

**Araştırma Makalesi**

## **Kitosan Bazlı Hidrojeller ile Değerli Metallerin Geri Kazanılması ve Sistem Kinetiğinin İncelenmesi**

*Hicret Akkaya <sup>a</sup>, Didem Saloğlu <sup>a\*</sup>*

*<sup>a</sup> Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü, Yalova, 77100, Türkiye*

### **Öz**

Gümüş metalinin 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 atık suların kitosan, poliakrilamid ve selüloz kullanılarak hazırlanan kitosan&poliakrilamid ve kitosan&selüloz hidrojellerinin adsorbent olarak kullanımıyla geri kazanılmış ve yapılan adsorpsiyon işlemiyle gümüş metalinin geri kazanımının sistem kinetiği incelenerek, uygun geri kazanım koşulları belirlenmiştir. Hidrojellerin morfolojik özellikleri X Işını Kırınım Yöntemi (XRD) ve yüzey özellikleri Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile belirlenmiştir. Yapılan adsorpsiyon işlemlerinin ardından, çözelti içindeki gümüş konsantrasyonları İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometrisi (ICP-AES) yöntemiyle ölçülmüştür.

Sunulan bu çalışmada adsorbent miktarı; 0,05 - 0,25 g aralığında, adsorbantın başlangıçtaki konsantrasyonu; 50, 25, 17, 12,5 ve 10 ppm, adsorpsiyon süresi; 1, 2, 3, 4 ve 5 saat, pH değerleri; 1, 3, 5, 8 ve 10 ve sıcaklık; 20, 30, 40, 50 ve 60°C olacak şekilde çalışılarak, bu değişkenler için optimum adsorpsiyon koşulları belirlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon sisteminin kinetiği incelenerek, Freundlich ve Langmuir ve Brunauer-Emmet-Teller izoterm modellerinin uygunluğu incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** gümüş, hidrojel, kitosan, selüloz, poliakrilamid, kinetik

## **Recovery of Precious Metals by using Chitosan Based Hydrogels and Investigating System Kinetics**

### **Abstract**

Adsorption is a commonly used method for recovery of silver. Alternatively ion exchange, biosorption and extraction have been developed for the recovery of silver. 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.

\* Sorumlu Yazar  
e-posta: [didem.saloglu@yalova.edu.tr](mailto:didem.saloglu@yalova.edu.tr)

**Received:** 07.10.2016  
**Accepted:** 22.12.2016

In the presented study, silver was recovered from wastewater by using chitosan, cellulose, polyacrylamide hydrogels as adsorbents and kinetics of the system were investigated and the optimum conditions of recovery were determined.

Morphologies of the hydrogels were carried out by using X-Ray Diffraction (XRD) and surface/cross sectional properties of hydrogels were determined by using Scanning Electron Microscopy (SEM). After the adsorption, the remaining silver concentrations in the solutions were measured by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES).

In the present study, the optimum conditions were determined about amount of adsorbent between 0.05 - 0.25 g, initial concentration of adsorbant at 50, 25, 17, 12.5, and 10 ppm, adsorption time at 1, 2, 3, 4, and 5 hours, pH values at 1, 3, 5, 8, and 10 and temperature values at 20, 30, 40, 50, and 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.

**Keywords:** silver, hydrogel, chitosan, cellulose, polyacrylamide, kinetics

## Giriş

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 [1].

Değerli metallerin geri kazanımında çözücü ekstraksiyonu, iyon değiştirme, elektro kazanım, değerli metalin çöktürülmesi ve filtrasyon, ters osmoz, biyosorpsiyon yoluyla uzaklaştırma ve adsorpsiyon gibi birçok yöntem bulunmasına rağmen, bu yöntemlerin kendi içlerinde çeşitli dezavantajları bulunmaktadır. Bu dezavantajlar; iyon değiştirme yönteminde kullanılan reçinelerin pahalı olması, değerli metalin çöktürülmesi ve filtrasyonu yönteminde işlem sonrası metalin zor ayrılması ve atık

çamur oluşumu, elektro kazanım yönteminin yüksek konsantrasyonlarda etkin olması, ters osmoz yönteminde membran boyutu ve basıncın yüksek olması sebebiyle kontrol zorluğunun bulunması sayılabilir [2,3,4].

