

**ELEKTRONİK ATIKLARDAN DEĞERLİ
METALLERİN BİYOSORPSİYON
YOLUYLA GERİ KAZANIMI**

Yüksek Lisans Tezi

Ece YAPICI

Eskişehir, 2016

**ELEKTRONİK ATIKLARDAN DEĞERLİ METALLERİN
BİYOSORPSİYON YOLUYLA GERİ KAZANIMI**

Ece YAPICI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Aysun ÖZKAN**

**Eskişehir
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Haziran, 2016**

Bu Tez Çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1503F143 no'lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ece YAPICI'nın "Elektronik Atıklardan Değerli Metallerin Biyosorpsiyon Yoluyla Geri Kazanımı" başlıklı tezi 27/06/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Çevre Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Unvanı-Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Doç. Dr. Aysun ÖZKAN

Üye : Prof. Dr. Müfide BANAR

Üye : Doç. Dr. Gülbin ERDEN

Enstitü Müdürü

ÖZET

ELEKTRONİK ATIKLARDAN DEĞERLİ METALLERİN BİYOSORPSİYON YOLUYLA GERİ KAZANIMI

Ece YAPICI

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran, 2016

Danışman: Doç. Dr. Aysun ÖZKAN

Sürekli gelişen teknoloji elektrikli-elektronik eşya kullanımındaki sirkülasyonu da arttırmakta ve bunun sonucu olarak büyük miktarlarda atık kütleleri oluşmaktadır. Atık elektrikli ve elektronik eşyaların (AEEE) yönetiminde izlenecek hiyerarşik düzende, malzemelerin geri kazanımı ayrıcalıklı bir öneme sahiptir. Bu tezde AEEE'lerden malzeme geri kazanımı konusu ele alınmış ve bir AEEE türü olan baskılı devre kartlarından (BDK) değerli metallerin geri kazanımı amaçlanmıştır.

Türkiye'de bir yılda ortaya çıkan 539.000 ton elektronik atığın %3,1'ini BDK'lar oluşturmaktadır. BDK yapımında, rezervleri sınırlı olan ve elde edilmeleri için büyük yatırımlar gerektiren değerli metaller kullanılmaktadır. Bu metalleri ağırlıkça %18,4 bakır (Cu), %0,16 gümüş (Ag), %0,04 altın (Au) ve %0,01 paladyum (Pd) oluşturmaktadır. Bu açıdan tezde BDK'ların içeriğindeki değerli metallerin (Cu, Ag, Au ve Pd) geri kazanımı hedeflenmiş ve geleneksel geri kazanım metotlarından farklı olarak biyosorpsiyon uygulaması gerçekleştirilmiştir. Biyosorbent olarak, ülkemizde büyük miktarda açığa çıkan ve sadece hayvan yemi olarak kullanılan bir organik atık türü olan portakal kabukları kullanılmıştır. Çalışmada; adsorplama kapasitesinin artırılması için portakal kabukları farklı yöntemlerle modifiye edilmiş, buna paralel olarak Cu, Ag, Au, Pd model çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerde, modifiye edilmiş/edilmemiş portakal kabuklarıyla biyosorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Tezin son aşamasında ise model çözeltilerde en iyi adsorban özelliğini gösteren biyosorbent türevi kullanılarak, atık BDK'ların pirolizi sonucu elde edilen katı üründen liç yöntemiyle elde edilen çözeltilerde biyosorpsiyon çalışması yapılmış ve sonuç olarak, BDK'lardan yüksek oranlarda metal geri kazanımı sağlanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Baskılı devre kartı, Biyosorpsiyon, Değerli metal, Elektronik atık, Portakal kabuğu.

ABSTRACT

RECOVERY OF PRECIOUS METALS FROM WASTE ELECTRONICS BY BIOSORPTION

Ece YAPICI

Department of Environmental Engineering

Anadolu University, Graduate School of Science, June, 2016

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Aysun ÖZKAN

Continuous improvement of technology promotes the consumption and circulation of the electrical and electronic equipment and as a result, large quantity of waste has increased rapidly. In the hierarchical procedure for an integrated and sustainable WEEE management, material recovery has an inner importance. In this thesis, recovery of materials from WEEE is handled and, recovery of precious metals from printed circuit boards (PCB), a type of WEEE, is aimed.

In Turkey, 539,000 tonnes of waste electronics are generated each year and 3.1% of them are constituted by PCBs. PCB production needs to use of some precious metals, which have limited reserves and require sizeable investment to obtain. These metals are compromised by 18.4% copper (Cu), 0.16% silver (Ag), 0.04% gold (Au) and 0.01% palladium (Pd) by weight. In this thesis, it is aimed recovery of precious metals (Cu, Ag, Au and Pd) in PCBs by biosorption, differently from traditional methods. Orange peels, which is an organic waste that occurs in high quantity and can only be used animal feed, were used as the biosorbent. In the study, firstly orange peels were modified by different methods in order to increase the adsorption capacity. Then, Cu, Ag, Au and Pd model solutions were prepared. Secondly, biosorption tests on the model solutions were carried out by modified/unmodified orange peels. At the last stage, biosorption studies on leach solution of solid product obtained from PCB pyrolysis were carried out by using the best biosorbent which were defined by the adsorption results of the model solutions, and as a result, recovery of metals from PCBs was achieved at high rate.

Keywords: Biosorption, Orange peel, Precious metal, Printed circuit board, Waste electronic equipment.

ÖNSÖZ

Bu tezin hazırlanmasındaki katkılarından dolayı;

Lisans dönemimden bu yana birlikte çalıştığımız; hayatımın her alanında bilgi, tecrübe ve destekleri ile yoluma ışık tutan; ikinci ailem olarak gördüğüm, başta danışman hocam Doç. Dr. Aysun ÖZKAN olmak üzere değerli hocalarım Prof. Dr. Müfide BANAR ve Yard. Doç. Dr. Zerrin GÜNKAYA'ya;

SEM/EDX analizlerindeki desteği için Yard. Doç. Dr. Göktuğ GÜNKAYA'ya;

ICP analizlerini gerçekleştiren Fatma ULUTÜRK ve Uzm. Fadime KARAER'e;

Her kararımda yanımda olan ve beni her zaman motive eden canım ailem; annem, babam ve kardeşime;

Bu süreçte beni cesaretlendiren ve her zaman destekleyen sevgili eşime;

Sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ece YAPICI

Haziran 2016

.../.../20....

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

.....

Ece YAPICI

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. ATIK ELEKTRİKLİ VE ELEKTRONİK EŞYALARIN YÖNETİMİ	4
2.1. Uluslararası Yasal Mevzuat	4
2.2. Ulusal Yasal Mevzuat	6
3. BASKILI DEVRE KARTLARI (BDK)	11
3.1. BDK'lardaki Değerli Metallerin Özellikleri	12
3.1.1. Bakırın özellikleri	13
3.1.2. Gümüşün özellikleri	13
3.1.3. Altının özellikleri	14
3.1.4. Paladyumun özellikleri	14
3.2. BDK'lardaki Değerli Metallerin Geri Kazanımı	14
3.2.1. Pirometalurji	15
3.2.2. Hidrometalurji	15
3.2.2.1. Liç yöntemleri	15

3.2.2.2. Liç çözeltilerinden metal geri kazanım yöntemleri	16
3.2.3. Biyometalurji	17
4. KONUSYLA İLGİLİ ÖNCEDEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	19
4.1. AEEE'lerin Geri Kazanımı ile İlgili Çalışmalar	19
4.2. AEEE'lerden Değerli Metallerin Biyosorpsiyon Yoluyla Geri Kazanımı ile İlgili Çalışmalar	23
4.3. Atık Portakal Kabukları ile Yapılmış Adsorpsiyon Çalışmaları	27
5. MATERYAL VE METOT	31
5.1. Biyosorbent Eldesi	31
5.2. Biyosorbent Modifikasyonu	31
5.3. Biyosorbent Karakterizasyonu	33
5.3.1. Elementel analiz	33
5.3.2. BET analizi	33
5.3.3. SEM analizi	34
5.3.4. FTIR analizi	35
5.4. Model Çözeltilerden Değerli Metal Adsorpsiyonu	35
5.4.1. Model çözelti hazırlanması	35
5.4.2. Adsorpsiyon dengesi	36
5.4.3. Adsorpsiyon izotermi	36
5.4.4. Adsorpsiyon kinetiği	38
5.4.5. Adsorpsiyon termodinamiği	38
5.5. Model Çözeltilerde Belirlenen En İyi Koşulların Atık BDK'lara Uygulanması	39
6. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME	40
6.1. Biyosorbent Karakterizasyon Sonuçları	40
6.1.1. Elementel analiz sonuçları	40
6.1.2. BET analizi sonuçları	40
6.1.3. SEM analizi sonuçları	41
6.1.4. FTIR analizi sonuçları	44
6.2. Model Çözeltiler ile Yapılan Adsorpsiyon Sonuçları	47
6.2.1. Adsorpsiyon denge sonuçları	47
6.2.2. Adsorpsiyon izotermi sonuçları	56

6.2.3. Adsorpsiyon kinetiği sonuçları	61
6.2.4. Adsorpsiyon termodinamiği sonuçları	66
6.3. BDK'lardan Metal Geri Kazanımı Sonuçları	68
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	71
KAYNAKÇA	72
ÖZGEÇMİŞ	76

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1. BDK bileşimi	2
Tablo 2.1. Elektrikli ve Elektronik Eşya Kategorileri	7
Tablo 2.2. Üreticiler İçin AEEE Geri Dönüşüm ve Geri Kazanım Hedefleri	10
Tablo 3.1. BDK'lardaki Malzemelerin Geri Dönüşümü ile Sağlanan Enerji Tasarrufu	12
Tablo 6.1. Elementel Analiz Sonuçları	40
Tablo 6.2. BET Analizi Sonuçları	40
Tablo 6.3. İzoterm Sabitleri	61
Tablo 6.4. Termodinamik Parametreler	68
Tablo 6.5. BDK Örneği Bileşimi	69

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. AEEE Bileşenleri	2
Şekil 3.1. Tipik BDK Şematik Gösterimi	11
Şekil 5.1. Deneysel Çalışmaların Akım Şeması	32
Şekil 5.2. Portakal Kabuklarının Kurutulması	33
Şekil 5.3. Biyosorbent PK	33
Şekil 5.4 Elementel Analiz Cihazı	33
Şekil 5.5. BET Cihazı	34
Şekil 5.6. Taramalı Elektron Mikroskobu	35
Şekil 5.7. FT-IR Cihazı	35
Şekil 5.8. Adsorpsiyon Süresinde Alınan Örnekler	36
Şekil 5.9. Adsorpsiyon İzotermi Çalışmaları	37
Şekil 5.10. Piroliz Sistemi	39
Şekil 5.11. BDK Piroliz Katı Ürünü	39
Şekil 5.12. BDK Liçi	39
Şekil 6.1. PK (a), PK-S (b), PK-C (c), PK-H (d) ve PK-A (e) EDX Görüntüleri	42
Şekil 6.2. PK (a), PK-S (b), PK-C (c), PK-H (d) ve PK-A (e) SEM Görüntüleri	43
Şekil 6.3. PK (a), PK-S (b), PK-C (c), PK-H (d) ve PK-A (e) FTIR Spektrumları	44
Şekil 6.4. Ag Adsorpsiyon Denemeleri	47
Şekil 6.5. Au Adsorpsiyon Denemeleri	48
Şekil 6.6. Pd Adsorpsiyon Denemeleri	48

Şekil 6.7. 25°C’de Cu Adsorpsiyonu Verimi	49
Şekil 6.8. 40°C’de Cu Adsorpsiyonu Verimi	49
Şekil 6.9. 60°C’de Cu Adsorpsiyonu Verimi	50
Şekil 6.10. PK-S ile Cu Adsorpsiyonunun Sıcaklığa Bağlı Değişimi	50
Şekil 6.11. 25°C’de Ag Adsorpsiyonu Verimi	51
Şekil 6.12. 40°C’de Ag Adsorpsiyonu Verimi	51
Şekil 6.13. 60°C’de Ag Adsorpsiyonu Verimi	52
Şekil 6.14. PK-C ile Ag Adsorpsiyonunun Sıcaklığa Bağlı Değişimi	52
Şekil 6.15. 25°C’de Au Adsorpsiyonu Verimi	53
Şekil 6.16. 40°C’de Au Adsorpsiyonu Verimi	53
Şekil 6.17. 60°C’de Au Adsorpsiyonu Verimi	54
Şekil 6.18. PK-C ile Au Adsorpsiyonunun Sıcaklığa Bağlı Değişimi	54
Şekil 6.19. 25°C’de Pd Adsorpsiyonu Verimi	55
Şekil 6.20. 40°C’de Pd Adsorpsiyonu Verimi	55
Şekil 6.21. 60°C’de Pd Adsorpsiyonu Verimi	56
Şekil 6.22. PK ile Pd Adsorpsiyonunun Sıcaklığa Bağlı Değişimi	56
Şekil 6.23. Langmuir İzotermi (Cu)	57
Şekil 6.24. Freundlich İzotermi (Cu)	57
Şekil 6.25. BET İzotermi (Cu)	57
Şekil 6.26. Langmuir İzotermi (Ag)	58
Şekil 6.27. Freundlich İzotermi (Ag)	58
Şekil 6.28. BET İzotermi (Ag)	58

Şekil 6.29. Langmuir İzotermi (Au)	59
Şekil 6.30. Freundlich İzotermi (Au)	59
Şekil 6.31. BET İzotermi (Au)	59
Şekil 6.32. Langmuir İzotermi (Pd)	60
Şekil 6.33. Freundlich İzotermi (Pd)	60
Şekil 6.34. BET İzotermi (Pd)	60
Şekil 6.35. Cu Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli	62
Şekil 6.36. Cu Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli	62
Şekil 6.37. Cu Difüzyon Kinetik Modeli	62
Şekil 6.38. Ag Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli	63
Şekil 6.39. Ag Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli	63
Şekil 6.40. Ag Difüzyon Kinetik Modeli	63
Şekil 6.41. Au Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli	64
Şekil 6.42. Au Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli	64
Şekil 6.43. Au Difüzyon Kinetik Modeli	64
Şekil 6.44. Pd Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli	65
Şekil 6.45. Pd Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli	65
Şekil 6.46. Pd Difüzyon Kinetik Modeli	65
Şekil 6.47. Cu Adsorpsiyon Termodinamiği	66
Şekil 6.48. Ag Adsorpsiyon Termodinamiği	66
Şekil 6.49. Au Adsorpsiyon Termodinamiği	67
Şekil 6.50. Pd Adsorpsiyon Termodinamiği	67
Şekil 6.51. BDK Örneklerinden (a) Au, (b) Cu, (c) Ag ve (d) Pd Adsorpsiyonu	70

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
AB	: Avrupa Birliği
AEEE	: Atık Elektrikli ve Elektronik Eşya
Ag	: Gümüş
Al	: Alüminyum
Au	: Altın
BDK	: Baskılı Devre Kartı
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
Bi	: Bizmut
C	: Karbon
Ca	: Kalsiyum
CaCl₂	: Kalsiyum Klorür
CH₄	: Metan
CIL	: Carbon in Leach (Liçte Karbon)
CIP	: Carbon in Pulp (Çamurda Karbon)
CO	: Karbonmonoksit
CO₂	: Karbondioksit
CRT	: Cathode Ray Tube (Katot Işınlı Tüp)
Cu	: Bakır
E-atık	: Elektronik atık
EDTA	: Etilendiamin tetraasetik asit

EEE	: Elektrikli ve Elektronik Eşya
EPA	: United States Environmental Protection Agency (Amerika Çevre Koruma Ajansı)
Fe	: Demir
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
Ga	: Galyum
GC-MS	: Gas Chromatography-Mass Spectrometry (Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi)
H	: Hidrojen
H₂O₂	: Hidrojen Peroksit
H₂SO₄	: Sülfürik asit
HCl	: Hidroklorik asit
HClO₄	: Perklorik asit
HF	: Hidrojen Florür
HNO₃	: Nitrik asit
HR-TEM	: High Resolution Transmission Electron Microscopy (Yüksek Çözünürlüklü Geçirmeli Elektron Mikroskobu)
ICP-AES	: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometresi)
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi)
ICP-OES	: Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi)
IEX	: Ion Exchange (İyon Değişirme)

LCD	: Liquid Crystal Display (Sıvı Kristal Ekran)
MİB	: Merkezi İşlem Birimi
N	: Azot
NaBH₄	: Sodyum Borhidrür (SBH)
NaClO	: Sodyum Hipoklorit
NaOH	: Sodyum Hidroksit
Na₂SO₄	: Sodyum Sülfat
Ni	: Nikel
O	: Oksijen
PBB	: Polibromlubifenil
PBDE	: Polibromludifenil eter
PCB	: Printed Circuit Board (Baskılı Devre Kartı)
PE	: Polietilen
Pd	: Paladyum
Pt	: Platin
REACH	: Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (Kimyasalların Tescillendirilmesi, Değerlendirilmesi, Ruhsatlandırılması ve Kısıtlanması)
REB	: Rastgele Erişim Belleği
RIL	: Resin in Leach (Liçte Reçine)
RIP	: Resin in Pulp (Çamurda Reçine)
RoHS	: Restriction of Hazardous Substances (Bazı Zararlı Maddelerin Kullanımının Sınırlandırılması)
S	: Kükürt
SEM/EDX	: Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray (Taramalı Elektron Mikroskobu/Enerji Dağılımlı X-ışını)
Sn	: Kalay

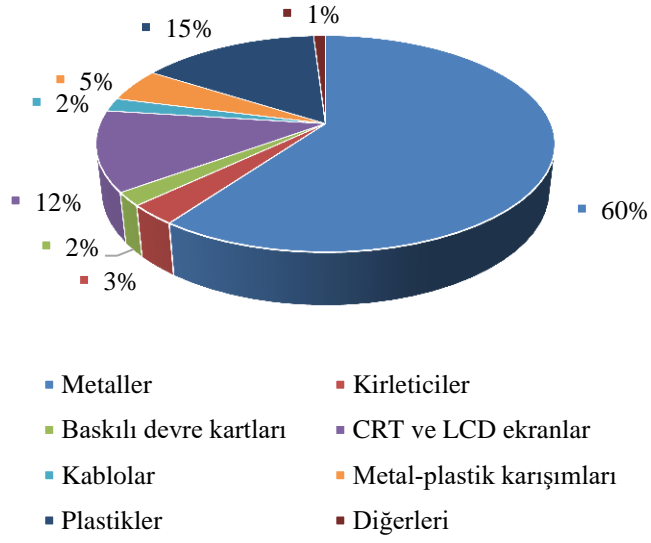
- StEP** : Solving the E-waste Problem (Elektronik Atık Probleminin Çözümü)
- STMF** : Sodyumtrimetafosfat
- STPF** : Sodyumtripolifosfat
- TGA** :Termogravimetrik Analiz
- WEEE** : Waste Electrical and Electronic Equipment (Atık Elektrikli ve Elektronik Eşya)
- Zn** : Çinko

1. GİRİŞ

Teknolojinin sürekli gelişimi ile birlikte elektrikli-elektronik eşya (EEE) sektöründeki ürün çeşidi her geçen gün artmakta, tüketicinin en yeni ve en güçlü araçlara olan talebine bağlı olarak kullanım süreleri kısalmaktadır. EEE kullanımındaki sirkülasyonun artmasının bir sonucu olarak da, büyük miktarlarda atık elektrikli ve elektronik eşya (AEEE) kütleleri oluşmaktadır. Büyük ev eşyaları, küçük ev aletleri, bilişim ve telekomünikasyon ekipmanları, aydınlatma ekipmanları, elektrikli ve elektronik aletler (büyük ve sabit sanayi aletleri hariç olmak üzere), oyuncaklar, eğlence ve spor ekipmanları, tıbbi cihazlar, izleme ve kontrol aletleri ve otomatlar şeklinde kategorize edilen; bu kategorilerde yer alan ürünlerin kullanım ömrü dolduğu andaki bütün bileşenleri ve içerdiği sarf malzemeler “elektronik atık (e-atık)” olarak tanımlanmaktadır.

Uluslararası bir girişim olan Solving the E-waste Problem (StEP) tarafından sunulan sonuçlara göre, 2013 yılında dünyada 48,9 milyon ton e-atık üretilmiştir. StEP, bu rakamın %33 artarak 2017’de 65,4 milyon tona ulaşacağını öngörmektedir. Çevre ve Şehircilik Bakanlığının 2014 yılı verilerine göre ise, Türkiye’de 539.000 ton e-atık üretilmiş olup, her yıl %5 artacağı düşünülürse 2020 yılında bu miktarın 894.000 ton olacağı öngörülmektedir.

Piyasaya arz edilen çok çeşitli tipte ve miktarda EEE bulunduğu için bunların atıklarının tüm atık akışı içindeki miktarlarını ve içlerinde barındırdıkları bileşenlerin neler olduğunu anlamak oldukça zordur. Genelde bu atıklar içindeki maddeler demir, demir dışı metaller (bakır, alüminyum, gümüş, altın, paladyum vb.), cam, plastikler ve diğer materyaller olarak beş grup altında ele alınmaktadır. EEE’de çeşitli amaçlar için kullanılan kurşun, cıva, arsenik, kadmiyum, selenyum, krom (+6) ve alev geciktirici maddeler insan sağlığı ve çevreyi tehdit ettikleri için izin verilen limit değerleri aştıklarında, bu tür eşya atıklarının tehlikeli atık özelliği kazanmasına neden olmaktadır. Yıllarla birlikte AEEE bileşenleri içerisindeki büyük bölümü metal kısımların oluşturduğu ve kirleticiler gibi istenmeyen madde bileşenlerinin azaldığı Şekil 1.1’den görülmektedir (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2015).



Şekil 1.1. AEEE Bileşenleri

E-atıkların geri dönüşümü yalnızca atık yönetimi noktasında değil, değerli metallerin geri kazanılması yönünden de oldukça önemlidir. Amerika Çevre Koruma Ajansı (EPA), işlenmemiş malzemeler yerine hurda metallerin kullanılmasının enerjinin korunması ve kirliliği azaltma gibi birçok büyük avantajı olduğunu söylemiştir (Cui ve Zhang, 2008).

E-atıkların %3,1'lik bir kısmını baskılı devre kartları (BDK) oluşturmaktadır (Tuncuka vd., 2012). BDK'larda ağırlıkça %18,448 bakır (Cu), %0,156 gümüş (Ag), %0,039 altın (Au) ve %0,009 paladyum (Pd) bulunmaktadır (Tablo 1.1). Aynı miktarda BDK ve altın cevheri karşılaştırıldığında, BDK'lardan geri kazanılacak altın miktarının cevherden hazırlanacak olan altın miktarından 100 kat daha fazla olduğu bilinmektedir. Atık BDK'lar tipik olarak yaklaşık % 28 metal, % 23 plastik ve % 49 seramik malzemeler içermekte olup bu içerik, kullanım amacı ve yeri doğrultusunda değişiklik gösterebilmektedir (Chehade vd., 2012).

Tablo 1.1. BDK bileşimi

Bileşen	Ağırlıkça (%)
Bakır (Cu)	18,448
Gümüş (Ag)	0,156
Altın (Au)	0,039
Paladyum (Pd)	0,009
Diğer metaller	9,35
Metal olmayanlar	72

Atık BDK'lardaki bu değerli metallerin pirometalurjik, hidrometalurjik ve biyometalurjik prosesler olmak üzere üç temel yöntemle geri kazanılmaları mümkündür. Pirometalurjik prosesler insineratörlerde, plazma reaktörlerde veya ergitme/sinterleme fırınlarında gerçekleştirilebilmekte fakat, yüksek sıcaklıklar kullanıldığı için maliyet ve emisyon oluşumundan kaynaklanan sorunlar söz konusu olabilmektedir. Diğer yandan bu prosesler, AEEE'den değerli metallerin geri kazanımında tek başına yeterli olmamaktadır. Hidrometalurjik proseslerde atıklardaki metaller, siyanür, halojenler, tiyoüre veya tiyosülfatla sıvı ortama aktarıldıktan (liçleme) sonra çöktürme, çözücü ekstraksiyonu, adsorpsiyon veya iyon değişimi ile geri kazanılabilmektedir. Bu yöntemlerin yüksek kimyasal tüketimi, bu kimyasallardan kaynaklanan toksik etkiler ve uzun işlem süreleri gibi dezavantajları bulunmaktadır. Biyometalurjik prosesler ise yine liçleme ve sorpsiyon şeklinde iki aşamada gerçekleştirilmektedir. Bu amaçla bakteriyel metal sülfür oksidasyonu ve bazı biyolojik malzemelerle (bitkiler, kitosan vb.) sorpsiyon işlemi yapılmaktadır (Cui ve Zhang, 2008).

Bu tezde ise yukarıda bahsedilen yöntemlerden farklı olarak, atık portakal kabukları (biyosorbent) kullanılmıştır. Atık portakal kabuklarının dört farklı yöntemle modifiye edilmesiyle elde edilen biyosorbent türevleri ile model çözeltilerden Cu, Ag, Au ve Pd metallerinin biyosorpsiyon yoluyla geri kazanımı üzerinde çalışmalar yapılmış ve en uygun koşullar belirlenmiştir. Literatürde elektronik atıkların piroliz edildiği farklı çalışmalarda (Marco vd., 2008; Long vd., 2010; Jie vd., 2008; Mankhand vd., 2012) metal geri kazanımının piroliz sonucu elde edilen katı üründe daha etkin olacağını belirtilmesi sebebiyle; belirlenen en uygun koşullarda BDK'ların pirolizi sonucu elde edilen katı ürünün liç çözeltilerinden Cu, Ag, Au ve Pd metallerinin biyosorpsiyon yoluyla geri kazanımı gerçekleştirilmiştir.

2. ATIK ELEKTRİKLİ VE ELEKTRONİK EŞYALARIN YÖNETİMİ

Dünya genelinde e-atık miktarları, yeni teknolojiler ve düşük fiyatlar nedeniyle yükselen bir eğilim göstermektedir. Dolayısıyla, AEEE yönetimi son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde elektronik atıkların büyüme hızının fazla olması sebebiyle; AEEE'lerin çevreye ve insana zarar vermeden geri dönüşümü, geri kazanımı ve nihai bertarafının sağlanması gerekmektedir. (Ongondo, vd., 2010). Ekonomik açıdan bakıldığında da, büyük bir potansiyele sahip olan AEEE pazarının önemi ortaya çıkmakta ve AEEE geri dönüşümünün ne kadar gerekli olduğu anlaşılmaktadır. Böyle büyük bir ekonomik değeri olan AEEE'ler için etkin bir yönetim sistemi oluşturulmalı ve bu atıkların geri dönüşümü ile yeniden ekonomiye kazandırılması sağlanmalıdır.

2.1. Uluslararası Yasal Mevzuat

Avrupa Birliği (AB) üyesi olmayan Avrupa ülkelerinde üretilen elektrikli-elektronik eşya (EEE) miktarı hakkında çok az veri bulunmaktadır. AB üyesi olan ülkelerde ise kentsel atığın yaklaşık %8'inin AEEE'lerden oluştuğu ve bertaraf edilen AEEE miktarının 2015 yılında 12 milyon tona ulaştığı tahmin edilmektedir (Ongondo, vd., 2010).

AB'de "Atık Elektrikli ve Elektronik Eşya Direktifi (WEEE)", "Elektrikli ve Elektronik Eşyalarda Bazı Zararlı Maddelerin Kullanımının Sınırlandırılması Direktifi (RoHS)", "Enerji Kullanan Ürünler Direktifi", "Kimyasalların Tescillendirilmesi, Değerlendirilmesi, Ruhsatlandırılması ve Kısıtlanması Direktifi (REACH)" gibi EEE endüstrisi için önemli noktalar içeren ve üretici sorumluluğunun uygulanmasını amaçlayan bir grup mevzuat bulunmaktadır (Goosey, 2009).

2002/96/EC sayılı WEEE direktifi; bertaraf edilen ve düzenli depolamaya giden AEEE yüzdesini kontrol etmekte, geri dönüşüm ve geri kazanım hedeflerini belirlemektedir. Bu direktifte elektrikli ve elektronik eşya türleri on kategoriye ayrılmış ve her bir kategorinin geri dönüşüm ve geri kazanım hedefleri toplam ürün ağırlığının yüzdesi şeklinde belirlenmiştir. Ancak direktifin uygulanması sırasında, örneğin BDK ve LCD'lerin (Liquid Crystal Display, Sıvı Kristal Ekran) geri dönüşüm prosesinin hangi aşamasında atık akımından çıkartılması gerektiği gibi, bazı eksiklikler ve belirsizlikler ortaya çıkmış ve AEEE'lerin on farklı kategoriye ayrılmasının pratik

olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu sebeple on AEEE kategorisi uygulamada beş kategoriye indirgenerek şu şekilde gruplandırılmıştır (Goosey, 2009):

- **Soğutma ekipmanları** – Ozon Tüketen Moleküller direktifine göre özel arıtma gerektirir.
- **Diğer büyük ev aletleri** – metal açısından zengindir, birlikte kolayca işlenebilir.
- **CRT içeren ekipmanlar** – kırık monitör camı ile ilgili sağlık ve güvenlik kaygıları nedeniyle bu grup ayrı olarak ele alınır.
- **Doğrusal ve kompakt floresan tüpler** - kontaminasyonu önlemek ve daha kolay geri dönüşüm sağlamak için ayrılır.
- **Diğer AEEE** – birlikte gruplandırılması teknik açıdan sorun yaratmayan diğer AEEE'lerdir.

