon kinetiği verilerini analiz etmek için kullanılan bir diğer yöntem ise yalancı ikinci mertebedir. Eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$\frac{d q}{d t} = k_2 (q_e - q_t) \quad (3.3)$$

Buna göre, q_e ve q_t denge ve t zamanında adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g); k_2 (min^{-1}) ikinci yalancı mertebe sabiti (dk^{-1}) (Akkaya ve ark., 2013; Ozdes ve ark., 2014). $t = 0$ zaman diliminde $q_e = 0$ koşulları ve $t = t$ zaman diliminde $q_e = q_e$ koşulları ile aşağıdaki elde edilmektedir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.4)$$

3.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon işlemini değerlendirirken göz önünde bulundurulan en temel belirleyicilerden biri, o işlemin bilinen adsorpsiyon izoterminden birine uygunluğudur. Adsorpsiyonun tamamlanması, adsorplayıcı katı yüzey üzerindeki adsorplanan moleküllerin çözeltide bulunan maddeler ile dengeye gelmesiyle oluşur. Bu hesaplamalar çoğunlukla konsantrasyon üzerinden yapılmakta olup, gazlar kısmi basınç veya yüzde molarite bazında gösterilirken, çözeltiler için kütle birimi kullanılır.

Adsorplayıcı ara yüzey ile adsorplanan moleküller arasındaki dengeyi açıklamak için adsorpsiyon izotermi kullanılmaktadır (Do, 1998). Bu bölümde, adsorpsiyonlarda kullanılan Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevitch (D-R) izoterm metotları açıklanmaktadır.

3.4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon olayında meydana gelen dengeyi açıklamak için önerilen ilk teorilerdendir. Bu izoterm metoduna göre, ara yüzeyde oluşan adsorpsiyon enerjisi tüm yüzeylere sabit dağılır. Adsorplanan maddeler arasında etkileşim bulunmamaktadır. Adsorpsiyon işlemi tek tabakalı gerçekleşir. Bu işlem sırasında ara yüzeyde sadece belirli aktif merkezlerde adsorpsiyon oluşur ve bu aktif merkezlere sadece birer molekül bağlanır (Do, 1998).

Langmuir izoterm metodunda, ara yüzeydeki adsorpsiyon oranı, aynı merkezdeki desporpsiyona denk gelmektedir. Adsorpsiyon yüzeyinde üniform enerji dağılımı ve tek tabaka bulunmaktadır. Langmuir denklemi aşağıda (Eşitlik 3.5) gösterildiği şekilde hesaplanır (Erim ve ark., 2013). Denge anındaki gram adsorban başına adsorbat miktarını gösteren Langmuir eşitliği aşağıdaki gibi gösterilir (Yurtsever, 2008).

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (3.5)$$

Bu denkleme göre, C_e adsorbatın denge konsantrasyonu (mg/L); q_e denge durumunda gram adsorbent tarafından adsorbe edilen metal miktarı (mg/g), K_L ve a_L Langmuir izoterm sabitleridir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e \quad (3.6)$$

K_L/a_L teorik tek tabaka doyma kapasitesini (q_{max}) verir. Denklem buna göre düzenlendiğinde aşağıdaki doğrusal şeklini alır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (3.7)$$

q_{\max} maksimum tek tabaka kaplama kapasitesi (mg/g); K_L Langmuir izoterm sabiti (L/g)'dir (Erim ve ark., 2013). Denge koşullarında gram adsorbanda adsorbe edilen iyon miktarı aşağıdaki denklem ile hesaplanmaktadır (Akkaya ve ark., 2013).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{W} \quad (3.8)$$

Bu denkleme göre, q_e denge durumunda çözelti tarafından adsorbe edilen medde miktarı (mg/g); V çözelti hacmi (L); C_0 başlangıçtaki konsantrasyon (mg/L); C_e adsorpsiyon sonrası konsantrasyon (mg/L); W adsorbent ağırlığı (g) (Akkaya ve ark., 2013).

3.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Birçok yüzeyin homojen olmaması ve adsorbe edilen moleküller arasında etkileşimin bulunması sebebiyle, her adsorpsiyon Langmuir izotermine uymaz. Bu gibi durumlar için Freundlich adsorpsiyon izotermi önerilmiştir. Heterojen yüzeylerde dengeyi esas alan Freundlich izoterm metodunun denklemi aşağıda verilmiştir (Erim ve ark., 2013; Tofan ve ark., 2017; Yurtsever, 2008).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.9)$$

Bu denkleme göre, K_F Freundlich izoterm sabiti (mg/g); n adsorpsiyon yoğunluğu; C_e adsorplanan iyonun denge konsantrasyonu (mg/L); q_e denge durumunda gram adsorbent tarafından adsorbe edilen metal miktarı (mg/g) olarak verilir (Erim ve ark., 2013; Tofan ve ark., 2017).

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki tarafının da doğal logaritması alındığında doğrusal hale getirilir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.10)$$

$\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ değişimi grafiği çizildiğinde elde edilen doğru denkleminin eğimi $1/n$ 'i ordinat eksenini kestiği nokta $\ln K_F$ 'yi verir. Freundlich eşitliğindeki $1/n$ heterojenite faktörü olup 0 ile 1 arasında değerler alır. Adsorban yüzeyinin heterojenitesi ne kadar yüksek ise değer o kadar 0'a yakın bulunur (Yurtsever, 2008).

3.4.3. Dubinin-Radushkevitch (D-R) izotermi

Adsorpsiyon çeşidini belirlemek için sıkça kullanılan izoterm metodu ise Dubinin-Radushkevitch (D-R) izotermidir. Bu metot, sorpsiyonun gözenekleri dolduran bir mekanizmadan oluştuğunu öngörmektedir. Adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olduğunu belirlemede kullanılır. D-R izoterm metodunun denklemini aşağıda verilmiştir (Atar, 2012).

$$q_e = q_{\max} \cdot e^{-\beta \varepsilon^2} \quad (3.11)$$

Bu denkleme göre, q_e denge durumunda gram adsorbent tarafından adsorbe edilen metal miktarı (mg/g), q_m tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mol/g); β ortalama sorpsiyon enerjisi için aktivite sabiti (mol^2/J^2) ve ε Polanyi potansiyelidir. Eşitliğin her iki tarafının da doğal logaritması alındığında aşağıdaki doğrusal denklem elde edilir (Tofan ve ark., 2017).

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (3.12)$$

Polanyi potansiyeli aşağıdaki denklem ile hesaplanır.

$$\varepsilon = RT \ln(1 + (1/C_e)) \quad (3.13)$$

$\ln q_e$ ile ε^2 arasında çizilen doğrunun eğiminden β , doğrunun ordinat eksenini kestiği nokta da $\ln q_m$ 'yi verir. Buradan maksimum adsorpsiyon kapasitesi hesaplanabilir. İzotermden elde edilen β değeri kullanılarak hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi (E) aşağıdaki gibi hesaplanır (Atar, 2012; Durmaz, 2008).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (3.14)$$

Adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi olan “ E ” her bir mol adsorplanan maddenin yüzeye transferiyle değişen serbest enerjidir (Atar, 2012). D-R izoterminde hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi (E), adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi verir. D-R izotermi yüzeyin homojen olduğu ve sabit bir adsorpsiyon potansiyeline sahip olduğu temelinden hareket etmez. Ortalama adsorpsiyon enerjisi 8 kJ/mol'den daha düşük ise tutulmanın mekanizmasının fiziksel etkileşimlere bağlı olduğu, 8–16 kJ/mol değerleri arasında yer alması adsorpsiyonun ağırlıklı olarak iyon değişimi mekanizması üzerinden gerçekleştiği, 16 kJ/mol'den büyük olması ise kimyasal tepkime kontrollü yürüdüğü anlamına gelmektedir (Atar, 2012; Durmaz, 2008).

3.5. Adsorpsiyon termodinamiği

Termodinamik adsorpsiyon prosesinin enerji dengesini açıklar. Bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerjisi; entalpi, entropi ve serbest enerji değerleri ve bunların reaksiyon şartlarına bağlılığı termodinamik ile incelenir (Atar, 2012). Adsorpsiyon termodinamiğinde önemli olan parametreler Gibb's serbest enerji değişkeni (ΔG°), entalpi (ΔH°), entropi (ΔS°) ve aktivasyon enerjisidir. Bu değerler adsorpsiyon işleminin performansı ve optimizasyonu için hayati önem taşımaktadır (Changmei ve ark., 2011; Choudhary ve ark., 2017). Serbest enerji değişimi (ΔG°) bir prosesin kendiliğinden gerçekleşme durumunu belirlemede kullanılır. Serbest enerji değişimi ne kadar düşük ise reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşme ihtimali o kadar fazladır ve prosesin uygulanabilirliği o kadar yüksektir. ΔG° değeri düştükçe

reaksiyon oranı artmaktadır (Atar, 2012). Denge sabitine bağılı ΔG° aşağıdaki denklem ile hesaplanır.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (3.15)$$

Bu denklemde, R evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol K), T mutlak sıcaklık (Kelvin), K ise denge sabitidir (q_e/C_e) (Changmei ve ark., 2011; Choudhary ve ark., 2017).

Entalpi değişimi (ΔH°) adsorpsiyon prosesinin sıcaklıkla değişimi ile ilgili bilgi verir. ΔH° değerinin pozitif olması adsorpsiyon prosesinin endotermik, negatif olması ise reaksiyonun ekzotermik olduğunu belirtmektedir. ΔH° 'ın değeri ne kadar düşük olursa adsorban yüzeyi ve adsorplanan madde arasında zayıf bir bağlanma olduğunu göstermektedir. Entropi değişimi (ΔS°) sistemdeki toplam düzensizlik artışı veya düşüşü olarak tanımlanır ve adsorplanacak maddenin adsorbana olan eğilimi hakkında bilgi verir. Pozitif ΔS° değeri arayüzeyde artan düzensizliği gösterirken, ΔS° değeri negatif olduğunda, adsorpsiyon sisteminin arayüzeyde yapısal değişiklik olmaksızın kararlı olduğunu gösterir. Termodinamik parametreler aşağıdaki denklemler yardımıyla hesaplanır (Atar, 2012).

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (3.16)$$

BÖLÜM 4. ŞELAT OLUŞTURUCU POLİMERLER

Fonksiyonel polimer terimi, orijinal polimer zincirlerinin parçalanmaksızın kimyasal işleme katılabilen, reaktif fonksiyonel gruplar taşıyan polimerleri tanımlamak için kullanılır (Frechet, 1994). Şelat oluşturan polimerler oksijen, azot ve kükürtlü fonksiyonel gruplar içeren ve çözeltideki metal iyonları ile koordine kovalent bağ yapmak için elektron çifti vericisi olarak görev yapan bir monomerin belirli sayılarda tekrar etmesiyle oluşur (Dakova ve ark., 2009). En sık kullanılan atomlar azot (aminlerde azot, azo, amid, nitril), oksijen (karboksilik asit, hidroksil, fenil, eter, karbonil, fosforil grupları) ve sülfür (tiollerde bulunan kükürt, tiokarbamatlar, tiyoesterler) heteroatomlarıdır (Skoog ve ark., 1998).

Polimer yüzeyinin metal iyonlarına seçiciliği, polimerin boyutu, fonksiyonel grubun aktivitesi ve yumuşak-sert asit-bazların özellikleri gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (Arrascue ve ark., 2003; Pearson, 1968; Pereira ve ark., 2010). Fonksiyonel grubun doğası ligandın metal iyonlarına karşı seçiciliği hakkında bir fikir verir (Pereira ve ark., 2010). Son zamanlarda artan sayıdaki araştırmalar, fonksiyonel gruplara sahip polimerik adsorbanların daha fazla olduğu yeni ve etkin metal iyonu adsorbanlarının geliştirilmesine yoğunlaşmaktadır. Bu adsorbanlar yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve diğer hafif metal iyonlarına nazaran ağır metal iyonlarına karşı yüksek seçicilik gösterirler (Huang ve ark., 2012).

Şelat oluşturan adsorbanların kullanımı prekonsantrasyon faktörünü birkaç yüz katına kadar arttırmakla birlikte, girişim yapan iyonların daha iyi ayrılmasını sağlayarak, yüksek verimlilik, proses hızı ve farklı tespit yöntemleri ile birleştirme imkânı sağlar (Bilba ve ark., 1998).

4.1. Kullanım Alanları

Şelat oluşturan polimerlerin kullanımı, silika ve aktif karbon gibi klasik adsorbanlar ile karşılaştırıldığında, çözeltilerdeki polar maddeleri ayırma özelliklerindeki üstünlükler sebebiyle artan bir ivmeyle yaygınlaşmaya devam etmektedir (Fontanals ve ark., 2005). Fe(III), Cu(II), Zn(II) ve Ni(II) gibi temel metallerle birlikte bulunduğu ortamdan değerli metallerin seçimli olarak ayrılabilmesi, yüksek zenginleştirme faktörleri ve katı faz ekstraksiyon işlemlerinde kullanımları sebebiyle yeni nesil şelat oluşturuvcu polimerlerin üretimine olan ilgi son yıllarda artmaktadır.

En çok kullanımı katı faz ekstraksiyon sistemleri olmakla beraber, elektrik iletkenliklerinin olması sebebi ile elektrot kapması olarak sensör hazırlamada kullanıldıkları alanlar da mevcuttur (Gupta ve Miura, 2005).

4.2. Hazırlanma Yöntemleri

Aşılınmış gruplara sahip şelatlaştırıcı adsorbanlar, direk polikondansasyonla şelatlaştırıcı gruplar içeren monomerlerin polimerizasyonu ile ya da önceden oluşturulmuş bir polimerin kimyasal transformasyonu ile sentezlenebilir. Polikondansasyon yöntemi, bazı monomerik organik ligandların, aldehitlerle reaksiyona girerek polimerik adsorbanlar oluşturma kapasitesine dayanır. Bazen fenol, resorsinol ve formaldehit gibi çapraz bağlayıcı maddeler de kullanılır (Bilba ve ark., 1998).

Bunların yanı sıra şelatlaştırıcı bir adsorban temelde iki bileşenden oluşur: şelat oluşturan fonksiyonel grup ve polimerik bir matris veya destek. Her iki bileşenin özellikleri, ilgili materyalin özelliklerini ve uygulamalarını belirler (Bilba ve ark., 1998). Şelatlaştırıcı grupların polimerik yapıya dahil edilmesi genellikle 3 yöntemle gerçekleşir,

1- Destek sağlayan bir yapı ile organik fonksiyonel grup arasında bir kovalent bağ oluşturularak (aşılınmış gruplarla kenetleme sorbentleri);

- 2- Şelatlaştırıcı reaktif ve bir iyon değiştirici reçinenin fonksiyonel grubu (modifiye reçineler) arasında bir iyonik bağ oluşturulması;
- 3- Doyurma ve organik reaktif maddenin destek sağlayan yapıya fiziksel adsorpsiyonu (doyurulmuş adsorbanlar) (Bilba ve ark., 1998).

Bir dizi sülfür içeren şelat oluşturucu reçine sentezlenmiş ve prekonsantrasyon, ayırma, saflaştırma ve soy metallerin geri kazanımı gibi işlemlerde yaygın olarak kullanılmıştır. Kovalent bağlı bistiyourüre, ditizon, tiyosemikarbazid ve diğer sülfürlü polimerler, soy metallerin seçici adsorpsiyonu için uygulanmıştır. Buna ek olarak, Au(III) iyonlarının ayrılması veya geri kazanılmasında kullanılan azot içeren şelat oluşturucu reçineler de bulunmaktadır. Bu şelatlaştırıcı reçinelerinin bazı örnek fonksiyonel grupları, aminler, aminoguanidil, kuaterner amonyum, azol, nitril ve hidroksilamindir (Guo ve ark., 2013).

Yüzey modifikasyonuna örnek olarak verilebilecek Fotoohi ve Mercier (2015)'in yaptığı çalışmada, gözenekli silikayı, iki basamaklı sol-jel yöntem ile iyonik olmayan yüzey aktif madde kullanarak, kısa zincirli amin ve tiyol grupları ile modifiye ederek hazırlamıştır (Fotoohi ve Mercier, 2015).

Fonksiyonel grup içeren monomerler kullanılarak çalışılan bir örnekte Erim ve arkadaşları (Erim ve ark., 2013), 1,8-diaminonaftalen aromatik monomeri ve oksidasyon ajanı olarak $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ kullanarak redoks reaksiyonu ile şelat oluşturucu bir polimer hazırlamışlardır. Ayrıca polimerlerin sentezi için oksidasyon ajanı olarak H_2O_2 , FeCl_3 ve elektrik akımı kullanılarak elektropolimerizasyon yöntemini kullanılan çalışmalara da literatürde rastlanmaktadır (Kawakita ve ark., 2009; Li ve ark., 2004; Naoi ve ark., 2002).

Bu çalışma kapsamında amin ve tiyol grubu içeren 2-aminotiyofenol monomeri $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ okside edilerek poli(2-aminotiyofenol) (p-ATF) polimeri sentezlenmiş ve Au(III), Ag(I) ve Rh(III) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi, kinetiği, termodinamiği ve diğer temel metal iyonları yanında seçici olarak ayrılması incelenmiştir.

BÖLÜM 5. LİTERATÜR ÖZETİ

5.1. Altın

Au(III) iyonun adsorpsiyon özellikleri, birçok farklı polimer ile, oldukça yaygın çalışılmıştır. Yapılan çalışmalarda kullanılan farklı polimerler, bu iyonun karakteristik analizini de ortaya koymaktadır. Şelatlanmış polimerler ile yapılan çalışmaların en önemlileri aşağıda özetlenmiştir.

Ni ve arkadaşlarının 2001 yılında yaptığı bir çalışmada, tiyoüre ve formaldehit reaksiyonundan sentezlenen şelat yapılı reçineler kullanılmış ve oluşan bu ürünün basta Au(III) olmak üzere birçok farklı metal iyonu ile adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışılan bütün metal iyonları arasında, tiyoüre-formaldehit şelatlanmış reçinenin yüksek adsorpsiyon kapasitesine Au(III) iyonu ile ulaştığı anlaşılmış, bu değer 6,95 mmol/g olarak belirlenmiştir. Ayrıca, bu maddenin Au(III) iyonuna yüksek seçicilik gösterdiği ve adsorpsiyonun Langmuir izoterm metoduna uyduğu da saptanmıştır (Ni ve ark., 2001).

Au(III) iyonunun tiyoüre-formaldehit şelat yapılı reçineye adsorpsiyonunu gösteren bulgular, çalışmaların bu alana yönelmesine sebebiyet vermiştir. Ertan ve Gülfer'in 2009 yılında yaptığı çalışmada, tiyoüre-formaldehit ve üre-formaldehit şelat yapılı reçineleri sentezlenmiş ve Au(III) iyonu ile ilişkisi incelenmiştir. Asiditenin Au(III) iyon geri alımına etkisi, Au(III) adsorpsiyon kapasitesi ve kolon metodu ile tiyoüre-formaldehit ve üre-formaldehit şelat yapılı reçinelerinin stabiliteyi araştırılmıştır. Deneyle sonuçunda tiyoüre-formaldehit ve üre-formaldehit için optimum asiditenin sırasıyla pH 2 ve 0,5 M HCl olduğu bulunmuştur. Au(III) iyonunun adsorpsiyon kapasitesi, yine aynı sırayla, 0,088 ve 0,151 meq Au(III)/g olarak belirlenmiştir. Kolon metoduyla tespit edilen dinamik adsorpsiyon kapasiteleri ise, tiyoüre-formaldehit için

0,109 meq Au(III)/g, üre-formaldehit için 0,023 meq Au(III)/g'dır. Au(III) iyonlarının ayrıştırılmasında tiyoüre-formaldehitin daha etkili olduğu saptanmıştır (Ertan ve Gülfen, 2009).

Melamin-formaldehit-tiyoüre şelat yapılı reçinesi sentezlenmiş ve ortaya çıkan bu ürünün birçok farklı metal iyonu ile birlikte Au(III) iyonu ile olan ilişkisi incelenmiştir. Diğer metal iyonlarının aksine, Au(III) iyonunun melamin-formaldehit-tiyoüre şelatına yüksek afinite gösterdiği tespit edilmiştir. Au(III) geri alımının ideal ortamı pH 2 ile sağlanmıştır. Au(III) iyonunun melamin-formaldehit-tiyoüre şelatına adsorpsiyon kapasitesi 0,246 mmol Au(III)/g reçine olarak hesaplanmıştır (Aydın ve ark., 2008).

Yapılan başka bir çalışmada, bistiyöüre ile formaldehit polimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve sentezlenen reçineler Au(III) geri alımı bakımından incelenmiştir. Deneysel sonuçlarda, Au(III) geri alımının, bistiyöüre miktarı ile doğru orantılı olarak arttığı anlaşılmıştır. 2:1 bistiyöüre formaldehit oranında yapılan karışımından sentezlenen reçinelerde maksimum Au(III) geri alım kapasitesi 3,63 mmol/g olarak belirlenmiştir. Gerçekleştirilen bu adsorpsiyonun Langmuir izoterm metoduna uygunluğu tespit edilmiştir (Atia, 2005).

1,8-diaminonaftalen ile formaldehit çözeltisi reaksiyonundan sentezlenen 1,8-diaminonaftalen-formaldehit polimeri; element analizi, FT-IR analizi ve termal analiz bakımından incelenmiş ve bu polimerin karakteristik özellikleri tayin edilmiştir. Etkili bir adsorban elde edebilmek için 1,8-diaminonaftalen-formaldehit polimeri belli oranda polivinil klorür ile karıştırılmıştır. Ardından bu karışım, başta Au(III) olmak üzere birçok farklı iyon ile çalışılmıştır. Au(III) adsorpsiyonu için en ideal pH 1 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izoterm metotlarına uygulanmış ve Langmuir izotermine uygunluğu saptanmıştır. Polimerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 119,0 mg/g olarak bulunmuştur. Kolon tekniği ile Au(III) iyonlarının ayrıştırıldığı anlaşılmıştır (Erim ve ark., 2013).

Şelat yapılı reçinelerin yanı sıra, kitosanlar da oldukça yaygın çalışılmıştır. Yapılan bir araştırmada, kitinin alkalın deasetilasyonundan elde edilen kitosan ve türevlerinin seyreltik asidik çözeltilerden altını ayırmada oldukça etkili olduğu gösterilmiştir. Kitosanlar ile yürütülen bir deneyde, sülfür bileşikleri ile dört farklı kitosan çalışılmış ve bunların farklı pH ortamlarında adsorpsiyon davranışları belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiklerinin sorbent konsantrasyonu ve cinsi ile belirlendiği anlaşılmıştır (Arrascue ve ark., 2003).

Kitosanların kullanıldığı bir başka çalışmada Au(III) iyonunun, modifiye edilmiş kitosan reçinesine adsorpsiyonu incelenmiştir. Ortam pH'sı, temas zamanı, iyonik kuvvet ve başlangıç iyon konsantrasyonu gibi parametrelerin adsorpsiyon üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Au(III) iyonu geri alımı için optimal pH 2 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich modellerine uyduğu, Au(III) için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin ise 169,98 mg/g olduğu belirlenmiştir (Ramesh ve ark., 2008).

2016 yılında yapılan bir çalışmada, başta triazin-etilendiamin (EDA), triazin-trietilentetramin (TETA) ve triazin-pentaetilen hekzamin (PEHA) olmak üzere triazin-poliamin polimerlerinin Au(III) adsorpsiyonu çalışılmıştır. Adsorpsiyonun ikinci mertebe kinetik denkleme ve Langmuir izotermine uyduğu saptanmıştır. EDA, TETA ve PEHA polimerlerinin Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 504, 1003 ve 1086 mg/g olarak hesaplanmıştır (Can ve ark., 2016).

4-aminometil piridin sentezlenmiş ve altın geri alımı bakımından çalışılmıştır. Au(III) maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 4 ve oda sıcaklığında 55,5 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon reaksiyonu 30 dakikada dengeye ulaşması göz önünde bulundurulduğunda oldukça hızlıdır. Adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline ve yalancı ikinci mertebe kinetik denkleme uyduğu gözlenmiştir (Fu ve ark., 2017).

Au(III) iyonlarının adsorpsiyonu, N-karboksimetil kitosan ile de çalışılmıştır. pH, zaman ve Au(III) konsantrasyonu gibi parametrelerin adsorpsiyon üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda, adsorpsiyonun sadece uygun pH

koşullarında gözlemlendiği tespit edilmiştir. Kinetik çalışmalara göre, adsorpsiyon oldukça hızlı gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon verileri Langmuir izotermine uymaktadır (Wan Ngah ve Liang, 1999).

2013 yılında yapılan bir çalışmada grafen oksit adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. Kesikli metot ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarının yanı sıra, pH, başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık gibi parametrelerin de etkisi incelenmiştir. Au(III), Pd(II) ve Pt(IV) için adsorpsiyonların en ideal koşulu pH 6 olarak tespit edilmiştir. Tüm adsorpsiyon verileri Langmuir izotermine uymaktadır. Au(III), Pd(II) ve Pt(IV) maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 108,342 mg/g, 80,775 mg/g ve 71,378 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiği yalancı ikinci mertebeye uymaktadır (L. Liu ve ark., 2013).

Zhang ve arkadaşlarının 2017 yılında yaptığı bir çalışmada, silika nanopartikülleri amino grupları ile fonksiyonelleştirilmiş ve tiyosemikarbazit ile glüteraldehit amino silika nanopartiküllerle çapraz bağlanmıştır. Oluşan bu yeni madde, tiyosemikarbazid/nanosilika, adsorban olarak kullanılmış ve Au(III) iyonlarının adsorpsiyonu bakımından araştırılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda bu maddenin Au(III) adsorpsiyonunun oldukça etkili ve seçici olduğu gözlemlenmiştir. Tiyosemikarbazid/nanosilika Au(III) adsorpsiyonunun Langmuir izotermine ve yalancı ikinci mertebeye kinetik modeline uyduğu tespit edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 2 ortamında 4,3 mmol/g olarak bulunmuştur (G. Zhang ve ark., 2017).

1(2-aminoetil)piperazin, 1-amino-4-metilpiperazin ve 1-metilpiperazin reçineleri sentezlenmiş ve Au(III), Pt(IV) ve Pd(II) adsorpsiyonları incelenmiştir. Kesikli ve sürekli metotlarla yapılan adsorpsiyon deneylerinde 10 ila 919 mg/L konsantrasyon aralığında $AuCl_4^-$, $PtCl_6^{2-}$ ve $PdCl_4^{2-}$ içeren çözeltiler kullanılmıştır. Reçineler, bu metallerle oldukça etkili adsorpsiyon sergilemiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 1-amino-4-metilpiperazin için 331 mg/g Au(III), 1-metilpiperazin için 405 mg/g Pt(IV) ve 1(2-aminoetil)piperazin için 150 mg/g Pd(II) olarak hesaplanmıştır. 1-amino-4-metilpiperazin reçinesi en yüksek afiniteyi Au(III) iyonları için göstermiştir (Cyganowski ve Jermakowicz-Bartkowiak, 2014).

Yapılan başka bir çalışmada, 1-(2-pridilazo)-2-naftol içeren silika jel ile Au(III), Pt(IV) ve Pd(II) adsorpsiyonları incelenmiştir. Adsorpsiyon, pH, klorür ve metal iyon konsantrasyonları bakımından irdelenmiştir. Au(III) ve Pd(II) iyonlarının adsorpsiyon yaptığı, ancak Pt(IV) iyonlarının elde edilen bu maddeye tutunmadığı gözlenmiştir. Au(III) ve Pd(II) iyonlarının farklı bölgelerde adsorbe olduğu tespit edilmiştir (Kondo ve ark., 2015).

Au(III) iyonu için yapılan başka bir adsorpsiyon çalışmasında aktif karbon immobilize ditizon (AC-DTZ) kullanılmıştır. AC-DTZ ile adsorpsiyonda ortam pH'sının etkisi, 8 farklı metal (Au(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II)) seçiciliği ile incelenmiştir. Yapılan pH çalışmaları adsorpsiyonun Au(III) iyonları ile verimliliğine işaret etmektedir. Au(III) için adsorpsiyon kapasitesi AC-DTZ kullanıldığında, karboksilik asit veya aktif karbona göre %64,07 artmıştır. Adsorpsiyonun, homojen adsorban yüzeyinde tek katmanlı olduğu ve yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uyduğu belirlenmiştir (Marwani ve ark., 2012).

5.2. Gümüş

Altından sonra adsorpsiyon özellikleri sıkça çalışılan bir diğer metal de gümüştür. Bu bölümde gümüş ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları özetlenmiştir.

Yirikoglu ve Gülfen'in 2007 yılında yaptığı bir çalışmada, melamin-formaldehit-tiyöüre (MFT) şelatlanmış reçinesinin, gümüş ayırma özellikleri araştırılmıştır. Bu çalışmada, melamin, formaldehit ve tiyöüre kullanılarak MFT sentezlenmiş ve bu reçine ile Ag(I) iyonunun, sulu çözeltide bakır, çinko ve kalsiyumdan ayrılma kinetikleri incelenmiştir. Ortam pH'sı, adsorpsiyon kapasitesi, denge süresi, kolon kapasitesi gibi parametreler çalışılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda MFT reçinesinin maksimum geri alımı kolon metodunda 11,08 mg/g bulunmuştur. MFT reçinesinin, çalışılan diğer metaller arasında en çok Ag(I) geri alımı yaptığı gözlenmiştir (Yirikoglu ve Gülfen, 2008).