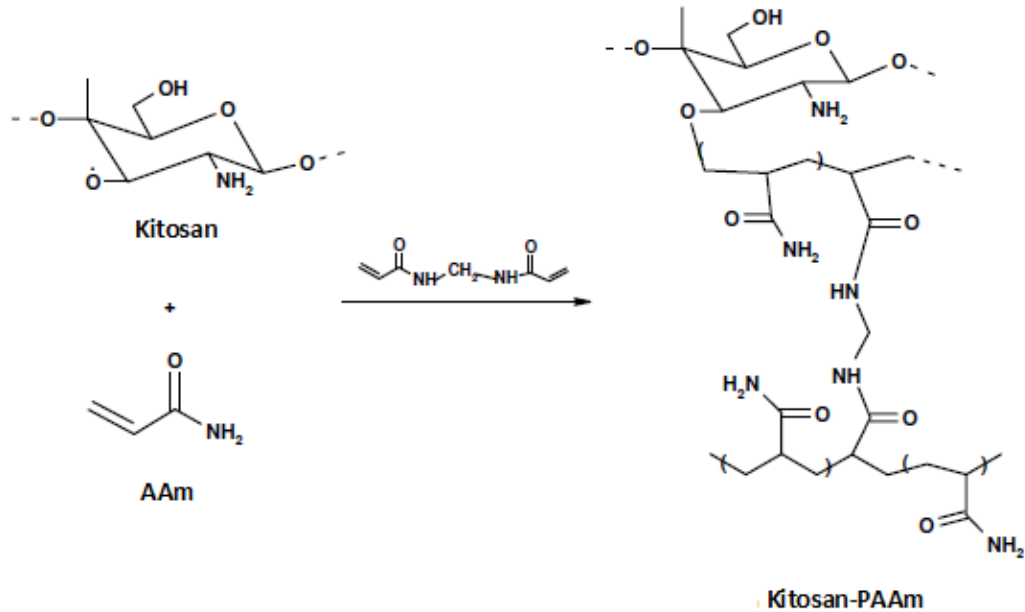
Bu geri kazanım yöntemlerine ve dezavantajlarına bakıldığında düşük konsantrasyondaki gümüş metali için en uygun ve en çok kullanılan geri kazanım yöntemi, düşük maliyet ve yüksek verim sağlaması sebebiyle adsorpsiyondur [5,6]. Hidrojeller, suda çözünmeyip su ortamında bir denge hacmine kadar şişebilen yani suyun büyük kısmını adsorbe ederek yapıları içerisine alabilen, fakat mevcut şekillerini muhafaza etme yeteneğine sahip üç boyutlu polimerik matris yapılardır [7,8]. Hidrojeller üzerine adsorpsiyon, hidrojeli oluşturan monomerlerin iyonlaşabilen fonksiyonel gruplarının varlığından kaynaklanmaktadır. Hidrojellerin bu fonksiyonel grupları ile atık sulardan ağır metalleri, boyar maddeleri ve değerli metalleri adsorplayabildikleri bilinmektedir.

Sunulan çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada kitosan&selüloz ve kitosan&poliakrilamid (PAAm) hidrojelleri sentezlenmiş, ikinci aşamada ise bu hidrojellerin gümüşü adsorplama etkinliği Freundlich ve Langmuir ve Brunauer-Emmet-Teller izoterm modelleri ile incelenmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde kuyumculuk sektörü atık sularından elde edilen gümüş içerikli çözelti kullanılmıştır.

## Materyal-Yöntem

### Kitosan&PAAm hidrojelinin sentezi

0,5 g kitosanın, %1'lik 30 mL asetik asit çözeltisinde çözünmesi



### Reaksiyon mekanizması 1. Kitosan-poliakrilamid hidrojel reaksiyon mekanizması

#### Kitosan-selüloz hidrojelinin sentezi

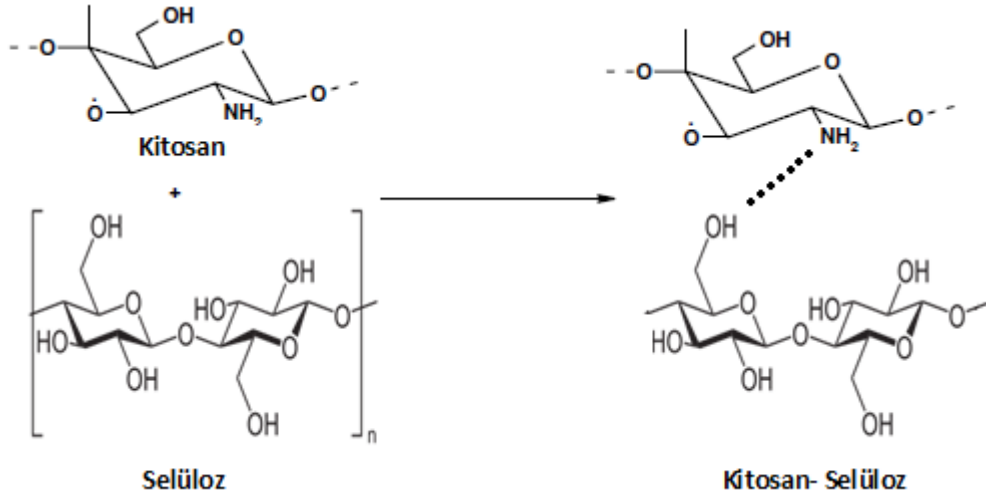
2 g kitosan, %2'lik 100 mL asetik asit çözeltisine eklenerek, 70°C'de, 200 rpm karıştırma hızında 6 saat süreyle karıştırıldı. Ardından 2 g selüloz karışıma eklenerek oda sıcaklığında, 200 rpm

sağlanarak, 60°C'lik su banyosuna yerleştirildi. Ardından 0,1 g amonyum persülfat (APS) eklenip, 10 dakika boyunca 60°C'lik su banyosunda karıştırıldı ve 2 g akrilamid (AAM) karışıma ilave edildi. Son olarak çapraz bağlayıcı olarak kullanılan metilen bisakrilamitten (MBAAM) 0,05 g ilave edilerek, 1 saat boyunca karıştırma işlemine devam edildi. Elde edilen hidrojel önce soğuk daha sonrada sıcak deiyonize su ile yıkanarak reaksiyona girmeyen komponentler sistemden uzaklaştırıldı. Bir gece oda sıcaklığında bekletilen hidrojel, tam kurutma sağlanmak üzere 50°C'deki etüvde kurutuldu. Sentez mekanizması Reaksiyon mekanizması 1'de gösterilmiştir.

karıştırma hızında 6 saat karıştırılmaya devam edildi. Elde edilen çözelti, 1M NaOH çözeltisi ile 12 saat süreyle muamele edilerek hidrojel formuna getirildi. Elde edilen hidrojel önce soğuk daha sonrada sıcak deiyonize su ile yıkanarak reaksiyona girmeyen

komponentler sistemden uzaklaştırıldıktan sonra, tam kurutma sağlamak üzere 50°C'deki etüvde bekletildi. Sentez

mekanizması Reaksiyon mekanizması 2'de gösterilmiştir.



