

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

POLİAMİN POLİMERİ ÜZERİNE ALTIN ADSORPSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Melek YILMAZ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Bilim Dalı

HAZİRAN 2024

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİAMİN POLİMERİ ÜZERİNE ALTIN ADSORPSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Melek YILMAZ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU

Ortak Danışman: Prof. Dr. Mustafa CAN

HAZİRAN 2024

Melek YILMAZ tarafından hazırlanan “POLİAMİN POLİMERİ ÜZERİNE ALTIN ADSORPSİYONU” adlı tez çalışması 07.06.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU (Danışman) Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Mustafa CAN (Ortak Danışman) Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Fatih SÖNMEZ Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Doç. Dr. Asude ATEŞ Sakarya Üniversitesi	



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “POLİAMİN POLİMERİ ÜZERİNE ALTIN ADSORPSİYONU” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

20/05/2024

Melek YILMAZ







TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim bilgi ve emeğini esirgemeyen, yanında çalışmaktan onur duyduğum değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU'na ve ortak danışmanım Sayın Prof. Dr. Mustafa CAN'a,

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübelerini paylaşan Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümünün tüm öğretim üyelerine,

Tez çalışmasını Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü üzerinden 2016-50-01-008 nolu proje ile destekleyen Sakarya Üniversitesine,

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

Melek YILAZ



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. MATERYAL VE METOT	3
2.1. Kullanılan Cihazlar	3
2.2. Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler	3
2.3. 1,3,5-triazin etilendiamin (EDA) polimerin sentezi	3
2.4. Karakterizasyon Yöntemleri	4
2.5. Kesikli Adsorpsiyon, Elüsyon ve Yeniden Kullanılabilirliği Deneyleri	5
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	7
3.1. EDA polimerinin karakterizasyonu	7
3.2. Au(III) Adsorpsiyonuna pH ve pCl'nin Etkisi	11
3.3. Au(III) Adsorpsiyonun Kinetiği	14
3.4. Au(III) adsorpsiyon izotermi	17
3.5. Sıcaklığın Au(III) adsorpsiyonuna etkisi	23
3.6. Adsorpsiyon Mekanizması	24
3.7. EDA, TETA ve PEHA Polimerlerinin Tekrar Kullanılabilirliği	34
4. SONUÇLAR	37
KAYNAKLAR	39
ÖZGEÇMİŞ	45



KISALTMALAR

FTIR	: Fourier Dönüşüm İnfrared Spektroskopisi
BET	: Brauner Emmet Teller
AAS	: Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-ışını Kırınımı Spektroskopisi
XPS	: X-ışını fotoelektron Spektroskopisi
FAAS	: Alevli Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi
EDA	: 1,3,5 triazin-etilen diamin



SİMGELER

°C	: Santigrat derece
K	: Kelvin
% R	: % Geri kazanım
L	: Litre
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
t_k	: Karıştırma süresi
dk	: Dakika
g	: Gram
M	: Molarite
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
q_e	: Dengede durumunda adsorplanan Au(III) miktarı, mg/g
V	: Adsorpsiyon sistem hacmi, L
W	: Adsorban kütlesi, g
C_e	: Çözeltilinin denge konsantrasyonu, mg/L
C₀	: Çözeltilinin başlangıç konsantrasyonu, mg/L
C_{el}	: Elüentteki Au(III) derişimi, mg/L
C_{num}	: Numunedeki Au(III) derişimi, mg/L
V_{el}	: Elüentin hacmi, mL
V_{num}	: Numunenin hacmi, mL
K_L	: Langmuir izoterm sabitleiri
a_L	: Langmuir sabiti, L/mg
R_L	: Ayıma Faktörü
K_f	: Freundlich sabiti
n	: Freundlich adsorpsiyon sabiti



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1. Yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe, partikül içi yayılım kinetik eşitlikleri.....	15
Tablo 3.2. Au(III) iyonlarının EDA, TETA ve PEHA polimerlerine adsorpsiyonu için kinetik parametreler	15
Tablo 3.3. Adsorpsiyon izoterm eşitlikleri	19
Tablo 3.4. EDA, TETA ve PEHA polimerleri ile Au(III) adsorpsiyonu için izoterm sabitleri.....	21
Tablo 3.5. Literatürdeki azot fonksiyonel grubu içeren diğer adsorbanlar ile yapılan çalışmalarda rapor edilen Au(III) adsorpsiyon kapasiteleri, optimum pH, pCl ve karıştırma süreleri	22
Tablo 3.6. EDA, TETA ve PEHA polimerlerinin spektral atamaları ve saf, Au(III) adsorbe edilmiş ve geri dönüştürülmüş polimerlerin FTIR pik değişiklikleri	27
Tablo 3.7. Adsorpsiyondan sonra polimerlerin atomik içeriği (%).....	34
Tablo 3.8. EDA, TETA ve PEHA polimerlerinin ardışık adsorpsiyon/desorpsiyon döngülerindeki performansı (elüent:10 mL hacminde 1M HCl içinde %3'lük tiyoüre)	35



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Sentezlenen triazin-etilendiamin (EDA) polimerinin moleküler yapısı	4
Şekil 3.1. EDA polimerinin SEM-EDS görüntüleri	7
Şekil 3.2. EDA, TETA ve PEHA polimerlerinin 77 K'de ölçülen azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi	9
Şekil 3.3. EDA (a) ve PEHA (b) polimerlerinin TG ve DTA eğrileri	10
Şekil 3.4. pH'nın Au(III) adsorpsiyonuna etkisi ($C_0=25$ ve 50 mg/L, 293 K, $W=10$ mg, $V=50$ mL, 200 rpm, süre= 24 saat)	12
Şekil 3.5. Klorür iyonlarının Au(III) adsorpsiyonuna etkisi	13
Şekil 3.6. Au(III)'ün polimerlere adsorpsiyonuna temas süresinin etkileri ($C_0=50$ mg/L, 293 K, 50 mg/ 1000 mL EDA, TETA ve PEHA polimerleri, 200 rpm, $pH=2$, $pCl=1$).	14
Şekil 3.7. Au(III)'ün triazin poliamin polimerleri üzerindeki adsorpsiyon kinetiği. (a) yalancı birinci dereceden modeli; (b) yalancı ikinci dereceden modeli; (c) parçacık içi difüzyon modeli grafikleri ($Au(III) = 50$ mg/L, 293 K, 50 mg/ 1000 mL EDA, TETA ve PEHA polimerlerinin başlangıç konsantrasyonu, 200 rpm, $pH=2$, $pCl=1$ ve çalkalama süresi = $60-600$ dakika)	16
Şekil 3.8. Başlangıç Au(III) konsantrasyonlarının EDA polimeri ile Au(III) adsorpsiyonuna etkileri ($C_0=50-400$ mg/L, 293 K, 10 mg/ 50 mL polimer dozajı, 200 rpm), $pH=2$, $pCl=1$, 24 saat)	17
Şekil 3.9. Başlangıç Au(III) konsantrasyonlarının TETA polimeri ile Au(III) adsorpsiyonuna etkileri ($C_0=50-400$ mg/L, 293 K, 10 mg/ 50 mL polimer dozajı, 200 rpm), $pH=2$, $pCl=1$, 24 saat)	18
Şekil 3.10. Başlangıç Au(III) konsantrasyonlarının PEHA polimeri ile Au(III) adsorpsiyonuna etkileri ($C_0=50-400$ mg/L, 293 K, 10 mg/ 50 mL polimer dozajı, 200 rpm), $pH=2$, $pCl=1$, 24 saat)	18
Şekil 3.11. Sıcaklığın EDA, TETA ve PEHA polimerleri ile Au(III) adsorpsiyonu üzerindeki etkisi. (24 saat, $pH=2$, $pCl=1$, 50 mL, 10 mg polimer)	23
Şekil 3.12. Au(III) adsorbe edilmiş EDA, TETA ve PEHA polimerlerinin EDS haritalamaları ($\times 750$, 20 μm)	24
Şekil 3.13. Saf EDA, Au(III) yüklü ve rejenere EDA (a), Saf TETA, Au(III) yüklü ve rejenere TETA (b), Saf PEHA, Au(III) yüklü ve rejenere PEHA (c)'nin FTIR spektrumları	26
Şekil 3.14. Au(III) adsorbe edilmiş EDA polimerinin XPS spektrumu: (a) wide scan, (b) N 1s core level and (c) Au 4f core level	29
Şekil 3.15. Au(III) adsorbe edilmiş TETA polimerinin XPS spektrumu: (a) wide scan, (b) N 1s core level and (c) Au 4f core level	31
Şekil 3.16. Au(III) adsorbe edilmiş TETA polimerinin XPS spektrumu: (a) wide scan, (b) N 1s core level and (c) Au 4f core level	33
Şekil 3.17. EDA, TETA ve PEHA polimerleri üzerinde Au(III) adsorpsiyonu için önerilen mekanizması	34



POLİAMİN POLİMERİ ÜZERİNE ALTIN ADSORPSİYONU

ÖZET

Anahtar kelimeler: Altın, geri kazanım, adsorpsiyon, şelat reçinesi, FTIR, XPS, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi.

Bu tezde, triazin poliamin polimerleri başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve klorür iyonu içeren çözeltilerden Au(III) iyonlarının adsorpsiyonuna polimerin yapısındaki amin zincir uzunluğunun etkisi karşılaştırılmak üzere triazin etilendiamin (EDA) triazin trietilentetramin (TETA) ve triazin pentaetilenheksamin (PEHA) reçineleri ile Au (III) adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Üretilen polimerlerin karakterizasyonu, Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, termal dirençlerini değerlendirmek için termogravimetrik analiz (TGA), Au(III) adsorpsiyon mekanizmasının incelemek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), polimer yüzeylerindeki değişikliklerin gözlemlenmesi için Au(III) adsorpsiyonundan önce ve sonra SEM ve EDX ile yapılmıştır. Üretilen EDA, TETA ve PEHA polimerlerinin BET yüzey alanları sırasıyla 3.204, 30.75, 10.24 m²/g'dır.

Üretilen polimerlerinin Au(III) adsorpsiyon kapasitesi, kesikli (batch) adsorpsiyon deneyleriyle test edilmiştir. pH, pCl, temas süresi, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Kesikli çalışmalarda EDA, TETA ve PEHA polimerlerinin miktarları 10 mg olarak kullanılmıştır. 25 ve 50 mg/L Au(III) içeren çözeltilerin pH'ı ve pCl'si gerekli değere ayarlanmış ve orbital çalkalayıcı kullanılarak sabit bir çalkalama hızında tüm deneyler gerçekleştirilmiştir. Au(III) derişimlerinin ölçümü için numuneler santrifüj edilip süzölmüştür. Çözeltilerdeki Au(III) derişimleri, Shimadzu 6711F alevli atomik adsorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanılarak ölçölmüş ve polimerlerin gramı başına adsorbe edilen Au(III) miktarları hesaplanmıştır. Tüm polimerler ile Au(III) adsorpsiyonu için optimum pH 2.0 ve optimumum pCl ise 1.0 olarak bulunmuştur. Yalancı ikinci mertebe kinetik eşitliği tüm sistemleri en iyi temsil eden eşitliktir. Langmuir eşitliği yine tüm adsorpsiyon sistemlerine en iyi uyum göstermektedir. Au(III) iyonları için EDA, TETA ve PEHA polimerlerinin Langmuir tek tabaka adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 548,3, 1003 ve 1086 mg/g olarak belirlenmiştir. Amin zincirlerinin uzunluğunun artması ile polimerlerin Au(III) adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizması FTIR, XPS, SEM, SEM-EDS teknikleri ile belirlenmiştir. Hidroksi kloro altın kompleksleri iyonik ve yüzey kompleksi oluşumu mekanizması ile polimerlerin amin gruplarındaki azotlar ile triazin yapısındaki azotlardan daha fazla olarak etkileşmektedir. Beş kere yapılan tekrar kullanım deneylerinde adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir azalma olmamıştır. Ayrıca adsorplanmış Au(III) iyonlarının elüsyonları 1 M HCl içindeki %3'lük tiyoüre çözeltisi ile kolaylıkla yapılmaktadır. Elde edilen sonuçlardan EDA, TETA ve PEHA polimerlerinin yüksek kapasiteli ve dayanımlı olarak altın geri kazanımında kullanılabilir polimerler olduğu sonucuna varılmıştır.



GOLD ADSORPTION ON POLYAMINE POLYMER

SUMMARY

Keywords: Gold, recovery, adsorption, chelate resin, FTIR, XPS, flame atomic absorption spectrometry.

In this study, the effect of linear alkyl amine length in the triazine polymer on the adsorption of Au(III) ions from chloride containing solutions was investigated. For this purpose, 1,3,5-triazine-triethylenetetramine (TETA), 1,3,5-triazine-pentaethylenehexamine (PEHA) and 1,3,5-triazine-ethylenediamine (EDA) polymers were used in this study. Synthesis and characterization of TETA and PEHA was given in our previous studies. 1,3,5-triazine-ethylenediamine (EDA) polymer was newly synthesized in this study. The polymers were characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, TGA for their thermal resistance, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for investigation of the Au(III) adsorption mechanism, SEM and EDX for observation of changes on the polymer surfaces before and after Au(III) adsorption.

The adsorption of Au(III) ions from chloride ion containing solutions by studying of effective factors including pH, pCl, contact time, temperature and initial concentration. After optimization of the adsorption procedure, kinetic, isotherm and thermodynamic calculations were made. Column studies were carried out to investigate reuse of the polymers by eluting adsorbed Au(III) ions with acidic thiourea solution.

The synthesis of 1,3,5-triazine-ethylenediamine (EDA) polymer was performed under following conditions. Potassium carbonate, 10 g, was added to 50 mL of THF in a three-necked flask and the solution was cooled in an ice bath. In one neck of the flask of cyanuric chloride (7.5 g) in 50 mL THF was connected. In another neck of the flask ethylenediamine (9.0 g) in 50 mL THF was attached. The cyanuric chloride and ethylenediamine solutions were slowly added by dropping at flow rate of 1-2 mL min⁻¹ while the content of the flask was constantly agitated with a mechanical stirrer. The stirring of the reaction flask was continued to 24 h by cooling with an ice bath. After reaction period, THF was removed from the flask using rotary evaporator. The remaining polymer in the flask was washed with deionized water (3x100mL) and acetone (3x50 mL), respectively and then, the obtained 1,3,5-triazine-ethylenediamine (EDA) polymer dried in a vacuum oven at 60 °C for 24 h. The synthesis of TETA and PEHA polymers were given in our previous studies. Before using of the polymers for Au(III) adsorption from chloride containing solutions, all polymers were ground by mortar and then sieved. The particles between 150–500 µm were used in the studies.

Au(III) adsorption capacity of the triazine polymers were tested by batch adsorption experiments. The effect of pH, pCl, contact time, temperature and initial concentration were studied. The amounts of EDA, TETA, and PEHA polymers in the batch studies were used to be 10 mg. The pH and pCl of Au(III) solutions at 25 and 50 mg/L were adjusted to the needed value and batch adsorption experiments were performed at a constant shaking rate using a orbital shaker or mechanical stirrer. The kinetic studies

were carried out using 1000 mL of the Au(III) solution and all the other experiments were done using 50 mL of the solution. All samples taken for the measurement of Au(III) level were centrifuged and filtered. Au(III) levels in the solutions were quantified using a Shimadzu 6711F flame atomic adsorption spectrometer (FAAS). The adsorbed Au(III) ions on the per gram of the polymers were calculated based on the mass-balance.

In the column studies, 100 mg of the prepared EDA, TETA and PEHA polymers were filled to a glass column (10 cm in length and 0.7 cm in diameter). Au(III) solution (50 mL) of containing 1 mg/L of Au (III) at pH = 2 and pCl = 1 was passed through the column at definite flow rate 1 mL min⁻¹. The retained Au(III) on the columns was eluted using 3% thiourea in 1 M HCl solution at flow rate 1 mL min⁻¹ and then, Au(III) concentrations in the eluates was quantified using FAAS (n=5).

The EDA and TETA polymers were characterized by SEM, EDS, BET and TG/DTA instruments and characterization of PEHA were given in our previous paper [3]. According to SEM images, EDA polymer has two different types of surface properties that are porous and less porous resulting low BET surface area of the EDA polymer. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of EDA, fits type 1 physical adsorption (physisorption) isotherm of IUPAC classification. According to nitrogen adsorption and desorption of the TETA and PEHA sorbents, it can be concluded that type 1 isotherm shows H3 hysteresis. Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface areas of the EDA, TETA and PEHA were found to be 3.204, 30.75, and 10.24 m²/g, respectively. The average pore size of the EDA, TETA and PEHA polymers were calculated to be 5.2, 31.81, and 15.93 nm, respectively. So, EDA, TETA and PEHA polymers have a mesoporous. The TETA polymer has a bigger pore the others and hence it expected that the TETA has higher capacity.

According to EDS, elemental analysis of EDA polymer contains 49.9% C, 41.8% N, 4.4% O, 4.4% Cl, and 0.4% K. And TETA and PEHA polymers contains C and N elements. Although amine structures in the TETA and PEHA polymers have different lengths, the TETA polymer contains a higher percentage of N atoms according to EDS results.

In order to test the stability of the polymers in high acidic conditions, EDA, TETA and PEHA polymers were treated with 5 M HCl for 24 h. Their mass loss was not observed. So, it can be concluded that polymers are stable at high HCl concentration at room temperature. According to thermal analysis results, mass loss of the EDA polymer (5.3%) up to heating at 449 K (176 °C) arises from the loss of moisture in the pores. TETA polymer mass was decreased 7.1% at 395 K (122 °C). The main decomposition of the EDA and TETA polymer structures starts at 596 K (323 °C) and 514 K (241 °C), respectively. PEHA polymer was not decomposed until 604 K (331 °C).

In the effect of pH studies, pH values of the samples containing 25 or 50 mg/L Au(III) were adjusted between 0.0 and 5.0 using dilute HNO₃ and NaOH solutions. According to results, it can be concluded that the increasing the pH affects adsorption positively. Au(III) adsorption decreased lower pH than 1.0. The Au(III) adsorption was nearly equal between pH 2.0 and 5.0. Hence, pH = 2.0 was selected to be optimum value for Au(III) adsorption on the EDA, TETA and PEHA polymers.

In order to investigate the effect of chloride ions on the Au(III) adsorption, the experiments were carried out at pH = 2.0 and the level of chloride level was changed between 0.1 and 1.0 M. The increase in chloride concentration caused a decreasing in Au(III) adsorption capacity of three polymers. Among the polymers, EDA is the most

affected by chloride ions. For all polymers, 0.1 M chloride concentration was determined to be optimum.

According to the results of the experiments on the Au (III) adsorption kinetics by EDA and PEHA, 97% adsorption of Au (III) onto EDA and PEHA was completed in 10 h. The contact time of 24 h were enough for TETA. So, 24 h was defined as the optimum time due to practical reason for adsorption of Au(III) on EDA, TETA and PEHA polymers.