WEEE direktifinde büyük miktarda spesifik detay olmakla birlikte, genel amaç; düzenli depolama alanına gönderilen AEEE hacmini azaltmak, geri dönüşüm ve geri kazanım miktarlarını yükseltmek, elektrikli ve elektronik eşya sektörünün yaşam döngüsünün çevresel etkilerini en aza indirmektir. WEEE direktifinin temel amaçları aşağıdaki gibi özetlenebilir (Goosey, 2009):

- AEEE'lerin ayrı olarak toplanması (kişi başı 4 kg),
- Kabul edilen standartlara göre giderim yapılması,
- Geri kazanım ve geri dönüşüm hedeflerinin yerine getirilmesi,
- “Kirlenilen öder” prensibinin yerine getirilmesi,
- Kurumsal kullanıcılar için masrafların bir kısmının ya da tamamının karşılanması,
- Perakendecilerin, kullanım ömrünü tamamlamış ürünleri geri toplaması,
- AEEE'lerin tüketiciden bedelsiz geri alınması.

WEEE direktifi kısaca; geri dönüşüm konusunda bilgi sağlanması ve yeniden kullanım, geri kazanım ve geri dönüşüme yardımcı ürünlerin tasarlanması gibi konulardaki kuralları ve şartları tanımlayarak EEEE'lerin yaşam döngüsünde rol oynayan üretici, tüketici ve geri dönüşümcülerin çevresel performansını arttırmayı amaçlamaktadır.

AB'nin 2002/95/EC sayılı RoHS direktifi aslında WEEE direktifinin kapsamında bulunurken daha sonra kapsamdan çıkartılmış, şu anda ayrı bir direktif halinde ve

WEEE direktifinin tamamlayıcısı konumunda bulunmaktadır. Bu direktif; AB içinde piyasaya sürülen EEE içerisinde kurşun, kadmiyum, cıva, krom (+6), polibromlubifenil (PBB), polibromludifenil eter (PBDE) kullanımının sınırlandırılması ile insan ve çevre sağlığının korunmasını amaçlamaktadır. Direktifin üreticiler, satıcılar, distribütörler ve geri dönüşüm sektöründekiler için ciddi yaptırımları söz konusudur. Üreticiler piyasaya sürdükleri ürünlerin kullanımını sınırlandırılmış malzemeleri içermediğinden ve gerekliliklere uygun olduğundan emin olmalıdır. Bir üreticinin direktife uymayan ürünleri Avrupa pazarında satışa sunduğu anlaşılırsa, ürünleri piyasadan geri çekilir. RoHS direktifi, WEEE direktifindeki sağlık, izleme ve kontrol kategorileri dışındaki tüm ürün kategorilerini kapsar (Goosey, 2009).

2.2. Ulusal Yasal Mevzuat

Ülkemizde elektrikli ve elektronik atıkların yönetimlerini sağlamak amacıyla, Avrupa Birliği'nin WEEE direktifine paralel olarak Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından hazırlanan "Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyaların Kontrolü Yönetmeliği" 22.05.2012 tarih ve 28300 Sayılı Resmi Gazete'de yayımlanarak yürürlüğe girmiştir. Bu yönetmeliğin amacı; elektrikli ve elektronik eşyaların üretiminden nihai bertarafına kadar çevre ve insan sağlığının korunması, elektrikli ve elektronik atıkların oluşumunun ve bertaraf edilecek atık miktarının azaltılması için yeniden kullanım, geri dönüşüm, geri kazanım yöntemleri ve hedefleri ile ithalat, ihracat ve transit geçişlere ilişkin hukuki ve teknik esasları düzenlemektir.

Yönetmelikte EEE "Ek-1A'da verilen kategorilere dahil olan ve alternatif akımla 1000 Volt'u, doğru akımla da 1500 Volt'u geçmeyecek şekildeki kullanımlar maksadıyla tasarlanmış olan, uygun bir biçimde çalışması için elektrik akımına veya elektromanyetik alana bağımlı olan eşyalar ve bu akım ve alanların üretimi, transferi ve ölçümüne yarayan eşyalar" şeklinde tanımlanmış ve bu kategorilerde yer alan ürünlerin kullanım ömrü dolduğu andaki bütün bileşenleri, unsurları ve ihtiva ettiği sarf malzemeleri AEEE olarak kabul edilmiştir. Ek-1A'da tanımlanan ve Ek-1B'de ayrıntılı olarak açıklanan elektrikli elektronik eşya kategorileri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Elektrikli ve Elektronik Eşya Kategorileri

Kategoriler	Kategori Ayrıntılı Listesi
Büyük ev eşyaları	<ul style="list-style-type: none">▪ Büyük soğutucu cihazlar▪ Buzdolapları▪ Dondurucular▪ Gıdaların soğutulması, korunması ve saklanması için kullanılan diğer büyük cihazlar▪ Çamaşır makineleri▪ Çamaşır kurutma makineleri▪ Bulaşık makineleri▪ Pişirme cihazları▪ Elektrikli ocaklar▪ Elektrikli saclar▪ Mikrodalga fırınlar▪ Gıda pişirici ve hazırlayıcı diğer büyük cihazlar▪ Elektrikli ısıtıcılar▪ Elektrikli radyatörler▪ Odaların, yatakların ve oturma gruplarının ısıtılmasında kullanılan diğer büyük cihazlar▪ Elektrikli vantilatörler/aspiratörler▪ İklimlendirme cihazları▪ Diğer fan, havalandırma ve iklimlendirme ekipmanları▪ Elektrikli ve elektronik eşya tanımı kapsamındaki diğer büyük ev eşyaları
Küçük ev aletleri	<ul style="list-style-type: none">▪ Elektrikli süpürgeler▪ Halı yıkama makineleri▪ Diğer temizleme makineleri▪ Örgü, dokuma, dikiş makineleri ve diğer kumaş işleyici makineler▪ Ütü makineleri, ütüleme ve diğer giysi bakım aletleri▪ Tost makineleri▪ Kızartma makineleri▪ Öğütücüler, kahve makineleri, paketleme cihazları▪ Elektrikli bıçaklar▪ Saç kesimi, saç kurutucu, diş fırçalama, tıraş, masaj ve diğer vücut bakım aletleri▪ Duvar ve kol saatleri ve diğer zaman ölçümü ve göstergesi veya kaydı için kullanılan aygıtlar▪ Tartılar▪ Elektrikli ve elektronik eşya tanımı kapsamındaki diğer küçük ev aletleri

Tablo 2.1. (devam) *Elektrikli ve Elektronik Eşya Kategorileri*

Bilişim ve telekomünikasyon ekipmanları	<ul style="list-style-type: none">▪ Merkezi veri işlemesi:<ul style="list-style-type: none">- Ana bilgisayarlar (Mainframe)- Mini bilgisayarlar- Yazıcı Birimleri▪ Kişisel bilgisayar ekipmanları:<ul style="list-style-type: none">- Kişisel bilgisayarlar (Merkezi işleme birimi, fare, ekran ve klavye dahil)- Dizüstü bilgisayarlar (Merkezi işleme birimi, fare, ekran ve klavye dahil olarak üzere notebook, laptop vb.)- Avuçiçi bilgisayarlar (Notepad vb.)- Yazıcılar- Kopyalama ekipmanı- Elektrikli ve elektronik daktilolar- Cep ve masa hesap makineleri ve elektronik bilgi toplama, muhafaza etme, işleme, sunma veya iletme için kullanılan diğer ürün ve ekipmanlar- Kullanıcı terminalleri ve sistemleri- Faks makineleri- Teleks- Telefonlar- Ankesörlü telefonlar- Kablosuz telefonlar- Cep telefonları- Telesekreterler ve telekomünikasyon vasıtasıyla ses, görüntü ve başka bilgilerin iletilmesi için kullanılan diğer ürün ve ekipmanlar- Elektrikli ve elektronik eşya tanımı kapsamındaki diğer bilişim ve telekomünikasyon ekipmanları
Tüketici ekipmanları	<ul style="list-style-type: none">▪ Radyo alıcıları▪ Televizyon alıcıları▪ Video kameraları▪ Video kaydediciler▪ Hi-fi kaydediciler▪ Ses yükselteçleri▪ Müzik enstrümanları▪ Telekomünikasyon dışında görüntü ve sesin dağıtımını sağlayan sinyaller ve diğer teknolojiler de dahil olmak üzere, görüntü ve ses kaydı veya bunların reproduksiyonu amacıyla kullanılan diğer ürün ve ekipmanlar▪ Elektrikli ve elektronik eşya tanımı kapsamındaki diğer tüketici ekipmanları
Aydınlatma ekipmanları	<ul style="list-style-type: none">▪ Evsel kullanım hariç floresan ampuller▪ Düz floresan lambalar▪ Kompakt floresan lambalar▪ Basınçlı sodyum lambalar ve metal halit lambalar dahil olmak üzere, yüksek güçlü deşarj lambaları▪ Düşük basınçlı sodyum lambalar▪ Akkor flamanlı ampuller hariç ışık verme veya ışık kontrolü için kullanılan diğer ekipmanlar▪ Elektrikli ve elektronik eşya tanımı kapsamındaki diğer aydınlatma ekipmanları

Tablo 2.1. (devam) *Elektrikli ve Elektronik Eşya Kategorileri*

Elektrikli ve elektronik aletler (büyük ve sabit sanayi aletleri hariç olmak üzere)	<ul style="list-style-type: none">▪ Matkaplar▪ Testereler▪ Dikiş makineleri▪ Ahşap, metal veya diğer malzemelerin işlenmesinde kullanılan torna, değirmen, kumlama, zımpara, kesme, parçalama, delme, delik açma, dövme, katlama, eğme ve diğer işleme aletleri▪ Perçinleme, çivileme, vidalama; perçin, çivi ve vida sökme ve benzer işlemler için kullanılan aletler▪ Kaynak, lehim makineleri ve benzer makineler▪ Sıvı veya gaz halindeki maddelerin sprey, dağıtma, sürme veya diğer şekillerde uygulanması için kullanılan ekipmanlar▪ Çim biçme ve diğer bahçıvanlık işlerinde kullanılan aletler▪ Elektrikli ve elektronik eşya tanımı kapsamındaki diğer elektrikli ve elektronik aletler
Oyuncaklar, eğlence ve spor ekipmanları	<ul style="list-style-type: none">▪ Elektrikli tren ve yarış arabası takımları▪ El tipi video oyun konsolları▪ Video oyunları▪ Bisiklet sürme, koşma, kürek çekme vb. sporlar için kullanılan bilgisayarlar▪ Elektrikli veya elektronik spor aletleri▪ Jetonlu makineler▪ Elektrikli ve elektronik eşya tanımı kapsamındaki diğer oyuncaklar, eğlence ve spor aletleri
Tıbbi cihazlar (emplantasyon ürünleri ve hastalık bulaşıcı temaslarda bulunan ürünler hariç)	<ul style="list-style-type: none">▪ Radyoterapi ekipmanı▪ Kardiyoloji ekipmanı▪ Diyaliz▪ Sun teneffüs tertibatı▪ Nükleer tıp ekipmanı▪ Tüp teşhisleri için gerekli laboratuvar ekipmanı▪ Analiz ekipmanı▪ Derin dondurucular▪ Üreme testleri▪ Hastalıkların, yaraların ve sakatlıkların tespit edilmesi, önlenmesi, izlenmesi, iyileştirilmesi, hafifletilmesi için kullanılan diğer cihaz ve aletler▪ Elektrikli ve elektronik eşya tanımı kapsamındaki diğer tıbbi cihazlar
İzleme ve kontrol aletleri	<ul style="list-style-type: none">▪ Duman dedektörü▪ Isı ayarlayıcıları▪ Termostatlar▪ Evsel veya laboratuvar ortamında kullanılan ölçme, tartma ve ayarlama cihaz ve aletleri▪ Endüstriyel tesislerde kullanılan diğer kontrol ve izleme enstrümanları (örneğin kontrol panelleri)▪ Elektrikli ve elektronik eşya tanımı kapsamındaki izleme ve kontrol aletleri
Otomatlar	<ul style="list-style-type: none">▪ Sıcak içecek otomatları▪ Sıcak veya soğuk şişe veya kutu otomatları▪ Katı ürünler için otomatlar▪ Para otomatları▪ Otomatik şekilde her çeşit ürün teslim eden bütün aletler▪ Elektrikli ve elektronik eşya tanımı kapsamındaki diğer otomatlar

Atık elektrikli ve elektronik eşyaların yönetimine ilişkin ilkeler şunlardır;

- AEEE'lerin bir bütün olarak yeniden kullanımına öncelik verilir.
- Yeni tasarım ürünlerde teknik açıdan uygun olması durumunda geri dönüştürülmüş malzeme kullanımına öncelik verilir.
- AEEE'lerin geri dönüşümü, geri kazanımı ve bertarafı lisanslı tesislerde yapılır.
- AEEE'lerin işlenmesi sonucu ortaya çıkan atıkların azaltılması veya imhası amacıyla çevre mevzuatına aykırı olarak yakılması ve alıcı ortama verilmesi yasaktır.
- AEEE'lerin yönetiminden kaynaklanan çevresel zararların giderilmesi ile ilgili tazminat ve diğer maliyetler, "kirleten öder" ilkesine göre AEEE'lerin yönetimi için sorumlu olan gerçek veya tüzel kişilere aittir.

Üreticiler; belediyelerle, dağıtıcılarla belirlenen hedeflere uyarak, 2018 yılına kadar en az 4 kg/(kişi*yıl) evsel AEEE'nin ayrı toplanmasını sağlamakla ve lisanslı işleme tesisleriyle Ek-1A'da yer alan kategorilerdeki her bir eşyanın, geri dönüşüm ve geri kazanım miktarlarını, Tablo 2.2'de verilen oranlarda karşılamakla yükümlüdür.

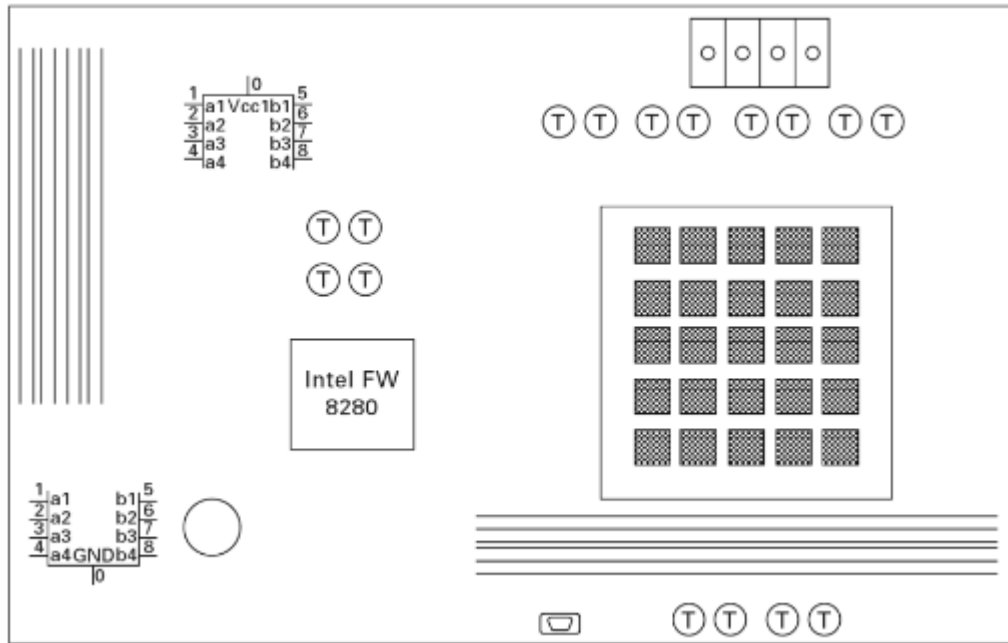
Tablo 2.2. Üreticiler İçin AEEE Geri Dönüşüm ve Geri Kazanım Hedefleri

Elektrikli ve Elektronik Eşya Kategorileri	Geri Dönüşüm Hedefleri		Geri Kazanım Hedefleri	
	Yıllar		Yıllar	
	2015	2016	2015	2016
	Ağırlıkça (%) olarak		Ağırlıkça (%) olarak	
Büyük ev eşyaları	65	75	75	80
Küçük ev aletleri	40	50	55	70
Bilişim ve telekomünikasyon ekipmanları	50	65	60	75
Tüketici ekipmanları	50	65	60	75
Işıklılandırma cihaz ve aletleri	40	50	50	70
Gaz deşarj lambaları	70	80	70	80
Elektrikli ve elektronik aletler	40	50	50	70
Oyuncaklar, eğlence, spor aletleri	40	50	50	70
Tıbbi cihazlar	---	---	---	---
İzleme ve kontrol cihaz ve aletleri	40	50	50	70
Otomatlar	65	75	70	80

3. BASKILI DEVRE KARTLARI (BDK)

Baskılı devre kartları (BDK'lar); iletken olmayan bir yüzeye lamine edilmiş bakır levhalar ile kazınmış iletken yolları, iz ve işaretleri kullanarak parçalar arasında mekanik destek ve elektriksel bağ sağlayan elektronik parçalardır. BDK'lar neredeyse tüm elektronik cihazların ana parçası olup, elektronik endüstrisinde devrim yaratmışlardır (Li ve Zeng, 2012).

BDKlar, yarı iletken çipler ve kapasitörler gibi mikroelektronik bileşenler üzerine monte edilmiş platformlardır. İletken devrelerde genellikle bakır ve bazen alüminyum, nikel, krom ve diğer metaller kullanılır. Tipik bir BDK'nın şematik gösterimi Şekil 3.1'deki gibidir (Li ve Zeng, 2012).



Şekil 3.1. Tipik BDK Şematik Gösterimi

Kompleks kartların teknolojisi ve mühendisliğindeki rekabet konusunda Birleşik Devletler, Birleşik Krallık, Almanya ve Fransa hala avantaja sahiptir. Ancak bu avantaj çok yakında Asya'ya karşı kaybedilecektir. Sadece Çin'deki 1000'den fazla üretici ile dünyadaki BDK'ların %75'i Asya'da üretilmektedir. Çin, Japonya'yı geçerek toplam BDK üretiminin %25'i ile dünya lideri konumuna gelmiştir (LaDou, 2006).

Atık BDK'lar, toplam AEEE'nin %3'lük bir kısmını oluşturmaktadır. Hem doğal kaynakların kullanımı hem de depolamadan kaynaklanan sorunlardan kaynaklı önemli çevresel etkiler sebebiyle, atık BDK'ların geri dönüşümü çevresel ve ekonomik açıdan

oldukça önemlidir. Tablo 3.1’de görüldüğü gibi BDK’lar, geri dönüştürülmeye değer malzemeler içermektedir (Li ve Zeng, 2012).

Tablo 3.1. *BDK’lardaki Malzemelerin Geri Dönüşümü ile Sağlanan Enerji Tasarrufu*

Malzeme	İşlenmemiş malzemelere göre enerji tasarrufu (%)
Alüminyum	95
Bakır	85
Demir ve çelik	74
Kurşun	65
Çinko	60
Kağıt	64
Plastikler	>80

3.1. BDK’lardaki Değerli Metallerin Özellikleri

Periyodik sistem üzerinde en çok çalışılan elementler, d-bloğu geçiş metallere aittir. D-blok elementleri, 2A grubu ile 3A grubu arasında bir geçişi temsil ettikleri için “geçiş metali” olarak adlandırılırlar. Geçiş metalleri, d ve f orbitallerine elektronların girmesine karşılık gelen metallere aittir ve çoğu elektriği iyi iletirler (Tezcan ve Tezcan, 2007).

Geçiş elementlerinin ilk beş grubu, düşey benzerliklerine göre ayrı ayrı incelenir. Beşinci gruptan (5B) sonra gelen gruplardaki elementlerde ise yatay üçerli benzerlikler, düşey benzerliklerden daha fazladır. Dördüncü periyottaki 8B grubu elementleri demir üçlüsü (demir, nikel, kobalt), beşinci periyottakiler hafif platin veya paladyum üçlüsü (rutenyum, rodyum, paladyum), altıncı periyottakiler ağır platin üçlüsü (osmiyum, iridyum, platin) olarak adlandırılırlar. Son iki üçlüye platin grubu metalleri denilmesinin sebebi platine benzemeleridir. 8B grubu elementlerinin atom hacimleri küçük; yoğunlukları, erime ve kaynama noktaları yüksektir. Platin grubu metalleri tepkimelere ilgisizdir. Bu nedenle doğada serbest halde bulunabilirler. Bu özelliklerinden dolayı bu elementlere soy metaller denir.

Doğada serbest halde bulunan soy metallerden bir diğer grup olan 1B grubu metalleri bakır, gümüş ve altın; bakır grubu metalleri olarak adlandırılırlar. Metal özelliklerini çok iyi gösterirler. Örneğin dövülebilirler, tel-levha haline getirilebilirler, elektriği ve ısıyı iyi iletirler. Bu nedenle bu metallerin bulunması ve kullanılması çok eski tarihlere dayanmaktadır.

3.1.1. Bakırın özellikleri

Bakır, soy metallerin ilk örneğidir. Bu nedenle atmosferik etkenlere kısmen dayanıklıdır. Açık kırmızı renkli, ısıyı ve elektriği en iyi ileten metallerden birisidir (Tezcan ve Tezcan, 2007).

Bakır, bazik maddelerden sadece amonyaktan etkilenecek bakır tetramin kompleksini yapar. Nitrik asit, sülfürik asit gibi yükseltgen asitler uygun koşullarda bakıra etki ederler. Derişik nitrik asitle oda şartlarında NO₂, seyreltik nitrik asitle NO verir. Diğer asitler bir yükseltgen yanında tepkimeye girerler. Kükürt ve kükürtlü bileşikler bakırda korozif etki yaparlar.

Bakır ve bileşiklerinin genel özellikleri şu şekilde özetlenebilir: Hava etkisiyle bakırın yüzeyi aşınmaya uğrar, bakır pası adıyla bilinen koruyucu bir bazik karbonat tabakasıyla kaplanır. Soğukta gerçekten oksitlenmesi yalnız asitlerin etkisiyle olur. Yağlı maddeler, bakırla zehirli tuzlar verir. Amonyak, bakırın doğada oksitlenmesini sağlar ve selülozu çözen Schweitzer çözeltisi adında amonyaklı kompleks verir. Bakır kızıla kadar ısıtıldığında siyahlaşarak oksitlenir. Kükürt buharının ve klorun içinde yanar, derişik ve sıcak sülfürik asit bakıra etki eder. Bakır, sulandırılmış nitrik asitte bile kolaylıkla çözünür. Bakır alaşımları içinde en yaygın olanlar pirinç ve bronzdur.

3.1.2. Gümüşün özellikleri

Gümüş, tüm metallerin en beyazıdır. Son derece ışık yansıtıcı, parlak, paslanmaz, değerli bir metaldir. Altından sonra, kolayca tel ve levha haline getirilebilen metaldir (Tezcan ve Tezcan, 2007).

Gümüş, atmosfer basıncında oksijenle yükseltgenmez. Ancak havadaki eser miktardaki kükürtlü hidrojenle Ag₂S verdiği donuklaşır ve kararır. Gümüş sülfür, nitrik asitle tepkimeye girerek gümüş tuzunu verir. Nitrik asitle soğukta, derişik sülfürik asitle sıcakta tepkimeye girer. Gümüş bazik ortamda, havada, alkali siyanürlerle kompleks yapar. Gümüş oluşturduğu tüm bileşiklerde +1 değerlik alır. Zorlama sonunda +2 ve +3 değerlikler alabilir. Tuzları, sodyum tuzları ile genellikle eş yapılıdır. Gümüş klorür, fotoğrafçılıkta ve bazı özel pillerin yapımında kullanılır. Gümüş nitrat en önemli gümüş bileşimidir, suda ve alkolde çözünür. Gümüş nitrat erime noktası üzerinde ısıtılırsa, gümüş vermek üzere bozunur.

Gümüş, yumuşak bir metal olduğundan genellikle alaşımları halinde kullanılır. Alüminyum, arsenik, antimon, kadmiyum, bakır, demir, altın, cıva, paladyum, kalay, çinko ve bakır-çinko ile alaşımlar yapar.

3.1.3. Altının özellikleri

Altın bir soy metal olmasına karşın, tümüyle tepkimelere ilgisiz değildir. Sıcaklık ne olursa olsun havadan etkilenmez ama klor ve bromla tepkimeye girer, cıvada çözünerek amalgam yapar. Tek başına hiçbir asit altını etkileyemez. Altın, kral suyunda çözünür (Tezcan ve Tezcan, 2007).

Altın, özellikle bakır ve gümüş ile yaptığı alaşımlar halinde çok kullanılır. Çok asal bir metal olan altın genellikle metalik halde, kısmen de gümüş ve tellüre bağlı olarak AgAuTe halinde bulunur. Metal halde bile kısmen Cu, Ag ve Pt ile karışık olarak bulunur. Altın 1 türevlerine katı halde daha çok rastlanır. Çözelti halinde ise çözünmemeleri ya da kompleks oluşturmaları durumunda kararlıdır. Bununla birlikte altın metaline ve altın 3 bileşiklerine dönüşme eğilimi gösterirler. Üç değerli altın bileşikleri katı halde pek bulunmaz. Ama sulu çözeltide kompleks iyonlar biçiminde bulunur. Böyle iyonlar kolayca metal haline indirgenirler. Bileşikleri arasında en önemlileri AuCl, AuCl₃, H(AuCl₄).4H₂O'dir.

3.1.4. Paladyumun özellikleri

Paladyum, 1803'te Wollaston tarafından rodyumla birlikte keşfedilmiştir. Rutenyum ve rodyumla birlikte, hafif platin grubu metalidir (Tezcan ve Tezcan, 2007).

Saf paladyum yumuşaktır, sıcakta ve soğukta işlenebilir. Paladyuma sertlik vermek için rutenyum alaşımları kullanılır. Gümüş ve bakır alaşımları ısıtıldıklarında sertleştiklerinden dişçilikte kullanılır. Altın, platin, gümüşle yaptığı alaşımları yumuşaktır.

Paladyum iki farklı bileşik yapar. Paladyum 2 ve paladyum 4 bileşiklerinden, paladyum 2 bileşikleri daha kararlıdır. Paladyum 4 bileşikleri daha çok kompleks bileşikler verir.

3.2. BDK'lardaki Değerli Metallerin Geri Kazanımı

BDK'lar genellikle epoksi reçine, cam yünü, bakır, nikel, demir, alüminyum ile altın ve gümüş gibi değerli metalleri ve bu malzeme ve metalleri karta lehimlemek için kullanılan kurşun ve kalayı içerirler. BDK'lardaki değerli metal konsantrasyonlarının doğal cevherlerinden zengin olması, BDK'ların geri dönüşümünü ekonomik ve çevresel açıdan önemli hale getirmektedir. BDK'ları bu denli önemli hale getiren Cu, Ag, Au ve Pd değerli metalleri olması sebebiyle, BDK geri dönüşümünde özellikle bu metallerin geri kazanılmasına odaklanılmaktadır (Li ve Zeng, 2012).

3.2.1. Pirometalurji

Uzun zamandır, BDK'ların geri dönüşümündeki en büyük ekonomik faktör metallerin geri kazanımı olmuştur. Önceleri kontrolsüz insinerasyon, açık yakma gibi basit insinerasyon yöntemleri kullanılmaktayken; çevrenin korunmasındaki eksiklik ve insan sağlığı üzerindeki tehditler sebebiyle bu yöntemler yasaklanmıştır. Dolayısıyla, bu termal prosesler temel alınarak pirometalurji geliştirilmiştir (Quan vd., 2010). Pirometalurji, atık BDK'lardaki demir dışı metallerin ve değerli metallerin geri kazanımında kullanılan geleneksel bir yöntemdir. Pirometalurjik prosesler insineratörlerde, plazma reaktörlerde veya ergitme/sinterleme fırınlarında gerçekleştirilebilmekte fakat, yüksek sıcaklıklar kullanıldığı için maliyet ve emisyon oluşumundan kaynaklanan sorunlar söz konusu olabilmektedir. Diğer yandan bu prosesler, AEEE'den değerli metallerin geri kazanımında tek başına yeterli olmamaktadır (Cui ve Zhang, 2008).

3.2.2. Hidrometalurji

BDK'lardaki değerli metallerin geri kazanımında kullanılan diğer bir geleneksel yöntem de hidrometalurjidir. Hidrometalurjik proseslerde atıklardaki metaller; siyanür, halojenler, tiyoüre veya tiyosülfatla sıvı ortama aktarıldıktan (liçleme) sonra çöktürme, çözücü ekstraksiyonu, adsorpsiyon veya iyon değişimi ile geri kazanılabilmektedir. Bu yöntemlerin yüksek kimyasal tüketimi, bu kimyasallardan kaynaklanan toksik etkiler ve uzun işlem süreleri gibi dezavantajları bulunmaktadır (Cui ve Zhang, 2008).

3.2.2.1. Liç yöntemleri

Siyanür liçi, maden endüstrisinde altın için kullanılmaktadır. Elektrokimyasal bir prosestir. Reaksiyon pH 10-10,5'te etkindir. AEEE'de geri kazanım verimleri $Au > Ag > Pd > Pt$ şeklindedir. Siyanürün yarattığı sorunlar nedeniyle farklı kimyasallar önerilmektedir (Cui ve Zhang, 2008).

Halojen liçinde; florlu, klorlu, iyotlu bileşikler kullanılabilmektedir. Genellikle 3/1 oranında HCl/HNO₃ karışımı kullanılmaktadır. Reaksiyon düşük pH değerlerinde gerçekleşmektedir. Kullanılan reaktantlar korozyon için ekipmanlara çok zarar verir, ayrıca toksik oldukları için de dikkat edilmesi gereken bir işlemdir (Cui ve Zhang, 2008).

