

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİTİYOOKSAMİD VE TİYOOKSAMİD
FORMALDEHİT REÇİNELERİYLE GÜMÜŞ
İYONLARININ ÇÖZELTİLERDEN GERİ KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Öğr. Zeliyha ÇELİK

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN

Mayıs 2009

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

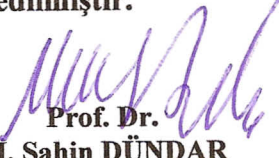
**DİTİYOOKSAMİD VE TİYOOKSAMİD
FORMALDEHİT REÇİNELERİYLE GÜMÜŞ
İYONLARININ ÇÖZELTİLERDEN GERİ KAZANIMI**

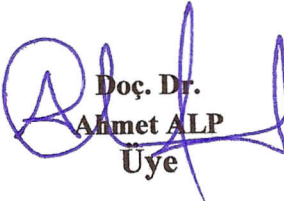
YÜKSEK LİSANS TEZİ

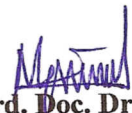
Kimya Öğr. Zeliyha ÇELİK

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 18 / 06 / 2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.


**Prof. Dr.
M. Şahin DÜNDAR
Jüri Başkanı**


**Doç. Dr.
Ahmet ALP
Üye**


**Yrd. Doç. Dr.
Mustafa GÜLFEN
Üye**

Bu alışma Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2009-50-01-012).

TEŞEKKÜR

Bu çalışma esnasında hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan, destek ve teşviklerini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim saygıdeğer hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN'E ,

Yüksek lisans dersleri sırasında aktardığı bilgi ve tecrübelerinden çok faydalandığım, çalışmam boyunca manevi desteğini her zaman yanımda hissettiğim, Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'A,

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ'A,

Tez çalışmamın tüm aşamalarında teşvik ve desteklerinden dolayı okul müdürüm Sıtkı DİLMAÇ'A ve zümre arkadaşlarıma,

Beni büyük fedakârlıklarla yetiştiren, hiçbir zaman desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen sevgili anne ve babama, çalışmalarım boyunca beni destekleyen, hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan sevgili eşim Yüksel ÇELİK'E ve biricik oğlum Yusuf Alperen'e ,

sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Zeliyha ÇELİK

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xiv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
ŞELAT OLUŞTURUCU REÇİNELER.....	3
2.1. Şelat Oluşturucu Reçineler.....	3
2.2. Seçimli Olarak Metal İyonlarının Kazanılmasında Kullanılan Reçineler.....	7
2.3. Sert Yumuşak Asit Baz Prensibi	11
2.4. Amino Reçineler.....	14
BÖLÜM 3.	
GÜMÜŞ.....	18
3.1. Genel Özellikleri.....	18
3.2. Gümüş Üretimi.....	20
3.3. Gümüşün Kullanıldığı Alanlar.....	21
3.4. Gümüşün Geri Kazanılması.....	22

3.5. Gümüşün Geri Kazanılmasında Yapılmış Çalışmalar.....	23
BÖLÜM 4.	
MATERYAL VE METOT.....	27
4.1. DTOF ve TUF Reçinelerinin Sentezi	27
4.1.1. DTOF reçinesi	27
4.1.2. TUF reçinesi	28
4.2. DTOF ve TUF Reçinelerinin Karakterizasyonu	29
4.2.1. Elementel analiz.....	29
4.2.2. FTIR analizi	29
4.2.3. Çözünürlük testi.....	29
4.3. Kesikli Metot ile Gümüş Adsorpsiyon Çalışmaları.....	30
4.3.1. Başlangıç pH'sının etkisi	30
4.3.1.1. DTOF reçinesi ile Ag ⁺ iyonu adsorpsiyonu	30
4.3.1.2. TUF reçinesi ile Ag ⁺ iyonu adsorpsiyonu	30
4.3.2. Adsorpsiyon esnasındaki pH değişimi.....	31
4.3.2.1. DTOF reçinesi ile adsorbsiyon	31
4.3.2.1. TUF reçinesi ile adsorbsiyon.....	31
4.3.3. H ⁺ iyonu kapasitesi.....	32
4.3.3.1. DTOF reçinesinin H ⁺ iyonu kapasitesi.....	32
4.3.3.1. TUF reçinesinin H ⁺ iyonu kapasitesi.....	32
4.3.4. DTOF ve TUF reçinelerinin gümüş adsorpsiyon kapasiteleri	33
4.3.4.1. DTOF reçinesinin Ag ⁺ adsorpsiyon kapasitesi.....	33
4.3.4.2. TUF reçinesinin Ag ⁺ adsorpsiyon kapasitesi.....	33
4.4. Kolon Çalışmaları.....	34
4.4.1. Adsorpsiyon çalışmaları.....	34
4.4.1.1. DTOF reçinesi ile adsorbsiyon çalışmaları.....	34
4.4.1.1. TUF reçinesi ile adsorbsiyon çalışmaları.....	35
4.4.2. Geri kazanım çalışmaları.....	35
4.4.2.1. DTOF reçinesinden Ag ⁺ geri kazanım (sıyırma)	
çalışması.....	35

4.4.2.1. TUF reçinesinden Ag^+ geri kazanım (sıyırma) çalışması.....	35
4.4.3. Seçimli kolon çalışmaları.....	36
4.4.3.1. DTOF reçinesi ile seçimli adsorpsiyon çalışması.....	36
4.4.3.2. Metal iyonları geri kazanım çalışması.....	36
4.5. Metal İyonlarının Analizleri.....	37

BÖLÜM 5.

DENEYSEL BULGULAR.....	38
5.1. DTOF ve TUF Reçinelerinin Karakterizasyonu	38
5.1.1. Elementel analiz.....	38
5.1.2. FTIR analizi.....	39
5.1.2.1. DTOF reçinesinin FTIR analizi.....	39
5.1.2.2. TUF reçinesinin FTIR analizi.....	40
5.1.3. DTOF reçinesinin çözünürlük testleri	41
5.2. Kesikli Metot ile Gümüş Adsorpsiyon Çalışmaları.....	42
5.2.1. Başlangıç pH'sının etkisi	42
5.2.1.1. DTOF reçinesi ile Ag^+ iyonu adsorpsiyonu	42
5.2.1.2. TUF reçinesi ile Ag^+ iyonu adsorpsiyonu	43
5.2.2. Adsorpsiyon sırasındaki pH değişimi.....	45
5.2.2.1. DTOF reçinesi ile adsorbsiyon	45
5.2.2.2. TUF reçinesi ile adsorbsiyon.....	47
5.2.3. DTOF ve TUF reçinelerinin H^+ iyonu kapasitesi.....	49
5.2.3.1. DTOF reçinesinin H^+ iyonu kapasitesi.....	49
5.2.3.2. TUF reçinesinin H^+ iyonu kapasitesi.....	49
5.2.4. DTOF ve TUF reçinelerinin gümüş adsorpsiyon kapasiteleri	49
5.2.4.1. DTOF reçinesinin Ag^+ adsorpsiyon kapasitesi.....	49
5.2.4.2. TUF reçinesinin Ag^+ adsorpsiyon kapasitesi	54
5.3. Kolon Çalışmaları.....	57
5.3.1. Adsorbsiyon çalışmaları.....	57
5.3.1.1. DTOF adsorbsiyon çalışmaları.....	57
5.3.1.2. TUF adsorbsiyon çalışması.....	58

5.3.2. Geri kazanım (sıyırma) çalışmaları.....	60
5.3.2.1.DTOF reçinesinden Ag ⁺ geri kazanım (sıyırma) çalışması.....	61
5.3.2.2. TUF reçinesinden Ag ⁺ geri kazanım (sıyırma) çalışması.....	62
5.4. Seçimli kolon çalışmaları.....	63
5.4.1. DTOF reçinesi seçimli adsorpsiyon çalışması.....	63
5.4.2. Metal iyonları geri kazanım çalışması.....	65
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR.....	67
BÖLÜM 7.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	69
KAYNAKLAR.....	71
ÖZGEÇMİŞ.....	78

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

%	: Yüzde
C	: Son konsantrasyon
C _e	: Denge halindeki çözelti konsantrasyonu
C _o	: Başlangıç konsantrasyonu
cm	: Santimetre
d	: Etkin iyonik çap
DTO	: Ditiyooksamid
DTOF	: Ditiyoksamit formaldehit
dk	: Dakika
FTIR	: Fourier transform infrared
g	: Gram
K	: Kelvin
kcal	: Kilokalori
kJ	: Kilojoule
L	: Litre
mm	: Milimetre
meq	: Miliekivalent
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
M	: Molar
pH	: Asitlik değeri
pm	: Pikometre
q _e	: Gram adsorbant başına adsorplanan madde miktarı
Q _{max}	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
R	: Organik yapı

R^2 : Regrasyon katsayısı
T : Sıcaklık
TUF : Tiyoüre formaldehit
vb. : Ve benzeri
sn : Saniye

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 4.1.	Langmiur izotermi.....	33
Şekil 5.1.	DTOF reçinesinin FTIR spektrumu.....	39
Şekil 5.2.	TUF reçinesinin FTIR spektrumu.....	40
Şekil 5.3.	TUF reçinesindeki tiyoüre (a) ve tiyoeter (b) yapısı.....	41
Şekil 5.4.	DTOF reçinesinin önerilen yapısı.....	41
Şekil 5.5.	TUF reçinesinin önerilen yapısı.....	41
Şekil 5.6.	DTOF reçinesinin Ag ⁺ adsorpsiyonuna pH'nın etkisi.....	43
Şekil 5.7.	DTOF reçinesine Ag adsorpsiyonuna pH'nın etkisi	44
Şekil 5.8.	DTOF reçinesi adsorbsiyon sırasındaki pH değişimi.....	47
Şekil 5.9.	Ditiyooksamidin protonlanma dengesi.....	47
Şekil 5.10.	DTOF reçinesi adsorbsiyon sırasındaki pH değişimi.....	48
Şekil 5.11.	DTOF reçinesi farklı konsantrasyonlardaki Ag ⁺ adsorpsiyonu.....	50
Şekil 5.12.	DTOF Ag ⁺ iyonu adsorpsiyon kapasitesi.....	52
Şekil 5.13.	TUF reçinesi farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki Ag ⁺ adsorbsiyonu.....	55
Şekil 5.14.	DTOF Ag ⁺ adsorpsiyon kapasitesi.....	56
Şekil 5.15.	DTOF reçinesi Ag ⁺ iyonları kolon adsorbsiyonu.....	58
Şekil 5.16.	TUF reçinesi Ag ⁺ iyonu kolon adsorpsiyonu.....	59
Şekil 5.17.	DTOF reçinesinden Ag ⁺ iyonları geri kazanım çalışması.....	61
Şekil 5.18.	TUF reçinesinden Ag ⁺ iyonları geri kazanım çalışması.....	62
Şekil 5.19.	Seçimli adsorpsiyon çalışmaları.....	65
Şekil 5.20.	Metal iyonlarının geri kazanımı.....	66

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Şelat oluşturuucu reçinelerdeki fonksiyonel gruplar.....	5
Tablo 2.2.	Literatürde bazı metal iyonları için çalışılan şelat oluşturuucu reçineler metaller	7
Tablo 2.3.	Bazı donör atomların A ve B sınıfı metal iyonlarına yatınlığı.....	12
Tablo 2.4.	Asit ve bazların sınıflandırılması.....	13
Tablo 2.5.	Bazı amino reçineler.....	15
Tablo 3.1.	Gümüşün bazı özellikleri	19
Tablo 5.1.	DTOF ve TUF reçinelerinin elementel analizi	38
Tablo 5.2.	DTOF reçinesinin Ag ⁺ adsorpsiyonuna pH'nın etkisi.....	42
Tablo 5.3.	TUF reçinesine Ag ⁺ adsorpsiyonuna pH'nın etkisi	44
Tablo 5.4.	DTOF reçinesi adsorbsiyon sırasındaki pH değışimi.....	46
Tablo 5.5.	Tiyöüre reçinesi - adsorbsiyon sırasındaki pH değışimi.....	48
Tablo 5.6.	DTOF reçinesi farklı konsantrasyonlardaki Ag ⁺ adsorpsiyonu	50
Tablo 5.7.	DTOF Ag ⁺ adsorpsiyon kapasitesi.....	51
Tablo 5.8.	Literatürde bulunan farklı reçinelerin Ag ⁺ adsorpsiyon kapasiteleri.....	52
Tablo 5.9.	TUF reçinesi farklı konsantrasyonlardaki Ag ⁺ adsorpsiyonu....	55
Tablo 5.10.	TUF reçinesi adsorpsiyon kapasitesi.....	56
Tablo 5.11.	DTOF reçinesi Ag ⁺ iyonları kolon adsorbsiyonu.....	57
Tablo 5.12.	TUF reçinesi Ag ⁺ iyonu kolon adsorbsiyonu.....	59
Tablo 5.13.	Bazı Ag ⁺ komplekslerinin oluşum denge sabitleri.....	60
Tablo 5.14.	DTOF reçinesinden Ag ⁺ iyonları geri kazanım konsantrasyonları.....	61
Tablo 5.15.	TUF reçinesinden Ag ⁺ iyonları geri kazanım konsantrasyonları	62

Tablo 5.16.	DTOF reçinesi seçimli adsorpsiyon çalışması.....	63
Tablo 5.17.	Metal iyonlarının geri kazanım konsantrasyonları.....	66

ÖZET

Anahtar kelimeler: Ditiyooksamid-formaldehit (DTOF), tiyooksamid-formaldehit (TUF), şelat reçine, gümüş iyonu, adsorpsiyon, zenginleştirme.

Bu çalışmada ditiyooksamid (rubeanik asit)-formaldehit (DTOF) ile tiyooksamid (tiyoüre)-formaldehit (TUF) reçineleri sentezlenmiş ve bu reçinelerle çözeltilerden gümüş iyonlarının adsorpsiyonu, seçimli olarak ayrılması ve zenginleştirilmesi incelenmiştir.

İlk olarak sentezlenen reçinelerin elementel analizleri ve asidik ve bazik sulu çözeltilerde çözünme testleri yapılmış ve FTIR spektrumları ile bu reçineler karakterize edilmiştir.

Kesikli ve sürekli (kolon) metotlar kullanılarak Ag^+ iyonlarının adsorpsiyonu deneysel olarak çalışılmıştır. Kesikli metotla yapılan çalışmalarda, DTOF ve TUF reçineleri ile başlangıç pH'sı sırasıyla 1 ve 3 olarak belirlenmiştir. Gümüş adsorpsiyonu esnasında pH azalması gözlenmiştir. Langmuir izotermi kullanılarak DTOF reçinesinin Ag^+ adsorpsiyon kapasitesi 3333,3 mg Ag^+ /g reçine (30,86 mmol Ag^+ /g reçine) ve TUF reçinesi için 1428,6 mg Ag^+ /g reçine (13,24 mmol Ag^+ /g reçine) olarak bulunmuştur.

Kolon çalışmalarında ise DTOF reçine ve TUF reçinesi Ag^+ iyonlarının adsorpsiyonu ve geri kazanımı çalışılmış ve DTOF reçinesi ile Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarından seçimli olarak daha verimli bir ayırma, daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve daha iyi bir zenginleştirme yapılabileceği sonucuna varılmıştır. Benzer yapıya sahip DTOF ve TUF reçinelerine Ag^+ adsorpsiyon mekanizmasında hem iyon etkileşimi ve hem de şelat etkileşiminin etkili olduğu gözlenmiştir.

RECOVERY OF SILVER IONS BY DITHIOOXAMIDE AND THIOOXAMIDE - FORMALDEHYDE RESINS

SUMMARY

Keywords: Dithiooxamide-formaldehyde (DTOF), thiooxamide-formaldehyde (TUF), chelating resin, silver ions, adsorption, enrichment.

In this study, dithiooxamide (rubeanic acid)-formaldehyde (DTOF) and thiooxamide (thiourea)-formaldehyde (TUF) resins have been synthesized and the adsorption, selective separation and concentration of Ag^+ ions using these resins have been studied.

Firstly the dissolutions of the resins in the acidic and alkaline aqueous solution tests and the elemental analyses were carried out. The resins were characterized by FTIR.

In the adsorption of Ag^+ ions and continuous (column) methods were used. When it was studied by bench method, the optimum initial pH values were determined as 1 and 3 with DTOF and TUF resins, respectively. The decreases at pH values were noted observed during silver adsorption. Ag^+ adsorption capacities were calculated as 3333.3 mg Ag^+ /g resin (30.86 mmol Ag^+ /g resin) with DTOF and 1428.6 mg Ag^+ /g resin (13.24 mmol Ag^+ /g resin) with TUF using Langmuir isotherm.

Then, in the column studies, the adsorption and elution of Ag^+ ions were studied and it was found that Ag^+ ions could be separated selectively Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} ions, more adsorbed and more enriched with DTOF than TUF. In the adsorption of Ag^+ ions onto DTOF and TUF resins having similar structure, both ionic interaction and chelating mechanisms were observed to be effective.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Gümüş metaller arasında en yüksek elektriksel ve termal iletkenliğe sahip olması, üstün korozyon ve oksidasyon direnci göstermesi, hava ve nemli ortamda parlaklığını koruması, ışığı çok iyi yansıtması gibi özelliklerinden dolayı çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Gümüş metalleri, fotoğrafik materyaller, elektriksel ve elektronik ürünler, sert lehim alaşımları, piller, dizel lokomotifleri, gaz türbin makineleri, aynalar, diş amalgamları, anti bakteriyel özelliğinden dolayı medikal alanlar, içme suyu arıtılması prosesleri, kuyumculuk gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Kullanım alanlarının çokluğu gümüş geri kazanımının önemini artırmaktadır [1-3].

Özellikle son 40-50 yıldır endüstrileşme ve elektrifikasyonun yaygınlaşmasıyla gümüşe duyulan ihtiyaç oldukça artmıştır. Devlet Planlama Teşkilatı'nın raporuna göre son yıllarda üretilen gümüş, talebi karşılayamamaktadır. Bu arz talep dengesizliği atıklardan elde edilen gümüş ile giderilmeye çalışılmaktadır. Günümüzde dünyadaki gümüş ihtiyacının %20-25'i ikincil kaynaklardan elde edilmektedir. Bu nedenle tüm dünyada gümüşün atıklardan geri kazanımıyla ilgili çalışmaların önemi ve sayısı oldukça artmıştır [4].

Çözeltilerden gümüş iyonlarının kazanılması veya zenginleştirilmesinde, geri kazanılmasında; gümüşün çözeltideki derişimine, bulunma şekline bağlı olarak farklı yöntem ve teknikler kullanılmaktadır. Bu tekniklerden bazıları; kimyasal çöktürme tekniğı, dondurma odaklı konsantrasyon metodu, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, karbon adsorpsiyonu, indirgeme, destilasyon, süblimleştirme, membran teknikleri, evaporasyon, iyon değıştirici reçineler olarak sıralanabilir. Literatürde gümüş iyonlarının geri kazanımında, bu yöntemler içerisinde en uygun yöntemin iyon değıştirici reçineler olduğı belirtilmektedir. İyon değıştirici reçinelerin de farklı tipleri vardır. Bunlar anyon değıştiriciler, katyon değıştiriciler ve şelat oluşturucu reçinelerdir. Son yıllarda özellikle çevreye duyarlılığı ve diğer pek çok avantajından dolayı şelat oluşturucu reçinelerin kullanıldığı adsorpsiyon yöntemleri oldukça artmıştır [5,6].

Katı faz ekstraksiyonu veya adsorpsiyon metodu ile metal iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi, türlendirilmesinde işlemlerinde şelat oluşturuvcu reçineler önemli ölçüde kullanılmaktadır. Şelat oluşturan reçineler ya da ligand polimerler çözeltilerdeki metal iyonları ile seçimli olarak kompleks oluşturabilirler. P, N, S, O gibi atomları içeren farklı ligandlar metal iyonları ile farklı oluşum denge sabitlerine sahip kompleks bileşikler oluşturabilmektedir [7,8].

Şelat oluşturuvcu reçineler gümüş iyonlarının seçimli olarak ayrılmasında önemli bir avantaja sahiptir. İyon değiştirici reçinelerde gümüş ve diğer metal iyonların kazanılmasında, kükürt atomu içeren tiyöüre, tiyofen, tiyol, dithizon, 2-mercaptopthiazol, tiosemikarbazid ve tiyohidrazin ile sentezlenen reçineler ve azot atomu içeren aminler, amidler ve azinlerle sentezlenen reçineler yapılan çalışmalarda daha çok tercih edilmektedir. Gümüş iyonları kükürt içerikli reçinelerle, şelat oluşumuna dayalı etkileşiminden dolayı çözeltilerden seçimli olarak kazanılabilmektedir [9].

Gümüş iyonları yumuşak Lewis asidi olarak bilinmektedir. Bundan dolayı gümüş yumuşak Lewis bazlarına karşı yüksek affinite göstermektedir. Böylece gümüş, S (kükürt) ve N (azot) atomlarını içeren ligandlarla daha kuvvetli kompleksler (sülfid, tiyosiyanat, tiyosülfat, asetat, glisin, tiyöüre gibi ligandlarla oluşturduğu komplekslerin oluşum sabitleri (log K) sırasıyla; 7,35; 7,57; 13,46; 0,64; 6,89; 13,1) oluşturmaktadır. Bu özellikten dolayı çözeltilerden Ag^+ iyonunun katı faz ekstraksiyonu ile kazanılması için S ve N atomlarını içeren ligand polimerler veya reçineler tercih edilebilir [8,10,11].

Yapılan bu çalışmada farklı oranlarda S ve N atomlarını içeren tiyöüre-formaldehit ve ditiyooksamit-formaldehit reçineleri ile Ag^+ iyonlarının çözeltilerden seçimli olarak ayrılması ve kazanılması incelenmiştir.

BÖLÜM 2. ŞELAT OLUŞTURUCU REÇİNELER

2.1. Şelat Oluşturucu Reçineler

Son yıllarda, metal iyonlarının zenginleştirilmesi, ayrılması, türlendirilmesi, içme suları ve endüstriyel atıklardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması ve geri kazanılmasında şelat oluşturucu reçinelerin kullanılması ile ilgili uygulamalara literatürde yoğun bir biçimde rastlanmaktadır [7,12].

Çözeltilerde eser miktarda bulunan metal iyonlarının çeşitli safsızlıklardan ayrılması ve zenginleştirilmesinde, kimyasal çöktürme tekniği, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, karbon adsorpsiyonu, indirgeme, destilasyon, süblimleştirme, membran teknikleri, evaporasyon gibi pek çok metot uygulanmaktadır. Bu metotlar arasında en iyi iki metot ise sıvı faz ekstraksiyonu ve katı faz ekstraksiyonudur. Sıvı faz ekstraksiyonu pahalı olmasının yanında çevreye de duyarlı değildir. Şelat reçinelerinin kullanıldığı katı faz ekstraksiyonu ise organik çözücüler kullanılmadığı için çevre dostudur [5-7].

Uygun şelat grubundaki iyon değiştirici reçinelerin modifikasyonu ile hazırlanan şelat reçineler farklı metallerin seçimli ayrılmasında oldukça kullanışlıdır. Analitlerin diğer matrislerden ayrıştırılması ve zenginleştirilmesinde şelat reçinelerin önerilmesi reçinelerin üç özelliğinden kaynaklanmaktadır. Bu özellikler; iyon değişimi, şelatlaşma ve fiziksel adsorpsiyon olarak sıralanmaktadır [13].

Şelat oluşturucu reçinelerde, polimerik desteğe bağlı şelat yapıcılarının çeşitli fonksiyonel grup tipleri vardır. Çözeltilerden metal iyonları geri kazanım çalışmalarında çalışılan metal iyonu ile seçimli olarak kompleks oluşturabilecek fonksiyonel gruba sahip reçineler kullanılır. Metal iyonu içeren çözelti, belli bir pH değerinde, uygun fonksiyonel gruba sahip şelat reçinesinin üzerinden geçerse, metal

iyonu polimerik desteğin üzerindeki şelat yapıcıyla birlikte şelat (kompleks) oluşturur. Böylece seçimli olarak ayırmak istediğimiz metal iyonları dışındaki safsızlıklar reçine ile şelat (kompleks) oluşturmaz. Yıkama sırasında seçilen geri kazanım çözültüsü, metal iyonunun reçinenin üzerinden ayrılarak geri kazanılmasını sağlar. Bu işlem genellikle asit kullanılarak pH değerinin değiştirilmesiyle gerçekleştirilir. Bu işlem sayesinde hem geri kazanım gerçekleştirilirken hem de reçinenin rejenarasyonuna yardımcı olduğu için reçinenin tekrar kullanımı sağlanmış olur [6].

Şelat oluşturucu reçineler; tiyoller, alkoller, karboksilli asitler, aminler, fosforik asitler, amidler vb. fonksiyonel gruplara sahip olabilmektedir. Fonksiyonel grubun niteliği ligandın metal iyonlarına seçimliliğini belirlemektedir. Genel olarak verilen bir ligand için, oksijen donör atomu içeren fonksiyonel gruplar; Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} gibi alkali ve toprak alkali metal iyonları ve Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} gibi geçiş metali iyonları ile; kükürt donör atomu içeren gruplar ise Ag^+ , Cd^{2+} ve Hg^{2+} gibi metal iyonları ile seçimli olarak etkileşim gösterirler. Azot donör atomu; aminler, azo grupları, amitler, nitril fonksiyonel gruplarında, oksijen donör atomu; karboksil, hidroksil, fenol, eter, karbonil, fosforil fonksiyonel gruplarında, kükürt donör atomu ise tiyoller, tiyokarbamatlar, tiyoeter fonksiyonel gruplarında bulunur [8,14,15].

Şelat reçinelerde kullanılan bazı fonksiyonel gruplar, bu fonksiyonel gruplardaki donör atomlar ve tekrarlanan polimer yapısı Tablo 2.1’de gösterilmiştir [16,17].

