

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİDROJEL KULLANILARAK GÜMÜŞÜN GERİ KAZANIMI VE
ADSORPSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hicret AKKAYA

Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2015

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİDROJEL KULLANILARAK GÜMÜŞÜN GERİ KAZANIMI VE
ADSORPSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Hicret AKKAYA
(115107010)**

Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Didem SALOĞLU

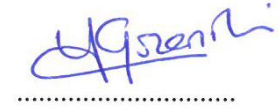
HAZİRAN 2015

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün **115107010** numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **HİCRET AKKAYA**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**HİDROJEL KULLANILARAK GÜMÜŞÜN GERİ KAZANIMI VE ADSORPSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Didem SALOĞLU**
Yalova Üniversitesi



Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Yüksel GÜVENİLİR**
İstanbul Teknik Üniversitesi



Doç. Dr. Didem SALOĞLU
Yalova Üniversitesi



Öğr. Gör. Dr. Ahmet TURAN
Yalova Üniversitesi



Teslim Tarihi : 27 Mayıs 2015
Savunma Tarihi : 17 Haziran 2015

Kızıma,

ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, güleryüz ve hoşgörüsünü eksik etmeyen, çok sevdiğim, benim için çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Didem SALOĞLU'na,

Laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen çok sevgili arkadaşlarım Nazlı ÖZCAN ve Pınar AKAY'a,

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen, aldığım kararlarda daima yanımda olan aileme ve eşim Serdar AKKAYA'ya,

Hayata yeni bir bakış açısıyla, daha mutlu, umutlu bakmamı sağlayan sevgili kızım sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2015

Hicret AKKAYA

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR.....	xxi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1 Metallerin Geri Kazanımı.....	3
2.1.1 Pirometalurjik prosesler	3
2.1.2 Hidrometalurjik prosesler	3
2.1.3 Biyohidrometalurjik prosesler.....	3
2.2 Adsorpsiyon	4
2.2.1 Adsorpsiyon ve kullanım alanları	4
2.2.2 Adsorpsiyon türleri	5
2.2.2.1 Fiziksel adsorpsiyon.....	5
2.2.2.2 Kimyasal adsorpsiyon	5
2.2.2.3 İyonik adsorpsiyon	6
2.2.3 Adsorpsiyonu etkileyen faktörler.....	6
2.2.4 Adsorpsiyon izotermi.....	8
2.2.4.1 Langmuir adsorpsiyon izotermi	8
2.2.4.2 Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	8
2.2.4.3 Brunauer-Emmet-Teller adsorpsiyon izotermi	9
2.3 Hidrojeller	9
2.3.1 Hidrojeller ve kullanım alanları	9
2.3.2 Hidrojel sentezinde kullanılan malzemeler.....	10
2.3.2.1 Kitosan	10
2.3.2.2 Poliakrilamid.....	11
2.3.2.3 Selüloz.....	12
2.3.3 Adsorpsiyon işleminde hidrojeller	13
2.4 Gümüş	14
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	15
3.1 Materyal	15
3.1.1 Kullanılan malzemeler	15
3.1.2 Hidrojellerin sentezi.....	15
3.1.2.1 Kitosan-poliakrilamid hidrojelinin sentezi	15
3.1.2.2 Kitosan-selüloz hidrojelinin sentezi	16
3.2 Ekipmanlar	17
3.2.1 İndüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES).....	17
3.2.2 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)	18

3.2.3 X Işını kırınımı (XRD).....	19
3.2.4 Diğer ekipmanlar.....	20
3.3 Yöntemler.....	20
3.3.1 Gümüş geri kazanımının uygun koşullarının belirlenmesi	20
3.3.2 Gümüş geri kazanımının aktivasyon enerjisi ve hız sabitlerinin tespiti....	21
3.3.3 Gümüş geri kazanımının adsorpsiyon izotermi	21
3.3.3.1 Langmuir adsorpsiyon izotermi	21
3.3.3.2 Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	23
3.3.3.3 Brunauer-Emmet-Teller adsorpsiyon izotermi.....	23
3.3.4 Gümüş adsorbe edilmiş hidrojellerin morfolojik yapılarının incelenmesi	24
4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	25
4.1 Kitosan-Poliakrilamit Hidrojelinin Gümüş Geri Kazanımı.....	25
4.1.1 Kitosan-poliakrilamit hidrojelinin gümüş geri kazanımının uygun koşullarının belirlenmesi	25
4.1.1.1 Adsorbent (kitosan-poliakrilamit hidrojeli) miktarı etkisi	25
4.1.1.2 Sıcaklık etkisi	26
4.1.1.3 pH değeri etkisi	28
4.1.1.4 Başlangıç konsantrasyonu etkisi	29
4.1.1.5 Karıştırma süresi etkisi.....	30
4.1.1.6 Karıştırma hızı etkisi	31
4.1.2 Kitosan-poliakrilamit hidrojelinin gümüş geri kazanımının aktivasyon enerjisi ve hız sabitlerinin tespiti.....	32
4.1.3 Kitosan-poliakrilamit hidrojelinin gümüş geri kazanımının adsorpsiyon izotermine uygunluğu	33
4.1.3.1 Langmuir adsorpsiyon izotermi	33
4.1.3.2 Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	34
4.1.3.3 Brunauer-Emmet-Teller adsorpsiyon izotermi.....	35
4.1.4 Gümüş adsorbe edilmiş kitosan-poliakrilamit hidrojelinin morfolojik yapısının incelenmesi	35
4.2 Kitosan-Selüloz Hidrojelinin Gümüş Geri Kazanımı.....	37
4.2.1 Kitosan-selüloz hidrojelinin gümüş geri kazanımının uygun koşullarının belirlenmesi	37
4.2.1.1 Adsorbent (kitosan-selüloz hidrojeli) miktarı etkisi.....	37
4.2.1.2 Sıcaklık etkisi	38
4.2.1.3 pH değeri etkisi	39
4.2.1.4 Başlangıç konsantrasyonu etkisi	40
4.2.1.5 Karıştırma süresi etkisi.....	42
4.2.1.6 Karıştırma hızı etkisi	43
4.2.2 Kitosan-poliakrilamit hidrojelinin gümüş geri kazanımının aktivasyon enerjisi ve hız sabitlerinin tespiti.....	44
4.2.3 Kitosan-poliakrilamit hidrojelinin gümüş geri kazanımının adsorpsiyon izotermine uygunluğu	44
4.2.3.1 Langmuir adsorpsiyon izotermi	44
4.2.3.2 Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	45
4.2.3.3 Brunauer-Emmet-Teller adsorpsiyon izotermi.....	46
4.2.4 Gümüş adsorbe edilmiş kitosan-selüloz hidrojelinin morfolojik yapısının incelenmesi.....	47
5. SONUÇLAR	51
KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	59

KISALTMALAR

A	: Maddeye göre değişen sabit
AAm	: Akrilamit
Ag	: Gümüş
a_L	: Langmuir sabiti
APS	: Amonyum persülfat
b	: Birim adsorbent üzerinde tutulan maksimum madde ağırlığı
BET	: Brunauer-Emmet-Teller adsorpsiyon izotermi
C_e	: Denge durumunda çözelti konsantrasyonu
C₀	: Başlangıç çözelti konsantrasyonu
E_a	: Aktivasyon enerjisi
ICP-AES	: İndüktif olarak eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi
k	: Hız sabiti
K	: Adsorpsiyon enerjisini ifade eden sabit (BET)
K_F	: Adsorpsiyon enerjisini ifade eden sabit (Freundlich)
K_L	: Adsorpsiyon enerjisini ifade eden sabit (Langmuir)
m	: Kütle
MBAAs	: N,N'-metilenbisakrilamit
ppm	: Madde miktarının milyonda biri
q_e	: Denge durumunda birim adsorbant üzerine adsorplanan miktar
Q_{max}	: Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden sabit
R	: Gaz sabiti
R²	: Regrasyon katsayısı
R_L	: Adsorpsiyon verimliliğinin bulunmasında kullanılan sabit
rpm	: Bir dakikada gerçekleştirilen devir sayısı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
T	: Sıcaklık
V	: Hacim
XRD	: X ışını kırınımı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Metal uzaklaştırma yöntemleri ile bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları.....	4
Çizelge 2.2 : Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonların karşılaştırılması.....	6
Çizelge 3.1 : R_L (dağılma) değerleri ve elverişlilik	22

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 : Kitosanın yapısı	10
Şekil 2.2 : Poliakrilamitin yapısı	11
Şekil 2.3 : Selülozun yapısı	13
Şekil 2.4 : Gümüş metalinin görüntüsü	14
Şekil 3.1 : Kitosan-poliakrilamit hidrojel reaksiyon mekanizması	16
Şekil 3.2 : Kitosan-selüloz hidrojel reaksiyon mekanizması.....	17
Şekil 3.3 : İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP_AES)	18
Şekil 3.4 : X Işını kırınımı	19
Şekil 4.1 : Adsorbent (kitosan-poliakrilamit hidrojel) miktarının gümüş geri kazanımı üzerine etkisi	26
Şekil 4.2 : Sıcaklığın kitosan-poliakrilamit hidrojel ile yapılan gümüş geri kazanımı üzerine etkisi	27
Şekil 4.3 : pH değerinin kitosan-poliakrilamit hidrojel ile yapılan gümüş geri kazanımı üzerine etkisi	28
Şekil 4.4 : Başlangıç konsantrasyonunun kitosan-poliakrilamit hidrojel ile yapılan gümüş geri kazanımı üzerine etkisi	29
Şekil 4.5 : Karıştırma süresinin kitosan-poliakrilamit hidrojel ile yapılan gümüş geri kazanımı üzerine etkisi	30
Şekil 4.6 : Karıştırma hızının kitosan-poliakrilamit hidrojel ile yapılan gümüş geri kazanımı üzerine etkisi	31
Şekil 4.7 : Kitosan-poliakrilamit hidrojelinin gümüş geri kazanımının Arrhenius grafiği.....	32
Şekil 4.8 : Kitosan-poliakrilamit hidrojelinin gümüş geri kazanımının Langmuir izoterm modeli	33
Şekil 4.9 : Kitosan-poliakrilamit hidrojelinin gümüş geri kazanımının Freundlich izoterm modeli	34
Şekil 4.10 : Kitosan-poliakrilamit hidrojelinin gümüş geri kazanımının Brunauer-Emmet-Teller adsorpsiyon izoterm modeli	35
Şekil 4.11 : Kitosan-poliakrilamit hidrojelinin gümüş geri kazanımına ilişkin XRD desenleri.....	36
Şekil 4.12a : Saf kitosan-poliakrilamit hidrojelinin $\times 100$ büyütmede SEM mikrografları	36
Şekil 4.12b : Ag adsorbe edilmiş kitosan-poliakrilamit hidrojelinin $\times 100$ büyütmede SEM mikrografları.....	36
Şekil 4.13 : Adsorbent (kitosan-selüloz hidrojel) miktarının gümüş geri kazanımı üzerine etkisi.....	38
Şekil 4.14 : Sıcaklığın kitosan-selüloz hidrojel ile yapılan gümüş geri kazanımı üzerine etkisi	39
Şekil 4.15 : pH değerinin kitosan-selüloz hidrojel ile yapılan gümüş geri kazanımı üzerine etkisi	40
Şekil 4.16 : Başlangıç konsantrasyonunun kitosan-selüloz hidrojel ile yapılan gümüş geri kazanımı üzerine etkisi	41

Şekil 4.17 : Karıştırma süresinin kitosan-selüloz hidrojelini ile yapılan gümüş geri kazanımı üzerine etkisi	42
Şekil 4.18 : Karıştırma hızının kitosan-selüloz hidrojelini ile yapılan gümüş geri kazanımı üzerine etkisi	43
Şekil 4.19 : Kitosan-selüloz hidrojeliniin gümüş geri kazanımının Arrhenius grafiği	44
Şekil 4.20 : Kitosan-selüloz hidrojeliniin gümüş geri kazanımının Langmuir izoterm modeli.....	45
Şekil 4.21 : Kitosan-selüloz hidrojeliniin gümüş geri kazanımının Freundlich izoterm modeli	46
Şekil 4.22 : Kitosan-selüloz hidrojeliniin gümüş geri kazanımının Brunauer-Emmet-Teller adsorpsiyon izoterm modeli	47
Şekil 4.23 : Kitosan-selüloz hidrojeliniin gümüş geri kazanımına ilişkin XRD desenleri.....	48
Şekil 4.24a : Saf kitosan-selüloz hidrojeliniin $\times 100$ büyütmede SEM mikrografları	48
Şekil 4.24b : Ag adsorbe edilmiş kitosan-poliakrilamit hidrojeliniin $\times 100$ büyütmede SEM mikrografları	48

HİDROJEL KULLANILARAK GÜMÜŞÜN GERİ KAZANIMI VE ADSORPSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Değerli metallerin geri kazanımı çeşitli yollarla yapılabilmektedir. Bunlar; organik çözücü kullanılarak yapılan çözücü ekstraksiyonu, doğal zeolit, reçine yada aktif karbon kullanılarak yapılan iyon değiştirme, elektrik akımı geçirilerek yapılan elektrokazanım, biyokütle eklenerek metal iyonlarının sulu ortamlardan biyosorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması, çözelti içine genelde daha aktif bir metal olan çinko talaşı konularak değerli metalin çöktürülmesi ve çeşitli adsorbentler kullanılarak metal iyonlarının uzaklaştırılması şeklinde yapılan adsorpsiyondur. Uygun maliyetli biyolojik bir yöntem olan, çeşitli biyosorbentler kullanılarak yapılan biyosorpsiyon; sahip olduğu potansiyeliyle geleneksel metodun yerini alarak son yıllarda yapılan araştırmalarda odak noktası olmuştur.

Gümüş metalinin geri kazanımı için en çok kullanılan metot adsorpsiyondur. Ancak alternatif olarak iyon değiştirme, biyosorpsiyon ve ekstraksiyon yöntemleri de geliştirilmiştir. Bu geri kazanım yöntemlerine bakıldığında gümüş metali için en uygun metodun, düşük konsantrasyonda, maliyetin düşük olması ve yüksek verim sağlaması sebebiyle adsorpsiyon olduğu saptanmıştır.

Bu çalışmada gümüş metali kitosan, poliakrilamit ve selüloz kullanılarak hazırlanan kitosan-poliakrilamit ve kitosan-selüloz hidrojjellerinin adsorbent olarak kullanımıyla geri kazanılmış ve yapılan adsorplama işlemiyle gümüş metalinin geri kazanımının sistem kinetiği incelenerek, uygun geri kazanım koşulları belirlenmiştir.

Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan hidrojjellerin morfolojik özelliklerinin incelenmesi amacıyla X Işını Kırınım Yöntemi (XRD) ve yüzey özelliklerinin belirlenmesi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Yapılan adsorpsiyon işlemlerinin ardından çözeltiler içinde kalan değerli metal konsantrasyonları İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometrisi (ICP-AES) yöntemiyle ölçülmüştür.

Sunulan bu tez çalışmasında adsorbent miktarı; 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25 gram, adsorbanın başlangıçtaki konsantrasyonu; 50, 25, 17, 12.5 10 ppm, karıştırma hızı; 100, 150, 200, 250, 300 ppm, adsorpsiyon süresi; 1, 2, 3, 4, 5 saat, pH değerleri; 1.0, 3.0, 5.0, 8.0, 10.0 ve sıcaklık; 20, 30, 40, 50, 60°C olacak şekilde çalışılarak, bu değişkenler için uygun koşullar belirlenmiştir. Uygun koşulların bulunmasının ardından sistem kinetiği incelenerek, Freundlich ve Langmuir ve Brunauer-Emmet-Teller izoterm modelleri uygunluğu incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, gümüş, hidrojel, kitosan, selüloz, poliakrilamit, kinetik, izoterm modelleri.

RECOVERY OF SILVER BY USING HYDROGEL AND INVESTIGATING ADSORPTION KINETICS

SUMMARY

There are various methods available for recovering precious metals such as solvent extraction by using organic solvent, ion exchange by using chelating agents, natural zeolit or activated carbon, electrowinning by passing electric current, biosorption by using biomass for removing metal ions from solution, precipitation by adding more active metal, and adsorption by using varied adsorbents for removing metal ions.

Adsorption is a commonly used method for recovery of silver. Alternatively ion exchange, biosorption and solvent extraction have been developed for the recovery of silver from solution. Comparatively, the adsorption seems to be the most suitable method for the recovery of silver in the case of low concentration due to low cost and high efficiency.

In this thesis that is presented, silver was recovered from wastewater by using biocomposites, which are prepared by using chitosan, cellulose, polyacrylamide as adsorbents and kinetics of the system were investigated by determining the proper conditions for this operation.

These were done to investigate X-Ray Diffraction (XRD) on behalf of the obtaining information about the crystal structure, to observe Scanning Electron Microscopy (SEM) to get the information about the surface/cross sectional properties of used hydrogels. After the adsorption, the remaining precious metals concentrations were measured by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES).

In the present thesis, the proper conditions were determined about amount of adsorbent at 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25 gram, shaking rate at 100, 150, 200, 250, 300 ppm, adsorption time, initial concentration of adsorbant at 50, 25, 17, 12.5 10 ppm, pH values at 1.0, 3.0, 5.0, 8.0, 10.0 and temperature values at 20, 30, 40, 50, 60°C. Moreover; kinetics of the adsorption system were described as reaction rates and were investigated whether Freundlich ve Langmuir ve Brunauer-Emmet-Teller Adsorption Isotherm Models are fitted.

Key words: Adsorption, silver, hydrogels, chitosan, cellulose, polyacrylamide, kinetic, isotherm models.

1.GİRİŞ

Yüksek ekonomik değere sahip, doğada az rastlanan, ekonomik değeri olan ve radyoaktif olmayan metalik kimyasal elementlere değerli metal adı verilir. Kimyasal olarak değerli metaller diğer elementlerden daha az reaktivite özelliğine sahip olup, parlaklığı ve erime noktaları daha yüksektir. Değerli metaller sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özellikleri sebebiyle tarım ve ilaç gibi çeşitli endüstri kollarında geniş kullanım alanına sahiptirler (Ramesh ve diğ. 2008).

Tarihte para kadar öneme sahip olan değerli metaller, günümüzde bir yatırım aracı olarak görülmektedir. Altın, gümüş, platin ve palladyum dünya çapında geçerli ISO 4217 belgesine sahiptirler (Das, 2010).

En çok bilinen kıymetli metaller; Altın gümüş, platin ve platin grubu metallerdir (Das, 2010). Platin grubu içindeki kıymetli metalleri şöyle sıralayabiliriz: rutenyum, rodyum, palladyum, osmiyum, iridyum ve platin. Bu metallerin dövülebilirlik, şekil verilebilirlik, parlaklık, sağlamlık, elektrik direnci ve kararlılık gibi özellikleri bu metallere elektrik, elektronik, medikal, kimya ve kuyum sektöründe çok geniş kullanım alanı sağlamaktadır (Balcerzak, 2002). Geniş kullanım alanına sahip bu metallerin bir miktarı işlenmeleri ve kullanımları esnasında endüstriyel atıklara karışırlar. Asit yağmurlarının toprağı, dolayısıyla endüstriyel atıkların bileşimde bulunan bu metalleri çözmesi ve çözünen metallerin nehir, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla bu metaller su kaynakları üzerinden canlı bünyelerine geçerler. Bu metaller düşük konsantrasyonlarda canlı yapısına zarar vermemelerine rağmen, biyobirikime eğilimli olduklarından, konsantrasyonları zamanla canlı bünyesinde artarak zehirlenmelere ve ölümlere sebep olabileceğinden, bu metal gruplarının endüstriyel atıklardan ve atık sulardan geri kazanımı önemli hale gelmiştir (Das, 2010, Kahvecioğlu, 2003).

Değerli metallerin geri kazanımında çözücü ekstraksiyonu, iyon değiştirme, elektro kazanım, değerli metalin çöktürülmesi ve filtrasyon, ters osmoz, biyosorpsiyon yoluyla uzaklaştırma ve adsorpsiyon gibi bir çok yöntem bulunmasına rağmen bu yöntemlerin çeşitli dezavantajları bulunmaktadır. Bu dezavantajlar; iyon değiştirme

yönteminde kullanılan reçinelerin pahalı olması, değerli metalin çöktürülmesi ve filtrasyon yönteminde yüksek konsantrasyonlarda işlem sonrası metalin zor ayrılması ve atık çamur oluşumu, elektro kazanım yönteminde sadece yüksek konsantrasyonlarda etkin olması ve pahalı olması, ters osmoz yönteminde membran boyutu ve basıncın yüksek olması sebebiyle kontrol zorluğudur (İleri, 2000, Won ve diğ. 2010, Cui ve Zhang, 2008).

Bu geri kazanım yöntemlerine ve dezavantajlarına bakıldığında gümüş metali için en uygun ve en çok kullanılan yöntem düşük konsantrasyonda, düşük maliyet ve yüksek verim sağlaması sebebiyle adsorpsiyon yöntemidir (Wang ve diğ., 2010, Das, 2010).

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Metallerin Geri Kazanımı

Değerli metallerin kullanım alanlarının artmasıyla birlikte, bu metallere olan gereksinimde artmaktadır. Elektrik, elektronik, mücevherat, medikal ve kimya gibi bir çok kullanım alanına sahip olan bu metallere olan ihtiyacın artmasıyla beraber endüstriyel atıklardan ve atık sularından değerli metallerin geri kazanımı önem kazanmıştır (Balcerzak, 2002, Ahalya ve diğ., 2003). Değerli metallerin geri kazanımında hidrometalurjik, pirometalurjik ve biyohidrometalurjik proseslerden yararlanılmaktadır (Syed, 2012).