Tiyoüre ekstrakt olarak kullanıldığında asidik koşullarda kompleksler (sülfürik asitte Fe iyonu kullanımıyla demir-tiyoüre kompleksi) oluşturulursa geri kazanım verimi artırılıp %99'lara ulaşabilir. Bu yöntemin çok ticari uygulaması yoktur. Çünkü, siyanüre göre daha maliyetli bir prosestir ve kimyasal tüketimi çok fazladır (Cui ve Zhang, 2008).

Fotoğraf ve ilaç endüstrisinde kullanılan bir kimyasal olan tiyosülfat, siyanürle geri kazanıma bir alternatif olarak önerilmektedir. Amonyum sülfatla gerçekleştirilen elektrokimyasal-katalitik sistemde, altının anodik yüzeyinde altın amonyum ya da sülfatla reaksiyona girerken, katodik yüzeyde $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{+4}$ 'ye dönüşür. $\text{Cu}(\text{II})$ amonyum kompleksinin stabilitesi için pH 9-10 olmalıdır. Bu yöntem, düşük çevresel etkilere sahip olsa da, yüksek geri kazanım verimleri için uzun işlem süresine ve yüksek kimyasal tüketimine gereksinim duyar. Ayrıca, oldukça zahmetli bir prosestir (Cui ve Zhang, 2008).

3.2.2.2. Liç çözeltilisinden metal geri kazanım yöntemleri

Çinko sementasyonu 1890'lardan beri altın geri kazanımında ticari ölçekte kullanılmaktadır (Merill-Crowe prosesi). Bu prosesteki temel reaksiyon, altının katodik birikimi ve çinko partiküllerinin yüzeyinde oluşan anodik çinko korozyonudur. Tiyosülfat ve tiyoüre ile yapılan liç işlemlerinden sonra sodyum borhidrür (ağırlıkça %12 NaBH_4 ve %40 NaOH) ile sementasyon yapılmaktadır (Cui ve Zhang, 2008).

Altın ve gümüşün aktif karbonla geri kazanımı patenti 1946'da McQuiston ve Chapman tarafından alınmıştır. Bu proses geliştirilmiş ve günümüzde carbon-in-pulp (CIP) ve carbon-in-leach (CIL) adıyla ticari olarak altın geri kazanımında kullanılmaktadır (Cui ve Zhang, 2008).

İyon değişimi yönteminde, ticari IEX reçineleri (kuvvetli baz reçineler) tiyosülfat liçlerinden altın geri kazanımında oldukça başarılıdır. Adsorpsiyondakine benzer şekilde resin-in-pulp (RIP) or resin-in-leach (RIL) şeklinde uygulanabilir. 45–55 °C'de etkin bir işlemdir. Yüklenen reçine 100-200 mg/L amonyum tiyosülfat çözeltisi içeren bir karışım ya da amonyum tuzuyla yıkanır. Eluat, amonyum tiyosülfat, bakır (500-1500 ppm) ve %10 altın içerir ve tekrar liçleme döngüsüne geri döndürülür. Bakır eluasyonundan sonra, altını reçineden almak için bir tiyosiyanat çözeltisi (100–200 g/L) kullanılır. Eluat, elektrokimyasal bir altın geri kazanım işlemine geçer (Cui ve Zhang, 2008).

3.2.3. Biyometalurji

Biyolojik malzemeler ile metal geri kazanımı son yıllarda en ümit verici yöntemlerden birisi olmuştur. Biyometalurji, malzeme ve metal işleme endüstrisi için dönüm noktası olma yolunda büyük bir potansiyele sahip olup son yirmi yıldır yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Birçok ulusal ve uluslararası kurum ve kuruluşlar bu yeni teknolojiye ilgi göstermektedir. Bakır, kadmiyum, çinko, nikel, kobalt, krom, altın ve gümüş gibi metaller için araştırma ve geliştirme çalışmaları ileri seviyede sürdürülmektedir (Bhat vd., 2012).

Bu proses yine liçleme ve sorpsiyon şeklinde iki aşamada gerçekleştirilmektedir. Biyokütle ile anyonik ve katyonik kimyasal türleri (ağır metaller, pestisitler vb.) arasında etkileşim olduğu iyi bilinmektedir. Biyokütlenin (canlı veya ölü) hedef kimyasal iyonları hücre içinde veya yüzeyinde tutma potansiyelleri vardır. Bakteriler, mantarlar, mayalar, algler, bitkiler ve organik atıkların sulu çözeltilerdeki metalleri bağlama yeteneği olduğu herkes tarafından bilinmektedir. Bu olay, “biyosorpsiyon” olarak bilinmekte ve süreçten sorumlu biyokütle de “biyosorbent” olarak adlandırılmaktadır. Biyosorpsiyon; elektrostatik etkileşimler, iyon değişimi, kompleks oluşturma, iyonik bağların oluşumu, çökelme ve çekirdeklenme gibi proseslerin kombinasyonu olarak karşımıza çıkmaktadır. Biyoküteller; yüzeylerinde bulunan proteinler, lipidler gibi bileşiklerin fosforil, karboksil, sülfhidril ve hidroksil gibi fonksiyonel grupları sayesinde pek çok organik ve inorganik kimyasal türlerini adsorplayabilmektedir. Biyosorpsiyon kısaca, karmaşık biyokütle yüzeyi ile hedef iyonların fiziksel/kimyasal özelliklerinin etkileşiminin bir sonucudur. Biyosorpsiyon tabanlı süreçler geleneksel metodlarla kıyaslandığında; düşük işletim maliyeti, düşük kimyasal kullanımı, hızlı proses ve yüksek verim sağlaması gibi pek çok avantajı olduğu görülmektedir (Bhat vd., 2012).

Sulardan metal giderimi veya geri kazanımı için kullanılan kimyasal çöktürme, buharlaştırma, elektrokimyasal arıtma ve iyon değiştirme gibi mevcut teknolojiler pahalı olmalarının yanı sıra düşük metal konsantrasyonlarında da etkili olamamaktadır. Bu sebeple; uçucu kül, torf, mikrobik biyokütle ve tarımsal yan ürünler gibi metal adsorplamada ucuz ve etkili yöntemler geliştirmek için çeşitli yaklaşımlar üzerinde çalışılmaktadır. Elma, muz, portakal gibi meyvelerin kalıntılarında elde edilen ucuz materyaller de adsorpsiyon için özellikle uygun olmaktadır. Yüksek selüloz, pektin (galakturonik asit), hemiselüloz ve lignin içeriği sebebiyle portakal kabukları; adsorbent

olarak kullanılma konusunda güçlü bir imkan sunmaktadır. Bu bileşikler, fenolik ve karboksilik asit gibi metal bağlamada yetenekli çeşitli polar fonksiyonel gruplar ve biyopolimerler içermektedir (Feng ve Guo, 2012). Yüksek verim sağlamaları, kolay ulaşılmaları ve ekonomik olmaları, portakal kabuklarının biyosorbent olarak kullanımında motive edici olmaktadır (Izquierdo vd., 2013).

4. KONUYLA İLGİLİ ÖNCEDEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Bu bölümde; literatür taramasından elde edilen; AEEE'ler ile yapılan farklı çalışmalar, AEEE'lerden değerli metallerin biyosorpsiyon yoluyla geri kazanımı ile ilgili çalışmalar ve portakal kabukları ile yapılan biyosorpsiyon çalışmalarının bir özeti verilmiştir.

4.1. AEEE'lerin Geri Kazanımı ile İlgili Çalışmalar

Peter vd. (2014), cep telefonu BDK'larından altın ve gümüş liçinin değerlendirilmesi konusunda yaptıkları çalışmada, cep telefonlarından ayırdıkları BDK'ları parçalayarak 1 mm'den daha küçük boyuta indirmişlerdir. 12,5 g BDK örneği, katı/sıvı oranı 1/20 olacak şekilde kral suyunda çözülerek AAS ile bakır, altın, gümüş, nikel ve kalay karakterize edilmiştir. Karakterizasyondan sonra, altın liçi için ticari siyanür kullanılmıştır. Her bir test için %6-8 potasyum siyanür ve 10 g BDK kullanılmıştır. Gümüş liçi için ise 1/3 oranında saf suyla seyreltilmiş nitrik asit ve 10 g BDK kullanılmıştır. Bir sonraki adımda, alternatif kimyasalların kullanılabilirliği, sodyum tiyosülfat ve amonyum tiyosülfat ile test edilmiştir. Siyanür bazlı ticari sıyrıcı kullanıldığında, kral suyunda çözünen altının %60'ı geri kazanılmıştır. Nitrik asitle, BDK örneğinde bulunan gümüşün tamamı liç edilmiştir. 0,1 M sodyum sülfat, 0,2 M amonyum hidroksit ve 0,015-0,03 M bakır kullanıldığında altının sadece %15'i liç edilmiştir. Sodyum tiyosülfat veya amonyum tiyosülfat liçinde oksitleyici olarak hidrojen peroksit kullanımının geri kazanım verimi üzerinde etkisinin olmadığı görülmüştür. Gümüş liçinde de en iyi verim %3 olmuştur. Sonuç olarak, BDK'lardan metal geri kazanımı için birden fazla liç çözeltisi kullanılması gerektiği belirtilmiştir.

Behnamford vd. (2013), BDK'lardan bakır, gümüş, altın ve paladyum geri kazanımı konusunda yaptıkları çalışmada, yaklaşık 2 kg atık BDK örneğini öncelikle 300 µm boyuta getirmişlerdir. 0,5 g homojen örnek HNO₃-HCl-HClO₄-HF karışımında olgunlaştırılıp süzöldükten sonra saf suyla seyreltilerek AAS ile Cu, Au, Ag ve Pd içeriği belirlenmiştir. Birinci adımda 2 M sülfürik asit ile hidrojen peroksit varlığında bakırın %85,76'sı çözünürken, birinci adımda elde edilen katı kalıntının da 2 M sülfürik asit ve hidrojen peroksit ile liç edilmesiyle bakır geri kazanımı %99'un üzerine çıkmıştır. İkinci adımdan çıkan katı kalıntının üçüncü adımda liçi, oksitleyici olarak demir iyonları kullanılıp asidik tiyoüre ile gerçekleştirildiğinde, altının %84,31'i ve gümüşün %71,36'sı çözülmüştür. 8 g/L sodyum borhidrür (SBH) ile çözeltideki altın ve gümüşün tamamı 15 dk içinde çöktürülmüştür. Bu adımdan çıkan katı kalıntı ise

dördüncü adımda 2 M HCl, hacimce %1 H₂O₂ ve hacimce %10 NaClO ile katı/sıvı oranı 10/1'de tutularak 336 K'de 3 saatte liç edilmiştir. 2 g/L SBH kullanılarak paladyum ve kalan altın 15 dk içinde tamamen çökmüştür.

Jing-ying vd. (2012), atık cep telefonu BDK'larından altın ve gümüşün tiyoüre ile liçi konusunda yaptıkları çalışmada; tanecik boyutu, tiyoüre ve Fe³⁺ derişimi ve sıcaklık gibi parametrelerin altın ve gümüş liçi üzerindeki etkilerini incelemiştir. BDK parçacık boyutu 100 mesh, tiyoüre konsantrasyonu 24 g/L ve Fe³⁺ miktarı %0,6 iken, oda sıcaklığında 2 saatte altının %90'ı ve gümüşün %50'si liç edilmiştir. Yapılacak geliştirmelerle, altın ve gümüş ekstraksiyonu için tiyoüre liçinin etkin ve daha az toksik bir metot olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

Chehade vd. (2012), atık BDK'lardan Au, Ag, Pd ve Cu geri kazanımı konusunda yaptıkları çalışmada; öncelikle atık BDK'ları yaklaşık 1,5 mm çapında olacak şekilde öğütmüşler, korona elektrostatik ayırıcı ile metal ve metal olmayan kısımları birbirinden ayırmışlardır. Ferromanyetik ayırıcı ile manyetik metaller ayrıldıktan sonra kalan kısımda bulunan altın, gümüş, paladyum, bakır, çinko, kalay ve demir dışı metallere hedef metallere ayrılması için en uygun yöntemin hidrometalurjik proses olduğu düşünülmüştür. Metaller öncelikle sülfürik asitte işlem görerek istenmeyen metallere çözünmesi sağlanmıştır. Hedef metaller çözeltiden ayrılarak kral suyunda çözülmüştür. Tamamen çözünme sağlandıktan sonra, hedef metalleri içeren kral suyu çözeltisi dörütlü EMEW serisinden geçirilmiştir. Bakır, altın, paladyum ve gümüş sırasıyla EMEW hücrelerinde tutulmuştur. Bu işlemle, atık kişisel bilgisayarlardan ve cep telefonlarından elde edilen BDK'lardan altın, gümüş, paladyum ve bakırın yüksek saflıkta geri kazanılabildiği görülmüştür. Mevcut istatistiklerden elde edilen verilerle yapılan hesaplamalar, 125 kg BDK'dan 0,044 kg altın, 0,18 kg gümüş, 0,010 kg paladyum ve 21 kg bakırın geri kazanılabileceğini göstermiştir.

Zhou vd. (2011), atık BDK'lar ile yaptıkları piroliz çalışmasında iki tür örnek kullanmışlardır. Örnek-A fenolik reçineden yapılmış hurda radyolar, televizyonlar, elektrikli oyuncaklar ve diğer elektronik aparatlardan; Örnek-B ise cam elyafından yapılmış atık bilgisayarlardan elde edilmiştir. Örnekler, deneyden önce 10-15 cm²'lik parçalara ayrılmış, deneyde vakum pirolizi ve santrifüj sistemleri kullanılmıştır. İki örnek de döner tambur reaktöre (10 dk, 1000 rpm) yerleştirilmiş, vakum basıncı 400 Pa'a ulaştıktan sonra reaktör 20°C/dk hızla 600 °C'ye ısıtılmıştır. Örnekler piroliz tamamlanincaya kadar 30 dakika reaktörde tutulmuştur. Örnek-A'da ağırlıkça %67,91

katı, %21,57 yağ ve %4,25 gaz ürün oluşurken; örnek-B'de %72,22 katı, %21,57 yağ ve %6,21 gaz ürün elde edilmiştir. GC-MS ve FT-IR analizleri sonucu piroliz yağlarının büyük ölçüde fenollerden oluştuğu görülmüştür. Katı ürünün ileri bir arıtımla geri kazanılabilecek çeşitli metalleri, cam elyafı ve diğer inorganik maddeleri, gaz ürünün de geri dönüştürülebilecek CO, CO₂, CH₄ ve H₂ içerdiği görülmüştür.

Marco vd. (2008), tarafından yapılan bir çalışmada, AEEE'lerin piroliz yoluyla geri kazanımını incelemek üzere polietilen (PE) tel, sabit telefon, cep telefonu ve BDK'lardan oluşan dört farklı örnek kullanılmıştır. Örneklerin karakterizasyonu elementel analiz ve termogravimetrik analizle (TGA) (15 °C/dk, 500 °C, oksijenli ortam) belirlenmiş, PE tel ve telefonlarda yüksek organik madde içeriğine karşın BDK'larda inorganik kısmın çok yüksek miktarda olduğu görülmüştür. Ayrıca PE tellerde H/C atom oranı yüksekken (yaklaşık 2), diğer örneklerde çok daha düşük (yaklaşık 1) olmuştur. Örnekler 3,5 dm³ hacimli otoklavda, 500 °C sıcaklık ve azot akışıyla 30 dakika süreyle piroliz edilmiştir. PE tellerden ağırlıkça yaklaşık %44,1 sıvı ürün, %23 gaz ürün ve Cu, Al ve çardan oluşan katı ürün elde edilmiştir. Telefonlarda ise %53-57 sıvı ürün, yaklaşık %12 gaz ürün ve bakır (Cu), alüminyum (Al), demir (Fe), çinko (Zn), nikel (Ni) gibi metaller ve çardan oluşan katı ürün olmak üzere PE telle benzer sonuçlar elde edilmiştir. BDK ise yalnızca %16 sıvı ürün, %7,3 gaz ürün verip BDK'nın orjinalinde bulunan metalleri içeren katı kalıntı bırakmıştır. Sonuç olarak; AEEE'lerin pirolizi ile polimer bağlı olmayan metallerin ayrılıp geri kazanılabileceği, gazların prosesin kendini sürdürebilmesi için yeterli enerjiyi sağlayabileceği ve sıvıların enerji veya kimyasal kaynağı olarak kullanılabileceği görülmüştür.

Hall ve Williams (2006), atık bilgisayarlardan, televizyonlardan ve cep telefonlarından çıkartılan BDK'ların organik ve metalik kısımlarını geri kazanmak amacıyla, sabit yataklı reaktörde piroliz işlemi gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada, BDK'lar 1,5-2 cm² boyuta getirildikten sonra, 10 °C/dk ısıtma hızıyla 800 °C'de piroliz edilmiş ve oluşan ürünlerin analizleri gerçekleştirilmiştir. Bilgisayarlardan çıkan BDK'nın pirolizinden ortalama %68,9 katı, %22,7 yağ ve %4,7 gaz ürün oluşmuştur. Televizyondan çıkan BDK'dan %60 katı, %28,5 yağ ve %6,5 gaz; cep telefonundan çıkan BDK'dan ise %82,2 katı, %15,2 yağ ve %2,3 gaz ürün oluşmuştur. Katı ürünün ufalanabilir olduğu ve içerisindeki organik, cam yünü ve metalik fraksiyonların kolayca ayrılabilirdiği görülmüştür. Kül büyük oranda Cu, kalsiyum (Ca), Fe, Ni, Zn ve Al'dan

oluşurken; değerli metallere olan galyum (Ga), bizmut (Bi), Ag ve Au da düşük konsantrasyonlarda tespit edilmiştir.

Park ve Fray (2008), yaptıkları çalışmada; 2,342 g Zn, 2,342 g Ni, 0,234 g Ag, 0,059 g Au ve 0,023 g Pd içeren 5 g örnek kullanmışlardır. Metal-liç oranının etkisini belirlemek üzere farklı hacimlerdeki kral suyu (50, 100 ve 200 mL) 300 mL erlen içindeki örneklerle sabit sıcaklıkta (20 °C) karıştırılmış zamana bağlı konsantrasyon değişimi ICP-AES ile analiz edilmiştir. Ag kral suyuyla etkileşmeyip Pd'un kırmızı bir çökelti oluşturması sonucunda Ag ve kırmızı Pd tozları içeren çökelti fiziksel yöntemlerle ayrılmıştır. Daha sonra etkili bir Au ekstraksiyonu için çözelti saf suyla 2,5 kat seyreltilmiştir. Çözücü olarak toluen kullanılmış, faz transfer ajanı olarak ise tetraoktilamonyum bromür eklenmiştir. İki fazlı karışım 400 rpm'de 10 dk karıştırıldıktan sonra organik faza 50 mg dodekantiyol eklenmiştir. Sodyum borhidrit çözeltisi eklenerek de metal iyonlarının indirgenmesi sağlanmıştır. İki saat daha karıştırıldıktan sonra toluen evaporatörde uzaklaştırılarak, karışım -20°C'de 5 saat bekletilmiştir. Dipteki koyu kahverengi çökelti filtrelenerek etanolla yıkanmıştır. Ürün kurutulduktan sonra HR-TEM (Yüksek Çözünürlüklü Geçirmeli Elektron Mikroskobu) ile incelenmiştir. Sonuç olarak, metal-liç oranı 1 g/20 mL'de sabit tutulduğunda; Ag'nin %98'i geri kazanılmış, Pd %93 oranında Pd(NH₄)₂Cl₆ olarak çökmüş ve Au'nun %97'si nanopartikül olarak geri kazanılmıştır.

Cui vd. (2008) tarafından bir çalışmada, atık cep telefonlarından değerli metallere geri kazanımının ekonomik olarak uygulanabilirliği test edilmiştir. Bu çalışmanın başlangıç materyali %27,37 oranında bakır, %0,52 oranında gümüş, %0,06 oranında altın ve %0,04 oranında paladyum içermektedir. Bu malzeme dört farklı boyutta parçalandıktan sonra, değerli metalleri barındıran en küçük boyuttaki parçacıklara hidrometalurjik işlemler uygulanmıştır. Bu yöntemle %93 oranında gümüş, %95 oranında altın ve %99 oranında paladyum geri kazanılmıştır.

Guimaraes vd. (2014) tarafından baskılı devre kartlarından bakır kazanmak amacıyla gerçekleştirilen bir çalışmada, yaklaşık olarak %48 bakır, %40 diğer metaller, %12 metal olmayan materyaller içeren toz örnek, asidik bakır sülfat çözeltisinde çözüldürülmüş ve bakır iyonları katotta indirgenmiştir. Çalışmada karıştırma hızının ve sıcaklığın artırılması ile bakır geri kazanımının arttığı, ancak karıştırma hızının daha önemli bir parametre olduğu vurgulanmıştır. Çalışmada; 25°C'de 415 rpm hızla

karıştırma ile 15 saatlik bir elektroliz süresi sonrasında bakır geri kazanımının %96, 40°C'de karıştırma yapılmadığında bakır geri kazanımının %90 olduğu görülmüştür.

Bidini vd. (2015) tarafından yapılan bir araştırmada merkezi işlem birimi (MİB) ve rastgele erişim belleklerinin (REB) ile piroliz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. MİB pirolizinden yaklaşık %90 katı, %4 sıvı ve %6 gaz ürün elde edilmiştir. REB pirolizinden ise %82 katı, %9 sıvı ve %9 gaz ürün elde edilmiştir. REB örneğinin bakır içeriği 178,1 g/kg, gümüş içeriği 1.8 g/kg iken; MİB örneğinin bakır içeriği 153,5 g/kg, gümüş içeriği ise 2,1 g/kg olarak bulunmuştur. Piroliz sonrasında, REB katı ürününün bakır içeriği 153,5 g/kg, gümüş içeriği 2,1 g/kg iken, MİB katı ürününün bakır içeriği 160,6 g/kg, gümüş içeriği 7,2 g/kg olarak bulunmuştur.

Fogarasi vd. (2013) BDK'lardan bakır geri kazanımı için yaptıkları çalışmada, elektrokimyasal bir süreçte seri bağlı iki farklı reaktör kullanılmıştır. Birinci reaktör metal liçleme için kurulmuş delikli döner bir reaktör, ikinci reaktör ise liç çözeltilisinin rejenerasyonu için kurulan elektrokimyasal bir reaktördür. Prosesin performansı; mevcut verimlilik, liçleme verimliliği ve spesifik enerji tüketimi bazında değerlendirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda laboratuvar ölçekli tesisin 1 kg bakır başına 1,75 kW enerji tüketiminde, %63,84 verimle çalıştığı, %99,04 saflıkta bakır elde ettiği belirtilmiştir.

4.2. AEEE'lerden Değerli Metallerin Biyosorpsiyon Yoluyla Geri Kazanımı ile İlgili Çalışmalar

Adhikari vd. (2008), e-atıklardan değerli metallerin biyosorpsiyon yoluyla geri kazanımı üzerinde çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada, asidik şartlar altında Au(III), Pd(II) ve Pt(IV) geri kazanımı için kimyasal yolla modifiye edilmiş atık kağıdın kullanılabilirliği test edilmiştir. Adsorpsiyon jeli hazırlamak için atık gazete kağıdı kullanılmıştır. Kağıt parçalanıp su ve sabunla yıkandıktan sonra %20'lik sodyum hidroksit çözeltisiyle muamele edilmiştir. pH nötr olana kadar tekrar yıkandıktan sonra kurumaya bırakılmıştır. Atık kağıt tiyonil klorür ile klorlandıktan sonra yıkanıp kurutulmuştur. Son olarak, klorlu kağıt dimetil amin ve formaldehit ile işlem görmüştür. Ürün hidroklorik asit, sodyum klorür çözeltisi ve sonra saf suyla yıkanıp kurutulduktan sonra parçalanarak 150 µm boyutunda siyah toz elde edilmiştir (DMA-kağıt jel). Karşılaştırma yapabilmek amacıyla, ticari mikrostalin selüloz da dimetil amin ile modifiye edilmiştir (DMA-selüloz). Au(III) ve Pt(IV) çözeltileri, kloroaurik ve

kloroplatinik asit kullanılarak hazırlanmıştır. DMA-kağıt jel için Au(III), Pd(II), Pt(IV), Cu(II), Fe(III), Ni(II) ve Zn(II) adsorpsiyonu 1-4 M hidroklorik asit (HCl) derişimlerinde denenmiştir. Her bir metal iyonu için başlangıç derişimi 0,2 mM alınmıştır. Test çözeltileri (15 mL) 20 mg adsorpsiyon jeli ile karıştırılarak 30 °C’de 24 saat çalkalanmıştır. Benzer adsorpsiyon testleri DMA-selüloz ve modifiye edilmemiş kağıt atığı ile de gerçekleştirilmiştir. Jel sadece değerli metaller üzerinde seçicilik göstermiş ve 4,6 mol/kg Au(III), 2,1 mol/kg Pd(III) ve 0,9 mol/kg Pt(IV) tutulmuştur. Adsorpsiyon testleri asit konsantrasyonu 2,5 M olan endüstriyel liç sıvısı üzerinde gerçekleştirildiğinde, katı/sıvı oranı 5 iken Au(III), Pd(II) ve Pt(IV) metallerinin hemen tamamının geri kazanıldığı görülmüştür.

Parajuli vd. (2008) yaptıkları çalışmada, e-atıklarda doğal cevherinden daha yüksek miktarda bulunan altının atık biyokütle yardımıyla geri kazanımını amaçlamışlardır. Test çözeltileri hazırlamak için analitik saflıktaki Cu, Fe, Pd, Sn ve Zn klorür tuzları kullanılmıştır. Adsorpsiyon jelinin hazırlanması için, parçalanmış üzüm atıkları konsantre sülfürik asit (H₂SO₄) ile 383 K’de 24 saat karıştırılmıştır. Ürün filtrelenip sodyum bikarbonat çözeltisiyle nötralize edildikten sonra saf suyla yıkanıp fırında kurutulmuştur. Öğütülen çapraz bağlı üzüm atığı “üzüm jeli” olarak adlandırılmıştır. Adsorpsiyon testleri için, farklı derişimlerde HCl ile 0,2 mM metal çözeltileri hazırlanmıştır. Metal çözeltilerinin 10 mL’si 10 mg kuru jel ile karıştırılıp dengeye ulaşana kadar 303 K’de 24 saat çalkalanmıştır. Adsorpsiyondan önceki ve sonraki metal konsantrasyonları AAS ve ICP-AES ile ölçülmüştür. Başlangıç ve denge HCl derişimini belirlemek için sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ile fenolftalein indikatörü kullanılarak titrasyon yapılmıştır. Sonuçlara göre Au(III) için belirgin bir seçicilik gözlenirken, jel diğer metal iyonlarının ekstraksiyonu için zayıf kalmıştır. Au(III) adsorpsiyonunun HCl derişiminden bağımsız olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, polifenoller bakımından zengin bir biyokütle olan üzüm atığının basit bir modifikasyonla, HCl ortamından Au(III) geri kazanımında oldukça etkili olduğu görülmüştür. Bu tür biyokütle atıkları ile maden ocaklarından veya e-atıklardan altın gibi değerli metallerin geri kazanımının maliyetsiz olmasından dolayı bir dönüm noktası olabileceği belirtilmiştir.

Parajuli vd. (2009), eski elektronik aletlerden değerli metallerin biyosorpsiyon yoluyla geri kazanımı üzerinde çalışmışlardır. Cu(II), Fe(III), Pd(II), Ni(II), Zn(II), Au(III) ve Pt(IV) model çözeltileri hazırlanmıştır. Çapraz bağlı lignofenol (CLP), fenol

ve odun lignininin paraformaldehit ile çapraz bağlanmasıyla elde edilmiştir. Tersiyer amin türü CLP, dimetil amin girişiyle hazırlanmıştır. Bu amaçla, 1 g CLP ve 50 mL piridin karıştırılıp damlalar halinde tiyonil klorür eklenerek CLP klorlanmıştır. Tiyonil klorür eklemesi bittiğinde, karışım azot varlığında 70 °C'ye ısıtılıp 6 saat bekletilmiştir. Karışım oda sıcaklığına soğutulup suyla yıkandıktan sonra 70°C fırında bir gece bekletilmiştir. Dimetil amin grubunu ortaya çıkarmak için 1 g klorlanmış CLP ile %50'lik 10 mL dimetil amin ve %35'lik 2 mL formaldehit 90°C'de 3 saat karıştırılmıştır. Karışım oda sıcaklığına soğutulup 0,1 M HCl, 0,1 M sodyum klorür çözeltisi ve son olarak distile suyla yıkanmıştır. Kalıplaşmış siyah renkli ürün 60°C'de bir gece bekletildikten sonra 150 µm boyutunda toz haline getirilmiştir (DMA-CLP). Elde edilen biyosorbent ile hidroklorik asit çözeltisi hazırlanan değerli metaller üzerinde adsorpsiyon testleri yapılmıştır. Au(III), Pd(II) ve Pt(IV) metallerinin yükleme kapasiteleri izoterm çalışması yoluyla elde edilmiştir. Au(III) için 7,2 mol/ kg DMA-CLP gibi önemli bir değere ulaşılmıştır.