### Reaksiyon mekanizması 2. Kitosan-selüloz hidrojel reaksiyon mekanizması

#### Gümüş adsorpsiyonunun optimum koşullarının belirlenmesi

4 mL'lik atık çözeltideki gümüşün, kitosan&PAAm ve kitosan&selüloz hidrojellerinin adsorbent olarak kullanılmasıyla yapılan adsorpsiyon deneylerinde 0,05 g ile 0,25 g aralığındaki adsorbent miktarları ile çalışılarak, 20°C-60°C arasındaki farklı çalışma sıcaklıkları için optimum adsorbent miktarı ve optimum sıcaklık değerleri belirlenmiştir. Benzer şekilde, adsorpsiyon işlemine pH'ın etkisinin incelenmesi için, 1 ile 10 pH aralığındaki farklı çözeltilerde, atık çözeltisinin konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi amacıyla 10 ppm ile 50 ppm arasındaki atık çözelti konsantrasyonlarında ve adsorpsiyon işlemine zamanın etkisinin incelenmesi için 1 saat ile 5 saat aralığındaki farklı adsorpsiyon sürelerinde denemeler tekrarlanmıştır. Yapılan deneyler sonrasında, çözeltiler süzülerek katı faz (adsorbent) ile sıvı faz (gümüş çözeltisi-adsorban) birbirinden ayrılarak çözeltilerin

içinde kalan gümüş konsantrasyonları ICP-AES (Perkin Elmer, Optima 8300) cihazı ile ölçülmüştür. Saf ve adsorpsiyon işlemine tabii tutulmuş hidrojellerin morfolojik ve yüzey özellikleri X Işını Kırınım Yöntemi (XRD) (Panalytical, XPERT-PRO) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Jeol, JSM-6390LV) ile belirlenmiştir.

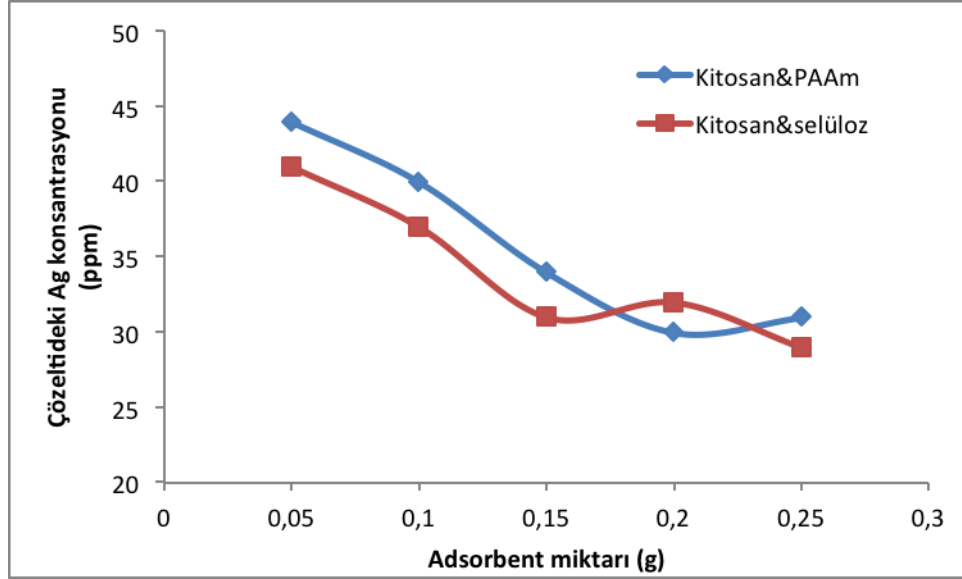
#### Bulgular

#### Gümüş adsorpsiyonunda optimum koşullarının belirlenmesi

Şekil 1'de, kitosan&PAAm ve kitosan&selüloz hidrojellerinin adsorbent olarak kullanılmasıyla yapılan adsorpsiyon işlemlerinde, adsorbent miktarının artışıyla çözelti içindeki gümüş konsantrasyonu, sırasıyla 0,20 g ve 0,25 g değerlerine kadar azalmıştır. Bu sebeple çözelti içinde kalan gümüş konsantrasyonunun en düşük olduğu adsorbent miktarları, kitosan&PAAm için 0,20 g ve kitosan&selüloz için 0,25 g optimum

adsorbent miktarı olarak belirlenmiştir. Biyosorbent miktarının etkisi incelendiğinde; doğal anaerobik çamur kullanılarak yapılan bir çalışmada biyosorbent miktarı arttıkça, adsorpsiyon kapasitesi artmış ve maksimum giderim sağlanmıştır. Bu adsorpsiyon