Pseudo first-order, pseudo second-order, and intraparticle diffusion equation models were used in the study to simulate the Au(III) adsorption kinetics by 1,3,5-triazine-triethylenetetramine (TETA), 1,3,5-triazine-pentaethylenehexamine (PEHA) and 1,3,5-triazine-ethylenediamine (EDA) polymers. The results showed that the EDA polymer has revealed different kinetic properties from TETA and PEHA polymers during adsorption of Au(III) ions and intraparticle diffusion equation with r^2 of 0.9722 presents the adsorption is fitted by pseudo second-order. This shows that the calculated theoretical q_e value is close to the experimental q_e value. The Au(III) adsorption kinetics by 1,3,5-triazine-triethylenetetramine (TETA) and 1,3,5-triazine-pentaethylenehexamine (PEHA) polymers is the best represented by pseudo-second-order.

In order to search, the impact of the initial concentration of Au(III) on the Au(III) adsorption using 1,3,5-triazine-triethylenetetramine (TETA), 1,3,5-triazine-pentaethylenehexamine (PEHA) and 1,3,5-triazine-ethylenediamine (EDA) polymers, the experiments were performed at different initial Au(III) concentrations between 50 to 400 mg/L with shaking time of 24 h. Au(III) adsorption percentages of the 1,3,5-triazine-triethylenetetramine (TETA), 1,3,5-triazine-pentaethylenehexamine (PEHA) and 1,3,5-triazine-ethylenediamine (EDA) polymers were found to be between 18–66%, 48–90% and 52–94%, respectively. The Au(III) adsorption percentage was the highest in then solutions containing of 50 mg/L Au(III) and was found to be at 94% by 1,3,5-triazine-pentaethylenehexamine (PEHA) polymer. The results revealed that the 1,3,5-triazine-pentaethylenehexamine (PEHA) polymer has the highest Au(III) adsorption capacity.

Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson (R-P) isotherm equations were used to investigate Au(III) adsorption equilibrium by 1,3,5-triazine-triethylenetetramine (TETA), 1,3,5-triazine-pentaethylenehexamine (PEHA) and 1,3,5-triazine-ethylenediamine (EDA) polymers. Langmuir isotherm is more acceptable for Au(III) adsorption isotherm by the all polymers based on the correlation coefficients. The maximum Langmuir monolayer Au(III) adsorption capacities of 1,3,5-triazine-ethylenediamine (EDA), 1,3,5-triazine-triethylenetetramine (TETA) and 1,3,5-triazine-pentaethylenehexamine (PEHA) polymers are 548.2, 1002.8 and 1086.4 mg/g, respectively.

To investigate the effect of temperature on the Au(III) adsorption using EDA, TETA and PEHA polymers, 10 mg of the polymers were added 50 mL of solutions containing 200 mg/L Au(III) and the suspensions were shaken for 24 h at 298, 308, 318 and 328 K (25, 35, 45 and 55 °C) temperatures. Au(III) adsorption onto EDA polymer was exothermic, and by using TETA and PEHA polymer Au(III) adsorption was found to be endothermic, may be due to the chemical interaction types.

The reusability of sorbents as an adsorbent is of critical importance as it will reduce the cost in the industry. In order to investigate the reuse of EDA, TETA and PEHA polymers, the adsorption and stripping efficiencies were performed. It was found that

be seen that all Au(III) ions adsorbed on all polymers could be completely separated from the polymers again. In addition, there is no decrease in cycle efficiency even after 5 cycles. Additionally, the acidic thiourea solutions as most popular eluent for the stripping Au(III) ions was used in the present study. It was concluded that Au(III) ions adsorbed on EDA, TETA and PEHA polymers could be successfully stripped with 3% thiourea solution in 1 M HCl.

The high Au(III) adsorption capacity of newly synthesized 1,3,5-triazine-ethylenediamine (EDA), 1,3,5-triazine-triethylenetetramine (TETA) and 1,3,5-triazine-pentaethylenehexamine (PEHA) polymers and their reusability, their high resistance to heat and their easily regeneration with acidic thiourea solutions means that they could easily be used as efficient and high capacity adsorbents in the recycling of Au from wastes.



1. GİRİŞ

Altın, değerli metallerin içinde listelenen ve geniş bir uygulama alanına sahip olan önemli bir metaldir. Özellikle elektronik endüstrisinde kullanılan altının tenörü ortalama bir cevherden çoğu zaman daha fazladır [1]. Dünya kaynaklarının sürdürülebilirliği için elektronik endüstrisinde bol miktarda kullanılan altının geri kazanılarak kullanıma tekrar sunulması önem arz etmektedir.

Elektronik atıkların geri kazanılmasında iyon değişimi reçineleri, biyosorbentler, kompleksleyici adsorbanlar gibi adsorpsiyon yöntemleri ve solvent ekstraksiyonu gibi çeşitli sulu işleme yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında solvent ekstraksiyonu en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Fakat bu yöntemde kullanılan çözücülerin çoğu zehirli, parlayıcı, uçucu özellikleri sebebi ile değişik çevre sorunlarına sebep olmaları gibi sakıncaları olduğundan bu yöntemin çevre dostu bir başka yöntem ile değiştirilmesi gerekmektedir. Ayrıca kullanılan ekstraksiyon sıvılarının çok miktarda kullanılması maliyet bakımından zorlayıcı etkisi olmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi ise yukarıda sayılan dezavantajları giderici bir alternatif tekniklerden birisidir. Yüksek adsorpsiyon kapasiteli, hızlı adsorpsiyon kinetiği olan, buhar ve diğer komponentlerin bulunduğu yüksek sıcaklıklara dayanıklı yeni adsorbanlar ticari işletmeler tarafından istenilmektedir. Yeni adsorpsiyon sistemleri çoğunlukla adsorbanların avantajlarından kaynaklanmaktadır. Bu nedenlerle Au(III) iyonlarının adsorpsiyonu için yüksek kapasiteli adsorbanların üretimi çok önemlidir.

Bu tezde benzer yapıda olan ve değişik amin zincir uzunluğuna sahip lineer alkil amin grubu içeren üç farklı polimer ile Au(III) iyonunun klorür iyonu içeren çözeltilerden adsorpsiyonu incelendi. Çalışmada lineer alkil amin zincirinin uzunluğunun adsorpsiyon verimine etkisi karşılaştırıldı. Kullanılan 1,3,5-triazin-trietilentetramin (TETA) [2] polimeri ile daha önce Cr(VI) adsorpsiyonu çalışılmış, 1,3,5-triazin-pentaetilenhekzamin (PEHA) polimeri ile de Pd(II) iyonu adsorpsiyonu incelenmiştir [3]. Bu polimerlere ilave olarak yeni bir polimer olarak 1,3,5-triazin-etilendiamin (EDA) reçinesi ilk defa bu tez çalışmasında sentezlendi. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile polimer oluşumu incelendi. Polimerlerin ısısal dayanımı

TGA ile ölçüldü. Polimerlerin BET yüzey alanları ve gözenek dağılımı ölçümleri yapıldı. Polimerlerin izoelektrik noktaları ölçülerek Au(III) adsorpsiyon mekanizması aydınlatılmaya çalışıldı. Ayrıca X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), FTIR ölçümleri adsorpsiyon mekanizmasını aydınlatmada ana yöntem olarak kullanıldı. Adsorpsiyon ile yüzeyde meydana gelen değişimler SEM ve EDX ile incelendi. pH, pCl, adsorpsiyon süresi, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonu gibi adsorpsiyona etki eden faktörler üç polimer kullanılarak da araştırıldı. Optimum şartlar belirlendikten sonra kinetik, izoterm ve termodinamik hesaplamalar yapıldı. Polimerlerin yeniden kullanımını araştırmak için polimerlerin üzerine adsorbe edilmiş Au(III) iyonlarının elüsyonu gerçekleştirildi.



2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmanın tüm aşamalarında Au(III) iyonlarının derişimi, Shimadzu AA6701F (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japonya) alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanılarak ölçüldü.

Schott marka CG 840 model pH metre ile çalışmada hazırlanan çözeltilerin pH değerleri ölçüldü. Kütle ölçümleri için Ohaus marka hassas terazi kullanıldı. Nüve destile su cihazı (Nüve A.Ş., Ankara, Türkiye) ile hazırlanan destile suyun Milli-Q Millipore cihazında (Millipore, Bedford, MA, ABD) kullanılmasıyla deiyonize su elde edildi ve çalışmanın tüm aşamalarında kullanıldı. IKA 4000i marka sıcaklık kontrollü orbital çalkalayıcı (IKA Werke GmbH, Staufen, Almanya), kesikli adsorpsiyon deneylerinde polimer-Au(III) çözeltisi içeren süspansiyonların karıştırılması için kullanıldı. Kolon katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirme deneylerinde çözeltileri kontrollü akış hızında kolondan geçirmek için Tygon® marka tubingler takılı olduğu bir peristaltik pompa (Ismatec, Cole-Parmer GmbH, Wertheim, Almanya) kullanıldı.

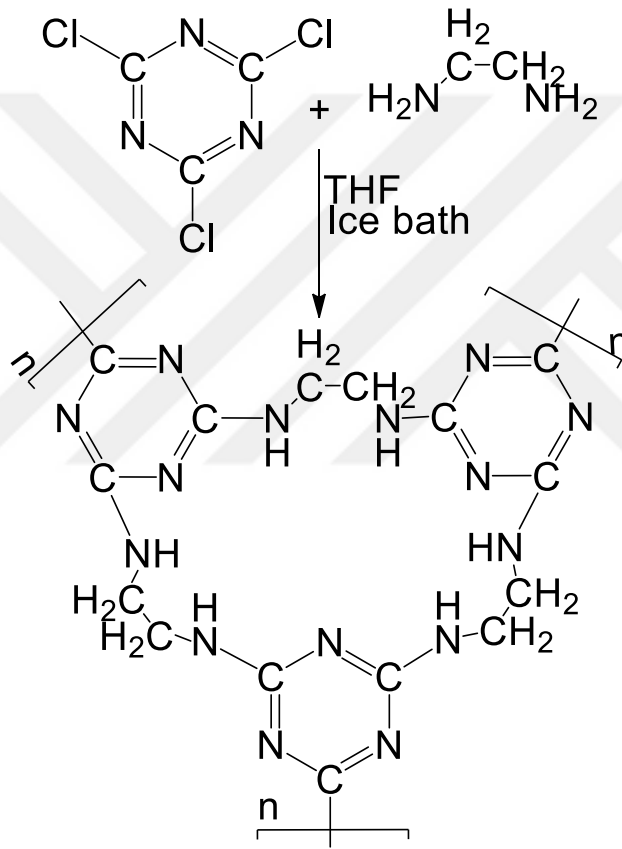
2.2. Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler

Analitik derecedeki saflıkta HNO₃, HCl, NaCl, ve NaOH kimyasalları, Merck KGaA (Darmstadt, Almanya) firmasından satın alındı. Yine Merck'ten satın alınan 0,5 M HNO₃ içindeki H₂AuCl₄'den oluşan ve 1002 ±5 mg/L Au(III) içeren spektroskopik derecedeki çözelti, çalışmada kullanılan Au(III) çözeltilerinin seyreltilerek hazırlanması için kullanıldı. Ayrıca uygun klorür konsantrasyonu elde etmek için çözeltilere gerekli miktarda NaCl ilave edildi. Altın stok çözeltinin deiyonize su ile seyreltilmesiyle diğer çalışma ve standart çözeltiler hazırlandı.

2.3. 1,3,5-Triazin Etilendiamin (EDA) Polimerin Sentezi

Önce üç boyunlu reaksiyon balonuna 50 mL THF ve üzerine 10 g K₂CO₃ katıldı ve reaksiyon balonu buz banyosuna oturtuldu. Sonra balon mekanik karıştırıcıya

bağlandı. İki ayrı damlatma hunisi alınarak, birisine 9 g etilendiamin (bir miktar THF ile karıştırılarak), diğerine de 7,5 g siyanürik klorür (50 mL THF’da çözünmüş) dolduruldu. Mekanik karıştırıcı çalıştırıldıktan sonra damlatma hunileri reaksiyon balonunun boyunlarına takıldı. Her iki huninin muslukları dakikada 1-2 mL damlayacak şekilde açıldı. Oluşan karışım 24 saat süre ile karıştırıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra karışımdaki THF evaporatör ile uçurularak giderildi. Oluşan polimer ürün önce deiyonize su ile ardından da aseton ile yıkandı (en az 3’er kez). Yıkama işleminden sonra elde edilen polimer (Şekil 2.1), bir gün etüvde 60 °C de ve sonra da bir gün boyunca da vakum etüvünde 60 °C de kurutuldu.



Şekil 2.1. Sentezlenen triazin-etilendiamin (EDA) polimerinin moleküler yapısı

2.4. Karakterizasyon Yöntemleri

FTIR ölçümü için Perkin Elmer marka Spectrum Two model spektrofotometre 4 cm⁻¹ çözünürlükte ATR modu kullanılarak yapılmıştır. Cihazın ışık kaynağı seramik, ışık ayırıcısı ise KBr/Ge ve alıcı ise LiTaO₃ malzemedir. Siyanürik klorür, EDA, TETA, PEHA polimerleri ve Au(III) yüklü EDA, TETA, PEHA polimerlerinin spektrumları 600 ila 4000 cm⁻¹ dalga sayılarında ve 4 kere tarama ile alınmıştır. Ayrıca

tekrar kullanım çalışmaları sonucunda polimerlerin spektrumları da ölçülmüştür. Ortamdaki nem ve CO₂ gibi girişim yapanları spektruma etkisini yok etmek için sıfırlama işlemi yapılmıştır. Polimerlerin şekil ve morfolojileri JEOL marka JSM-6060LV model SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Yüzeydeki Au ve Cl⁻ varlığı EDS spektra ve mapping işlemi Au adsorplanmış polimerler üzerinden alınmıştır. Polimerlerin termal dayanım testleri; NETZSCH markasının STA 449F1 model cihazı ile 40/10 K/dakika hızında, 298 K'den 1073 K'ye kadar sıcaklık aralığında N₂ atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Polimerlerin 51,47 mg kadarı öğütüldükten sonra alüminyum potada termoçiftlerle ölçülmüştür. Polimerlerin yüzey alanı ve gözenek dağılımı ölçümleri ise Micromeritics şirketinin Gemini 2390 VII model cihazı ile 0,45 g numune kullanılarak yapılmıştır. Au yüklenmiş polimerlerin yüzey içeriği ve bağlanmaları X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) yöntemi ile ölçülmüştür. Analiz SPECS markasının EA 300 model cihazında Al K α X-ray (foton başına 58.70 eV) kaynağı kullanılarak C, O, N ve Au atomların yüzeyde olduğunu belirlemek için kullanılmıştır. XPS cihazının kalibrasyonu Ag, 3d5/2 fotopiki 0,9 eV bağlanma enerjisinde gerçekleştirilmiştir. Cihazın X-ray kaynağı 27.1 W çalıştırılarak ölçümler alınmıştır. Yüzey iyonlaşması etkisini kompanze etmek için, tüm bağlanma enerjileri natürel 284.6 eV enerjisindeki C 1s piki referans alınarak (karşılaştırılarak) ayarlanmıştır.

2.5. Kesikli Adsorpsiyon, Elüsyon ve Yeniden Kullanılabilirliği Deneyleri

25 ve 50 mg/L konstrasyonlarındaki Au (III) çözeltileri istenilen pH ve pCl değerlerine ayarlandıktan sonra sabit çalkalama hızında kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. EDA, TETA, PEHA polimerlerinden 10 mg alınarak adsorpsiyona etki eden faktörler belirlendi. Yalnızca kinetik deneyleri 1000 mL hacimde gerçekleştirilirken geriye kalan tüm deneylerde 50 mL hacim kullanılarak yapıldı. Ölçüm için alınan numuneler santrifüjlendi ve ardından çözelti filtrelenerek numunelerdeki Au(III) derişimi Shimadzu 6711F cihazı ile ölçüldü. Ölçüm öncesinde FAAS kalibrasyonu 0, 4, 8, 12, 16 ve 20 mg/L Au(III) standart çözeltileri ile yapıldı. Daha sonra numunelerdeki Au(III) derişimlerinin ölçümü yapıldı. Au(III) derişimlerinin ölçümü hava-asetilen alevinde 242,8 nm dalga boyunda 0,5 nm yarık genişliğinde yapıldı. Polimerler üzerindeki Au(III) miktarı (q_e) aşağıdaki kütle denkliği eşitliği (eşitlik 2.1) ile hesaplandı.

$$q_e = (C_0 - C_e)V/W \quad (2.1)$$

Burada, q_e dengede durumunda mg/g cinsinden adsorplanan Au(III) miktarı, V litre(L) cinsinden adsorpsiyon sistem hacmi, W gram (g) cinsinden polimer kütlesi, C_e ve C_0 ise dengedeki ve başlangıç durumundaki mg/L cinsinden çözeltideki Au(III) konsantrasyonudur. Her bir deney 2 kere tekrar edilerek gerçekleştirilmiştir.

EDA, TETA ve PEHA polimerlerinin optimum şartlar altında Au(III) adsorpsiyonu için tekrar kullanılabilirliğini test etmek amacıyla 100 mg polimer doldurulmuş 10 cm uzunluğunda ve 7 mm iç çapında cam kolon kullanıldı. 1 mg/L konsantrasyondaki Au(III) çözeltisinin 50 mL'si (pH=2, pCl=1 olarak ayarlandı) kolondan geçirildi. Adsorpsiyon sonunda kolonda adsorplanmış Au(III) iyonları, 10 mL hacmindeki 1 M HCl içindeki % 3'lük tiyoüre çözeltisi ile elüe edildi ve elde edilen elüattaki Au(III) derişimi FAAS ile ölçülerek Au(III) geri kazanım değerleri eşitlik 2.2 ile hesaplandı (n=5).