Gurung vd. (2012) çalışmalarında, atık cep telefonlarından çıkan BDK'lardan Au ve Ag'nin liç edilmesinde optimum koşulları belirlemeyi ve biyokütle bazlı materyal ile Au ve Ag'nin adsorpsiyonunu gerçekleştirerek sürdürülebilir ve ekonomik bir geri kazanım sağlamayı amaçlamışlardır. Bu amaçla; kullandıkları BDK'ları mekanik olarak parçaladıktan sonra 750°C'de 6 saat yakmış ve deneysel çalışmada kullanacakları toz örneği elde etmişlerdir. Liç aşamasında tiyoüre konsantrasyonu, asit konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresi gibi parametrelerin etkisi gözlenmiştir. Au ve Ag liçinde en küçük parçacıklı BDK örneğinin (53-75 µm) daha verimli olduğu görülmüştür. Au liçi için optimum koşullar 0,5 M tiyoüre, 0,05 M H₂SO₄ ve 45 °C iken; Ag için 0,5 M tiyoüre, 0,01 M H₂SO₄ ve 60 °C olarak gözlenmiştir. Optimum liç koşullarında 2 saatten daha az bir zamanda 6,8 mg/g Ag liç edilirken, Au'nun 3,2 mg/g'ı 6 saatte liç edilmiştir. 0,01 M demir iyonu kullanıldığında altının liç hızı artarak 2 saat içinde tamamlanmıştır. Asidotiyooüre liçinden Au ve Ag geri kazanımı aşaması için hurma taneni (PT, persimmon tanin) konsantre H₂SO₄'le işlemden geçirilmiştir. 50 g PT ve 30 mL sülfürik asit 100 °C'de 24 saat karıştırılarak çapraz bağlanma reaksiyonunun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Ürün, sodyum bikarbonatla nötralize edilip saf suyla yıkandıktan sonra 75 °C etüvde 24 saat kurutulmuş ve 150 µm boyuta getirilerek adsorpsiyon testlerinde kullanılacak çapraz bağlı hurma tanen jeli (CPT, crosslinked persimmon tannin jel) elde edilmiştir. Çözünmüş altın ve gümüş üzerinde yapılan adsorpsiyon testlerinde ticari

aktif karbon ve CPT kullanılmıştır. Düşük maliyetli CPT, liçten altın ve gümüşün geri kazanımında başarılı bulunmuştur. CPT, altını yalnızca adsorbe etmekle kalmamış; aynı zamanda katyonik formdaki altını elementel forma indirgemıştır.

Gorgievski vd. (2013) tarafından yapılan buğday samanı ile sentetik çözeltilerden Ni(II), Zn(II), Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonun gerçekleştirildiği bir çalışmada, buğday samanının fiziksel ve kimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Buğday tanesi su ile durulanmadan önce/sonra ve Cu(II), Ni(II), Zn(II) iyonları ile yüklenmeden önce/sonra alkali ve toprak alkali metallerin içerikleri belirlenmiştir. Bakır adsorpsiyonundan önce ve sonra gerçekleştirilen FTIR analizi ile Cu(II) adsorpsiyonunda hidroksil grubunun etkili olduğu ortaya konulmuş, buğday tanesinin sıfır şarj noktasının pH 6,7 olduğu deneysel olarak bulunmuştur. Bu çalışmanın adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği ile tanımlandığı ve adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir adsorpsiyon izotermi ile uyumlu olduğu belirtilmiştir. Ayrıca yapılan çalışmalarla bakır iyonu için tutma kapasitesinin 5 mg/g olduğu ortaya konulmuştur. Çalışmada elde edilen sonuçlar, zayıf asidik atıklardan Cu(II), Zn(II), Ni(II) iyonlarını adsorbe etmede buğday samanının başarılı olduğunu göstermiştir.

Arshadi ve Mousavi (2014) tarafından BDK'larla yapılan bir çalışmada, *Acidithiobacillusferro* oksidanları saf kültürü kullanılarak Cu ve Ni liçi yapılmıştır. Adaptasyon aşaması % 10 aşılama ile toz 1 g/L BDK olarak başlatılmış, son posa yoğunluğuna yaklaşık 80 gün sonra 20 g/L BDK değerine ulaşılmıştır. Bu süreçte Cu ve Ni geri kazanımı için pH, posa yoğunluğu, parçacık boyutu ve başlangıç Fe^{+3} derişimi gibi parametrelerin geri kazanıma etkisi incelenmiştir. Başlangıç pH'ı 3, başlangıç Fe^{+3} derişimi 8,4 g/L, posa yoğunluğu 20 g/L ve parçacık boyutu 95 μm olduğunda yaklaşık % 100 Cu ve Ni geri kazanımı elde edilmiştir.

El-Shafey vd. (2013) yaptıkları çalışmada hurma ağacı yaprakları ile gümüş ve kurşun geri kazanımını hedeflemişlerdir. Hurma ağacı yapraklarından karbon hazırlanışı 150 °C sıcaklıkta farklı asit konsantrasyonları ile incelenmiş ve seçim kriterinde sulu çözeltilerden maksimum kurşun ve gümüş kazanımı baz alınmıştır. Kurutulmuş karbon hazırlanırken 13 M fosforik asit (DC13) kullanılmıştır. Pb^{+2} ve Ag^{+} sorpsiyonu için farklı pH, temas süresi, metal konsantrasyonu, nemli-kuru sorbentlerde ve sıcaklıklarda DC13 test edilmiştir. İki metal içinde maksimum sorpsiyonun pH 5,0 iken olduğu görülmüştür. Kurşun için 1 saatte, gümüş için 80 saatte dengeye ulaşılmış; gümüş

sorpsiyonu için 31,9 kJ/mol, kurşun sorpsiyonu için 11 kJ/mol aktivasyon enerjisi gerektiği belirlenmiştir. Nemli karbon, kuru karbona göre daha yüksek performans göstermiş ve sorpsiyon kapasitesi Langmuir izotermi kullanılarak hesaplanmıştır.

4.3. Atık Portakal Kabukları ile Yapılmış Adsorpsiyon Çalışmaları

Izquierdo vd. (2013) yaptıkları çalışmada atıksudan bakır giderimi için portakal atıklarını kullanmışlardır. Portakal kabukları bir hafta kurumaya bırakılmış, elle parçalandıktan sonra öğütücüden geçirilmiştir. Kir ve çözünür maddelerin giderimi için saf suyla yıkanıp 55 °C’de sabit tartıma getirilmiş ve 0,5-2,0 mm boyutlu elekten geçirilip desikatörde bekletilmiştir (OP). Elde edilen OP %20 izopropil alkolle oda sıcaklığında 100 rpm’de 24 saat karıştırılmış; renksiz bir filtrat elde edilene kadar izopropil alkol ve saf suyla yıkanıp 55 °C’de kurutulmuştur. Bir kısmı sitrik asitle muamele edilerek OP^{H^+} elde edilmiştir. Diğer kısmı da önce 0,1 mol/dm³ NaOH ile oda sıcaklığında 2 saat karıştırılıp pH nötr olana kadar saf suyla yıkanmış ve kurutulup desikatöre konulmuştur (OP^{Na^+}). Daha sonra 0,6 mol/dm³ sitrik asitle 80 °C’de 2 saat karıştırılıp pH nötr olana kadar saf suyla yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur ($OP^{(Na^+)(H^+)}$). OP ve OP^{H^+} pH 1,5-6,0 aralığında bakırı daha iyi adsorbe ederken, OP^{Na^+} ve $OP^{(Na^+)(H^+)}$ pH 4,0-6,0 arasında bakırı daha iyi adsorplamıştır. EDTA eklendiğinde bakır gideriminin düştüğü görülmüştür. OP^{Na^+} ve $OP^{(Na^+)(H^+)}$ EDTA varlığında bile OP’den daha yüksek bakır giderimi sağlamıştır.

Dhakal vd. (2005), sulardan ağır metal gideriminde portakal atıklarının kullanılması üzerinde çalışmışlar ve modifikasyonla elde ettikleri iki tip adsorpsiyon jeli kullanmışlardır. 100 g portakal kabuğu 500 cm³ kalsiyum hidroksitle karıştırılıp parçalanmış, pH nötr olana kadar saf suyla yıkandıktan sonra filtrelenip 70 °C’de 48 saat kurularak Ca^{2+} formundaki jel elde edilmiştir ($SOW^{Ca^{2+}}$). Jel 0,1 M HCl çözeltisiyle 2 saat yıkanıp saf suyla pH nötrlendikten sonra 70 °C’de 24 saat kurutulmuştur. 50 mg kuru jel 30 cm³ 10 mM’lık NaOH çözeltisi ile karıştırılıp 10 mM’lık HCl çözeltisi ile titre edilerek H^+ formundaki jel elde edilmiştir (SOW^{H^+}). 15 cm³’lük metal çözeltileri ayrı ayrı 25 mg’lık kuru jel ile 30 °C’de 24 saat karıştırılarak adsorpsiyon testi yapılmıştır. Adsorpsiyondan önceki ve sonraki metal konsantrasyonları ICP ve AAS ile analiz edilmiştir. Sonuç olarak $SOW^{Ca^{2+}}$ jel ile gerçekleştirilen adsorpsiyonda sırasıyla $Pb(II) > Fe(II) > Cu(II) > Cd(II) \approx Zn(II) > Mn(II)$

giderimi sağlanmıştır. Her iki jelin de asidik pH aralığında etkili bir ağır metal giderimi sağladığı görülmüştür.

Feng ve Guo (2012), Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının modifiye edilmiş portakal kabukları üzerinde adsorpsiyonunda pH, metal iyonlarının derişimi gibi parametrelerin etkisi üzerinde çalışmışlardır. Portakal kabukları (OP) küçük parçalar haline getirilerek saf suyla yıkandıktan sonra 60°C 'de kurutulmuştur. Ürün öğütüldükten sonra 0,45 mm'lik elekten geçirilmiştir. Metal adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için sodyum hidroksit ve kalsiyum klorür çözeltileriyle muamele edilmiştir. Bu amaçla, 100 g kuru OP, 500 mL etanol, 250 mL NaOH (0,8 mol/L) 250 mL CaCl_2 (0,8 mol/L) ile 20 saat ıslatılmıştır. Filtrelendikten sonra pH 7'ye ulaşana kadar saf suyla yıkayıp kurutulmuştur (SCOP). SEM analizleri sonucu SCOP'nin OP'den daha düzensiz ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Bu yüzey karakteri adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olmasını sağlamıştır. BET analizi sonucu OP'nin yüzey alanı $0,828 \text{ m}^2/\text{g}$, SCOP'nin ise $1,496 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. Metal iyonları çözeltileriyle gerçekleştirilen adsorpsiyon testlerinde pH 2,5'te Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} için adsorpsiyon verimleri sırasıyla %83,5, %93,2 ve %8 iken; pH 5,5'e yükseltildiğinde verimlerin %93,7, %99,4 ve %86,6'ya yükseldiği görülmüştür. Adsorpsiyon denge verileri Langmuir izotermine tam anlamıyla uymuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Cu^{2+} için 70,73, Pb^{2+} için 209,8 ve Zn^{2+} için 56,18 mg/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının esasen çözeltideki iki değerlikli katyonlar ve polimerik yapıdaki pektinin karboksilik gruplarına bağlanmış kalsiyum arasındaki iyon değişimine bağlı olduğu belirtilmiştir.

Lasheen vd. (2011) yaptıkları çalışmada portakal kabuklarını yıkadıktan sonra 6 gün boyunca güneş ışığında kurutmuşlardır. Kurutulmuş portakal kabukları 0,2 mm tanecik çaplı elekten geçirilerek saklanmıştır (OP). Kabuklar 0,1 M HNO_3 çözeltisiyle ıslatılarak (10 g OP/L) 6 saat bekletildikten sonra saf suyla durularak 6 gün güneş ışığında kurumaya bırakılmıştır. Aynı şekilde 0,2 mm'lik elekten geçirildikten sonra desikatörde saklanmıştır (MOP). Cd^{2+} , Cu^{2+} ve Pb^{2+} içeren sulu çözeltiden metal adsorpsiyon verimi karşılaştırıldığında MOP, OP'den çok daha yüksek performans göstermiştir. Kabuğun FTIR spektrumu incelendiğinde Pb(II) iyonlarının bağlanmasından sonra karboksil gruplarının 1637 'den 1644 cm^{-1} 'ye pik yaptığı görülmüştür. MOP, sabit sıcaklık ve pH'ta 30 dakikada dengeye ulaşarak hızlı bir metal

giderimi sağlamıştır. Adsorpsiyon izoterminin Langmuir ve Freundlich izotermine uygun olduğu görülmüştür.

Feng vd. (2009) tarafından kalsiyum klorür ve sodyum hidroksit ile kimyasal olarak modifiye edilmiş portakal kabukları kullanılarak yapılan bir çalışmada, bakır biyosorpsiyonu için pH, başlangıç metal iyonu derişimi, temas süresi ve sıcaklık parametrelerinin etkileri değerlendirilmiştir. Ayrıca çalışmada, biyosorpsiyon süresince entalpi, entropi ve serbest enerji değişimlerini içeren termodinamik parametreler belirlenmiştir. Sonuçlar kimyasal olarak modifiye edilmiş portakal kabuğu ile yapılan bakır biyosorpsiyonunun çalışılan koşullar altında kendiliğinden ve ekzotermik olarak gerçekleştiğini göstermiştir. Biyosorpsiyon dengesi Langmuir eşitliği ile tanımlanmış, bakır için maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 72,73 mg/g olarak bulunmuştur. Bununla birlikte biyosorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece modeline uygun olduğu belirtilmiştir. Yapılan çalışmalarda sıcaklığın artırılması ile bakır biyosorpsiyonunun azaldığına dikkat çekilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar, seçilmiş olan biyosorbentin yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu, pH ve metal derişimlerinin biyosorpsiyonu önemli ölçüde etkilediğini, pH 5,3 ve 25°C sıcaklıkta 50 mg/L bakır çözeltisi için maksimum biyosorpsiyon veriminin % 94,8 olduğunu ortaya koymuştur.

Lu vd. (2009) yaptıkları çalışmada, klorür çözeltilerinden bakır adsorpsiyonu gerçekleştirmek için portakal kabuklarını kullanmışlardır. Bakır adsorpsiyonuna pH, temas süresi, başlangıç bakır derişiminin etkileri incelenmiştir. Etkili bakır adsorpsiyonu için en uygun pH aralığı 4,5-5,5 olarak bulunmuş, kinetik dengenin yaklaşık 30 dakika içinde kurulduğu ortaya konmuştur. 0,1 mol/L NaOH saponifikasyonundan sonra 0,6 mol/L sitrik asit ile esterleştirilmiş portakal kabuğunun maksimum adsorpsiyon kapasitesi 1,22 mol/kg olarak bulunmuştur. Sonuçlar kimyasal olarak modifiye edilmiş portakal kabuğunun bakır adsorplamada hem çok etkin hem de uygun maliyetli olduğunu göstermiştir.

Gönen ve Serin (2011) portakal kabuklarıyla, çözeltiden Ni(II) giderimi üzerinde çalışmışlardır. Portakal kabukları musluk suyuyla yıkanıp saf sudan geçirildikten sonra, küçük parçalar haline getirilerek 100°C fırında kurutulmuştur. 1,80 mm boyutlu elekten geçirilerek adsorpsiyon deneylerinde kullanıma hazır hale getirilmiştir. 1000 ppm Ni(NO₃)₂.6H₂O çözeltisi saf suyla seyreltilerek 10 ve 200 mg/L arasında Ni(II) çözeltileri hazırlanmıştır. 0,2 g portakal kabuğu ile 100 mL Ni(II) çözeltisi oda sıcaklığında 200 rpm'de karıştırılarak adsorpsiyon testleri gerçekleştirilmiştir. 1 N

H₂SO₄ veya 1 N NaOH kullanılarak pH etkisi gözlemlenmiştir. Başlangıç metal iyonu derişiminin etkisini gözlemek için 10, 25, 50, 75, 100, 125, 150 ve 200 mg/L'lik Ni(II) çözeltileri kullanılmıştır. Adsorban miktarının etkisini gözlemek üzere ise 0,05, 0,1 ve 0,2 g portakal kabuğu kullanılmıştır. Sonuç olarak; optimum pH değerinin 5 olduğu ve başlangıç metal iyonu derişiminin düşürölüp portakal kabuğu miktarının artırılması ile metal gideriminin arttığı görölmüştür. Langmuir ve Freundlich izotermleri kullanılarak adsorpsiyon verileri modellenmiştir.

5. MATERYAL VE METOT

Bu tezde, önemli bir elektrikli ve elektronik atık türü olan baskılı devre kartlarında (BDK) bulunan değerli metallere olan bakır, gümüş, altın ve paladyumun biyosorpsiyon yoluyla geri kazanımı amaçlanmıştır; biyosorbent malzeme olarak ise yine bir atık türü olan portakal kabukları kullanılmıştır. Dört aşamada gerçekleştirilen çalışmanın akım şeması Şekil 5.1.'de verilmiştir.

5.1. Biyosorbent Eldesi

Biyosorbent madde olarak kullanılmak üzere, öncelikle atık portakal kabukları kirlerin ve çözünür maddelerin giderilmesi amacıyla saf suyla yıkandıktan sonra, 55°C'de etüvde kurutulup (Şekil 5.2.) öğütülmüştür. Öğütülen portakal kabukları 0,5 mm'lik elekten geçirilerek elde edilen toz halindeki portakal kabuklarının (PK) bir kısmı daha sonra kullanılmak üzere desikatörde saklanmış (Şekil 5.3.), diğer bir kısmı ise bir sonraki işlem olan modifikasyona tabi tutulmuştur.

5.2. Biyosorbent Modifikasyonu

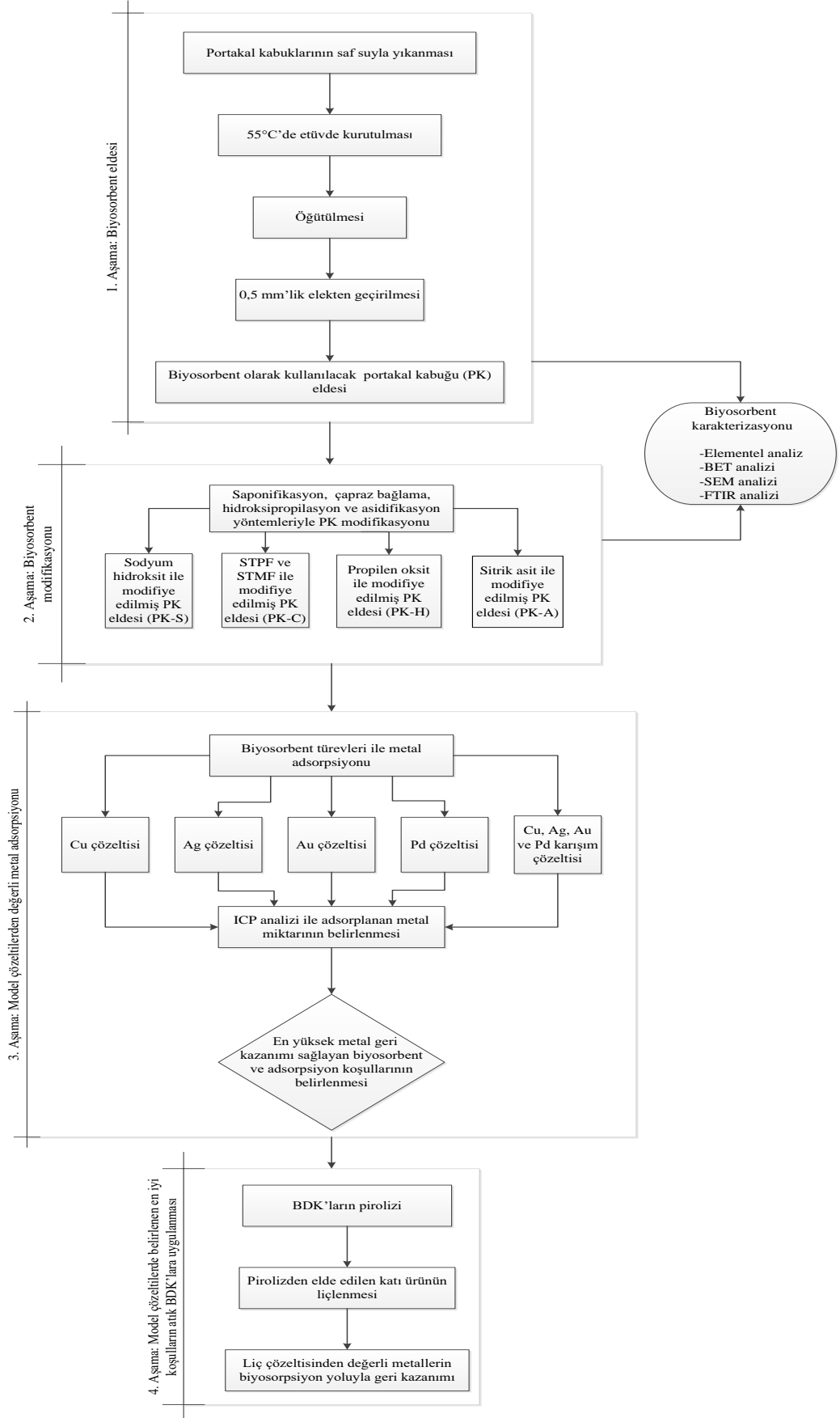
Elde edilen biyosorbent malzeme (PK) saponifikasyon, çapraz bağlanma, hidroksipropilasyon ve asidifikasyon olmak üzere dört farklı yöntemle modifiye edilmiştir.

Saponifikasyon işleminde, 0,1 M'lık 100 mL sodyum hidroksit çözeltisi ile 10 g PK 2 saat süreyle karıştırılmıştır. Karışım saf suyla yıkanıp filtrelendikten sonra etüvde kurutularak PK-S elde edilmiştir.

Çapraz bağlanma işleminde ise, 10 g PK 100 mL saf su ile karıştırıldıktan sonra 0,2 g sodyumtrimetafosfat ve 0,5 g sodyumtripolifosfat eklenerek 40°C'de 2 saat karıştırılmıştır. Karışım filtrelenip saf suyla yıkandıktan sonra etüvde kurutularak PK-C elde edilmiştir.

Hidroksipropilasyon işleminde; 1,5 g sodyum sülfat 100 mL saf suda çözüldükten sonra 10 g PK eklenerek, sodyum hidroksit çözeltisiyle pH 10,5'e ayarlanmıştır. Karışıma 1 mL propilen oksit eklenerek 40°C'de 24 saat karıştırılmıştır. Karışım saf suyla yıkanıp filtrelendikten sonra etüvde kurutularak PK-H elde edilmiştir.

Asidifikasyon işleminde, 0,1 M'lık 100 mL sitrik asit çözeltisi ile 10 g PK 2 saat süreyle karıştırılmıştır. Karışım saf suyla yıkanıp filtrelendikten sonra etüvde kurutularak PK-A elde edilmiştir.



Şekil 5.1. Deneysel Çalışmaların Akım Şeması



Şekil 5.2. *Portakal Kabuklarının Kurutulması*



Şekil 5.3. *Biyosorbent PK*

5.3. Biyosorbent Karakterizasyonu

Biyosorbent türevlerinin karakterizasyonu için elementel analiz, BET, SEM ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

5.3.1. Elementel analiz

Organik bileşiklerdeki C, H, O, N, S elementlerinin miktar tayini elementel analiz cihazı ile yapılmaktadır. Örnekler yüksek sıcaklıkta, oksijenli ortamda katalitik yakma prensibi ile yakılmakta ve oluşan yanma gazları ayrı ayrı kolonlarda tutulduktan sonra her birinin örnekteki miktarı termal iletkenlik dedektörü aracılığıyla belirlenmektedir. Analizler, Çevre Mühendisliği Bölümü Katı Atık Yönetimi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan LECO marka elementel analiz cihazı ile yapılmıştır (Şekil 5.4).



Şekil 5.4. *Elementel Analiz Cihazı*

5.3.2. BET analizi

BET (Brunauer-Emmett-Teller) ile örneklerin yüzey alanları belirlenmektedir. Analiz için, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Quantochrome

Autosorb 1-C marka BET cihazı kullanılmıştır (Şekil 5.5). Ölçüm için 9 mm'lik BET hücresi tartılmış ve bir miktar örnek eklendikten sonra tekrar tartım yapılmıştır. Tartımı yapılan örnek, cihaza yerleştirilerek 300°C'de 17 saat gaz giderimine bırakılmış ve örneğin cihazda doğrudan ölçümü yapılarak yüzey alanı belirlenmiştir.



Şekil 5.5. BET Cihazı

5.3.3. SEM analizi

SEM analizi, örnek yüzeyinin nanometre boyutuna kadar incelenebilmesine imkan sağlamaktadır. Bu analiz için, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Zeiss SUPRA 50VP marka Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılmıştır (Şekil 5.6). Alınan bir miktar örnek, elektriksel yüklenmeyi engelleyebilmek için Ar gazı akışı olan ortamda 40 saniye boyunca altın ile kaplanarak cihaza verilmiş ve 10000X büyütmede yüzey incelemesi yapılmıştır.



Şekil 5.6. *Taramalı Elektron Mikroskobu*

5.3.4. FT-IR analizi

Biyosorbentlerde bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR spektrumları Anadolu Üniversitesi Çevre Sorunları Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan SHIMADZU Marka IRTracer-100 Model Fourier Transform Infrared spektrometresinde alınmıştır (Şekil 5.7).



Şekil 5.7. *FT-IR Cihazı*

5.4. Model Çözeltilerden Değerli Metal Adsorpsiyonu

5.4.1. Model çözelti hazırlanması

Tez konusu olan Cu, Ag, Au ve Pd için standart çözeltilerden hazırlanan model çözelti derişimleri şu şekildedir: 75 mg/L Cu, 25 mg/L Ag, 10 mg/L Au ve 10 mg/L Pd. Bu metalleri birlikte içeren Model 1 (75 mg/L Cu, 10 mg/L Au ve 10 mg/L Pd) ve Model 2 (75 mg/L Cu, 25 mg/L Ag ve 10 mg/L Pd) çözeltileri de hazırlanmıştır. Cu, Ag ve Pd analizleri Varian marka ICP-OES'de, Au analizleri ise Agilent ICP-MSMS'de

yapılmış ve başlangıç derişimlerinin okunması amacıyla 50'şer mL örnek alınmıştır. Literatür çalışmalarından elde edilen bilgiler ışığında, Cu geri kazanımında yüksek adsorpsiyon verimlerinin elde edilmesi için pH 5'e ayarlanmıştır. Ag, Au ve Pd için pH 2 ve 5 için ön denemeler yapıldıktan sonra Ag ve Pd için uygun pH'ın 5, Au için ise 2 olduğuna karar verilmiştir.

5.4.2. Adsorpsiyon dengesi

Hazırlanan model çözeltilerde 25°C, 40°C ve 60°C sıcaklıklarda adsorpsiyon yapmak amacıyla çözeltiler manyetik karıştırıcının üzerine konulmuş ve 150 rpm'de karıştırılmaya başlanmıştır. Başlangıç anında 500 mL çözelti bulunan beherlere Cu için 1'er g; Ag, Au ve Pd için sırasıyla 5'er g PK, PK-S, PK-C, PK-H ve PK-A konulmuştur. Adsorpsiyon 2 saat boyunca devam etmiş, belirli aralıklarla 15'şer mL'lik örnekler alınmış ve filtre edilmiştir (Şekil 5.8). Filtre edilen örneklerin metal derişimleri ICP'de okunmuş ve adsorplanan miktarlar belirlenmiştir.



Şekil 5.8. Adsorpsiyon Süresinde Alınan Örnekler

5.4.3. Adsorpsiyon izotermi

İzoterm çalışmalarında; 200'er mL 75 mg/L'lik Cu çözeltisine 25°C'de farklı miktarlarda PK-S (0,05;0,10;0,15;0,2;0,25;0,30;0,35;0,40;0,50 g); 200'er mL 25 mg/L'lik Ag çözeltisine 25°C'de farklı miktarlarda PK-C (0,25;0,50;0,75;1,0;1,25;1,50;1,75;2,0;2,50 g); 50'şer mL 10 mg/L'lik Au çözeltisine 25°C'de farklı miktarlarda PK-C (0,05;0,1;0,2;0,3;0,4;0,35) ve 50'şer mL 10 mg/L'lik Pd çözeltisine 60°C'de farklı miktarlarda PK (0,05;0,1;0,2;0,3;0,4;0,35) eklenmiş ve beherlerin ağızları kapatılarak manyetik karıştırıcıda 2 saat süreyle karıştırılmıştır (Şekil 5.9). İki saat sonra alınan örnekler ICP'de okunmuş ve adsorplanan metal miktarları belirlenmiştir. Bu veriler kullanılarak Langmuir, Freundlich ve BET izotermine uygunlukları araştırılmıştır.



Şekil 5.9. Adsorpsiyon İzotermi Çalışmaları

Langmuir izotermi 1.1 eşitliğinde ifade edilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (1.1)$$

q_e : Adsorbanın denge anında adsorplanan miktarı (mg/g)

C_e : Adsorbanın denge anındaki derişimi (mg/L)

q_{\max} : Adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

K_L : Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)

Freundlich izotermi 1.2 eşitliğinde ifade edilmiştir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.2)$$

K_F : Freundlich sabiti (L/g)

$1/n$: Heterojenlik faktörü

BET izotermi 1.3 eşitliğinde ifade edilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{q_{\max}C_{BET}} + \frac{(C_{BET} - 1)}{q_{\max}C_{BET}} \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \quad (1.3)$$

C_s : Çözeltinin doyunluk derişimi

C_{BET} : Enerji sabiti

5.4.4. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin değerlendirilmesi amacıyla yalancı birinci derece (pseudo first), yalancı ikinci derece (pseudo second) ve difüzyon modelleri kullanılmıştır.

