

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİYOÜRE- VE ÜRE-FORMALDEHİT REÇİNELERİ İLE GÜMÜŞ İYONLARININ GERİ KAZANILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Serap KIRCI

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN

Ocak 2008

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİYOÜRE- VE ÜRE-FORMALDEHİT REÇİNELERİ İLE GÜMÜŞ İYONLARININ GERİ KAZANILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Serap KIRCI

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 02 / 01 /2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Ahmet Alp
Jüri Başkanı

Doç. Dr. Mahmut Özacar
Üye

Yrd. Doç. Dr. Mustafa Gülfen
Üye

Bu çalışma Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2007.50.01.029).

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım sırasında teővik ve yardımlarından dolayı Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a teőekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma esnasında hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan her türlü destek ve teőviklerini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim saygıdeğer hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN'e sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Desteklerinden ve yardımlarından dolayı tüm Kimya Bölümü öğretim elemanlarına ve değerli arkadaşım Elif ERTAN'a teşekkür ederim.

Tez çalıőmamın tüm aőamaları sırasında manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aile fertlerim Hadi, Zeynep ve Serhat KIRCI'ya teşekkür ederim.

Serap KIRCI

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
ŞELAT OLUŞTURAN REÇİNELER.....	3
2.1. Şelat Oluşturan Reçineler.....	3
2.1.1. Sert-yumuşak asit-baz prensibi.....	4
2.2. İyon Etkileşimi ve İyon Değişirme.....	6
2.2.1. İyon etkileşimi.....	6
2.2.2. İyon değişirme.....	7
2.3. Fiziksel Adsorpsiyon.....	7
2.4. Seçimli Olarak Metal İyonlarının Kazanılmasında Kullanılan Reçineler.....	8
2.5. Amino Reçineler.....	13
BÖLÜM 3.	
GÜMÜŞ.....	15
3.1. Genel Özellikleri.....	15

3.2. Gümüş Üretimi.....	16
3.3. Gümüşün Kullanıldığı Alanlar.....	19
3.4. Gümüşün Geri Kazanılması.....	20
3.5. Gümüşün Geri Kazanılmasında Yapılmış Çalışmalar.....	21
BÖLÜM 4.	
MATERYAL VE METOT.....	24
4.1. Reçinelerin Hazırlanışı.....	24
4.1.1. Tiyöüre-formaldehit (TF) reçinesinin hazırlanış.....	24
4.1.2. Üre-formaldehit (UF) reçinesinin hazırlanışı.....	24
4.2. Elementel Analiz.....	25
4.3. Kesikli Metot ile Adsorpsiyon Çalışmaları.....	25
4.3.1. Başlangıç pH'sının etkisi.....	25
4.3.2. Adsorpsiyon esnasındaki pH değişimi.....	25
4.3.3. Adsorpsiyon kapasitesi.....	25
4.4. Kolon Çalışmaları.....	26
4.4.1. Adsorpsiyon.....	26
4.4.2. Geri kazanım.....	26
4.5. Metal İyonlarının Analizi.....	26
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL BULGULAR.....	27
5.1. Elementel Analiz.....	27
5.2. Kesikli Metot İle Adsorpsiyon Çalışmaları.....	28
5.2.1. Başlangıç pH'sının etkisi.....	28
5.2.1.1. Tiyöüre-formaldehit reçinesi ile Ag ⁺ adsorpsiyonuna pH etkisi.....	28
5.2.1.2. Üre-formaldehit reçinesi ile Ag ⁺ adsorpsiyonuna pH etkisi.....	29
5.2.2. Adsorpsiyon esnasındaki pH değişimi.....	31
5.2.3. Ag ⁺ adsorpsiyon kapasitesi.....	33
5.2.3.1. TF reçinesinin Ag ⁺ adsorpsiyon kapasitesi.....	34
5.2.3.2. UF reçinesinin Ag ⁺ adsorpsiyon kapasitesi.....	35

5.3. Kolon Çalışmaları.....	36
5.3.1. TF ile yapılan çalışmalar.....	37
5.3.1.1. Adsorpsiyon.....	37
5.3.1.2. Geri kazanım.....	38
5.3.1.3. Seçimli kolon çalışmaları.....	39
5.3.1.4. Reçine kararlılığı.....	41
5.3.1.5. Kolon adsorpsiyon kapasiteleri.....	43
5.3.2. UF ile yapılan çalışmalar.....	44
5.3.2.1. Adsorpsiyon.....	44
5.3.2.2. Geri kazanım.....	45
5.3.2.3. Seçimli kolon çalışmaları.....	46
5.3.2.4. Reçine kararlılığı.....	48
5.3.2.5. Kolon adsorpsiyon kapasiteleri.....	50
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR.....	52
BÖLÜM 7.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	54
KAYNAKLAR.....	56
ÖZGEÇMİŞ.....	60

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

%	: Yüzde
a_L	: Adsorpsiyon sabiti
A^0	: Angstrom
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
C	: Son konsantrasyon
C_e	: Denge halindeki çözelti konsantrasyonu
C_0	: Başlangıç konsantrasyonu
cm	: Santimetre
d	: Etkin iyonik çap
dk	: Dakika
g	: Gram
K	: Kelvin
K_L	: Adsorpsiyon sabiti
kcal	: Kilokalori
kJ	: Kilojoule
L	: Litre
m	: Metre
M	: Molar
meq	: Miliekivalent
MF	: Melamin-Formaldehit
MFU	: Melamin-Formaldehit-Üre
MFT	: Melamin-Formaldehit-Tiyoüre
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
pH	: Asitlik değeri

ppm	: Milyonda bir
q_e	: Gram adsorbant başına adsorplanan madde miktarı
Q_{max}	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
R	: Organik yapı
R^2	: Regrasyon katsayısı
T	: Sıcaklık
TF	: Tiyoüre-Formaldehit
UF	: Üre-Formaldehit
vb.	: Ve benzeri

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Üre-Formaldehit (UF) reçinesi.....	14
Şekil 2.2.	Tiyüre-Formaldehit (TF) reçinesi.....	14
Şekil 5.1.	Ag^+ adsorpsiyon pH etkisi (TF için).....	29
Şekil 5.2.	Ag^+ adsorpsiyon pH etkisi (UF için).....	30
Şekil 5.3.	TF reçinesi ile Ag^+ adsorpsiyonu esnasında pH değişimi.....	32
Şekil 5.4.	UF reçinesi ile Ag^+ adsorpsiyonu esnasında pH değişimi	33
Şekil 5.5.	TF reçinesinin Ag^+ adsorpsiyon kapasitesi.....	35
Şekil 5.6.	UF reçinesinin Ag^+ adsorpsiyon kapasitesi.....	36
Şekil 5.7.	Ag^+ iyonları kolon adsorpsiyonu (TF ile).....	37
Şekil 5.8.	Ag^+ iyonları geri kazanımı (TF ile).....	38
Şekil 5.9.	Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonlarının kolon adsorpsiyonu (TF ile).....	40
Şekil 5.10.	Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonlarının kolon geri kazanımı(TF ile).....	41
Şekil 5.11.	TF reçinesinin tekrar kullanılmasında Ag^+ adsorpsiyonu.....	42
Şekil 5.12.	TF reçinesinin tekrar kullanılmasında Ag^+ geri kazanımı.....	43
Şekil 5.13.	TF reçinesinin Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonları kolon adsorpsiyon kapasitesi.....	44
Şekil 5.14.	Ag^+ iyonları kolon adsorpsiyonu (UF ile).....	45
Şekil 5.15.	Ag^+ iyonları geri kazanımı (UF ile).....	46
Şekil 5.16.	Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonlarının kolon adsorpsiyonu (UF ile).....	47
Şekil 5.17.	Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonlarının kolon geri kazanımı (UF ile).....	48
Şekil 5.18.	UF reçinesinin tekrar kullanılmasında Ag^+ adsorpsiyonu.....	49
Şekil 5.19.	UF reçinesinin tekrar kullanılmasında Ag^+ geri kazanımı.....	50
Şekil 5.20	UF reçinesinin Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonları kolon adsorpsiyon kapasitesi.....	51

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Bazı donör atomların A ve B sınıfı metal iyonlarına yatkınlığı..	5
Tablo 2.2.	Asit ve bazların sert ve yumuşak olarak sınıflandırılması.....	6
Tablo 2.3.	Bazı polimer ligandlar.....	9
Tablo 2.4.	Metal iyonlarının ayrılması veya prekonsantrasyonu için kullanılan reçineler ve duyarlı olduğu metal iyonları.....	10
Tablo 3.2.	Sulu çözeltilerde etkin iyonik çaplar.....	17
Tablo 5.1.	Tiyöüre-formaldehit ve üre-formaldehit reçinelerinin elementel analizi.....	28
Tablo 5.2.	Ag ⁺ adsorpsiyonuna pH etkisi.....	28
Tablo 5.3.	Ag ⁺ adsorpsiyonuna asitliğin etkisi.....	29
Tablo 5.4.	TF reçinesi ile Ag ⁺ adsorpsiyon esnasında pH değişimi.....	31
Tablo 5.5.	UF reçinesi ile Ag ⁺ adsorpsiyon esnasında pH değişimi.....	32
Tablo 5.6.	TF reçinesinin Ag ⁺ adsorpsiyon kapasitesi.....	35
Tablo 5.7.	UF reçinesinin Ag ⁺ adsorpsiyon kapasitesi.....	36
Tablo 5.8.	Ag ⁺ iyonları kolon adsorpsiyonu (TF ile).....	37
Tablo 5.9.	Ag ⁺ iyonları geri kazanımı (TF ile).....	38
Tablo 5.10.	Ag ⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ iyonlarının kolon adsorpsiyonu (TF ile).....	39
Tablo 5.11.	Ag ⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ iyonlarının kolon geri kazanımı(TF ile).....	
Tablo 5.12.	TF reçinesinin tekrar kullanılmasında Ag ⁺ adsorpsiyonu ve geri kazanımı.....	41
Tablo 5.13.	Ag ⁺ iyonları kolon adsorpsiyonu (UF ile).....	44
Tablo 5.14.	Ag ⁺ iyonları geri kazanımı (UF ile).....	45
Tablo 5.15.	Ag ⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ iyonlarının kolon adsorpsiyonu (UF ile).....	46
Tablo 5.16.	Ag ⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ iyonlarının kolon geri kazanımı (UF ile).....	47
Tablo 5.17.	UF reçinesinin tekrar kullanılmasında Ag ⁺ adsorpsiyonu ve geri kazanımı.....	48

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Tiyöüre-formaldehit reçinesi, Üre-formaldehit reçinesi, Şelat oluşturuucu reçine, Gümüş(I) iyonları, Adsorpsiyon, Geri kazanım.

Bu çalışmada, tiyöüre-formaldehit (TF) ve üre-formaldehit (UF) reçineleri sentezlenmiş ve bu reçineler ile bakır ve çinko iyonlarını içeren çözeltilerden gümüşün kazanılması çalışılmıştır.

Kesikli sistemde TF ile yapılan çalışmalarda; Ag^+ adsorpsiyonu için en uygun pH değerinin 3 olduğu, Ag^+ adsorpsiyon kapasitesinin bu reçine için 58,14 mg Ag^+ /g olduğu bulunmuştur. UF reçinesi için yapılan çalışmalarda; Ag^+ adsorpsiyonu için en uygun pH değerinin 2, Ag^+ adsorpsiyon kapasitesinin bu reçine için 47,39 mg Ag^+ /g olduğu bulunmuştur.

Ayrıca kolon çalışmalarında Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarından Ag^+ iyonunun ayrılabilirliği ve kazanılması incelenmiştir. TF reçinesi ile yapılan, kolon çalışmalarında adsorpsiyon kapasiteleri Ag^+ için 36,2 mg/g, Cu^{2+} için 0,8 mg/g ve Zn^{2+} için 0,07 mg/g olarak bulunmuştur. Diğer taraftan UF reçinesi ile adsorpsiyon kapasiteleri Ag^+ için 33,6 mg/g, Cu^{2+} için 0,121 mg/g ve Zn^{2+} için 0,002 mg/g olarak hesaplanmıştır. TF ve UF reçinelerinin Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının yanında Ag^+ iyonuna ilgisinin daha yüksek olduğu bulunmuştur. Yapılan kolon çalışmalarında da Ag^+ iyonunun Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının yanında TF reçinesi ile daha verimli olarak zenginleştirilerek ayrılabilceği gözlenmiştir. Ayrıca reçinenin tekrar kullanılabilirliği incelenmiş ve tekrar kullanılabilir olduğu anlaşılmıştır.

RECOVERY OF SILVER IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY THIOUREA- AND UREA-FORMALDEHYDE CHELATING RESINS

SUMMARY

Keywords: Thiourea-formaldehyde, Urea-formaldehyde, Chelating resin, Silver(I) ions, Adsorption, Recovery

In the present work, thiourea-formaldehyde and urea-formaldehyde chelating resins were synthesized and they were used in the recovery of Ag^+ ions in the aqueous solution containing Cu^{2+} and Zn^{2+} ions.

In the batch method studies with TF resin, the optimum pH of the initial solution for Ag^+ adsorption was determined as pH=3 and Ag^+ adsorption capacity of the resin was calculated as 58.14 mg Ag^+ /g. On the other hand, the optimum pH was 2 and Ag^+ adsorption capacity was 47.39 mg Ag^+ /g with UF resin.

Moreover the recovery and separation of Ag^+ ions from Cu^{2+} and Zn^{2+} were examined by column method. In the column studies with TF, the adsorption capacities were found as 36.2 mg Ag^+ /g, 0.8 mg Cu^{2+} /g and 0.07 mg Zn^{2+} /g. On the other hand, the adsorption capacity with UF were 33.6 mg Ag^+ /g, 0.121 mg Cu^{2+} and 0.002 mg Zn^{2+} /g. It was seen that Ag^+ ions could be separated and recovered. More effectively from Cu^{2+} and Zn^{2+} ions when TF resins were used. In addition, the reuse of the resin was examined and it was seen that the resins were reusable.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Katı faz ekstraksiyonu veya adsorpsiyon ile metal iyonlarının ayrılması veya zenginleştirilmesi işlemlerinde şelat oluşturucu reçineler önemli ölçüde kullanılmaktadır. Şelat oluşturan reçineler ya da ligand polimerler çözeltilerdeki metal iyonları ile kompleks oluşturabilirler. P, N, S, O gibi atomları içeren farklı ligandlar metal iyonları ile farklı oluşum denge sabitlerine sahip kompleks bileşikler oluşturabilmektedir [1].

Şelat oluşturan reçineler; alkoller, karboksilli asitler, aminler, amidler, fosforik asitler gibi fonksiyonel gruplara sahip P, N, S, O atomlarını içerebilirler. Bu reçineler katı faz ekstraksiyonu ile çözeltilerden seçimli olarak çeşitli metal iyonlarının ayrılmasında, kazanılmasında, prekonsantrasyonunda ve türlendirilmesinde kullanılabilir [1-4].

Çözeltilerden gümüş iyonlarının kazanılması veya zenginleştirilmesinde, aktif karbon, iyon değiştirme reçineleri ve şelat oluşturucu reçineler kullanılabilir. Şelat oluşturucu reçineler gümüş iyonlarının seçimli olarak ayrılmasında önemli bir avantaja sahiptir. İyon değiştirici reçinelerde gümüş ve diğer metal iyonların kazanılmasında, kükürt atomu içeren tiyoüre, tiyofen, tiyol, dithizon, 2-mercaptothiazol, tiosemikarbazid ve tiyohidrazin ile sentezlenen reçineler ve azot atomu içeren aminler, amidler ve azinlerle sentezlenen reçineler yapılan çalışmalarda daha çok tercih edilmektedir. Ag^+ klorürlü çözeltilerde $AgCl_2^-$ kompleksi olarak bulunmaktadır. Amin reçinelerle $-NH_3^+AgCl_2^-$ iyonik etkileşimi ile kükürt içerikli reçinelerle şelat oluşumuna dayalı etkileşiminden dolayı gümüş iyonları çözeltilerden seçimli olarak kazanılabilmektedir [1,5].

Gümüş metali periyodik cetvelde IB grubunda bulunmakta ve değerli metaller arasında yer almaktadır. Bileşikleri ve alaşımları kuyumculuk, katalizör, pil yapımı,

dişçilik, elektrik-elektronik sanayi, fotoğrafçılık, tıp, ayna yapımı, mürekkep yapımı gibi alanlarda geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Bu alandaki atıklardan gümüşün geri kazanılması ve diğer metallerden ayrılabilmesi önemlidir [6].

Gümüş iyonları yumuşak Lewis asidi olarak bilinmektedir. Bundan dolayı yumuşak Lewis bazlarına karşı yüksek affinite göstermektedir. Böylece azot (N) ve kükürt (S) atomlarını içeren ligandlarla daha kuvvetli kompleksler oluşturmaktadır. Çözeltilerden Ag^+ iyonunun katı faz ekstraksiyonu ile kazanılması için N ve S atomlarını içeren ligand polimerler veya reçineler tercih edilebilir. Yapılan bu çalışmada; N ve S içeren tiyoüre-formaldehit (TF) ve N ve O içeren üre-formadehit (UF) reçineleri ile Ag^+ iyonlarının Cu^{2+} ve Zn^{2+} içeren çözeltilerinden seçimli olarak ayrılması ve kazanılması incelenmiştir [7]. N ve S içeren reçine ile N ve O içeren reçinenin Ag^+ kazanılmasındaki verimliliği araştırılmıştır.

BÖLÜM 2. ŞELAT OLUŞTURAN REÇİNELER

2.1. Şelat Oluşturan Reçineler

Katı faz ekstraksiyonu veya adsorpsiyon ile metal iyonlarının ayrılması veya zenginleştirilmesi işlemlerinde mekanizmalardan birisi şelat oluşumudur [7].

Birçok fonksiyonel grup atomu eser elementler ile şelat oluşturmaya elverişlidir. Azot (N, aminler, azo grupları, amitler, nitriller gibi fonksiyonel gruplarda bulunur), oksijen (O, karboksil, hidroksil, fenol eter, karbonil, fosforil gibi fonksiyonel gruplarda bulunur) ve sülfür (S, tiyoller, tiyokarbamatlar, tiyoeterler gibi fonksiyonel gruplarda bulunur) en sıklıkla kullanılan atomlardır. Fonksiyonel grubun niteliği ligandın eser elementlere seçimliliği hakkında fikir verir. Genel olarak verilen bir ligand için, O içeren gruplarda, Na^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} gibi alkali ve toprak alkali metal iyonları ile Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ve Mn^{2+} gibi geçiş metali iyonları; N ve S içeren gruplarda ise, geçiş metali iyonları ile Ag^{+} , Cd^{2+} ve Hg^{2+} metal iyonları yarışma içerisindedir.

Şelat oluşturan reçineler değişik şekillerde hazırlanabilirler. Şelat oluşturan reçineler genellikle aşağıdaki yöntemlerle sentezlenmektedir.

1. Şelat oluşturan fonksiyonel grupları içeren reçinenin doğrudan sentezlenmesi
2. Şelat oluşturan fonksiyonel grubun reçine üzerine kimyasal olarak bağlanması (immobilizasyon)
3. Şelat oluşturan reçine üzerine fiziksel olarak bağlanması (empreyne)

Pratikte kullanımı en basit olanı fiziksel bağlanma metodudur. Fakat bu metodun en büyük dezavantajı, numunenin adsorpsiyonu ve geri kazanılması süresince şelat oluşturuucu grubun adsorban üzerinden zamanla ayrılması ve bunun sonucunda empreyne adsorbanın kullanım ömrünün azalmasına neden olur. En kararlı şelat oluşturan reçineler doğrudan sentezlenen veya immobilizasyon ile hazırlanan reçinelerdir [8].