3-amino-1,2,4-triazol-5-tiyol (AZ) ile glüturaldehit reaksiyonu, tiyoüre yokluğunda ve değişik molaritelerde tiyoüre ile sentezlenmiştir. Şelatlanmış polimerin Ag(I) adsorpsiyonu çalışılmıştır. En etkili adsorpsiyon tiyoüre varlığında elde edilmiştir. 2:1:3 oranında AZ, tiyoüre ve glüturaldehit ile yapılan şelatlanmış matrisin 3,6 mmol/g geri alım kapasitesi olduğu belirlenmiştir. Elde edilen polimerlerin, diğer iyonlarla karşılaştırıldığında en etkili adsorpsiyonu Ag(I) iyonu ile sağladığı anlaşılmıştır (Abd El-Ghaffar ve ark., 2009).

Bir diğer çalışmada, ditiyoksamit ve formaldehit reaksiyonundan ditiyoksamit-formaldehit (DFOB) sentezlenmiştir. Tiyoüre (tiyoksamit) ve formaldehit ile ise tiyoüre-formaldehit (TUF) hazırlanmıştır. DFOB ve TUF şelatlanmış reçinelerin gümüş ile adsorpsiyonu incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda DFOB reçinesinin gümüş adsorpsiyon kapasitesi 3333,3 mg/g değerinde bulunurken, TUF reçinesinin kapasitesi 1428,6 mg/g olarak hesaplanmıştır. DFOB reçinesinin Ag(I) iyonuna, TUF reçinesinin Co(II) iyonuna afinitesi olduğu tespit edilmiştir. Ditiyoksamit-formaldehit reçinesinin verimli bir şekilde gümüş ayırıştırmasında kullanılabileceği anlaşılmıştır (Çelik ve ark., 2010).

Gümüş ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarına örnek bir diğer araştırmada, tiyoüre-formaldehit (TF) ile üre-formaldehit (UF) kullanılmıştır. Sentezlenen bu iki maddenin, başta Ag(I) iyonu olmak üzere birçok farklı metal ile adsorpsiyonu incelenmiştir. Ag(I) çözeltisinin başlangıç asiditesinin etkisi, TF ile UF reçinelerinin adsorpsiyon kapasiteleri ve Ag(I) iyonunun ayrılma özellikleri araştırılmıştır. TF ile UF reçinelerinin adsorpsiyon kapasiteleri kolon metodu ile, sırasıyla 30,7 ve 4,66 mg Ag(I)/g bulunmuştur. Ag(I) iyonlarının UF reçinesine nazaran TF reçinesine daha yüksek afinite gösterdiği tespit edilmiştir. Ag(I) iyonlarının ayrılması için tiyoüre-formaldehit reçinesinin etkili bir biçimde kullanılabileceği gösterilmiştir (Kırcı ve ark., 2009).

Şelat oluşturucu trimerkaptotriazin polistiren reçinesi, Ag(I) adsorpsiyonunu incelemek üzere sentezlenmiştir. Başlangıç Ag(I) konsantrasyonun, temas süresinin, çözelti pH'sının ve çözeltinin içerdiği iyonların, adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki

etkisi araştırılmıştır. Ag(I) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi, oda sıcaklığında ve pH 0 koşullarında, 187,1 mg/g bulunmuştur. Ag(I) iyonlarının şelat oluşturucu reçineye adsorpsiyon süresinin oldukça hızlı olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon izoterminin Langmuir modelini uygunluğu tespit edilmiştir (S. Wang ve ark., 2012).

Wang ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptığı bir çalışmada, kimyasal olarak modifiye edilmiş kitosandan şelat oluşturucu reçine hazırlanmıştır. Çalışmada kullanılan reçine, O-karboksimetille kitosanın, tiyöüre/glüturaldehit ile çapraz bağlanmasıyla sentezlenmiş ve reçinenin adsorpsiyonu incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, sentezlenen reçinenin Ag(I) iyonuna adsorpsiyon kapasitesi oldukça yüksek bulunmuştur. Ag(I) için maksimum geri alım pH 4 koşullarında 3,77 mmol/g olarak hesaplanmıştır (L. Wang ve ark., 2010).

Siyanürik-tiyosemikarbazid şelat oluşturucu reçinesi sentezlenmiş ve asidik çözeltilerde Ag(I) iyonuna adsorpsiyonu incelenmiştir. Asit konsantrasyonunun, başlangıç Ag(I) konsantrasyonunun, temas süresinin ve bir arada bulunan iyonların adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon için en uygun asit konsantrasyonu 0,5 M'dır. Bu ortam koşullarında adsorpsiyon kapasitesi 872,63 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon verileri Langmuir izotermine ve yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uyduğu saptanmıştır (Lin ve ark., 2017).

Kitosan reçinesi glikol diglisidil eter ile çapraz bağlanmış olup, kitosan/amin ve kitosan/azol reçineleri elde etmek için sırasıyla etilendiamin ve 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiyol ile modifiye edilmiştir. Reçinenin Ag(I) adsorpsiyonu araştırılmıştır. Kitosan/amin ile daha etkili adsorpsiyon sağlanmıştır. Etilendiamin ile elde edilen şelat matrisinin geri alım kapasitesi 25 °C sıcaklıkta, 20 dakikada 1,13 mmol/g olarak hesaplanmıştır. Ag(I) adsorpsiyonu kesikli metot ve kolon tekniği ile incelenmiş, pH, Ag(I) konsantrasyonu, sıcaklığın etkisi gibi parametreler çalışılmıştır. Adsorpsiyonun kinetiği ve termodinamiği de araştırılmıştır. Adsorpsiyonun ekzotermik olduğu ve yalancı ikinci mertebe modeline uyduğu gözlenmiştir (Elwakeel ve ark., 2013).

2014 yılında Atia ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada magnetit (Fe_3O_4) bulunan ortamda sentezlenen bistiyoüre/tiyoüre/glütaraldehit ile Ag(I) ve Au(III) adsorpsiyonu araştırılmıştır. Bu çalışmada, kesikli metot ve kolon teknikleri ile Ag(I) ve Au(III) geri alımı incelenmiştir. Ag(I) ve Au(III) iyonları için maksimum geri alım kapasitesi sırasıyla 6,2 ve 5,78 mmol/g olarak hesaplanmıştır (Atia ve ark., 2014).

Sodyum tripolifosfat ile manyetik kitosan çapraz bağ yaptırılmış ve pentamin ile immobilize edilmiştir. Elde edilen adsorbanın Ag(I) ile Au(III) adsorpsiyonları kesikli ve kolon metotları ile çalışılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Ag(I) ve Au(III) için sırasıyla 1,7 ve 2,3 mmol/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyonun endotermik olduğu anlaşılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği incelendiğinde yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uyduğu gözlenmiştir (Donia ve ark., 2014).

5.3. Rodyum

Rodyum ile yapılan adsorpsiyon çalışmalardan biri, 2013 yılında Akkaya ve arkadaşlarının poli(1,8-diaminonaftalen) (poli(1,8-DAN)) ile yaptığı çalışmadır. 1,8-diaminonaftalen ile amonyum persülfat reaksiyonundan sentezlenen poli(1,8-diaminonaftalen) polimerinin, Rh(III) adsorpsiyonu için denge, kinetik ve termodinamik parametreleri araştırılmıştır. Poli(1,8-DAN), Rh(III)-poli(1,8-DAN) ve Rh(III)-1,8-DAN kompleksleri UV-vis ve FTIR spektroskopisi, termal analiz, potansiyometrik titrasyon ve elektriksel iletkenlik bakımından incelenmiştir. Asiditenin, sıcaklığın ve Rh(III) konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi çalışılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda, poli(1,8-DAN) polimerinin rodyum(III) adsorpsiyon kapasitesi (q_m) 11,11 mg/g polimer olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon Freundlich izotermine uymaktadır (Akkaya ve ark., 2013).

Sıkıştırılmış tanin moleküllerinden sentezlenen tanin jelin metal iyonlarına güçlü adsorpsiyon yapabildiği bilinmektedir. Bu bilgiden yola çıkarak yürütülen bir çalışmada, amin-modifiyeli tanin jel (ATG) kullanarak, asidik klorür çözeltilerinde Rh(III) iyonunun adsorpsiyonu incelenmiştir. Amin-modifiyeli tanin jel, tanin jelin amonyak ile muamele edilmesiyle hazırlanmaktadır. ATG'nin hidroklorik asit içinde

Rh(III) iyonlarını adsorpladığı, ancak TG'nin yapamadığı anlaşılmıştır. Bunun başlıca sebebi, ATG'deki amino grubun, hidroksil grubuna göre Rh(III) ile daha kararlı kompleks yapabilmesidir. Klorür konsantrasyonu arttıkça, adsorpsiyon miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Rh(III) adsorpsiyon kapasitesinin, başlangıç pH'sının düşmesiyle doğru orantılı azaldığı fark edilmiştir. Bu azalma, ATG'nin hidroksil ve amino gruplarının protonlanmasından kaynaklandığı gösterilmiştir (Morisada ve ark., 2012).

Selüloz/silika hibriti ile yapılan bir çalışmada, bu ürün önce etilendiamin, ardından karbon disülfür ile muamele edilmiş ve amin ile tiyol grupları fonksiyonel hale getirilmiştir. Bu hibritin Rh(III) iyonları ile yapılan kolon çalışmaları sonucunda, maksimum geri alım amin için 76,5 mg/g, tiyol için ise 90 mg/g olarak bulunmuştur. Elde edilen veriler, denge, izoterm, kinetik ve termodinamik parametreleri bakımından incelenmiştir. Buna göre, adsorpsiyonun yalancı ikinci merteye kinetik modeline ve Langmuir ile Dubinin-Radushkevitch adsorpsiyon izotermine uyduğu saptanmıştır. Kolon çalışmaları sonucu ortaya çıkan veriler, selüloz/silikanın Rh(III) geri alımı için önemli bir ürün olduğunu göstermektedir (Labib ve ark., 2017).

2015 yılında yapılan bir çalışmada, gallik asit ve formaldehit ile bir reçine sentezlenenmiş ve Rh(III) için adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Elde edilen veriler Langmuir, Freundlich, Tempkin, Dubinin-Radushkevich, ve Redlich-Peterson izotermine uygulanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda, gallik asit formaldehit reçinesinin Rh(III) adsorpsiyon kapasitesi oldukça yüksek bulunmuştur. 293 K sıcaklıkta denge adsorpsiyon kapasitesi 64,43 mg/g olarak hesaplanmış, adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Termodinamik çalışmaları, bu adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermiştir (Can, 2015).

Rh(III) iyonlarının adsorpsiyonu, 1,3,5-triazin pentaetilenheksamin (TAPEHA) reçinesi ile incelenmiştir. Sıcaklık, pH, başlangıç konsantrasyonu ve temas süresi gibi parametreler çalışılmıştır. Rh(III) adsorpsiyonunun 3 ve 0,1 M HCl içeren ortamlarda verimli olduğu anlaşılmıştır. Her iki koşulda da adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir. 3 ve 0,1 M HCl asitlikleri için; Langmuir adsorpsiyon

kapasitesi sırasıyla 327,03 ve 113,76 mg/g, maksimum adsorpsiyon kapasitesi ise sırasıyla 198 ve 100 mg/g olarak hesaplanmıştır. TAPEHA polimeri üzerinde Rh(III) adsorpsiyonunun yalancı ikinci merteye modeline uyduğu saptanmıştır. Elde edilen veriler, TAPEHA polimerinin Rh(III) geri alımı için kullanılabilirliğini göstermiştir (Sayın ve ark., 2017).

BÖLÜM 6. MATERYAL VE METOT

6.1. Kullanılan Kimyasallar

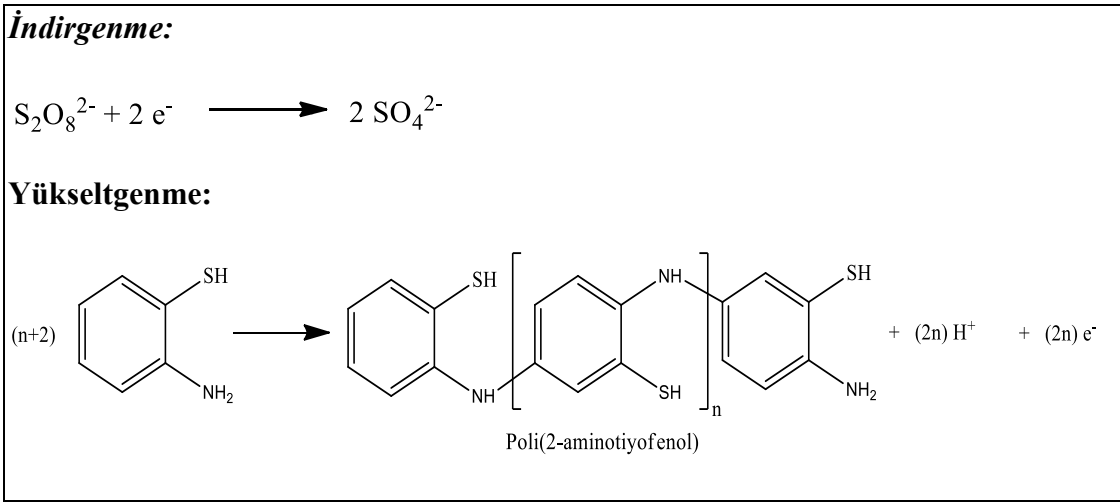
Polimerin sentezinde kullanılan 2-aminotiyofenol (%90) Aldrich (Amerika Birleşik Devletleri), amonyum persülfat (%98,2) VWR (Belçika) firmalarından temin edilmiştir. Asitlik ayarlamak için kullanılan hidroklorik asit (%37, d=1,09 g/mL), nitrik asit (%65, d=1,39 g/mL) ve sodyum hidroksit Merck (Almanya) firmalarından temin edilmiştir. Polimeri hamur haline getirmek için kullanılan düşük molekül ağırlıklı polivinil klorür (PVC) Aldrich (Amerika Birleşik Devletleri) firmasından temin edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan altın (%99,5), Nadir Metal Rafineri A.Ş. firmasından temin edilmiş ve kral suyunda ısıtılarak çözülmüştür. Rodyum(III) klorür ($RhCl_3$), bakır(II) nitrat, demir(III) nitrat, nikel nitrat, çinko nitrat, Sigma-Aldrich (Amerika Birleşik Devletleri) şirketinden temin edilmiş ve temin edildiği haliyle kullanılmıştır.

6.2. Polimerin Sentezi

Poli(2-aminotiyofenol) (p-ATF) polimerinin sentezi literatürde belirtilen yöntem temel alınarak gerçekleştirilmiştir (Lemos ve Baliza, 2005; Z. Liu ve Ma, 2013; Nabid ve ark., 2012; Sergeyeva ve ark., 1996). Monomer olarak 2-aminotiyofenol, yükseltgeyici olarak amonyum persülfat, $(NH_4)_2S_2O_8$ kullanılmıştır. Reaksiyonlar 1,0 M HCl çözeltisi ortamında 70 °C sıcaklıkta monomer:yükseltgeyici oranı 1:2 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyonu gerçekleştirmek için 500 mL'lik bir balonda 1,0 M HCl çözeltisi 80 °C'ye ısıtılarak üzerine, %90'lık ve yoğunluğu 1,17 g/mL olan 2-aminotiyofenol çözeltisinden 2,38 mL (0,01 mol) monomer eklenmiş ve çözünmesi sağlanmıştır.

Monomer molekülleri tamamen çözüldükten sonra üzerine 50 mL suda çözülmüş 4,5696 g (0,02 mol) amonyum persülfat damlatma hunisi yardımı ile 1 saatlik bir sürede oldukça yavaş damlatılarak reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanmış ve reaksiyon aynı sıcaklıkta 12 saat hızlı karıştırma şartlarında tamamlanmaya bırakılmıştır. Reaksiyon sonucu elde edilen polimer, adi süzgeç kâğıdı ile süzölmüş ve 3,0 M HCl ve ortamda kalan amonyum persülfat, monomer ve oligomerlerin ayrılması için metil alkol ile yıkayıp 70 °C sıcaklıkta kurutulmuştur (Komathi ve ark., 2010; Nabid ve ark., 2012). Elde edilen polimerin önerilen sentezlenme reaksiyonu Şekil 6.1.'de verilmiştir.



Şekil 6.1. Poli(2-aminotiyofenol) (p-ATF) polimerinin sentezi

6.3. Polimerin Karakterizasyonu

6.3.1. FTIR analizi

Polimerleşme reaksiyonu sonucu elde edilen polimerin monomer ile karşılaştırılması ve reaksiyonun hangi mekanizma üzerinden ilerlediğinin belirlenmesi amacı ile FTIR (Fourier Transform Infrared Spektrometresi) spektrumları Pelkin Elmer, spectrum two marka ve model infrared spektroskopisi cihazı, ATR (Attenuated total reflectance) aparatı ile birlikte kullanılmıştır.

6.3.2. Polimerin potansiyometrik titrasyonu

Sentezlenen polimer 4 M HCl çözeltisi içerisinde H^+ iyonları ile doyurulmuştur. Polimer süzöldükten ve 70 °C sıcaklıkta kurutulduktan sonra 0,1 M NaOH ile titrasyonu yapılmıştır. Elde edilen titrasyon eğrisinden hareketle polimerin yapısındaki H^+ iyonu bağlanabilen fonksiyonel bölgeler, dönüm noktaları belirlenerek tespit edilmiştir.

6.3.3. Termal analiz çalışması

Sentezlenen p-ATF polimerinin termal kararlılığını belirlemek için TG/DTA analizleri NETZSCH STA 449F1 (Gerätebau, GmbH) marka termal analiz cihazı ile yapılmıştır. Molekül yapısı polianilin (PANI) ile benzer olduğu için, p-ATF polimerinin termal kararlılığı PANI ile karşılaştırılmalı olarak yorumlanmıştır.

6.3.4. SEM/EDS çalışması

Sentezlenen polimerin SEM ve EDS analizleri FEI marka Quanta™ 450 FEG model taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Polimerin tek başına, Au(III), Ag(I) ve Rh(III) adsorplamış polimerlerin yüzey ve tanecik yapısını belirlemek için SEM görüntüleri alınmış ve polimer yüzeyinden elementel analiz yapmak amacı ile EDS analizleri ile yüzey kompozisyonları belirlenmiştir.

6.4. Au(III) Adsorpsiyon Çalışmaları

Kesikli sistemle yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, farklı asitlik ve pH'larda süre çalışması, başlangıç konsantrasyonu etkisi, adsorpsiyon kapasitesi, kinetik çalışmaları, sıcaklığın adsorpsiyona etkisi çalışılmıştır. Polimerin farklı metal iyonları yanındaki seçiciliğinin belirlenmesi amacı ile kolon çalışmaları yapılmıştır.

6.4.1. pH çalışması

Adsorpsiyonun gerçekleştiği optimum asitlik seviyesini belirlemek için kesikli sistemle yapılan çalışmalarda, 100 mL 100 mg/L Au(III) içeren 4 M HCl, 3 M HCl, 2 M HCl, 1 M HCl, pH 1, pH 3, ve pH 5 asitlik ve pH seviyelerindeki çözeltilerin her birine 0,2 g poli(2-aminotiyofenol) polimeri eklenmiş ve 250 rpm karıştırma hızında çalışılmıştır. Her bir çözeltiden, 0, 1, 2, 6, 18 ve 24. saatlerde 500 µL örnek alınarak 10 mL'ye seyreltilmiş ve Au(III) iyonu konsantrasyonları indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon (ICP-OES) cihazı ile tayin edilmiştir.

6.4.2. Konsantrasyon çalışması

Farklı başlangıç konsantrasyonlarının adsorpsiyon üzerindeki etkisini incelemek, polimerin adsorpsiyon kapasitesini belirlemek ve adsorpsiyon izotermine uygunluğunu test etmek üzere, 3 M HCl ortamında 80, 100, 120, 150, 200, 250 mg/L Au(III) iyonu içeren çözeltilerin içerisine 0,5 g poli(2-aminotiyofenol) polimeri eklenerek 250 rpm karıştırma hızında çalışılmıştır. Her bir çözeltiden 0, 1, 2, 6, 16, 20 ve 22. saatlerde 500 µL örnek alınarak 10 mL'ye seyreltilmiş ve örneklerdeki Au(III) konsantrasyonları ICP-OES cihazı ile tayin edilmiştir.

6.4.3. Sıcaklık çalışması

Sıcaklığın adsorpsiyon hızına ve reaksiyon hız sabitine etkisini belirlemek için 25, 35, 45 ve 55 °C sıcaklıklardaki su banyoları içerisine 100 mL, 120 mg/L Au(III) iyonu içeren çözeltiler ısı geçirgenliği olan vida kapaklı cam bir kaptta yerleştirilmiş ve sıcaklıkların dengeye gelmesi için 2,5 saat beklenmiştir. Ardından her bir adsorpsiyon sistemine ayrı ayrı 0,2 g poli(2-aminotiyofenol) eklenerek 250 rpm karıştırma hızı sağlanmıştır. Başlangıç, 1, 2, 3, 6, 18, 24. saatlerde 500 µL örnek alınarak 10 mL'ye seyreltilmiş ve ICP-OES cihazı ile Au(III) konsantrasyonları tayin edilmiştir.

6.4.4. Kolon çalışması

Kolon çalışmalarında 0,8 cm iç çapında 15 cm uzunluğunda bir kromatografi kolonu kullanılmıştır. Kolun içerisine polimer içerisinden çözelti akışını sağlayabilmek adına %20 PVC ile hamur haline getirilmiş poli(2-aminotiyofenol) polimeri doldurulmuştur. Üzerinden 0,5 mL/dk akış hızında 50 mg/L konsantrasyonda Au(III), Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) metal iyonları içeren çözelti geçirilerek alttan toplanan çözeltilerde ICP-OES ile metal tayini yapılmıştır.

6.5. Ag(I) Adsorpsiyon Çalışmaları

Ag(I) iyonlarının polimer üzerine adsorpsiyonu kesikli sistemle incelenmiş olup çalışmalar kapsamında, çözelti ortamının asitliğinin, çözeltildeki Ag(I) iyonları konsantrasyonunun ve sıcaklığın adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Ayrıca p-ATF'nin gümüş iyonu seçiciliğinin belirlenmesi amacı ile kolon çalışmaları yapılmıştır.

6.5.1. pH çalışması

Ortamın asitlik şartlarının adsorpsiyona etkisinin incelenmesi için kesikli sistemle yapılan adsorpsiyon çalışmalarında 100 mL 100 mg/L Ag(I) iyonu içeren, 4 M HNO₃, 3 M HNO₃, 2 M HNO₃, 1 M HNO₃, pH 1, pH 3 ve pH 5 konsantrasyon ve pH seviyelerindeki çözeltilere 0,2 g p-ATF polimeri eklenerek, manyetik karıştırıcı yardımı ile 250 devir/dakika hızında karıştırma sağlanmıştır. Her bir çözeltilerden başlangıçta, 1, 3, 6, 12 ve 24. saatlerde 500 µL örnek alınarak 10 mL hacme seyreltilmiş ve ICP-OES cihazı ile Ag(I) iyonu konsantrasyonu tayin edilmiştir. Elde edilen verilerden % adsorpsiyon oranları hesaplanmış ve adsorpsiyonun maksimum seviyede gerçekleştiği asitlik seviyesi belirlenmiştir.

6.5.2. Konsantrasyon çalışması

Farklı başlangıç konsantrasyonlarının adsorpsiyon üzerine etkisini belirlemek üzere, 40, 60, 80, 100, 150, 200 mg/L konsantrasyonundaki 100 mL Ag(I) çözeltileri içerisine 0,2 g p-ATF eklenerek, başlangıçta, 2, 4, 8 ve 12. saatlerde 200 µL örnekler alınarak 10 mL hacime tamamlanmıştır. Elde edilen örneklerdeki Ag(I) iyonu konsantrasyonları ICP-OES ile tayin edilmiştir.

6.5.3. Sıcaklık çalışması

Reaksiyon ortamı sıcaklığının, reaksiyon hızına ve hız sabitine etkisini araştırmak ve reaksiyonun termodinamik parametrelerini hesaplamak için 35, 45 ve 55 °C sıcaklıklarda 100 mg/L Ag(I) içeren çözeltilerin içerisine 0,2 g p-ATF eklenmiş ve 250 rpm karıştırma hızında, başlangıçta, 2, 4, 8 ve 12. saatlerde 200 µL örnek alınarak 10 mL hacime seyreltilmiştir. Elde edilen örneklerdeki Ag(I) iyonu konsantrasyonu tayini ICP-OES ile yapılmıştır.

6.5.4. Kolon çalışması

Ag(I) iyonlarının diğer metal iyonları ile bulunduğu ortamdan seçiciliğinin incelenmesi amacı ile iç çapı 0,8 cm ve uzunluğu 15 cm olan bir kromatografi kolonu kullanılmıştır. Kolon dolgu maddesi olarak, %80 p-ATF -%20 PVC içeren polimer karışımından 1,5 g kullanılmıştır. Her bir iyonun 40 mg/L konsantrasyonunu içeren Ag(I), Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonları karışımı, 1 mL/dk akış hızında kolondan geçirilerek, kolon çıkışından toplanan her 10 mL çözeltilerde ICP-OES ile metal iyonlarının konsantrasyonları tayin edilmiştir.

6.6. Rodyum Adsorpsiyon Çalışmaları

Kesikli sistemle yapılan Rh(III) adsorpsiyon çalışmalarında, asitliğin adsorpsiyona etkisi, konsantrasyonun adsorpsiyona etkisi çalışılmıştır.

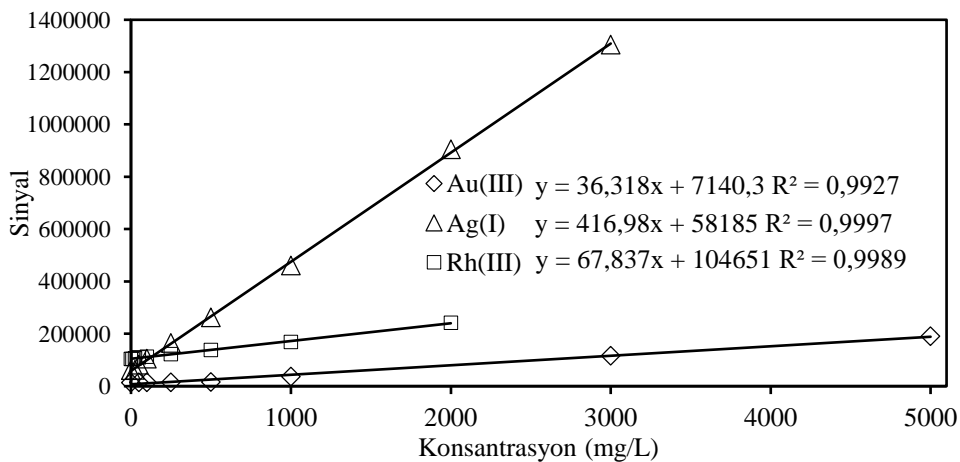
6.6.1. pH çalışması

Rh(III) iyonlarının polimer üzerine maksimum adsorplandığı çözelti ortamının asitlik seviyesini belirlemek için 5 M HCl, 4 M HCl, 3 M HCl, 2 M HCl, 1 M HCl, pH 1, pH 3, pH 5 asitlik ve pH seviyelerindeki çözeltilere 0,6 g p-ATF eklenerek 250 rpm karıştırma hızına ulaşması için manyetik karıştırıcıların üzerine alınmıştır. Her bir çözeltilerden başlangıçta, 2 ve 4. saat, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8. Günlerde 1 mL örnek alınarak 10 mL hacme seyreltilmiş ve örneklerdeki Rh(III) konsantrasyonları ICP-OES cihazı ile tayin edilmiştir.

6.7. ICP-OES ile Metal İyonları Analizleri

Çalışmalar boyunca kullanılan metal iyonlarının konsantrasyonları argon akış hızı 13,5 L/dakika olan ve yatay bir torçu bulunan Spectro Arcos model ICP-OES cihazı ile tayin edilmiştir. Au(III) iyonları için 242,795 nm, Ag(I) iyonları için 328,068 nm ve Rh(III) iyonları için 343,489 nm dalga boyunda ölçümler alınmıştır. Kalibrasyon grafiği için LOD ($X_{b1} \pm 3s$) 5 $\mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır.

Çalışılan Au(III), Ag(I) ve Rh(III) iyonları için cihazda hazırlanan kalibrasyon grafikleri Şekil 6.2.'de verilmiştir. Kalibrasyon grafiklerinde elde edilen regresyon katsayıları Au(III) iyonları için 0,9927, Ag(I) iyonları için 0,9997 ve Rh(III) iyonları için 0,9989 olarak hesaplanmıştır.



