

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Au(III) İYONLARININ BİS(3-AMİNOPROPİL)AMİN  
BAĞLI SİLİKA JEL İLE KATI FAZ  
EKSTRAKSİYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kadir ERDEM**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet ALP**

**Ocak 2017**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Au(III) İYONLARININ BİS(3-AMİNOPROPİL)AMİN  
BAĞLI SİLİKA JEL İLE KATI FAZ  
EKSTRAKSİYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kadir ERDEM**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ**

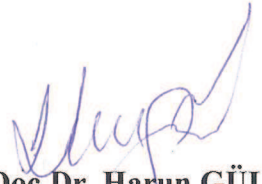
**Bu tez 27/01/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.**



**Prof. Dr. Ahmet ALP**  
Jüri Başkanı



**Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU**  
Üye



**Y. Doç. Dr. Harun GÜL**  
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.

Kadir ERDEM

11.01.2017

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin boyunca ilminden faydalandığım, yanında çalışmaktan onur duyduğum değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet ALP'e,

Deneysel çalışmalarım boyunca bilgi ve emeğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU'na,

Yüksek lisans eğitimin boyunca bilgi ve tecrübelerini paylaşan Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünün tüm öğretim üyelerine ve çalışanlarına,

Deneysel çalışmalarına katkılarından dolayı Kimya Bilim Uzmanı Sayın Merve ÖZÇELİK'e,

Hayatım boyunca yanımda olan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve bugünlere gelmemi sağlayan aileme ve dostlarıma sonsuz teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY.....	ix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
ADSORPSİYON.....	3
2.1. Adsorpsiyon.....	3
2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	5
2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon .....	5
2.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	6
2.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	7
2.3.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	7
2.3.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	8
2.4. Adsorpsiyon Kinetiği.....	10
2.4.1. Birinci derece Lagergren eşitliği.....	10
2.4.2. Pseudo ikinci derece kinetik eşitliği .....	11
2.4.3. Partikül içi difüzyon kinetik eşitliği.....	11
2.5. Adsorpsiyonun Kullanım Alanları.....	12
2.6. Adsorbanlar .....	14

2.6.1. Silika jel.....	16
2.7. Çalışmanın Amacı.....	18
BÖLÜM 3.	
ALTIN.....	19
3.1. Altının Tarihi.....	19
3.2. Altın.....	20
3.3. Altının Kullanım Alanları.....	22
3.4. Altın Üretimi.....	23
3.5. Altın Adsorpsiyonu ve Geri kazanımıyla İlgili Yapılmış Çalışmalar.....	25
BÖLÜM 4.	
MATERYAL VE METOD.....	32
4.1. Kullanılan Cihazlar.....	32
4.2. Kullanılan Kimyasallar.....	32
4.3. Deneysel Yöntem.....	32
4.3.1. Bis(3-aminopropil) amin bağlı silika jelin hazırlanması.....	33
4.3.2. Kolon katı faz ekstraksiyon prosedürü.....	33
4.3.3. Kesikli yöntem prosedürü.....	35
BÖLÜM 5.	
BULGULAR VE TARTIŞMA.....	36
5.1. Kesikli Yöntem Adsorpsiyon Çalışmaları.....	36
5.1.1. Au(III) adsorpsiyonuna çözeltinin asidik durumunun etkisi.....	36
5.1.2. Au(III) adsorpsiyonuna klorür derişiminin etkisi.....	37
5.1.3. Au(III) adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi.....	39
5.1.4. Au(III) adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi.....	40
5.1.5. Au(III) adsorpsiyon kinetiği.....	41
5.1.6. Au(III) adsorpsiyon izotermleri.....	44
5.1.7. Metal karışımından Au(III)'ün seçimli adsorpsiyonu.....	48
5.2. Kolon Katı Faz Ekstraksiyon Çalışmaları.....	49

5.2.1. Numunenin asidik durumunun Au(III) geri kazanımına etkisi.....	49
5.2.2. Elüsyon çözeltisinin Au(III) geri kazanımına etkisi.....	51
5.2.3. Akış hızının Au(III) geri kazanımına etkisi.....	52
5.2.4. Numune hacminin Au(III) geri kazanımına etkisi.....	53
5.2.5. Geliştirilen yöntemin analitik performansı.....	54
5.2.6. Matriks iyonlarının Au(III) geri kazanımına etkisi.....	55
5.2.7. Au (III) iyonlarının bazı ağır metallere ayrılması.....	56
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR.....	58
KAYNAKLAR.....	62
ÖZGEÇMİŞ.....	68

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Å	: Angstrom
BAPA-SG	: Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel
$C_e$	: Denge anında sulu çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat derişimi ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C_o$	: Başlangıç konsantrasyonu
cm	: Santimetre
°C	: Santigrad derece
dk	: Dakika
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi
g	: Gram
$K_f$	: Freundlich izotermine ait bağıl adsorpsiyon kapasitesi
$K_L$	: Adsorpsiyon enerjisi ile ilişkili Langmuir sabiti ( $\text{L mg}^{-1}$ )
LOD	: Gözlenebilme sınırı
LOQ	: Tayin sınırı
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
M	: Molarite
n	: Freundlich izotermine ait heterojenlik faktörü
ppb	: Milyarda bir kısım
ppm	: Milyonda bir kısım
$q_{\max}$	: Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi
$q_t$	: Herhangi bir t anında gram başına düşen adsorplanmış madde miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q_e$	: Adsorbanın gramı başına adsorplanan adsorbat miktarıdır ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$R_L$	: Langmuir izotermine ait bölünme faktörü
% R	: % Geri kazanım



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Adsorpsiyonun temel terimleri.....	3
Şekil 2.2. Adsorpsiyon ile adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	4
Şekil 2.3. Silika jelin yüzeyindeki hidroksil grupları.....	16
Şekil 2.4. Silika jelin 3-aminopropil metoksi silan ile reaksiyonu.....	17
Şekil 2.5. Amino silika jelden Schiff bazı sentezi.....	18
Şekil 3.1. Altının kullanım alanları.....	23
Şekil 4.1. BAPA-SG'nin yapısı.....	33
Şekil 4.2. Kolon yönteminde kullanılan düzenek.....	34
Şekil 5.1. Au(III) adsorpsiyonunun çözeltinin asidik durumu ile değişimi.....	37
Şekil 5.2. Au(III) adsorpsiyonunun Cl <sup>-</sup> derişimi ile değişimi.....	38
Şekil 5.3. Au(III) adsorpsiyonunun karıştırma süresi ile değişimi.....	39
Şekil 5.4. Au(III) adsorpsiyonunun Au(III) başlangıç derişimi ile değişimi.....	40
Şekil 5.5. Pseudo birinci derece eşitliği (pH 2,0).....	41
Şekil 5.6. Pseudo birinci derece eşitliği (pH 3,0).....	41
Şekil 5.7. Pseudo ikinci derece eşitlik (pH 2,0).....	42
Şekil 5.8. Pseudo ikinci derece eşitlik (pH 3,0).....	42
Şekil 5.9. Partikül içi difüzyon eşitliği (pH 2,0).....	43
Şekil 5.10. Partikül içi difüzyon eşitliği (pH 3,0).....	43
Şekil 5.11. Au(III) iyonlarının adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi (pH 2,0).....	45
Şekil 5.12. Au(III) iyonlarının adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi (pH 2,0).....	46
Şekil 5.13. Au(III) iyonlarının adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi (pH 3,0).....	47
Şekil 5.14. Au(III) iyonlarının adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi (pH 3,0).....	47
Şekil 5.15. Metal karışımından Au(III) iyonlarının seçimli adsorpsiyonu.....	49
Şekil 5.16. Au(III) geri kazanımının numunenin asidik durumu ile değişimi.....	50
Şekil 5.17. Au(III) iyonlarının geri kazanımının akış hızıyla değişimi.....	53
Şekil 5.18. Au(III) iyonlarının geri kazanımının numune hacmiyle değişimi.....	54

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Silisyumun bazı bileşikleri ve adlandırılmaları.....	16
Tablo 2.2. Bazı alkoksi silan bileşikleri.....	17
Tablo 3.1. Altının fiziksel, atomik ve diğer özellikleri .....	21
Tablo 3.2. Altın üreticisi ülkeler sıralaması.....	24
Tablo 3.3. Türkiye'nin bilinen altın rezervleri.....	25
Tablo 5.1. Au(III) adsorpsiyonuna çözeltinin asidik durumunun etkisi.....	36
Tablo 5.2. Au(III) adsorpsiyonuna Cl <sup>-</sup> derişiminin etkisi.....	38
Tablo 5.3. Au(III) adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi.....	39
Tablo 5.4. Au(III) adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi.....	40
Tablo 5.5. Au (III) adsorpsiyonu için kullanılan kinetik parametrelerin pH 2,0'deki değerleri.....	44
Tablo 5.6. Au (III) adsorpsiyonu için kullanılan kinetik parametrelerin pH 3,0'deki değerleri.....	44
Tablo 5.7. Au(III) iyonlarının adsorpsiyon izoterm verileri (pH 2,0).....	45
Tablo 5.8. Au(III) iyonlarının adsorpsiyon izoterm verileri (pH 3,0).....	46
Tablo 5.9. Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri.....	48
Tablo 5.10. Metal karışımından Au(III) adsorpsiyonu.....	49
Tablo 5.11. Numunenin asidik durumunun Au(III) geri kazanımına etkisi.....	50
Tablo 5.12. Au(III) iyonlarının geri kazanımına elüsyon çözeltisinin derişiminin ve hacminin etkisi.....	51
Tablo 5.13. Akış hızının Au(III) iyonlarının geri kazanımına etkisi.....	52
Tablo 5.14. Numune hacminin Au(III) iyonlarının geri kazanımına etkisi.....	53
Tablo 5.15. Matriks iyonlarının Au(III) geri kazanımına etkisi.....	56
Tablo 5.16. Eluattaki metal derişimleri ve Au(III) geri kazanımı.....	56
Tablo 6.10. BAPA-SG'nin adsorpsiyon kapasitesinin literatürdeki çeşitli adsorbanlar ile karşılaştırılması.....	60

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Altın, geri kazanım, katı faz ekstraksiyonu, zenginleştirme, adsorpsiyon, modifiye silika jel, bis(3-aminopropil)amin, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi.

Bu çalışmada bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel (BAPA-SG) sentezlendi ve Au(III) iyonlarının sulu çözeltilerinden katı faz ekstraksiyonu için adsorban materyali olarak kullanıldı. Çalışma boyunca Au(III) iyonu derişimlerinin tayininde alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Kesikli yöntemle yapılan çalışmalarda Au(III) adsorpsiyonuna pH, karıştırma süresi, klorür derişimi ve Au(III) başlangıç derişiminin etkisi incelendi ve optimize edildi. Au(III) iyonlarının adsorpsiyonu, numune çözeltilisinin asidik durumunun azalmasıyla artmakta ve pH 3,0'te maksimum değere erişmektedir. Au(III) adsorpsiyonunun dengeye gelme süresi 4 saat olarak tespit edildi. Klorür derişimin artması Au(III) adsorpsiyonunu azalttığı gözlemlendi. BAPA-SG'nin Au(III) adsorpsiyon kapasitesi pH 2,0'de 52,4 mg g<sup>-1</sup>, pH 3,0'te ise 107,5 mg g<sup>-1</sup> olarak hesaplandı. Kolon yöntemi ile yapılan ekstraksiyon ve zenginleştirme çalışmalarda çözelti pH'sı, çözelti hacmi, numune akış hızı, elüent çözeltisinin türü ve hacmi, bazı alkali ve ağır metallerin derişimi gibi çeşitli parametrelerin etkileri incelendi ve optimize edildi. BAPA-SG ile doldurulmuş kolon kullanılarak, pH'sı 2,0'ye ayarlanmış 500 mL hacmindeki numunenin 5 mL/dk akış hızında kolondan geçirilip ardından ise kolonda adsorplanmış Au(III) iyonlarının 5,0 mL hacmindeki 0,1 M HCl içindeki % 1 tiyoüre çözeltisi ile sıyırılmasıyla numunedeki Au(III) iyonlarının kantitatif olarak geri kazanıldığı bulundu.

# **SOLID PHASE EXTRACTION OF Au(III) BY BIS(3-AMINOPROPYL)AMINE BONDED SILICA GEL**

## **SUMMARY**

Keywords: Gold, recovery, solid phase extraction, preconcentration, adsorption, modified silica gel, bis(3-aminopropyl)amine, flame atomic absorption spectrometer.

In this study, bis(3-aminopropyl)amine bonded silica gel (BAPA-SG) was synthesized and used as an adsorbent for solid phase extraction of Au (III) ions from aqueous solutions. Throughout the study, flame atomic absorption spectrometer was used for the determination of Au(III) ion concentrations. The effects of pH, contact time, chloride concentration and initial Au(III) concentration on Au(III) adsorption were investigated and optimized in the experiments performed by the batch adsorption method. Au(III) adsorption increased by decreasing of sample solution acidity and reached the maximum level at pH 3.0. The equilibrium time of Au(III) adsorption was determined to be 4 hours. It was observed that the increase of chloride concentration reduced Au(III) adsorption. The Au (III) adsorption capacity of BAPA-SG was calculated as  $52.4 \text{ mg g}^{-1}$  at pH 2.0, and  $107.5 \text{ mg g}^{-1}$  at pH 3.0. In column extraction and enrichment studies, the effective factors such as solution pH, solution volume, flow rate of sample, type and volume of the eluent solution and levels of some alkaline and heavy metals were examined and optimized. It was found that Au (III) ions were quantitatively recovered using the BAPA-SG filled column by passing of 500 mL of the sample solution at pH 2.0 with 5 mL/min flow rate thorough the column and then elution of adsorbed A(III) ions with 5.0 mL of 1% thiourea in 0.1 M HCl solution.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Altın (Au), gümüş (Ag), platin (Pt) ve paladyum (Pd) nadir bulunan değerli metallerdir (Shen ve ark., 2010). Altın; tıp, petrokimya endüstrisi, nükleer enerji endüstrisi ve elektronik gibi pek çok endüstriyel uygulamada yaygın kullanım alanı bulan en değerli metallere biridir (Pyrzynska, 2012, Elvan ve ark.,2013). Küresel geçerliliğe sahip olan altın, hem yatırım aracı hem de süs eşyası olarak kullanılmakta ve binlerce yıldır cazibesini korumaktadır (Şentürk ve ark.,2007).

Değerli metallere doğada nadir bulunuşu ve endüstriyel alandaki sonsuz değerli metal talebi nedeniyle bu metallere içeren atık sulardan bu değerli metallere geri kazanımı acil hale gelmiştir (Wei ve ark., 2016). Doğal sulardaki eser element seviyeleri doğrudan alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) gibi atomik spektroskopik tekniklerle belirlenemeyecek kadar düşük derişimlerde olabilmektedir. (Özçelik ve ark., 2012). Birçok eser metalin tespit sınırına yakın veya daha düşük derişimlerde olması ve analiz edilen numune matriksinin de ciddi girişimlere sebep olması nedeniyle de alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile çevresel örneklerdeki metal iyonlarının derişimlerinin tayini, zemin düzeltmesi ve kimyasal modifikasyon yapıldığında bile zordur. Bu problemlere gidermek amacıyla, önderişirme-ayırma prosedürlerine gerek duyulmaktadır (Soylak ve ark., 2008).

Değerli metallere elektronik atıklardan geri kazanılmasında pirometalurji ve hidrometalurji gibi endüstriyel geri dönüşüm teknikleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Can, 2013). Çözücü ekstraksiyonu, adsorpsiyon, iyon değişimi, çöktürme ve elektro kazanım gibi yöntemler değerli metallere sulu atıklardan geri kazanılmasında yaygın olarak kullanılan çeşitli teknolojilerdir (Dong ve ark., 2016). Endüstriyel işlemlerdeki başarılarına rağmen, çözücü ekstraksiyonu yönteminin, zehirli ve/veya yanıcı organik çözücülerin kullanımı, yetersiz zenginleştirme verimliliği, faz ayrılmasının zorluğu nedeniyle kullanımı sınırlanmaktadır (Yousif ve

ark., 2012). Diğer taraftan düşük metal konsantrasyonları için bu teknolojiler randımsız ve karmaşıktır, bazı durumlarda da hantal ekipman ve büyük kimya envanterleri gerektirdiğinden pahalıdır. Ayrıca bu teknolojiler önemli miktarda sekonder atık üretir (Uheida ve ark., 2006; Das, 2010). Pirometalurjik prosesler genellikle geri dönüşümün ilk aşamasında kullanılır ve düşük kalitedeki e-atıklar için uygulanabilir değildir. Hidrometalurjik prosesler, liç basamağı ve hedef metal iyonunun diğer yabancı maddelerden ayrılması olmak üzere iki basamaktan oluşur (Yousif ve ark., 2012). Hidrometalurjik prosesler arasında, düşük maliyeti ve yüksek verimliliğinden dolayı adsorpsiyon tekniği, değerli metallerin geri kazanımında en çok kullanılan metottur.

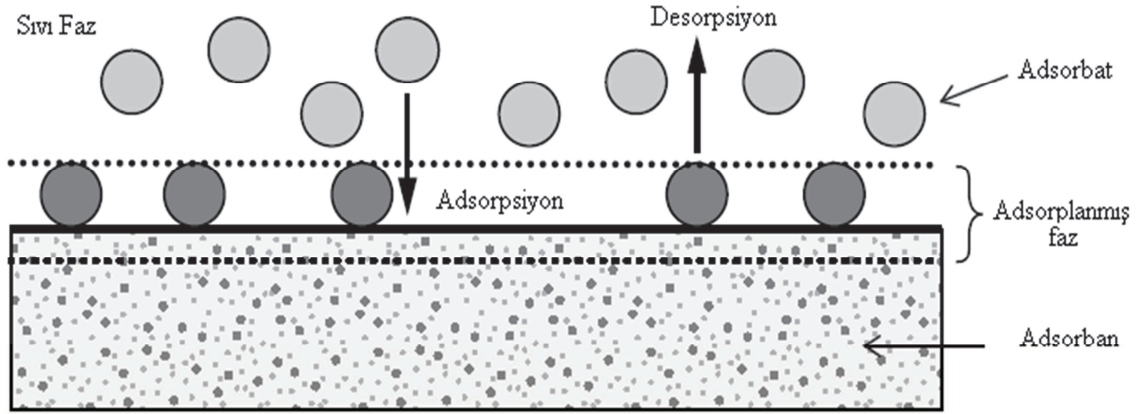
Katı faz ekstraksiyon (SPE) metodu da, ayırma ve ön konsantrasyon teknikleri için yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. SPE prosedüründe adsorban, analitlerin etkili bir şekilde geri kazanılması için çok önemlidir. Son zamanlarda, tekli ya da çok bileşenli halojen tuz çözeltilerinden Au(III) iyonlarını geri kazanmak için modifiye edilmiş mezo gözenekli silika jel adsorbanlar (organosilikalar) başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Fotoohi ve ark., 2015).

Bu çalışmada ise bis(3-aminopropil)amin ile modifiye edilmiş silika jel (BAPA-SG) sentezlendi ve BAPA-SG ile Au(III) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu incelendi. BAPA-SG kullanılarak yapılan kesikli katı faz ekstraksiyon deneylerinde sulu fazın asidik durumu, klorür derişimi, temas süresi ve Au(III) iyonlarının başlangıç derişimi gibi Au(III) adsorpsiyon verimini etkileyen faktörler incelendi ve optimize edildi. Au(III) adsorpsiyon kinetiği ve dengesi, ilgili eşitlikler kullanılarak Microsoft Excel programı ile hesaplandı. Ayrıca kolon katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılarak BAPA-SG ile Au(III) iyonlarının geri kazanımı da araştırıldı. Bu çalışmalarda da çözelti pH'sı, çözelti hacmi, numune akış hızı, elüent çözeltisinin türü ve hacmi, alkali ve ağır metallerin girişim etkisi gibi çeşitli parametrelerin etkileri incelendi ve optimize edildi.

## BÖLÜM 2. ADSORPSİYON

### 2.1. Adsorpsiyon

Bir gaz ya da sıvı fazın diğer katı veya sıvı faz yüzeyinde tercihli olarak birikmesine adsorpsiyon denir (Dey, 2012). Bu fazlardan üzerinde madde biriken faza adsorban, adsorplanan maddeye ise adsorbat denilmektedir. Adsorbatın adsorban yüzeyinden koparılmasına ise desorpsiyon denir. Adsorpsiyonun terimleri şematik olarak Şekil 2.1.'de gösterilmektedir (Worch, 2012).

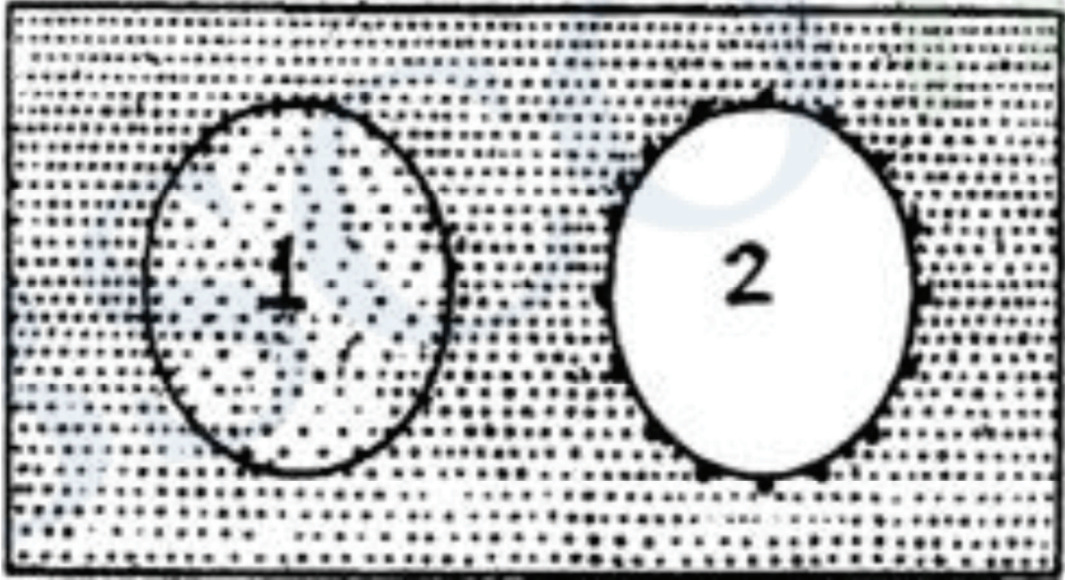


Şekil 2.1. Adsorpsiyonun temel terimleri [Worch, 2012]

Adsorpsiyonda genellikle katı fazdaki adsorbanlar, sıvı fazdaki çözülmüş maddelerin giderilmesi ya da gaz karışımındaki istenmeyen bir gazın ayrılması için kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon ile absorpsiyon birbirinden farklıdır. Absorpsiyon, bir fazın diğer bir fazın tüm hacminde homojen olarak dağılmasıdır. Adsorpsiyon sadece adsorbanın yüzeyinde meydana gelirken absorpsiyon ise fazın tüm hacminde homojen olarak

oluşmaktadır. Adsorpsiyon ile absorpsiyonun karşılaştırılması Şekil 2.2.'de gösterilmiştir (Dey, 2012).



