

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**1,8 - DİAMİNONAFTALEN-FORMALDEHİT
POLİMERİNİN ALTIN ADSORPSİYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Ümit Can ERİM

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

Ocak 2012

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

1,8 - DİAMİNONAFTALEN-FORMALDEHİT
POLİMERİNİN ALTIN ADSORPSİYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Ümit Can ERİM

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 05/01/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Ali Osman AYDIN
Jüri Başkanı



Prof. Dr. Ahmet ALP
Üye



Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN
Üye

TEŞEKKÜR

Yükseköğrenim hayatımda üzerimde büyük emeği geçen, sonsuz tecrübelerinden ve bilgi birikiminden yararlandığım, Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a,

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

Bu tezin hazırlanmasında maddi manevi yardımları bulunan ve üniversite hayatım boyunca yanımda olan değerli arkadaşlarım, İhsan ÇALIŐKAN ve Zühal KORKMAZ'a

Üniversite hayatım boyunca yardımlarını benden esirgemeyen İnŐaat Yüksek Mühendisi Sayın İlker DURMUŐOĐLU'na,

Hayatım boyunca maddi manevi her türlü destekte bulunan babaannem Azime ERİM, halalarım Yasemin ERİM DEMİRCİ, YeŐim ERİM YÖRDEM, kuzenim Batuhan Utkan DEMİRCİ ve aileme sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ	ix
SUMMARY	xi

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
------------	---

BÖLÜM 2.

ALTIN.....	3
2.1. Altın ve Özellikleri.....	3
2.2. Cevherlerden Altın Zenginleştirilmesi	4
2.2.1. Fiziksel yöntemler	4
2.2.2. Fizikokimyasal yöntemler	4
2.2.3. Kimyasal yöntemler	4
2.2.3.1. Siyanür (CN ⁻) liçi	5
2.2.3.2. Tiyoüre [CS(NH ₂) ₂] liçi	5
2.2.3.3. Tiyosülfat (S ₂ O ₃ ²⁻) liçi.....	6
2.2.3.4. Tiyosiyanat (SCN ⁻) liçi	7
2.2.3.5. Klorür liçi	8
2.2.3.6. İyodür liçi	8
2.2.3.7. Bromür liçi	9
2.3. e-atıklardan Altın Ayrılması	9
2.4. Ramat Artıklarından Altın Ayrılması.....	10
2.5. Altın İçeren Çözeltilerden Metalik Altın Kazanılması	10
2.5.1. Aktif karbon yöntemi	11

2.5.1.1. CIP tekniği	11
2.5.1.2. CIC tekniği	12
2.5.1.3. CIL tekniği	12
2.5.2. Çinko tozu ile çöktürme yöntemi	12
2.5.3. Elektroliz yöntemi	13
2.5.4. İyon değiştirici reçineler	13
2.6. Altın İle Yapılmış Adsorpsiyon alışmaları	14
BÖLÜM 3.	
ADSORPSİYON	18
3.1. Adsorpsiyon eşitleri	19
3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon	19
3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon)	19
3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	20
3.3. Adsorpsiyon İzotermi	21
3.3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi	22
3.3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi	23
BÖLÜM 4.	
AROMATİK AMİN POLİMERLER	24
4.1. Anilin Polimerleri	24
4.1.1. Anilin-formaldehit polimeri sentezi	25
4.1.2. Kimyasal oksidasyon ile polianilin sentezi	25
4.1.3. Elektrokimyasal polianilin sentezi	26
4.2. 1,2-diaminobenzen Polimerleri	27
4.2.1. 1,2-DAB-formaldehit polimeri sentezi	27
4.2.2. Elektrokimyasal poli(1,2-DAB) sentezi	28
4.2.3. Kimyasal oksidasyon ile poli(1,2-DAB) sentezi	28
4.3. 1,8-diaminonaftalen Polimerleri	28
4.3.1. Elektrokimyasal poli(1,8-DAN) sentezi	29
4.3.2. Kimyasal oksidasyon ile poli(1,8-DAN) sentezi	30
BÖLÜM 5.	
MATERYAL VE METOT	31

5.1. Kimyasallar	31
5.2. 1,8-DAN-F Polimeri Sentezi.....	31
5.3. Adsorpsiyon Çalışmaları	32
5.3.1. Kesikli metot ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları	32
5.3.1.1. Asitliğin etkisi	32
5.3.1.2. Adsorpsiyon izotermi.....	32
5.4. Kolon Çalışmaları	32
5.4.1. Au(III) adsorpsiyonu ve geri kazanımı	33
5.4.2. Au(III) iyonlarının Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarından ayrılması.....	33
5.5. FTIR Analizi	33
5.6. Metal İyonlarının Analizleri.....	33
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL BULGULAR	34
6.1. FTIR Analizleri	34
6.2. Kesikli Metot ile Au(III) Adsorpsiyonu.....	36
6.2.1. Au(III) adsorpsiyonuna asitliğin etkisi.....	36
6.2.2. Adsorpsiyon izotermi.....	38
6.3. Kolon Çalışmaları	44
6.3.1. Au(III) adsorpsiyonu ve geri kazanımı	44
6.3.2. Au(III) iyonlarının seçimli olarak zenginleştirilmesi.....	47
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR	50
BÖLÜM 8.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER	52
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	59

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

L	: Litre
mL	: Mililitre
ppb	: Milyarda bir, $\mu\text{g/L}$
sa	: Saat
K	: Kelvin
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat derece
g	: Gram
V	: Volt
mV	: Mili volt
mg	: Miligram
ppm	: Milyonda bir, mg/kg
ppt	: Trilyonda bir, ng/kg
THF	: Tetrahidrofur
kg	: Kilogram
pH	: Asitlik değeri
dk	: Dakika
mmol	: Milimol
%	: Yüzde
cm^3	: Santimetre küp
M	: Molar
ng	: Nanogram
μmol	: Mikromol
FTIR	: Fourier transform infrared
A.B.D.	: Amerika Birleşik Devletleri
TU	: Tiyöre
NCCM	: N-karboksimetil çitosan

RIL	: Resin in leach
CIP	: Carbon in pulp
CIC	: Carbon in coloumn
CIL	: Carbon in leach
1,8-DAN	: 1,8-diaminonaftalen
1,8-DAN-F	: 1,8-diaminonaftalen-formaldehit
1,2-DAB	: 1,2-diaminobenzen
LD-PVC	: Düşük yoğunluklu polivinil klorür
AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometresi
q_e	: Gram adsorban başına adsorplanan madde miktarı
C_e	: Denge halindeki çözelti konsantrasyonu
C_0	: Başlangıç konsantrasyonu
Q_{max}	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
b	: Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili sabit
n	: Adsorpsiyon derecesi
k_F	: Adsorpsiyon sabiti
R^2	: Regrasyon katsayısı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 4.1.	Anilinin kimyasal oksidasyon ile polimerleşmesi	26
Şekil 4.2.	Anilinin elektrokimyasal polimerleşmesi	27
Şekil 4.3.	Rezorsinol-anilin-o-fenilendiamin-formaldehit polimerinin yapısı ..	27
Şekil 4.4.	1,2-DAB'in elektrokimyasal polimerleşmesi	28
Şekil 4.5.	Elektrokimyasal olarak sentezlenen poli(1,8-DAN) polimerinin önerilen yapıları	29
Şekil 4.6.	1,8-DAN molekülünün FeCl ₃ varlığında polimerleşme mekanizması	30
Şekil 4.7.	1,8-DAN molekülünün (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ varlığında polimerleşme mekanizması	30
Şekil 6.1.	1,8-DAN'ın FTIR spektrumu	34
Şekil 6.2.	1,8-DAN-F polimerinin FTIR spektrumu	35
Şekil 6.3.	1,8-DAN-F polimerinin önerilen yapısı	36
Şekil 6.4.	Asitliğin Au(III) adsorpsiyonuna etkisi (Q _e , Au mg/g)	37
Şekil 6.5.	Farklı asitlik değerlerinde Q _e değişimi	38
Şekil 6.6.	Au(III) adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi.....	40
Şekil 6.7.	Langmuir adsorpsiyon izotermi	41
Şekil 6.8.	Freundlich adsorpsiyon izotermi	43
Şekil 6.9.	Au (III) iyonlarının kolon adsorpsiyonu.....	45
Şekil 6.10.	Altın (III) iyonlarının geri kazanılması	46
Şekil 6.11.	Au(III), Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının kolon adsorpsiyonu	48
Şekil 6.12.	Au(III), Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımı	49

TABLolar LİSTESİ

Tablo 6.1.	Asitliğin Au(III) adsorpsiyonuna etkisi (Q_e , Au mg/g)	37
Tablo 6.2.	Farklı asitlik şartlarında Q_e değerleri	38
Tablo 6.3.	Farklı sürelerdeki denge konsantrasyonları	39
Tablo 6.4.	Au(III) adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi.....	39
Tablo 6.5.	Langmuir adsorpsiyon izotermine göre Au(III) iyonları adsorpsiyon kapasitesi	41
Tablo 6.6.	Langmuir izoterminden hesaplanan K_L ve R_L değerleri.....	42
Tablo 6.7.	Freundlich adsorpsiyon izotermine göre Au(III) iyonu adsorpsiyon verileri.....	43
Tablo 6.8.	Au(III) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitleri ile regrasyon katsayıları.....	44
Tablo 6.9.	Au(III) iyonlarının kolondaki adsorpsiyonu.....	45
Tablo 6.10.	Au(III) iyonlarının geri kazanımı	46
Tablo 6.11.	Au(III) , Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının kolon adsorpsiyonu	47
Tablo 6.12.	Au(III), Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımı	48

ÖZET

Anahtar kelimeler: 1,8-Diaminonaftalen-formaldehit Polimeri, Altın(III), Adsorpsiyon

Bu çalışmada, 1,8-diaminonaftalen-formaldehit (1,8-DAN-F) polimeri sentezlenmiş ve %25 oranında 1,8-DAN-F polimeri PVC ile THF çözücüsü kullanarak hamur haline getirilmiştir. 1,8-DAN-F/PVC polimeri ile çözeltilerden kesikli ve sürekli metotla altın(III) iyonlarının adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen polimerin yapısı FTIR analizi ile belirlenmiştir.

Sentezlenen 1,8-DAN-F/PVC polimeri ile Au(III) iyonlarının adsorpsiyonunda asitlik etkisi incelenmiş ve optimum asitlik değerinin pH=1 olduğu bulunmuştur. Ayrıca Au(III) iyonlarının başlangıç konsantrasyonunun etkisi ve Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonları yanındaki seçicilik şartları incelenmiştir. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanmıştır. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermine daha çok uyduğu bulunmuştur. 1,8-DAN-F/PVC polimerinin Au(III) iyonları adsorpsiyon kapasitesi 119,04 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Yapılan kolon çalışmalarında Au(III) iyonlarının Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarından ayrılması ve geri kazanımı incelenmiş ve polimerin Au(III) iyonlarını seçimli olarak ayırabildiği bulunmuştur.

INVESTIGATION OF GOLD(III) ADSORPTION PROPERTIES OF 1,8-DIAMINONAPHTHALENE-FORMALDEHYDE POLYMER

SUMMARY

Key words: 1,8-Diaminonaphthalene-formaldehyde Polymer, Gold(III), Adsorption

In the present work, 1,8-diaminonaphthalene-formaldehyde (1,8-DAN-F) polymer was synthesized by the reaction of 1,8-DAN with formaldehyde solution and 1,8-DAN-F polymer in the ratio of 25% was mixed with PVC using THF solvent. 1,8-DAN-F/PVC polymer was used for selective separation and recovery of Au(III) ions using batch and column methods. The structure of 1,8-DAN-F polymer was examined by FTIR analysis.

The effects of pH level and initial concentration on the adsorption of Au(III) ions were examined. The optimum pH level was found to be 1 for the adsorption. This data obtained from the adsorption studies at different initial concentrations were applied to the Langmuir and Freundlich isotherms. It was seen that the adsorption data fitted well to the Langmuir isotherm. The maximum adsorption capacity of the 1,8-DAN-F/PVC polymer for Au(III) ions was found to be 119,04 mg/g.

In the column studies, it was examined the separation of Au(III) ions from Fe(III), Cu(II) and Ni(II) ions. The studies showed that Au(III) ions could be separated and concentrated from the base metal ions.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Metal atomlarıyla kompleks oluşturabilen bileşiklere ‘ligand’ denir. Ligandlar kendi aralarında tek dişli ve çok dişli olmak üzere ikiye ayrılır. Çok dişli ligandlara ‘şelat’ denir. Şelatlar metal atomları veya iyonları ile birden fazla bağ yapabilen ligandlardır. Alkoller, karboksil grubu içeren asitler, tiyoller, aminler, amidler, fosforik asitler gibi fonksiyonel gruplara sahip reçineler veya polimerler de metal atomları ile kompleks oluşturabilirler. Böyle reçinelere ‘şelat yapıcı reçineler’ denir.

Bünyesinde hetero atomlar bulunduran polimerler farklı metal atomlarıyla farklı denge sabitlerinde kompleksler oluşturarak, metal atomlarının zenginleştirilmesi, ayrılması, prekonsantrasyonu ve türlendirilmesinde kullanılabilirler.

Çözeltilerden altın iyonlarının geri kazanılması veya zenginleştirilmesinde, iyon değiştirici reçineler, aktif karbon ve şelat yapıcı reçineler kullanılabilir. Fakat aktif karbon ve iyon değiştirici reçineler çözeltideki bütün metal atomlarını tutma potansiyelinde olduğundan, seçicilik çok düşük olmaktadır. Şelat oluşturucu reçineler altın iyonlarının seçimli olarak geri kazanılmasında çok önemli avantaja sahiptir. Şelat oluşturucu reçinelerle altın ve diğer metal iyonlarının kazanılmasında, kükürt atomu içeren tiyofen, tiyol, tiyöüre, dithizon, tiyosemikarbazid, 2-mercaptothiazol ve tiyohidrazin çıkış maddeleri kullanılarak sentezlenen reçineler ve azot atomu içeren amin, amid ve azinli çıkış maddeleri kullanılarak sentezlenen reçineler daha çok tercih edilmektedir. Au(III), klorürlü çözeltilerde $AuCl_4^-$ kompleksi olarak bulunmaktadır. Altın iyonlarının çözeltilerden seçimli olarak kazanılabilmesi, amin grubu içeren reçinelerle $-NH_3^+AuCl_4^-$ iyonik etkileşimi ve kükürt içerikli reçinelerle şelat oluşturması ile gerçekleşmektedir [1].

Altın cevherlerinin veya altın içeren atıkların çözüldürülmesi ile elde edilen çözeltilerinden veya atık sulardan altın iyonlarını ayırmak için şelat oluşturuçu reçineler kullanılması önemlidir. Altın, çözeltilerden şelat oluşturuçu reçineler veya ligand polimerlerle seçimli olarak kazanılabilmektedir. Bu reçine ve polimerlerde bulunan hetero atomlar altının adsorpsiyonunda önemli rol oynamakta ve adsorpsiyon genellikle iyon etkileşimi ve şelatlaşma ile gerçekleşmektedir.

Bu çalışmada 1,8-DAN-F polimeri sentezlenerek ve PVC ile %25 oranında karıştırılarak Au(III) iyonunun Fe(III), Cu(II), Ni(II) iyonlarını içeren çözeltilerden ayrılması ve zenginleştirilmesi incelenmiştir.

BÖLÜM 2. ALTIN

Altın, kimyada Latince Aurum'dan gelen Au sembolü ile gösterilen yumuşak, parlak sarı renkte metalik bir elementtir. Altının parlak sarı rengi, asitlere karşı dayanıklı olması, yüksek elektrik iletkenliği, doğada serbest halde bulunması ve kolay işlenebilmesi gibi özellikleri, insanların ilk çağlardan beri ilgisini çekmiştir.

2.1. Altın ve Özellikleri

Altın, parlak sarı rengi ve ışıltısıyla göz alan bir ağır metaldir. Kolay kolay tepkimeye girmeyen çok kararlı bir element olduğu için hava ve suya uzun süre maruz kalsa bile etkilenmez. Bu nedenle uzun süre paslanmadan, kararmadan ve donuklaşmadan kalabilir. Bir başka özelliği de saf haldeyken çok yumuşak olmasıdır ve bu nedenle kolayca dövülerek biçimlendirilebilir. Altın bütün bu özellikleriyle tarih boyunca en kıymetli metallere sayılmıştır.

Altın; kimyasal simgesi Au, atom numarası 79, atom kütlesi 196,97 g/mol ve 14 tane izotopu bulunan bir elementtir. Sertliği 2,5-3,0 arasında değişir ve yoğunluğu 19,3 g/cm³'dür. Alaşımlarında yoğunluğu 15 g/cm³'e kadar düşebilir. Erime noktası 1064 °C, kaynama noktası yaklaşık olarak 2700 °C, son derece yumuşak ve ağır, dövüldüğünde 1,47x10⁻⁴ mm inceliğe kadar, levha haline gelebilen, sarı renkli bir metaldir. Çok kolay şekil verilebilir ve oksijen, ozon, azot, hidrojen gazları altına etki etmediğinden kuyumculuk sektöründe kullanılır. Bu özelliklerinin yanında, yüksek elektrik ve ısı iletkenliğinden dolayı da çeşitli teknik aletlerde kullanım alanına sahiptir [2,3].

Altın, dünyanın geniş bir bölümünde düşük konsantrasyonlarda bulunur. Altının yer kabuğundaki tahmini konsantrasyonu 1 ppt'dir. Kalaverit (Au₂Te₄), silvanit (Au₂Ag₂Te₆) ve krennerit (Au₈Te₆) mineralleri halinde bulunabileceği gibi, bakır ve

kurşun minerallerinde de eser miktarlarda bulunabilir. Volkanik kuvarsların içinde, akarsuların kumlu yataklarında toz ve külçe halinde bulunduğu da bilinmektedir [4].

2.2. Cevherlerden Altın Zenginleştirilmesi

Cevherlerin fiziksel özellikleri ve mineral içeriklerine bağlı olarak altın cevherlerinin zenginleştirilmesinde fiziksel, fizikokimyasal ve kimyasal olmak üzere 3 temel yöntem uygulanır.

2.2.1. Fiziksel yöntemler

Fiziksel olarak altın zenginleştirilmesi genelde cevherin fiziksel olarak iyileştirilmesi açısından ön işlem olarak kullanılmaktadır. Kırma, eleme ile boyutlandırma, karıştırarak ya da aktararak dağıtma, manyetik ayırma ve gravite yöntemleri bu sınıfa girmektedir.

2.2.2. Fizikokimyasal yöntemler

Fizikokimyasal yöntemlerin başında flotasyon ve amalgamlaştırma yöntemleri gelmektedir. Eğer altın, sülfürlü mineralleri halinde bulunuyorsa, daha sonra amalgamlaştırma veya kavurmayı takiben siyanürasyon uygulaması için, bulk konsantrasyon kazanımına (ön zenginleştirme) yönelik olarak flotasyon yöntemi uygulanmaktadır.