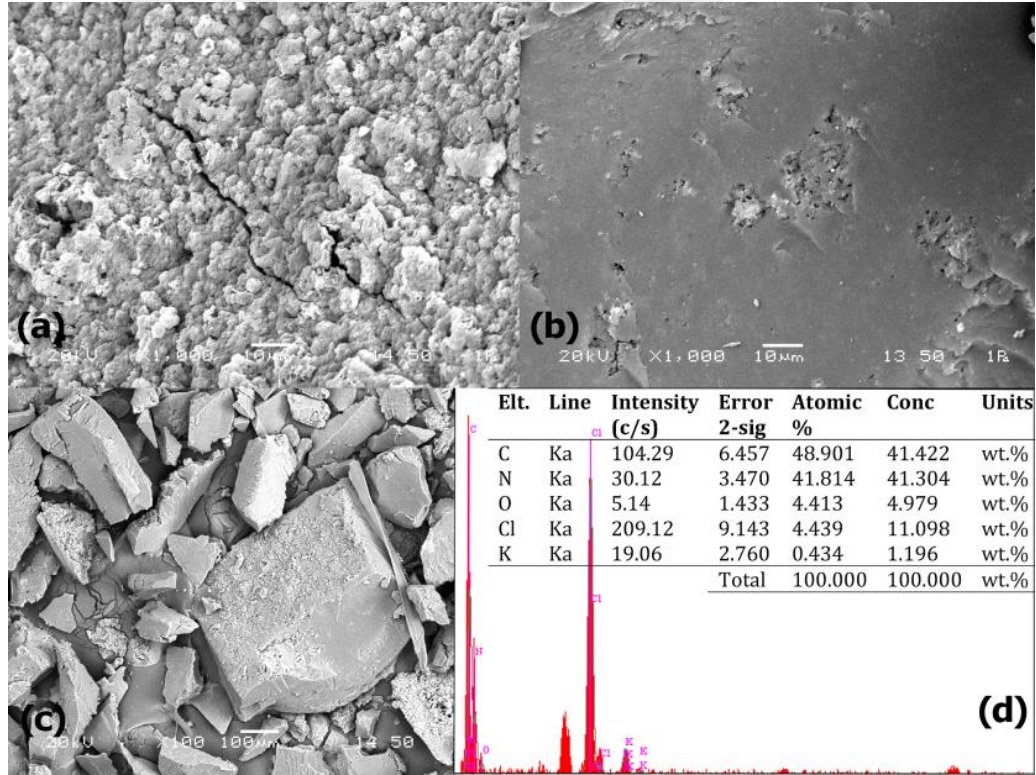
$$\% R = 100 * [C_{el} * V_{el} / C_{num} * V_{num}] \quad (2.2)$$

Burada, C_{el} ve C_{num} sırasıyla elüentteki ve numunedeki Au(III) derişimi (mg/L), V_{el} ve V_{num} ise sırasıyla elüentin ve numunenin hacmi (mL)'dir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. EDA Polimerinin Karakterizasyonu

EDA polimerinin SEM-EDS görüntüleri Şekil 3.1.'de verilmektedir. Şekil 3.1.(a) ve 3.1.(b)'deki SEM görüntülerinde görüldüğü gibi EDA polimeri porlu ve daha az porlu olmak üzere iki farklı yüzey özelliğine sahiptir. Şekil 3.1(c)'deki genel görünüme bakıldığında, düz ve az por içeren yüzey yapısının polimer yüzeyinin çoğunluğunu temsil ettiği söylenebilir. Gözenekli yapının polimer yüzeyinde fazla olması adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması bakımından kritik öneme sahiptir. Eğer polimer yüzeyinde Şekil 3.1(b)'deki gibi daha az por içeren yüzeyler fazla ise polimerin BET yüzey alanının düşük olması beklenir.

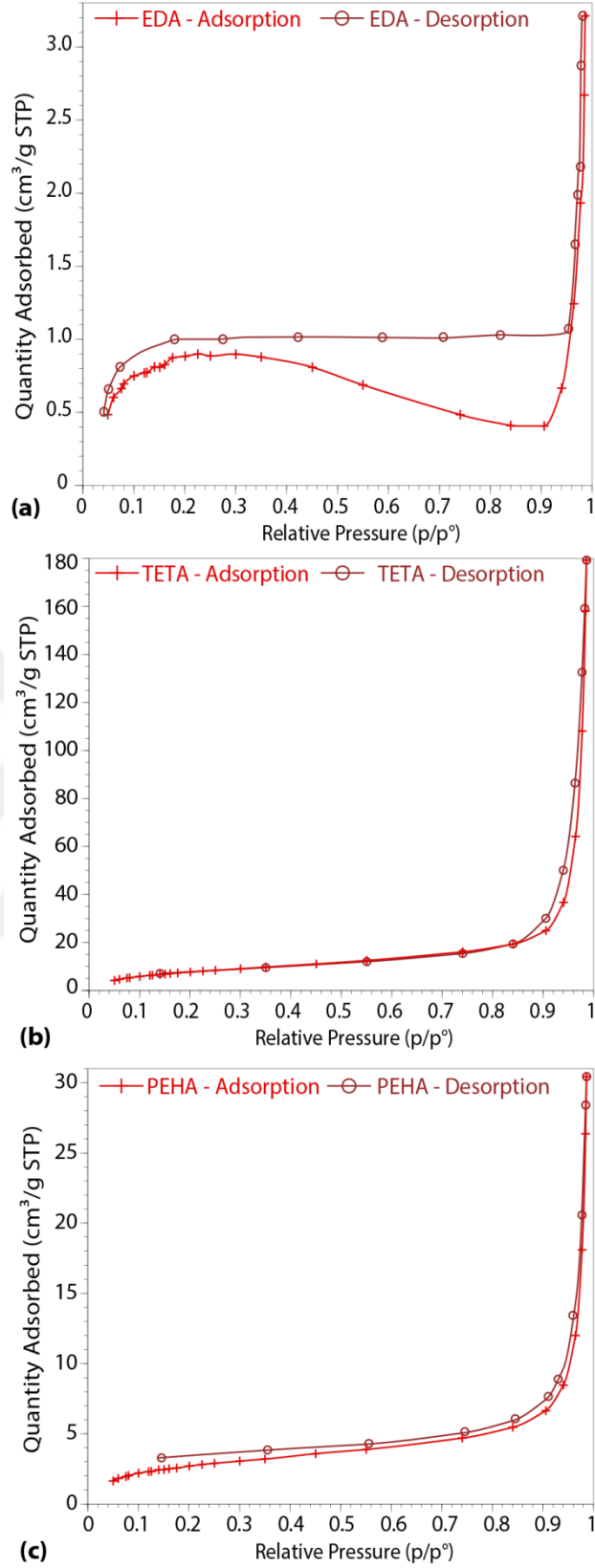


Şekil 3.1. EDA polimerinin SEM-EDS görüntüleri

Şekil 3.1.(d)'deki EDS grafiğinin içindeki tabloda görüldüğü gibi EDA polimerinin elementel bileşimi C, N, O, Cl ve K olarak sırasıyla %48,9, %41,8, %4,4, %4,4 ve %0,4 şeklindedir. Görüldüğü gibi polimer yapısının büyük çoğunluğu C ve N elementlerinden oluşmaktadır. TETA ve PEHA polimerlerindeki amin yapıları daha

değişik uzunluklarda olmasına rağmen bu iki polimerin EDS sonuçları [2,3] ile karşılaştırıldığında TETA polimerinin N atomu içeriği daha yüksek rapor edilmiştir. Diğer taraftan EDA polimerinin EDS sonuçlarındaki Cl ve K elementleri sentez sırasında kullanılan bileşiklerden kaynaklanmaktadır.

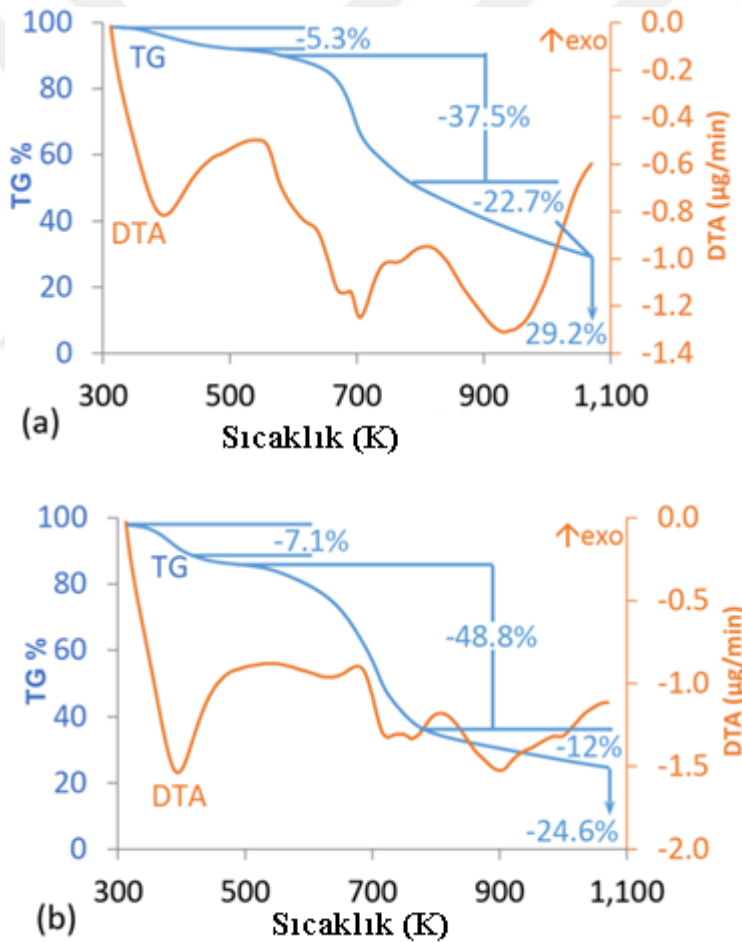
Polimerlerin azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermine bakıldığında (Şekil 3.2.) EDA polimerinin izotermi, IUPAC sınıflandırmasına [4] göre Tip I fiziksel adsorpsiyon izotermine uyduğu görülebilir. Bu da yapının daha çok mikro gözenekli yapıda olduğunu göstermektedir. Buna ilave olarak, asıl adsorpsiyonun yüzeyden daha çok bu porlardan erişilebilen yüzeylerde meydana geldiği söylenebilir. EDA polimerindeki adsorpsiyon desorpsiyon izotermi arasındaki fark H3 histerisinin [4] varlığını göstermektedir. Bu da yapının düz yüzeylerinin topaklandığını göstergesidir. Ayrıca EDA polimerinin yapısında mürekkep hokkası gibi dar ağızlı geniş karınlı por yapılarının da bulunduğunu gösteren H2 türü histeri de mevcuttur. Şekil 3.2 (b) ve (c) grafiklerindeki TETA ve PEHA polimerlerinin azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermine baktığımızda ise Tip I izotermi H3 histerisi ile gösterdiği söylenebilir. EDA, TETA ve PEHA polimerlerinin Brunauer-Emmet-Teller (BET) yüzey alanları sırasıyla 3,204; 30,75 ve 10,24 m²/g olarak belirlenmiştir. Görüldüğü gibi EDA polimerinin yapısında az gözenekli düz yüzeylerin bulunması yüzey alanını azaltmıştır. Bu durumun EDA polimerinin Au(III) adsorpsiyonu kapasitesine olumsuz olarak etki etmesi beklenmektedir. Ortalama gözenek çapı değerleri ise EDA, TETA ve PEHA polimerleri için sırası ile 5,2, 31,81 ve 15,93 nm olarak belirlenmiştir. Görüldüğü gibi tüm polimerler mezoporlu yapıdadır. Ancak por boyutunun aşırı küçük olması sulu çözeltide kompleksli türleri halinde bulunan Au(III) iyonlarının adsorpsiyonunu zorlaştıracak açıktır [5]. Bu durumda TETA polimerinin daha yüksek Au(III) adsorpsiyon kapasitesine sahip olacağı beklenebilir.



Şekil 3.2. EDA, TETA ve PEHA polimerlerinin 77 K'de ölçülen azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri

Adsorpsiyon yapılacak yüksek asidik şartlarda adsorbanların bozunma ve çözünme dayanımını test etmek amacıyla EDA, TETA ve PEHA polimerlerinin 100 mg'ı 12 saat etüvde kurutulduktan sonra 5 M HCl içerisinde 50 mL hacim içerisindeki bir beher içinde orbital sallayıcı ile 24 saat çalkalandı. Süzülüp saf su ile yıkanan polimerler 12 saat etüvde kurutulduktan sonra tartım alındı. Sonuçlar meydana gelen kütle kaybının önemsiz miktarda olduğunu göstermektedir. Bu da EDA, TETA ve PEHA polimerlerinin oda koşullarında yüksek HCl konsantrasyonlarına dayanıklı olduğunu göstermektedir.

Üretilen polimerlerin yüksek çalışma sıcaklıklarında da stabil olması gerekir. Bu amaçla EDA, TETA ve PEHA polimerlerinin termal analizleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 3.3.'de verilmiştir.



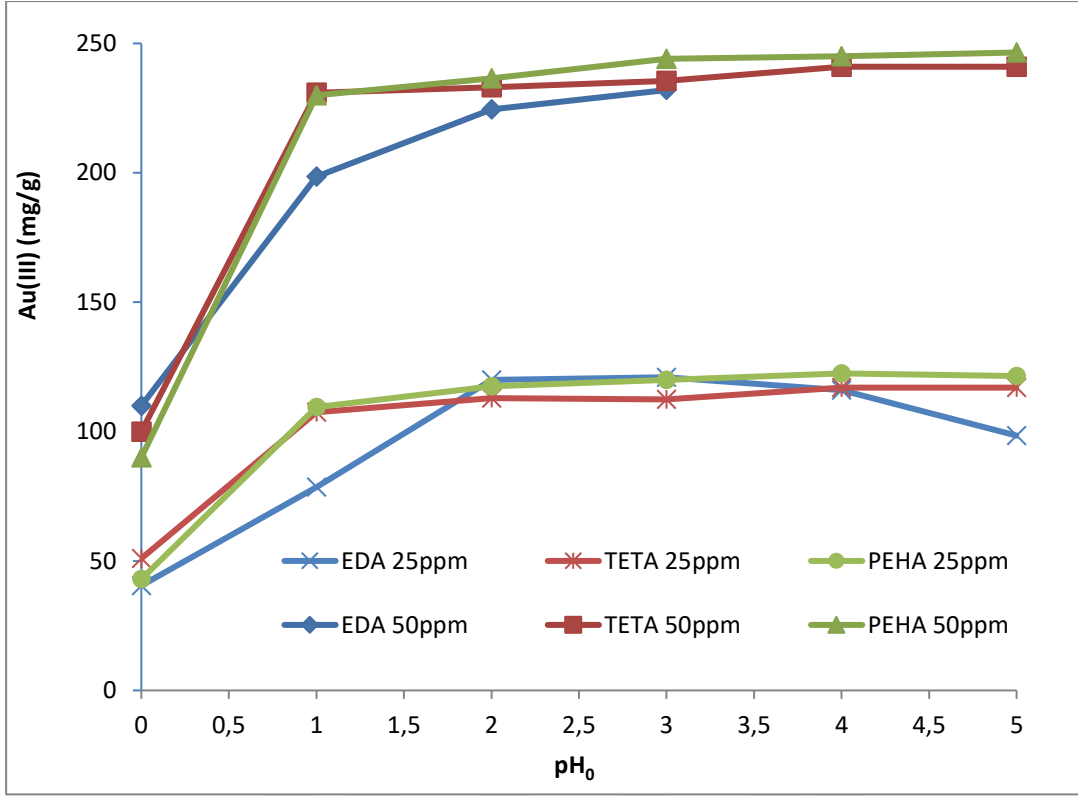
Şekil 3.3. EDA (a) ve PEHA (b) polimerlerinin TG ve DTA eğrileri.

Şekil 3.3.(a)'da EDA polimeri ve Şekil 3.3.(b)'de ise TETA polimerlerinin kuru azot atmosferinde 1073 K sıcaklığa kadar alınan ölçümlerinin TG ve DTA grafikleri görülmektedir. EDA polimeri 449 K sıcaklığa kadar olan kütle kaybı%5,3 olup, nem

kaybından kaynaklanmaktadır. Aynı durum TETA polimerinde 395 K'e kadar %7,1 kadardır. EDA ve TETA polimerinin yapısındaki ana bozunmanın başladığı sıcaklık sırasıyla 596 K ve 514 K'dir. Yapının benzer olmasından dolayı bozunma sıcaklıkları yakındır. EDA polimeri 596 K ile 782 K arasında kütlesinin %37,5 kadarını kaybederken TETA polimeri 514 K arasında 777 K kütlesinin %48,8 kadarını kaybetmektedir. PEHA polimerinin 604 K sıcaklığa kadar bozulmadığı ve 604 K ile 745 K arasında kütle kaybının ise %79,9 olduğu rapor edilmiştir [3]. Tüm bu sonuçlardan EDA polimerinin ısı dayanımının TETA ve PEHA polimerlerine göre daha yüksek olduğu söylenebilir.

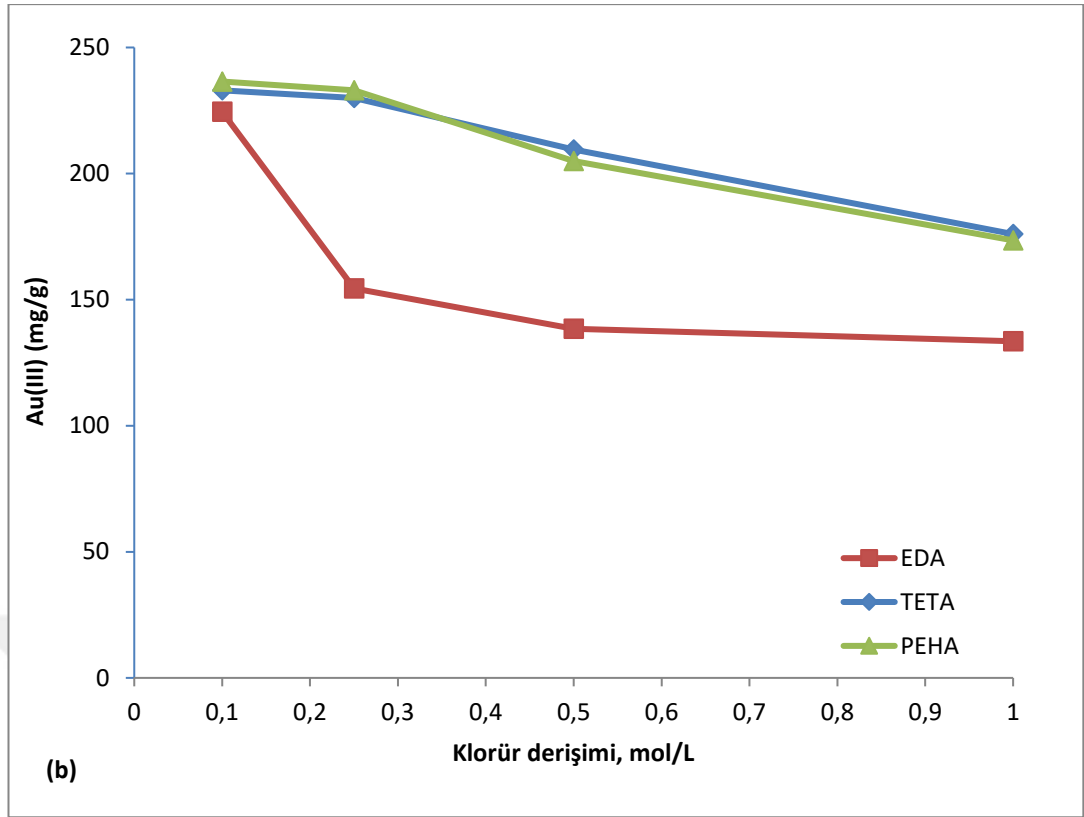
3.2. Au(III) Adsorpsiyonuna pH ve pCl'nin Etkisi

Au(III) başlangıç konsantrasyonları 25 ve 50 mg/L olan çözeltilerin pH değerleri 0 ile 5 arasında değiştirilerek üç polimer ile ayrı ayrı adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu deneylerde pH değerleri seyreltik HNO₃ çözeltisi ile ayarlanmıştır. Şekil 3.4'deki sonuçlarda görüldüğü gibi pH'ın yükselmesi adsorpsiyona pozitif etkisi olmaktadır. Tüm polimerler için pH 1 değeri ve üstü değerlerdeki adsorpsiyon miktarı değişimi neredeyse önemsenmeyecek derece azdır. Görüldüğü gibi 10 mg EDA, TETA ve PEHA polimerleri 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda çözeltideki Au(III) iyonlarının tamamını çözeltiden alabilmiştir. Bu durum polimerlerin yüksek Au(III) adsorpsiyonu kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Her iki başlangıç konsantrasyonunda tüm polimerler için adsorpsiyon sonunda çözeltide kalan Au(III) miktarı %2 ile en düşük 25 mg/L Au(III) başlangıç konsantrasyonunda EDA polimeri ile elde edilmiştir. Çözeltide adsorpsiyonun sonunda kalan Au(III) miktarının %10'u ile EDA polimeri, 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda en yükseğidir. Bu sonuç EDA polimerinin kapasitesinin TETA ve PEHA polimerlerine göre daha düşük olduğunu göstermektedir. 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda ve pH 2'de en yüksek adsorpsiyon kapasitesini 236,5 mg/L ile PEHA polimeri vermiştir. Ardından 233 mg/L ile TETA ve son olarak da 224,5 mg/L ile EDA polimerleri gelmektedir. 25 mg/L başlangıç konsantrasyonunda ise EDA ve PEHA polimerleri yaklaşık eşit kapasiteler vermektedir. Tüm polimerler için pH 2.0'den sonra adsorpsiyon kapasitesinden önemli bir değişim olmamasından dolayı pH 2.0 değeri en uygun pH olarak seçilmiştir.