Herhangi bir fonksiyonel gruba sahip olan şelat oluşturucu reçineler farklı yöntemlerle sentezlenmekle birlikte, genellikle aşağıdaki yöntemlerle sentezlenmektedir.

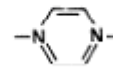
- a) Şelat oluşturan fonksiyonel grupları içeren reçinenin doğrudan sentezlenmesi (Polimer sentezinde fonksiyonel gruba sahip reaktiflerin kullanılması).
- b) Reçine üzerine uygun özellikte fonksiyonel grubun kondensasyon reaksiyonu veya çiftleşme reaksiyonu ile kimyasal olarak bağlanması (immobilizasyon).
- c) Fonksiyonel grubun şelat oluşturucu reçine üzerine fiziksel olarak bağlanması (öncelikle polimerin çözülmesi, elde edilen çözültüye fonksiyonel grup içeren

molekölün ilave edilmesi ve sonrasında çözücünün uçurularak uzaklaştırılması ile katı polimer içinde fonksiyonel grubun kalmasının sağlanması) [6,14,18].

Tablo 2.1. Şelat oluşturuçu reçinelerdeki fonksiyonel gruplar

Donör atom	Fonksiyonel grup	Tekrarlanan polimer yapısı
Kükürt	Tiyol -SH Tiyooksamid	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2\text{SH} \\ \\ -\text{CH}-\text{SH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{SH} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-, -\text{CH}_2-\text{CH}-, -\text{CH}_2-\text{CH}-, -\text{NH}-\text{N}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{S-H} \quad \text{O} \quad \text{C}=\text{S} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \quad -\text{HN}-\text{N}- \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \text{SH} \quad \text{SH} \end{array} $
Oksijen	Alkoller -OH Karboksilik asitler -COOH	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-, -\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\text{C}}-, -\text{CH}-\text{CH}-, -\text{CH}-\text{CH}- \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{COOH} \quad \text{COOH} \quad \text{COOH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \\ \\ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array} \end{array} $
	Amino polikarboksil asitler	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-, -\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \end{array} $
	Forforik asitler - PO(OH) ₂	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-, -\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{PO}(\text{OH})_2, -\text{CH}_2-\text{NHCH}_2-\text{P}(\text{OH})_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{HO}-\text{P}=\text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} $
	Keton esterler	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\text{C}}-, -\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\text{C}}-\text{R}-, -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{C}=\text{O} \quad \text{C}=\text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \quad \text{OR}' \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \\ -\text{R}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{R}- \\ \\ \begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array} \end{array} $

Tablo 2.1. Şelat oluşturuvcu reçinelerdeki fonksiyonel gruplar (devam)

Donör atom	Fonksiyonel grup	Tekrarlanan polimer yapısı
Azot	Aminler	$-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-$ $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_x\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2, -\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2}{\text{CH}}-$ 
	Schiff bazı >C=N-	$-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}-$ $\text{H}-\text{O}$ $-\text{R}-\text{R}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{H}$ $\text{R}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{H}$ $-\text{CH}_2-\underset{\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3}{\text{CH}}-$ $\text{HO}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$ $-\text{N}-\text{C}=\text{NH}_2$ $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$
	Amidler	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}=\text{O}}{\text{CH}}-$ NH_2 $-\text{S}-\text{C}=\text{NH}_2$ NH

Polimerik materyalin iyon-değiştirici reçine olarak kullanılabilmesi için, polimerik materyalin sahip olması gereken bazı özellikler vardır. Bu özelliklerden önemli görülen birkaçı aşağıda sıralanmıştır. Bu özellikler;

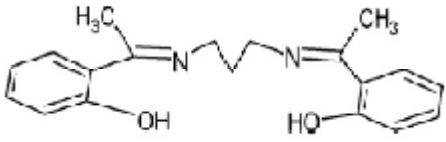
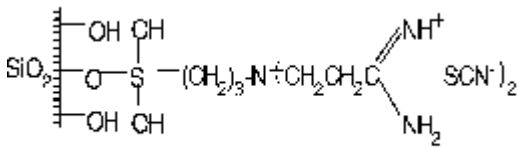
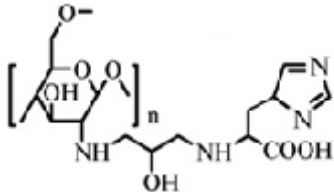
- İyonların uygun ve sınırlı oranda difüzyonuna izin verebilecek kadar hidrofilik olmalıdır.
- Kullanım aşamasında bozulmayacak, yeteri kadar, ulaşılabilir iyon değiştirici gruplara sahip olmalıdır.
- Şişen materyal sudan daha yoğun olmalıdır [19].

2.2. Seçimli Olarak Metal İyonlarının Kazanılmasında Kullanılan Reçineler

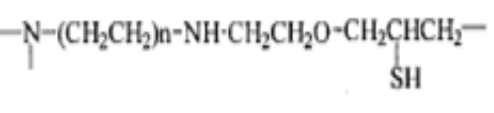
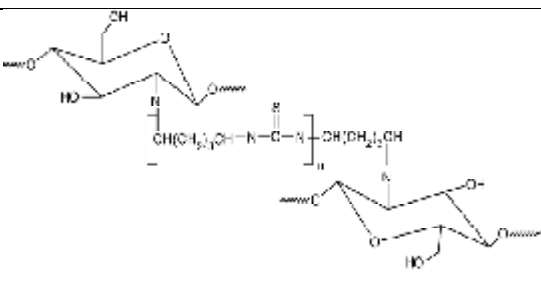
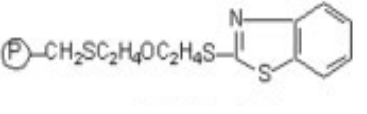
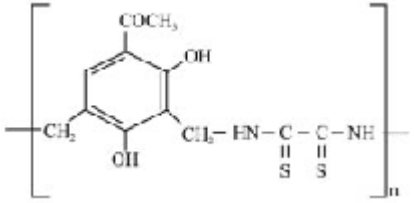
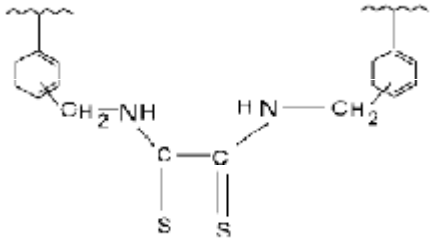
Farklı polimerik şelat reçinelerin, farklı metallerin zenginleştirilmesi, ayrılması, önderiştirilmesi ve türlendirilmesinde kullanıldığı bilinmektedir. Bu şelat reçineler farklı fonksiyonel gruplara sahiptir. Fonksiyonel grupların metallere olan affiniteleri reçinelerin metal seçimliliğini belirler.

Literatür incelendiğinde farklı metal iyonlarının ayrılması, kazanılması ve önderiştirilmesi amacıyla kullanılan pek çok farklı şelat reçinelerinin sentezlendiği görülmüştür. Sentezlenen şelat reçinelerinin kimyasal formülleri ve bu reçinelerle adsorpsiyonu çalışılan farklı metal iyonları Tablo 2.2’de verilmiştir.

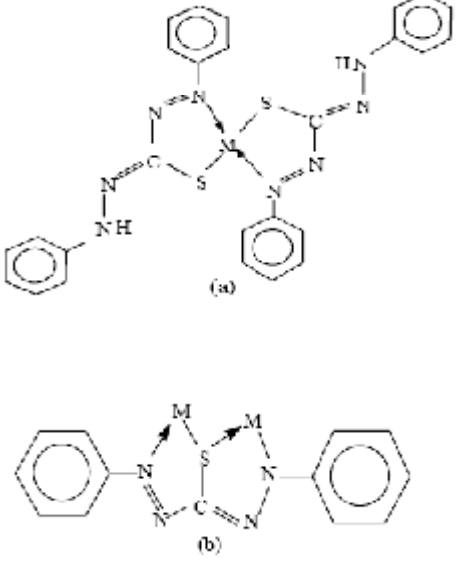
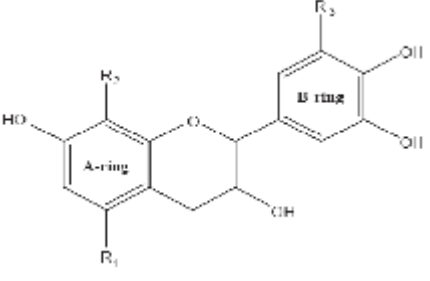
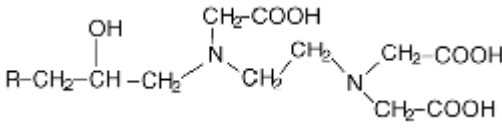
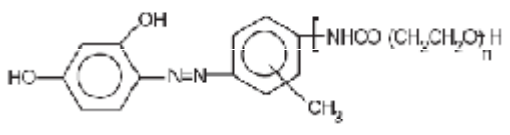
Tablo 2.2. Literatürde bazı metal iyonları için çalışılan şelat oluşturuçu reçineler

Şelat oluşturuçu reçine	Metal iyonu	Kaynak
 <p>Bis(2-hidroksiasetofenon)-1,3-propandiamin(BHAPN)</p>	Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Fe ³⁺ , Ni ²⁺	[20]
 <p>Amidinotiyoüreido-silika jel</p>	Ag ⁺ , Au ³⁺ , Pd ²⁺	[21]
 <p>Histidin-çitosan</p>	Ag ⁺	[22]

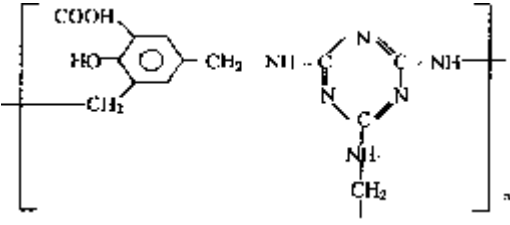
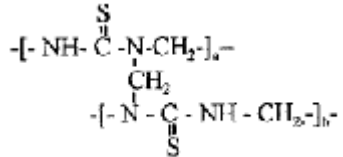
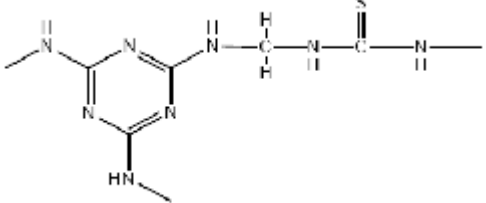
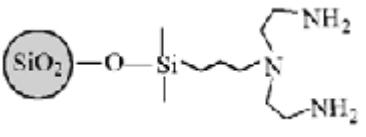
Tablo 2.2. Literatürde bazı metal iyonları için çalışılan şelat oluşturuçu reçineler (devam)

Şelat oluşturuçu reçine	Metal iyonu	Kaynak
 <p>Merkapto grup</p>	Ag^+ , Hg^{2+} , As^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}	[23]
 <p>Çitosan-tiyoüre</p>	Au^{3+} , Ag^+	[24]
 <p>Tiyoeter</p>	Ag^+ , Hg^{2+}	[25]
 <p>2,4-Dihidroksi aseton –ditiooksamid- formaldehit</p>	Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}	[19]
 <p>Ditiyooksamid</p>	Cu^{2+} , Zn^{2+} Cd^{2+}	[7]

Tablo 2.2. Literatürde bazı metal iyonları için çalışılan şelat oluşturucu reçineler (devam)

Şelat oluşturucu reçine	Metal iyonu	Kaynak
 <p>Ditazon a) asidik b) bazik</p>	Ag^+	[3]
 <p>Tanin</p>	Au^{3+}	[26]
 <p>Amino asetat</p>	Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} Mg^{2+}	[27]
 <p>Res-PUF</p> <p>Resorsinol-poliüratan</p>	Ag^+ , Hg^{2+}	[28]

Tablo 2.2. Literatürde bazı metal iyonları için çalışılan şelat oluşturucu reçineler (devam)

Şelat oluşturucu reçine	Metal iyonu	Kaynak
 <p>Salisilik asit-melamin-formaldehit</p>	Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}	[29]
 <p>Tiyoüre-formaldehit</p>	Ag^+ , Au^{3+}	[30]
 <p>Melamin-formaldehit</p>	Ag^+ , Au^{3+}	[31]
 <p>Silika-jel (SG)-diethylentriamin (DETA)</p>	Ag^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}	[23]

2.3. Sert Yumuşak Asit Baz Prensibi

Asit ve bazlar için sertlik ve yumuşaklık teorisi Pearson tarafından da tanımlandığı gibi, iyonların diğer iyonlarla ya da ligandlarla etkileşim kurma ya da onlarla birlikte ortak bağ kurma kabiliyetini tanımlar [32].

Metal iyonlarının sertliği ve yumuşaklığı ve bunların sulu çözeltilerdeki davranışları iyonun fiziksel ve kimyasal karakteristiği ile saptanır [33].

Sertlik ve yumuşaklık kavramı koordinasyon bileşiklerinde bağ oluşumu ile ilgili gözlemlere dayanmaktadır. Bu bileşiklerde bir merkez atomu vardır çevresinde ise ligandlar vardır. Bu ligandlarda merkez atomuna bağlanan donör atomlar bulunmaktadır. Merkez atomu genellikle artı yüklü metal iyonudur. Bu metal iyonunun elektron çifti aldığı varsayılarak merkez atomuna Lewis asidi denilebilir. Ligandlardaki donör atomların da metal katyonlara elektron çifti verdikleri düşünüldüğünden, ligandlara da Lewis bazları denilebilir. Bazı ligandlar Al^{3+} , Ti^{4+} , Co^{3+} gibi benzer metal iyonları ile kararlı kompleksler oluştururken, başka bazı ligandlar da Ag^+ , Hg^{2+} , Pt^{2+} gibi metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturduğu dikkat çekmiştir. Bu gözlemlere dayanarak bir çok yazar kompleks iyonlardaki alıcı ve vericileri sert veya A sınıfı, sınırda veya orta, yumuşak veya B sınıfı olmak üzere üç gruba ayırmışlardır. Tablo 2.3’de ligandlardaki donör atomların (merkez iyonuna bağlanan atomlar) A ve B sınıfı metal iyonlarına yatkınlık sıralamaları gösterilmektedir [32,34,35].

A Sınıfı Metal Katyonları: Alkali metalleri (Li^+ , Cs^+), toprak alkali metalleri (Be^{2+} , Ba^{2+}) ve Ti^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} gibi büyük yükseltgenme basamağına sahip hafif geçiş metallerini ve H^+ iyonunu içerir.

B sınıfı Metal Katyonları: Ağır geçiş metallerini; Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Pd^{2+} ve Pt^{2+} gibi daha düşük yükseltgenme basamağındaki iyonları içerir.

Tablo 2.3. Bazı donör atomların A ve B sınıfı metal iyonlarına yatkınlığı [33,34]

A sınıfı metal iyonlarına yatkınlık	B sınıfı metal iyonlarına yatkınlık
$N \gg P > As > Sb$	$N \ll P < As < Sb$
$O \gg S > Se > Te$	$O \ll S < Se < Te$
$F > Cl > Br > I$	$F < Cl < Br < I$

Bu gözlemlere dayanarak R.G. Pearson 1963 yılında sert ve yumuşak kavramını önermiştir. Buna göre sert kavramı asit ve bazların her ikisi için, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulan ve elektron göçü güç olan yani polarlaşabilirliği düşük olan atom iyon veya molekülleri tanımlamaktadır. Benzer şekilde yumuşak kavramı da, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulmayan ve elektron göçü kolay, polarlaşabilirliği yüksek olan, atom, molekül ve iyonları tanımlamaktadır [34,36].

Sert asit sınıfına giren iyonların çapları küçük, artı yükleri yüksek olmalı ve yük/çap oranı büyük olmalıdır. Yarıçapları büyük yükleri küçük ağır metal iyonları da yumuşak asit sınıfına girer. Böyle iyonlar da kovalent karakter gösterir [33,34].

Sert bazlar için de benzer özellikler düşünülebilir. Bu bazların çapları küçük, üzerlerindeki eksi yük düşük olmalıdır. Yarıçapı büyük, eksi yükü küçük iyonlar da yumuşak bazlardır. Pearson' un sert ve yumuşak şeklindeki sınıflandırmasında bir sınır yoktur. Sert ve yumuşak asit ve bazlar kendi içlerinde az sert, sert, çok sert olarak derecelendirilebilir. Tablo 2.4' de asit ve bazların sınıflandırılması görülmektedir. Bu sınıflandırmada, sert ve yumuşak asitler ve bazlar ile sert ve yumuşak asitlerin arasındaki sınırdaki asitler ve bazlar da görülmektedir [37].

Tablo 2.4. Asit ve bazların sınıflandırılması [34]

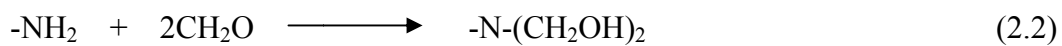
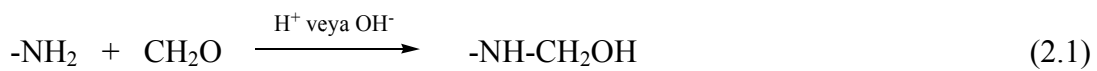
Sert Asitler	Sert Bazlar
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ Be^{2+} , $Be(CH_3)_2$, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} Sc^{3+} , La^{3+} , Th^{4+} , U^{4+} , UO_2^{2+} , Pu^{4+} Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , VO^{2+} , Cr^{2+} , Cr^{6+} MoO^{3+} , WO^{4+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} BF_3 , BCl_3 , $B(OR)_3$, Al^{3+} , $Al(CH_3)_3$ $AlCl_3$, AlH_3 , Ga^{3+} , In^{3+} , CO_2 RCO^+ , NC^+ , Si^{4+} , As^{3+} , SO_3 , Cl^{3+} I^{5+} , HX (hidrojen bağı yapan moleküller)	NH_3 , RNH_2 , N_2H_4 H_2O , OH^- , O^{2-} , ROH , RO^- , R_2O CH_3COO^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} SO_4^{2-} , ClO_4^- F^- , Cl^-
Ara Asitler	Ara Bazlar
Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Os^{2+} Rh^{2+} , Ir^{3+} , Ru^{3+} , $B(CH_3)_3$, GaH_3 R_3C^+ , $C_6H_5^+$, Sn^{2+} , Pb^{2+} , NO^+ , Sb^{3+} , Bi^{3+} , SO_2	$C_6H_5NH_2$, C_2H_5N , N_3^- , N_2 NO_2 , SO_3^{2-} Br^-
Yumuşak Asitler	Yumuşak Bazlar
$[Co(CN)_5]^{-3}$, Pd^{2+} , Pt^{4+} , Cu^+ Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Hg^+ , Hg^{2+} , CH_3Hg^+ , BH_3 , $Ga(CH_3)_3$, $GaCl_3$, $GaBr_3$, GaI_3 , Tl^+ , $Tl(CH_3)_3$, CH_2 (karbenler), II Akseptörler: trinitrobenzen, kinon, HO^+ , RO^+ , RS^+ , RSe^+ , Te^{4+} , RTe^+ Br_2 , Br^+ , I_2 , I^+ , ICN , O , Cl , Br , I , N	H^- R^- , C_2H_4 , C_6H_6 , CN^- , RCN , CO SCN^- , R_3P , $(RO)_3P$, R_3As R_2S , RSH , RS^- , $S_2O_3^{2-}$ I^-

2.4. Amino Reçineler

Amino reçinesi kavramı, aminlerin aldehitlerle verdikleri tepkimelerden elde edilen polimerler için kullanılır. Yaygın kullanılan amin bileşikleri üre ve melamin, aldehit ise formaldehittir. Bu reçineler genellikle diğer materyallerin modifiye edilmesinde kullanılır. Amino reçinelerle pek çok metal seçimli olarak ayrıştırılabilir ve zenginleştirilebilir. Amino reçinelerin sentezlenmesinde önemli reaksiyon parametreleri vardır. Bu parametrelerden en önemlileri başlangıç maddelerinin saflığı ve bileşimi, her bir reaksiyon adımındaki mol oranı, reaktif konsantrasyonları, her reaksiyon adımındaki pH değeri, her reaksiyon adımındaki sıcaklık değeri, katalizör türü ve konsantrasyonu, reaksiyon süresi olarak sayılabilir. Bu parametreler reçinenin bağlanma şeklini, adsorpsiyon kapasitesini, bağ yapılarını etkilemektedir [12,38,39,40].

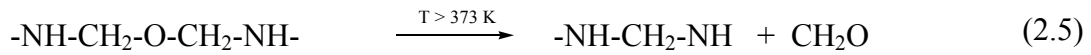
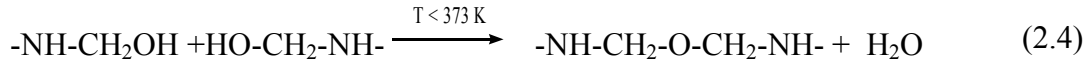
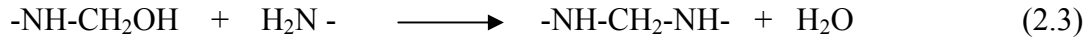
Genel olarak amino reçinelerin sentezi iki basamaklı olarak düşünülebilir. Birinci basamak hidrosimetilasyon, ikinci basamak ise kondensasyon reaksiyonudur [26,41].

Hidrosimetilasyon, asit veya baz katalizörlüğünde gerçekleştirilebilir. Ortam bazik olduğunda reaksiyon daha hızlı gerçekleşir. Ortamın asidik ve bazik olmasına göre reaksiyon mekanizması da farklılık gösterir. Sıcaklık, pH ve konsantrasyonda meydana gelen değişiklikler reaksiyon hızını da etkiler. Aminler ve formaldehit arasında meydana gelen hidrosimetilasyon reaksiyonlarına ait bazı örnekler Denklem 2.1 ve Denklem 2.2’de gösterilmiştir [42,43].



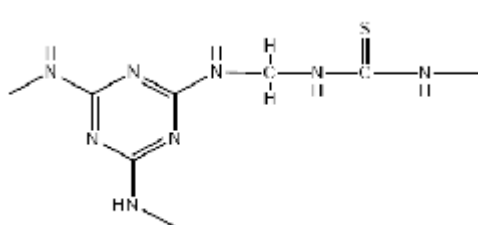
Kondensasyon reaksiyonunda küçük moleküller, kondensasyon reaksiyonları ile bağlanarak polimer moleküllerini meydana getirirler. Ancak, bu sırada başka bazı küçük moleküllerde oluşur. Kondensasyon reaksiyonu asit katalizörlüğünde daha

hızlı meydana gelmektedir. Kondensasyon reaksiyonları Denklem 2.3, Denklem 2.4 ve Denklem 2.5’de gösterilmiştir [44] .

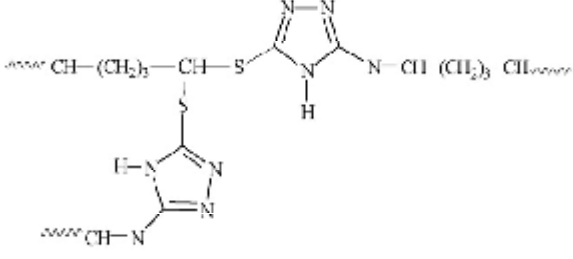
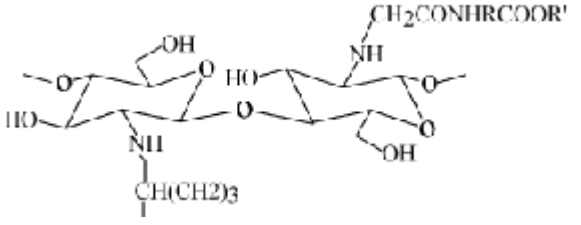
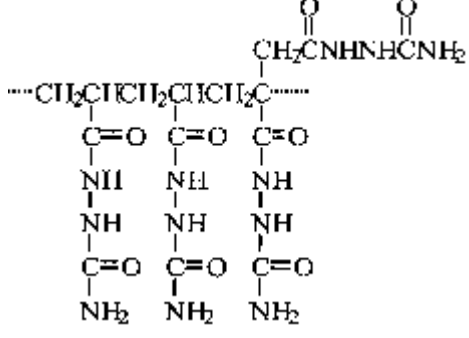
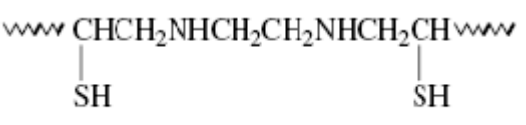
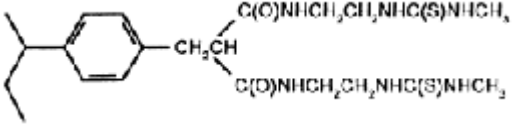


Hidroksimetilasyon ve kondensasyon reaksiyonları ile tiyoüre-formaldehit (TUF), üre-formaldehit (UF), melamin-formaldehit-üre (MFU), melamin-formaldehit (MF), melamin-formaldehit-tiyoüre (MFT) vb. reçineler kolaylıkla elde edilebilir [41,45]. Tablo 2.5’de bazı amino reçineler verilmiştir.

Tablo 2.5. Bazı amino reçineler

Formülü	Adı	Kaynak
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ -[\text{NH}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-]_a- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ -[\text{N}-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-]_b- \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$	Tiyoüre-formaldehit	[30]
	Melamin-formaldehit-tiyoüre	[31]

Tablo 2.5. Bazı amino reçineler (devam)

	3-Amino-1,2,4-triazol-5-tiyol glutaraldehit	[46]
	Çitosan-amino asit	[47]
	Poliakrilaminoüre	[48]
	Amin-merkaptan	[49]
	Metil-tiyöüre	[50]

Amino reinelerindeki N atomu protonlanma sonucunda $R-NH_3^+$, $R-NH_2^+-R$ veya $(R)_3-NH^+$ yapıları ile anyonlarla iyonik etkileşimde bulunabilmektedir. Diğer taraftan N, S veya O atomları şelat oluşturucu özelliklere sahip olup metal iyonları ile kompleks oluşturabilmektedir. Böylelikle sert-yumuşak asit-baz prensibine göre bir çok değerli metal iyonu seçimli olarak diğer temel metal iyonlarından ayrılabilir ve zenginleştirilebilir.