Amalgam cevherinin metal alaşımlarına verilen bir isim olduğundan, amalgamlaştırma yöntemi, altının civa ile alaşım oluşturması esasına dayanır. Bu yöntem yalnızca yüksek tane boyutunda elementel altın içeren cevherlere uygulanabilmektedir. Genel olarak, diğer fiziksel ve kimyasal yöntemlerle kombine olarak kullanılmaktadır [5].

2.2.3. Kimyasal yöntemler

Çözünmeyen bir katı ile birlikte bulunduğu bir ortamdan çözünebilir maddenin bir sıvı çözücü yardımıyla çözünmesine liç işlemi denir. Cevher içinde ayrılması istenen

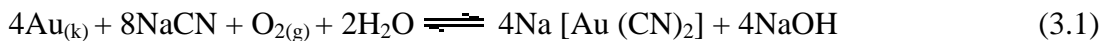
bileşen ile birlikte bulunan diğer komponentlerin çok yüksek bir randımanla, gayet saf olarak ve az sayıda işlem kademesiyle elde edilebilmeleri liç proseslerinin en önemli yönü olmaktadır.

Günümüzde birçok liç yöntemi bulunmakla beraber en çok kullanılanı altının seçimli olarak çözüldüğü siyanür liçidir. Fakat liç çözeltisinin çevreyle olan etkileşiminden kaynaklanan sorunlardan dolayı git gide alternatif liç yöntemleri araştırılmaya ve uygulanmaya başlanmıştır.

2.2.3.1. Siyanür (CN⁻) liçi

Siyanür kullanılarak çözüldüğü altının, aktif karbon kullanılarak liç çözeltisinden ayrılabilmesinin bulunmasından sonra liç işlemlerinde siyanür kullanımı oldukça artmıştır [6]. Liç çözeltisine siyanür sağlayıcı tuzlar, NaCN, KCN, Ca(CN)₂ gibi inorganik bileşiklerdir. Ortamın pH'ına bağlı olarak ortamdaki tuzlar siyanür asidi (HCN) ve hidroksil anyonuna hidroliz olurlar. Yaklaşık olarak pH=8,4'de toplam siyanürün %90'dan fazlası hidrojen siyanür olarak bulunmaktadır. Bu nedenle siyanür liçi sırasında pH'ın çok iyi kontrol edilmesi gereklidir. Ortamdaki siyanür iyonunun hidroliz yoluyla, çok zehirli olan hidrojen siyanür (HCN) gazına dönüşmesini önlemek amacıyla, genellikle çözüldüğü sönmüş kireç ilave edilerek ortamın alkali koşullarda tutulması (pH=10–11) gerekmektedir [6].

Çözeltideki siyanürün katı fazdaki altın ile etkileşip reaksiyon verebileceği en uygun tane boyutuna kadar öğütülüp pulp haline getirildikten sonra, içinde oksijenin de bulunduğu bazik ortamda aşağıdaki reaksiyon ile altın siyanür kompleksi halinde sıvı faza geçmektedir [7].



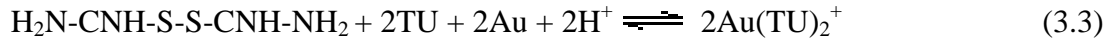
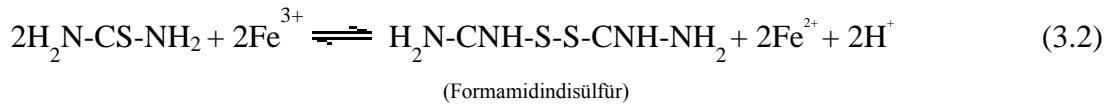
2.2.3.2. Tiyüre [CS(NH₂)₂] liçi

Altın özütlemesinde, tiyüre liçinin siyanürleme tekniklerine göre, zehirli olan hidrojen siyanür gazı oluşturulmaması, çevre ve su yaşamı açısından oluşturduğu

tehditler dolayısıyla siyanür tuzlarının oluşmaması gibi pek çok avantajı vardır. Çevreye karşı duyulan sorumluluğun ışığında, çevre ve sağlık standartları yükseltildikçe alternatif liç yöntemleri de gelişmektedir [8].

Tiyöüre, şu anda kullanılan siyanür kadar zehirli olmadığından kullanımı sınırlandırılmamıştır. Tiyöürenin, insanlar ve memeli hayvanlar için öldürücü dozu 10 g/kg olarak belirlenmiş ve bu özelliği bakımından siyanürden daha az zehirleyici olduğu kanıtlanmıştır [8].

Tiyöüre ile özütleme, asidik ortamda katyonik kompleks oluşumu ilkesine göre gerçekleşmektedir. Cevherdeki altının $Au(TU)_2^+$ katyonik kompleksi şeklinde sıvı faza özütleme mekanizması iki temel reaksiyon ışığında gerçekleşmektedir. İlk reaksiyon, Fe(III) gibi bir yükseltgen madde ile tiyöüre, formamidindisülfüre dönüşmekte (3.2), oluşan bu bileşik tiyöürenin fazlasının bulunduğu ortamda altın ile ikinci tepkimeye girerek altını $Au(TU)_2^+$ şeklinde (3.3) çözmektedir [8].



2.2.3.3. Tiyosülfat ($S_2O_3^{2-}$) liçi

Siyanür liçine alternatif ve toksik olmayan metotlardan biri tiyosülfattır. Zehirsiz ve ucuz olması, siyanür liçinde görülen metal girişimlerini azaltması ve çevresel etkilerinin daha düşük olması, tiyosülfatın kullanımını arttırmıştır [9].

Amonyaklı tiyosülfat çözeltisi, geniş pH ve E_h (hidroliz enerjisi) değer aralığında anyonik kararlı bir aurokompleks olan $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ şeklinde altını çözer. Ortamda amonyağın bulunması demir oksit, silis, silikat ve karbonatların çözünmesini engellemesi açısından önemlidir.

Değerli metallerin tiyosülfat liçi boyunca; çözünme ve oksidasyon gibi bazı kimyasal reaksiyonlar meydana gelir [9]. Cevher bünyesinde bulunan bakırın, hızlandırıcı etkisi ile çözünme oranını arttırdığı ifade edilmektedir.

Aşağıdaki reaksiyonda (3.4) bakır(II)tetraamin kompleksinin, cevherdeki metalik altın atomlarının Au(I)' e yükseltgeme mekanizmasını teşkil etmektedir.



Tiyosülfatlı ortamda etkili bir altın çözündürmesi için, standart hidrojen elektrotuna bağlı olarak 150-200 mV' luk bir potansiyel gerekir. Liç sisteminde en kararlı altın bileşiği olan aurotiyosülfat kompleksinin oluşması için pH 8,5-10,5 aralığı ideal bir ortamdır. Ortamdaki amonyak konsantrasyonu değiştirilerek pH bu düzeyde sabitlenebilir.

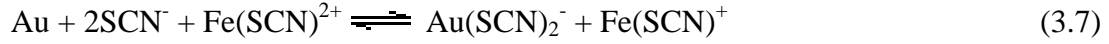
Aktif karbon ile çözeltilerden altının geri kazanılması tiyosülfat liçinde de herhangi bir probleme neden olmadığı ve amonyaklı tiyosülfat çözeltilerinden altın geri kazanımı için de uygun olduğu görülmüştür. Genellikle uygulamada tiyosülfat çözeltilerinden altın geri kazanımı elektro geri kazanım (elektrowinning) metodu ile yapılmaktadır [9].

2.2.3.4. Tiyosiyanat (SCN⁻) liçi

Tiyosiyanat anyonu altın ile kısa sürede kompleks teşkil ederek çözebilmesine karşın kolay yükseltgenmesi en önemli dezavantajıdır. Fe(III) iyonlarının oksitleyici olarak kullanıldığı ortamda pH=2-3 seviyesinde, Au(I) ve Au(III) iyonları kararlı tiyosiyanat kompleks bileşiklerini oluşturmaktadır. Altın, pH=2-3 civarlarında 3.5 ve 3.6 denklemlerine göre, Au(I) ve Au(III) iyonlarının tiyosiyanür kompleksleri halinde çözünür.



Tiyosiyanat'ün liçinde Fe(III) iyonları yükseltgeyici olarak kullanılmakta ve pH=2-3 aralığında liç yapılmaktadır. Yükseltgeyici olarak H₂O₂ de kullanıldığında SCN⁻ iyonları da yükseltgenebilmektedir. Bundan dolayı tiyosiyanat liçinde H₂O₂ yerine Fe(III) iyonları tercih edilmektedir. [10,11].



2.2.3.5. Klorür liçi

Klor içeren çözeltilerde altının çözeltiliye alınması denklem 3.8 uyarınca gerçekleşmekte ve anyonik bir altın klor kompleksi oluşmaktadır. Ancak, ortamda bulunan metal sülfürleri de (pirit vb.) klorla reaksiyon vermekte ve yüksek miktarda klor tüketimine neden olmaktadır.



Sülfürlü cevherlerde harcanan klor miktarını azaltmak için cevhere kavurma işlemi uygulanması yapılmalıdır. Bu işlemin ardından yapılan klor liçi sonrası altın çözeltilisi, liç içerisinde reçine (RIL) yöntemi ile çözeltiliden ayrılıp daha sonra asidik şartlarda tiyoüre ile kazanılabilir [12].

2.2.3.6. İyodür liçi

İyodür, düşük konsantrasyonlarda altın liçi için uygun bir çözüldürücü reaktiftir. Ayrıca kullanılan reaktifler geri kazanılabildiği için prosesin maliyetini düşürücü etkisi vardır. İyodür-iyot çözeltilisi ile altının çözünme reaksiyonunda anot reaksiyonu şu şekildedir;



Katotta meydana gelen triiyodürün iyodüre indirgenmesi olayı da şu şekilde gerçekleşir;



Bu reaksiyonlar gereğince çözünme işlemi iki ayrı mekanizma ile gerçekleşebilir;



Bu reaksiyonların spontane gerçekleşmesi standart oluşum potansiyelleri bakımından mümkün gözükmemektedir fakat çözeltideki triiyodür ve iyot konsantrasyonları değiştirilerek reaksiyonların spontane gerçekleşmesi sağlanabilir.

İyodür çözeltileri ile yapılan liç işlemlerinde çözünme hızı, siyanür ve tiyoüre ile ulaşılandan daha yüksektir. Ancak iyodür liçi reaktiflerin yüksek maliyeti ve kullanımlarındaki sağlığa zararlı şartlar göz önüne alınarak kullanımı sınırlıdır [13].

2.2.3.7. Bromür liçi

Bromürün liç işlemlerinde kullanılmasının avantajları arasında ekstraksiyon veriminin yüksek olması, düşük pH' larda çalışılması ve siyanüre göre daha az çevre kirliliği oluşturması sayılabilir.

Sergent ve Thanstrom'un brom liçi üzerinde yapmış oldukları çalışmada, yöntemin siyanürlemeye göre daha emniyetli ve çevreye daha duyarlı olduğunu kanıtlamışlardır. Liç çözeltilerinde brom kaynağı olarak, ticari adları, Geobrom 5500 ve Geobrom 3400 olan iki tür bileşik geliştirilerek, buhar basıncı bromunkinden daha düşük olan bu bileşiklerin kullanımı, elementel bromu göre daha emniyetli kılınmıştır. [10].

2.3. e-atıklardan Altın Ayrılması

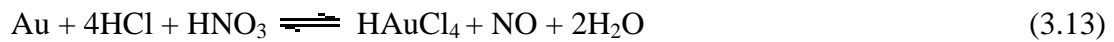
Elektronik atıklar en hızlı büyüyen atık türlerinden biridir. Televizyonlar, bilgisayarlar, klimalar, buzdolapları, çamaşır makineleri gibi çok çeşitli elektronik

atık türleri mevcuttur. Elektronik atıklardaki materyaller 5 kategoriye ayrılmıştır, demir içeren metaller, demir içermeyen metaller, camlar, plastikler ve diğerleri. Elektronik atıkların %60 kadarında demir, bakır, altın ve diğer ağır metallerin karışımları kullanılır. Elektronik atıkların yaklaşık %2,7'si kadmiyum, civa ve kurşun gibi zararlı atıklar da içermektedir. Elektronik atıkların geri dönüşümü değerli metallerin tekrar kullanılması, çevre kirliliği ve toksisitenin önlenmesi ve ekonomik gelişmeler açısından çok önemlidir.

Gümüş ve altın elektronik materyallerde en çok kullanılan metallerdir. Altın cevherleri genelde 0,5-15 ppm (0,5 - 15 g/ton) altın içerirken, elektronik atık devre kartlarında bu oran 150 ppm'e ve bilgisayar işlemcilerinde işe 10000 ppm civarlarına çıkmaktadır [14,15]. Elektronik atıklardan altın liçi genellikle organik materyallerin ayrılmasının ardından siyanür liçi ile gerçekleştirilmektedir [15].

2.4. Ramat Artıklarından Altın Ayrılması

Kuyumculuk işçilik artığı olan ramatlar %0,1-9 arasında altın içerirler. Ramat artıkları ve hurdalar altının yanında gümüş ve platin grubu metalleri de içerebilirler. Böyle atıklardan altının ayrılması için kullanılan yöntemlerden biri kral suyu ile çözündürme yöntemidir. Kral suyu hacimce 3:1 oranında hidroklorik asit ve nitrik asit karışımından oluşan bir çözücüdür. Kral suyunun altını çözme reaksiyonu şöyledir [16];



2.5. Altın İçeren Çözeltilerden Metalik Altın Kazanılması

Altın içeren çözeltilerden metalik altının geri kazanılması, çinko ile çöktürme, aktif karbon, iyon değiştirici reçine ve elektroliz yöntemlerinden biri veya birkaçı kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

2.5.1. Aktif karbon yöntemi

Aktif karbon, birim kütle başına çok yüksek yüzey alanına sahip, yüksek gözenekli ve bu özelliklerinden dolayı yüksek aktiviteli karbondur ve özellikle adsorpsiyon çalışmalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Yapısında yüksek oranda yumuşak karbon ihtiva eden bitkisel ve hayvansal materyaller ve kömür gibi malzemeler 1000 K sıcaklığının üzerinde inert ortamda ısıtılarak aktifleştirilmektedir. Bu kontrollü yanma sonrasında karbon içeren bu maddeler anorganik içeriklerinden yüksek oranda kurtularak gözenekliliği yüksek ve yüzey alanı genişlemiş olarak aktifleştirilmiş karbon haline dönüştürülmektedir. Yüzeyinde bulunan gözeneklerin yüzeyleri doymamış hidrokarbon bağları içerdiği için aktiftir ve birçok metali adsorbe etme kabiliyetine sahiptir [17-19].

Siyanür ve klorür kompleksleri halinde bulunduğu çözeltilerden altının, aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu, yüzey alanı yüksek karbon partikülleri üzerine difüzyonu ile gerçekleşir.

Aktif karbon yöntemi maden endüstri proseslerinde, carbon in column (CIC), carbon in pulp (CIP) ve carbon in leach (CIL) metotları ile gerçekleştirilebilmektedir. Aktif karbon üzerinde altın tutunması 60 °C'den daha düşük sıcaklıklarda çözelti ortamında olur. Metalin aktif karbon yüzeyinden sıyrılması ise bazik çözeltilerle, iyon değiştirici reçine veya şelat oluşturucu polimerlerle yapılabilir. Bu sıyırma çözeltilerinden altın, sementasyon veya elektroliz gibi yöntemlerle kazanılabilir [18].

2.5.1.1. CIP tekniği

Carbon in pulp yöntemi, karbon içeren altın cevherlerine uygulanan bir yöntemdir. Cevherdeki karbon, liç esnasında çözeltideki altın siyanür komplekslerini adsorbe etmektedir. Bunu önlemek için cevhere dışarıdan aktif karbon ilave edilir. Eklenen aktif karbonun yüksek aktivitesi nedeni ile altın siyanür kompleksi, cevherdeki karbon yerine aktif karbon üzerine seçimli olarak adsorbe olur [20].

2.5.1.2. CIC tekniği

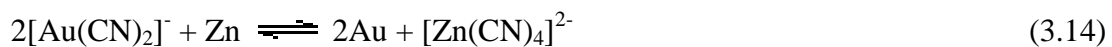
Carbon in column yönteminde temizlenmiş liç çözeltileri seri bağlı kolonlara doldurulmuş aktif karbon üzerinden geçirilerek, altının karbon üzerinde tutulması esasına dayanan bir tekniktir. Burada aktif karbon sabit fazı çözeltileri hareketli fazı oluşturarak bir ekstraksiyon sistemi meydana getirirler. Bu proses perkolasyon veya yığılım liçi ile elde edilen siyanürlü liç çözeltilerindeki altının adsorbe edilmesi için kullanılır [21].

2.5.1.3. CIL tekniği

Carbon in leach tekniği de aktif karbonun siyanürleme basamağında sisteme verilmesi yönünden CIP tekniğine çok benzerdir. Proseste çözünme ve soğurma aynı anda gerçekleşir. Sistem proses basamağını azaltarak sistem maliyetini düşürmenin yanı sıra, çözünen altının yeniden soğurulma riski bulunan cevherlere uygulanması açısından önem arz etmektedir [21].

2.5.2. Çinko tozu ile çöktürme yöntemi

Metalik altın üretiminde çok eski tarihlerden beri en çok kullanılan yöntem olan çinko ile çöktürme yöntemin temel prensibi, altının çinkoya göre daha elektronegatif olmasının sonucu olarak çinkonun $[Au(CN)_2]^-$ iyonunu indirgemesidir.

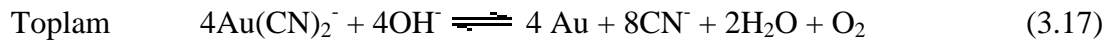
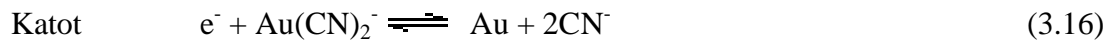
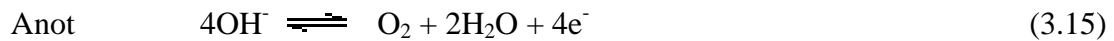


Bu sistemde çözeltileri çinko ile karıştırılmadan önce, çözeltilerin berraklaştırılması, hava ve çözülmüş haldeki oksijenin vakum yapılarak uzaklaştırılması gerekmektedir. Çözeltide oksijen bulunması durumunda altın siyanür ile tekrar reaksiyona girerek yeniden çözünür ve bu sefer çinko tüketimi artmış olur. Altının çinko tozu ile çöktürülmesi işlemi özellikle yüksek miktarda gümüş içeren cevherlerin liç çözeltilerine uygulanmaktadır [22].