Şekil 3.4. pH'nın Au(III) adsorpsiyonuna etkisi ($C_0=25$ ve 50 mg/L, 293 K, $W=10$ mg, $V=50$ mL, 200 rpm, süre= 24 saat)

Klorür iyonlarının adsorpsiyona etkisini incelemek amacıyla pH 2.0'de 0,1 ile 1 M arasında değişen klorür iyonu konsantrasyonunda deneyler yapılmış ve sonuçlar Şekil 3.5'de verilmiştir. Genel olarak klorür iyonlarının varlığı tüm polimerler ile Au(III) adsorpsiyonunu azaltıcı etkisi vardır. EDA, TETA ve PEHA polimerleri içinde klorür konsantrasyonundan en çok EDA polimeri etkilenmektedir. 24 saat sonunda 0,1 M klorür konsantrasyonunda en tüm polimerler yaklaşık aynı kapasite değerine ulaştığı görülmekle birlikte en yüksek değer 236,5 mg/g ile PEHA polimerine aittir. Tüm polimerler için 0,1 M klorür konsantrasyonu optimum değer olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında Au(III) iyonlarının çoğu $AuCl_4^-$ kompleksleri şeklinde bulunmaktadır [6].

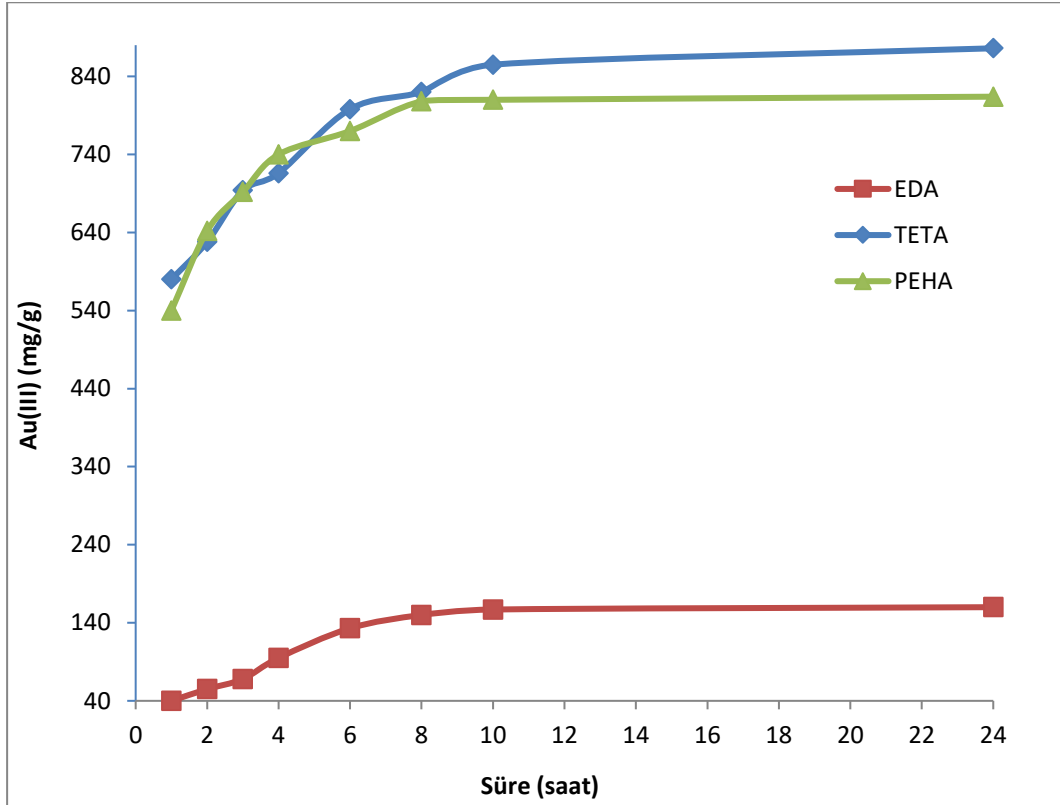


Şekil 3.5. Klorür iyonlarının Au(III) adsorpsiyonuna etkisi

Özellikle yüksek pH değerlerinde Au(III) iyonlarının türleşmesi Cl^- iyonlarına da bağlı olacaktır. Oluşan Au(III) komplekslerinin büyüklüğü ve yükü gibi hususlar adsorpsiyonun kapasitesine ve hızına etki edeceği bir gerçektir. Diğer yandan adsorpsiyon sırasında Cl^- iyonları Au(III) kompleksleri ile yarışmalı olarak polimerlerin aktif bölgelerine bağlanacak ve adsorpsiyon kapasitesini de düşürecektir. N donor grubu içeren adsorbanlar ile yapılan çalışmalara bakıldığında benzer sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Awual ve arkadaşları [7] silika üzerine hidrazinil benzoik asit immobilize edilmiş adsorban ile yapmış oldukları Au(III) adsorpsiyonu çalışmasında optimum HCl konsantrasyonunu 0,01 M olarak belirlemişlerdir. Yine Gurung ve arkadaşları [8] Cl^- ve H^+ iyonu konsantrasyonlarını ayrı ayrı incelemiş ve N-aminoguanidin ile modifiye edilmiş persimmon tanin adsorbanı ile gerçekleştirdikleri çalışmada 0-2 M HCl konsantrasyonunda %100 Au(III) adsorpsiyonu elde etmişlerdir. Alkoksikarbonil tiyoüre reçinesi üzerinde Au(III) adsorpsiyonu çalışmasında da HCl konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine çok önemli bir etkisinin olmadığı öne sürülmüştür [9]. Neticede Au(III) adsorpsiyonu için optimum pH değerinin azot atomunun bağlama şekline, polimerin cinsine ve diğer fonksiyonel grupların varlığına göre değiştiği söylenebilir.

3.3. Au(III) Adsorpsiyonun Kinetiği

Elde edilen optimum şartlarda EDA, TETA ve PEHA polimerleri üzerinde Au(III) adsorpsiyonun kinetiğini hesaplamak için 24 saat süre ile gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Şekil 3.6.'da verilmiştir. Görüldüğü gibi Au(III) giderimi TETA polimeri hariç 10 saatte adsorpsiyonun %97'si tamamlanmış olmaktadır. TETA polimerinde ise 24 saat yeterli görünmektedir. Kolaylık sağlanması açısından tüm polimerler için 24 saat uygun süre olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.6. Au(III)'ün polimerlere adsorpsiyonuna temas süresinin etkileri ($C_0=50$ mg/L, 293 K, 50 mg/1000 mL EDA,TETA ve PEHA polimerleri, 200 rpm, pH=2, pCl=1).

Adsorpsiyon kinetiğini incelemek için yalancı birinci merteye [10], yalancı ikinci merteye [11], partikül içi yayılım [12] kinetik eşitlikleri bu çalışmada kullanılmıştır. Eşitliklerin formülleri Tablo 3.1'de, hesaplama sonuçları ise Tablo 3.2.'de verilmiştir.

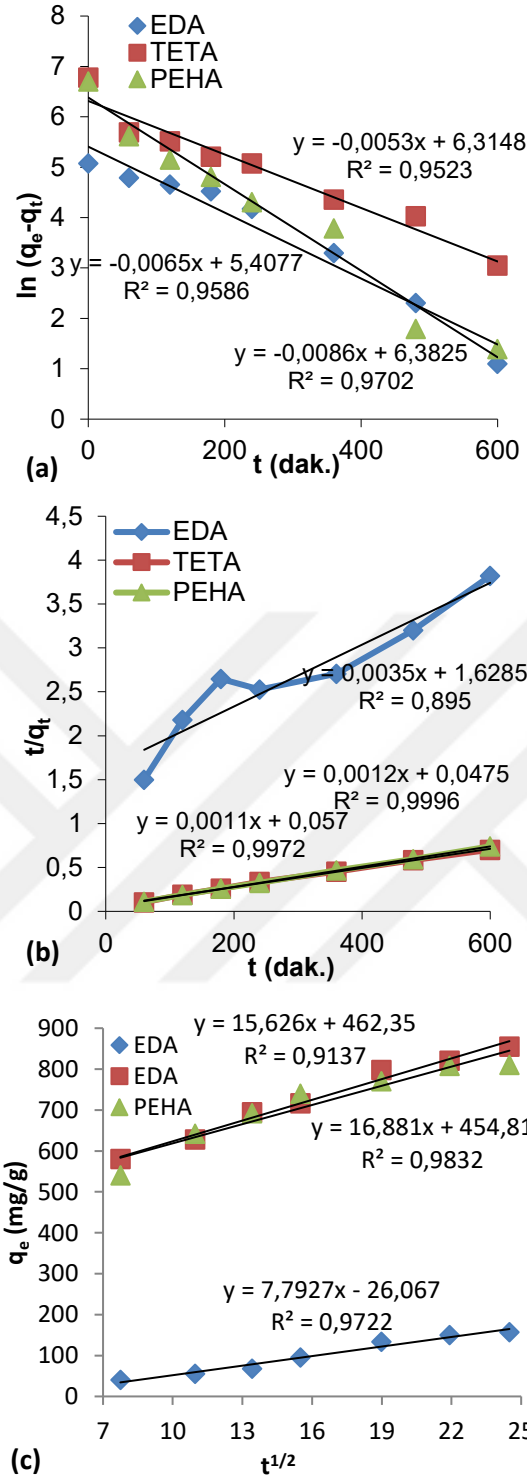
Tablo 3.1. Yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe, partikül içi yayılım kinetik eşitlikleri

	Eşitlik	Integre Formu	Sabitler
Yalancı birinci mertebe	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$	$k_1 \text{ (min.}^{-1}\text{)}$
Yalancı ikinci mertebe	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$k_2 \text{ (g. mg}^{-1} \cdot \text{min.}^{-1}\text{)}$
Partikül içi yayılım	$q_t = k_{int} t^{1/2}$		$k_{int} \text{ (mg. g}^{-1} \cdot \text{min.}^{-\frac{1}{2}}\text{)}$

Tablo 3.2. Au(III) iyonlarının EDA, TETA ve PEHA polimerlerine adsorpsiyonu için kinetik parametreler

Polimer	$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	Yalancı birinci mertebe			Yalancı ikinci mertebe			Partikül içi yayılım		
		q_1 (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	q_2 (mg/g)	k_2 (g/(mg.min.))	R^2	q_i (mg/g)	k_{int} (mg.g ⁻¹ .min. ^{-1/2})	R^2
EDA	160	223.128	0.0065	0.9586	283.964	0.000008	0.8950	170.583	6.9640	0.9722
TETA	876	552.682	0.0053	0.9523	915.552	0.000021	0.9972	767.661	31.3396	0.9832
PEHA	814	591.428	0.0086	0.9702	867.227	0.000028	0.9996	742.797	30.3246	0.9137

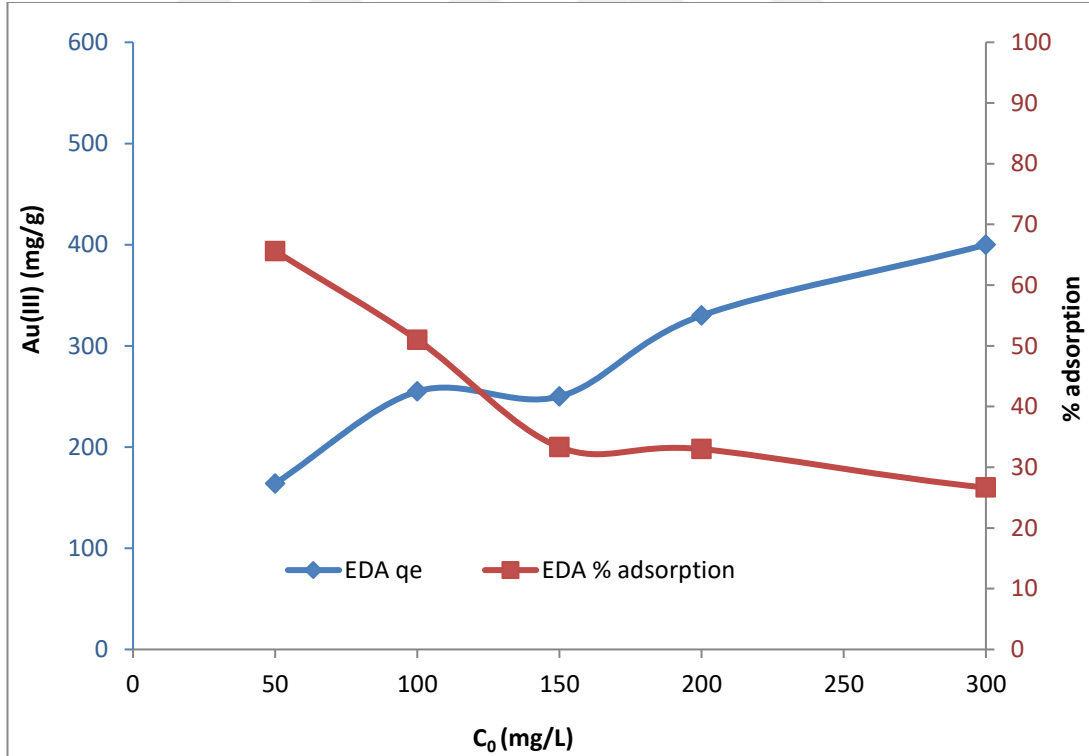
Görüldüğü gibi EDA polimeri Au(III) iyonlarının adsorpsiyonu sırasında genel olarak TETA ve PEHA polimerlerinden kinetik olarak farklılık göstermektedir. 0,9722 R^2 değeri ile adsorpsiyonu parçacık içi yayılım eşitliği daha en fazla temsil ederken hemen ardından yalancı ikinci mertebe eşitliği gelmektedir. Bu aynı zamanda teorik olarak hesaplanan q_e değerinin diğer eşitliklere göre deneysel q_e değerine yakınlığından da görülebilmektedir. TETA ve PEHA polimerlerinde ise yalancı ikinci mertebe eşitliği adsorpsiyon sistemlerinin kinetiğini daha iyi temsil etmektedir. Bu üç kinetik eşitliğin grafikleri ise Şekil 3.7.'de verilmiştir.



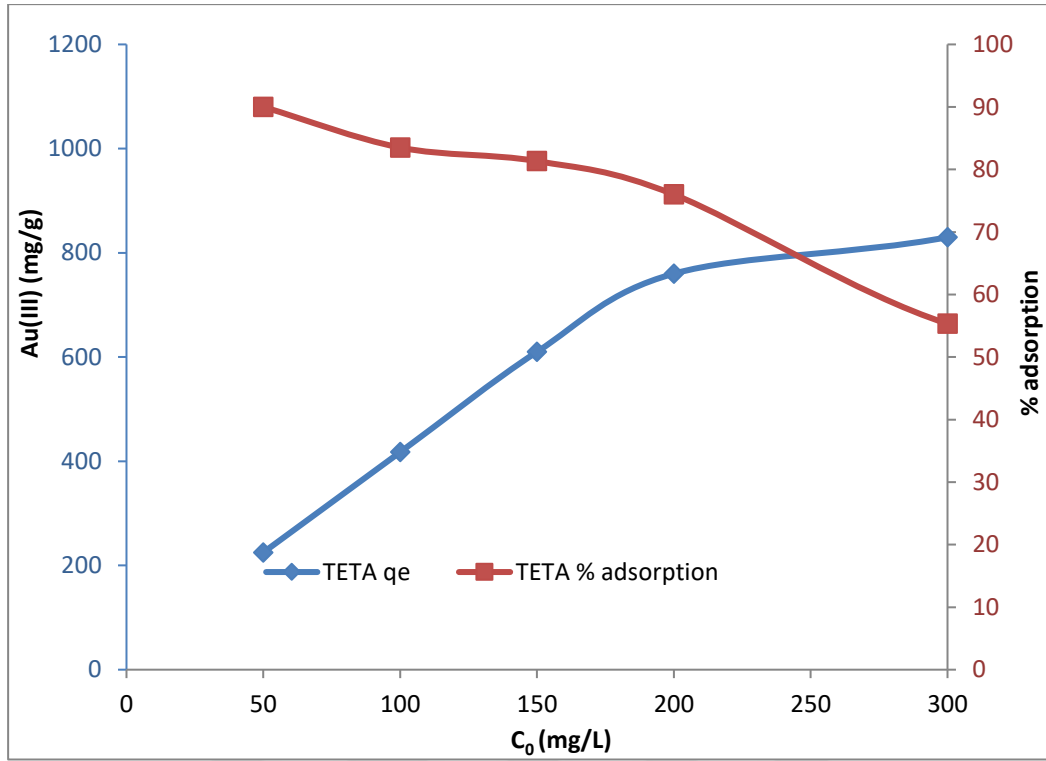
Şekil 3.7. Au(III)'ün triazin poliamin polimerleri üzerindeki adsorpsiyon kinetiği. (a) yalancı birinci dereceden modeli; (b) yalancı ikinci dereceden modeli; (c) parçacık içi difüzyon modeli grafikleri (Au(III) = 50 mg/L, 293K, 50mg/1000ml EDA,TETA ve PEHA polimerlerinin başlangıç konsantrasyonu, 200 rpm, pH=2, pCl=1 ve çalkalama süresi = 60-600 dakika).