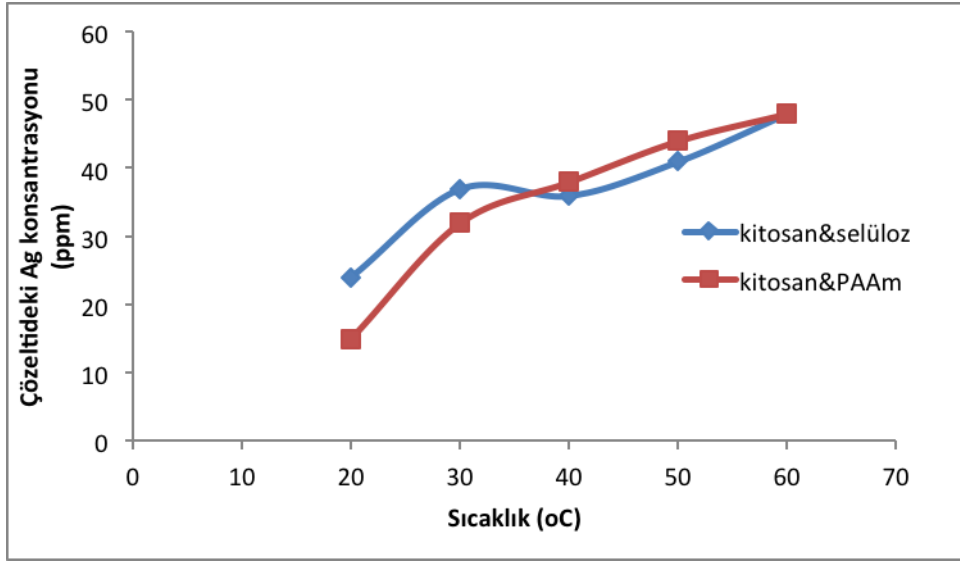
kapasitesindeki artış; biyosorbentin dışsal yüzey alanındaki artışa dayandırılabilir. Biyosorbentin artan dış yüzey alanı, daha çok adsorpsiyon bölgesi oluşturarak adsorpsiyon kapasitesini arttırmıştır [9].



**Şekil 1.** Adsorbent miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi

Şekil 2 incelendiğinde, sıcaklık artışıyla çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun arttığı görülmektedir. Çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun artış göstermesi, sıcaklık artışının adsorpsiyonu olumsuz yönde etkilemesi ile açıklanabilir. Bu sebeple çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun en düşük olduğu sıcaklık değeri 20°C, kitosan&selüloz ve

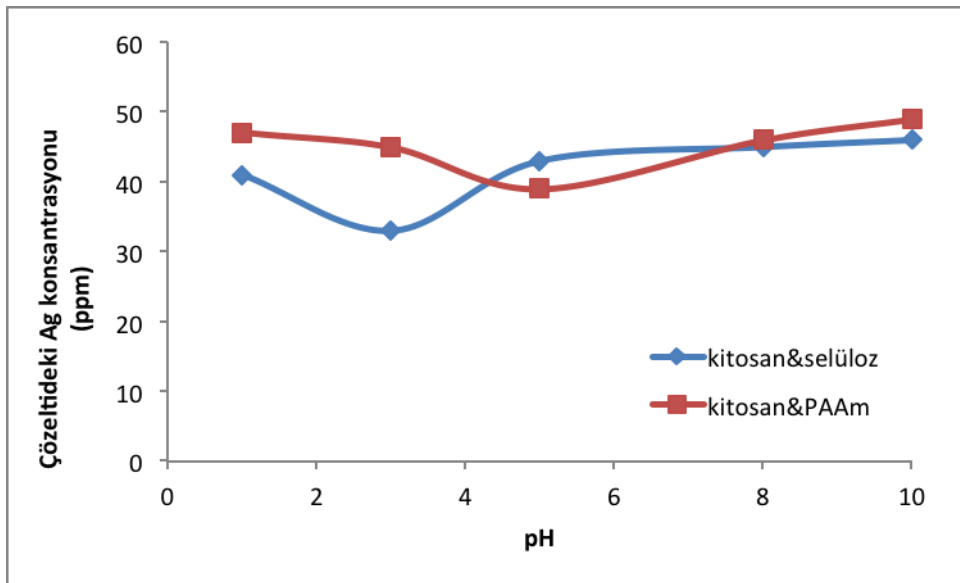
kitosan&PAAm hidrojelleriyle yapılan gümüş adsorpsiyonu için optimum sıcaklık olarak belirlenmiştir. Yapılan bir çalışmada, kurutulmuş aktif çamurla biyosorpsiyon işlemine sıcaklığın etkisini araştırılmış ve 20°C'den 40°C'ye kadar olan sıcaklık artışıyla, adsorpsiyon kapasitesinin düştüğünü görülmüştür. Bu durumun ekzotermik bir proses için geçerli olabileceği belirtilmiştir [10].