Şekil 2.2. Adsorpsiyon ile absorpsiyonun karşılaştırılması (Day, 2012)

Adsorpsiyon başlangıçta hızlı oluşur ve yavaşlayarak devam ederken absorpsiyonun hızı değişmez. Örneğin amonyak suda absorplanırken kömür üzerinde adsorplanır. Su buharının susuz  $\text{CaCl}_2$  üzerinde tutunması absorpsiyon, silika jel üzerinde tutunması ise adsorpsiyondur (Dey, 2012).

Doğal sistemlerde, karmaşık yapıya sahip bazı materyaller, sulu fazdaki maddeleri hem yüzeyinde hem de içyapısında tutabilir. Toprak, sedimen ya da akifer materyallerin organik fraksiyonları ile organik çözünenlerin alınması, bu karmaşık bağlama mekanizmasının tipik bir örneğidir. Bu nedenle, doğal sistemlerde sıvı ile katı arasındaki faz transferini tanımlamak için daha genel bir terim olan sorpsiyon tercih edilir. Sorpsiyon terimi, adsorpsiyon ve absorpsiyonu içermektedir (Worch, 2012).

Adsorpsiyonun oluşmasında etkili olan kuvvetlere göre adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal olarak ikiye ayrılabilir (Atkins, 1998).



### 2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorban ile adsorbat arasında zayıf bir Van der Waals etkileşimi söz konusu ise bu adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon ya da fizisorpsiyon olarak tanımlanır. Yüzey boyunca çarpıp zıplayan bir molekül, enerjisini giderek kaybedecek ve sonunda tutunma olarak tanımlanan bir işlemle yüzeye bağlanacaktır (Atkins, 1998).

Fiziksel adsorpsiyonda entalpi  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  civarındadır. Genellikle düşük sıcaklıkta meydana gelir ve sıcaklığın artmasıyla fiziksel adsorpsiyon artar. Tersinirdir. Adsorpsiyonun kapsamı, gazın sıvılaştırılma kolaylığına bağlıdır. Spesifik değildir, bütün gazlar katı bir yüzey üzerinde aynı ölçüde adsorbe olurlar. Adsorbat durumu toplu haliyle aynıdır. Tek tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilir. Adsorpsiyon hızı, adsorbatın basıncının artışıyla birlikte artar ve limit bir değere ulaşır (Dey, 2012).

### 2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Moleküller veya atomlar genellikle kuvvetli bir kovalent bağ oluşumuyla yüzeye tutunuyorlarsa bu adsorpsiyon da kimyasal adsorpsiyon ya da kemisorpsiyon olarak tanımlanır. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekül, yüzey atomlarının doymamış değerliklerini karşılamak üzere parçalanabilir (Atkins, 1998).

Kimyasal adsorpsiyonda entalpi  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$  civarındadır. Yüksek sıcaklıkta meydana gelir. Tersinmezdir. Adsorpsiyon derecesi ile gazın sıvılaştırılması arasında hiçbir korelasyon yoktur. Oldukça spesifiktir, adsorban ve adsorbat molekülleri arasında bağ oluşması gerekir. Adsorbat hali, yığınınkinden farklı olabilir. Yalnızca bir tabakalı yani monomolekülerdir. Adsorpsiyon hızı genellikle basınç arttıkça azalır (Dey, 2012).

## 2.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen faktörlerin ilki olarak adsorbatın niteliği verilebilir. Kritik sıcaklık ne kadar yüksekse adsorbat gazı daha kolay sıvı hale getirilir (örn.,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}_2$ ) ve daha kolay adsorbe edilebilir hale gelir.

Diğer bir önemli faktör ise adsorbanın yapısıdır. Boş veya yarı doldurulmuş d-orbitalleri ve yüksek yük/boyut oranı sebebiyle geçiş metalleri, gazlar için iyi adsorbandır.

Adsorban maddenin yüzey alanı adsorpsiyonun gerçekleşmesinde etkili bir faktördür. Yüzey alanının artışı, adsorpsiyon miktarını pozitif yönde etkiler. Çok gözenekli odun kömürü ve silika jel gibi materyaller mükemmel adsorbanlardır. Ayrıca adsorbanın yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar da adsorpsiyonu etkileyen faktörlerdendir.

Gaz adsorpsiyonunda basınç da etkili bir faktördür. Adsorbat mol sayısının adsorban kütesine oranı ile sabit sıcaklıktaki adsorbat gaz basıncı arasındaki ilişki farklı bilim adamları tarafından çeşitli şekillerde adsorpsiyon izotermi olarak modellenmiştir.

Adsorbanın aktifliği de önemli faktörlerden bir diğeridir. Mekanik sürtünme veya kimyasal reaksiyona maruz bırakma (metalik adsorban), ince bölünme durumu, aşırı ısınmış buhar mevcudiyetinde kuvvetli ısıtma (örneğin aktif kömür) gibi yöntemlerle adsorban maddeler daha aktif hale getirilerek kullanılır.

Sıcaklığın etkisi de adsorpsiyonu etkiler. Genellikle sıcaklığın artışı ile adsorpsiyon azalır (Dey, 2012).

Metal iyonlarının adsorpsiyonunda çözeltinin pH değeri önemli bir faktördür.  $\text{H}_3\text{O}^+$  ve  $\text{OH}^-$  iyonlarının adsorpsiyonu oldukça kuvvetli olduğundan metal iyonlarının adsorpsiyonu sulu fazın pH değerinden etkilenir. Fakat azot atomu içeren adsorbanlar ile değerli metallerin adsorpsiyonu asidik bölgelerde yüksek olmaktadır. Bunun

nedeni hem değerli metalin anyonik türünün oluşumu hem de azot atomlarının protonlanması ile ilgilidir (Sivrikaya ve ark., 2011).

Adsorpsiyona etkisi olan bir diğer faktör ise karıştırma süresidir. Adsorban ile adsorbatın etkileşimi, temas süresinin artmasıyla artar ve bu da adsorpsiyonun artmasına neden olur. Karıştırma süresi ile adsorpsiyonun artışı, adsorpsiyonun dengeye ulaşmasına kadar devam ettiği bilinmektedir (Can, 2010).

### 2.3. Adsorpsiyon İzotermi

Belirli bir sıcaklıkta adsorbe edilen madde miktarı ile adsorbatın gaz ise basıncı, sıvı ise konsantrasyonu arasındaki ilişki izotermier kullanılarak ifade edilir (Dey, 2012).

Literatürde bir çok adsorpsiyon izotermi bulunmakla birlikte, bunlar arasında Langmuir ve Freundlich izotermier sulu çözeltilerden adsorpsiyon için en basit, güvenilir, kullanışlı olanlarıdır.

#### 2.3.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Bir maddenin katı yüzeyinde adsorbe olan miktarını ifade etmek amacıyla geliştirilen bir bağıntıdır. Freundlich izotermi, deneysel olarak bulunmuştur ve katı yüzeyinde adsorplanan madde miktarını, çözeltideki madde konsantrasyonuna göre veren bir bağıntı şeklinde ifade edilir (Yıldız, 2010).

Freundlich izoterm eşitliği heterojen adsorpsiyona dayanan deneysel bir sabittir ve aşağıdaki (2.1) eşitliği ile verilir (Freundlich, 1906).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.1)$$

Burada,  $q_e$ ; denge anında adsorbanın gramı başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g),  $C_e$ ; denge anında sulu çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat derişimi (mg  $L^{-1}$ ),  $K_f$  ve  $n$  ise Freundlich sabitleridir.

Freundlich izoterm eşitliğinde  $K_f$  bağıl adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir.  $n$  ise heterojenlik faktörü olup adsorpsiyon olayının şiddetiyle ilgilidir ve  $n > 1$  olduğunda adsorpsiyon oldukça elverişlidir (Berkem, 1994).

Freundlich izoterminin doğrusal hali (2.2) eşitliği ile verilir.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.2)$$

$\ln q_e$  ile  $\ln C_e$  arasında grafik çizilirse düz bir doğru elde edilir ve bu doğrunun eğimi  $1/n$ 'i ve y eksenini kestiği nokta da  $\ln K_f$  değerini verir (Berkem, 1994).

### 2.3.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Gazların katı yüzeyinde adsorpsiyonu ile ilgili ilk kantitatif teorik bağıntı Langmuir tarafından verilmiştir. Langmuir izoterminin varsayımları şu şekilde ele alınabilir.

- 1) Tüm adsorpsiyon bölgeleri eşdeğerdir.
- 2) Belli bir sitede adsorbe olma özelliği yakınlardaki sitelerin dolaşımından bağımsızdır.
- 3) Adsorpsiyon ısısı yüzey örtüsünden bağımsızdır.
- 4) Adsorbat molekülleri arasındaki moleküller arası etkileşim önemsizdir.
- 5) Adsorpsiyon ve desorpsiyon arasında dinamik denge vardır.
- 6) Adsorbat tabakası tek moleküldür (Dey, 2012).

Langmuir izotermi teorik bir modele dayanır. Bu modele göre adsorpsiyon adsorban yüzeyi üzerinde enerji ve yapı bakımından homojen olarak gerçekleşir ve adsorplanan iyon ya da moleküller arasında bir etkileşim meydana gelmez ve adsorban yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon bölgeleri bir tek tabaka adsorbat ile dolar (Langmuir, 1918; Yıldız, 2010; Duran ve ark., 2011).

Bu izotermin lineer olmayan hali aşağıdaki (2.3) eşitliği ile ifade edilir.

$$q_e = \frac{K_L q_{\max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.3)$$

Burada;

$q_e$ ; adsorbanın gramı başına adsorplanan adsorbat miktarıdır ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$C_e$ ; denge anında sulu çözeltilerde adsorplanmadan kalan adsorbat derişimidir ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$q_{\max}$ ; maksimum adsorpsiyon kapasitesidir ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$K_L$ ; adsorpsiyon enerjisi ( $\text{L mg}^{-1}$ ) ile ilişkili sabittir.

Langmuir denkleminin lineer hali (2.4) eşitliği ile verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (2.4)$$

$C_e$ 'ye karşı  $C_e/q_e$  grafiğı çizilirse düz bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi  $1/q_{\max}$  değerini ve y eksenini kestiğı nokta da  $1/K_L q_{\max}$  değerini verir.

Langmuir izoterminde başka boyutsuz terim de bölünme faktörü olan  $R_L$ 'dir ve (2.5) eşitliğiyle hesaplanır.

$$R_L = \frac{1}{1 + a_L C_0} \quad (2.5)$$

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

$R_L > 1$  olursa adsorpsiyona elverişsiz,  $R_L = 1$  olursa izoterm doğrusal,  $0 < R_L < 1$  olursa adsorpsiyon kendiliğinden ve  $R_L = 0$  olursa adsorpsiyon geri dönüşümsüz biçimdedir (Langmuir, 1916; Yıldız, 2010; Duran ve ark., 2011).

## 2.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşim süresi değiştirilerek adsorpsiyon hızını etkileyen adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması açısından oldukça önemlidir.

Bir çözeltide adsorpsiyon olayı 4 ana basamak üzerinden yürür.

- 1) Adsorplanan maddenin molekülleri, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (film difüzyonu).
- 2) Adsorbat, film tabakasından adsorbanın gözeneklerine difüze olur.
- 3) Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
- 4) En son olarak da adsorplanan maddenin gözenek yüzeyine tutunması gerçekleşir.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için ikinci ve üçüncü basamaklar hız belirleyicidir. İkinci basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, üçüncü basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın üçüncü basamak olduğunu söylenebilir (Yıldız, 2010; Duran ve ark., 2011).

### 2.4.1. Birinci derece Lagergren eşitliği

Aşağıdaki (2.6) eşitliğinde pseudo birinci dereceden denklemin lineer formu verilmiştir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.6)$$

Burada;

$q_e$ ; Denge anında gram başına düşen adsorplanmış madde miktarı (mg/g)

$q_t$ ; Herhangi bir t anında gram başına düşen adsorplanmış madde miktarı (mg/g)

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

$k_1$  ve  $q_e$  değerleri,  $\ln(q_e - q_t)$ 'nin t'ye karşı grafiğinden elde edilen lineer eğrinin eğim ve kesim noktasından hesaplanır (Lagergren, 1898).

#### 2.4.2. Pseudo ikinci derece kinetik eşitliği

Pseudo ikinci derece denklem için eşitlik (2.7)'deki denklem ile verilebilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte;  $k_2$ , pseudo ikinci derece hız sabiti ( $g \text{ mg}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ )'dir.  $q_e$  ve  $k_2$  değerleri,  $t/q_t$ 'nin t'ye karşı grafiğinden elde edilen eğim ve kesim noktasından hesaplanır (Ho ve McKay, 1999).

#### 2.4.3. Partikül içi difüzyon kinetik eşitliği

Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için parçacık içi yayılımı tanımlamak için geliştirilmiş bir modeldir. Weber ve Borris tarafından önerilen bu partikül içi difüzyon modeli (2.8) eşitliği ile verilmiştir.

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (2.8)$$

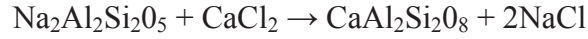
Burada;  $k_{int}$  partikül içi difüzyon sabiti ( $mg \text{ g}^{-1} \text{ dk}^{1/2}$ )'dir. C, sınır tabaka kalınlığını karakterize eden bir sabittir (Can, 2010). İzotermin sabitlerini bulmak için  $q_t$  ile  $t^{1/2}$  arasında doğru çizilir. Doğrunun kesim noktası C'ye eğimi ise  $k_{int}$  değerini verir.

## 2.5. Adsorpsiyonun Kullanım Alanları

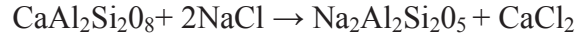
Adsorpsiyon işleminin birçok kullanım alanı vardır (Dey, 2012). Bu kullanım alanlarını şöyle sıralayabiliriz;

- 1) Yüksek vakum üretiminde adsorban maddeler kullanılır.
- 2) Gaz maskelerinde zehirli gazlar (örn., Cl<sub>2</sub>, CO, oksijen sülfür vb.) adsorban maddeler tarafından adsorbe edilerek hava solunum açısından temiz hale getirilir.
- 3) Kurutma veya nem alma için, havadaki su buharını veya nemi azaltmak/kaldırmak için adsorban maddeler kullanılabilir. Örneğin silika jel ve alümina, elektronik teçhizatın neminin giderilmesi için kullanılır.
- 4) Renkli maddelerin çözeltiden uzaklaştırılmasında aktif kömür adsorban olarak kullanılır. Renkli kirlilikler adsorbe edilerek çözeltilerin renkleri giderilir. Ayrıca şeker kamışı üretiminde de renk giderici olarak kullanılır.
- 5) Heterojen kataliz: Çoğunlukla heterojen katalitik reaksiyonlar, gaz halindeki reaktiflerin katı katalizör üzerinde adsorbe edilmesiyle sonuçlanır. Örneğin, yağların hidrojenlenmesi için ince toz halindeki nikel, sülfürik asidin üretimi için temas sürecinde ince bölünmüş vanadyum penta oksit (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) kullanılır.
- 6) İnert gazların ayrılması: Kömür ile gazların adsorpsiyon dereceleri arasındaki farklılıktan dolayı, inert gaz karışımı, farklı düşük sıcaklıklarda Hindistan cevizi odununa adsorpsiyon ile ayrılabilir.
- 7) Sert suyun yumuşatılmasında yine adsorban bir madde olan zeolit kullanılır. Sert su, zeolit (sodyum alüminyum silikat) ile doldurulmuş bir kolondan geçirilir ve suya sertlik veren Ca<sup>++</sup>, ve Mg<sup>++</sup> iyonları, zeolit üzerine adsorbe edilerek Na<sup>+</sup> iyonları ile yer değiştirilir.





Kullanılmış zeolit ise, %10'luk sodyum klorür çözeltisi ile rejenere edilir.



8) Suyun deiyonizasyonunda: Katyon ve anyon değiştirici reçineler yardımıyla tüm çözünmüş tuzları uzaklaştırılarak suyun deiyonize olması sağlanır. Katyon değiştirici, adsorbe edilmiş  $\text{H}^+$  iyonlarına sahip makro-anyon ( $\text{RSO}_3$  vb.) içeren polistiren gibi organik bir sentetik reçinedir. Adsorbe edilmiş  $\text{OH}^-$  iyonlarına sahip olan bir bazik grup ( $\text{R}_3\text{Na}^+$  vb.) içeren bir reçine ise anyon değiştirici olarak işlev görür.

9) Hastalıkların iyileştirilmesinde: Bazı ilaçlar mikroplar üzerinde adsorbe edilerek mikropları öldürür veya dokularda adsorbe edilerek ısınmayı sağlarlar.

10) Temizleme maddeleri: Sabun ve deterjanlar ara yüzde adsorbe olurlar ve böylece kir ile temizlenmesi istenilen materyal arasındaki yüzey gerilimini azaltırlar, böylece kir su ile birlikte uzaklaştırılmış olur.

11) Köpüklü yüzdürme prosesi: Düşük dereceli bir sülfür cevheri, bu yöntemle silika ve diğer topraklı maddelerden ayrıştırılarak zenginleştirilir.

12) Adsorpsiyon indikatörlerinde: Gümüş halojen tuzu gibi belirli çökeltilerin yüzeyi, eozin, floresein gibi bazı boyaları adsorplama özelliğine sahiptir.

13) Kromatografik analiz: Adsorpsiyon fenomeni, kromatografik analiz olarak bilinen mükemmel bir analiz tekniğini doğurmuştur.

14) Boyamada: Birçok boya doğrudan doğruya veya renk sabitleştirici kullanılarak adsorbe edilir.

15) Biyosensör geliştirme: Bilimsel literatür, çoğunlukla nano desenli kendi kendine birleşmiş mono tabakaların (SAM), substrat ile hareketsizleştirilmiş protein veya protein-DNA eşleniği arasında bağlayıcı olarak rol aldığını göstermektedir. Bu tür cihazlar biyosensör olarak kullanılır.

## 2.6. Adsorbanlar

Katı yüzeylerin organik bileşiklerin moleküllerini farklı afinite mekanizmaları ile bağlama özelliği uzunca zamandan beri bilinmektedir. Bu fenomen tarafından sunulan analitik imkanlar, ilk kez Tswett tarafından yirminci yüzyılın başında tanıtılan kromatografik tekniklerin uzun vadeli geliştirilmesi sırasında aşamalı olarak kabul edilmiştir. Çeşitli moleküllerin, sorbent maddenin yüzeyinde bulunan aktif bölgelere afinitesindeki farklılıklar, farklı moleküllerin karışımlarının ayrılmasına imkan sağlamış ve böylece tekli tür olarak tespit edilmeleri mümkün olmuştur (Liska, 2000).

Adsorpsiyonda, birçok kromatografik uygulamada ve katı faz ekstraksiyon prosedürlerinde çeşitli sorbent malzemeler kullanılmaktadır (Simpson, 2000). Ticari olarak önemi olan adsorbanlar aktif karbon, zeolit, aktif alümina, silika jel ve polimerik materyaller olarak sıralanabilir. Bunlar arasında aktif karbonun dünya çapındaki pazarı 1 milyar USD civarında iken silika jelin pazarı ise 27 milyon USD'dir (Yang, 2003).

Aktif karbon genel bir terim olup genellikle yüksek derecede gözenekli ve büyük yüzey alanına sahip karbon esaslı tüm malzemelere verilen bir isimdir (Bansal ve ark., 2005). Aktif karbonlar karbon esaslı olan bütün malzemelerden üretilebilir olmasına rağmen ticari olarak odun kömür ve Hindistan cevizi kabuğundan üretilmektedir. Aktif karbon üretimi fiziksel ve kimyasal yöntemlerle yapılır. Ticari olarak kimyasal yöntemle aktif karbon üretimi fosforik asit ile yapılır; bu işlemde önce aktive edilecek malzemeye fosforik asit emdirilir, ardından 700-1000 °C arasında değişen sıcaklıklarda aktivasyon işlemi yapılır. Dünyada daha çok fiziksel yöntemle aktif karbon üretimi yapılır. Bu yöntemde materyal önce yüksek

sıcaklıklarda piroliz edilir. Ardından su buharı veya karbondioksit ile aktivasyon yapılır. Aktif karbon materyalinin en önemli özelliği gözenekli yapıya sahip olması ve yüzey alanının büyük olmasıdır. Ticari aktif karbonların yüzey alanları 1000-2000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> civarındadır (Thomas ve ark., 1998; Yang, 2003).

Aktif alümina diğer adıyla gözenekli alümina, alüminyum oksit olup  $\gamma$ -alümina kristal yapısındadır. Spesifik yüzey alanı 150 ile 500 m<sup>2</sup>/g arasında değişmektedir. Gözenek çapları 60 ile 15 Å aralığında olup, üretim şartlarına bağlıdır. Yoğunluğu ise 1,8 ile 0,8 g cm<sup>-3</sup> aralığındadır. Gözenekli alümina parçacıkları, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O'nun %3 nem içeren ortamda kontrollü bir şekilde dehidrate edilmesiyle üretilir. Aktif alümina kurutma ajanı olarak ve hidrokarbon buharlarından polar gazların giderilmesi için kullanılmaktadır (Suzuki, 1990).

Zeolit alüminosilikat mineralidir. 30'dan fazla doğal zeolit kristali bulunmaktadır. Değişik tipleri ise endüstriyel olarak sentezlenmektedir. Zeolitın yapısı, SiO<sub>4</sub> ve AlO<sub>4</sub> düzgün dörtyüzlü yapılarının O atomlarını paylaşarak bir araya gelmesiyle oluşur. Neticede değişik şekillerde düzenlenme sonucu gözenekli ve kristal bir yapı meydana gelir. Zeolitlerde Si/Al oranı hiçbir zaman 1'in altında olamaz iken üst limit yoktur (Ruthven, 1984).

Polimerler, bir veya daha fazla atom veya atom grubunun birden çok tekrarı ile oluşan moleküllerdir. Polimerler; plastikler, kauçuklar, lifler, boyalar, yapıştırıcılar türü malzemelerin üretiminde yararlanılan temel girdilerdir. Adsorban olarak gözenekli yapıda olan çeşitli polimerler (çeşitli stiren divinil benzen polimerleri gibi) mevcuttur. Ticari polimerler fonksiyonel grup taşıyıp taşımadığına göre ikiye ayrılabilir. Fonksiyonel grup içeren polimerler özel uygulamalar için kullanılırken fonksiyonel grup taşımayan çıplak polimerler ise genel adsorpsiyon uygulamaları için yüksek gözeneklilikleri nedeniyle kullanılırdılar (Özer, 2014).