Sert yumuşak asit-baz kavramına göre ligand özellik gösteren farklı atomlar veya gruplar içeren reçineler farklı metal iyonlarına farklı eğilim göstermektedirler. Böylece şelat oluşturuucu reçineler kullanılarak katı faz ekstraksiyonu ile metal iyonlarının seçimli olarak bir çözeltiden ayrılabilir, zenginleştirilebilir ve saflaştırılabilir [7].

2.1.1. Sert yumuşak asit-baz prensibi

Asit ve bazlar için sert ve yumuşak kavramlarının getirilmesi, koordinasyon bileşiklerinde bağ oluşumu ile gözlemlere dayanmaktadır. Koordinasyon bileşiklerinde bir merkez atomu vardır. Merkez atomu büyük bir çoğunlukla artı yüklü metal iyonudur. Elektron çifti aldığı varsayılarak merkez atomuna Lewis asidi denilebilir. Merkezi çevresinde ligandlar vardır. Ligandlar eksi yüklü iyonlar, nötr moleküller veya atomlar olabilir. Merkez atomuna elektron çifti verdikleri varsayılarak ligandlara Lewis bazı denilebilir.

Yapılan incelemelerde bazı ligandların, d orbitalleri dolu veya doluya yakın merkez iyonları ile bağ yapmaya yatkın oldukları gözlenmiştir. Ag^+ , Hg^{2+} ve Pt^{2+} gibi iyonlara B sınıfı asitler denilmiştir. Bazı ligandlar ise d orbitallerinde elektron bulunmayan yüksek elektrik yüklü küçük merkez iyonlarına yatkınlık duymaktadırlar. Al^{3+} ve Ti^{4+} gibi iyonlara A sınıfı asitler denilmiştir. Bazlar da bu iyonlara olan yatkınlıklarına göre sınıflandırılmıştır. A sınıfı iyonlarla bağ yapmaya yatkın olan ligandlara A sınıfı, B sınıfı iyonlara yatkın olan ligandlara da B sınıfı bazlar denilmiştir. Hg^{2+} , Pd^{2+} gibi iyonlara yatkın olan fosfin tiyoeter gibi ligandlar B sınıfı bazlara, Be^{2+} , Ti^{4+} gibi iyonlara yatkın amonyak, su ve florür iyonu gibi ligandlar da

A sınıfı bazlara dahil edilmişlerdir. Tablo 2.1’de bazı donör atomların A ve B sınıfı metal iyonlarına yatkinlıkları görölmektedir [9].

Tablo 2.1. Bazı donör atomların A ve B sınıfı metal iyonlarına yatkinlığı

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

R.G. Pearson 1963 yılında sert ve yumuşak kavramlarını incelemiştir. Sert kavramı, asit ve bazların her ikisi için elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulan ve elektron göçü güç olan, başka bir değişle polarlaşabilirliği düşük olan, atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır. Benzer şekilde yumuşak kavramı da, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulmayan ve elektron göçü kolay olan, polarlaşabilirliği yüksek olan, atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır. Bu genel tanıma göre A sınıfı asit ve bazlar sert, B sınıfı asit ve bazlar yumuşaktır. Sert asitler sınıfına giren iyonların artı yükü yüksek olmalı ve çapları küçük olmalıdır. Böyle iyonlar elektrostatik etkileşim yapmaya daha yatkindır. Sert bazlar için de benzer özellikler düşünülebilir. Bu bazların çapları küçük, üzerlerindeki eksi yük düşük olmalıdır.

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 2.2’de asit ve bazların sınıflandırılması görölmektedir. Bu sınıflandırmada, sert ve yumuşak arasındaki sınırdaki asit ve bazlarda görölmektedir [9].

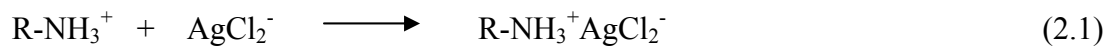
Tablo 2.2. Asit ve bazların sert ve yumuşak olarak sınıflandırılması [1,9]

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 , $Ga(CH_3)_3$, $GaCl_3$, $GaBr_3$, Gal_3 , Tl^+ , $Tl(CH_3)_3$, CH_2 (karbenler), Π Akseptörler: trinitrobenzen, kinon, HO^+ , RO^+ , RS^+ , RSe^+ , Te^{4+} , RTe^+ Br_2 , Br^+ , I_2 , I^+ , ICN , O , Cl , Br , I , N M^0 metaller	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^-

2.2. İyon Etkileşimi ve İyon Değişirme

2.2.1. İyon etkileşimi

Yüksek asitlik ihtiva eden reçine veya polimerdeki amin fonksiyonel yapıları protonlandığında çözültideki anyonlarla etkileşimde bulunabilirler. Bu şekilde çözültideki anyonların tutulması sağlanabilir [1].



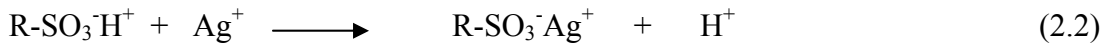
2.2.2. İyon değiştirme

Doğada iyon değişimi yapma kabiliyetine sahip bir çok madde bulunmakta ve uygulamada kullanılmaktadır. Bunları esas itibariyle alümina silikatlar olarak ifade edilen silikat (kil) mineralleri ve zeolitler teşkil etmektedir [10,11].

İyon değiştirme yöntemi pratikte üç şekilde yapılır. Bunlardan birincisi çözelti ve iyon değiştiricinin aynı kapta etkileştirildiği çalkalama tekniğidir. İkincisi örnek çözeltisinin iyon değiştirici kağıt ve membran filtreden geçirilerek iyonların tutulduğu filtrasyon tekniğidir. Üçüncü teknik ise uygulamada en çok kullanılan ve iyon değiştirme yöntemi denince akla ilk gelen kolon tekniğidir [12].

İyon değiştirme adsorbanları katyonik veya anyonik fonksiyonel grupları ihtiva ederler. Kuvvetli ve zayıf anyon ve katyon değiştirme özeliğine sahip olan iyon değiştiriciler vardır. Kuvvetli olan iyon değiştiriciler herhangi bir pH değerinde iyon değişimine uğrarken, zayıf iyon değiştiriciler ise pKa değerine yakın pH değerine yakın pH değerlerinde çalışmaktadırlar.[1]

Sülfonik asit grubu (kuvvetli katyon değiştirici), kuaterner amonyum grubu (kuvvetli katyon değiştirici) karboksilik asit (zayıf katyon değiştirici) ve primer, sekonder ve tersiyer amin (zayıf anyon değiştirici) gruplarına sahip polimerler veya reçineler veya bağlı silika gel yapılarıdır [1].



2.3. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorpsiyon bir katı ya da sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayıdır [13].

Gözenekli bir katı madde ile temas ettirilen çözeltinin konsantrasyonu azaldığında adsorpsiyon meydana gelir. Buna karşın konsantrasyon arttığında desorpsiyon

meydana gelir. Burada katı maddeye adsorban, katı madde tarafından tutulan maddeye adsorbat denir [13].

Adsorpsiyon dayandığı kuvvetlerin tabiatına bağlı olarak kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılmıştır [14].

Kimyasal adsorpsiyon, şelat oluşumu, iyonik etkileşim gibi mekanizmalarda olurken, fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, gaz molekülleri arasındaki Van der Waals kuvvetleridir. Bu kuvvetler seçici olup adsorbanın bütün yüzeyini ilgilendirir. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup en çok 10 kcal/mol mertebesindedir. Adsorplanan moleküller birden fazla molekül kalınlığındadır. Fiziksel adsorpsiyon halinde bir denge vardır, olay çift yönlüdür [14].

Eser elementler, katı faz üzerinde genellikle Van der Waals kuvvetler ya da hidrofobik etkileşimler vasıtasıyla adsorbe olmaktadır. Hidrofobik etkileşimler, katı adsorbanın non-polar olduğu durumda gerçekleşir. Bu türün en yaygın adsorbe tipi oktadesil-bağlı silikadır (C_{18} -silika). Son zamanlarda, ters polimerik faz ortaya çıkmıştır. Özellikle sitiren-divinil benzen kopolimeri, analitin yapısında π -elektronları bulunduğu durumlarda ilave π - π etkileşimleri sağlar. Geri kazanım, genellikle metanol ve asetonitril gibi organik çözücülerle yapılır. Ancak, pek çok eser element türü iyonik yapıda olduğu için bu tür adsorbanlar üzerinde tutunmazlar [8].

2.4. Seçimli Olarak Metal İyonlarının Kazanılmasında Kullanılan Reçineler

Ligand özellik gösteren bazı polimerler Tablo 2.3'de verilmiştir. Bu polimer veya reçineler yalnızca belli ligandları içerebildiği gibi birden fazla ligand türü de içerebilmektedir [7].

Tablo 2.3. Bazı polimer ligandlar [2,15]

Koordinasyon grubu	Tekrar eden polimerik ligand
Alkoller -OH Karboksilli asitler	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-, -\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{COOH}}{\text{C}}}-, -\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-, -\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-, -\text{N}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{matrix}$
Tiyoller -SH	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{SH}}{\text{CH}}-, -\text{CH}_2-\underset{\text{S-H}}{\text{CH}}-, -\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\underset{\text{SH}}{\text{CH}}-\underset{\text{SH}}{\text{CH}}_2-, -\text{NH}-\underset{\text{C=S}}{\text{N}}-,$ $-\underset{\text{CH}_2\text{SH}}{\text{CH}}-, -\text{CH}-\underset{\text{CH}_2\text{SH}}{\text{CH}_2\text{SH}}$
Aminler	$-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-, \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_x\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2, -\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2}{\text{CH}}-, \text{Pyridine ring}$
Schiff bazı C=N-	$-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}-, -\text{R}-\text{C}(\text{N}=\text{O})_2-\text{R}-, -\text{S}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}$ $-\text{N}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}, -\text{C}(\text{OH})=\text{N}-\text{OH}, -\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}-\text{OH}, -\text{CH}_2-\underset{\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{HO}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}}{\text{C}}$
Keton esterler amidler	$-\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{C}=\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{C}=\text{O}}{\text{C}}}-\text{OR}', -\text{CH}_2-\underset{\text{C}=\text{O}}{\text{CH}}-\text{NH}_2$ $-\text{S}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}, -\text{R}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{R}-, -\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\underset{\text{C}=\text{O}}{\text{C}}-\text{OH}$

Tablo 2.3. (Devam) Bazı polimer ligandlar [2,15]

Aminopoli karboksil asitler	
Fosforik asitler – PO(OH) ₂	

Bazı fonksiyonel gruplara sahip reçine veya polimerlerin farklı metal iyonlarına seçimli veya daha duyarlı olduğu bilinmektedir. Bazı örnekler aşağıdaki Tablo 2.4’de verilmiştir [7].

Tablo 2.4. Metal iyonlarının ayrılması veya prekonsantrasyonu için kullanılan reçineler ve duyarlı olduğu metal iyonları [1,4]

Şelat veya fonksiyonel grup	Ayrılan veya ön zenginleştirme yapılan metal iyonu
Poli(akrilonitril)-divinilbenzen kopolimer bazlı şelat reçineler	
Hidroksilamin	Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , U ⁶⁺
Poli(akrilonitril)-divinilbenzen kopolimer bazlı şelat reçineler	
Tiyogliokolik asit	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Au ³⁺ , Bi ³⁺ , W ⁶⁺ , Mo ⁶⁺
L-Sistein	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Au ³⁺ , Pt ⁴⁺ , W ⁶⁺ , Mo ⁶⁺
Aminotiyöre	Au ³⁺ , Pt ⁴⁺ , Pd ²⁺ , Ir ³⁺
Epitiyopropilmetakrilat-divinilbenzen kopolimer bazlı şelat reçineler	
Mekapto grup	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , As ³⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺
Polifeniletilen bazlı şelat reçineler	
α-aminopridin	Pd ²⁺ , Ir ³⁺ , Pt ⁴⁺
Di(metilheptil)metal fosfonat	Au ³⁺
Amberlit XAD ve ilgili polimerik destek bazlı reçineler	
Amberlit XAD-2 (polistiren tipi) reçineler	
8-Hidroksiknolin (HQN)	Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Al ³⁺ , UO ₂ ²⁺ , Fe ³⁺

Tablo 2.4. (Devam) Metal iyonlarının ayrılması veya prekonsantrasyonu için kullanılan reçineler ve duyarlı olduğu metal iyonları [1,4]

β -Difenilglioksim	Pd^{2+}
Etilendiglisoldibutileter	Au^{3+}
4-(2-Pridilazo)resorsinol (PAR)	Ag^+
σ -Vanilintiyosemikarbazon	Cu^{2+}
1,10-Fenantrolin	Fe^{2+}
Salisilaldehit	$Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{3+}, Mo^{6+}, U^{6+}$
1-Nitroso-2-naftol	Pd^{2+}, U^{6+}
Tiron	$Cu^{2+}, Fe^{3+}, Hg^{2+}, Ag^+, Pd^{2+}, UO_2^{2+}$
5-(4-Dimetilaminobenziliden)Rodanin	$Cu^{2+}, Fe^{3+}, Hg^{2+}, Ag^+, Pd^{2+}, UO_2^{2+}$
4-Metoksi-2-[thiazolil(2)-azo]fenol	$Cu^{2+}, Fe^{3+}, Hg^{2+}, Ag^+, Pd^{2+}, UO_2^{2+}$
Glioksalbis(2-hidroksianil)	$Cu^{2+}, Fe^{3+}, Hg^{2+}, Ag^+, Pd^{2+}, UO_2^{2+}$
Amberlit XAD-4 (polistiren-divinilbenzen kopolimer tipi) reçineler	
8-Hidroksiknolin(HQN)	$Cu^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Pd^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Ce^{3+}, La^{3+}, Pr^{3+}, Zn^{2+}$
2-(2-(5-Kloropridilazo)9-5-dimetil amino)fenol	$Ce^{3+}, La^{3+}, Pr^{3+}$
2-(5-Bromo-2-Pridilazo)-5-(Dietilamino)fenol	$Er^{3+}, Yb^{3+}, Lu^{3+}$
7-Dodesil-8-Kinolinol (DDQ)	$Ag^+, Al^{3+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Ti^{4+}$
Ditiyokarbamat	Mn^{2+}
Amonyum pirrolidinditiyokarbamat	$Cu^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}$
Merkapto grup	Ag^+, Hg^{2+}, As^{3+}
2-Hidroksi- α -hidroksibenzilfosfonik	Cu^{2+}, Pb^{2+}, U^{4+}
Difeniltiyokarbazon(Dithizon)	$Ag^+, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}$
Bis(karboksimetil)ditiyokarbamat	$V^{3+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Mo^{6+}, Pt^{4+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}$
2-Nitroso-1-naftol	Pd^{2+}, U^{6+}
N,N-Bis(2-hidroksietil)glisin	$Cu^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}$
Amberlit XAD-7 (akrilik ester tipi) reçineler	
2-Hidroksi-5-nonilbenzofenonoksim (LIX-64N)	Cu^{2+}
Dimetilglioksal bis(4-fenil-3-tiyosemikarbazon	$Hg^{2+}, Pd^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}$
8-Hidroksikinolin	$Ce^{3+}, La^{3+}, Pr^{3+}$
2-(2-(5-Kloropridilazo)5-dimetilamino)fenol (SCIDMPAP)	$Ce^{3+}, La^{3+}, Pr^{3+}$
Amberlit XAD-16 bazlı reçineler	
Glisin	$Pb^{2+}, Al^{3+}, Ti^{4+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}$

Tablo 2.4. (Devam) Metal iyonlarının ayrılması veya prekonsantrasyonu için kullanılan reçineler ve duyarlı olduğu metal iyonları [1,4]

Tetraetilenpentaamin	Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Fe ²⁺
Fosfat ester	Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Mn ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺
Fosfonik asit ve karboksimetil grup	Pb ²⁺
Ditiyokarbamat	Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Co ²⁺ , As ³⁺ , Sb ³⁺ , Zn ²⁺
2,2-Diaminoetilamin	Mn ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺
Karbon fiber bazlı reçineler	
-	Pd ²⁺
Fulleren bazlı reçineler	
-	Pb ²⁺
Aktif alumina bazlı reçineler	
-	Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺
Silikajel bazlı reçineler	
1-Nitroso-2-naftol	Co ²⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺
2-Merkaptobenzothiazol (MBT)	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , Hg, CH ₃ Hg ⁺ , C ₂ H ₅ Hg ⁺
ρ-Dimetilaminobenzilidenrodamin	Ag ⁺ , Au ³⁺ , Pd ²⁺
Didesilaminoetil-β-tridesilamonyum iyodür	Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺
Krown eter kaboksilik asit	Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺
Benziimidazol	Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Fe ³⁺
3-Hidroksi-2-Metil-1,4-Naftakinon	Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ²⁺
8-Hidroksikinolin	Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Hg ²⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺
3-Merkaptopropil grup	Cd ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , AsO ₃ ³⁻ , Ag ⁺ , Au ³⁺
N-Propil-N-[1-(2-tiyobenzothiazol)-2,2',2''-trikloroetil]üre	Au ³⁺
Poli[N-kloranil-N,N,N',N'-tetrametil etilenamonyum disülfosalisilat]	Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ²⁺
Dietiltiyokarbamat	Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺
İminosalisil grup	Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺
Kaliks[4]aren tetrahidroksomat	Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺
2-Tiyonilin	Pd ²⁺
Pridinyum iyonu	Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺
2,3-Dihidroksibenzoil grup	Cu ²⁺ , U ⁶⁺ , Fe ³⁺ , Ce ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , V ⁵⁺ , Mo ⁶⁺ , Cr ⁶⁺
3,4,5, Trihidroksibenzoilamid	Cu ²⁺ , U ⁶⁺ , Fe ³⁺ , Ce ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , V ⁵⁺ , Mo ⁶⁺ , Cr ⁶⁺
N- Metil-N-propilasetezmid	U ⁶⁺ , Th ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Au ³⁺ , Pd ²⁺

Tablo 2.4. (Devam) Metal iyonlarının ayrılması veya prekonsantrasyonu için kullanılan reçineler ve duyarlı olduğu metal iyonları [1,4]

2-Amino-1-Siklopenten-1-Ditiyokarboksilik Asit(ACDA)	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Pd ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺ , Pt ⁴⁺
N,N'-Bis(trioksisililpropil)tiyöüre	Pt ⁴⁺ , Pd ²⁺
γ – Aminopropiltrioksisilan	Au ³⁺ , Pt ⁴⁺ , Pd ²⁺ , Cu ²⁺ , Ag ⁺
2-(5-Bromopridilazo)5-Dietilaminofenol (5-Br-PADAP)	Cu ²⁺ , Ni ²⁺

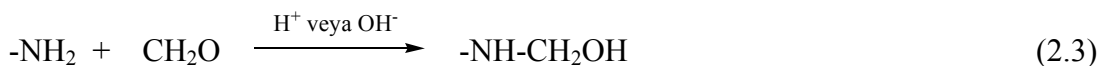
2.5. Amino Reçineler

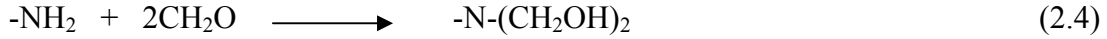
Melamin, üre, tiyöüre ve diğer aminler formaldehit ile kolaylıkla polimerleşerek amino reçineleri oluşturabilmektedir. Amino reçinelerin önemli reaksiyon parametreleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir [4].