Şekil 2. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi

Şekil 3 incelendiğinde pH değerinin artışıyla çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun önce azaldığı sonra arttığı görülmektedir. Gümüş adsorpsiyonunun en verimli olduğu pH değerleri, kitosan&selüloz ve kitosan&PAAm hidrojenleri ile yapılan gümüş adsorpsiyonu işlemlerinde, sırasıyla pH 3 ve pH 5 olarak belirlenmiştir. pH

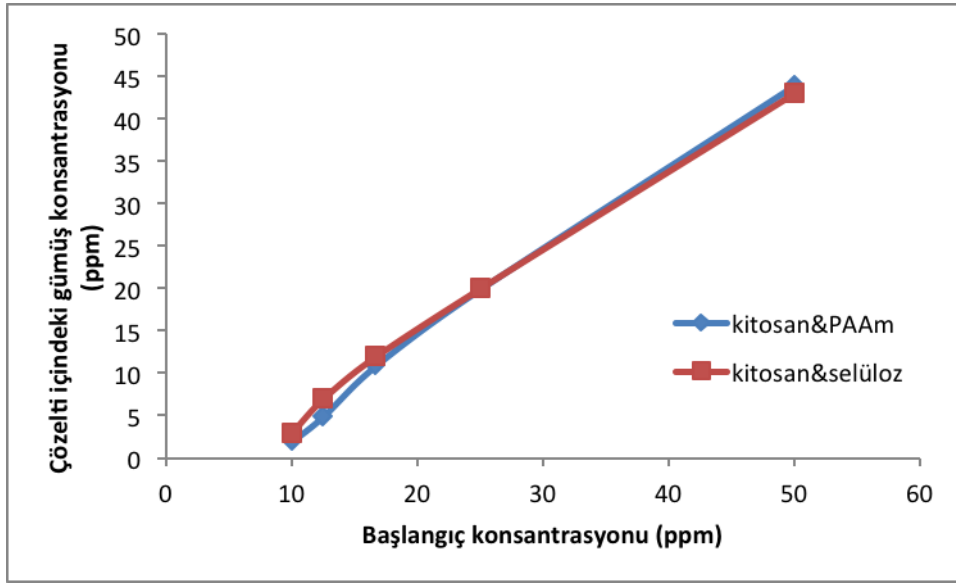
değerini 2 ile 7 arasında değiştirerek platin (IV) ve palladyum (II) metallerinin adsorpsiyonu için optimum şart incelendiğinde platin (IV) için adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu pH değerinin 3, palladyum (II) için adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu pH değerinin 4 olduğu görülmüştür [11].



Şekil 3. pH'nin adsorpsiyon üzerine etkisi

Şekil 4 incelendiğinde ise başlangıç konsantrasyonunun artışıyla, çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun arttığı yani 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

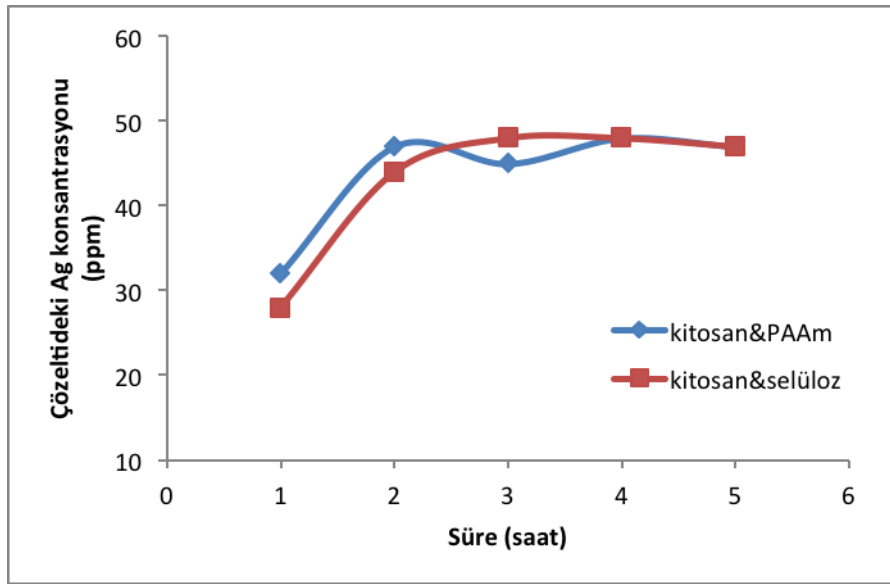
başlangıç konsantrasyonu değeri 10 ppm, her iki hidrojelde yapılan gümüş adsorpsiyonu için optimum başlangıç konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucu, deneyler düşük başlangıç konsantrasyonlarında gerçekleştirildiğinde gümüş tutulma yüzdesinin %70'lere kadar arttığı saptanmıştır.



Şekil 4. Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi

Şekil 5 incelendiğinde karıştırma süresinin artışıyla, çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun arttığı saptanmıştır. Gümüş konsantrasyonunun artış göstermesi, karıştırma süresinin artışının adsorpsiyonu olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir. Bu sebeple çözelti içindeki gümüş konsantrasyonunun en düşük olduğu karıştırma süresi olan 1 saat, her iki hidrojelde yapılan gümüş adsorpsiyonu için optimum karıştırma süresi olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde karıştırma süresinin artışıyla, gümüş tutulmasının olumsuz yönde etkilendiği ve

gümüş tutulma yüzdesinde %25 oranında bir azalma gösterdiği tespit edilmiştir. Literatür çalışmalarında, adsorpsiyon kapasitesinin temas süresinin artmasıyla arttığı saptanmıştır. Demir (III) ve krom (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 değere kadar etkilediğini göstermektedir [12,13].