### 2.6.1. Silika jel

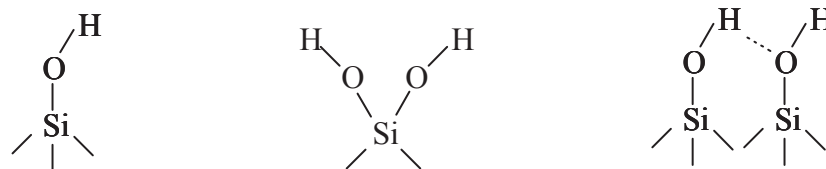
Silisyum yer kabuğunun yaklaşık %28'ini oluşturan, oksijenden sonra doğada en fazla bulunan elementtir. Silisyum tabiatta kuvars ( $\text{SiO}_2$ ), çeşitli silikat ve alüminosilikat bileşikleri halinde bulunmaktadır. Silisyumun bazı bileşikleri ve adlandırılmaları Tablo 2.1.'de verilmiştir (İmamoğlu, 2003).

Tablo 2.1. Silisyumun bazı bileşikleri ve adlandırılmaları (İmamoğlu, 2003)

Bileşiğin Formülü	Bileşiğin Adı
$\text{SiH}_4$	Silan
$\text{SiH}_3\text{X}$	Halosilan
$\text{Si(OH)}_4$	Monosilik asit
$\text{SiR}_4$	Tetraorganosilan
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	Trimetilklorosilan

Silika yapısal formülü  $\text{SiO}_2$  olan inorganik bir polimerdir (Simpson, 2000).  $\text{SiO}_2$  yazılış bakımından  $\text{CO}_2$ 'yi andırmasına rağmen, burada silisyum karbon gibi ( $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ) çift bağlar yapmaz.  $\text{SiO}_2$  deki her bir silisyum dört oksijen atomu ile çevrili olup, her oksijen atomu da aynı zamanda bir diğer silisyum atomuna bağlıdır (İmamoğlu, 2003).

Silika jelin yüzeyinde Si-OH (silanol) grupları vardır. Yapının içinde ise Si-O-Si (siloksan) bağları bulunmaktadır. Silika jelin reaktivitesi yüzeyindeki silanol grupları sayesinde. Yüzeydeki bu silanol grupları tek, visinal (komşu) ve geminal (aynı atoma bağlı) olarak üç halde bulunabilir. Silika jelin yüzeyindeki hidroksil gruplarının yapıları Şekil 2.3.'te verilmiştir (İmamoğlu, 2003).



Şekil 2.3. Silika jelin yüzeyindeki hidroksil grupları (İmamoğlu, 2003)

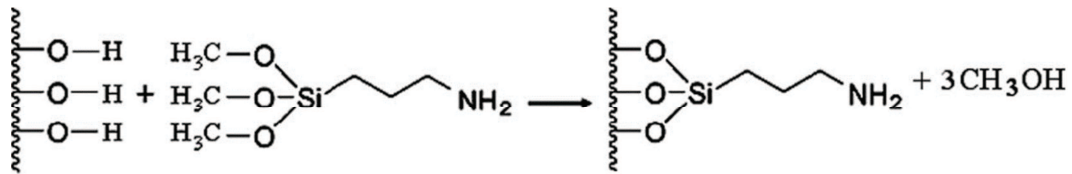
Silika jel yüzeyindeki silanol grupları vasıtasıyla suyla H-bağı yaparak, suyu çok iyi adsorplar, bu nedenle silika jel nem giderici olarak kullanılırlar.

Silika jelin birçok modifikasyon yöntemi olmakla beraber en önemlisi sililleşme reaksiyonudur. Bu işlem için klorosilan ve alkoksisilan bileşikleri kullanılmaktadır. Üretilen modifiye silika jellerin düşük pH'lardaki kararlılıklarından dolayı alkoksisilan bileşikleri daha yaygın olarak kullanılır. Alkoksisilan bileşikleri organik grup içeren trialkoksisilan yapısındadır. Genel formülleri  $(R_1O)_3Si-R_2$  şeklindedir.  $R_1$  metil ya da etildir.  $R_2$  ise çeşitli organik gruplardır. Bazı alkoksisilan bileşikleri Tablo 2.2.'de verilmiştir (İmamoğlu, 2003).

Tablo 2.2. Bazı alkoksi silan bileşikleri (İmamoğlu, 2003)

Bileşiğin Adı	Bileşiğin Formülü
3-Kloropropiltrioksosilan	$(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2CH_2Cl$
$\gamma$ -Merkaptopropiltrioksosilan	$(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2CH_2SH$
$\gamma$ -Aminopropiltrioksosilan	$(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2CH_2NH_2$
$\gamma$ -Glisidoksipropiltrimetoksosilan	$(CH_3O)_3SiCH_2CH_2CH_2OCH_2\underset{\text{O}}{\text{C}}HCH_2$

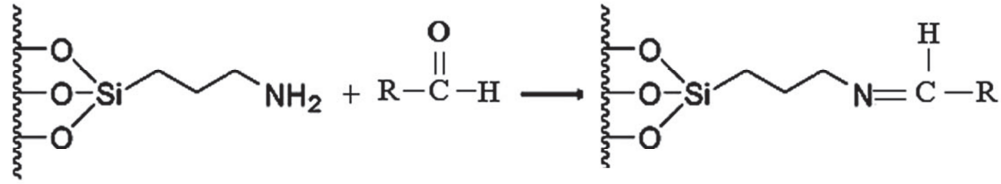
Silika jelin tipik sililleşme reaksiyonu Şekil 2.4.'deki gibidir.



Şekil 2.4. Silika jelin 3-aminopropiltrimetoksosilan ile reaksiyonu (Kara ve ark., 2012)

Bu şekilde üretilen modifiye silika jeller değişik organik gruplar ile modifiye edilerek arzu edilen organik fonksiyonel ligandlar silika jele kovalent olarak bağlanabilir. Bu işlem için örnek olarak amin grubu ile aldehit arasında Schiff bazı

oluşumu verilebilir. Amino silika jelden Schiff bazı sentezi Şekil 2.5.'te gösterilmiştir (Kara ve ark., 2012).



Şekil 2.5. Amino silika jelden Schiff bazı sentezi (Kara ve ark., 2012)

## 2.7. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada Au(III) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu için bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel kullanılacaktır. Literatürdeki rapor edilmiş çalışmalarda bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel bakır(II), Pd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonu için kullanılmıştır (Cagirdi ve ark., 2014; Sivrikaya ve ark., 2011; Akyuz ve ark., 2013). Literatür araştırmasına göre bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ile Au(III) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu çalışılmamıştır. Bu nedenle bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel Au(III) iyonları için yeni bir adsorbandır. Çalışmada bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jelin seçilmesinin nedeni olarak temel metal iyonlarına ilgisinin az olması sonucu Au(III) ile bu temel metallerin ayrılmasına imkan verebilecek olmasıdır. Bunun nedeni olarak azot atomları arasında propil grubunun etil grubuna göre daha uzun olmasıdır.

Çalışmada bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel sentezlenerek Au(III) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu için kullanılabilirliği incelenmiştir. Kesikli ve kolon yöntemi ile katı faz ekstraksiyonu deneyleri yapılmıştır. Kesikli yöntemde çözeltinin asidikliği, klorür iyonu derişimi, karıştırma süresi ve başlangıç derişimi etkileri incelenmiştir. Au(III) adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerine uygulanarak Au(III) adsorpsiyon dengesi incelenmiştir. Ayrıca Au(III) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği hesaplanmıştır. Kolon yönteminde ise pH, akış hızı, numune hacmi, elüent tipi, matriks iyonları gibi parametrelerin etkileri incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir.

## BÖLÜM 3. ALTIN

### 3.1. Altının Tarihi

Altın geçmişten günümüze önemi giderek artan, çağlar boyu saklama aracı olarak kullanılan değerli bir madendir. Yüzyıllarca para ve mücevher yapımında kullanılmıştır ve son yıllarda da gelişen teknoloji ile endüstriyel alanda da kullanılmaya başlamıştır (İstanbul Altın Borsası, 2000).

M.Ö. 3200 yıllarında Mısır'da süs eşyası olarak kullanılmaya başlayan altın, mal ve hizmet karşılığında ödenecek bir bedel olarak kabul edilmeden çok öncesinde de, eski Yunanlılar, Asurlular, Mısırlılar ve Etrüsklüler tarafından benzersiz sanat eserleri yapımında kullanılmıştır. Tanrısallık simgesi sayıldığı için tanrılara sunulan adaklara malzeme olmuştur. Tanrısal iktidarın yerini siyasal iktidara bırakmasıyla da kralların madeni haline gelmiştir. Peru'da M.Ö. 2000 yılına ait altın ziynet eşyaları kalıntılarına bakıldığında ise, Amerika kıtasındaki Aztekler ve İnkaların da altına tutkun oldukları görülmüştür. M.Ö. 550 yıllarında Lidya Kralı Krezos, altını para olarak (sikke) bastırması ve altının para olarak basılması ile de ticaret artmış, şehirler zenginleşmiş ve dünya yeni bir refah devresine girmiştir (Gürdal, 2008).

Altın, eski Türk Devletleri için de çok önemlidir. Göktürk Yazıtları'nda altın, zenginlik ve varlık kaynağı olarak görülmektedir. "Sarı altın (altın), beyaz ürün (gümüş)" sözcük öbeği halinde, Bilge Kağan'ın, Türk milletini sarı altın ve beyaz gümüş kazandırarak refaha erdirdiğini ifade etmek için kullanılmıştır. Osmanlı Devleti'nin tuğ ve bayraklarında tepelik ve babalarında bazıları altından yapılmıştır. Bütün Türk devletlerinde altın, devlet gücünün sembolü olmuştur. Çok kudretli ve zengin bir toplumsal hayatın gözlemlendiği Altaylar gerçek bir altın endüstrisi merkezi durumundaydı. Yapılan kazılarda bulunan elbiseler ile süsler çoğu zaman devlet sembolleriyle ilgiliydiler. İnsanlar süslenmek amacının yanında, soyluluk göstergesi olarak da altın eşyalar kullanırlardı (Gürdal, 2008).

Simya, altın elde edebilme tutkusuyla doğmuş ve gelişmiştir. Temel hedeflerinden biri, doğada bol miktarda bulunan bakır veya kurşunu, özellikle altına veya gümüşe döndürebilen filozof tasına erişmek olan Simyacılar, M.Ö. 3.yüzyıldan bu yana bıraktıkları yazılı kaynaklarda rastlamak mümkündür. Hatta Cleopatra bile devlet işlerini bir kenara bırakmış, zamanını altın yapmaya çalışmakla geçirmiştir (Erdem, 2006).

### 3.2. Altın

Altın, Au sembolü ile bir elementtir. Bu sembol Latince’de ışıldayan-parlayan anlamı taşıyan Aurum kelimesinden gelmektedir (<https://tr.wikipedia.org/wiki/Altın>). Doğada tek izotop halinde bulunur. Altın, parlak sarı renkli ve yumuşak bir metaldir, kolayca çekilip dövülebilir, tel ve levha haline getirilebilir. Kral suyu dışındaki asitlerde çözünmez. Altın görünüşü, asitlere karşı dayanıklılığı, doğada serbest halde bulunabilmesi, kolay işlenip çok ince levha haline getirilebilmesi ve ısı ve elektriği çok iyi iletmesi gibi özellikleri sebebiyle ilkçağlardan beri ilgi çeken bir metal olmuştur. Altının temel Tablo 3.1’de özellikleri verilmiştir.

Altın, dünyada genellikle düşük konsantrasyonlarda bulunur. Kalaverit ( $Au_2Te_4$ ), silvanit ( $Au_2Ag_2Te_6$ ) ve krennerit ( $Au_8Te_6$ ) mineralleri olduğu gibi bakır ve kurşun minerallerinde de eser miktarları bulunabilir. Volkanik kuvarsların içinde, akarsuların kumlu yataklarında toz ve metalik halde bulunabilir. Kullanış amacına yönelik, altının bazı özelliklerini değiştirmek için çeşitli alaşımları yapılmaktadır.

Altın-gümüş alaşımları, %75 altın, %25 gümüşten oluşur. Yeşil renklidir ve mücevher yapımında kullanılır. %40 altın, %60 gümüş alaşımı beyaz renkte ve serttir. Altın-nikel alaşımı, mücevher yapımında kullanılan beyaz altının esasını teşkil eder. Bu alaşımda %80 altın, %16 nikel, %3 çinko ve %1 bakır kullanılır. Altın-bakır alaşımı, para basımında yaygın olarak kullanılır ve kolayca işlenebilir. Altın-paladyum alaşımı da kolayca işlenebilen bir alaşımdır. En fazla sertlik gösterenler %60-65 paladyum ihtiva edenlerdir. Bu alaşımlar düşük sıcaklıklarda yüksek direnç gösterebilmeleri sebebiyle potansiyometre yapımında kullanılmıştır



(Bulut, 2009). Batı dünyasında altın satışlarında genellikle troy ons birimi kullanılmaktadır. 1 troy ons, 31,1 g'a karşılık gelir. Dünya tarihinde altın üretiminin 3 milyar ons (93300 ton) olduğu zannedilmektedir. Mevcut altın ise 1,3 milyar onstur (40430 ton). Dünya üretiminin geri kalan kısmı olan 1,7 milyar ons (52870 ton) altının ise bir kısmının kaybolduğu, geriye kalan kısmının da sanayide, dışılıkte, süs eşyası ve para yapımında kullanıldığı tahmin edilmektedir (TMMOB, 2005).

Tablo 3.1. Altının fiziksel, atomik ve diğer özellikleri (Bulut, 2009)

Sembolü	Au
Atom numarası	79
Element serisi	Geçiş metalleri
Grup, periyot, blok	1B, 6, d
Görünüş	Metalik sarı
Atom kütlesi	196.966569(4) g mol <sup>-1</sup>
Elektron dizilimi	Xe 4f <sub>14</sub> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>
Enerji seviyesi başına elektronlar	2, 8, 18, 18, 32, 1
Fiziksel Özellikleri	
Maddenin hali	Katı
Yoğunluk	19.3 g cm <sup>-3</sup>
Erime noktası	1337.33 K, 1064.18 °C, 1947.52 F
Kaynama noktası	3129 K, 2856 °C, 5173 F
Erime ısısı	12.55 kJ mol <sup>-1</sup>
Buharlaşma ısısı	324 kJ mol <sup>-1</sup>
Isı kapasitesi	25.418 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> (25 °C)
Atom özellikleri	
Kristal yapısı	Kübik
Yükseltgenme seviyeleri	3, 1
Elektronegatifliği	2.54 Pauling ölçeği
İyonlaşma enerjisi	890.1 kJ mol <sup>-1</sup>
Atom yarıçapı	135 pm
Diğer özellikleri	
Elektrik direnci	22.14 nΩ m (20°C'de)
Isıl iletkenlik	318 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Isıl genleşme	14.2 μm m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Mohs sertliği	2.5

### 3.3. Altının Kullanım Alanları

Dünyada üretilen altın %86 oranında süs ve ziynet eşyası olarak kuyumculuk sektöründe, %4 oranında da para, madalya ve külçe olarak yatırım ve koleksiyon amacıyla kullanılmaktadır.

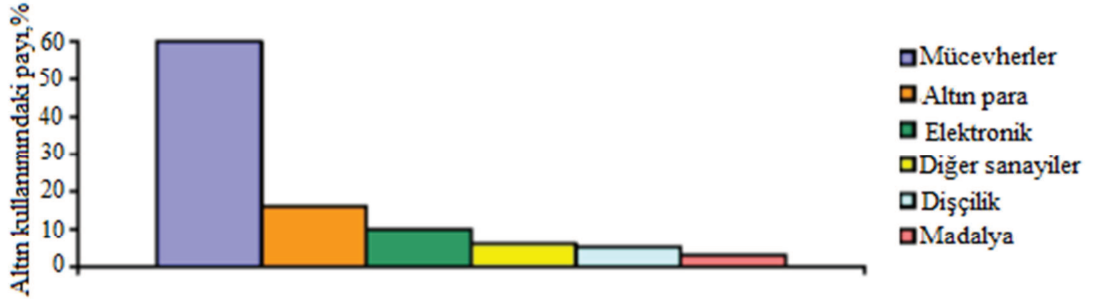
Altın, endüstride bulunduğu geniş kullanım alanları yanında uzay teknolojisinde de kullanılmaktadır. Altının mükemmel bir termal enerji ve ısı iletkenliği özelliğine sahip olması onu uzay teknolojisinde kullanılması açısından cazip hale getirmiştir. Uzay araçlarında elektrik devreleri çok yüksek derecede ısı üretir ve altın bu ısıyı araçlardan dışarıya taşımak için gereklidir. Sıcaklığın 3300°C'ye ulaştığı uzay mekiği ana motorunun egzozunda %35 oranında altın içeren bir alaşım kullanılmaktadır.

Dişçilikte, kullanıldığı bilinen en eski malzeme altındır. 1900'lü yıllarda platin, altından daha ucuz olması nedeniyle dişçilikte kullanılmaya başlanmış, sonradan fiyatının yükselmesine rağmen, ağız içindeki kimyasal stabilitesi iyi olması nedeniyle kullanılmaya devam etmiştir. Günümüzde %2 oranında altın dişçilikte kullanılmaya devam etmektedir.

Günümüzde otomotiv sanayinde de altın kullanılmaktadır. Otomobillerde standart donanım haline gelmiş güvelik amaçlı hava yastıklarında darbe anında aktive olan altın kaplı kontak malzemeler kullanılmıştır. Otomobillerin kullanım ömürleri oldukça uzun olduğundan sığağa, korozyona, kirli ve yağlı ortamlara en dayanıklı metal altındır. Altın, endüstri sanayisinde %2'lik bir kullanım oranına sahiptir.

Elektronik endüstrisinde ise %6 oranında bir kullanım alanına sahip olan altın, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden ötürü elektronik endüstrisi için vazgeçilmez bir metal olmuştur. Altının dövülerek tel ve levha haline getirilebilme özelliğinin oldukça yüksek olması 25 µm çapında çok ince tellerin üretilmesini mümkün kılmaktadır. Bu ince teller birbirleriyle veya diğer metallerle kolaylıkla kaynaklanabildiğinden mikro elektronik devrelerin yüksek hızda çalışmasını

sağlamaktadır. Her yıl dünyada yaklaşık 40 milyon adet bilgisayar üretilmekte ve bu endüstride altın kullanımı gittikçe artmaktadır (Gürdal, 2008). Şekil 3.1.'de altının kullanım alanları verilmiştir (Türkiye Madenciler Derneği, 2002).



Şekil 3.1. Altının kullanım alanları (Türkiye Madenciler Derneği, 2002)

### 3.4. Altın Üretimi

Dünya altın üretimi artarak sürmektedir. 1990 yılında 2133 ton olan toplam üretim, sürekli yükselen bir eğri göstererek 1998 yılında, % 3'lük bir artışla 2555 ton olmuştur. Bu artışa, Peru, Endonezya ve ABD'deki düşük maliyetli madenlerin işletmeye alınması ve hızlı gelişmeler neden olmuştur. Bu yükseliş trendinin önümüzdeki yıllarda da, fakat yıllık %1 oranında bir artışla süreceği tahmin edilmektedir.

Dünya altın üretiminin %57'si dört sanayileşmiş ülke, ABD, Kanada, Avustralya ve Güney Afrika'da yapılmaktadır. Bu ülkeler, toplam 43.000 ton olan dünya altın rezervinin % 65'ine ve 661 olan işleyen maden sayısının % 61'ine sahiptir. Dünya üretimine bakıldığında en dikkati çeken nokta, geleneksel altın üreticisi Güney Afrika'nın payı hızla düşerken, 1980 yılına göre üretim artışı ABD'de 13 kat, Avustralya'da 18 kat ve Kanada'da 3,5 kat olmuştur. Öte yandan, 10 yıl önce adı hiç geçmeyen Çin, Brezilya, Endonezya ve Papua Yeni Gine, SSCB'nin dağılmasına bağlı olarak Orta Asya Türki Cumhuriyetleriyle birlikte dünya altın üretiminde en üst sıraları paylaşmışlardır. ABD 1998 yılı üretimini 1997'ye göre %3 ve Kanada %1 artırırken, Endonezya'nın altın üretim artışı %23 olmuştur. Yıllık altın üretimi 24 ton olan Avrupa'nın dünya üretimindeki payı %1'dir. Toplam nakit üretim maliyeti %18

azalarak ortalama 206 ABD Dolar/ons seviyesine düşmüştür. Toplam maliyetler de 261 ABD Dolar/ons seviyesine düşmüştür (Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu, 2001). Altın üreticisi ülkeler sıralaması Tablo 3.2.'de verilmiştir (Gold Survey, Türkiye Madenciler Derneği, 2016).

Tablo 3.2. Altın üreticisi ülkeler sıralaması (Gold Survey, Türkiye Madenciler Derneği,2016)

<b>2015 Dünya Altın Üretimi (Ton)</b>		
1	Çin	458,0
2	Avustralya	276,0
3	Rusya	252,0
4	ABD	216,0
5	Peru	176,0
6	Kanada	159,0
7	G. Afrika	151,0
8	Endonezya	134,0
9	Meksika	125,0
10	Gana	95,0
11	Özbekistan	83,0
12	Brezilya	81,0
13	Arjantin	64,0
14	Papua New Guinea	57,0
15	Mali	49,0
16	Kolombiya	48,0
17	Kazakistan	48,0
18	Filipinler	47,0
19	Tanzanya	47,0
20	Kongo	46,0
21	Diğerleri	547,0
	<b>TOPLAM</b>	<b>3159,0</b>
<i>Kaynak: Gold Survey 2016</i>		

Avrupa altın üretimi 1988'de %2 artarak 34 tona ulaşmıştır. İspanya, Finlandiya ve İtalya'da üretim artışı kaydedilirken, Fransa ve İsveç'te üretim düşmüştür. 1998 yılında İspanya'da El Valle ve İtalya, Sardunya Adası'nda Furtei madenleri işletmeye açılmıştır. İtalya'da Osilo projesi üretime hazırlanmaktadır. Yunanistan'da çok sayıda proje yürütülmektedir. Kassandra'daki Olympias madeni 2001'de işletilmeye başlanacaktır. Bunu Skouries madeni izleyecektir. Perama ve Sappes

madenlerinde fizibilite çalışmaları devam etmektedir. Milos adasında aramalar sürdürülmektedir.