1. Başlangıç maddelerinin saflığı ve bileşimi
2. Her bir reaksiyon adımındaki mol oranı
3. Reaktif konsantrasyonları
4. Her reaksiyon adımındaki sıcaklık değeri
5. Katalizör türü ve konsantrasyonu
6. Reaksiyon süresi

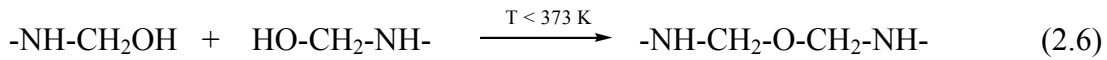
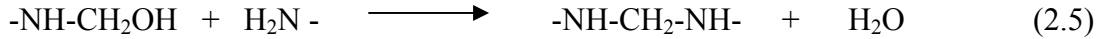
Amino reçinelerin üretilmesi iki basamaklı reaksiyon olarak düşünülebilir. Bunlar birinci adım hidrosimetilasyon ve ikinci adım ise kondensasyon reaksiyonlarıdır.

Hidrosimetilasyon, bazik veya asit katalizör ile yürütülebilir. Bazik katalizörde daha hızlı bir reaksiyon olur. Asidik ve bazik ortamda reaksiyon farklı mekanizma ile yürür. Asidik ortamda aynı zamanda kondensasyon meydana gelir. Sıcaklık, pH ve konsantrasyonun artışı ile hidrosimetilasyon reaksiyon hızı artar. Aminler ve formaldehit arasında meydana gelen hidrosimetilasyon reaksiyonlarına ait bazı örnekler (2.3) ve (2.4) denklemleri ile gösterilmiştir [15-20].



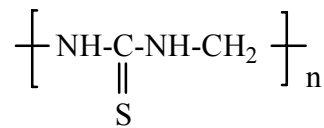
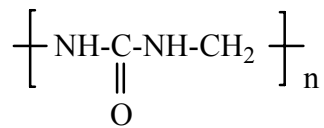


Kondensasyon reaksiyonu asit katalizörlüğünde daha hızlı meydana gelmektedir. Kondensasyon reaksiyonları (2.5), (2.6) ve (2.7) denklemleri ile gösterilmiştir [18-23].



Hidroksimetilasyon ve kondensasyon reaksiyonları ile tiyoüre-formaldehit (TF), üre-formaldehit (UF), melamin-tiyoüre-üre (MFU), melamin-formaldehit (MF), melamin-formaldehit-tiyoüre (MFT) vb. reçineler kolaylıkla elde edilebilir [24].

Üre-formaldehit reçinesinin yapısı Şekil 2.1'de ve tiyoüre-formaldehit reçinesinin yapısı Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.1 Üre-Formaldehit (UF)

Şekil 2.2 Tiyoüre-Formaldehit (TF)

Amino reçinelerindeki N atomu protonlanma sonucunda $\text{R}-\text{NH}_3^+$, $\text{R}-\text{NH}_2^+-\text{R}$ veya $(\text{R})-\text{NH}^+$ yapıları ile Cl^- , AuCl_4^- veya CrO_4^{2-} gibi anyonlarla iyonik etkileşimde bulunabilmektedir. Diğer taraftan N, S veya O atomları şelat oluşturuca özelliklere sahip olup metal iyonları ile kompleks oluşturabilmektedir.

BÖLÜM 3. GÜMÜŞ

3.1. Genel Özellikleri

Gümüş, ışığı çok iyi yansıtan, dövülebilen bir metaldir. Parlak, beyaz renklidir. Hava ve nemli ortamda parlaklığını korur. Saf gümüş kolay paslanmaz. Elektrik ve ısıyı çok iyi iletir. Fakat çok yumuşak olup, mekanik kuvvete karşı direnci azdır. Ayrıca atmosferde parlaklığını kaybederek donuklaşır. Bu sebepten daha sert diğer metallerle alaşımları halinde kullanılır [25].

Periyodik tabloda ağır metaller grubu içinde yer alan gümüşün, çoğu özellikleri bakırın özelliklerine benzemekle beraber bakır, çoğu bileşiklerinde iki değerlikli olması ile gümüşten farklıdır [26].

Gümüş çoğu bileşiklerinde +1 yükseltgenme basamağında bulunur. Diğer taraftan +2 yükseltgenme basamağındaki gümüş ancak potasyum persülfat ($K_2S_2O_7$) ve sodyum karbonat karışımı ile muamelesinde AgO olarak elde edilir [27].

Sulu çözeltilerde, birçok metal iyonundan daha küçük olmak üzere $2,5 \text{ \AA}$ 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. Bazı iyonlarına sulu çözeltilerdeki etkin çapları Tablo 3.2' de verilmiştir [28].

Gümüş IB grubu elementlerinde yer almaktadır. Bu grup elementlerinin bazı özellikleri Tablo 3.1 'de verilmiştir.

Tablo 3.1. IB grubu elementlerinin bazı özellikleri

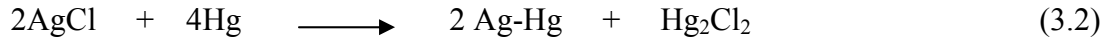
Özellikleri	Cu	Zn	Ag
Atom numarası	29	30	47
Element serisi	Geçiş metali	Geçiş metali	Geçiş metali
Grup,periyot,blok	11,4,d	12,4,d	11,5,d
Görünüş	Metalik,kahverengi	Mavimsi açık gri	Parlak,beyaz
Atom ağırlığı	63,546g/mol	65,409g/mol	107,8682g/mol
Elektron dizilimi	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²	[Kr]4d ¹⁰ 5s ¹
Yoğunluk	8,96g/cm ³	7,14g/cm ³	10,49g/cm ³
Sıvı haldeki yoğunluğu	8,02g/cm ³	6,57g/cm ³	9,320g/cm ³
Erime noktası	1084 K	419,53°C	961,78°C
Kaynama noktası	2562°C	907°C	2162°C
Erime ısısı	13,26kJ/mol	7,32kJ/mol	11,28kJ/mol
Buharlaşma ısısı	300,4kJ/mol	123,6kJ/mol	258kJ/mol
Isı kapasitesi	24,440(25°C)J/(mol .K)	25,390(25°C)J/(mol .K)	25,350(25°C)J/(mol .K)
Kristal yapısı	Kübik	Hegzagonal	Yüzey merkezli kübik
Yükseltgenme basamakları	(2+), (1+)	(2+)	(1+)
Elektronegatifliği	1,90 Pauling ölçeği	1,65 Pauling ölçeği	1,93 Pauling ölçeği
İyonlaşma enerjisi	745,5kJ/mol	906,4kJ/mol	731,0kJ/mol
Atom yarıçapı	135pm	135pm	160pm

3.2. Gümüş Üretimi

Gümüş, tarihte çeşitli yöntemlerle cevherlerinden üretilmiştir. En eski metodlardan biri, kurşunla karıştırma yöntemidir. Bu yöntemle gümüş cevherleri veya saf olmayan gümüş ürünleri kurşun veya kurşun filizleriyle basit bir fırında eritilir ve gümüş-kurşun karışımı elde edilir. Buradan da kolay bir şekilde saf gümüş elde edilir [25].

Amalgam metodu ile gümüş eldesi yönteminde ise, çamur haline getirilen gümüş cevherleri, tuz ve civayla muamele edilerek, elementel gümüş elde edilir [25].





Tablo 3.2. Sulu çözeltilerde etkin iyonik çaplar[28]

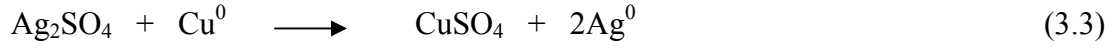
d(A⁰) İnorganik iyonlar		d(A⁰) Organik iyonlar	
2,5	Rb ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ , Tl ⁺ , Ag ⁺	3,5	HCOO ⁻ , H ₂ Cit ⁻ , CH ₃ NH ₃ ⁺ , (CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺
3	K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	4	H ₃ N ⁺ CH ₂ COOH, (CH ₃) ₃ NH ⁺ , C ₂ H ₅ NH ₃ ⁺
3,5	OH ⁻ , F ⁻ , SCN ⁻ , OCN ⁻ , HS ⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , B ₂ O ₃ ⁻ , IO ₄ ⁻ , MnO ₄ ⁻	4,5	CH ₃ COO ⁻ , ClCH ₂ COO ⁻ , (CH ₃) ₄ N ⁺ , (C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ ⁺
4	Na ⁺ , CaCl ⁺ , Hg ₂ ⁺² , ClO ₂ ⁻ , IO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HSO ₃ ⁻ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , SeO ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₆ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , [Fe(CN) ₆],[Co(NH ₃) ₃] ³⁺ , Co(NH ₃) ₃	5	Cl ₂ COO ⁻ , Cl ₃ COO ⁻ , (C ₂ H ₅) ₃ NH ⁺ , cit ²⁻ , suksinit ²⁻
4,5	Pb ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , MoO ₄ ²⁻ , Co(NH ₃) ₃ ²⁺ , Fe(CN) ₆ ³⁻ , NO ₂ ⁻	6	benzoat ⁻ , hidroksibenzoat ⁻ , klorobenzoat ⁻ , fenilasetat ⁻ , vinilasetat ⁻ , (CH ₃) ₂ C=CHCOO ⁻ , (C ₂ H ₅)N ⁺ ,
5	Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Ra ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻ , S ₂ O ₄ ²⁻ , WO ₄ ²⁻ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻	7	trinitrofenolat ⁻ , (C ₂ H ₇) ₃ NH ⁺ , metaoksibenzoat ⁻ , suberat ²⁻
6	Li ⁺ , Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Co(en) ₃ ³⁺ , Co(S ₂ O ₃)	8	(C ₆ H ₅) ₂ CHOO ⁻ , (C ₃ H ₇) ₄ N ⁺
8	Mg ²⁺ , Be ²⁺		
9	H ⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Se ³⁺ , Y ³⁺ , La ³⁺ , In ³⁺ , Ce ³⁺ , Pr ³⁺ , Nd ³⁺		
11	Th ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Ce ⁴⁺ , Sn ⁴⁺		

Açığa çıkan gümüş artan civanın fazlasında çözünerek amalgam (Ag-Hg) oluşturur. Amalgamdaki civa destillenerek uzaklaştırılır [26].

Diğer bir yöntemde bakır üretiminde bakırın elektrolitik tasfiyesi esnasında anot bakır çözüldükçe gümüş, altın, platin ve palladyum gibi soy metaller daha

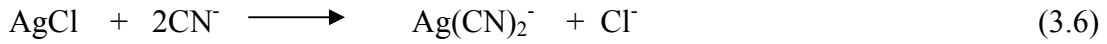
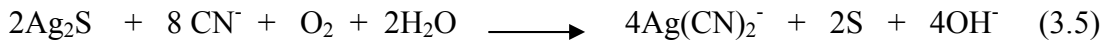
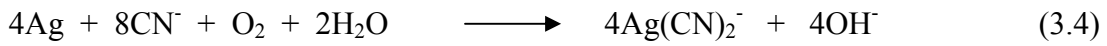
elektropozitif olduklarından geride çözünmeden kalarak anot çamuru içinde kalırlar. Gümüş bir miktar çözünse de ortama katılacak klorür iyonlarının katılması ile anot çamurunda kalması sağlanır. Anot çamurunda toplanan altın, gümüş ve diğer metaller ilk önce seyreltik sülfürik asit ile muamele edilirler. Burada altın ve gümüşten daha aktif olan metaller çözünerek bu iki metalden ayrılırlar.

İşlemin devamında ise derişik sülfürik asidi ile muamele edilen altın-gümüş karışımında gümüş, gümüş sülfat çözeltisi halinde altından ayrılır. Sonra bu gümüş sülfat çözeltisine bir miktar saf halde hurda bakır atılarak gümüş metali elde edilir [28].

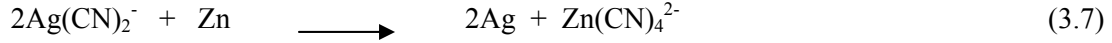


Böylece altın, palladyum gibi gümüşünde önemli bir kaynağı anot çamurlarıdır [7].

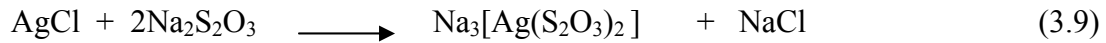
Gümüş üretiminde kullanılan diğer bir yöntemde liç yöntemleridir. Siyanür liçi ile gümüş üretiminde, gümüş cevheri üzerine sodyum veya potasyum siyanür çözeltisi ile liç edilip gümüş çözündürülür.



Siyanür liçi ile cevherden çözeltiye 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. Doğrudan çinko tozu ile çöktürme veya elektroliz ve eritme yoluyla metalik gümüş elde edilebilir [32].



Bir başka şekilde gümüş cevheri sodyum veya amonyum tiyosülfat çözeltisi ile liç edilerek çözündürülür ve elde edilen çözeltilerden gümüş çinko ile veya elektrokimyasal olarak kazanılabilir.



3.3. Gümüşün Kullanıldığı Alanlar

Gümüş elektriği çok iyi ilettiğinden ve kolayca tel haline geldiğinden, elektrik teli olarak kullanılmaktaydı. Fakat nadir bulunması ve kıymeti dolayısıyla, artık bu amaçla daha az kullanılmaktadır. Bugün daha ziyade süs eşyası üretiminde, ayna yapımında, fotoğrafçılıkta, bazı ilaçlar ve alaşımların hazırlanmasında kullanılır. Bazı gümüş paralar, %90 gümüş, %10 bakır alaşımından yapılmıştır. Gümüş eşyada somgümüş (%92,5 gümüş + %7,5 bakır) kullanılır [25].

Gümüş kuyumculukta, alaşımlarda, elektrik ve elektronik sanayinde, fotoğrafçılıkta, diş dolgularında, pillerde, süper iletken tellerde, plastik üretiminde katalizör alanında kullanılmaktadır [31].

Alaşım yapılarak ile gümüşün temel özelliklerini yitirmeden düşük olan sertliği artırılmaktadır. Bu yüzden bakır-gümüş alaşımları madeni para, madalya yapımında kullanılır [26].

Kuyumculukta gümüş yalnız başına kullanılmamaktadır. Beyaz altın gümüş, paladyum veya nikel içerebilmektedir. Beyaz altın hazırlanmasında da kullanılmaktadır.

Gümüş süs ve mutfak eşyası kaplamasında kullanım alanı bulmaktadır. Kaplamacılıkta saf gümüş anotta bulunurken kaplanacak madde katotta yer almaktadır [26].

Gümüş halojenürler fotoğraf ve tıp alanında x-ray filmlerinde iki yüzyıldır kullanılmaktadır [32]. Gümüş halojenürler ışığa karşı çok duyarlıdır. Işıқта yavaşça bozunarak serbest gümüş ve halojen verirler. Fotoğrafçılıkta bu özelliğe dayanır. Fotoğraf plağı veya filmin hazırlanmasında cam veya selüloid, gümüş bromürün jelatin içindeki kolloidal süspansiyonu ile kaplanır. Bu derişik potasyum bromür, jelatin ve gümüş nitrat karışımı ile hazırlanır. Böyle bir karışım ısıtılırsa bir jel oluşur. Jelin filme sürülmesi karanlıkta veya donuk kırmızı ışıkta yapılır. Kameradaki film ışığa tutulursa merceklerde ters görüntü meydana getirir. Çok kısa süreli olarak ışığın çarptığı yerlerde gümüş bromür uyarılır. Uyarılma esnasında gümüş ve bromür oluştuğundan bu bölgelerde siyah kısımlar oluşur. Sodyum tiyosülfat çözeltisi ile yıkama yapıldığında gümüş bromür olarak kalan değişmemiş kısımlar uzaklaştırılır. Böylece negatif film elde edilir [26].

Işığı çok iyi yansıtmasından dolayı, bir cam parçası yüzeyine gümüş kaplamakla ayna yapımında da geniş bir yeri bulunmaktadır [26].

Kolloidal gümüş tozlarını içeren süspansiyonlar antiseptik özelliklerinden dolayı ilaç sanayinde kullanılmaktadır [7].

10 ppm'in altında gümüş iyonları içeren sularda, gümüş, bakteriyal etkiyi önlemektedir. Bu nedenle gümüş iyodür kristalleri suların sterilizasyonunda kullanılmaktadır [33].

Gümüş pilleri uzun zamandır bilinmekte ve endüstride kullanılmaktadır. En çok kullanılan gümüş pilleri, alkali gümüş oksit-çinko, alkali gümüş oksit-kadmiyum, gümüş klorür-magnezyum ve uzay sistemlerinde kullanılan lityum-gümüş klorür pilleridir [33].

3.4. Gümüşün Geri Kazanılması

Gümüşün değerli bir metal olması, gümüş atıklarından gümüş kazanılmasını önemli kılmaktadır. Gümüş iyonlarının kazanılması veya zenginleştirilmesi, adsorpsiyon ile yapılabilmektedir. Geri kazanım, katı sorbent üzerinde tutulmuş analit veya istenen bileşenin ayrılması amacıyla yapılır.

Birçok metal gibi gümüş metalinin de geri kazanım çalışmaları yapılmaktadır. Değerli bir metal olan gümüşün geri kazanımı, atıklarında gümüş bulunan endüstriyel alanda faaliyet gösteren işletmelerde ya da laboratuvar ortamında gümüş kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonların sonunda geri kazanımı açısından oldukça önemlidir.

3.5. Gümüşün Geri Kazanılmasında Yapılmış Çalışmalar

Şelat oluşturan reçineler değişik metal iyonlarının seçimli olarak ayrılmasında geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Bu konuda yapılmış bazı çalışmalar kısa bir şekilde özetlenmiştir.

Shampsipur ve diğerleri tarafından yapılmış bir çalışmada aza-tiyoeter kullanılarak sulu çözülden Ag^+ iyonlarının ayrılması, prekonsantrasyonu ve eser derecedeki Ag^+ konsantrasyonunun analizi çalışılmış ve başarılı bir şekilde Ag^+ iyonu ayrılması sağlanmıştır [34].

Q.Pu ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada 2-merkaptobenzotiazol ile modifiye silikajelin (MBT-silika) adsorban olarak kullanılmış, kurşun ve bakır matrisi içeren jeolojik numuneden gümüşün geri kazanımı %93,5 oranında sağlanmıştır. Sıyırma çözeltisi olarak tiyoüre kullanılmış ve atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini yapılmıştır [35].

Ni ve diğerleri tarafından yapılmış olan çalışmada tiyoüre-formaldehit şelat reçinesi ile çözülden seçimli olarak Ag^+ ve Au^{3+} iyonlarının kazanılması incelenmiştir. Bu araştırmacılar Ag^+ için 13,1 mmol/g ve Au^{3+} için de 6,95 mmol/g olmak üzere yüksek seçicilik ve adsorpsiyon kapasiteleri bulmuşlardır [36].