2.5.3. Elektroliz yöntemi

Çözeltide iyonik halde bulunan altın komplekslerinin, metalik altına indirgenerek katotta toplanması ile yapılan elektroliz yöntemidir. Çinko tozu yönteminde olduğu gibi metalik altın elde edilmektedir [21].

Yöntemin anot ve katot reaksiyonları şöyledir,



Siyanürlü ortamdaki altın, katot görevi gören kurşun folyolar üzerinde elektrolitik olarak biriktirilerek, belirli aralıklarla altın yüklü katotlar alınarak potalara dökülüp küpelasyon yöntemi ile metalik olarak elde edilir.

Yüksek konsantrasyonlu siyanürlü liç çözeltisinin elektrolit olarak kullanılması ve ortamdaki safsızlıkların uzaklaştırılması, yer değiştirme verimini de arttırmaktadır. Bu yüzden liç çözeltisi aktif karbona adsorpsiyon gibi bir yöntemle zenginleştirilerek hem altın derişiminin artırılması hem de çözeltinin yabancı madde ve iyonlardan temizlenmesi sağlanır [17,21,23].

2.5.4. İyon değiştirici reçineler

Altın içeren çözeltilerden geri kazanım için iyon değiştirici reçinelerin kullanımı aktif karbona göre bazı avantajları bakımından önemlidir. Aktif karbon yöntemine göre benzer özellikler göstermesine karşın, aktifleştirme işleminin sıcaklığı ve basıncının daha düşük olması ve ısıl aktifleştirme gerektirmemesi yönünden proses maliyetlerini düşürmektedir [19].

Aktif karbon yönteminde yüzeye soğurmayla tutunan altın, iyon değiştirici reçinelerin fonksiyonel grupları ile etkileşerek kimyasal olarak bağlanmaktadır [21].

2.6. Altın İle Yapılmış Adsorpsiyon Çalışmaları

Ngah ve Liang, çitosan ve N-karboksimetil çitosan (NCCM) üzerine Au(III) iyonlarının adsorpsiyonunu incelemiş ve verilerin Langmuir izotermine uyduğunu bulmuşlardır. Adsorplanan Au(III) iyonu miktarlarını çitosan için 30,95 mg/g ve NCCM için 33,90 mg/g olarak bulmuşlardır [24].

Soylak ve Ünsal'ın yapmış olduğu çalışmada, Au(III) iyonları 0,1 M HCl ortamında kolonda çift duvarlı karbon nanotüp üzerinde tutulduktan sonra asetonda 1 M HNO₃ ile sıyrılmış ve %97'lik bir geri kazanım elde edilmiştir [25].

Ertan ve Gülfer' in yapmış olduğu çalışmada, tiyöüre-formaldehit ve üre formaldehit reçineleri sentezlenerek bakır ve çinko bulunan ortamdan altın ayrılması çalışılmıştır. Altın tutulması için bulunan optimum ortamın pH=2 ve 0,5 M HCl olduğu bulunmuştur. Kolon metodu uygulanarak hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri tiyöüre-formaldehit reçinesi için 0,109 meq Au(III)/g, üre-formaldehit reçinesi için 0,023 meq Au(III)/g olarak bulunmuş ve altın ayrılması için tiyöüre-formaldehit polimeri daha uygun olduğu anlaşılmıştır [26].

Lam ve arkadaşları mezo gözenekli MCM-41 silikajelinden NH₂-MCM-41, NRH-MCM-41 ve NR₂-MCM-41 aşısı polimerleri üretmiş ve NH₂-MCM-41' in, altın ile birlikte bakır ve nikel iyonlarının bulunduğu çözeltilerde sadece altın iyonlarını adsorpladığını bulmuşlardır. Bu madde üzerinden altının sıyırılması basit bir asit yıkaması ile yapılmış ve altın iyonlarının %99'unun geri kazanıldığı bulunmuştur [27].

Adhikari ve arkadaşları dimetilamin ile modifiye edilmiş atık kâğıt jeli kullanarak, altın, paladyum ve platin ile adsorpsiyon çalışmaları yapmış ve jelin Au(III) seçiciliğinin kayda değer bir şekilde daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Altın adsorpsiyon kapasitesini 4,6 mol/kg kuru jel olarak bulmuşlardır. Ayrıca adsorpsiyon

sırasında Au(III) iyonlarının elementel hale indirgendiği gözlenmiştir. Adsorbe edilmiş metal iyonları asidik tiyoüre çözültisi ile %90 oranında geri kazanılmıştır [28].

Sathishkumar ve arkadaşları, sargassum bitkisinden elde ettikleri adsorban üzerinde Au(III)'ün biyosorpsiyonunda, Langmuir modeline göre hesapladıkları adsorpsiyon kapasitesinin pH 2'de 32,94 mg/g olduğunu ve 2 N NaOH ile yaptıkları desorpsiyon çalışmasının da maksimum %97,8 oranında bir geri kazanım sağladığını bulmuşlardır [29].

Yalçın ve Arol'un yapmış olduğu çalışmada, Hindistan cevizi kabuğuna alternatif olarak, fındikkabuğu, kayısı ve şeftali çekirdeği kullanılarak aktif karbon üretilerek siyanür liçi için altın adsorpsiyon maddesi üretilmiş ve yapılan deneylerde hindistan cevizi kabuğunun altın adsorplama performansına yakın değerler elde edilmiştir [29].

Jia ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, altın ve gümüş siyanür anyonik türlerinin kömür, Hindistan cevizi kabuğu ve poliakrilonitrilden yapılmış aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. Çözeltideki serbest siyanür oranı, azot etkisi, çözeltide alkol bulunması, nitrik asit ve amonyak oranının adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri araştırılmıştır [31].

Kawakita ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, 4 adet fenol türevi (m-cresol, 3-methylcatechol, 4-methylcatechol, ve 4-ethylcatechol) horseradish polimeraz ile polimerleştirilmiş ve metal adsorpsiyon yetenekleri incelenmiştir. Çalışmalar sırasında poli(4-ethylcatecol)'ün asit ortamında altın iyonlarını seçimli olarak adsorpladığı görülmüştür. Bunun yanında m-cresolün altın iyonlarını hiç tutmadığı, bunun sebebinin de yapısında bir tane fenol grubu bulundurması olduğu, etkin altın adsorpsiyonunun komşu diol grupları tarafından yapıldığı bulunmuştur. 50 saatlik bir adsorpsiyon süresi sonunda 3-methylcatecolün adsorplama kapasitesinin 1,7 mmol/g seviyelerine çıktığı bulunmuştur [32].

Parajuli ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, ağaç lignininden, çapraz bağlı lignofenol, çapraz bağlı lignokatekol, ve yine çapraz bağlı lignopirogallol olmak

üzere 3 farklı tür adsorpsiyon jeli üreterek altın adsorplama özellikleri incelenmiş ve aktif karbon ile karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda, çapraz bağlı lignofenol'un, demir, kalay, bakır ve çinko iyonlarına inert davranması yanında platin ve paladyum iyonlarına da inert davrandığı bulunmuştur. Yani altın iyonlarına en yüksek afiniteye sahip jel çapraz bağlı lignofenol olarak bulunmuştur. Maksimum Au(III) adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 1,9, 2,4, 1,9 ve 2,5 mol/kg kuru jel, çapraz bağlı lignofenol, lignokatekol, lignopirogallol ve aktif karbon olarak bulunmuştur [33].

Davidson tarafından yapılan çalışmada kalsiyum iyonlarının bulunduğu ortamda altının kalsiyum aurosiyanür kompleksi halinde adsorplandığı ve $Ca > Mg > H > Li > Na > K$ sıralamasında, en kararlı kompleksi kalsiyumun oluşturduğu bulunmuştur. Kalsiyum kompleksi halindeyken, altının kömürden sıcak distile su ile kolayca elue edilebileceği bulunmuştur [34].

Sánchez ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada triizobutil fosfin sülfid reçinesi sentezlenmiş ve bu polimerin altın iyonlarını seçici olarak adsorpladığı bulunmuştur. Reçinenin adsorpsiyon kapasitesi 2,8 mmol Au/g olarak bulunmuştur. Ayrıca adsorpsiyon kinetiğinin paladyuma göre daha hızlı olduğu bulunmuştur [35].

Aamrani ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, elektronik atıkların ağırlıklı olarak bakır içeren altın çözeltilerinden klorlu ortamda altını seçimli olarak ayırmak için polimere immobilize edilmiş N-(tiyocarbamoil)benzamid ve N-benzoiltiyoüre türevleri kullanılmıştır. Cu(II), Fe(III) ve Zn(II) bulunan ortamda altının %80'den fazlasının ayrıldığı bulunmuştur [36].

Bulut ve diğerlerinin yapmış olduğu çalışmada XAD-2000 reçinesi kullanılarak metal iyonlarının adsorpsiyon çalışması yapılmış ve daha sonra reçine 1 mol/L nitrik asidin aseton içindeki çözeltisiyle sıyrılarak alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle metal konsantrasyon tayini yapılmıştır. Ayrıca çalışmada, pH etkisi, ligand miktarı ve çeşidi, konsantrasyon, elüsyon çözeltisinin hacmi, örnek ve elüent çözeltilerinin akış hızı, reçinenin adsorpsiyon kapasitesi ve prekonsantrasyon faktörü gibi analitik parametreler incelenmiştir [37].

Mladenova ve diğçerlerinin yapmış olduğu çalışmada sistein ile modifiye edilmiş silika jel hazırlanmış ve eser elementlerin prekonsantrasyonu ve ayrılması çalışılmıştır. Yapılan çalışmalarda hazırlanan adsorbanın 0,1-2 mol/L HCl ortamında %93-97 oranına kadar yüksek seçicilikte olduğu ve eser element zenginleştirmesinde kullanılabilceği bulunmuştur. Polimer, 0,1 mol/L HCl içinde 0,1 mol/L tiyöüre ile sıyırılmıştır ve polimerin özellikleri değişmeden en az 500 sefer rejenere edilerek kullanılabilceği bulunmuştur [38].

Soylak ve Tuzen'in yapmış olduğu çalışmada, Au(III), Pd(II) ve Pb(II) iyonlarının nikel(II)-5-metil-4-(2-tiazolilazo) rezorsinol kompleksi üzerinde çöktürölerek ayrılması ve zenginleştirilmesi araştırılmıştır. Au(III), Pd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanılması için, pH, adsorban miktarı, örnek hacmi gibi analitik parametreler araştırılmıştır. Au(III) ve Pd(II)'un kantitatif olarak geri kazanılmasının pH=2,0-6,0 aralığında gerçekleştiği bulunmuştur [39].

Kumar ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, kimyasal oksidasyon ile sentezledikleri poli(anilin) üzerinde seçimli olarak altın, paladyum, platin ve iridyum adsorpsiyonu çalışmışlardır. Yapmış oldukları asitlik çalışmasında 1,0 mol/L HCl konsantrasyonu ile 10 mol/L HCl konsantrasyonu arasındaki asitliklerde çalışmışlar ve Au(III) hariç diğçer metal iyonları için asitlik arttıkça adsorpsiyonun azaldığını gözlemlemişlerdir. Reçine üzerinden Au(III) sıyırılmasında, sadece altın için seçisi olan %5'lik tiyöüre'nin 1 mol/L HCl içindeki çözeltisi kullanılmıştır [40].

BÖLÜM 3. ADSORPSİYON

Gaz veya sıvı buharı, temiz bir katı yüzeyiyle temas halinde bulunduğu zaman belirli bir kısmı yüzeyde adsorbe edilmiş bir tabaka durumuna geçer. Böyle bir olayda katı adsorplayıcı, yüzeyde tutunan buhar veya gaz ise adsorplanan olarak adlandırılır. Adsorpsiyon aynı zamanda, akışkan fazda (sıvı veya gaz) bulunan belirli bileşenlerin, katı bir adsorban yüzeyine tutunmasına dayanan bir ara yüzey olayı olup kısaca yüzeye tutunma olarak da tanımlanabilir.

Katı bir maddenin kristal örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş olan kuvvetlerinden kaynaklanan bir yüzey gerilimleri vardır ve bundan dolayı da çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekerek bu gerilimi dengeleme yoluna giderler [41].

Adsorpsiyon, absorpsiyonun özel bir durumu olup, iki olay birbirine karıştırılmamalıdır. Bu iki kavramı birlikte anlatmak için sorpsiyon sözcüğü kullanılır. Katı yüzeyde belirli bir miktar gazın adsorplanması, gaz ve katı yüzeyine bağımlı olmakla birlikte, ortamın sıcaklığı ve gaz basıncıyla da değişmektedir. Katının gözenekliliği arttıkça adsorplama gücü de artar. Adsorpsiyonu oluşturan fiziksel kuvvetler değişik şekilde ortaya çıkan çekim kuvvetleridir. Çoğu zaman fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon birlikte gerçekleşmektedir. İyi bir adsorban, birim kütle başına en geniş yüzey alanına sahip olan maddedir [41].

Adsorpsiyon prosesi adsorban ve adsorbentin etkileşim özelliklerine ve oluşturdukları ikili sistemin özelliklerine bağlıdır. Farklı fonksiyonel gruplar içeren ve farklı kimyasal yapıdaki maddeler farklı adsorpsiyon özellikleri gösterirler [41].

Katı yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyonda, gözenekli katılarla yapılan adsorpsiyonda ara kesit alanları daha büyük olacağından, gözenekli katılarda gözenekli olmayanlara göre çok daha yüksek miktarda adsorpsiyon gerçekleşir [41].

Katı ve bir akışkan ara yüzeyindeki konsantrasyonun artması adsorpsiyon, konsantrasyonun azalması olayı ise desorpsiyon olarak adlandırılmaktadır.

3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorban yüzeyindeki aktif merkezler ile adsorplanan madde arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak adsorpsiyon türleri, fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki farklı şekilde sınıflandırılmaktadır.

3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Katı madde yüzeyi ile adsorplanan madde tanecikleri arasında çekim kuvvetlerinin zayıf olduğu bir adsorpsiyon türüdür. Bu tür adsorpsiyonda tanecikler ile yüzey arasında Van Der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Bu olayın adsorpsiyon ısısı düşüktür, yani adsorpsiyonun meydana gelmesi için aktivasyon enerjisi gerekmez ve adsorplama derecesi sıcaklıkla ters orantılıdır. Çekim kuvvetleri düşük olduğundan adsorbe olan taneciklerin katı yüzeyinde belirli bir yeri yoktur ve yüzeyde elektrostatik kuvvetlerin etkisi altında dolaşır durumdadırlar. Adsorplanan tanecikler birden çok tabaka halinde bulunabilir ve olayın kinetiği genellikle hızlıdır [42].

3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon)

Kimyasal adsorpsiyonda genellikle adsorban yüzeyinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşur ve moleküller fiziksel adsorpsiyonda olduğu gibi hareket halinde değildir. Adsorban yüzeyindeki aktif merkezler ile adsorplanan madde molekülleri arasında meydana gelen iyonik bağlar sonucu adsorpsiyon gerçekleşir. Mono moleküler bir tabaka, adsorban yüzeyine kimyasal olarak bağlandığındaki adsorbent miktarı, adsorplama kapasitesi olarak adlandırılır. Kimyasal adsorpsiyon olayı, mono moleküler bir tabaka meydana gelmesi, adsorpsiyon olayının endotermik olması ve

hatta çoğu zaman termodinamik olarak tersinmez olması yönünden fiziksel adsorpsiyondan ayrılır [41].

İyon değiştirme yöntemi de kimyasal adsorpsiyonun bir çeşididir. Çözünür olmayan bir katı madde yüzeyinde tutunmuş olan iyonun, çözelti ortamındaki denk yükte iyon veya iyonlarla yer değiştirmesi olayına iyon değiştirme, bu özellikleri taşıyan katı maddelere de iyon değiştiriciler denir. İyon değiştirici reçineler genelde organik bir iskelet üzerinde bağlı iyonlaşabilen fonksiyonel gruplar içeren organik maddelerdir [42].

Bir reçinenin kimyasal özellikleri hidrokarbon zincirinin aromatik veya alifatik oluşuna, bunlara bağlı fonksiyonel gruplarla oluşturdukları rezonans yapısına ve fonksiyonel grupların hetero atomlarının özelliklerine bağlıdır. Metal atomlarını seçici bir iyon değiştirici reçinedeki fonksiyonel grupları yani hetero atomları değiştikçe, iyon değişimi yaptığı metal atomu veya atomlarına spesifikliği de artar.

İyon değiştirici reçinelerin metal iyonu adsorpsiyonunda geniş kullanım alanına sahip olması, suda çözünmemesi, seçiciliğinin yüksek olması ve rejenerasyonunun kolay olması gibi sebeplere bağlıdır. Ancak yüksek sıvı debisinde azalan seçicilik ve metal kaçırma ihtimali, çözünmemiş olan materyalin süzülerek ayrılmak zorunda olması, pahalı olması ve belirli bir rejenerasyon sınırı olması gibi dezavantajları da mevcuttur [42].

3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon maddeler arası etkileşim sonucu maddelerin birbirine bağlanması olarak düşünöldüğünde, kimyasal bir reaksiyona veya moleküler arası kuvvetlere etki eden bütün faktörler adsorpsiyona da etki etmesi kaçınılmazdır.

pH: Adsorplanacak madde ile adsorban arasındaki etkileşimin kimyasal veya fiziksel olmasına göre pozitif veya negatif etki oluşturabilir. Genelde ortamda fazlaca bulunan hidroksit ve hidronyum iyonları adsorban ile adsorplanan molekül arasına girerek yüzeyin aktif merkezlerini kapatma ihtimali vardır. Fakat iyon değiştirme

adsorpsiyonunda bu durum pozitif yönde etki ederek fonksiyonel grubun pozitif veya negatif iyonlar oluşturmaya sebebiyet vererek aktifleştirilip iyon değişime meydana getirmesini de sağlayabilir.

Sıcaklık: Adsorpsiyon olayı genellikle ısı alan bir tepkime şeklinde meydana geldiğinden, sıcaklık değişimi adsorpsiyon miktarını ve bir reaksiyonun hız sabiti sıcaklıkla arttığından hızını da artırır.

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

Adsorbanın iyon yükü: Eğer adsorban yüzeyi ile adsorplanacak madde aynı iyon yüküne sahipse elektrostatik itme kuvvetinden dolayı birbirlerini iterek adsorpsiyonu negatif yönde etkileyecektir. Fakat iyon değişime adsorpsiyonunda olduğu gibi zıt yüklere sahip olduklarında adsorpsiyonun gerçekleşmesine bir katkı sağlayarak iyon değişiminin meydana gelmesini sağlarlar [41].

3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Bir adsorpsiyon sisteminin verimliliği ve performansının değerlendirilmesinde en önemli ölçütlerden biri adsorpsiyon izotermine uygunluklarıdır. Adsorpsiyon olayı adsorban üzerinde adsorplanmış madde ile çözültideki madde arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder ve bu kavramlar konsantrasyon birimleriyle gösterilir. Gazlar için genelde mol yüzdesi veya kısmi basınçlar cinsinden, çözültüler için ise kütle birimleri olarak gösterilir.