BÖLÜM 3. GÜMÜŞ

3.1. Genel Özellikleri

Gümüş, simgesi Ag olan, beyaz, parlak, kıymetli bir soy metaldir. Atom numarası 47, atom ağırlığı 107,87 gramdır. Ergime noktası 961,9 °C, kaynama noktası 1950 °C ve özgül ağırlığı da 10,5 g/cm³tür. Çoğu bileşiklerinde +1 değerlidir. Ag sembolü Latince argentum kelimesinden gelir. Gümüşe doğada serbest halde rastlanıldığı gibi (+1) ve (+2) değerli bileşikler halinde de rastlanır. Duyarlı bileşiklerinde genelde (+1) değerlidir. Öte yandan Ag⁺ iyonu, Cu, Pb, Zn ve Sb elementleriyle de yer değişimi yapabildiğinden elementlerin bünyesinde de belirli oranlarda gümüşe rastlanılmaktadır. En önemli gümüş bileşikleri, arjantit (Ag₂S) ve gümüş klorür (AgCl)'dir [4].

Gümüş metaller arasında en yüksek elektriksel ve termal iletkenliğe sahiptir. Üstün korozyon ve oksidasyon direnci gösterir. Hava ve nemli ortamda parlaklığını korur. Gümüş çoğu bileşiklerinde +1 yükseltgenme basamağında bulunur. Diğer taraftan +2 yükseltgenme basamağındaki gümüş ancak potasyum persülfat (K₂S₂O₇) ve sodyum karbonat karışımı ile muamelesinde AgO olarak elde edilir [1,51].

Gümüş IB grubu elementleri arasında yer almaktadır. Gümüş iyonunun bazı temel özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Gümüş sulu çözeltilerde, birçok metal iyonundan daha küçük olmak üzere 2,5 Å⁰ etkin iyonik çapa sahiptir. Bu da gümüş iyonunun yumuşak Lewis asidi grubunda yer aldığını göstermektedir. Bir metal iyonunun etkin iyonik çapının yüksek olması, oksijenle kuvvetli koordinasyon oluşturduğunu, yüksek yük yoğunluğuna sahip olduğunu ve dolayısıyla sert asit özellikte olduğunu gösterir. Gümüş iyonu ise

düşük etkin iyon çapına sahiptir ve N ve S atomlarıyla kuvvetli koordinasyon oluşturur [52].

Tablo 3.1. Gümüşün bazı özellikleri

Gümüşün bazı özellikleri	
Atom numarası	47
Element serisi	Geçiş metali
Grup,periyot,blok	11,5,d
Görünüş	Parlak, beyaz
Atom ağırlığı	107,8682g/mol
Elektron dizilimi	[Kr]4d ¹⁰ 5s ¹
Yoğunluk	10,49g/cm ³
Erime noktası	1234,78
Kaynama noktası	2435 K
Erime ısısı	11,28kJ/mol
Buharlaşma ısısı	258kJ/mol
Isı kapasitesi	25,350(25°C)J/(mol.K)
Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik
İyonlaşma enerjisi	731,0kJ/mol
Atom yarıçapı	1,6 Å
Hidrate iyon yarıçapı	2,5 Å

Gümüş insan vücuduna solunum ve sindirim yoluyla girebilir ve dokularda birikerek renk değişikliği yapar. İnsanlarda küçük miktarda bile olsa uzun süre gümüş alınması sonucunda zehirlenme ortaya çıkabilir. Gümüş, N ve S atomları tarafından daha seçimli olarak koordine olduğundan antimikrobiyal özellik gösterir. Bu nedenle gümüş suda yaşayan mikroorganizmalar için de zehirlidir [53].

3.2. Gümüş Üretimi

Gümüş çok eski tarihlerden bu güne cevherlerin yapısına göre çok farklı yöntemlerle üretilmiştir. Uygulanacak yöntemin belirlenmesinde başlıca, cevher yatağının türü, tenörü ve yapısal özellikleri dikkate alınmaktadır. Gümüş cevherleri çözündürme ile üretilirken genellikle Cu, Ni, Pb ile birlikte bulunur. Bu özellikler dikkate alınarak uygun yöntem belirlenmelidir [4].

Gümüş, tarihte çeşitli yöntemlerle cevherlerinden üretilmiştir. Gümüş üretim yöntemlerinden ilki, kurşunla karıştırma yöntemidir. Ayrıca kurşun filizi, önemli gümüş kaynağıdır. 'Parkes yöntemi' adı verilen yöntemde, gümüş, eritilmiş kurşun külçelerinden, erimiş çinko içine alınarak köpük halinde yüzdürülmesi sağlanır. Bu köpük, bir fırında ısıtılarak çinko uçurulur ve gümüş elde edilir [4,51].

Gümüş metalinin elde edilmesinde çok önemli diğer bir kaynak da anot çamurlarıdır. Bakır üretiminde bakırın elektrolitik tasfiyesi esnasında bakır çözünürken gümüş, altın, platin ve palladyum gibi soy metaller daha elektropozitif olduklarından çözünmeden anot çamuru içinde kalırlar. Anot çamuru, altın ve gümüşten daha aktif olan metallerin ayrılması için ilk önce seyreltik sülfürik asit ile muamele edilirler. İşlemin devamında ise derişik sülfürik asit ile muamele edilen altın-gümüş karışımından gümüş; gümüş sülfat çözeltisi halinde ayrılır. Sonra bu gümüş sülfat çözeltisine bir miktar saf halde hurda bakır atılarak gümüş metali elde edilir [12,54].

Gümüşün elde edilmesinde başka bir yöntem de cıva ile amalgamasyonudur. Amalgam işleminde iyice toz haline getirilmiş gümüş cevheri bir miktar kavrulmuş bakır cevheri ile karıştırıldıktan sonra metalik cıva ile muamele edilir. Açığa çıkan gümüş artan cıvanın fazlasında çözünerek amalgam (Ag-Hg) oluşturur. Amalgamdaki cıva destillenerek uzaklaştırılır [55].

Cevherlerden gümüş eldesinde çeşitli liç yöntemleri de uygulanmaktadır. Bu liç yöntemlerinden ilki siyanür liç yöntemidir. Siyanürleme ile cevherlerden altın ve gümüş kazanımı, madencilik işletmelerinde geniş çapta uygulanmaktadır [55,56].

Diğer bir gümüş elde etme yönteminde gümüş cevheri sodyum veya amonyum tiyosülfat çözeltisi ile liç edilerek çözündürülür ve elde edilen çözeltilerden gümüş çinko ile veya elektrokimyasal olarak kazanılabilir [12].

Çeşitli liç yöntemleri ile cevherden çözeltiliye alınan gümüşün çözelti bazında geri kazanımı, gümüş derişimlerine ve çözünme kinetiklerine bağlı olarak, CIP (Carbon In Pulp), CIL (Carbon In Leach) ve CIC (Carbon In Column) gibi aktif karbona adsorbsiyonu ve geri sıyırma işlemleriyle ön zenginleştirmeye tabi tutulur. Bu işlemlerde S ve N içeren farklı reçineler de kullanılabilir [4].

3.3. Gümüşün Kullanıldığı Alanlar

Gümüş metaller arasında en yüksek elektriksel ve termal iletkenliğe sahip olması, üstün korozyon ve oksidasyon direnci göstermesi, hava ve nemli ortamda parlaklığını koruması, ışığı çok iyi yansıtması gibi özelliklerinden dolayı çok geniş bir kullanım alanına sahiptir [1,57].

Gümüş ışığa duyarlı olmasından dolayı fotoğrafik materyallerde kullanılır. X ray fotoğrafik filmlerde, elektriksel ve elektronik ürünlerde, sert lehim alaşımlarında, pillerde, dizel lokomotiflerinde, gaz türbin makinelerinde, aynalar ve diş amalgamlarında gümüşün endüstriyel ve teknik kullanımı öne çıkmaktadır [1,57,58].

Gümüş pek çok metalin üstün vasıflı alaşım meydana getirmesinde kullanılmaktadır. Mesela alüminyuma %0,5 civarında katılan gümüş bilinen en sağlam alaşımı oluşturmaktadır. Gelişmiş bir takım füzeler bu alaşımla yapılmaktadır. Gümüş-bakır alaşımları para, madalya yapımında, kuyumculukta ve süs eşyası yapımında kullanılır [59,60].

Gümüş veya gümüş iyonlarının N ve S atomlarıyla kolaylıkla koordinasyonundan dolayı uzun zamandan beri güçlü anti bakteriyel aktiviteye sahip oldukları bilinmektedir. Gümüş düşük konsantrasyonlarının yüksek anti bakteriyel aktivitesi sebebiyle bazı medikal alanlarda geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Gümüş

sülfadiazin yanıkların oluşturduğu zararlı enfeksiyonları önlemek için krem olarak kullanılmaktadır [61,62].

Birçok ülkede gümüş emdirilmiş filtreler içme suyu hazırlanmasında kullanılmaktadır. Gümüş 50-200 µg /ml konsantrasyonları arasında antimikrobiyal aktiviteyi kontrol ederek insan sağlığı için risk oluşturmasını engeller [3,63]. Gümüş pilleri uzun zamandır bilinmekte ve endüstride kullanılmaktadır [64].

3.4. Gümüşün Geri Kazanılması

Gümüşün değerli bir metal olması, çok geniş kullanım alanına sahip olması, bu geniş kullanım alanından dolayı her geçen gün gümüş atıklarının artması, gümüş atıkların zehirli etkilerinin olması, dolayısıyla insan sağlığına zararları, mikroorganizmaların yaşamlarını tehdit etmesi gibi nedenlerden dolayı gümüş geri kazanımı oldukça önemlidir.

Endüstride kullanılan gümüşün %25'inin gümüş içeren atıklardan geri kazanım yoluyla elde edildiği bilinmektedir. Oldukça yüksek olan bu oran atıklardan gümüş geri kazanımının ne kadar önemli olduğunu göstermektedir [53].

Gümüşün; yüksek gümüş içeriğinden dolayı özellikle fotoğrafik filmlerden ve süs eşyalarının hurdalarından geri kazanımı hem çevresel açıdan hem de ekonomik açıdan oldukça önemlidir. Bu öneminden dolayı literatürde bu amaçla yapılmış birçok gümüş geri kazanım çalışması mevcuttur [57].

Metallerin atık sularından uzaklaştırılmasında ve geri kazanılmasında metalin cinsine, derişimine, bulunma şekline bağlı olarak, kimyasal çöktürme tekniği, dondurma odaklı konsantrasyon metodu, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, karbon adsorpsiyonu, indirgeme, destilasyon, süblimleştirme, evaporasyon, iyon değiştirici reçineler gibi farklı yöntemler uygulanmaktadır. Fakat bu yöntemler içerisinde birçok avantajından dolayı iyon değiştirici reçineler en uygun olanıdır. İyon değiştirici reçinelerin de farklı tipleri vardır. Bu reçineler anyon değiştiriciler, katyon değiştiriciler ve şelat

reçineler olarak sınıflandırılır. Son yıllarda özellikle şelat oluşturuucu reçinelerin kullanımı oldukça artmıştır [5,6,65].

3.5. Gümüşün Geri Kazanılmasında Yapılmış Çalışmalar

Gümüş iyonlarının geri kazanımında katı faz ekstraksiyonuna dayanan birçok çalışma mevcuttur. Bunların çoğunda gümüşün reçineye ya da polimerik desteğe bağlanabilmesi için şelat grupları kullanılmaktadır [66,67].

Şelat oluşturuucu reçinelerle gümüş geri kazanımı alanında yapılmış bazı çalışmalar bu bölümde özetlenmiştir.

Absalan ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada yüzey aktif madde kaplı alimüna üzerine ditizonu immobilize ederek sulu çözeltiden Ag^+ iyonlarının ayrılması, ön deriştirilmesi ve eser derecedeki Ag^+ iyonu konsantrasyonunun analizi çalışılmıştır. Ditizonun şelat yapıcı olarak yumuşak koordinasyon bölgesi olan kükürt sayesinde Ag^+ iyonuna karşı yüksek affinitede olduğundan başarılı bir şekilde Ag^+ iyonu ayrılması sağlanmıştır. Tiyoüre ile yapılan sıyırma çalışması sonucunda %98'in üzerinde sıyırma gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır [3].

Atia ve arkadaşları farklı molar oranlardaki formaldehit ile bistiyoürenin polimerizasyonu yoluyla dört farklı reçine sentezleyerek reçinelerin Ag^+ iyonuna karşı adsorpsiyon davranışlarını incelemişler ve toplam tutunmanın bistiyoürenin artışıyla arttığı sonucuna varmışlardır. En yüksek Ag^+ iyonu adsorpsiyon kapasitesi bistiyoüre:formaldehit oranı 2:1 olan reçine için, 8,25 mmol/g olarak bulunmuştur [52].

Atia ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada glisidilmetakrilat bileşiği divinilbenzen varlığında polimerize edilmiştir. Glisidilmetakrilat/divinilbenzen reçinesi azot veya kükürt donör atomu içeren farklı şelatlayıcı fonksiyonel gruplar ile immobilize edilerek Ag^+ iyonlarının çözeltilerden geri kazanımı incelenmiştir. Ag^+ adsorpsiyon davranışları incelenmiş ve kükürt içeren reçinelerin azot içeren reçinelerden daha yüksek tutma, daha düşük sıyırma verimliliği gösterdikleri sonucuna varılmıştır.

Sentezledikleri dört farklı reçinenin Ag^+ adsorpsiyon kapasitelerini, 1,20; 1,33; 1,40; 2,86 mmol/g olarak bulmuşlardır [68].

Ni ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada tiyoüre ve formaldehit reaksiyonundan bir reçine sentezlenmiştir. Bu reçinenin Pd^{2+} , Pt^{4+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} adsorpsiyon kapasitelerinin çok düşük olduğunu bulmuşlardır. Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} iyonlarında adsorpsiyonun olmadığı Ag^+ ve Au^{3+} iyonlarında ise adsorpsiyon kapasitesinin oldukça yüksek olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Yaptıkları bu çalışmada reçinenin adsorpsiyon kapasitesini 13,1 mmol/g olarak bulmuşlardır [30].

Trochimczuk ve Kolarz yaptıkları çalışmada üç farklı grup içeren (metiltiyose, ditiyokarbamat ve guaniltiyöüre) reçinelerin Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Ag^+ iyonları adsorpsiyon kapasitelerini bulmuşlardır. Çalışma sonucunda bu reçinelerin Ag^+ iyonlarına ilgisinin diğer metallerden daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir [50].

Arena ve arkadaşları hızlı yüksek hassasiyetli iki basamaklı prosedür ile içme sularından Ag^+ iyonun eser analizini çalışmışlardır. Bu çalışmada polystiren-divinilbenzen disk üzerine emdirilmiş gümüş seçici kolorimetrik ayıraçla (5-(p-dimetilaminobenzilidin rhodanine) içme suyundan Ag^+ iyonu katı faz ekstraksiyonu ile ayrılmıştır [69].

Ji ve arkadaşları sülfür içeren polietilenglikolun hidrofilik bölümüyle, makro gözenekli klorometillenmiş polystiren ile 2-mercaptobenzothiazolü birleştirilerek yeni bir şelatlaştırıcı reçine sentezlenmiştir. Reçine elementel analiz ve IR ile karakterize edilmiştir. Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} için adsorpsiyon kapasiteleri pH'nın fonksiyonu olarak tayin edilmiş ve Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} gibi iyonların girişim etkileriyle birlikte yüzde geri kazanımları araştırılmıştır. Büyük miktarda Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} içeren çözeltilerden kolon çalışmalarıyla verimli bir şekilde Hg^{2+} ve Ag^+ ayrılması sağlanmıştır. pH=1-6 aralığında reçinenin Ag^+ adsorpsiyon kapasitelerini bulmuşlar ve en iyi tutunmanın gerçekleştiği pH'da adsorpsiyon kapasitesinin 1,38 mmol/g olduğu sonucuna ulaşmışlardır [70].

Roy ve Basu yaptıkları çalışmada bir tiyosemikarbazid grubu, Amberlite IRC-50 adlı zayıf asidik reçineye bağlanmıştır. Bu reçine ile Au^{3+} ve Ag^+ iyonları adsorpsiyon çalışmaları yapmışlardır. Reçinenin iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu sonucuna ulaşarak, altının ve gümüşün seçimli olarak ayrılabilirdiğini bulmuşlardır. Bu reçinenin Ag^+ ve Au^{3+} iyonlarının önderiştirilmesinde ve ayrılmasında kullanılabileceğini belirtmişlerdir [13].

Pu ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada 2-merkaptobenzotiazol ile modifiye edilmiş silikajel, adsorban olarak kullanılmış, kurşun ve bakır matriksleri içeren jeolojik numuneden akış enjeksiyon sistemi kullanarak gümüşün geri kazanımı çalışılmıştır. Reçinenin Ag^+ iyonlarını seçimli olarak oldukça iyi adsorpladığı gözlemlenmiştir. Ag^+ iyonlarının geri kazanım çalışması tiyoüre kullanılarak yapılmıştır [71].

Kaledkowski ve arkadaşları, çapraz bağlı vinilbenzil klorür/divinilbenzen kopolimere sabitlenmiş makrosiklik calix[4] pirrol[2]tiyofen 6 içeren ligand ile sentezlenen şelat reçinelerle Au^{3+} , Ag^+ , Pt^{4+} , Pd^{2+} iyonları adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Sentezlenen bu reçinenin Au^{3+} , Ag^+ için seçici olduğu sonucuna ulaşılmıştır [72].

Hosoba ve arkadaşları histidin tipi çitosan reçine sentezleyerek, bu reçine ile sulu örneklerdeki eser miktardaki gümüşün önderiştirilmesi ve tayin çalışmalarını yapmışlardır. Çalışma sonucunda sentezlenen reçinenin gümüşü geniş bir pH aralığında (pH=5-9) oldukça iyi bir şekilde adsorpladığı sonucuna ulaşılmıştır. Adsorplanan gümüş 1 M H_2SO_4 ile geri kazanılmıştır [22].

Abdel-Ghaffar ve arkadaşları farklı oranlarda 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiyol, glutaraldehit ve tiyoüre içeren beş reçine sentezleyerek bu reçinelerin ile Ag^+ iyonları adsorpsiyon davranışlarını incelemişlerdir. Çalışma sonucunda reçinelerin adsorpsiyon kapasiteleri ve Ag^+ iyonlarının geri kazanım % değerleri bulunmuş ve şu sonuçlara ulaşılmıştır: Reçine hazırlama aşamasında tiyoüre konsantrasyonu artışı; yüksek adsorpsiyon, düşük verimle sonuçlanırken, glutaraldehit konsantrasyonun artışı ise düşük adsorpsiyon, yüksek verimle sonuçlanmaktadır. Verim ve

adsorpsiyon miktarının optimum olduğu mol oranlarında reçinenin Ag^+ iyonu adsorpsiyon kapasitesi 3,6 mmol/g olarak bulunmuştur [46].

Madrakian ve arkadaşları, 2,4,6-trimorpholino-1,3,5-triazin ile birlikte modifiye edilmiş silikajel kullanarak doğal sulardaki gümüş iyonlarının ayrılması, önderiştirilmesi ve tayinini çalışmışlardır. Deneysel çalışmalar sonucunda pH= 3 optimum pH olarak belirlenmiş ve bu pH değerindeki adsorpsiyon kapasitesi Langmiur izotermi kullanılarak 384 μ g/ g olarak bulunmuştur [63].

Katarina ve arkadaşları tarafından etilendiamin tipi çitosan reçine sentezlenerek çevresel örneklerde bulunan ultra eser miktardaki gümüş iyonlarının toplanması ve önderiştirilmesi çalışması yapılmıştır. pH=5 değerinde adsorpsiyon kapasitesi 0,37 mmol/mL olarak bulunmuştur. Deneysel sonuçlara göre hazırlanan reçine ile deniz suyu ve doğal sulardaki ultra eser miktardaki gümüşün toplanabileceği ve deriştirilebileceği sonucuna ulaşılmıştır [73].

Iglesias ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada şelat oluşturucu tiyol grubu içeren üç farklı reçine, purolite tiyometil, duolite GT-73, spheron tiyol ve bir de tetraetilenpentaamin fonksiyonel gruplu bir chelamin reçine sentezlenerek Ag^+ adsorpsiyon davranışları incelenmiştir. Bu reçinelerin sorpsiyon kapasiteleri purolite tiyometil (2,79 mmol Ag/g reçine) > duolite GT-73 (1,48 mmol Ag/g reçine) > Spheron tiyol (1,11 mmol Ag/g reçine) > chelamin (0,05 mmol Ag/g reçine) olarak sıralanmıştır [74].

Yirikoğlu yaptığı çalışmada melamin-formaldehit-tiyöüre (mol oranları 1:5:1) reçinesi sentezleyerek, bu reçinenin farklı pH'lardaki adsorpsiyon davranışlarını incelemiştir. Yapılan bu çalışmada sentezlenen reçinenin Ag^+ iyonu adsorpsiyon kapasitesi 0,556 mmol Ag^+ / g reçine olarak bulunmuştur. Ayrıca sentezlenen bu reçine ile Ag^+ iyonlarının, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} iyonları içeren çözeltiden seçimli olarak ayrılabilceği sonucuna ulaşılmıştır [12].

BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOT

4.1.DTOF VE TUF Reçinelerinin Sentezi

4.1.1. DTOF reçinesi

Deneysel çalışmalarda kullanılan ditiyooksamid-formaldehit (DTOF) reçinesi katı ditiyooksamid (rubeanik asit) (DTO) ve formaldehit çözeltisinden sentezlenerek hazırlanmıştır. Bu reçinenin sentezinde ditiyooksamid ile formaldehitin mol oranı 1:1 olarak düşünülmüştür. 1:1 mol oranında çapraz bağlanmanın ve dallanmanın az, zincir bağlanmanın daha fazla olması amaçlanmıştır. Ancak formaldehitin uçucu olması nedeniyle ditiyooksamid formaldehit mol oranının 1:1,5 olacak şekilde, 12 g ditiyooksamid (0,1 mol)(%98,5 lik , Fluka) ve 11 mL formaldehit çözeltisi (%37 lik, $d=1,09\text{g/mol}$, Fluka) (0,15 mol) alınarak reçine sentezlenmiştir.

Sentez çalışmasında, 500 mL'lik bir behere belirtilen miktardaki formaldehit çözeltisi ilave edilip, 0,1 M NaOH çözeltisi ile $\text{pH}=10$ 'a ayarlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti 353 K'e ısıtılmıştır. Daha sonra ditiyooksamiden belirtilen miktarda tartılıp bir erlene alınmıştır. Üzerine 0,1 M NaOH çözeltisi eklenerek $\text{pH}=10$ ' a getirilmiştir. Hazırlanan DTO çözeltisi 353 K sıcaklıktaki formaldehit çözeltisinin üzerine karıştırılarak, yavaş yavaş eklenmiştir. pH 'sı 10 olan bu çözeltide katı kısım tamamen çözündürülünceye kadar yaklaşık 10 dakika ısıtılmıştır. Çözünme bittikten sonra üzerine $\text{pH}=2$ oluncaya dek yavaş yavaş ve karıştırılarak %10'luk HCl çözeltisi eklenmiştir ve yaklaşık 30 dakika daha karıştırılmaya devam edilmiştir. Daha sonra saatte 1 mL formaldehit eklenerek 6 saat boyunca karıştırarak reçine sentezi tamamlanmıştır.

Turuncu renkli sakızımsı şekilde çöken reçine gooch krozede süzölmüştür. Reçinenin yıkama işlemleri sırasıyla 10 mL 0,1 M NaOH, 10 mL 0,1 M HCl ile ardından da 60 mL destile su ile yapılmıştır. Elde edilen reçine 333 K sıcaklıkta kurutulmuştur. Kurutulduktan sonra hafifçe agat havanda dövölen DTOF reçinesi sonraki deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

4.1.2 TUF reçinesi

Deneysel çalışmalarda kullanılan tiyöüre-formaldehit (TUF) reçinesi katı tiyöüre (TU) ve formaldehit çözeltilisinden sentezlenerek hazırlanmıştır. Bu reçinenin sentezinde de tiyöüre: formaldehit mol oranı 1:1 olarak düşünölmüştür. 1:1 mol oranında çapraz bağlanmanın az, düz zincir bağlanmanın daha fazla olması amaçlanmıştır. Ancak formaldehitin uçucu olması nedeniyle ditiyoksamid formaldehit mol oranının 1:1,5 olacak şekilde, 7,6 g tiyöüre (0,1 mol)(%98,5 lik , Fluka) ve 11 mL formaldehit çözeltilisi (%37 lik, d=1,09g/mL, Fluka) (0,15 mol) alınarak reçine sentezlenmiştir.

Sentez çalışmasında, 500 mL'lik bir behere belirtilen miktardaki tiyöüre ve formaldehit çözeltilisi ilave edilip, 0,1 M NaOH çözeltilisi ile pH=10'a ayarlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltili 353 K' ye ısıtılmıştır. pH sı 10 olan bu çözeltilide katı kısım tamamen çözündüröölünceye kadar yaklaşık 10 dakika ısıtılmıştır. Çözünme bittikten sonra üzerine pH=2 oluncaya dek yavaş yavaş ve karıştırılarak %10'luk HCl çözeltilisi eklenmiştir ve yaklaşık yarım saat daha karıştırılmaya devam edilmiştir. Daha sonra yaklaşık 2 saat 353 K sabit sıcaklıkta bekletilerek reçine sentezi tamamlanmıştır.