2.1.1 Pirometalurjik prosesler

Pirometalurjik prosesler, fiziksel ayırma ile elde edilen metal içeriği yüksek konsantrelere veya kaba bir boyut küçültme işlemi sonrası atıklara uygulanmaktadır. Elektronik atıklarda bulunan demir içermeyen metallerin geri kazanımı için cevhere bir dizi ısı işlem uygulamak ve malzemenin bu işlemler sonucu fiziksel ve kimyasal olarak değişime uğramasını sağlayan metoddur (Aydın, 2011, Yazıcı ve diğ. 2013, Syed, 2012).

2.1.2 Hidrometalurjik prosesler

Hidrometalurjik prosesler solvent ekstraksiyonu, iyon değiştirme, elektrokazanım, sementasyon, adsorpsiyon ve metal ile çöktürme işlemlerini kapsamaktadır (Aydın, 2011, Yazıcı ve diğ. 2013, Syed, 2012).

2.1.3 Biyohidrometalurjik prosesler

Biyohidrometalurjik proses ise biyooksidasyon ve biyosorpsiyon işlemlerini kapsamaktadır (Aydın, 2011, Yazıcı ve diğ. 2013, Syed, 2012).

Çizelge 2.1 Metal uzaklaştırma yöntemleri ile bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları (İleri, 2000)

Metod	Avantaj	Dezavantaj
Kimyasal Çöktürme ve Filtrasyon	Basit Ucuz	Yüksek konsantrasyonlarda zor ayrılma Etkin değil Atık çamur oluşumu Pahalı olması
Elektrokimyasal Yöntemler	Metali geri elde etme	Sadece yüksek konsantrasyonlarda etkin olması
Kimyasal Oksidasyon ve İndirgenme	İnaktivasyon	Ortam hassasiyeti
İyon Değişimi		Partikülleri hassas ve reçinelerin pahalı olması Fazla enerji gereksinimi
Buharlaştırma	Saf atık elde etme	Pahalı olması Atık çamur oluşumu
Ters osmoz	Geri dönüşüm için saf atık eldesi	Yüksek basınç Membran boyutu Pahalı olması
Adsorpsiyon	Sorbentlerin aktif karbon kullanımı	Tüm metaller için uygulanamaması

2.2 Adsorpsiyon

2.2.1 Adsorpsiyon ve kullanım alanları

Genel anlamda adsorpsiyon, bir yüzey veya ara kesit üzerinde bir veya birden fazla iyon ya da moleküllerin birikmesi ve derişimlerinin artması olarak tanımlanmaktadır. Bu ara yüzey ve temas yüzeyleri; sıvı-sıvı, sıvı-katı, sıvı-gaz ve katı-gaz şeklinde olabilmektedir. Adsorban yüzeye tutunan maddeye denir. Adsorbent; tutunulan madde veya adsorplayan madde diye tanımlanabilir. İyi bir adsorbentin temel özelliği, birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır. Katı veya sıvı olabildiği gibi doğal ya da yapay da olabilir (Hamutoğlu ve diğ., 2010, Özvardarlı, 2006).

Günümüzde adsorpsiyon bir çok doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon prosesi, atık sulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon prosenin kullanıldığı yerler,

Katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atık su arıtımında önemli rol oynar.

Adsorpsiyon prosesi, su ve atık su arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır:

- İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- Klor ihtiyacının azaltılması,
- Deklorinasyon amacı ile kullanılır (Tarım, 2011).

2.2.2 Adsorpsiyon türleri

Adsorbent yüzeyi ile adsorban arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır (Özvardarlı, 2006).

2.2.2.1 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda (Van der Waals adsorpsiyonu), adsorplanmış molekülleri adsorbent yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, moleküller arasında var olan Van der Waals kuvvetleri cinsindedir. Adsorpsiyon ısısı düşük olup yaklaşık olarak 10 kcal/mol kadardır. Adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve çabuktur. Fiziksel adsorpsiyon basıncının düşürülmesi veya ısının artırılması ile kolaylıkla geriye dönüştürülebilir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır (Erbil, 1983).

2.2.2.2 Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon (Chemisorption) veya aktive edilmiş adsorpsiyon, adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir reaksiyon ile meydana gelir. Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi bir kimyasal reaksiyonunki aynı olup, 20–100 kcal/mol mertebesindedir. Kemisorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Adsorplanmış tabaka monomoleküller bir tabakadır. Birçok hallerde kemisorpsiyon, katının bütün yüzeyinde değil, aktif merkez denilen bazı merkezlerde kendini gösterir (Erbil, 1983).

Çizelge 2.2 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Alacabey, 2006).

	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorpsiyon ısısı kJ/mol	20-40 Sıvılaştırma ısısı	>80 Hacim-faz kimyasal reaksiyonları
Adsorpsiyon hızı (273°K'de)	Hızlı	Yavaş
Sıcaklığa bağlılığı (T artışı)	Azalma	Artma
Desorpsiyon	Kolay-düşük basınçta veya artan sıcaklıkta	Zor-yüksek sıcaklıkta bağlarını kırmak ister
Spesifikliği	Spesifik olmayan	Oldukça spesifik
Tek tabaka kapsamı	Koşullara bağlı olarak tekli veya çoklu tabakalar	Tek tabaka

10–20 kcal arasında adsorpsiyon ısısına sahip olan adsorpsiyon ise fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arası bir tür adsorpsiyondur ki buna persorpsiyon adı verilir (Erbil, 1983).

2.2.2.3 İyonik adsorpsiyon

Yüzeydeki yüklü bölgelere, çözültideki iyonik karakterli adsorplanan moleküllerin, elektrostatik kuvvetler ile çekilmesi sonucu iyonik adsorpsiyon oluşmaktadır. Farklı özelliklerine rağmen çoğu durumda fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamamaktadır (Atalay, 2007).

2.2.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu adsorbent miktarı, adsorbanın başlangıçtaki konsantrasyonu, karıştırma hızı, adsorpsiyon süresi, pH ve sıcaklık gibi koşullar etkilemektedir. Organik asitler düşük pH değerlerinde daha fazla adsorbe olurken organik bazlar yüksek pH'da daha iyi adsorplanır. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'sından etkilenmektedir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkilemektedir (Hamutoğlu ve diğ., 2010, Tarım, 2011).

Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermik bir tepkime özelliğindedir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artar. Eğer reaksiyon ısı alan bir reaksiyon ise, adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artacaktır. Adsorpsiyon ile açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir (Kayacan,2007, Özvardarlı, 2006).

Adsorpsiyon işlemindeki en önemli parametrelerden biri, adsorbent yüzey alanıdır. Adsorbent yüzey alanının fazla olması adsorbent ile temasının daha fazla olması anlamına geldiğinden, yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinde artış göstermektedir. Adsorbent hidrofilik ya da hidrofobik olması da adsorpsiyonu etkileyen önemli bir diğer parametredir. Suda çözünebilir (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorpsiyon eğilimi göstermektedir (Kayacan, 2007).

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbent partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu arttırmaktadır (Özvardarlı, 2006).

Adsorpsiyon kapasitesinin temas süresiyle ilişkisi incelendiğinde, başlangıçta adsorpsiyon veriminde bir artış görülmektedir. Bu artış başlangıçtaki yüksek yüzey alanından kaynaklanır. Temas süresinin artmasıyla beraber yüzey alanı azaldıkça metal absorblama oranı da düşmeye başlamaktadır. Yüzey alanının azalmasıyla beraber adsorbentte doygunluk değerinin başlamasıyla beraber adsorpsiyon içe tutulma ile gerçekleşir ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle artan temas süresi adsorpsiyon verimini düşürmektedir (Akkaya, 2005).

Polimerlerin yapılarındaki iyonlaşabilen gruplar ortamda bulunan tuz iyonları ile küçük olmaları nedeniyle daha kolay etkileşerek adsorpsiyon için gerekli aktif merkezlerin doldurulmasına ve dolayısıyla adsorpsiyonun azalmasına neden olmaktadır (Akkaya, 2005).

2.2.4 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplanan madde miktarı, bu maddenin çözelti içindeki konsantrasyonunun ve sıcaklığının bir fonksiyonudur. Genel olarak adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak tayin edilir ve ortaya çıkan fonksiyona adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon işleminde deneysel izoterm dalarını değerlendirmek için genel olarak kullanılan denklemler, Freundlich, Langmuir ve Brunauer-Emmet-Teller tarafından geliştirilmiş olup kendi isimleriyle anılmaktadırlar (Şahan, 2007, Dinçyürek, 2006).

2.2.4.1 Langmuir adsorpsiyon izotermi

Homojen yüzeylerdeki adsorpsiyona uygulanır. Adsorban üzerinde aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge bulunduğunu ve aktivasyon enerjisi sabit olduğu varsayımlarına dayanır. Adsorpsiyon tek tabaka şeklinde oluşur. Maksimum adsorpsiyon, adsorban yüzeyine bağlanan moleküllerin artık hareket etmediği, doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Adsorpsiyon hızı; adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılıdır. Bu izotermde adsorplanan moleküller arasında bir girişim yoktur (Bektaş ve Öncel, 2003).

Langmuir izotermi için yapılan kabuller aşağıda sıralanmıştır:

- Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından üniformdur,
- Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim, rekabet yoktur,
- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile olur ve her adsorbe edilen kompleks aynı yapıya sahip kabul edilir,
- Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki tam bir monomoleküler tabakadan büyük olamaz. (Şahan, 2007)

2.2.4.2 Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich eşitliği adsorbent yüzeyinde adsorplanan adsorban miktarının üstel bir fonksiyon olduğu eşitliktir. Freundlich izotermi genellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılır, ancak gazlar içinde kullanılması mümkündür. Freundlich izotermi yaklaşımlara dayanmakta ve Langmuir adsorpsiyon izotermilerinin

dağılımları toplamı olarak düşünülebilmektedir. Gazın hacmi yerine çözünmüş maddenin konsantrasyonu yer alır ve eşitlik, sıvıdan katı yüzeye adsorpsiyon için düzenlenir (İleri ve diğ., 1993).

2.2.4.3 Brunauer-Emmett-Teller adsorpsiyon izotermi

Brunauer-Emmett-Teller (BET) modeli çok tabakalı adsorpsiyonu tarif etmektedir. BET modeli diğer bir tabakanın adsorplamaya başlaması için bir öncekinin tamamen dolmasının gerekmediğini ve her bir tabakada eşit adsorplamanın olduğunu kabul etmektedir.

Bir adsorpsiyonunun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanmaktadır. Bir veya daha fazla izoterm de, deneysel verilerle uygunluk gösterebilir (İleri ve diğerleri, 1993).

2.3 Hidrojeller

2.3.1 Hidrojeller ve Kullanım Alanları

Hidrojeller, çok iyi su tutabilme, sulu ortamda şişebilme yeteneklerinden dolayı biyoteknoloji, biyomühendislik, biyomedikal bilimler, eczacılık, tarım, veterinerlik, yiyecek endüstrisi, telekomünikasyon gibi alanlarda yoğun olarak kullanılmaktadır. Biyomateryal özelliğe sahip hidrojeller, biyotıp, eczacılık, veterinerlik gibi alanlarda; kontrollü salım sistemleri, yapay organ yapımı, kontakt lens yapımı, enzim immobilizasyon sistemleri, ilaç taşıyıcı sistemler, yapay kornea, kemik hastalıkları tedavisi için materyal, kulak içi uygulamalar, sentetik kıkırdak, safra kesesi ve yemek borusu yapımında, yara örtü/zarı-ameliyat ipliği ve buna benzer pek çok uygulamada etkin olarak kullanılırlar (Boztepe, 2010).

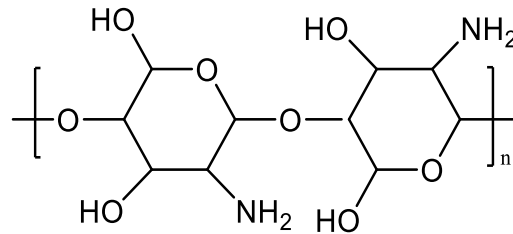
Hidrojeller, çapraz bağlayıcı varlığında hidrofilik monomerlerin polimerizasyonu ile ya da hidrofilik polimer zincirlerinin çapraz bağlanmasıyla elde edilebilir. Hidrojellerin çözünmemesi, yapısındaki kimyasal ya da fiziksel çapraz bağların sonucu iken; yapısına çok miktarda su alması, hidrofilik karakteri ve ağ şeklindeki gözenekli yapısından kaynaklanır. Hidrojellerin eşsiz özelliklerinden biri, izotropik şişmeye bağlı olarak şişme boyunca ve sonrasında orijinal şekillerini koruyabilme özelliğidir (Park, 2002).

2.3.2 Hidrojel sentezinde kullanılan malzemeler

2.3.2.1 Kitosan

Kitosanın kimyasal yapısı, poli-[b-(1,4)-2-amino-2-deoksi-b-D-glukopiranoz] şeklindedir ve kitosan, kitinin deasetilasyonu ile elde edilen lineer bir aminopolisakkarittir. Kitin ve kitosan polisakkaridleri, kimyasal olarak selüloza benzemekle birlikte kendi aralarında birtakım farklılıklar göstermektedir. Kitinde asetamid (-NHCOCH₃) grubu bulunurken, kitosanda amin (-NH₂) grubu mevcuttur.

Kitosan, her tekrarlayan birimdeki primer (C-6), ve sekonder (C-3) hidroksil grupları ile amin (C-2) grubu olmak üzere toplam üç tane reaktif gruba sahiptir. Bu reaktif gruplar kolayca kimyasal modifikasyona uğrayabilmekte ve kitosanın mekaniksel ve fiziksel özellikleri ile çözünürlüğünü değiştirmektedir (Demir ve Seventekin, 2009).



Şekil 2.1 Kitosanın yapısı

Kitin, bir N-asetil-D-glukozamin polimeri ve kitosan ise bir D-glukozamin ve N-asetil-D-glukozamin kopolimeridir. Deasetile edilmiş kitin, kitosan olarak adlandırılır. Deasetilasyon işlemi, kitinin üzerindeki asetilamino (-NH-CO-CH₃) gruplarının amino (-NH₂) gruplarına dönüştürülmesi işlemidir. Bu deasetilasyon sonunda N-asetil-D-glukozamin grupları tamamen dönüştürülemez ancak sayıları D-glukozamin gruplarına göre azalır (Uslu ve Arbak, 2010).

Kitosanın özelliklerine etki eden parametreler; deasetilasyon derecesi, molekül ağırlığı, viskozite, çözünürlük ve renk şeklinde sıralanabilmektedir (Dutta ve diğ., 2004, Demir ve Seventekin, 2009).

Deasetilasyon Derecesi (DD) kitinin yapısında bulunan aminoasetil gruplarından asetil grubunun uzaklaştırılma derecesidir. Böylece geride sadece amin grubu kalmaktadır. Kitosanın deasetilasyon derecesinin, basta çözünme özelliği olmak üzere birçok parametre üzerinde büyük etkisi bulunmaktadır. Kitinin belli derecede

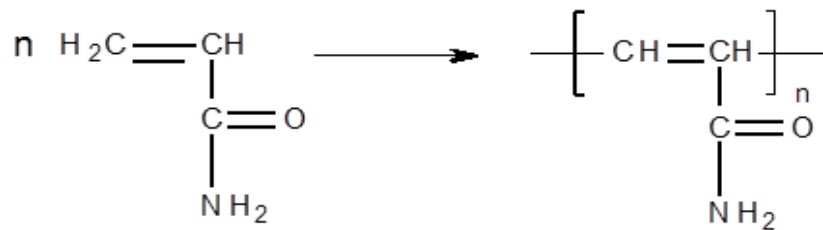
deasetillenmesi (% 60 ve üzeri) sonucunda kitosan elde edilmektedir. Deasetilasyon derecesi, deniz kabuklularının cinsine ve üretim yöntemine göre % 56-99 arasında değişebilmektedir. Deasetilasyon derecesinin belirlenmesi için ninhidrin testi, lineer potansiyometrik titrasyon, yakın-infrared spektroskopisi (IR) gibi çeşitli yöntemler bulunmaktadır (Dutta ve diğ., 2004, Demir ve Seventekin, 2009).

Kitosanın doğal ve sentetik polimerlere uygulamasında önemli olan diğer bir parametre de molekül ağırlığıdır. Kitosanın molekül ağırlığı, elde edildiği kaynağa ve özellikle deasetilasyon koşullarına (sıcaklık, zaman ve NaOH konsantrasyonu) bağlı olarak değişmektedir. Ortamda bulunan çözünmüş oksijen, kitosanın parçalanmasına neden olmakta ve molekül ağırlığını düşürmektedir. Diğer yandan, çok yüksek sıcaklıklar da kitosanın molekül ağırlığına olumsuz etki etmektedir. Örneğin 280°C ve üzerindeki sıcaklıklarda kitosan parçalanmaya başlamakta, polimer zinciri kopmakta ve böylece molekül ağırlığı düşmektedir. Molekül ağırlığının belirlenmesinde jel permetasyon kromatografisi, ısıtılma spektroskopisi ve viskozimetrik yöntemler gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Sıcaklık, viskozite, deasetilasyon ve pH derecesi gibi parametreler kitosanın özelliklerine etki etmektedir (Demir ve Seventekin, 2009).

2.3.2.2 Poliakrilamid

Poliakrilamid, başlıca akrilamid ve türevi monomerlerin homo ve kopolimerizasyonu ile elde edilen çeşitli yarıdiki ticari ürünlerin ve proseslerin geliştirilmesinde kullanılan, çok geniş uygulama alanları olan sentetik polimerlerdendir. Suda çözünebilir küçük veya çok büyük molekül ağırlıklı ürün olarak elde edilirler. İyonik türevlerinin oluştuğu kimyasal reaksiyonlara girme yeteneğinden dolayı da endüstriyel bir öneme sahiptir (Kaşgöz, 1999).

Şekil 2.5'de poliakrilamid şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.2 Poliakrilamidin yapısı

Akrilamit polimerleri çeşitli şartlarda suda çözünebildiği için birçok proste kullanılmaktadır. Esas olarak, çöktürücü ve yardımcı olarak madencilikte mineral işlenmesinde, endüstride atıkların ve atık suların arıtılmasında, sıvı-katı ayırma işlemlerinde kullanılmaktadır. Poliakrilamitler, mukavva ve kağıt yapımında katkı maddeleri olarak veya işletmede yardımcı olarak büyük miktarlarda uygulama alanına sahiptir. Ayrıca sulu süspansiyonda katıları uzaklaştırmak için etkilidirler. Asidik, nötral ya da bazik sistemlerde, hatta yüksek konsantrasyonlu elektrolitlerin varlığında da kullanılabilirler. Mineral filizlerinin arıtılmasında, mineral ve metal tanecikler, kanalizasyon ve endüstriyel atıklarda geniş uygulama alanı bulmaktadır (Özcan, 2014).

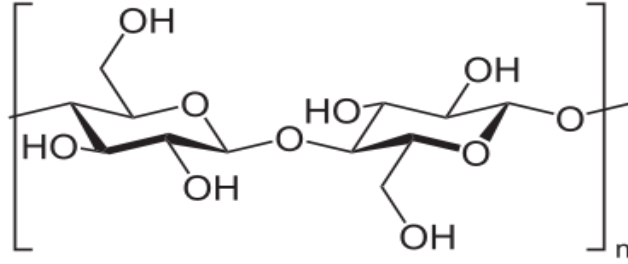
Çapraz bağlı poliakrilamitler, suda şişme özelliklerinden dolayı, geniş bir kullanım alanına sahip olan hidrojellerdendir. Genellikle akrilamit monomerinin çapraz bağlanma vasıtasıyla, serbest radikal kopolimerizasyonu ile elde edilen poliakrilamit jeller, hidrojeller içerisinde önemli bir grup oluştururlar. Çapraz bağlama vasıtası olarak N'N-metilenbisakrilamit, trietilenglikoldimetakrilat, tetrametilenglikoldiakrilat, divinilbenzen gibi bifonksiyonel monomerler kullanılabilir (Özcan, 2014).

2.3.2.3 Selüloz

Saf selüloz karbon, hidrojen ve oksijenden ibarettir. Kapalı formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ şeklindedir. Saf selüloz higroskopik bir maddedir. % 6-12 oranında su emebilir. 100°C' ye kadar ısıtılırsa bu suyu tekrar kaybedebilir. Düşük basınçta erimez, ancak 260°C' ye kadar ısıtılırsa parçalanarak erir. Suda alkali ve asitli çözeltilerde şişerek kolloidal bir hal alır. Tuzlu bir çözelti içinde erimeden önce fazla miktarda tuz absorbe ederek şişer ve hacmi büyür, daha sonra yavaş yavaş jelatimsi bir hal alır. Bu özellikleriyle selülozdan bir çok kimyasal madde yapımında faydalanılır (Kırcı ve diğ. 2001).