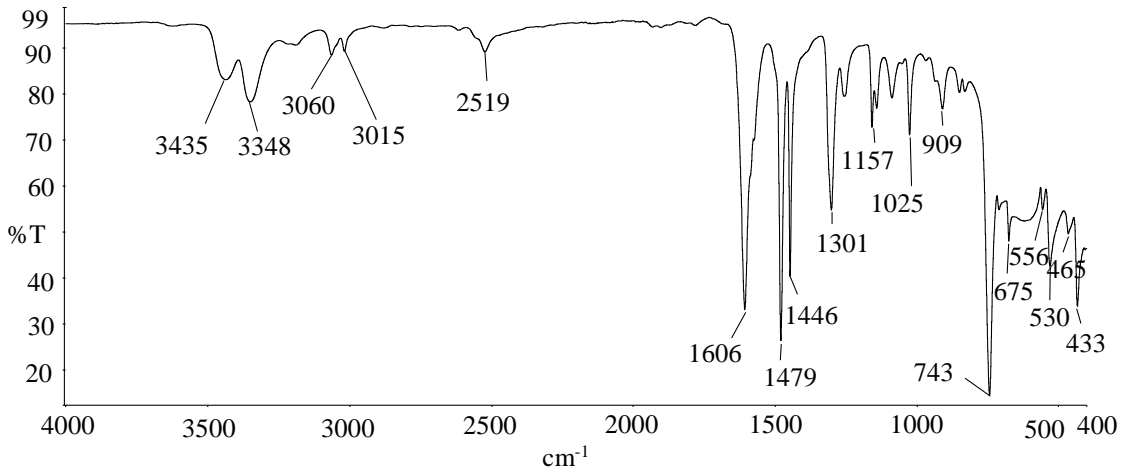
Şekil 6.2. Au(III), Ag(I) ve Rh(III) iyonları tayini için kullanılan kalibrasyon grafikleri

BÖLÜM 7. DENEYSEL BULGULAR

7.1. Polimerin Karakterizasyonu

7.1.1. FTIR analizi

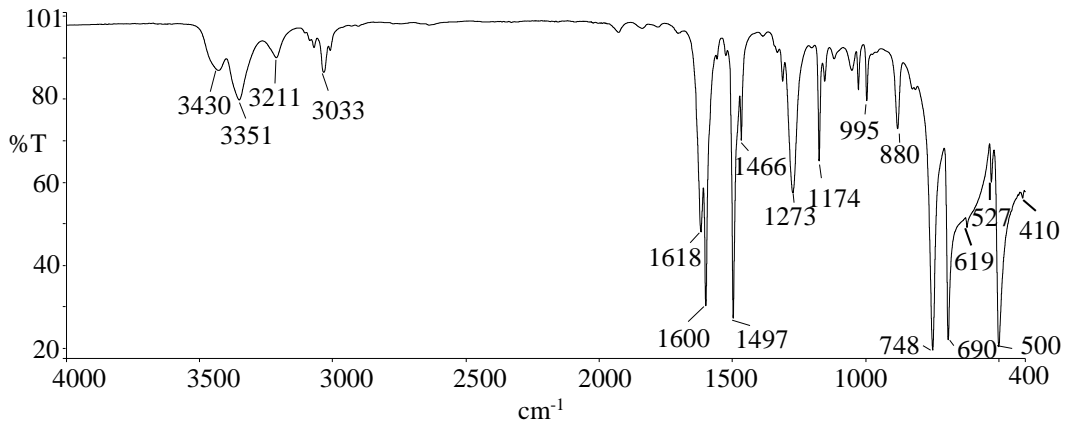
FT-IR analizlerinde, 2-aminotiyofenol monomeri ve poli(2-aminotiyofenol) polimerinin FT-IR spektrumları alınmıştır. Ayrıca 2-aminotiyofenole benzerliği açısından anilin molekülünün de FT-IR spektrumu alınmış ve sonuçları karşılaştırılmıştır. 2-aminotiyofenol monomerin FTIR spektrumu Şekil 7.1.'de görülmektedir.



Şekil 7.1. 2-aminotiyofenol molekülünün FTIR spektrumu

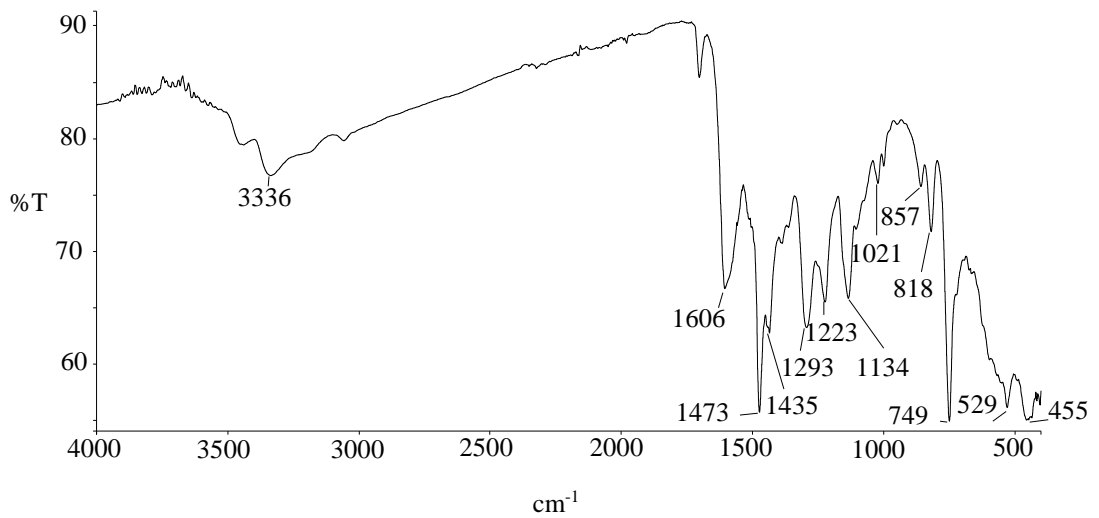
2-aminotiyofenol bir anilin türevi olduğu için karşılaştırma amacı ile anilinin FTIR spektrumu Şekil 7.2.'de verilmiştir. 2-aminotiyofenolün elde edilen FTIR spektrumunda 1479 ve 1446 cm⁻¹ pikleri benzoid grubunun C-C gerilme titreşimine aittir (Komathi ve ark., 2010; Shah ve Holze, 2006). S-H gerilme titreşimi piki 2519 cm⁻¹ de görülmektedir. 2519 cm⁻¹ bandındaki zayıf S-H piki polimerizasyon sonrası görülen spektrum genişlemesinden dolayı görülememektedir.

2-aminotiyofenol spektrumundaki 530 cm^{-1} bandındaki pik ve p-ATF'nin spektrumundaki 529 cm^{-1} bandında görülen pik C-S bağına ait olduğu belirlenmiştir. Meta disübstitüye C-H pikleri, anilinde 690 ve 748 cm^{-1} de, 2-aminotiyofenolde ise 690 ve 748 cm^{-1} de görülmüştür. 2-aminotiyofenol spektrumundaki iki temel amin N-H pikleri 3430 ve 3348 cm^{-1} de görülmektedir.



Şekil 7.2. Anilin molekülünün FTIR spektrumu

Şekil 7.3.'de görülen p-ATF spektrumunda, primer amin N-H pik yoğunluğu azalmış ve genişlemiştir. Bu durum polimerizasyonun primer aminden sekonder amine dönüşmesinden kaynaklanmaktadır (Olgun ve Gülfen, 2014).

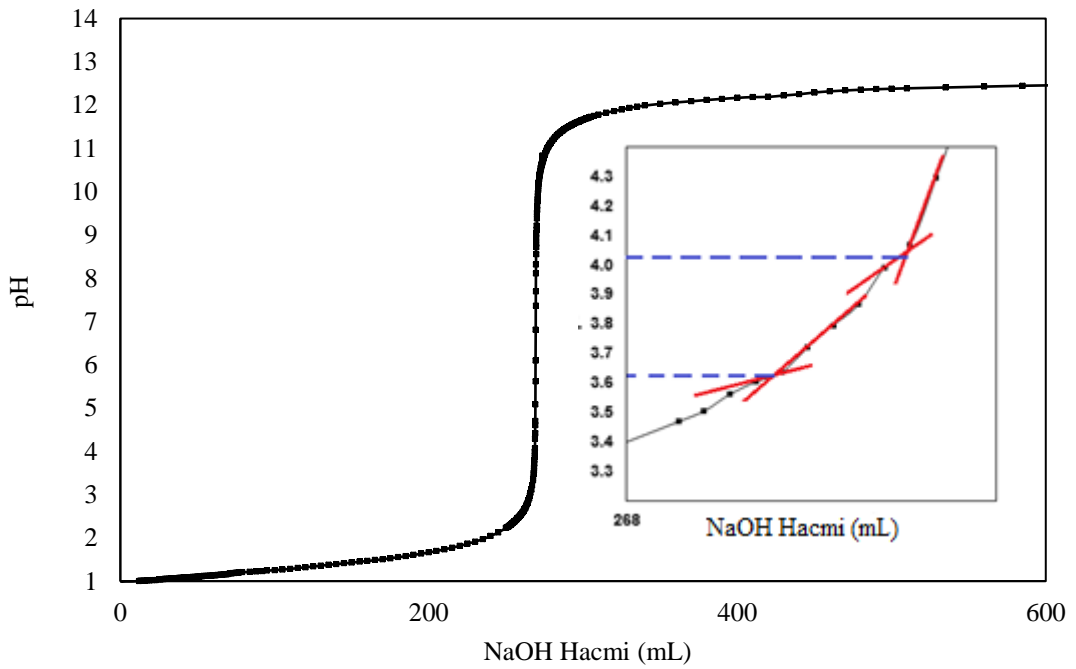


Şekil 7.3. p-ATF polimerinin FTIR spektrumu

Bu çalışmada, $1600-1618\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde primer amin grubunun N-H bükülme titreşimi ve sekonder amin titreşimleri de görülmektedir. $1335-1250\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde aromatik aminlerin C-N gerilme titreşimleri görülmektedir (Coates, 2006). Elde edilen FTIR sonuçlarından, polimerizasyon reaksiyonunun N-H bağları üzerinden bağlandığı anlaşılmaktadır.

7.1.2. Polimerin potansiyometrik titrasyonu

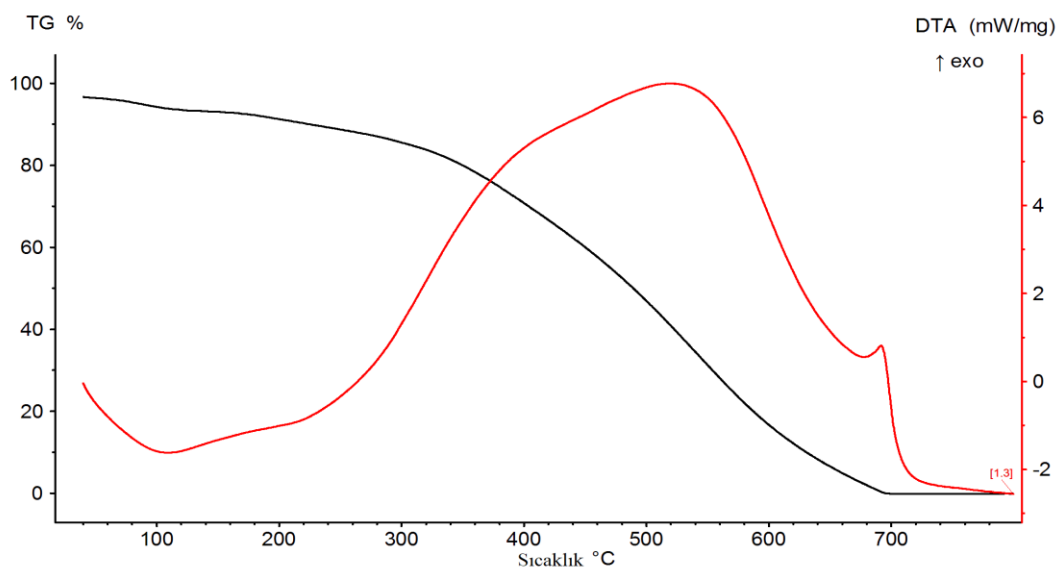
p-ATF polimerinin potansiyometrik asit-baz titrasyonu yapılmış ve elde edilen titrasyon grafiği Şekil 7.4.'de verilmiştir. Polimerin 3,62 ve 4,02'de olmak üzere iki tane pK_a değerine sahip olduğu görülmüştür. Potansiyometrik titrasyon sonuçları pH 3,62'nin altında polimerin bütün aktif merkezlerinin protonlandığını göstermektedir. Polimerin protonlanmış hali de adsorpsiyon özelliklerini etkilemektedir.



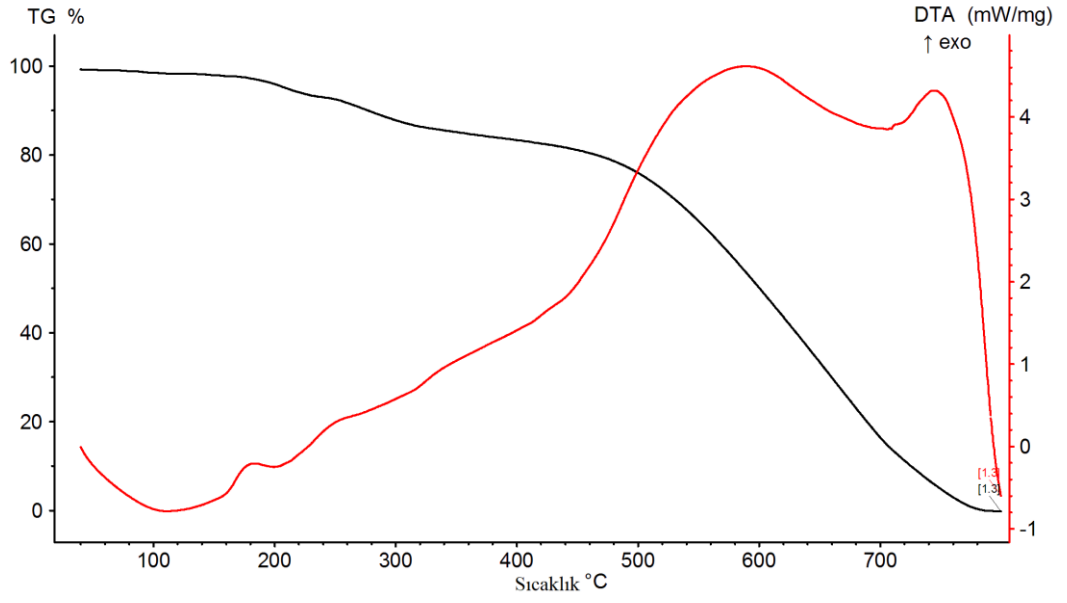
Şekil 7.4. p-ATF polimerinin potansiyometrik titrasyon grafiği

7.1.3. Polimerin termal analizi

p-ATF polimerin termal kararlılığını tespit edebilmek için termal analiz çalışması yapılmıştır. PANI ve p-ATF için termal analizler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar, sırasıyla Şekil 7.5. ve Şekil 7.6.'da verilmiştir. p-ATF ve PANI için elde edilen TG/DTA eğrisi PANI eğrisi ile karşılaştırılmıştır. Bunun temel sebebi, her iki polimerin polimerik yapılarının benzer olmasıdır. TG eğrisine göre, PANI polimerinin 300 °C sıcaklığına kadar stabil kaldığı ve sıcaklığın bu eşik değerini geçmesiyle polimerin hızlıca bozulduğu gözlenmektedir (Şekil 7.5.). PANI ile karşılaştırıldığında, p-ATF'nin daha kararlı olduğu tespit edilmiştir. Termal analizler sonucu, p-ATF'nin 460 °C sıcaklığına kadar kararlılığını koruduğu anlaşılmaktadır (Şekil 7.6.). 100 °C'nin üstünde oldukça düşük ağırlık kaybı gözlenmektedir. Oluşan bu küçük ağırlık kaybının sebebinin su buharı veya HCl salınımı olduğu düşünülmektedir. DTA eğrisine göre ise, p-ATF, camsı geçiş veya erime olmadan, 460 °C sıcaklığı üzerinde ancak bozulmaya başlamaktadır. 2-aminotiyofenol monomerinin erime ve kaynama noktaları sırasıyla 20 ve 234 °C'dir. TG eğrisine göre 234 °C sıcaklığında çok düşük kütle kaybı gözlenmiştir. Bu sonuç p-ATF polimerizasyonunun oluştuğunu göstermektedir. Şekil 7.5. ve Şekil 7.6.'da gösterilen termal analiz sonuçları, p-ATF'nin yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon ve başka amaçlar için kullanılabileceğini göstermektedir.



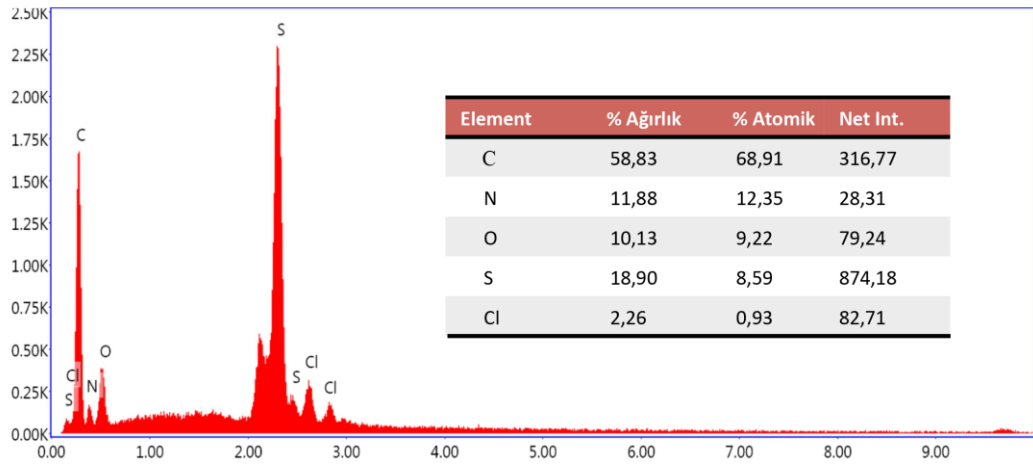
Şekil 7.5. PANI polimerinin termal analizi



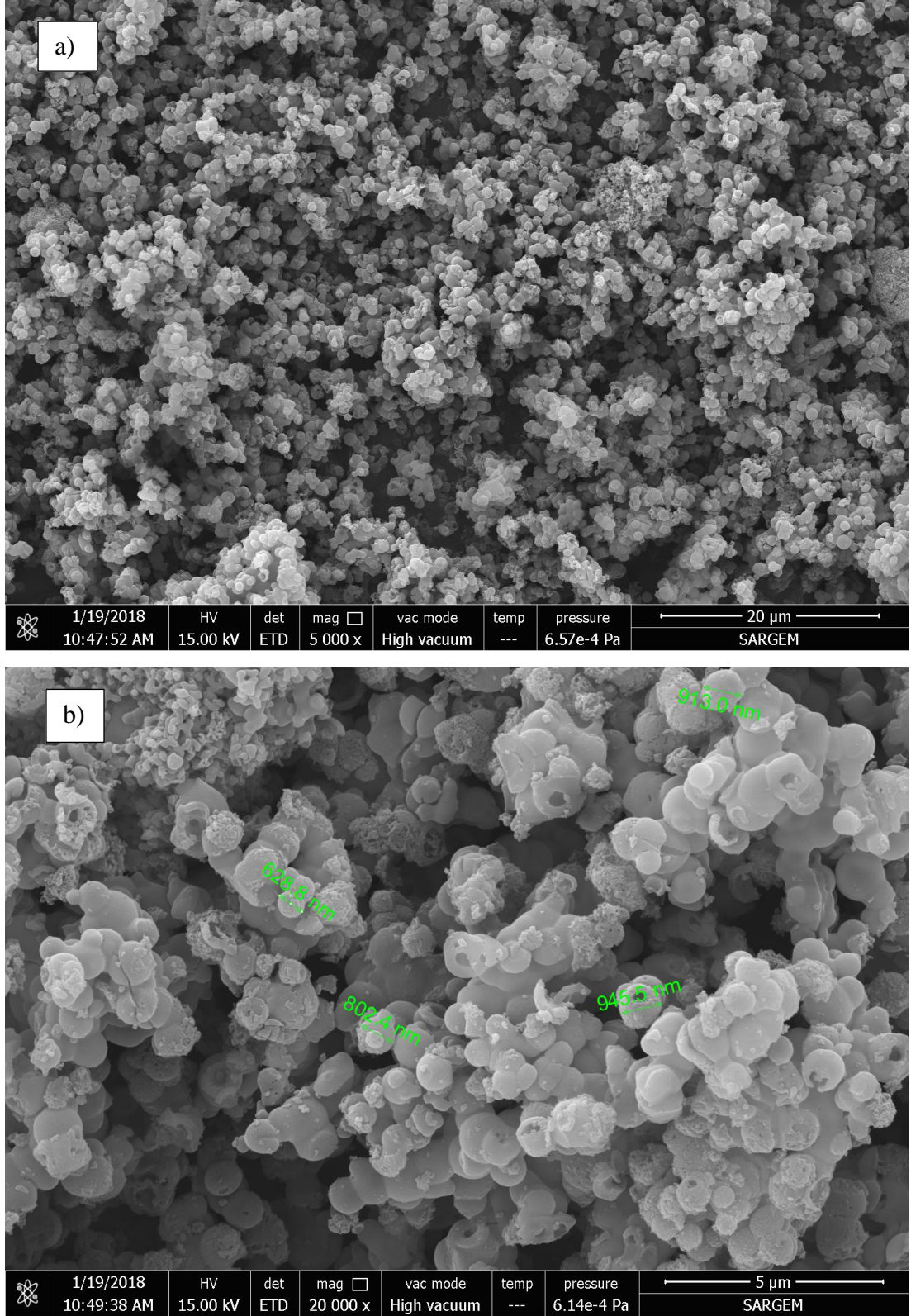
Şekil 7.6. p-ATF polimerinin termal analizi

7.1.4. Polimerin SEM/EDS analizi

p-ATF polimerinin EDS analizinde C, S, O ve N bulunmuştur. Yapıda klorür iyonlarının da kaldığı fakat düşük oranda olduğu bulunmuştur (Şekil 7.7.).



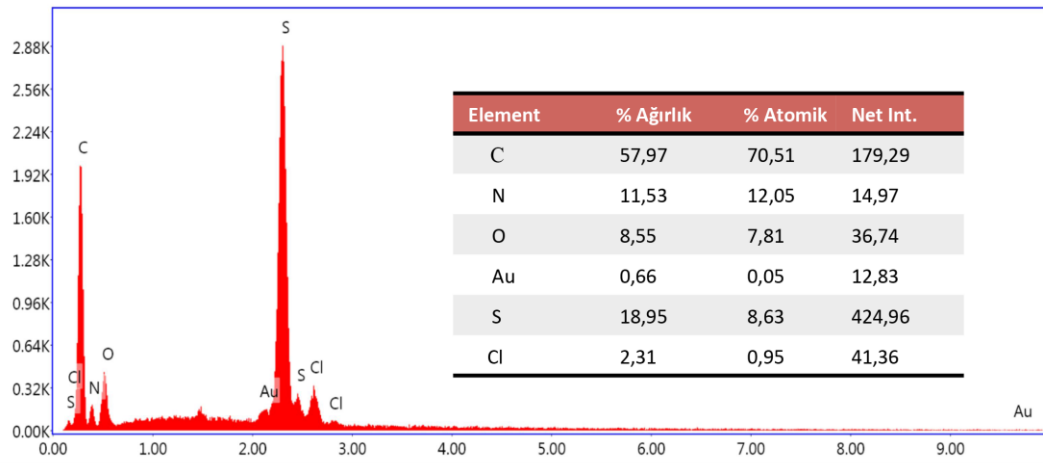
Şekil 7.7. p-ATF polimerinin EDS analizi



Şekil 7.8. p-ATF polimerinin a) 20 μm ölçekle b) 5 μm ölçekle çekilmiş SEM görüntüleri

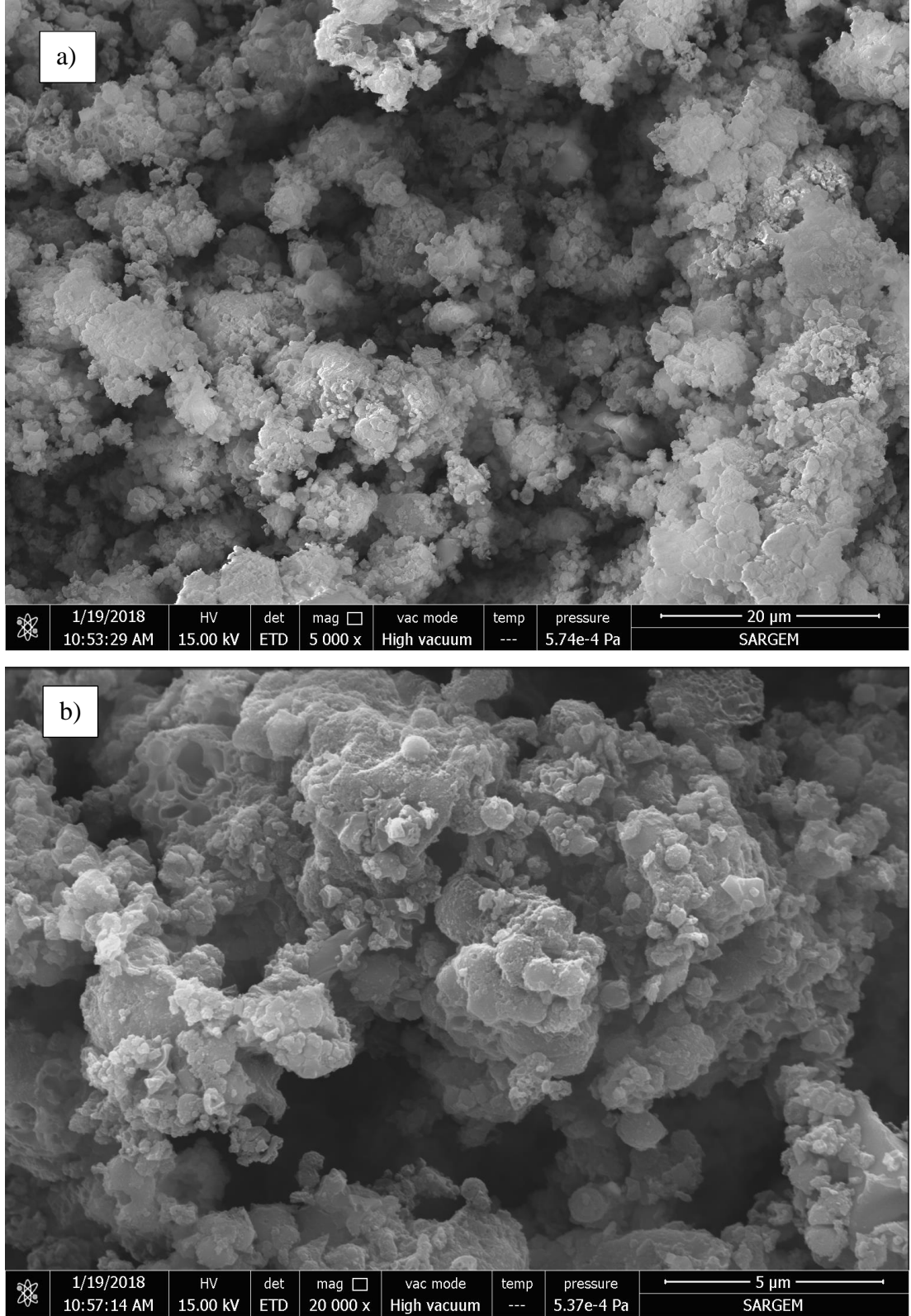
Şekil 7.8.'deki p-ATF polimerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, sentezlenen polimerin düzgün homojen dağılımda, sık istiflenmiş ve pürüzsüz bir yapıda olduğu görülmektedir. p-ATF polimerinin küresel tanecikli yapıya sahip olduğu, tanecik boyutlarının 500 nm- 1000 nm aralığında dağılım gösterdiği Şekil 7.8b den anlaşılmaktadır.

Au(III) iyonları tutunmuş polimerin EDS analizine bakıldığında yapı üzerinde tutunmuş altın iyonlarının oranı görülmektedir, bu da adsorpsiyon işleminin gerçekleştiğini kanıtlamaktadır (Şekil 7.9.).



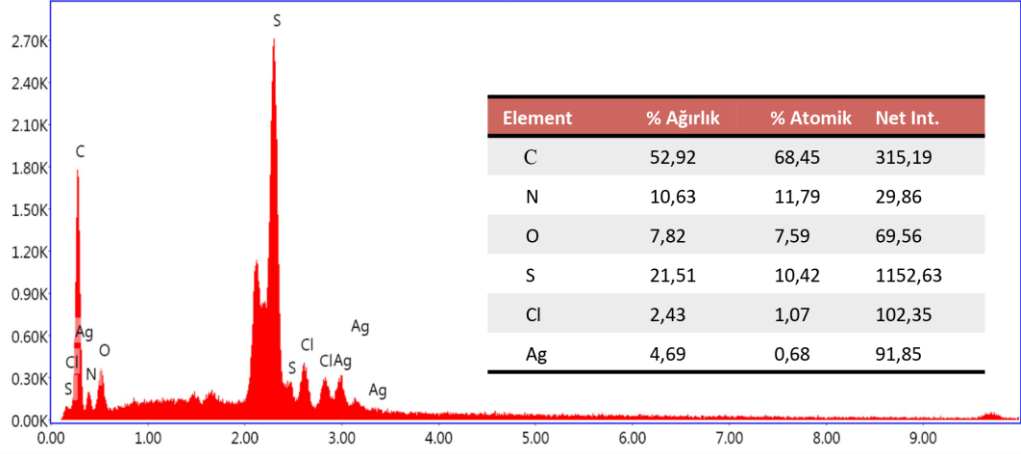
Şekil 7.9. Au(III) iyonları adsorplamış p-ATF polimerinin EDS analizi

Şekil 7.10.'daki Au(III) adsorpsiyonu sonrasında polimerin SEM görüntüleri incelendiğinde adsorpsiyon öncesi polimerin şekli ve yapısının tamamen değiştiği görülmektedir. Adsorplanan Au(III) iyonları polimer üzerinde bir araya gelerek topaklanma oluşturmuş ve böylelikle adsorpsiyon işlemi gerçekleşmiştir.