Elde edilen reçine süzölerek önce 10 mL 0,1 M NaOH ve 10 mL 0,1 M HCl ile ardından da 60 mL destile su ile yıkanarak 333 K sıcaklıkta kurutulmuştur. Bu şekilde sentezlenen TUF reçinesi daha sonraki deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

4.2.DTOF ve TUF Reçinelerinin Karakterizasyonu

Sentezlenen DTOF ve TUF reçinelerin elementel analizleri yaptırılmış ve FTIR spektrumları alınmıştır. Ayrıca DTOF reçinesinin 1 M NaOH, 1 M H₂SO₄, 1 M HNO₃, 1 M HCl çözeltileri içinde çözünüp çözünmediği test edilmiştir.

4.2.1. Elementel Analiz

Sentezlenen DTOF ve TUF reçinelerinde C, H, N ve S elementel analizleri deneysel olarak TUBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarları'nda (ATAL) "Elementar Analysen Systeme GmbH varioMICRO CHNS" cihazı ile yaptırılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlardan yola çıkarak oksijen yüzdesi farktan hesaplanarak bulunmuştur.

4.2.2. FTIR analizi

DTOF ve TUF reçinelerinin FTIR spektrumları 'Shimadzu IRPrestige-21 FTIR-8400' cihazı ile yapılmıştır. Daha önce sentezlenip süzme, yıkama ve kurutma işlemlerinden geçirilen DTOF ve TUF reçineleri FTIR spektrumları alınmadan sırasıyla 333 K ve 353 K sıcaklıklarında tekrar kurutulmuştur. Kurutulan reçineler toz halinde cihaza yerleştirilerek FTIR analizleri yapılmıştır.

4.2.3. Çözünürlük testi

DTOF reçinesinin sentezlenmesi, kullanımı ve özellikleriyle ilgili literatürde herhangi bir bilgiye rastlanmamıştır. Bundan dolayı asidik veya bazik sulu çözeltilerde çözünürlüğünün incelenmesi gerektiği düşünülmüştür. 1 M NaOH, 1 M H₂SO₄, 1 M HNO₃, 1 M HCl çözeltileri içerisindeki çözünürlüğü incelenmiştir. Bu amaçla 100 mL 1 M NaOH, 100 mL 1 M H₂SO₄, 100 mL 1 M HNO₃, 100 mL 1 M HCl çözeltileri bir erlen içerisine alınarak her bir çözeltinin içine 0,1 g DTOF reçinesi eklenmiştir. Reçine iki gün boyunca çözeltiler içerisinde bekletilip önceden kurutulup tartımı alınmış gooch krozede süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzülen

reçineler 60 mL su ile yıkanarak 333 K sıcaklıkta kurutma yapıldıktan sonra tekrar tartımı alınmıştır. Çözünmeden kalan katı madde üzerinden hesaplamalar yapılmıştır.

4.3. Kesikli Metot ile Gümüş Adsorbsiyon Çalışmaları

4.3.1. Başlangıç pH'sının etkisi

DTOF ve TUF reçinelerine Ag^+ iyonu adsorpsiyonuna başlangıç pH değerinin etkisini tespit etmek amacıyla reçinelerle farklı pH değerlerinde Ag^+ iyonu adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

4.3.1.1. DTOF reçinesi ile Ag^+ iyonu adsorpsiyonu

Başlangıç pH değerlerinin DTOF reçinesine Ag^+ iyonu adsorpsiyonu üzerine etkisi 1000 mg/L 200 mL Ag^+ iyonu çözeltisi ve 0,1 g DTOF reçinesi kullanılarak pH= 0-6 aralığında çalışılmıştır.

Bu amaçla pH metre ile pH değerleri 0, 1, 2, 3, 4, 5 ve 6'ya ayarlanan Ag^+ iyonu çözeltileri birer erlen içerisine alınarak, her bir çözeltinin içine 0,1'er g DTOF reçinesi eklenmiştir. Erlenlere alınan Ag^+ iyonu çözeltisi ve reçine karışımları çalkalayıcıya yerleştirilerek sabit hızda 72 saat boyunca çalkalanmaları sağlanmıştır. Bu arada 1, 3, 24, 48 ve 72 saatlik sürelerin sonunda çözeltilerden numuneler alınmıştır. Adsorbsiyon öncesi ve sonrası elde edilen çözeltilerde atomik adsorpsiyon spektrofotometresi ile Ag^+ iyonları tayin edilmiştir. Çözeltideki Ag^+ iyonları konsantrasyonlarından, reçine üzerine adsorplanmış Ag^+ iyonları miktarı hesaplanmıştır.

4.3.1.2. TUF reçinesi ile Ag^+ iyonu adsorpsiyonu

TUF reçinesi ile Ag^+ iyonu adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi yapılan çalışma ile deneysel olarak incelenmiştir. Bu amaçla 500 mg/L 200 mL Ag^+ iyonları çözeltisi ve 0,1 g TUF reçinesi kullanılarak pH=0-6 aralığında çalışılmıştır.

Bu amaçla pH metre ile pH değerleri 0, 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 ya ayarlanan Ag^+ iyonu çözeltileri birer erlen içerisine alınarak her bir çözeltinin içine 0,1'er g TUF reçinesi eklenmiştir. Erlenlere alınan Ag^+ çözeltisi ve reçine karışımları çalkalayıcıya yerleştirilerek sabit hızda 72 saat boyunca çalkalanmaları sağlanmıştır. Bu arada 1, 2, 3, 24, 48 ve 72 saatlerin sonunda numuneler alınmıştır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası elde edilen çözeltilerde atomik adsorpsiyon spektrofotometresi ile Ag^+ tayini yapılmıştır. Yine çözeltideki Ag^+ iyonları konsantrasyonlarından, reçine üzerine adsorplanmış Ag^+ iyonları miktarı hesaplanmıştır.

4.3.2. Adsorbsiyon sırasındaki pH değişimi

4.3.2.1. DTOF reçinesi ile adsorbsiyon

DTOF reçinesine Ag^+ iyonları adsorbsiyonu sırasında pH'da meydana gelen değişimi incelemek amacıyla yapılan çalışmada 100 mL 1000 mg/L Ag^+ iyonları çözeltisi ve 1 g DTOF reçinesi kullanılmıştır. Beher içerisindeki Ag^+ çözeltisinin pH değeri 0,1 M HNO_3 ile 4,2 ye ayarlanmıştır. pH değeri ayarlanan bu çözelti içerisine 1 g reçine eklenmiştir. Karıştırma anından itibaren pH metre ile alınan ölçümler 5 saniyede bir kaydedilmiştir. pH değeri sabit kalıncaya kadar ölçümlere devam edilmiştir. Karşılaştırma yapmak amacıyla Ag^+ çözeltisi yerine aynı pH değerine getirilmiş destile su ile çalışma tekrar edilmiştir. Bu amaçla 100 mL saf su alınarak başlangıç pH değeri 0,1 M HNO_3 ile 4,2'ye ayarlanmış ve içerisine 1 g DTOF reçinesi eklenerek pH değerleri ilk andan itibaren 5 saniyede bir kaydedilmiştir. Böylece DTOF-su ve DTOF- Ag^+ çözeltisi karışımlarındaki pH değişimleri karşılaştırılmıştır.

4.3.2.2. TUF reçinesi ile adsorbsiyon

TUF reçinesine Ag^+ iyonları adsorbsiyonu sırasında pH'da meydana gelen değişimi tespit etmek amacıyla yapılan çalışmada 100 mL 1000 mg/L Ag^+ iyonları çözeltisi ve 1 g DTOF reçinesi kullanılmıştır.

100 mL 1000 mg/L Ag çözeltilisi bir behere alınarak pH'sı 0,1 M HNO₃ ile 4,57 ye ayarlanmıştır. pH'sı ayarlanan çözelti içerisine 1 g TUF reçinesi eklenmiş ve pH değişimi 25 dakika boyunca pH metre ile okunarak kaydedilmiştir.

Aynı çalışma pH değişiminde su-reçine etkileşiminin etkisini tespit etmek amacıyla 100 mL su ve 1 g reçineyle tekrar edilmiştir. Ag⁺ adsorpsiyonu sırasındaki pH değişimi destile su kullanılarak elde edilen pH değişimi ile karşılaştırılmıştır.

4.3.3. H⁺ iyonu kapasitesi

4.3.3.1. DTOF reçinesinin H⁺ iyonu kapasitesi

DTOF reçinesi H⁺ iyonu kapasite tayini için; 100 mL 0,1 M HCl çözeltisi içerisinde manyetik karıştırıcı ile 30 dakika süre ile karıştırılan reçine süzgeç kâğıdıyla süzülmüştür. Daha sonra 30 mL destile su ile yıkanan reçine saat camı üzerine alınarak 333 K'de kurutulmuştur. Kurutulan reçine agat havanda toz haline getirilip 1 gram tartım alınarak bir erlene alınmıştır. Üzerine 100 mL saf su eklenmiş ve fenolfatleyn indikatörlüğünde reçine su karışımı 0,05 M ayarlı NaOH ile titre edilmiştir. DTOF reçinesinin H⁺ iyonu bağlama kapasitesi harcanan NaOH miktarından bulunmuştur.

4.3.3.2. TUF reçinesinin H⁺ iyonu kapasitesi

DTOF reçinesinin H⁺ iyonu bağlama kapasitesi çalışmasına benzer şekilde, TUF reçinesinin de H⁺ iyonu kapasitesi bulunmuştur. Bunun için; 100 mL 0,1 M HCl çözeltisi içerisinde 1 gram TUF reçinesi manyetik karıştırıcı ile 30 dk süre ile karıştırılmış ve süzgeç kâğıdıyla süzülmüştür. Daha sonra 30 mL destile su ile yıkanan reçine saat camı üzerine alınarak 353 K'de kurutulmuştur. Kurutulan reçineden 1 gram tartılarak bir erlene alınmıştır. Üzerine 100 mL saf su eklenmiş ve 2-3 damla fenolftaleyn indikatörlüğünde 0,05 M ayarlı NaOH ile titre edilerek harcanan NaOH miktarından TUF reçinesinin hidrojen iyonu kapasitesi bulunmuştur.

4.3.4. DTOF ve TUF reçinelerinin gümüş adsorpsiyon kapasiteleri

4.3.4.1. DTOF reçinesinin Ag^+ adsorpsiyon kapasitesi

DTOF reçinesi Ag^+ iyonu adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla Ag^+ iyonlarının farklı konsantrasyonlarında adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

pH değerleri 1'e ayarlanan 1000 mg/L, 1500 mg/L, 2000 mg/L, 2500 mg/L, 3000 mg/L ve 3500 mg/L konsantrasyonlarında 250'şer mL'lik Ag^+ iyonları çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltiler erlenlere aktarılarak her bir çözeltinin içine 0,1 gram reçine eklenmiştir. Erlenler sabit hızda çalkalanmak üzere çalkalayıcıya yerleştirilerek 24, 48, 72, 96, 120 saatlerin sonunda numuneler alınmıştır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında Ag^+ iyonları konsantrasyonları atomik adsorpsiyon spektrofotometresi ile analiz edilmiştir. Çözeltideki Ag^+ iyonları konsantrasyonlarından, reçine üzerine adsorplanmış Ag^+ iyonları miktarı hesaplanmıştır. Reçinenin Ag^+ adsorpsiyon kapasitesi Langmiur İzotermi (Denklemler 4.1) kullanılarak C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiğinden hesaplanmıştır. Burada C_e ; C_e denge halindeki çözelti konsantrasyonu (mg/L), q_e ; dengedeki birim reçine başına adsorplanan miktar (mg/g), Q_{max} ; birim reçine başına adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve b ; adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg) dir [75].

$$C_e = \frac{Q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (4.1)$$

4.3.4.2. TUF reçinesi Ag^+ adsorpsiyon kapasitesi

TUF reçinesi Ag^+ adsorpsiyon kapasitesi DTOF reçinesine benzer şekilde yapılan deneysel çalışma ile bulunmuştur. Bu amaçla 0,1 g reçine, pH değerleri 4'e ayarlanmış 500 mg/L, 750 mg/L, 1000 mg/L, 1250 mg/L, 1500 mg/L, 2000 mg/L konsantrasyonlarında 250'şer mL Ag^+ çözeltileri kullanılmıştır. 3, 24, 48, 72 ve 96 saatlerin sonunda bu çözeltilerden numuneler alınmıştır. Adsorpsiyon öncesi ve

sonrasında Ag^+ iyonları konsantrasyonları atomik adsorpsiyon spektrofotometresi ile analiz edilmiştir. Çözeltideki Ag^+ iyonları konsantrasyonlarından, reçine üzerine adsorplanmış Ag^+ iyonları miktarı hesaplanmıştır. Yine DTOF reçinesinde olduğu gibi reçinenin Ag^+ iyonu adsorpsiyon kapasitesi Langmiur İzotermi (Denklem 4.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

4.4. Kolon Çalışmaları

4.4.1. Adsorpsiyon çalışmaları

4.4.1.1. DTOF reçinesi ile adsorpsiyon çalışmaları

DTOF reçinesi ile kolonda adsorpsiyon çalışmaları 1,87 mm yarıçapa ve 10 cm yüksekliğe sahip cam bir kolon kullanılarak ve içerisine 0,15 gr reçine doldurularak yapılmıştır. Reçine yatak yüksekliği 1,9 cm olarak ölçülmüştür.

Kolon hazırlanırken en alta derişik H_2SO_4 içerisinde bekletilmiş ve destile suyla yıkanmış deniz kumu doldurulmuştur. Deniz kumu üzerine bir miktar cam pamuğu yerleştirilmiş ve cam pamuğunun üzerine de tekrar deniz kumu doldurulmuştur. Daha sonra bu katmanların üzerine 0,15 g reçine doldurulmuştur.

Reçinenin şartlandırılması amacıyla kolondaki reçine üzerinden, 1 M H_2SO_4 ve 1 M tiyoüre içeren 30 mL çözelti 0,3 mL/dk hızla geçirilmiştir. Şartlandırmadan sonra kolondan destile su geçirilerek yıkanan reçine ile adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

Kolondan pH değeri 1'e ayarlanan 200 mg/L Ag^+ iyonları çözeltisi, peristaltik pompa kullanılarak 0,3 mL/dk sabit akış hızında geçirilmiştir. Kolonun altına yerleştirilen mezür ile 10 mL'lik hacimlerde numuneler alınmıştır. Kolondan geçen çözeltilerde Ag^+ iyonları atomik adsorpsiyon spektrofotometresi ile analiz edilerek deneysel sonuçlar kaydedilmiştir.

4.4.1.2. TUF reçinesi ile adsorpsiyon çalışmaları

TUF reçinesi ile kolonda adsorpsiyon çalışmaları, DTOF reçinesi kolon adsorpsiyon çalışmasında kullanılan kolonla yapılmıştır. Kolonun hazırlanması da yine DTOF reçinesi kolon adsorpsiyon çalışmasına benzer şekilde yapılmıştır.

TUF reçinesi ile kolon adsorpsiyon çalışmalarında 30 mL 1 M H₂SO₄ ve 1 M tiyoüre içeren çözelti başlangıçta şartlandırma amacıyla kullanılmıştır.

pH değeri 4'e ayarlanan 200 mg/L konsantrasyonundaki Ag⁺ iyonları çözeltisi, peristaltik pompa kullanılarak 0,3 mL/dak sabit akış hızında kolondan geçirilmiştir. Kolonun altına geçen her 10 mL'lik hacimler ayrı ayrı alınarak Ag⁺ iyonlarının konsantrasyonları atomik adsorpsiyon spektrofotometresi ile analiz edilmiştir.

4.4.2. Geri kazanım çalışmaları

4.4.2.1. DTOF reçinesinden Ag⁺ geri kazanım (sıyırma) çalışması

DTOF reçinelerinden kolon adsorpsiyonunda tutunan Ag⁺ iyonlarını geri kazanma çalışmaları tiyoüre ve H₂SO₄ karışımı kullanılarak yapılmıştır.

Kolon adsorpsiyon çalışması sonucunda, 1 M Tiyoüre ve 1 M H₂SO₄ içeren çözeltinin 100 mL'lik hacmi akış hızı 0,3 mL/dak olacak şekilde kolondan geçirilmiştir. Numuneler 10'ar mL'lik hacimlerde mezür ile toplanmıştır. Alınan bu numunelerdeki Ag⁺ iyonları konsantrasyonu atomik adsorpsiyon spektrofotometresi ile analiz edilerek deneysel sonuçlar kaydedilmiştir.

4.4.2.2. TUF reçinesinden Ag⁺ geri kazanım (sıyırma) çalışması

TUF reçinelerinden kolon adsorpsiyonunda tutunan Ag⁺ iyonlarını geri kazanma çalışmaları tiyoüre ve H₂SO₄ karışımı kullanılarak yapılmıştır.

Kolondaki Ag^+ iyonları adsorplanmış reçine üzerinden 1 M Tiyöüre ve 1 M H_2SO_4 içeren 120 mL hacimdeki çözelti, akış hızı 0,1 mL/dk olacak şekilde geçirilmiştir. Numuneler 10'ar mL hacimde kolon altından mezür ile toplanmıştır. Alınan bu numunelerde de Ag^+ iyonları atomik adsorpsiyon spektrofotometresi ile analiz edilerek deneysel sonuçlar kaydedilmiştir.

4.4.3. Seçimli kolon çalışmaları

4.4.3.1. DTOF reçinesi ile seçimli adsorpsiyon çalışması

Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} iyonlarının varlığında çözeltideki Ag^+ iyonunun, DTOF reçinesi ile diğer iyonlardan seçimli olarak ayrılmasını incelemek amacıyla kolon çalışması yapılmıştır.

Reçine üzerinden 1 M H_2SO_4 ve 1 M tiyöüre içeren çözelti geçirilerek şartlandırma yapılmıştır. pH'sı 1'e ayarlanan 200 mg/L Ag^+ , 200 mg/L Cu^{2+} , 200 mg/L Zn^{2+} , 200 mg/L Co^{2+} , 200 mg/L Ni^{2+} içeren metal iyonları çözeltileri 0,3 mL/dk akış hızında peristaltik pompa kullanılarak kolondan geçirilip adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Kolondan geçen çözeltilerden 10'ar mL'lik hacimlerde ayrı ayrı alınarak, çözeltilerdeki Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} iyonları atomik adsorpsiyon spektrofotometresi ile analiz edilerek adsorplanan metal iyonları hesaplanmıştır.

4.4.3.2. Metal iyonları geri kazanım çalışması

Seçimli adsorpsiyon çalışması sonunda, Ag^+ iyonları adsorplanan DTOF reçinesinden 1 M tiyöüre ve 1 M H_2SO_4 içeren çözeltinin 100 mL'lik hacmi, akış hızı 0,3 mL/dk olacak şekilde kolondan geçirilerek geri kazanım çalışması yapılmıştır. Numuneler 10'ar mL'lik hacimde mezür ile toplanmıştır. Ayrı ayrı alınan bu numunelerde de Ag^+ iyonları atomik adsorpsiyon spektrofotometresi ile analiz edilerek deneysel sonuçlar kaydedilmiştir.

4.5. Metal İyonlarının Analizleri

Yapılan bütün deneysel çalışmalarda hazırlanan, adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında elde edilen çözeltilerde Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+} iyonları Shimadzu AA6701F model atomik adsorpsiyon spektrofotometresi ile analiz edilmiştir.

BÖLÜM 5. DENEYSEL BULGULAR

5.1. DTOF ve TUF Reçinelerinin Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere ditiyooksamit-formaldehit (DTOF) ve tiyooksamit-formaldehit (TUF) reçineleri sentezlenmiştir. DTOF reçinesinin sentezinde ditiyooksamit (rubeanik asit) ile formaldehit başlangıç maddeleri, TUF reçinesinin sentezinde ise tiyoüre ile formaldehit başlangıç maddeleri kullanılmıştır. Reçineleri karakterize etmek amacıyla elementel analiz yapılmış ve FTIR spektrumları alınmıştır. Yeni sentezlenen DTOF reçinesinin asidik ve bazik sulu çözeltilerde çözünme testleri yapılmıştır.

5.1.1. Elementel analiz

Sentezlenen DTOF ve TUF reçinelerinde C, H, N ve S elementel analizleri deneysel olarak TUBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarları'nda (ATAL) "Elementar Analysen Systeme GmbH varioMICRO CHNS" cihazı ile yaptırılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlardaki oksijen yüzdesi farktan hesaplanarak bulunmuştur. DTOF ve TUF reçineleri için bulunan elementel analiz sonuçları Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. DTOF ve TUF reçinelerinin elementel analizi

	%C	%H	%N	%S	% O
DTOF	30,29	4,344	13,80	42,49	9,076
TUF	23,87	4,661	27,14	31,15	13,18

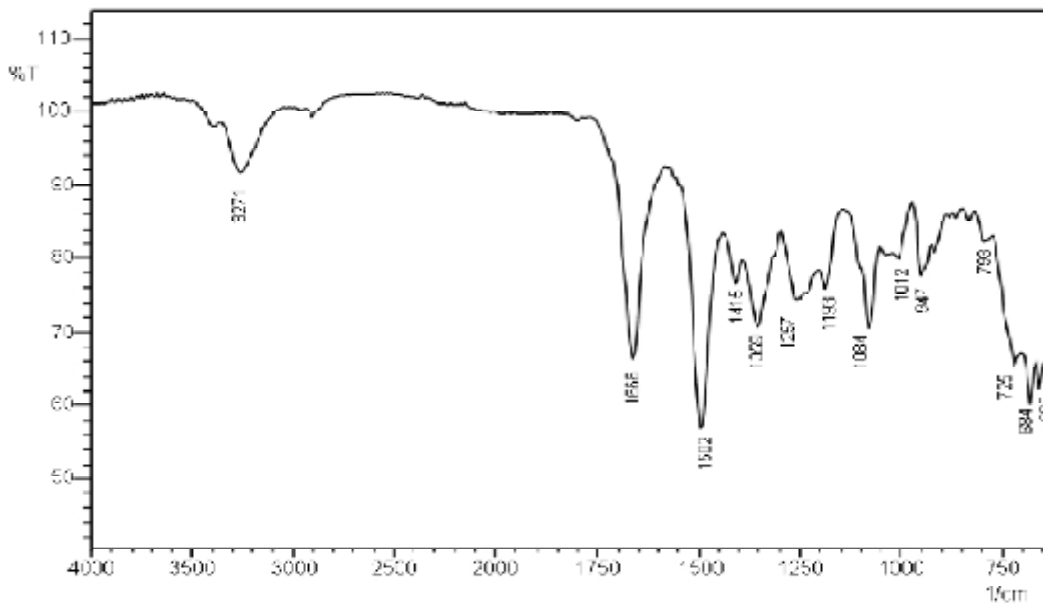
Bulunan sonuçlara göre DTOF reçinesinde, TUF reçinesine oranla beklenen şekilde daha yüksek kükürt oranı deneysel olarak bulunmuştur. Bu çalışmada kükürt oranı farklı olan, benzer tiyo reçinelerle çözeltilerden Ag^+ iyonu adsorpsiyonlarının incelenmesi amaçlanmıştır.

5.1.2. FTIR analizi

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere sentezlenen DTOF reçinesinin ve TUF reçinesinin karakterizasyonları için FTIR spektrumları alınmıştır. FTIR analizi sonucunda elde edilen spektrumlar Şekil 5.1’de ve Şekil 5.2’de gösterilmektedir.

5.1.2.1.DTOF reçinesinin FTIR analizi

DTOF reçinesinin elde edilen FTIR spektrumu Şekil 5.1’de gösterilmiştir. DTOF reçinesinin FTIR analizi ile elde edilen spektrum değerlendirildiğinde DTOF reçinesinde, 3271 cm^{-1} deki pik sekonder amindeki $>N-H$ grubuna ait gerilme titreşimlerine aittir [1]. Bu pikin şiddetinin düşük olması sekonder amin miktarının düşük olduğunu göstermektedir. 1666 cm^{-1} deki pikin $>C=S$ gerilmesine ait olduğu ve 1084 cm^{-1} deki pikin de C-O-C yapısına ait olduğu belirlenmiştir [7, 19, 76].

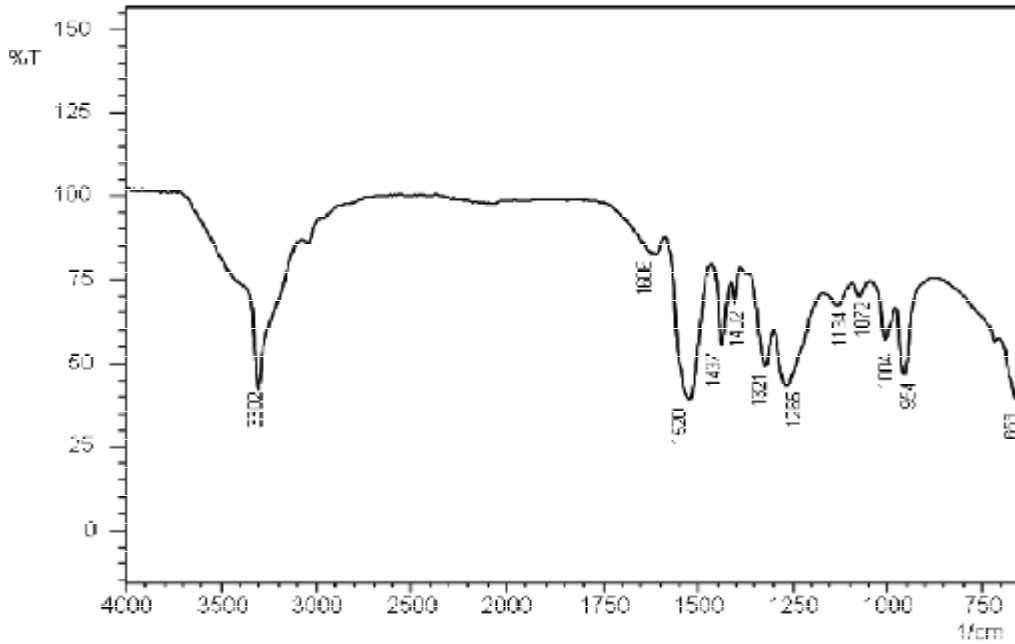


Şekil 5.1. DTOF reçinesinin FTIR spektrumu

5.1.2.2. TUF reçinesinin FTIR analizi

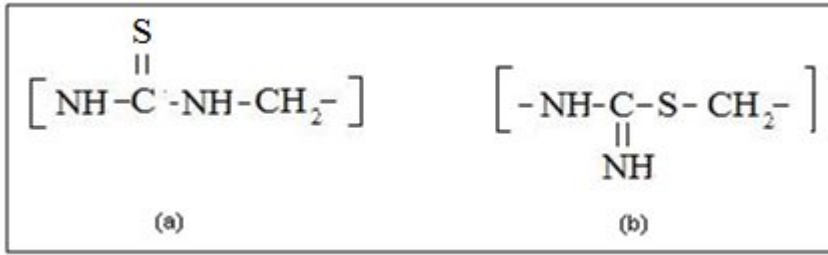
TUF reçinesi FTIR analizi sonucunda elde edilen spektrumlar Şekil 5.2'de gösterilmiştir. TUF reçinesinin FTIR analizi ile elde edilen spektrumları değerlendirilmiş ve TUF reçinesinde aşağıda belirtilen grupların yer aldığı belirlenmiştir. 1606 cm^{-1} ve 1134 cm^{-1} 'deki piklerin -C=N- grubuna, 3302 cm^{-1} 'deki pikin sekonder amin grubundaki $>\text{N-H}$ 'a ait olduğu, 1071 cm^{-1} 'deki pikin C-O-C yapısına ait olduğu kaydedilmiştir [7,19,75].