Yalancı birinci derece modeli 1.4 eşitliğinde ifade edilmiştir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (1.4)$$

Yalancı ikinci derece modeli 1.5 eşitliğinde ifade edilmiştir.

$$q_t = \frac{1}{k_2 q^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.5)$$

Difüzyon modeli 1.6 eşitliğinde ifade edilmiştir.

$$q_t = k_d t^{1/2} + C \quad (1.6)$$

q_e : Adsorbanın denge anında adsorplanan miktarı (mg/g)

q_t : Adsorbanın t anında adsorplanan miktarı (mg/g)

k_1 : Hız sabiti (dk^{-1})

k_2 : Hız sabiti (g/mg.dk)

k_d : Difüzyon hız sabiti ($mg/g^{-1} dk^{-1/2}$)

5.4.5. Adsorpsiyon termodinamiği

Deneysel verilere göre termodinamik parametreler (ΔG , ΔS , ΔH) hesaplanmış ve adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediği belirlenmiştir. Adsorpsiyon termodinamiği 1.7, 1.8 ve 1.9 eşitliklerinde ifade edilmektedir.

$$K_C = \frac{C_{Ae}}{C_{Se}} \quad (1.7)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C \quad (1.8)$$

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (1.9)$$

C_{Ae} : Denge anında adsorplanan maddenin derişimi (mg/L)

C_{Se} : Denge anında çözelti ortamında kalan maddenin derişimi (mg/L)

ΔG^0 : Standart Gibbs serbest enerjisi

ΔH° : Standart entalpi

ΔS° : Standart entropi

5.5. Model Çözeltilerde Belirlenen En İyi Koşulların Atık BDK'lara Uygulanması

Bir geri dönüşüm firmasından temin edilen parçalanmış atık BDK'lar öncelikle piroliz edilmiştir. Piroliz deneyleri, atmosferik basınç altında 500 °C sıcaklık ve 30 °C/dk ısıtma hızında sabit yataklı paslanmaz çelik 240 cm³ hacimli Heinze tipi reaktörde 30 dk boyunca gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.10). Her piroliz işleminden önce sistem içindeki hava azot gazı ile süpürülmüştür.

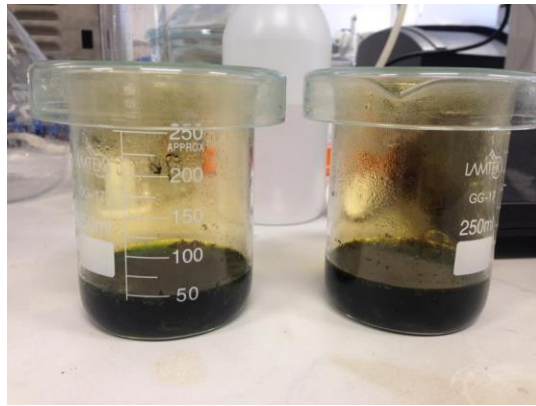


Şekil 5.10. Piroliz Sistemi

Bu aşamada, öncelikle belirlenen en iyi koşullar karışım model çözeltileri üzerinde denenmiştir. Daha sonra piroliz sonucu elde edilen BDK katı ürününün (Şekil 5.11) 5 g'ı ile 50 mL kral suyu (12,5 mL HCl ve 37,5 mL HNO₃) karıştırılarak liç çözeltisi hazırlanmıştır (Şekil 5.12). Katı üründeki metaller tamamen çözüldükten sonra, model çözeltilerde belirlenen en iyi koşullar BDK liçine uygulanmıştır.



Şekil 5.11. BDK Piroliz Katı Ürünü



Şekil 5.12. BDK Liçi

6. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

Bu bölümde; biyosorbent karakterizasyonuna ilişkin yapılan elementel analiz, BET analizi, SEM analizi ve FT-IR analizine ait sonuçlar; model çözeltilerle yapılan adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi ve kinetik çalışmalarına ait sonuçlar ile BDK'lardan metal geri kazanımına ilişkin sonuçlar sunulmuştur.

6.1. Biyosorbent Karakterizasyon Sonuçları

Biyosorbent türevleri üzerinde gerçekleştirilen elementel analiz, BET analizi, SEM analizi ve FT-IR analizine ait sonuçlar aşağıda verilmiştir.

6.1.1. Elementel analiz sonuçları

Çalışmada biyosorbent olarak kullanılan PK, PK-S, PK-C, PK-H ve PK-A'ya ait elementel analiz sonuçları Tablo 6.1'de verilmiştir. Modifikasyonlar sonrasında portakal kabuklarının elementel analiz sonuçlarında önemli bir değişim gözlenmemiştir.

Tablo 6.1. *Elementel Analiz Sonuçları*

Numune Adı	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
PK	42,25	6,37	0,85	<0,01
PK-S	40,62	5,82	0,53	<0,01
PK-C	41,85	5,89	0,57	<0,01
PK-H	41,45	6,04	0,66	<0,01
PK-A	43,29	6,20	0,69	<0,01

6.1.2. BET analizi sonuçları

Çalışmada biyosorbent olarak kullanılan PK, PK-S, PK-C, PK-H ve PK-A'ya ait BET analiz sonuçları Tablo 6.2'de verilmiştir. Sonuçlar birbirine çok yakın olmakla birlikte, modifikasyonlar sonrasında gözenekli yapının artması sebebiyle biyosorbentlerin yüzey alanının genişlediği ve en geniş yüzey alanına sahip biyosorbentin PK-S olduğu görülmüştür.

Tablo 6.2. *BET Analizi Sonuçları*

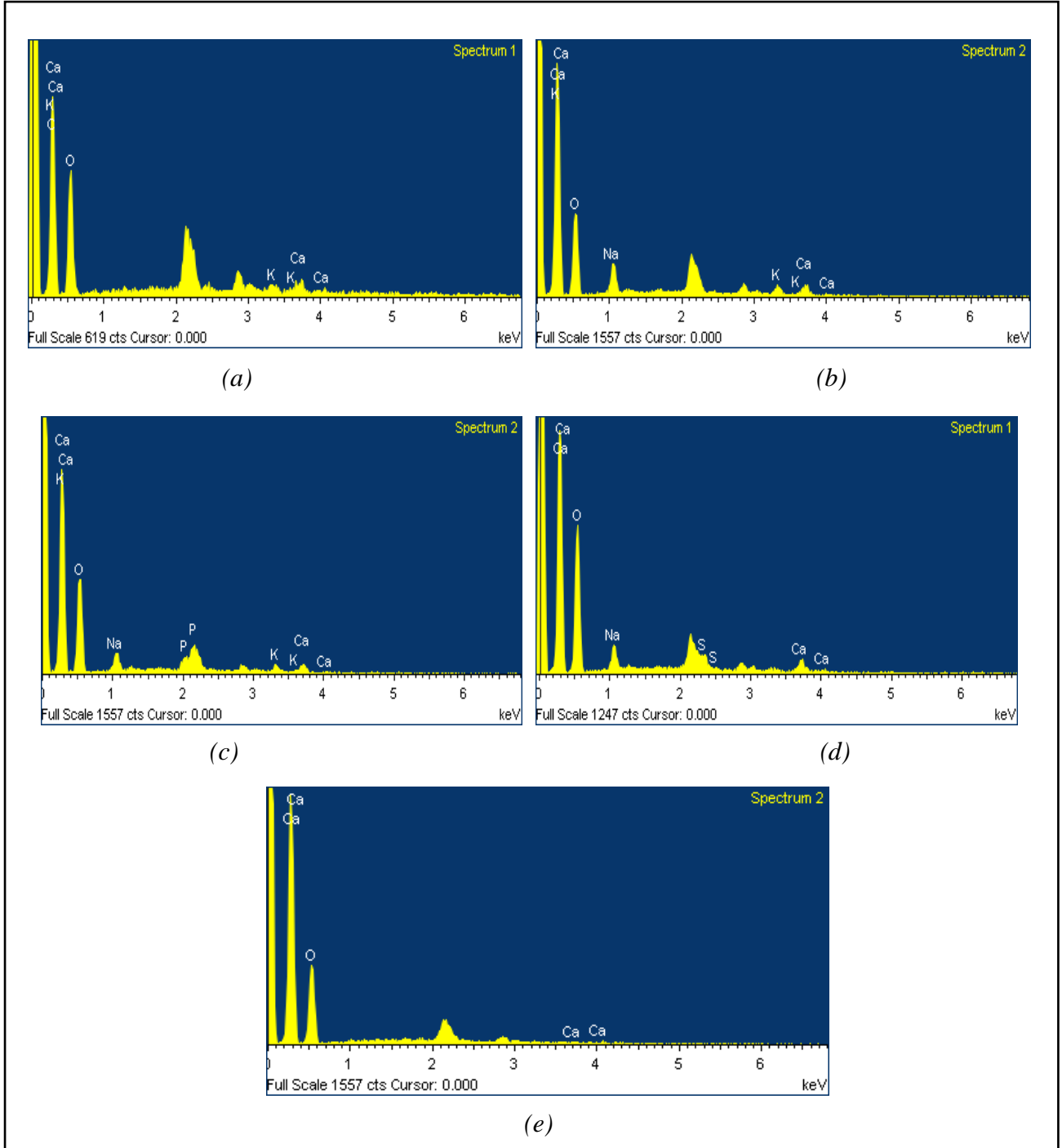
Numune Adı	Yüzey Alanı (m ² /g)
PK	0,627
PK-S	2,532
PK-C	1,049
PK-H	2,099
PK-A	0,660

6.1.3. SEM analizi sonuçları

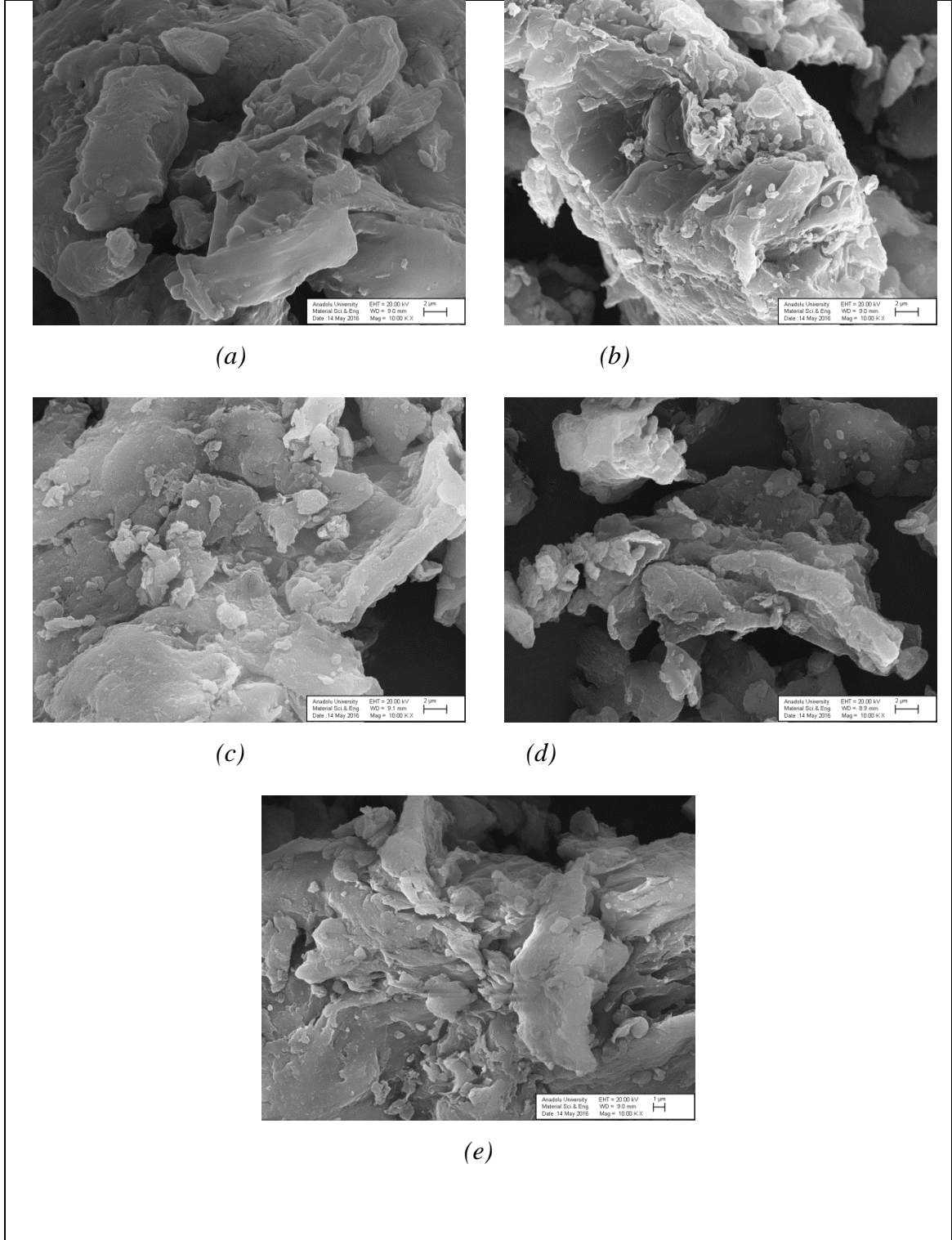
PK, PK-S, PK-C, PK-H ve PK-A'nın SEM/EDX görüntüleri Şekil 6.1 ve 6.2'de verilmiştir.

Şekil 6.1a'da görülen pikler portakal kabuğunun yapısında bulunan oksijen, potasyum ve kalsiyuma karşılık gelmektedir. Şekil 6.1b'deki piklerden, NaOH ile saponifikasyon işlemi sonucu iyon değişimi sebebiyle potasyumun yerini sodyumun aldığı görülmektedir. Şekil 6.1c'de, STMF ve STPF ajanlarıyla gerçekleştirilen çapraz bağlama sonucu sodyum ve fosfor pikleri göze çarpmaktadır. Şekil 6.1d'de görülen sodyum ve kükürt piklerinin sebebi ise Na₂SO₄ çözeltisiyle yapılan hidroksipropilasyon işlemidir. Şekil 6.1e'de, portakalın yapısında bulunan potasyum piklerinin görülmemesinin sebebi ise sitrik asit ile işlem görmesinden dolayı giderilmiş olmalarıdır.

Şekil 6.2'de, portakal kabuklarının düzensiz şekil ve boyutlarda gözeneklere sahip heterojen bir yüzey yapısı olduğu görülmüştür. Modifikasyonlar sonrası gözenekli yapıdaki en belirgin değişim PK-S ve PK-H'de gözlemlenmiştir.



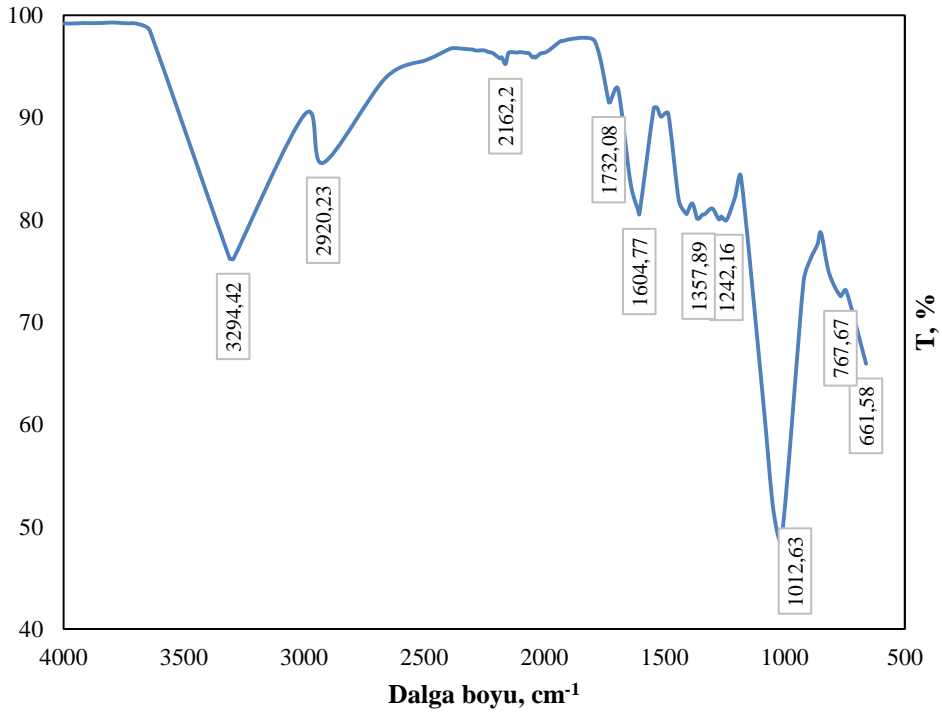
Şekil 6.1. PK (a), PK-S (b), PK-C (c), PK-H (d) ve PK-A (e) EDX Görüntüleri



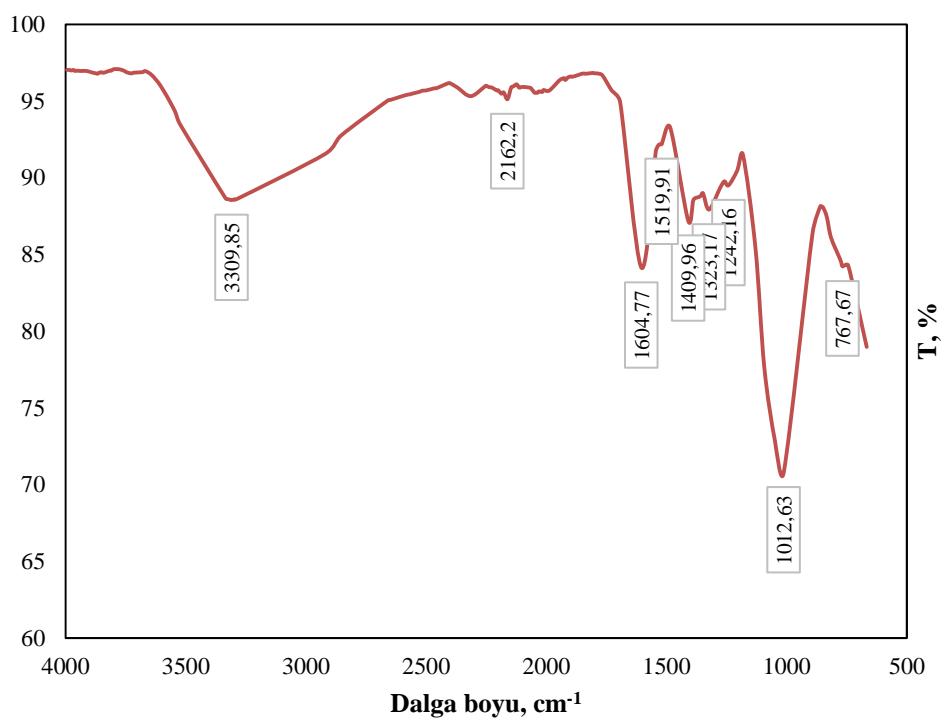
Şekil 6.2. PK (a), PK-S (b), PK-C (c), PK-H (d) ve PK-A (e) SEM Görüntüleri

6.1.4. FT-IR analizi sonuçları

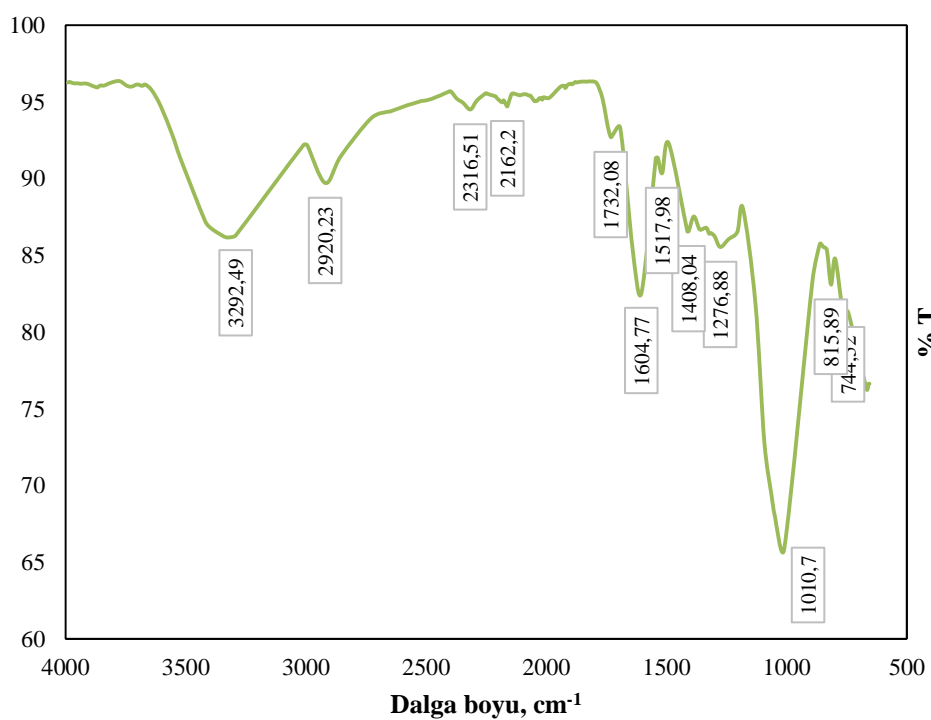
PK, PK-S, PK-C, PK-H ve PK-A'nın FT-IR analizi 4000-400 cm^{-1} arasında gerçekleştirilmiş ve sonuç grafiği Şekil 6.3'te verilmiştir. 3100-3400 cm^{-1} aralığında görülen geniş bantlar selüloz, pektin, hemiselüloz ve lignin yapısında bulunan O-H bağına aittir. 2920 cm^{-1} 'de görülen pik, alifatik asitlerin yapısında bulunan simetrik ve asimetric C-H bağından kaynaklanmaktadır. Polisakkaritlerde bulunan C-O-C ve O-H bağları ise 1000-1100 cm^{-1} 'de pik vermiştir. 1732 cm^{-1} 'de görülen pik, pektin yapısındaki karboksilik asitte (-COOH) bulunan C=O bağı ifade etmektedir. Bu pikin Şekil 6.3b'deki PK-S'de görülmemesinin sebebi ester gruplarının NaOH ile hidrolize olarak karboksilat iyonlarına dönüşmesidir. 1510 cm^{-1} ve 815 cm^{-1} 'deki pikler lignin varlığını göstermektedir. 1641 cm^{-1} 'de görülen pik aromatik C=C veya asimetric C=O bağına karşılık gelip karboksilat (COO^-) varlığına işaret etmektedir.



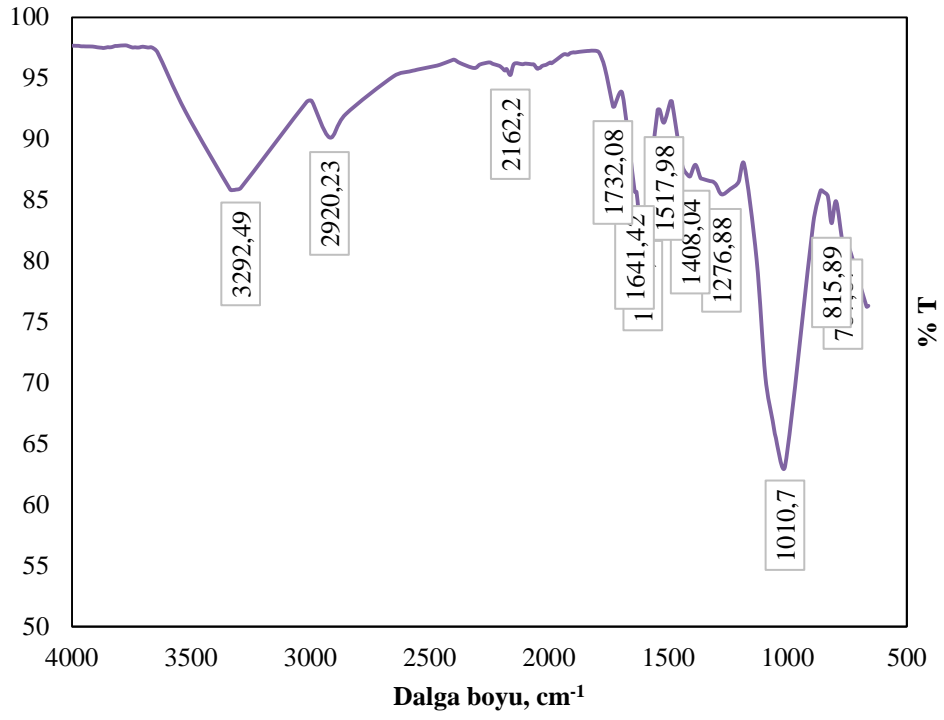
(a) PK



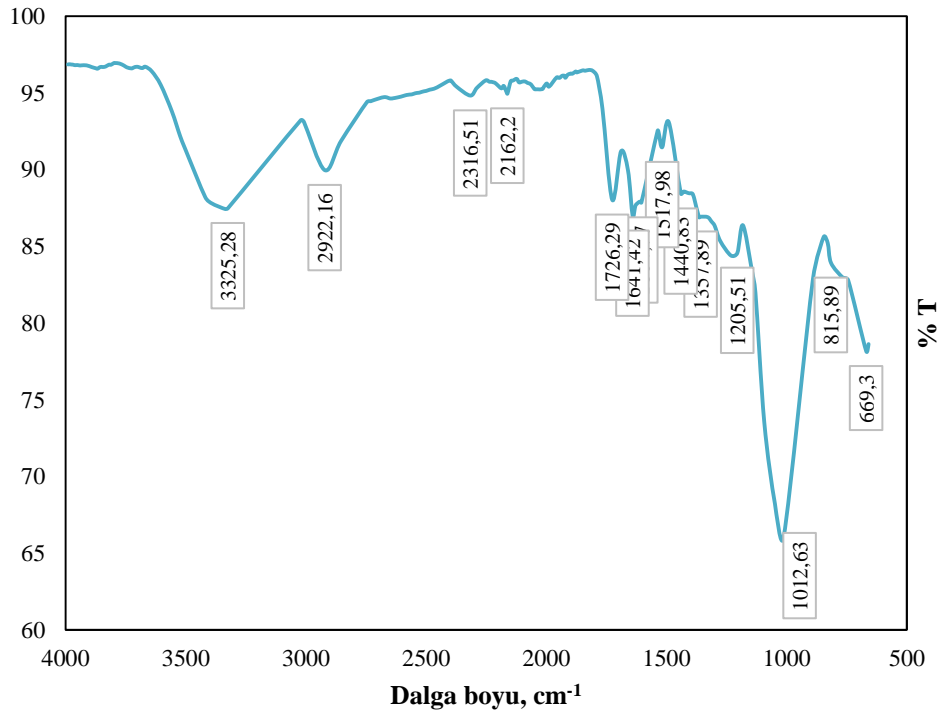
(b) PK-S



(c) PK-C



(d) PK-H



(e) PK-A

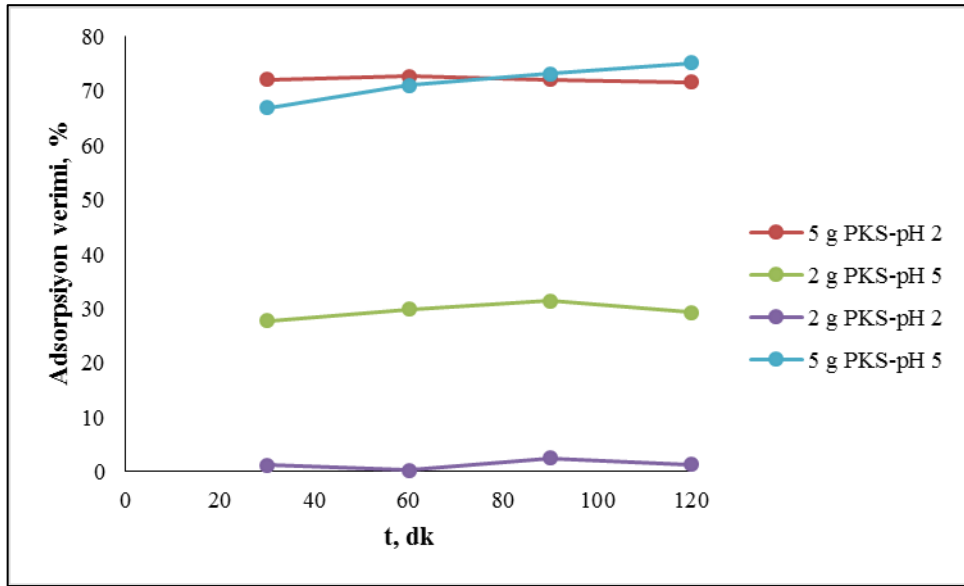
Şekil 6.3. PK (a), PK-S (b), PK-C (c), PK-H (d) ve PK-A (e) FT-IR Spektrumları

6.2. Model Çözeltiler ile Yapılan Adsorpsiyon Sonuçları

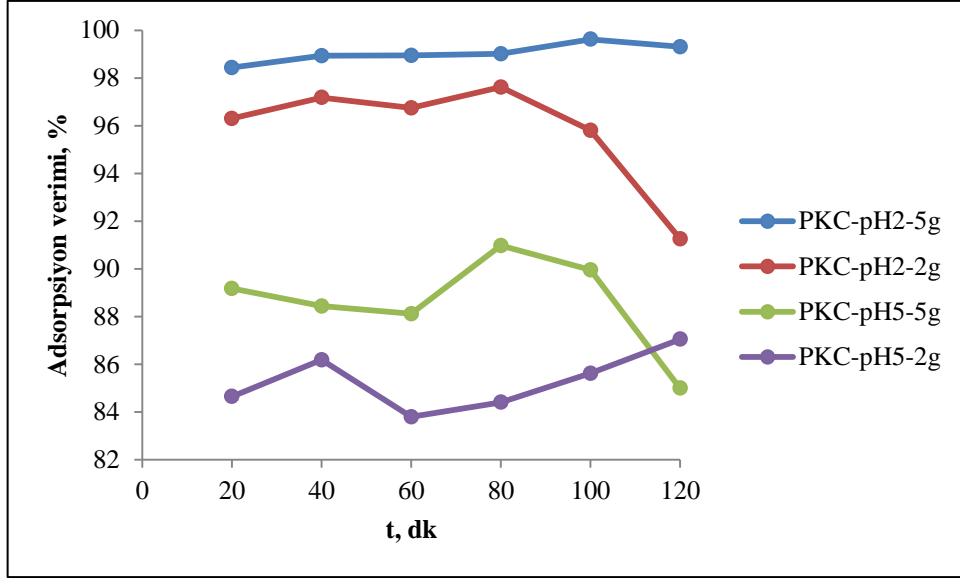
Cu, Ag, Au ve Pd standart çözeltilerinden hazırlanan model çözeltiler ile yapılan adsorpsiyon dengesi, izoterm ve kinetik çalışmalarına ait sonuçlar bu bölümde verilmiştir.