1,4 β-glikozit bağlarıyla oluşmuş dallanmamış glikoz polimeridir. Selülozun X- ışını incelemesi, halka oksijenlerinin karşılıklı olarak öne ve arkaya gelecek şekilde olduğu sellobioz birimlerinin doğrusal zincirleşmesinden oluştuğunu göstermektedir. Bu doğrusal moleküller, komşu zincirlerdeki hidroksil grupları arasındaki hidrojen bağlarıyla bağlanmış küçük lifleri oluşturmak için bir araya gelen

ortalama 5000 glikoz birimi içerir. Fiziksel dayanıklılığı çok olan selüloz lifleri, merkez eksenini etrafında ve zıt yönlerde sarmal olarak yapılanmış liflerden oluşmaktadır (Kırcı ve diğ. 2001, Sun ve diğ., 2009).



Şekil 2.3 Selülozun yapısı

2.3.3 Adsorpsiyon işleminde hidrojeller

Kitosan, kitinin deasetile edilmesiyle elde edilmektedir. Kitin ve kitosan mükemmel metal bağlayıcıları olmalarına rağmen biyosorpsiyonda bazı dezavantajları bulunmaktadır. Örneğin; kullanılan kitosan taneciklerinin çoğu yüksek kristalinite değerine sahip polimerlerdir ancak adsorpsiyon yetenekleri düşüktür çünkü metal iyonları yalnızca amorf yapıli kristaller tarafından adsorplanabilmektedirler (Sun ve diğ.,2009).

Kitosan hidrojel yapıları, jel form haline getirilip kristalinite değerleri azaltılarak, kitosanın adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için üretilirler. Aynı zamanda hidrojel yapılar, metal adsorpsiyonundan sonra yenilenme ve yeniden kullanım imkanı sağlarlar (Li ve Bai, 2005).

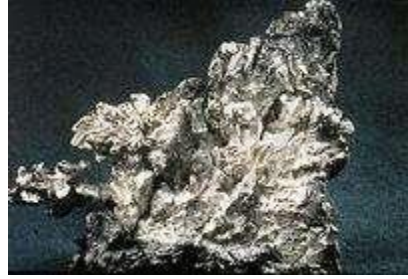
Kitosan seyreltik asidik çözeltilerde kolayca çözünebilir ancak mekanik özellikleri adsorpsiyon için uygun değildir. Bu nedenle kitin ve kitosanın adsorbent olarak kullanılmaya uygun hale gelmesi için fiziksel ve kimyasal modifikasyonlara gereksinim duyulmaktadır. Kullanılan en yaygın metotlar; çözünürlüğü arttırmak ve mekanik gücü arttırmak için bazı çapraz bağlayıcı ajanların kullanılmasıdır. Kitinin kristalinite değerini, kitosanın mekanik ve kimyasal özelliklerini arttırmak için polimer karışımları kullanılabilir (Sun ve diğ., 2009).

Polimer karışımları hazırlama, polimerik malzemelere istenilen özelliklerin kazandırılması için kullanılan iyi bir yöntemdir. Kitosan polimer karışımlarında selüloz kullanılmasının iki avantajı bulunmaktadır. Selülozun yüksek mekanik dayanıma sahip bir doğal polimer olması, kitosan-selüloz hidrojelinin mekanik

dayanımını arttırması ve kitosanla benzer kimyasal yapıya sahip olması, kitosanın benzersiz özellikleriyle kombine edilerek metallerin adsorpsiyonunda kullanılmak üzere kitosan-selüloz hidrojel gibi homojen karışım elde etme imkanı sağlamasıdır (Li ve Bai, 2005).

2.4 Gümüş

Parlak beyaz renkte değerli bir metaldir ve doğada ender olarak serbest bulunmaktadır. Gümüş, ışığı çok iyi yansıtan, dövülebilen, sünek bir metaldir. Sünekliliği ve dövülebilirliği, altından sonra ikinci sıradadır. Gerek ısı, gerek elektrik iletkenliği bakımından tüm metallerin başında yer alır. Altından daha sert, bakırdan daha yumuşaktır. Saf gümüş, tırnakla çizilebilecek derecede yumuşaktır. Atmosferde oksitlenmeye karşı büyük bir mukavemet gösterir. Bakırdan daha zor, altından ise daha kolay oksitlenir. Asitlere ve birkaç organik maddeye karşı dayanıklıdır (Kerti, 2011).



Şekil 2.4 Gümüş metalinin görüntüsü

Gümüşün en geniş kullanım alanı kuyumculuk ve gümüş işçiliğindedir. Ancak bu alanlarda kullanılan gümüş, %7.5 oranında bakır ya da başka bir metal içermektedir. Gümüş ayrıca, fotoğrafçılıkta çok geniş kullanıma sahiptir. Dişçilikte kullanılan alaşımların yapısında, lehim alaşımlarında, elektrik bağlantılarında, yüksek kapasiteli gümüş-çinko ve gümüş-kadmiyum pillerinde de gümüş kullanılır. Yeni kaplanmış gümüş, görünür ışığın en iyi yansıtıcısıdır. Ancak, çok hızlı donuklaşır ve yansıtıcı özelliğinin büyük kısmını kaybeder. Morötesi ışık için zayıf bir yansıtıcıdır. Dünyada birçok ülke, madeni paraların yapımında da gümüş kullanılmaktadır (Kerti, 2011).

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan malzemeler

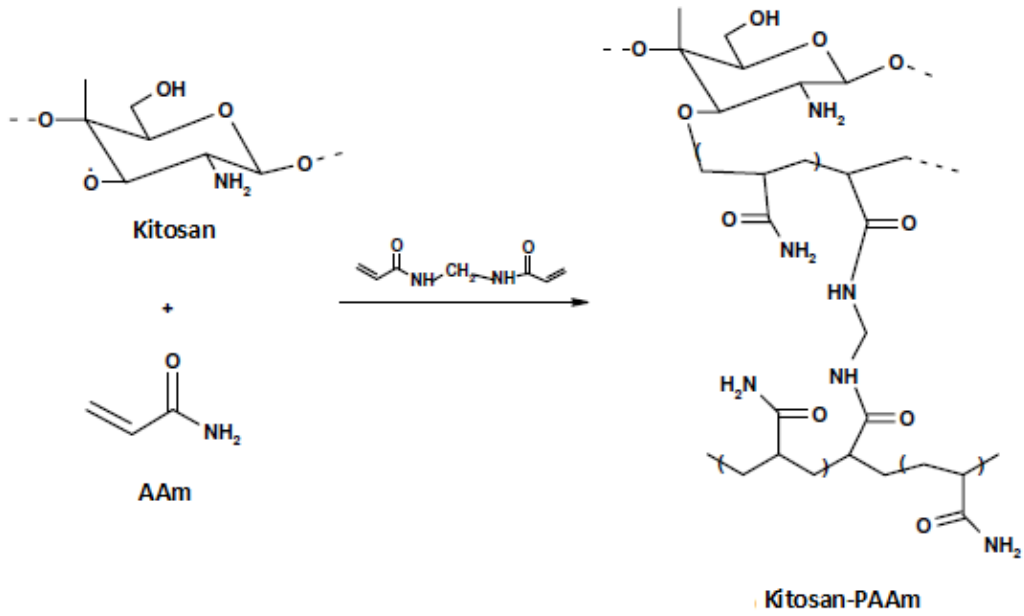
Sunulan bu tez çalışması kapsamında geri kazanımı yapılmış olan gümüş çözeltisi fotoğrafçılık sektörü atığı olup, konsantrasyonu 50 ppm'dir.

Hidrojellerin sentezinde ana polimer olarak kullanılan kitosan, Acros Organics firmasından temin edilmiştir. Asetik asit, Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiş olup kitosan çözeltisinin hazırlanmasında kullanılmıştır ve %100 saflıktadır. Çapraz bağlayıcı ajan olarak kullanılan N,N'-metilenbisakrilamit (MBAAm) ve selüloz tozu Sigma Aldrich firmasından, akrilamit (AAm) ve amonyum persülfat (APS), Merck firmasından temin edilmiştir. Ayrıca deneyler süresince, laboratuvar şartlarında üretilen deiyonize su kullanılmıştır.

3.1.2 Hidrojellerin sentezi

3.1.2.1 Kitosan-poliakrilamit hidrojelinin sentezi

0,5 gram kitosanın, %1'lik 30 ml asetik asit çözeltisinde çözünmesi sağlanarak, 60°C'lik su banyosuna yerleştirilmiştir. Ardından 0,1 gram Amonyumpersülfat (APS) eklenip, 10 dakika boyunca 60°C'lik su banyosunda karıştırılmış ve 2 gram Akrilamit (AAm) karışıma ilave edilmiştir. Son olarak çapraz bağlayıcı olarak kullanılan Metilenbisakrilamitten (MBAAm) 0,05 gram ilave edilerek, 1 saat boyunca karıştırma işlemine devam edilmiştir. Elde edilen hidrojel önce soğuk daha sonrada sıcak deiyonize su ile yıkanarak reaksiyona girmeyen komponentler sistemden uzaklaştırılmıştır. Bir gece oda sıcaklığında bekletilen hidrojel, tam kurutma sağlanmak üzere 50°C'deki etüvde kurutulmuştur. Reaksiyon mekanizması Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

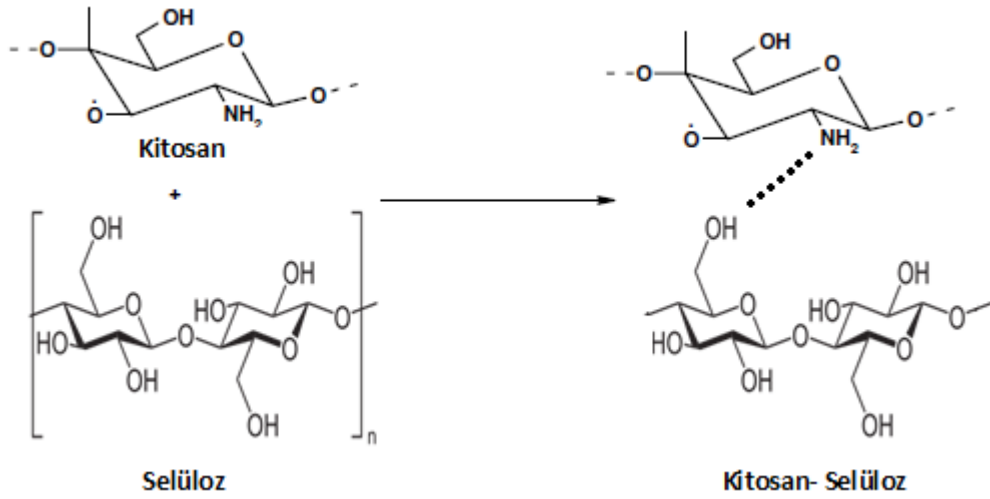


Şekil 3.1 Kitosan-poliakrilamid hidrojel reaksiyon mekanizması

Şekil 3.1’de gösterilen mekanizmada, kitosan molekülü üzerindeki –OH grupları ile poliakrilamidin yapısındaki NH₂ grupları arasında zayıf bağlar kurulmuştur. Ortamda bulunan çapraz bağlanma ajanı ile çapraz bağlanma gerçekleşmiş ve hidrojel elde edilmiştir.

3.1.2.2 Kitosan-selüloz hidrojelinin sentezi

2 gram kitosan, %2’lik 100 ml asetik asit çözeltisine eklenmiş, 70°C’de, 200 rpm karıştırma hızında 6 saat süreyle karıştırılmıştır. Ardından 2 gram selüloz karışıma eklenerek oda sıcaklığında, 200 rpm karıştırma hızında 6 saat karıştırılmaya devam edilmiştir. Elde edilen çözelti, 1M NaOH çözeltisi ile 12 saat süreyle muamele edilerek hidrojel formuna getirilmiştir. Elde edilen hidrojel önce soğuk daha sonrada sıcak deiyonize su ile yıkanarak reaksiyona girmeyen komponentler sistemden uzaklaştırılmıştır. Bir gece oda sıcaklığında bekletilen hidrojel, tam kurutma sağlanmak üzere 50°C’deki etüvde kurutulmuştur. Reaksiyon mekanizması Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Kitosan-selüloz hidrojel reaksiyon mekanizması

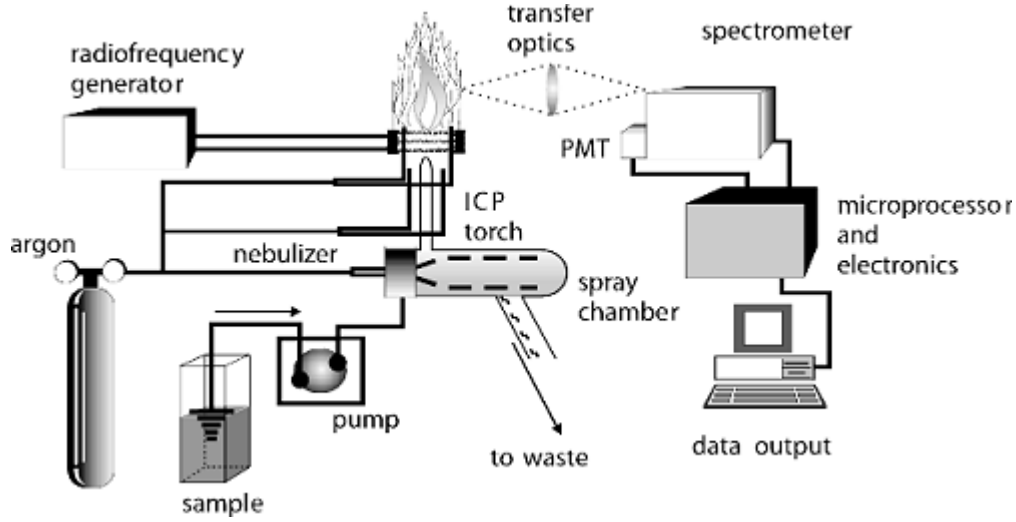
Şekil 3.2’de gösterilen mekanizmada, kitosan çözeltisi ve selüloz herhangi bir çapraz bağlanma olmadan birbirlerine zayıf hidrojen bağları ile bağlanmıştır. Kitosan molekülü üzerindeki $-NH_2$ grupları ile selüloz üzerindeki $-OH$ grupları arasında meydana gelen hidrojen köprü bağları ile hidrojel elde edilmiştir.

3.2 Ekipmanlar

3.2.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-AES)

İndüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES), aynı zamanda indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) olarak adlandırılan, iz metallerin tespiti için kullanılan analitik bir tekniktir. Bu teknik mükemmel limit tespiti, lineer hareketli aralık, çoklu element özelliği, düşük kimyasal girişim, istikrarlı ve tekrarlanabilir sinyal gibi birçok avantaj, yüksek maliyet ve işletme giderleri gibi dezavantajlara sahiptir.

ICP; indüktif eşleşmiş plazma spektrometresi ve atomik emisyon spektrometresi olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır. ICP AES’in çalışma prensibi şu şekildedir: argon gazı yandığında sıcaklık 10.000 K seviyesine kadar Radyofrekans elektrik akımı metal indükleme sarmalından geçer ve bu akım sarmalın içine yerleştirilmiş kuartz tüplerden geçerek manyetik bir alan oluşturur. Tesla sarmalından çıkan kıvılcım çekirdek elektron ve iyonlar meydana getirir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3: İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-AES)

Elektronlar kuartz tüp içinde dairesel orbitallerde hareket etmeleri için manyetik alan vasıtası ile hızlandırılırlar. Enerji elektronların gaza çarpmasıyla aktarılır ve bunun sonucu olarak gaz ısınır. Bu noktada ulaşılan sıcaklık yüksek konsantrasyonlarda uyarılmış atom ve iyonların oluşmasını sağlar. Spektrometrede okuduğumuz değerler bize analiz sonucunu verir (Ersöz, 2010). Deneylerde PANalytical X’pert Pro PW 3040-60 model cihaz kullanılmıştır.

3.2.2. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

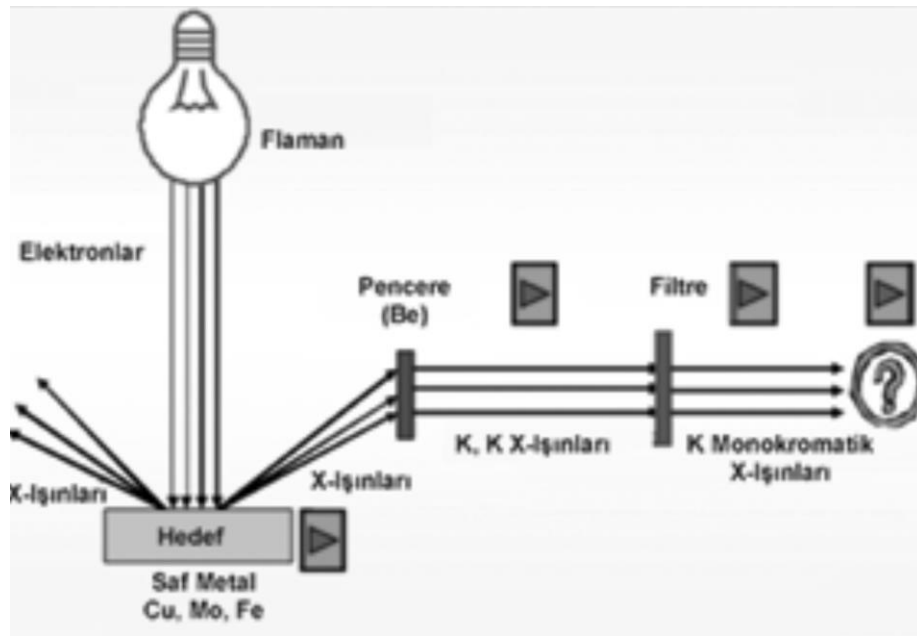
Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) yönteminde katı numune yüzeyi yüksek enerjili elektron demetiyle raster düzeninde taranır. Yöntem, elektron demetindeki elektronların örnek yüzeyindeki atomlar ile yaptığı fiziksel etkileşimler sonucu ortaya çıkan sinyallerin görüntüye dönüştürülmesi temeline dayanır. Bu sinyallerin kaynağı, ikincil elektronlar, geri saçılmış elektronlar, Auger elektronları ve X ışınları fotonlarıdır.

SEM analizleri için ikincil elektronlar ve geri saçılmış elektronlardan elde edilen sinyaller, elektron mikroskobu (EM) analizleri için ise X ışınları floresansından elde edilen sinyaller kullanılır. Yayılan X ışınları, elemente ve elektronun fırlatıldığı kabuğa özgü bir dalga boyuna ve enerjiye sahip olduğu için, yüzey hakkında hem

nitel hem de nicel bilgi sağlar. Auger elektronları ise, Auger elektron spektroskopisinin temelini oluşturur. SEM ile katı maddelerin yüzey topografisi, bileşimi ve elektriksel iletkenliği gibi özelliklerine ilişkin bilgiler elde edilir (Ersöz, 2010). Deneylerde, XL30 ESEM-FEG/EDAX model SEM cihazı kullanılmıştır.

3.2.3. X Işını Kırınımı (XRD)

X-ışını kırınımı, tozda ve katı maddelerde bulunan ve faz olarak bilinen çeşitli kristal yapıların tanımlanmasını ve nicel olarak miktarlarının belirlenmesini sağlayan çok yönlü, tahribata yol açmayan bir analiz yöntemidir (Günay ve diğ.,2011).



Şekil 3.4 : X ışını kırınımı (XRD)

XRD sistemi; çoğunlukla ağır elementlerden oluşan, katı anorganik ve kristalin maddelerin araştırılmasına uygun bir aletsel yöntemdir (Şekil 3.4). Yöntem, metaller, katı çözeltiler, heterojen katı karışımlar, çelik, maden analizleri, toprak analizleri, çimentolar, doğal veya yapay mineraller, herhangi bir malzemenin içerdiği bileşik veya elementlerin tayini, inorganik polimerler, bazı kristalin veya amorf kompleks bileşiklerinin incelenmesi gibi bir çok konuda yaygın kullanım alanına sahiptir (Demirkıran, 2010). Deneylerde kullanılan XRD cihazı, Rigaku D/MAX-Ultima+/PC modeldir.

3.2.4 Diğer ekipmanlar

- Hassas Terazi, Sartorius, ED224S
- Manyetik karıştırıcı, IKA* RCT classic
- Freeze-dryer, LABCONCO

3.3. Yöntemler

3.3.1 Gümüşün geri kazanımının uygun koşullarının belirlenmesi

4 ml'lik atık çözeltisinden gümüşün kitosan-poliakrilamit ve kitosan-selüloz hidrojelleri adsorbent olarak kullanılarak yapılan adsorpsiyon deneylerinde 0.05 g-0.25 g aralığındaki adsorbent miktarları ile çalışılmış, 20°C çalışma sıcaklığı için uygun adsorbent miktarı belirlenmiştir.

Gümüşün atık çözeltisinden adsorpsiyon işlemi için uygun sıcaklık değerinin bulunması amacıyla, deneyler 20°C ile 60°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Adsorbent miktarları düşük miktarlarla yüksek verim sağlayan değerler olacak şekilde çalışılmıştır.

Deneyler, gümüşün atık çözeltisinden 4 ml kullanılarak, adsorpsiyon işlemi için uygun pH değerinin bulunması amacıyla 1.0-10.0 pH aralığındaki farklı değerlerde gerçekleştirilmiştir. Adsorbent miktarları düşük miktarlarda yüksek verim sağlayan değerler olacak şekilde, sıcaklık değerleri ise tespit edilen en yüksek verimle gümüş tutan değerlerde kullanılmıştır.

Gümüşün atık çözeltisinden adsorpsiyon için uygun adsorban başlangıç konsantrasyonunun tespiti amacıyla yapılan deneyler, mevcut atık çözeltisinin konsantrasyonu 50 ppm ile 10 ppm arasındaki farklı değerler için tekrarlanmıştır.