Ni ve çalışma arkadaşları bir çalışmada TUF reçinesinin yapısında, 954 cm^{-1} 'de -C-S- (tiyoeter) ve 1520 'de C=NH yapılarının olmasından dolayı TUF reçinesinin Şekil 5.3-a'da gösterilen tiyoüre yapısında ve Şekil 5.3-b'de gösterilen tiyoeter yapısında bulunduğunu ileri sürmüşlerdir [30].

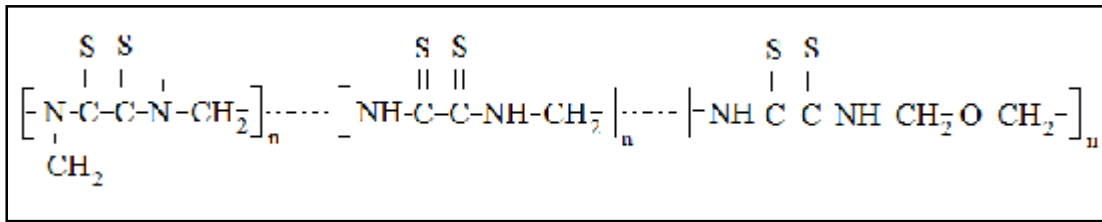


Şekil 5.2. TUF reçinesinin FTIR spektrumu

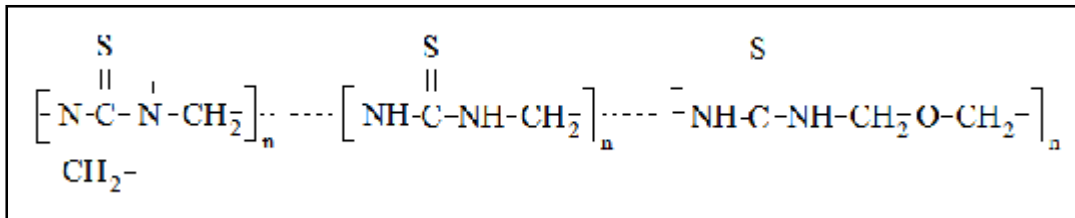
Sentezlenmiş DTOF ve TUF reçinelerinin elementel analiz ve FTIR spektrumlarından edilen sonuçlara dayanarak DTOF reçinesi için Şekil 5.4'de verilen yapılar ve TUF reçinesi için de Şekil 5.5'de verilen yapılar önerilmektedir.



Şekil 5.3. TUF reçinesindeki tiiyöüre (a) ve tiiyöeter (b) yapısı



Şekil 5.4. DTOF reçinesinin önerilen yapısı



Şekil 5.5. TUF reçinesinin önerilen yapısı

5.1.3. DTOF reçinesinin çözünlük testleri

Yeni sentezlenmiş DTOF reçinesinin 1 M NaOH, 1 M H₂SO₄, 1 M HNO₃, 1 M HCl çözeltileri içerisindeki çözünlüğü incelenmiştir. 0,1 g DTOF reçinesinin 100 mL'lik çözeltiler içerisinde çözünüp çözünmediği incelendiğinde 1 M HNO₃, 1 M HCl içerisinde çözünmediği, 1 M NaOH içerisinde ise %54 çözünme veya bozunma meydana geldiği deneysel olarak bulunmuştur.

5.2. Kesikli Metot ile Gümüş Adsorpsiyon Çalışmaları

5.2.1. Başlangıç pH'sının etkisi

5.2.1.1. DTOF Reçinesi ile Ag⁺ iyonu adsorpsiyonu

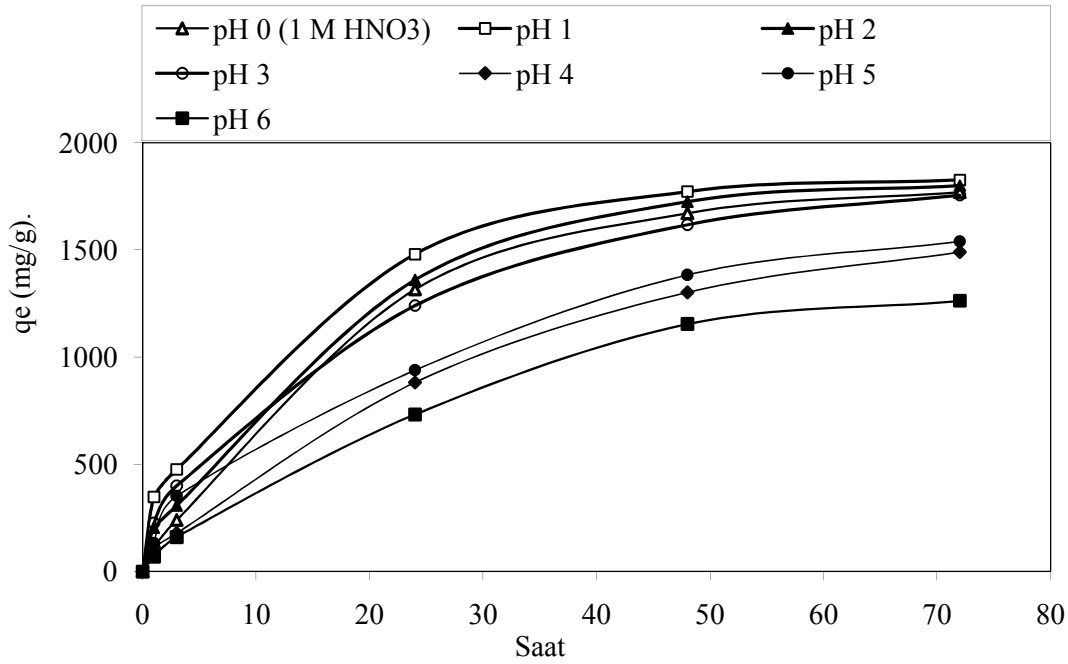
Başlangıç pH'sının DTOF reçinesinin gümüş adsorpsiyonuna etkisi, 1000 mg/L 200 mL Ag⁺ iyonu çözeltileri ve 0,1 g reçine kullanılarak yapılan 72 saatlik çalışma ile deneysel olarak bulunmuştur. Bu amaçla pH=0-6 aralığında Ag⁺ iyonu adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar gram başına tutulan Ag⁺ iyonu şeklinde hesaplanarak Tablo 5.2'de ve Şekil 5.6'da gösterilmiştir.

Tablo 5.2. DTOF reçinesinin Ag⁺ adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

Adsorplanan gümüş miktarı, qe (Ag ⁺ mg/g reçine)					
Süre (Saat)	1	3	24	48	72
pH 0 (1 M HNO ₃)	112	240	1315	1671	1769
pH 1	348	476	1480	1772	1826
pH 2	204	308	1360	1725	1800
pH 3	227	400	1240	1617	1755
pH 4	114	179	882	1302	1490
pH 5	132	352	939	1383	1539
pH 6	69	160	732	1154	1262

Elde edilen deneysel sonuçlara göre, Şekil 5.6'da görüldüğü gibi genelde pH değerinin azalmasıyla Ag⁺ iyonu adsorpsiyonunda artış gözlenmiştir. Çalışma sonunda DTOF reçinesi ile Ag⁺ iyonları adsorpsiyonu pH= 0-6 aralığında genel olarak birbirine yakın bulunmuştur. Fakat pH=1'de adsorpsiyonun daha iyi olduğu tespit edildiğinden bundan sonra yapılacak DTOF ile Ag⁺ iyonları adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak optimum pH olarak, pH=1 seçilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarının bu pH değerinde yapılması sayesinde birçok metal iyonu pH=1'de hidroksitleri halinde çökelti oluşturmayacak, dolayısıyla reçine başka metal

iyonlarının çöktürmeleri ile kirlenmeyecek ve böylece yalnız adsorpsiyon etkisi gözlenebilecektir. pH=0 değerinde ise Ag^+ iyonları adsorpsiyonunda bir miktar düşme görülmüştür. Adsorpsiyondaki bu düşüş, yüksek asitlikte H^+ iyonu ile Ag^+ iyonlarının adsorpsiyon için rekabet halinde olmasından kaynaklanabilir. Yapılan çalışmada en yüksek tutunma miktarının, Q_{max} ; 1800 mg/g olduğu tespit edilmiştir.



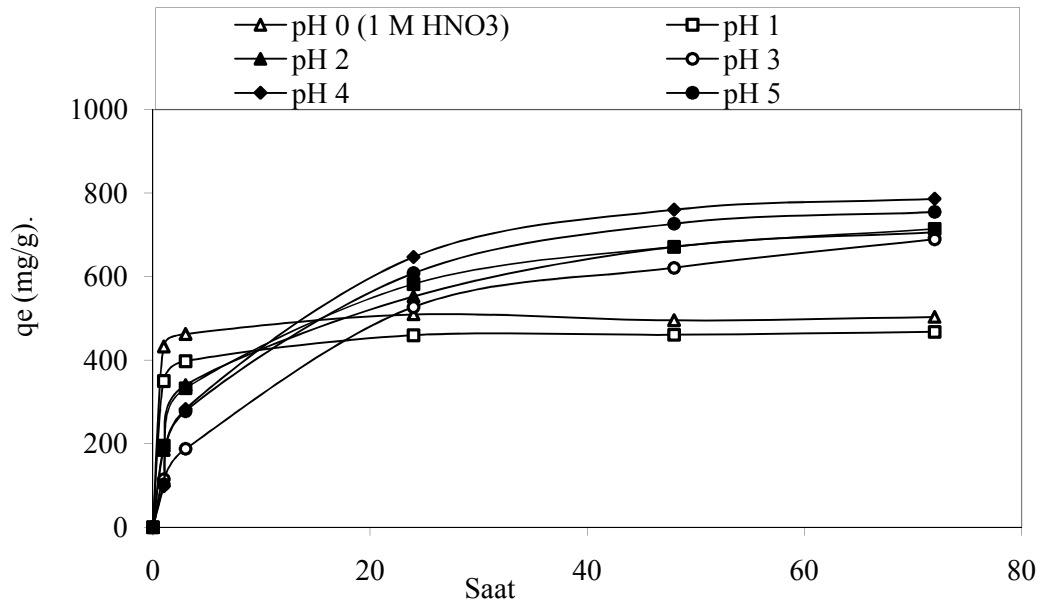
Şekil 5.6. DTOF reçinesinin Ag^+ adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

5.2.1.2. TUF Reçinesi ile Ag^+ adsorpsiyonu

Başlangıç pH'sının TUF reçinesine gümüş adsorpsiyona etkisi, 500 mg/L 200 mL Ag^+ iyonu çözeltileri ve 0,1 g reçine kullanılarak yapılan 72 saatlik çalışma ile deneysel olarak bulunmuştur. Bu amaçla pH=0-6 aralığında Ag^+ adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar gram başına tutulan Ag^+ iyonu şeklinde hesaplanarak Tablo 5.3'te ve Şekil 5.7'de gösterilmiştir.

Tablo 5.3. TUF reçinesine Ag^+ adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

Adsorplanan gümüş miktarı, q_e (Ag^+ mg/g reçine)						
Süre (Saat)	1	2	3	24	48	72
pH 0 (1 M HNO_3)	432,5	440	462,5	509,5	495,5	503,5
pH 1	350,0	365	397,5	459,5	460,5	467,5
pH 2	185,0	260	340,0	552,5	671,5	706,5
pH 3	115,0	170	187,5	527,0	621,0	689,0
pH 4	98,0	214	282,5	646,5	725,5	641,5
pH 5	102,5	250	277,5	608,0	726,5	754,5
pH 6	195,0	270	332,5	582,0	671,0	714,0

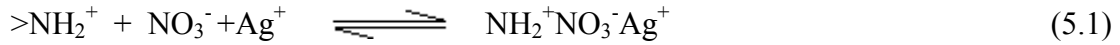
Şekil 5.7. DTOF reçinesine Ag^+ adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

Şekil 5.7'de görüldüğü üzere TUF reçinesine Ag^+ iyonları adsorpsiyonunda pH=0-6 aralığında birbirine yakın sonuçlar elde edildiğinden, bu aralıktaki her pH değerinde adsorpsiyon çalışmasının yapılabilir olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte çalışma sonucunda TUF reçinesine en yüksek Ag^+ iyonu adsorpsiyonunun pH = 4'de olduğu bulunmuştur. Fakat birçok metal iyonunun pH=4 ve üzerinde çökelti

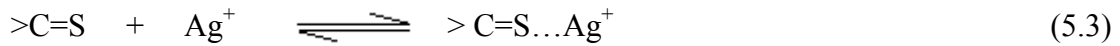
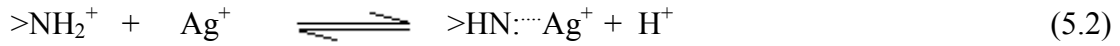
oluşturmasından dolayı daha sonraki çalışmalarda pH=3 uygun adsorpsiyon çalışma pH'sı olarak seçilmiştir.

Şekil 5.7 incelendiğinde, düşük pH değerlerinde TUF reçinesine Ag^+ iyonu adsorpsiyonunun daha hızlı fakat daha düşük değerlerde gerçekleştiği görülürken, yüksek pH değerlerinde TUF reçinesine Ag^+ iyonları adsorpsiyonunun yavaş fakat daha yüksek değerlere ulaştığı görülmektedir. Bu sonuçlara bakılarak TUF reçinesine Ag^+ iyonu adsorpsiyonunun düşük pH değerlerinde daha çok iyonik etkileşim (Denklem 5.1) ile meydana geldiği, yüksek pH değerlerinde ise Ag^+ iyonu adsorpsiyonunun daha çok şelat etkileşim (Denklem 5.2 ve Denklem 5.3) ile meydana geldiği söylenebilir.

İyonik etkileşim



Şelat etkileşim



5.2.2. Adsorpsiyon sırasındaki pH değişimi

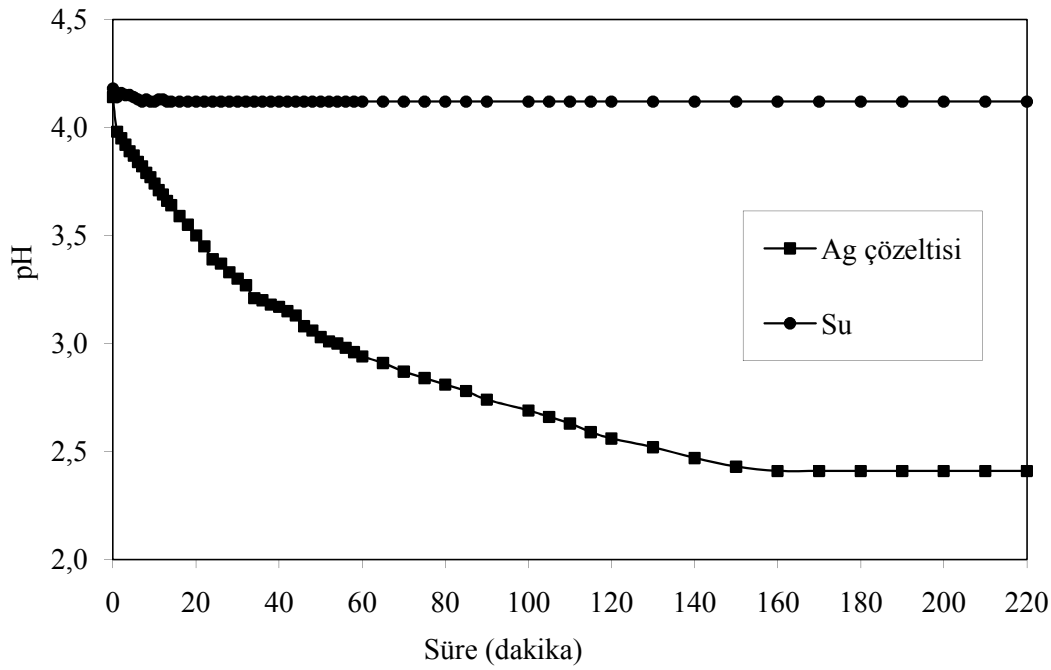
5.2.2.1. DTOF reçinesi ile adsorpsiyon

DTOF reçinesine Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu sırasında pH değerinde meydana gelen değişimleri incelemek amacıyla, başlangıç pH'sı ayarlanan 100 mL 1000 mg/L Ag^+ çözeltisine 1 g reçine ilave edilmiştir. Ayrıca aynı çalışma saf su ile de tekrar edilerek, pH değişimleri karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.4'te ve Şekil 5.8'de verilmiştir.

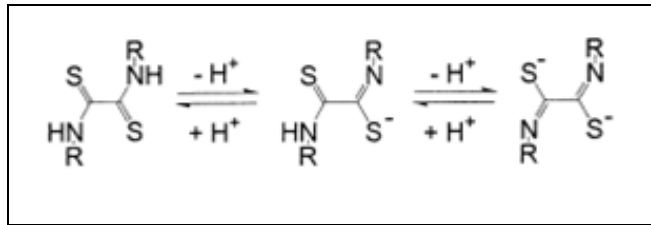
Tablo 5.4. DTOF reçinesi adsorbsiyon sırasındaki pH değişimi

Süre (dk)	pH Ag ⁺ çöz.	pH destile su	Süre (dk)	pH Ag ⁺ çöz.	pH destile su	Süre (dk)	pH Ag ⁺ çöz.	pH destile su
0	4,14	4,18	26	3,37	4,12	70	2,87	4,12
1	3,98	4,14	28	3,33	4,12	75	2,84	4,12
2	3,95	4,16	30	3,3	4,12	80	2,81	4,12
3	3,92	4,15	32	3,27	4,12	85	2,78	4,12
4	3,89	4,15	34	3,21	4,12	90	2,74	4,12
5	3,87	4,14	36	3,2	4,12	100	2,69	4,12
6	3,84	4,13	38	3,18	4,12	105	2,66	4,12
7	3,82	4,12	40	3,17	4,12	110	2,63	4,12
8	3,79	4,13	42	3,15	4,12	115	2,59	4,12
9	3,77	4,12	44	3,13	4,12	120	2,56	4,12
10	3,74	4,12	46	3,08	4,12	130	2,52	4,12
12	3,69	4,13	48	3,06	4,12	140	2,47	4,12
13	3,66	4,12	50	3,03	4,12	150	2,43	4,12
14	3,64	4,12	52	3,01	4,12	160	2,41	4,12
16	3,59	4,12	54	3,00	4,12	170	2,41	4,12
18	3,55	4,12	56	2,98	4,12	180	2,41	4,12
20	3,50	4,12	58	2,96	4,12	190	2,41	4,12
22	3,45	4,12	60	2,94	4,12	200	2,41	4,12
24	3,39	4,12	65	2,91	4,12	210	2,41	4,12

DTOF ve TUF reçineleri asidik ortamda üretildiği için ayrılamayan bağlı H⁺ iyonları olabilir. Dolayısıyla çözelti ve reçine arasında H⁺ iyonları denge oluşturabilir. Asidik çözeltilerde reçineler üzerinde daha fazla H⁺ tutunabilir. DTOF ve TUF reçineleri N, S ve O atomları üzerinden protonlanabilmektedir. DTOF reçinesinin protonlanması Şekil 5.9'da gösterilmektedir. Tablo 5.4'te ve Şekil 5.8'de görüldüğü gibi Ag⁺ iyonu çözeltisinin pH'sında düşme meydana gelmektedir. pH'da meydana gelen bu düşme, reçineden H⁺ iyonlarının ayrıldığını göstermektedir. Bu da reçinede N ve S atomları üzerindeki bağlı H⁺ iyonları yerine Ag⁺ iyonlarının koordinasyonunun şelat etkisi ile olabilmesinden kaynaklanmaktadır. Şekil 5.9'da bir ditiyooksamit türevi üzerine H⁺ bağlanması ve ayrılması gösterilmiştir [77].



Şekil 5.8. DTOF reçinesi adsorpsiyon sırasındaki pH değişimi



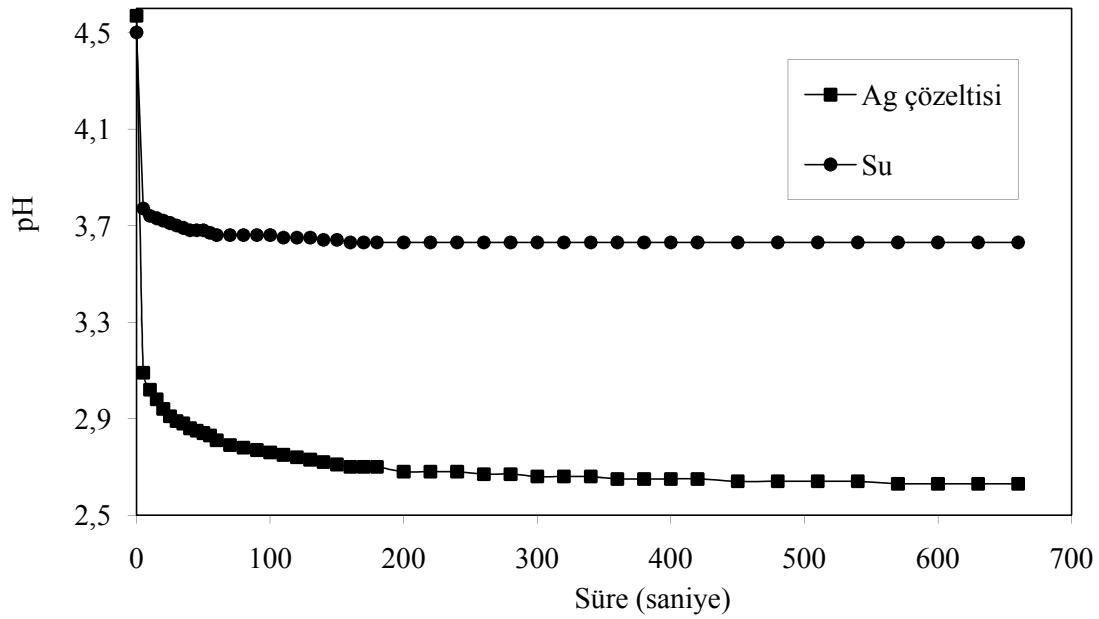
Şekil 5.9. Ditiyooksamitin protonlanma dengesi

5.2.2.2. TUF reçinesi ile adsorpsiyon

TUF reçinesine Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu sırasında pH değerinde meydana gelen değişimleri incelemek amacıyla, başlangıç pH'sı ayarlanan 100 mL 1000 mg/L Ag^+ çözeltisine 1 g reçine ilave edilmiştir. Çözeltideki pH değişimleri pH metreyle ölçülerek kaydedilmiştir. Ayrıca aynı çalışma destile su ile de tekrar edilerek, pH'da meydana gelen değişimler incelenerek Ag^+ çözeltisi ile yapılan çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.5'te ve Şekil 5.10'da görülmektedir.

Tablo 5.5. Tiyoüre reçinesi adsorbsiyon sırasındaki pH değışimi

Süre (sn)	pH Ag ⁺ çöz.	pH destile su	Süre (sn)	pH Ag ⁺ çöz.	pH destile su	Süre (sn)	pH Ag ⁺ çöz.	pH destile su
0	4,57	4,5	90	2,77	3,66	300	2,66	3,63
5	3,09	3,77	100	2,76	3,66	320	2,66	3,63
10	3,02	3,74	110	2,75	3,65	340	2,66	3,63
15	2,98	3,73	120	2,74	3,65	360	2,65	3,63
20	2,94	3,72	130	2,73	3,65	380	2,65	3,63
25	2,91	3,71	140	2,72	3,64	400	2,65	3,63
30	2,89	3,7	150	2,71	3,64	420	2,65	3,63
35	2,88	3,69	160	2,7	3,63	450	2,64	3,63
40	2,86	3,68	170	2,7	3,63	480	2,64	3,63
45	2,85	3,68	180	2,7	3,63	510	2,64	3,63
50	2,84	3,68	200	2,68	3,63	540	2,64	3,63
55	2,83	3,67	220	2,68	3,63	570	2,63	3,63
60	2,81	3,66	240	2,68	3,63	600	2,63	3,63
70	2,79	3,66	260	2,67	3,63	630	2,63	3,63
80	2,78	3,66	280	2,67	3,63	660	2,63	3,63



Şekil 5.10. DTOF reçinesi adsorbsiyon sırasındaki pH değışimi

Şekil 5.10'da görüldüğü gibi Ag^+ çözeltisinin pH değerinde zamanla düşme meydana gelmektedir. pH değerindeki bu düşme TUF reçinesinden H^+ iyonlarının ayrıldığını göstermektedir. Bunun da reçinedeki N ve S atomları üzerindeki bağlı H^+ iyonları yerine Ag^+ iyonlarının koordinasyonundan kaynaklandığı söylenebilir (Denklem 5.2 ve Denklem 5.3).