3.4. Au(III) Adsorpsiyon İzotermi

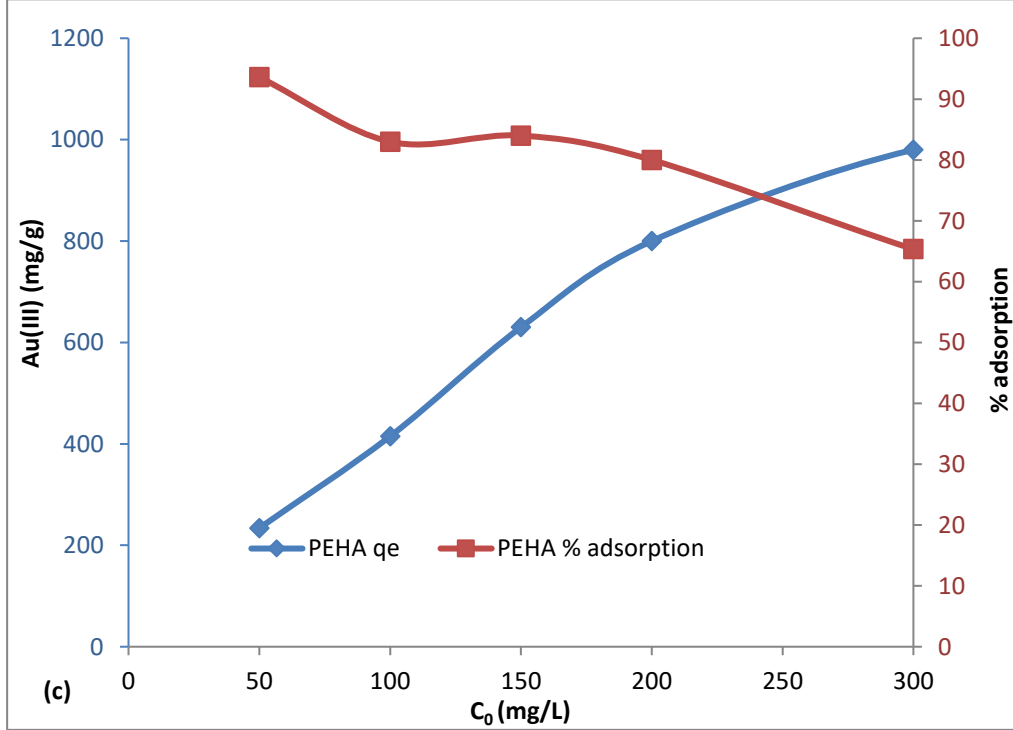
Adsorpsiyon verimini incelemek amacıyla başlangıç konsantrasyonu 50 ile 400 mg/L arasında değişen Au(III) çözeltileri EDA, TETA ve PEHA polimerleri ile 24 saat orbital sallayıcı ile karıştırılmış ve elde edilen sonuçlar EDA, TETA ve PEHA polimerleri için sırasıyla Şekil 3.8, 3.9 ve 3.10.'da verilmiştir. EDA, TETA ve PEHA ile Au(III) adsorpsiyon yüzdeleri sırasıyla %18-66, %48-90 ve %52-94 arasındadır. En yüksek yüzde Au(III) adsorpsiyonu değeri 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda PEHA polimerinde %94 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar PEHA polimerinin en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu deneysel göstergesidir. Şekil 3.8.'de EDA ve Şekil 3.10'da PEHA ile Au(III) iyonlarının adsorpsiyon grafiklerinde Au(III) adsorpsiyon kapasitelerinde dalgalanmalar gözlenmektedir. Benzer dalgalanmaları Gurung ve arkadaşları [13] N-aminoguanidin-modifiye persimmon tanin adsorbanı ile Au(III) adsorpsiyonunda gözlemlemişler ve bu durumun adsorplanan Au(III) iyonlarının polimer yüzeyinden ayrılıp çözeltiye geçmesinden kaynaklandığını ifade etmişlerdir.



Şekil 3.8. Başlangıç Au(III) konsantrasyonlarının EDA polimeri ile Au(III) adsorpsiyonuna etkileri ($C_0=50-400$ mg/L, 293 K, 10 mg/50mL polimer dozajı, 200 rpm) , pH=2, pCl=1, 24 saat)



Şekil 3.9. Başlangıç Au(III) konsantrasyonlarının TETA polimeri ile Au(III) adsorpsiyonuna etkileri ($C_0=50-400$ mg/L, 293 K, 10 mg/50mL polimer dozajı, 200 rpm) , pH=2, pCl=1, 24 saat)



Şekil 3.10. Başlangıç Au(III) konsantrasyonlarının PEHA polimeri ile Au(III) adsorpsiyonuna etkileri ($C_0=50-400$ mg/L, 293 K, 10 mg/50mL polimer dozajı, 200 rpm) , pH=2, pCl=1, 24 saat)

Adsorpsiyon izoterm hesaplamaları için Langmuir [14,15], Freundlich [16] ve Redlich-Peterson (R-P) [17] izoterm eşitlikleri (Tablo 3.3) kullanılmıştır. Bu hesaplamalarda non-lineer regresyon yöntemi kullanılarak deneysel sonuçlara uyumu çözümlenmiştir.

Tablo 3.3. Adsorpsiyon izoterm eşitlikleri

	İzoterm	Lineer Formu	X & Y	Eğim ve Kayım
Langmuir [14]	$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L C_e}{K_L}$	$x = C_e$ $y = C_e/q_e$	$\tan \alpha = \frac{a_L}{K_L}$ $cutoff = \frac{1}{K_L}$
Freundlich [16]	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\log q_e = -\log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$	$x = \log C_e$ $y = \log q_e$	$\tan \alpha = \frac{1}{n}$ $cutoff = -\log K_f$
(R-P) [17]	$q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e^g}$	$\ln \left(A \frac{C_e}{q_e} - 1 \right) = g \ln(C_e) + \ln(B)$	-	-

Langmuir denklemi, adsorban yüzeyinde belirli ve enerji açısından eşdeğer sayıda adsorpsiyon bölgesinin bulunduğu varsayımına dayanmaktadır. Langmuir ilk kez enerjik olarak homojen yüzeyler üzerinde mono-moleküler adsorpsiyona ilişkin net bir konsept ortaya koymuştur [18,19]. Eşitlikteki K_L ve a_L Langmuir sabitleri olup K_L/a_L değeri ise maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini (Q_{maks}) verir. Langmuir izoterminin temel özellikleri, aşağıdaki denklemle tanımlanan, ayırma faktörü (R_L) adı verilen boyutsuz bir sabit cinsinden ifade edilebilir.

$$R_L = \frac{1}{1 + a_L C_0} \quad (3.1)$$

Burada C_0 (mg/L) başlangıç Au(III) konsantrasyonudur ve a_L (L/mg) adsorpsiyon enerjisiyle ilgili Langmuir sabitidir. Bu bağlamda R_L değeri, izotermelerin şeklinin elverişsiz ($R_L > 1$), doğrusal ($R_L = 1$), olumlu ($0 < R_L < 1$) veya tersinmez ($R_L = 0$) olduğunu gösterir [20,21].

Freundlich izotermi, sorpsiyonu tanımlayan bilinen en eski eşitlik olup özellikle aktif karbon ve moleküler eleklerde organik bileşikler veya yüksek etkileşimli türlerin adsorpsiyonu gibi heterojen sistemlerde yaygın olarak uygulanmaktadır. Freundlich izotermi ampirik bir denklemdir. Bu denklemde, K_f , ($mg^{1-1/n} L^{1/n} g^{-1}$) bağlanma enerjisine ilişkin Freundlich sabitidir ve n ise (g/L) heterojenlik faktörüdür. n değeri, adsorpsiyonun doğrusallığından sapmasının bir ölçüsüdür. n'nin değeri bire eşitse

adsorpsiyonun doğrusal olduğunu, birin altındaysa adsorpsiyon sürecinin kimyasal olduğunu ve eğer birinüzerindeyse adsorpsiyon olumlu bir fiziksel süreçtir [20,22]. Bu model, ideal olmayan tersinir çok katmanlı adsorpsiyonu, adsorpsiyon ısısının ve afinitelerin heterojen yüzey üzerinde düzgün olmayan dağılımını açıklayan en eski eşitliktir. Bu perspektifte, adsorbe edilen smiktar, adsorpsiyon işleminin tamamlanması üzerine adsorpsiyon enerjisi üstel olarak azalınca kadar, daha güçlü bağlanma bölgeleri ilk önce işgal edilecek şekilde tüm bölgelerdeki (her biri bağ enerjisine sahip) adsorpsiyonun toplamıdır [23]. Freundlich izotermi, temel bir termodinamik temelden yoksun olması ve düşük konsantrasyonlarda Henry yasasına yaklaşmaması nedeniyle eleştirilmektedir [24].

Langmuir ve Freundlich izotermilerinin özelliklerini taşıyan Redlich-Peterson izotermi üç parametre içerir ($A(L/g)$, $B(L/mg^{1-1/A})$, β) ve [17]. Redlich-Peterson izotermi denkleminin ve doğrusal formu Tablo 3.3.'de görülmektedir. İzoterm birimsiz sabiti olan g , $0 < \beta < 1$ değerlerini vermektedir. $\beta=1$ olduğunda adsorpsiyon izotermi Langmuir izotermine uyar. Eğer $\beta=0$ ise izoterm artık tamamen Freundlich izotermidir [20,25]. Bu çok yönlülüğü nedeniyle homojen veya heterojen sistemlerde uygulanabilmektedir. İzoterm çalışmalarında doğrusal olmayan yöntemin izoterm parametrelerini elde etmede daha iyi bir yol olduğu ortaya konmuştur. Deneysel veriler ve izoterm arasında hataların karelerinin toplamını belirleme katsayısını en aza indirmek için bir optimizasyon rutini kullanarak üç izotermi en iyi uyumunu karşılaştırmak için Microsoft Excel ile çözücü eklentisinde bilgisayar işlemine uygulanabilen bir deneme yanılma prosedürü kullanıldı [26].

İzoterm hesaplamaları sonucunda elde edilen izoterm sabitleri, x^2 ve r^2 değerleri Tablo 3.4.'de verilmiştir. Adsorpsiyon izoterm hesaplamalarının deneysel verilere uyumunu belirlemek için r^2 değerlerine bakıldığında EDA, TETA ve PEHA polimerlerinin tümünün üzerinde Au(III) adsorpsiyonuna Langmuir izotermi iyi uyum gösterdiği ifade edilebilir. x^2 değerlerine göre ise EDA polimerindeki Au(III) adsorpsiyonunu Freundlich izotermi daha çok temsil etmektedir. Bu polimerdeki iki ayrı sonucun oluşturduğu karışıklığı aşmak için adsorpsiyon sisteminin Langmuir ve Freundlich arasında hangisine daha yakın olduğunu gösteren R-P izoterm β değerine bakılmalıdır. Bu değer 1 ile 0 arasında değişmektedir. 0 değerine yakın olduğunda adsorpsiyon sistemi Freundlich izotermine uymakta, 1 değerine yakın olduğunda ise Langmuir izotermine uymaktadır. Diğer iki polimerdeki adsorpsiyonda olduğu gibi TETA

üzerinde Au(III) adsorpsiyon izoterminin β değeri 0.6324 olduğundan Langmuir izotermi bu adsorpsiyonu daha çok temsil etmektedir. İlave olarak her iki izoterm arasında x^2 değerleri en düşük olan Langmuir izoterminin değerleridir.

Tablo 3.4. EDA, TETA ve PEHA polimerleri ile Au(III) adsorpsiyonu için izoterm sabitleri

İzoterm	Polimer	K_L (L/g)	a_L (L/mg)	Q_{max} (mg/g)	R_L	r^2	x^2
Langmuir	EDA	7.427	0.0135	548.2	0.1558-0.5962	0.9602	47.07
	TETA	50.35	0.0502	1002.8	0.0474-0.2849	0.9990	12.43
	PEHA	65.20	0.0600	1086.4	0.0400-0.2500	0.9885	61.41
Freundlich	Polimer	K_f (L/g)	n			r^2	x^2
	EDA	0.0158	2.9909			0.9478	11.07
	TETA	0.0059	3.0865			0.8626	123.4
	PEHA	0.0053	3.0650			0.8721	165.2
Redlich-Peterson	Polimer	K (L/g)	a (L/mg)	β		r^{2*}	x^2
	EDA	857.9	15.57	0.6324		0.9576	14.39
	TETA	54.53	0.0616	0.9745		0.7255	13.57
	PEHA	107.5	0.2572	0.8074		0.7109	44.67

Tablo 3.4.'de görüldüğü gibi EDA, TETA ve PEHA polimerlerinin Langmuir tek tabakalı maksimum Au(III) adsorpsiyon kapasiteleri sırası ile 548.2, 1002.8 ve 1086.4 mg/g olarak belirlenmiştir. Görüldüğü gibi kapasitesi en küçük olan polimer monomeri en küçük olan EDA polimeridir. Bunun sebebi daha az gözeneğe sahip olan EDA polimer yüzeyinin Au (III) iyonları için daha az erişilebilir aktif bölgeye sahip olmasıdır. Aynı durum BET yüzey alanının da az olmasına sebep olmaktadır. Benzer bir durum Gurung ve arkadaşlarının [13] yaptığı Au(III) adsorpsiyonu çalışmasında da rapor edilmiştir. Polimer yapısında ki diamin yerine tetra amin kullanmak kapasitede iki kata yakın artış sağlamıştır.

EDA, TETA ve PEHA polimerleri için birimsiz Langmuir ayırma faktörü, R_L , değerleri incelendiğinde genel olarak düşük konsantrasyonlarda bu değerin yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca R_L değeri adsorpsiyonun karakterini de belirler. R_L değeri, olumsuz ($R_L > 1$), doğrusal ($R_L > 1$), geri döndürülemez ($R_L = 0$) veya olumlu ($0 < R_L < 1$) adsorpsiyon karakterinin olduğunu gösterir [3].Tablodaki R_L değerleri incelendiğinde özellikle düşük Au(III) başlangıç konsantrasyonlarında istemli bir adsorpsiyon meydana geldiği söylenebilir.

Tablo 3.5'de literatürdeki azot fonksiyonel grubu içeren diğer adsorbanlar ile yapılan çalışmaların bir kapasite listesi ve uygun değer şartları görülmektedir. Görüldüğü gibi

çalışmaların çoğu doğal malzemelerin modifikasyonu ile üretilmiş adsorbanlar ile yapılmıştır. Ayrıca ticari adsorbanlar ile yapılan çalışmaların da az olduğu görülmektedir.

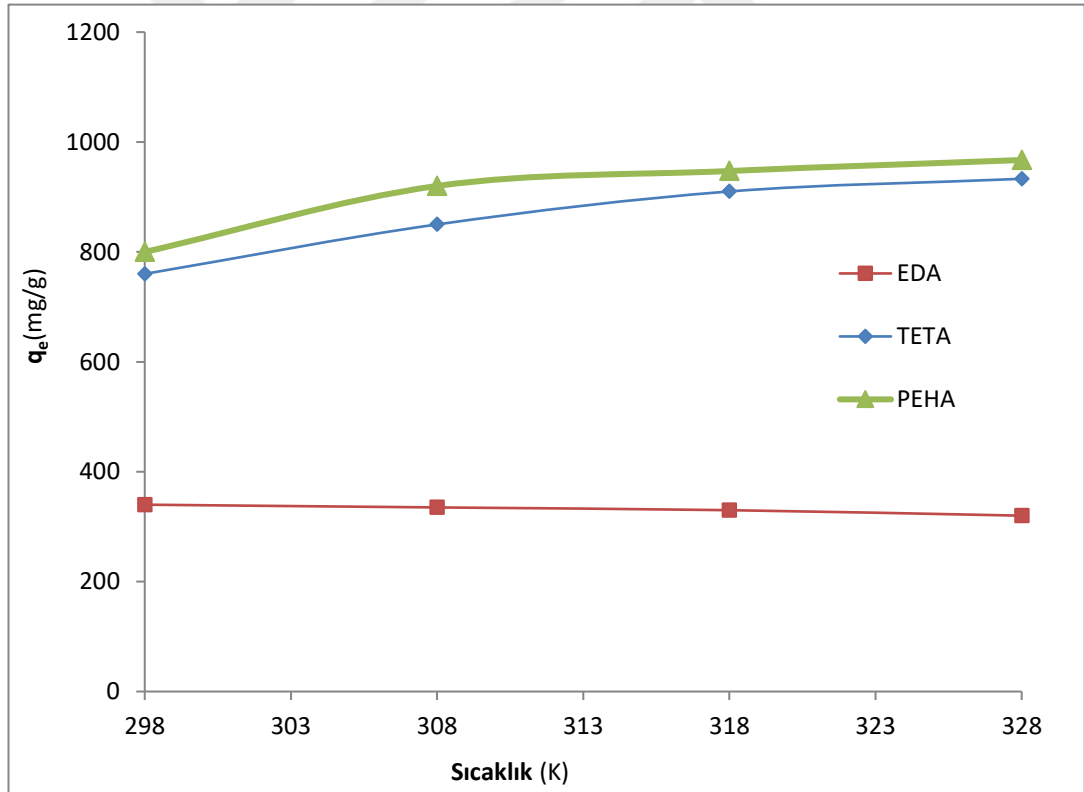
Tablo 3.5. Literatürdeki azot fonksiyonel grubu içeren diğer adsorbanlar ile yapılan çalışmalarda rapor edilen Au(III) adsorpsiyon kapasiteleri, optimum pH, pCl ve karıştırma süreleri