Şekil 5. Sürenin adsorpsiyon üzerine etkisi

Gümüşün atık çözeltiden adsorpsiyonuna ilişkin aktivasyon enerjisinin ve hız sabitinin tespiti amacıyla, farklı sıcaklıklarda yapılan adsorpsiyon deneylerinden Arrhenius eşitliğini kullanarak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Buna göre, kitosan&PAAm ve kitosan&selüloz hidrojenleriyle yapılan adsorpsiyon işlemlerindeki aktivasyon enerjileri sırasıyla 26,66 kJ/mol ve 12,00 kJ/mol olarak 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&PAAm ile yapılan adsorpsiyon işleminin, fiziksel adsorpsiyon olduğu saptanmıştır.

### Adsorpsiyon izotermeleri

Kitosan&PAAm ve kitosan&selüloz hidrojelinin gümüş adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon modeline uygun olup olmadığının incelenmesi amacıyla Şekil 6'da görülen  $C_e/q_e$ 'ye karşılık  $C_e$  grafiği çizilerek

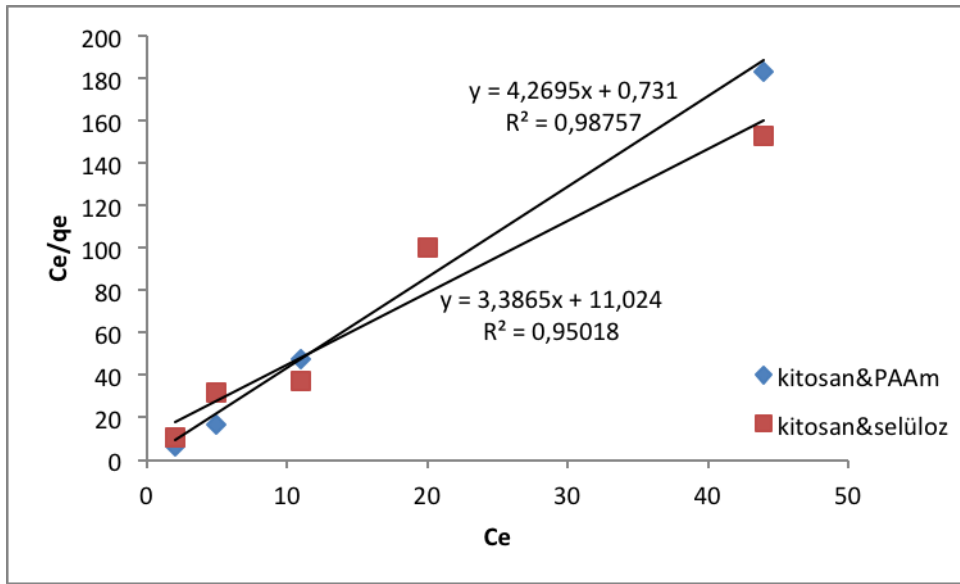
doğrunun ordinatı kestiği noktanın değerinden  $K_L$ , eğim değerinden ise  $a_L$  değeri hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucu, doğruların ordinatı kestiği noktanın değerinden  $K_L$  değeri kitosan&PAAm için 1,36 L/g ve kitosan&selüloz için ise 0,14 L/g, eğim değerinden ise  $a_L$  değerleri 5,81 ve 0,51 L/mg olarak hesaplanmıştır.

Kitosan&PAAm'in gümüş adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olup olmadığının belirlenmesi için  $R_L = \frac{1}{1+a_L \cdot C_0}$  eşitliğinden

$R_L$  adsorpsiyon verimliliği değeri 0,0034 ve kitosan&selüloz için ise bu değer 0,0038 olarak hesaplanmıştır. Bu değer 0-1 arasında olması ve  $R^2$  değerinin 1'e çok yakın olması, her iki hidrojel ile yapılan gümüş adsorpsiyonunun Langmuir Adsorpsiyon İzotermine uygun olduğunu göstermektedir. Öte yandan,

$Q_{max} = \frac{K_L}{a_L}$  olan adsorpsiyon kapasitesi değerleri ise sırasıyla 23 mg/g ve 28 mg/g olarak hesaplanmıştır. Freudlinch ve BET izotermine uygunluk saptanmamıştır (veriler gösterilmemiştir).