Ülkemizde, Anagold Madencilik A.Ş., Koza Altın A.Ş., TÜPRAG Metal Madencilik firmaları cevherden altın üretimi yapmaktadır. Altın, elektrolitik bakır üretimi esnasında yan ürün olarak açığa çıkan kıymetli metal çamurunun (anot çamuru) yurtdışında izabe ettirilmesi sonucunda elde edilmektedir. Elektroliz yan ürünü olan anot çamuru ise Sarkuysan ve MKEK gibi bilister bakır elektroliz tesisi bulunan kuruluşlarda üretilmektedir. Türkiye'nin bilinen altın rezervleri Tablo 3.3.'te verilmiştir (Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu,2001).

Tablo 3.3. Türkiye'nin bilinen altın rezervleri (Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu,2001)

Tür	Altın (ton)	%
İşletilebilirliği Söz Konusu Yataklar*	240	42
İşletmeye Hazır Yataklardaki muhtemel rezerv	180	31
Potansiyel Yataklar	80	14
Altının Yan Ürün Olduğu İşletilen Yataklar	55	10
Altının Yan Ürün Olduğu Potansiyel Yataklar	20	3
<b>Toplam</b>	<b>575</b>	<b>100</b>

Altın tüketiminde, dünyada ilk sıralarda yer alan Türkiye'nin 1997 yılı talebi rekor artışla 186 ton ve 1998 yılında ise gerileyerek 156 ton olmuştur. 1999 yılının ilk üç çeyreğindeki talebi, 1998'deki aynı döneme oranla %20 gerileyerek 117 tona düşmüştür. İthal edilen bu altının, tahmini yarısına yakın bir kısmı işlendikten sonra mücevherat biçiminde kayıtlara girmeksizin yeniden ihraç edilmektedir.

### 3.5. Altın Adsorpsiyonu ve Geri Kazanımıyla İlgili Yapılmış Çalışmalar

Au(III) iyonlarının adsorpsiyonu için 3-(3-(metoksikarbonil)benziliden)hidrazinil benzoik asit fonksiyonel grubu mezo gözenekli silika üzerine direk olarak immobilize edilerek yeni bir adsorban hazırlanmıştır. Çözeltinin asidik durumu ve

çözeltideki diğer iyonların Au(III) ekstraksiyonuna ve geri kazanımına etkisi incelenmiştir. Au(III) adsorpsiyonunun pH 2 de maksimum olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada sentezlenen adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi  $177,94 \text{ mg g}^{-1}$  olarak Langmuir izoterminden hesaplanmıştır. Adsorbanın yedi kez art arda kullanılabilceği deneysel olarak gözlenmiştir. Çeşitli anyon ve kationların altın adsorpsiyonuna etkisi çalışılarak hazırlanan reçinenin Au(III)'ü seçimli olarak adsorpladığı bulunmuştur. Adsorpsiyondan sonra Au(III) iyonlarının elüsyonu için 0,1 M HCl çözeltisindeki 0,1 M tiyoüre çözeltisi uygun elüent olarak bulunmuştur (Awual ve ark., 2013).

Au(III) ve Pd(II) adsorpsiyonu için çapraz bağlı glutaraldehit çapraz bağlı kitosan ve kitosan/grafen oksit kompozit materyalleri hazırlanarak FTIR XRD ve yüzey alanı analizleriyle karakterize edilmiştir. Beş adsorpsiyon yöntemi ile yapılan çalışmalarda Au(III) iyonlarının pH 3-5 aralığında en verimli şekilde adsorplandığı bulunmuştur. Au(III) adsorpsiyonu Langmuir izotermiyle uyumludur. Kitosan-%5 grafen oksit kompozit malzemesinin Au(III) adsorpsiyon kapasitesi  $1076,649 \text{ mg g}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Au(III) elüsyonu için 1 M tiyoüre 0,1 M HCl içeren çözelti uygun elüent olarak bulunmuştur. 3 kez yapılan adsorpsiyon desorpsiyon döngüsünde önemli bir kayıp olmadığı bulunmuştur (Liu ve ark., 2012).

Au(III) geri kazanımı için yeni manyetik nano materyal olan tiyol grubu bağlı  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  sentezlenmiştir. Çalışmadan önce  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nano partikülleri birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış ardından ise bu partiküllerin üzeri  $\text{SiO}_2$  ile kaplanmıştır. Daha sonra ise silanlama reaksiyonu ile tiyol grupları manyetik nano partikül üzerine bağlanmıştır. Bu adsorban ile yapılan çalışmalarda Au(III) adsorpsiyon çalışmalarında pH etkisi, 3-7 ile değişen pH larda çalışılmış, pH, ile adsorpsiyonun çok değişmediği görülmüş olmasına rağmen diğer çalışmalarda pH 5 optimum pH değeri olarak kullanılmıştır. Hazırlanan adsorban ile Au(III) adsorpsiyonu Langmuir izoterm modeliyle  $84,75 \text{ mg g}^{-1}$  adsorpsiyon kapasitesi üreterek uyumlu olduğu bulunmuştur. Adsorbanın yüksek tuzluluktaki çözeltilerden Au(III) adsorplayabildiği bulunmuştur. Au(III) iyonlarının desorpsiyonu için %2 tiyoüre içeren 1 veya 2 M HCl çözeltileri kullanılabilceği bulunmuştur. Beş kez

yapılan adsorpsiyon desorpsiyon çalışmalarıyla adsorbanın tekrar tekrar kullanılabilir olduğu ortaya konulmuştur (Zhang ve ark., 2013).

Au(III), Pt(IV), Pd(II) adsorpsiyonu için çapraz bağlı kitosan reçinesi l-lisin ile modifiye edilerek yeni bir adsorban hazırlanmıştır. Kesikli yöntemle yapılan adsorpsiyon çalışmalarında Au(III) başlangıç derişimi, karıştırma süresi, pH ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Au(III) maksimum adsorpsiyonu pH 2'de gerçekleşmiştir. Au(III) adsorpsiyonu Langmuir izotermi ile uyumludur ve reçinenin Au(III) adsorpsiyon kapasitesi  $70,34 \text{ mg g}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Au(III) adsorpsiyon kinetiğinin pseudo ikinci derece kinetik model ile uyumlu olduğu görülmüştür. Au(III) iyonlarının desorpsiyonu için HCl-tiyöüre karışımı NaOH ve KCN-NaOH karışımından oluşan çeşitli çözeltiler denenmiş ve Au(III) için kantitatif geri kazanım değerleri 0,7 M tiyöüre-2 M HCl çözeltisi ile elde edilmiştir.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  gibi anyonlar ile  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{2+}$  ve  $\text{K}^+$  gibi katyonların Au(III) adsorpsiyonuna olumsuz bir etkisi olmadığı bulunmuştur (Fujiwara ve ark., 2007).

Asetil klorür çözeltilerinde Au(III) iyonlarının seçimli olarak geri kazanılması için selüloz asetat fiberleri kullanılmıştır. Selüloz asetat fiberlerinin Au(III) iyonlarını Pt(IV), Pd(II) ve diğer bazı metal iyonlarından etkili bir şekilde ayırabildiği bulunmuştur. Adsorplanan Au(III) miktarının HCl derişiminin artmasıyla (2 M'a kadar) arttığı fakat iyonik derişimin artmasıyla azaldığı bulunmuştur. Au(III) adsorpsiyonun dengeye erişme süresi 1 saat olarak bulunmuştur. 2 M asit içeren çözeltide Au(III) iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasitesi  $110 \text{ mg g}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Au(III) geri kazanımı yakma ile yapılmıştır. Bu yakma işleminde reçinenin yapısındaki hidrokarbon bileşikleri yakılarak uzaklaştırılırken Au(III) iyonları da metalik altına indirgenmektedir (Yang ve ark., 2014).

Çok duvarlı karbon nanotüp N,N'-bis(2-hidroksibenziliden)-2,2'(aminofeniltiy) etan grubu ile modifiye edilerek Au(III) ve Mn(II) iyonlarının ön deriştirilmesi için kullanılmıştır. Kolon katı faz ekstraksiyonu işle yapılan çalışmalarda Au(III) iyonlarının geri kazanımının pH 7 ile 2,5 arasında kantitatif olduğu bulunmuştur. Reçinenin Au(III) adsorpsiyon kapasitesi kesikli yöntem ile  $75 \text{ mg g}^{-1}$  olarak

bulunmuştur. Au(III) iyonlarının elüsyonu 0,05 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemi ile çeşitli numunelerde Au(III) iyonları ön deriştirme yapıldıktan sonra alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir (Shamspur ve ark., 2009).

Etilendiamin, trietilentetramin ve pentaetilenheksamin ile siyanürik klorür arasında yapılan reaksiyon sonucunda çeşitli amin-triazin polimerleri sentezlenmiş ve Au(III) iyonlarının kesikli yöntem ile adsorpsiyonu incelenmiştir. pH 1 ile 5 aralığında Au(III) adsorpsiyonunun verimli olduğu bulunmuştur. Au(III) iyonlarının dengeye gelme süresi 10 saat olarak tespit edilmiştir. Pentaetilenheksamin-triazin polimerinin adsorpsiyon kapasitesi diğerlerine göre en büyük olarak bulunmuştur ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 1086 mg g<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Polimerin adsorpsiyon kapasitesinin 5 kez kullanımdan sonra değişmediği görülmüştür (Can ve ark., 2016).

Trabzon hurması tanini ile Au(III) ve Ag(II) iyonlarının, kullanılmış cep telefonlarının liç çözeltilerinden adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmada asidik tiyoüre kullanılarak liç şartları optimize edilmiş ve ardından elde edilen çözeltiden Au(III) iyonlarının indirgenerek Trabzon hurması tanini ile adsorplandığı bulunmuştur (Gurung ve ark., 2013).

Amin ve tiyol grubu içeren mezo gözenekli silikalar ile tiyosülfat liç çözeltilerinden Au(III) iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiş ve Au(III) geri kazanımının nötral ve alkali pH'larda %80 verimle yapılabildiği bulunmuştur. Au(III) adsorpsiyonunun 18-20 saatte dengeye geldiği bulunmuştur (Fotoohi ve ark., 2014).

Trabzon hurması tanini formaldehitle çapraz bağlanarak hazırlanan reçine ile Au(III) iyonunun adsorpsiyonunun yüksek asidik şartlarda yapılabildiği görülmüştür. Adsorpsiyon ile Au(III) iyonlarının metalik altına indirgendiği bulunmuştur. Adsorpsiyon çalışmaları kesikli ve kolon yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Reçinenin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 506,6 mg g olarak hesaplanmıştır (Fan ve ark., 2014).



Silika jelin dietilentriaminmetilenfosfonik asit ile modifikasyonu sonucu elde edilen adsorban ile yapılan kesikli yöntem çalışmalarında Au(III) adsorpsiyonunun pH 1,5 ile 4 arasında verimli olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon sisteminin Langmuir eşitliğine uyduğu ve reçinenin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 35 °C 'de 357,14 mg g<sup>-1</sup> olduğu bulunmuştur. Reçinenin tekrar kullanılabilirliği, çeşitli derişimlerde tiyoüre içeren 0,1 M HCl çözeltileri ile reçine rejenere edilerek araştırılmıştır. %1 tiyoüre 0,1 M HCl içeren çözelti en etkili elüent olarak bulunmuştur. Üç kez yapılan tekrar kullanılabilirlik testi sonunda reçinenin Au(III) adsorpsiyon kapasitesinin ilk kullanımdan sonra çok az da olsa düştüğü gözlemlenmiştir (Liu ve ark., 2013).

Ditizon immobilize edilmiş aktif karbon Au(III) iyonlarının seçimli adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Yapılan çalışmada adsorbanın diğer temel metaller iyonlarının yanında Au(III) iyonlarına karşı seçimli olduğu bulunmuştur. Au(III) iyonların adsorpsiyonu pH 1 ile 8 arasında %100 olarak bulunmuştur. Ditizon immobilize edilmiş aktif karbonun Au(III) adsorpsiyon kapasitesi 72,01 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Au(III) adsorpsiyonunun 60 dakikada dengeye geldiği tespit edilmiştir (Marwani ve ark., 2012).

Elektronik atık çözeltilerinden Au(III) ün sorpsiyonu için ticari sorbent olan Lewatid TP 214 kullanılmıştır. Kesikli yöntemle yapılan adsorpsiyon çalışmalarında sorbent dozajı, temas süresi, sıcaklık ve çözelti pH'sı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Au(III) adsorpsiyonunun pH ile değişimi pH 0,5 ile 7 arasında çalışılmış ve pH'nın artmasıyla altın adsorpsiyonunun azaldığı bulunmuştur. Optimal pH değeri 0,51 olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon sisteminin 180 dakikada dengeye geldiği bulunmuştur. Reçinenin Au(III) adsorpsiyon kapasitesi 100,1 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuş ve XRD ile yapılan incelemeler sonucunda Au(III) iyonlarının adsorpsiyondan sonra metalik hale indirgendiği bulunmuştur (Morcali ve ark., 2014).

Ticari katı faz ekstraksiyon kartuşu olan Oasis-MAX ile Au(III), Pd(II), Pt(IV) ve Rh(III) iyonlarının adsorpsiyonu çalışılmıştır. Çalışmada kullanılan ticari reçine kuaterner amonyum grupları içermektedir. Reçinenin en fazla Au(III) iyonlarına

ilgisi olduğu tespit edilmiştir. 1 M HCl içindeki 0,5 M tiyoüre çözeltisi ile metallerin elüsyonunun yapılabileceği bulunmuştur (Hidelgo ve ark., 2006).

Poliamido amin bağlı silika jeller homojen yöntem ile sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Kesikli yöntemle Au(III) iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. Au(III) adsorpsiyonu pH'nın 1'den 3'e değişmesiyle hızlıca artmıştır. pH 3 ile 6 arasında ise önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Au(III) iyonlarının desorpsiyonu için 0,1 M HNO<sub>3</sub> içerisinde tiyoüre çözeltisinin 20 mL'sinin yeterli olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi ise 2,21 mmol g<sup>-1</sup> olarak rapor edilmiştir (Qu ve ark., 2014).

Düzenli hegzagonal gözenek yapısına sahip mezo gözenekli silika tiyol grubu ile fonksiyonelleştirilmiş ve Au(III) ve Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonu için kullanılmıştır. pH adsorpsiyonu 2,5'ta çalışılmıştır. Adsorpsiyonun 50 dakikada dengeye geldiği görülmektedir. Au(III) iyonlarının 5 M HCl veya asidik tiyoüre çözeltileri ile elüe edildiği tespit edilmiştir. Reçinenin adsorpsiyon kapasitesi 752,40 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur (Zheng ve ark., 2012).

Trabzon hurması tanini N-aminoguanidin ile modifiye edilerek üretilen reçine klorür içeren asidik çözeltilerden değerli metallerin adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Au(III) adsorpsiyonu 0,1 ile 2,0 M HCl içeren çözeltilerde verimli olduğu bulunmuş, HCl derişiminin artmasıyla adsorpsiyonun azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon sisteminin 4 saatte dengeye geldiği tespit edilmiştir. Hazırlanan reçinenin Au(III) adsorpsiyon kapasitesi 8,9 mmol g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur (Gurung ve ark., 2013).

Piridin grubu bağlı mezo gözenekli silikalar Au(III) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu için kullanılmıştır. Au(III) çözeltilerinin pH'sı, akış hızı, hacmi ile elüentin akış hızı ile hacminin Au(III) geri kazanımına etkisi araştırılmıştır. Geliştirilen yöntemde matriks iyonlarının etkisi incelenmiştir. MCM 48 tipindeki piridin bağlı mezo gözenekli silikanın pH 2-4 arasında, MCM 41 tipli silikanın pH 3 ve 4'te kantitatif geri kazanım sağlanmıştır. Numune akış hızı için, her iki tip silika için de 10 mL dk akış hızına kadar kantitatif geri kazanım elde edilmiştir. 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içindeki 1 M tiyoüre çözeltisinin 10 mL'si kantitatif geri kazanım için yeterli

olmuştur. MCM 41, MCM 48 ve SBA 15 tipindeki piridin bağlı mezo gözenekli silikaların Au(III) adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 285, 290 ve 275 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur (Ebrahimzadeh ve ark., 2011).

Mezo gözenekli karbon (CMK-3) ve kükürt emdirilmiş mezo gözenekli karbon (CMK-3/S) ile altın, paladyum ve platinin adsorpsiyonu üzerine araştırma yapılmıştır. Mezo gözenekli karbon yapısında bulunan elementel kükürt tabakasının varlığının avantajları ve dezavantajlarını değerlendirilmiştir. Bu adsorbanlar üzerinde toplanan Au(III), Pd(II) ve Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyon izotermi incelendiğinde kükürtün hafif asitli ortamda (pH 3) bu metal iyonlarının adsorpsiyonunu arttırdığını göstermiştir. Çeşitli konsantrasyonlarda HCl ihtiva eden sulu çözeltilerden CMK-3 ve CMK-3/S ile altın, paladyum ve platin adsorpsiyonu çalışılmış, genel olarak asit konsantrasyonunun artmasıyla birlikte tüm değerli metallerin adsorpsiyonunun azaldığı görülmüştür. Yüksek konsantrasyonda klorür iyonlarının varlığı, mezo gözenekli karbon yüzeyindeki metal iyonu tutma kapasitesinin iyon değiştirme mekanizması ile rekabet etmesine sebep olmaktadır. Bunun sonucunda da kükürdün faydasının kaybolduğu görülmekte ve adsorpsiyon azalmaktadır. Hafif asitli ortamda (pH 3) CMK-3/S ve CMK-3 ile Au(III)'nin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 8,2 ve 5,2 mmol g<sup>-1</sup> bulunmuştur. 1 M HCl ihtiva eden çözeltilerden CMK-3/S ile Au(III) adsorpsiyonunda pH 3'te oluşan altın adsorpsiyonu gözlemlenmemiştir. CMK-3 ve CMK-3/S için istatistiksel olarak eşleşen maksimum altın adsorpsiyon kapasiteleri 2.5 mmol g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Çeşitli elektronik atıkların liçi ile elde edilen seyreltik sulu asidik karışımlarından geliştirilen bu yöntemin kullanılması ile mümkün olduğu deneysel olarak ortaya konulmuştur (Zalupski ve ark., 2014).

## **BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOT**

### **4.1. Kullanılan Cihazlar**

Bu çalışmada Au(III) derişimlerinin ölçümü için Shimadzu marka AA-7000 model atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Çözeltilerin pH değerleri tüm aşamalarda Schott marka CG 840 model pH metre ile ölçüldü. Silika jelin modifikasyonu sırasında Heidolph marka RZR 2020 model mekanik karıştırıcı ve Yellow Line marka MSH Basic model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanıldı. Adsorpsiyon deneylerinde IKA marka 4000i model sıcaklık kontrollü orbital çalkalayıcı kullanıldı. Tartımlar alınırken OHAUS marka hassas terazi kullanıldı.

### **4.2. Kullanılan Kimyasallar**

Deneysel çalışmanın tüm aşamalarında Merck firmasının üretmiş olduğu analitik saflıktaki HCl, NaCl ve NaOH kullanıldı. Yine Merck marka olan silika jel, 3-kloropropiltrimetoksisilan, etanol, dietiler, trietilamin herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanıldı. Kullanılan silika jelin tanecik boyutu 0,063-0,200 mm (70-230 mesh ASTM), gözenek hacmi 0,74 – 0,84 mL/g ve BET yüzey alanı 480 - 540 m<sup>2</sup>/g aralığındadır. Çalışma çözeltileri ve standart çözeltiler, 1000 mg/L Au(III) içeren 2 M HCl içindeki HAu(Cl)<sub>4</sub> stok çözeltisinden günlük olarak ve deiyonize su ile seyreltilerek hazırlandı. Çözeltilerin hazırlanması için destile deiyonize su (Milli-Q Millipore 18,2 MΩ cm direnci) kullanıldı.

### **4.3. Deneysel Yöntem**

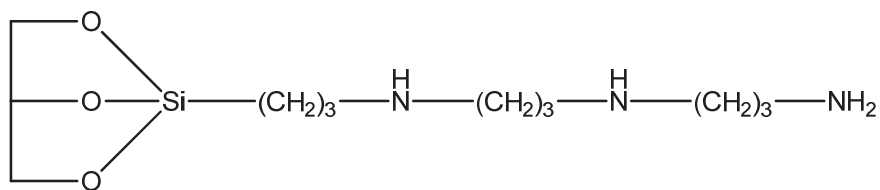
Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ile Au(III) iyonlarının katı faz ekstraksiyon deneyleri kesikli ve kolon yöntemi kullanılarak araştırıldı. Deneysel çalışmalarda Au(III) iyonlarının derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile

tain edildi. Neticede, bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jelin Au(III) adsorpsiyon kapasitesi hesaplandı ve Au(III) için katı faz ekstraksiyon koşulları belirlendi.

#### 4.3.1. Bis(3-aminopropil) amin bağlı silika jelin hazırlanması

Bis(3-aminopropil) amin bağlı silika jelin sentezi ve karakterizasyonu daha önceki çalışmada verilmiştir (Sivrikaya ve ark., 2011). Buna göre, 10 g silika jel 6 M HCl de 4 saat refluks edildi, daha sonra süzülerek szntde klor gelmeyene kadar deiyonize saf su ile yıkandı. Klorun olup olmadığı 0,1 M AgNO<sub>3</sub> zltisiyle kontrol edildi. Klor gelmediği tespit edildikten sonra yıkanan silika jel 24 saat 150 C' de kurutuldu. 100 mL saflaştırılmış ve kurutulmuş olan toluen içine 10 mL 3-kloropropiltrimetoksisilan konuldu ve üzerine aktifleştirilmiş silika jel (10 g) ilave edilerek 24 saat süreyle 90 C' de mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı. Bu işlem sonucunda elde edilen ürün szld ve sırasıyla toluen, etanol ve dietileter ile yıkanıp 60 C' de 6 saat kurutuldu. Bis(3-aminopropil) amin grubunu silika jele bağlamak için, 100 mL kurutulmuş toluen içine alınarak üzerine 12,5 mL trietilamin ve 10 mL bis(3-aminopropil) amin bileşiği ilave edildi ve sonra bu karışımın üzerine kurutulmuş 3-kloropropil bağlı konuldu. Ardından mekanik karıştırıcı kullanılarak 24 saat süreyle 90 C' de karıştırıldı. Reaksiyon sonucu elde edilen ürün olan bis(3-aminopropil) amin bağlı silika jel (BAPA-SG) süzülerek sırasıyla toluen, etanol ve dietileter ile yıkandıktan sonra 60 C' de 4 saat süreyle kurutuldu. Çalışmada katı faz dolgu maddesi olarak bis(3-aminopropil) amin bağlı silika jelin (BAPA-SG) yapısı Şekil 4.1.'de gösterilmektedir (Sivrikaya ve ark., 2011).