Deneyler, gümüşün atık çözeltisinden 4 ml kullanılarak, adsorpsiyon işleminin uygun karıştırma süresinin tespiti için, 1 saat ile 5 saat aralığındaki farklı değerlerde gerçekleştirilmiştir. Adsorbent miktarları düşük miktarlarda yüksek verim sağlayan değerler olacak şekilde, sıcaklık değerleri ise tespit edilen en yüksek verimle gümüş tutan değerlerde çalışılmıştır.

Adsorpsiyon işleminde karıştırma hızının etkisinin incelenmesi amacıyla, deneyler 100-300 rpm aralığındaki karıştırma hızlarında tekrarlanmış, karıştırma süresi ve sıcaklık için tespit edilen uygun değerler kullanılmıştır.

Yapılan deneylerin hepsinde adsorpsiyon işlemi sonrasında çözeltiler süzülerek katı faz (adsorbent) ile sıvı faz (gümüş çözeltisi-adsorban) birbirinden ayrılarak çözeltilerin içinde kalan gümüş konsantrasyonları ICP-AES cihazı ile ölçülmüştür.

3.3.2. Gümüşün geri kazanımının aktivasyon enerjisi ve hız sabitlerinin tespiti

Gümüşün atık çözeltiden geri kazanımına ilişkin aktivasyon enerjisinin ve hız sabitinin tespiti amacıyla, deneyler farklı sıcaklıklarda yapılmış ve bu deneysel sonuçlara göre; denge durumundaki gümüş konsantrasyonu tespit edilmiştir. Yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda aktivasyon enerjisinin bulunması amacıyla öncelikle aşağıdaki denklem kullanılarak hız sabitleri hesaplanmıştır:

$$k = \frac{C_e}{C_0} \quad 3.1$$

C_e , denge durumunda çözelti konsantrasyonu (mg/l); C_0 , başlangıç durumunda çözelti konsantrasyonu (mg/l); k, hız sabiti (birimsiz)'dir.

Arrhenius eşitliğine göre;

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad 3.2$$

k, hız sabiti (birimsiz); E_a , aktivasyon enerjisi (kJ/mol); R, gaz sabiti (8,314 J/mol K); T, sıcaklık (K); A, maddeye göre değişen sabitidir.

1/T değerlerine karşılık ln k grafiği çizilerek, aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

3.3.3 Gümüşün geri kazanımının adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon işleminde deneysel izoterm datalarını değerlendirmek için genel olarak kullanılan denklemler, Freundlich, Langmuir ve Brunauer-Emmet-Teller tarafından geliştirilmiş olup kendi isimleriyle anılmaktadırlar (Şahan, 2007, Dinçyürek, 2006).

3.3.3.1 Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir izotermi aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir:

$$q_e = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + a_L \cdot C_e} \quad 3.3$$

C_e , denge durumunda çözelti konsantrasyonu (mg/l); q_e , denge durumunda birim adsorban üzerine adsorplanan miktar (mg/g); a_L , Langmuir sabiti (l/mg); K_L , adsorpsiyon enerjisini ifade eden sabit (l/g)'tir.

Denge durumunda birim adsorbant üzerine adsorplanan miktarın (q_e) hesaplanabilmesi için aşağıdaki denklem kullanılmıştır (Liao ve diğ., 2004).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad 3.4$$

C_e , denge durumunda çözelti konsantrasyonu (mg/l) ; q_e , denge durumunda birim adsorbant üzerine adsorplanan miktar (mg/g); C_0 , başlangıç çözelti konsantrasyonu (mg/l); V , çözelti hacmi (L); m , adsorbent ağırlığı (g)'dir.

Grafiğin çizilmesi için q_e değerinin hesaplanmasının ardından, C_0/q_e 'ye karşılık C_e grafiği çizilerek doğrunun ordinatı kestiği noktanın değerinden K_L , eğim değerinden a_L değeri hesaplanmıştır.

R_L (dağılma) değeri Langmuir Adsorpsiyon İzotermi'ne uygunluğun belirlenmesinde kullanılan bir değerdir.

$$R_L = \frac{1}{1 + a_L \cdot C_0} \quad 3.5$$

R_L , adsorpsiyon verimliliğinin bulunmasında kullanılan sabit; C_0 , başlangıç çözelti konsantrasyonu (mg/l); a_L , Langmuir sabiti (l/mg)'dir.

Aşağıdaki değer aralıklarına bakılarak gümüş adsorpsiyonunun Langmuir Adsorpsiyon İzotermi'ne uygun olup olmadığı belirlenir ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Şahan, 2007).

Çizelge 3.1 R_L (dağılma) değerleri ve elverişlilik

R_L aralıkları	Elverişlilik
$R_L > 1$	Elverişli değil
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

Adsorpsiyon kapasitesinin hesaplanabilmesi için aşağıdaki denklem kullanılmıştır:

$$Q_{\max} = \frac{K_L}{a_L} \quad 3.6$$

Q_{\max} , adsorpsiyon kapasitesini ifade eden sabit (mg/g); K_L , adsorpsiyon enerjisini ifade eden sabit (l/g); a_L , Langmuir sabiti (l/mg)'dir.

3.3.3.2 Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich izotermi şu eşitlik ile ifade edilir:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad 3.7$$

C_e , denge durumunda çözelti konsantrasyonu (mg/l); q_e , birim adsorbant üzerinde adsorplanan miktar (mg/g); K_F , adsorpsiyon kapasitesini ifade eden sabit (l/g); n , adsorpsiyon şiddetini ifade eden sabiti (birimsiz)'dir.

Denge durumunda birim adsorbant üzerine adsorplanan miktarın (q_e) hesaplanabilmesi için aşağıdaki denklem kullanılmıştır (Liao ve diğ., 2004).

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

C_e , denge durumunda çözelti konsantrasyonu (mg/l); q_e , denge durumunda birim adsorbant üzerine adsorplanan miktar (mg/g); C_0 , başlangıç çözelti konsantrasyonu (mg/l); V , çözelti hacmi (L); m , adsorbent ağırlığı (g)'dir.

Adsorpsiyon işlemi Freundlich izotermine uyuyorsa $\ln q_e$ ile $\ln C_e$ arasında çizilen grafik, bir doğru vermektedir. Bu doğrunun ordinatı kestiği noktanın değerinden K_F doğrunun eğiminden ise $1/n$ hesaplanır. $1/n$ heterojenite faktörüdür. Yüzey ne kadar heterojense $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Ayrıca $1/n$ değeri adsorbent/adsorbat sisteminin uygunluğu ve kapasitesi hakkında bilgi verir. Pek çok durumda $1 < n < 10$ değeri adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir (Cebeci ve Güler, 2012).

3.3.3.3 Brunauer-Emmet-Teller (BET) adsorpsiyon izotermi

BET denklemi aşağıdaki eşitlikle gösterilmektedir:

$$q_e = \frac{K \cdot C_e \cdot b}{C_0 - C_e} \cdot \left[1 + (K - 1) \cdot \frac{C_e}{C_0} \right] \quad 3.9$$

C_e , denge durumunda çözelti konsantrasyonu (mg/l); C_0 , başlangıç çözelti konsantrasyonu (mg/l); q_e , birim adsorbant üzerinde adsorplanan miktar (mg/g); K , adsorpsiyon kapasitesini ifade eden sabit (birimsiz); b , birim adsorbent üzerinde tutulan maksimum madde ağırlığı (mg/g)'dir.

Denge durumunda birim adsorbant üzerine adsorplanan miktarın (q_e) hesaplanabilmesi için aşağıdaki denklem kullanılmıştır (Liao ve diğ., 2004).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad 3.10$$

C_e , denge durumunda çözelti konsantrasyonu (mg/l); q_e , denge durumunda birim adsorbant üzerine adsorplanan miktar (mg/g); C_0 = Başlangıç çözelti konsantrasyonu (mg/l); V , çözelti hacmi (L); m , adsorbent ağırlığı (g)'dir.

Grafiğin çizilmesi için q_e değerinin hesaplanmasının ardından, $C_e/(C_0 - C_e) \cdot q_e$ 'ye karşılık C_e/C_0 grafiği çizilmiş, doğrunun ordinatı kestiği noktanın değerinden $1/K \cdot b$, eğim değerinden $K - 1/K \cdot b$ değeri hesaplanmıştır.

3.3.4 Gümüş adsorbe edilmiş hidrojellerin morfolojik yapılarının incelenmesi

Gümüş adsorbe edilmiş hidrojellerin kristal yapılarının belirlenmesi amacıyla da XRD analizleri yapılmıştır. XRD desenleri ise, $0-90^\circ$ aralığında izlenmiştir.

Aynı zamanda adsorpsiyon işleminden sonra, yüzey/kesit özelliklerindeki değişimin belirlenmesi amacıyla da SEM analizleri yapılmıştır. Bu analizlerle, hidrojellerin tarafından adsorbe edilen gümüşün yüzeydeki görüntüleri tespit edilmiştir.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

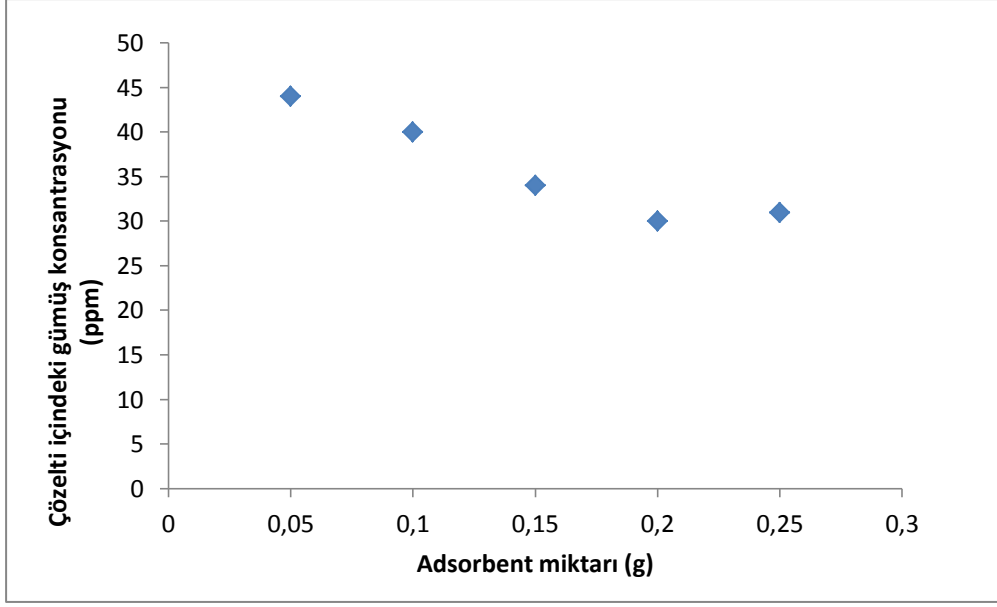
4.1 Kitosan-Poliakrilamit Hidrojelinin Gümüş Geri Kazanımı

Adsorbent olarak kitosan-poliakrilamit hidrojeli kullanılarak yapılan adsorplama deneyleri sonucunda öncelikle gümüşün geri kazanımı için uygun koşullar belirlenmiş, hız sabitleri ve aktivasyon enerjisi hesaplanmış, gümüşün geri kazanımının Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller (BET) izoterm modellerine uygun olup olmadığı incelenmiştir. Bu işlemler sonrasında SEM ve XRD analizleri yapılarak, gümüşün adsorplandığı kanıtlanmıştır.

4.1.1 Kitosan-poliakrilamit hidrojelinin gümüş geri kazanımının uygun koşullarının belirlenmesi

4.1.1.1 Adsorbent (kitosan-poliakrilamit hidrojeli) miktarı etkisi

Adsorbent miktarının gümüşün geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla, deneyler farklı miktarlarda kitosan-poliakrilamit hidrojeli kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deney setinde adsorbent miktarı 0.05 gram ile 0.25 gram arasında 0.05 gram artışlarla değiştirilmiş, çalışma koşulları sıcaklık 20°C, karıştırma hızı 150 rpm ve karıştırma süresi 1 saat olacak şekilde çalışılmıştır. Kullanılan hidrojel miktarlarına karşılık çözeltideki gümüş konsantrasyonu değişimi grafiği Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Adsorbent (kitosan-poliakrilamid hidrojel) miktarının gümüş geri kazanımı üzerine etkisi

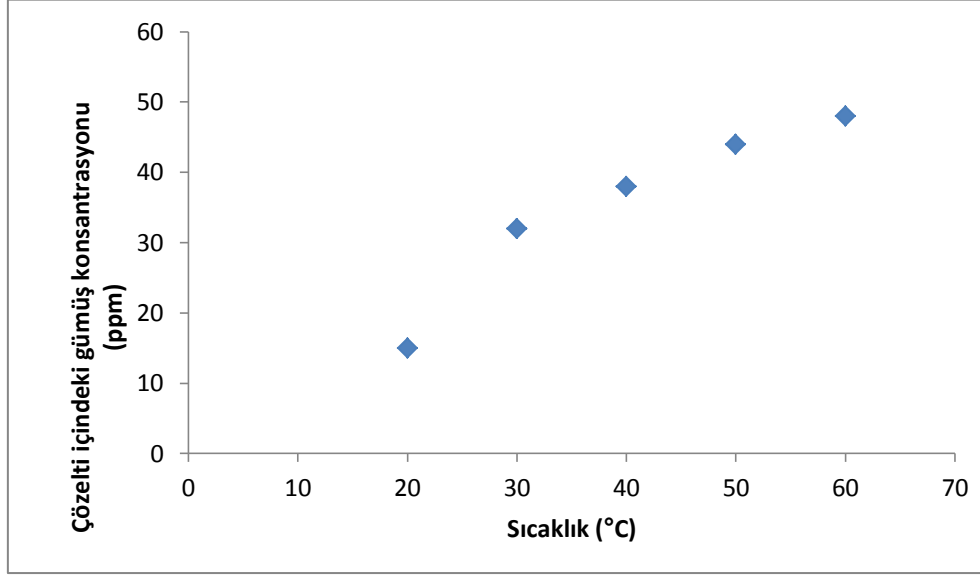
Şekil 4.1’deki grafik incelendiğinde adsorbent miktarının artışıyla çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun 0.20 gram değerine kadar azaldığı devamında ise az miktarda arttığı görülmektedir. Çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun azalması, adsorbent miktarı artışının adsorpsiyonu olumlu yönde etkilediğini göstermektedir. Bu sebeple çözelti içinde kalan gümüş konsantrasyonunun en düşük olduğu adsorbent miktarı değeri 0.20 gram, kitosan-poliakrilamid hidrojel ile yapılan gümüşün geri kazanımı için uygun adsorbent miktarı olarak belirlenmiştir.

Biyosorbent miktarının etkisine bakıldığında; doğal anaerobik çamur kullanılarak yapılan çalışmada biyosorbent miktarı arttıkça, adsorpsiyon kapasitesi artmış ve maksimum giderim sağlanmıştır. Bu adsorpsiyon kapasitesindeki artış; biyosorbent dışsal yüzey alanındaki artışa dayandırılabilir. Biyosorbentin artan dış yüzey alanının, daha çok adsorpsiyon bölgesi oluşturarak adsorpsiyon kapasitesini arttırmış olabileceği düşünülmektedir (Hamadi vd., 2004).

4.1.1.2 Sıcaklık etkisi

Sıcaklığın gümüşün geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla deneyler farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Deney setinde sıcaklıklar 20°C ile 60°C arasında 10°C artışlarla değiştirilmiş, çalışma koşulları karıştırma hızı 150 rpm,

karıştırma süresi 1 saat, kullanılan adsorbent miktarları 0,1 gram olacak şekilde çalışılmıştır. Farklı sıcaklıklara karşılık çözeltideki gümüş konsantrasyonu değişimi grafiği Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2 Sıcaklığın kitosan-poliakrilamit hidrojeli ile yapılan gümüş geri kazanımı üzerine etkisi

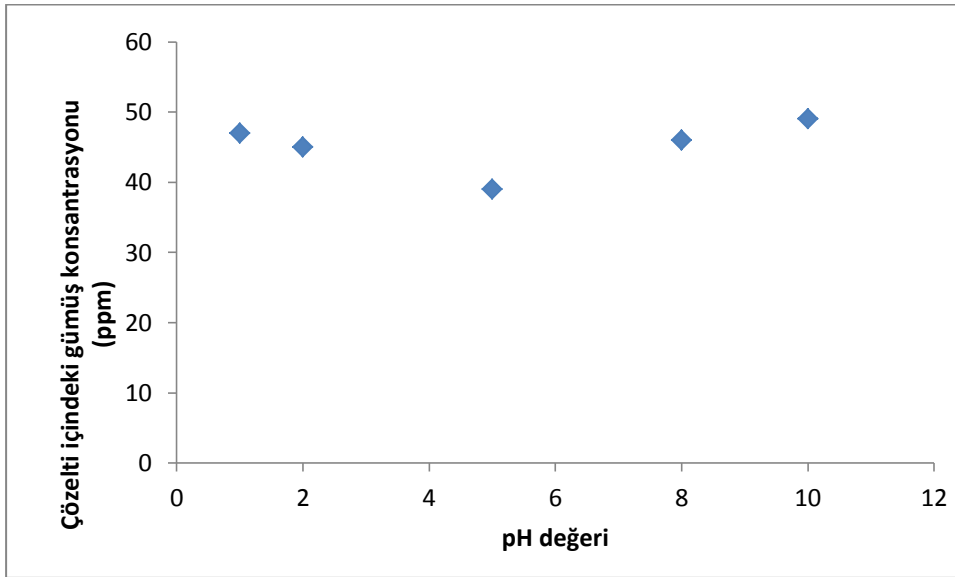
Şekil 4.2’deki grafik incelendiğinde sıcaklık artışıyla çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun arttığı görülmektedir. Çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun artış göstermesi bize sıcaklık artışının adsorpsiyonu olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir. Bu sebeple çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun en düşük olduğu sıcaklık değeri 20°C, kitosan-poliakrilamit hidrojeliyle yapılan gümüşün geri kazanımı için uygun sıcaklık olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri 20°C sıcaklıkta gerçekleştirildiğinde, gümüş yüzdesi %70’lere kadar artış göstermektedir.

Yapılan bir literatür çalışmasında, kurutulmuş aktif çamurla biyosorpsiyonunda sıcaklığın etkisini araştırmışlar ve 20°C’den 40°C’ye kadar olan sıcaklık artışıyla, adsorpsiyon kapasitesinin düştüğünü gözlemlemişlerdir. Bu durumun ekzotermik bir proses için geçerli olabileceği belirtmişlerdir (Chu ve Chen, 2002).

Bir literatür çalışmasına göre; sıcaklığın azalmasıyla humik asit adsorpsiyon kapasitesinin arttığını gözlemlenmiş ve humik asit adsorpsiyonunun ekzotermik bir proses olduğu öne sürülmüştür (Zhou ve Banks, 1993).

4.1.1.3 pH değeri etkisi

pH değerinin gümüşün geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla deneyler farklı pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Deney setinde pH değerleri 1.0, 3.0, 5.0, 8.0 ve 10.0 ve çalışma koşulları sıcaklık 20°C, karıştırma hızı 150 rpm, karıştırma süresi 1 saat ve kullanılan adsorbent miktarları 0,1 gram olacak şekilde çalışılmıştır. Farklı pH değerlerine karşılık çözeltideki gümüş konsantrasyonu grafiği Şekil 4.3’de gösterilmiştir.



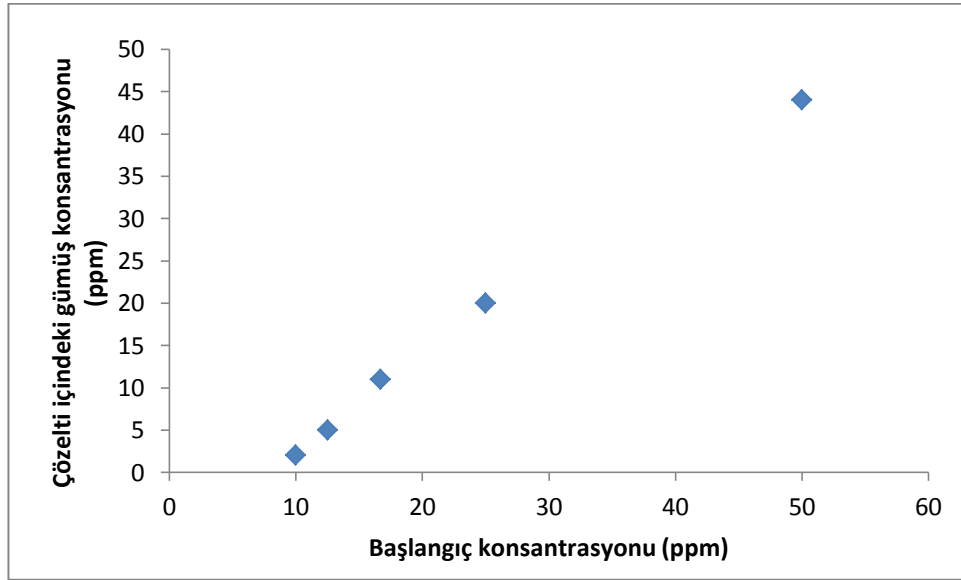
Şekil 4.3 pH değerinin kitosan-poliakrilamit hidrojeli ile yapılan gümüş geri kazanımı üzerine etkisi

Şekil 4.3’deki grafik incelendiğinde pH değerinin artışıyla çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun önce azaldığı daha sonra arttığı görülmektedir. Çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun azalması pH değerinin artışının adsorpsiyonu olumlu yönde etkilediğini, çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun artması pH değerinin artışının adsorpsiyonu olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir. Bu sebeple çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun en düşük olduğu pH değeri 5.0, kitosan-poliakrilamit hidrojeliyle yapılan gümüşün geri kazanımı için uygun pH değeri olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri yüksek pH değerlerinde yani bazik değerlerde yapıldığında, gümüş tutulma yüzdesinin %2’lere kadar düştüğü, asitliğin adsorpsiyonu olumlu yönde etkilerken, bazikliğin adsorpsiyonu olumsuz yönde etkilediği gözlenmiştir.