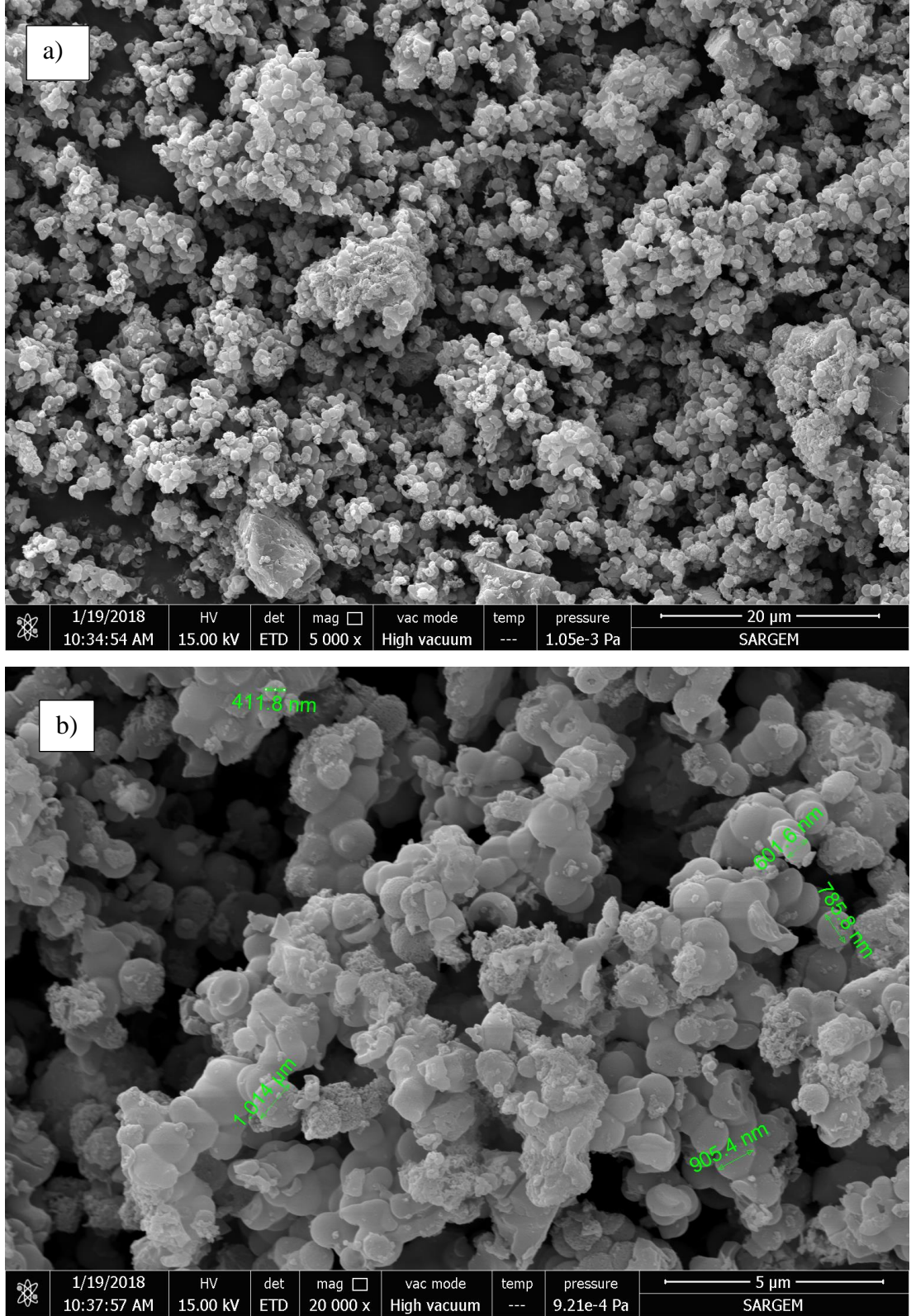
Şekil 7.10. Au(III) iyonları adsorplamış polimerin a) 20 μm ölçekle b) 5 μm ölçekle çekilmiş SEM görüntüleri

Ag(I) iyonları adsorplanmış polimerin EDS analizi Şekil 7.11.'de gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde polimer üzerinde tutunmuş olan Ag(I) iyonlarının varlığı görülmektedir. Bu da adsorpsiyon işleminin başarılı bir şekilde yürüdüğünü göstermiştir.



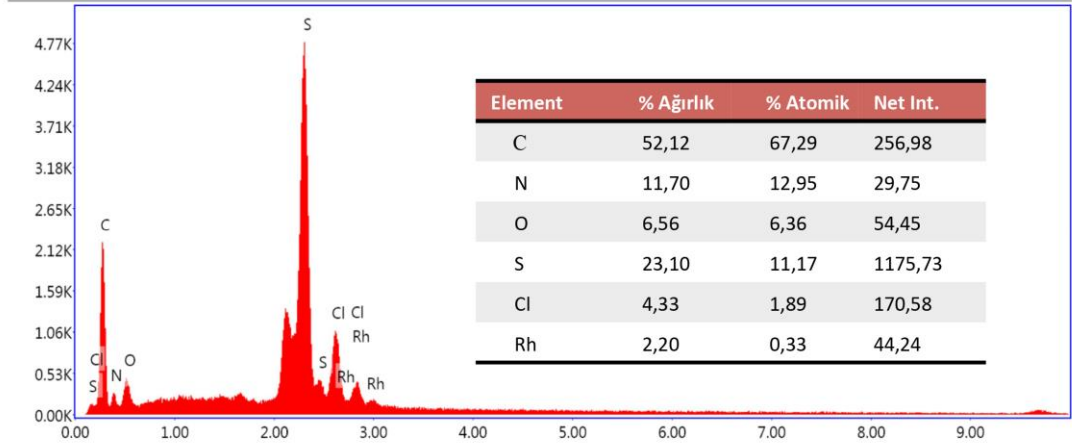
Şekil 7.11. Ag(I) iyonları adsorplanmış p-ATF polimerinin EDS analizi

Şekil 7.12.'de Ag(I) iyonları adsorplanmış polimerin SEM görüntüleri görülmektedir. Bu SEM görüntüleri ile adsorpsiyon işlemi yapılmamış polimer karşılaştırıldığında polimerin yapısında değişiklikler olduğu, topaklanmaların Au(III)'e göre daha az meydana geldiği görülmektedir. Bu da reaksiyon mekanizmasının farklı yürüdüğünden olduğu düşünülmektedir.



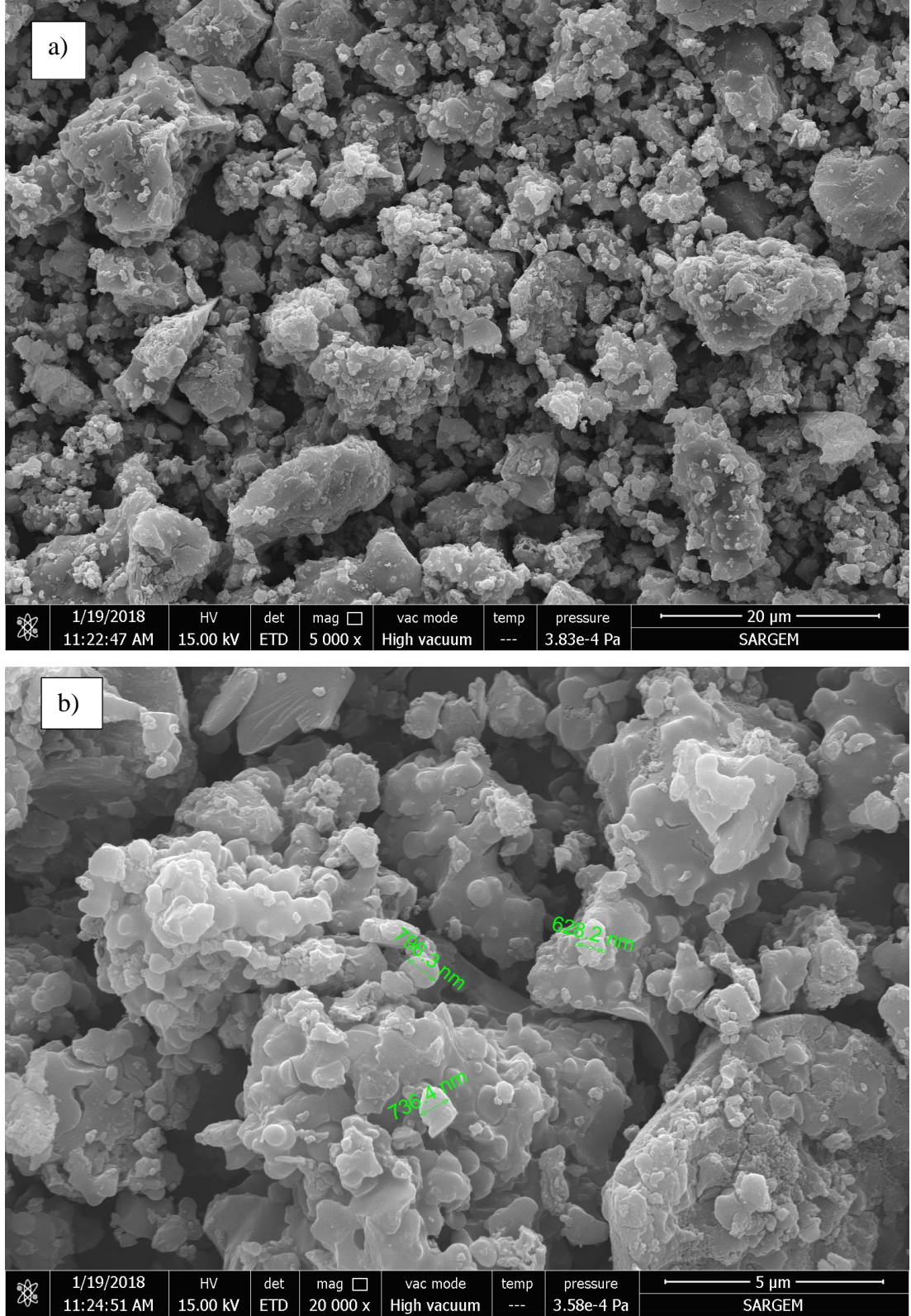
Şekil 7.12. Ag(I) iyonları adsorplamış polimerin a) 20 µm ölçekle b) 5 µm ölçekle çekilmiş SEM görüntüleri

Şekil 7.13.'deki EDS analizi sonucundaki Rh iyonları varlığından da görülmektedir. Ancak Rh iyonlarının adsorpsiyon işlemi hem stabil bir şekilde yürümekte hem de oldukça uzun zaman almaktadır.



Şekil 7.13. Rh(III) iyonları adsorplamış p-ATF polimerinin EDS analizi

Şekil 7.14.'de görülen Rh(III) iyonları tutunmuş polimerin SEM görüntüsünde yine topaklanmaların olduğunu göstermiş ve adsorpsiyonun gerçekleştiğini ifade etmektedir.



Şekil 7.14. Rh(III) iyonları adsorplamış polimerin a) 20 µm ölçekle b) 5 µm ölçekle çekilmiş SEM görüntüleri

7.2. Au(III) Adsorpsiyon Çalışmaları

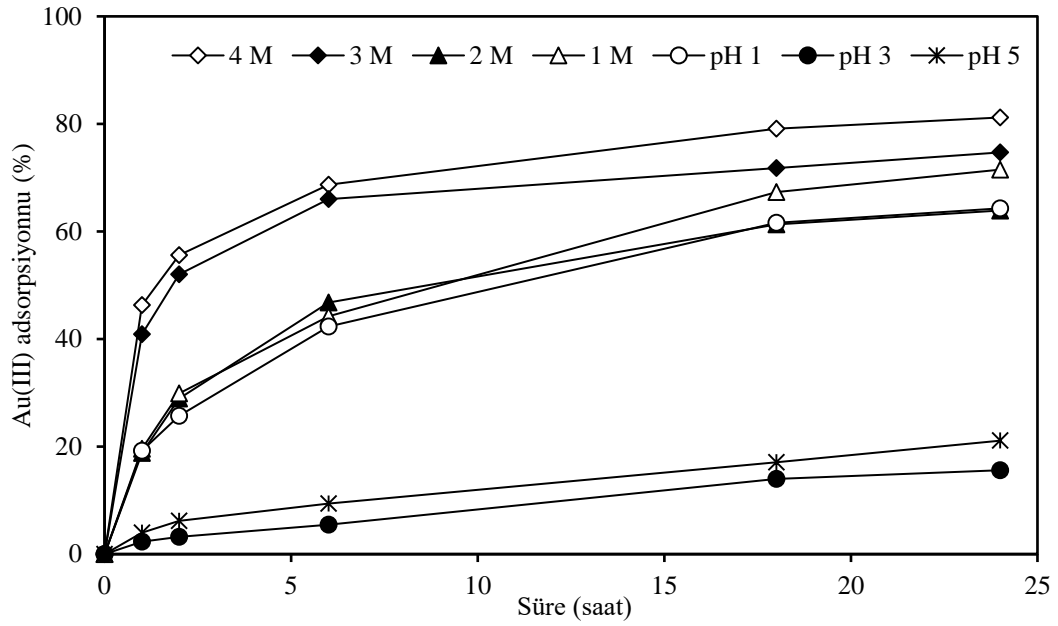
7.2.1. Au(III) adsorpsiyonuna asitliğin etkisi

Kesikli yöntem ile yapılan çalışmalarda, 0,2 g p-ATF polimeri kullanılarak, 100 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 100 mL çözelti ile Au(III) iyonlarının değişik sürelerdeki adsorpsiyonu çalışılmıştır.

Au(III) iyonu adsorpsiyonuna asitliğin etkisi, denge halindeki adsorplanmış altın iyonu yüzdeleri hesaplanarak incelenmiş ve adsorpsiyon yüzdeleri Tablo 7.1.'de, adsorpsiyon yüzdeleri grafik olarak Şekil 7.15.'de gösterilmiştir. 4 M HCl konsantrasyonundan pH=5'e kadar yapılan çalışmalarda en yüksek adsorpsiyon miktarının 24 Saat sonunda 3 ve 4 M HCl ortamında elde edildiği görülmüştür.

Tablo 7.1. Farklı asitlik şartlarındaki çözeltilerdeki Au(III) iyonlarının farklı sürelerdeki adsorpsiyon oranları (Au(III) konsantrasyonu 100 mg/L, adsorban miktarı 0,5 g, sıcaklık 25 °C)

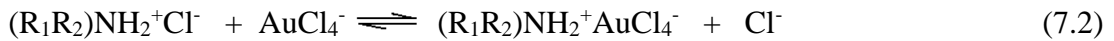
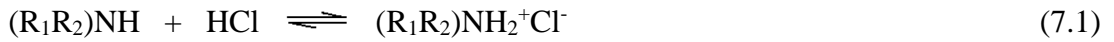
Asitlik	% Adsorpsiyon					
	0 saat	1 saat	2 saat	6 saat	18 saat	24 saat
4 M HCl	0,0	46,3	55,6	68,7	79,1	81,2
3 M HCl	0,0	40,9	52,0	66,0	71,8	74,7
2 M HCl	0,0	18,8	28,9	46,8	61,3	63,9
1 M HCl	0,0	19,6	29,9	44,2	67,3	71,5
pH 1	0,0	19,2	25,7	42,3	61,6	64,3
pH 3	0,0	2,3	4,4	5,5	14,0	15,6
pH 5	0,0	4,0	6,2	9,4	17,1	21,1



Şekil 7.15. Asitliğin Au(III) adsorpsiyonuna etkisi (Au(III) konsantrasyonu: 100 mg/L; polimer: 0,5 g; sıcaklık: 25 °C)

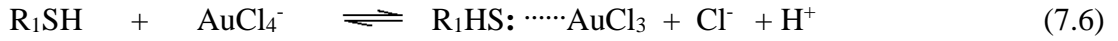
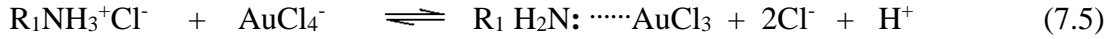
Au(III) iyonları asitliğe bağlı olarak çözeltilerde, hidroksi, hidroksi-kloro ve kloro kompleksleri şeklinde bulunur. Yüksek asitliklerde $AuCl_4^-$ kompleksi şeklinde bulunur. p-ATF polimeri HCl asitli ortamda protonlanmış amin ($R_1-NH_2^+-R_2$ veya $R_1-NH_3^+$) ve tiyol ($R-SH_2^+$) grupları barındırır. Au(III) iyonlarının adsorpsiyon mekanizması $AuCl_4^-$ kompleksi ile protonlanmış aminler arasındaki iyonik etkileşim veya amin/tiyol grupları arasındaki şelatlaşma ile gerçekleşebilir. Gerçekleşebilecek iyonik etkileşim ve şelatlaşma reaksiyonları Eşitlik 7.1-6 ile gösterilmiştir.

İyonik etkileşim mekanizmaları;



Şelatlaşma mekanizmaları;





Şekil 7.15.'de görüldüğü üzere en yüksek adsorpsiyona 3 ve 4 M HCl asitliğinde gerçekleşmiştir. 3 ve 4 M HCl asitlik şartlarında birbirine yakın adsorpsiyon değerleri olması, yüksek asitlik şartlarının ekonomik olmaması ve yüksek asitlik şartlarından kaçınılmasından dolayı daha sonraki çalışmalar için en uygun asitlik olarak 3 M HCl konsantrasyonu seçilmiştir.

7.2.2. Au(III) adsorpsiyon izotermi

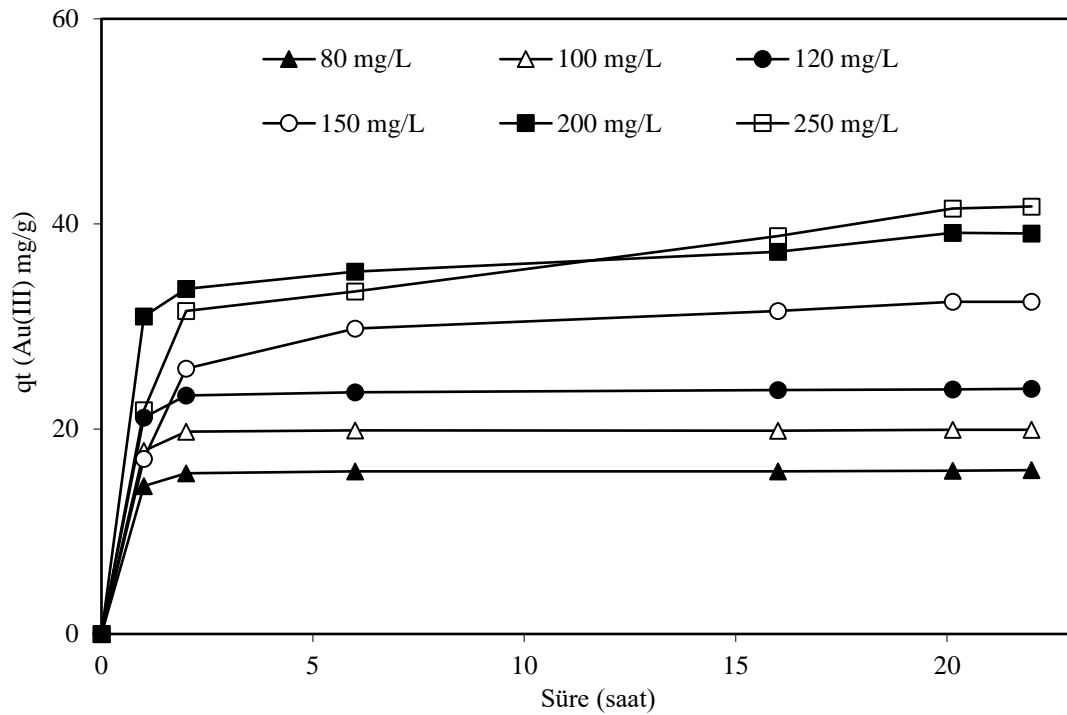
p-ATF polimerinin adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için, 3,0 M HCl asitliğinde 40, 60, 80, 100, 120, 150, 200, 250 mg/L Au(III) içeren çözeltiler hazırlanmış, içerisine 0,5 g p-ATF polimeri eklenerek, 22 saat boyunca adsorpsiyona devam edilmiştir. Belirli sürelerde alınan numuneler ICP-OES ile analiz edilmiş ve birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (q_t), farklı süreler için ayrı ayrı Eşitlik 7.7 ile hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 7.2. ve Şekil 7.16.'da verilmiştir

$$q_t = \frac{(C_0 - C_s)V}{W} \quad (7.7)$$

Burada, q_t , t süresinde denge halinde adsorplanan Au(III) miktarı (mg/g); C_0 , adsorpsiyon öncesi başlangıç Au(III) konsantrasyonu (mg/L); C_s , adsorpsiyon sonrasındaki son konsantrasyon (mg/L); V, çözelti hacmi (L) ve W, polimerik adsorban ağırlığı (g) olarak alınmıştır.

Tablo 7.2. Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki Au(III) iyonlarının farklı sürelerdeki adsorpsiyon kapasiteleri (Adsorban miktarı: 0,5 g; sıcaklık: 25 °C; hacim: 100 mL)

Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	q_t (Au(III) mg/g)						
	0 saat	1 saat	2 saat	6 saat	16 saat	20 saat	22 saat
80	0	14,42	15,68	15,85	15,86	15,92	15,98
100	0	17,87	19,75	19,85	19,82	19,92	19,92
120	0	21,12	23,27	23,59	23,79	23,86	23,92
150	0	17,09	25,9	29,8	31,5	32,4	32,4
200	0	30,97	33,66	35,35	37,28	39,13	39,07
250	0	21,84	31,51	33,4	38,8	41,5	41,7



Şekil 7.16. Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki Au(III) iyonlarının farklı sürelerdeki adsorpsiyon kapasiteleri (Adsorban miktarı: 0,5 g; sıcaklık: 25 °C; hacim: 100 mL)

p-ATF polimerinin Au(III) adsorpsiyon kapasitesinin ve performansının belirlenmesinde Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich (D–R) izotermi kullanılmıştır.

Langmuir izoterminde, katı yüzeyinden uzaklaşıldığında moleküller arası (katı, sıvı veya gaz) etkileşim kuvvetleri zayıfladığı ve adsorplanan tabakanın bir molekül kalınlığında olduğu varsayımı kullanılır (Erim ve ark., 2013).

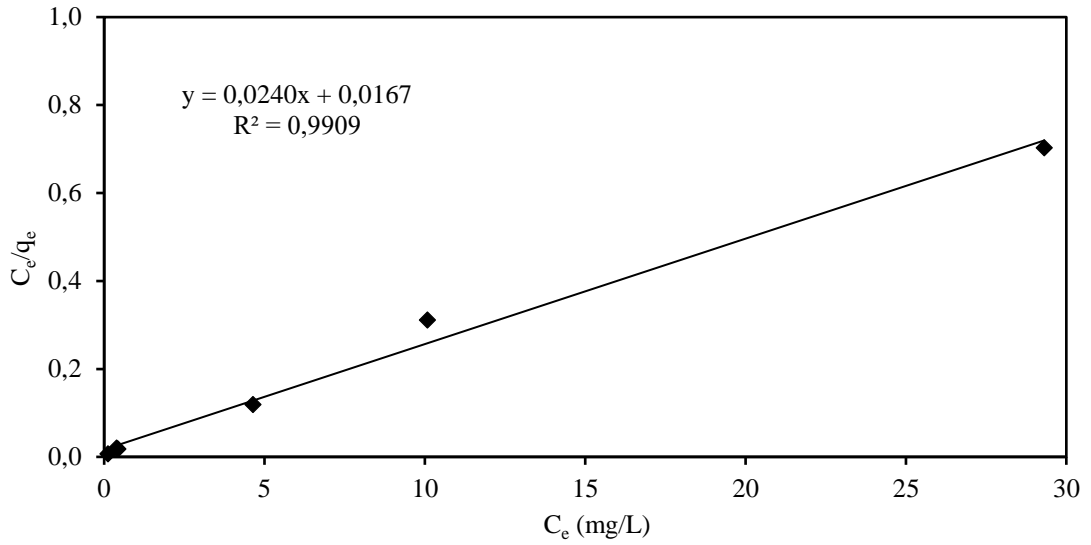
Ayrıca bu izoterme göre; adsorplanmış moleküller arasında etkileşim yoktur ve bu moleküller katı yüzeyi etrafında hareket edemezler. Langmuir izotermi Eşitlik 7.8. ile gösterilmiştir (Erim ve ark., 2013).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (7.8)$$

Burada; C_e : Denge halinde çözelti konsantrasyonu (mg/L), q_e : Gram adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), K_L Adsorpsiyon sabitidir. q_m : Maksimum adsorpsiyon kapasitesidir ve C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiğinin eğiminin tersinden hesaplanabilir. Au(III) adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uygulanması için hesaplanan parametreler Tablo 7.3.'de gösterilmiş ve Langmuir izoterm grafiği ise Şekil 7.17.'de verilmiştir.

Tablo 7.3. Langmuir adsorpsiyon izotermine göre Au(III) iyonlarının adsorpsiyon parametreleri

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e/q_e
80	0,117	15,980	0,007
100	0,390	19,920	0,020
120	0,423	23,920	0,018
150	10,076	32,400	0,311
200	4,636	39,070	0,119
250	29,309	41,700	0,703



Şekil 7.17. Au(III) iyonlarının Langmuir adsorpsiyon izotermi grafiği

Elde edilen doğrunun doğru denklemi $y = 0,024x + 0,0167$ ve regresyon katsayısı $R^2=0,9909$ olarak hesaplanmıştır. Doğrunun eğiminden yola çıkarak $q_m = 41,67$ mg Au(III)/g p-ATF, doğrunun ordinatı kestiği nokta olan $1/K_L \cdot q_m = 0,0167$ ve buradan yola çıkarak K_L değeri 1,437 olarak bulunmuştur.

Tek tabakada oluşan heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge konumunu tam olarak açıklayamaz. Bu nedenle boyutsuz bir dağılma sabiti olan R_L dağılma sabiti hesaplanır ve bu değer 0 ile 1 arasında bir değer alması adsorpsiyonun elverişlilik durumunu belirtir. $R_L=1$ lineer adsorpsiyonu, $R_L>1$ elverişli olmayan adsorpsiyonu, $R_L=0$ olduğunda ise adsorpsiyonun tersinmez olduğunu gösterir. R_L değeri Eşitlik 7.9 uyarınca hesaplanır.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (7.9)$$

Eşitlik 7.8 vasıtasıyla K_L ve Eşitlik 7.9 vasıtasıyla R_L değerleri hesaplandığında Tablo 7.4. elde edilir. Elde edilen R_L değerlerinden de görüldüğü üzere p-ATF polimeri Langmuir izotermine göre adsorpsiyona elverişlidir.

Tablo 7.4. Au(III) adsorpsiyonu için Langmuir izoterminden hesaplanan K_L ve R_L değerleri

C_0 (mg/L)	K_L	R_L
80	1,4370	0,0086
100	1,4370	0,0069
120	1,4370	0,0058
150	1,4370	0,0046
200	1,4370	0,0035
250	1,4370	0,0028

Adsorpsiyon sistemlerinin birçoğu Langmuir denkleminde sapmalar gösterir. Bunun sebebi genelde yüzeylerin homojen olmaması ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşmelerin olmasıdır. İdeal olmayan sistemler Freundlich izotermine uyabilmektedirler. Genelde orta değerlerdeki konsantrasyon aralığında, van der Waals adsorpsiyonundaki verilerin çoğunluğu Freundlich izotermi ile ifade edilebilir. Freundlich adsorpsiyon izoterminde kısıtlı konsantrasyon aralığında adsorplanmış madde miktarı ile konsantrasyon arasındaki ilişki Eşitlik 7.10 ile gösterilir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7.10)$$

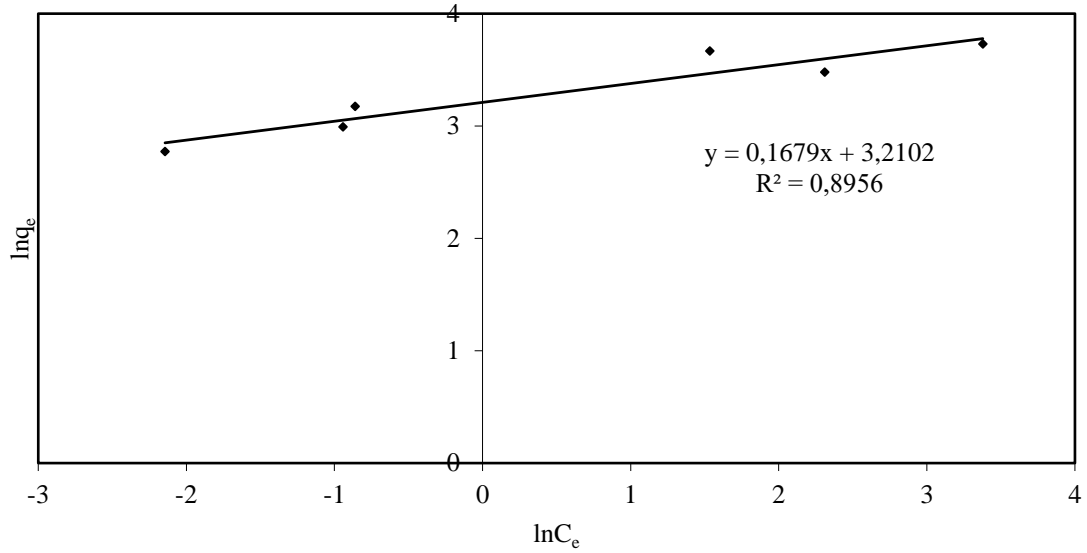
Denklemden verilerden q_e 'ye karşı C_e grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğimi $1/n$, ordinatı kestiği nokta ise $\ln K_F$ 'yi verir. K_F ve n değerleri ne kadar büyük ise adsorbanın adsorpsiyona o kadar eğilimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir (Sari ve ark., 2007; Tofan ve ark., 2017).

p-ATF polimerinin farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki Au(III) çözeltisi ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen denge konsantrasyonları (C_e), adsorplanan Au(III) miktarları (q_e), $\ln q_e$, $\ln C_e$ Tablo 7.5.'de verilmiştir.