Iglesias ve diğerleri tarafından yapılmış olan bir çalışmada tiyol ve amin gruplarına sahip düolite GT-73, purolit tiyometil ve sferon tiyol ve chelamin reçineleri ile Ag^+ iyonlarının adsorpsiyonu çalışılmıştır. -SH gruplarının adsorpsiyon mekanizmasında önemli rol oynadığı gözlenmiştir [37].

Sakamoto ve diğerleri tarafından, polistiren politiyoazaalkan kullanılarak hazırlanan iyon değiştirici reçinenin gümüş atomlarını seçiciliği üzerine bir çalışma yapılmış,

gümüş iyonlarının adsorpsiyonlarının reçinedeki kükürt atomlarının sayısına ve politiyoazaalkan kısmına bağlı olduğu sonucuna varılmıştır [38].

Trochimczuk ve Kolarz tarafından yapılan diğer bir çalışmada üç çeşit reaktif grup olan metiltiyose, dityocarbamat ve guaniltiyöüre ile Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Ag^+ iyonlarına ilgisinin daha yüksek olduğunu göstermiştir [39].

Atia tarafından yapılan çalışmada farklı mol oranlarında bistiyoüre ile formaldehit kullanılarak polimerizasyon ile sentez yapılmış, Ag^+ ve Au^{3+} iyonlarının adsorpsiyonu bistiyoürenin artışı ile doğru orantılı olduğu gözlenmiştir [40].

Jacobson ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada tiyol fonksiyonel gruplara sahip şelat reçinesi kullanılmış, Ag^+ ve Tl^+ iyonlarının topraktan geri kazanımı incelenmiş, 24 saat ve 1 yıl periyodunda yapılan denemeler sonunda bu iyonların geri kazanımlarının mümkün olduğu bulunmuştur [41].

Zhang ve diğerleri amidotiyöüre-silikajel kullanarak yapılan on-line akış enjeksiyon (FI-on-line) katı faz ekstraksiyonu ile altın, gümüş ve paladyumun ayrılmasını çalışmış ve 4,5 mL/dk akış hızında %97,8-101,4 geri kazanım elde etmişlerdir. Geri kazanım çözeltisi olarak tiyoüre kullanılmıştır [42].

Katarina ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada etilendiamin tip çitosan reçine kullanılmış ve Ag^+ metalinin çevresel sulardan seçimli adsorpsiyonu incelenmiştir. Bunun için akış hızı 2 mL/dk olacak şekilde ve pH 1-8 aralığında adsorpsiyon, 1 M HNO_3 ile geri kazanım yapılmıştır. Sonuç olarak pH 5'te gümüşün çevresel sulardan seçimli bir şekilde ayrılabilceği bulunmuştur [43].

Zuo ve Muhammed tarafından yapılmış çalışmada tiyoüre fonksiyonel grubunu içeren polistiren polimeri sentezlenmiş Ag^+ , Au^{3+} gibi kıymetli metaller ile Cu^{2+} ve Fe^{3+} gibi ana metallerin yanında adsorpsiyonu incelenmiş ve geri kazanılabildiği gözlenmiştir [44].

Başka bir çalışmada çapraz bağlı vinilbenzilklorür/divinilbenzen kopolimerine calix[4]pirro[2]tiyofen ligandı immobilize edilerek hazırlanan şelat oluşturucu reçine ile çözümlerden Au^{3+} , Pt^{4+} , Ag^+ ve Pd^{2+} adsorpsiyonu incelenmiştir. Pb^{2+} , Cd^{2+} ve

Tl⁺ çok az adsorbe olurken kükürt donör atomlarının adsorpsiyon üzerinde etkili olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasiteleri Ag⁺ için 0,260 mmol/g, Au³⁺ için 1,7 mmol/g, Pt⁴⁺ için 0,597 mmol/g ve Pd²⁺ için 0,614 mmol/g olarak bulunmuş ve pH 3,7 en uygun çalışma pH'sı olarak seçilmiştir [45].

Liu ve diğerleri tarafından yapılmış bir çalışmada tiyoüre içeren silikajel bazlı şelat oluşturucu adsorban hazırlanmış ve bu adsorban ile eser derecedeki konsantrasyona sahip gümüş, altın ve paladyum prekonsantrasyonu ve adsorpsiyonu incelenmiştir. Ag⁺, Au³⁺ ve Pd²⁺ için sırasıyla 1,3, 14 ve 21 ng/mL konsantrasyonların kazanımı çalışılmıştır. Ag⁺ için 24,5; Au için 50,9 ve palladyum için 30,3 mg/g adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiştir [46].

Roy ve Basu tarafından yapılan çalışmada Amberlit IRC-50 zayıf asidik iyon değiştirme reçinesi tiyosemikarbazid ile modifiye edilmiş ve bu reçine ile çözeltilerden Au³⁺ ve Ag⁺ gibi soy metal iyonlarının kazanılması çalışılmıştır. Adsorpsiyon kapasiteleri Au³⁺ için 0,48 meq/g, Ag⁺ için 0,49 meq/g, Cu²⁺ için 0,17 meq/g, Pd²⁺ için 0,22 meq/g olarak bulunmuştur. Uygun pH'ın 3-5 arasında olduğu sonucuna varılmıştır [47].

BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOT

4.1. Reçinelerin Hazırlanışı

Bu çalışmada tiyoüre-formaldehit (TF) ve üre-formaldehit (UF) reçineleri sentezlenmiş ve bu sentezlenen reçineler deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

4.1.1. Tiyoüre-formaldehit reçinesinin hazırlanışı

Tiyoüre-formaldehit reçinesi tiyoüre ve formaldehit başlangıç maddeleri kullanılarak sentezlenmiştir. Reçine hazırlanması aşamasında mol oranları 1:1 olacak şekilde tiyoüreden 15,2 gram (0,2 mol) ve %37'lik formaldehit çözeltisinden 16,20 gram (0,2 mol CH_2O) tartım alınmıştır. 500 mL'lik bir behere ilk olarak tiyoüre ardından formaldehit çözeltisi konulmuştur. Bu karışım ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ile 355 K'e kadar ısıtılarak karıştırılmıştır. Reaktiflerin tamamen çözünmesi sağlanıncaya kadar reaksiyon kabına NaOH çözeltisi ilave edilmiştir. Çözünme gerçekleştikten sonra HCl ilave edilerek ortamın asidik olması sağlanmıştır. Sıcaklık 353 K'in üzerinde tutularak tiyoüre-formaldehit reçinesi elde edilmiştir. Elde edilen reçine süzölmüş ve destile su ile yıkandıktan sonra 378 K'de bir gün süreyle kurutulmuştur [18-22].

4.1.2. Üre-formaldehit reçinesinin hazırlanışı

Üre-formaldehit reçinesi de, tiyoüre-formaldehit reçinesine benzer olarak ancak bu kez 12 gram (0,2 mol) üre ve 16,2 gram %37'lik formaldehit çözeltisi (0,2 mol CH_2O) kullanılarak reçine sentezlenmiştir [18-22].

4.2. Elementel Analiz

Tiyöüre-formaldehit ve üre-formaldehit reçinelerinin elementel analizinde C, H, N ve S tayinleri LECO CHNS 932 cihazı ile Tübitak Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı'na yaptırılmıştır.

4.3. Kesikli Metod ile Adsorpsiyon Çalışmaları

4.3.1. Başlangıç pH'sının etkisi

TF veya UF reçinesi Ag^+ adsorpsiyonunda, başlangıç çözeltisinin pH'ının Ag^+ adsorpsiyonuna etkisi kesikli metotla incelenmiş ve bunun için 1 gram TF veya UF reçinesi 100 mg/L'lik Ag^+ , Zn^{2+} ve Cu^{2+} karışım çözeltisi ile pH 1-6 aralığında çalışmalar yapılmıştır. Çözeltilerin pH'sı NaOH, $NaCH_3COOH$ ve CH_3COOH veya HNO_3 ile ayarlanmıştır. Her bir pH değeri için 0, 2, 5, 10, 15 ve 20'inci dakikalarda numuneler alınarak atomik adsorpsiyon spektrofotometresi (Shimadzu AAS6701F) ile Ag^+ , Zn^{2+} ve Cu^{2+} analizleri yapılmıştır. Başlangıçtaki çözeltilere göre, reçine tarafından adsorplanan Ag^+ oranları hesaplanmıştır.

4.3.2. Adsorpsiyon esnasındaki pH değişimi

Adsorpsiyon esnasında pH değişiminin incelenmesinde 1 gram TF veya UF reçinesi alınmış ve 100 mL 200 mg/L Ag^+ çözeltisinin pH'sı başlangıçta 4'e ayarlanarak kesikli metotla magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karşılaştırmak amacıyla reçineler bu kez başlangıç pH'sı 4 ayarlanmış destile su ile karıştırılmış ve her 5 saniyede pH değeri okunmuştur.

4.3.3. Adsorpsiyon kapasitesi

TF reçinesinin Ag^+ adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde 75, 100, 125 ve 150 mg/L konsantrasyonda Ag^+ , Zn^{2+} ve Cu^{2+} içeren 100 mL çözelti 0,1 gram reçine ile kesikli metotla adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. UF reçinesi ile yapılan çalışmada ise 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L konsantrasyonlardaki Ag^+ , Cu^{2+} ve Zn^{2+} içeren

çözeltiler kullanılmıştır. Sabit karıştırma hızında 20 inci dakikada denge konsantrasyonları belirlenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlardan Ag^+ adsorpsiyon kapasitesi mmol Ag^+ /g reçine ve mg Ag^+ /g reçine olarak hesaplanmıştır.

4.4. Kolon Çalışmaları

Kolon çalışmalarında üre-formaldehit ve tiiyoüre-formaldehit reçinelerinden 1'er gram alınmış 0,8 cm iç çapa 10 cm yüksekliğe sahip bir kolon içine yerleştirilerek peristaltik pompa ile düzenli akış sağlanarak çalışmalar yapılmıştır.

4.4.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon çalışmalarında 200'er mg/L Ag^+ , Zn^{2+} ve Cu^{2+} metal iyonları içeren 250 mL'lik bir çözeltisi 1 gram tiiyoüre-formaldehit veya üre-formaldehit reçinesi bulunduran kolondan peristaltik pompa kullanılarak düzenli bir akışta gerçekleştirilmiştir. Her 10 mL'lik çözelti numuneleri ayrı ayrı kaplara konularak metal iyonları tayinleri AAS (Shimadzu AAS6701F) ile yapılmıştır. Başlangıçtaki Ag^+ , Cu^{2+} ve Zn^{2+} konsantrasyonlarına göre reçineler tarafından adsorplanan metal iyonları hesaplanmıştır.

4.4.2. Geri kazanım

Adsorpsiyon çalışması sonunda reçine üzerine adsorplanmış metal iyonlarının 0,5 M tiiyoüre + 0,5 M HNO_3 çözeltisinin 250 mL'si ile geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Yine geri kazanım çalışmasında da her 10 mL'deki hacimlerde metal iyonları atomik absorpsiyon spektrofotometresi (Shimadzu AAS6701F) ile analiz edilmiştir.

4.5. Metal İyonlarının Analizi

Gerek kesikli metot ile yapılan adsorpsiyon ve gerekse kolon çalışmalarındaki çalışma öncesi ve sonrasında Ag^+ , Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının konsantrasyonları Shimadzu AAS701F model atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir.

BÖLÜM 5. DENEYSEL BULGULAR

5.1. Elementel Analiz

Tiyöüre-formaldehit (TF) ve üre-formaldehit (UF) reçinelerinin elementel analizinde; C, H, N ve S analizleri Tübitak Ankara Test ve Analiz Laboratuvarında yaptırılmış ve bu reçinelerin elementel analiz sonuçları Tablo 5.1’de verilmiştir.

Tablo 5.1. Tiyöüre-formaldehit ve üre-formaldehit reçinelerinin elementel analizi

Reçine	%C	%H	%N	%S	%O Fark
	DeneySEL				
Üre-formaldehit (UF)	30,34	5,902	32,35	-	31,4
Tiyöüre-formaldehit (TF)	26,77	4,158	28,69	33,26	7,122
	Teorik				
-NH-CO-NH-CH ₂ - (UF)	33,33	5,56	38,8	-	22,22
-NH-CO-NH-CH ₂ -O-CH ₂ - (UF)	35,29	5,88	27,45	-	31,37
-NH-CS-NH-CH ₂ - (TF)	27,27	4,54	31,82	36,36	-
-NH-CS-NH-CH ₂ -O-CH ₂ - (TF)	30,51	5,08	23,73	27,12	13,55

Yapılan elementel analizlere göre üre-formaldehit ve tiyöüre-formaldehit reçinelerinin beklenildiği gibi polimerleştiği, özellikle tiyöüre-formaldehit reçinesinde kükürt atomlarının kaydedilmesinden ortaya çıkmaktadır. Diğer bir önemli husus da hazırlanan reçinelerde ara ürün yapısında bulunan -CH₂-O-CH₂- yapısıyla reçinede oksijen içeriğinin kaldığı ortaya çıkmaktadır. Bu yapının yüzeyden daha çok reçine partiküllerinin iç kısmında kalacağı düşünülmüş ve adsorpsiyon için yüzeydeki bileşimin önemli olduğu dikkate alınmıştır.

5.2. Kesikli Metot ile Adsorpsiyon Çalışmaları

5.2.1. Başlangıç pH' sının etkisi

UF ve TF reçineleri ile Ag^+ adsorpsiyonunda çözeltinin başlangıç pH'sının etkisi incelenmiştir. Çözeltilerin başlangıç pH'sı NaOH, $NaCH_3COO$, CH_3COOH veya HNO_3 çözeltileri ile ayarlanmıştır.

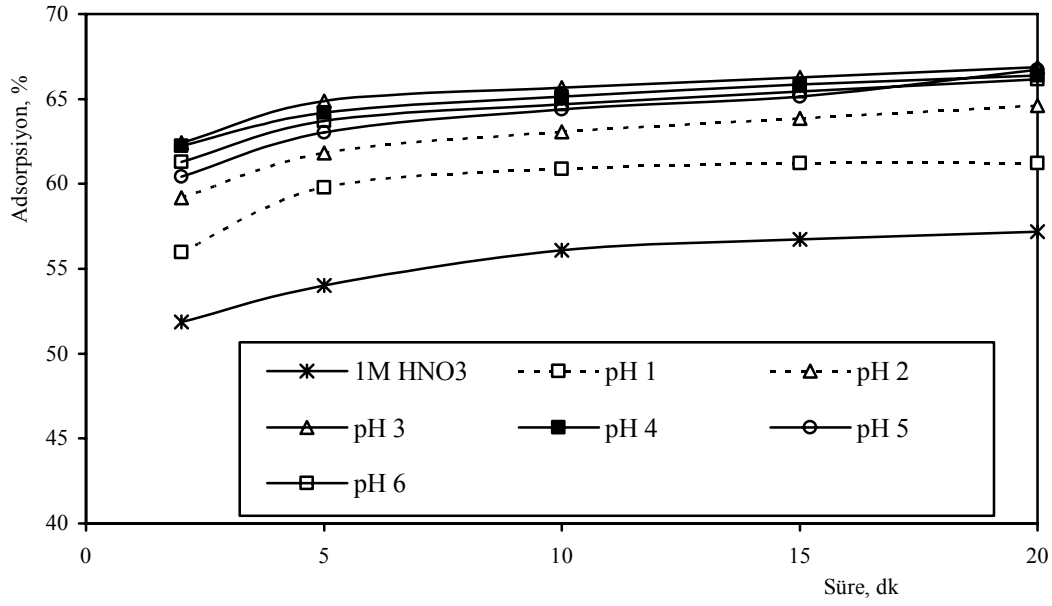
5.2.1.1. Tiyöüre-formaldehit reçinesi ile Ag^+ adsorpsiyonuna pH etkisi

TF reçinesi kullanılarak başlangıç pH'sının Ag^+ adsorpsiyonu üzerine etkisini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalarda elde edilen % adsorpsiyon sonuçları Tablo 5.2 ve Şekil 5.1'de verilmiştir.

Tiyöüre-formaldehit reçinesi ile yapılan çalışmada, pH=3'te en yüksek adsorpsiyon değerleri elde edildiğinden, optimum pH değer olarak pH=3 seçilmiş ve sonraki çalışmalarda çözeltilerin pH'sı 3'e ayarlandıktan sonra çalışmalar yapılmıştır.

Tablo 5.2. Ag^+ adsorpsiyonuna pH etkisi (0,1 g tiyöüre-formaldehit reçinesi, 100 mL 100 mg/L Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} başlangıç çözeltisi, 298 K)

Asitlik	2dk	5dk	10dk	15dk	20dk
1M HNO_3	51,87	54,02	56,09	56,75	57,17
pH = 1	55,99	59,77	60,89	61,23	61,23
pH = 2	59,17	61,82	63,08	63,85	64,62
pH = 3	62,42	64,88	65,66	66,27	66,87
pH = 4	62,22	64,21	65,13	65,86	66,39
pH = 5	60,43	63,03	64,40	65,15	66,73
pH = 6	61,29	63,71	64,67	65,43	66,16



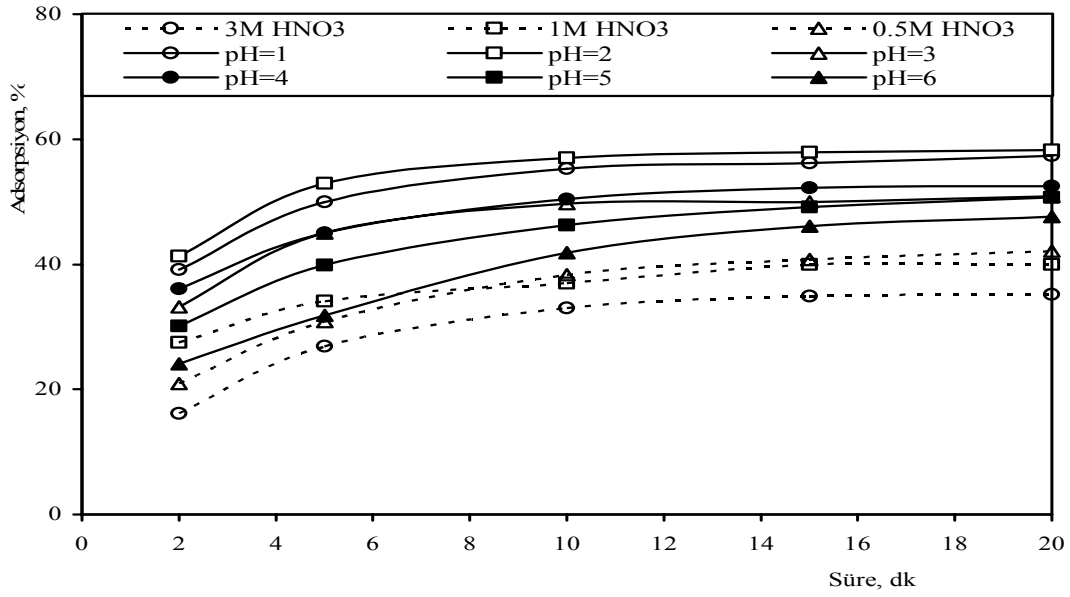
Şekil 5.1 Ag^+ adsorpsiyonuna pH etkisi (0,1 g tiyoüre-formaldehit reçinesi, 100 mL 100 mg/L Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} başlangıç çözeltisi, 298 K)

5.2.1.2. Üre-formaldehit reçinesi ile Ag^+ adsorpsiyonuna pH etkisi

UF reçinesi kullanılarak Ag^+ adsorpsiyonunun başlangıç pH'sına etkisi çalışılmış olup elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 5.3'de ve Şekil 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.3. Ag^+ adsorpsiyonuna asitliğin etkisi (0,1 g üre-formaldehit reçinesi, 100 mL 100 mg/L Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} başlangıç çözeltisi, oda sıcaklığı)

	2 dk	5 dk	10 dk	15 dk	20 dk
3M HNO_3	16,12	26,90	33,01	34,90	35,20
1M HNO_3	27,50	34,10	36,98	40,00	40,00
0.5M HNO_3	20,90	30,86	38,29	40,81	42,08
pH=1	39,17	50,00	55,30	56,20	57,40
pH=2	41,30	52,92	57,00	57,9	58,30
pH=3	33,20	45,00	49,67	50,00	50,83
pH=4	36,10	45,00	50,40	52,20	52,50
pH=5	30,10	39,90	46,25	49,17	50,70
pH=6	24,10	31,80	41,83	46,08	50,83

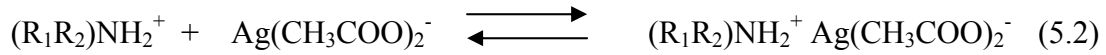
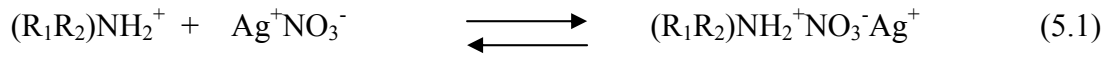


Şekil 5.2. Ag^+ adsorpsiyonuna pH etkisi (0,1 g üre-formaldehit reçinesi, 100 mL 100 mg/L Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} başlangıç çözeltisi, 298 K)

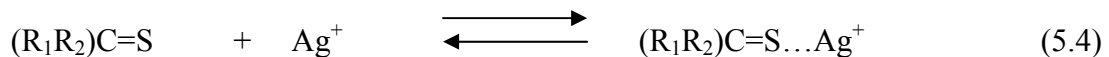
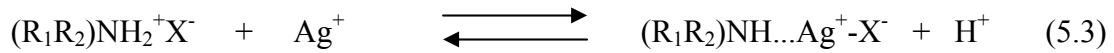
Üre-formaldehit reçinesi ile yapılan çalışmalarda en uygun başlangıç pH'sı 2 olarak tespit edilmiş ve sonraki çalışmalarda çözeltinin pH'sı başlangıçta 2 olarak ayarlanmıştır.