Yapılan bir literatür çalışmasında pH değerini 2.0 ile 7.0 arasında değiştirerek Platin (IV) ve Palladyum (II) metallerinin adsorpsiyonu için en uygun değeri belirlemişlerdir. Çalışmalar sonucu Platin (IV) için adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu pH değerinin 3.0, Palladyum (II) için adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu pH değerinin 4.0 olduğu görülmüştür (Ma ve diğ., 2006).

4.1.1.4 Başlangıç konsantrasyonu etkisi

Gümüş çözeltilisinin başlangıç konsantrasyonunun gümüşün geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla deneyler farklı başlangıç konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Deney setinde 50, 25, 16.7, 12.5 ve 10 ppm başlangıç konsantrasyonlarıyla, çalışma koşulları sıcaklık 20°C, karıştırma hızı 150 rpm, karıştırma süresi 1 saat ve kullanılan adsorbent miktarları 0,1 g olacak şekilde çalışılmıştır. Farklı başlangıç konsantrasyonlarına karşılık çözeltideki gümüş konsantrasyonu grafiği Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4 Başlangıç konsantrasyonunun kitosan-poliakrilamid hidrojel ile yapılan gümüş geri kazanımı üzerine etkisi

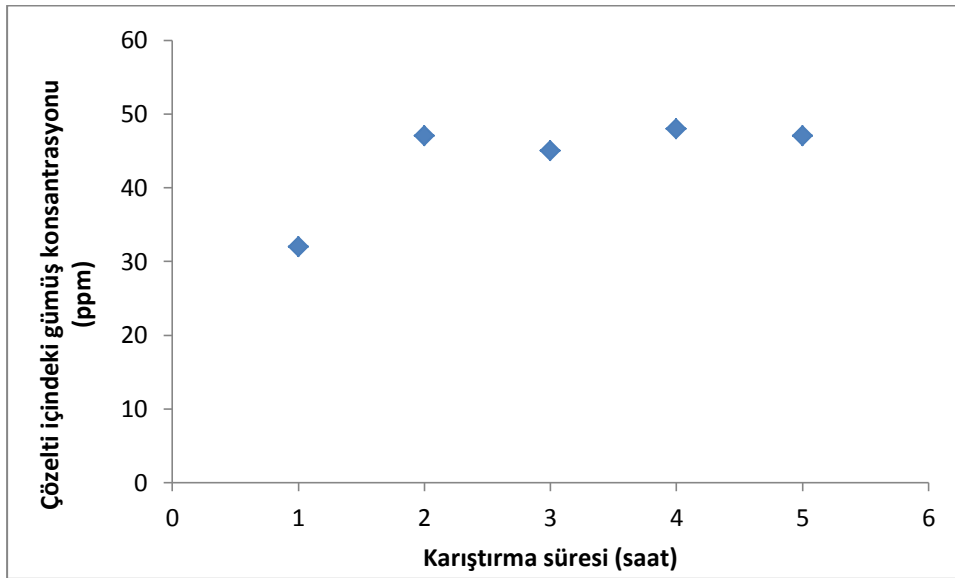
Şekil 4.4'teki grafik incelendiğinde başlangıç konsantrasyonunun artışıyla adsorplanan gümüş miktarının azaldığı görülmektedir. Adsorplanan gümüş miktarının azalması, başlangıç konsantrasyonunun yüksek olmasının adsorpsiyonu olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir. Bu sebeple adsorplanan gümüş

miktarının en yüksek olduğu başlangıç konsantrasyonu değeri 10 ppm, kitosan-poliakrilamit hidrojeliliyle yapılan gümüşün geri kazanımı için uygun başlangıç konsantrasyonu olarak belirlenmiştir.

Farklı altın başlangıç konsantrasyonlarında gerçekleştirilen deneylerde konsantrasyonların artmasıyla beraber altın tutulma yüzdelerinde değişim olmaktadır. Bu değişim, konsantrasyonların artmasıyla altın tutulma yüzdelerinin azalması şeklinde gerçekleşmiştir. Bu durum her adsorbentin bir adsorpsiyon kapasitesi olduğunun ve bu kapasiteye ulaşılması sonucunda daha fazla altın adsorplayamadığının bir sonucudur. Bu durum, Langmuir modelinde açıklandığı gibi maksimum altın miktarı olmasıyla paralellik göstermektedir. (Gerone, 2013)

4.1.1.5 Karıştırma süresi etkisi

Beşinci deney setinde karıştırma süresinin gümüşün geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla deneyler farklı karıştırma sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Deneyler 1 saat ile 5 saat arasında 1 saatlik artışlarla değişen sürelerde yapılmış, çalışma koşulları sıcaklık 20°C, karıştırma hızı 150 rpm ve kullanılan adsorbent miktarları 0,1 g olacak şekilde çalışılmıştır. Farklı karıştırma sürelerine karşılık çözeltideki gümüş konsantrasyonu değişimi grafiği Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



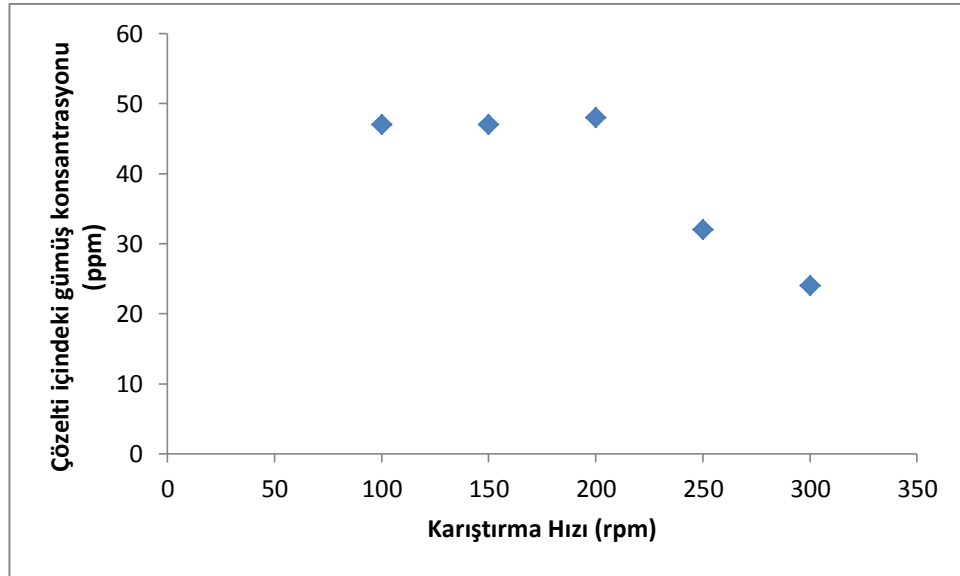
Şekil 4.5 Karıştırma süresinin kitosan-poliakrilamit hidrojelili ile yapılan gümüş geri kazanımı üzerine etkisi

Şekil 4.5'teki grafik incelendiğinde karıştırma süresinin artışıyla, çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun arttığı görülmektedir. Gümüş konsantrasyonunun artış göstermesi, karıştırma süresinin artışının adsorpsiyonu olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir. Bu sebeple çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun en düşük olduğu karıştırma süresi 1 saat, kitosan-poliakrilamid hidrojeliyle yapılan gümüşün geri kazanımı için uygun karıştırma süresi olarak belirlenmiştir.

Yapılan bir literatür çalışmasının deney sonuçları incelendiğinde adsorpsiyon kapasitesi temas süresinin artmasıyla arttığı saptanmıştır. Fe(III) ve Cr(III) ağır metallerinin adsorpsiyonu sırasıyla 90 ve 180 dakika sonunda dengeye gelmiş ve denge süresinin sonrasında adsorpsiyonda artış görülmemiştir. Bu durum karıştırma ya da temas süresinin adsorpsiyonu belli bir yere kadar etkilediğini göstermektedir (Kırbıyık ve diğ.,2012).

4.1.1.6 Karıştırma hızı etkisi

Karıştırma hızının gümüşün geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla deneyler farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Deneyler 100 rpm ile 300 rpm arasında 50 rpm'lik artışlarla, çalışma koşulları sıcaklık 20°C, karıştırma süresi 1 saat, kullanılan adsorbent miktarları 0,1 gram olacak şekilde çalışılmıştır. Farklı karıştırma hızlarına karşılık çözeltideki gümüş konsantrasyonu değişimi grafiği Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



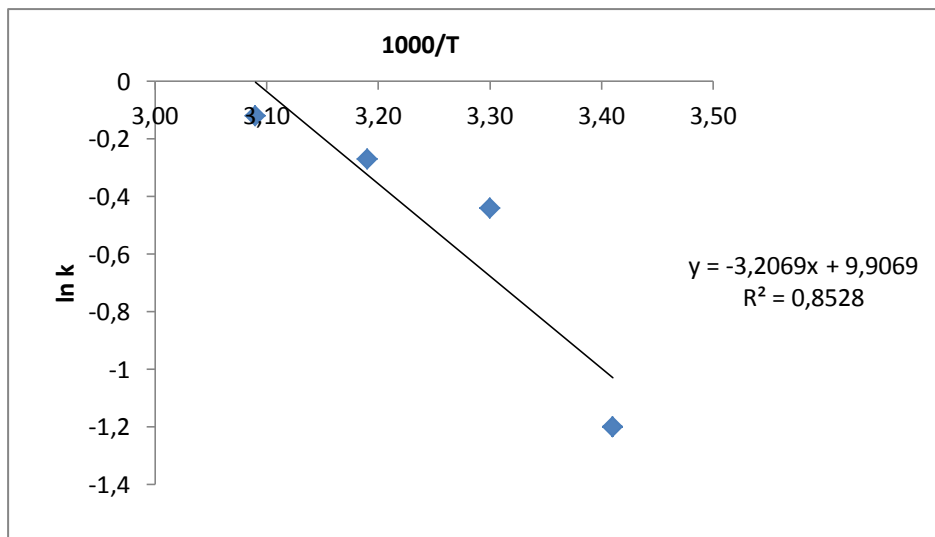
Şekil 4.6 Karıştırma hızının kitosan-poliakrilamid hidrojeli ile yapılan gümüş geri kazanımı üzerine etkisi

Şekil 4.6'daki grafik incelendiğinde karıştırma hızının artışıyla, çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun önce az bir miktarda arttığı sonra azaldığı görülmektedir. Gümüş konsantrasyonunun azalması bize karıştırma hızının artışının adsorpsiyonu olumlu yönde etkilediğini göstermektedir. Bu sebeple çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun en düşük olduğu karıştırma hızı 300 rpm, kitosan-poliakrilamit hidrojeliliyle yapılan gümüşün geri kazanımı için uygun karıştırma hızı olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri yüksek karıştırma hızlarında yapıldığında gümüş tutulma yüzdesinin %52'lere kadar arttığı gözlenmiştir.

Yapılan bir literatür çalışmasına göre; karıştırma hızı 90 rpm'den 150 rpm'e azar azar artırıldığında 2'şer saat süreyle, kitin tozu ve tanecikleriyle yapılan gümüş geri kazanımının %94'ten %95 ve %97'ye çıktığı görülmüştür. Ayrıca; yapılan çalışmada karıştırma hızı 90 rpm olduğunda, karıştırma hızının homojenlik sağlamaya yetmediği ancak 150 rpm ve üstü karıştırma hızlarında yeterince güçlü karıştırma ve homojenlik sağlandığı gözlenmiştir (Songkroah ve diğ., 2004).

4.1.2 Kitosan-poliakrilamit hidrojelinin gümüş geri kazanımının aktivasyon enerjisi ve hız sabitlerinin tespiti

Kitosan-poliakrilamit hidrojelinin gümüş geri kazanımının aktivasyon enerjisinin hesaplanması için 3.1 eşitliği kullanılarak hız sabitleri hesaplanmıştır. Hız sabitleri hesaplandıktan sonra uygun değerler kullanılarak $1000/T$ 'ye karşılık $\ln k$ grafiği çizilmiştir.



Şekil 4.7 Kitosan-poliakrilamit hidrojelinin gümüş geri kazanımının Arrhenius grafiği

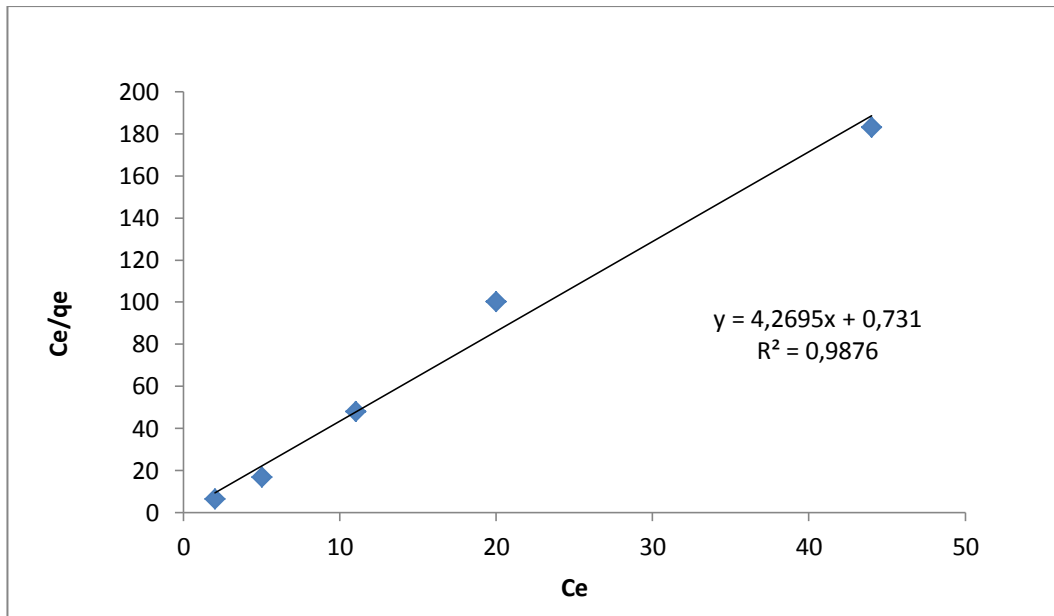
Şekil 4.7'deki doğrunun eğiminden E_a/R değeri okunup, aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Eğim değeri -3,2069'tür. Bu değerden aktivasyon enerjisinin 26,66 kJ/mol olduğu bulunmuştur.

Fiziksel adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi mol başına 10 kcal'den daha az, kimyasal adsorpsiyonda ise mol başına 20-100 kcal aralığındadır. Bu referans değerlere göre; kitosan-poliakrilamit hidrojeliliyle yapılan adsorpsiyon işleminin, fiziksel adsorpsiyon olduğu saptanmıştır.

4.1.3 Kitosan-poliakrilamit hidrojelinin gümüş geri kazanımının adsorpsiyon izotermine uygunluğu

4.1.3.1 Langmuir adsorpsiyon izotermi

Kitosan-poliakrilamit hidrojelinin gümüş geri kazanımının Langmuir adsorpsiyon modeline uygun olup olmadığının incelenmesi amacıyla Şekil 4.8 deki C_e/q_e 'ye karşılık C_e grafiği çizilerek doğrunun ordinatı kestiği noktanın değerinden K_L , eğim değerinden a_L değeri hesaplanmıştır.



Şekil 4.8 Kitosan-poliakrilamit hidrojelinin gümüş geri kazanımının Langmuir izoterm modeli

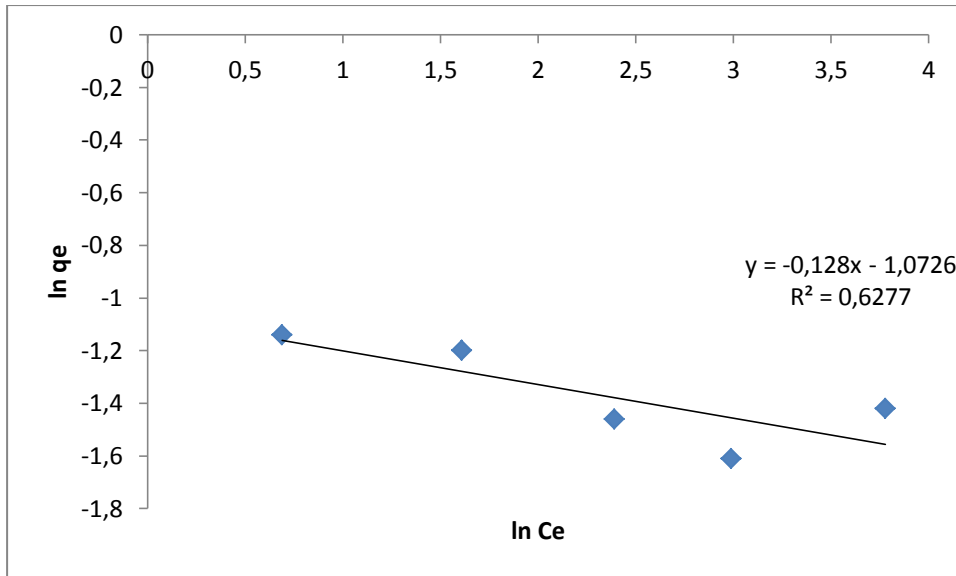
Hesaplamalar sonucu doğrunun ordinatı kestiği noktanın değerinden K_L değeri 1,36 l/g, eğim değerinden a_L değeri 5,81 l/mg hesaplanmıştır.

Kitosan-poliakrilamit hidrojelinin gümüş geri kazanımının Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olup olmadığının belirlenmesi için 3.5 eşitliğinden R_L adsorpsiyon verimliliği değeri 0.0034 olarak hesaplanmıştır. Bu değerin 0 ile 1 arasında olması ve R^2 değerinin bire çok yakın olması, kitosan-poliakrilamit hidrojelini ile yapılan gümüş geri kazanımının Langmuir Adsorpsiyon İzotermine uygun olduğunu göstermektedir. 3.6 eşitliği kullanılarak Q_{max} adsorpsiyon kapasitesi değerinin 23 mg/g olduğu hesaplanmıştır.

Yapılan bir literatür çalışmasında, zeolit kullanılarak sulu çözeltilerden gümüşün geri kazanımı sağlanmış ve zeolit maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 33.23 mg/g olduğu belirtilmiştir. (Akgül ve diğ., 2006)

4.1.3.2 Freundlich adsorpsiyon izotermi

Kitosan-poliakrilamit hidrojelinin gümüş geri kazanımının Freundlich adsorpsiyon modeline uygun olup olmadığının incelenmesi amacıyla Şekil 4.9'deki $\ln q_e$ 'ye karşılık $\ln C_e$ grafiği çizilerek doğrunun ordinatı kestiği noktanın değerden K_F , eğim değerinden n değeri hesaplanmıştır.

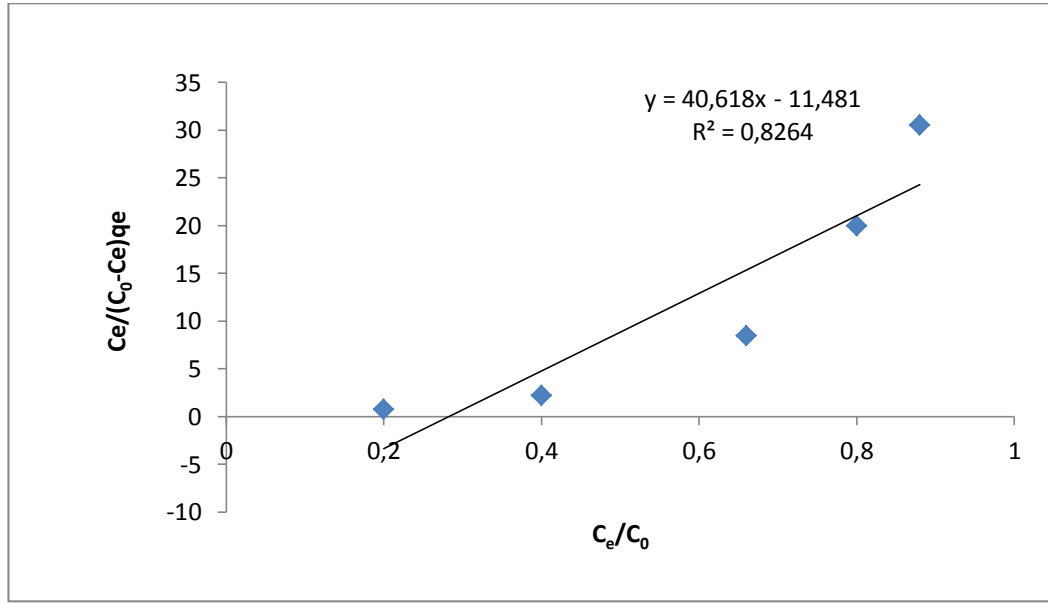


Şekil 4.9 Kitosan-poliakrilamit hidrojelinin gümüş geri kazanımının Freundlich izoterm modeli

Hesaplamalar sonucu n değerinin -2.45 olduğu elde edilmiştir. n değerinin negatif olması ve R^2 değerinin birin çok altında olması, kitosan-poliakrilamit hidrojelinin gümüş geri kazanımının Freundlich adsorpsiyon izotermine uygun olmadığını göstermiştir.