Tablo 7.5. Freundlich adsorpsiyon izotermine göre Au(III) iyonu adsorpsiyon verileri

C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	$\ln q_e$	C_e (mg/L)	$\ln C_e$
80	15,980	2,7713	0,117	-2,1439
100	19,920	2,9917	0,390	-0,9415
120	23,920	3,1747	0,423	-0,8593
150	32,400	3,4782	10,076	2,3102
200	39,070	3,6654	4,636	1,5338
250	41,700	3,7305	29,309	3,3779

Tablo 7.5.'de verilen $\ln q_e$ değerlerine karşı, $\ln C_e$ değerleri arasında çizilen grafikte Freundlich izotermi Şekil 7.18.'de gösterilmiştir.



Şekil 7.18. Au(III) iyonlarının Freundlich adsorpsiyon izotermi grafiği

Elde edilen doğrunun denklemi $y = 0,1679x + 3,2102$ olarak grafikten hesaplanmış ve regresyon katsayısı $R^2 = 0,8956$ olarak bulunmuştur. Doğrunun ordinatı kestiği noktadan $K_F = 24,78$ olarak hesaplanmıştır. Doğru denkleminin eğiminden yola çıkarak n değeri hesaplanmış ve 5,9559 bulunmuştur.

Adsorpsiyon türünü belirlemek için Dubinin-Radushkevitch (D-R) izotermi kullanılır (Tofan ve ark., 2017). D-R eşitliğinin doğrusal hali şu şekildedir.

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (7.11)$$

Denklemden görülen q_e , birim adsorban başına adsorplanan metal miktarı (mg/g); q_m , tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mol/g); β , ortalama tutunma enerjisine bağlı aktivite sabiti (mol^2/J^2) ve ε , Polanyi potansiyelidir (Tofan ve ark., 2017).

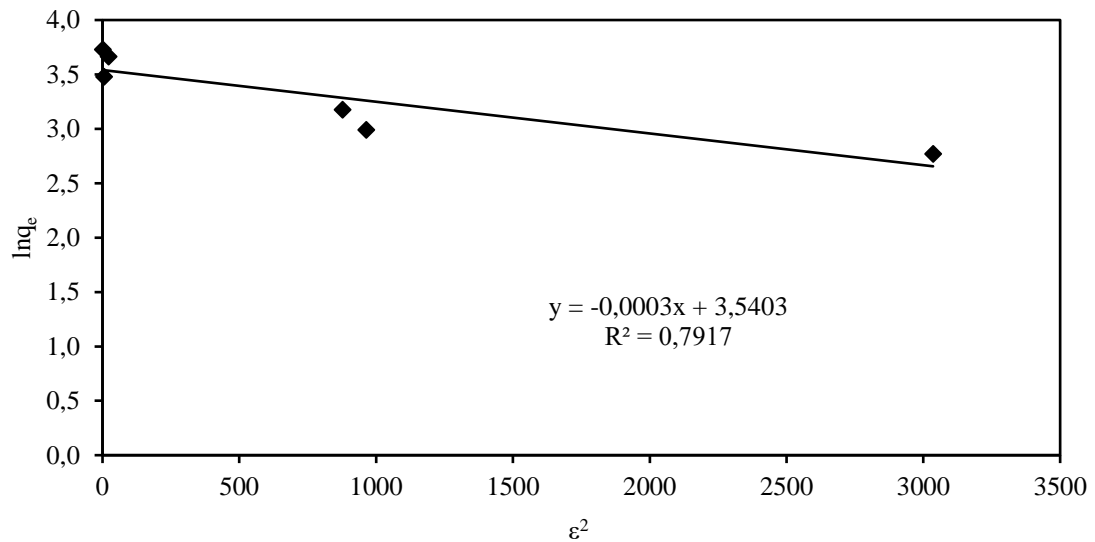
Polanyi potansiyeli Eşitlik 7.12 ile hesaplanır;

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (7.12)$$

Adsorpsiyon verileri D-R izotermine uygulandığında hesaplanan veriler Tablo 7.6.'da ve $\ln q_e$ değerlerine karşı ε^2 grafiği Şekil 7.19.'da gösterilmiştir.

Tablo 7.6. D-R izotermine göre hesaplanan Au(III) adsorpsiyon verileri

q_e (mg/g)	$\ln q_e$	C_e (mg/L)	ε	ε^2
15,98	2,77	0,12	55,10	3035,6
19,92	2,99	0,39	31,05	964,3
23,92	3,17	0,42	29,63	877,7
32,40	3,48	10,08	2,31	5,3
39,07	3,67	4,64	4,77	22,8
41,70	3,73	29,31	0,82	0,7



Şekil 7.19. Au(III) iyonlarının D-R adsorpsiyon izotermi grafiği

Grafikten elde edilen doğru denklemi $y=-0,0003x + 3,5403$ olarak bulunmuş ve regresyon katsayısı (R^2) 0,7917 olarak hesaplanmıştır. Denklemden hesaplanan β sabiti $0,0003 \text{ mol}^2/\text{kJ}^2$ ve tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi q_m , $34,47 \text{ mg/g}$ olarak bulunmuştur.

D-R izotermine göre ortalama adsorpsiyon enerjisi E (kJ/mol) Eşitlik 7.13 ile hesaplanır;

$$E = (2\beta)^{-1/2} \quad (7.13)$$

Eşitlik 7.13 ile hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi (E) $40,82 \text{ kJ/mol}$ olarak bulunmuştur. Ortalama adsorpsiyon enerjisi değeri 8 kJ/mol 'den küçük ise fiziksel, büyük ise adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon (iyon değişimi) ile gerçekleştiği söylenir (Tofan ve ark., 2017). Ayrıca enerjinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik olarak gerçekleştiğini de göstermektedir.

Tablo 7.7.'deki regresyon analizine göre Au(III) adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olduğu bulunmuştur ve tek tabaka adsorpsiyonu meydana geldiği söylenebilir.

Tablo 7.7. Au(III) adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve D-R sabitleri ile regresyon katsayıları

Langmuir	R^2	q_m (mg/g)	K_L	
adsorpsiyon izotermi	0,9909	41,67	1,437	
Freundlich	R^2	k_F (mg/g)	n	
adsorpsiyon izotermi	0,8956	24,78	5,9559	
D-R adsorpsiyon	R^2	q_m (mg/g)	β (mol^2/kJ^2)	E (kJ/mol)
izotermi	0,7917	34,47	-0,0003	40,82

7.2.3. Au(III) adsorpsiyonunun 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).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (7.14)$$

Eşitlik 7.14'de görülen q_e ve q_t sırasıyla, denge halindeki ve herhangi bir t (dk) 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).

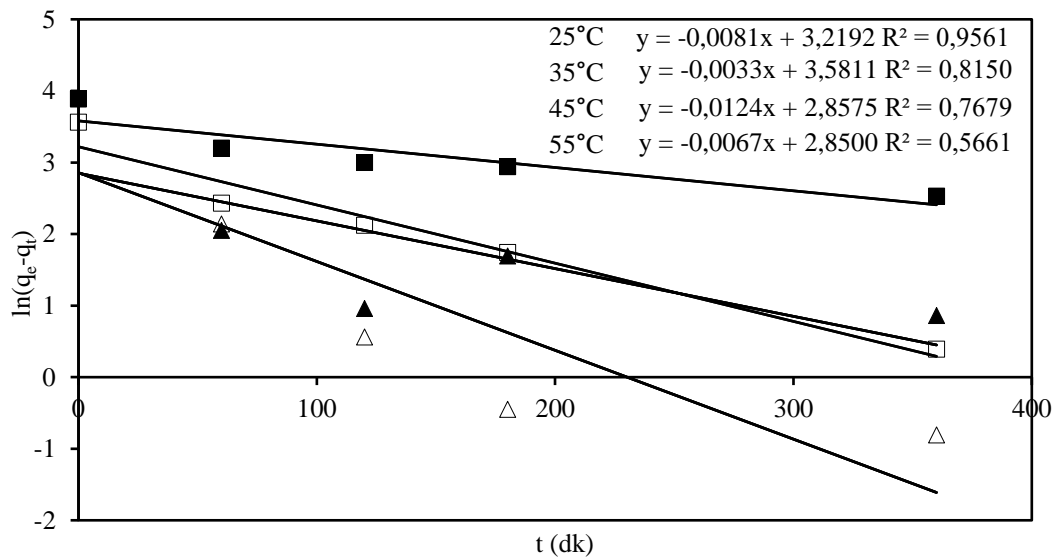
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7.15)$$

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 7.8.'de gösterilmiştir.

Tablo 7.8. Au(III) adsorpsiyonu için yalancı birinci mertbe kinetik hesaplama verileri

Sıcaklık (°C)	ln(qe-qt)				
	0 dk	60 dk	120 dk	180 dk	360 dk
25	3,5626	2,4257	2,1150	1,7387	0,3887
35	3,8918	3,2015	3,0037	2,9444	2,5317
45	3,9070	2,1448	0,5596	-0,4463	-0,8097
55	3,8906	2,0503	0,9594	1,6864	0,8629

Yalancı birinci mertbe kinetik ifadesine göre hesaplanan veriler grafiğe aktarıldığında Şekil 7.20. ile elde edilen doğru denklemlerinin regresyon katsayıları karşılaştırıldığında, belirtilen sıcaklıklardaki reaksiyonun bu denkleme uygun yürümediği anlaşılmıştır.



Şekil 7.20. Au(III) adsorpsiyonu için yalancı birinci mertbe kinetik modeli grafiği

Ho, turba üzerinde divalent metal iyonlarının adsorpsiyonunu incelemiş ve turba üzerindeki aktif merkezler ile metal iyonlarının etkileşiminin ikinci dereceden olduğunu ve hız sınırlandırıcı başmağın divalent metal iyonları ile adsorban arasındaki elektron değişimi veya paylaşımını kapsayan adsorpsiyon olayı olduğunu önermiştir (Ho ve McKay, 1998). Buna ek olarak adsorpsiyon Langmuir izotermine uygun gerçekleşir (Erim ve ark., 2013). Lagergren eşitliği ile benzer olarak Ho'nun ikinci derece kinetik denklemi de adsorpsiyon kapasitesini temel aldığından bu eşitlik

de pseudo-second-order (yalancı ikinci merteye kinetiği) olarak adlandırılır (Akkaya ve ark., 2013; Ozdes ve ark., 2014).

Yalancı ikinci merteye eşitliği temel olarak Eşitlik 7.16'da g3sterilmiřtir,

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7.16)$$

Eşitlik 7.16, $t=0$ iken $q_t=0$ ve $t=t$ iken $q_t=q_t$ sınırd değerleri için integre edildiğinde, Eşitlik 7.17 elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7.17)$$

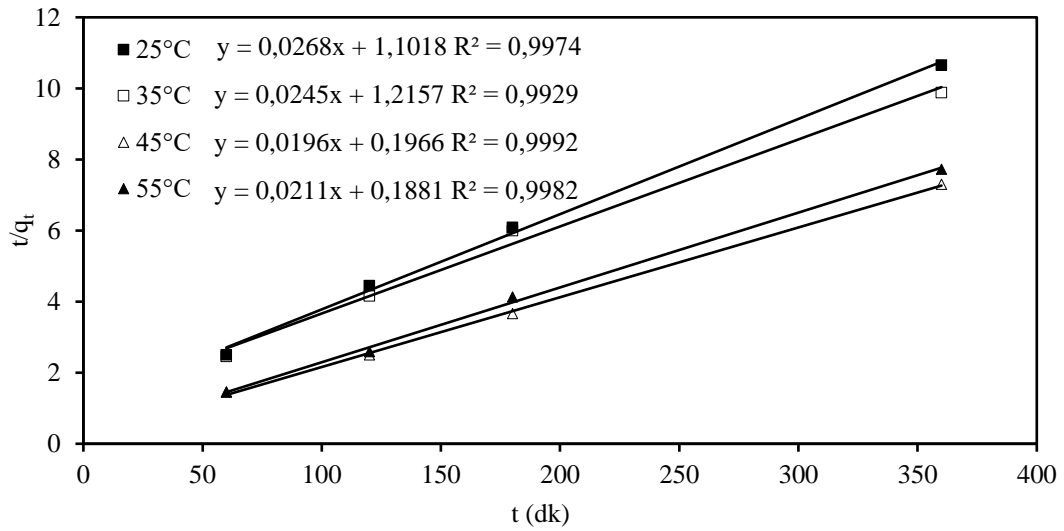
Eşitlikte k_2 , ikinci derece hız sabiti (g/mg.dk), q_t , herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve q_e , denge halindeki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ifade etmektedir.

Yalancı ikinci merteye eşitliğine g3re her bir sıcaklıktaki $t/q_t - t$ grafiği çizildiğinde elde edilen doğru denklemlerinden yalancı ikinci merteye hız sabiti hesaplanabilir. Yalancı ikinci merteye hız denklemini için hesaplanan t/q_t verileri Tablo 7.9.'da elde edilen grafik ise Şekil 7.21.'de g3sterilmiştir.

Tablo 7.9. Au(III) adsorpsiyonu için yalancı ikinci merteye kinetik hesaplama verileri

Sıcaklık (°C)	t/q _t			
	60 dk	120 dk	180 dk	360 dk
25	2,5057	4,4502	6,0883	10,6572
35	2,4560	4,1609	6,0000	9,8833
45	1,4560	2,5000	3,6652	7,3015
55	1,4574	2,5901	4,1341	7,7303

Şekil 7.21.'deki doğruların regresyon katsayıları hesaplanmış ve doğru denklemleri kullanılarak yalancı ikinci merteye hız sabitleri (k_2) ve adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) hesaplanmıştır.



Şekil 7.21. Au(III) adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertebe kinetik modeli grafiği

p-ATF polimeri ile Au(III) iyonları arasındaki adsorpsiyon reaksiyonunun hangi kinetik modeline uygun olduğunun belirlenmesi amacı ile Tablo 7.10.'da bulunan karşılaştırmalı veriler kullanıldığında, adsorpsiyonun yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uyduğu belirlenmiştir. Langmuir adsorpsiyon izoterminden elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ile karşılaştırıldığında birbirine yakın değerler aldığı görülmüştür.

Tablo 7.10. p-ATF yüzeyine Au(III) adsorpsiyonu ile ilgili yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği parametreleri

T (°C)	Birinci mertebe			İkinci mertebe		
	q_e	k_1	R^2	k_2	q_e	R^2
25	25,01	0,0081	0,9859	0,001258	49,26	0,9999
35	35,91	0,0033	0,9561	0,000494	40,82	0,9929
45	17,41	0,0124	0,7679	0,0001954	51,02	0,9992
55	17,29	0,0067	0,5661	0,002367	47,39	0,9982

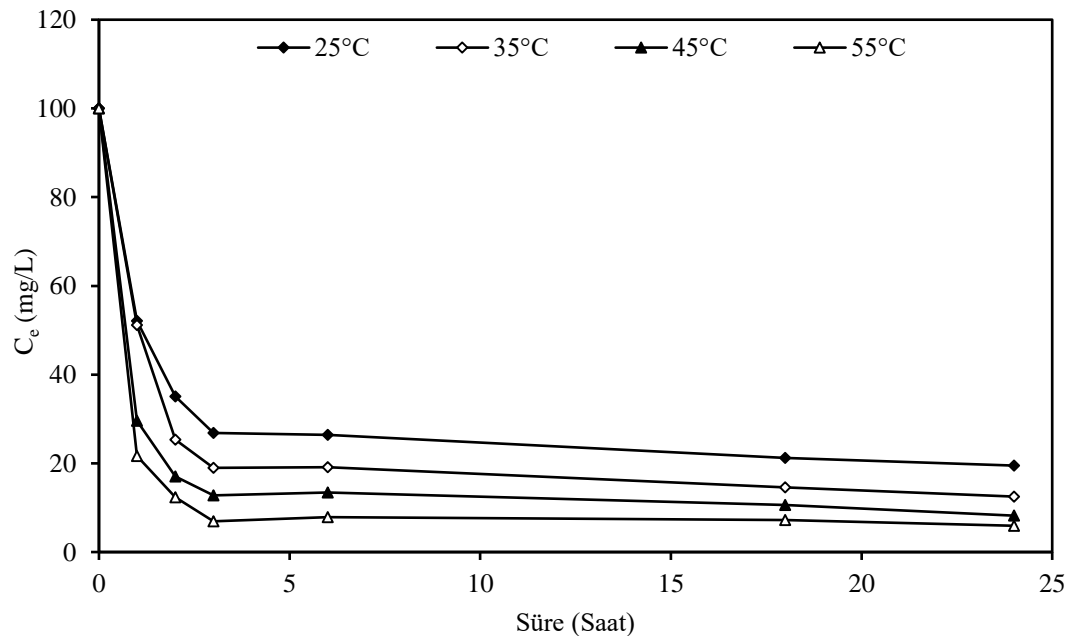
7.2.4. Au(III) adsorpsiyonunun termodinamiği

Sıcaklığın Au(III) adsorpsiyonuna etkisini incelemek için yapılan çalışmalarda 100 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki çözeltiler su banyosu ile 35, 45, 55 ve 65 °C sıcaklıkta, 0,2 g polimer eklenerek çalışılmış ve 0, 1, 2, 3, 6, 18 ve 24. saatlerde alınan numunelerdeki denge konsantrasyonları ölçülerek Tablo 7.11.'deki veriler elde edilmiştir.

Tablo 7.11. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen Au(III) adsorpsiyonlarının farklı sürelerdeki denge konsantrasyonları (Hacim 100 mL, konsantrasyon 100 mg/L, adsorban miktarı 0,2 g)

Sıcaklık (°C)	Denge konsantrasyonu (mg/L)						
	0 saat	1 saat	2 saat	3 saat	6 saat	18 saat	24 saat
25	100,00	52,11	35,07	26,87	26,44	21,20	19,49
35	100,00	51,14	25,32	19,00	19,15	14,56	12,50
45	100,00	29,58	17,00	12,78	13,39	10,59	8,20
55	100,00	21,66	12,34	6,92	7,86	7,19	5,92

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon reaksiyonunun farklı sürelerdeki denge konsantrasyonları Şekil 7.22.'de gösterilmiştir.



Şekil 7.22. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen Au(III) adsorpsiyonlarının farklı sürelerdeki denge konsantrasyonları (Hacim 100 mL, Konsantrasyon 100 mg/L, Adsorban miktarı 0,2 g)

Termodinamik veriler, sıcaklıkla değişen K (q_e/C_e) denge sabiti kullanılarak belirlenebilir. Serbest enerjideki değişim (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değişimi Eşitlik 7.18 ile gösterilen denklem ile hesaplanabilir.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (7.18)$$

Denklemden görülen R , evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol K), T , mutlak sıcaklığı (K) ifade etmektedir.

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (7.19)$$

Eşitlik 7.19 uyarınca $\ln K$ 'ya karşı $1/T$ grafiği çizildiğinde, eğrinin eğimi ve eksenini kestiği noktalardan ΔH° ve ΔS° değerleri hesaplanabilir (Akkaya ve ark., 2013; Sari ve ark., 2007). Eşitlik 7.18 uyarınca hesaplanan değerler Tablo 7.12.'de gösterilmiştir.

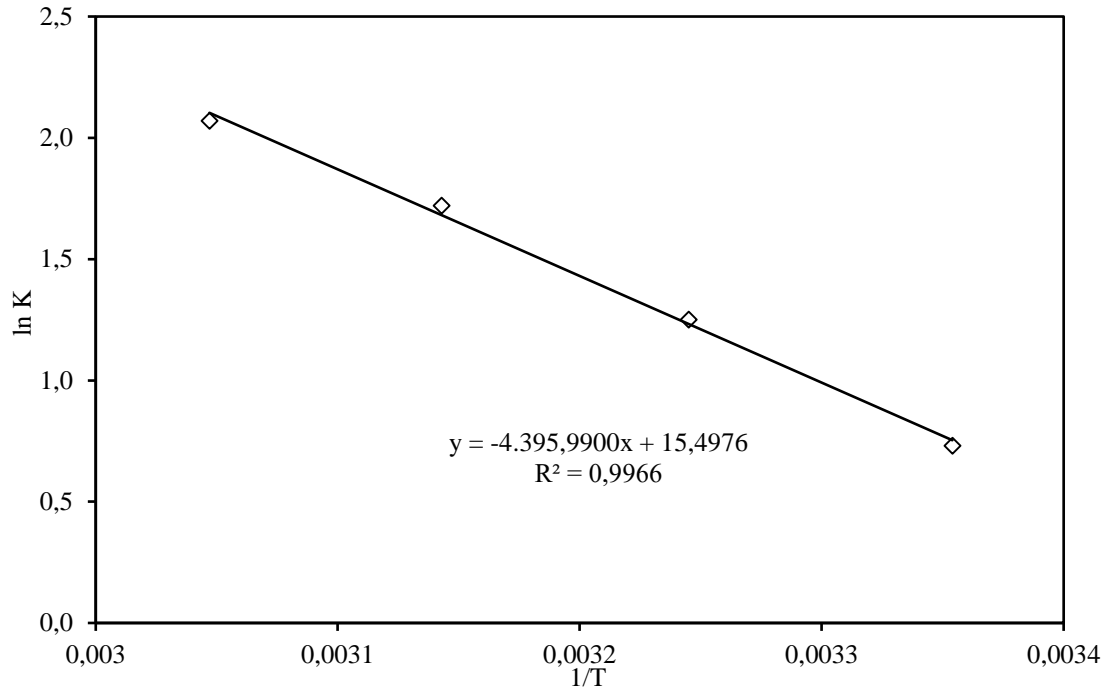
Tablo 7.12. Au(III) adsorpsiyonunun termodinamik hesaplama verileri ve Gibbs serbest enerjisi (Hacim 100 mL, konsantrasyon 120 mg/L, adsorban miktarı 0,2 g)

t (°C)	T (K)	1/T	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	K (q_e/C_e)	$\ln K$	ΔG° (J/mol)
25	298,14	0,0033540	40,26	19,49	2,07	0,73	-1809,5
35	308,14	0,0032450	43,75	12,50	3,50	1,25	-3202,6
45	318,14	0,0031430	45,90	8,20	5,60	1,72	-4549,8
55	328,14	0,0030470	47,04	5,92	7,95	2,07	-5648,2

Au(III) adsorpsiyonunun Gibbs serbest enerjisi değerleri, 25, 35, 45 ve 55 °C sıcaklıkları için sırasıyla, -1809,5 J/mol, -3202,6 J/mol, -4549,8 J/mol ve -5648,2 J/mol olarak hesaplanmıştır. Serbest enerjilerin negatif çıkması adsorpsiyonun 25 ile 55 °C arasında kendiliğinden gerçekleştiği anlamına gelmektedir ve serbest enerjinin sıcaklık yükseldikçe azalması, yüksek sıcaklıklarda istemliliğin arttığını göstermektedir (Akkaya ve ark., 2013; Sari ve ark., 2007).

Şekil 7.23.'den elde edilen grafikteki doğru denklemi ile hesaplanan entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değerleri sırası ile 36,55 kJ/mol ve 128,85 J/mol.K'dir. Pozitif entalpi değeri adsorpsiyon reaksiyonunun endotermik olduğunu göstermektedir. Entropinin

pozitif olması sistemin düzensizliğinin artması ve adsorpsiyon reaksiyonunun istemli olduğunu ve kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiğini göstermektedir (Akkaya ve ark., 2013; Sari ve ark., 2007).



Şekil 7.23. Au(III) adsorpsiyonu için lnK – 1/T grafiği

Reaksiyonun aktivasyon enerjisini Arrhenius denklemi ile hesaplanabilir.

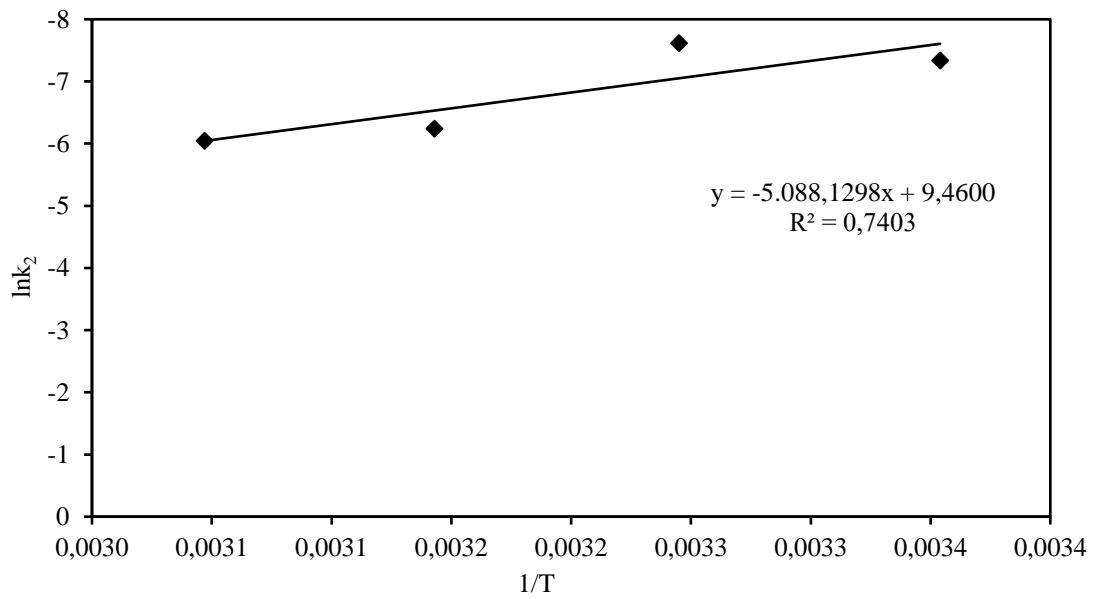
$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (7.20)$$

Eşitlik 7.20'deki k_2 , yalancı ikinci mertebe hız sabiti, A, birimi hız sabiti birimi ile aynı olan frekans faktörü, E_a , tepkimenin aktivasyon enerjisi, R, evrensel gaz sabiti, T mutlak sıcaklıktır. Aktivasyon enerjisi hesaplamaları için kullanılan veriler Tablo 7.13.'de gösterilmiştir.

Tablo 7.13. Au(III) adsorpsiyonunun Arrhenius denklemi üzerinden aktivasyon enerjisi hesaplaması için kullanılan değerler

Sıcaklık (°C)	$\ln k_2$	1/T
25	-7,335	0,003354
35	-7,613	0,003245
45	-6,238	0,003143
55	-6,046	0,003047

$\ln k_2$ 'ye karşı çizilen 1/T grafiğinin eğiminden adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi hesaplamak için Arrhenius eşitliğinin grafiği Şekil 7.24.'da verilmiştir.



Şekil 7.24. Au(III) adsorpsiyonu için Arrhenius eşitliği $\ln k_2 - 1/T$ grafiği

Eşitlik 7.20 kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi (E_a) 43,58 kJ/mol olarak bulunmuştur. P-ATF polimeri ile Au(III) adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik veriler Tablo 7.14.'de verilmiştir.

Tablo 7.14. p-ATF üzerindeki Au(III) adsorpsiyonunun termodinamik verileri

Sıcaklık (°C)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol)	E_a (kJ/mol)
25	-1809,5			
35	-3202,6	36,55	128,85	43,58
45	-4549,8			
55	-5648,2			

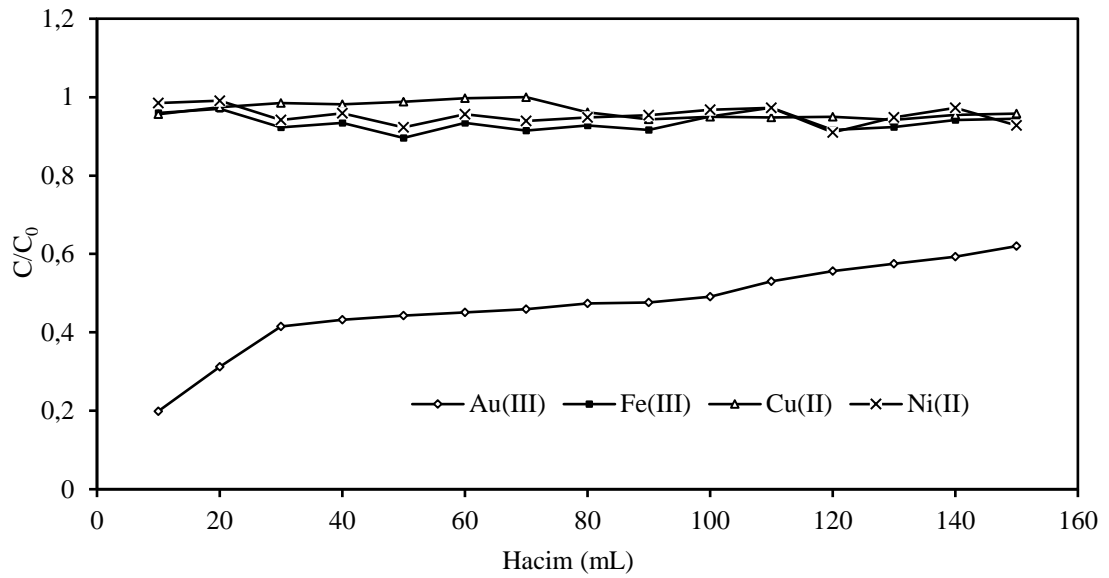
D-R izoterminden hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi ve Arrhenius eşitliğinden hesaplanan aktivasyon enerjisinin sırasıyla 40,82 ve 43,58 kJ/mol bulunmuştur. Au(III) adsorpsiyonunun kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

7.2.5. Kolon çalışması ile Au(III) iyonlarına seçiciliğin incelenmesi

Başlangıç konsantrasyonları 50 mg/L olan Au(III), Cu(II), Zn(II), Fe(III), Ni(II), iyonlarının karışımını içeren çözeltinin 190 mL'si, içerisinde 1 g (%20 PVC - %80 polimer) p-ATF bulunan kolondan 1mL/dk hızla geçirilerek adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Kolondan geçen 10'ar mL'lik hacimlerde metal iyonları analiz edilmiştir. Son konsantrasyon (C) ve başlangıç konsantrasyonu (C_0) olmak üzere C/C_0 hesaplanmıştır. Elde edilen kolon adsorpsiyon sonuçları Tablo 7.15.'de ve Şekil 7.25.'de gösterilmiştir.