Bu denge olayı matematiksel bir denklem ifadesi olarak adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır [41,42]. Araştırmacılar yıllardan beri farklı izoterm denklemleri ortaya sürmüşlerse de analitik olarak adsorpsiyon kapasitesi hesaplamalarında en çok kullanılanlar Langmuir ve Freundlich izotermidir.

3.3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir 1918 yılında düz yüzeylerdeki adsorpsiyon olayının kinetiğine dair ilk mantıklı öneriyi sunmuştur. Bu model şu kabuller üzerine kurulmuştur.

- 1- Yüzey homojen ve adsorpsiyon enerjisi bütün yüzeylerde sabittir ve adsorplanan moleküller arasında herhangi bir etkileşim yoktur.
- 2- Adsorpsiyon yüzeyde sadece belirli adsorpsiyon merkezlerinde gerçekleşir ve tek tabakalıdır.
- 3- Her adsorpsiyon merkezine sadece bir tane molekül bağlanabilir [43].

Langmuir izoterm eşitliği, yüzeydeki adsorpsiyon oranının desorpsiyon oranına eşit olduğunu temel alan bir kinetik teoridir. Tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için önerilmiş olan Langmuir izotermi, yüzeyin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla hareket eder.

Langmuir denklemi şöyle ifade edilir.

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (3.1)$$

Denklemdaki K_L ve a_L sabitleri Langmuir denkleminin izoterm sabitleridir. Denklem 3.1 lineer hale getirildiğinde şu denklem elde edilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e \quad (3.2)$$

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

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

K_L : Langmuir denge sabiti (L/g)

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

C_e/q_e nin C_e ye karşı grafiği çizildiğinde, doğrusal olan grafiğin eğimi a_L/K_L yi ve y eksenini kestiği nokta da $1/K_L$ yi verir. K_L/a_L oranı, teorik olarak tek tabaka

doygunluk kapasitesi Q_0 'ı verir. Langmuir denklemi termodinamik açıdan değerlendirildiğinde Henry kanununa uyarak tutarlılık gösterir.

Tek tabakada oluşan heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge konumunu tam olarak açıklayamaz. Bu nedenle boyutsuz bir dağılma sabiti olan R_L dağılma sabiti hesaplanır ve bu değer 0 ile 1 arasında bir değer olması adsorpsiyonun elverişlilik durumunu belirtir. $R_L=1$ lineer adsorpsiyonu, $R_L>1$ elverişli olmayan adsorpsiyonu, $R_L=0$ tersinmez adsorpsiyonu gösterir [41,42,44].

3.3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich 1926 yılında geliştirdiği denklemde adsorban yüzeyindeki adsorpsiyon merkezlerinin homojen olmadığı kabulünden yola çıkmıştır. Yani heterojen yüzeylerdeki denge olayını izoterm haline getirmiştir. Freundlich'in önerdiği izoterm eşitliği şöyledir.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.3)$$

Denklemden K_F (L/g) ve n Freundlich sabitleridir. K_F adsorban kapasitesi ve n heterojenlik faktörüdür. Freundlich izotermi lineer hale çevirerek izoterm sabitleri çizilen grafikten bulunabilir.

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (3.4)$$

Denklemden $\log q_e$ ile C_e arasında çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ 'i ve y eksenini kestiği nokta ise $\log K_F$ 'yi verir. $1/n$ heterojenlik faktörü 0 ile 1 arasında bir değer alır. Yüzeyin homojenliği arttıkça $1/n$ sifıra yaklaşır. Heterojen adsorpsiyon sistemlerine uygulandığında Langmuir izotermine göre daha yüksek doğruluğa sahiptir [41].

BÖLÜM 4. AROMATİK AMİN POLİMERLER

Son yıllarda mevcut doğal polimerlerin yanı sıra, polimer biliminin gelişmesi ve fonksiyonel gruplar içeren aromatik bileşiklerin polimerleştirilerek fonksiyonel materyaller oluşturularak spesifik alanlarda kullanılması hızla ilerleyen bir araştırma alanıdır.

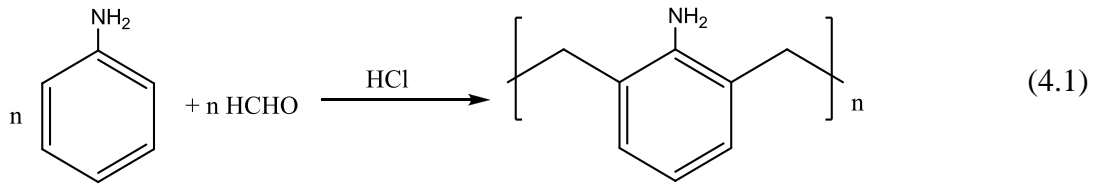
Yapısında hidroksi, karboksi, amino gibi fonksiyonel gruplar taşıyan polimerlere reaktif polimerler veya fonksiyonel polimerler de denilmektedir. Yapısında oksijen atomu ihtiva eden fonksiyonel gruplara, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}=\text{O}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{O}-$ (eter), $-\text{CONH}_2$ (amit), $-\text{NO}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{PHO}(\text{OH})$, azot atomu içeren fonksiyonel gruplara, $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $-\text{N}$, $-\text{N}=\text{N}-$ (azo), $-\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ (oksim), $-\text{N}=\text{C}-$ (heterosiklik, schiff baz), kükürt atomu içeren fonksiyonel gruplara, $-\text{SH}$, $-\text{S}-$, $\text{C}=\text{S}$, $-\text{COSH}$ (tiyokarboksilik asit), $-\text{CSSH}$ (ditiyokarboksilik asit), fosfor atomu içeren fonksiyonel gruplara, $-\text{SCN}$, $=\text{P}-$ (alkil, arilfosfin) örnek olarak verilebilmektedir. Bu fonksiyonel gruplar sayesinde polimer reaktif özellik kazanmakta ve kimyasal işlemlerde, elektriksel iletkenlik sağlaması yönünden fiziksel işlemlerde, farmakolojik veya farmakokinetik etkileri yönünden ise biyolojik aktivitelerde polimerin performansını arttırmaktadır [45].

4.1. Anilin Polimerleri

Anilin yapısında tek amin grubu içeren bir aromatik bileşiktir. Anilin polimerleştirilmesinde birçok yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları, elektrokimyasal olarak polianilin sentezi, kimyasal oksidasyon ile polianilin sentezi ve anilin-formaldehit polimeri sentezidir.

4.1.1. Anilin-formaldehit polimeri sentezi

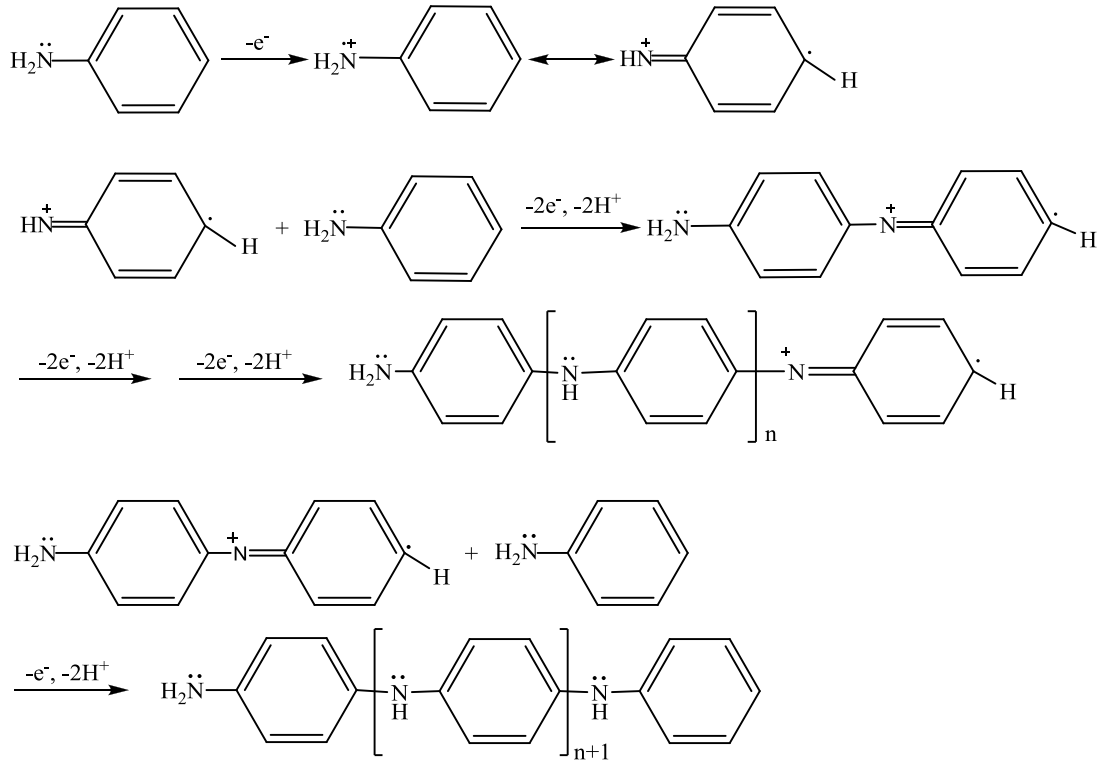
Kumar ve arkadaşları, 123,3 mmol formaldehit, 200 mmol anilin ve 6 mL HCl ekleyerek 100 mL lik reaksiyon balonunda 80 °C sıcaklıktaki su banyosunun içinde 2 saat yavaş karıştırma şartlarında sentezlemişlerdir. Daha sonra nötralize etmek için 3 mL %30' luk NaOH eklenerek 60 °C' deki su banyosunda 1 saat daha karıştırmışlardır. Reçine 12 saat oda sıcaklığında bırakıldıktan sonra reaksiyona girmemiş anilin veya formaldehit kalmaması için 3-4 sefer sıcak su ile yıkanmış, vakum desikatöründe kurutulmuş ve sarı renkli anilin–formaldehit reçinesi elde edilmiştir. Reaksiyonun şu şekilde gerçekleştiği tahmin edilmektedir [40,46,47,48].



Koner ve arkadaşları anilin–formaldehit polimerini metanol, isopropanol, t-bütanol, n-oktanol ve gliserin varlığında sentezlemişlerdir. Alkol varlığında açık sarı katı polimer, t-bütanol varlığında ise koyu kırmızı polimer meydana geldiğini bulmuşlardır. Polimerler genelde reçine özellikleri taşımayan katı kekler şeklinde meydana gelmiştir [49].

4.1.2. Kimyasal oksidasyon ile polianilin sentezi

Kimyasal oksidasyon ile polianilin sentezi için Liu ve Freund oksidasyon ajanı olarak H_2O_2 [50], Kumar ve arkadaşları $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ veya $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [40], kullanmışlardır. Liu ve Freund, öncelikle asidik ortamda anilin çözüp içerisine yavaş karıştırma şartlarında damla damla oksidasyon ajanı eklemiş ve 6 saat arasında karıştırarak polimerizasyonu gerçekleştirip daha sonra reaksiyona girmemiş monomerleri yıkamak amacıyla asit ve baz çözeltileriyle yıkayıp kurumaya bırakmışlardır. Reaksiyonun mekanizması şu şekilde önerilmiştir;

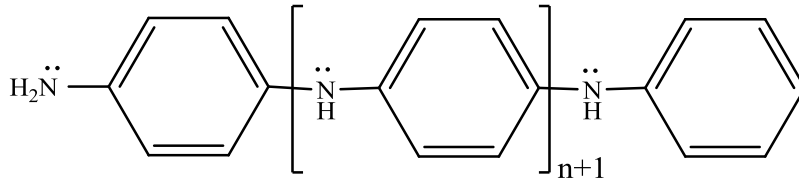


Şekil 4.1. Anilinin kimyasal oksidasyon ile polimerleşmesi

Kumar ve arkadaşları, anilini asidik ortamda çözerek üzerine karıştırarak amonyum persülfat veya potasyum dikromat eklemişler ve 1 saat oda sıcaklığında karıştırarak polimeri elde etmişlerdir. Daha sonra polimer havada kurutulmuş, asetonitril ile yıkanmış ve tekrar havada kurutulmuştur [40].

4.1.3. Elektrokimyasal polianilin sentezi

Anilinin elektrokimyasal polimerizasyonu üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede paslanmaz çelik elektrot üzerinde gerçekleştirilmiştir. Karşıt elektrot olarak Pt, referans elektrot olarak da doygun kalomel elektrot kullanılmıştır. Elektrolit çözeltisi 1 M H_2SO_4 + 0,05 M anilin karışımından hazırlanmış ve 0,75 V sabit potansiyel altında birkaç dakika çöktürme yapılmıştır. Elektrokimyasal çöktürmeden hemen sonra elektrot distile su ile yıkanmış ve kurutulmuştur [51].



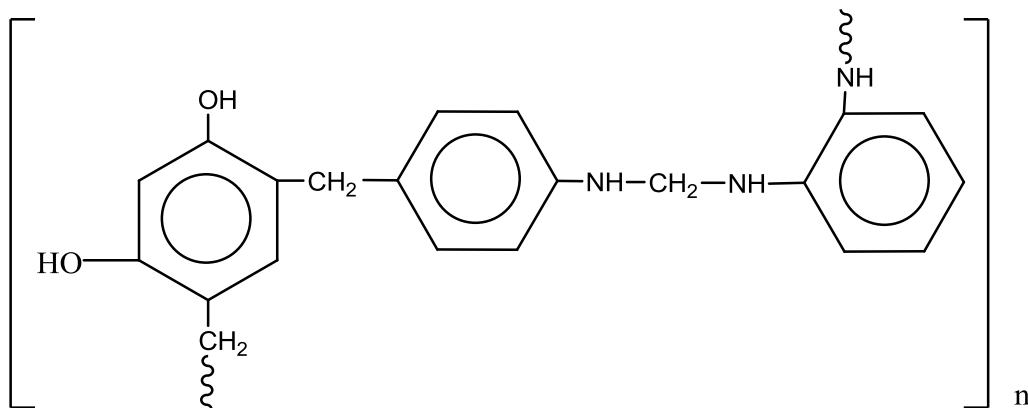
Şekil 4.2. Anilinın elektrokimyasal polimerleşmesi

4.2. 1,2-diaminobenzen Polimerleri

1,2-diaminobenzen (1,2-DAB), yapısında çift amin grubu içeren aromatik bir bileşiktir. Bu molekülün polimerleştirilmesinde kimyasal ve kimyasal oksidasyon ve elektrokimyasal olmak üzere üç yöntem kullanılmaktadır.

4.2.1. 1,2-DAB-formaldehit polimeri sentezi

Formaldehit ile yapılan polimerizasyon çalışmalarında, 1,2-DAB ile birlikte, anilin, rezorsinol gibi monomerler de kullanılarak farklı şekillerde kopolimerizasyon çalışmaları da yapılmıştır. Reaksiyon şartları genel olarak aynıdır. Stokiyometrik oranlarda monomer karışımı asidik ortamda çözünerek üzerine yavaş karıştırma şartlarında yine stokiyometrik oranda formaldehit çözeltisi eklenerek en az 15 en fazla 2 saat karıştırılmış ve oluşan çökelek süzülerek ayrıldıktan sonra bir dizi yıkama ve kurutma işlemlerinden geçirilerek elde edilmiştir [52].



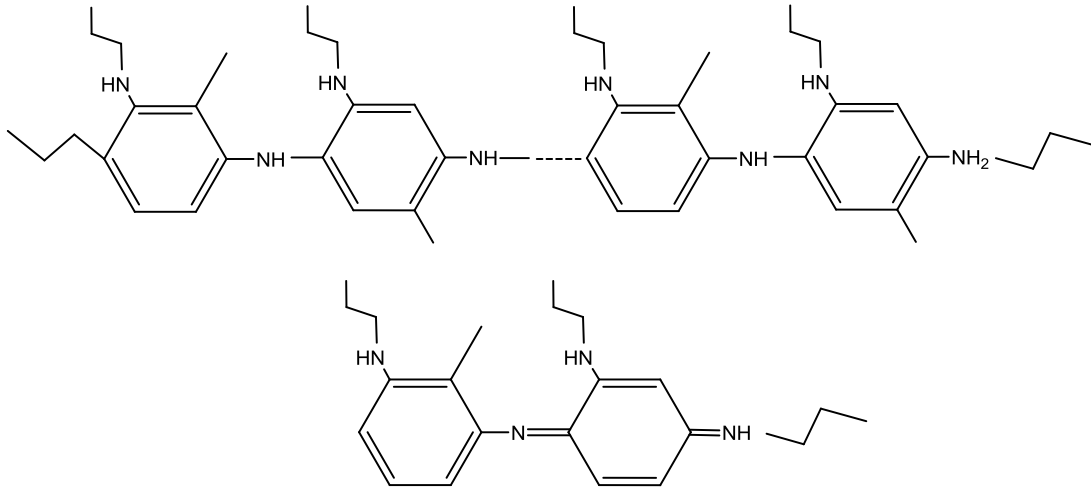
Şekil 4.3. Rezorsinol-anilin-o-fenilendiamin-formaldehit polimerinin yapısı

4.2.2. Elektrokimyasal poli(1,2-DAB) sentezi

Molekölün elektrokimyasal polimerleşmesi anilinin polimerleştiği şartlardan yola çıkarak benzer şekilde yapılmıştır. Pt elektrot üzerinde gerçekleşen polimerleşme reaksiyonunda potansiyel periyodik olarak 0 ile +1,0 V arasında değiştirilerek sentezlenmiştir. Polimerin önerilen yapısı kimyasal oksidasyonda önerilen yapı ile aynıdır [53].

4.2.3. Kimyasal oksidasyon ile poli(1,2-DAB) sentezi

1,2-DAB'in kimyasal oksidasyon ile polimerleştirilmesinde oksidasyon ajanı olarak amonyum persülfat kullanılmaktadır. 1 M HCl ortamında çözülen monomer üzerine yine aynı mol oranında amonyum persülfat içeren 1 M HCl ortamındaki çözelti damla damla eklenerek karışım 4 saat karıştırılarak sentezlenip yine 1 M HCl çözeltisi ile yıkanarak kurutulmaya bırakılmıştır [54].