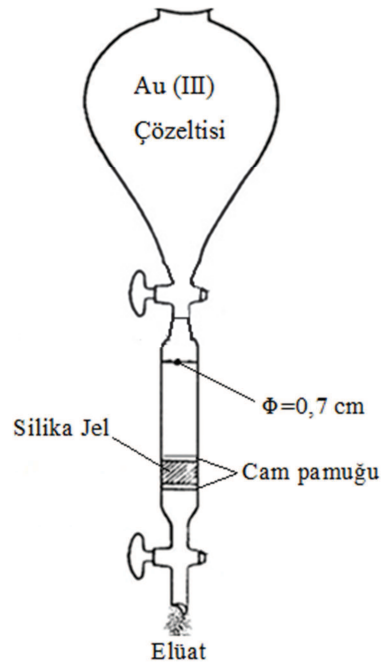
Bis(3-aminopropil) amin bağlı silika jelin karakterizasyonu daha önceki çalışmada verilmiş ve modifiye silika jelin gramı başına 0,60 mmol bis(3-aminopropil)amin grubu içerdiği bulunmuştur (Sivrikaya ve ark., 2011).



Şekil 4.1. BAPA-SG'nin yapısı

### 4.3.2. Kolon katı faz ekstraksiyon prosedürü

Kolon katı faz prosedürünü optimize etmek için pH, akış hızı, numune çözeltisinin hacmi, matriks iyonları, elüent çözeltisinin tipi ve hacmi gibi parametreler incelendi. Kolon katı faz ekstraksiyonu deneylerinde 15,0 cm uzunluğunda ve 0,7 cm çapında bir tarafı musluklu diğer tarafı şilifli cam bir kolon kullanıldı. Kolona 1,0 gram BAPA-SG dolduruldu. Silika jeli kolonda sabit tutabilmek için kolonun alt tarafına ve doldurulan materyalin üstüne cam pamuğu yerleştirildi. Kolonun üst kısmına ise geçirilecek olan çözeltinin konulabileceği bir balon takıldı. Numune çözeltilerinin uygun akış hızlarında geçebilmesi için kolon bir peristaltik pompaya bağlandı. Bu şekilde hazırlanmış kolon düzeneği Şekil 4.2.'de gösterildi.



Şekil 4.2. Kolon yönteminde kullanılan düzenek

25 mL hacmindeki, derişimi  $0,32 \text{ mg L}^{-1}$  olan Au(III) çözeltileri hazırlanarak kolondan geçirildi. Daha sonra kolonda tutulan Au(III) iyonları 10 mL hacmindeki elüent çözeltisiyle elüe edildi. Elüattaki Au(III) derişimini belirlemek için FAAS ile ölçüm alındı. Ölçüm sonuçlarından % geri kazanım değerleri (%R), denklem (4.1) kullanılarak hesaplandı.

$$\% R = \frac{C_{\text{eluat}} \cdot V_{\text{eluat}}}{C_{\text{numune}} \cdot V_{\text{numune}}} \times 100 \quad (4.1)$$

Burada;  $C_{\text{eluat}}$  ile  $C_{\text{numune}}$  sırasıyla Au(III) iyonlarının elüat ve numune çözeltisindeki konsantrasyonunu ( $\text{mg L}^{-1}$ ) ve  $V_{\text{eluat}}$  ile  $V_{\text{numune}}$  ise sırasıyla elüat ve numune çözeltisinin hacimlerini (L) göstermektedir. Kolon kullanımdan sonra deiyonize su ile yıkanarak tekrar kullanıma hazır hale getirildi. Tüm deneyler üçer kez tekrarlanarak yapıldı. Ayrıca optimum şartlar altında zenginleştirme deneyleri beş kez tekrar edilerek yöntemin kesinliği araştırıldı.

### 4.3.3. Kesikli yöntem prosedürü

BAPA-SG kullanılarak Au(III) iyonlarının adsorpsiyon dinamiği kesikli adsorpsiyon modeli kullanılarak araştırıldı. Au(III) iyonlarının adsorpsiyonuna pH, başlangıç konsantrasyonu ve karıştırma süresi parametrelerinin etkileri incelendi. Değişik konsantrasyonlardaki ( $25$  ile  $250 \text{ mg L}^{-1}$  arasında)  $50 \text{ mL}$  Au(III) iyonları içeren çözeltilere  $50 \text{ mg}$  BAPA-SG ilave edildikten sonra belirli bir sıcaklıkta değişik sürelerde karıştırıcıda çalkalandı. Karışım mavi bant süzgeç kağıdı (Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Düren, Germany) ile süzöldükten sonra çözeltide kalan Au(III) iyonlarının konsantrasyonlarını belirlemek için FAAS ile ölçüm alındı ve adsorplanan Au(III) miktarları; eşitlik (4.2)

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (4.2)$$

ile hesaplandı. Burada;  $q_e$ , BAPA-SG'nin gramı başına üzerinde adsorplanan Au (III) miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_0$ , çözeltideki Au(III) iyonlarının başlangıç konsantrasyonu ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C_e$ , denge zamanında çözeltide kalan Au(III) konsantrasyonu ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $V$ , çözelti hacmi (L);  $m$ , ise BAPA-SG miktarıdır (g).

## BÖLÜM 5. BULGULAR

### 5.1. Kesikli Yöntem Adsorpsiyon Çalışmaları

Verilen bir çözeltiden analit iyonlarının kantitatif olarak geri kazanılmasında ne kadar sorbent miktarının gerekli olduğunun belirlenebilmesi için adsorpsiyon kapasitesi önemli bir faktördür. BAPA-SG'nin Au(III) iyonlarını adsorplayabilme yeteneği kesikli adsorpsiyon metodu kullanılarak incelendi.

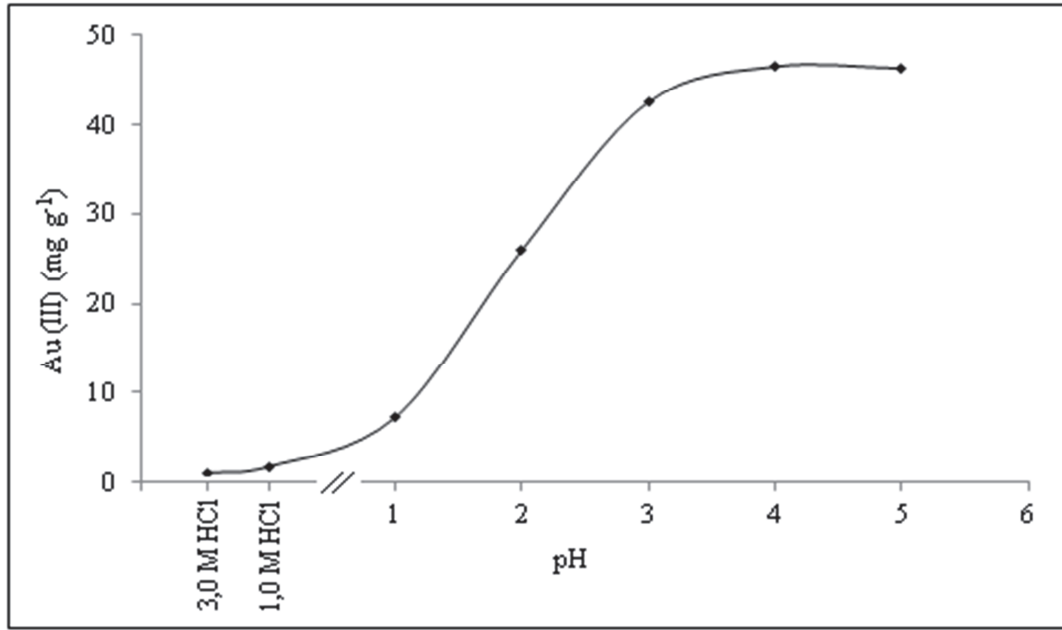
#### 5.1.1. Au(III) adsorpsiyonuna çözeltinin asidik durumunun etkisi

Au(III) iyonlarının adsorpsiyonunda çözeltinin asidik durumu etkili bir faktördür. Çözeltinin asidik durumunun etkisini incelemek için çeşitli asidik durumlara sahip 50 mg/L Au(III) içeren 50 mL çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltilerin üzerine 50 mg BAPA-SG ilave edildi ve elde edilen süspansiyonlar, çalkalayıcıya yerleştirilerek 200 rpm karıştırma hızında  $25\pm 1$  °C'de karıştırıldı. Sonra çözeltilerde adsorplanmadan kalan Au(III) derişimi tayin edildi. Bulunan sonuçlar Tablo 5.1.'de verildi. Au(III) adsorpsiyonunun pH ile değişimi ise Şekil 5.1.'de gösterildi.

Tablo 5.1. Au(III) adsorpsiyonuna çözeltinin asidik durumunun etkisi

Çözeltinin asidik durumu	$C_e$ (mg L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )
3,0 M HCl	49,0	1,0
1,0 M HCl	48,3	1,7
pH 1,00	42,8	7,2
pH 2,00	24,1	25,9
pH 3,00	7,5	42,5
pH 4,00	3,5	46,5
pH 5,00	3,7	46,3





Şekil 5.1. Au(III) adsorpsiyonunun çözeltinin asidik durumu ile değişimi

Sonuçlar incelendiğinde, sulu çözelti fazın asidikliğinin azalmasıyla Au(III) iyonlarının adsorpsiyonunun arttığı ve pH 3,0 ile 5,0 arasında ise en yüksek değerlere ulaştığı görülmektedir. Diğer taraftan BAPA-SG'nin yapısındaki amin grupları ile gerçek numunelerde bulunan bakır(II), nikel(II), demir(III) gibi iyonlarını adsorplayabilmesi pH'nın artmasıyla artmaktadır (Cagirdi ve ark., 2014; Imamoglu ve Gunes, 2007). Bu gibi temel metal iyonlarının BAPA-SG ile adsorpsiyonlarını elimine etmek için Au(III) iyonlarının adsorpsiyonun meydana geldiği en düşük pH değeri olan pH 3,0 optimal değer olarak seçildi. Diğer taraftan pH 2,0'de de ciddi bir Au(III) adsorpsiyonu görülmektedir ve bu pH değerinde Au(III) iyonları diğer temel metal iyonlarından daha iyi ayrılabilir. Bu sebeple adsorpsiyonun verimli olduğu en asidik pH olan pH 2,0 ve 3,0 noktalarında çalışılmaya karar verildi.

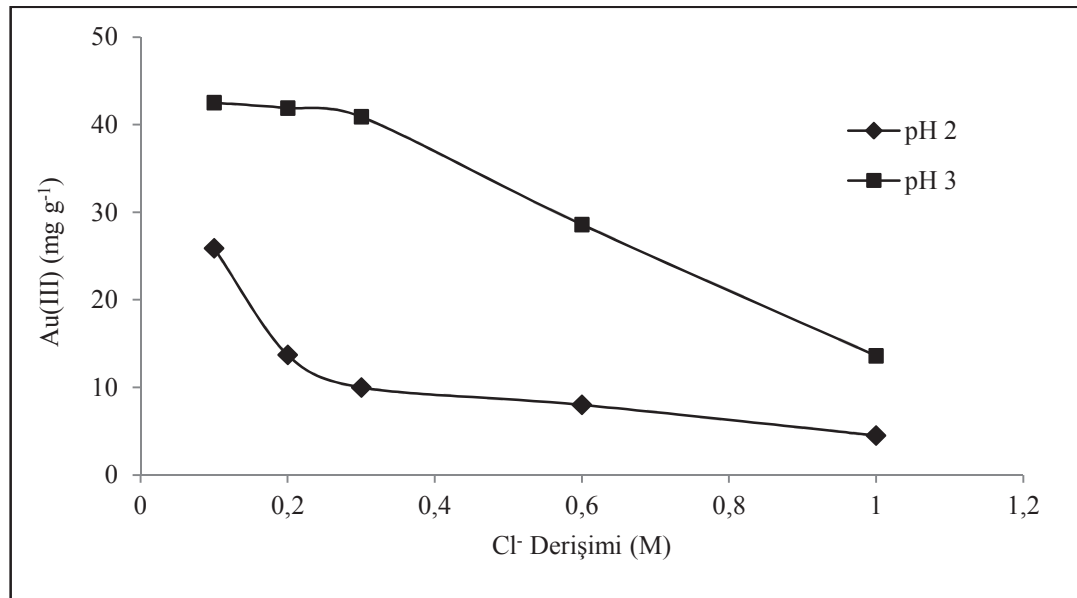
### 5.1.2. Au(III) adsorpsiyonuna klorür derişiminin etkisi

Cl<sup>-</sup> iyonu derişiminin Au(III) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisini incelemek için 0,1-1,0 M arasındaki derişimlerde ve 50 mg L<sup>-1</sup> Au(III) içeren 50 mL'lik çözeltiler kullanılarak Au(III) adsorpsiyonu çalışıldı. Deney sonunda çözeltilerde kalan Au(III) iyonlarının derişimi AAS ile tayin edildi. Elde edilen veriler Tablo 5.2.'de verildi. Au(III) adsorpsiyonunun klorür derişimi ile değişimi de Şekil 5.2.'de gösterildi.

Tablo 5.2. Au(III) adsorpsiyonuna Cl<sup>-</sup> derişiminin etkisi

Cl <sup>-</sup> Derişimi	pH 2		pH 3	
	C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
0,1 M	24,1	25,9	7,5	42,5
0,2 M	6,3	13,7	8,1	41,9
0,3 M	40,0	10,0	9,1	40,9
0,6 M	42,0	8,0	21,4	28,6
1,0 M	45,5	4,5	36,4	13,6

Klorür derişimi etkisinin sonuçları incelendiğinde Cl<sup>-</sup> derişiminin 0,1 M'dan 1,0 M'a artırılmasıyla Au(III) adsorpsiyon veriminde azalma olduğu görülmüştür. Bundan dolayı, sonraki çalışmalarda optimum Cl<sup>-</sup> derişiminin 0,1 M olmasına karar verilmiştir.

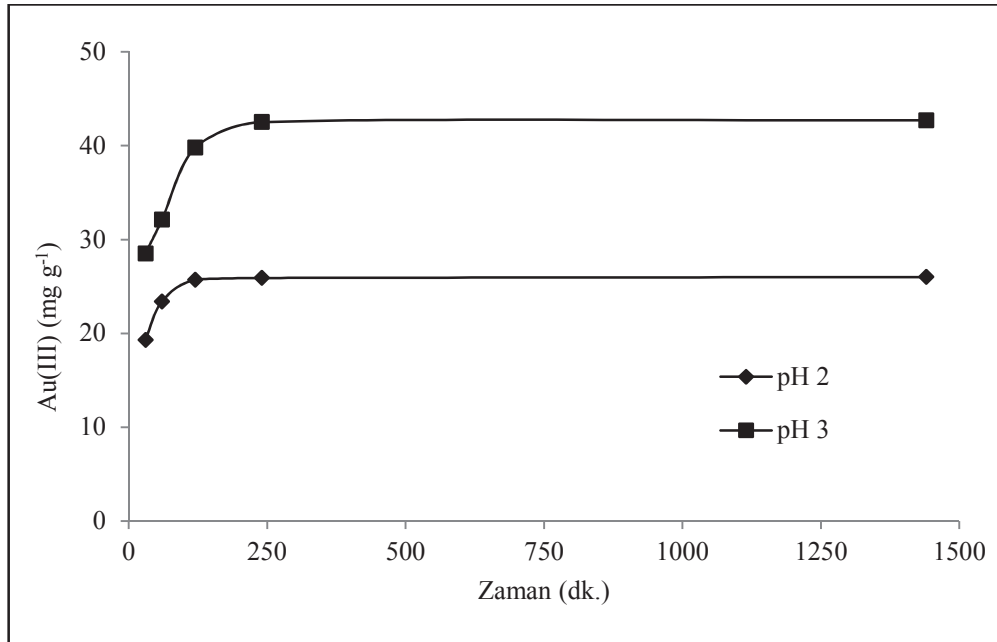
Şekil 5.2. Au(III) adsorpsiyonunun Cl<sup>-</sup> derişimi ile değişimi

### 5.1.3. Au(III) adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi

Au(III) adsorpsiyonunun karıştırma süresiyle nasıl değiştiğini incelemek için iki farklı asidik duruma sahip (pH 2,0 ve 3,0 olan) 50 mL hacmindeki, 50 mg L<sup>-1</sup> Au(III) çözeltilerine 50 mg BAPA-SG ilave edildi ve farklı karıştırma sürelerinde karıştırıldı. Deney sonunda süzüntüde kalan Au(III) derişimi alevli AAS ile analiz edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.3.'de verildi. Au(III) adsorpsiyonunun zamanla değişimi grafiği de Şekil 5.3.'de gösterildi.

Tablo 5.3. Au(III) adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi

Karıştırma süresi (dk.)	pH 2		pH 3	
	C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
30	30,7	19,3	21,5	28,5
60	26,6	23,4	17,9	32,1
120	24,3	25,7	10,2	39,8
240	24,1	25,9	7,5	42,5
1440	24,0	26,0	7,3	42,7



Şekil 5.3. Au(III) adsorpsiyonunun karıştırma süresi ile değişimi

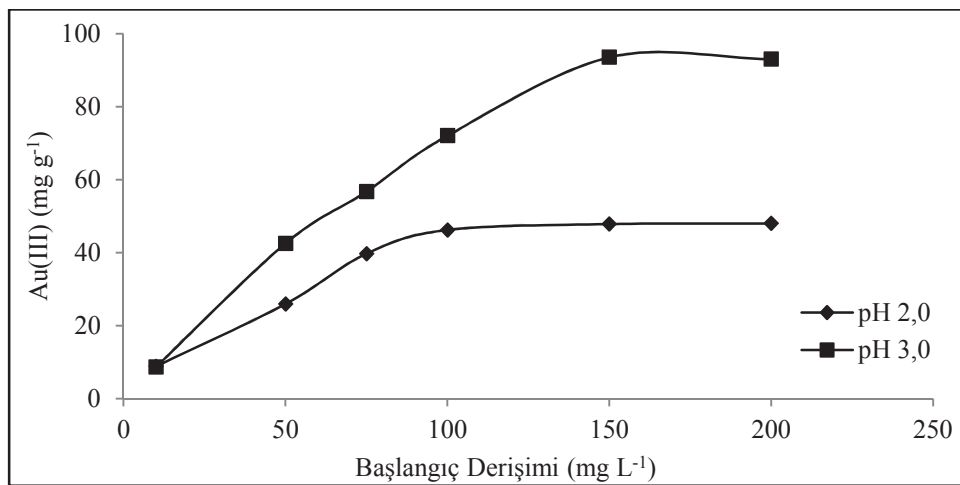
Sonuçlar incelendiğinde Au(III) adsorpsiyonunun her iki asidik durumda da temas süresinin artışıyla 240 dakikaya kadar arttığı görülmektedir. Bu andan sonra adsorpsiyonda herhangi bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Bu sebeple adsorpsiyon sisteminin 240 dakikada dengeye ulaştığı söylenebilir.

#### 5.1.4. Au(III) adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi

Asidik durumu pH 2,0 ve pH 3,0 olan, farklı derişimlerdeki (10-200 mg g<sup>-1</sup>) 50 mL Au(III) çözeltilerine 50 mg BAPA-SG ilave edilerek 240 dk. karıştırıldı. Süzüntüde kalan Au(III) iyonlarının derişimi alevli AAS ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.4.'de verildi. Au(III) iyonlarının başlangıç derişimi ile adsorpsiyonun derişimi de Şekil 5.4.'de gösterildi.

Tablo 5.4. Au(III) adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi

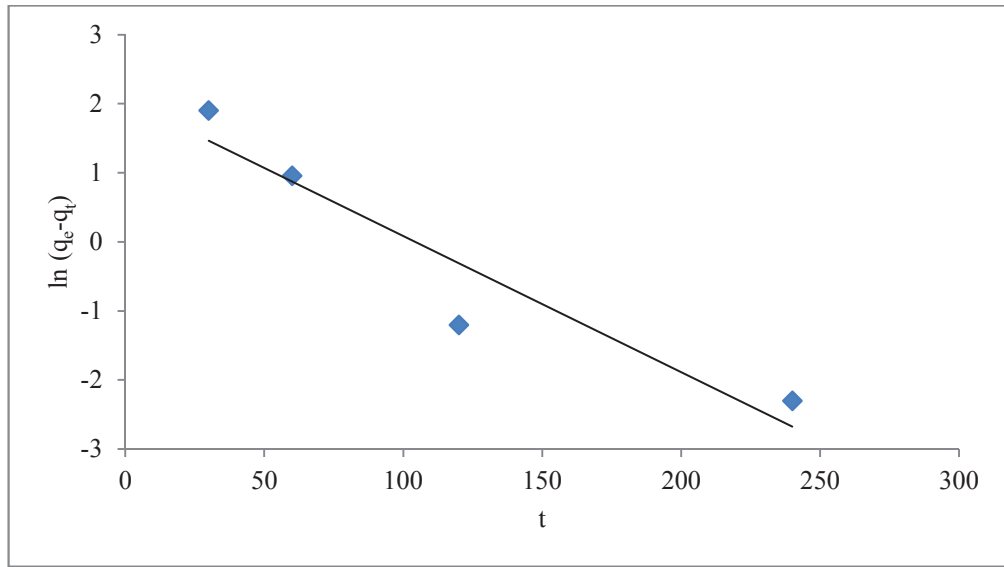
C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	pH 2		pH 3	
	C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
10	1,2	8,8	1,4	8,6
50	24,1	25,9	7,5	42,5
75	35,3	39,7	18,3	56,7
100	53,8	46,2	28,0	72,0
150	102,2	47,8	56,5	93,5
200	152,0	48,0	107,0	93,0



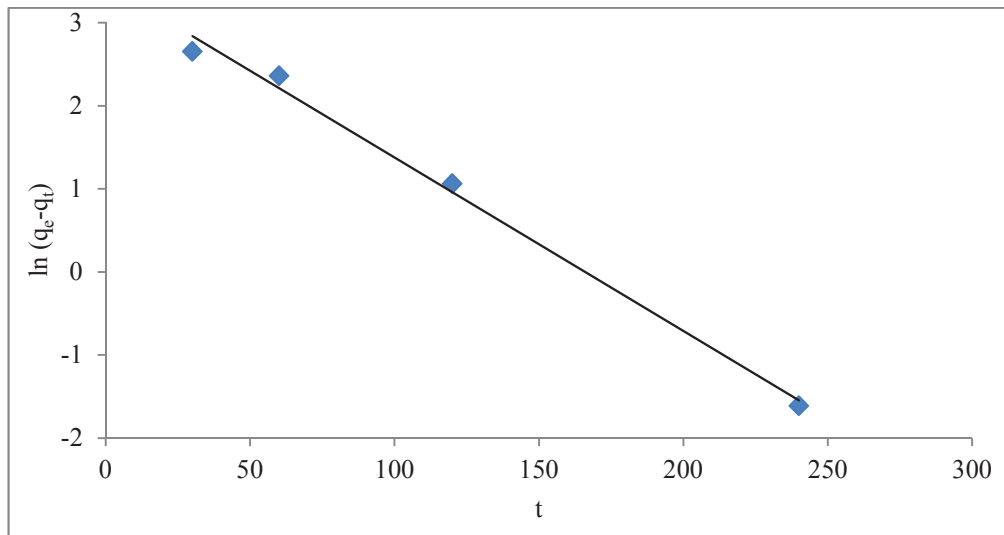
Şekil 5.4. Au(III) iyonlarının adsorpsiyonuna Au(III) başlangıç derişiminin etkisi

### 5.1.5. Au(III) adsorpsiyon kinetiği

Au(III) adsorpsiyonunun kinetiğini incelemek için Pseudo birinci ve ikinci derece eşitlikler ile partikül içi difüzyon eşitliği kullanıldı. Pseudo birinci derece eşitliği için pH 2,0'de  $\ln(q_e - q_t)$  ile t arasında çizilen grafik Şekil 5.5.'de, pH 3,0'de çizilen grafik ise Şekil 5.6.'da gösterilmiştir.