Maksimum tutma kapasitesi (mg/g)	Optimum pH, pCl	Karıştırma süresi	Adsorban
1753	1, 1	96 saat	N-aminoguanidin modifiye tanin [13]
610.6	1,1	10 dak.	Chelamine şelat reçinesi [27]
98.93	2.5, -	-	3-(2-aminoethylamino)propyl grubu bağlı silika jel[28]
114.2	3, 3	24 saat	Duolite GT-73 reçinesi [29]
1638.8	4, HNO ₃ used	3 saat	Tiyoure ile modifiye edilmiş kitosan [30]
33,90	6, -	20 dak.	N-carboxymethyl bağlı kitosan [31]
48	2, 2	10 dak.	Melamin-formaldehit-tiyoure şelat reçinesi [32]
173.7	1, 1	-	Cartridge Oasis MAX [33]
713.9	2, HNO ₃ used	24 saat	Bistiyoure grubu içeren reçine [34]
443.2	2, 2	3 saat	N/S içeren şelat reçinesi [35]
190	1, 1	48 saat	Amin ile modifiye edilmiş vinilbenzil klorür-akrilonitril-divinilbenzen kopolimerleri [36]
203.4	2, -	60 dak.	6-((2-(2-hydroxy-1-naphthoyl)hydrazono)methyl) benzoik asit bağlı silika jel [37]
183.4	3.5, -	3 saat	N,N'-(oktan-1,8-diyliden)di(2-hidroksil-3,5-dimetilanilin) bağlı silika jel [38]
75	6, -	30 dak.	N,N'- bis(2-hidroksibenziliden)-2,2'(aminofeniltiyo)etan bağlı MWT [39]
34.5	3.26, 3.26	24 saat	Taurine ile modifiye edilmiş selüloz [40]
305	1, 1	20 dak.	Etil-3-(2-aminoetilamino)-2-klorobüt-2-enoatla modifiye edilmiş aktif karbon [41]
66	1, 1	48 saat	Hekzametileniminle modifiye edilmiş vinilbenzil klorür/divinilbenzen jeli [42]
915.9	0, 0	24 saat	Alkoksikarbonil tiyoure reçinesi [9]
125.5	1, 1	24 saat	Poli(N-izopropilakrilamid) jeli [43]
620	2, 2	24 saat	Lif içeren hidroksi-alkil amino grupları [44]
3025	2, -	8 saat	Persimmon tozu-formaldehit reçinesi [45]
170	2, 2	4 saat	Glisinle modifiye edilmiş çapraz bağlı kitosan reçinesi [46]
140	5, -	3 saat	Fenil tiyosemikarbazid ile modifiye edilmiş doğal pamuk [47]
1800	1, 1	96 saat	N-aminoguanidin ile işlevselleştirilmiş selüloz [48]
630.3	1.6, -	24 saat	Glutaraldehid-çapraz bağlı kitosan boncukları [49]
70.34	2, -	4 saat	L-lizinle modifiye edilmiş çapraz bağlı kitosan reçinesi [50]
1095	1, 1	18 saat	N-(2-(2-piridil) etil) kitosan [51]
819.7	6, -	90 dak.	Ethylendiamine N-(2-(1-imidazolyl)ethyl) chitosan [52]
66.7	3, -	40 dak.	Triocarbohidrazide modified attapulgate [53]
548.2	2, 1	24 saat	EDA, bu çalışma
1003	2, 1	24 saat	TETA, bu çalışma
1086	2, 1	24 saat	PEHA, bu çalışma

Tablo 3.5. incelendiğinde EDA, TETA ve PEHA polimerlerinin Au(III) adsorpsiyon kapasiteleri genel olarak diğerlerinden daha yüksektir. Literatürdeki çalışmaların çoğunda uygun şartları incelenirken genellikle uygun pH değeri belirlenmiştir. Bu değer genellikle pH 1 ile pH 3 arasında değişmektedir. Asit olarak da genellikle HCl çözeltisi kullanılmıştır. Optimum pCl değerinin incelendiği çalışma sayısı az olmasına rağmen genel olarak uygun pCl değerleri de 1 ile 2 arasında değişmektedir. Süre açısından bakıldığında en kısa adsorpsiyon süresini Iglesias [27] ve arkadaşları tarafından yapılmış çalışmada 10 dakika olarak belirlenmiştir.

3.5. Sıcaklığın Au(III) Adsorpsiyonuna Etkisi

Sıcaklığın Au(III) adsorpsiyonuna etkisini incelemek için EDA, TETA ve PEHA polimerlerinin 10'ar mg'ı 298, 308, 318 ve 328 K sıcaklıklarda 50 mL hacimde 200 mg/L Au(III) başlangıç konsantrasyonundaki çözeltilere katılarak incelendi ve sonuçlar Şekil 3.11'de gösterildi.

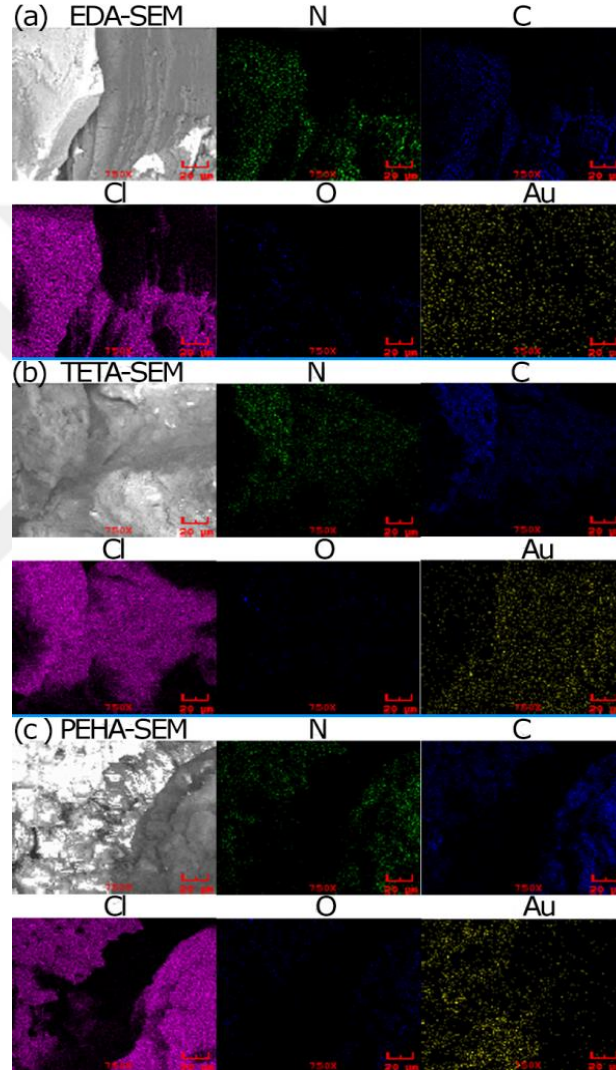


Şekil 3.11. Sıcaklığın EDA, TETA ve PEHA polimerleri ile Au(III) adsorpsiyonu üzerindeki etkisi. (24 saat, pH=2, pCl=1, 50 mL, 10 mg polimer)

EDA polimeri üzerine Au(III) adsorpsiyonu ekzotermik olmasına rağmen, TETA ve PEHA polimerlerinde bu durum tam tersi olarak endotermiktir. Bu durum polimer yüzeyleri ile Au(III) arasındaki kimyasal etkileşim türleri ile ilgili olabilir.

3.6. Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyondan sonra polimer yüzeyindeki elementlerin dağılımını gösteren SEM-EDS haritalamaları Şekil 3.12’de görülmektedir.



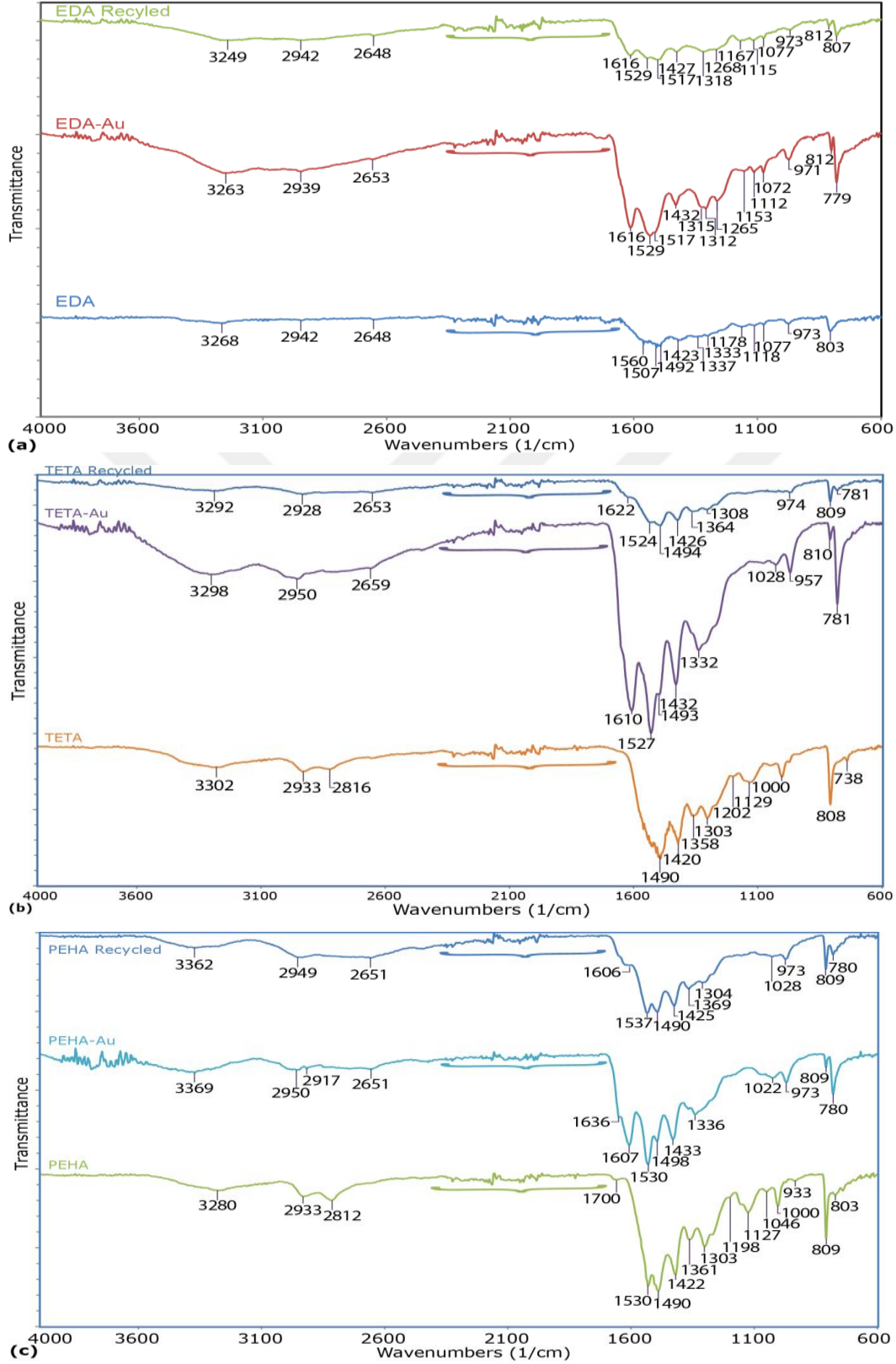
Şekil 3.12. Au(III) adsorbe edilmiş EDA, TETA ve PEHA polimerlerinin EDS haritalamaları (x750, 20 µm)

Her bir polimerde C, N, O, Cl, ve Au atomları taranmış, polimerlerin yüzeyinde O atomunun çok az miktarda bulunduğu görülmüştür. Bu da polimerde bulunan nemden kaynaklanmaktadır. Yüzeyin engebeli olmasından dolayı polimerin derinliklerine doğru C, N, Cl atomları tüm polimerlerde görülmemekle birlikte bu sonuç daha çok

saçılımın EDS sensörüne ulaşamamasından kaynaklanmaktadır. Nitekim Au atomlarının her bir polimerde homojen dağılması da bu sonucu doğrulamaktadır. Polimerlerin doğal homojen yapısından dolayı yüzeydeki toplam Au içeriği EDA, TETA ve PEHA polimerleri için sırasıyla %17, %21 ve %31 dolaylarındadır. Bu sonuçlar por içindeki Au(III) adsorpsiyonunu içermese de Langmuir Q_{max} adsorpsiyon kapasite sonuçları ile de uyum içindedir.

Polimerlerin FTIR spektrumları da Şekil 3.13’de gösterilmiştir. Tablo 3.6.’da EDA, TETA ve PEHA polimerlerinin karakteristik FTIR bantları ve bunlara karşılık gelen titreşimler belirtilmektedir. Adsorpsiyondan önce, sonra ve tekrar kullanım döngülerinden sonraki polimerlerin bantlarındaki değişimler de gösterilmiştir. Özellikle EDA polimerinin bant derinlikleri TETA ve PEHA polimerine göre dikkat çekici şekilde düşüktür. Bunun sebebi polimerin çapraz bağlanmasını sağlayan etilen diammin monomerinin trietilen tetramin ve pentaetilen heksamin monomerlerine göre daha kısa olması ve bunun da polimerin atomlarının serbestlik derecesini düşürmesi, kopolimerin daha küçük büyüklükte çapraz bağlı tekrar eden yapılardan oluşmasıdır. EDA, TETA ve PEHA polimerlerinin yapılarının benzerliğinden dolayı adsorpsiyondan önce ve sonra neredeyse aynı karakteristik bant değişiklikleri sergilemektedir. Adsorpsiyon sırasında Tablo 3.6.’daki 1 numaralı IR piki daha da kuvvetlendiği gözlenmiştir. Bu durum $dop(CCl)$ ve $\nu(Au-Cl)$ arasındaki esneme titreşiminin yüzeydeki diğer pikler ile birleşiminden kaynaklanmaktadır [54]. $\nu(CN)$, $\nu(C=N)$ ve $dip(NH)$ titreşimlerini temsil eden 5, 6 ve 13 numaralı bantlar adsorpsiyondan sonraki spektrumların tümünde daha düşük dalga sayılarına doğru kaymıştır [55]. Bu durum Au(III) adsorpsiyonunun karakteristik bir etkisidir [56,57]. Spektrumlarda 10, 13 ve 15 numaralı $\nu(C=N)$ piklerinin neredeyse zayıflamadan tüm spektrumlarda biraz kayarak da olsa Au(III) adsorplamış polimer spektrumlarında bulunması endosiklik azot atomlarının altın adsorpsiyonuna katılmadığının bir göstergesidir [58,59]. Adsorpsiyondan sonra yine 17 numaralı $\nu(NH)$ titreşiminin aynı kuvvette ve çok az kayarak geniş bir bant olarak bulunması ikincil amin gruplarının adsorpsiyonda etkin rol oynadığını göstermektedir [3,60,61]. Tekrar kullanım deneylerinden sonraki EDA, TETA ve PEHA polimerlerinin IR spektrumlarında karakteristik piklerin değişmediği gözlemlenmiştir. EDA, TETA ve PEHA polimerlerinin tüm IR spektrumlarında 1700 ile 2400 cm^{-1} bant aralığında bulunan

gürültü gibi görünen pikler 2500 ila 3600 cm^{-1} aralığındaki kuvvetli ve geniş bantların harmonik distorsiyonlarından kaynaklanmaktadır [55,62,63].



Şekil 3.13. Saf EDA, Au(III) yüklü ve rejenere EDA (a), Saf TETA, Au(III) yüklü ve rejenere TETA (b), Saf PEHA, Au(III) yüklü ve rejenere PEHA (c)'nin FTIR spektrumları.

Tablo 3.6. EDA, TETA ve PEHA polimerlerinin spektral atamaları ve saf, Au(III) adsorbe edilmiş ve geri dönüştürülmüş polimerlerin FTIR pik değişiklikleri

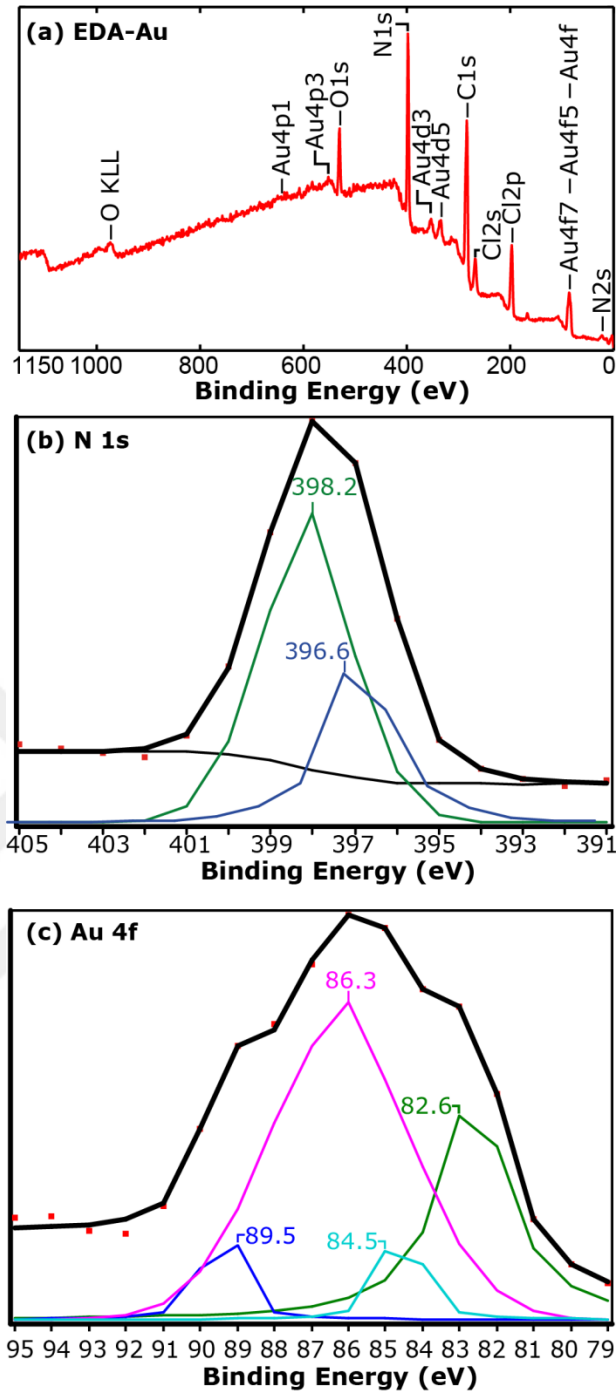
IR peak	EDA bands (cm ⁻¹) ^a			TETA bands (cm ⁻¹) ^a			PEHA bands (cm ⁻¹) ^a			Assignments ^b
	Fresh polymer	Au(III) Adsorbed	Regenerated polymer	Fresh polymer	Au(III) Adsorbed	Regenerated polymer	Fresh polymer	Au(III) Adsorbed	Regenerated polymer	
1	-	779	807	738	781	781	803	780	780	<i>t</i> (C-H), d _{op} (ring), d _{op} (CCl)
2	803	812	812	808	810	809	809	809	809	d _{op} (NH), d _{op} (ring)
3	973	971	973	1000	957	974	933-1000	973	973	<i>v</i> (CC), d _{op} (NH), d _{op} (ring)
4	1077	1072	1077	-	1028	-	1046	1022	1028	d _{ip} (C–N=C) ring, <i>v</i> (ring)
5	1118	1112	1115	1129	-	-	1127	-	-	<i>v</i> (CC)
6	1178	1153	1167	1202	-	-	1198	1336	1304	<i>v</i> (CN)
7	-	1265	1268	-	-	-	1303	1336	1304	<i>v</i> (CN)
8	1333	1312	1318	1303	1332	1308	1361	1336	1369	<i>v</i> (CN)
9	1337	1315	disappear	1358	1332	1364	1422	1433	1425	<i>v</i> (CN)
10	1423	1432	1427	1420	1432	1426	1490	1498	1490	<i>v</i> (C=N)
11	1492	disappear	disappear	1490	1493	1494	1530	1530	1537	d _{ip} (NH), <i>v</i> (CN)
12	1507	1517	1517	1490	1527	1524	1507	1517	1517	d _{ip} (NH), <i>v</i> (CN)
13	1560	1529	1529	1490	-	-	1560	1529	1529	<i>v</i> (C=N)
14	1560	1616	1616	1490	1610	1622	1560	1607	1606	d _{ip} (NH)
15	2648	2653	2648	2816	2659	2653	2812	2651	2651	d _{op} (CH), <i>v</i> (NH) of –CH ₂ –NH–
16	2942	2939	2942	2933	2950	2928	2933	2950	2949	<i>v</i> (CH)
17	3268	3263	3249	3302	3298	3292	3280	3369	3362	<i>v</i> (NH)

^a Estimated uncertainty = ± 2 cm⁻¹

^b *v* = stretching, *d* = deformation, *ip* = in plane, *op* = out of plane, *t* = torsion. The contribution to IR intensities and frequencies were written highest to lowest.