Şekil 4.4. 1,2-DAB'in elektrokimyasal polimerleşmesi

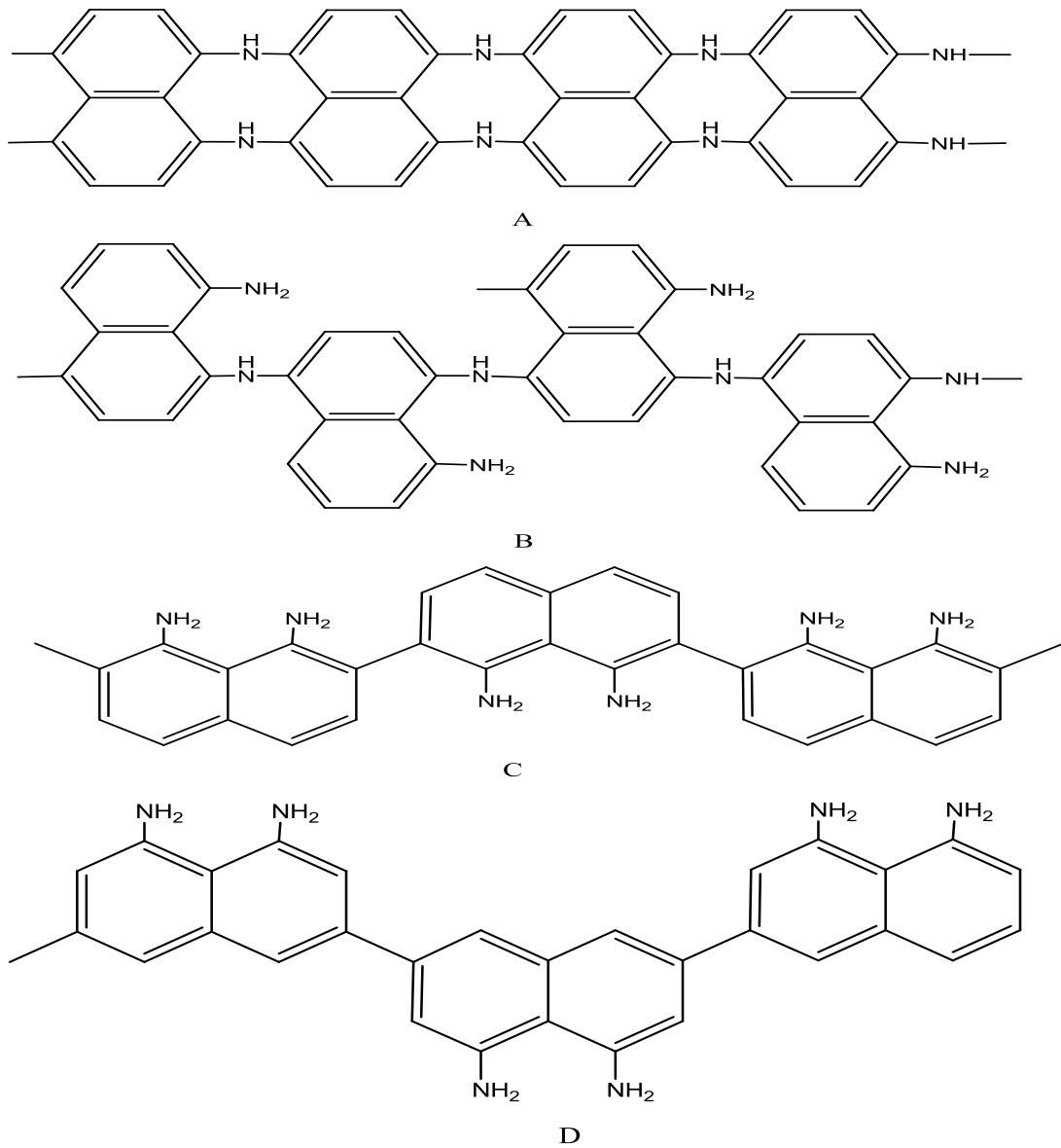
4.3. 1,8-diaminonaftalen Polimerleri

1,8-diaminonaftalen (1,8-DAN) molekölü yapısında çift amin grubu bulundurması ve aromatik bir bileşik olması yönünden polimerleştirme mekanizması diğer aromatik aminlerin polimerleşmesine benzemektedir. Literatürde poli(1,8-DAN) sentezi için kimyasal oksidasyon ve elektrokimyasal oksidasyon ile sentez mekanizmaları bulunmuş fakat formaldehit ile polimerizasyonuna rastlanmamıştır. Molekölün

formaldehit ile polimerleşmesi, diğer aminli aromatik bileşiklerin formaldehit ile sentezinde kullanılan şartlara benzer bir şekilde bu çalışmada uygulanmıştır.

4.3.1. Elektrokimyasal poli(1,8-DAN) sentezi

Poli(1,8-DAN) polimer filmi Pt çalışma elektrodu kullanılarak -0,5 ile 1,2 V potansiyel ile Ag/AgCl referans elektroduna karşı, perklorik asit ile asitlendirilmiş asetonitril ortamında sentezlenmiştir. Destekleyici elektrolit olarak LiClO₄ çözeltisi kullanılmıştır [55,56].

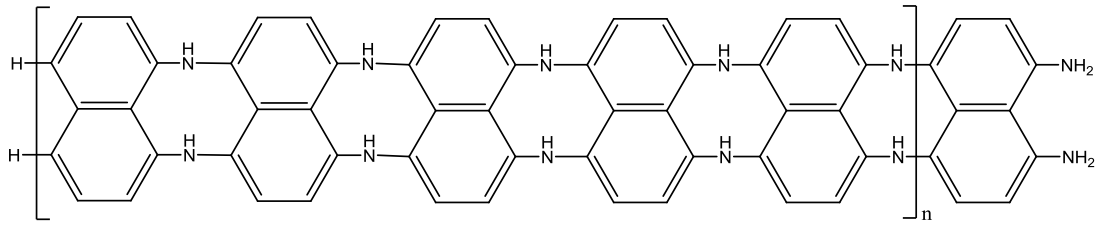


Şekil 4.5. Elektrokimyasal olarak sentezlenen poli(1,8-DAN) polimerinin önerilen yapıları

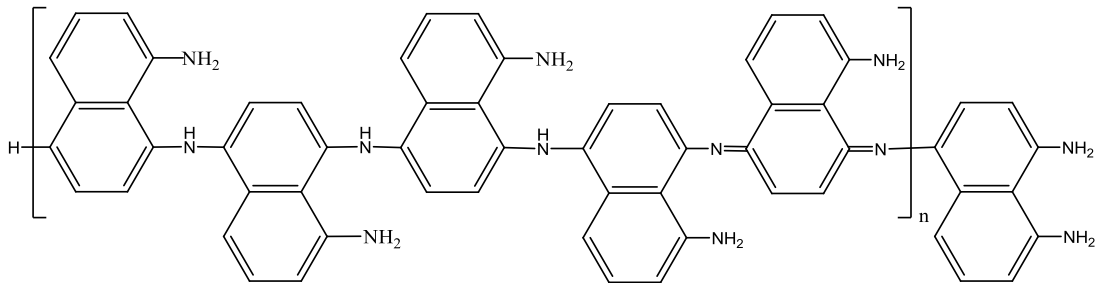
4.3.2. Kimyasal oksidasyon ile poli(1,8-DAN) sentezi

Poly(1,8-DAN) sentezi için genelde demir(III) klorür ve amonyum persülfat olmak üzere iki farklı kimyasal oksidasyon ajanı kullanılır. Sentez şartları neredeyse birbirinin aynıdır. Reaksiyon asetonitril içinde eşit mol oranlarında monomer ve oksidasyon maddesi karıştırılarak gerçekleşir. Oluşan çökelti süzildükten sonra 1 M HCl çözeltisi ile yıkanır ve kurumaya bırakılır [57,58].

Aromatik amin grubu içeren polimerler, kimyasal sensörler, metal iyonlarının zenginleştirilmesi ve ayrılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 4.6. 1,8-DAN molekülünün FeCl₃ varlığında polimerleşme mekanizması



Şekil 4.7. 1,8-DAN molekülünün (NH₄)₂S₂O₈ varlığında polimerleşme mekanizması

BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

5.1. Kimyasallar

Polimer sentezinde, 1,8-diaminonaftalen Merck (Almanya) , formaldehit (%37, d=1,09g/mL) Fluka firmasından temin edilmiştir. Altın çözeltileri Nadir Metal Rafineri A.Ş. firmasından alınan %99,5'lik metalik altın kral suyunda ısıtılarak çözülmüş ve analiz edilmiştir. Polimerin sentezlenmesinde, pH ayarlamak için kullanılan HCl (% 37, d= 1,19 g/cm³) ve NaOH (pellet şeklinde) Merck Almanya firmasından temin edilmiştir. Bakır, nikel ve demir Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiş ve bütün kimyasallar geldiği haliyle kullanılmıştır.

5.2. 1,8-DAN-F Polimeri Sentezi

1,8-DAN-F polimerinin sentezinde 1,8-DAN:Formaldehit mol oranı 1:1 olarak alınmıştır. 600 mL'lik bir behere 42 mL %37 lik d=1,19 g/cm³ olan derişik hidroklorik asit, 500 mL hacme tamamlanarak 1 M HCl çözeltisi hazırlanmıştır. Üzerine 0,02 mol (2,16 g) 1,8-DAN öğütölmüş halde eklenerek 12 saat boyunca hızlı karıştırma şartlarında çözünmeye bırakılmıştır. 12 saat sonunda karışım süzgeç kâğıdından süzölerek katı partiköllerden ayrılmış ve üzerine yine hızlı karıştırma şartlarında 0,02 mol (1,47 mL) %37 lik derişik formaldehit eklenerek 40 dakika boyunca reaksiyonun tam olarak gerçekleşmesi sağlanmıştır. Bu reaksiyon şartları sabit tutularak seri halde reaksiyonlar kurulmuş ve deneylerde kullanılacak miktarda polimer sentezlenmiştir. Oluşan çökelti Filter-lab 1238 no'lu süzgeç kâğıdından süzölerek etüvde 55 °C de 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır.

Elde edilen kuru 1,8-DAN-F polimeri % 25 oranında LD-PVC (Düşük yoğunluklu polivinil klorür) ve 2 mL tetrahidrofuran (THF) ile hamur oluşturarak dağılmayan adsorban üretilmiştir.

5.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları kesikli sisteme göre yapılmış olup, farklı asitlik ve pH'larda süre çalışması, başlangıç konsantrasyonu etkisi, polimerin farklı metal atomları yanındaki seçiciliği, adsorpsiyon kapasitesi ve prekonsantrasyon faktörü çalışmaları yapılmıştır.

5.3.1. Kesikli metot ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları

5.3.1.1. Asitliğin etkisi

Adsorpsiyon ortamının pH ve asitliğinin adsorpsiyon üzerindeki etkisini açıklayabilmek amacıyla 0,3 g 1,8-DAN:F/PVC polimeri 100 mL 200 ppm Au(III) çözeltisi ile 3 M HCl, 2 M HCl, 1 M HCl, pH=1, pH=2, pH=3, pH=4, pH=5, pH=6 ve pH=7 olmak üzere farklı asitlik ve pH'larda çalışılmıştır. Çözeltilerin pH ve asitlikleri NaOH ve HCl ile ayarlanmıştır. Her bir çözeltiden, 0,5, 1, 1,5, 2, 24, 48, 72, 144, 168 ve 192 saat sürelerde 2'şer mL numune alınarak, Au(III) tayini atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) ile yapılmıştır.

5.3.1.2. Adsorpsiyon izotermeleri

Elde edilen veriler kullanılarak Q_e ve C_e değerleri hesaplanmış ve veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerine uygulanmıştır.

5.4. Kolon Çalışmaları

Kolon çalışmalarında 0,8 cm iç çapında 15 cm uzunluğunda bir kromatografi kolonu kullanılmıştır. Düzenli akışı sağlamak için peristaltik pompa ile vakum uygulanmıştır. Kolon çalışmalarında önce Au(III) iyonlarının polimer üzerine

adsorpsiyonu daha sonra da tiyoüre-HCl çözeltisi karışımı ile sıyırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

5.4.1. Au(III) adsorpsiyonu ve geri kazanımı

Altın adsorpsiyon çalışması, kolona doldurulan 1,2 g polimer karışımı üzerinden peristaltik pompa yardımı ile akış hızı ayarlanan 150 ppm 300 mL Au(III) çözeltisi geçirilerek yapılmıştır.

5.4.2. Au(III) iyonlarının Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarından ayrılması

150 ppm Au(III) Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonu içeren 300 mL çözelti kolondaki adsorban üzerinden 1 mL/dk hızla geçirilerek Au(III) iyonunun Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonları bulunan ortamdaki seçimli olarak ayrılması araştırılmıştır.

5.5. FTIR Analizi

Polimer sentezlendikten sonra etüvde 55 °C'de 24 saat süre ile kurutulmuştur. Elde edilen polimer, 1,8-DAN-F/PVC oranı 1:3 olacak şekilde 1 mL THF ile hamur haline getirilerek, 55 °C de THF'in uçurulması için tekrar kurutulmuştur. FTIR analizi için, saf haldeki 1,8-DAN, 1,8-DAN-F, saf PVC, 1,8-DAN-F/PVC polimer karışımı ve altın tutmuş polimerin FTIR spektrumları, Shimadzu marka IR Prestige-21 FTIR-8400S model FTIR cihazı ile alınmıştır.

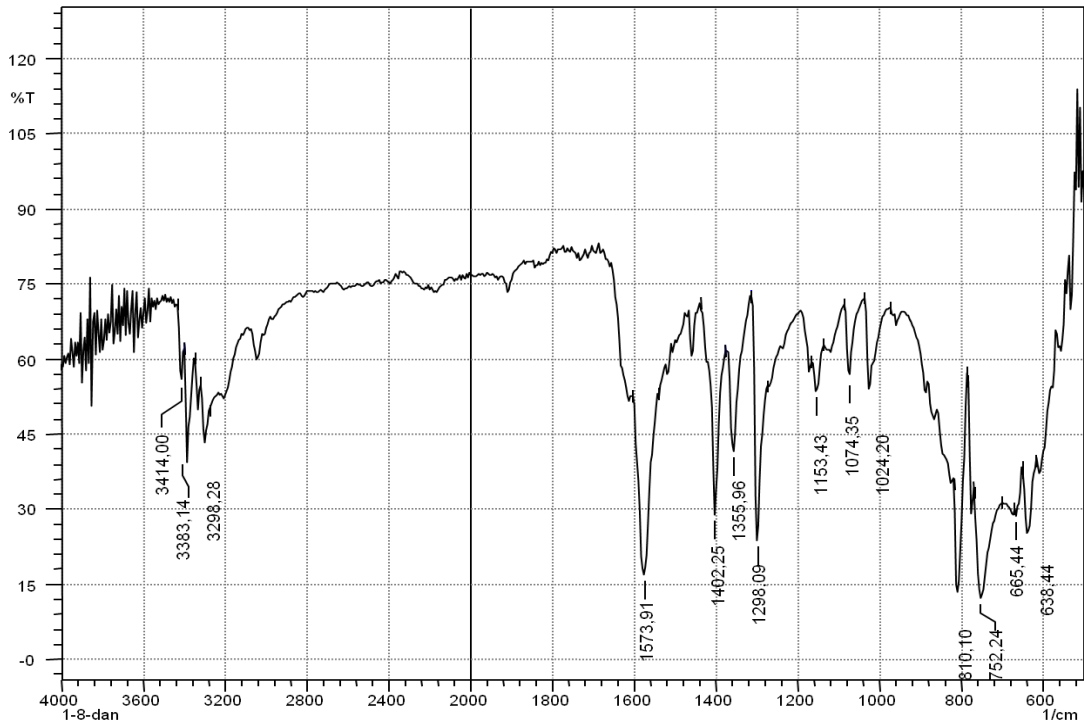
5.6. Metal İyonlarının Analizleri

Metal iyonlarının analizleri, Shimadzu-AA-6701F model atomik absorpsiyon spektrofotometresi ve Spectro Arcos model ICP-OES ile yapılmıştır. AAS analizleri için ölçülebilirlik sınırı 1 ppm, ICP-OES için ölçüm sınırı 10 ppb mertebesindedir.

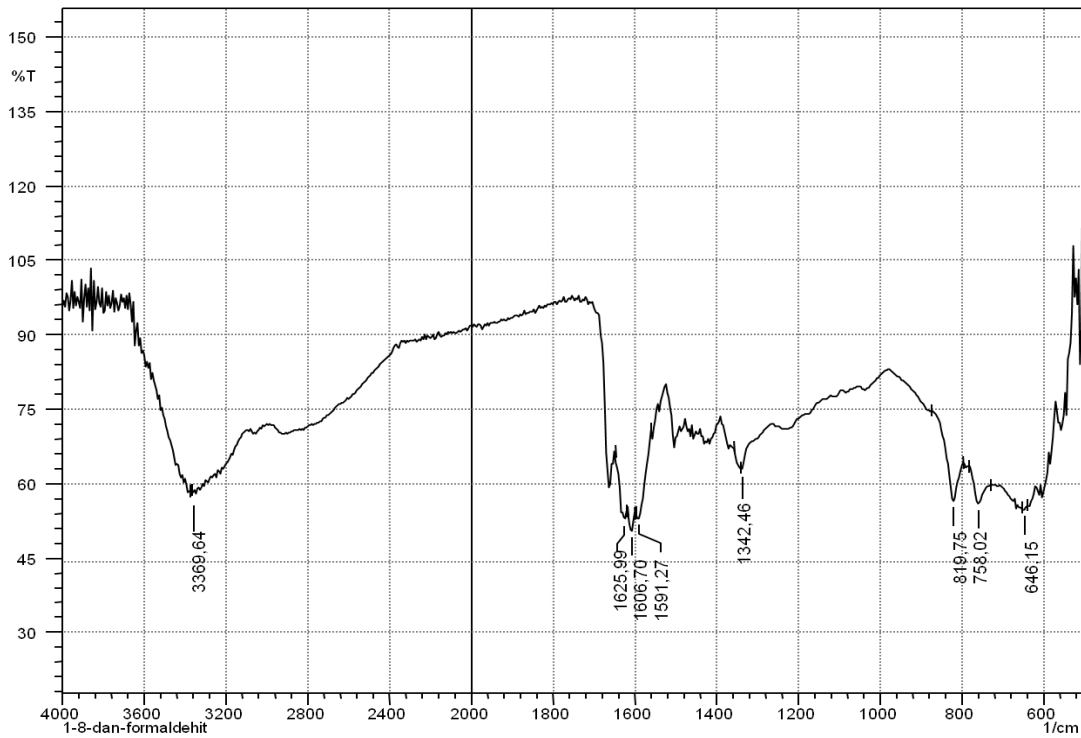
BÖLÜM 6. DENEYSEL BULGULAR

6.1. FTIR Analizleri

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere sentezlenen 1,8-DAN-F polimeri sentezlenmiş ve PVC ile kompozit hale getirilmiştir. Polimerin yapısının açıklanması için alınan saf 1,8-DAN monomerinin ve 1,8-DAN-F polimerinin FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 6.1 ve Şekil 6.2’de verilmiştir.