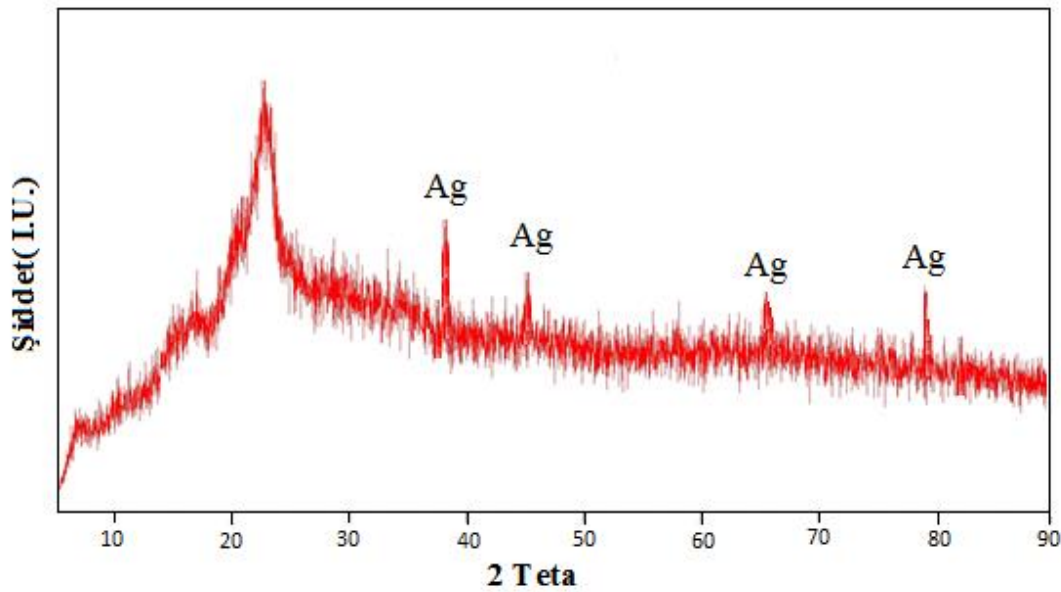


Şekil 6. Langmuir izotermi

### Adsorpsiyon Sonrası Hidrojellerin Karakterizasyonu

Hidrojellerin adsorbent olarak kullanıldığı gümüş adsorpsiyonu işlemine XRD desenleri (Şekil 7), saf gümüşün XRD desenleri ile karşılaştırılmalı olarak incelendiğinde de her iki hidrojelde

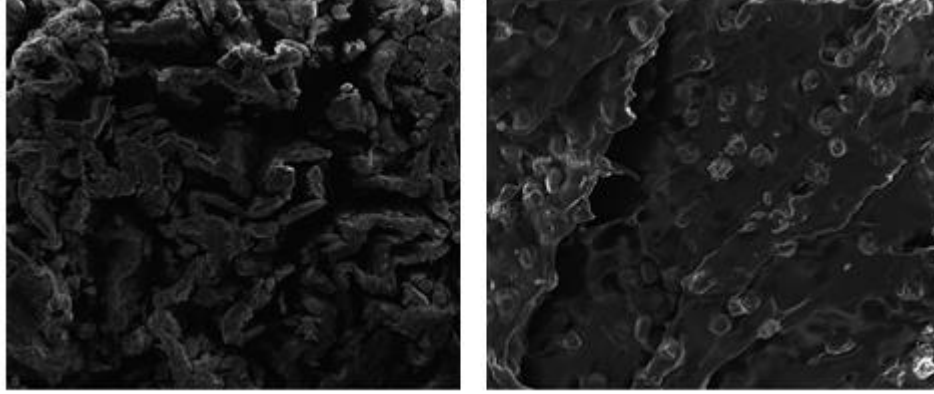
yapılan adsorpsiyon işleminden sonra saf gümüşün XRD desenlerine paralel bir görüntü elde edilmiştir. Saf gümüşe ait olan  $2\theta = 38,2^\circ, 44,4^\circ, 64,6^\circ, 77,5^\circ$  ve  $81,7^\circ$  değerlerindeki spesifik pikler hidrojel üzerinde de görülmüş ve bu durum hidrojellerin gümüşü adsorpladığını ispatlamıştır.



Şekil 7. Adsorpsiyon işleminden sonra hidrojelilerin XRD desenleri

Her iki hidrojinin saf ve gümüş adsorbe olmuş SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 8), benzer durum söz konusudur. Gümüş adsorbe edilen hidrojinlerde yüzeyde parlak gümüş

parçacıklarını görmek mümkündür. Bu durum gümüşün hidrojinlerin yüzeyine adsorplandığını ispatlamaktadır.



**Şekil 8.** Adsorpsiyon işleminden sonra hidrojinlerin SEM görüntüleri a) Saf kitosan-selüloz hidrojininin  $\times 100$  büyütmede SEM mikrografları b) Ag adsorbe edilmiş kitosan-selüloz hidrojininin  $\times 100$  büyütmede SEM mikrografları.

### Tartışma

Reaksiyon mekanizması 1'de gösterilen mekanizmada, kitosan molekülleri üzerindeki  $-OH$  grupları ile poliakrilamidin yapısındaki  $-NH_2$  grupları arasındaki zayıf bağların etkileşimi kurulmuş ve ortamda bulunan çapraz bağlanma ajanı ile çapraz bağlanma gerçekleşmiş, böylelikle hidrojel elde edilmiştir. Reaksiyon mekanizması 2'de gösterilen mekanizmada ise, 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.

### Sonuç

Sunulan çalışmada kitosan&PAAm hidrojinli seyreltik asit çözeltisi içinde hazırlanan kitosan, poliakrilamid ve metilenbisakrilamid varlığında çapraz

bağlanarak, kitosan&selüloz hidrojinli ise, kitosan çözeltisi ve selüloz kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen bu hidrojinler ile gümüş metalinin adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş, adsorbent miktarı, adsorbanın başlangıçtaki konsantrasyonu, karıştırma hızı, adsorpsiyon süresi, pH ve sıcaklık parametreleri için optimum koşullar tespit edilerek, aktivasyon enerjisi ve adsorpsiyon izotermi belirlenmiştir. Optimum çalışma koşulları olan;  $20^\circ C$ , 150 rpm karıştırma hızı ve 1 saat adsorpsiyon süresi için; 0,20 g kitosan&PAAm ve 0,25 g kitosan-selüloz hidrojininin gümüş adsorpsiyonu için en yüksek verimi sağladığı gözlenmiştir. Sıcaklığın gümüş metalinin adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi amacıyla diğer koşullar aynı tutularak (150 rpm karıştırma hızı ve 1 saat adsorpsiyon süresi, 0,20 g ve 0,25 g adsorbent miktarı) farklı sıcaklıklarda yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda, gümüş metalinin adsorpsiyonunda  $20^\circ C$ 'nin en yüksek adsorpsiyon verimini sağladığı saptanmıştır. pH dışındaki çalışma