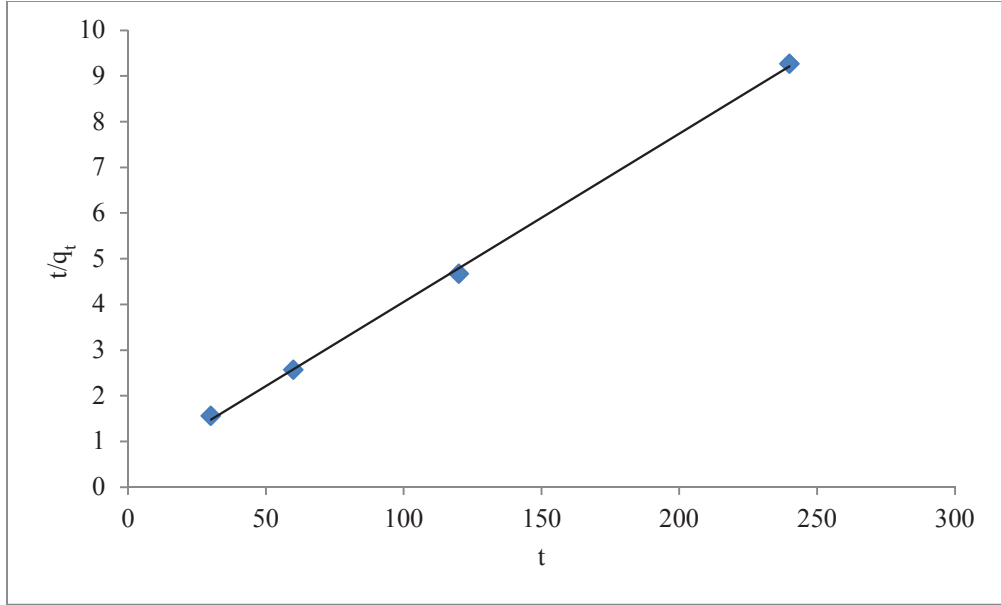


Şekil 5.5. Pseudo birinci derece eşitliği (pH 2,0)

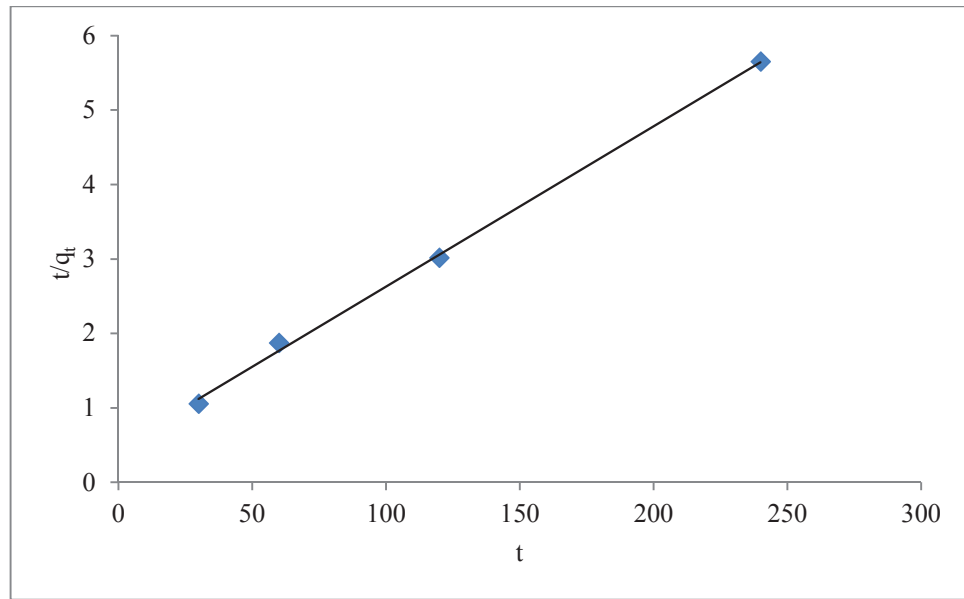


Şekil 5.6. Pseudo birinci derece eşitliği (pH 3,0)

Pseudo ikinci derece eşitlik için pH 2,0'de  $q_t/t$  ile t arasında çizilen grafik Şekil 5.7.'de, pH 3,0'de çizilen grafik ise Şekil 5.8.'de gösterilmiştir.



Şekil 5.7. Pseudo ikinci derece eşitlik (pH 2,0)

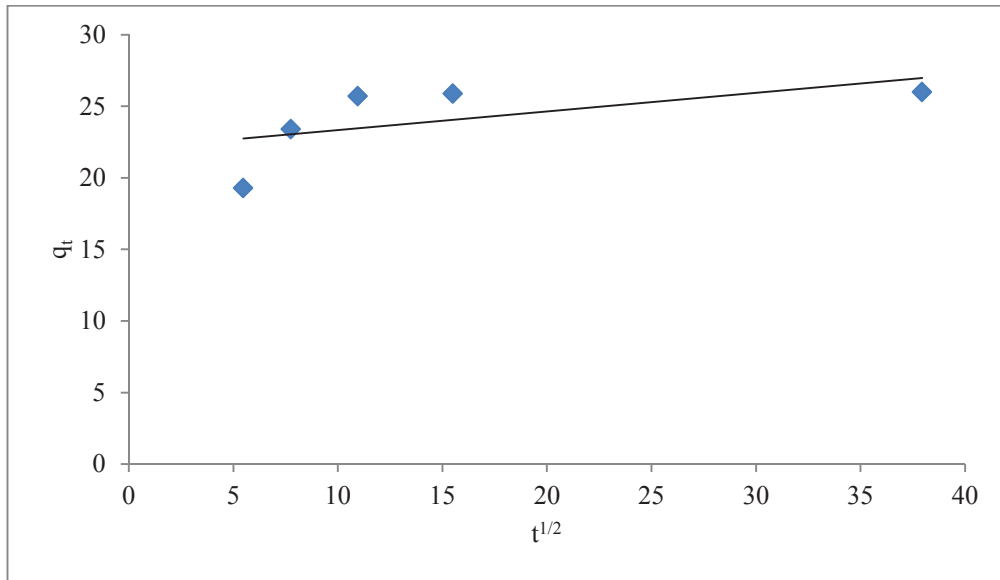


Şekil 5.8. Pseudo ikinci derece eşitlik (pH 3,0)

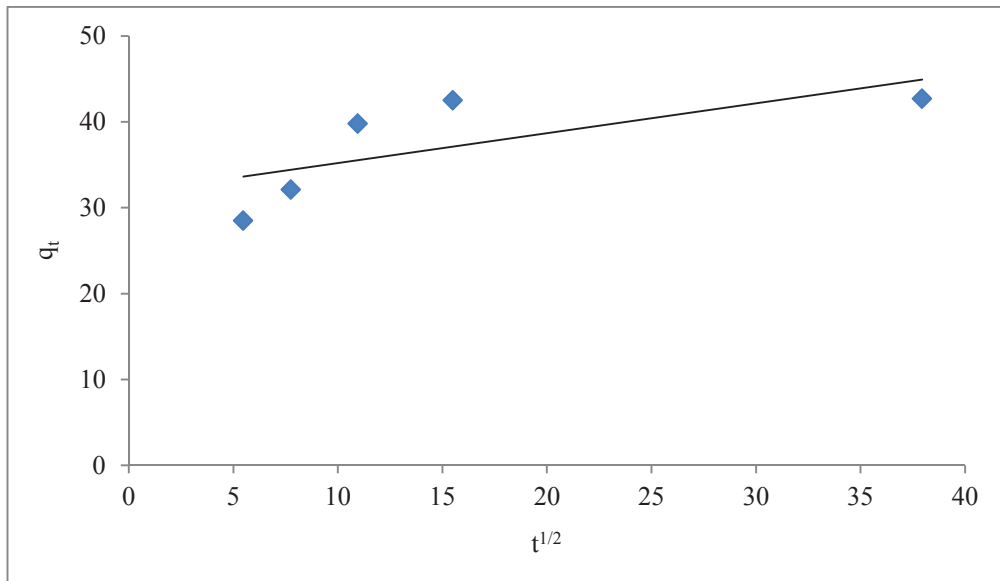
Her iki asidik durumda da (pH 2,0 ve pH 3,0) pseudo ikinci derece eşitliğinden hesaplanan  $r^2$  değerlerinin daha büyük ve 1'e daha yakın olduğu görülmektedir. Deneysel olarak elde edilen  $q_e$  değerleri ile kinetik modeller ile hesaplanan  $q_e$  değerlerinin yakınlığı Au(III) adsorpsiyonunun hangi kinetik modelle daha çok uyumlu olduğuna karar verilmesi açısından önemlidir. Pseudo ikinci derece eşitliği ile hesaplanan  $q_e$  değerleri, pseudo birinci derece eşitliğiyle hesaplanarlara göre

deneysel  $q_e$  değerine daha yakındır. Bu sebeple BAPA-SG ile Au(III) adsorpsiyonunun Pseudo ikinci derece kinetik modelle uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

Partikül içi difüzyon eşitliği için pH 2,0'de,  $q_t$  ile  $t^{1/2}$  arasında çizilen grafik Şekil 5.9.'da pH 3,0'deki Şekil 5.10.'da gösterilmiştir.



Şekil 5.9. Partikül içi difüzyon eşitliği (pH 2,0)



Şekil 5.10. Partikül içi difüzyon eşitliği (pH 3,0)

BAPA-SG ile Au(III) adsorpsiyonu için her iki asidik durumda da (pH 2,0 ve pH 3,0) partikül içi difüzyon eşitliğinin korelasyon katsayılarının oldukça düşük olması ve C sabitinin sıfır olmaması, hızı belirleyen adımın sadece partikül içi difüzyon olmadığını göstermektedir. Au(III) adsorpsiyon hızına diğer adımların da etkili olduğu anlaşılmıştır (Gündoğdu, 2010; Duran, 2011). Kullanılan kinetik modellerin parametrelerinin her iki asidik durumdaki (pH 2,0 ve pH 3,0) hesaplanan değerleri sırasıyla Tablo 5.5. ve Tablo 5.6.'da verilmiştir.

Tablo 5.5. Au(III) adsorpsiyonu için kullanılan kinetik parametrelerin pH 2,0'deki değerleri

$Q_{e, den.}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	Pseudo birinci derece eşitliği			Pseudo ikinci derece eşitliği			Partikül içi difüzyon eşitliği		
	$q_1$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$k_1$ ( $dk^{-1}$ )	$r^2$	$q_2$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$k_2$ ( $g.mg^{-1}$ $min^{-1}$ )	$r^2$	$k_{int}$ ( $mg\ g^{-1}$ $dk^{-1/2}$ )	C	$r^2$
26,0	7,8	1,02	0,8983	27,1	0,00371	0,9993	0,1298	22,0	0,3503

Tablo 5.6. Au(III) adsorpsiyonu için kullanılan kinetik parametrelerin pH 3,0'deki değerleri

$Q_{e, den.}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	Pseudo birinci derece eşitliği			Pseudo ikinci derece eşitliği			Partikül içi difüzyon eşitliği		
	$q_1$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$k_1$ ( $dk^{-1}$ )	$r^2$	$q_2$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$k_2$ ( $g.mg^{-1}$ $min^{-1}$ )	$r^2$	$k_{int}$ ( $mg\ g^{-1}$ $dk^{-1/2}$ )	C	$r^2$
42,7	32,0	1,02	0,9937	46,3	0,00099	0,9986	0,3479	31,7	0,4972

### 5.1.6. Au(III) adsorpsiyon izotermi

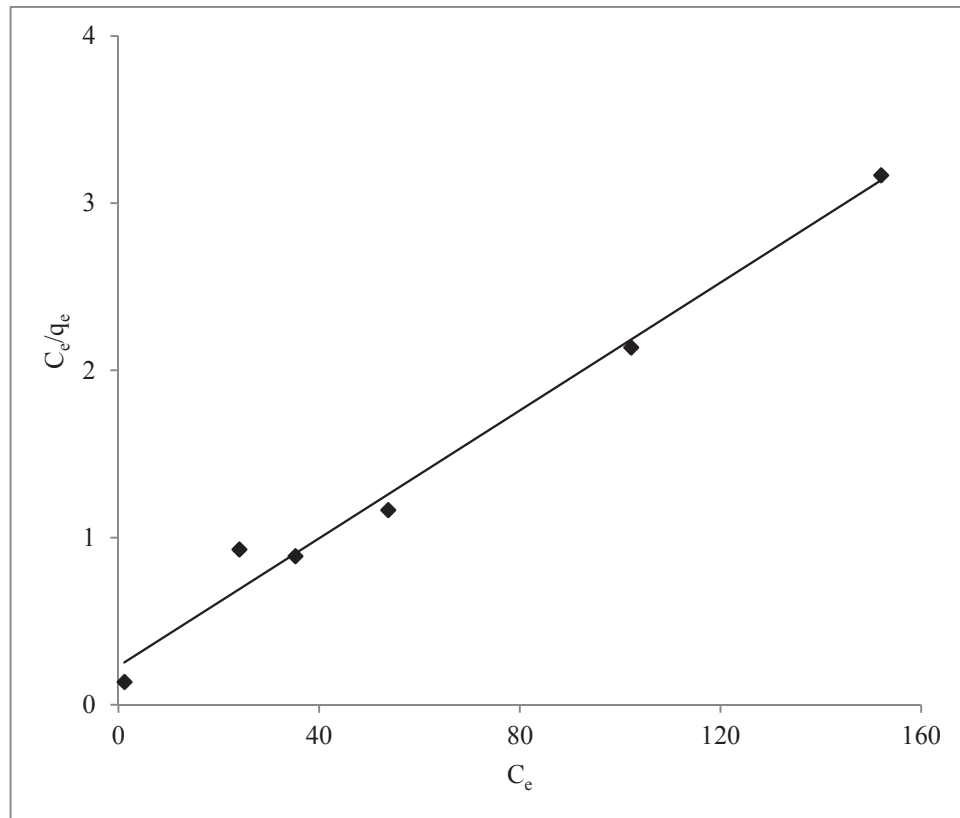
Literatürde birçok adsorpsiyon izotermi bulunmakla birlikte, bunlar arasında Langmuir ve Freundlich izotermi en basit, güvenilir, kullanışlı olanlarıdır. Bu sebeple Au(III) iyonlarının adsorpsiyon verilerini değerlendirmek için Langmuir ve Freundlich eşitlikleri kullanıldı. Au(III) iyonlarının adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermine ait parametrelerinin pH 2,0'deki değerleri Tablo 5.7.'de verildi.



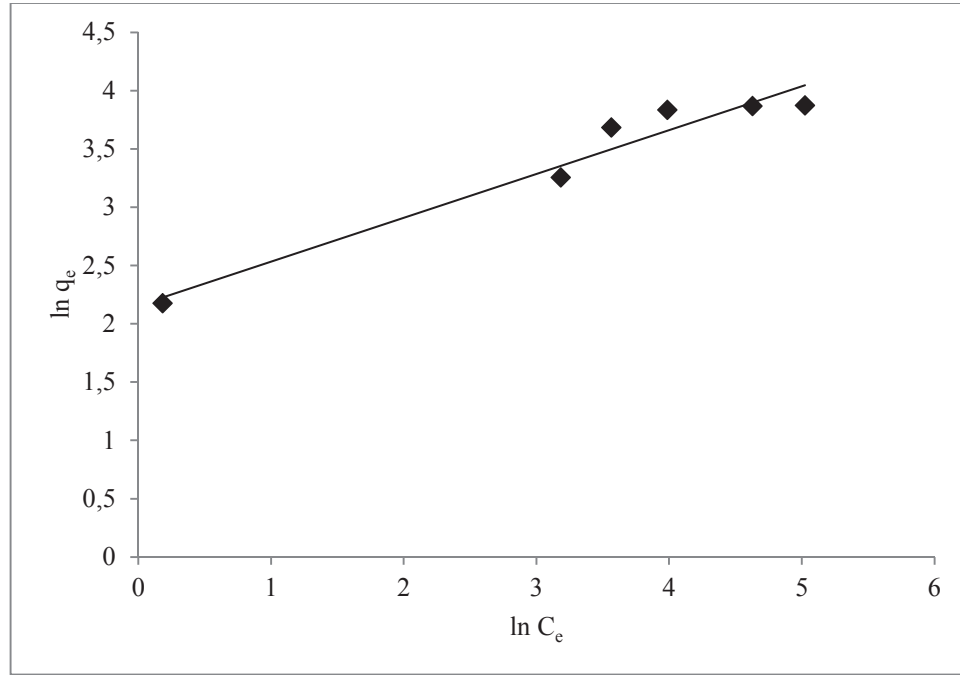
Tablo 5.7. Au(III) iyonlarının adsorpsiyon izoterm verileri (pH 2,0)

$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mg L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$C_e/q_e$	$\ln C_e$	$\ln q_e$
10	1,2	8,8	0,136363636	0,182321557	2,174751721
50	24,1	25,9	0,930501931	3,18221184	3,254242969
75	35,3	39,7	0,889168766	3,563882964	3,681351188
100	53,8	46,2	1,164502165	3,985273467	3,832979798
150	102,2	47,8	2,138075314	4,626931678	3,867025639
200	152,0	48,0	3,166666667	5,023880521	3,871201011

Au(III) çözeltisinin asidik durumu pH 2,0 olduğunda elde edilen verilere göre çizilen Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 5.11.'de, Freundlich adsorpsiyon izotermi ise Şekil 5.12.'da gösterildi.



Şekil 5.11. Au(III) iyonlarının adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi (pH 2,0)



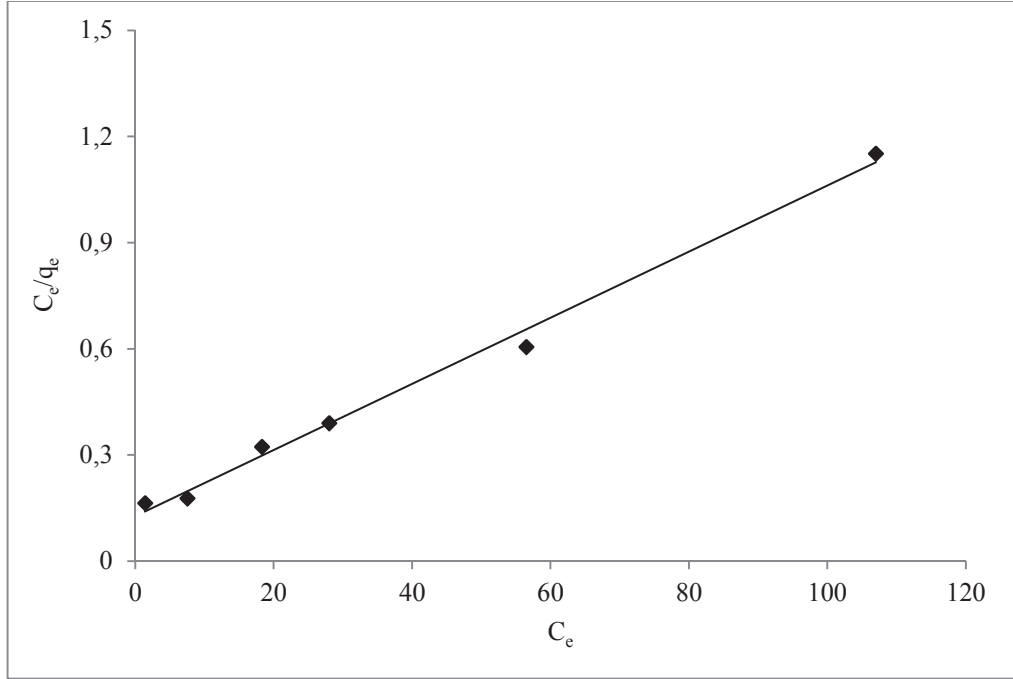
Şekil 5.12. Au(III) iyonlarının adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi (pH 2,0)

Au(III) iyonlarının adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermine ait parametrelerinin pH 3,0'deki Tablo 5.8.'de verildi.

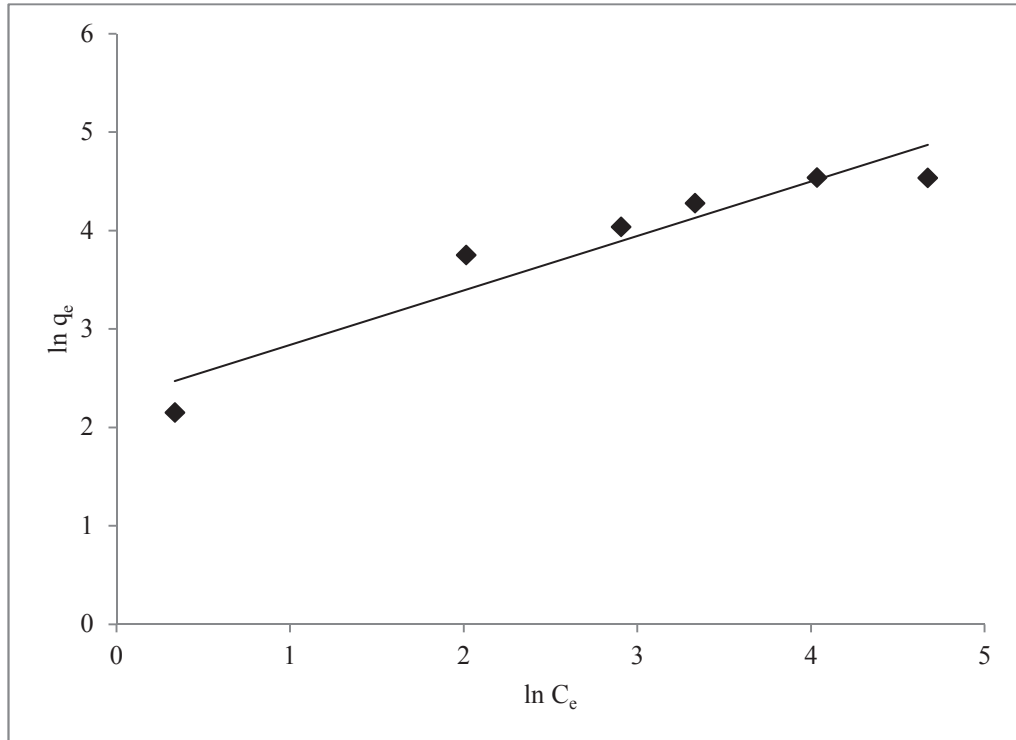
Tablo 5.8. Au(III) iyonlarının adsorpsiyon izoterm verileri (pH 3,0)

$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mg L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$C_e/q_e$	$\ln C_e$	$\ln q_e$
10	1,4	8,6	0,162790698	0,336472237	2,151762203
50	7,5	42,5	0,176470588	2,014903021	3,749504076
75	18,3	56,7	0,322751323	2,90690106	4,037774211
100	28,0	72,0	0,388888889	3,33220451	4,276666119
150	56,5	93,5	0,604278075	4,034240638	4,537961436
200	107,0	93,0	1,150537634	4,672828834	4,532599493

Au(III) çözeltisinin asidik durumu pH 3,0 olduğunda elde edilen verilere göre çizilen Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 5.13.'de, Freundlich adsorpsiyon izotermi ise Şekil 5.14.'de gösterildi.