6.2.1. Adsorpsiyon denge sonuçları

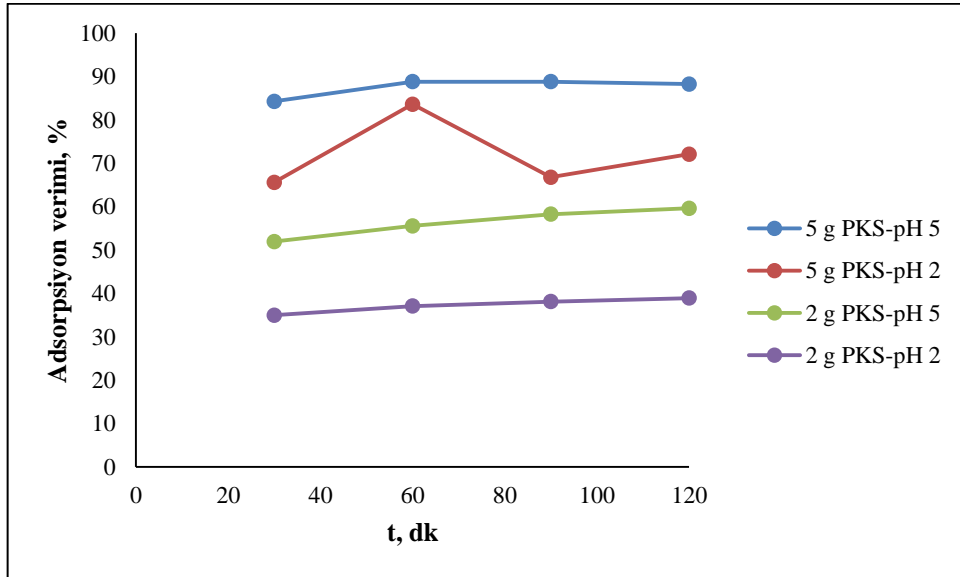
Hazırlanan model çözeltilerde gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda; literatür çalışmalarından elde edilen bilgiler ışığında Cu geri kazanımında yüksek adsorpsiyon verimlerinin elde edilmesi için pH 5'e ayarlanmış; Ag, Au ve Pd için pH 2 ve 5 için ön denemeler yapıldıktan sonra Ag ve Pd için uygun pH'ın 5, Au için ise 2 olduğuna karar verilmiştir (Şekil 6.4, 6.5 ve 6.6). PK, PK-S, PK-C, PK-H ve PK-A ile 25°C, 40°C ve 60°C'de gerçekleştirilen 2 saatlik adsorpsiyonla elde edilen giderim (%) ve adsorpsiyonların sıcaklığa bağlı değişimi; Cu için Şekil 6.7-6.10'da, Ag için 6.11-6.14'te, Au için 6.15-6.18'de ve Pd için 6.19-6.22'de verilmiştir. Bu şekillerden, en uygun sıcaklık ve en iyi biyosorbentin Cu için 25°C'de PK-S, Ag ve Au için 25°C'de PK-C ve Pd için 60°C'de PK olduğu görülmektedir.



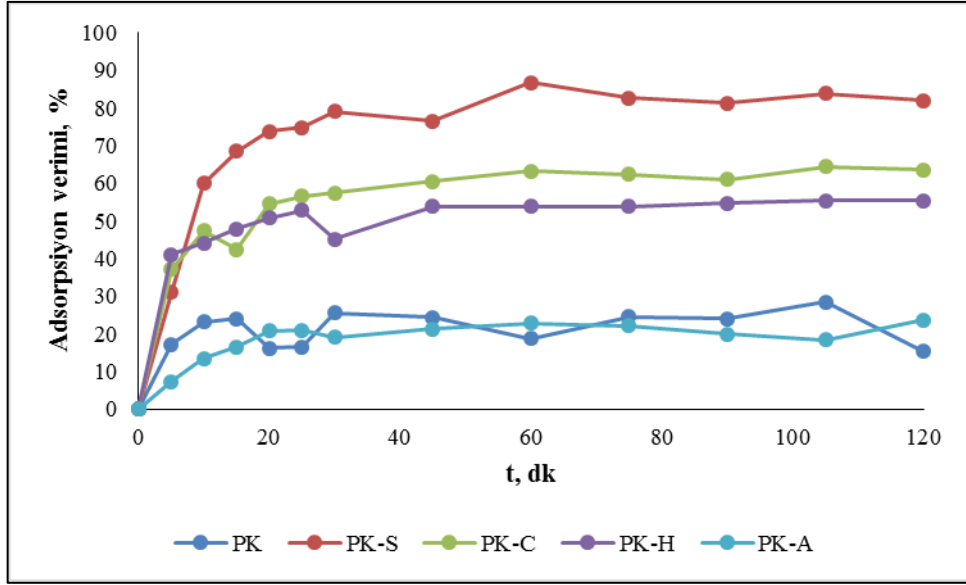
Şekil 6.4. Ag Adsorpsiyon Denemeleri



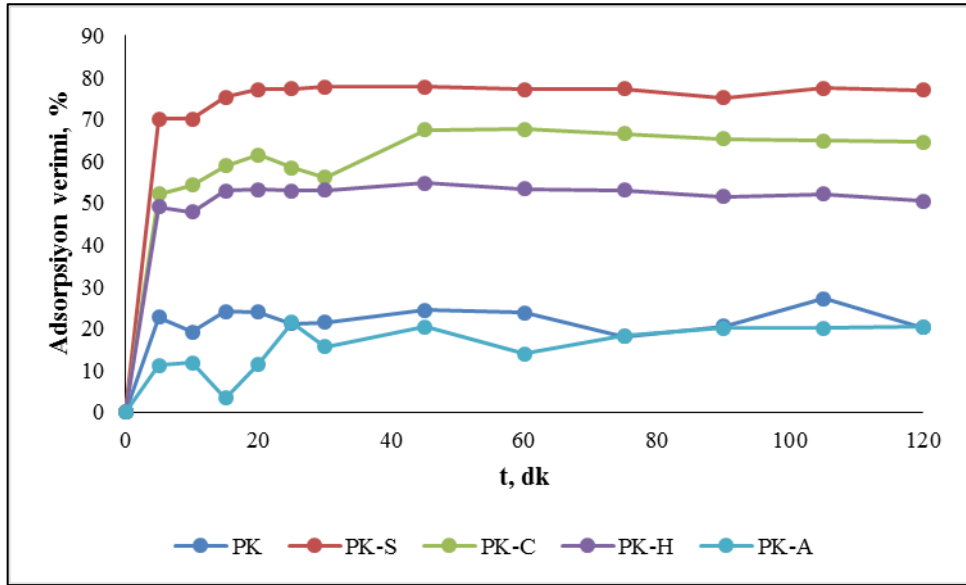
Şekil 6.5. Au Adsorpsiyon Denemeleri



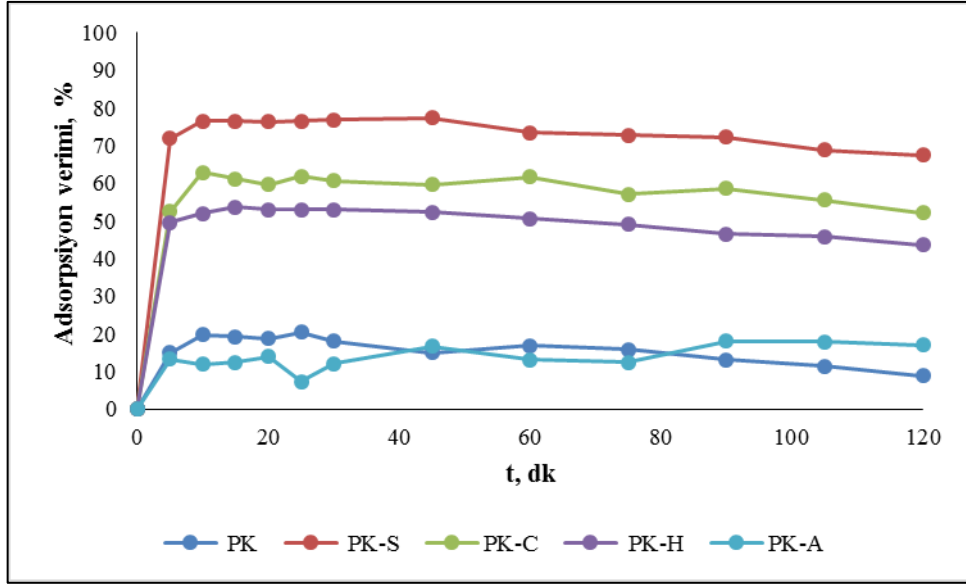
Şekil 6.6. Pd Adsorpsiyon Denemeleri



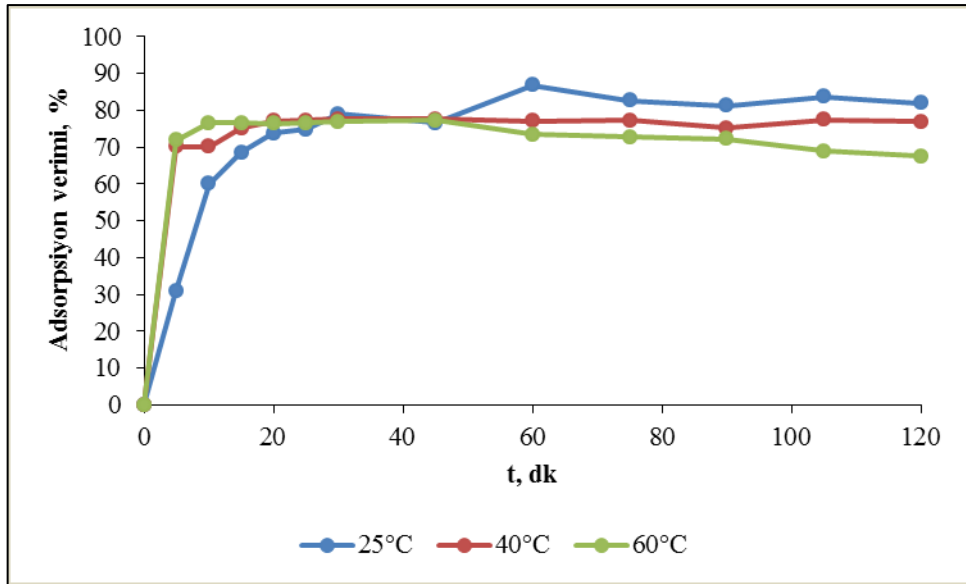
Şekil 6.7. 25°C'de Cu Adsorpsiyonu Verimi



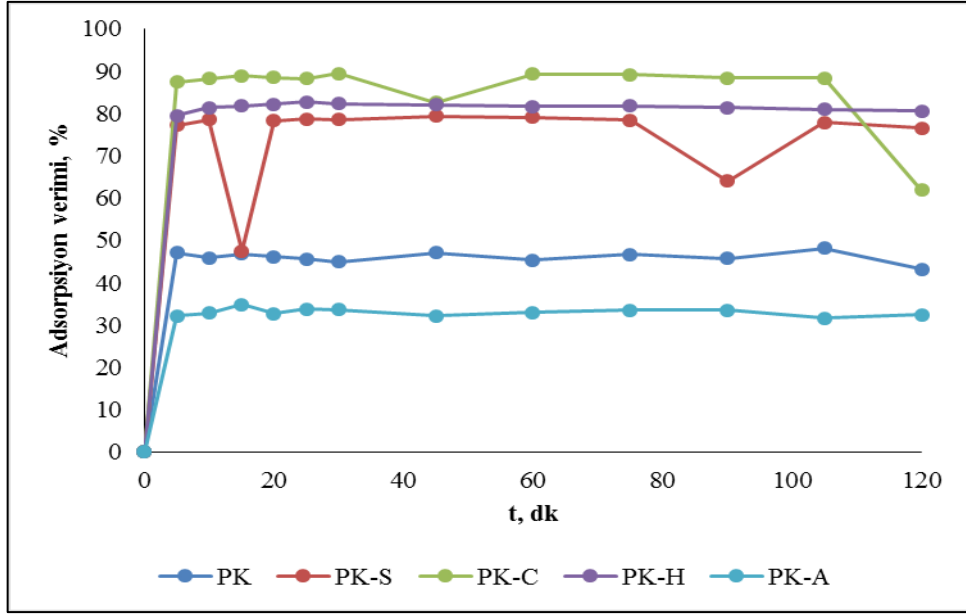
Şekil 6.8. 40°C'de Cu Adsorpsiyonu Verimi



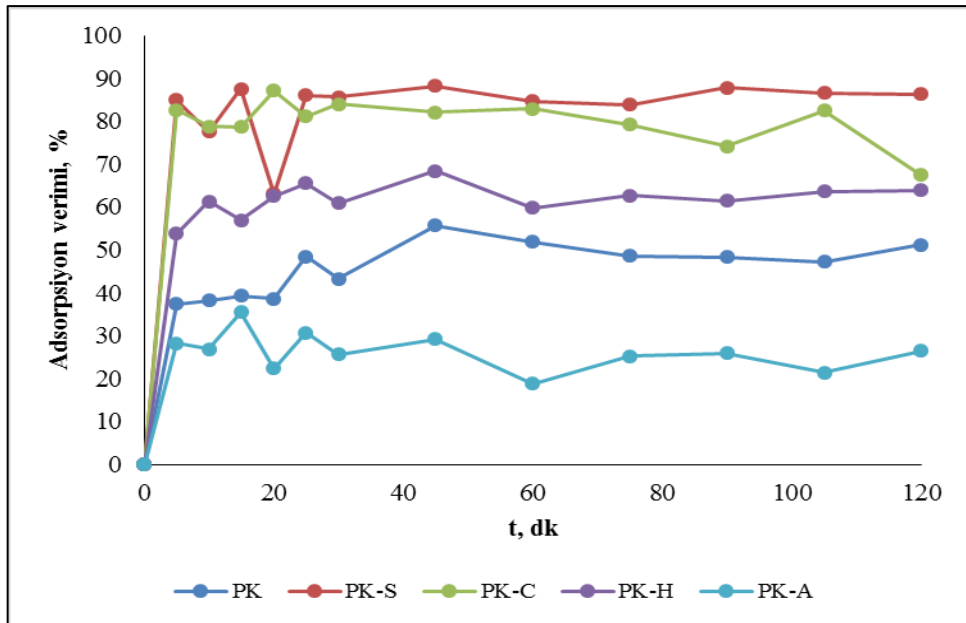
Şekil 6.9. 60°C'de Cu Adsorpsiyonu Verimi



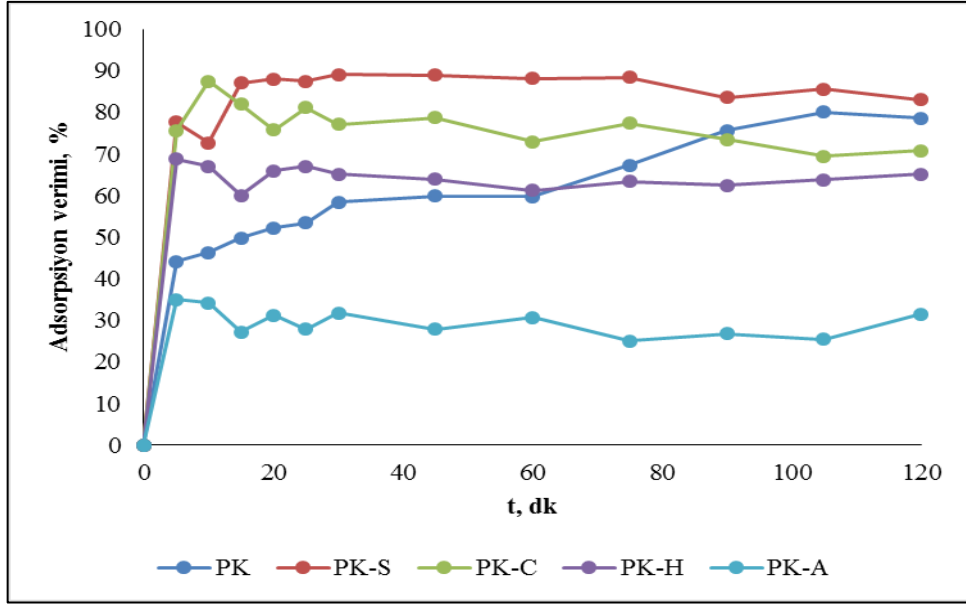
Şekil 6.10. PK-S ile Cu Adsorpsiyonunun Sıcaklığa Bağlı Değişimi



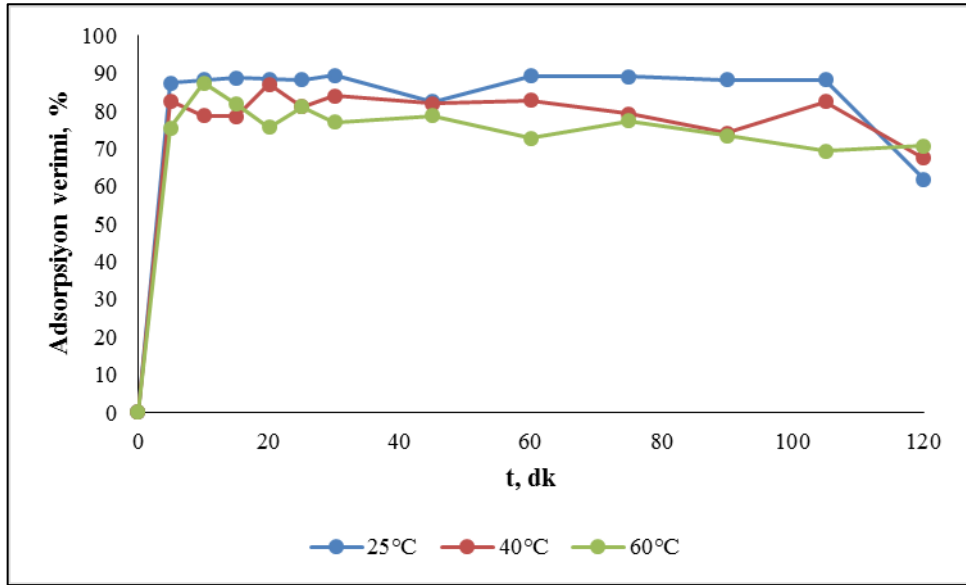
Şekil 6.11. 25°C'de Ag Adsorpsiyonu Verimi



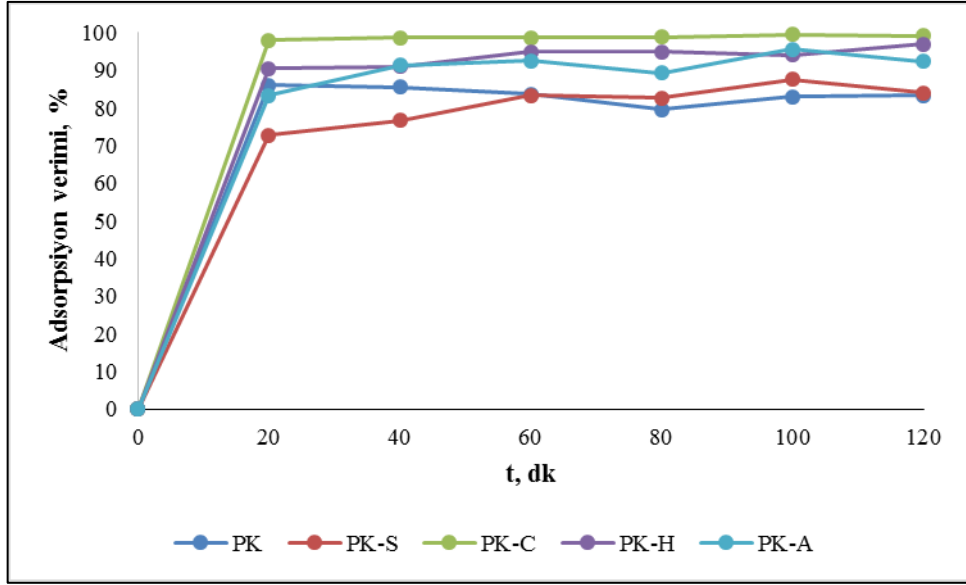
Şekil 6.12. 40°C'de Ag Adsorpsiyonu Verimi



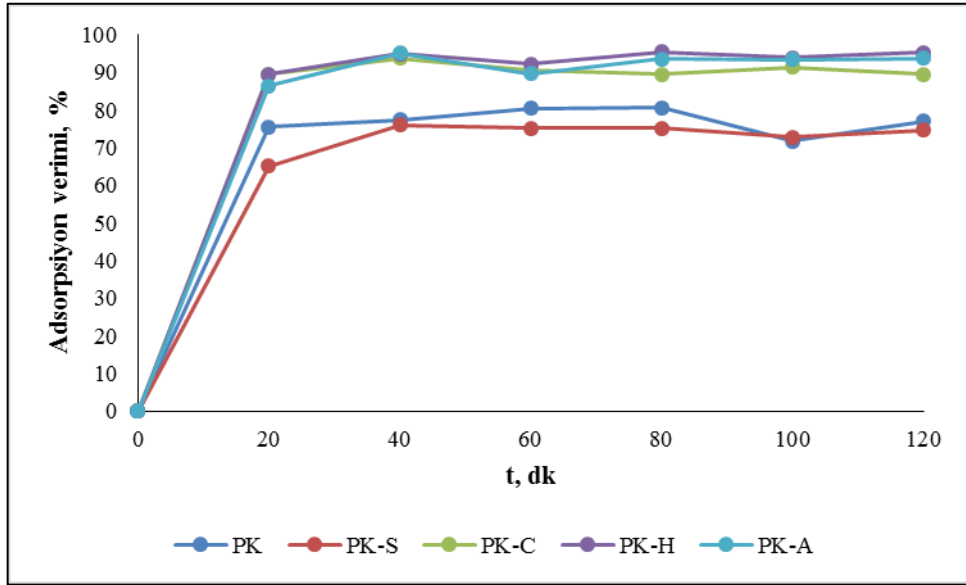
Şekil 6.13. 60°C'de Ag Adsorpsiyonu Verimi



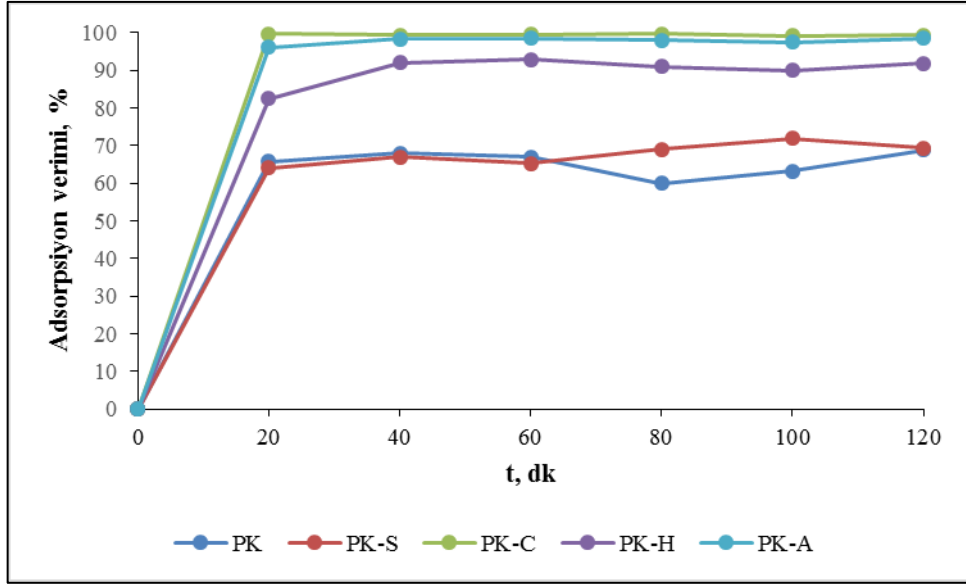
Şekil 6.14. PK-C ile Ag Adsorpsiyonunun Sıcaklığa Bağlı Değişimi



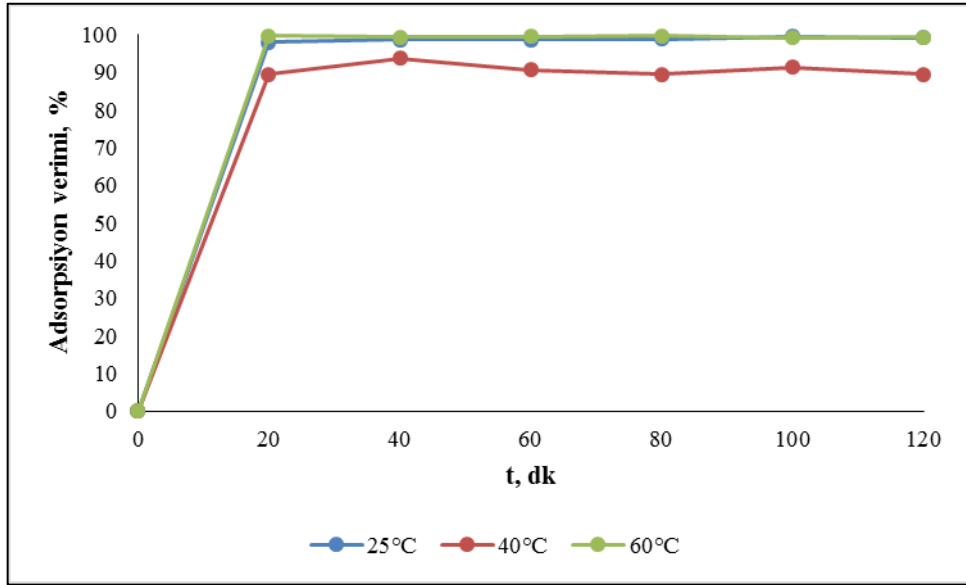
Şekil 6.15. 25°C'de Au Adsorpsiyonu Verimi



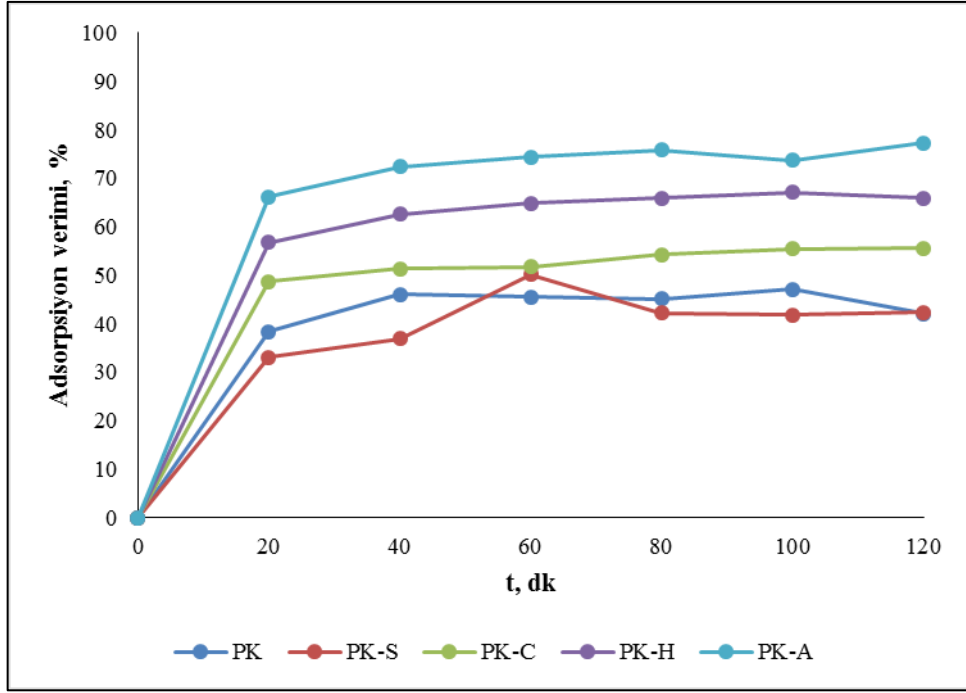
Şekil 6.16. 40°C'de Au Adsorpsiyonu Verimi