Gümüş iyonunun TF ve UF reçineleri üzerine adsorpsiyonu; iyon etkileşimi veya şelat oluşumu mekanizmalarından birisi veya her ikisi ile birlikte olabilmektedir.

İyonik etkileşimi:



Şelat oluşumu:



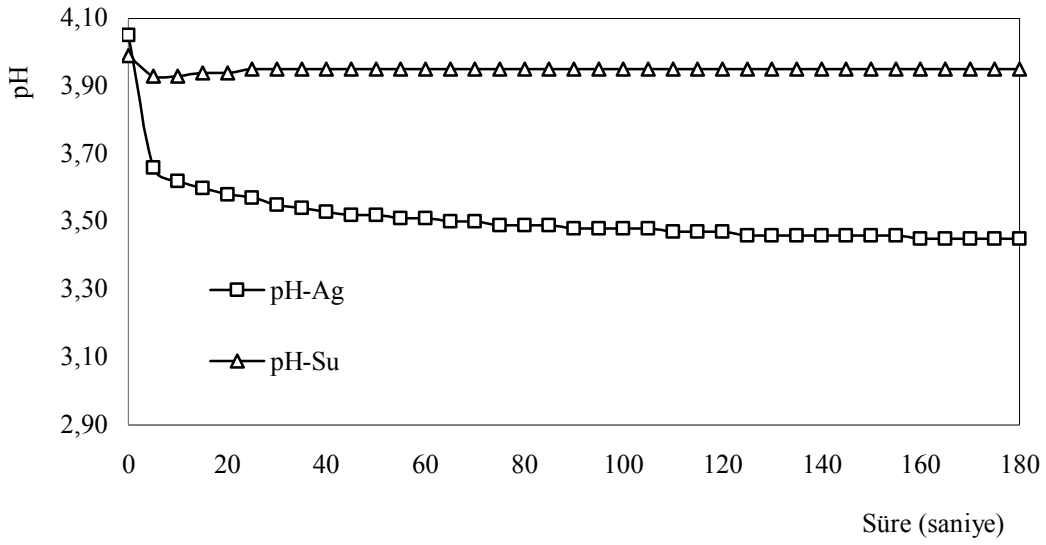
TF reçinesi kullanıldığında en yüksek adsorpsiyon değerleri pH=3'de ve UF kullanıldığında pH=2'de elde edilmiştir. Aslında birbirlerine çok yakındır. Diğer taraftan TF reçinelerinde UF reçinelerine göre daha yüksek adsorpsiyon değerleri bulunmuştur. TF reçinesinde bulunan kükürt atomlarının sert-yumuşak asit-baz prensibine göre şelet oluşumu mekanizması ile adsorpsiyon katkı sağladığı söylenebilir [50].

5.2.2 Adsorpsiyon esnasındaki pH değişimi

Adsorpsiyon esnasındaki pH değişimini incelemek için; 200 mg/L Ag^+ içeren çözelti ve karşılaştırmak amacıyla suyun pH'sı 4'e ayarlanmış ve 100 mL'lik hacim içine 1 gram reçine (TF veya UF) ilave edilerek süreye bağlı pH değerleri okunmuştur. Elde edilen değerler TF reçinesi için Tablo 5.4 ve Şekil 5.3'de, ve UF reçinesi için Tablo 5.5 ve Şekil 5.4'te verilmiştir.

Tablo 5.4. TF reçinesi ile Ag^+ adsorpsiyon esnasında pH değişimi (1g tiyoure-formaldehit reçinesi, 100 mL 200 mg/L Ag^+ çözeltisi (pH=4) ve 100 mL su (pH=4) numunesi, 298 K)

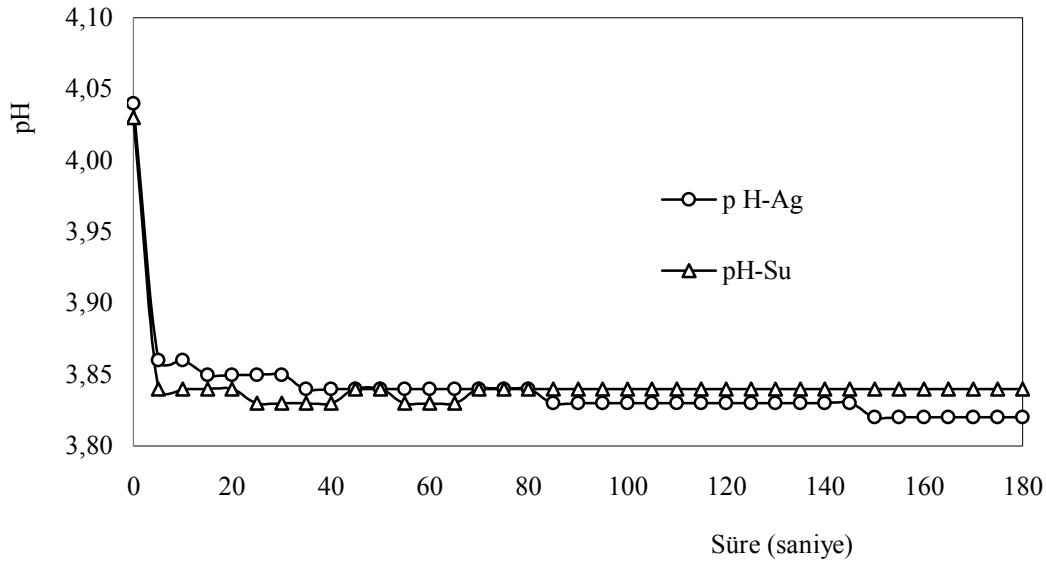
Süre(sn)	pH – Ag^+	pH - Su	Süre(sn)	pH – Ag^+	pH - Su
0	4,05	3,99	95	3,48	3,95
5	3,66	3,93	100	3,48	3,95
10	3,62	3,93	105	3,48	3,95
15	3,60	3,94	110	3,47	3,95
20	3,58	3,94	115	3,47	3,95
25	3,57	3,95	120	3,47	3,95
30	3,55	3,95	125	3,46	3,95
35	3,54	3,95	130	3,46	3,95
40	3,53	3,95	135	3,46	3,95
45	3,52	3,95	140	3,46	3,95
50	3,52	3,95	145	3,46	3,95
55	3,51	3,95	150	3,46	3,95
60	3,51	3,95	155	3,46	3,95
65	3,50	3,95	160	3,45	3,95
70	3,50	3,95	165	3,45	3,95
75	3,49	3,95	170	3,45	3,95
80	3,49	3,95	175	3,45	3,95
85	3,49	3,95	180	3,45	3,95
90	3,48	3,95			



Şekil 5.3. TF reçinesi ile Ag^+ adsorpsiyon esnasında pH değişimi (1g tiyöre-formaldehit reçinesi, 100 mL 200 mg/L Ag^+ çözeltisi (pH=4) ve 100 mL su (pH=4) numunesi, 298 K)

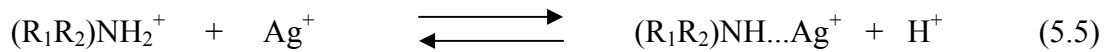
Tablo 5.5. UF reçinesi ile Ag^+ adsorpsiyon esnasında pH değişimi (1 g üre-formaldehit reçinesi, 100 mL 200 mg/L Ag^+ çözeltisi (pH=4) ve 100 mL su (pH=4) numunesi, 298 K)

Süre(sn)	pH – Ag^+	pH - Su	Süre(sn)	pH – Ag^+	pH - Su
0	4,04	4,03	95	3,83	3,84
5	3,86	3,84	100	3,83	3,84
10	3,86	3,84	105	3,83	3,84
15	3,85	3,84	110	3,83	3,84
20	3,85	3,84	115	3,83	3,84
25	3,85	3,83	120	3,83	3,84
30	3,85	3,83	125	3,83	3,84
35	3,84	3,83	130	3,83	3,84
40	3,84	3,83	135	3,83	3,84
45	3,84	3,84	140	3,83	3,84
50	3,84	3,84	145	3,83	3,84
55	3,84	3,83	150	3,82	3,84
60	3,84	3,83	155	3,82	3,84
65	3,84	3,83	160	3,82	3,84
70	3,84	3,84	165	3,82	3,84
75	3,84	3,84	170	3,82	3,84
80	3,84	3,84	175	3,82	3,84
85	3,83	3,84	180	3,82	3,84
90	3,83	3,84	4 dk	3,81	3,84
			5 dk	3,81	3,84



Şekil 5.4. UF reçine ile adsorpsiyon esnasında pH değişimi (1g üre-formaldehit reçinesi, 100 mL 200 mg/L Ag⁺ çözeltisi (pH=4) ve 100mL su (pH=4) numunesi, 298 K)

Reçinelerin üretimi sırasında asit katalizörü kullanılmıştır. Bu asit katalizörü azot ve oksijen atomlarını da protonlanmış olabilmektedir. Tüm bu pH değişimi çalışmalarında pH'nın düşmesi reçinenin yeteri kadar protonlandığını göstermektedir. Bu durum düşünüldüğünde su veya Ag⁺ iyonu içeren çözeltilerde reçinedeki protonlar ve çözeltideki protonlarla dengeye geldiği düşünülebilir. TF reçinesinde suya göre Ag⁺ iyonlarının bulunduğu çözeltide daha fazla pH düşmesi (5.5) reaksiyonunun olabileceği gösterilmektedir.



Diğer taraftan UF reçinelerinde su ve Ag⁺ çözeltisinde pH değişimi birbirine benzerdir. Reçinenin üretiminde kullanılan asit katalizörünün etkisinden dolayı TF reçinesindeki gibi bir farkın oluşmasını engellemiş olabilir.

5.2.3. Ag⁺ adsorpsiyon kapasitesi

UF ve TF reçinelerinin adsorpsiyon kapasiteleri Langmuir izotermi kullanılarak incelenmiştir. Langmuir izotermi, katı yüzeyinden uzaklaşıldığında moleküller arası (katı, sıvı veya gaz) etkileşim kuvvetleri zayıfladığından adsorplanan tabakanın tek

tabaka olduğu temeline dayanır. Langmuir izotermi (5.6-8) denklemleriyle gösterildiği gibi değişik şekilde ifade edilebilmektedir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L C_e} + \frac{a_L}{K_L} \quad (5.6)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L \cdot C_e}{K_L} \quad (5.7)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot Q_{\max}} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (5.8)$$

Burada; C_e denge halinde çözelti konsantrasyonu (mg/L), q_e gram adsorbant başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), K_L ve a_L adsorpsiyon sabitleridir. $Q_{\max} = K_L / a_L$ maksimum adsorpsiyon kapasitesidir ve Denklem (5.6)'ya göre $1/q_e$ 'ye karşı $1/C_e$ grafiğinin kesim noktasının tersinden ($Q_{\max} = K_L / a_L$) hesaplanabilir [7].

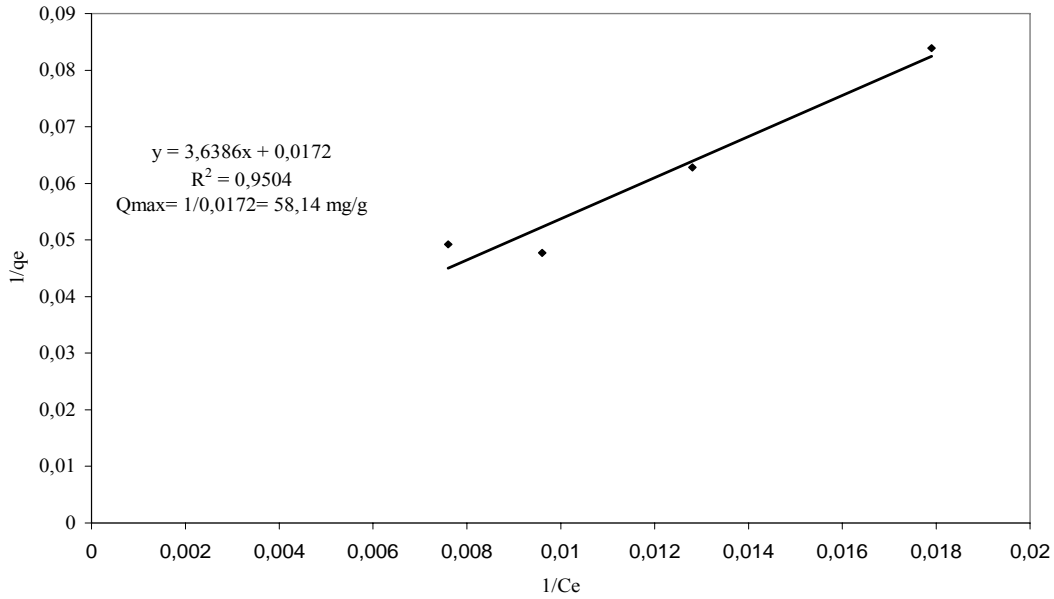
Yapılan çalışmalarda Langmuir izotermi kullanılarak TF ve UF reçinelerinin Ag^+ adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir.

5.2.3.1. TF reçinesinin Ag^+ adsorpsiyon kapasitesi

0,1 g tiyöüre-formaldehit reçinesi ile Ag^+ , Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının 75, 100, 125 ve 150 mg/L'lik konsantrasyonlarını içeren 100 mL'lik çözeltilerin her birinin 20 dakika boyunca kesikli adsorpsiyon metodu ile Ag^+ adsorpsiyon kapasiteleri çalışılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.6 ve Şekil 5.5'de gösterilmiştir. Langmuir izotermi kullanılarak yapılan hesaplamalara göre TF reçinesinin Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının da birlikte olduğu çözeltiden Ag^+ adsorpsiyon kapasiteleri 58,14 mg Ag^+ /g olarak kullanılmıştır.

Tablo 5.6. TF reçinesinin Ag^+ adsorpsiyon kapasitesi (0,1 g tiyoüre-formaldehit reçinesi 25, 50, 75, 100, 125, 150 mg/L Ag^+ , Cu^{2+} ve Zn^{2+} içeren 100 mL çözelti, pH=3)

Ag^+	C_0 mg/L	C_e mg/L	q_e mg/g	$1/C_e$	$1/q_e$	Q_{max}
	67,83	55,91	11,98	0,0179	0,0839	
93,75	78,00	15,92	0,0128	0,0628		
125	104,46	20,94	0,0096	0,0477		
151,46	131,13	20,33	0,0076	0,0492		



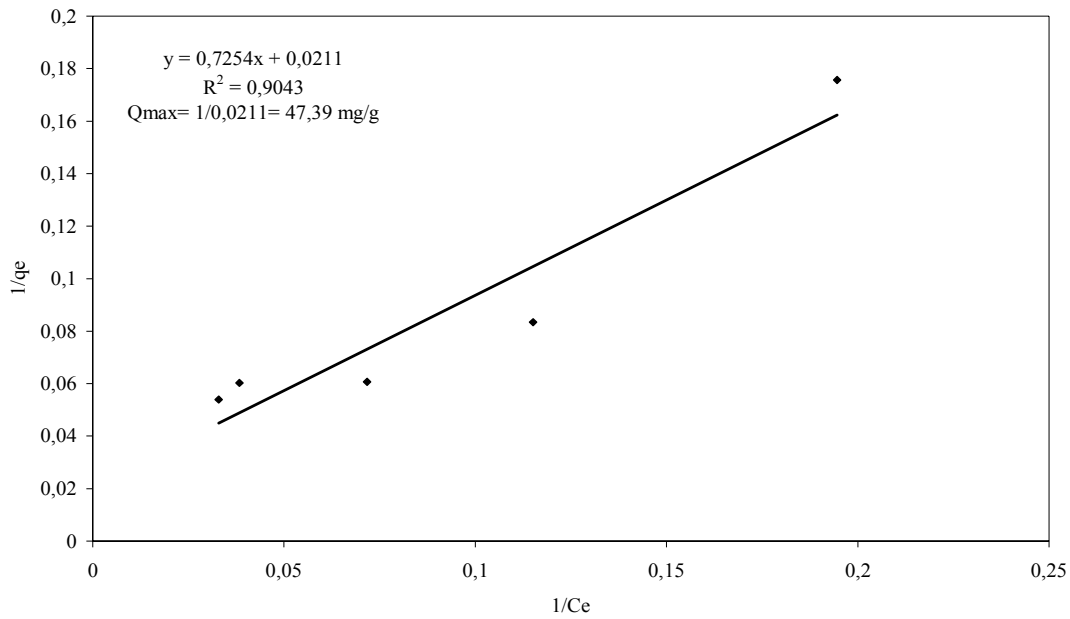
Şekil 5.5. TF reçinesinin Ag^+ adsorpsiyon kapasitesi (0,1 g tiyoüre formaldehit reçinesi, 25, 50, 75, 100, 125, 150 mg/L Ag^+ , Cu^{2+} ve Zn^{2+} içeren 100mL'lik çözelti, pH=3)

5.2.3.2. UF reçinesinin Ag^+ adsorpsiyon kapasitesi

0,1 g üre-formaldehit reçinesi ile Ag^+ , Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarını 10, 20, 30, 40, 50 mg/L'lik konsantrasyonlarda Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} içeren ve pH=2'ye ayarlı 100 mL'lik çözeltilerinin her birinin 20 dakika boyunca kesikli adsorpsiyon metodu ile Ag^+ adsorpsiyon kapasitesi çalışılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.7 ve Şekil 5.6'da gösterilmiştir. Yine Langmuir izotermi kullanılmış ve yapılan hesaplara göre UF reçinesinin Ag^+ adsorpsiyon kapasitesi 47,39 mg Ag^+ /g olarak bulunmuştur.