Şekil 5.13. Au(III) iyonlarının adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi (pH 3,0)



Şekil 5.14. Au(III) iyonlarının adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi (pH 3,0)

Langmuir ve Freundlich izotermilerinin Au(III) çözeltisinin asidik durumu pH 2,0 ve pH 3,0 olduğu zaman elde edilen verilere göre hesaplanan izoterm sabitleri ve regresyon katsayıları Tablo 5.9.'da verilmiştir.

Tablo 5.9. Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri

Çözeltinin pH'sı	Langmuir Sabitleri			Freundlich Sabitleri		
	$q_{\max}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$r^2$	$K_f$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	n	$r^2$
2,0	52,4	0,0833	0,9857	8,66	2,66	0,9507
3,0	107,5	0,0732	0,9932	9,84	1,81	0,9057

Sonuçlara bakıldığında Langmuir ve Freundlich izotermilerinin korelasyon katsayılarından daha büyük ve 1'e daha yakın olanın Langmuir izotermine ait katsayı olduğu görülmektedir. Bu durum Au(III) iyonlarının BAPA-SG üzerinde adsorpsiyonunun en iyi Langmuir izoterm eşitliği ile açıklanabildiğini göstermiştir.

Langmuir izotermi yüzeyi homojen olarak kabul eder. Bu sebeple Au(III) iyonlarının BAPA-SG yüzeyine tek tabaka halinde homojen bir şekilde adsorplandığı söylenebilir.

BAPA-SG'nin tek tabaka maksimum adsorpsiyon kapasitesi olan  $q_{\max}$ , Langmuir izoterminden hesaplanarak asidik durum pH 2,0'de  $52,4 \text{ mg g}^{-1}$  ve pH 3,0'de  $107,5 \text{ mg g}^{-1}$  olarak bulunmuştur.

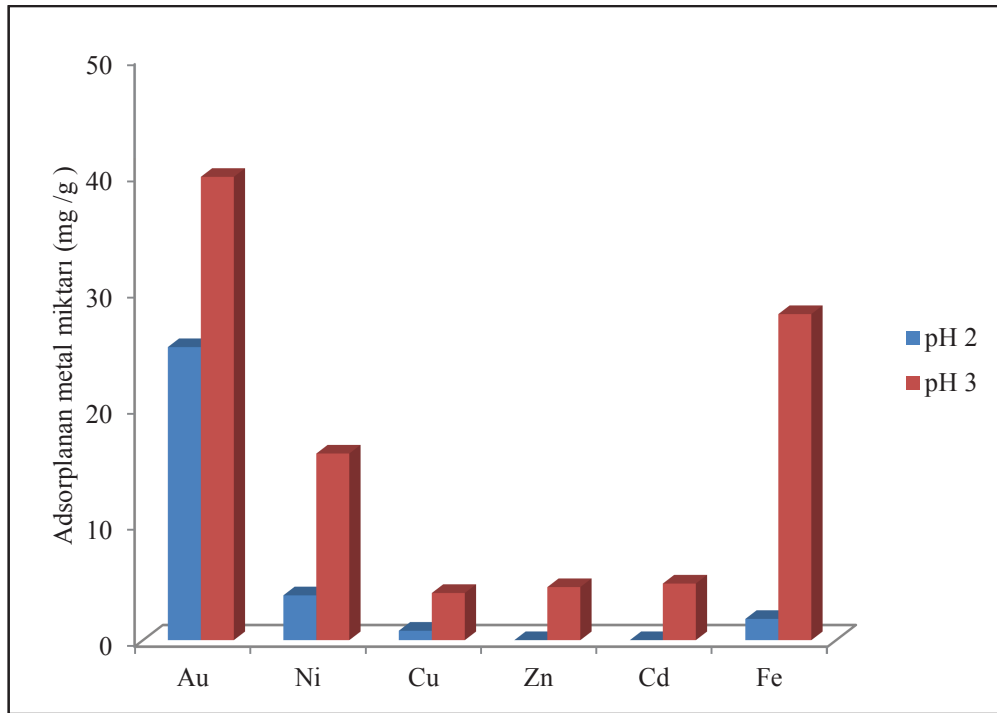
#### 5.1.7. Metal karışımından Au(III)'ün seçimli adsorpsiyonu

Asidik durumu pH 2,0 ve 3,0 olan 50 mL hacminde,  $50 \text{ mg L}^{-1}$  Au(III) ve  $100 \text{ mg L}^{-1}$  Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) içeren çözeltiler hazırlandı. 50 mg BAPA-SG bu çözeltiler üzerine ilave edilerek 4 saat karıştırıldı. Süzüntüde kalan metal iyonlarının derişimi alevli AAS ile tayin edildi. BAPA-SG üzerinde her bir metal iyonunun adsorplanan miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ ) hesaplandı ve sonuçlar Tablo 5.10.'da verildi.

Metal karışımından Au(III) iyonlarının seçimli adsorpsiyonu ise Şekil 5.15.'de gösterildi.

Tablo 5.10. Metal karışımından Au(III) adsorpsiyonu

Asidik Durum	Adsorplanan metal miktarı (mg g <sup>-1</sup> )					
	Au	Ni	Cu	Zn	Cd	Fe
pH 2	25,2	3,8	0,8	0	0	1,8
pH 3	39,8	16	4	4,5	4,8	28



Şekil 5.15. Metal karışımından Au(III) iyonlarının seçimli adsorpsiyonu

## 5.2. Kolon Katı Faz Ekstraksiyon Çalışmaları

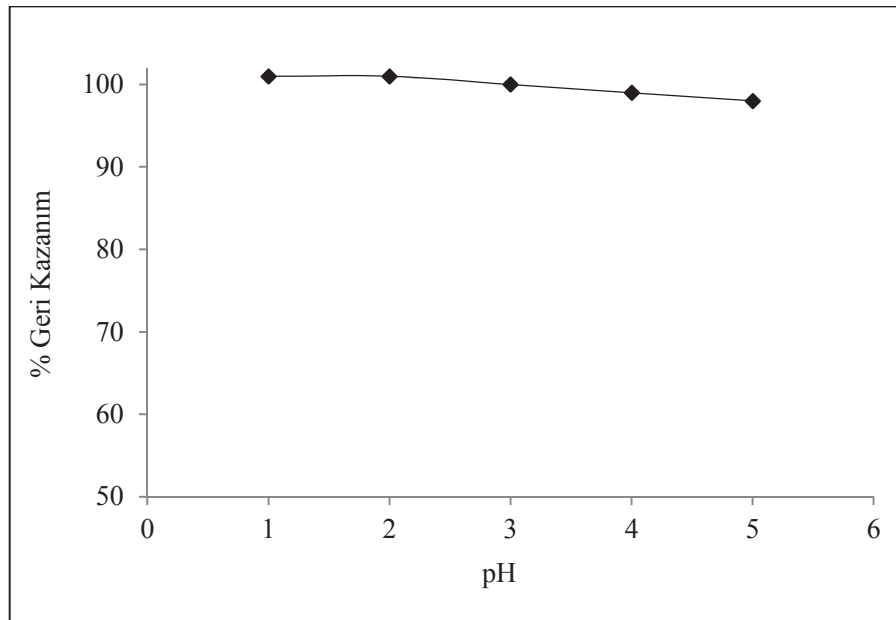
### 5.2.1. Numunenin asidik durumunun Au(III) geri kazanımına etkisi

Numune çözeltisinin asidik durumunun geri kazanıma etkisini incelemek için 0,32 mg L<sup>-1</sup> derişimdeki ve 25 mL hacmindeki Au(III) çözeltileri kullanıldı. Au(III) çözeltilerinin pH'ları 1,00 ile 5,00 arasında değişen farklı değerlere ayarlandı ve

ardından kolon geri kazanma deneyleri yapıldı. Numuneler kolondan 5 mL dk.<sup>-1</sup> akış hızında geçirildi. 1 M HCl içindeki %3 tiyoüre çözeltisinin 10 mL'siyle elüe edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.11.'de verildi. Numunenin asidik durumu ile Au(III) geri kazanımının değişimi Şekil 5.16.'da gösterildi.

Tablo 5.11. Numunenin asidik durumunun Au(III) geri kazanımına etkisi

Numune çözeltisinin pH'sı	% Geri Kazanım Değerleri (%R)
1,00	101 ± 2
2,00	100 ± 1
3,00	100 ± 2
4,00	99 ± 2
5,00	98 ± 1



Şekil 5.16. Au(III) geri kazanımının numunenin asidik durumu ile değişimi

Sonuçlar incelendiğinde çalışılan asidik durumların tamamında kantitatif geri kazanım değerine ulaşıldığı görülmektedir. Fakat bundan sonraki deneylerde Au(III) iyonlarının diğer ağır metal iyonlarından ayrılabilmesi için asidik pH gerekli olduğundan ve kesikli yöntemle paralel asidik durumda çalışılabilmesi için optimum pH olarak pH 2,0 seçilmiştir.

### 5.2.2. Elüsyon çözeltisinin Au(III) geri kazanımına etkisi

Uygun elüsyon çözeltisinin seçimi, analitin geri kazanımını etkileyen önemli faktörlerden biri olarak kabul edilir. Elüent çözeltisinin Au(III) geri kazanımına etkisi tiyoüre çözeltisinin farklı konsantrasyonları ve hacimleri kullanılarak incelendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.12.'de gösterildi.

Tablo 5.12. Au(III) iyonlarının geri kazanımına elüsyon çözeltisinin derişim ve hacminin etkisi

Elüsyon çözeltisi		Çözelti hacmi (mL)	% Geri kazanım (%R)
Tiyoüre Derişimi	Asit derişimi		
% 5 tiyoüre	1 M HCl	5 mL	102 ± 2
% 3 tiyoüre	1 M HCl	10 mL	100 ± 1
% 3 tiyoüre	1 M HCl	5 mL	100 ± 2
% 1 tiyoüre	1 M HCl	5 mL	101 ± 3
% 0,1 tiyoüre	1 M HCl	5 mL	70 ± 5
% 1 tiyoüre	0,1 M HCl	5 mL	103 ± 1
% 1 tiyoüre	0,5 M HCl	5 mL	101 ± 2
% 1 tiyoüre	2 M HCl	5 mL	15 ± 3

Sonuçlar incelendiğinde 1 M HCl içindeki %1 ve %5'lik tiyoüre çözeltilerinin 5 mL hacimlerinde, 1 M HCl içindeki %3 tiyoüre çözeltilerinin hem 5 hem 10 mL hacimlerinde ve 0,5 M ve 1 M HCl içindeki % 1'lik tiyoüre çözeltilerinin 5 mL hacimlerinde kantitatif geri kazanımların elde edildiği görülmektedir. Bu sebeple çalışmanın sonraki basamaklarında, geri kazanımın yapılabilmesi için gerekli olan en küçük elüent hacmi 5 mL'nin kullanılmasına karar verilmiştir. Ayrıca en düşük asit ve tiyoüre derişimine sahip olan 0,1 M HCl içindeki %1 tiyoüre çözeltileri de optimum elüent olarak belirlenmiştir.

### 5.2.3. Akış hızının Au(III) geri kazanımına etkisi

Numune çözeltilerinin kolondan akış hızının Au(III) iyonlarının geri kazanılmasına etkisini incelemek amacıyla 25 mL hacminde, 0,32 mg L<sup>-1</sup> derişiminde pH'sı 2,0 olan Au(III) çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler farklı akış hızlarında kolondan geçirildi. Silika jelde tutunan Au(III) iyonları 5 mL hacimdeki elüent çözeltileri ile elüe edilerek geri kazanımlar hesaplandı. Akış hızının Au(III) iyonlarının geri kazanımına etkisi Tablo 5.13.'de verildi ve numunenin akış hızı ile Au(III) iyonlarının geri kazanımındaki değişimi Şekil 5.17.'de gösterildi.

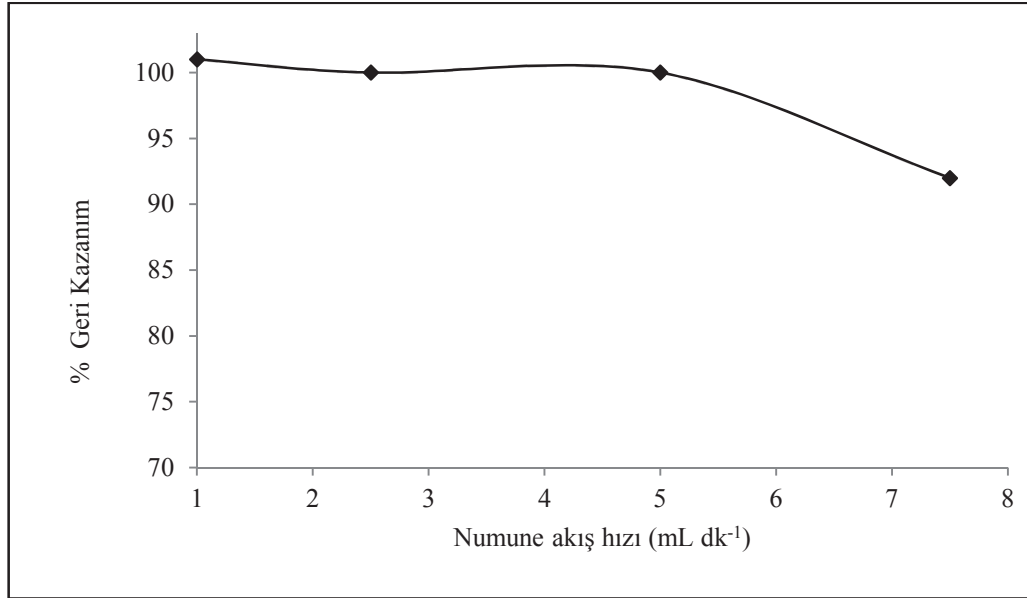
Tablo 5.13. Akış hızının Au(III) iyonlarının geri kazanımına etkisi

Akış Hızı (mL dk. <sup>-1</sup> )	% Geri Kazanım (%R)
1,0	101 ± 1
2,5	100 ± 2
5,0	100 ± 1
7,5	92 ± 3

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, 1 ile 5 mL dk.<sup>-1</sup> arasında değişen akış hızlarının tamamında kantitatif geri kazanım elde edildiği, 7,5 mL dk.<sup>-1</sup> akış hızında ise geri kazanımın %92 olduğu görüldü. Bu sebeple çalışmanın sonraki basamaklarında



kantitatif geri kazanımın elde edilebildiği en yüksek akış hızı olan 5 mL dk.<sup>-1</sup> akış hızı ile çalışılmaya karar verildi.



Şekil 5.17. Au(III) iyonlarının geri kazanımının akış hızıyla değişimi

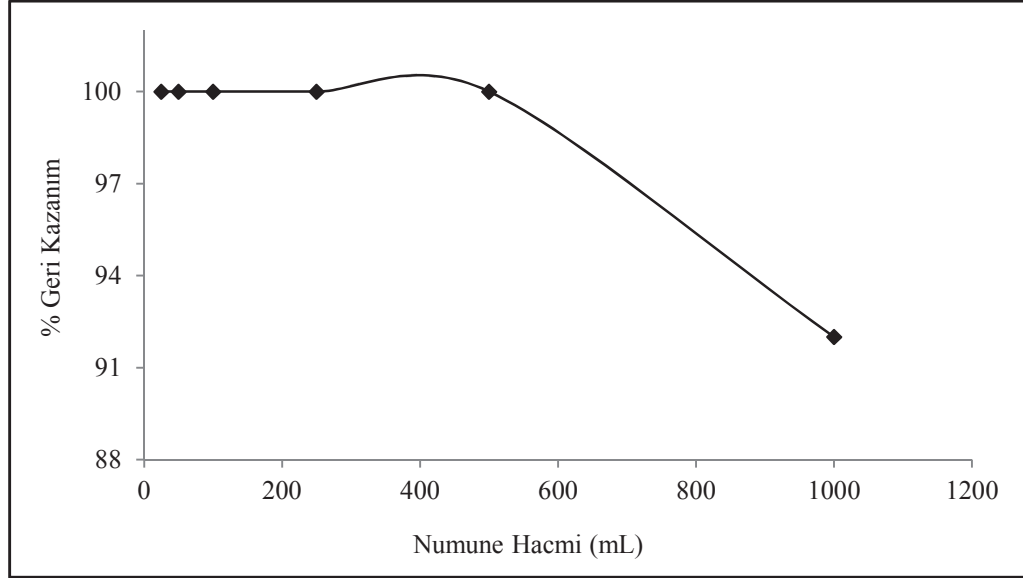
#### 5.2.4. Numune hacminin Au(III) geri kazanımına etkisi

Numune hacminin Au(III) iyonlarının geri kazanımına etkisi farklı hacimdeki numune çözeltileri kullanılarak incelendi. Çözelti hacminin Au(III) iyonlarının geri kazanımına etkisi sonuçları Tablo 5.14.'de verildi. Ayrıca çalışmadan elde edilen sonuçlar Şekil 5.18.'de gösterildi.

Tablo 5.14. Numune hacminin Au(III) iyonlarının geri kazanımına etkisi

Hacim (mL)	Geri Kazanım (%R)
25	101 ± 1
50	100 ± 2
100	100 ± 2
250	100 ± 3
500	100 ± 1
1000	92 ± 2

Sonuçlar incelendiğinde maksimum 500 mL hacmindeki numunelerden kantitatif geri kazanım elde edildiği görüldü. Geliştirilen yöntemin zenginleştirme faktörü en yüksek çözelti hacmi olan 500 mL'nin en düşük elüent hacmi olan 5 mL'ye oranından hesaplanarak 100 bulundu.



Şekil 5.18. Au(III) iyonlarının geri kazanımının numune hacmiyle değişimi

### 5.2.5. Geliştirilen yöntemin analitik performansı

Çalışmada önerilen metodun analitik performansı kolon yöntemi kullanılarak optimum koşullar altında değerlendirildi.

Au(III) iyonlarının BAPA-SG dolgulu kolon ile geri kazanımı için optimum koşullar şöyle sıralanabilir;

- 1) Numune çözeltisinin pH'sı: 2,0
- 2) Sıyırma çözeltisi: 0,1 M HCl içinde %1'lik tiyoüre
- 3) Numune akış hızı: 5 mL dk<sup>-1</sup>
- 4) Uygulanabilir maksimum numune çözeltisinin hacmi: 500 mL.

Yöntemin kesinliği 25 mL hacminde ve  $0,32 \text{ mg L}^{-1}$  derişimdeki Au(III) çözeltilisinin 5 kez zenginleştirilmesi ile çalışıldı. Yüzde geri kazanım ve yüzde bağıl standart sapma değerleri sırasıyla 101 ve 1 olarak bulundu.

Çalışılabilen maksimum numune hacmi olan 500 mL, elüent hacmi olan 5 mL'ye bölünerek zenginleştirme faktörü 100 bulundu. Kolondaki BAPA-SG'nin 50 kez ard arda Au(III) geri kazanımı için kullanılabildiği görülmüştür ki bu bulgu BAPA-SG'nin oldukça kararlı olduğunu göstermektedir.

Kör çözeltilinin ölçüm sonuçlarının ( $n=10$ ) standart sapmasının 3 katına ( $3\sigma$ ) göre hesaplanan Au(III) iyonlarının enstrümantal gözlenebilme sınırı olan LOD değeri  $19,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  olarak bulundu. Yine kör çözeltilinin ölçüm sonuçlarının ( $n=10$ ) standart sapmasının 10 katına ( $10\sigma$ ) göre hesaplanan Au(III) iyonlarının tayin sınırı olan LOQ değeri de  $65,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  olarak bulundu. Analitik gözlenebilme sınırı ise LOD'nin zenginleştirme faktörüne bölünmesiyle  $0,195 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  olarak hesaplandı.

#### **5.2.6. Matriks iyonlarının Au(III) geri kazanımına etkisi**

Matriks etkisi değerli metallerin tayin edilmesinde etkili bir faktördür. Bu çalışmada bazı önemli matriks iyonlarının Au(III) geri kazanımı üzerine etkisi incelendi. Sonuçlar Tablo 5.15.'de verildi.

Sonuçlardan hem alkali metal iyonlarının hem de ağır metal iyonlarının Au(III) iyonlarının geri kazanımını çalışılan konsantrasyonlarında etkilemediği ve uygulanan zenginleştirme prosedüründe incelenen matriks iyonlarının belirtilen derişimlerinde kantitatif geri kazanım sonuçları elde edildiği anlaşılmaktadır.

#### **5.2.7. Au (III) iyonlarının bazı ağır metallere ayrılması**

Au(III) iyonlarının ağır metallere ayrılması da incelenmesi için 25 mL hacminde  $0,32 \text{ mg L}^{-1}$  derişiminde Au(III) iyonu içeren çözeltilinin içine pH'sı 2,0 ve derişimleri  $100 \text{ mg L}^{-1}$  olacak şekilde Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) iyonları ilave edildi.

Tablo 5.15. Matriks iyonlarının Au(III) geri kazanımına etkisi

Matriks İyonu	Bileşiği	Konsantrasyon (mg L <sup>-1</sup> )	Geri Kazanım (%R)
Na <sup>+</sup>	NaNO <sub>3</sub>	1000	102 ± 2
K <sup>+</sup>	KNO <sub>3</sub>	1000	99 ± 1
Ca <sup>2+</sup>	CaCl <sub>2</sub>	1000	99 ± 2
Mg <sup>2+</sup>	MgCl <sub>2</sub>	1000	100 ± 1
Cl <sup>-</sup>	NaCl	20000	102 ± 1
Cu <sup>2+</sup>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100	100 ± 1
Ni <sup>2+</sup>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100	100 ± 1
Zn <sup>2+</sup>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100	100 ± 1
Cd <sup>2+</sup>	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100	99 ± 2
Fe <sup>3+</sup>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	100	100 ± 2

BAPA-SG dolgulu kolondan 5 mL dk<sup>-1</sup> akış hızıyla geçirilerek, 0,1 M HCl içindeki %1'lik tiyoüre çözeltilisinin 5 mL'si ile elüe edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.16.'da verildi.