Yüzeydeki altın atomlarının poliamin içeren üç polimer yapısı ile moleküler derecede bağlanmanın durumunu belirlemek için XPS analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.14.'de EDA, Şekil 3.15.'de TETA ve Şekil 3.16'da PEHA polimerlerinin adsorpsiyondan sonraki geniş tarama XPS ve N 1s, Au 4f spektrumları görülmektedir.

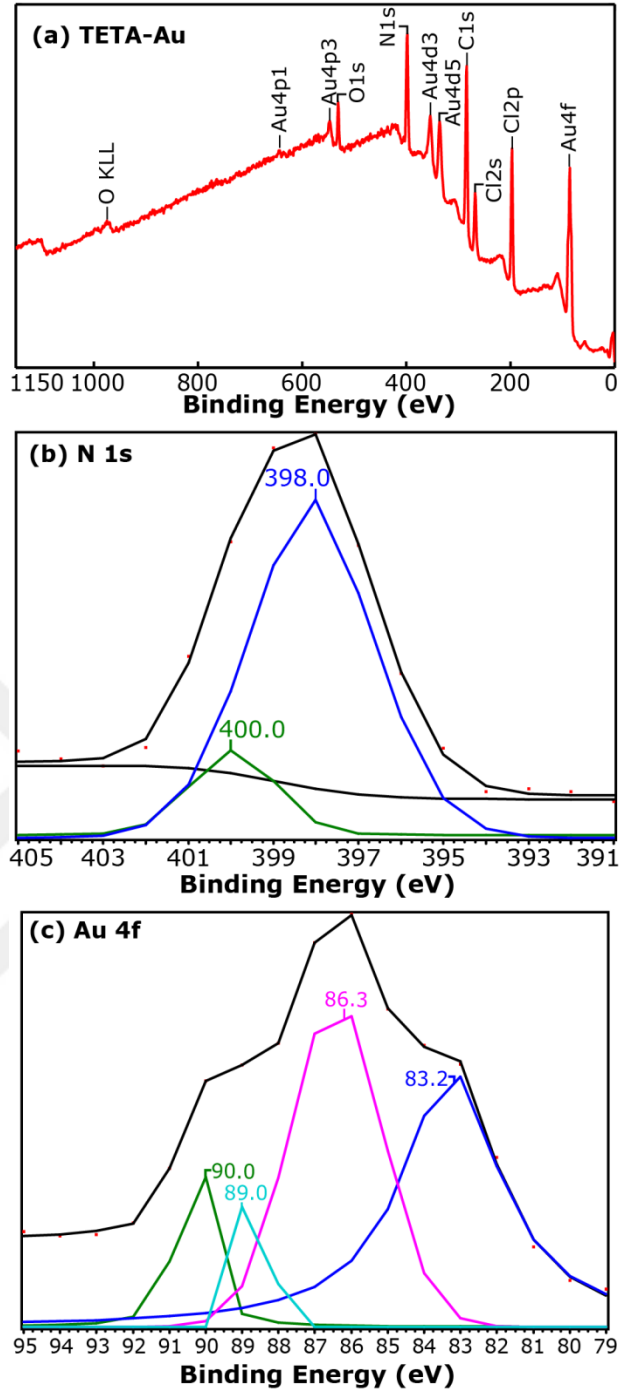
EDA polimerinin genel XPS tarama spektrumuna (Şekil 3.14.a) göre temel bileşimler güçlü fotoelektron bağlanma enerjileri veren N, C ve Cl atomlarıdır. Zayıf pikler halinde ise O ve Au atomları bulunmaktadır. Şekil 3.14. (b)'de EDA polimerinin Au(III) adsorpsiyonundan sonraki N 1s XPS spektrumu görülmektedir. 398,2 ve 396,6 eV bağlanma enerjisindeki ana sinyal sırasıyla, polimer amin zincirindeki $-N^+-H$, ve triazin grubundaki $=N-$ gruplarına karşılık gelmektedir [49,60,64]. Şekil 3.14. (c)'de Au 4f core-level XPS spektrumu 4f7/2, 4f5/2 ve 4f1/2 spin orbitaline karşılık gelen 86 eV bağlanma enerjisindeki ana pik 4 alt pikten oluşmaktadır. 86,3 ve 89,5 eV bağlanma enerjilerine karşılık gelen fotoelektronlar polimer yüzeyinde $[AuCl_4]^-$ yapısının bulunduğu göstergesidir [65,60]. 84,5 ve 82,6 eV bağlanma enerjisindeki görece olarak daha zayıf olarak bulunan iki çift pik ise yüzeyde görece olarak daha az da olsa $AuCl_3$ yapısı halinde altının adsorplandığını göstermektedir [66].



Şekil 3.14. Au(III) adsorbe edilmiş EDA polimerinin XPS spektrumu: (a) wide scan, (b) N 1s core level and (c) Au 4f core level.

Şekil 3.15. (a)'da TETA polimerinin genel XPS tarama spektrumu görülmektedir. Temel bileşimler güçlü fotoelektron bağlanma enerjileri veren N, C Au ve Cl atomlarıdır. Zayıf pikler halinde ise O atomu bulunmaktadır. Şekil 3.15. (b)'de EDA polimerinin Au(III) adsorpsiyonundan sonraki N 1s XPS spektrumu görülmektedir. Polimer amin zincirindeki $-N^+-H$ ve triazin grubundaki $=N-$ gruplarına karşılık gelen 398 ve 400 eV bağlanma enerjisindeki sinyaller EDA polimerine göre fazla yer

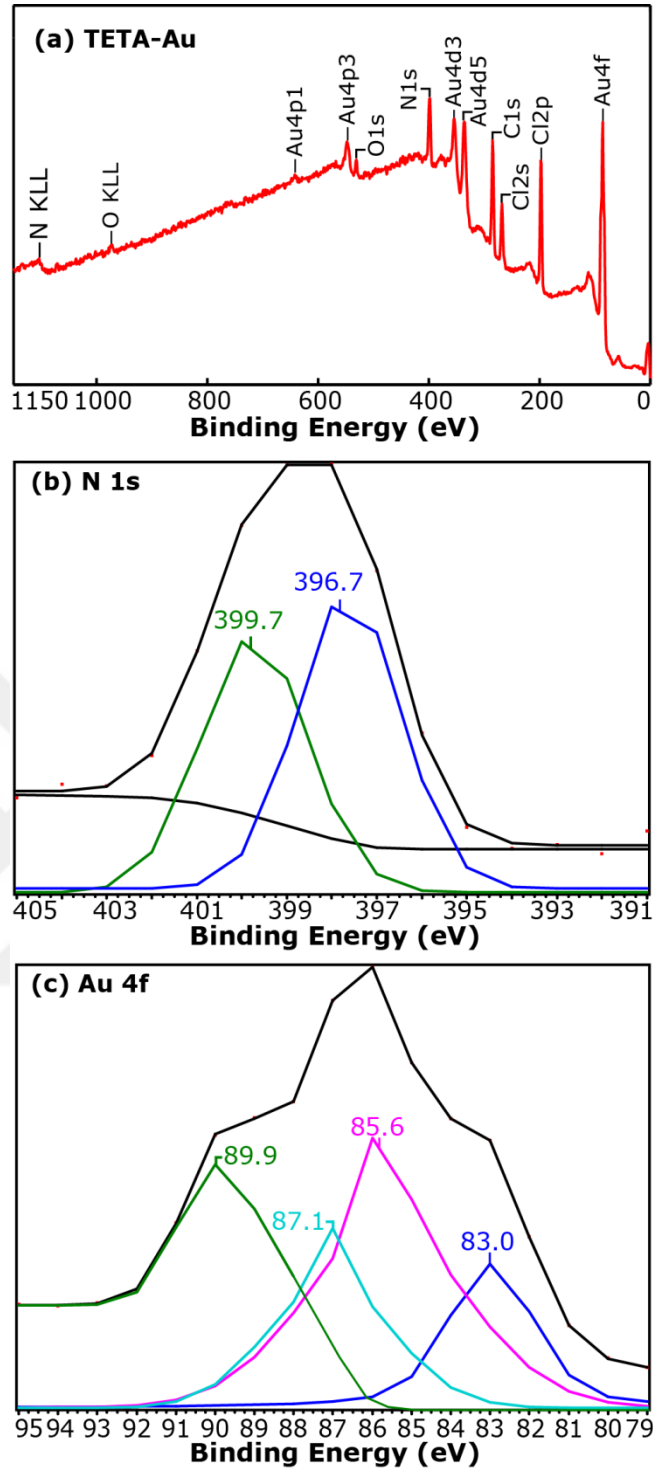
değiştirmemiştir. Şekil 3.15. (c)'de Au 4f core-level XPS spektrumu 4f7/2, 4f5/2 ve 4f1/2 spin orbitaline karşılık gelen 86 eV bağlanma enerjisindeki ana pik EDA polimeri gibi 4 alt pikten oluşmaktadır. $[\text{AuCl}_4]^-$ kompleksinin bulunduğunu gösteren 86,3 ve 90,0 eV bağlanma enerjilerine karşılık gelen fotoelektronlar yer değiştirmemiştir [60,65]. Kapasitenin artması ile 86,6 eV bağlanma enerjisindeki pik adsorpsiyonun artması ile zayıflamış, buna karşılık olarak 90,0 eV piki kuvvetlenmiştir. EDA polimerindeki AuCl_3 yapılarının adsorplandığını gösteren pikler TETA polimeri yüzeyinde 83,2 ve 89,0 eV bağlanma enerjisinde kaymıştır. Üç polimerin ana yapısında O atomu bulunmamasına rağmen XPS genel spektrumlarında ve Tablo 3.7'de görünüyorsa $[\text{AuCl}_{4-n}(\text{OH})_n]^-$ komplekslerinin de az da olsa adsorplandığını göstermektedir [67-69]. Bu kadar büyük bir kompleks türünün adsorplanmasında en büyük engel ufak fiziksel etkilerle bile özellikle düz yüzeylerden ayrılmaıdır. EDA polimerine göre 10 ve PEHA polimerlerine göre ise 3 kat yüzey alanına (30,75 m²/g) ve por genişliğine (31,81 nm) sahip olan TETA polimeri, büyük hidroksi kloro altın komplekslerini daha fazla adsorpladığını göstermektedir. Bunun dışında altın adsorpsiyon kapasitesinde özellikle EDA polimerinde görülen kapasite anomalilerini de açıklamaktadır.



Şekil 3.15. Au(III) adsorbe edilmiş TETA polimerinin XPS spektrumu: (a) wide scan, (b) N 1s core level and (c) Au 4f core level.

PEHA polimerinin genel XPS tarama spektrumuna (Şekil 3.16.(a)) göre temel bileşimler güçlü fotoelektron bağlanma enerjileri veren C Au ve Cl atomlarıdır. Zayıf pikler halinde ise O ve N atomu bulunmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi EDA, TETA ve PEHA polimerlerine göre sırası ile arttığından dolayı Au 4f ana piki de kapasiteye bağlı olarak artış göstermesi normaldir. Şekil 3.16. (b)'de PEHA polimerinin Au(III) adsorpsiyonundan sonraki N 1s XPS spektrumu görülmektedir. Polimer amin

zincirindeki $-N^+-H$ ve triazin grubundaki $=N-$ gruplarına karşılık gelen 396,7 ve 399,7 eV bağlanma enerjisindeki sinyaller diğer iki polimerde olduğu gibi yer değiştirmemiştir. Amin zincirindeki $-N^+-H$ yapısına karşılık gelen pik, EDA, TETA ve PEHA polimerlerine doğru ilerledikçe kapasitenin artmasına bağlı olarak 398,2 eV'den 396,7 eV'ye doğru yavaşça kaymıştır. Şekil 3.16. (c)'de Au 4f core-level XPS spektrumu 4f7/2, 4f5/2 ve 4f1/2 spin orbitaline karşılık gelen 86 eV bağlanma enerjisindeki ana pik PEHA polimeri gibi 4 alt pikten oluşmaktadır. $[AuCl_4]^-$ kompleksinin bulunduğunu gösteren 85,6 ve 89,9 eV bağlanma enerjilerine karşılık gelen fotoelektronlar diğer iki polimerle karşılaştırıldığında çok az yer değiştirmiştir. Kapasitenin artması ile 85,6 eV bağlanma enerjisindeki pik adsorpsiyonun artması ile zayıflamış, buna karşılık olarak 90,0 eV piki kuvvetlenmiştir. PEHA polimeri en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu için de en yüksek değişimi göstermişlerdir. Daha çok $AuCl_3$ yapılarının adsorplandığını gösteren pikler PEHA polimeri yüzeyinde 83,0 ve 89,9 eV bağlanma enerjisinde kaymıştır. 89,9 eV bağlanma enerjisindeki pik aynı zamanda $[AuCl_4]_n(OH)_n$ komplekslerinin varlığını de gösterdiğinden denilebilir ki hidroksi kloro altın kompleksi adsorpsiyonu sırasıyla TETA, PEHA ve EDA polimerlerinde gerçekleşmektedir. Bu komplekslerin azaltılması çok kuvvetli asidik şartları gerektirmektedir. Bu şartlar altında kapasitede bir miktar artma olmasını beklemek de normaldir.



Şekil 3.16. Au(III) adsorbe edilmiş TETA polimerinin XPS spektrumu: (a) wide scan, (b) N 1s core level and (c) Au 4f core level.

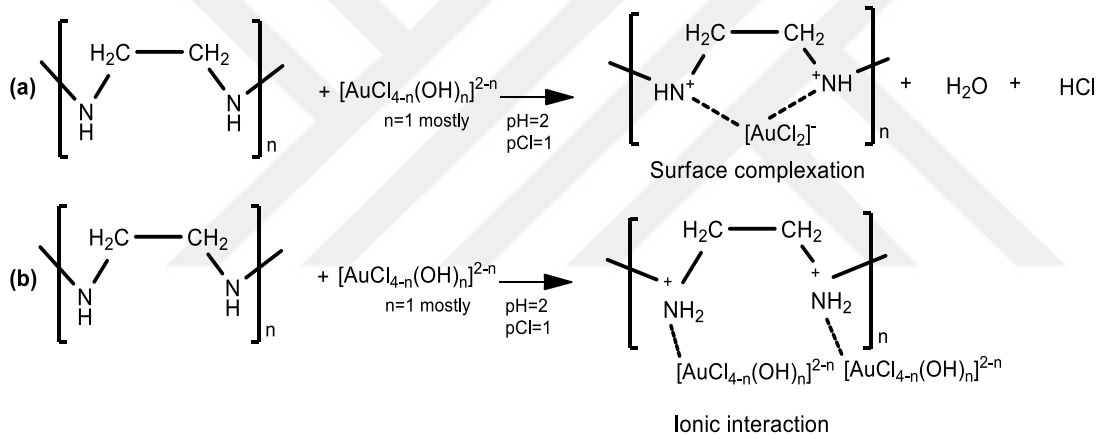
C 1s, N 1s, O 1s, Cl 2p ve Au 4f orbitallerinden elde edilen adsorpsiyon sonrası atomik içerikler Tablo 3.7’de verilmiştir. Açıkça görüleceği üzere adsorpsiyon kapasitesi yüksek olan PEHA polimerinde Cl 2p içeriği de yüksektir. Bu da yüzeyde şelatlaşma ve/veya kompleks oluşumu mekanizması ile Au(III) iyonlarının klorürleri halinde adsorplandığının bir göstergesidir. Adsorpsiyon sonrasında polimer yüzeyinde O 1s

içeriğinin bulunması ve daha yüksek kapasiteli polimere doğru ilerledikçe (EDA'dan PEHA'ya doğru) bu miktarın azalması adsorpsiyonun su molekülleri ile yarışmalı olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

Tablo 3.7. Adsorpsiyondan sonra polimerlerin atomik içeriği (%)

Polymer	C 1s	N 1s	O 1s	Cl 2p	Au 4f
EDA-Au	56.9	32.0	2.1	7.4	1.6
TETA-Au	56.3	23.5	4.9	12.3	3.0
PEHA-Au	52.1	22.2	3.1	17.0	5.6

Bu sonuçlar ışığında yüzeydeki adsorplanmış Au(III) iyonlarının büyük çoğunluğu yüzeydeki sekonder amin grupları ile iki mekanizma izleyerek adsorplandığını gösterdiği söylenebilir. İkili yüzey kompleksi (şelat) oluşumu ve iyonik etkileşim ile Au(III) adsorpsiyon mekanizması Şekil 3.17'deki gibi gösterilebilir.



Şekil 3.17. EDA, TETA ve PEHA polimerleri üzerinde Au(III) adsorpsiyonu için önerilen mekanizması.

3.7. EDA, TETA ve PEHA Polimerlerinin Tekrar Kullanılabilirliği

Adsorban olarak üretilmiş bir polimerin tekrar kullanılabilirliği, endüstride maliyeti düşüreceği için kritik öneme haizdir [70,71]. EDA, TETA ve PEHA polimerlerinin tekrar kullanım döngüleri bir karşılaştırma olması amacıyla 5 döngünün adsorpsiyon ve sıyırma verimleri her bir polimer için gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Tablo 3.8.'de verilmiştir.

Tablo 3.8. EDA, TETA ve PEHA polimerlerinin ardışık adsorpsiyon/desorpsiyon döngülerindeki performansı (elüent:10 mL hacminde 1M HCl içinde %3'lük tiyoüre)

Döngü	EDA		TETA		PEHA	
	Elüe edilen (mg/L)	% Geri kazanım	Elüe edilen (mg/L)	% Geri kazanım	Elüe edilen (mg/L)	% Geri kazanım
1	4.8	96	4.95	99	4.94	98.8
2	4.6	92	5	100	5.04	100.8
3	4.8	96	4.90	98	5.1	102
4	4.7	94	5.1	102	5	100
5	4.8	96	5	100	4.95	99

Tüm polimerlerde adsorplanmış Au(III) iyonlarının tamamı tekrar polimerlerden tamamen ayrılabilirdiği görülmektedir. Ayrıca 5 döngüde sonra bile döngü veriminde bir düşme olmadığı açıkça görülmektedir. Ayrıca elüent olarak literatürde en çok kullanılan çözelti, asidik tiyoüre çözeltileridir [71-73]. EDA, TETA ve PEHA polimerleri üzerinde adsorplanmış Au(III) iyonları 1 M HCl içindeki %3'lük tiyoüre çözeltisi ile başarılı olarak sıyırılabilirdiği bulunmuştur.