5.2.3. DTOF ve TUF reçinelerinin H^+ iyonu kapasitesi

5.2.3.1. DTOF reçinesi H^+ iyonu kapasitesi

DTOF reçinesinin H^+ iyonu kapasitesini belirlemek amacıyla ayarlı 100 mL 0,1 M HCl içerisinde 30 dk bekletilen 1 g DTOF reçinesi, süzme, yıkama ve kurutma işlem basamaklarından geçirilmiştir. Daha sonra 100 mL su bulunan erlene alınan DTOF 0,05 M NaOH çözeltisi kullanılarak fenolftaleyn indikatörlüğünde titrasyonla tayin edilmiştir. Titrasyon sonunda DTOF reçinesinin H^+ kapasitesi 0,60 mmol H^+ /g reçine olarak hesaplanmıştır.

5.2.3.2. TUF reçinesi H^+ iyonu kapasitesi

TUF reçinesinin H^+ iyonu kapasitesi de DTOF ile aynı işlem basamakları uygulanarak belirlenmiştir. NaOH ile titre edilerek bulunan sarfiyattan yola çıkılarak 1 g tiyoüre reçinesinin H^+ iyonu kapasitesi 0,31 mmol H^+ /g reçine olarak hesaplanmıştır. DTOF ve TUF reçinelerinin H^+ kapasiteleri karşılaştırıldığında DTOF reçinesinin H^+ iyonu kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

5.2.4. DTOF ve TUF reçinelerinin gümüş adsorpsiyon kapasiteleri

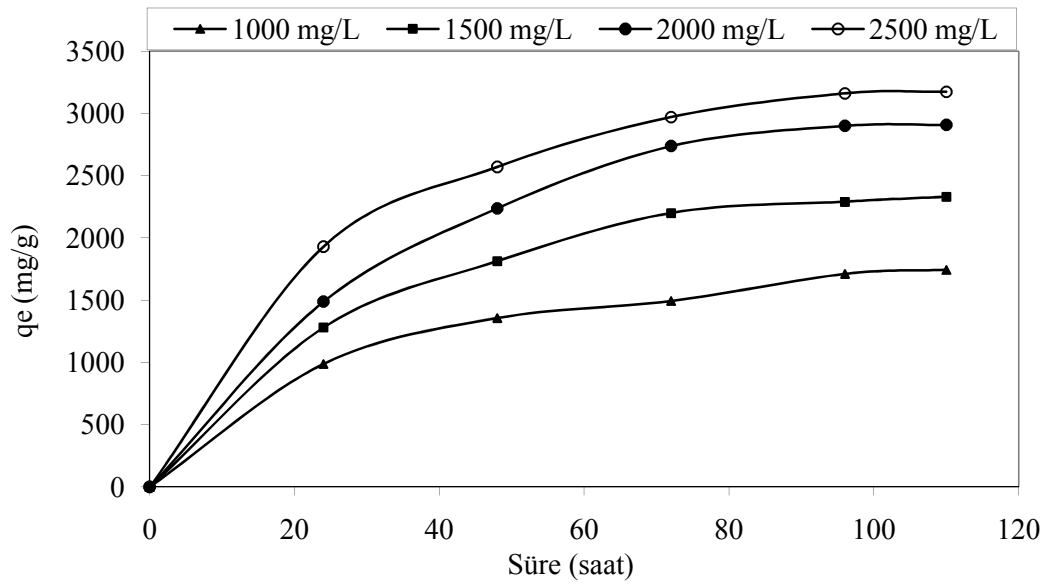
5.2.4.1. DTOF reçinesi Ag^+ adsorpsiyon kapasitesi

DTOF reçinesine Ag^+ adsorpsiyon kapasitesini tespit etmek amacıyla 1000 mg/L, 1500 mg/L, 2000 mg/L, 2500 mg/L, 3000 mg/L ve 3500 mg/L konsantrasyonlarında 250'şer mL Ag^+ çözeltileri ve 0,1 gram DTOF reçinesi kullanılmıştır. 120 saat

boyunca çalkalayıcıda çalışılan çözeltilerden belirli aralıklarla numuneler alınmıştır. Bu çalışma sonucunda elde edilen veriler Tablo 5.6'da ve Şekil 5.11'de verilmiştir.

Tablo 5.6. DTOF reçinesi farklı konsantrasyonlardaki Ag^+ adsorpsiyonu (Co: Başlangıç konsantrasyonu)

Adsorplanan gümüş miktarı q_e (mg Ag^+ /g reçine)					
Co (mg/L)	24 saat	48 saat	72 saat	96 saat	120 saat
1000	988	1356	1494	1711	1744
1500	1280	1813	2200	2290	2330
2000	1488	2238	2738	2900	2908
2500	1930	2570	2970	3160	3173



Şekil 5.11. DTOF reçinesi farklı konsantrasyonlardaki Ag^+ adsorpsiyonu (q_e : Adsorplanan gümüş miktarı)

Langmuir izotermi, denge adsorpsiyon davranışını yorumlamak amacıyla başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bu izoterm; katı yüzeyindeki adsorpsiyonun tek tabakalı adsorpsiyon olduğunu, adsorplayıcı yüzeyindeki her bir bağ noktasının affinitesinin aynı olduğunu kabul eder. Ayrıca bu izoterme göre; adsorplanmış moleküller arasında etkileşim yoktur ve bu moleküller katı yüzeyi etrafında hareket edemezler. Bu çalışmada kimyasal adsorpsiyon (iyonik veya şelat etkileşimi) meydana geldiği

ve kimyasal adsorpsiyonun da tek tabakalı bir adsorpsiyon oluşturduğu düşünüldüğünden adsorpsiyon kapasiteleri Denklem 5.4'te gösterilen Langmuir izotermi kullanılarak hesaplanmıştır [75,78].

Langmuir izotermi:

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot C_e}{b + C_e} \quad (5.4)$$

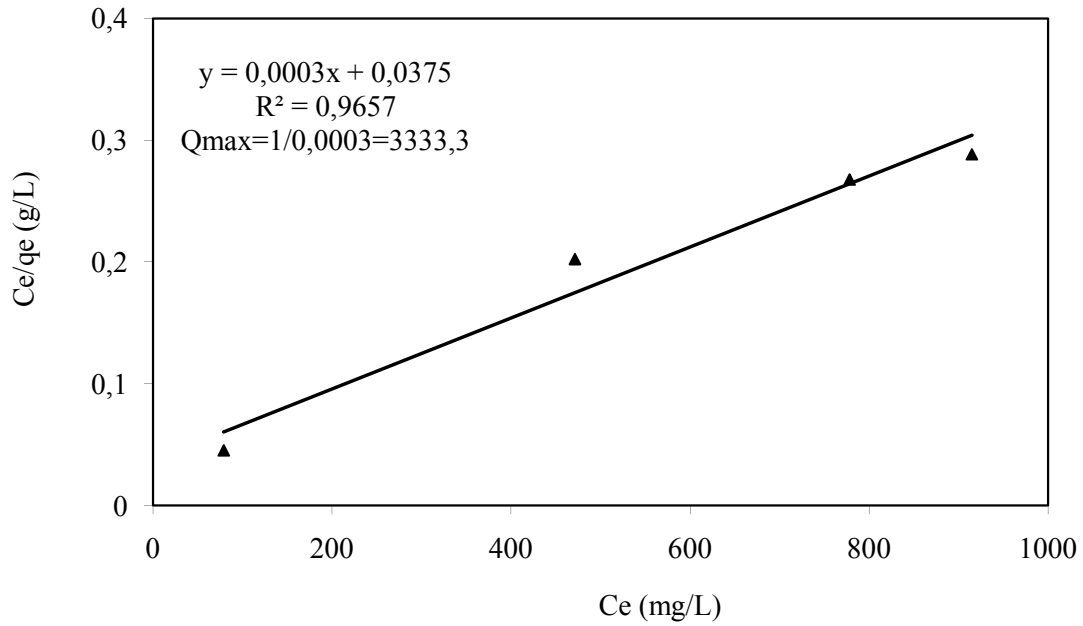
Burada; C_e ; denge halindeki çözelti konsantrasyonu (mg/L), q_e ; dengedeki birim reçine başına adsorplanan miktar (mg/g), Q_{max} ; birim reçine başına adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve b ; adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg) dir.

DTOF reçinesi ile yapılan farklı C_0 ; başlangıç konsantrasyonlardaki Ag^+ iyonu adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen C_e , denge konsantrasyonları ve q_e , adsorplanan gümüş miktarları Tablo 5.7'de verilmiştir.

Tablo 5.7. DTOF Ag^+ iyonu adsorpsiyon kapasitesi

C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	C_e/q_e (g/L)
1000	1744	79,1	0,0454
1500	2330	471,5	0,2024
2000	2908	778,5	0,2677
2500	3173	915,0	0,2884

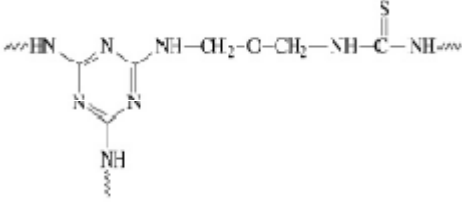
DTOF reçinesine farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip çözeltilerdeki Ag^+ iyonları adsorpsiyon çalışmalarının sonucunda elde edilen ve verilerden yola çıkarak hesaplanan ve Tablo 5.7'de verilen C_e/q_e değerlerine karşı C_e denge konsantrasyonu arasında grafik çizilmiştir (Şekil 5.12). Şekil 5.12 de verilen grafiğin eğiminden DTOF reçinesinin Ag^+ iyonu adsorpsiyon kapasitesi Q_{max} ; 3333,3 mg Ag^+ /g reçine bir başka deyişle 30,86 mmol Ag^+ /g reçine olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti b ise; 0,008 L/mg olarak bulunmuştur.



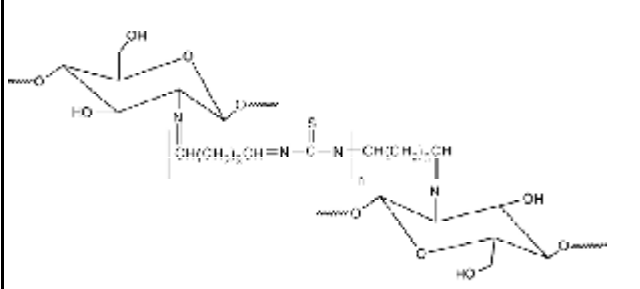
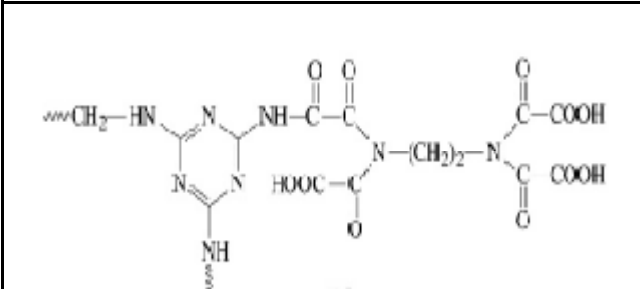
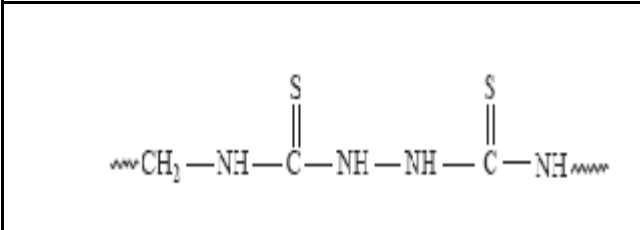
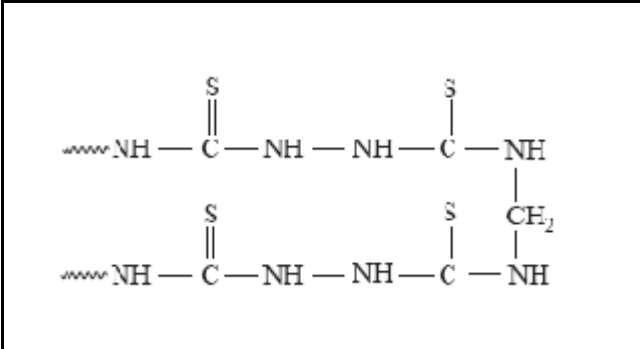
Şekil 5.12. DTOF Ag^+ iyonu adsorpsiyon kapasitesi (C_e , denge konsantrasyonları ve q_e , adsorplanan gümüş miktarı)

Literatürde şelat oluşturucu reçinelerle yapılmış Ag^+ iyonu adsorpsiyon çalışmaları incelendiğinde, DTOF reçinesinin yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Bunun da DTOF reçinesinin yüksek oranda S ve N içerikli bir reçine olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Tablo 5.8’de Ag^+ iyonu adsorpsiyonunda kullanılan bazı reçineler ve bu reçinelerin adsorpsiyon kapasiteleri verilmiştir.

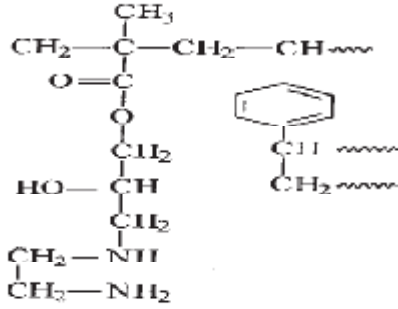
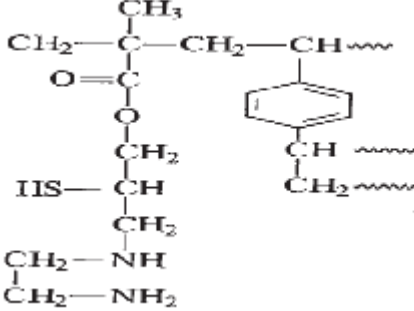
Tablo 5.8. Literatürde bulunan farklı reçinelerin Ag^+ adsorpsiyon kapasiteleri

Reçinenin Yapısı	Ag^+ ads. kapasitesi	Kaynak
 <p>Melamin-formaldehit-tüyoüre</p>	0,95 mmol/g	[79]

Tablo 5.8. Literatürde bulunan farklı reçinelerin Ag⁺ adsorpsiyon kapasiteleri (devam)

 <p>Çitosan-tiyöre-glutaraldehit</p>	2,220 mmol/g	[24]
 <p>Melamin-EDTA</p>	0,05 mmol/g	[79]
 <p>Bistiyöre formaldehit(1:1)</p>	6,10 mmol/g	[52]
 <p>Bistiyöre formaldehit (2:1)</p>	8,25 mmol/g	[52]

Tablo 5.8. Literatürde bulunan farklı reçinelerin Ag⁺ adsorpsiyon kapasiteleri (devam)

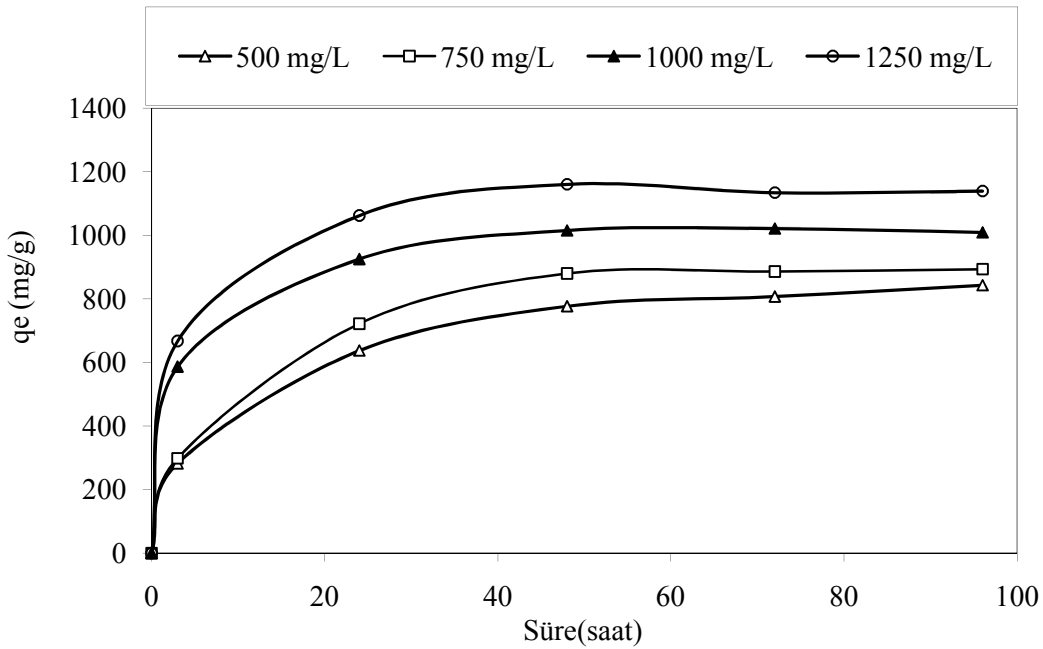
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{[- NH- C - N-CH}_2\text{-]}_a\text{-} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \text{[- N - C - NH - CH}_2\text{-]}_b\text{-} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$ <p>Tiyöre- formaldehit</p>	13,1 mmol/g,	[30]
 <p>Etilendiamin bağlı reçine</p>	1,2 mmol/g	[68]
 <p>Etilendiamin ve tiyol bağlı reçine</p>	2,8 mmol/g	[68]

5.2.3.1. TUF reçinesi Ag⁺ adsorpsiyon kapasitesi

TUF reçinesinin reçinesine Ag⁺ adsorpsiyon kapasitesini tespit etmek amacıyla 500 mg/L, 750 mg/L, 1000 mg/L, 1250 mg/L, konsantrasyonlarında 250'şer mL Ag⁺ çözeltileri ve 0,1 gram TUF reçinesi kullanıldı. Çalkalayıcıda 96 saat boyunca çalkalanan çözeltilerden belirli aralıklarla numuneler alındı. Bu çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 5.9'da ve Şekil 5.13'de verilmiştir.

Tablo 5.9. TUF reçinesi farklı konsantrasyonlardaki Ag^+ adsorpsiyonu (Co: Başlangıç konsantrasyonu)

Adsorplanan gümüş miktarı q_e (Ag^+ mg/g reçine)					
Co (mg/L)	3 saat	24 saat	48 saat	72 saat	96 saat
500	282,0	637,0	776,5	807,0	842,5
750	298,0	722,0	880,0	886,0	893,5
1000	586,5	925,0	1015,0	1021,0	1009,0
1250	667,0	1062,0	1130,0	1134,0	1139,0



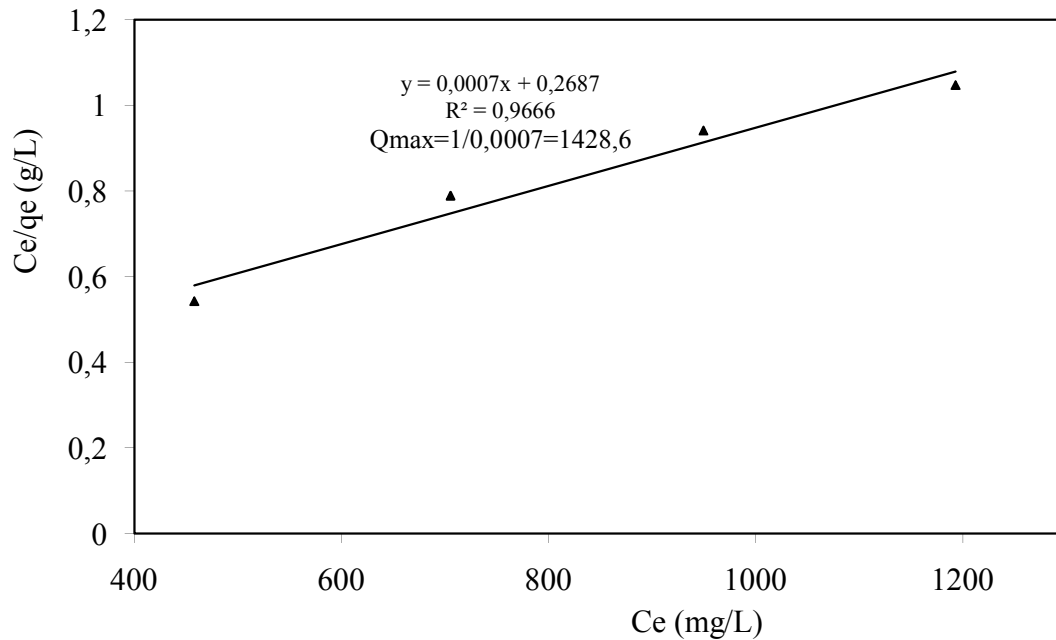
Şekil 5.13. TUF reçinesi farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki Ag^+ adsorpsiyonu

TUF reçinesi ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında da adsorpsiyon kapasitesini hesaplamak için Langmuir izotermi kullanılmıştır. Bu amaçla kullanılmak üzere TUF ile yapılan farklı Co; başlangıç konsantrasyonlarındaki Ag^+ iyonu adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen C_e , denge konsantrasyonları ve q_e , adsorplanan gümüş miktarları hesaplanarak, Tablo 5.10'da verilmiştir. TUF reçinesine farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip çözeltilerdeki Ag^+ adsorpsiyon çalışmalarının sonucunda elde edilen verilerden yola çıkarak Langmuir izotermi değişkenleri ile çizilen grafik Şekil 5.14 de görülmektedir. Bu grafikteki doğru denkleminden faydalanarak TUF

reçinesinin Langmuir izotermi adsorpsiyon kapasitesi Q; 1428,6 mg Ag⁺/g reçine bir başka deyişle 13,24 mmol Ag⁺/ g reçine, adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti b ise; 0,0026 (L/mg) olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, DTOF reçinesinin TUF reçinesine göre Ag⁺ iyonları için daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Her iki reçine de benzer yapılarda olmalarına rağmen DTOF reçinesi, TUF reçinesine göre daha yüksek oranda N ve S içermektedir.

Tablo 5.10. TUF reçinesi adsorpsiyon kapasitesi

Co (mg/L)	qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Ce/qe (g/L)
500	842,5	457,9	0,5435
750	893,5	705,3	0,7894
1000	1009,0	949,6	0,9411
1250	1139,0	1193,1	1,0475



Şekil 5.14. TUF Ag⁺ adsorpsiyon kapasitesi

5.3. Kolon Çalışmaları

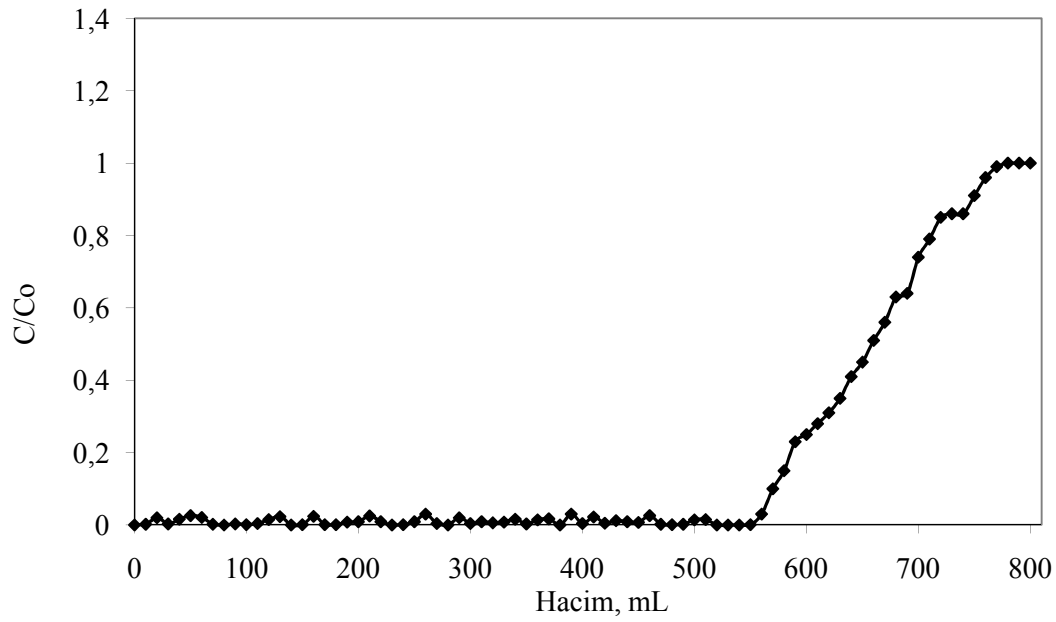
5.3.1. Adsorbsiyon çalışmaları

5.3.1.1. DTOF adsorbsiyon çalışmaları

Yapılan kolon çalışmalarında, değişik kolon çapları, reçine miktarları, başlangıç konsantrasyonları ve akış hızlarıyla ön denemeler yapılmıştır. Bu ön denemeler sonucunda DTOF reçinesi ile kolonda adsorpsiyon çalışmaları 1,87 mm yarıçaplı kolon ve içerisine doldurulan 0,15 g reçine ile yapılmıştır. Reçinenin şartlandırılması amacıyla kolondaki reçine üzerinden 1 M H₂SO₄ ile 1 M tiyoüre geçirilmiştir. Daha sonra kolondan pH'sı 1'e ayarlanan 200 mg/L Ag⁺ çözeltisi 0,3 mL/dk akış hızında peristaltik pompa yardımıyla geçirilerek adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Kolondan geçen çözeltilerde Ag⁺ iyonları analiz edilerek elde edilen sonuçlar Tablo 5.11 ve Şekil 5.15'de verilmiştir.