Tablo 5.7. UF reçinesinin Ag^+ adsorpsiyon kapasitesi (0,1 g üre-formaldehit reçinesi, 10, 20, 30, 40, 50 mg/L Ag^+ , Cu^{2+} ve Zn^{2+} içeren 100mL'lik çözelti pH=2)

	C_0 mg/L	C_e mg/L	q_e mg/g	$1/C_e$	$1/q_e$	Q_{max}
Ag^+	10,82	5,14	5,69	0,1946	0,1757	47,39 mg/g
	20,68	8,69	11,99	0,1151	0,0834	
	30,41	13,95	16,46	0,0717	0,0607	
	42,67	26,09	16,58	0,0383	0,0603	
	48,91	30,35	18,56	0,0329	0,0539	



Şekil 5.6. UF reçinesinin Ag^+ adsorpsiyon kapasitesi (0,1 g üre-formaldehit reçinesi 10, 20, 30, 40, 50 mg/L Ag^+ , Cu^{2+} ve Zn^{2+} içeren 100 mL'lik çözelti pH=2)

Yapılan çalışmalarda TF reçinelerinin Ag^+ adsorpsiyon kapasitesi 58,14 mg Ag^+ /g ve UF reçinesinin de Ag^+ adsorpsiyon kapasitesi 47,39 mg Ag^+ /g olarak bulunmuştur. TF reçinesinin adsorpsiyon kapasitesi daha yüksek bulunmuştur. Bu yine kükürt atomlarının katkısı sonucu ortaya çıktığı söylenebilir.

5.3. Kolon Çalışmaları

Kolon ile yapılan deneysel çalışmalarda UF ve TF reçinelerinden 1'er gram alınmış ve bu reçineler 0,8 cm iç çapa sahip 10 cm yükseklikteki bir kolona yerleştirilmiştir. Kolon içindeki reçine önce 0,1 M KNO_3 çözeltisi ile ıslatılmış ve daha sonra Ag^+ ,

Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının adsorpsiyon ve geri kazanımları incelenmiştir. Kolonda düzenli bir akış hızı peristaltik pompa ile sağlanmıştır.

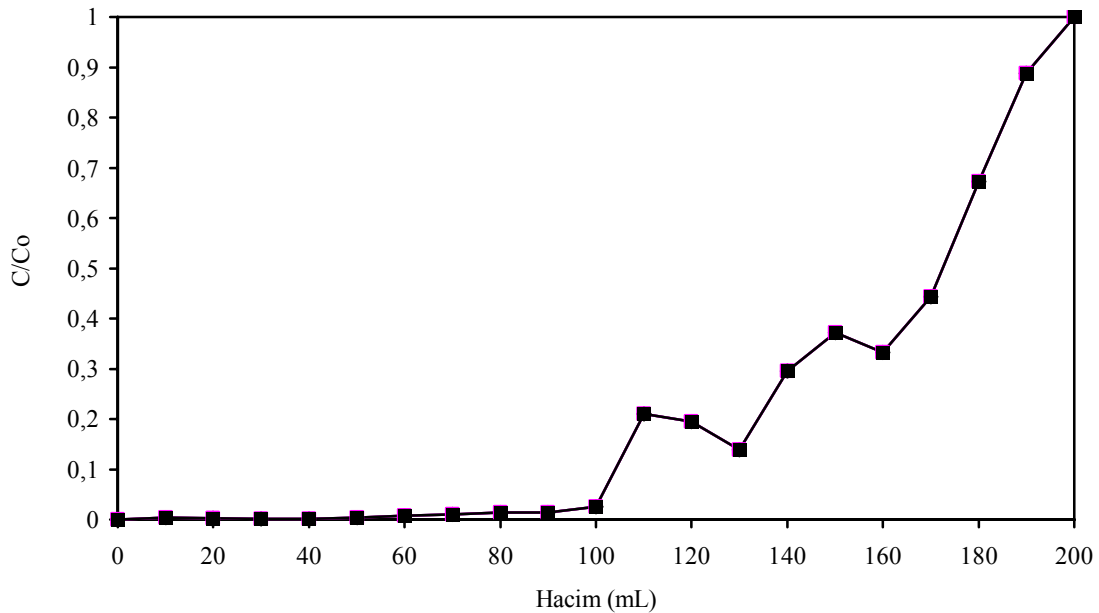
5.3.1. TF ile yapılan çalışmalar

5.3.1.1. Adsorpsiyon

TF reçinesi ile yapılan kolon adsorpsiyonu çalışmalarında besleme çözeltisi olarak 200 mg/L Ag^+ , Cu^{2+} ve Zn^{2+} içeren çözelti kolondan geçirilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.8 ve Şekil 5.7’de verilmiştir.

Tablo 5.8. Ag^+ iyonları kolon adsorpsiyonu (1 g TF reçinesi, 200 mg/L Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} 250 mL çözelti, 298 K, pH=3, 1 mL/dk akış hızı)

Hacim(mL)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
C/C_0	0,0035	0,0027	0,0012	0,0011	0,004	0,008	0,0104	0,0136	0,0142	0,03
Hacim(mL)	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
C/C_0	0,2103	0,1947	0,1384	0,2954	0,3719	0,3324	0,4437	0,6725	0,8875	1



Şekil 5.7. Ag^+ iyonları kolon adsorpsiyonu (1 g TF reçinesi, 200 mg/L Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} 250 mL çözelti, 298 K, pH=3, 1 mL/dk akış hızı)

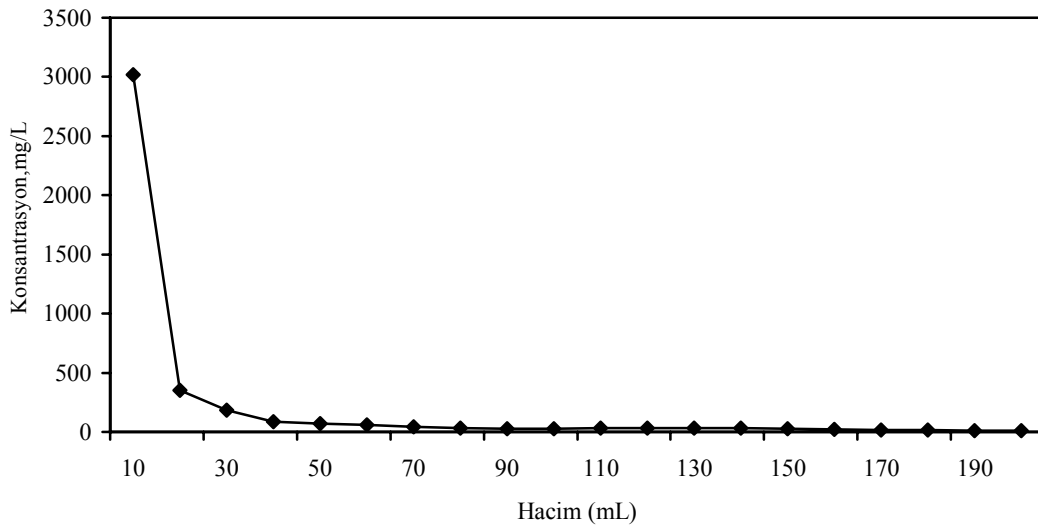
Elde edilen deneysel sonuçlara göre 100 mL'lik hacme kadar Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarını da içeren çözeltilerden Ag^+ iyonları TF reçinesi ile tamamen tutulmaktadır. Bu daha seyreltik çözeltilerde daha yüksek hacimlerdeki çözeltilerinden Ag^+ tamamen tutulabilir.

5.3.1.2. Geri kazanım

TF reçinesi ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarından sonra, adsorplanan Ag^+ iyonları 0,5 M tiyoüre + 0,5 M HNO_3 çözeltisi kullanılarak geri kazanım yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.9 ve Şekil 5.8'de verilmiştir.

Tablo 5.9. Ag^+ iyonlarının geri kazanımı (200 mL 0,5M tiyoüre + 0,5M HNO_3 çözeltisi, 298 K, 1mL/dk akış hızı)

Hacim(mL)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Ag^+ (mg/L)	3020	351	184	85,67	71,86	57,42	42,98	33,41	26,25	26,74
Hacim(mL)	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
Ag^+ (mg/L)	31,98	33,67	34,24	31,27	26,42	19,86	17,01	15,24	12,00	10,67



Şekil 5.8. Ag^+ iyonlarının geri kazanımı (200 mL 0,5M tiyoüre + 0,5M HNO_3 çözeltisi, 298 K, 1mL/dk akış hızı)

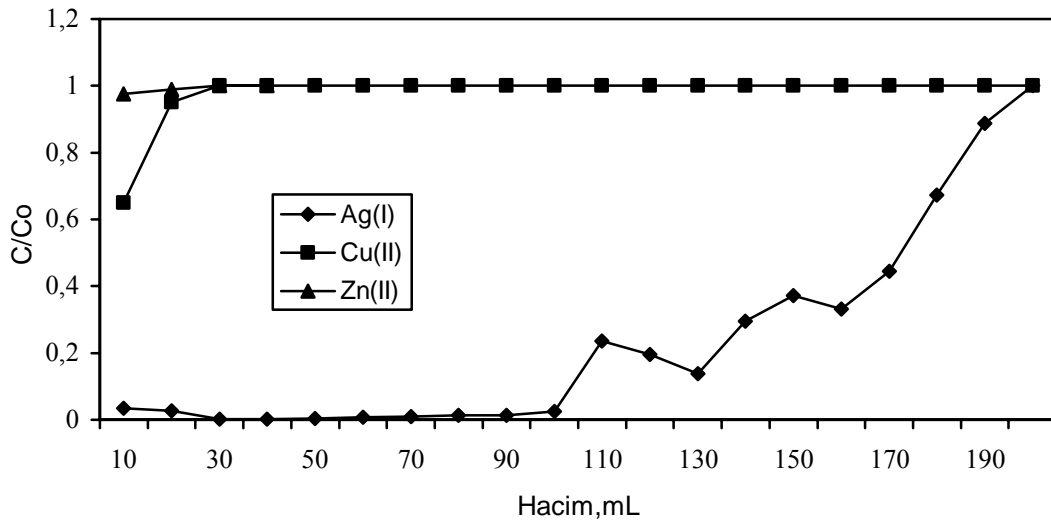
Elde edilen sonuçlara göre 200 mg/L'lik çözeltilerden gümüş iyonları belli bir hacme kadar (100 mL) tamamen tutulmakta daha sonra bir kırılma noktası (breakthrough point) sonrasında artık kısmen tutulmaya devam etmektedir. Geri kazanımında ise ilk 10 mL'lik hacimde 3020 mg/L Ag^+ konsantrasyonuna sahip bir çözelti elde edilmiştir. Adsorpsiyon öncesinde 200 mg/L Ag^+ konsantrasyonu düşünüldüğünde elde edilen geri kazanım çözeltisi ile Ag^+ iyonlarının zenginleştirilebileceği de ortaya çıkmaktadır.

5.3.1.3. Seçimli kolon çalışmaları

TF reçinesi kullanılarak Ag^+ , Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının kolon adsorpsiyon çalışmaları yapılmış ve elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 5.10 ve Şekil 5.9'da, geri kazanım çalışma sonuçları ise Tablo 5.11 ve Şekil 5.9'da verilmiştir.

Tablo 5.10. Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonlarının kolon adsorpsiyonu (1 g TF reçinesi, 200 mg/L Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , 250 mL çözelti, 298 K, pH=3, 1 mL/dk akış hızı)

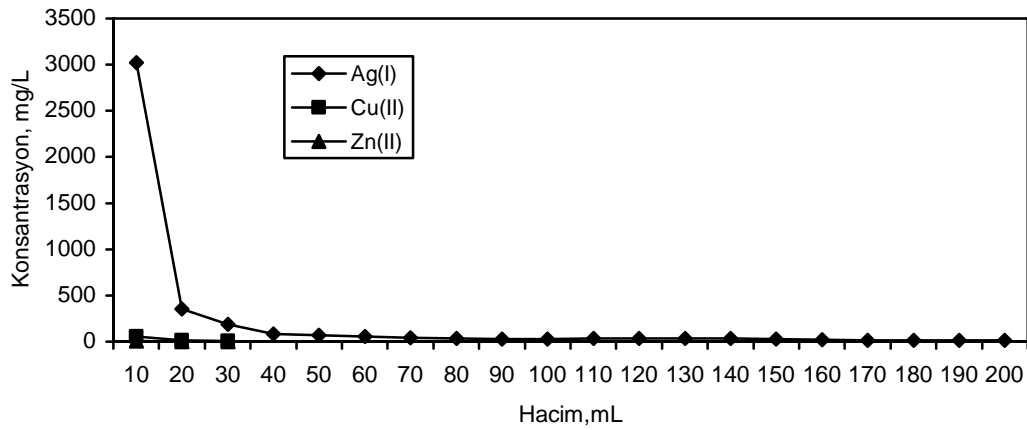
Hacim,mL	Adsorpsiyon C/Co		
	Ag^+	Cu^{2+}	Zn^{2+}
10	0,035	0,65	0,975
20	0,027	0,95	0,990
30	0,0012	1,000	1,010
40	0,0011		
50	0,004		
60	0,008		
70	0,0104		
80	0,0136		
90	0,0142		
100	0,025		
110	0,235		
120	0,195		
130	0,138		
140	0,295		
150	0,372		
160	0,332		
170	0,444		
180	0,673		
190	0,8875		
200	1,000		



Şekil 5.9. Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonlarının kolon adsorpsiyonu (1 g TF reçinesi, 200 mg/L Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , 250 mL çözelti, 298 K, pH=3, 1 mL/dk akış hızı)

Tablo 5.11. Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonlarının kolon geri kazanımı (200 mL, 0,5 M tiyoüre + 0,5 M HNO_3 çözeltisi, 298 K, 1 mL/dk akış hızı)

Hacim, mL	Konsantrasyon, mg/L		
	Ag^+	Cu^{2+}	Zn^{2+}
10	3020	52,1	5,0
20	351,0	17,2	0,5
30	184,0	6,5	0,1
40	85,67		
50	71,86		
60	57,42		
70	42,98		
80	33,41		
90	26,25		
100	26,74		
110	31,98		
120	33,67		
130	34,24		
140	31,27		
150	26,42		
160	19,86		
170	17,01		
180	15,24		
190	12,00		
200	10,67		



Şekil 5.10. Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonlarının kolon geri kazanımı (200 mL, 0,5 M tiyoüre + 0,5 M HNO_3 çözeltisi, 298 K, 1 mL/dk akış hızı)

TF reçinesi ile yapılan çalışmalarda, Ag^+ iyonlarının adsorpsiyonu ve geri kazanımı Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarıyla karşılaştırıldığında, Ag^+ iyonları yüksek oranda adsorbe olurken, Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonları ise düşük oranda adsorplanmaktadır. Geri kazanımda ise yüksek oranda Ag^+ iyonları geri kazanılırken Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonları konsantrasyonu düşük olmaktadır. Bu sonuçlarla TF reçinesinin Ag^+ iyonlarına affinitesinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

5.3.1.4. Reçine kararlılığı

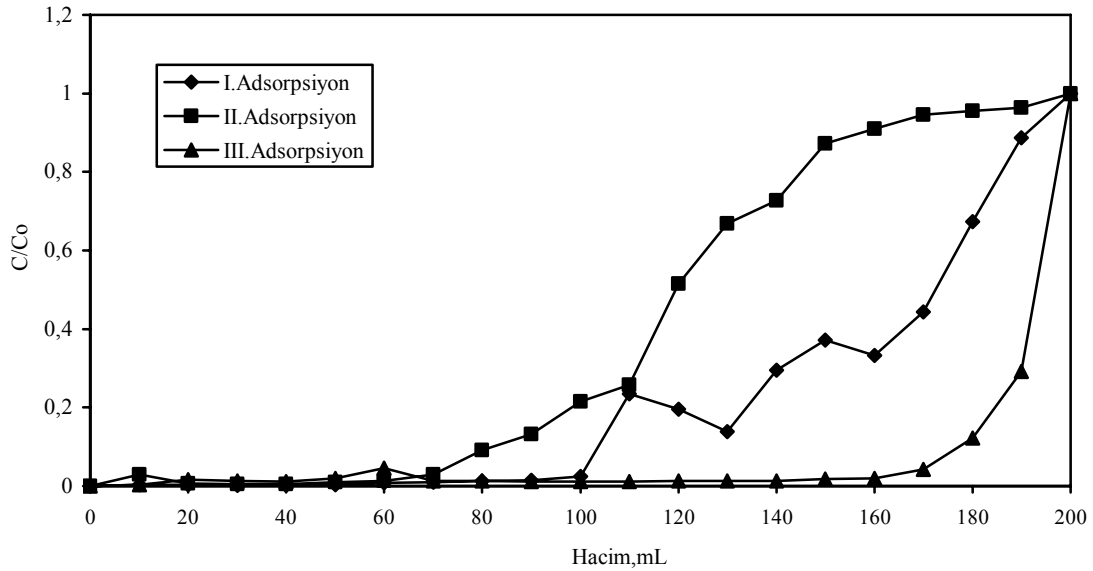
TF reçinesinin tekrar kullanılmasıyla ard arda üç adsorpsiyon ve üç geri kazanım çalışması yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.12, Şekil 5.11 ve Şekil 5.12'de verilmiştir.