Tablo 7.15. Au(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II) ve Ni(II) iyonlarının kolon adsorpsiyonu (Hacim: 150 mL, metal iyonu konsantrasyonları: 10 mg/L)

Kolondan geçen hacim (mL)	Au(III)	Fe(III)	Cu(II)	Ni(II)
	Adsorpsiyon (C/C_0)	Adsorpsiyon (C/C_0)	Adsorpsiyon (C/C_0)	Adsorpsiyon (C/C_0)
10	0,199	0,960	0,956	0,985
20	0,312	0,970	0,974	0,991
30	0,415	0,923	0,985	0,942
40	0,432	0,934	0,982	0,959
50	0,443	0,896	0,988	0,923
60	0,451	0,934	0,997	0,956
70	0,459	0,915	1,000	0,939
80	0,474	0,928	0,961	0,948
90	0,476	0,916	0,943	0,954
100	0,491	0,951	0,950	0,968
110	0,530	0,973	0,948	0,973
120	0,556	0,916	0,950	0,910
130	0,575	0,924	0,942	0,948
140	0,593	0,942	0,955	0,973
150	0,620	0,945	0,958	0,928



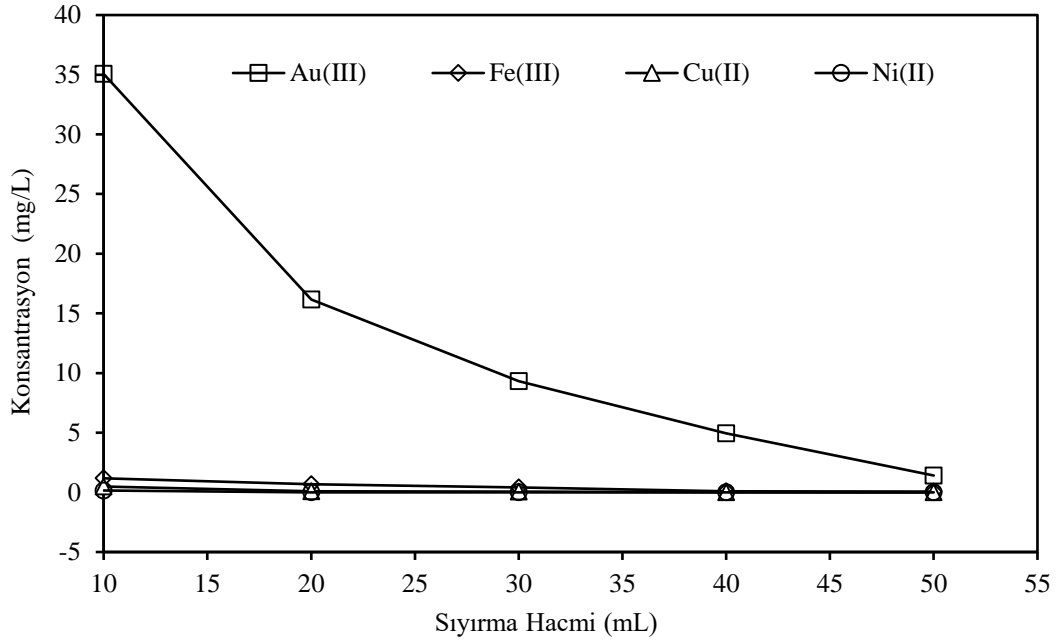
Şekil 7.25. Au(III) iyonlarının Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile birlikte bulunduğu ortamdaki seçimi olarak ayrılması

Kolonda tutulan metal iyonlarının geri kazanımı için, 0,5 M tiyüre + 0,5 M HCl karışımından 50 mL kadar geçirilerek yıkanmış ve her 10 mL yıkama çözeltisinde ayrı ayrı metal iyonları miktar tayini yapılmış ve sonuçlar Tablo 7.16.'da gösterilmiştir.

Tablo 7.16. Au(III) iyonlarının kolondan geri kazanılması

		Sıyırma Hacmi (mL)				
		10	20	30	40	50
Metal iyonu konsantrasyonu (mg/L)	Au(III)	35,061	16,158	9,314	4,942	1,412
	Fe(III)	1,178	0,689	0,422	0,087	0,067
	Cu(II)	0,489	0,083	0,053	0,017	0,000
	Ni(II)	0,156	0,000	0,000	0,000	0,000

Altın iyonlarının geri kazanım grafiği Şekil 7.26.'de gösterilmiştir. Grafikten görüldüğü üzere Au(III), Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının bir arada bulunduğu çözeltiden Au(III) iyonları, başlangıç konsantrasyonuna göre yaklaşık 3,5 kat zenginleştirilerek, diğer iyonlar ise daha da seyrelerek ayrılmıştır.



Şekil 7.26. Au(III) iyonlarının Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonları arasından geri kazanımı

Sonuç olarak poli-(2-aminotiyofenol) polimerinin Au(III) iyonlarının seçimli adsorpsiyonunda kullanılabileceği bulunmuştur. Her bir iyonun Au(III) iyonları yanındaki ayırma faktörü aşağıdaki eşitlik ile bulunabilir.

$$K_{A/B} = \frac{(C_{A1} - C_{A2})C_{B2}}{(C_{B1} - C_{B2})C_{A2}} \quad (7.21)$$

Denklemden $K_{A/B}$ A metal iyonunun B metal iyonu yanındaki ayırma faktörü, C_{A1} A metal iyonunun besleme konsantrasyonu (mol/L), C_{A2} A metal iyonunun sıyırma konsantrasyonu (mol/L), C_{B1} B metal iyonunun besleme konsantrasyonu (mol/L), C_{B2} B metal iyonunun sıyırma konsantrasyonu (mol/L) göstermektedir (Yirikoglu ve Gülfen, 2008)

Tablo 7.17. Au(III) iyonları için Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonları yanındaki ayırma faktörleri

Hacim (mL)	K (Au(III)/Fe(III))	K (Au(III)/Cu(II))	K (Au(III)/Ni(II))
0-10	97,11	86,99	265,01
10-20	71,43	82,84	242,43
20-30	16,86	95,47	23,09
30-40	18,45	73,06	30,47
40-50	10,80	100,79	15,02
50-60	17,23	436,42	26,48

Hesaplanan ayırma faktörleri Tablo 7.17.'de görülmektedir. Ayırma faktörleri karşılaştırıldığında p-ATF polimerinin Au(III) iyonlarını en fazla Ni(II) iyonları yanında ayırabildiği görülmektedir.

7.3. Ag(I) Adsorpsiyon Çalışmaları

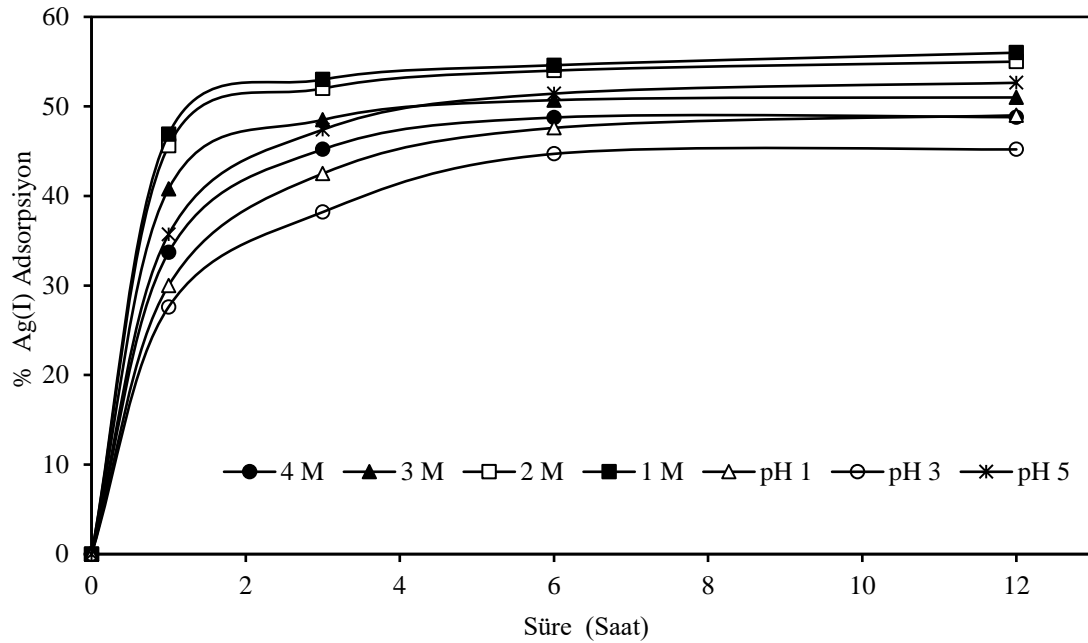
7.3.1. Ag(I) adsorpsiyonuna asitliğin etkisi

Kesikli yöntem ile yapılan asitlik çalışmalarında, 0,2 g p-ATF polimeri kullanılarak, 100 mL ve 100 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki çözeltilerden farklı sürelerde alına örneklerde Ag(I) iyonu konsantrasyonları ölçülmüş ve adsorpsiyon yüzdeleri Tablo 7.18.'de verilmiştir.

Tablo 7.18. Asitliğin Ag(I) iyonları adsorpsiyonuna etkisi (Hacim 100 mL, Ag(I) konsantrasyonu 100 mg/L, adsorban miktarı 0,2 g, sıcaklık 25 °C)

Asitlik	% Adsorpsiyon					
	0	1	3	6	12	24
4 M HNO ₃	0,00	35,70	45,20	48,76	48,80	48,50
3 M HNO ₃	0,00	40,80	48,50	50,70	51,00	52,28
2 M HNO ₃	0,00	45,60	52,00	54,00	55,00	56,70
1 M HNO ₃	0,00	46,90	53,00	54,60	56,00	57,96
pH 1	0,00	30,00	42,50	47,60	49,00	50,20
pH 3	0,00	27,60	38,20	44,70	45,20	45,70
pH 5	0,00	33,40	47,90	51,43	53,64	54,90

4 M HNO₃ ortamından pH=5'e kadar yapılan çalışmalar sonucunda Şekil 7.27.'de görüldüğü üzere, maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği ortam 1 M HNO₃ olarak belirlenmiş ve daha sonraki çalışmalar 1 M HNO₃ asitliğindeki çözeltiler ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.27. Asitliğin Ag(I) iyonları adsorpsiyonuna etkisi (Hacim 100 mL, Ag(I) konsantrasyonu 100 mg/L, adsorban miktarı 0,2 g, sıcaklık 25 °C)

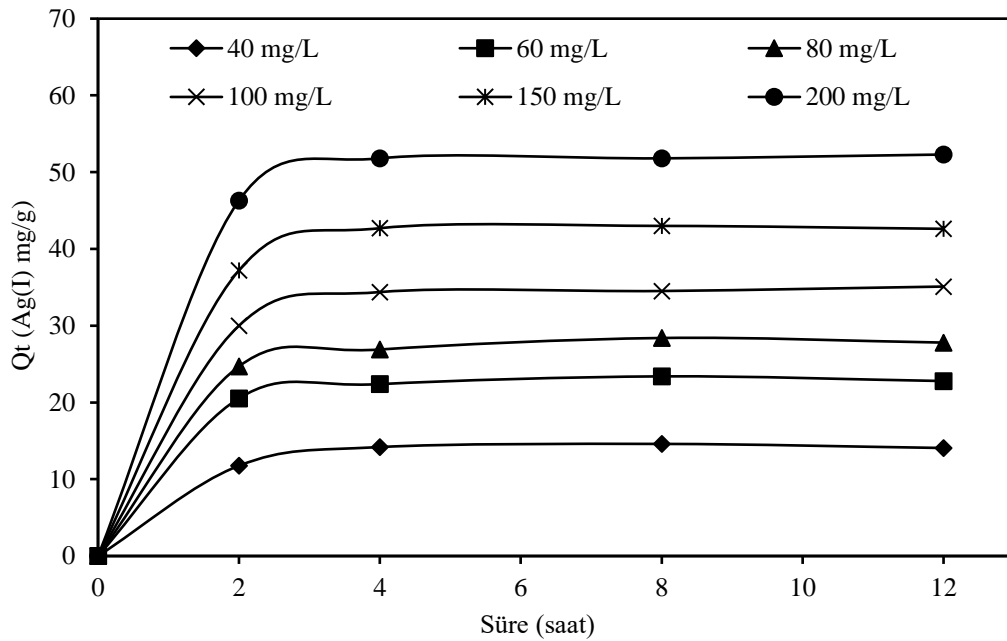
Elde edilen sonuçlara göre asitliğin adsorpsiyon değerlerinde çok büyük bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. Ag(I) adsorpsiyonu pH 5'de ve 3 ila 4 M HNO₃ konsantrasyonlarında da çalışılabilir olduğu bulunmuştur.

7.3.2. Ag(I) adsorpsiyon izotermi

0,2 g p-ATF 40, 60, 80, 100, 150, 200 mg/L Ag çözeltisi içinden başlangıçta, 2, 4, 8, ve 12 saatlerde 200 µL, alınıp 10 mL'ye tamamlanmıştır. Tayin edilen Ag(I) iyonu konsantrasyonlarından Eşitlik 6.1 uyarınca hesaplanan anlık adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 7.19.'da değerlerin grafiksel olarak gösterimi Şekil 7.28.'de gösterilmiştir.

Tablo 7.19. Başlangıç konsantrasyonunun Ag(I) iyonu adsorpsiyonuna etkisi (Hacim 100 mL, adsorban 0,2 g, sıcaklık 25 °C)

Konsantrasyon (mg/L)	q_t (Ag(I) mg/g)				
	0 saat	2 saat	4 saat	8 saat	12 saat
40	0	11,76	14,19	16,93	14,07
60	0	20,54	22,39	24,81	22,79
80	0	28,39	30,2	30,95	29,05
100	0	28,19	34,38	34,52	36,53
150	0	39,60	44,20	43,00	42,62
200	0	46,30	53,00	51,80	52,30



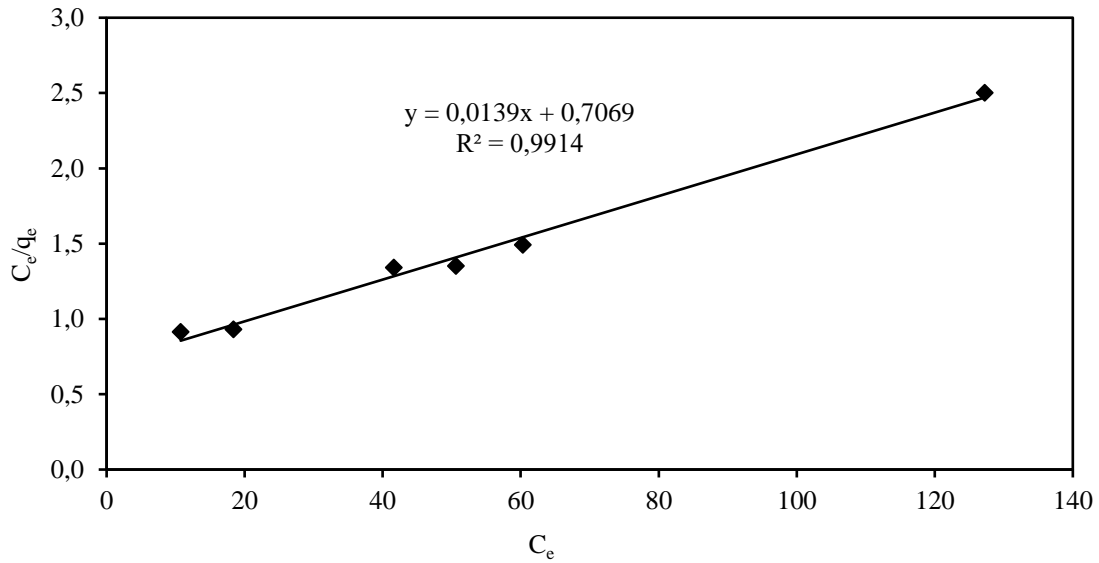
Şekil.7.28. Başlangıç konsantrasyonunu Ag(I) adsorpsiyonuna etkisi (Hacim 100 mL, adsorban 0,2 g, sıcaklık 25 °C)

p-ATF polimerinin Ag(I) adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyonun hangi mekanizma üzerinden ilerlediğinin belirlenmesi amacıyla, elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm eşitliklerine uygulanmıştır. Elde edilen verileri Langmuir izoterm eşitliğine (Eşitlik 7.8) uygulamak için hesaplanan veriler Tablo 7.20.'de gösterilmiştir.

Tablo 7.20. Ag(I) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi verileri

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e/q_e
40	10,73	14,07	0,91
60	18,37	22,79	0,93
80	41,60	27,80	1,34
100	50,60	35,10	1,35
150	60,31	42,62	1,49
200	127,25	52,30	2,50

Ag(I) iyonları adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafiği Şekil 7.29.'da görülmektedir. Grafikten elde edilen doğru denklemi $y=0,0139x+0,7069$ ve regresyon katsayısı (R^2) 0,9914 olarak hesaplanmıştır. Doğrunun eğiminin tersinden hesaplanan $q_m=71,94$ mg Ag(I)/g p-ATF, doğrunun y eksenini kestiği nokta olan $1/K_L \cdot q_m=0,7069$ bulunmuş ve hesaplanan q_m değeri yerine konulduğunda K_L değeri 0,0197 bulunmuştur.



Şekil 7.29. Ag(I) adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi grafiği

Her bir başlangıç konsantrasyonundaki R_L değerleri Eşitlik 7.9. uyarınca hesaplandığında Tablo 7.21.'deki veriler elde edilmiştir. Elde edilen R_L değerlerinden görüldüğü üzere, p-ATF polimeri üzerinde Ag(I) iyonlarının adsorpsiyonu, Langmuir adsorpsiyon izotermine göre elverişlidir.

Tablo 7.21. Langmuir izoterminden hesaplanan Ag(I) adsorpsiyonunun K_L ve R_L değerleri

C_0 (mg/L)	K_L	R_L
40	0,0197	0,5593
60	0,0197	0,4583
80	0,0197	0,3882
100	0,0197	0,3367
150	0,0197	0,2528
200	0,0197	0,2024

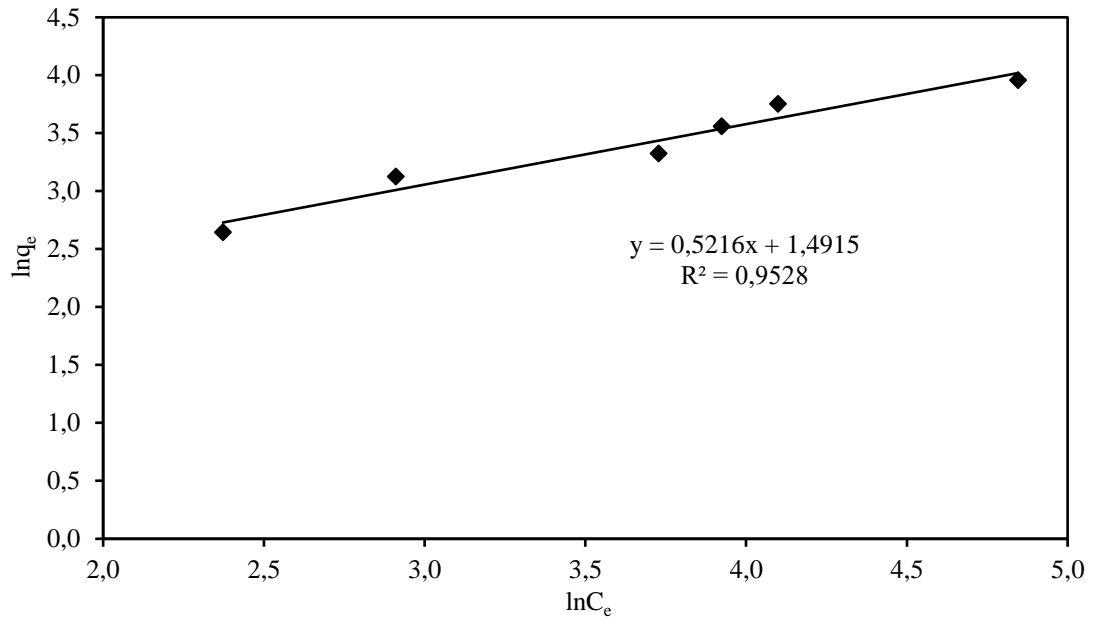
Ag(I) adsorpsiyon verilerini Freundlich izotermine (Eşitlik 7.10) uygulamak üzere hesaplanan veriler Tablo 7.22.'de gösterilmiştir.

Tablo 7.22. Freundlich adsorpsiyon izotermine göre p-ATF üzerine Ag(I) adsorpsiyonu verileri

C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	$\ln q_e$	C_e (mg/L)	$\ln C_e$
40	14,07	2,64	10,73	2,37
60	22,79	3,13	18,37	2,91
80	27,80	3,33	41,60	3,73
100	35,10	3,56	50,60	3,92
150	42,62	3,75	60,31	4,10
200	52,30	3,96	127,25	4,85

Tablodaki veriler Freundlich adsorpsiyon izotermine göre $\ln C_e - \ln q_e$ grafiğine aktarıldığında Şekil 7.30. elde edilir.

Freundlich izoterm grafiğinden elde edilen doğru denklemi $y=0,5216x+1,4915$ olarak hesaplanmış ve regresyon katsayısı $R^2= 0,9528$ olarak hesaplanmıştır. Eşitlik 7.10'a göre, doğrunun y eksenini kestiği noktada $K_F = 4,444$ olarak bulunmuştur. Doğru denkleminin eğiminden hareketle n değeri hesaplanmış ve 1,917 olarak bulunmuştur.



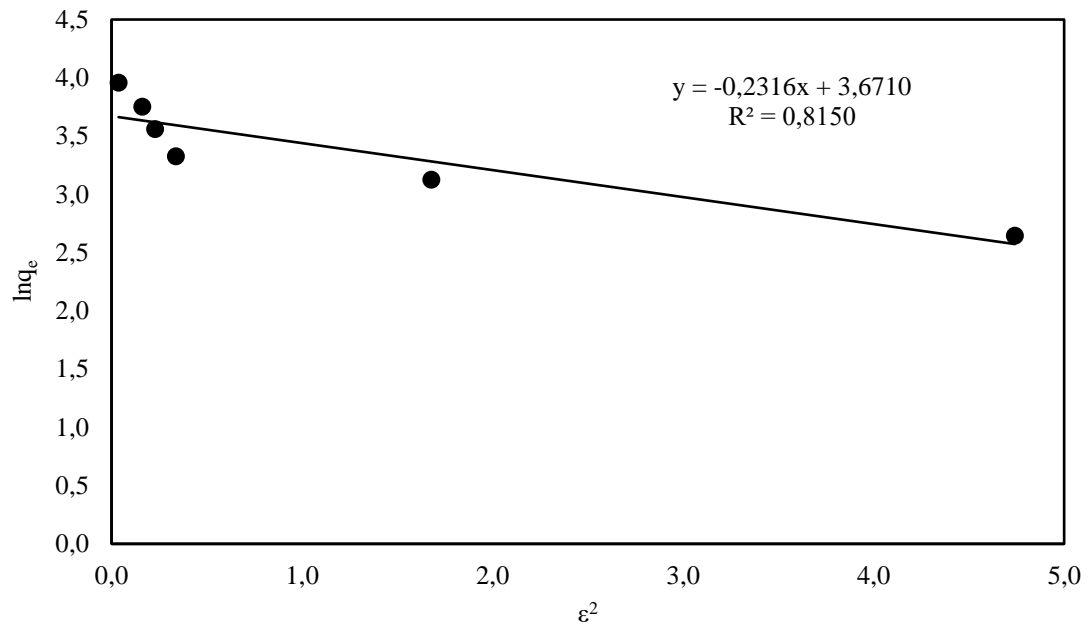
Şekil 7.30. Ag(I) adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi grafiği

Elde edilen veriler adsorpsiyon türünü belirlemek amacıyla, D-R adsorpsiyon izotermine uygulanmıştır. D-R adsorpsiyon izotermine göre hesaplanan adsorpsiyon verileri Tablo 7.23.'de gösterilmiştir.

Tablo 7.23. D-R adsorpsiyon izotermine göre hesaplanan Ag(I) adsorpsiyon verileri

q_e (mg/g)	$\ln q_e$	C_e (mg/L)	ε	ε^2
11,98	2,64	10,73	2,18	4,74
19,75	3,13	18,37	1,30	1,68
31,04	3,33	41,60	0,58	0,34
37,48	3,56	50,60	0,48	0,23
40,48	3,75	60,31	0,40	0,16
50,90	3,96	127,25	0,19	0,04

Ag(I) iyonlarının adsorpsiyon verileri D-R adsorpsiyon izotermine uygulandığında elde edilen veriler ile $\ln q_e - \varepsilon^2$ grafiği Şekil 7.31.'de gösterilmiştir.



Şekil 7.31. Ag(I) adsorpsiyonunun D-R adsorpsiyon izotermi grafiği

Grafikten elde edilen doğru denklemi $y=-0,2316x+3,6710$ olarak bulunmuş ve regresyon katsayısı $R^2=0,8150$ olarak hesaplanmıştır. Denklemden hesaplanan β , ortalama tutunma enerjisine bağlı aktivite sabiti 0,231637 ve tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 39,29 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Tablo 7.24. Ag(I) adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve D-R sabitleri ile regresyon katsayıları

Langmuir	R^2	q_m (mg/g)	K_L	
adsorpsiyon izotermi	0,9914	71,94	0,0197	
Freundlich	R^2	k_F (mg/g)	n	
adsorpsiyon izotermi	0,9621	24,78	1,684	
D-R adsorpsiyon	R^2	q_m (mg/g)	β (mol ² /kJ ²)	E (kJ/mol)
izotermi	0,8869	39,92	-0,2737	1,35

Adsorpsiyon izotermelerinin karşılaştırması Tablo 7.24.'de yapılmıştır. Elde edilen verilere göre adsorpsiyonuna Langmuir adsorpsiyon izotermine uyumlu olduğu görülmüştür.

7.3.3. Ag(I) adsorpsiyonunun kinetiği

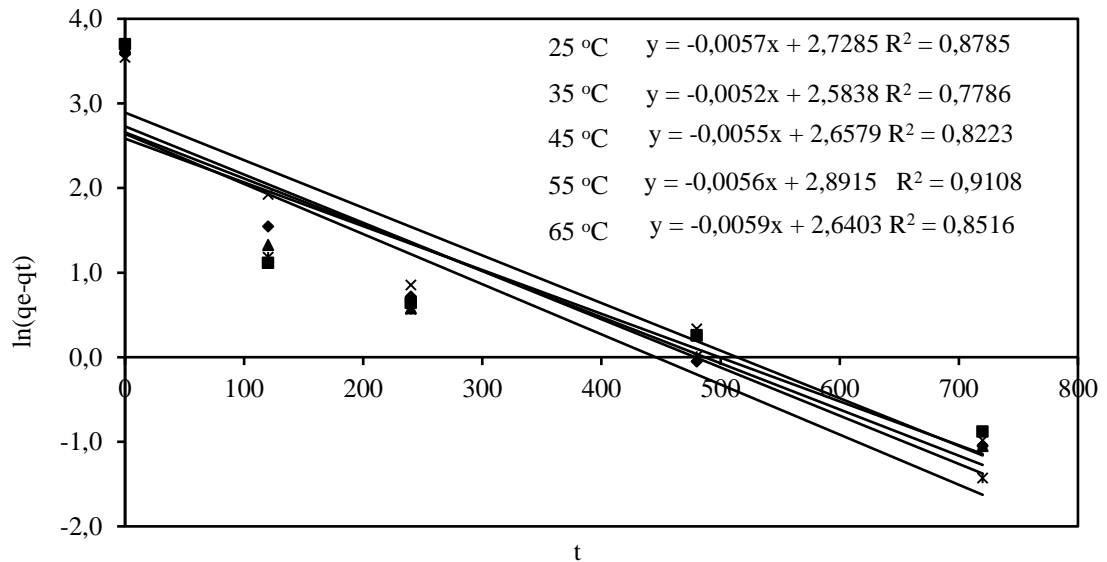
Farklı sıcaklıkların adsorpsiyonun kinetiği üzerine etkilerini incelemek için elde edilen veriler yalancı birinci merteye ve yalancı ikinci merteye kinetik modellerine uygulanmıştır.