Tablo 5.11. DTOF reçinesi Ag⁺ iyonları kolon adsorbsiyonu (Co: Başlangıç konsantrasyonu, C: Kolondan geçen çözelti konsantrasyonu)

Hacim, mL	C/Co	Hacim, mL	C/Co	Hacim, mL	C/Co	Hacim, mL	C/Co
10	0,002	210	0,025	410	0,022	610	0,280
20	0,02	220	0,009	420	0,005	620	0,310
30	0,003	230	0,0000	430	0,012	630	0,350
40	0,016	240	0,001	440	0,009	640	0,410
50	0,026	250	0,009	450	0,007	650	0,450
60	0,021	260	0,03	460	0,026	660	0,510
70	0,002	270	0,004	470	0,002	670	0,560
80	0,000	280	0,009	480	0,001	680	0,630
90	0,003	290	0,02	490	0,002	690	0,640
100	0,001	300	0,004	500	0,014	700	0,740
110	0,004	310	0,009	510	0,015	710	0,790
120	0,015	320	0,006	520	0,000	720	0,850
130	0,023	330	0,008	530	0,000	730	0,860
140	0,000	340	0,016	540	0,000	740	0,860
150	0,001	350	0,003	550	0,001	750	0,910
160	0,024	360	0,014	560	0,03	760	0,960
170	0,001	370	0,017	570	0,100	770	1,000
180	0,001	380	0,000	580	0,150	780	1,000
190	0,008	390	0,030	590	0,230	790	1,000
200	0,009	400	0,004	600	0,250	800	1,000



Şekil 5.15. DTOF reçinesi Ag^+ iyonları kolon adsorpsiyonu (Co: Başlangıç konsantrasyonu, C: Kolondan geçen çözelti konsantrasyonu)

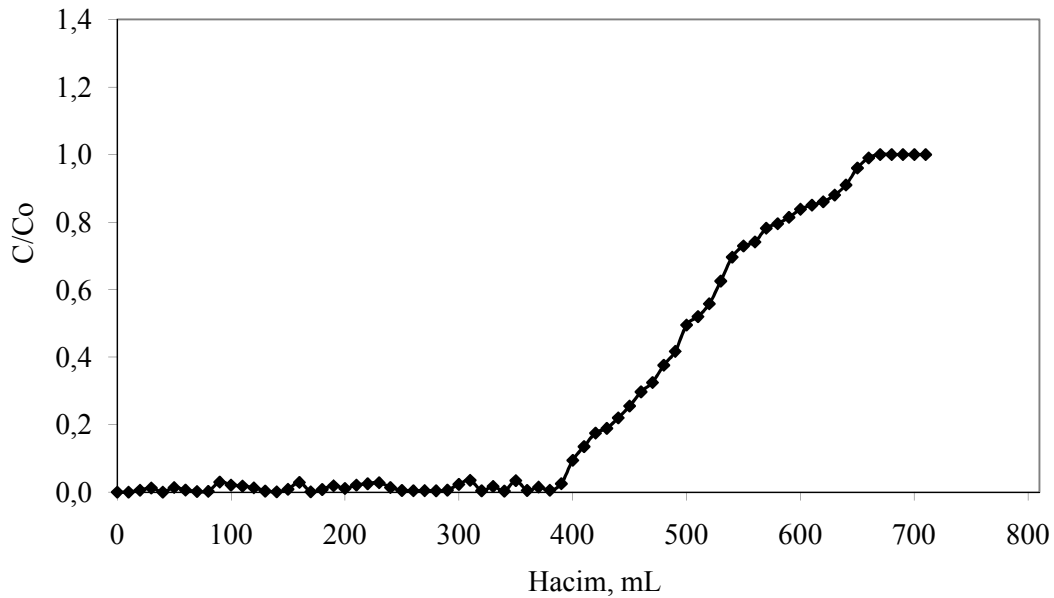
Çalışma sonucunda elde edilen ve Tablo 5.11'de ve Şekil 5.15'de gösterilen deneysel sonuçlara göre DTOF reçinesi, 200 mg/L Ag^+ çözeltisindeki Ag^+ iyonlarını 550 mL'lik hacme kadar oldukça iyi bir şekilde tutmaktadır. Bu sonuçlar bize DTOF reçinesi ile daha seyreltik çözeltilerdeki Ag^+ iyonlarının çok daha yüksek hacimlere kadar tutulabileceğini göstermektedir. Bu çalışma sonunda elde edilen verilerden toplam tutunan Ag^+ miktarı hesaplanarak, DTOF reçinesinin kolon adsorpsiyon kapasitesinin 861,8 mg Ag^+ /g reçine olduğu bulunmuştur.

5.3.1.1. TUF adsorpsiyon çalışması

TUF reçinesiyle kolon çalışması, DTOF reçinesiyle yapılan kolon çalışmasına benzer şekilde ve aynı kolonla yapılmıştır. TUF reçinesine Ag^+ iyonu adsorpsiyonu için belirlenen pH=3 optimum değerine ayarlanan 200 mg/L Ag^+ iyonu çözeltisi 0,3 mL/dk akış hızında peristaltik pompa kullanılarak kolondan geçirilmiş ve adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Kolon adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar Tablo 5.12'de ve Şekil 5.16'da verilmiştir.

Tablo 5.12. TUF reçinesi Ag^+ iyonu kolon adsorpsiyonu (Co: Başlangıç konsantrasyonu, C: Kolondan geçen çözelti konsantrasyonu)

Hacim (mL)	C/Co	Hacim (mL)	C/Co	Hacim (mL)	C/Co	Hacim (mL)	C/Co
0	0,000	180	0,008	360	0,005	540	0,696
10	0,000	190	0,019	370	0,015	550	0,729
20	0,006	200	0,011	380	0,006	560	0,741
30	0,012	210	0,021	390	0,025	570	0,782
40	0,000	220	0,025	400	0,095	580	0,795
50	0,014	230	0,028	410	0,135	590	0,814
60	0,006	240	0,014	420	0,175	600	0,838
70	0,002	250	0,005	430	0,189	610	0,850
80	0,003	260	0,004	440	0,220	620	0,860
90	0,030	270	0,005	450	0,255	630	0,880
100	0,021	280	0,004	460	0,297	640	0,910
110	0,018	290	0,006	470	0,325	650	0,960
120	0,013	300	0,023	480	0,376	660	0,990
130	0,003	310	0,035	490	0,417	670	1,000
140	0,001	320	0,004	500	0,495	680	1,000
150	0,009	330	0,017	510	0,520	690	1,000
160	0,029	340	0,003	520	0,558	700	1,000
170	0,001	350	0,034	530	0,625	710	1,000



Şekil 5.16. TUF reçinesi Ag^+ iyonu kolon adsorpsiyonu (Co: Başlangıç konsantrasyonu, C: Kolondan geçen çözelti konsantrasyonu)

Tablo 5.12’de ve Şekil 5.16’da gösterilen deneysel sonuçlara göre TUF reçinesi 200 mg/L Ag^+ iyonu çözeltisindeki Ag^+ iyonlarını 400 mL’lik hacme kadar oldukça iyi bir şekilde tutmaktadır. Bu sonuçlar bize TUF reçinesi ile daha seyreltik çözeltilerdeki Ag^+ iyonlarının çok daha yüksek hacimlere kadar tutulabileceğini göstermektedir. Bu çalışma sonunda elde edilen verilerden toplam adsorplanan Ag^+ iyonları miktarı hesaplanarak, TUF reçinesinin kolon adsorpsiyon kapasitesinin 666,8 mg Ag^+ /g reçine olduğu bulunmuştur. Her iki reçine ile yapılan kolon adsorpsiyon çalışmaları sonuçları değerlendirildiğinde; TUF reçinesi kolon adsorpsiyon kapasitesinin, DTOF reçinesi kolon adsorpsiyon kapasitesine göre daha düşük olduğu sonucuna ulaşılmaktadır.

5.3.2. Geri kazanım (sıyırma) çalışmaları

Yapılan geri kazanım çalışmalarında, geri kazanım çözeltisi olarak 1 M HNO_3 ve 1 M tiyoüre, 1 M tiyosülfat ve 1 M HNO_3 , 1 M tiyoüre ve 1 M H_2SO_4 çözeltileri ile ön denemeler yapılmıştır. En iyi geri kazanım 1 M tiyoüre ve 1 M H_2SO_4 içeren çözeltiyle bulunduğundan, DTOF ve TUF reçinelerinden kolon adsorpsiyonunda adsorplanan Ag^+ iyonları için geri kazanım çalışmaları bu çözelti kullanılarak yapılmıştır. Tablo 5.13’de verilen kompleks oluşum denge sabitleri incelendiğinde tiyoüre ile Ag^+ iyonlarının yüksek kompleks oluşum sabitine sahip olduğu görülmektedir. Bu sebeple geri kazanım çalışmalarında kompleksleştirici olarak tiyoüre seçilmiştir. Reçinelerin her ikisinin de protonlanabilmesinden dolayı geri kazanım çalışmalarında kompleksleştirici tiyoüre yanında H_2SO_4 kullanılmıştır.

Tablo 5.13. Bazı Ag^+ komplekslerinin oluşum denge sabitleri [11]

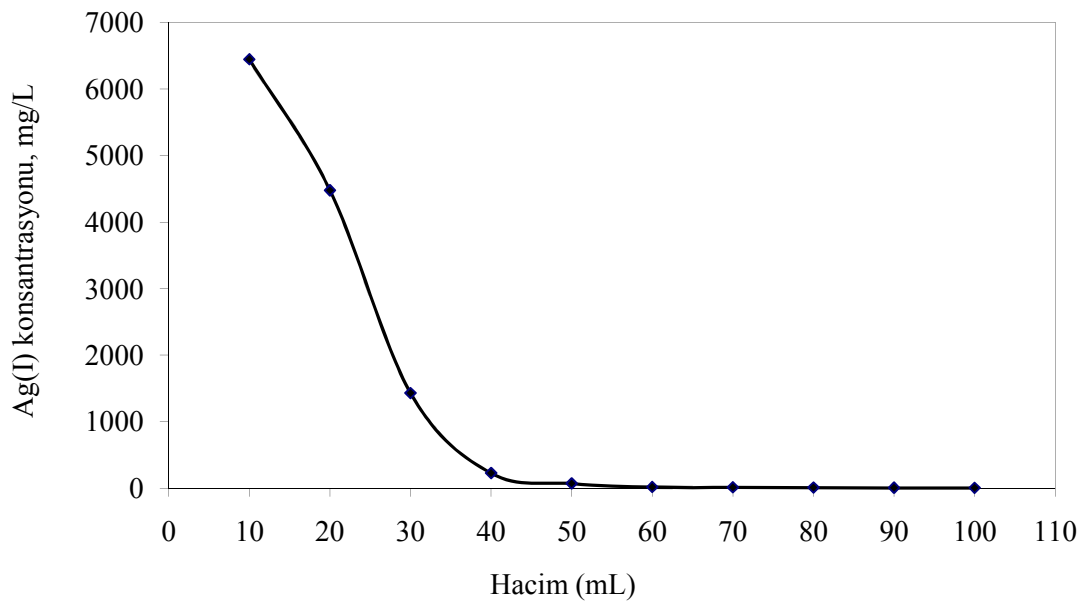
Ligand	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$
Sülfat	5,30	7,35		
Tiyosiyanat		7,57	9,08	10,08
Tiyosülfat	8,82	13,46		
Asetat	0,73	0,64		
Etilen	4,70	7,70		
EDTA	7,32			
Glisin	3,41	6,89		
Tiyoüre	7,4	13,1		

5.3.2.1.DTOF reçinesinden Ag^+ geri kazanım (sıyırma) çalışması

DTOF reçinesi ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarının ardından, adsorplanan Ag^+ iyonlarının 1 M Tiyöüre ve 1 M H_2SO_4 içeren çözelti ile geri kazanım çalışması yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.14'te ve Şekil 5.17'de sunulmuştur.

Tablo 5.14.DTOF reçinesinden Ag^+ iyonları geri kazanım konsantrasyonları

Hacim (mL)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Ag^+ kons. (mg/L)	6447	4476	1428	225	70	16	11	7,7	4,4	3



Şekil 5.17. DTOF reçinesinden Ag^+ iyonları geri kazanım çalışması

DTOF reçinesinden Ag^+ iyonu geri kazanım çalışmalarında elde edilen sonuçlara göre, adsorpsiyon öncesinde 200 mg/L Ag^+ metal iyonu içeren çözeltinin, kolon adsorpsiyon çalışması sonrası geri kazanımında, geri kazanım çözeltisinin ilk 10 mL'sinde 32 kat kadar fazla konsantrasyonda geri kazanıldığı deneysel olarak bulunmuştur. Buradan da DTOF reçinesinin, Ag^+ iyonlarını zenginleştirme

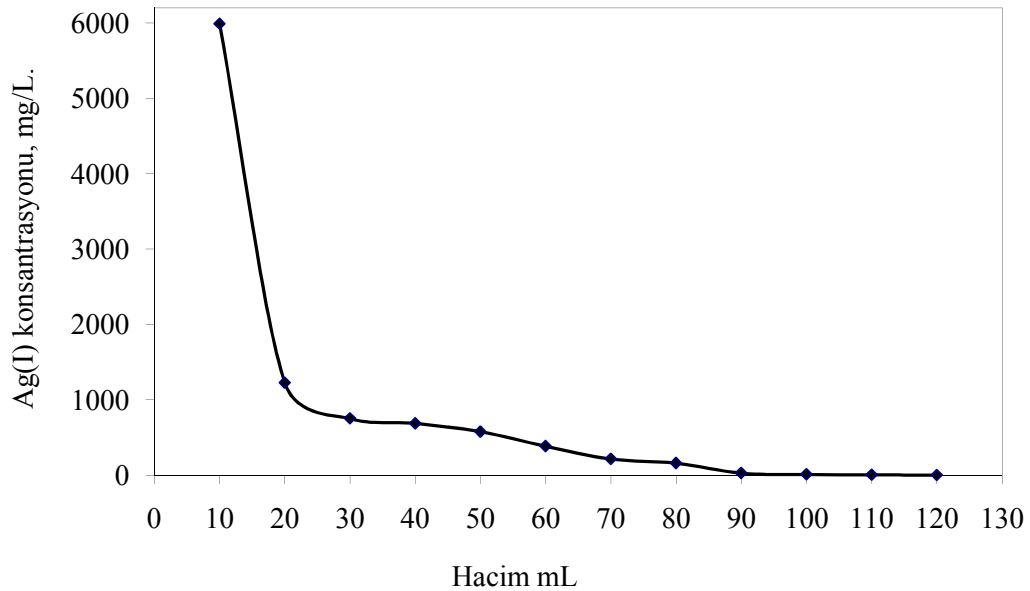
çalışmalarında kullanılabileceği sonucuna varılabilir. Yapılan hesaplama sonucunda % geri kazanımın %98 oranında olduğu bulunmuştur.

5.3.2.2. TUF reçinesinden Ag^+ geri kazanım (sıyırma) çalışması

Adsorpsiyon çalışması sonucu ele geçen TUF reçinesinden 1 M tıyoüre ve 1 M H_2SO_4 içeren çözeltinin 120 mL'lik hacminin akış hızı 0,1 mL/dk olacak şekilde geçirilmesiyle yapılan geri kazanım çalışmasının sonuçları Tablo 5.15'te ve Şekil 5.18'de sunulmuştur.

Tablo 5.15. TUF reçinesinden Ag^+ iyonları geri kazanım konsantrasyonları

Hacim (mL)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
Ag^+ kons. (mg/L)	5990	1225	753	687	576,9	384	215	160	27	10	5	1



Şekil 5.18. TUF reçinesinden Ag^+ iyonları geri kazanım çalışması

TUF reçinesinden Ag^+ iyonu geri kazanım çalışmalarında elde edilen sonuçlara göre, adsorpsiyon öncesinde 200 mg/L Ag^+ metal iyonu içeren çözeltinin, kolon adsorpsiyon çalışması sonrası geri kazanımında, geri kazanım çözeltisinin ilk 10 mL'sinde hemen hemen 30 kat kadar fazla konsantrasyonda geri kazanıldığı deneysel olarak bulunmuştur. Fakat TUF reçinesinden Ag^+ geri kazanımı DTOF reçinesinden Ag^+ geri kazanımına göre daha uzun sürede gerçekleşmektedir.

5.4. Seçimli Kolon Çalışmaları

5.4.1 DTOF reçinesi seçimli adsorpsiyon çalışması

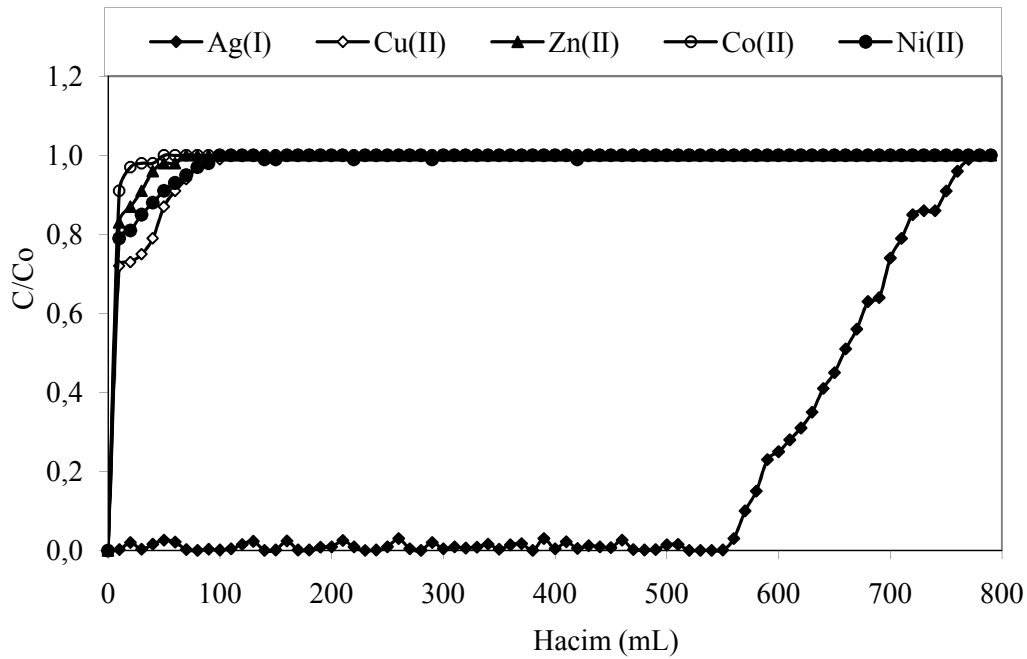
DTOF reçinesi ile kolonda seçimli adsorpsiyon çalışmaları yine aynı kolon içerisine doldurulan 0,15 g reçine ile yapılmıştır. Daha önceki kolon çalışmalarına benzer şekilde 1 M H_2SO_4 ve 1 M tiyoüre içeren çözelti kolondan geçirilerek şartlandırma yapılmıştır. pH'sı 1'e ayarlanan 200 mg/L Ag^+ , 200 mg/L Cu^{2+} , 200 mg/L Zn^{2+} , 200 mg/L Co^{2+} , 200 mg/L Ni^{2+} çözeltileri karışımı 0,3 mL/dk akış hızında peristaltik pompa kullanılarak kolondan geçirilip, adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Kolondan geçen çözeltilerden Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} iyonları analiz edilerek adsorplanan metal miktarları hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.16'da ve Şekil 5.19'da verilmiştir.

Tablo 5.16. DTOF reçinesi seçimli adsorpsiyon çalışması (Co: Başlangıç konsantrasyonu, C: Kolondan geçen çözelti konsantrasyonu)

C/Co						C/Co					
Hacim (mL)	Ag^+	Cu^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Hacim (mL)	Ag^+	Cu^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
10	0,002	0,72	0,91	0,79	0,83	400	0,004	1,00	1,00	1,00	1,00
20	0,020	0,73	0,97	0,81	0,87	410	0,022	1,00	1,00	1,00	1,00
30	0,003	0,75	0,98	0,85	0,91	420	0,005	1,00	1,00	1,00	1,00
40	0,016	0,79	1,00	0,88	0,96	430	0,012	1,00	1,00	1,00	1,00
50	0,026	0,87	1,00	0,91	0,98	440	0,009	1,00	1,00	1,00	1,00

Tablo 5.16. DTOF reçinesi seçimli adsorpsiyon çalışması (Co: başlangıç konsantrasyonu, C: kolondan geçen çözelti konsantrasyonu) (devam)

Hacim (mL)	Ag ⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Hacim (mL)	Ag ⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺
60	0,021	0,91	0,98	0,93	0,990	450	0,007	1,00	1,00	1,00	1,00
70	0,002	0,94	1,00	0,95	0,990	460	0,026	1,00	1,00	1,00	1,00
80	0,001	0,970	1,00	0,97	0,990	470	0,002	1,00	1,00	1,00	1,00
90	0,003	1,00	0,98	0,98	0,990	480	0,001	1,00	1,00	1,00	1,00
100	0,001	0,990	1,00	1,00	1,00	490	0,002	1,00	1,00	1,00	1,00
110	0,004	1,00	1,00	1,00	1,00	500	0,014	1,00	1,00	1,00	1,00
120	0,015	1,00	1,00	1,00	1,00	510	0,015	1,00	1,00	1,00	1,00
130	0,023	1,00	1,00	1,00	1,00	520	0,005	1,00	1,00	1,00	1,00
140	0,000	1,00	1,00	1,00	1,00	530	0,005	1,00	1,00	1,00	1,00
150	0,001	1,00	1,00	1,00	1,00	540	0,005	1,00	1,00	1,00	1,00
160	0,024	1,00	1,00	1,00	1,00	550	0,001	1,00	1,00	1,00	1,00
170	0,001	1,00	1,00	1,00	1,00	560	0,030	1,00	1,00	1,00	1,00
180	0,001	1,00	1,00	1,00	1,00	570	0,100	1,00	1,00	1,00	1,00
190	0,008	1,00	1,00	1,00	1,00	580	0,150	1,00	1,00	1,00	1,00
200	0,009	1,00	1,00	1,00	1,00	590	0,230	1,00	1,00	1,00	1,00
210	0,025	1,00	1,00	1,00	1,00	600	0,250	1,00	1,00	1,00	1,00
220	0,009	1,00	1,00	1,00	1,00	610	0,280	1,00	1,00	1,00	1,00
230	0,000	1,00	1,00	1,00	1,00	620	0,310	1,00	1,00	1,00	1,00
240	0,001	1,00	1,00	1,00	1,00	630	0,350	1,00	1,00	1,00	1,00
250	0,009	1,00	1,00	1,00	1,00	640	0,410	1,00	1,00	1,00	1,00
260	0,03	1,00	1,00	1,00	1,00	650	0,450	1,00	1,00	1,00	1,00
270	0,004	1,00	1,00	1,00	1,00	660	0,510	1,00	1,00	1,00	1,00
280	0,002	1,00	1,00	1,00	1,00	670	0,560	1,00	1,00	1,00	1,00
290	0,020	1,00	1,00	1,00	1,00	680	0,630	1,00	1,00	1,00	1,00
300	0,004	1,00	1,00	1,00	1,00	690	0,640	1,00	1,00	1,00	1,00
310	0,009	1,00	1,00	1,00	1,00	700	0,740	1,00	1,00	1,00	1,00
320	0,006	1,00	1,00	1,00	1,00	710	0,790	1,00	1,00	1,00	1,00
330	0,008	1,00	1,00	1,00	1,00	720	0,850	1,00	1,00	1,00	1,00
340	0,016	1,00	1,00	1,00	1,00	730	0,860	1,00	1,00	1,00	1,00
350	0,003	1,00	1,00	1,00	1,00	740	0,860	1,00	1,00	1,00	1,00
360	0,014	1,00	1,00	1,00	1,00	750	0,910	1,00	1,00	1,00	1,00
370	0,017	1,00	1,00	1,00	1,00	760	0,960	1,00	1,00	1,00	1,00
380	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	770	0,990	1,00	1,00	1,00	1,00
390	0,03	1,00	0,99	0,99	1,00	780	1,000	1,00	1,00	1,00	1,00



Şekil 5.19. Seçimli adsorpsiyon çalışmaları (Co: Başlangıç konsantrasyonu, C: Kolondan geçen çözelti konsantrasyonu)

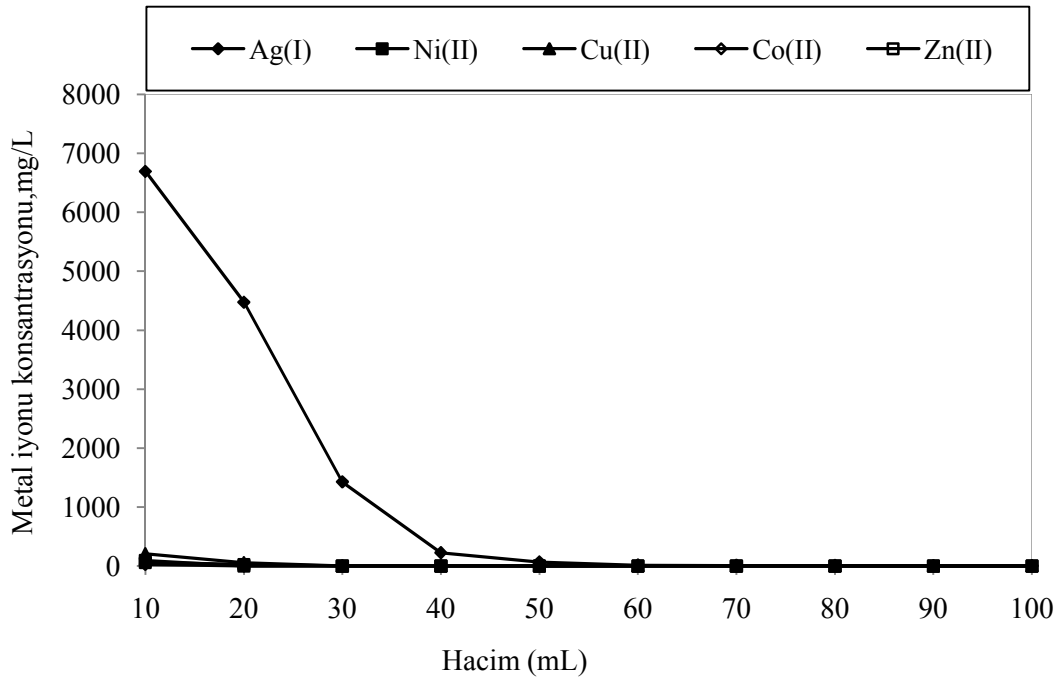
DTOF reçinesi seçimli adsorpsiyon çalışmasında elde edilen sonuçlar incelendiğinde, DTOF reçinesinin Ag^+ iyonlarına ilgisinin Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} iyonları yanında çok yüksek olduğu görülmüştür. Dolayısıyla çözelti ortamında Ag^+ iyonlarının diğer metal iyonlarından seçimli olarak ayrılabilceği sonucuna varılmıştır.