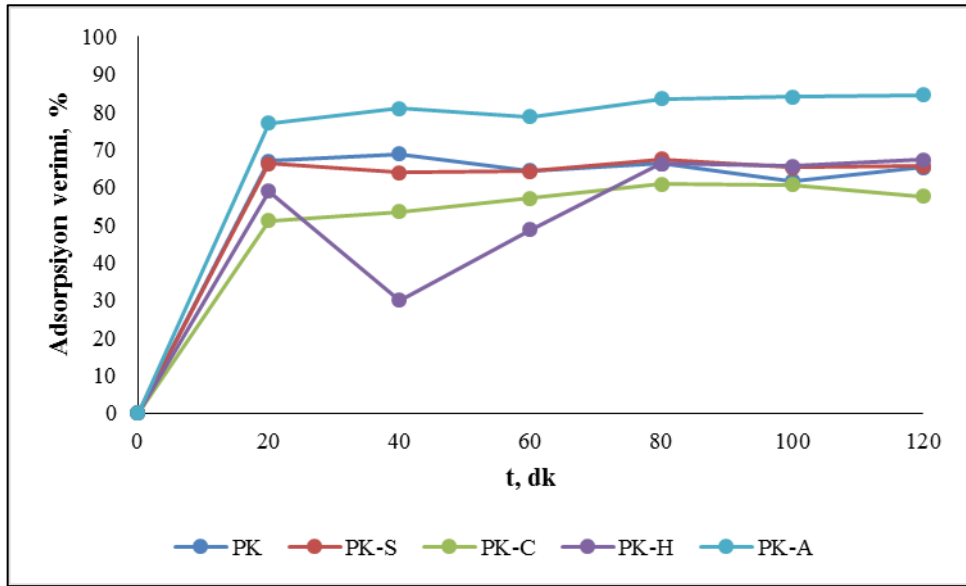
Şekil 6.17. 60°C'de Au Adsorpsiyonu Verimi



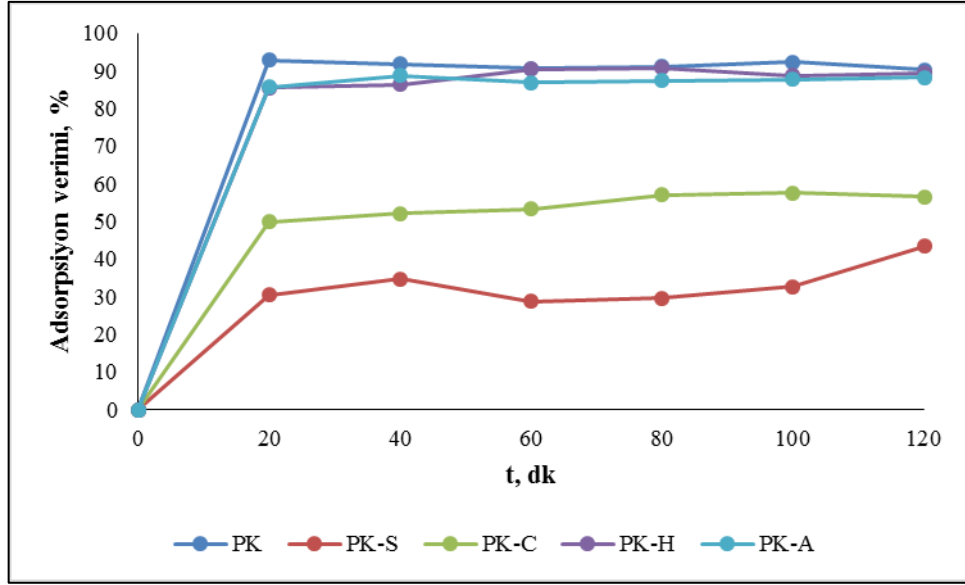
Şekil 6.18. PK-C ile Au Adsorpsiyonunun Sıcaklığa Bağlı Değişimi



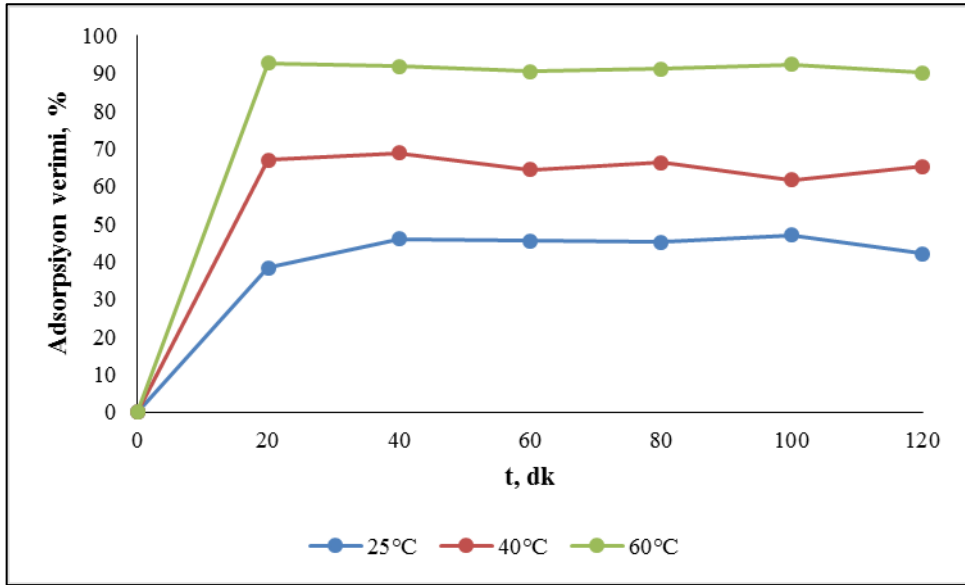
Şekil 6.19. 25°C'de Pd Adsorpsiyonu Verimi



Şekil 6.20. 40°C'de Pd Adsorpsiyonu Verimi



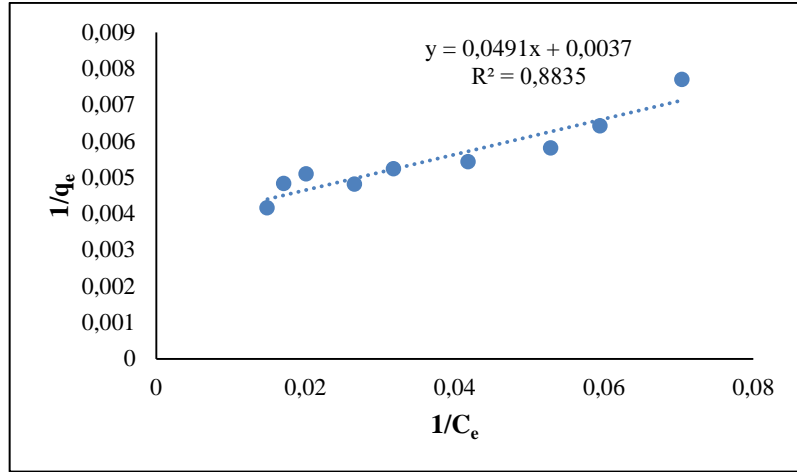
Şekil 6.21. 60°C'de Pd Adsorpsiyonu Verimi



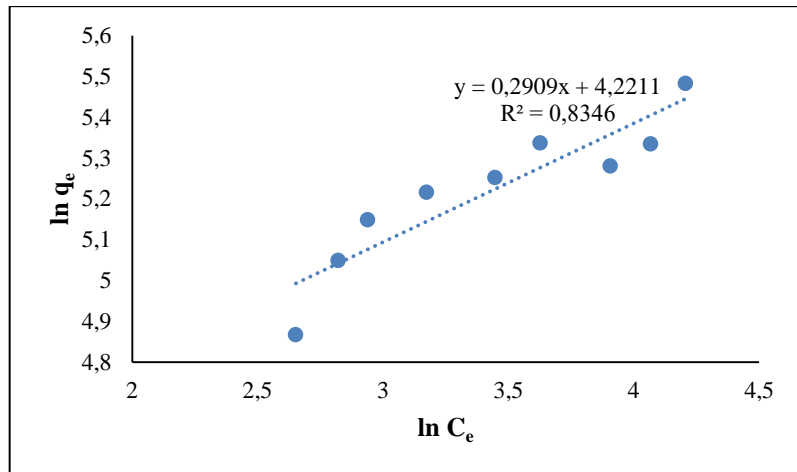
Şekil 6.22. PK ile Pd Adsorpsiyonunun Sıcaklığa Bağlı Değişimi

6.2.2. Adsorpsiyon izotermi sonuçları

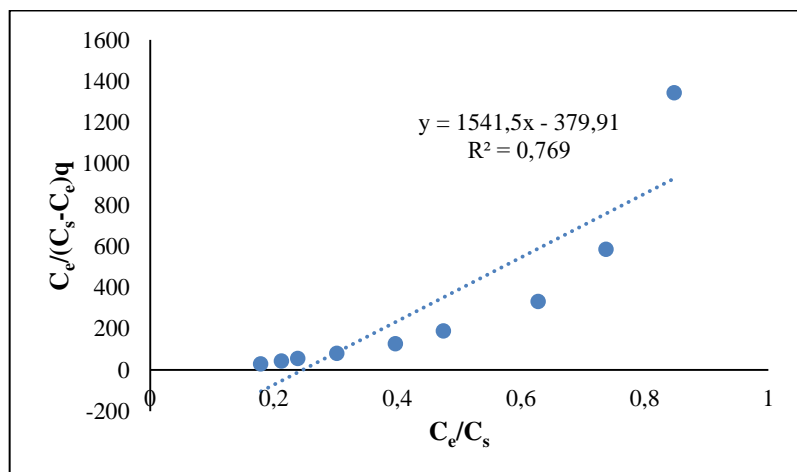
İzoterm çalışmalarından elde edilen veriler doğrultusunda Cu, Ag, Au ve Pd için çizilen grafikler Şekil 6.23-6.34'te verilmiş olup, izotermlere ait sabitler Tablo 6.3.'te verilmiştir. Grafiklere göre Cu adsorpsiyonu Langmuir modeline uygunken, Ag, Au ve Pd adsorpsiyonunun BET modeline uygun olduğu görülmüştür.



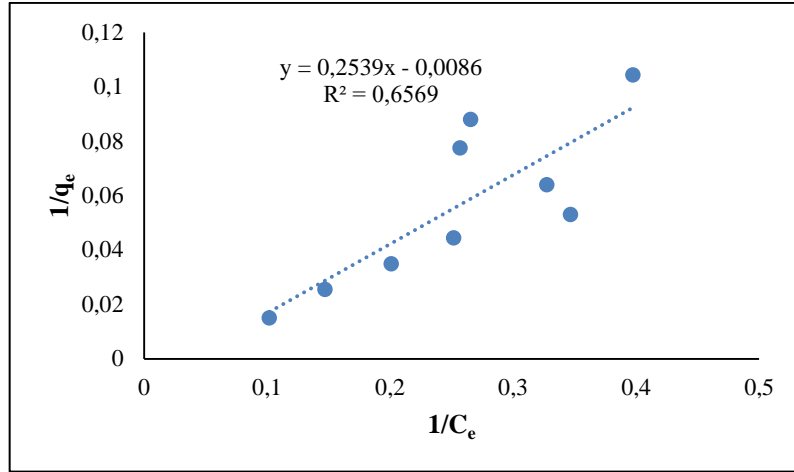
Şekil 6.23. Langmuir İzotermi (Cu)



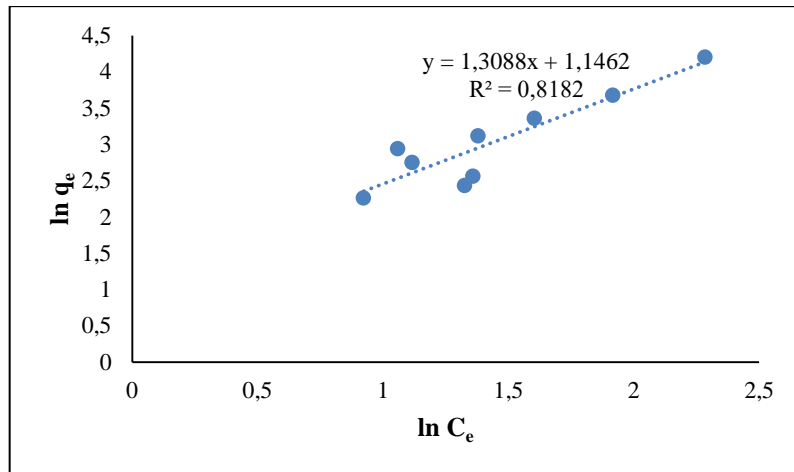
Şekil 6.24. Freundlich İzotermi (Cu)



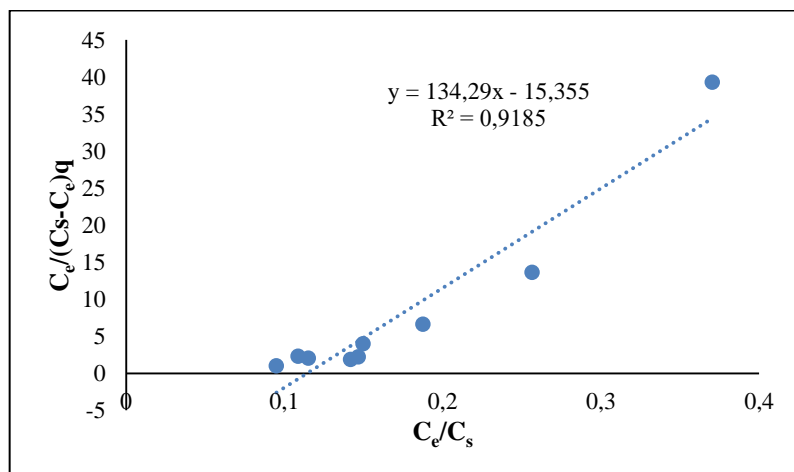
Şekil 6.25. BET İzotermi (Cu)



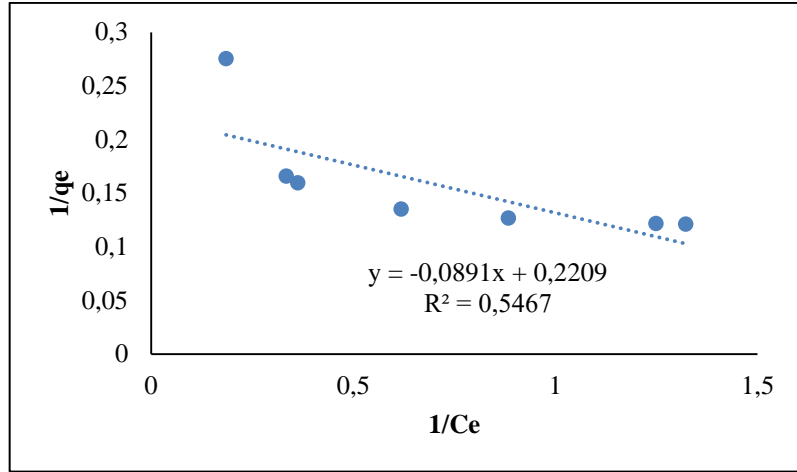
Şekil 6.26. Langmuir İzoterminin (Ag)



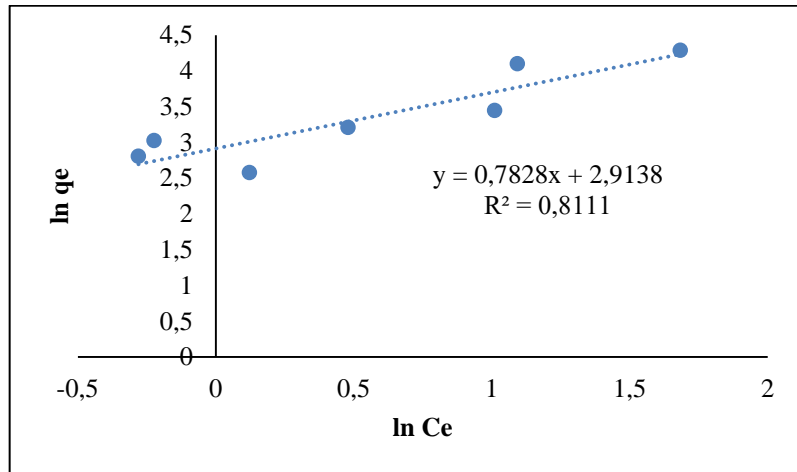
Şekil 6.27. Freundlich İzoterminin (Ag)



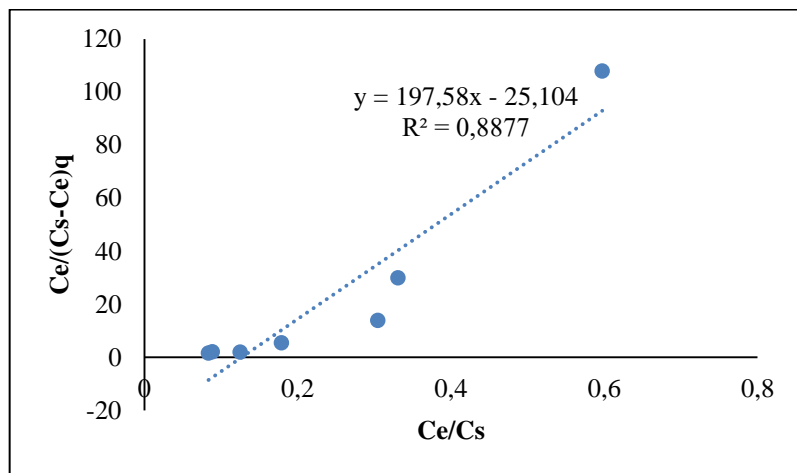
Şekil 6.28. BET İzoterminin (Ag)



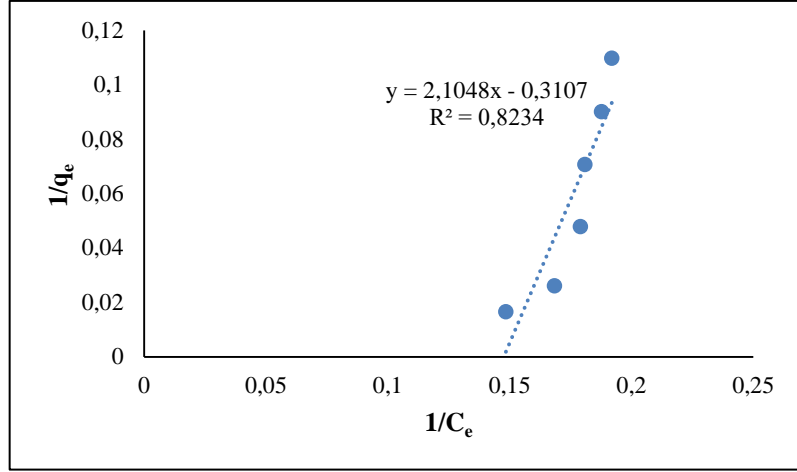
Şekil 6.29. Langmuir İzotermi (Au)



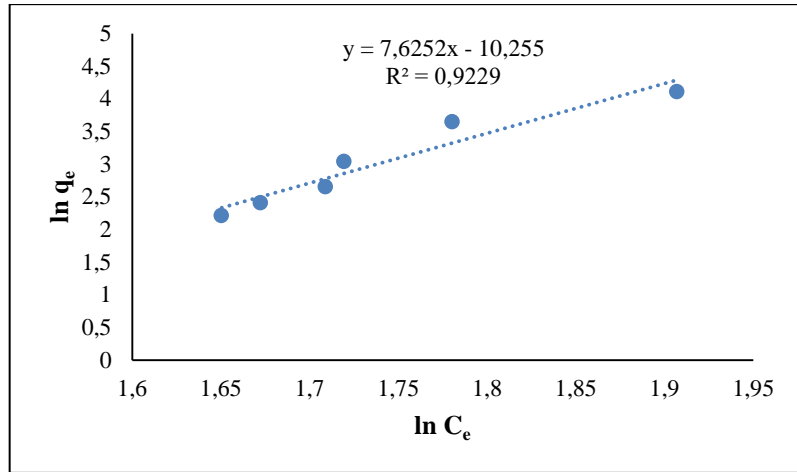
Şekil 6.30. Freundlich İzotermi (Au)



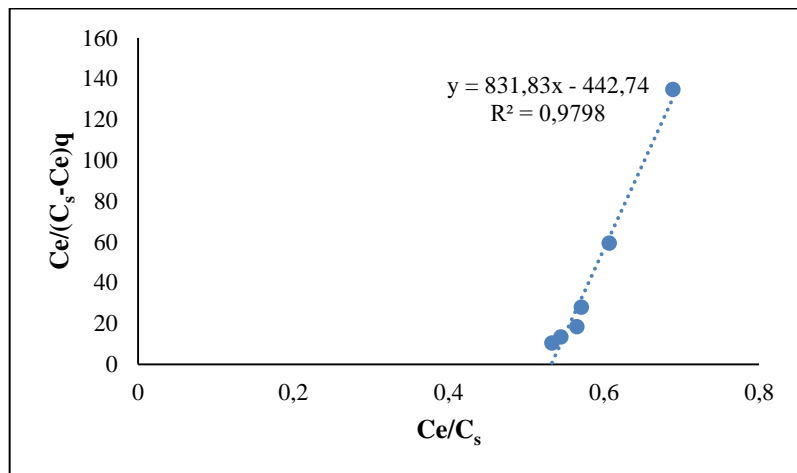
Şekil 6.31. BET İzotermi (Au)



Şekil 6.32. Langmuir İzotermi (Pd)



Şekil 6.33. Freundlich İzotermi (Pd)



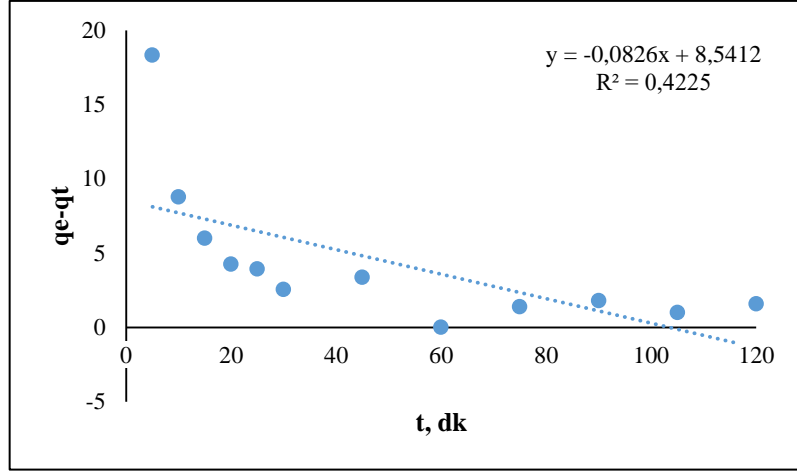
Şekil 6.34. BET İzotermi (Pd)

Tablo 6.3. İzoterm Sabitleri

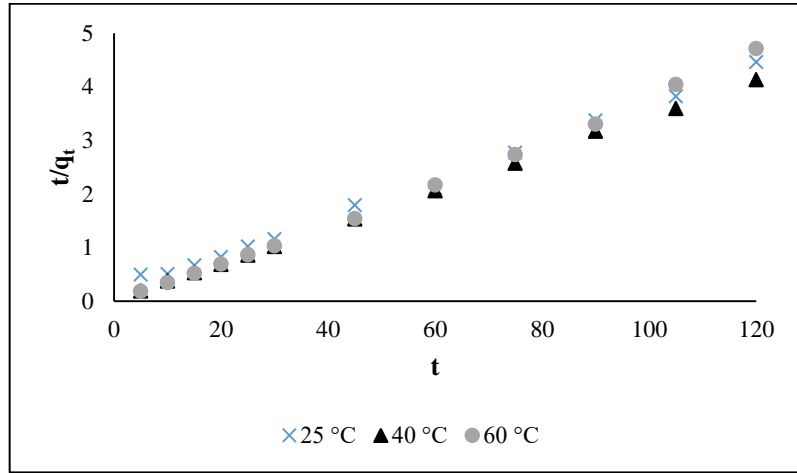
	Langmuir sabiti			Freundlich sabiti			BET sabiti		
	q_{max}	K_L	R^2	n	K_F	R^2	C_{BET}	q_{max}	R^2
Cu	270,27	0,0754	0,8835	3,44	68,11	0,8346	-3,058	0,00086	0,769
Ag	116,28	0,0339	0,6569	0,764	3,15	0,8182	-7,75	0,0084	0,9185
Pd	3,22	0,1476	0,8234	0,131	0,0004	0,9229	-0,879	0,00257	0,9798
Au	4,53	2,4792	0,5467	1,278	18,427	0,8111	-6,871	0,00579	0,8877

6.2.3. Adsorpsiyon kinetiği sonuçları

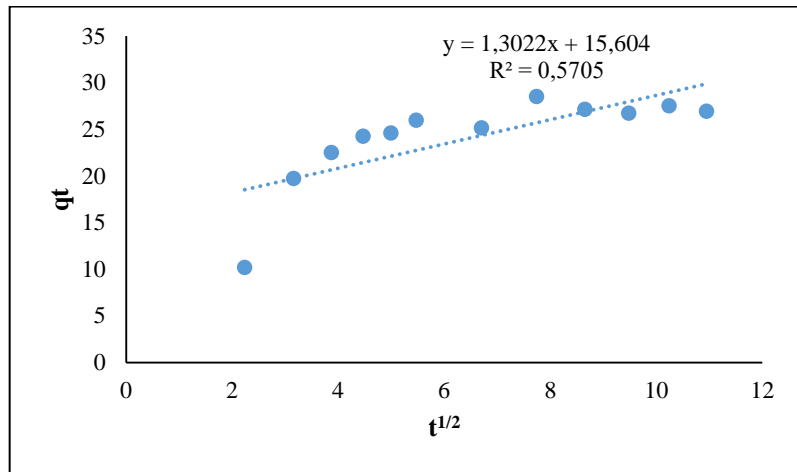
Adsorpsiyon kinetiğinin değerlendirilmesi amacıyla yalancı birinci derece (pseudo first), yalancı ikinci derece (pseudo second) ve difüzyon modellerinden yola çıkarak çizilen kinetik model grafikleri Şekil 6.35.-6.46'da verilmiştir. Grafiklerden de görüldüğü gibi; Cu, Ag, Au ve Pd adsorpsiyonu yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uygunluk göstermiştir.