Tablo 5.16. Eluattaki metal derişimleri ve Au(III) geri kazanımı

Metal İyonu	Numunedeki derişimi (mg/L)	Elüattaki derişimi (mg/L)
Au(III)	0,32	1,60 ± 0,01
Cu(II)	100	0,92 ± 0,06
Ni(II)	100	0,95 ± 0,04
Zn(II)	100	0,80 ± 0,05
Cd(II)	100	0,85 ± 0,05
Fe(III)	100	6,10 ± 0,40

Sonuçlar incelendiğinde  $100 \text{ mg L}^{-1}$  derişimde Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) iyonlarını içeren numune çözeltilisinden Au(III) iyonlarının geri kazanımı %100 olarak bulunmuştur. Elde edilen Au(III) bakımından zengin çözeltide Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) iyonlarının derişimi  $100 \text{ mg L}^{-1}$ 'den  $1 \text{ mg L}^{-1}$ 'nin altına indiğı görölmektedir. Yalnızca Fe(III) derişimi elüat çözeltilerinde  $6,10 \text{ mg L}^{-1}$  bulunmuştur. Bu sonuçlar Au(III) iyonlarının diğere temel metallere geliştirilen bu yöntemin kullanılmasıyla ayrılabilceğini ortaya koymaktadır. Neticede BAPA-SG dolgulu kolon ile Au(III) iyonlarının seçimli olarak geri kazanıldığı söylenebilir.

## BÖLÜM 6. SONUÇLAR

Bu çalışmada bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ile Au(III) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu için adsorban olarak kullanılıp kullanılmayacağı araştırılmıştır.

Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jelin adsorpsiyon kapasitesinin bulunabilmesi için kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve Au (III) adsorpsiyonu için optimum şartlar tespit edilmiştir. BAPA-SG ile Au(III) iyonlarının adsorpsiyonu pH 3,0 ve üzerinde en yüksektir. pH 2,0'nin üzerindeki değerlerde Au(III) iyonları ile birlikte aynı zamanda diğer temel metal iyonları da BAPA-SG üzerinde adsorbe olacağı için, adsorpsiyonun en yüksek olduğu en asidik pH olan 3,0 optimum olarak seçilmiştir. pH 2,0 de de Au(III) adsorpsiyonu olduğundan ve bu pH değeri de diğer metallerin adsorpsiyonunu elimine etmek için uygun olduğundan Au(III) adsorpsiyonu pH 2,0'de de incelenmiştir.

Au(III) iyonları 0,01 M'dan fazla klorür içeren çözeltilerde; pH 4,0'ün altındaki çözeltilerde  $Au(Cl)_4^-$  formunda bulunmaktadır. pH 4,0'ün üzerindeki çözeltilerde ise Au(III) iyonu klorür-hidroksit kompleksleri oluşmaya başlamaktadır. Asidik ortamda aynı zamanda bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jelin yapısındaki azot atomları protonlanarak + yük kazanmaktadırlar. Böylece  $Au(Cl)_4^-$  iyonları pozitif yüklü azot atomuyla iyonik etkileşimle adsorplanabilir. Diğer taraftan azot atomları üzerindeki elektron çiftinin paylaşımıyla şelat oluşumu ile de adsorpsiyonun meydana gelebileceği söylenebilir (Aydın ve ark., 2008).

Klorür derişiminin 0,1 M'dan 1,0 M'a arttırılmasıyla Au(III) adsorpsiyonunun azaldığı görülmüştür. Bundan dolayı optimum klorür derişiminin 0,1 M olmasına karar verilmiştir.

Au(III) adsorpsiyonunun temas süresinin artışıyla 240 dakikaya kadar arttığı, bu andan sonra da adsorpsiyonda bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Adsorpsiyon sisteminin dengeye gelme süresi 240 dakika olarak tespit edilmiştir.

Au(III) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği incelenmiş, pseudo ikinci derece eşitliği ile hesaplanan  $q_e$  değerleri, pseudo birinci derece eşitliğiyle hesaplanana göre deneysel  $q_e$  değerine daha yakın bulunmuştur. Bu sebeple BAPA-SG ile Au(III) adsorpsiyonunun pseudo ikinci derece kinetik modelle uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

Au(III) iyonlarının izotermi de incelenerek, Langmuir izoterminin korelasyon katsayısının daha yüksek ve 1'e daha yakın olduğu görülmüş, BAPA-SG ile Au(III) adsorpsiyonunun en iyi Langmuir izotermi ile açıklanabildiği sonucuna varılmıştır. Au(III) iyonları için BAPA-SG'nin tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterminden faydalanılarak pH 2,0'de  $52,4 \text{ mg g}^{-1}$ , pH 3,0'de  $107,5 \text{ mg g}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

BAPA-SG'nin Au(III) adsorpsiyon kapasitesini literatürdeki verilen diğer adsorbanların kapasiteleriyle karşılaştırmak amacıyla, çeşitli adsorbanların Au(III) adsorpsiyon kapasiteleri ve optimum pH değerleri Tablo 6.1.'de verilmiştir.

Au(III) iyonlarının kolon katı faz ekstraksiyon yöntemi ile geri kazanımı için de optimum şartlar tespit edilmiştir. Asidik durumu pH 2,0 olan 500 mL hacme sahip numune çözeltisi,  $5 \text{ mL dk}^{-1}$  akış hızıyla kolondan geçirildikten sonra 5 mL 0,1 M HCl içinde % 1'lik tiyoüre çözeltisi ile sıyırma yapılarak, numunedeki Au(III) iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır.

Matriks iyonlarının geri kazanıma etkisi de incelenmiş, çeşitli anyon ve katyonların varlığında kantitatif geri kazanımların elde edilebildiği görülmüştür.

Tablo 6.1. BAPA-SG'nin adsorpsiyon kapasitesinin literatürdeki çeşitli adsorbanlar ile karşılaştırılması

Adsorban	Optimum pH	Kapasite (mg g <sup>-1</sup> )	Kaynak
3-(3-(metoksikarbonil)benziliden)hidrazinil benzoik asit immobilize edilmiş silika jel	2	177,94	(Awual ve ark., 2013)
Kitosan-%5 grafen oksit kompozit malzemesi	3-5	1076,649	(Liu ve ark., 2012)
Manyetik nano materyal olan tiyol grubu bağlı Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub>	5	84,75	(Zhang ve ark., 2013)
l-lisin ile modifiye edilmiş çapraz bağlı kitosan reçinesi	2	70,34	(Fujiwara ve ark., 2007)
Selüloz asetat fiberleri	2 M HCl	110	(Yang ve ark., 2014)
N,N'-bis(2-hidroksibenziliden)-2,2'(aminofeniltiyo) etan grubu ile modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp	2,5-7	75	(Shamspur ve ark., 2009)
Formaldehitte çapraz bağlanmış Trabzon hurması tanin reçinesi	Yüksek asidik şart	506,6	(Fan ve ark., 2014)
Pentaetilenheksamin-triazin polimeri	1-5	1086	(Can ve ark., 2016)
Dietilentriaminmetilenfosfonik asit ile modifiye edilmiş silika jel	1,5-4	357,14	(Liu ve ark., 2013)
Ditizon immobilize edilmiş aktif karbon	1-8	72,01	(Marwani ve ark., 2012)
Lewatid TP 214	0,51	100,1	(Morcali ve ark., 2014)
Tiyol grubu ile fonksiyonelleştirilmiş mezo gözenekli silika	2,5	752,40	(Zheng ve ark., 2012)
Poliamido amin bağlı silika jel	3-6	435,3	(Qu ve ark., 2014)
N-aminoguanidin ile modifiye edilmiş Trabzon hurması tanini	0,1-2,0 M HCl	1753,0	(Gurung ve ark., 2013)
MCM 41	2-4	285	(Ebrahimzahed ve ark., 2011)
MCM 48	3 ve 4	290	
CMK-3/S	3	1615,1	(Zalupski ve ark., 2014)
CMK-3	3	1024,2	
Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel	2 3	52,4 107,5	Bu çalışma



BAPA-SG kullanılarak yapılan kolon katı faz ekstraksiyon yönteminde zenginleştirme faktörü 100 olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada geliştirilen kolon katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılarak, FAAS ile Au(III) iyonları için gözlenebilir sınır  $0,195 \mu\text{g L}^{-1}$  olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak, Au (III) katı faz ekstraksiyonu için bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel kullanımına dayalı yeni bir metod geliştirilmiştir.

## KAYNAKLAR

- Akyuz, E., Imamoglu, M., & Altundag, H. (2013). Selective determination of Cr (VI) by FAAS after solid phase extraction on bis (3-aminopropyl) amine-bonded silica gel. *Atomic Spectroscopy*, 34(4), 146-153.
- Aydın, A., İmamoğlu, M., & Gülfen, M. (2008). Separation and recovery of gold (III) from base metal ions using melamine–formaldehyde–thiourea chelating resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 107(2), 1201-1206.
- Atkins, P. W. 1998. *Physical Chemistry*, Sixth edition. Oxford Universty Press, s.857.
- Awual, M. R., Khaleque, M. A., Ferdows, M., Chowdhury, A. S., & Yaita, T. (2013). Rapid recognition and recovery of gold (III) with functional ligand immobilized novel mesoporous adsorbent. *Microchemical Journal*, 110, 591-598.
- Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). *Activated carbon adsorption*. CRC press. 1-5.
- Berkem, A. R., Baykut, S., Berkem, M. L. 1994. *Fizikokimya*, 2.Cilt. İstanbul Üniversitesi Yayınları, 831-857.
- Bulut, V. N. 2009. Taç eter türevi bir makrosiklik bileşik kullanılarak değişik matrislerde altının zenginleştirilmesi ve spektrofotometrik tayini. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi.
- Çagirdi, D., Altundag, H., Imamoglu, M., & Tuzen, M. (2014). Solid-phase extraction of copper (II) in water and food samples using silica gel modified with bis (3-aminopropyl) amine and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of AOAC International*, 97(4), 1137-1142.
- Can, M. 2010. Polifenol-formaldehit reçineleri ile palladyum ve rodyum adsorpsiyonu, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi.
- Can, M. 2013. Biomaterials derived from renewable resources for the recovery of precious metals. *Res. J. Chem. Environ.*, 17, 1-3.

- Can, M., Doğan, M., İmamoğlu, M., & Arslan, M. (2016). Au (III) uptake by triazine polyamine polymers: Mechanism, kinetic and equilibrium studies. *Reactive and Functional Polymers*, 109, 151-161.
- Çıtak, S. 2000. Dünyada ve Türkiye’de Altın, Gümüş, Platin ve Paladyum. İstanbul Altın Borsası Yayınları-7, 13-86.
- Das, N. 2010. Recovery of precious metals through biosorption—a review. *Hydrometallurgy*. 103(1): 180-189.
- Dey T. Everything You Need To Know About The Basics Of Surface Adsorption [e-book]. [Newmarket, Ont.] BrainMass Inc; 2012. Available from eBook Collection (EBSCOhost), Ipswich, MA. Accessed December 1, 2016.
- Dong, Z., Liu, J., Yuan, W., Yi, Y., & Zhao, L. (2016). Recovery of Au (III) by radiation synthesized aminomethyl pyridine functionalized adsorbents based on cellulose. *Chemical Engineering Journal*, 283, 504-513.
- Dur, İ., Koçak, Ç., Demirbaş, Ş., Akdoğan, N., Çınar, A., İçerler, A., Tosun, S., Tokgöz, T. ve Yenigün H.M. 2005. TMMOB Jeofizik Mühendisleri Odası Maden Sektörü Sürekli Bilimsel Teknik Kurulu Altın Çalışma Grubu, Denizyıldızı Matbaacılık, 55-86.
- Duran, C., Ozdes, D., Gundogdu, A., & Senturk, H. B. 2011. Kinetics and isotherm analysis of basic dyes adsorption onto almond shell (*Prunus dulcis*) as a low cost adsorbent. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(5), 2136-2147.
- Ebrahimzadeh, H., Tavassoli, N., Sadeghi, O., Amini, M. M., & Jamali, M. (2011). Comparison of novel pyridine-functionalized mesoporous silicas for Au (III) extraction from natural samples. *Microchimica Acta*, 172(3-4), 479-487.
- Elvan, H., Özdeş, D., Duran, C., Bulut, V. N., Gümrükçüoğlu, N., & Soylak, M. (2013). Development of a new solid phase extraction procedure for selective separation and enrichment of Au (III) ions in environmental samples. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24(10), 1701-1706.
- Erdem, B. 2006. İkincil kaynaklardan altın geri kazanım ve rafinasyon prosesinin optimizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Fan, R., Xie, F., Guan, X., Zhang, Q., & Luo, Z. (2014). Selective adsorption and recovery of Au (III) from three kinds of acidic systems by persimmon residual based bio-sorbent: A method for gold recycling from e-wastes. *Bioresource technology*, 163, 167-171.
- Freundlich, H. M. F. 1906. Über die adsorption in lösungen. *Zh. Fiz. Khim+*, 57, 385-471.

- Fujiwara, K., Ramesh, A., Maki, T., Hasegawa, H., & Ueda, K. (2007). Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin. *Journal of Hazardous Materials*, 146(1), 39-50.
- Fotoohi, B., & Mercier, L. (2014). Recovery of precious metals from ammoniacal thiosulfate solutions by hybrid mesoporous silica: 1-Factors affecting gold adsorption. *Separation and Purification Technology*, 127, 84-96.
- Fotoohi, B., & Mercier, L. (2015). Recovery of precious metals from ammoniacal thiosulfate solutions by hybrid mesoporous silica: 2—A prospect of PGM adsorption. *Separation and Purification Technology*, 149, 82-91.
- Gurung, M., Adhikari, B. B., Morisada, S., Kawakita, H., Ohto, K., Inoue, K., & Alam, S. (2013). N-aminoguanidine modified persimmon tannin: A new sustainable material for selective adsorption, preconcentration and recovery of precious metals from acidic chloride solution. *Bioresource technology*, 129, 108-117.
- Gurung, M., Adhikari, B. B., Kawakita, H., Ohto, K., Inoue, K., & Alam, S. (2013). Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothioureia leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin. *Hydrometallurgy*, 133, 84-93.
- Gündoğdu, A. 2010. Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Doktora Tezi.
- Gürdal, B. 2008. Cila ramatlarından altın geri kazanımı ve optimizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Hidalgo, M., Uheida, A., Salvadó, V., & Fontàs, C. (2006). Study of the Sorption and Separation Abilities of Commercial Solid-Phase Extraction (SPE) Cartridge Oasis MAX Towards Au (III), Pd (II), Pt (IV), and Rh (III). *Solvent extraction and ion exchange*, 24(6), 931-942.
- Ho, Y. S., McKay, G. 1999. Pseudo second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, 34(5): 451-465.
- <https://tr.wikipedia.org/wiki/Altın>, Erişim Tarihi: 12.12.2016.
- İmamoğlu, M. 2003. Altın, palladyum ve bakırın modifiye silika jel ile zenginleştirme şartlarının araştırılması. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi.
- İmamoğlu, M., & Gunes, V. (2007). Column solid phase extraction of copper and nickel on triethylenetetramine bonded silica gel for their atomic absorption spectrometric determination. *Instrumentation Science & Technology*, 36(1), 105-116.

- İzmirlioğlu, A. 2001. Sekizinci beş yıllık kalkınma planı, madencilik özel ihtisas komisyonu raporu, metal madenler alt komisyonu değerli metaller çalışma grubu raporu.
- Kara, D., & Fisher, A. (2012). Modified silica gels and their use for the preconcentration of trace elements. *Separation & Purification Reviews*, 41(4), 267-317.
- Lagergren, S. 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.*, 24(4), 1-39.
- Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40(9), 1361–1403.
- Langmuir, I. 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 38(11), 2221–2295.
- Liška, I. (2000). Fifty years of solid-phase extraction in water analysis—historical development and overview. *Journal of Chromatography A*, 885(1), 3-16.
- Liu, L., Li, C., Bao, C., Jia, Q., Xiao, P., Liu, X., & Zhang, Q. (2012). Preparation and characterization of chitosan/graphene oxide composites for the adsorption of Au (III) and Pd (II). *Talanta*, 93, 350-357.
- Liu, W., Yin, P., Liu, X., Dong, X., Zhang, J., & Xu, Q. (2013). Thermodynamics, kinetics, and isotherms studies for gold (III) adsorption using silica functionalized by diethylenetriaminemethylenephosphonic acid. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(12), 2748-2758.
- 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). *Desalination and Water Treatment*, 45(1-3), 128-135.
- Morcali, M. H., Zeytuncu, B., Akman, S., & Yucel, O. (2014). Sorption of gold from electronic waste solutions by a commercial sorbent. *Chemical Engineering Communications*, 201(8), 1041-1053.
- Özçelik, G., İmamoglu, M., Yıldız, S. Z., & Kara, D. (2012). Chemically modified silica gel with N-(2-aminoethyl)-salicylaldehyde for simultaneous solid phase extraction and preconcentration of Cu (II), Ni (II), Cd (II) and Zn (II) in waters. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223(8), 5391-5399.
- Özer, Ç. 2014. Yeni fonksiyonel polimerlerle Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunun incelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi.
- Pyrzynska, K. (2012). Sorbent materials for separation and preconcentration of gold in environmental and geological samples—A review. *Analytica chimica acta*, 741, 9-14.

- Qu, R., Ma, X., Wang, M., Sun, C., Sun, X., Sun, S., ... & Yin, P. (2014). Homogeneous preparation of polyamidoamine grafted silica gels and their adsorption properties as Au 3+ adsorbents. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(6), 4382-4392.
- Ruthven, D. M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons.1-20
- Shamspur, T., & Mostafavi, A. (2009). Application of modified multiwalled carbon nanotubes as a sorbent for simultaneous separation and preconcentration trace amounts of Au (III) and Mn (II). *Journal of Hazardous Materials*, 168(2), 1548-1553.
- Shen, S., Pan, T., Liu, X., Yuan, L., Zhang, Y., Wang, J., Guo, Z. 2010. Adsorption of Pd (II) complexes from chloride solutions obtained by leaching chlorinated spent automotive catalysts on ion exchange resin Diaion WA21J. *J. Colloid Interf. Sci.*, 345(1), 12–18.
- Simpson, N. J. (2000). *Solid-phase extraction: principles, techniques, and applications*. CRC press.
- Sivrikaya, S., Altundag, H., Zengin, M., & Imamoglu, M. (2011). Separation, preconcentration, and recovery of Pd (II) ions using newly modified silica gel with bis (3-aminopropyl) amine. *Separation Science and Technology*, 46(13), 2032-2040.
- Soylak, M., & Tüzen, M. (2008). Coprecipitation of gold (III), palladium (II) and lead (II) for their flame atomic absorption spectrometric determinations. *Journal of Hazardous Materials*, 152(2), 656-661.
- Suzuki, M. (1990). *Adsorption engineering*. Tokyo, Kodansha, 15-18
- Şentürk, H. B., Gündoğdu, A., Bulut, V. N., Duran, C., Soylok, M., Elçi, L., & Tufekci, M. (2007). Separation and enrichment of gold (III) from environmental samples prior to its flame atomic absorption spectrometric determination. *Journal of hazardous materials*, 149(2), 317-323.
- Thomas, W. J., & Crittenden, B. D. (1998). *Adsorption technology and design*. Butterworth-Heinemann.
- Türkiye Madenciler Derneği, 2002. *Dünyada ve Türkiye’de altın madenciliği*. Ofset Hazırlık ve Baskı, 1-35.
- Uheida, A., Iglesias, M., Fontàs, C., Zhang, Y., Muhammed, M. 2006. Adsorption behavior of platinum group metals (Pd, Pt, Rh) on nonylthiourea-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Separ. Sci. Technol.*, 41(5): 909-923.

- Wei, W., Cho, C. W., Kim, S., Song, M. H., Bediako, J. K., & Yun, Y. S. (2016). Selective recovery of Au (III), Pt (IV), and Pd (II) from aqueous solutions by liquid–liquid extraction using ionic liquid Aliquat-336. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 18-24.
- Worch, E. 2012. *Adsorption Technology in Water Treatment, Fundamentals, Processes, and Modeling*. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/Boston, s.1.
- Yang, J., Kubota, F., Baba, Y., Kamiya, N., & Goto, M. (2014). Application of cellulose acetate to the selective adsorption and recovery of Au (III). *Carbohydrate polymers*, 111, 768-774.
- Yıldız, S. 2010. *Fizikokimya I*, 3.Baskı. Bizim Büro Basımevi, 235-250.
- Yousif, A. M., Nishioka, M., Wakui, Y., Suzuki, T. M. 2012. Adsorption of Pd (II), Pt (IV), and Rh (III) on a Ligand Encapsulated Polymer Resin Assisted by Thermal Heating or Microwave Irradiation. *Solvent. Extr. Ion. Exc.*, 30(1): 77-87.
- Zalupski, P. R., McDowell, R., & Dutech, G. (2014). The Adsorption of Gold, Palladium, and Platinum from Acidic Chloride Solutions on Mesoporous Carbons. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 32(7), 737-748.
- Zhang, Y., Xu, Q., Zhang, S., Liu, J., Zhou, J., Xu, H., ... & Li, J. (2013). Preparation of thiol-modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles and their application for gold recovery from dilute solution. *Separation and Purification Technology*, 116, 391-397.
- Zheng, H., Hu, D., Zhang, L., & Rufford, T. (2012). Thiol functionalized mesoporous silicas for selective adsorption of precious metals. *Minerals Engineering*, 35, 20-26.
- Yang, R. T. (2003). *Adsorbents: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 1-10.

## ÖZGEÇMİŞ

Kadir ERDEM, 19.08.1978'de Sakarya'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya'da tamamladı. 2002 yılında Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2004 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı. 2004-2005 yıllarında TSE'de Ürün Belgelendirme ve Hizmet Yeri Belgelendirme konularında uzman olarak görev yaptı. 2005-2007 yılları arasında Aksan Mak. Müh. Hiz. Ltd. Şti. firmasında Fabrika Müdürü olarak görev yaptı. 2007 yılında Erdemler Mühendislik San. Tic. Ltd. Şti. firmasını kurup imalat sanayiine giriş yaptı. 2016 yılının ikinci ayında HMC Endüstri San. Tic. Ltd. Şti. firması ile ortaklık yaptı. Halen şirket ortağı olarak iş hayatına devam etmektedir. Evli ve 4 çocuk babasıdır.