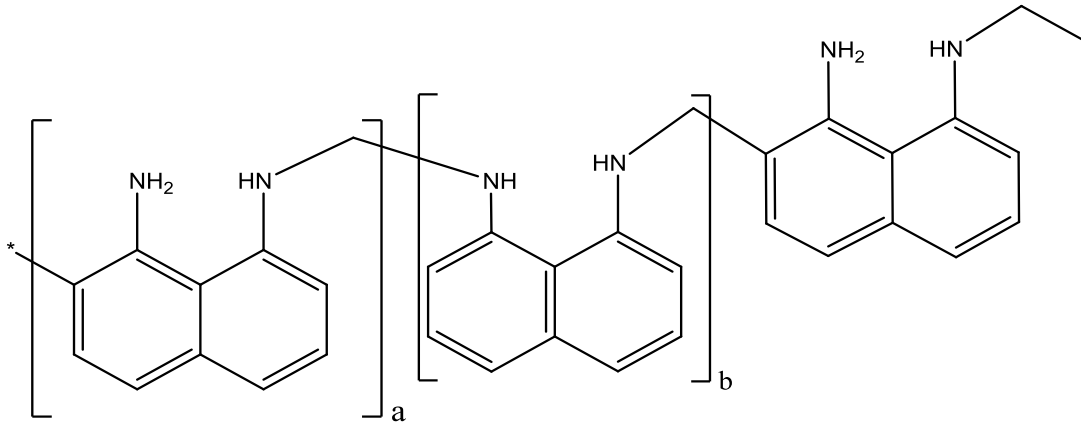
Şekil 6.1. 1,8-DAN'ın FTIR spektrumu



Şekil 6.2. 1,8-DAN-F polimerinin FTIR spektrumu

Saf 1,8-DAN molekülünün FTIR spektrumunda görülen 3200-3420 cm^{-1} aralığındaki yarılmış piklerin primer amin grubunun gerilme titreşimine ait olduğu ve 1,8-DAN-F polimerinin FTIR spektrumunda görülen 3369 cm^{-1} deki pikin ise sekonder amin grubunun gerilme titreşimine ait olduğu literatür çalışmalarından anlaşılmıştır [59]. Ayrıca yine 1,8-DAN molekülünde görülen 752-810 cm^{-1} deki düzlem dışı hidrojen piklerin 1,8-DAN-F polimerinde 760-820 cm^{-1} seviyelerine çıkması ise 1,2,3 trisubstitüe benzen halkasının 1,2,3,4 tetrasubstitüe benzen haline dönüşmüş olduğunu yani benzen halkasından bir bağlanma olduğunu göstermektedir [60].

Elde edilen bu verilerden yola çıkılarak, polimerin bünyesinde tekrar eden iki farklı mer grubu olduğu birinin, benzen halkasının köşesindeki karbon atomundan diğer benzen halkasının amin gruplarına (a), diğerinin ise amin gruplarından amin gruplarına (b) bağlandığı önerilebilir. Önerilen polimer bağlanma yapısı Şekil 6.3'te verilmiştir.



Şekil 6.3. 1,8-DAN-F polimerinin önerilen yapısı

6.2. Kesikli Metot ile Au(III) Adsorpsiyonu

6.2.1. Au(III) adsorpsiyonuna asitliğin etkisi

200 mg/L konsantrasyona sahip 100 mL Au(III) çözeltisi ve 0,3 g adsorban kullanılarak 192 saat süre ile bir beher içinde kesikli metotla adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Asitliğin etkisini incelemek amacıyla adsorpsiyon çalışmalarında 1, 2, 3 M HCl ve pH 1-7'ye sahip farklı çözeltiler kullanılmıştır. Belli sürelerde çözelti kısmından numune alınıp AAS ile çözelti kısmında Au(III) analizi yapılmış ve adsorplanan altın iyonları (6.1) denklemi ile hesaplanmıştır.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_s)V}{W} \quad (6.1)$$

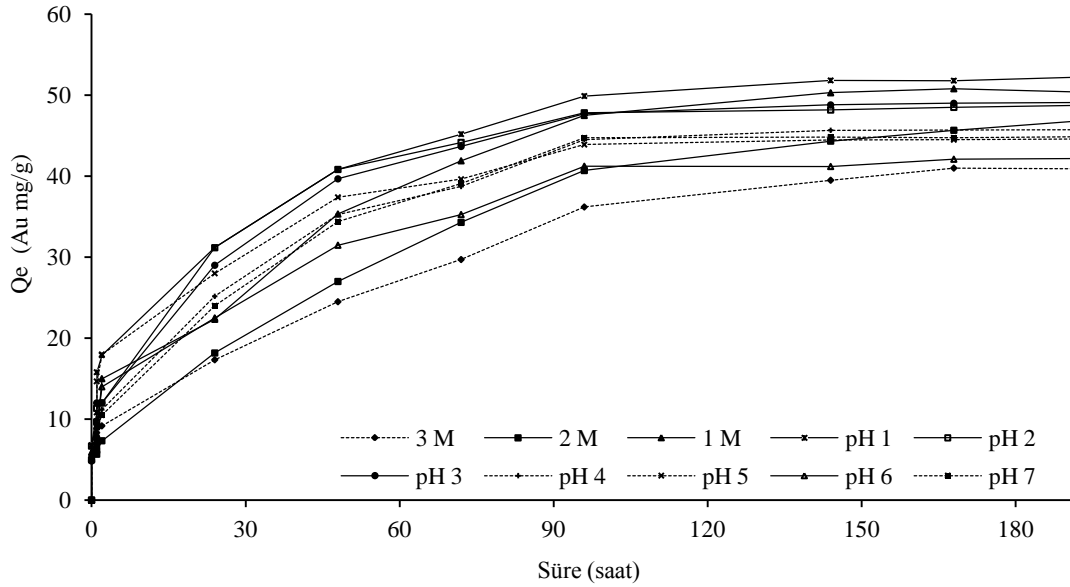
Burada, Q_e : Denge halinde adsorplanan Au(III) miktarı (mg/g); C_0 : Adsorpsiyon öncesi başlangıç Au(III) konsantrasyonu; C_s : Adsorpsiyon sonrasındaki son konsantrasyon; V : Çözelti hacmi ve W : Polimerik adsorban ağırlığı olarak alınmıştır.

Asitliğin Au(III) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisinin incelendiği deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar Tablo 6.1 ve Şekil 6.4'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, adsorpsiyon süresi 192 saate kadar devam ettiği, 3 M HCl ve pH=7 asitlik aralığında adsorpsiyon değerlerinin 40-52 mg/g aralığında genel olarak birbirine yakın olduğu bulunmuştur.

Tablo 6.1. Asitliğin Au(III) adsorpsiyonuna etkisi (Q_e, Au mg/g)

Asitlik	Q _e (Au mg/g)										
	0 sa	0,5 sa	1 sa	1,5 sa	2 sa	24 sa	48 sa	72 sa	144 sa	168 sa	192 sa
3 M	0,00	5,00	6,67	8,33	9,17	17,33	24,50	29,71	36,20	39,50	41,00
2 M	0,00	5,00	5,67	6,17	7,33	18,17	27,00	34,30	40,70	44,33	45,67
1 M	0,00	5,90	7,15	8,15	15,00	22,33	35,33	41,90	47,50	50,30	50,80
pH 1	0,00	6,79	10,83	15,80	17,90	31,17	40,83	45,20	49,90	51,83	51,80
pH 2	0,00	6,67	9,67	11,33	12,00	31,17	40,83	44,17	47,83	48,17	48,50
pH 3	0,00	4,83	7,50	12,00	12,00	29,00	39,67	43,67	47,70	48,80	49,00
pH 4	0,00	5,00	7,67	10,00	11,17	25,17	35,27	38,73	44,50	45,67	45,70
pH 5	0,00	5,00	9,67	14,67	18,00	28,00	37,40	39,63	43,90	44,47	44,50
pH 6	0,00	5,00	7,00	9,17	14,00	22,50	31,48	35,27	41,23	41,20	42,10
pH 7	0,00	5,00	7,17	9,00	10,50	24,00	34,40	39,10	44,73	44,83	44,73

Yapılan çalışmalar sonunda yüksek adsorpsiyon değerleri 1M HCl ve pH=1 (0,1 M HCl) şartlarında elde edilmiştir. Daha sonraki adsorpsiyon çalışmaları için en uygun asitlik olarak pH=1 seçilmiştir.

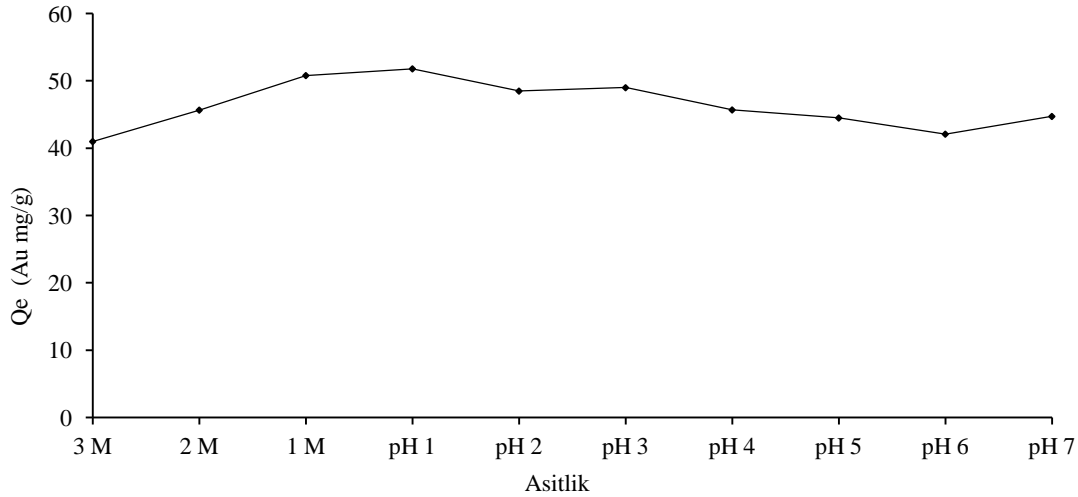
Şekil 6.4. Asitliğin Au(III) adsorpsiyonuna etkisi (Q_e, Au mg/g)

Çalışılan asitlik şartlarında hesaplanan Q_e değerleri Tablo 6.2 'de verilmiştir ve bu değerlerden hareketle çizilen pH' ya karşı Q_e grafiği Şekil 6.5'de gösterilmiştir.

Şekilden de görüldüğü üzere en yüksek Q_e değerinin pH=1 şartlarında yapılan adsorpsiyon ortamında olduğu bu grafikten daha iyi anlaşılmaktadır.

Tablo 6.2. Farklı asitlik şartlarında Q_e değerleri

Asitlik	3 M	2 M	1 M	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7
Q_e (Au mg/g)	41	45,67	50,8	51,8	48,5	49	45,7	44,5	42,1	44,73



Şekil 6.5. Farklı asitlik değerlerinde Q_e değişimi

6.2.2. Adsorpsiyon izotermi

1,8-DAN-F/PVC polimerinin Au(III) adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için pH sı 1 olan 50, 100, 150, 200, 250, 300 mg/L konsantrasyonunda 100'er mL Au(III) çözeltisi ve 0,15 g 1,8-DAN-F/PVC polimeri kullanılmıştır. Polimer ile çözeltiler karıştırıldıktan sonra bir süre karıştırılıp 120 saat boyunca belirli aralıklarla numuneler alınıp ölçümler yapılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda belirli aralıklarla alınan numunelerin konsantrasyonları Tablo 6.3'de gösterilmektedir.

Elde edilen denge konsantrasyonlarından yola çıkılarak birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (Q_e), denklem 6.1 ile hesaplanırsa, Tablo 6.4'deki veriler elde edilir.

Tablo 6.3. Farklı sürelerdeki denge konsantrasyonları

C ₀ (mg/L)	C _e (Au mg/L)					
	0 sa	24 sa	48 sa	72 sa	96 sa	120 sa
50	50	38,49	26,00	19,51	15,305	14,00
100	100	70,00	50,01	44,01	32,95	32,20
150	150	86,51	67,01	63,00	59,51	57,75
200	200	151,51	126,50	106,00	99,99	99,47
250	250	180,50	157,00	134,50	125,50	123,21
300	300	223,99	201,00	183,00	164,90	164,10

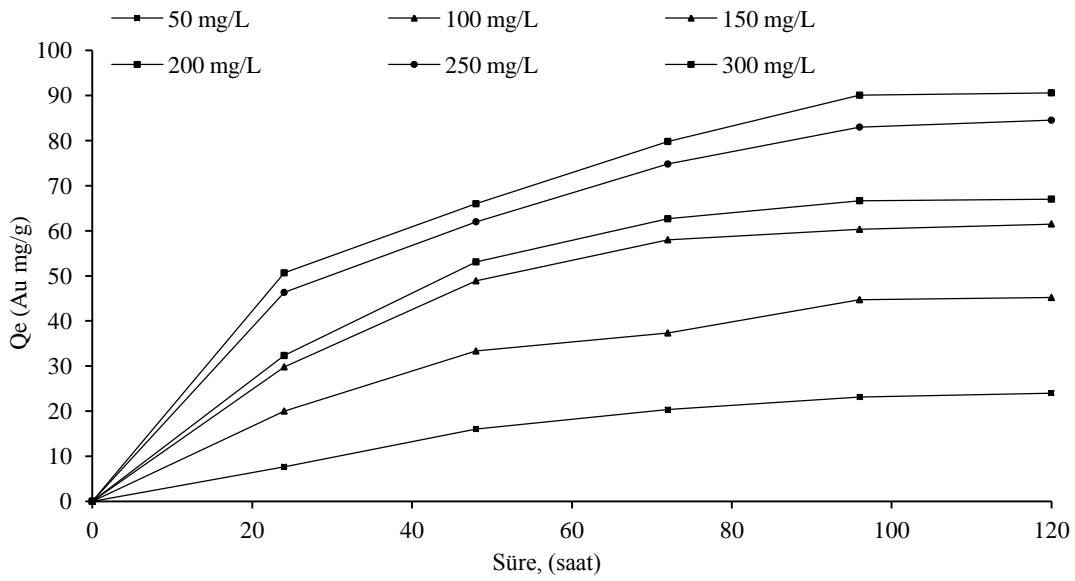
Bu değerlerden yola çıkarak Q_e'ye karşı zaman grafiği çizildiğinde başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi Şekil 6.6'da görüldüğü gibidir.

Tablo 6.4. Au(III) adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi

C ₀ (mg/L)	Q _e (Au mg/g)					
	0 sa	24 sa	48 sa	72 sa	96 sa	120 sa
50	0	7,67	16,00	20,33	23,13	24,00
100	0	20,00	33,33	37,33	44,70	45,20
150	0	29,80	48,90	58,00	60,33	61,50
200	0	32,33	53,10	62,67	66,67	67,02
250	0	46,33	62,00	74,80	83,00	84,53
300	0	50,67	66,00	79,80	90,07	90,60

1,8-DAN-F/PVC polimerinin Au(III) iyonu adsorpsiyon kapasitesinin incelenmesinde Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmıştır.

Langmuir izotermi, katı yüzeyinden uzaklaştığında moleküller arası (katı, sıvı veya gaz) etkileşim kuvvetleri zayıfladığından adsorplanan tabakanın bir molekül kalınlığında olduğu temeline dayanır.



Şekil 6.6. Au(III) adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi

Ayrıca bu izoterme göre; adsorplanmış moleküller arasında etkileşim yoktur ve bu moleküller katı yüzeyi etrafında hareket edemezler. Langmuir izoterme değişik denklemlerle ifade edilebilmektedir [43,44].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L \cdot C_e}{K_L} \quad (6.2)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (6.3)$$

Burada;

C_e : Denge halinde çözelti konsantrasyonu (mg/L),

q_e : Gram adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

K_L ve a_L : Adsorpsiyon sabitleridir.

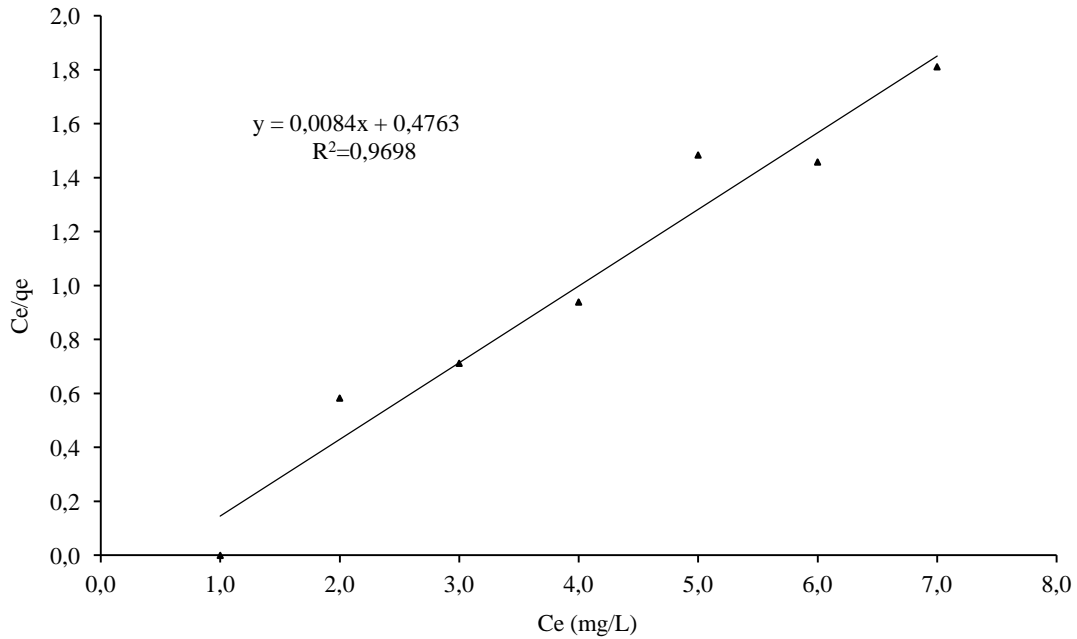
Q_{max} : $K_L/a_L =$ Maksimum adsorpsiyon kapasitesidir ve denklem (6.3)'e göre C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiğinin eğiminin tersinden ($Q_{max} = 1/\alpha = K_L/a_L$) hesaplanabilir [41,42,44].

Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki Au(III) çözeltileri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen verilerden yola çıkılarak hesaplanan veriler Tablo 6.5.'de verilmiştir.

Tablo 6.5. Langmuir adsorpsiyon izotermine göre Au(III) iyonları adsorpsiyon kapasitesi

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	Q_e (mg/g)	C_e/Q_e
50	14,00	24,00	0,583
100	32,20	45,20	0,712
150	57,75	61,50	0,939
200	99,47	67,02	1,484
250	123,21	84,53	1,458
300	164,10	90,60	1,811

Elde edilen C_e/q_e değerlerine karşılık C_e denge konsantrasyonu arasında çizilen grafik Şekil 6.7'de verilmiştir.