Yalancı birinci merteye kinetik modeli için Ag(I) iyonunun farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon sonuçlarından hesaplanan veriler Tablo 7.25.'de gösterilmiştir.

Tablo 7.25. Ag(I) adsorpsiyonunun yalancı birinci merteye kinetik modeli verileri

Sıcaklık (°C)	ln(qe -qt)				
	0	120	240	480	720
25	3,585	1,548	0,718	-0,051	-1,050
35	3,700	1,117	0,642	0,262	-0,879
45	3,661	1,328	0,577	0,255	-1,050
55	3,544	1,924	0,854	0,336	-0,981
65	3,627	1,182	0,565	0,010	-1,427

Eşitlik 7.15'te verilen yalancı birinci merteye kinetik modeline göre hesaplanan verilerin grafiğe aktarılması ile elde edilen grafikler Şekil 7.32.'de verilmiştir.



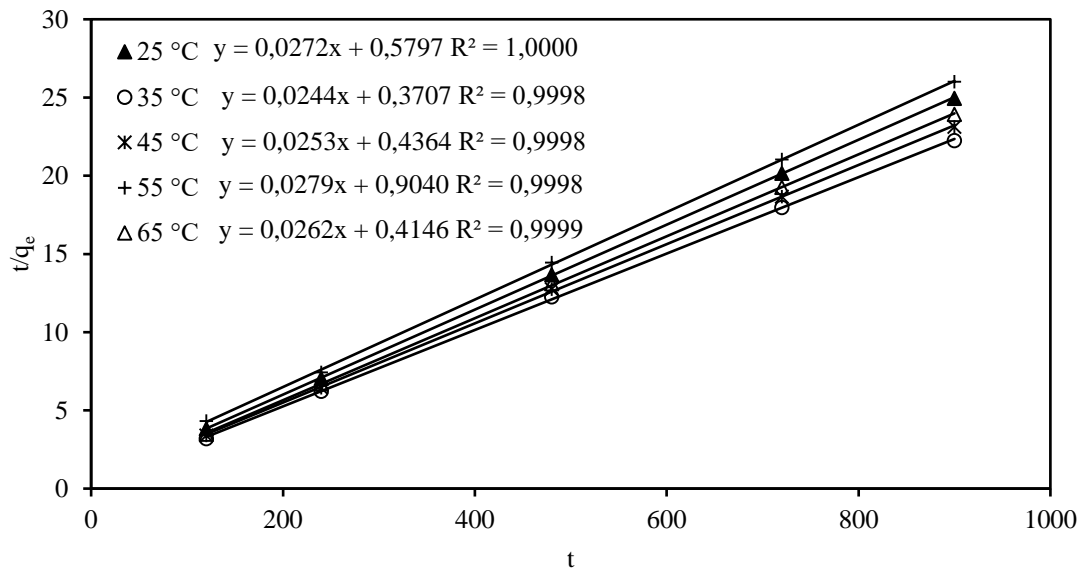
Şekil 7.32. Ag(I) adsorpsiyonunun yalancı birinci merteye kinetik modeli grafiği

Her bir sıcaklıktaki verilerin grafiğe geçirilmesinden elde edilen doğruların regresyon katsayıları karşılaştırıldığında Ag(I) iyonları adsorpsiyonunun kinetiği yalancı birinci mertebe kinetik modeline uymadığı görülmüştür.

Ag(I) iyonlarının adsorpsiyonunun Eşitlik 7.17’de verilen yalancı ikinci mertebe kinetik modeline göre hesaplanmış verileri Tablo 7.26.’de verilmiştir.

Tablo 7.26. Ag(I) adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe hesaplama verileri

Sıcaklık (°C)	t/q _e				
	120 dk	240 dk	480 dk	720 dk	900 dk
25	3,83	7,06	13,68	20,17	24,97
35	3,21	6,23	12,26	17,98	22,25
45	3,42	6,47	12,76	18,68	23,14
55	4,32	7,44	14,46	21,04	26,01
65	3,49	6,69	13,11	19,27	23,93



Şekil 7.33. Ag(I) adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertebe kinetik modeli grafiği

Tablodaki verilerin $t/q_e - t$ grafiğine geçirilmesi ile Şekil 7.33. elde edilir. Grafiklerin doğru denklemlerinden elde edilen R^2 değerlerinden p-ATF üzerine Ag(I) adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uyduğu belirlenmiştir.

Yalancı birinci merteye ve yalancı ikinci merteye kinetik modellerinin Ag(I) adsorpsiyonuna uygulanması ile elde edilmiş doğruların regresyon katsayısı, doğru denklemlerinden hesaplanan hız sabitleri ve adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırmalı olarak Tablo 7.27.'da görülmektedir.

Tablo 7.27. p-ATF yüzeyine Ag(I) adsorpsiyonu ile ilgili yalancı birinci merteye ve yalancı ikinci merteye adsorpsiyon kinetiği parametreleri

T (°C)	Yalancı birinci merteye			Yalancı ikinci merteye		
	q _e	k ₁	R ²	k ₂	q _e	R ²
25	15,31	0,0057	0,8785	0,00127	36,76	1
35	13,25	0,0052	0,7786	0,00159	40,98	0,9998
45	14,27	0,0055	0,8223	0,00146	39,53	0,9998
55	18,02	0,0056	0,9109	0,00087	35,71	0,9998
65	14,02	0,0059	0,8516	0,00168	38,17	0,9999

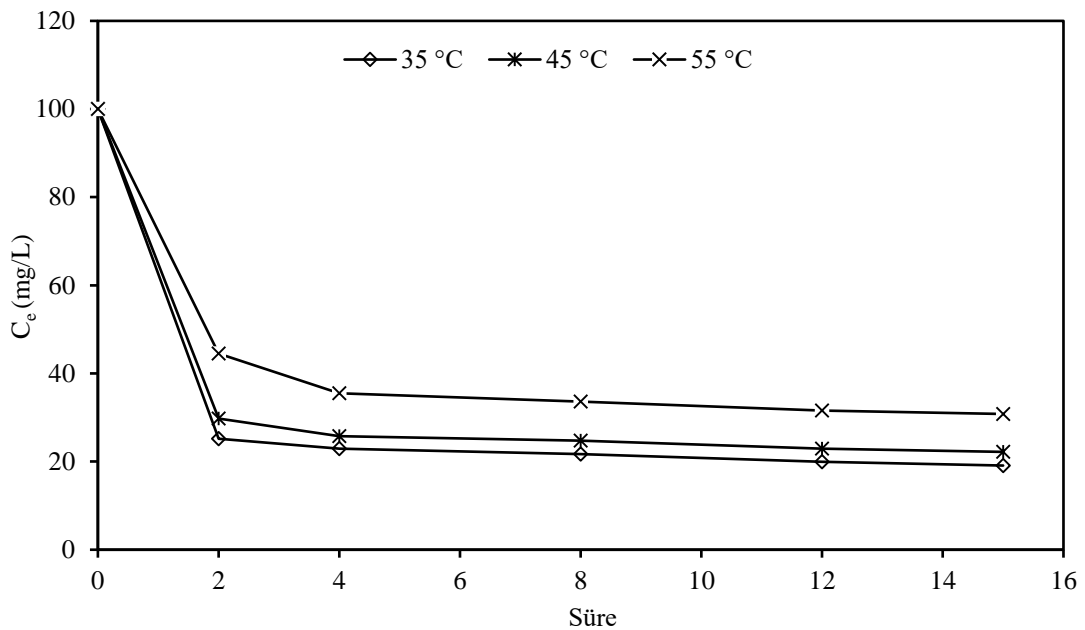
7.3.4. Ag(I) adsorpsiyonunun termodinamiği

Çözelti sıcaklığının Ag(I) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisini incelemek amacı ile kesikli sistemle gerçekleştirilen çalışmalarda, 100 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki çözeltiler su banyosu yardımı ile 35, 45, 55 °C sabit sıcaklıklara çıkarılarak içerisine 0,2 g p-ATF eklenmiştir. Çözeltilerden 0, 2, 4, 8, 12 ve 15. Saatlerde alınan numunelerdeki denge konsantrasyonları ölçülerek Tablo 7.28.'deki veriler elde edilmiştir.

Tablo 7.28. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen Ag(I) adsorpsiyonunun farklı sürelerdeki denge konsantrasyonları (Hacim 100 mL, konsantrasyon 100 mg/L, adsorban 0,2 g)

Sıcaklık (°C)	Denge konsantrasyonu (mg/L)					
	0 saat	2 saat	4 saat	8 saat	12 saat	15 saat
35	100,00	25,21	27,63	23,04	19,93	19,75
45	100,00	29,75	25,76	24,78	28,91	24,87
55	100,00	43,13	37,51	33,60	31,55	30,20

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen Ag(I) adsorpsiyonunun farklı sürelerdeki denge konsantrasyonları Şekil 7.34.'de gösterilmiştir.



Şekil 7.34. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen Ag(I) adsorpsiyonlarının farklı sürelerdeki denge konsantrasyonları (Hacim 100 mL, konsantrasyon 100 mg/L, adsorban 0,2 g)

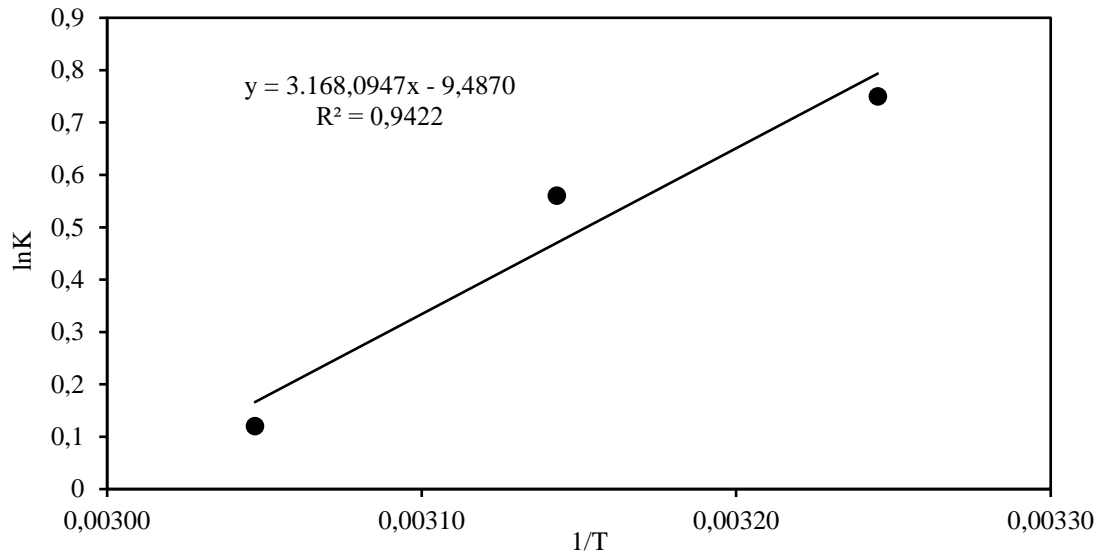
Elde edilen değerler kullanılarak Ag(I) adsorpsiyonunun Gibbs serbest enerji değişimi Eşitlik 7.18 yardımı ile hesaplanmış ve elde edilen veriler Tablo 7.29.'da gösterilmiştir.

Tablo 7.29. Ag(I) adsorpsiyonuna ait termodinamik hesaplama verileri ve Gibbs serbest enerjisi (Hacim 100 mL, konsantrasyon 100 mg/L, adsorban miktarı 0,2 g)

t (°C)	T (K)	1/T	qe (mg/g)	Ce (mg/L)	K (qe/Ce)	lnK	ΔG
35	308,14	0,0032450	40,45	19,100	2,12	0,75	-1922,38
45	318,14	0,0031430	38,90	22,200	1,75	0,56	-1483,59
55	328,14	0,0030470	34,60	30,800	1,12	0,12	-317,39

p-ATF polimeri üzerine Ag(I) adsorpsiyonuna ait Gibbs serbest enerjisi değerleri 35, 45, 55 °C sıcaklıkta gerçekleşen adsorpsiyonlar için sırasıyla -1992,38 kJ/mol, -1483,59 kJ/mol, -317 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Serbest enerji değişiminin negatif olarak bulunması reaksiyonun bu sıcaklıklar arasında kendiliğinden gerçekleştiği anlamına gelmektedir.

Eşitlik 7.19' e göre $\ln K - 1/T$ grafiği çizildiğinde (Şekil 7.35.) hesaplanan doğru denkleminde tepkimenin entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) değerleri hesaplanabilir.



Şekil 7.35. Ag(I) adsorpsiyonu için lnK-1/T grafiği

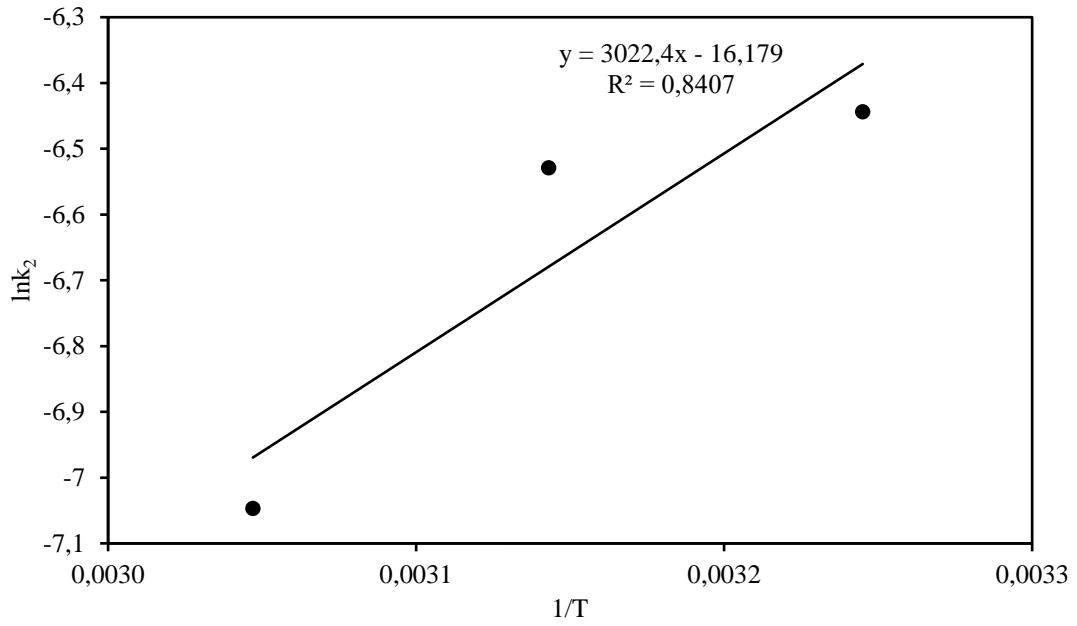
Doğru denkleminde hesaplanan entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değerleri sırasıyla -26,34 kJ/mol ve -78,87 J/mol.K olarak bulunmuştur. Tepkimenin entalpi değerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. Entropinin negatif işaretli olması tepkimenin ürünler yönüne ilerleme istemliliğinde olduğunu belirtmektedir.

Eşitlik 7.20 kullanılarak tepkimenin hız sabiti yardımı ile aktivasyon enerjisi hesaplanması için gerekli olan veriler Tablo 7.30.'da gösterilmiştir.

Tablo 7.30. Ag(I) adsorpsiyonunun aktivasyon enerjisi hesaplaması için kullanılan veriler

Sıcaklık (°C)	$\ln k_2$	1/T
35	-6,444	0,003245
45	-6,529	0,003143
55	-7,047	0,003047

$\ln k_2$ 'ye karşı çizilen 1/T grafik Şekil 7.36.'da görülmektedir. Elde edilen doğru denkleminin eğiminden adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplandığında -25,13 kJ/mol olduğu bulunmuştur.



Şekil 7.36. Ag(I) adsorpsiyonuna ait arrhenius eşitliği $\ln k_2$ - $1/T$ grafiği

P-ATF polimeri ile Ag(I) adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik veriler Tablo 7.31.'de verilmiştir.

Tablo 7.31. p-ATP üzerindeki Ag(I) adsorpsiyonunun termodinamik verileri

Sıcaklık (°C)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol)	E_a (kJ/mol)
35	-1922,38			
45	-1483,59	-26,34	-78,87	-25,13
55	-317,39			

D-R izoterminden hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi ve Arrhenius eşitliğinden hesaplanan aktivasyon enerjisinin sırasıyla 1,35 ve -25,13 kJ/mol bulunmuştur. Elde edilen veriler Ag(I) adsorpsiyonunun fiziksel kuvvetler ile gerçekleştiğini göstermektedir.

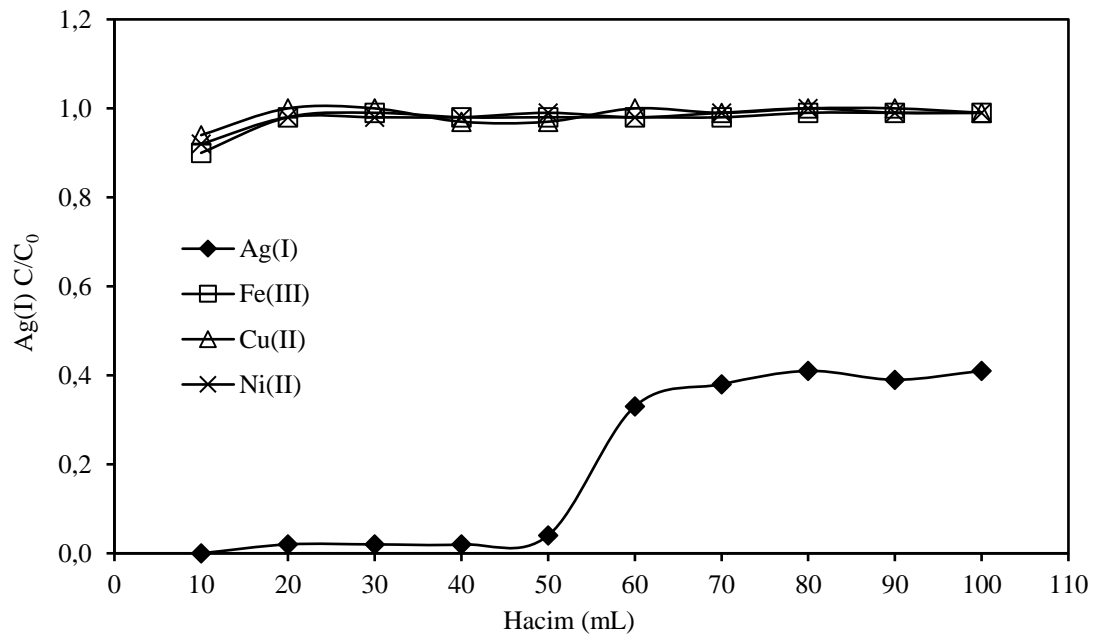
7.3.5. Kolon çalışması ile Ag(I) iyonlarına seçiciliğin incelenmesi

Başlangıç konsantrasyonları 40 mg/L olan Ag(I), Cu(II), Zn(II), Fe(III), Ni(II), iyonlarını içeren çözeltinin 100 mL'si, içerisinde 1,5 g (%20 PVC-%80 polimer) p-

ATF bulunan kolondan 1 mL/dk hızla geçirilerek, alttan 10'ar mL toplanmış ve analiz edilmiştir. Tablo 7.32.'deki veriler elde edilmiştir. Tablodaki verilerin grafiğe aktarılmış hali Şekil 7.37.'de gösterilmiştir.

Tablo 7.32. Ag(I), Fe(III), Cu(II), Zn(II) ve Ni(II) iyonlarının kolon adsorpsiyonu (Hacim: 100 mL, konsantrasyon: 40 mg/L)

Kolondan geçen hacim (mL)	Ag(I)	Fe(III)	Cu(II)	Ni(II)
	(C/C ₀)	(C/C ₀)	(C/C ₀)	(C/C ₀)
10	0,00	0,90	0,94	0,92
20	0,02	0,98	1,00	0,98
30	0,02	0,99	1,00	0,98
40	0,02	0,98	0,97	0,98
50	0,04	0,98	0,97	0,99
60	0,33	0,98	1,00	0,98
70	0,38	0,98	0,99	0,99
80	0,41	0,99	1,00	1,00
90	0,39	0,99	1,00	0,99
100	0,41	0,99	0,99	0,99



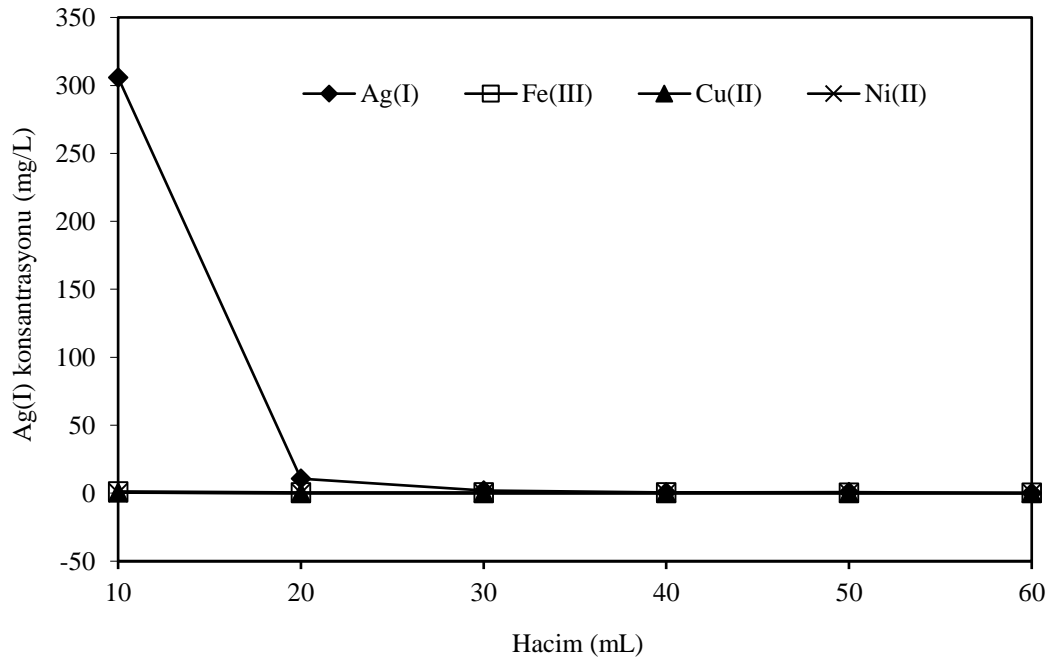
Şekil 7.37. Ag(I), Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonların kolon adsorpsiyonu (Hacim, 100 mL, konsantrasyon, 40 mg/L)

Kolonda tutulan metal iyonlarının geri kazanımı için, 0,5 M tıyoüre + 0,5 M HCl karışımından 60 mL kadar geçirilerek yıkanmış ve her 10 mL yıkama çözeltisinde ayrı ayrı metal iyonları miktar tayini yapılmış ve sonuçlar Tablo 7.33.'te gösterilmiştir.

Tablo 7.33. Ag(I) iyonlarının kolondan geri kazanılması

		Sıyırma Hacmi (mL)					
		10	20	30	40	50	60
Metal iyonu konsantrasyonu (mg/L)	Ag(I)	305,814	10,7677	2,11127	0,63221	0,70992	0,11291
	Fe(III)	1,32341	0,5076	0,5122	0,49618	0,31485	0,31303
	Cu(II)	0,53752	0	0	0	0	0
	Ni(II)	0,45812	0	0	0	0	0

Şekil 7.38.'de görüldüğü üzere Ag(I) iyonlarının diğer metal iyonları yanında geri kazanılması aynı zamanda başlangıç konsantrasyonuna göre zenginleştirilmesini sağlamıştır.

Şekil 7.38. Ag(I) iyonlarının kolondan geri kazanılması (Eluent, 0,5 M tıyoüre – 0,5 M HNO₃, hacim, 60 mL)

Kolona beslenen çözelti ile kolondan toplanan sıyırma çözeltisi içerisindeki metal iyonları konsantrasyonları karşılaştırıldığında Ag(I) iyonları yaklaşık 7 kat zenginleştirilirken diğer metal iyonlarının seyredikleri görülmektedir. Eşitlik 7.21'e göre hesaplanan ayırma faktörü değerleri Tablo. 7.34.'de görülmektedir.

Tablo 7.34. Ag(I) iyonları için Fe(III), Cu(II)ve Ni(II) iyonları yanındaki ayırma faktörleri

Hacim (mL)	K (Ag/Fe)	K (Ag/Cu)	K (Ag/Ni)
0-10	64512,11	115764,79	81127,53
10-20	2033,97	16268,81	1910,97
20-30	7499,83	20115,79	2407,11
30-40	1694,27	1324,67	1686,38
40-50	1245,18	908,63	2828,62
50-60	126,93	39,37	100,28
60-70	68,19	111,46	178,47

Hesaplanan ayırma faktörlerine bakıldığında p-ATF polimerinin Ag(I) iyonlarını en iyi Cu(II) iyonlarından ayırdığı görülmüştür.

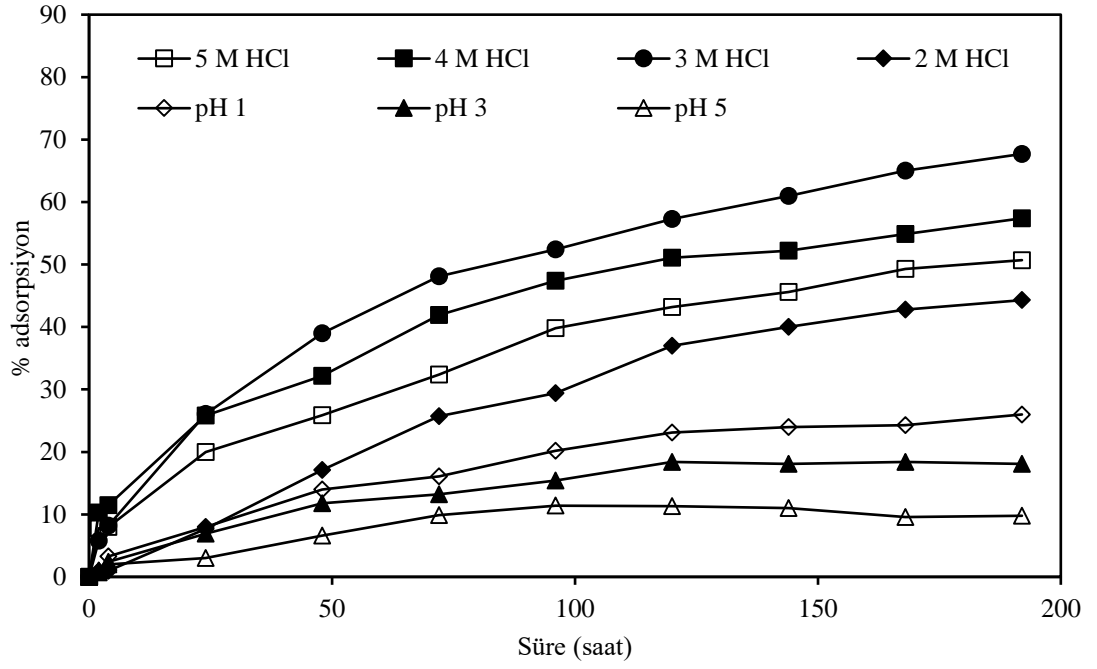
7.4. Rh(III) Adsorpsiyon Çalışmaları

7.4.1. Rh(III) adsorpsiyonuna asitliğin etkisi

Çözelti ortamının asitliğinin Rh(III) adsorpsiyonuna etkisini belirleyebilmek için başlangıç konsantrasyonu 15 mg/L olan farklı asitlik ve pH değerlerindeki çözeltilerden belirli sürelerle örnekler alınarak % adsorpsiyon miktarları hesaplanmış ve Tablo 7.35.'de gösterilmiştir. Asitliğin Rh(III) adsorpsiyonuna etkisini gösteren grafik Şekil 7.39.'da verilmiştir.

Tablo 7.35. Farklı asitliklerdeki Rh(III) iyonlarının % adsorpsiyon miktarları (Hacim 100 mL, Rh(III) konsantrasyonu 15 mg/L, adsorban miktarı: 0,6 g)

Asitlik	% adsorpsiyon										
	0 saat	2 saat	4 saat	24 saat	48 saat	72 saat	96 saat	120 saat	144 saat	168 saat	192 saat
5 M HCl	0,0	7,8	8,0	20,0	25,9	32,4	39,8	43,2	45,6	49,3	50,7
4 M HCl	0,0	10,3	11,5	25,8	32,2	41,9	47,4	51,1	52,2	54,9	57,4
3 M HCl	0,0	5,8	8,2	26,1	39,0	48,1	52,4	57,3	61,0	65,0	67,7
2 M HCl	0,0	0,9	1,0	7,7	17,1	25,7	29,4	37,0	40,0	42,8	44,3
pH 1	0,0	0,8	3,3	8,0	14,0	16,1	20,2	23,1	24,0	24,3	26,0
pH 3	0,0	0,7	2,4	6,9	11,8	13,2	15,4	18,4	18,1	18,4	18,1
pH 5	0,0	1,0	2,0	3,0	6,6	9,9	11,4	11,3	11,0	9,6	9,8



Şekil 7.39. Farklı asitliklerdeki Rh(III) iyonlarının % adsorpsiyon miktarları (Hacim 100 mL, Rh(III) konsantrasyonu 15 mg/L, adsorban miktarı: 0,6 g)

Rh(III) adsorpsiyonunun en yüksek olduğu asitlik miktarının 3 M HCl olduğunun bulunmasına karşın, 3 M HCl ortamında maksimum adsorpsiyon miktarının 1,75 mg Rh(III)/g ve adsorpsiyonun dengeye gelme süresinin çok uzun olduğu görülmüştür. Verimliliğinin düşük olması ve dengeye gelme süresinin uzunluğu sebebiyle çalışmalara devam edilmemiştir.