koşulları aynı tutulmak yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda, kitosan&PAAM hidrojel için en yüksek adsorpsiyon verimini sağlayan pH değerinin 5, kitosan&selüloz hidrojel için en yüksek adsorpsiyon verimini sağlayan pH değerinin 3 olduğu gözlenmiştir. Bunun sonucunda pH değişiminin gümüş metalinin adsorpsiyonunu etkilediği ve asidik ortamların adsorpsiyon verimini arttırdığı gözlenmiştir. Gümüş çözeltilisinin başlangıç konsantrasyonları değiştirilerek gerçekleştirilen adsorpsiyon denemelerinde, başlangıç metal konsantrasyonunun adsorpsiyonu etkilediği, her iki hidrojel için de 10 ppm başlangıç konsantrasyonunun en yüksek adsorpsiyon verimi sağladığı tespit edilmiştir. Karıştırma süresinin gümüş adsorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan deneyler sonucunda, en uygun karıştırma süresinin 1 saat olduğu belirlenmiş ve karıştırma süresi uzadıkça adsorpsiyonda kullanılan hidrojellerin yüzeylerine adsorplanan gümüşün, desorbe olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Sunulan çalışmada adsorpsiyon işlemlerinin birinci dereceden olduğu kabul edilerek, kitosan&PAAM hidrojel ile yapılan gümüş adsorpsiyonunun aktivasyon enerjisinin 26,7 kJ/mol (6,36 kcal/mol) ve kitosan&selüloz hidrojel ile yapılan gümüş adsorpsiyonunun aktivasyon enerjisinin 12,1 kJ/mol (2,89 kcal/mol) olduğu hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisinin 10 kcal/mol'den düşük olduğunda gerçekleşen adsorpsiyon türünün fiziksel adsorpsiyon olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Her iki hidrojel ile yapılan gümüş adsorpsiyonunda Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmet-Teller izoterm modellerine uygunluğunun belirlenmesi için regresyon katsayısı ve gerekli parametreler belirlenmiştir. Langmuir izoterm modeline uygunluk durumu için regresyon katsayısının ( $R^2$ ) 1'e çok yakın ve dağılma sabitinin ( $R_L$ ) 0-1 değerleri arasında olması gerekmektedir.

Kitosan&PAAM hidrojel ile yapılan adsorpsiyon için regresyon katsayısının 0,98, dağılma sabitinin 0,0034, kitosan&selüloz hidrojel ile yapılan adsorpsiyon için regresyon katsayısının 0,9564 ve dağılma sabitinin 0,038 olduğunun hesaplanması sonucunda, yapılan adsorpsiyon işlemlerinin Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluk gösterdiği belirlenmiştir. Freundlich ve BET izotermine uygunluk tespit edilememiştir. Adsorbent olarak hidrojellerin kullanıldığı gümüş adsorpsiyonu 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  $81,7^\circ$  değerlerindeki pikler hidrojeller üzerinde görülmüş ve bu durum hidrojellerin gümüşü adsorpladığını ispatlamıştır. Saf hidrojellerin ve gümüş adsorbe olmuş hidrojellerin SEM görüntüleri incelendiğinde, gümüş adsorbe edilen hidrojellerde yüzeyde parlak gümüş parçacıklarını görmek mümkündür. Bu durum gümüşün yüzeye fiziksel kuvvetlerle adsorplandığını ifade etmektedir.

Çalışma kapsamında elde edilen ve irdelenen tüm sonuçlar göz önüne alındığında, hidrojellerin atık su arıtılmasında ve/veya değeli metallerin geri kazanımında alternatif bir malzeme olduğu açıktır.

### Kaynaklar

[1] 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.

[2] İleri R, Sümer B, Şengörür B, 1993. Biyosorpsiyon kinetiği ve izotermelerinin araştırılması Çevre Dergisi, 7: 39-45.

[3] Won SW, 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.

[4] Cui J, Zhang L, 2008. Metallurgical recovery of metals from electronic waste *Journal of Hazardous Materials*, 158: 228–256.

[5] 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.

[6] Das N, 2010. Recovery of precious metals through biosorption *Hydrometallurgy*, 103: 180-189.

[7] Saraydın D, Karadađ E, Güven O, 1995. Adsorption of some heavy metal ions in aqueous solutions by acrylamide/maleic acid hydrogels *Separation Science Technology*, 30(17): 3291-3302.

[8] Saraydın D, Karadađ E, Isıkver Y, Sah N, Güven O, 2004. The Influence of Preparation Methods on The Swelling and Network Properties of Acrylamide Hydrogels With Crosslinkers *Pure and Applied Chemistry A*, 41(4): 421-433.

[9] Hamadi NK, 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.

[10] Chu HC, Chen KM, 2002. Reuse of activated sludge biomass: I. The rate processes for the adsorption of basic dye *Process Biochemistry*, 37: 595-600.

[11] 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.

[12] Kırbıyak , Pütün AE, Kılı M, Pütün E, 2012. Sulu özeltiilerden ağır metallerin adsorpsiyonunda tarımsal atık esaslı aktif karbonun kullanımı, 10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Ko Üniversitesi, İstanbul, 3.

[13] 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.