Şekil 6.7. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Elde edilen doğrunun doğru denklemi $y = 0,0084x + 0,4763$ ve regrasyon katsayısı $R^2 = 0,9698$ olarak hesaplanmıştır. Doğrunun eğiminden yola çıkarak $Q_{\max} = 119,04$ mg Au(III)/g polimer, doğrunun ordinatı kestiği nokta olan $1/b \cdot Q_{\max} = 0,4763$ ve buradan yola çıkarak b değeri hesaplandığında $0,01764$ olarak bulunmuştur.

Tek tabakada oluşan heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge konumunu tam olarak açıklayamaz. Bu nedenle boyutsuz bir dağılma sabiti olan R_L dağılma sabiti hesaplanır ve bu değer 0 ile 1 arasında bir değer alması adsorpsiyonun elverişlilik durumunu belirtir. $R_L=1$ lineer adsorpsiyonu, $R_L>1$ elverişli olmayan adsorpsiyonu, $R_L=0$ olduğunda ise adsorpsiyonun tersinmez olduğunu gösterir. R_L değeri denklem 6.4 uyarınca hesaplanır.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (6.4)$$

Eşitlik 6.3 vasıtasıyla K_L ve eşitlik 6.4 ile R_L değerleri hesaplandığında Tablo 6.6 elde edilir. Elde edilen R_L ($0 < R_L < 1$) değerlerinden de anlaşılacağı gibi 1,8-DAN-F/PVC polimeri adsorpsiyona elverişlidir.

Tablo 6.6. Langmuir izoterminden hesaplanan K_L ve R_L değerleri

C_0 (mg/g)	K_L	R_L
50	2,0995	0,0094
100	2,0995	0,0047
150	2,0995	0,0032
200	2,0995	0,0024
250	2,0995	0,0019
300	2,0995	0,0016

Birçok adsorpsiyon sistemi Langmuir denkleminde sapmalar gösterir. Bunun sebebi genelde yüzeylerin homojen olmaması ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşmelerin olmasıdır. İdeal olmayan sistemler Freundlich izotermine uyabilmektedirler. Genelde orta değerlerdeki konsantrasyon aralığında, Van der Waals adsorpsiyonundaki verilerin çoğunluğu Freundlich izotermi ile ifade edilebilir. Freundlich adsorpsiyon izotermi, kısıtlı konsantrasyon aralığında adsorplanmış madde miktarı ile konsantrasyon arasındaki ilişkiyi belirten denklem şöyle verilebilir.

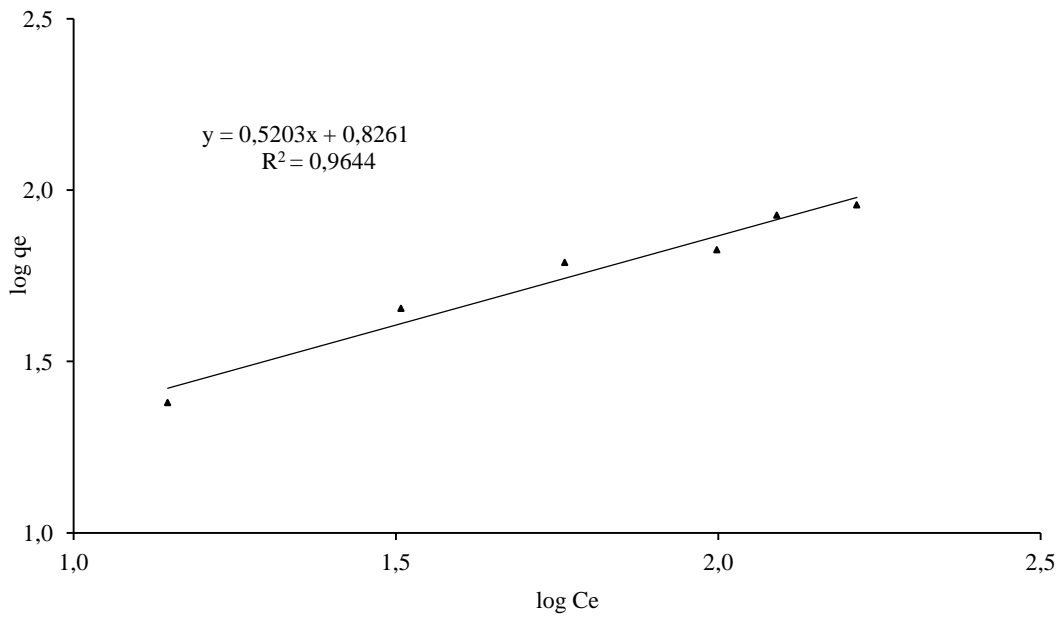
$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6.5)$$

Denklemdaki verilerden q_e 'ye karşı C_e grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğimi $1/n$, ordinatı kestiği nokta ise $\log k_F$ 'yi verir. K_F ve n değerleri ne kadar büyük ise adsorbanın adsorpsiyona o kadar eğilimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir [61].

1,8-DAN-F/PVC polimerinin farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki Au(III) çözeltisi ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen C_e denge konsantrasyonları, q_e adsorplanan Au(III) miktarları, $\log q_e$, $\log C_e$ Tablo 6.7'de verilmiştir. Tablo 6.7'de verilen $\log q_e$ değerlerine karşı, C_e değerleri arasında çizilen grafik Şekil 6.8'de gösterilmiştir.

Tablo 6.7. Freundlich adsorpsiyon izotermine göre Au(III) iyonu adsorpsiyon verileri

C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	$\log q_e$	C_e (mg/L)	$\log C_e$
50	24,00	1,380	14,00	1,146
100	45,20	1,655	32,20	1,508
150	61,50	1,789	57,75	1,762
200	67,02	1,826	99,47	1,998
250	84,53	1,927	123,21	2,091
300	90,60	1,957	164,10	2,215



Şekil 6.8. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Elde edilen doğrunun denklemi $y = 0,5203x + 0,8261$ olarak grafikten hesaplanmış ve regresyon katsayısı $R^2 = 0,9644$ olarak bulunmuştur. Doğrunun ordinatı kestiği noktadan $k_F = 6,70$ olarak hesaplanmıştır. Doğru denkleminin eğiminden yola çıkarak n değeri hesaplanmış ve $n=1,92$ bulunmuştur.

Tablo 6.8. Au(III) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitleri ile regresyon katsayıları

Langmuir adsorpsiyon izotermi			Freundlich adsorpsiyon izotermi		
Q _{max} (mg/g)	b (L/mg)	R ²	k _F (mg/g)	n	R ²
119,04	0,01764	0,9698	6,70	1,92	0,9644

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi (Şekil 6.7, 6.8 ve Tablo 6.8) incelendiğinde regresyon katsayısı (R²) değerlerine göre Langmuir izotermine daha uygun olduğu bulunmuştur. Bu izoterme göre polimerin adsorpsiyon kapasitesi 119,04 mg Au(III)/g (0,604 mmol Au/g polimer) olarak bulunmuştur.

6.3. Kolon Çalışmaları

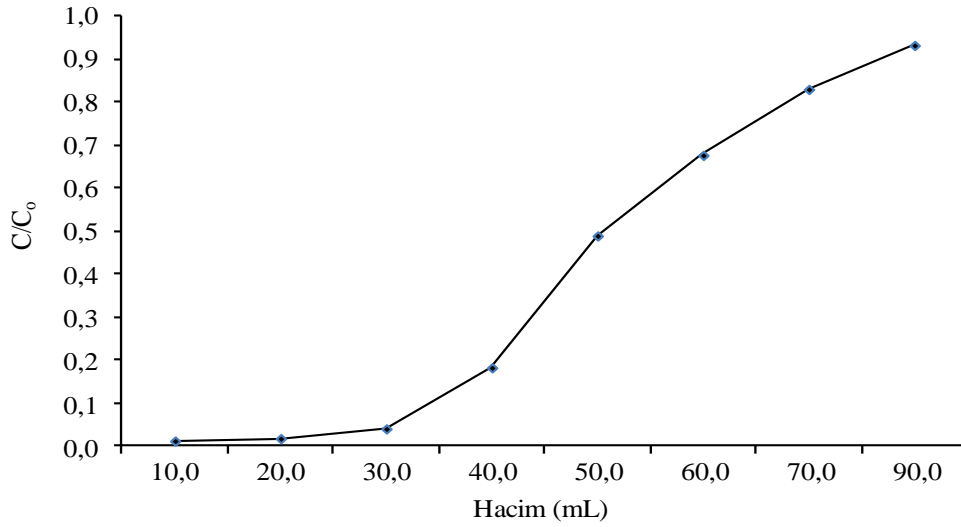
6.3.1. Au(III) adsorpsiyonu ve geri kazanımı

1,8-DAN-F/PVC polimerinin kolondaki Au(III) adsorpsiyonunu incelemek için yapılan çalışmalarda 1,2 g polimer ve pH=1 olan 150 mg/L Au(III) iyonu çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözelti 1,8-DAN-F/PVC polimeri üzerinden 1 mL/dk akış hızında geçirilerek Au(III) iyonu adsorpsiyonu incelenmiş ve elde edilen veriler Tablo 6.9 ve Şekil 6.9’da gösterilmiştir.

Au(III) iyonlarının kolon adsorpsiyonu çalışmasında Tablo 6.9 ve Şekil 6.9’a bakıldığında 150 mg/L Au(III) iyon çözeltisinin ilk 30 mL’ye kadar olan hacmindeki Au(III) iyonları polimer tarafından iyi bir şekilde tutulmuştur. 30 mL den sonra polimer Au(III) iyonlarını tutmamaya başlamış ve doygunluk sınırına yaklaşmıştır. 150 mg/L Au(III) konsantrasyonunun altında veya üstünde çalışıldığında polimerin kapasitesine göre tutunma hacimleri de farklılık gösterecektir.

Tablo 6.9. Au(III) iyonlarının kolondaki adsorpsiyonu

Kolondan geçen hacim (mL)	Au(III)
	Adsorpsiyon (C/C_0)
10	0,011364
20	0,017045
30	0,039773
40	0,181818
50	0,488636
60	0,676136
70	0,829545
90	0,931818



Şekil 6.9. Au (III) iyonlarının kolon adsorpsiyonu

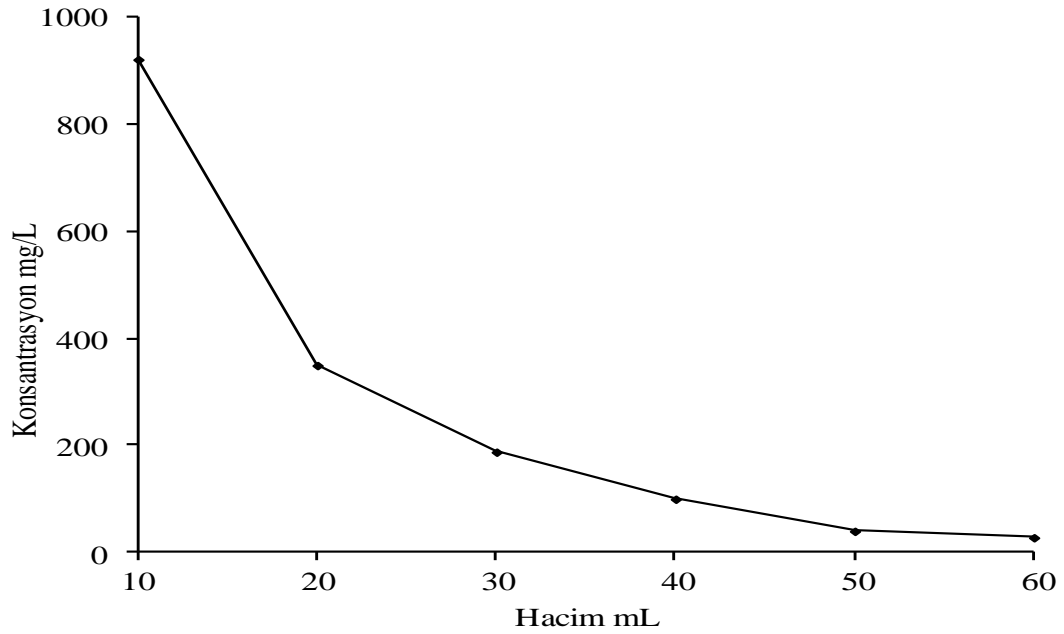
1,8-DAN-F/PVC polimerinin Au(III) adsorpsiyonundan sonra 1 M tıyoüre + 1 M HCl çözeltisi karışımı ile geri kazanım çalışması yapılmıştır. Polimer üzerinden geçirilen her 10 mL'lik çözelti ayrı ayrı alınarak analiz edilmiştir. Elde edilen veriler Tablo 6.10 ve Şekil 6.10'da verilmiştir.

Altın iyonlarının geri kazanımı çalışmasından elde edilen sonuçlara göre yıkama çözeltisinin ilk 10 mL sinde Au(III) iyonlarının büyük bir kısmının geri kazanıldığı görülmektedir.

Tablo 6.10. Au(III) iyonlarının geri kazanımı

Hacim (mL)	Altın
	Geri kazanım (mg/L)
10	922
20	350
30	188
40	100
50	40
60	28

150 mg/L konsantrasyonunda Au(III) çözeltisi ile yapılan adsorpsiyon çalışmasından sonra yapılan sıyırma işleminde 922 mg/L konsantrasyonunda Au(III) iyonunun geri kazanılması, 1,8-DAN-F/PVC polimeri üzerinde altın iyonlarının zenginleştirilebileceği anlaşılmıştır.



Şekil 6.10. Altın (III) iyonlarının geri kazanılması

6.3.2. Au(III) iyonlarının seçimli olarak zenginleştirilmesi

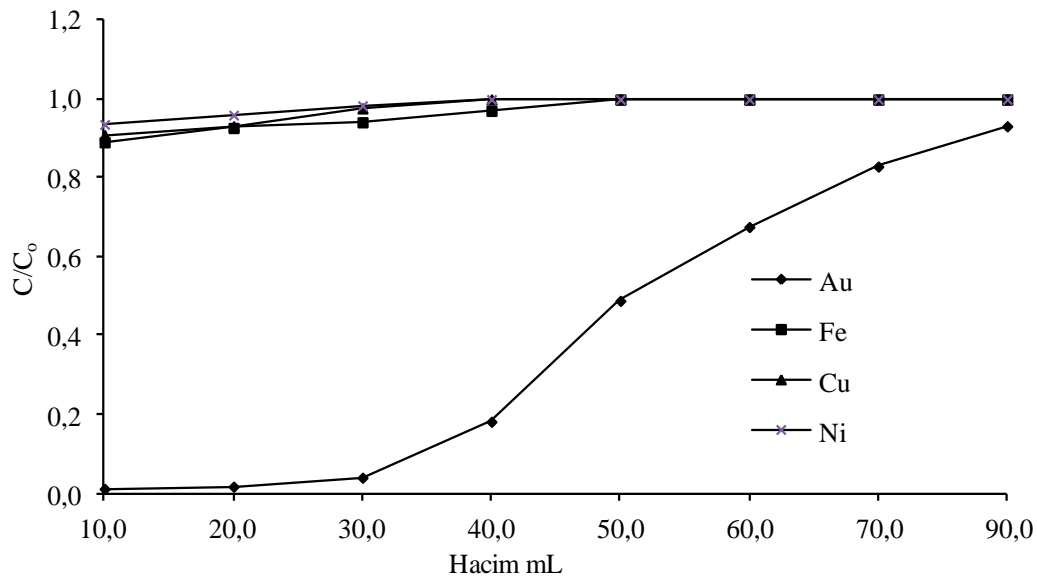
Altının diğer metal iyonlarına karşı seçimli ayrılmasını inceleyebilmek için Au(III), Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarını içeren ve başlangıç konsantrasyonları, 150 mg/L olan karışım çözeltisi hazırlanmış ve kolondan geçirilmiştir. Kolondan alınan her 10 mL'lik kısım ayrı kaplara alınarak ölçümler yapılmıştır. Elde edilen veriler Tablo 6.11 ve Şekil 6.11'de gösterilmiştir.

Altın içeren cevherlerde buna ek olarak demir bakır nikel gibi metaller de birlikte karışık olarak bulunabilmektedir. Değerli bir metal olan altının bu metallerden ayrılması ekonomik açıdan da önemlidir. Elde edilen verilerden de anlaşılacağı gibi 1,8-DAN-F/PVC polimeri yüksek seçicilikli bir ayırma yapabilmektedir.

Farklı metal iyonları (Au(III), Fe(III), Cu(II), Ni(II)) içeren çözelti ile yapılan kolon adsorpsiyon çalışmasından sonra kolon 1 M tiyüre + 1 M HCl içeren çözelti ile sıyrılmış ve geri kazanım miktarı ölçülmüştür. Elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 6.12 ve Şekil 6.12'de verilmiştir.

Tablo 6.11. Au(III) , Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının kolon adsorpsiyonu

Kolondan geçen hacim (mL)	Altın	Demir	Bakır	Nikel
	Adsorpsiyon (C/C ₀)	Adsorpsiyon (C/C ₀)	Adsorpsiyon (C/C ₀)	Adsorpsiyon (C/C ₀)
10	0,011364	0,891304	0,909091	0,936508
20	0,017045	0,927536	0,931818	0,960317
30	0,039773	0,942029	0,977273	0,984127
40	0,181818	0,971014	1	1
50	0,488636	1	1	1
60	0,676136	1	1	1
70	0,829545	1	1	1
90	0,931818	1	1	1

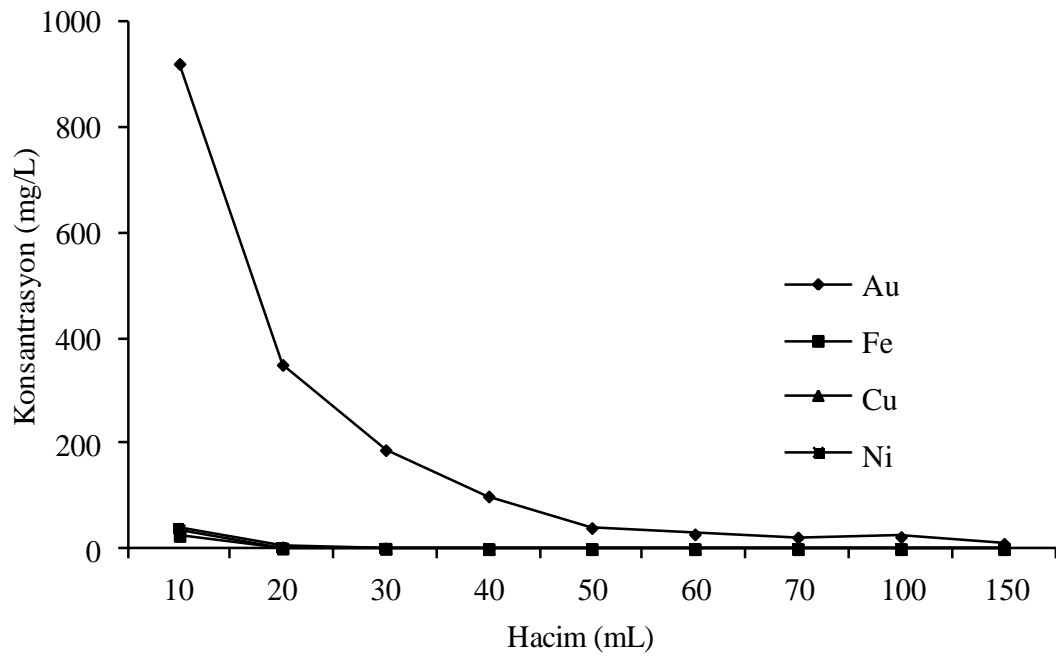


Şekil 6.11. Au(III), Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının kolon adsorpsiyonu

Geri kazanım çalışması sonucunda elde edilen verilere göre, Au(III) dışındaki metal iyonlarının polimer üzerinde tutunması çok az gerçekleşmektedir. Yapılan çalışmada Au(III) iyonları zenginleşirken diğer metal iyonları seyrelmekte olduğundan altının diğer metal iyonlarından seçimli olarak ayrılabilceği kanıtlanmıştır.