5.4.2. Metal iyonları geri kazanım çalışması

Farklı metal iyonlarını (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) içeren çözelti ile yapılan adsorpsiyon çalışmasının ardından, adsorplanmış metal iyonlarının geri kazanımı yapılmıştır. Geri kazanım çalışması, önceki geri kazanım çalışmalarında olduğu gibi aynı şekilde, 1 M H_2SO_4 ve 1 M tiyoüre içeren çözelti ile yapılmış ve elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 5.17 ve Şekil 5.20'de verilmiştir.

Tablo 5.17. Metal iyonlarının geri kazanım konsantrasyonları

Hacim (mL)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Ag ⁺ kons. mg/L	6697	4476	1428	225	70	16	11	7,7	4,4	3
Cu ²⁺ kons. mg/L	210	57	1	0	0	0	0	0	0	0
Zn ²⁺ kons. mg/L	94	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Co ²⁺ kons. mg/L	28	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ni ²⁺ kons. mg/L	60	26	1	0	0	0	0	0	0	0



Şekil 5.20. Metal iyonlarının geri kazanımı

BÖLÜM 6. SONUÇLAR

Bu çalışmada ditiyooksamid-formaldehit (DFOB) tiyüüre-formaldehit şelat oluşturuçu reçineleri sentezlenmiş ve bu iki reçine ile çözeltili ortamından gümüş iyonlarının, adsorpsiyonu, geri kazanılması ve diğler metal iyonlarından ayrılabilmesi incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonunda elde edilen önemli sonuçlar aşağıda sırsıyla belirtilmektedir.

DFOB ve TUF reçineleri sentezlenmiş ve FTIR spektrumlarındaki N-H, C=S piklerine göre reçinelerin yapıları incelenmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre beklenildiği gibi daha yüksek oranda kükürt içeriğine sahip DFOB reçinesi elde edilmiştir. İlk olarak sentezlenen DFOB reçinesinin asit ve bazlarda çözünlüğü incelendiğinde, 1M HCl, 1M H₂SO₄, 1M HNO₃ çözeltilerinde çözünlmediği, 0,1 g reçinenin 100 mL 1M NaOH çözeltilisinde %54 oranında çözüldüğü veya dekompozisyona uğradığı bulunmuştur.

Kesikli metot ile yapılan Ag⁺ iyonu adsorpsiyon çalışmaları sonucunda, reçinelerle yapılacak adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak uygun başlangıç pH'sı DFOB için pH=1, TUF reçinesi içinse pH=4 olarak bulunmuştur. Genel olarak pH=0-6 aralığında birbirine yakın adsorpsiyon değerleri bulunmuştur. Bu durum asidik çözeltilerde çalışılabileceğini göstermektedir. Sonuçlara bakıldığında, düşük pH değerlerinde iyon etkileşimi, yüksek pH değerlerinde şelat etkileşimi olduğu söylenebilir. Her iki durum da adsorpsiyona katkı sağlamaktadır.

Yapılan çalışmalarda adsorpsiyon sırsındaki pH değışimleri incelenmiş ve gümüş çözeltilerinde destile su ile yapılan çalışmalara göre daha fazla düşüş gözlenmiştir.

DTOF ve TUF reçinelerinin hidrojen iyonu bağlanma kapasiteleri incelenmiş ve DTOF reçinesi için 0,60 mmol H⁺/g reçine ve TUF reçinesi için 0,31 mmol H⁺/g reçine olarak bulunmuştur.

Yine yapılan deneysel çalışmalarda sentezlenen DTOF ve TUF reçinelerinin Ag⁺ iyonları adsorpsiyon kapasiteleri Langmiur İzotermi kullanılarak hesaplanmış ve sırasıyla; 3333,3 mg Ag⁺/g reçine (30,86 mmol Ag⁺/g) ve 1428,6 mg Ag⁺/g reçine bir (13,24 mmol Ag⁺/g reçine) olarak hesaplanmıştır. Hem H⁺ bağlanma kapasitesi hem de Ag⁺ iyonu adsorpsiyon kapasitesi DTOF reçinesinde daha yüksek bir değer bulunmuştur.

Deneysel çalışmalarla kolon adsorpsiyon ve geri kazanım çalışmaları yapılmış, DTOF reçinesi ile TUF reçinesinin kolon adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 861,8 Ag⁺/g reçine (8,054 mmol Ag⁺/g) ve 666,75 Ag⁺/g reçine (6,231 mmol Ag⁺/g) bulunmuştur. Adsorplanan Ag⁺ iyonlarının 1 M tiyoüre ve 1 M H₂SO₄ ile geri kazanımı çalışıldığında, DTOF ile yaklaşık 6700 mg/L ve TUF ile yaklaşık 6000 mg/L Ag⁺ iyonu konsantrasyonlu çözeltiler elde edilebilmiştir. DTOF reçinesi ile daha yüksek bir zenginleştirme yapılabileceği bulunmuştur.

Ag⁺ iyonları ile birlikte Cu²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ gibi temel metal iyonlarının da bulunduğu ortamda da Ag⁺ iyonlarının adsorpsiyon ve geri kazanımları çalışılmış ve Ag⁺ iyonlarının hem seçimli olarak hem de zenginleştirilerek bu iyonlardan ayrılabilirdiği bulunmuştur.

BÖLÜM 7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Şelat oluşturan reçinelerle metal iyonları çözeltilerden seçimli olarak kazanılabilir. Bu çalışmada ditiyooksamid-formaldehit ve tiyoüre-formaldehit reçineleri sentezlenmiş ve bu reçinelerle Ag^+ iyonları adsorpsiyonu ve Ag^+ iyonlarının Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+} iyonları içeren çözeltiden seçimli olarak ayrılması incelenmiştir.

Bu deneysel çalışmaların incelenmesi sonrasında yapılan değerlendirmeler aşağıda sırasıyla belirtilmektedir.

Literatürde TUF reçinesi üzerine önemli sayıda çalışma mevcuttur. Ancak DTOF reçinesi sentezlenmesiyle ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. DTOF reçinesinin değişik şartlarda sentezlenmesi, reçinenin karakterizasyonu ve özellikleri üzerine daha geniş bir çalışma yeni bir plan dahilinde yapılabilir.

Kolon adsorpsiyon çalışmalarında, kesikli yöntemle göre daha düşük adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Bunun en önemli nedeni reçine ile çözeltinin temas yüzeyinin kolon sisteminde daha düşük, kesikli çalışmalarda ise daha yüksek olmasıdır. Kolon verimliliğine yönelik yapılan çalışmalarla kolon adsorpsiyon kapasitesi artırılabilir. Kolon verimliliğinin artırılması amacıyla, reçine değişik inert ve küresel tanecikler üzerine kaplanarak veya değişik tane boyutundaki inert maddelerle karıştırılarak Ag^+ iyonu adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar yapılabilir.

Yapılan bu deneysel çalışmalar göstermiştir ki, DTOF reçinesi TUF reçinesine göre Ag^+ adsorpsiyonu açısından daha verimlidir. DTOF reçinesi ile diğer bazı değerli metal iyonlarının da (Pd^{+2} ve Au^+ vb) adsorpsiyonları incelemeye değerlidir.

DTOF reçinesi ile Ag^+ iyonu adsorpsiyonu, ayrılması veya zenginleştirilmesi çalışmalarının; siyanür, tiyosülfat, amonyak vb içeren çözeltilerde de yapılması ayrı bir öneme sahiptir. Bu ligandların, farklı anyon ve katyonların, çözelti ortamında bulunduğu ortamdan Ag^+ iyonlarının DTOF veya TUF reçinesine adsorpsiyonu daha farklı sonuçlar ortaya çıkarabilir.

KAYNAKLAR

- [1] HASANY, S., SAEED, M., AHMED, M., Sorption of traces of silver ions onto polyurethane foam from acidic solution, *Talanta* 54, 89–98, 2001.
- [2] WU, G., ZENG, H., Preparation of high antimicrobial activity thiourea chitosan–AgC complex Shuiping Chena, *Carbohydrate Polymers* 60, 33–38, 2005.
- [3] ABSALAN, G., GOUDI, A., Optimizing the immobilized dithizone on surfactant-coated alumina as a new sorbent for determination of silver, *Separation and Purification Technology* 38, 209–214, 2004.
- [4] ARSLAN, I., (Komisyon Başkanı), Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas komisyonu Raporu Metal Madenler Alt Komisyonu Değerli Metaller Çalışma Grubu Raporu, DPT: 2623 - ÖİK: 634, Ankara, 2001.
- [5] GABALLAH, I., KILBERTUS, G., Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, *Journal of Geochemical Exploration* 62, 241–286, 1998.
- [6] GARG, B., SHARMA, R, BHOJAK, N., MITTAL, S., Chelating resins and their applications in the analysis of trace metal ions, *Microchemical Journal* 61, 94-114, 1999.
- [7] DUTTA, S., DAS, A., Synthesis, characterization, and application of a new chelating resin functionalized with dithiooxamide, *Polymer Science*, Vol. 103, 2281–2285, 2007.
- [8] CAMEL, V., Solid phase extraction of trace elements-review, *Spectrochimica Acta B*. 58, 1177-1233, 2003.
- [9] SANCHEZ, J., HIDALGO, M., SALVADO, V., The selective adsorption of gold(III) and palladium(II) on New phosphine sulfide-type chelating polymers bearing different spacer arms, equilibrium and kinetic characterization, *Reactive and Functional Polymers* 46, 283-291, 2001.
- [10] BHOJAK, N., MITTAL, S., Chelating resins and their applications in the analysis of trace metal ions, *Microchemical Journal*, 61, 94–114, 1999.

- [11] DEAN, J., Lange's handbook of chemistry, fifteenth Edition Mcgraw-Hill, Inc., page: 8.83-8.14, New York, 1999.
- [12] YİRİKOĞLU, H., Melamin-formaldehit-tiyöüre (MFT) şelat oluşturucu reçinesi ile çözeltilerden Ag(I) iyonunun kazanılması, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Aralık 2006.
- [13] ROY K., BASU, S., Separation of gold and silver using a chelating resin – thiosemicarbazide incorporated Amberlite IRC-50, Indian Journal of Chemistry-A 44A, 531-534, 2005.
- [14] BİRİNCİ, E., Melamin-formaldehit-tiyöüre (MFT) reçinesi ile çözeltilerden palladyum(II) iyonlarının geri kazanılması, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Mayıs 2008.
- [15] DONIA, A., ATIA, A., EL-BORAEY, H., MABROUK, D., Adsorption of Ag(I) on glycidyl methacrylate/N,N-methylene bis-acrylamide chelating resins with embedded iron oxide, Separation and Purification Technology 48, 281–287, 2006.
- [16] KALIYAPPAN, T., KANAN, P., Co-ordination polymers, Progress in Polymer Science 25, 343–370, 2000.
- [17] MICHAND, H., SEEHOLZER, J., Melamine-formaldehyde-thiourea and diol ether thermosetting resin and method of preparing the same, US Patent No: 3,933,755, 1976.
- [18] YILMAZ, V., Amberlite XAD-1180/TAN şelat yapıcı reçinesi ile katı faz ekstraksiyonu sonrası bazı eser metallerin FAAS ile tayini, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 2006.
- [19] RAHANGDALE, S., ZADE, A., GURNULE, B., Terpolymer Resin II: Synthesis, characterization, and ion-exchange properties of 2,4-dihydroxyacetophenone–dithiooxamide–formaldehyde, Journal of Applied Polymer Science 108, 747–756, 2008.
- [20] GHAEDI, M., TAVALLALI, H., SHOKROLLAHI, A., ZAHEDI, M., MONTAZEROZOHORI, M., SOYLAK, M., Flame atomic absorption spectrometric determination of zinc, nickel, iron and lead in different matrixes after solid phase extraction on sodium dodecyl sulfate (SDS)-coated alumina as their bis (2-ydroxyacetophenone)-1,3-propanediimine chelates, Journal of Hazardous Materials 166, 1441–1448, 2009.
- [21] ZHANG, S., PU, Q., LIU, P., SUN, Q., SU, Z., Synthesis of amidinothioureido-silica gel and its application to flame atomic absorption spectrometric determination of silver, gold and palladium with on-line preconcentration and separation, Analytica Chimica Acta 452, 223–230, 2002.

- [22] HOSOKA, M., OSHITA, K., KATARINA, R., TAKAYANAGI, T., OSHIMA, M., MOTOMIZU, S., Synthesis of novel chitosan resin possessing histidine moiety and its application to the determination of trace silver by ICP-AES coupled with tripletautomated-pretreatment system, *Analytica Chimica Acta* 639, 51–56, 2009.
- [23] ZHANG, Y., QU, R., SUN, C., CHEN, H., WANG, C., JI, C., YIN, P., SUN, Y., ZHANG, H., NIU, Y., Comparison of synthesis of chelating resin silica-gel-supported diethylenetriamine and its removal properties for transition metal ions, *Journal of Hazardous Materials* 163, 127–135, 2009.
- [24] DONIA, A., ATIA, A., ELWAKEEL, K., Recovery of gold(III) and silver(I) on a chemically modified chitosan with magnetic properties, *Hydrometallurgy* 87, 197–206, 2007.
- [25] JI, C., QU, R., SUN, C., WANG, C., SUN, Y., ZHAO, N., XIE, H., Preparation and adsorption selectivity for Hg(II) and Ag(I) of chelating resin immobilizing benzothiazolyl group on crosslinked polystyrene via hydrophilic sulfur-containing PEG spacer, *Polymer Science* 100, 5034–5038, 2006.
- [26] OGATA, T., NAKANO Y., Mechanisms of gold recovery from aqueous solutions using a novel tannin gel adsorbent synthesized from natural condensed tannin, *Water Research* 39, 4281–4286, 2005.
- [27] DONIA, A., ATIA, A., ELWAKEEL, K., Adsorption behaviour of non-transition metal ions on a synthetic chelating resin bearing iminoacetate functions, *Separation and Purification Technology* 43, 43–48, 2005.
- [28] MOAWED, E., ZAID, M., EL-SHAHAT, M., Preparation, characterization and applications of polyurethane foam functionalized with resorcinol for quantitative separation and determination of silver(I) and mercury(II) from tap and wastewater, *Intern. J. Environ. Anal. Chem* 84, 935–946, 2004.
- [29] GURNULE, W., JUNEJA, H., PALIWAL, L., Ion-exchange properties of a salicylic acid–melamine–formaldehyde terpolymer resin, *Reactive and Functional Polymers* 50, 95–100, 2002.
- [30] NI, C., YI, C., FENG, Z., Studies of syntheses and adsorption properties of chelating resin from thiourea and formaldehyde, *Journal of Applied Polymer Science* 82, 3127–3132, 2001.
- [31] AYDIN, A., Melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesi ile çözeltilerden altın(III) kazanılması, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Aralık 2006.
- [32] GUIBAL E., Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review, *Separation and Purification Technology* 38, 43–74, 2004.

- [33] ANDERSEN, O., Chelation of cadmium, Environmental Health Perspectives 54, 249-266, 1984.
- [34] TUNALI, N., ÖZKAR, S. Anorganik kimya, Gazi Üniversitesi yayınları. No: 157, Dördüncü Baskı:248-251. Ankara, 1993.
- [35] HARIS, D., Editör; Güler Somer, Analitik Kimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara 1994.
- [36] PEARSON, G.R., Hard and soft acids and bases, Journal of the American Chemical Society 85(22), 3533-3539, 1963.
- [37] ERTAN, E., Tiyoüre- ve üre-formaldehit reçineleri ile çözeltilerden altın (III) iyonunun geri kazanılması, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şubat, 2008.
- [38] CONNER, A., (Editor) SALAMONE, J., Polymeric Materials Encyclopedia, Professor Emeritus University of Massachusetts, Lowell, 1996.
- [39] DIEM, H., MATTHIAS, G., Amino resins, Ullmann's encyclopedia Indust. Chem. VCH Verlag GMBH, 2005.
- [40] KIRCI, S., Tiyoüre- ve üre-formaldehit reçineleri ile çözeltilerden gümüş kazanılması, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şubat 2008.
- [41] SCHANZER CH., BÜHRER, H., Investigating the curing of amino resins with TGA-MS and TGA-FT-IR , Switzerland, Spectroscopy Europe 14/6, 2002.
- [42] NALVA, H., VASUDEVAN, P., Thiourea-formaldehyde condensate-synthesis, characterization and electrical-resistivity, Materials Research Bulletin, 18(7): 897-902, 1983.
- [43] <http://kitaplar.ankara.edu.tr/>, Nisan 2009.
- [44] PASCAULT, J. P., Thermosetting polymers, Marcel Dekker Inc. New York, 44-47, 2002.
- [45] BLAKE, C., DUNLOP, N., EASTON, C., KENIRY, M., SIMPSON, J., PHILBROOK, A., Demonstration of co-polymerization in melamine-urea-formaldehyde reactions using ¹⁵N NMR correlation, Spectroscopy Polymer 46, 2153-2156, 2005.
- [46] ABD EL-GHAFFAR, M., MOHAMED, M., ELWAKEEL K., Adsorption of silver(I) on synthetic chelating polymer derived from 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol and glutaraldehyde, Chemical Engineering Journal 151,30-38, 2009.

- [47] VARMA, A., DESHPANDEA, S., KENNEDY, J., Metal complexation by chitosan and its derivatives: A review, *Carbohydrate Polymers* 55, 77–93, 2004.
- [48] GONGA, B., LI, X., WANG, F., XUA, H., CHANG, X., Synthesis of polyacrylacylaminourea chelating fiber and properties of concentration and separation of trace metal ions from samples, *Analytica Chimica Acta* 427, 287–291, 2001.
- [49] ATIA, A., DONIA, A., ELWAKEEL, K., Selective separation of mercury (II) using a synthetic resin containing amine and mercaptan as chelating groups, *Reactive and Functional Polymers* 65267–275, 2005.
- [50] TROCHIMCZUK, A., KOLARZ, B., Synthesis and chelating properties of resins with methylthiourea, guanlythiourea and dithiocarbamate groups, *European Polymer Journal* 36(11), 2359-2363, 2000.
- [51] ARISOY, T. *Metaller Kimyası Hacettepe Üniversitesi Kimya Fakültesi, Ankara, 1976.*
- [52] ATIA, A., Adsorption of silver(I) and gold(III) on resins derived from bithiourea and application to tetrieval of silver ions from processed photo films, *Hydrometallurgy* 80(1-2), 98– 106, 2005.
- [53] BELGİN KABACAKOĞLU, Seyreltik çözeltilerden gümüş iyonlarının uzaklaştırılmasında elektrodializinin uygulanması, *Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2001.*
- [54] ZİYADANOĞULLARI, Y., R., Recovery of gold and silver from copper anode slime, *Separation Science and Technology* 35(1), 133–141, 2000.
- [55] AKCIL, A., MUDDER T., Microbial destruction of cyanide wastes in gold mining: Prosess review, *Biotechnology Letters* 25(6), 520-527, 2003.
- [56] BOTZ, M., Cyanide treatment methods the cyanide guide, A Special Edition of the *Mining Environmental Management* 9, 28- 30, 2001.
- [57] HASANY, M., AHMAD, R., Removal of traces of silver ions from aqueous solutions using coconut husk as a sorbent, *Separation Science and Technology* 39(15), 3509–3525, 2004.
- [58] NAKIBOGLU, N., TOSCALI D., NIŞLI, G., A novel silver recovery method from waste photographic films with NaOH stripping, *Turk J Chem* 27, 127 - 133, 2001.
- [59] KÖSEOGLU, H., Hibrit siyanürleme ve yüksek basınçlı membran prosesiyle madencilik atık sularından gümüş geri kazanımı - sentetik su deneyleri, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2005.*

- [60] ÖNCEL, M., İNCE, M., BAYRAMOĞLU, M., Leaching of silver from solid waste using ultrasound assisted thiourea method, *Ultrasonics Sonochemistry* 12, 237–242, 2005.
- [61] CHEN, WU, G., ZENG, H., Preparation of high antimicrobial activity thiourea chitosan–Ag⁺ complex, *Shuiping Carbohydrate Polymers* 60, 33–38, 2004.
- [62] COTTON, S., *Chemistry of Precious*, Blackie academic and professional An Imprint of Chapman and Hall, London, 1997.
- [63] MADRAKIAN T., AFKHAMI, A., ZOLFİGOL, M., SOLGİ, M., Separation, preconcentration and determination of silver ion from water samples using silica gel modified with 2,4,6-trimorpholino-1,3,5-triazin, *Journal of Hazardous Materials B* 128, 67–72, 2006.
- [64] MARK, H. F., *Kirk-othmer encyclopedia of chemical technology*, silver and silver alloys, 279-309, New York, 1970.
- [65] LEZZI, A., COBIANCO, A., ROCCERO, S., Synthesis of thiol chelating resin and their adsorption properties toward heavy metal ions, *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry* 32, 1877-1883, 1994.
- [66] ABSALAN, G., MEHRDJARDI, M., Separation and preconcentration of silver ion using 2-mercaptobenzothiazole immobilized on surfactant-coated alumina, *Separation and Purification Technology* 33, 95-101, 2003.
- [67] İJIRAIDE, M., IWASAWA, J., HIRAMATSU, S., KAWAGUCHI, H., Use of for the surfactant aggregates formed on preparation of chelating sorbents alumina, *Analytical Sciences* 11, 611, 1995.
- [68] ATIA, A., DONIA, A., YOUSIF, A., Comparative study of the recovery of silver(I) from aqueous solutions with different chelating resins derived from glycidyl methacrylate, *Journal of Applied Polymer Science* 97, 806–812, 2005.
- [69] ARENA, M., PORTER, M., FRITZ, J., RAPID, Low level determination of silver(I) in drinking water by colorimetric–solid-phase extraction, *Analytica Chimica Acta* 482, 197–207, 2003.
- [70] JI, C., QU, R., SUN, C., WANG, C., SUN, Y., ZHAO, N., XIE H., Preparation and adsorption selectivity for Hg(II) and Ag(I) of chelating resin immobilizing benzothiazolyl group on crosslinked polystyrene via hydrophilic sulfur- containing PEG spacer, *Journal of Applied Polymer Science* 100, 5034–5038, 2006.

- [71] PU, Q., SUN. Q., HU. Z., SU. S., Application of 2-mercaptobenzothiazole-modified gel to on-line preconcentration and separation of silver for its atomic absorption spectrometric determination, *Analyst* 123, 239-245, 1998.
- [72] KALEDKOWSKI, A., TROCHIMCZUK, A., Chelating resins containing hybrid calixpyroles: New sorbent for noble metal cations, *Reactive and Functional Polymers* 66(9), 957-966, 2006.
- [73] KATARINA, R., TAKAYANAGI, T., OSHIMA, M., MOTOMIZU, S. Synthesis of a chitosan-based chelating resin and its application to the selective concentration and ultra trace determination of silver in environmental water samples, *Analytica Chimica Acta* 558, 246–253, 2006.
- [74] IGLESIAS, M., ANTICO , E., SALVADO V., The characterization of silver sorption by chelating resins containing thiol and amine groups, *Solvent Extraction And Ion Exchange* 19(2), 315-327, 2001.
- [75] HAMEED, B., SALMAN, J., AHMAD, A., Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones, *Journal of Hazardous Materials* 163 ,121–126, 2009.
- [76] AHAMAD, T., KUMAR, V., NISHAT N., Synthesis, characterization and antimicrobial activity of transition metal chelated thiourea-formaldehyde resin, *Polym Int* 55, 1398–1406 , 2006.
- [77] NAGAO, Y., KUBO, T., NAKASUJI, K., IKEDA, R., KOJIMA, T., KITAGAWA, H., Preparation and proton transport property of N, N' – diethyldithiooxamidatocopper coordination polymer, *Synthetic Metals* 154, 89–92, 2005
- [78] KALAY, B, Sulu çözeltilerden Cu^{+2} 'nin kaolinit yüzeyine adsorpsiyonu, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [79] GHAFFAR, M., ABDEL-WAHAB, Z., ELWAKEEL, K., Extraction and separation studies of silver(I) and copper(II) from their aqueous solution using chemically modified melamine resins, *Hydrometallurgy* 96, 27–34, 2009.

ÖZGEÇMİŞ

Zeliyha ÇELİK, 1979'da Darende'de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya'da tamamladı. 2002 yılında Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünden mezun oldu. 2002 yılında Sakarya Özel Kerime Hatun Lisesi'nde Kimya Öğretmenliği görevine başladı. 2003 yılında Ahmet Akkoç İlköğretim okulunda başladığı Fen ve Teknoloji öğretmenliği görevine, 2007 yılından itibaren 'üstün yetenekli ve üstün zekalı' öğrencilerin eğitim gördüğü 'Sakarya Bilim ve Sanat Merkezi'nde devam etmektedir. Evli ve bir çocuk annesidir.