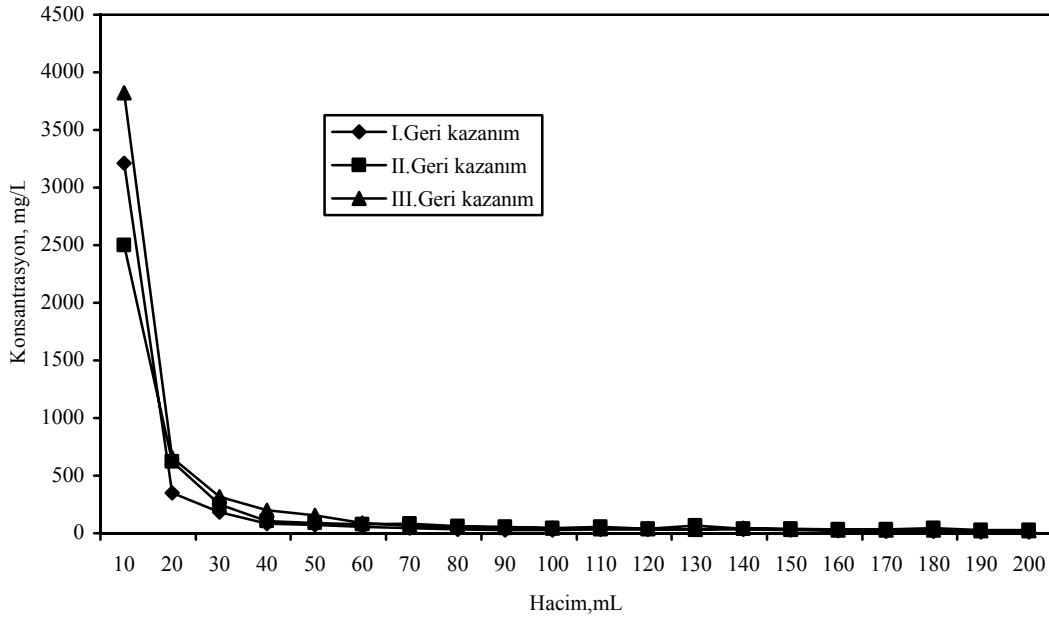
Tablo 5.12. TF reçinesinin tekrar kullanılmasında Ag^+ adsorpsiyonu ve geri kazanımı

Hacim, mL	Adsorpsiyon, C/C_0			Konsantrasyon, mg/L		
	I	II	III	I	II	III
10	0,0035	0,0290	0,0034	3210	2501	3820
20	0,0027	0,0067	0,0156	351	625	656
30	0,0012	0,0055	0,0123	184	250	318
40	0,0011	0,0055	0,0112	85,67	102,9	199

Tablo 5.12. (Devam) TF reçinesinin tekrar kullanılmasında Ag^+ adsorpsiyonu ve geri kazanımı

Hacim, mL	Adsorpsiyon, C/C_0			Konsantrasyon, mg/L		
	I	II	III	I	II	III
50	0,0040	0,0091	0,0196	71,86	89,2	153
60	0,0084	0,0127	0,0464	57,42	79,4	89,8
70	0,0100	0,0287	0,0123	42,98	82,1	68,0
80	0,0138	0,0916	0,0134	33,41	60,5	55,1
90	0,0142	0,1320	0,0106	26,25	54,7	50,5
100	0,0250	0,2160	0,1680	26,74	44,5	45,2
110	0,2350	0,2580	0,0899	31,98	54,0	38,4
120	0,1950	0,5150	0,0123	33,67	41,0	37,5
130	0,138	0,6690	0,0128	34,24	64,5	32,1
140	0,2950	0,7272	0,0123	31,27	40	42,4
150	0,372	0,8728	0,0179	26,42	37,2	33,4
160	0,3320	0,9090	0,0201	19,86	35,0	27,9
170	0,4440	0,9450	0,0430	17,01	33,6	26,2
180	0,6730	0,9550	0,1220	15,24	41,8	25,9
190	0,8875	0,9640	0,2920	12,00	30	24,6
200	1	1	1	10,67	29,4	25,0

Şekil 5.11. TF reçinesinin tekrar kullanılmasında Ag^+ adsorpsiyonu (1 g TF reçinesi, 200 mg/L Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , 250 mL çözelti, 298 K, pH=3, 1 mL/dk akış hızı)

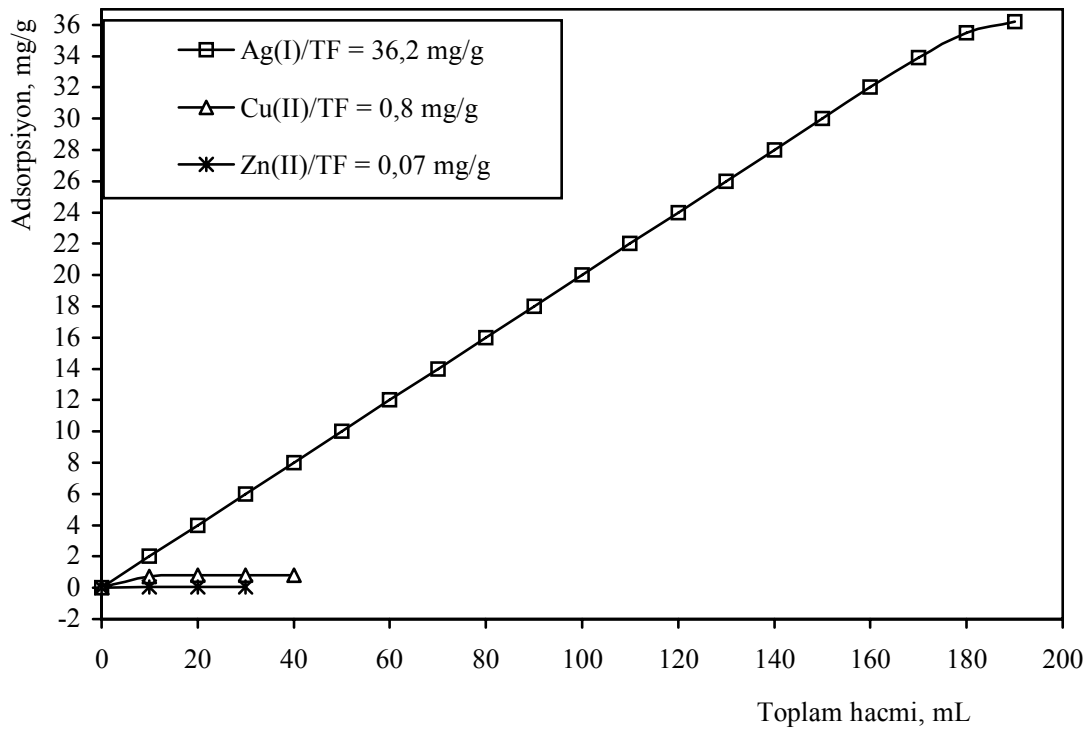


Şekil 5.12. TF reçinesinin tekrar kullanılmasında Ag^+ geri kazanımı (200 mL, 0,5 M tiyüre + 0,5 M HNO_3 çözeltisi, 298 K, 1 mL/dk akış hızı)

TF reçinesi ile ard arda yapılan Ag^+ adsorpsiyonu ve Ag^+ geri kazanım çalışmaları sonunda reçine kullanıldıkça verimlilik artmaktadır. Bu artış her adsorpsiyon veya geri kazanım esnasında adsorplanacak yüzeylerin aktif hale geldiğini göstermektedir.

5.3.1.5. Kolon adsorpsiyon kapasiteleri

TF reçinesi ile yapılan kolon adsorpsiyonunda Ag^+ , Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının toplam hacme bağlı olarak adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmış ve bulunan sonuçlar grafik halinde Şekil 5.13.'de gösterilmiştir. Buna göre Ag^+ adsorpsiyon kapasitesi 36,2 mg/g, Cu^{2+} adsorpsiyon kapasitesi ise 0,8 mg/g ve Zn^{2+} adsorpsiyon kapasitesi 0,07 mg/g olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.13. TF reçinesinin Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonları kolon adsorpsiyon kapasiteleri (1 g TF reçinesi, 200 mg/L Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , 250 mL çözelti, 298 K, pH=3, 1 mL/dk akış hızı)

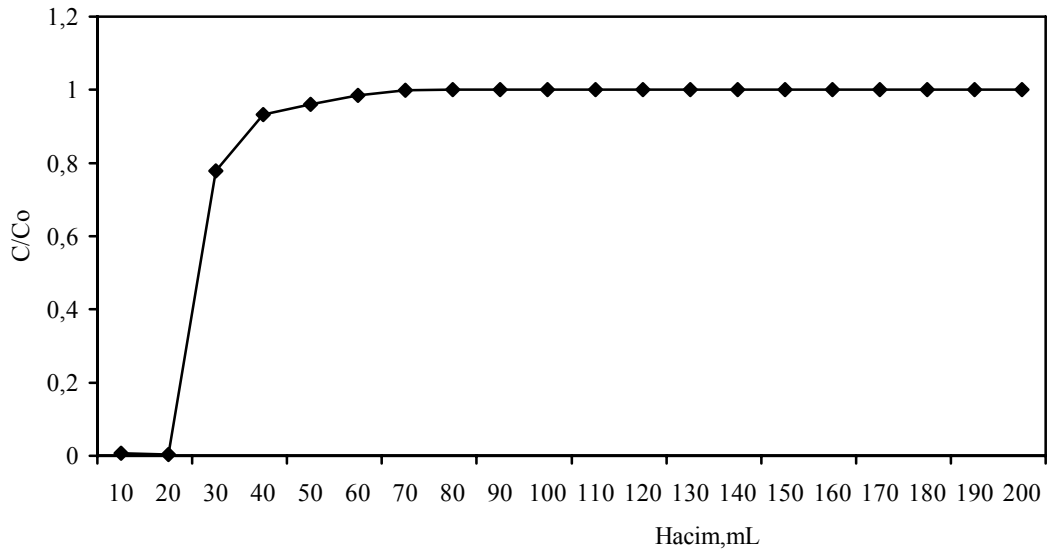
5.3.2. UF ile yapılan çalışmalar

5.3.2.1. Adsorpsiyon

UF reçinesi ile yapılan kolon adsorpsiyonu çalışmalarında elde edilen sonuçlar Tablo 5.13 ve Şekil 5.13'de verilmiştir. Çalışmalarda 200 mg/L konsantrasyona sahip Ag^+ , Cu^{2+} ve Zn^{2+} içeren çözelti kullanılmış ve iyonların rekabeti ortamında Ag^+ adsorpsiyon değerleri kaydedilmiştir.

Tablo 5.13. Ag^+ iyonları kolon adsorpsiyonu (1 g UF reçinesi, 200 mg/L Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} 250 mL çözelti, 298 K, pH=2, 1 mL/dk akış hızı)

Hacim(mL)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
C/C_0	0,0068	0,0041	0,7790	0,9330	0,9610	0,9840	0,9990	1	1	1



Şekil 5.14. Ag^+ iyonları kolon adsorpsiyonu (1 g UF reçinesi, 200 mg/L Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} 250 mL çözelti, 298 K, pH=2, 1 mL/dk akış hızı)

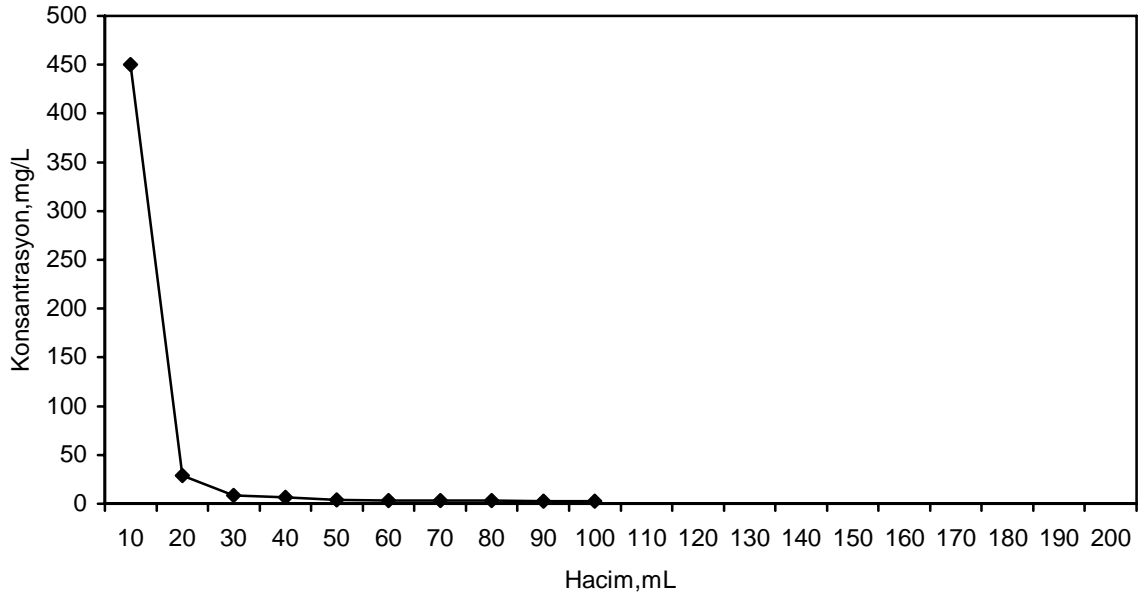
UF reçinesi ile yapılan kolon adsorpsiyon çalışmalarında 200 mg/L Ag^+ çözeltisinin 20 mL'sine kadar hacimde tüm Ag^+ iyonları tamamen tutulmaktadır. Daha sonra UF reçinesi Ag^+ iyonlarını tutmaya başlamıştır.

5.3.2.2. Geri kazanım

UF ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucu ele geçen reçineden 0,5 M tiyöre + 0,5 M HNO_3 çözeltisinin 200 mL hacminin akış hızı 1 mL/dk olacak şekilde geçirilmesiyle yapılan geri kazanım çalışmasının sonuçları Tablo 5.14 ve Şekil 5.14'de verilmiştir.

Tablo 5.14. Ag^+ iyonlarının geri kazanımı (200 mL 0,5M tiyöre + 0,5M HNO_3 çözeltisi, 298 K, 1 mL/dk akış hızı)

Hacim(mL)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Ag mg/L	450	29,1	8,83	6,71	3,78	3,56	3,44	3,21	2,39	2,30



Şekil 5.15. Ag^+ iyonlarının geri kazanımı (200 mL 0,5M tiyoüre + 0,5M HNO_3 çözeltisi, 298 K, 1mL/dk akış hızı)

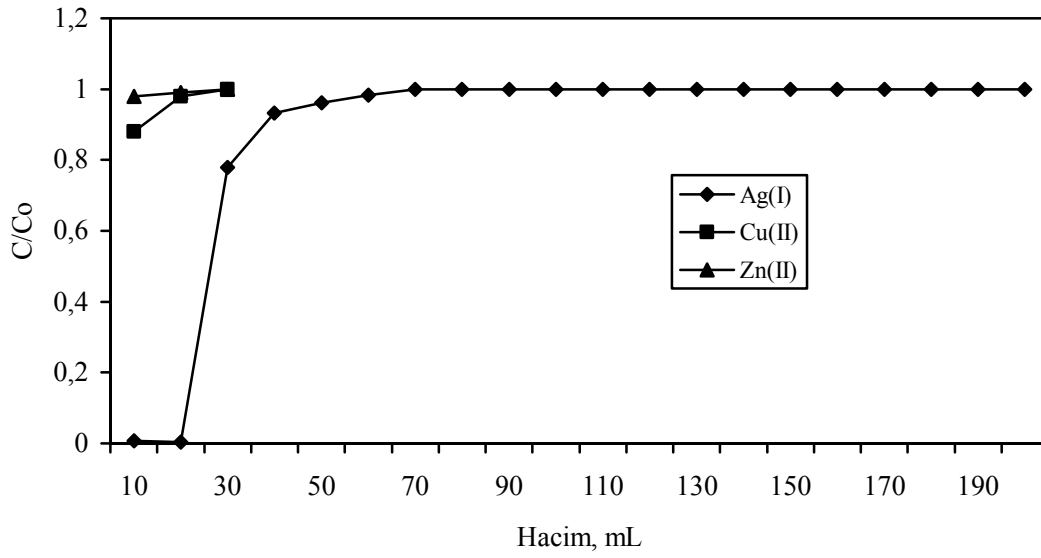
UF reçinesi ile yapılan kolon çalışmalarında Ag^+ iyonlarının geri kazanımı sağlanmıştır. İlk 10 mL'lik hacimde 450 mg/L Ag^+ çözeltisi elde edilmiştir. Adsorpsiyon öncesi 200 mg/L Ag^+ konsantrasyonunun 450 mg/L'ye arttığı bulunmuş ve Ag^+ iyonlarının UF reçinesi ile de zenginleştirilebileceği ortaya çıkmıştır.

5.3.2.3. Seçimli kolon çalışmaları

Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} metal iyonlarını içeren çözeltinin UF reçinesi ile yapılan kolon adsorpsiyon ve geri kazanım çalışmaları yapılmış ve elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 5.15, Tablo 5.16 ve Şekil 5.16, Şekil 5.17'de verilmiştir.

Tablo 5.15 Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonlarının kolon adsorpsiyonu (1 g UF reçinesi, 200 mg/L Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , 250 mL çözelti, 298 K, pH=2, 1 mL/dk akış hızı)

Hacim, mL	C/Co değerleri		
	Ag^+	Cu^{2+}	Zn^{2+}
10	0,0068	0,88	0,98
20	0,0041	0,98	0,99
30	0,7790	1,00	1,00
40	0,9330		
50	0,9610		
60	0,9840		
70	0,9990		
80	1,0000		

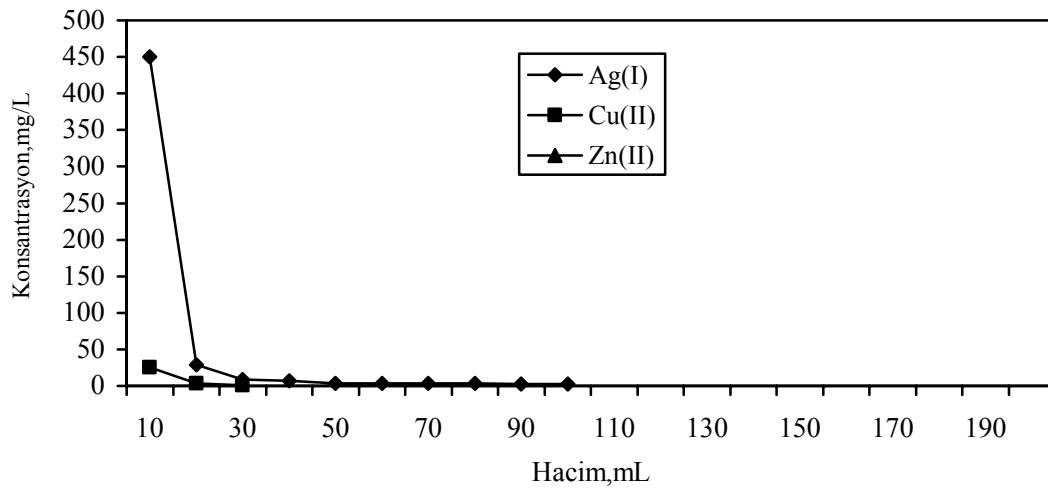


Şekil 5.16. Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonlarının kolon adsorpsiyonu (1 g UF reçinesi, 200 mg/L Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , 250 mL çözelti, 298 K, pH=2, 1 mL/dk akış hızı)

Tablo 5.16. Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonlarının kolon geri kazanımı (200 mL, 0,5 M tiyoüre + 0,5 M HNO_3 çözeltisi, 298 K, 1mL/dk akış hızı)

Hacim,mL	Konsantrasyon,mg/L		
	Ag^+	Cu^{2+}	Zn^{2+}
10	450	25,3	3,0
20	29,1	3,34	0,2
30	8,83	0,77	0,1
40	6,71		
50	3,78		
60	3,56		
70	3,44		
80	3,21		
90	2,39		
100	2,30		
110			

UF reçinesi kullanılarak, Ag^+ , Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının adsorpsiyon ve geri kazanımları incelendiğinde, Ag^+ iyonları daha konsantre olurken Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonları daha düşük konsantrasyona sahip olduğu bulunmuştur.