BÖLÜM 8. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, amin ve kükürt grubu içeren poly(2-aminotiyofenol) polimeri $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ile yükseltgenerek sentezlenmiştir (Abd El-Salam ve ark., 2017). Sentezlenen polimer Au(III), Ag(I) ve Rh(III) iyonları için adsorban olarak kullanılarak adsorpsiyona etki eden faktörleri belirlenmiştir. Ayrıca her bir metal iyonu adsorpsiyonu için optimum asitlik ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Au(III) ve Ag(I) iyonlarının adsorpsiyonlarının tek tabakalı adsorpsiyon teorisine dayanan Langmuir adsorpsiyon izotermine uyumlu olduğu bulunmuştur. Au(III) ve Ag(I) iyonları için Langmuir adsorpsiyon izoterminden hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 41,67 mg/g ve 71,94 mg/g olarak bulunmuştur. Rh(III) iyonları için yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, adsorpsiyonunun günlerce gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda dengeye gelmediği ve adsorpsiyon miktarının 1,75 mg/g seviyelerinde kaldığı görüldüğünden, adsorpsiyon süresinin uzunluğu ve kapasitenin düşüklüğü sebebiyle pratikte ayırma çalışmalarında kullanılamayacağı anlaşılmış ve çalışmalar bu aşamadan sonra Au(III) ve Ag(I) iyonları üzerine odaklanmıştır.

Gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen veriler adsorpsiyonuna türünü belirlemek amacıyla D-R adsorpsiyon izoterm eşitliğine de uygulanmıştır. Au(III) iyonları adsorpsiyonu için hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi 40,82 kJ/mol, Ag(I) iyonları için hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi 1,47 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Au(III) ve Ag(I) iyonları için gerçekleştirilen adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında, her iki iyon için de adsorpsiyonun yalancı ikinci mertebe kinetik modeli üzerinden gerçekleştiği bulunmuştur.

Sentezlenen p-ATF polimeri üzerinde gerçekleşen Au(III) ve Ag(I) iyonları adsorpsiyonuna ait termodinamik hesaplamaları yapmak amacıyla farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Au(III) iyonlarının p-ATF üzerine adsorpsiyonu için ΔG° değerleri, 25, 35, 45 ve 55 °C sıcaklıkta sırasıyla, -1809,5 j/mol, -3202,6 j/mol, -4549,8 j/mol ve -5648,2 J/mol olarak bulunmuştur. Hesaplanan entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değerleri sırası ile 36,55 kJ/mol ve 128,85 J/mol.K olarak bulunmuştur. Arrhenius eşitliği yardımıyla hesaplanan tepkime aktivasyon enerjisi 43,576 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu sonuçlardan yola çıkarak adsorpsiyonun istemli olduğu ve sıcaklık yükseldikçe reaksiyonun istemliliğinin de arttığı söylenebilir. Ag(I) iyonları adsorpsiyonu için hesaplanan serbest enerji değişimleri 35, 45, 55 °C sıcaklıkta gerçekleşen adsorpsiyonlar için sırasıyla -1992,38 kJ/mol, -1483,59 kJ/mol, -317 kJ/mol olarak bulunmuştur. Ag(I) adsorpsiyonu için serbest enerji değişimlerinin negatif değerler alması adsorpsiyonun çalışılan sıcaklıklar arasında kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Ag(I) iyonları için entalpi değişimi -26,34 kJ/mol entropi değişimi ise -78,87 J/mol, aktivasyon enerjisi -25,13 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu verilere göre Ag(I) iyonlarının adsorpsiyonunun ekzotermik olduğu anlaşılmaktadır. Öte yandan negatif entropi değişimi ise çözelti içerisinde düzensiz durumda olan metal iyonlarının adsorban üzerine tutunarak daha düzenli hale geçtiklerinin bir göstergesidir.

Au(III) ve Ag(I) iyonlarının ayrı ayrı, Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonları ile birlikte bulunduğu ortamdan seçimli olarak ayrılması amacı ile kolon çalışmaları yapılmış ve kolon dolgu maddesi olarak fiziksel özellikleri kolonun tıkanmasını önlemesi sebebiyle, daha sert ve gözenekli olan p-ATF polimerinin %20 PVC-%80 p-ATF karışımı kullanılmıştır. Çalışmalar sonucunda elde edilen verilere göre p-ATF polimerinin Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonları neredeyse hiç tutmadığı, Au(III) ve Ag(I) iyonlarını ise doyumluk seviyesine ulaşana kadar adsorplayıp, doymasını takiben kolondan geçen çözelti içerisindeki iyonların hepsini geçirdiği görülmüştür. Aynı zamanda kolona adsorbe ettirilen iyonların sıyırma işlemleri yapılmış ve toplanan çözeltilerde yapılan konsantrasyon analizleri sonucu, kolondan toplanan iyonların konsantrasyonlarının Au(III) iyonları için 3,5 kat, Ag(I) iyonları için en az 7 kat kadar arttığı yani zenginleştirildikleri tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmalar kapsamında elde edilen sonuçlardan anlaşıldığı üzere, p-ATF polimeri ile adsorpsiyon çalışmalarında karşılaşılan zorluklardan bazıları, polimerin pratikte, fiziksel özellikleri dolayısıyla pek kullanışlı olmadığı fakat PVC gibi farklı maddelerle karıştırılıp, partikül büyüklüğü ve porözite gibi fiziksel özellikleri iyileştirildiğinde kullanışlı olabileceğidir.

p-ATF polimerinin termal analiz sonuçlarına polimerin 460 °Cye kadar kararlı bir yapısının olduğu bulunmuştur. Bu polimer yüksek sıcaklıklarda başka amaçlar için de kullanılabilir Adsorpsiyon çalışmaları için de yüksek sıcaklıklarda çalışılabilir.

Polimerin Au(III) ve Ag(I) gibi değerli metal iyonlarını Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) gibi atık ve maden çözeltilerinde birlikte bulunma olasılığının çok yüksek olduğu metal iyonlarından seçimli olarak ayırma kabiliyetinin yüksek olduğu görülmektedir. Öte yandan p-ATF polimerinin Rh(III) iyonları için adsorpsiyon kapasitesi çok düşük ve dengeye ulaşma süresinin çok uzun olması açısından pratikte çalışılmasının çok güç olduğu ve ekonomik olmayacağı adsorpsiyon verilerinden anlaşılmaktadır.

Sonuç olarak poli(2-aminotiyofenol) polimerinin Cu(II), Fe(III) ve Ni(II) iyonlarının bulunduğu çözeltilerden Au(III) ve Ag(I) iyonlarının seçimli adsorpsiyonunda ve ayrılmasında ve zenginleştirilmesinde kullanılabilceği bulunmuştur.

İleriki aşamalarda kolon verimliliği, yükseklik, kolon çapı, akış hızı ve sıyırma çözeltileri çalışılabilir. p-ATF polimeri çözdürülüp manyetik özellikli inorganik partiküller üzerine kaplandıktan sonra, inorganik partiküllerin elek analizi ile belirli tane büyüklüğü seçilerek üzerine polimer kaplanarak adsorpsiyon çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Abbruzzese, C., Fornari, P., Massidda, R., Vegliò, F., Ubaldini, S. 1995. Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 39(1): 265-276.
- Abd El-Ghaffar, M. A., Mohamed, M. H., Elwakeel, K. Z. 2009. Adsorption of silver(I) on synthetic chelating polymer derived from 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol and glutaraldehyde. *Chem. Eng. J.*, 151(1): 30-38.
- Abd El-Salam, H. M., Azzam, E. M. S., Aboad, R. S. 2017. Synthesis and characterization of poly(2-aminothiophenol-co-2-methylaniline)/silver nanoparticles as antisulfate-reducing bacteria. *Int. J. Polym. Mater.* : 1-8.
- Adams, M. D. 2005. *Advances in gold ore processing*. Elsevier, 21-72.
- Akkaya, T., Gülfen, M., Olgun, U. 2013. Adsorption of rhodium(III) ions onto poly(1,8-diaminonaphthalene) chelating polymer: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *React. Funct. Polym.*, 73(12): 1589-1596.
- Arrascue, M. L., Garcia, H. M., Horna, O., Guibal, E. 2003. Gold sorption on chitosan derivatives. *Hydrometallurgy*, 71(1): 191-200.
- Atar, N. 2012. Sulu çözümlerden anyonik tekstil boyarmaddelerin, fosfatın ve nitratın bor endüstri atığı kullanarak kesikli ve sürekli sistemlerde adsorpsiyonu. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora tezi.
- Atia, A. A. 2005. Adsorption of silver(I) and gold(III) on resins derived from bithiourea and application to retrieval of silver ions from processed photo films. *Hydrometallurgy*, 80(1): 98-106.
- Atia, A. A., Donia, A. M., Heniesh, A. M. 2014. Adsorption of Silver and Gold Ions from their Aqueous Solutions using a Magnetic Chelating Resin Derived from a Blend of Bithiourea/Thiourea/Glutaraldehyde. *Sep. Sci. Technol.*, 49(13): 2039-2048.
- Aydın, A., İmamoğlu, M., Gülfen, M. 2008. Separation and recovery of gold(III) from base metal ions using melamine-formaldehyde-thiourea chelating resin. *J. Appl. Polym. Sci.*, 107(2): 1201-1206.
- Aylmore, M. G., Muir, D. M. 2001. Thiosulfate leaching of gold—A review. *Miner. Eng.*, 14(2): 135-174.

- Bilba, D., Bejan, D., Tofan, L. 1998. Chelating sorbents in inorganic chemical analysis. *Croat. Chem. Acta*, 71(1): 155-178.
- Boyle, R. W. 1979. The geochemistry of gold and its deposits (together with a chapter on geochemical prospecting for the element). Geological Survey of Canada, 32-85.
- Bulatovic, S. M. 2010. Flotation of gold ores. *İçinde: Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice Volume 2*. Elsevier, Amsterdam, 1-17.
- Can, M. 2015. Rhodium Adsorption on Gallic Acid Resol Resin. *Acta Phys. Pol., A*, 127(4): 1301-1307.
- Can, M., Doğan, M., İmamoğlu, M., Arslan, M. 2016. Au (III) uptake by triazine polyamine polymers: Mechanism, kinetic and equilibrium studies. *React. Funct. Polym.*, 109: 151-161.
- Changmei, S., Guanghua, Z., Chunhua, W., Rongjun, Q., Ying, Z., Quanyun, G. 2011. A resin with high adsorption selectivity for Au (III): Preparation, characterization and adsorption properties. *Chem. Eng. J.*, 172(2): 713-720.
- Choppin, G. R. 1960. The radiochemistry of rhodium. *National Academies*, 2-17.
- Choudhary, B. C., Paul, D., Borse, A. U., Garole, D. J. 2017. Surface functionalized biomass for adsorption and recovery of gold from electronic scrap and refinery wastewater. *Sep. Purif. Technol.*, 195: 260-270.
- Coates, J. 2006. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. *İçinde: Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, 1-23.
- Cui, J., Zhang, L. 2008. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *J. Hazard. Mater.*, 158(2): 228-256.
- Cyganowski, P., Jermakowicz-Bartkowiak, D. 2014. Piperazine Functionalized Resins for Au(III), Pt(IV), and Pd(II) Sorption. *Sep. Sci. Technol.*, 49(11): 1689-1699.
- Çelik, Z., Gülfen, M., Aydın, A. O. 2010. Synthesis of a novel dithiooxamide–formaldehyde resin and its application to the adsorption and separation of silver ions. *J. Hazard. Mater.*, 174(1): 556-562.
- Dakova, I., Karadjova, I., Georgieva, V., Georgiev, G. 2009. Ion-imprinted polymethacrylic microbeads as new sorbent for preconcentration and speciation of mercury. *Talanta*, 78(2): 523-529.
- Do, D. D. 1998. Adsorption analysis : equilibria and kinetics. Imperial College Press, 49-82.
- Donia, A. M., Yousif, A. M., Atia, A. A., Elsamalehy, M. F. 2014. Efficient adsorption of Ag(I) and Au(III) on modified magnetic chitosan with amine functionalities. *Desalin. Water Treat.*, 52(13-15): 2537-2547.

- Durmaz, F. 2008. Akış enjeksiyon – katı faz ekstraksiyon sistemi ile bazı metal iyonlarının tayin edilmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora tezi.
- Elwakeel, K. Z., El-Sayed, G. O., Darweesh, R. S. 2013. Fast and selective removal of silver(I) from aqueous media by modified chitosan resins. *Int. J. Miner. Process.*, 120: 26-34.
- Erim, Ü. C. 2012. 1,8 - diaminonaftalen–formaldehit polimerinin altın adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Yüksek lisans tezi.
- Erim, Ü. C., Gülfen, M., Aydın, A. O. 2013. Separation of gold(III) ions by 1,8-diaminonaphthalene-formaldehyde chelating polymer. *Hydrometallurgy*, 134–135: 87-95.
- Ertan, E., Gülfen, M. 2009. Separation of gold(III) ions from copper(II) and zinc(II) ions using thiourea–formaldehyde or urea–formaldehyde chelating resins. *J. Appl. Polym. Sci.*, 111(6): 2798-2805.
- Ficeriová, J., Baláž, P., Gock, E. 2011. Leaching of gold, silver and accompanying metals from circuit boards (PCBs) waste. *Acta. Montan. Slovaca*, 16(2): 128-131.
- Fontanals, N., Marcé, R. M., Borrull, F. 2005. New hydrophilic materials for solid-phase extraction. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 24(5): 394-406.
- Fotoohi, B., Mercier, L. 2015. Some insights into the chemistry of gold adsorption by thiol and amine functionalized mesoporous silica in simulated thiosulfate system. *Hydrometallurgy*, 156: 28-39.
- Frechet, J. M. 1994. Functional polymers and dendrimers: reactivity, molecular architecture, and interfacial energy. *Science*, 263(5154): 1710-1715.
- Fu, L., Zhang, L., Wang, S., Zhang, G., Peng, J. 2017. Selective recovery of Au(III) from aqueous solutions by nano-silica grafted with 4-(aminomethyl) pyridine. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 83(2): 467-477.
- Girginc, I. 1989. Düşük tenörlü cevherlerden yığın liçi yöntemiyle altın ve gümüş kazanımı. *Madencilik*, 28(1): 35-40.
- Guo, C., Zhou, L., Lv, J. 2013. Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. *Polym. Polym. Compos.*, 21(7): 449-456.
- Gupta, V., Miura, N. 2005. Electrochemically Deposited Polyaniline Nanowire's Network: A High-Performance Electrode Material for Redox Supercapacitor. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8(12): A630-A632.
- Ha, V. H., Lee, J.-c., Jeong, J., Hai, H. T., Jha, M. K. 2010. Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones. *J. Hazard. Mater.*, 178(1): 1115-1119.

- Hilson, G., Monhemius, A. J. 2006. Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future? *J. Clean Prod.*, 14(12): 1158-1167.
- Ho, Y. S., McKay, G. 1998. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Process Saf. Environ. Prot.*, 76(4): 332-340.
- Huang, M.-R., Lu, H.-J., Li, X.-G. 2012. Synthesis and strong heavy-metal ion sorption of copolymer microparticles from phenylenediamine and its sulfonate. *J. Mater. Chem.*, 22(34): 17685-17699.
- Hudson, D. R. 1944. Gold and silver winning by amalgamation. Part 1, Historical development. s.n. , 1-7.
- Jeffrey, M. I., Breuer, P. L., Choo, W. L. 2001. A kinetic study that compares the leaching of gold in the cyanide, thiosulfate, and chloride systems. *Metall. Mater. Trans. B*, 32(6): 979-986.
- Jing-ying, L., Xiu-li, X., Wen-quan, L. 2012. Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones. *Waste Manage.*, 32(6): 1209-1212.
- Kawakita, H., Hamamoto, K., Ohto, K., Inoue, K. 2009. Polyphenol Polymerization by Horseradish Peroxidase for Metal Adsorption Studies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48(9): 4440-4444.
- Kholmogorov, A. G., Kononova, O. N., Pashkov, G. L., Kononov, Y. S. 2002. Thiocyanate solutions in gold technology. *Hydrometallurgy*, 64(1): 43-48.
- Komathi, S., Palaniappan, S., Manisankar, P., Gopalan, A. I., Lee, K.-P. 2010. Preparation of poly(2-amino thiophenol) nanodiscs by a “combined hard–soft template” approach and characterization. *J. Colloid Interface Sci.*, 352(2): 238-243.
- Kondo, K., Kanazawa, Y., Matsumoto, M. 2015. Adsorption of Noble Metals Using Silica Gel Modified with Surfactant Molecular Assembly Containing an Extractant. *Sep. Sci. Technol.*, 50(10): 1453-1460.
- Kongolo, K., Mwema, M. D. 1998. The extractive metallurgy of gold. *Hyperfine Interact.*, 111(1): 281-289.
- Kırcı, S., Gülfen, M., Aydın, A. O. 2009. Separation and recovery of silver(I) ions from base metal Ions by thiourea- or urea-formaldehyde chelating resin. *Sep. Sci. Technol.*, 44(8): 1869-1883.
- Labib, S. A., Yousif, A. M., Ibrahim, I. A., Atia, A. A. 2017. Adsorption of rhodium by modified mesoporous cellulose/silica sorbents: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *J. Porous Mat.*, 2: 1-14.

- Lansdown, A. B. G. 2010. Silver in healthcare : its antimicrobial efficacy and safety in use. İçinde: Issues in toxicology No. 6. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 9-33.
- Lee, L.-H. 1980. Adhesion and adsorption of polymers. İçinde: Polymer science and technology. Plenum Press, New York, 587-642.
- Lemos, V. A., Baliza, P. X. 2005. Amberlite XAD-2 functionalized with 2-aminothiophenol as a new sorbent for on-line preconcentration of cadmium and copper. *Talanta*, 67(3): 564-570.
- Li, X.-G., Huang, M.-R., Li, S.-X. 2004. Facile synthesis of poly(1,8-diaminonaphthalene) microparticles with a very high silver-ion adsorbability by a chemical oxidative polymerization. *Acta Mater.*, 52(18): 5363-5374.
- Lin, G., Wang, S., Zhang, L., Hu, T., Peng, J., Cheng, S., Fu, L. 2017. Selective Adsorption of Ag⁺ on a New Cyanuric-Thiosemicarbazide Chelating Resin with High Capacity from Acid Solutions. *Polymers*, 9(11): 568.
- Liu, L., Liu, S., Zhang, Q., Li, C., Bao, C., Liu, X., Xiao, P. 2013. Adsorption of Au(III), Pd(II), and Pt(IV) from Aqueous Solution onto Graphene Oxide. *J. Chem. Eng. Data*, 58(2): 209-216.
- Liu, Z., Ma, Z. 2013. Fabrication of an ultrasensitive electrochemical immunosensor for CEA based on conducting long-chain polythiols. *Biosens. Bioelectron.*, 46: 1-7.
- Livingstone, S. E., Bailar, J. C. 2017. The chemistry of ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium and platinum. İçinde: Pergamon texts in inorganic chemistry. Pergamon Press, Oxford, 1163-1253.
- Logsdon, M. J., Hagelstein, K., Mudder, T. I. 1999. The management of cyanide in gold extraction. *International Council on Metals and the Environment*, 12-40.
- M'Dermott, W. 2015. Losses in gold amalgamation, with notes on the concentration of gold and silver ores, 34-128.
- Mango, H. N. 1998. Silver: Element and geochemistry. İçinde: Geochemistry. Encyclopedia of Earth Science. Springer Netherlands, Dordrecht, 563-619.
- Marsden, J., House, I. 2006. The chemistry of gold extraction. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 8-41.
- Marwani, H. M., Albishri, H. M., Jalal, T. A., Soliman, E. M. 2012. Activated carbon immobilized dithizone phase for selective adsorption and determination of gold(III). *Desalin. Water Treat.*, 45(1-3): 128-135.
- Massey, A. G., Thompson, N. R., Johnson, B. F. G., Davis, R. 1975. The chemistry of copper, silver and gold. İçinde: Pergamon texts in inorganic chemistry. Pergamon Press, Oxford, 79-128.

- Morisada, S., Rin, T., Ogata, T., Kim, Y.-H., Nakano, Y. 2012. Adsorption recovery of rhodium(III) in acidic chloride solutions by amine-modified tannin gel. *J. Appl. Polym. Sci.*, 126(S2): E34-E38.
- Nabid, M. R., Sedghi, R., Bagheri, A., Behbahani, M., Taghizadeh, M., Abdi Oskooie, H., Heravi, M. M. 2012. Preparation and application of poly(2-amino thiophenol)/MWCNTs nanocomposite for adsorption and separation of cadmium and lead ions via solid phase extraction. *J. Hazard. Mater.*, 203-204(Supplement C): 93-100.
- Nancharaiah, Y. V., Venkata Mohan, S., Lens, P. N. L. 2015. Metals removal and recovery in bioelectrochemical systems: A review. *Bioresour. Technol.*, 195(Supplement C): 102-114.
- Naoi, K., Suematsu, S., Komiyama, M., Ogihara, N. 2002. An electrochemical study of poly(2,2'-dithiodianiline) in acidic aqueous media. *Electrochim. Acta*, 47(7): 1091-1096.
- Nekrasov, I. I. A. 1996. *Geochemistry, mineralogy and genesis of gold deposits*. A.A. Balkema, 37-87.
- Ni, C., Yi, C., Feng, Z. 2001. Studies of syntheses and adsorption properties of chelating resin from thiourea and formaldehyde. *J. Appl. Polym. Sci.*, 82(13): 3127-3132.
- Olgun, U., Gülfen, M. 2014. Doping of poly(o-phenylenediamine): Spectroscopy, voltammetry, conductivity and band gap energy. *React. Funct. Polym.*, 77(Supplement C): 23-29.
- Osibanjo, O., Nnorom, I. C. 2008. Material flows of mobile phones and accessories in Nigeria: Environmental implications and sound end-of-life management options. *Environ. Impact Assess. Rev.*, 28(2): 198-213.
- Ozdes, D., Gundogdu, A., Kemer, B., Duran, C., Kucuk, M., Soylak, M. 2014. Assessment of kinetics, thermodynamics and equilibrium parameters of Cr(VI) biosorption onto *Pinus brutia* Ten. *Can. J. Chem. Eng.*, 92(1): 139-147.
- Örgül, S., Atalay, Ü. 2002. Reaction chemistry of gold leaching in thiourea solution for a Turkish gold ore. *Hydrometallurgy*, 67(1): 71-77.
- Patterson, C. C. 1971. Native copper, silver, and gold accessible to early metallurgists. *Am. Antiq.*, 36(3): 286-321.
- Pearson, R. G. 1968. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. *J. Chem. Educ.*, 45(9): 581.
- Pereira, A. S., Ferreira, G., Caetano, L., Martines, M. A., Padilha, P. M., Santos, A., Castro, G. R. 2010. Preconcentration and determination of Cu(II) in a fresh water sample using modified silica gel as a solid-phase extraction adsorbent. *J. Hazard. Mater.*, 175(1-3): 399-403.

- Petter, P. M. H., Veit, H. M., Bernardes, A. M. 2014. Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones. *Waste Manage.*, 34(2): 475-482.
- Ramesh, A., Hasegawa, H., Sugimoto, W., Maki, T., Ueda, K. 2008. Adsorption of gold(III), platinum(IV) and palladium(II) onto glycine modified crosslinked chitosan resin. *Bioresour. Technol.*, 99(9): 3801-3809.
- Roberts, B. W., Thornton, C. P. 2014. *Archaeometallurgy in global perspective : methods and syntheses*. Springer, 11-46.
- Sari, A., Tuzen, M., Citak, D., Soylak, M. 2007. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *J. Hazard. Mater.*, 149(2): 283-291.
- Sayın, M., Can, M., Imamoglu, M., Arslan, M. 2017. Highly Efficient Adsorption of Rh(III) from Chloride Containing Solutions by Triazine Polyamine Polymer. *Water, Air, Soil Pollut.*, 228(3): 100.
- Sergeyeva, T. A., Lavrik, N. V., Piletsky, S. A., Rachkov, A. E., El'skaya, A. V. 1996. Polyaniline label-based conductometric sensor for IgG detection. *Sens. Actuators, B*, 34(1): 283-288.
- Shah, A.-u.-H. A., Holze, R. 2006. In situ UV–vis spectroelectrochemical studies of the copolymerization of o-aminophenol and aniline. *Synth. Met.*, 156(7): 566-575.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A. 1998. *Principles of instrumental analysis*. Harcourt Brace College Publishers, 571-695.
- Spitzer, M., Rodnei, B., . 2004. Selective electrochemical recovery of gold and silver from cyanide aqueous effluents using titanium and vitreous carbon cathodes. *Hydrometallurgy*, 74(3-4): 233–242.
- Steadman, S. R., McMahon, J. G. 2011. The Oxford handbook of ancient Anatolia : 10,000-323 B.C.E. İçinde: *Oxford handbooks*. Oxford University Press, Oxford, 324-326.
- Syed, S., Sharma, L. M., Mohammad, A., Syed, A. A. 2002. Selective recovery of gold from secondary sources by Dowex-50-X8 sorbed Rhodamine-B resin. *Ann. Chim.*, 92(11-12): 1143-1150.
- Tansel, B. 2017. From electronic consumer products to e-wastes: Global outlook, waste quantities, recycling challenges. *Environ. Int.*, 98: 35-45.
- Thomas, W. J., Crittenden, B. D. 1998. *Adsorption technology and design*. Butterworth-Heinemann, 31-63.
- Tofan, L., Bunia, I., Paduraru, C., Teodosiu, C. 2017. Synthesis, characterization and experimental assessment of a novel functionalized macroporous acrylic

- copolymer for gold separation from wastewater. *Process Saf. Environ. Prot.*, 106(Supplement C): 150-162.
- Tóth, J. 2002. *Adsorption: theory, modeling, and analysis*. Marcel Dekker, Inc., 8-110.
- Ubal dini, S., Fornari, P., Massidda, R., Abbruzzese, C. 1998. An innovative thiourea gold leaching process. *Hydrometallurgy*, 48(1): 113-124.
- Veal, A. R., Yeomans, J., Jug, G. 1991. The effect of attractive monomer-monomer interactions on adsorption of a polymer chain. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 24(4): 827.
- Wan Ngah, W. S., Liang, K. H. 1999. Adsorption of Gold(III) Ions onto Chitosan and N-Carboxymethyl Chitosan: Equilibrium Studies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(4): 1411-1414.
- Wang, L., Xing, R., Liu, S., Yu, H., Qin, Y., Li, K., Feng, J., Li, R., Li, P. 2010. Recovery of silver (I) using a thiourea-modified chitosan resin. *J. Hazard. Mater.*, 180(1): 577-582.
- Wang, S., Li, H., Chen, X., Yang, M., Qi, Y. 2012. Selective adsorption of silver ions from aqueous solution using polystyrene-supported trimercaptotriazine resin. *J. Environ. Sci.*, 24(12): 2166-2172.
- Wu, Y., Fang, Q., Yi, X., Liu, G., Li, R.-W. 2017. Recovery of gold from hydrometallurgical leaching solution of electronic waste via spontaneous reduction by polyaniline. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, 27(4): 514-519.
- Yıldız, N. 2010. Cevher hazırlama ve zenginleştirme. ERTEM Basım Yayın Dağıtım Sanayi ve Ticaret Limited Şti., 402-410.
- Yirikoglu, H., Gülfen, M. 2008. Separation and recovery of silver(I) ions from base metal ions by melamine-formaldehyde-thiourea (MFT) chelating resin. *Sep. Sci. Technol.*, 43(2): 376-388.
- Yurtsever, M. 2008. Değerli ve ağır metallerin adsorpsiyonu için valeks ve kebrako tanin reçinelerinin geliştirilmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, Doktora tezi.
- Zhang, G., Zhou, Y., Ding, Z., Fu, L., Wang, S. 2017. Nanosilica-supported thiosemicarbazide-glutaraldehyde polymer for selective Au(III) removal from aqueous solution. *R. Soc. Chem. Adv.*, 7(87): 55215-55223.
- Zhang, Y., Evans, J. R. G., Yang, S. 2011. Corrected values for boiling points and enthalpies of vaporization of elements in handbooks. *J. Chem. Eng. Data*, 56(2): 328-337.

ÖZGEÇMİŞ

Ümit Can ERİM, 1987 yılında İstanbul Fatih'te doğdu. Orta öğrenimini Fatih Gelenbevi Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi'nde tamamladı ve 2006 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. 2010 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun oldu. 2010 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Bilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı ve 2012 yılında yüksek lisans derecesi kazandı. Aynı yıl doktora çalışmalarına başlamıştır. 2011 Yılında İstanbul Medipol Üniversitesi Eczacılık Fakültesinde Kimyager, 2012 yılında araştırma görevlisi, 2013 yılından bugüne dek öğretim görevlisi olarak görev yapmaktadır