4.1.3.3 Brunauer-Emmet-Teller adsorpsiyon izotermi

Kitosan-poliakrilamid hidrojelinin gümüş geri kazanımının BET adsorpsiyon modeline uygun olup olmadığının incelenmesi amacıyla Şekil 4.10'deki $C_e/(C_0 - C_e)$.'ye karşılık C_e/C_0 grafiği çizilmiştir, doğrunun ordinatı kestiği noktanın değerden $1/K.b$, eğim değerinden $K-1/K.b$ değeri hesaplanmıştır.

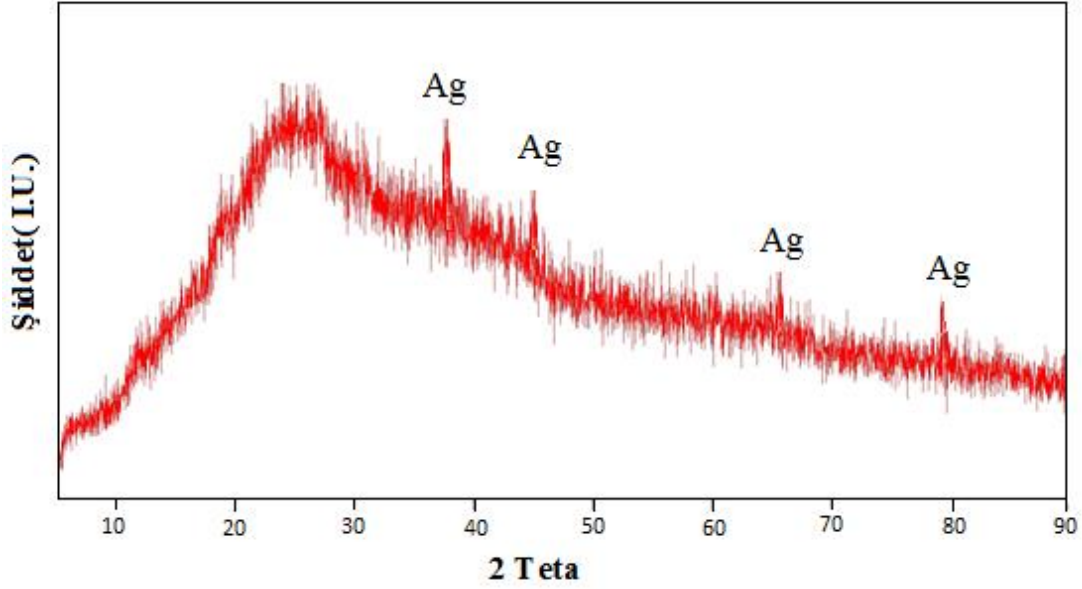


Şekil 4.10 Kitosan-poliakrilamid hidrojelinin gümüş geri kazanımının BET izoterm modeli

Hesaplamalar sonucu doğrunun ordinatı kestiği noktanın değerinden $K.b$ değeri -0.087 elde edilmiştir. $K.b$ değerinin negatif olması ve R^2 değerinin bire yakın olmaması kitosan-poliakrilamid hidrojelinin gümüş geri kazanımının BET adsorpsiyon izotermine uygun olmadığını göstermiştir.

4.1.4 Gümüş adsorbe edilmiş kitosan-poliakrilamid hidrojelinin morfolojik yapısının incelenmesi

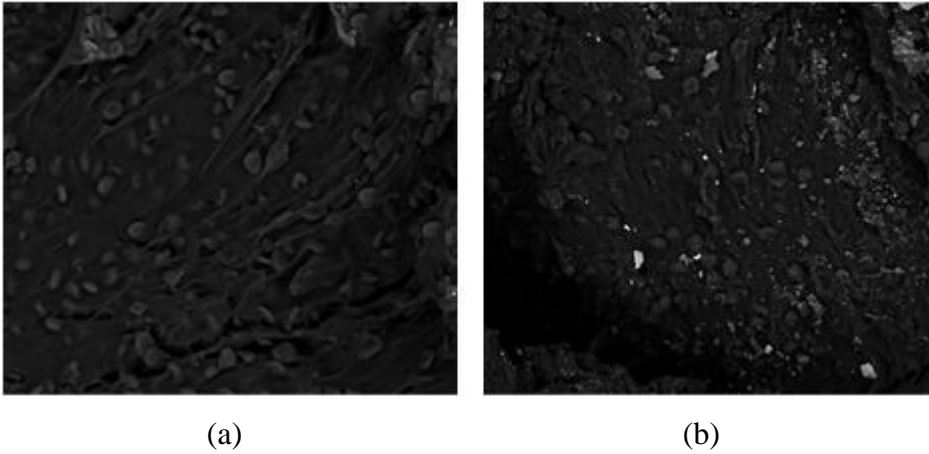
Kitosan-poliakrilamid hidrojeline gümüş adsorpsiyonunun, hidrojellerin morfolojik yapısında meydana getirdiği değişiklikler gümüş adsorpsiyonunu ispatlamaktadır. Kitosan poliakrilamid hidrojeline gümüş adsorpsiyonuna ilişkin XRD desenleri Şekil 4.11'de sunulmuştur.



Şekil 4.11 Kitosan poliakrilamid hidrojelinin gümüş geri kazanımına ilişkin XRD desenleri

Kitosan-poliakrilamidin adsorbent olarak kullanıldığı gümüş adsorpsiyonu işlemdeki XRD desenleri (Şekil 4.11), saf gümüşün XRD desenleri ile karşılaştırmalı olarak incelendiğinde; saf gümüşe ait spesifik pikler olan $2\theta = 38.2^\circ$, 44.4° , 64.6° , 77.5° ve 81.7° değerlerindeki pikler kitosan-poliakrilamid amorf yapısı üzerinde tespit edilmiştir. Bu kristal piklerin hidrojel üzerindeki gümüş yapısını temsil ettiği sonucuna varılmıştır.

Kitosan-poliakrilamidin adsorbent olarak kullanıldığı gümüş adsorpsiyonu işlemdeki SEM görüntüleri Şekil 4.12’de sunulmuştur.



Şekil 4.12 a) Saf kitosan-poliakrilamid hidrojelinin $\times 100$ büyütmede SEM mikrografları b) Ag adsorbe edilmiş kitosan-poliakrilamid hidrojelinin $\times 100$ büyütmede SEM mikrografları.

SEM görüntüleri incelendiğinde, saf hidrojinin pürüzlü ve porlu yapısı görülmektedir. Gümüş adsorbe edilen hidrojelde ise yüzeye düzensiz olarak yayılmış olan gümüş parçacıklarını parlak şekilde izlemek mümkündür. Bu yüzeyel tutunum sadece fiziksel kuvvetlerle gümüşün yüzeye adsorplandığını ifade etmektedir.

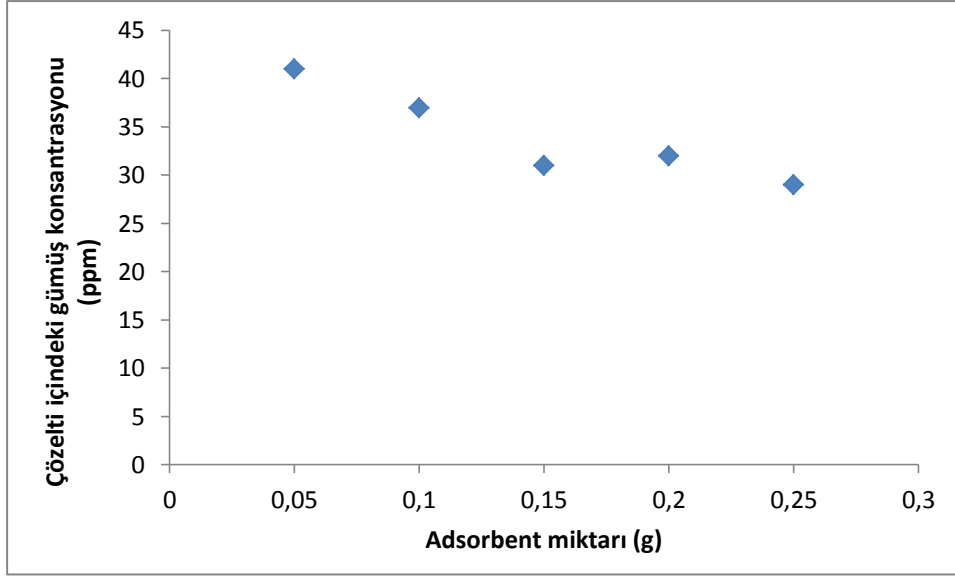
4.2 Kitosan-Selüloz Hidrojelinin Gümüş Geri Kazanımı

Adsorbent olarak kitosan-selüloz hidrojelini kullanılarak yapılan adsorplama deneyleri sonucunda öncelikle gümüşün geri kazanımı için uygun koşullar belirlenmiş, hız sabitleri ve aktivasyon enerjisi hesaplanmış ve gümüşün geri kazanımının Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller (BET) izoterm modellerine uygun olup olmadığı incelenmiştir. Bu işlemler sonrasında SEM ve XRD analizleri yapılarak, gümüşün adsorplandığı kanıtlanmıştır.

4.2.1 Kitosan-selüloz hidrojinin gümüş geri kazanımının uygun koşullarının belirlenmesi

4.2.1.1 Adsorbent (kitosan-selüloz hidrojelini) miktarı etkisi

Adsorbent miktarının gümüşün geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla, deneyler farklı miktarlarda kitosan-selüloz hidrojelini kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deney setinde adsorbent miktarı 0.05 gram ile 0.25 gram arasında 0.05 gram artışlarla değiştirilmiş, çalışma koşulları sıcaklık 20°C, karıştırma hızı 150 rpm ve karıştırma süresi 1 saat olacak şekilde çalışılmıştır. Kullanılan hidrojel miktarlarına karşılık çözeltideki gümüş konsantrasyonu grafiği Şekil 4.13’de gösterilmiştir.

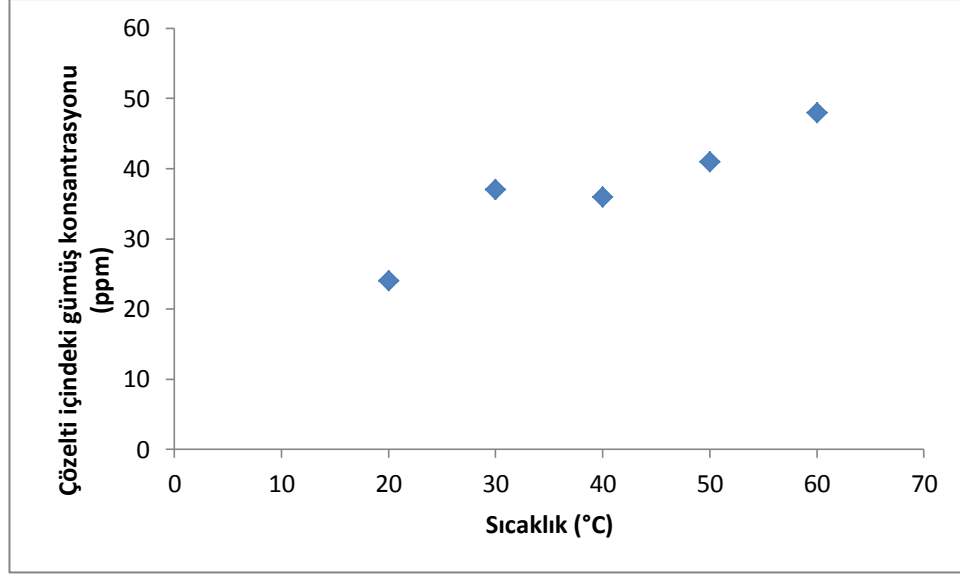


Şekil 4.13 Adsorbent (kitosan-selüloz hidrojel) miktarının gümüş geri kazanımı üzerine etkisi

Şekil 4.13'deki grafik incelendiğinde adsorbent miktarının artışıyla çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun 0.15 gram değerine kadar azaldığı devamında ise yaklaşık olarak sabitlendiği görülmektedir. Çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun azalması, adsorbent miktarının artışının adsorpsiyonu olumlu yönde etkilediğini, göstermektedir. Bu sebeple çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun en düşük olduğu adsorbent miktarı değeri 0.25 gram, kitosan-selüloz hidrojeliliyle yapılan gümüşün geri kazanımı için uygun adsorbent miktarı olarak belirlenmiştir.

4.2.1.2 Sıcaklık etkisi

Sıcaklığın, gümüşün geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla deneyler farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Deney setinde sıcaklıklar 20°C ile 60°C arasında 10°C artışlarla değiştirilmiş, çalışma koşulları karıştırma hızı 150 rpm, karıştırma süresi 1 saat ve kullanılan adsorbent miktarları 0,1 gram olacak şekilde çalışılmıştır. Farklı sıcaklıklara karşılık çözeltilerdeki gümüş konsantrasyonu grafiği Şekil 4.14'de gösterilmiştir.



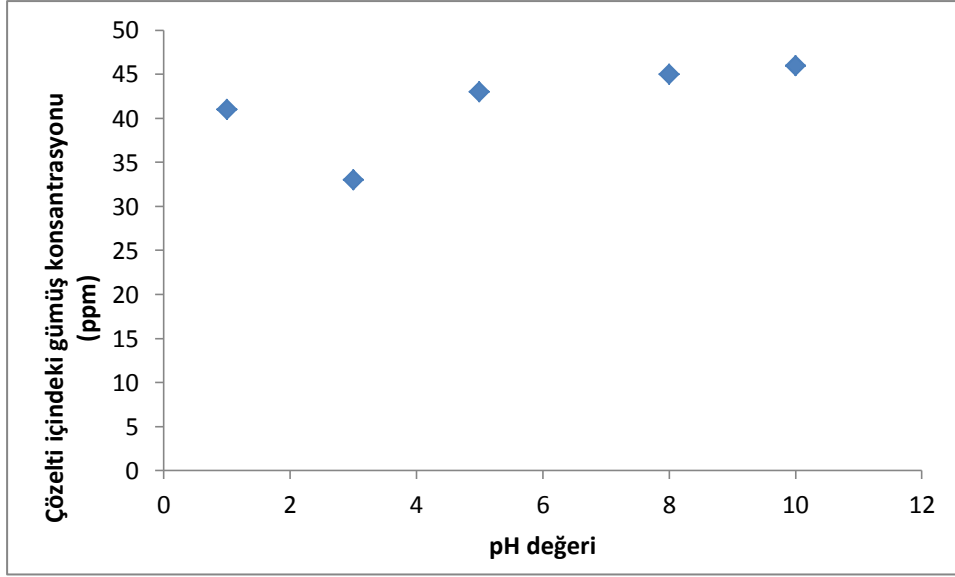
Şekil 4.14 Sıcaklığın kitosan-selüloz hidrojelini ile yapılan gümüş geri kazanımı üzerine etkisi

Şekil 4.14'deki grafik incelendiğinde sıcaklık artışıyla çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun genelde arttığı görülmektedir. Çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun artış göstermesi, sıcaklık artışının adsorpsiyonu olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir. Bu sebeple çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun en düşük olduğu sıcaklık değeri 20°C, kitosan-selüloz hidrojeliniyle yapılan gümüşün geri kazanımı için uygun sıcaklık olarak belirlenmiştir.

5°C ile 30°C arasında yapılan izoterm çalışmalarında sıcaklığın biyosorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiştir. Çalışmalar sonucunda 5°C ile yapılan deneylerde adsorpsiyon kapasitesinin 14,5 mg/g değeriyle en yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum bize adsorpsiyon prosesinin ekzotermik bir proses olduğunu, sıcaklık artışının adsorpsiyonu olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir (Mungasavalli ve diğ., 2007).

4.2.1.3 pH değeri etkisi

pH değerinin gümüşün geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla deneyler farklı pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Deney setinde pH değerleri 1.0, 3.0 ,5.0 ,8.0 ve 10.0 ve çalışma koşulları sıcaklık 20°C, karıştırma hızı 150 rpm, karıştırma süresi 1 saat ve kullanılan adsorbent miktarları 0,1 gram olacak şekilde çalışılmıştır. Farklı pH değerlerine karşılık çözeltilerdeki gümüş konsantrasyonu grafiği Şekil 4.15'da gösterilmiştir.



Şekil 4.15 pH değerinin kitosan-selüloz hidrojelini ile yapılan gümüş geri kazanımı üzerine etkisi

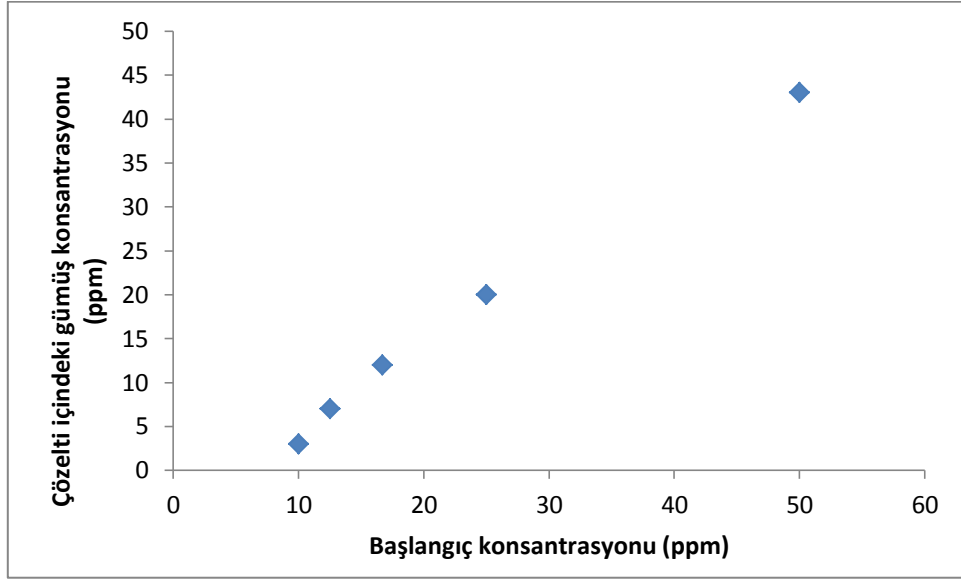
Şekil 4.15’deki grafik incelendiğinde pH değerinin artışıyla çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun önce azaldığı sonra arttığı görülmektedir. Çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun azalması pH değerinin artışının adsorpsiyonu olumlu yönde etkilediğini, çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun artması pH değerinin artışının adsorpsiyonu olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir. Bu sebeple çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun en düşük olduğu pH değeri 3.0, kitosan-selüloz hidrojelini ile yapılan gümüşün geri kazanımı için uygun pH değeri olarak belirlenmiştir.

Yapılan bir literatür çalışmasında gümüş metalini geri kazanmak için modifiye edilmiş kitosan reçinesi kullanarak, 1.0 ile 8.0 değerleri arasında değişen pH değerlerinde çalışarak yaptıkları adsorpsiyon deneyleri sonucunda, pH’ın 4.0 olduğu deney sonuçlarının en yüksek adsorpsiyon kapasitesini verdiği belirtilmiştir (Wang ve diğ., 2010).

4.2.1.4 Başlangıç konsantrasyonu etkisi

Gümüş çözeltilisinin başlangıç konsantrasyonunun gümüşün geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla deneyler farklı başlangıç konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Deney setinde 50, 25, 16.7, 12.5 ve 10 ppm başlangıç konsantrasyonlarıyla, çalışma koşulları sıcaklık 20°C, karıştırma hızı 150 rpm,

kariştırma süresi 1 saat ve kullanılan adsorbent miktarları 0,1 g olacak şekilde çalışılmıştır. Farklı başlangıç konsantrasyonlarına karşılık gümüş tutulma yüzdesi grafiği Şekil 4.16’da gösterilmiştir.