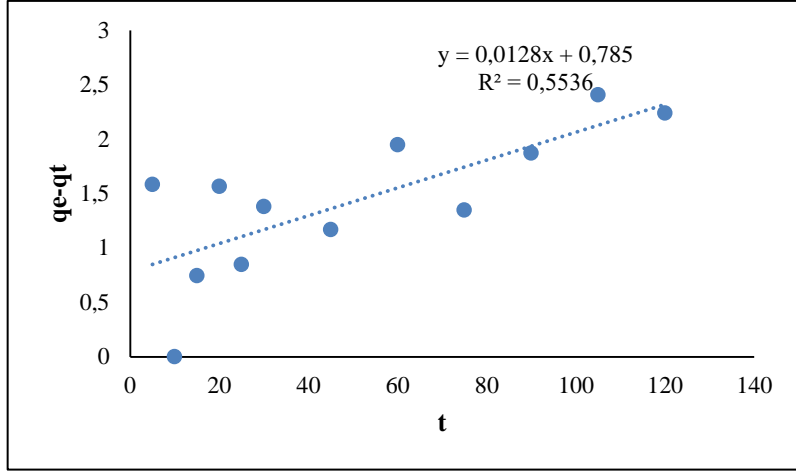
Şekil 6.35. Cu Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli



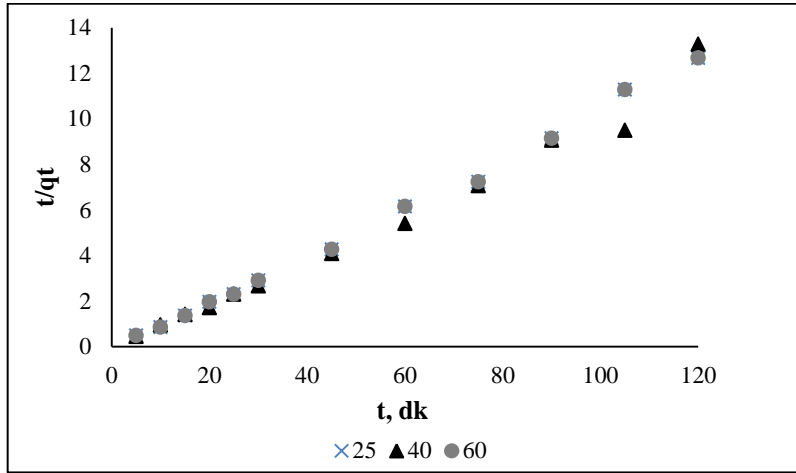
Şekil 6.36. Cu Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli



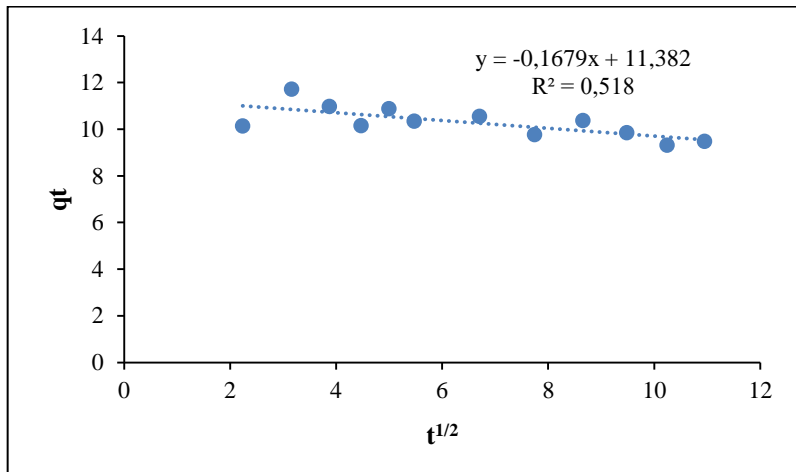
Şekil 6.37. Cu Difüzyon Kinetik Modeli



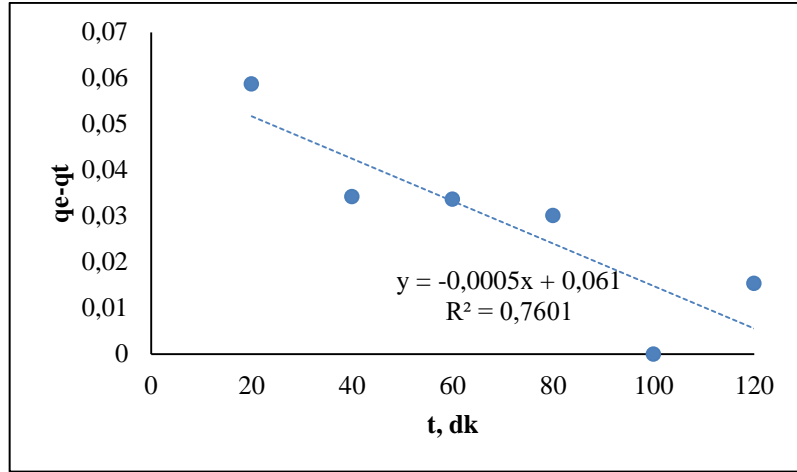
Şekil 6.38. Ag Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli



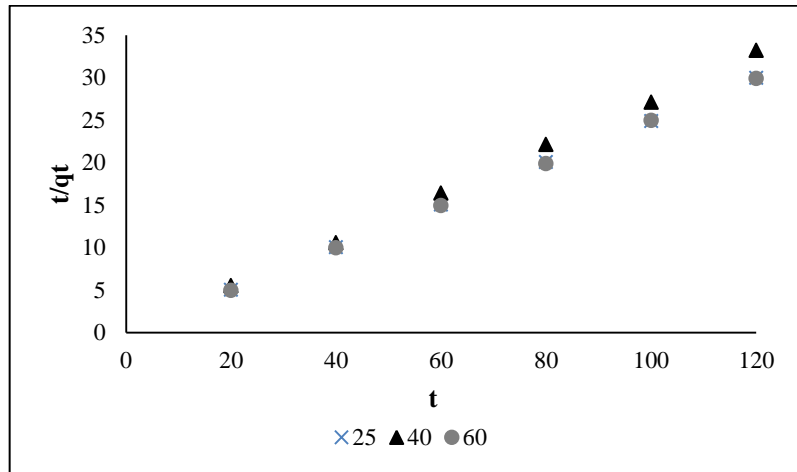
Şekil 6.39. Ag Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli



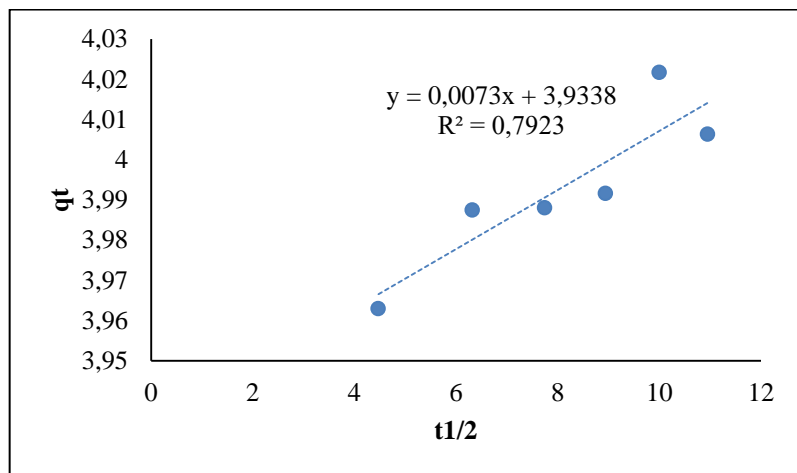
Şekil 6.40. Ag Difüzyon Kinetik Modeli



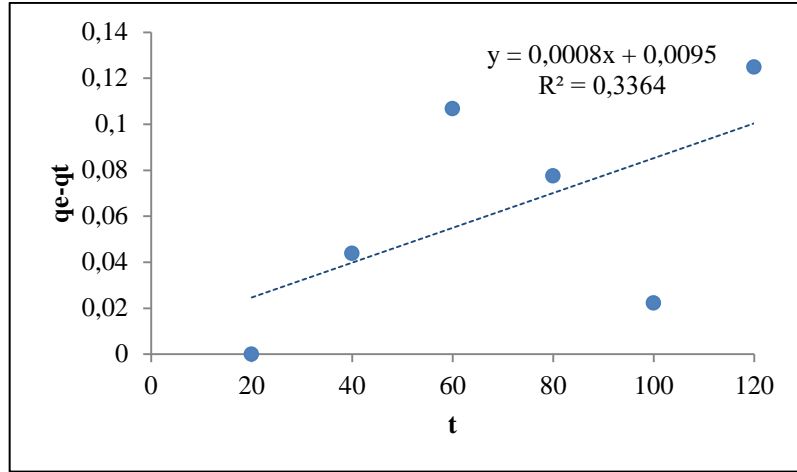
Şekil 6.41. Au Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli



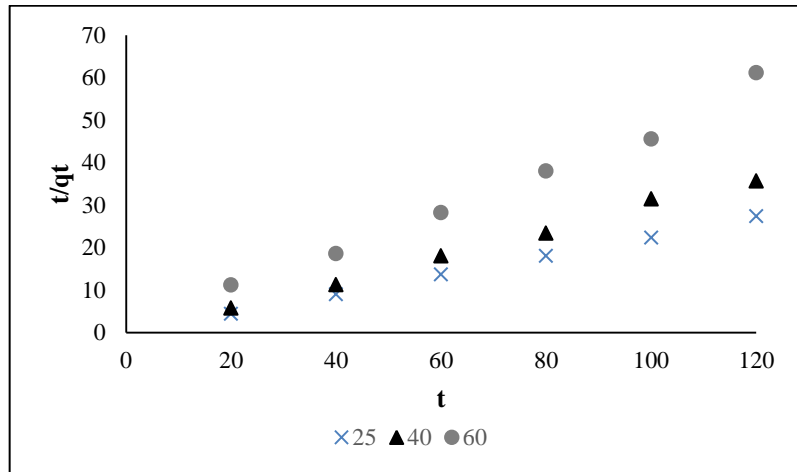
Şekil 6.42. Au Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli



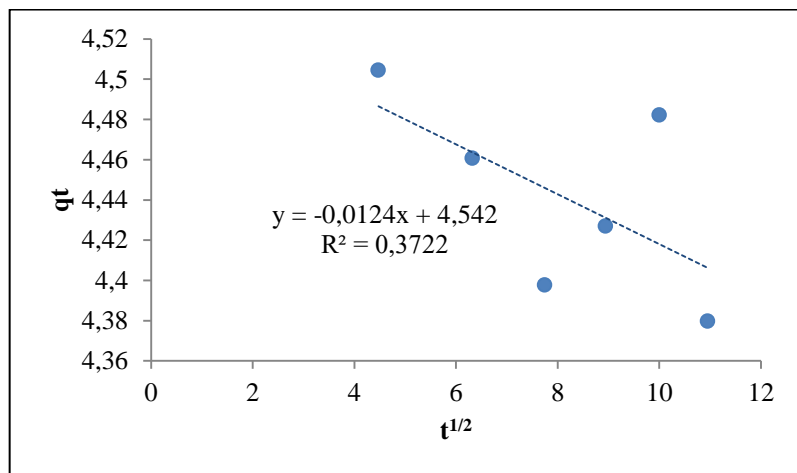
Şekil 6.43. Au Difüzyon Kinetik Modeli



Şekil 6.44. Pd Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli



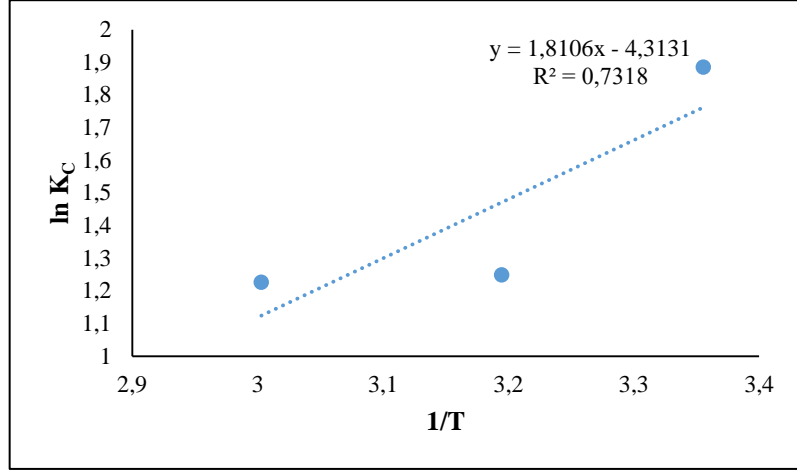
Şekil 6.45. Pd Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli



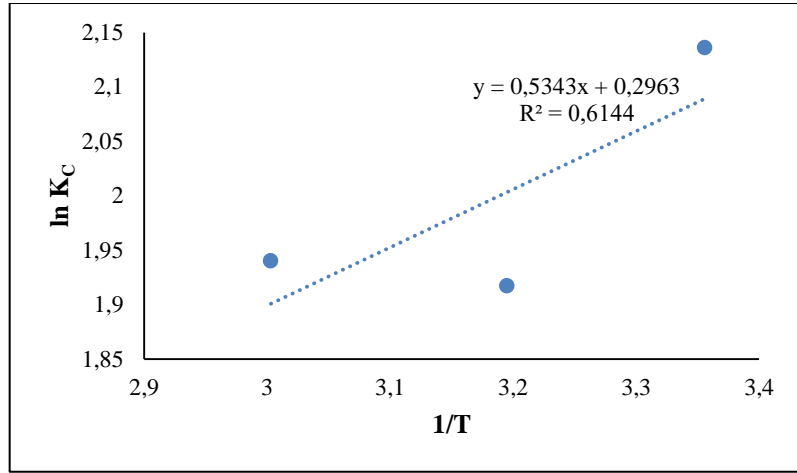
Şekil 6.46. Pd Difüzyon Kinetik Modeli

6.2.4. Adsorpsiyon termodinamiği sonuçları

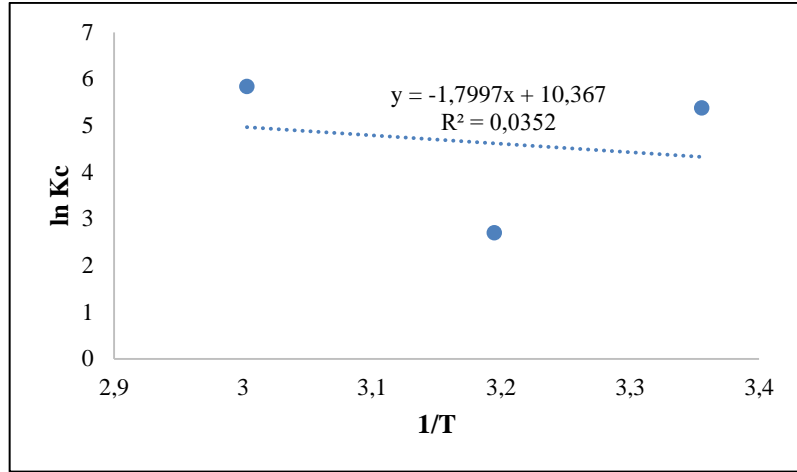
Deneysel verilere göre termodinamik parametreler (ΔG , ΔS , ΔH) hesaplanmış ve adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediği belirlenmiştir. Eşitlik 1.7'ye göre Cu, Ag, Au ve Pd için çizilen grafikler Şekil 6.47-6.50'de verilmiştir. Bu grafiklerden K_c ve $1/T$ değerleri arasındaki matematiksel ilişkiye göre ΔG° , ΔH° ve ΔS° hesaplanmış ve Tablo 6.4'te verilmiştir.



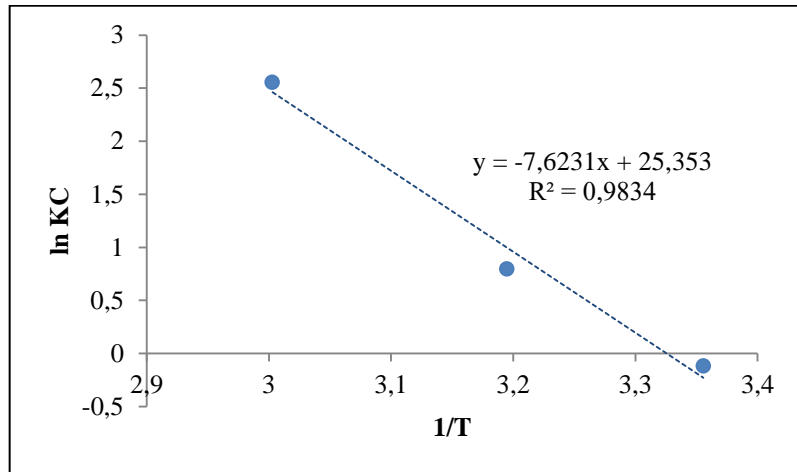
Şekil 6.47. Cu Adsorpsiyon Termodinamiği



Şekil 6.48. Ag Adsorpsiyon Termodinamiği



Şekil 6.49. Au Adsorpsiyon Termodinamiği



Şekil 6.50. Pd Adsorpsiyon Termodinamiği

Tablo 6.4. Termodinamik Parametreler

	Sıcaklık	K _c	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)
Cu	25 °C	6,582	-4,666	15,046	-35,841
	40°C	3,485	-3,091		
	60°C	3,407	-3,036		
Ag	25 °C	8,465	-5,289	4,440	2,462
	40°C	6,800	-4,747		
	60°C	6,958	-4,804		
Pd	25 °C	0,888	0,293	-63,348	210,68
	40°C	2,216	-1,971		
	60°C	12,839	-6,320		
Au	25 °C	215,241	-13,303	-14,956	86,149
	40°C	14,870	-6,685		
	60°C	342,932	-14,456		

Tabloya bakıldığında ΔG° serbest enerjisinin 25°C'deki paladyum adsorpsiyonu haricinde negatif olduğu görülmektedir. Buna göre diğer adsorpsiyonlar kendiliğinden gerçekleşirken, 25°C'deki paladyum adsorpsiyonu kendiliğinden gerçekleşmemektedir. ΔH° değerlerine bakıldığında; pozitif değer Cu ve Ag adsorpsiyonunun endotermik olduğunu gösterirken, negatif değerler de Au ve Pd adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir. ΔS° değerlerinin negatif olması adsorpsiyonda düzensizliğin azaldığının, pozitif olması ise arttığının göstergesidir.

6.3. BDK'lardan Metal Geri Kazanımı Sonuçları

Model 1 ve Model 2 karışım çözeltileri üzerinde yapılan denemelerde, adsorpsiyon süreci kademeli olarak gerçekleştirilmiştir. Model 1'e öncelikle Au adsorpsiyonu için pH 2 ve 25°C'de PK-C, ardından Cu adsorpsiyonu için pH 5 ve 25°C'de PK-S ve son olarak Pd adsorpsiyonu için pH 5 ve 60°C'de PK eklenirken; Model 2'ye ilk olarak Cu adsorpsiyonu için pH 5 ve 25°C'de PK-S, ardından Ag adsorpsiyonu için pH 2 ve 25°C'de PK-C ve son olarak Pd adsorpsiyonu için pH 5 ve 60°C'de PK eklenerek 30'ar dk karıştırılmıştır. Her aşamadan sonra süzme işlemi ile biyosorbent ayrıldıktan sonra 15 mL örnek alınmış ve bir sonraki aşamaya geçilmiştir.

Sonuçlara göre Model 1 çözeltsinden % 81,01 Au, % 77,22 Cu ve % 80,63 Pd adsorplanırken; Model 2 çözeltsinden % 94,06 Ag, % 93,41 Cu ve % 85,88 Pd

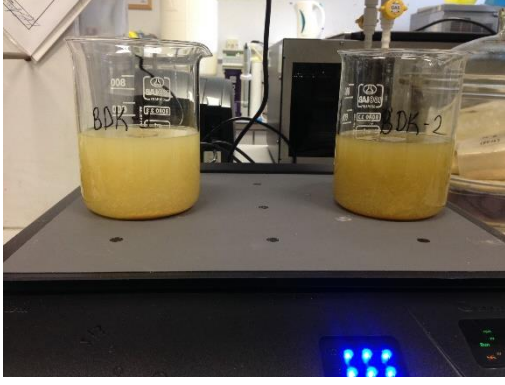
adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Biyosorbentlerin metaller için seçici olmadığı, her aşamada tüm metallerin kısmen de olsa adsorplandığı görülmüştür.

Piroliz sonucu elde edilen BDK katı ürününün 5 g'ı ile 50 mL kral suyu karıştırılarak hazırlanan liç çözeltisindeki metal derişimleri ICP ile belirlenmiş ve BDK örneğinde bulunma yüzdeleri hesaplanmıştır (Tablo 6.5).

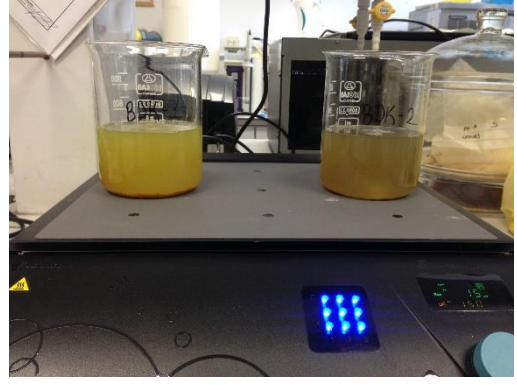
Tablo 6.5. *BDK Örneği Bileşimi*

Bileşen	Ağırlıkça (%)
Bakır (Cu)	18,1
Gümüş (Ag)	0,002
Altın (Au)	0,055
Paladyum (Pd)	0,009

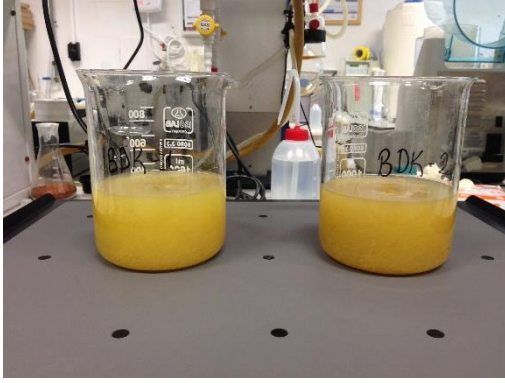
Liç çözeltisinden alınan 5 mL örneğın 100 kat seyreltilmesiyle elde edilen 500 mL'lik çözelti ile yapılan çalışmalarda metallerin geri kazanımı kademeli olarak gerçekleştirilmiştir. Öncelikle pH 2 ve 25°C sıcaklıktaki çözeltiye 5 g PK-C eklenerek 30 dk'lık adsorpsiyon sürecinde Au geri kazanımı hedeflenmiştir. Adsorpsiyon sonrası süzme işlemi ile biyosorbent ayrıldıktan sonra bir sonraki aşamaya geçilmiştir. Aynı işlemler sırasıyla pH 5 ve 25°C'de 5 g PK-S ile Cu, pH 5 ve 25°C'de 5 g PK-C ile Ag, pH 5 ve 60°C'de 5 g PK ile Pd geri kazanımı için gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.51). Her bir aşamadan sonra 15 mL örnek alınarak ICP'de analiz edilmiş ve geri kazanım yüzdeleri belirlenmiştir.



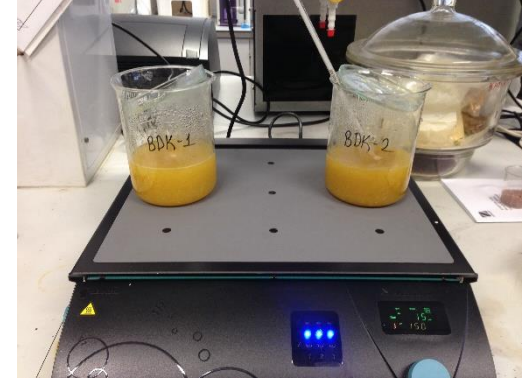
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 6.51. BDK Örneklerinden (a) Au, (b) Cu, (c) Ag ve (d) Pd Adsorpsiyonu

Elde edilen sonuçlara göre; ilk adımda altının % 64,21'i PK-C ile geri kazanılırken ihmal edilebilir miktarlarda bakır, gümüş ve paladyum da tutulmuştur. İkinci adımda bakırın % 67,01'i geri kazanılmış ve yine aynı şekilde az miktarlarda altın, gümüş ve paladyum da tutulmuştur. Üçüncü adımda hedeflenen metal olan gümüşün % 83,37'si geri kazanılırken, kalan bakırın da %56,1'i geri kazanılmıştır. Son adımda ise hedeflenen metal olan paladyumun % 28'i geri kazanılırken, kalan gümüşün de % 82,24'ü geri kazanılmıştır. Adsorpsiyon sürecinin sonunda toplamda % 85,77 Cu, 97,05 Ag, % 67,07 Au ve % 29 Pd geri kazanımı sağlanmıştır.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Teknolojinin hızla ilerlemesi sebebiyle yeni ürünlerin üretimi arttıkça, elektrikli ve elektronik cihazlar daha uzun süre kullanılmamakta ve atık haline gelmektedir. Bu cihazlar her ne kadar atık olarak kabul edilse de, tekrar kullanılabilirliği veya geri kazanılabilirliği mümkün olup aslında önemli birer ikincil hammadde kaynağıdır. Türkiye’de her yıl oluşan ortalama 539.000 ton elektronik atığın, düzenli/düzensiz depolama sahalarına gönderilmeleri veya yakma yoluyla bertaraf edilmeleri yerine geri kazanım/geri dönüşümünün sağlanması ekonomik ve çevresel açıdan oldukça önemlidir. Bu amaç doğrultusunda gerçekleştirilen bu tezde elektronik atıklarda bulunan BDK’lardan yine bir atık türü olan portakal kabuğu biyosorbenti ile adsorpsiyon yoluyla Cu, Ag, Au ve Pd’nin geri kazanımı üzerine çalışılmıştır.

Tezde öncelikle, portakal kabuklarının adsorplama kapasitesini arttırmak için dört farklı yöntemle modifikasyon yapılmıştır. Modifiye edilmiş/edilmemiş beş biyosorbent ile model çözeltilerde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında; denge süresi, uygun pH ve sıcaklıklar belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda; Cu adsorpsiyonunda 2 g/L PK-S ile pH 5 ve 25°C’de % 86,81 verim, Ag adsorpsiyonunda 10 g/L PK-C ile pH ve 25°C’de % 89,44 verim, Au adsorpsiyonunda 10 g/L PK-C ile pH 2 ve 25°C’de % 99,54 verim ve Pd adsorpsiyonunda 10 g/L PK ile pH 5 ve 60°C’de % 92,77 sağlanırken; sistemlerin 10-30 dk gibi kısa sürelerde dengeye geldiği görülmüştür.

Model çözeltilerle gerçekleştirilen adsorpsiyonlar ile belirlenen en uygun koşullar atık BDK üzerinde uygulanmak üzere 5 g BDK ve 50 mL kral suyu ile hazırlanan liç çözeltisi üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın sonunda % 85,77 Cu, 97,05 Ag, % 67,07 Au ve % 29 Pd geri kazanılmıştır.

Sonuç olarak, hem dünyada hem de Türkiye’de önemli bir sorun teşkil eden e-atıkların önemli bir parçası olan BDK’lardan değerli metallerin geri kazanımının ucuz, etkili ve çevresel açıdan uygun bir yöntem olan biyosorpsiyon ile sağlanması açısından tezde hedeflenen amaçlara ulaşılmıştır.

KAYNAKÇA

- Adhikari, C.R., Parajuli, D., Kawakita, H., Inoue, K., Ohto, K., Harada, H. (2008). Dimethylamine-modified waste paper for the recovery of precious metals. *Environmental Science and Technology*, 42(15), 5486–5491.
- Arshadi, M. and Mousavi, S.M. (2014). Simultaneous recovery of Ni and Cu from computer-printed circuit boards using bioleaching: a statistical evaluation and optimization. *Bioresource Technology*, 174, 233–242.
- Behnamfard, A., Salarirad, M.M., Veglio, F. (2013). Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation. *Waste Management*, 33, 2354–2363.
- Bhat, V., Rao, P., Patil, Y. (2012). Development of an integrated model to recover precious metals from electronic scrap - A novel strategy for e-waste management. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 37, 397 – 406.
- Bidini, G., Fantozzi, F., Bartocci, P., D'Alessandro, B., D'Amico, M., Laranci, P., Scozza, E., Zagaroli, M. (2015) . Recovery of precious metals from scrap printed circuit boards through pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 111, 140–147.
- Chehade, Y., Siddique, A., Alayan, H., Sadasivam, N., Nusri, S., Ibrahim, T. (2012). Recovery of gold, silver, palladium, and copper from waste printed circuit boards. *International Conference on Chemical, Civil and Environment Engineering (ICCEE'2012) March, 24-25*.
- Cui, Z. and Zhang, L. (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 158, 228–256.
- Dhakal, R.P., Ghimire, K.N., Inoue, K. (2005). Adsorptive separation of heavy metals from an aquatic environment using orange waste. *Hydrometallurgy*, 79, 182– 190.
- El-Shafey, E.I., Al-Hashmi, A.H.R. (2013). Sorption of lead and silver from aqueous solution on phosphoric acid dehydrated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 934-944.

- Feng, N., Guo, X., Liang, S. (2009). Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1286-1292.
- Feng, N. and Guo, X. (2012). Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22, 1224-1231.
- Goosey, M. (2009). Electronic waste management, introduction and overview. *Issues in Environmental Science and Technology*, 1-37.
- Gorgievski, M., Bozi, D., Stankovic, V., Strbac, N., Serbula, S. (2013). Kinetics, equilibrium and mechanism of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions biosorption using wheat straw. *Ecological Engineering*, 58, 113–122.
- Gönen, F. and Serin, D.S. (2012). Adsorption study on orange peel: removal of Ni(II) ions from aqueous solution. *African Journal of Biotechnology*, 11(5), 1250-1258.
- Guimarães, Y.F., Santos, I.D., Dutra, A.J.B. (2014). Direct recovery of copper from printed circuit boards (PCBs) powder concentrate by a simultaneous electroleaching-electrodeposition process. *Hydrometallurgy*, 149, 63–70.
- Gurung, M., Adhikari, B.B., Kawakita, H., Ohto, K., Inoue, K., Alam, S. (2013). Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothiourea leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin. *Hydrometallurgy*, 133, 84–93.
- Hall, W.J. and Williams, P.T. (2007). Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards. *Resources, Conservation and Recycling*, 51, 691–709.
- Izquierdo, M., Marzal, P., Lens, P.N.L. (2013). Effect of organic ligands on copper(II) removal from metal plating wastewater by orange peel-based biosorbents. *Water Air Soil Pollution* 224:1507, DOI 10.1007/s11270-013-1507-3.
- Jie, G., Ying-Shun, L., Mai-Xi, L. (2008). Product characterization of waste printed circuit board by pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83 (2), 185-189.
- Jing-ying, L., Xiu-li, X., Wen-quan, L. (2012). Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones. *Waste Management*, 32, 1209–1212.

- Lasheen, M.R., Ammar, N.S., Ibrahim, H.S. (2012). Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: equilibrium and kinetic studies. *Solid State Sciences*, 14, 202-210.
- Li, J. and Zeng, X. (2012). Recycling printed circuit boards. *Waste Electrical And Electronic Equipment (WEEE) Handbook*, 287-310.
- Long, L., Sun, S., Zhong, S., Dai, W., Liu, J., Song, W. (2010). Using vacuum pyrolysis and mechanical processing for recycling waste printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 626–632.
- Lu, D., Cao, Q., Li, X., Cao, X., Luo, F., Shao, W. (2009). Kinetics and equilibrium of Cu(II) adsorption onto chemically modified orange peel cellulose biosorbents. *Hydrometallurgy*, 95, 145–152.
- Mankhand, T.R., Singh, K.K., Gupta, S.K., Das S. (2012). Pyrolysis of printed circuit boards. *International Journal of Metallurgical Engineering*, 1(6): 102-107.
- Marco, I., Caballero, B.M., Chomon, M.J., Laregoiti, M.F., Torres, A., Fernandez, G., Arnaiz, S. (2008). Pyrolysis of electrical and electronic wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82(2), 179–183.
- Ongondo, F.O., Williams, I.D., Cherrett, T.J. (2010). 'How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes. *Waste Management*, 31(4), 714-730.
- Parajuli, D., Adhikari, C.R., Kawakita, H., Kajiyama, K., Ohto, K., Inoue, K. (2008). Reduction and accumulation of Au(III) by grape waste: a kinetic approach. *Reactive & Functional Polymers*, 68, 1194–1199.
- Parajuli, D., Khunathai, K., Adhikari, C.R., Inoue, K., Ohto, K., Kawakita, H., Funaoka, M., Hirota, K. (2009). Total recovery of gold, palladium, and platinum using lignophenol derivative. *Minerals Engineering*, 22, 1173–1178.
- Park, Y.J. and Fray, D.J. (2008). Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1152–1158.
- Petter, P.M.H., Veit, H.M., Bernardes, A.M. (2014). Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones. *Waste Management*, 34, 475–482.

- Tezcan, R. ve Tezcan, H. (2007). *Metaller Kimyası*. Ankara: Nobel Yayın Dağıtım.
- Tuncuka, A., Stazi, V., Akcil, A., Yazici, E.Y., Deveci, H. (2012). Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: hydrometallurgy in recycling. *Minerals Engineering*, 25, 28-37.
- Zhou, Y., Wu, W., Qiu, K. (2011). Recycling of organic materials and solder from waste printed circuit boards by vacuum pyrolysis- centrifugation coupling technology. *Waste Management*, 31(12), 2569–2576.