Tablo 6.12. Au(III), Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımı

Hacim (mL)	Geri kazanım (mg/L)			
	Altın	Demir	Bakır	Nikel
10	922	25	39	37
20	350	1	3,4	1,7
30	188	0,61	1,3	0,02
40	100	0	0	0
50	40	0	0	0
60	28	0	0	0
70	22	0	0	0
100	18	0	0	0
150	10	0	0	0



Şekil 6.12. Au(III), Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımı

BÖLÜM 7. SONUÇLAR

Bu çalışmada 1,8-DAN-F polimeri sentezlenmiş, PVC ile karıştırılarak daha kullanışlı bir adsorban üretilmiştir. Bu polimer karışımı ile Au(III) iyonlarını içeren çözeltiden, Au(III) iyonlarının adsorpsiyonu, geri kazanımı ve diğer metal iyonlarından seçimli olarak ayrılması incelenmiştir. Elde edilen önemli sonuçlar aşağıda sırasıyla verilmiştir.

1,8-DAN-F polimerinin bağlanma özelliklerini ve karakteristiklerini belirlemek için FTIR spektrumları alınmıştır. Spektrumlardaki karakteristik piklerin değişiminden polimerin bağlanma yapısı tahmin edilmiş ve biri amin gruplarından amin gruplarına diğeri ise amin gruplarından benzen halkasına olmak üzere iki farklı bağlanma çeşidi olduğu bulunmuştur.

Kesikli metot ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında başlangıç pH'sının etkisi incelenmiş ve optimum çalışma pH'sı olarak pH=1 belirlenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre 1 M HCl asitliği ile 0,1 M HCl asitliği arasında çalışılabileceği bulunmuştur.

1,8-DAN-F/PVC polimerinin Au(III) iyonu adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi denenmiştir. Elde edilen verilere göre yapılan adsorpsiyon çalışmasının Langmuir adsorpsiyon izotermine daha uygun olduğu gözlemlenmiştir. Langmuir izotermine polimerin Au(III) adsorpsiyon kapasitesi 119,04 mg Au(III)/g polimer (0,604 mmol/g) olarak hesaplanmıştır.

Kolon sistemi ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında 150 mg/L konsantrasyonda Au(III) iyonlarının kolonda tutulduğu ve geri kazanım sonucunda 922 mg/L konsantrasyonunda Au(III) çözeltileri elde edilmiştir. Altının geri kazanımı sırasında yüksek konsantrasyonlu çözeltiler elde edilmesi 1,8-DAN-F/PVC polimerinin hem altın adsorpsiyonunda hem de zenginleştirmesinde kullanılabileceğini göstermiştir.

Yine 150 mg/L Au(III) iyonları ile birlikte çözeltide bulunabilen 150'şer mg/L Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) metal iyonlarının da bulunduğu çözeltilerden kolon adsorpsiyonu ve geri kazanım çalışması yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda Au(III) iyonlarının 150 mg/L konsantrasyonundan 922 mg/L konsantrasyona zenginleşirken diğer 150'şer mg/L Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) metal iyonları sırasıyla 25, 39 ve 37 mg/L konsantrasyonlarına seyrelmektedir. Au(III) iyonlarının Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) metal iyonlarından seçimli olarak ayrılabilirdiği ve zenginleştirilebildiği tespit edilmiştir.

BÖLÜM 8. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada 1,8-DAN-F polimeri sentezlenmiş ve PVC ile karıştırılarak, kompozit bir polimer elde edilmiştir. Elde edilen 1,8-DAN-F/PVC polimeri ile sulu çözeltilerden altın adsorpsiyonu ve altının demir, nikel ve bakır iyonlarından seçimli olarak geri kazanımı incelenmiştir.

Polimerin sentezi anilin-formaldehit polimerinin asidik şartlardaki sentezine benzer şekilde gerçekleştirilmiştir. Literatürde 1,8-DAN-F polimerine rastlanmamıştır. FTIR analizi ile polimerin yapısı açıklanmaya çalışılmıştır. NMR spektroskopisi ile yapısı daha geniş bir şekilde aydınlatılabilir.

Yapılacak yeni çalışmalarda 1,8-DAN polimerinin polimerleşme özellikleri, kararlılığı ve fiziksel özellikleri geniş bir şekilde incelenebilir. Bu incelemeler PVC karışımı ile birlikte düşünülebilir.

Bu çalışmaya benzer şekilde 1,8-DAN polimeri ile diğer Ag(I), Pt(IV), Pd(II) vb. metal iyonlarının da zenginleştirilmesi incelenebilir.

PVC ile yapılan karıştırma işleminde PVC:1,8-DAN-F oranı değiştirilerek farklı farklı adsorpsiyon çalışmaları yapılarak polimerin adsorpsiyon kapasitesi araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] ERTAN, E., Tiyöüre ve üre-fromaldehit reçineleri ile altın(III) iyonlarının geri kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, syf 1,2, 2008
- [2] ÇELİK, M., KARAKAYA, N., Doğal elementler, Sistematik mineraloji, içinde, Bizim Büro basımevi, Ankara, syf 221-224, 1998
- [3] ÇİLİNGİR, Y., Metalik cevherler ve zenginleştirme yöntemleri, DEÜ Müh. Mim. Fak. Cilt 1, MM/MAD-90 EY 198, İzmir, 1990
- [4] <http://wikipedia.org/wiki/Gold>, Wikipedia, Aralık 2011
- [5] YILDIZ, N., Zenginleştirme, Cevher hazırlama, Ertem Basım Yayın, Ankara,; syf 402-410, 2010
- [6] LOGSDON, M., HAGELSTEIN, J., MUDDER, K.T., Altın üretiminde siyanür yönetimi, TÜPRAG, çev, International Council Metals and the Environment (ICME), 2001
- [7] HABASHİ, F., Principles of Extractive Metallurgy, Volume 1. General Principles. New York – London – Paris: Gordon & Breach Science Publisher, 1970; 1:24–53
- [8] ATALAY, Ü. VE ÖRGÜL, S., Tiyöüre liçi (özütlemesi) ile altın kazanımı olanağının araştırılması, TÜBİTAK proje no: YDABÇAG-522, syf 50, 2000
- [9] HISKEY, B., AKTURI, V.P., Dissolution chemistry of gold and silver in diffrent lixivians. Miner. Process. Extr. M. 1988; 4:95–134
- [10] ARSLAN, F., ARSLAN, C., AÇMA, E., Altın ve gümüş ekstraksiyonunda siyanür liçine alternatif prosesler, Metalürji Dergisi, TMMOB Metalürji Mühendisleri Odası, Ankara, 1993
- [11] YÜCE, A.E., Çevresel etkileri ve doğrultularıyla altın madenciliği, TMMOB Çalışma Raporu, No: 7, İstanbul, 1997
- [12] ULUSOY, U., GİRĞİN, I., Refrakter cevherlerden siyanürleme dışı altın üretim yöntemleri, Madencilik Dergisi, 1998; 37(4):23-33

- [13] DAVIS, A., TRAN, T., YOUNG, D.R., Solution chemistry of iodide leaching of gold. *Hidrometallurgy* 1993; 32(2):143–159
- [14] LI, Y., RICHARDSON, J.B., BRICKA, R.M., NIU, X., YANG, H., LI, L., JIMENEZ, A., Leaching of heavy metals from e-waste in simulated landfill columns. *Waste Manage.* 2009; 29(7):2147–2150
- [15] JING-YING, L., LU, H., The leaching gold and silver from e-waste by LSSS method. *Bioinformatics and Biomedical Engineering*. Chengdu, China, 1-4, 2010
- [16] MANZIEK, L., Precious metals recovery and refining, Ilse V. Nilsen, U.S.A, 1990
- [17] GUPTA, C.K., MUKHERJEE, T.K., Hydrometallurgy in extractive processes, 1-2, CRC Press Inc., 1990
- [18] MARSDEN, J.O., HOUSE, C.I., The chemistry of gold extraction, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., 2005;2:9-17
- [19] YANNOPOULOS, J.C., The extractive metallurgy of gold, Van Nostrand Rein Hold, 1991
- [20] SAYIN, Z.E., Altın konsantresinden doğrudan liç ile altın eldesi, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, syf 44, Haziran 2010
- [21] ÖLÇER, T., Tiyöüre yöntemine göre altın özütlemesinde Fe^{2+}/Fe^{3+} molar oranı ile cevher tane boyutu, liç sıcaklığı ve süresinin etkilerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, syf 31, Haziran 2010
- [22] SELENGİL, U., Gümüşhane-Kaletaş cevherinden tiyöüre ile altın özütleme yönteminin araştırılması, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, syf 54, 2005
- [23] FISHER, J., WEIMER, D.A., Precious metals plating, Teddington, R. Droper Ltd., 1964
- [24] WAN NGAH, W.S., LIANG, K.H., Adsorption of gold(III) ions onto chitosan and n-carboxymethyl chitosan: equilibrium studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999; 38(4):1411-1414
- [25] SOYLAK, M., UNSAL, Y.E., Double-walled carbon nanotubes as a solid phase extractor for separation-preconcentration of traces of gold from geological and water samples. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 2011; 91(5):440-447

- [26] ERTAN, E., GULFEN, M., Separation of gold(III) ions from copper(II) and zinc(II) ions using thiourea–formaldehyde or urea–formaldehyde chelating resins. *J. App. Polym. Sci.* 2009; 111:2798–2805
- [27] LAM, K.F., YEUNG, K.L., MCKAY, G., An investigation of gold adsorption from a binary mixture with selective mesoporous silica adsorbents. *J. Phys. Chem. B.* 2006; 110(5):2187-2194
- [28] ADHIKARI, C.R., PARAJULI, D., KAWAKITA, H., INOUE, K., OHTO, K., HARADA, H., Dimethylamine-modified waste paper for the recovery of precious metals. *Environ. Sci. Technol.* 2008; 42:5486–5491
- [29] SATHISHKUMAR, M., MAHADEVAN, A., VIJAYARAGHAVAN, K., PAVAGADHI, S., BALASUBRAMANIAN, R., Green recovery of gold through biosorption, biocrystallization, and pyro-crystallization. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010; 49(16):7129–7135
- [30] YALCIN, M., AROL, A.I., Gold cyanide adsorption characteristics of activated carbon of non-coconut shell origin. *Hydrometallurgy* 2002; 63:201–206
- [31] JIA, Y.F., STEELE, C.J., HAYWARD, I.P., THOMAS, K.M., Mechanism of adsorption of gold and silver species on activated carbons, *Carbon* 1998; 36(9):1299–1308
- [32] KAWAKITA, H., HAMAMOTO, K., OHTO, K., INOUE, K., Polyphenol polymerization by horseradish peroxidase for metal adsorption studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009; 48(9):4440–4444
- [33] PARAJULI, D., ADHIKARI, C.R., KURIYAMA, M., KAWAKITA, H., OHTO, K., INOUE, K., FUNAOKA, M., Selective recovery of gold by novel lignin-based adsorption gels. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006; 45(1):8-14
- [34] DAVIDSON, R. J., The mechanism of gold adsorption on activated charcoal. *J. S. Afr. I. Min. Metall.* 1974; 67-76
- [35] SANCHEZ, J.M., HIDALGO, M., SALVADO, V., The selective adsorption of gold(III) and palladium(II) on new phosphine sulphide-type chelating polymers bearing different spacer arms equilibrium and kinetic characterization. *React. Funct. Polym.* 2001; 46:283–291
- [36] EL AAMRANI, F.Z., KUMAR, A., BEYER, L., CORTINA, J.L., SASTRE, A.M., Uphill permeation model of gold(III) and its separation from base metals using thiourea derivatives as ionophores across a liquid membrane. *Hydrometallurgy* 1998; 50(3):315–330

- [37] BULUT, V.N., GUNDOGDU, A., DURAN, C., SENTURK, H.B., SOYLAK, M., ELCİ, L., TUFEKCI, M., A multi-element solid-phase extraction method for trace metals determination in environmental samples on amberlite XAD-2000. *J. Hazard. Mater.* 2007; 146(1-2):155–163
- [38] MLADENOVA, E., DAKOVA, I., KARADJOVA, I., KARADJOV, M., Column solid phase extraction and determination of ultra-trace Au, Pd and Pt in environmental and geological samples. *Microchem. J.* 2012; 101:59-64
- [39] SOYLAK, M., TUZEN, M., Coprecipitation of gold(III), palladium(II) and lead(II) for their flame atomic absorption spectrometric determinations. *J. Hazard. Mater.* 2008; 152(2):656–661
- [40] KUMAR, S., VERMA, R., GANGADHARAN, S., Application of poly(aniline) as an ion exchanger for the separation of palladium, iridium, platinum and gold prior to their determination by neutron activation analysis, *Analyst* 1993; 118:1085-1087
- [41] ÇIRAKOĞLU, S., Zn⁺²'nin valeks tanin reçinesiyle adsorpsiyonu ve geri kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs, 2008
- [42] YURTSEVER, M., Değerli ve ağır metallerin adsorpsiyonu için valeks ve kebrako tanin reçinelerinin geliştirilmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mart, 2008
- [43] DO, D.D., Adsorption analysis equilibria and kinetics, series on chemical engineering, Department of Chemical Engineering University of Queensland, Imperial College Press, Australia 1998; 13-28
- [44] THOMAS, W.J., CRITTENDEN, B., Adsorption technology and design, Typeset at the Spartan Press Ltd., 1998
- [45] KURT, G., Yeni şelatlaştırıcı reçinelerin sentezi, uygulama alanlarının araştırılması, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008
- [46] KUMAR, P.A., RAY, M., CHAKRABORTY, S., Adsorption behaviour of trivalent chromium on amine-based polymer aniline formaldehyde condensate. *Chem. Eng. J.* 2009; 149:340–347
- [47] KUMAR, G.P., KUMAR, P.A., CHAKRABORTY, S., RAY, M., Uptake and desorption of copper ion using functionalized polymer coated silica gel in aqueous environment. *Sep. Purif. Technol.* 2007; 57:47–56
- [48] KUMAR, P.A., RAY, M., CHAKRABORTY, S., Hexavalent chromium removal from wastewater using aniline formaldehyde condensate coated silica gel. *J. Hazard. Mater.* 2007; 143(1-2):24–32

- [49] KONER, R.R., KUMAR, P.A., CHAKRABORTY, S., RAY, M., Synthesis of morphologically different, metal absorbing aniline-formaldehyde polymers including micron-sized sphere using simple alcohols as morphology modifier. *J. App. Polym. Sci.* 2008; 110:1158–1164
- [50] LIU, G., FREUND, M.S., New approach for the controlled cross-linking of polyaniline: synthesis and characterization. *Macromolecules* 1997; 30(19):5660-5665
- [51] GUPTA, V., MIURA, N., Electrochemically deposited polyaniline nanowire's network a high-performance electrode material for redox supercapacitor. *Electrochem. Solid St.* 2005; 8(12):A630-A632
- [52] SAMAL, R.K., SENAPATI, B.K., BEHURAY, T.B., Synthesis and characterization of some novel copolymer resins III. *J. App. Polym. Sci.* 1998; 68:2183–2187
- [53] CURULLI, A., DRAGULESCU, S., CREMISINI, C., PALLESCHI, G., Bienzyme amperometric probes for choline and choline esters assembled with nonconducting electrosynthesized polymers. *Electroanal.* 2001; 13(3):236-242
- [54] SANCHEZ, C.O., RIVA, B.L., Poly(1,2-diaminobenzene) and poly(1,3-diaminobenzene): synthesis, characterization, and properties. *J. App. Polym. Sci.* 2002; 85:2564–2572
- [55] NASALSKA, A., SKOMPASKA, M., Removal of toxic chromate ions by the films of poly(1,8-diaminonaphthalene). *J. Appl. Electrochem.* 2003; 33:113–119
- [56] PATYS, B.J., SKOMPASKA, M., JACKOWSKA, K., Sensitivity of poly 1,8-diaminonaphthalene to heavy metal ions - electrochemical and vibrational spectra studies. *J. Electroanal. Chem.* 1997; 433(1-2):41-48
- [57] KILIAN, K., PYRZYNSKA, K., Affinity of some metal ions towards 1,8-diaminonaphthalene conductive polymer. *React. Funct. Polym.* 2008; 68(5):974–980
- [58] LI, X.G., HUANG, M.R., LI, S.X., Facile synthesis of poly(1,8-diaminonaphthalene) microparticles with a very high silver-ion adsorbability by a chemical oxidative polymerization. *Acta Mater.* 2004; 52:5363–5374
- [59] <http://orgchem.colorado.edu/hndbksupport/irtutor/aminesir.htm>, IR Spectroscopy tutorial: amines, Aralık 2011

- [60] SAYYAH, S.M., EL-DEEB, M.M., KAMAL, S.M., AZOOZ, R.E., Electropolymerization of o-phenylenediamine on Pt-electrode from aqueous acidic solution: kinetic, mechanism, electrochemical studies and characterization of the polymer obtained. J. App. Polym. Sci. 2009; 112:3695–3706
- [61] MUSLU, N., Tiyöüre-formaldehit şelat reçinesi ile çözeltilerden paladyum iyonlarının geri kazanılması, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Haziran 2010

ÖZGEÇMİŞ

Ümit Can ERİM, 1987 yılında İstanbul Fatih'te doğdu. İlköğrenimine Gazi Osman Paşa Küçükköy Dumlupınar İlkokulu'nda başlayıp, 6. sınıftan itibaren Eminönü Atatürk İlköğretim Okulu'na geçti. Orta öğrenimini Fatih Gelenbevi Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi'nde tamamladı ve 2006 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. 2009 yılında New York Pace University'de 3 ay İngilizce eğitimi aldı. 2010 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun oldu. 2010 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Bilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2011 yılında İstanbul Medipol Üniversitesi Eczacılık Fakültesinde Kimyager olarak başladı ve halen devam etmektedir.