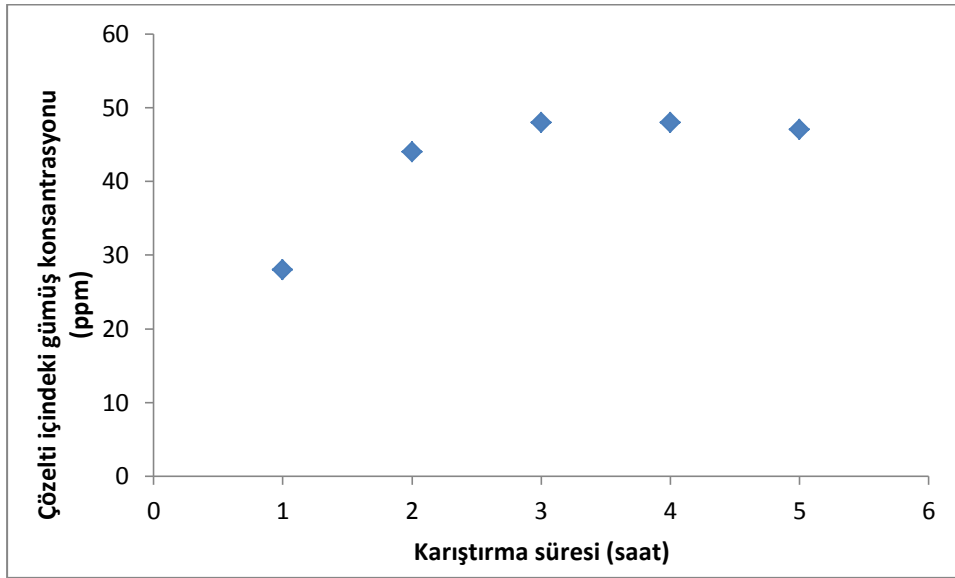
Şekil 4.16 Başlangıç konsantrasyonunun kitosan-selüloz hidrojelini ile yapılan gümüş geri kazanımı üzerine etkisi

Şekil 4.16’deki grafik incelendiğinde başlangıç konsantrasyonunun artışıyla adsorplanan gümüş miktarının azaldığı görülmektedir. Adsorplanan gümüş miktarının azalması, başlangıç konsantrasyonunun yüksek olmasının adsorpsiyonu olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir. Bu sebeple adsorplanan gümüş miktarının en yüksek olduğu başlangıç konsantrasyonu değeri 10 ppm, kitosan-selüloz hidrojeliliyle yapılan gümüşün geri kazanımı için uygun başlangıç konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucu, deneyler düşük başlangıç konsantrasyonlarında gerçekleştirildiğinde gümüş tutulma yüzdesinin %70’lere kadar arttığı saptanmıştır.

Bir literatür çalışmasına göre; bir sorbentte tutulma yapılabilecek bağlanma bölgesi sayısı yani adsorpsiyon gerçekleştirilecek aktif bölgelerin sınırlı olması nedeniyle altın tutulma miktarı belli bir noktadan sonra sabit kalacaktır. Bu durum, başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla tutulma yüzdesinin azalmasını arasındaki nedeni açıklamaktadır (Binupriya ve diğ.,2007).

4.2.1.5 Karıştırma süresi etkisi

Karıştırma süresinin gümüşün geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla deneyler farklı karıştırma sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Deneyler 1 saat ile 5 saat arasında 1 saatlik artışlarla değişen sürelerde yapılmış, çalışma koşulları sıcaklık 20°C, karıştırma hızı 150 rpm ve kullanılan adsorbent miktarları 0,1 g olacak şekilde çalışılmıştır. Farklı karıştırma sürelerine karşılık çözeltideki gümüş konsantrasyonu grafiği Şekil 4.17’de gösterilmiştir.

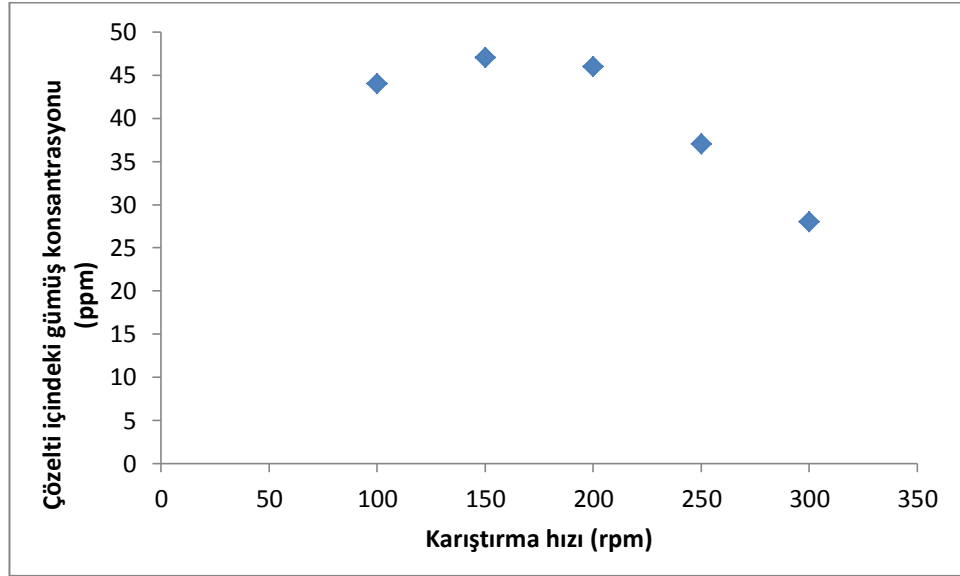


Şekil 4.17 Karıştırma süresinin kitosan-selüloz hidrojel ile yapılan gümüş geri kazanımı üzerine etkisi

Şekil 4.17’deki grafik incelendiğinde karıştırma süresinin artışıyla, çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun arttığı görülmektedir. Gümüş konsantrasyonunun artış göstermesi, karıştırma süresinin artışının adsorpsiyonu olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir. Bu sebeple çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun en düşük olduğu karıştırma süresi 1 saat, kitosan-poliakrilamid hidrojel ile yapılan gümüşün geri kazanımı için uygun karıştırma süresi olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde karıştırma süresinin artışıyla, gümüş tutulmasının olumsuz yönde etkilendiği ve gümüş tutulma yüzdesinde %4 oranında bir azalma geldiği gözlenmiştir.

4.2.1.6 Karıştırma hızı etkisi

Karıştırma hızının gümüşün geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla deneyler farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Deneyler 100 rpm ile 300 rpm arasında 50 rpm'lik artışlarla, çalışma koşulları sıcaklık 20°C, karıştırma süresi 1 saat ve kullanılan adsorbent miktarları 0,1 gram olacak şekilde çalışılmıştır. Farklı karıştırma hızlarına karşılık çözeltilerdeki gümüş konsantrasyonu grafiği Şekil 4.18'de gösterilmiştir.



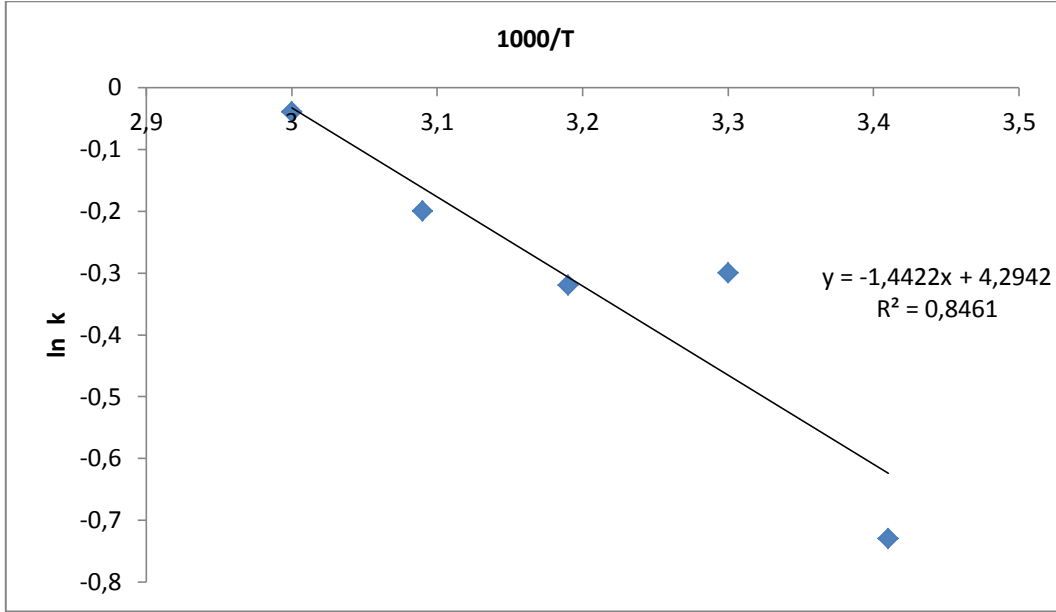
Şekil 4.18 Karıştırma hızının kitosan-selüloz hidrojel ile yapılan gümüş geri kazanımı üzerine etkisi

Şekil 4.18'deki grafik incelendiğinde karıştırma hızının artışıyla, çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun önce arttığı sonra azaldığı görülmektedir. Gümüş konsantrasyonunun azalması, karıştırma hızının artışının adsorpsiyonu olumlu yönde etkilediğini göstermektedir. Bu sebeple çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun en düşük olduğu karıştırma hızı 300 rpm, kitosan-poliakrilamid hidrojel ile yapılan gümüşün geri kazanımı için uygun karıştırma hızı olarak belirlenmiştir.

Bir literatür çalışmasına göre; karıştırma hızı 90 rpm'den 150 rpm'e azar azar artırıldığında 2'şer saat süreyle, kitin tozu ve tanecikleriyle yapılan gümüş geri kazanımının %94'ten %95 ve %97'ye çıktığı görülmüştür. Ayrıca; yaptıkları çalışmalarda karıştırma hızı 90 rpm olduğunda, karıştırma hızının homojenlik sağlamaya yetmediği ancak 150 rpm ve üstü karıştırma hızlarında yeterince güçlü karıştırma ve homojenlik sağlandığı gözlemlenmiştir (Songkroah ve diğ.,2004).

4.2.2 Kitosan-selüloz hidrojelinin gümüş geri kazanımının aktivasyon enerjisi ve hız sabitlerinin tespiti

Kitosan-selüloz hidrojelinin gümüş geri kazanımının aktivasyon enerjisinin hesaplanması için 3.1 eşitliği kullanılarak hız sabitleri hesaplanmıştır. Hız sabitleri hesaplandıktan sonra aşağıdaki değerler kullanılarak $1000/T$ 'ye karşılık $\ln k$ grafiği çizilmiştir.



Şekil 4.19 Kitosan-selüloz hidrojelinin gümüş geri kazanımının Arrhenius grafiği

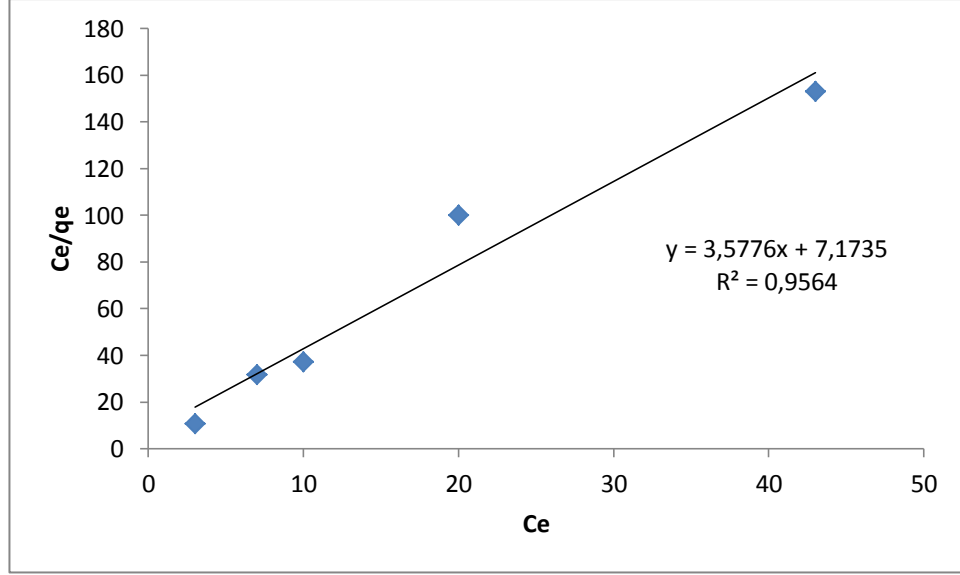
Şekil 4.19'deki doğrunun eğiminden E_a/R değeri okunup, aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Eğim değeri -1.4422'tür. Bu değerden aktivasyon enerjisinin 12.00 kJ/mol olduğu hesaplanmıştır.

Kitosan-poliakrilamit hidrojeliyle yapılan adsorpsiyon işleminin, fiziksel adsorpsiyon olduğu belirlenmiştir.

4.2.3 Kitosan-selüloz hidrojelinin gümüş geri kazanımının adsorpsiyon izotermine uygunluğu

4.2.3.1 Langmuir adsorpsiyon izotermi

Kitosan-selüloz hidrojelinin gümüş geri kazanımının Langmuir adsorpsiyon modeline uygun olup olmadığının incelenmesi amacıyla Şekil 4.20'deki C_e/q_e 'ye karşılık C_e grafiği çizilmiş, doğrunun ordinatı kestiği noktanın değerinden K_L , eğim değerinden a_L değeri hesaplanmıştır.



Şekil 4.20 Kitosan-selüloz hidrojelinin gümüş geri kazanımının Langmuir izoterm modeli

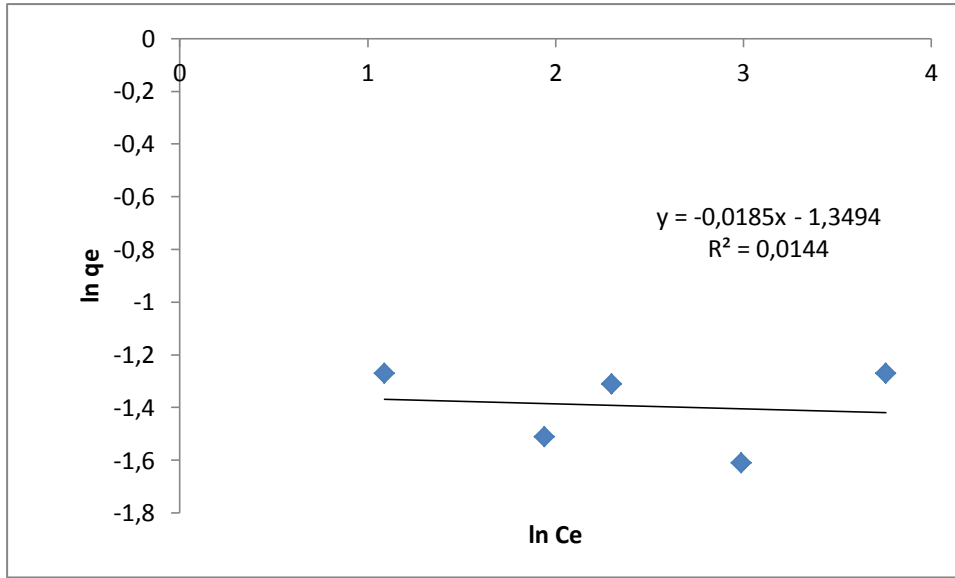
Hesaplamalar sonucu doğrunun ordinatı kestiği noktanın değerinden K_L değeri 0.14 l/g, eğim değerinden a_L değeri 0.51 l/mg elde edilmiştir.

Kitosan-selüloz hidrojelinin gümüş adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olup olmadığının belirlenmesi için 3.5 eşitliğinden R_L adsorpsiyon verimliliği değeri 0.038 olarak hesaplanmıştır. Bu değer 0 ile 1 arasında olması ve R^2 değerinin bire çok yakın olması, kitosan-selüloz hidrojelini ile yapılan gümüş geri kazanımının Langmuir Adsorpsiyon İzotermine uygun olduğunu göstermektedir. 3.6 eşitliği kullanılarak Q_{max} adsorpsiyon kapasitesi değerinin 28 mg/g olduğu hesaplanmıştır.

Yapılan bir literatür çalışmasına göre; Alfalfa biyokütlesi kullanılarak 7.0-9.0 pH aralığında gümüş geri kazanımı yapılmış ve biyokütlenin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 27.37 mg/g olduğu belirtilmiştir (Herrera ve diğ., 2003)

4.2.3.2 Freundlich adsorpsiyon izotermi

Kitosan-selüloz hidrojelinin gümüş geri kazanımının Freundlich adsorpsiyon modeline uygun olup olmadığının incelenmesi amacıyla Şekil 4.21'deki $\ln q_e$ 'ye karşılık $\ln C_e$ grafiği çizilmiş, doğrunun ordinatı kestiği noktanın değerinden K_F , eğim değerinden n değeri hesaplanmıştır.

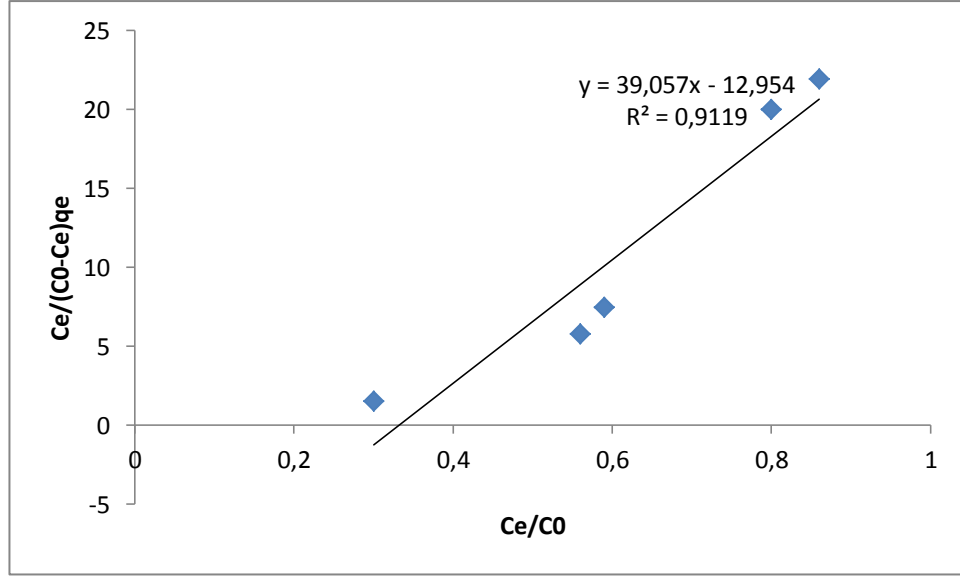


Şekil 4.21 Kitosan-selüloz hidrojelinin gümüş geri kazanımının Freundlich izoterm modeli

Hesaplamalar sonucu n değeri -54.05 elde edilmiştir. n değerinin negatif olması ve R^2 değerinin birin çok altında olması, kitosan-selüloz hidrojelinin gümüş geri kazanımının Freundlich adsorpsiyon izotermine uygun olmadığını göstermiştir.

4.2.3.3 Brunauer-Emmet-Teller adsorpsiyon izotermi

Kitosan-selüloz hidrojelinin gümüş geri kazanımının BET adsorpsiyon modeline uygun olup olmadığının incelenmesi amacıyla Şekil 4.22 deki $C_e/(C_0-C_e).q_e$ 'ye karşılık C_e/C_0 grafiği çizilmiş, doğrunun ordinatı kestiği noktanın değerden $1/K.b$, eğim değerinden $K-1/K.b$ değeri hesaplanmıştır.

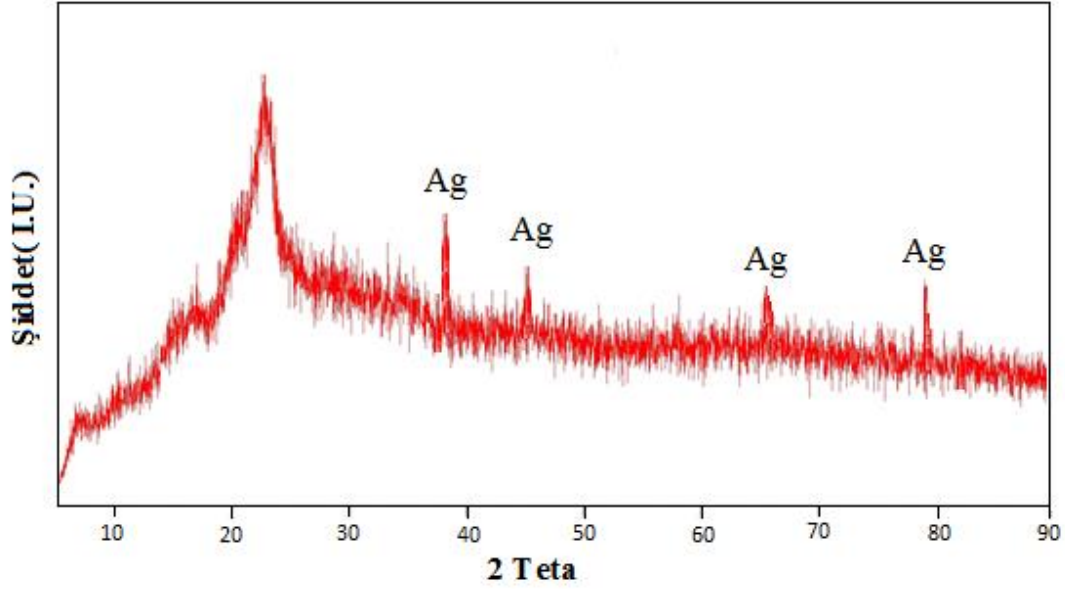


Şekil 4.22 Kitosan-selüloz hidrojelinin gümüş geri kazanımının BET izoterm modeli

Hesaplamalar sonucu doğrunun ordinatı kestiği noktanın değerinden K.b değeri - 0.077 bulunmuştur. K.b değerinin negatif olması ve R^2 değerinin bire yakın olmaması, Kitosan-poliakrilamit hidrojelinin gümüş geri kazanımının BET adsorpsiyon izotermine uygun olmadığını göstermiştir.