4. SONUÇLAR

Bu tezde, 1,3,5 triazin-etilen diamin (EDA) polimeri sentezlenmiş ve bu polimerin Au(III) adsorpsiyon yeteneği, farklı zinciri uzunluklarında amin içeren TETA ve PEHA polimerleri ile karşılaştırılmıştır. Üretilen polimerin yüzey yapısı, yüzey alanı ve termal davranışı belirlenmiştir.

Au(III) iyonlarını adsorpsiyonu için optimum şartları pH 2.0 ve pCl 1 olarak belirlenmiştir. EDA polimerinin yüzeyinin az por içermesinin Au(III) adsorpsiyonuna negatif etkisi olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği daha çok yalancı ikinci mertebe modeline uymaktadır.

Üç polimer için de denge izotermi Langmuir izotermine uymaktadır. Langmuir tek tabaka adsorpsiyon kapasiteleri EDA, TETA, PEHA polimerleri için sırasıyla 548, 1003 ve 1086 mg/g olarak belirlenmiştir.

Elde edilen bu yüksek kapasiteler yanında FTIR, XPS ve EDS ölçümleri ile Au(III) adsorpsiyon mekanizmasının yüzey kompleksi oluşumu mekanizması ve iyonik etkileşim mekanizması olmak üzere iki adımlı yol izlediği sonucuna varılmıştır. Adsorpsiyon sırasında daha çok hidroksi kloro altın kompleksleri adsorpsiyonda rol alan ana Au(III) klorlu kompleksleridir. Üretilen reçinelerin beş kere tekrar kullanımı denenmiş ve tekrar kullanımların sonunda kapasitede önemli bir değişimin olmadığı ve sıyrmanın kolayca yapıldığı bulunmuştur.

Üretilen EDA, TETA ve PEHA polimerleri, ısısal dayanıklı, yüksek kapasiteli ve tekrar kullanılabilir ve adsorplanan Au(III) iyonlarının kolayca sıyırılabilmesi bakımlarından sulu çözeltilerden altın geri kazanımında verimli ve yüksek kapasiteli bir adsorban olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.



KAYNAKLAR

- [1] T. Ogata, Y. Nakano, Mechanisms of gold recovery from aqueous solutions using a novel tannin gel adsorbent synthesized from natural condensed tannin, *Water Res.* 39 (18) (2005) 4281–4286.
- [2] S. Sivrikaya, E. Cerrahoglu, M. Imamoglu, M. Arslan, 1,3,5-Triazinetriethylenetetramine polymer: an efficient adsorbent for removal of Cr(VI) ions from aqueous solution, *Toxicol. Environ. Chem.* 95 (6) (2013) 899–908.
- [3] M. Sayın, M. Can, M. İmamoğlu, M. Arslan, 1,3,5-Triazine-pentaethylenhexamine polymer for the adsorption of palladium (II) from chloride-containing solutions, *React. Funct. Polym.* 88 (2015) 31–38.
- [4] K.S.W. Sing, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquero, T. Siemieniowska, Reporting physisorption data for gas-solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* 57 (4) (1985) 1365–3075.
- [5] M. Can, Investigation of the factors affecting acid blue 256 adsorption from aqueous solutions onto red pine sawdust: equilibrium, kinetics, process design, and spectroscopic analysis, *Desalin. Water Treat.* (2016) 1–17, <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.1003974> (in press).
- [6] S. Tang, X. Tang, Y. Lu, H. Zeng, Preparation of redox fibers containing hydroxy-alkyl amino groups and their adsorptive properties toward Au(III), *J. Appl. Polym. Sci.* 73 (1) (1999) 47–54.
- [7] R. Awual, A. Khaleque, M. Ferdows, A.M.S. Chowdhury, T. Yaita, Rapid recognition and recovery of gold(III) with functional ligand immobilized novel mesoporous adsorbent, *Microchem. J.* 110 (2013) 591–598.
- [8] M. Gurung, B.B. Adhikari, K. Khunathai, H. Kawakita, K. Ohto, H. Harada, K. Inoue, Quaternary amine modified persimmon tannin gel: an efficient adsorbent for the recovery of precious metals from hydrochloric acid media, *Sep. Sci. Technol.* 46 (14) (2011) 2250–2259.
- [9] S. Wang, H. Zhong, G.-y. Liu, Q. Zhang, T. Li, Synthesis and adsorption properties for Au(III) of alkoxycarbonyl thiourea resin, *J. Central South Univ. Technol.* 15 (4) (2008) 463–468.
- [10] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar* 24 (1898) 1–39.
- [11] Y.S. Ho, G. McKay, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Process. Saf. Environ. Prot.* 76 (2) (1998) 183–191.
- [12] W.J. Weber Jr., J.C. Morris, Intraparticle diffusion during the sorption of surfactants onto activated carbon, *J. Saint, Eng. Div. Am. Soc. Civil Eng.* 89 (2) (1963).

- [13] M. Gurung, B.B. Adhikari, S. Morisada, H. Kawakita, K. Ohto, K. Inoue, N-aminoguanidine modified persimmon tannin: a new sustainable material for selective adsorption, preconcentration and recovery of precious metals from acidic chloride solution, *Bioresour. Technol.* 129 (2013) 108–117.
- [14] H. Lineweaver, D. Burk, The determination of enzyme dissociation constants, *J. Am. Chem. Soc.* 56 (1934) 658–666.
- [15] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- [16] H.M.F. Freundlich, Über die adsorption in lösungen, *Z. Phys. Chem.* 57 (1906) 385–471.
- [17] O. Redlich, D.L. Peterson, A useful adsorption isotherm, *J. Phys. Chem. A*, 63 (1959) 1024.
- [18] Langmuir, I. The Adsorption of Gases On Plane Surface Of Glass, Mica And Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1918. 1361–1403.
- [19] Langmuir, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 38, 1916. 2221–2295.
- [20] Foo, K. Y.; Hameed, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156, 2010. 2–10.
- [21] Webber, T. W.; Chakkravorti, R. K. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal*, 20, 1974. 228–238.
- [22] Crini, G. et al. Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology*, 53, 2007. 97–110.
- [23] Dabrowski, A. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, n. 135–224, 93 2001. 135–224.
- [24] Ho, Y. S.; Porter, J. F.; McKay, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 141, n. 1–4, p. 1–33, 2002.
- [25] Kumar, K. V.; Sivanesan, S. Comparison of linear and non-linear method in estimating the sorption isotherm parameters for safranin onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 123, 2005. 288–292.
- [26] Ho, Y. S. Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon*, 42, 2004. 2113–2130.
- [27] M. Iglesias, E. Antico, V. Salvado, Characterisation of metalfix-chelamine and its application in precious metal adsorption, *Solvent Extr. Ion Exch.* 18 (5) (2000) 965–979.
- [28] M. Imamoglu, A.O. Aydin, M.S. Dundar, Determination of gold, palladium and copper by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration on silica gel modified with 3-(2-aminoethylamino)propyl group, *Cent. Eur. J. Chem.* 3 (2) (2005) 252–262.

- [29] M. Iglesias, E. Anticó, V. Salvadó, Recovery of palladium(II) and gold(III) from diluted liquors using the resin duolite GT-73, *Anal. Chim. Acta* 381 (1) (1999) 61–67.
- [30] L. Wang, H. Peng, S. Liu, H. Yu, P. Li, R. Xing, Adsorption properties of gold onto a chitosan derivative, *Int. J. Biol. Macromol.* 51 (5) (2012) 701–704.
- [31] W.S. Wan Ngah, K.H. Liang, Adsorption of gold(III) ions onto chitosan and Ncarboxymethyl chitosan: equilibrium studies, *Ind. Eng. Chem.* 38 (4) (1999) 1411–1414.
- [32] A. Aydın, M. İmamoğlu, M. Gülfen, Separation and recovery of gold(III) from base metal ions using melamine–formaldehyde–thiourea chelating resin, *J. Appl. Polym. Sci.* 107 (2) (2008) 1201–1206.
- [33] M. Hidalgo, A. Uheida, V. Salvadó, C. Fontàs, Study of the sorption and separation abilities of commercial solid-phase extraction (SPE) cartridge oasis MAX towards Au(III), Pd(II), Pt(IV), and Rh(III), *Solvent Extr. Ion Exch.* 24 (6) (2006) 931–942.
- [34] A.A. Atia, Adsorption of silver(I) and gold(III) on resins derived from bithiourea and application to retrieval of silver ions from processed photo films, *Hydrometallurgy* 80 (1–2) (2005) 98–106.
- [35] A.M. Donia, A.A. Atia, K.Z. Elwakeel, Gold(III) recovery using synthetic chelating resins with amine, thio and amine/mercaptan functionalities, *Sep. Purif. Technol.* 42 (2) (2005) 111–116.
- [36] D. Jermakowicz-Bartkowiak, B.N. Kolarz, A. Serwin, Sorption of precious metals from acid solutions by functionalised vinylbenzyl chloride–acrylonitrile–divinylbenzene copolymers bearing amino and guanidine ligands, *React. Funct. Polym.* 65 (1–2) (2005) 135–142.
- [37] M.R. Awual, M. Ismael, Efficient gold(III) detection, separation and recovery from urbanmining waste using a facial conjugate adsorbent, *Sensors Actuators B Chem.* 196 (2014) 457–466.
- [38] M.R. Awual, Investigation of potential conjugate adsorbent for efficient ultra-trace gold(III) detection and recovery, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (5) (2014) 3493–3501.
- [39] T. Shamspur, A. Mostafavi, Application of modified multiwalled carbon nanotubes as a sorbent for sorbent for simultaneous separation and preconcentration trace amounts of Au(III) and Mn(II), *J. Hazard. Mater.* 168 (2008) 1548–1553.
- [40] A.D. Dwivedi, S.P. Dubeya, S. Hokkanen, R.N. Fallah, M. Sillanpää, Recovery of gold from aqueous solutions by taurine modified cellulose: an adsorptive–reduction pathway, *Chem. Eng. J.* 255 (2014) 97–106.
- [41] Z. Tu, S. Lu, X. Chang, Z. Li, Z. Hu, L. Zhang, H. Tian, Selective solid-phase extraction and separation of trace gold, palladium and platinum using activated carbon modified with ethyl-3-(2-aminoethylamino)-2-chlorobut-2-enoate, *Microchim. Acta* 173 (1–2) (2011) 231–239.
- [42] D. Jermakowicz-Bartkowiak, Polymer resins for recovery of valuable metals, *Environ. Geochem. Health* 32 (4) (2010) 317–320.

- [43] H. Tokuyama, A. Kanehara, Temperature swing adsorption of gold(III) ions on poly(N-isopropylacrylamide) gel, *React. Funct. Polym.* 67 (2) (2007) 136–143.
- [44] S. Tang, X. Tang, Y. Lu, H. Zeng, Preparation of redox fibers containing hydroxy-alkyl amino groups and their adsorptive properties toward Au(III), *J. Appl. Polym. Sci.* 73 (1) (1999) 47–54.
- [45] F. Xie, Z. Fan, Q. Zhang, Z. Luo, Selective adsorption of Au³⁺ from aqueous solutions using persimmon powder-formaldehyde resin, *J. Appl. Polym. Sci.* 130 (6) (2013) 3937–3946.
- [46] A. Ramesh, H. Hasegawa, W. Sugimoto, T. Maki, K. Ueda, Adsorption of gold(III), platinum(IV) and palladium(II) onto glycine modified crosslinked chitosan resin, *Bioresour. Technol.* 99 (9) (2008) 3801–3809.
- [47] M. Monier, M.A. Akl, W. Ali, Preparation and characterization of selective phenyl thiosemicarbazide modified Au(III) ion-imprinted cellulosic cotton fibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (18) (2014) 1–11.
- [48] M. Gurung, B.B. Adhikari, X. Gao, S. Alam, K. Inoue, Sustainability in the metallurgical industry: chemically modified cellulose for selective biosorption of gold from mixtures of base metals in chloride media, *Ind. Eng. Chem.* 53 (20) (2014) 8565–8576.
- [49] S.-I. Park, I.S. Kwak, S.W. Won, Y.-S. Yun, Glutaraldehyde-crosslinked chitosan beads for sorptive separation of Au(III) and Pd(II): opening a way to design reductioncoupled selectivity-tunable sorbents for separation of precious metals, *J. Hazard. Mater.* 248-249 (2013) 211–218.
- [50] K. Fujiwara, A. Ramesh, T. Maki, H. Hasegawa, K. Ueda, Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto L-lysine modified crosslinked chitosan resin, *J. Hazard. Mater.* 146 (1–2) (2007) 39–50.
- [51] S.Y. Bratskaya, Y.A. Azarova, E.G. Matochkina, M.I. Kodess, Y.G. Yatluk, A.V. Pestov, N- (2-(2-pyridyl)ethyl)chitosan: synthesis, characterization and sorption properties, *Carbohydr. Polym.* 87 (1) (2012) 869–875.
- [52] M.E.H. Ahamed, X.Y. Mbianda, A.F. Mulaba-Bafubandi, L. Marjanovic, Selective extraction of gold(III) from metal chloride mixtures using ethylenediamine N-(2-(1- imidazolyl)ethyl) chitosan ion-imprinted polymer, *Hydrometallurgy* 140 (2013) 1–13.
- [53] L. Zhang, Z. Li, Z. Hu, X. Chang, Solid phase extraction of gold(III) on attapulgite modified with triocarbonylhydrazide prior to its determination in environmental samples by ICP-OES, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 79 (5) (2011) 1234–1239.
- [54] S. Saydam, E. Yilmaz, Synthesis, characterization and thermal behavior of 4- chloromethyl-2-(2-hydroxybenzylidenehydrazino) thiazole and its complexes with Cr(III), Co(II), Ni(II) and Cu(II), *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 63 (2) (2006) 506–510.
- [55] M. Can, E. Bulut, M. Özacar, Reduction of palladium onto pyrogallol-derived nanoresin and its mechanism, *Chem. Eng. J.* 275 (2015) 322–330.
- [56] M. Can, Vibrational spectroscopy of pyrogallol with a glance on the problems of formation of a dimer, *Res. J. Chem. Environ.* 17 (10) (2013) 117–128.

- [57] M. Can, E. Bulut, M. Özacar, Synthesis and characterization of gallic acid resin and its interaction with palladium(II), rhodium(III) chloro complexes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (17) (2012) 6052–6063.
- [58] C. Xiong, Q. Jia, X. Chen, G. Wang, C. Yao, Optimization of polyacrylonitrile-2-aminothiazole resin synthesis, characterization, and its adsorption performance and mechanism for removal of Hg(II) from aqueous solutions, *Ind. Eng. Chem.* 52 (14) (2013) 4978–4986.
- [59] M. Can, E. Bulut, M. Özacar, Synthesis and characterization of pyrogallol-formaldehyde nano resin and its usage as adsorbent, *J. Chem. Eng. Data* 57 (10) (2012) 2710–2717.
- [60] C. Xiong, S. Zhou, X. Liu, Q. Jia, C. Ma, X. Zheng, 2-Aminothiazole functionalized polystyrene for selective removal of Au(III) in aqueous solutions, *Ind. Eng. Chem.* 53 (6) (2014) 2441–2448.
- [61] S. Ren, R. Dawson, A. Laybourn, J.-x. Jiang, Y. Khimyak, D.J. Adams, A.I. Cooper, Functional conjugated microporous polymers: from 1,3,5-benzene to 1,3,5-triazine, *Polym. Chem.* 3 (2012) 928–934.
- [62] M. Can, Equilibrium, kinetics and process design of acid yellow 132 adsorption onto red pine sawdust, *Water Sci. Technol.* (2015) (Accepted).
- [63] M. Can, E. Bulut, A. Örnek, M. Özacar, Synthesis and characterization of valonea tannin resin and its interaction with palladium (II), rhodium (III) chloro complexes, *Chem. Eng. J.* 221 (2013) 146–158.
- [64] N. Li, R. Bai, A novel amine-shielded surface cross-linking of chitosan hydrogel beads for enhanced metal adsorption performance, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (17) (2005) 6692–6700.
- [65] J. Llorca, A. Casanovas, M. Domínguez, I. Casanova, I. Angurell, M. Seco, O. Rossell, Plasma-activated core-shell gold nanoparticle films with enhanced catalytic properties, *J. Nanopart. Res.* 10 (3) (2008) 537–542.
- [66] E.D. Park, J.S. Lee, Effects of pretreatment conditions on CO oxidation over supported Au catalysts, *J. Catal.* 186, 1 (1999) 1–11.
- [67] F. Yinga, S. Wang, C.-T. Au, S.-Y. Lai, Effect of the oxidation state of gold on the complete oxidation of isobutane on Au/CeO₂ catalysts, *Gold Bull.* 43 (4) (2010) 241–251.
- [68] U.R. Pillai, S. Deevi, Highly active gold-ceria catalyst for the room temperature oxidation of carbon monoxide, *Appl. Catal. A Gen.* 299 (2006) 266–273.
- [69] S. Zhang, C.-Y. Chen, B.W.-L. Jang, A.-M. Zhu, Radio-frequency H₂ plasma treatment of AuPd/TiO₂ catalyst for selective hydrogenation of acetylene in excess ethylene, *Catal. Today* (2015).
- [70] M. Imamoglu, V. Gunes, Solid phase extraction of Au and Pd by silica gel functionalized with triethylenetetramine for determination by FAAS, *At. Spectrosc.* 33 (2012) 205–211.
- [71] M. Imamoglu, A.O. Aydin, Column solid phase extraction of gold, palladium and copper at trace levels on modified silica gel for their atomic absorption spectrometric determination, *Fresenius Environ. Bull.* 14 (10) (2005) 940–946.

- [72] M. Imamoglu, S. Albayrak, FAAS determination of Au and Pd after selective preconcentration on ethylenediamine silica material prepared by the sol-gel method, *At. Spectrosc.* 33 (2012) 30–35.
- [73] M. Can, Biomaterials derived from renewable resources for the recovery of precious metals, *Res. J. Chem. Environ.* 17 (5) (2013) 1–3.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Melek YILMAZ

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
- **Yüksek lisans** : Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya ABD Analitik Kimya Bilim Dalı (devam ediyor)

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Can, M., Doğan, M., İmamoğlu, M., & Arslan, M. (2016). Au (III) uptake by triazine polyamine polymers: Mechanism, kinetic and equilibrium studies. Reactive and Functional Polymers, 109, 151-161.