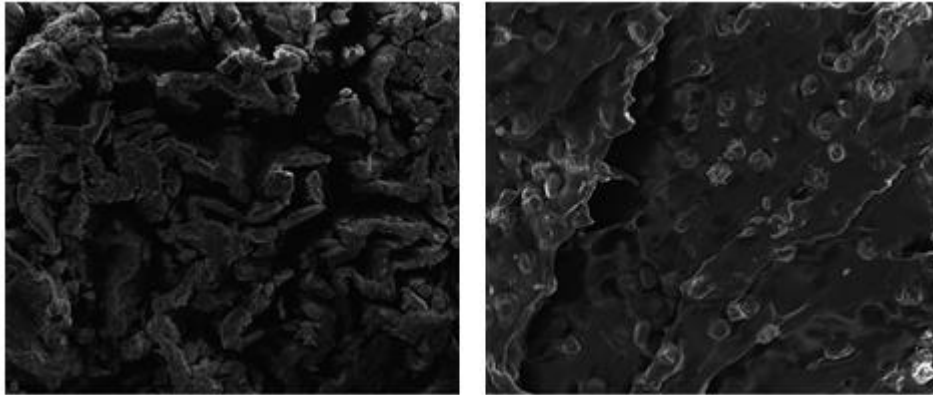
4.2.4 Gümüş adsorbe edilmiş kitosan-selüloz hidrojelinin morfolojik yapısının incelenmesi

Kitosan-selüloz hidrojeline gümüş adsorpsiyonunun, hidrojellerin morfolojik yapısında meydana getirdiği değişiklikler gümüş adsorpsiyonunu ispatlamaktadır. Kitosan-selüloz hidrojeline gümüş adsorpsiyonuna ilişkin XRD desenleri Şekil 4.23'de sunulmuştur.



Şekil 4.23 Kitosan selüloz hidrojelinin gümüş geri kazanımına ilişkin XRD desenleri
 Kitosan-selüloz hidrojelinin adsorbent olarak kullanıldığı gümüş adsorpsiyonu işlemindeki XRD desenleri (Şekil 4.23), saf gümüşün XRD desenleri ile karşılaştırmalı olarak incelendiğinde de kitosan-poliakrilamitin kullanıldığı duruma paralel bir görüntü elde edilmiştir. Saf gümüşe ait spesifik pikler olan $2\theta = 38.2^\circ$, 44.4° , 64.6° , 77.5° ve 81.7° değerlerindeki pikler hidrojel üzerinde görülmüş ve bu durum kitosan-selüloz hidrojelinin gümüşü adsorpladığını ispatlamıştır.

Kitosan-selülozün adsorbent olarak kullanıldığı gümüş adsorpsiyonu işlemindeki SEM görüntüleri Şekil 4.24’de sunulmuştur.



(a)

(b)

Şekil 4.24 a) Saf kitosan-selüloz hidrojelinin $\times 100$ büyütmede SEM mikrografları b) Ag adsorbe edilmiş kitosan-selüloz hidrojelinin $\times 100$ büyütmede SEM mikrografları.

Kitosan selüloz hidrojelinin saf ve gümüş adsorbe olmuş SEM görüntüleri incelendiğinde, benzer durum sözkonusudur. Gümüş adsorbe edilen hidrojelde yüzeyde parlak gümüş parçacıklarını görmek mümkündür. Bu durum gümüşün yüzeye adsorplandığını ispatlamaktadır.

5. SONUÇLAR

1) İlk aşamada kitosan-selüloz hidrojel, seyreltik asit çözeltisi içerisinde hazırlanan kitosan çözeltisi ve selüloz kullanılarak, kitosan-poliakrilamid hidrojel ise seyreltik asit çözeltisi, poliakrilamid ve çapraz bağlayıcı (metilenbisakrilamid) varlığında çapraz bağlanarak sentezlenmiştir. Kurutulan hidrojeller kullanılarak, adsorpsiyon yöntemiyle gümüşün geri kazanımı gerçekleştirilmiş, adsorpsiyon sonucu adsorbent miktarı, adsorbantın başlangıçtaki konsantrasyonu, karıştırma hızı, karıştırma süresi, pH ve sıcaklık parametreleri için uygun koşullar, aktivasyon enerjisi ve adsorpsiyon izotermine uygunluğu belirlenmiştir.

a) Aynı çalışma koşulları (20°C sıcaklık, 150 rpm karıştırma hızı ve 1 saat karıştırma süresi) ve aynı miktarlarda kitosan-poliakrilamid ve kitosan-selüloz hidrojelleri adsorbent olarak kullanılarak yapılan deneyler sonucunda 0.20 gram kitosan-poliakrilamid ve 0.25 gram kitosan-selüloz hidrojel kullanılarak yapılan deneylerin gümüşün geri kazanımı için en iyi verimi sağladığı gözlenmiştir.

b) Sıcaklığın gümüşün geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla diğer koşullar aynı tutularak (150 rpm karıştırma hızı ve 1 saat karıştırma süresi, 0.1 gram adsorbent miktarı) farklı sıcaklıklarda hidrojeller kullanılarak adsorpsiyon deneyleri sonucunda, gümüşün geri kazanımında kitosan-poliakrilamid ve kitosan-selüloz hidrojelleri için 20°C sıcaklığın en yüksek adsorpsiyon verimini sağladığı belirlenmiştir.

c) pH dışındaki çalışma koşulları aynı tutularak (20°C sıcaklık, 150 rpm karıştırma hızı ve 1 saat karıştırma süresi, 0.1 gram adsorbent miktarı) yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda, kitosan-poliakrilamid hidrojel için en yüksek adsorpsiyon verimini sağlayan pH değerinin 5.0, kitosan-selüloz hidrojel için en yüksek adsorpsiyon verimini sağlayan pH değerinin 3.0 olduğu gözlenmiştir. Bunun sonucunda pH değişiminin gümüşün geri kazanımını etkilediği ve asidik ortamların adsorpsiyon verimini arttırdığı belirlenmiştir.

d) Gümüş çözeltilisinin başlangıç konsantrasyonları değiştirilerek gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sonucunda, başlangıç metal konsantrasyonunun gümüşün geri kazanımını etkilediği, kitosan-poliakrilamit ve kitosan-selüloz hidrojelleri kullanılarak yapılan deneylerde 10 ppm başlangıç konsantrasyonunun daha yüksek adsorpsiyon verimi sağladığı gözlenmiştir.

e) Karıştırma süresinin gümüşün geri kazanımı üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan deneyler sonucunda, kitosan-poliakrilamit ve kitosan-selüloz hidrojellerinin her ikisi içinde en uygun karıştırma süresinin 1 saat olduğu belirlenmiş ve karıştırma süresi uzadıkça adsorpsiyonda kullanılan hidrojellerin yüzeylerine adsorplanan gümüşün, desorbe olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

f) Yapılan son deney setinde sıcaklık, karıştırma süresi, pH, başlangıç konsantrasyonu değerleri sabit tutulup, karıştırma hızları değiştirilerek yapılan adsorpsiyon işlemleri için en yüksek adsorpsiyon verimini sağlayan karıştırma hızının 300 rpm olduğu ve karıştırma hızı artışının adsorpsiyon verimini arttırdığı görülmüştür.

2) Kitosan-poliakrilamit ve kitosan-selüloz hidrojelleriyle yapılan gümüşün geri kazanım denkleminin birinci dereceden olduğu kabul edilerek yapılan deneylerin sonucunda, kitosan-poliakrilamit hidrojelini ile yapılan gümüş adsorpsiyonunun aktivasyon enerjisinin 26.66 kJ/mol (6,36 kcal/mol) ve kitosan-selüloz hidrojelini ile yapılan gümüş adsorpsiyonunun aktivasyon enerjisinin 12.00 kJ/mol (2,86 kcal/mol) olduğu hesaplanmıştır. Yapılan literatür araştırmaları sonucunda aktivasyon enerjisinin 10 kcal/mol'den düşük olduğunda gerçekleşen adsorpsiyon türünün fiziksel adsorpsiyon olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

3) Kitosan-poliakrilamit ve kitosan-selüloz hidrojelleri kullanılarak yapılan gümüş geri kazanımı işlemlerinin Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmet-Teller izoterm modellerine uygunluğunun belirlenmesi için regrasyon katsayısı ve gerekli parametreler belirlenmiştir.

a) Gümüş geri kazanımının Langmuir izoterm modeline uyması için regrasyon katsayısının (R^2) 1'e çok yakın ve dağılma sabitinin (R_L) 0 ile 1 değerleri arasında olması gerekmektedir. Kitosan-poliakrilamit hidrojelini ile yapılan adsorpsiyon için regrasyon katsayısının 0.9876, dağılma sabitinin 0.0034, kitosan-

selüloz hidrojeliiyle yapılan adsorpsiyon için regrasyon katsayısının 0.9564, dağılma sabitinin 0.038 olduğunun hesaplanması sonucunda, yapılan gümüş geri kazanımının Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluk gösterdiği belirlenmiştir.

b) Kitosan-poliakrilamit ve kitosan-selüloz hidrojelleriiyle yapılan gümüş geri kazanımının Freundlich izoterm modeline uyması için regrasyon katsayısının (R^2) 1'e çok yakın ve heterojenite faktöründeki ($1/n$) n değerinin $1 < n < 10$ aralığında olması gerekmektedir. Kitosan-poliakrilamit ve kitosan-selüloz hidrojelleriiyle yapılan adsorpsiyon için regrasyon katsayılarının çok düşük, heterojenite faktöründeki n değerinin negatif çıkması sebebiyle yapılan gümüş geri kazanımının Freundlich izoterm modeline uymadığı ortaya çıkmıştır.

c) Kitosan-poliakrilamit ve kitosan-selüloz hidrojelleriiyle yapılan gümüş geri kazanımının Brunauer-Emmet-Teller izoterm modeline uyması için regrasyon katsayısının (R^2) 1'e çok yakın ve K.b değerinin pozitif olması gerekmektedir. Kitosan-poliakrilamit ve kitosan-selüloz hidrojelleriiyle yapılan adsorpsiyon için regrasyon katsayılarının çok düşük, K.b değerinin negatif olması sebebiyle yapılan gümüş geri kazanımının Brunauer-Emmet-Teller izoterm modeline uymadığı gözlemlenmiştir.

4) Kitosan-poliakrilamit ve kitosan-selüloz hidrojellerinin morfolojik yapılarının incelenmesi amacıyla XRD desenleri ve SEM görüntülerine bakılmıştır.

a) Adsorbent olarak kitosan-poliakrilamit ve kitosan-selüloz hidrojelleri kullanılarak yapılan gümüşün geri kazanımı işlemlerindeki XRD desenleri, saf gümüşün XRD desenleri ile karşılaştırıldığında, saf gümüşe ait spesifik pikler olan $2\theta = 38.2^\circ, 44.4^\circ, 64.6^\circ, 77.5^\circ$ ve 81.7° değerlerindeki pikler hidrojeller üzerinde görülmüş ve bu durum kitosan-poliakrilamit ve kitosan-selüloz hidrojellerinin gümüşü adsorpladığını ispatlamıştır.

b) Kitosan-poliakrilamit ve kitosan-selüloz hidrojellerinin saf ve gümüş adsorbe olmuş SEM görüntüleri incelendiğinde, gümüş adsorbe edilen hidrojellerde yüzeyde parlak gümüş parçacıklarını görmek mümkündür. Bu durum gümüşün yüzeye fiziksel kuvvetlerle adsorplandığını ifade etmektedir.

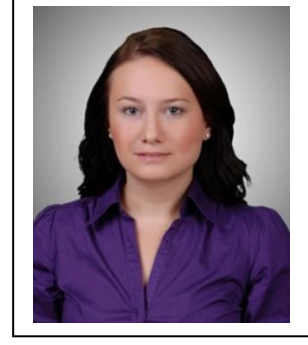
KAYNAKLAR

- Ahalya, N., Ramachandra, T.V., Kanamadi, R.D.**, 2003: Biosorption of heavy metals, *Research Journal Of Chemistry And Environment*,7(4): 71-79
- Akgül, M., Karabakan, A., Acar, O., Yürüm, Y.**, 2006: Removal of silver (I) from aqueous solutions with clinoptilolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 94: 99-104
- Alacabey, İ.**, 2006: Bazı ağır metallerin (kobalt , krom , kadmiyum) doğal ve aktive edilmiş çaldıran Diatomiti (Çaldıran/Van) üzerindeki adsorpsiyon denge çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, 42-44.
- Aydın, B.**, 2011: Elektrikli ve elektronik ekipman atıklarının geri kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 74.
- Balcerzak, M.**, 2002: Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques, *Analytical Sciences*, 18: 737-750
- Bektaş, N., Öncel, S.**, 2003: Lületaşı işletme atıklarının kurşun gideriminde kullanılabilirliğinin incelenmesi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü, Kocaeli.
- Binupriya, A.R., Sathishkumar, M., Kavitha, D., Swaminathan, K., Yun, S., Mun, S.**, 2007: Experimental and Isothermal Studies on Sorption of Congo Red by Modified Mycelial Biomass of Wood-rotting Fungus, *Clean – Soil, Air, Water*, 35(2): 143-150.
- Boztepe, C.**, 2010: Çapraz bağlı anyonik poliakrilamid hidrojellerinin sentezi, karakterizasyonu ve boyar madde ile etkileşimlerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 17.
- Buzkan, İ.**, 2006: Maden yatakları ders notları, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Zonguldak.
- Cebeci, M.S., Güler, Ü.A.**, 2012: Doğal ve aktifleştirilmiş anaerobik çamur kullanılarak metilen mavi boyasının biyosorpsiyonu: Denge, kinetik ve termodinamik çalışmalar, *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 13(41): 13-28.
- Chu, H. C., Chen, K. M.**, 2002: Reuse of activated sludge biomass: I. The rate processes for the adsorption of basic dye, *Process Biochemistry*, 37: 595-600.
- Cui, J., Zhang, L.**, 2008: Metallurgical recovery of metals from electronic waste, *Journal of Hazardous Materials*, 158: 228–256
- Das, N.**, 2010: Recovery of precious metals through biosorption, *Hydrometallurgy*, 103: 180-189

- Davis, S.P.**, 2011: Chitosan: Manufacture, Properties, and Usage (Biotechnology in Agriculture, Industry and Medicine), Handcover, 1-507
- Demir, A., Seventekin, N.**, 2009: Kitin, Kitosan ve Genel Kullanım Alanları, Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, 3(2): 92-103
- Demirkıran, Ş.**, 2010: Kilikya Bölgesi'nden seçilmiş antik mermer eserlerin kökeninin saptanması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 34.
- Dinçtürk Atalay, E.**, 2007: Modifiye Edilmiş Talaşla Ağır Metal Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 8.
- Dinçyürek, Ö.**, 2006: Termik santral uçucu kül tiplerinin atıksulardaki fenolün adsorpsiyon yöntemi ile giderim etkinliklerinin karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 17-20.
- Dutta, P.K., Dutta, J., Tripatti, V.S.**, 2004: Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications, Journal of Scientific & Industrial Research, 63: 20-31
- Erbil, C.**, 1983: Metilen Mavisinin Killer Üzerindeki Adsorpsiyonunun Polarografik Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ersöz, A.**, 2010: Aletli Analiz, Anadolu Üniversitesi Açık Öğretim Fakültesi Yayını, Eskişehir, 224-226, 306-309.
- Gerone, İ.**, 2013: Biyosorbent kullanılarak altın çözeltilisinden altın geri kazanımının uygun koşullarının belirlenmesi ve kinetiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 66-67.
- Günay, E., Öztürk, Y., Sarıgüzel, M.**, 2011: Maddenin "İc Evrenini" Tanımlamak: X-Işınları, Bilim ve Teknik Dergisi, 74-75
- Hamadi, N. K., Swaminathani, S., Chen, X. D.**, 2004: Adsorption of Paraquat Dichloride from Aqueous Solution by Activated Carbon Derived from Used Tire, Journal of Hazardous Materials, 112: 133-141.
- Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A.B., Cansaran-Duman, D., Aras, S.**, 2012: Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları, Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, 69(4): 235-253
- Herrera, I., Gardea-Torresday, J.L., Tiemann, K.J., Peralta-Video, J.R., Armendariz, V., Parsons, J.G.**, 2003: (Binding of silver(I) ions by alfalfa biomass (*Medicago Sativa*): Batch pH, time, temperature and ionic strength studies, Journal of Hazardous Substance Research, 4:1-16
- İleri, R.**, 2000: Çevre Biyoteknolojisi, Değişim Yayınları, Adapazarı, 501-522
- İleri, R., Sümer, B., Şengörür, B.**, 1993: Biyosorpsiyon kinetiği ve izotermelerinin araştırılması, Çevre Dergisi, 7: 39-45

- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., 2003:** İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Metallerin Çevresel Etkileri-1
- Kayacan, S., 2007:** Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara,
- Kaşgöz, H., 1999:** Modifiye poliakrilamidler ve uygulamaları, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1-2.
- Kerti, I., 2011:** Yıldız Teknik Üniversitesi, Nadir ve Kıymetli Metaller Metalurjisi Ders Notları, Gümüş,
- Kırbıyak, Ç., Pütün, A.E., Kılıç, M., Pütün, E., 2012:** Sulu çözeltilerden ağır metallerin adsorpsiyonunda tarımsal atık esaslı aktif karbonun kullanımı, Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Koç Üniversitesi, İstanbul, 3.
- Kırcı, H., Ateş, S., Akgül, M., 2001:** Selüloz ve türevleri, Fen ve Mühendislik Dergisi, 4(2): 119-130
- Li, N., Bai, R., 2005:** Copper adsorption on chitosan–cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms, Separation and Purification Technology, 42: 237–247
- Liao, X., Ma, H., Wang, R., Shi, B., 2004:** Adsorption of UO_2^{+2} on tannins immobilized collagen fiber membrane, Journal of Membrane Science 243: 235–241
- Ma, H., Liao, X., Liu, X., Shi, B., 2006:** Recovery of platinum(IV) and palladium(II) by bayberry tannin immobilized collagen fiber membrane from water solution, Journal of Membrane Science 278: 373–380
- Mungasavalli, T., Viraraghavan, T., Jin, Y., 2007:** Biosorption of chromium from aqueous solutions by pretreated *Aspergillus niger*: Batch and column studies, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 301(1-3): 214-223.
- Özcan, N., 2014:** Lipaz immobilize edilmiş poliakrilamid hidrojellerinin şişme, aktivite ve salım davranışlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yalova, 16-17.
- Özvardarlı, A., 2006:** Çevre biyoteknolojisi uygulamalarında biyosorpsiyonun yeri, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 3-4.
- Park, H., 2002:** Superporous hydrogels for pharmaceutical and other applications, Drug Delivery Technology, 2: 38-44.
- Ramesh, A., Hasegawa, H., Sugimoto, W., Maki, T., Ueda, K., 2008:** Adsorption of gold(III), platinum(IV) and palladium(II) onto glycine modified crosslinked chitosan resin, Bioresource Technology, 99: 3801-3809
- Songkroah, C., Nakbanpote, W., Thiravetyan, P., 2004:** Recovery of silver-thiosulphate complexes with chitin, Process Biochemistry 39: 1553–1559

- Sun, X., Peng, B., Ji, Y., Chen, J., Li, D.,** 2009: Chitosan(chitin)/cellulose composite biosorbents prepared using ionic liquid for heavy metal ions adsorption, *AICHE Journal*, 55(8), 2062–2069.
- Syed, S.,** 2012: Recovery of gold from secondary sources, *Hydrometallurgy*, 115-116: 30-51
- Şahan, A.,** 2007: Farmosetik maddelerin, aktif çamur arıtma prosesinde abiyotik gideriminin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana,18-22.
- Tarım, E.,** 2011: Kitosan ile sulu çözeltilerden krom uzaklaştırması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 9-10.
- Tuncuk, A., Stazi, V., Akcil, A., Yazici, E.Y., Deveci, H.,** 2012: Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling, *Minerals Engineering*, 25(1): 28-37.
- Uslu B., Arbak S.,** 2010: Doku Mühendisliğinde Kitozanın Kullanım Alanları, *Acıbadem Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi*, 1(3): 128-135
- Varlık, C., Erkan, N., Özden, Ö., Mol, S., Baygar, T.,** 2004: Su Ürünleri İşleme Teknolojisi, İstanbul Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 473-474.
- Won, S.W., Mao, J., Kwak, I., Sathishkumar, M., Yun, Y.,** 2010: Platinum recovery from ICP wastewater by a combined method of biosorption and incineration, *Bioresource Technology*, 101:1135-1140
- Wang, L., Xing, R., Liu, S., Yu, H., Qin, Y., Li, K., Feng, J.,** 2010: Recovery of silver (I) using a thiourea-modified chitosan resin, *Journal of Hazardous Materials* 180: 577–582
- Yazıcı, E.Y., Ehsani, A., Deveci, H.,** 2013: Metal içeriği yüksek sülfat çözeltilerinden bakırın çöktürülerek kazanımı, 23rd International Mining Congress & Exhibition of Turkey.
- Zhou, J. L., Banks, C .J.,** 1993: Mechanism of Humic Acid Colour Removal from Natural Waters by Fungal Biomass Biosorption, *Chemosphere*, 27: 607-620.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad: Hicret Akkaya

Doğum Tarihi ve Yeri: 21.03.1985 Osmangazi/BURSA

E-Posta: hicretsener@hotmail.com

Yüksek Lisans: Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü(Tezli) (2012-2015)

Lisans: Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü (2004-2011).

Uluslararası bildiriler:

- 1) **Akkaya, H.**, Saloğlu, D., 2015: Recovery of precious metals by using biocomposites and investigating system kinetics, APMAS 2015, International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress and Exhibition, Türkiye.

Projeler:

- 1) Didem Saloğlu, **Hicret Akkaya**, Biyokompozit malzemeler kullanılarak değerli metallerin geri kazanılması ve sistem kinetiğinin incelenmesi, Yalova Üniversitesi BAP YL 017 PROJESİ 2013, devam.