Şekil 5.17. Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonlarının kolon geri kazanımı (200 mL, 0,5 M tiyöüre + 0,5 M HNO_3 çözeltisi, 298 K, 1mL/dk akış hızı)

5.3.2.4. Reçine kararlılığı

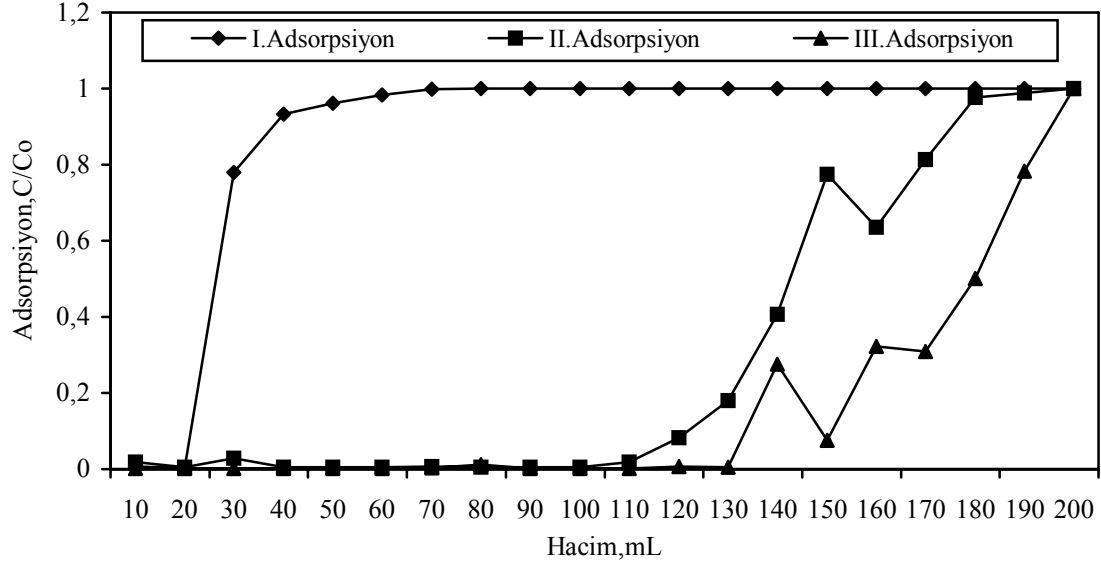
UF reçinesinin tekrar kullanarak yapılan adsorpsiyon ve geri kazanım çalışmalarından elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 5.17, Şekil 5.18 ve Şekil 5.19'da verilmiştir.

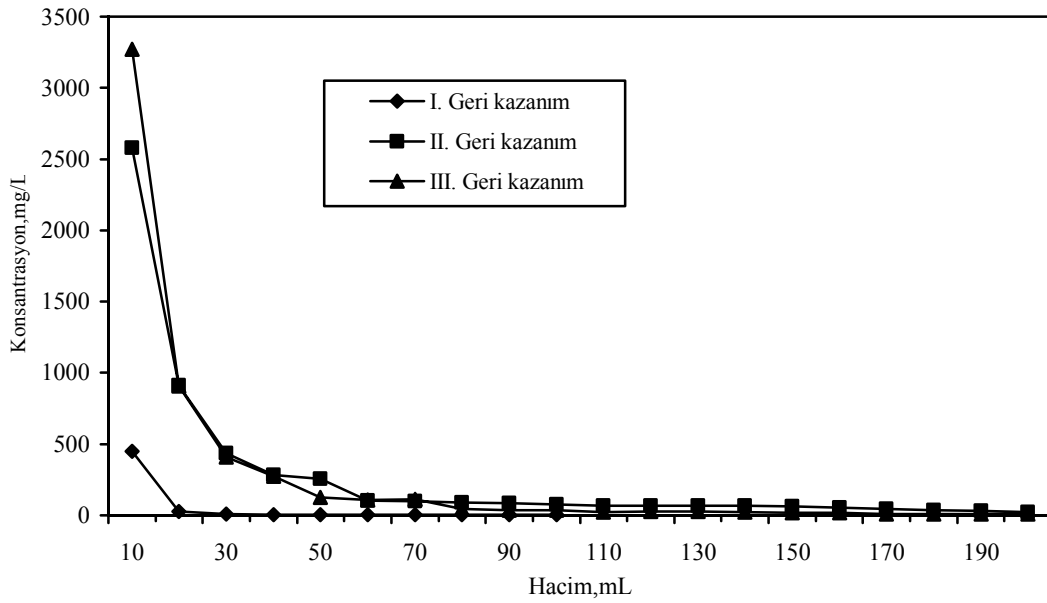
Tablo 5.17. UF reçinesinin tekrar kullanılmasında Ag^+ adsorpsiyonu ve geri kazanımı

Hacim, mL	Adsorpsiyon, C/C ₀			Konsantrasyon, mg/L		
	I	II	III	I	II	III
10	0,0068	0,0190	0,0014	450	2580	3270
20	0,0041	0,0047	0,0013	29,1	914	907
30	0,7790	0,0290	0,0018	8,83	434	409
40	0,9330	0,0057	0,0024	6,71	281	274
50	0,9610	0,0044	0,0017	3,78	258	124,1
60	0,9840	0,0047	0,0017	3,56	102,3	108,7
70	0,9990	0,0060	0,0028	3,44	98,10	110,7
80	1	0,0046	0,0110	3,21	91,50	46,70

Tablo 5.17. (Devam) UF reçinesinin tekrar kullanılmasında Ag^+ adsorpsiyonu ve geri kazanımı

Hacim, mL	Adsorpsiyon, C/C_0			Konsantrasyon, mg/L		
	I	II	III	I	II	III
90	1	0,0043	0,0015	2,39	86,80	35,10
100	1	0,0043	0,0016	2,30	76,60	35,60
110	1	0,0190	0,0013		68,50	24,70
120	1	0,0830	0,0067		68,50	25,70
130	1	0,1800	0,0043		67,00	26,70
140	1	0,4060	0,0275		65,30	22,70
150	1	0,7750	0,0760		64,30	16,50
160	1	0,6350	0,3230		54,40	16,70
170	1	0,8140	0,3090		42,70	10,27
180	1	0,9770	0,5010		36,10	8,69
190	1	0,9880	0,7830		30,30	7,73
200	1	1	1		21,00	7,73

Şekil 5.18. UF reçinesinin tekrar kullanılmasında Ag^+ adsorpsiyonu (1 g UF reçinesi, 200 mg/L Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , 250 mL çözelti, 298 K, pH=2, 1 mL/dk akış hızı)

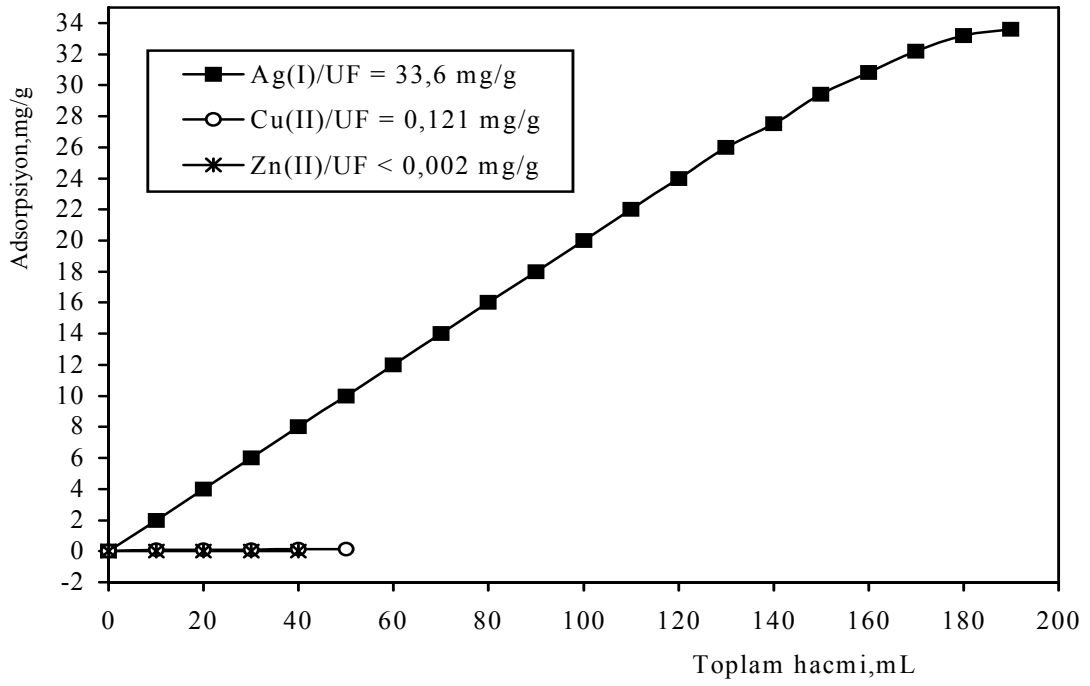


Şekil 5.19. UF reçinesinin tekrar kullanılmasında Ag^+ geri kazanımı (200 mL, 0,5 M tiyoüre + 0,5 M HNO_3 çözeltisi, 298 K, 1 mL/dk akış hızı)

UF reçinesinin tekrar kullanılabilirliği incelendiğinde, II. ve III. adsorpsiyonda I. adsorpsiyona göre önemli bir artış gözlenmiştir. Bu artışta geri kazanım çözeltisi olan tiyoüre ve HNO_3 çözeltisinin etkisi olabileceği düşünülebilir.

5.3.2.5. Kolon adsorpsiyon kapasiteleri

UF reçinesi ile yapılan kolon adsorpsiyonunda, Ag^+ , Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının toplam çözelti hacmine bağlı olarak adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmış ve bulunan sonuçlar Şekil 5.20'de verilmiştir. Buna göre UF reçinesinin Ag^+ adsorpsiyon kapasiteleri 33,6 mg/g, Cu^{2+} adsorpsiyon kapasiteleri 0,121 mg/g ve Zn^{2+} adsorpsiyon kapasitesi 0,002 mg/g olarak bulunmuştur. TF reçinesine göre UF reçinesinin kolon adsorpsiyon kapasiteleri daha düşük olduğu ortaya çıkmıştır.



Şekil 5.20. UF reçinesi Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonları kolon adsorpsiyon kapasiteleri (1 g UF reçinesi, 200 mg/L Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , 250 mL çözelti, 298 K, pH=2, 1 mL/dk akış hızı)

BÖLÜM 6. SONUÇLAR

Bu çalışmada tıyoüre-formaldehit ve üre-formaldehit reçineleri sentezlenmiş sentezlenen reçinelerle Ag^+ adsorpsiyonu Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarından ayrılabilmesi incelenmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen önemli sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenmiştir.

TF reçinesiyle Ag^+ adsorpsiyonunda optimum başlangıç pH=3, UF reçinesinde ise pH=2 olduğu bulunmuştur.

Adsorpsiyon esnasında pH incelendiğinde TF reçinesi kullanıldığında adsorpsiyon esnasında pH'ının düştüğü gözlenmiştir. Bu durum amino reçinelerinde H^+ iyonu ile Ag^+ iyonunun yer değiştirmesinden kaynaklandığı düşünülebilir. UF reçinesinde de pH düşmektedir. Ancak aynı pH'daki su ile karşılaştırıldığında pH düşmesi aynı oranda olmuştur. Burada ise protonlanmış oksijen ve azot atomlarının çözeltilerdeki H^+ iyonları ile dengeye geldiği söylenebilir.

Kesikli metotla yapılan adsorpsiyon çalışmalarında Langmuir izotermi kullanılarak reçinelerin Ag^+ adsorpsiyon kapasiteleri TF reçinesi için 58,14 mg Ag^+ /g ve UF reçinesi için de 47,39 mg Ag^+ /g olarak hesaplanmıştır. TF reçinesinin Ag^+ adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. TF reçinesindeki S atomlarının şelat oluşum mekanizması ile adsorpsiyona katkı sağladığı ortaya çıkmıştır.

Kolon çalışmalarında, TF reçinesi kullanıldığında 200 mg/L Ag^+ konsantrasyonuna sahip çözelti adsorpsiyon yapıldığında 100 mL'ye kadar Ag^+ iyonlarının tamamına yakını tutulmakta ve geri kazanımda ise ilk 10 mL'lik hacimde 3020 mg/L konsantrasyonda Ag^+ çözeltisi elde edilmiştir. Bu sonuç Ag^+ iyonlarının zenginleştirilebileceğini göstermektedir.

Diğer taraftan UF reçinesi ile yapılan benzer çalışmada 20 mL'ye kadar Ag^+ iyonlarının tamamına yakını adsorplanmaktadır ve geri kazanımda 450 mg/L Ag^+ çözeltisi elde edilmiştir. UF reçinesi ile de zenginleştirme yapılabilir, ancak TF reçinesine göre daha düşük verimlilik ortaya çıkmaktadır.

TF ve UF reçineleri Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonları bulunan ortamdan Ag^+ iyonları seçimli olarak daha yüksek oranda adsorplanabilmekte ve geri kazanım çalışmalarında daha derişik Ag^+ ve daha seyreltik Cu^{2+} ve Zn^{2+} çözeltileri elde edilebileceği gözlenmiştir. TF reçinesinin daha verimli olduğu ortaya çıkmıştır.

Kolon adsorpsiyon kapasiteleri incelendiğinde TF reçinesinin adsorpsiyonu kapasiteleri rekabet ortamında 36,2 mg Ag^+ /g, 0,8 mg Cu^{2+} /g ve 0,07 mg Zn^{2+} /g bulunurken UF reçinesinde de 33,6 mg Ag^+ /g, 0,12 mg Ag^+ /g ve 0,002 mg Zn^{2+} /g'ın altında bir değer bulunmuştur.

TF ve UF reçinelerinin tekrar kullanılabilirliği incelendiğinde, reçineler tekrar kullanıldıkça verimliliğin arttığı gözlenmiştir. UF reçinesinde I. ve II. kullanımda daha büyük artış gözlenmiştir.

Kolondan geri kazanım çalışmalarında 0,5 M tiyoüre + 0,5 M HNO_3 çözeltisi kullanılmış ve başarı ile geri kazanımlar sağlanmıştır.

Ag^+ iyonlarının seçimli olarak kazanılmasında tiyoüre-formaldehit reçinesi üre-formaldehit reçinesine göre daha verimli olduğu sonucuna varılmıştır.

BÖLÜM 7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Şelat oluşturan reçine veya polimerlerle çözeltilerden metal iyonları seçimli olarak kazanılabilir. Tiyöüre-formaldehit ve üre-formaldehit reçineleri ile Ag^+ iyonları Cu^{2+} ve Zn^{2+} gibi metal iyonlarından seçimli olarak ayrılabilmesi incelenmiştir.

Sentezlenen reçinelerin elementel analizi incelendiğinde TF reçinesinin %26,77 C, %4,158 H, %28,69 N ve %33,26 S içerdiği deneysel analizlerden bulunmuş ve %7,122 O içerdiği farktan bulunmuştur. TF reçinesinin %7,122 O içermesi reçine yapısında ara ürün olan $-CH_2-O-CH_2-$ yapısının kaldığını göstermektedir. Diğer taraftan benzer şekilde UF reçinesinin %31,44 O içerdiği bulunmuştur. Bu reçinede de beklenenden yüksek O içeriği UF reçinesinde de eter yapısının kaldığını göstermektedir. Bu reçineler 378 K sıcaklığında kurutulmuştur. Bu reçinelerin termal analizi yapılarak daha yüksek sıcaklıklarda kurutulması ile Ag^+ adsorpsiyonuna olan etkisi ayrı bir şekilde incelenebilir.

Tiyöüre-formaldehit ve üre-formaldehit ile yapılan pH çalışmalarında asidik bölgede değişik pH'larda birbirine yakın % adsorpsiyon değerleri elde edilmiştir. TF reçinesi ile optimum pH'nın 3 olduğu ve UF reçinesi ile optimum pH'nın olduğu bulunmuştur. Fakat diğer pH değerleri de optimum pH değerine yakın olduğundan daha geniş bir asitlik bölgesinde Ag^+ adsorpsiyonu yapılabilir.

Kesikli metotla yapılan çalışmalarda, TF ve UF reçinelerinin Ag^+ adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 58,14 mg Ag^+/g ve 47,39 mg Ag^+/g olarak hesaplanmıştır. TF reçinesinin adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu elektrodonör kükürt atomlarının Ag^+ iyonları ile şelat oluşturabilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. TF ve UF reçinesinde reçinenin diğer kısımları

birbirine benzer durumda iken yalnızca karbonil (-CO-) ve tiyokarbonil (-CS-) kısmı birbirinden farklıdır. Benzer karşılaştırmalı çalışmalar eter ve tiyoeter yapıları ile de yapılabilir.

Kolon adsorpsiyon çalışmalarında, kesikli yöntemle göre daha düşük adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Bunun en önemli nedeni çözelti-reçine temas alanının kesikli sistemde daha yüksek, kolon sisteminde ise daha düşük olmasıdır. Adsorpsiyon kapasiteleri kolon verimliliği ile artırılabilir. Değişik tane boyutundaki inert madde ile karıştırılarak veya disk hazırlanarak artırılabilir.

Ayrı bir çalışmada tiyosülfat, siyanür vb. ile yapılan liç çalışmalarında değişik anyon ve katyonların liç çözeltilerindeki gümüş kazanımına olan etkileri incelenebilir.

Şelat oluşturan reçinelerin bir kısmı pirolizi yapılarak reçine verimliliği incelenebilir.

Kükürt (S) ve azot (N) atomlarını içeren başka reçineler kullanarak da gümüş metalinin geri kazanımı çalışması yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] CAMEL, V., Solid phase extraction of trace elements, review, *Spectrochimica Acta Part B*, 2003; 58(7): 1177-1233.
- [2] KALIYAPPAN, T., KANAN, P., Co-ordination Polimers Prog., *Polymers Science*, 2000; 25(3): 343-370.
- [3] DEAN, J. R., Methods for enviromental trace analysis, John Wiley&Sons Ltd., Northumbria University, Newcastle, England 2003; 150-158.
- [4] GRAG, B. S., SHARMA, R. K., BHOJAK, N., MITTAL, S., Chelating resins and their applications in the analysis of trace metal ions, *Microchemical Journal* 1999; 61(2): 94-114.
- [5] SANCHEZ, J. M., HIDALGO, M., SALVADO, V., The selective adsorption of gold(III) and palladium(II) on New phosphire sulfide-type chelating polymers bearing different spacer arms, equilibrium and kinetic characterization, *Reaction and Functional Polymers* 2001;46, 283-291.
- [6] NAKİBOĞLU, N., TOSCALI, D., NİŞLİ, G., A novel silver recovery method from waste photographic films with NaOH Stripping, *Turkish Journal of Chemistry* 2003; 27(1): 127-133.
- [7] YİRİKOĞLU, H., Melamin-formaldehit-tiyoüre (MFT) şelat oluşturucu reçinesi ile çözeltilerden Ag(I) iyonunun kazanılması, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Aralık 2006.
- [8] 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.
- [9] TUNALI, N., ÖZKAR, S., Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi Yayınları No: 157, Ankara, 1993.
- [10] BEYHAN, M., Atık çamurlar ve doğal malzemeler ile sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması”, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2003; 26-27.
- [11] HARLAND, C. E., Ion Exchange theory and practice the royal society of chemistry”, Cambridge, 1994; 1-3.

- [12] ÇETİN, V., Amberlite XAD-1180/tyosalisilik asit şelat yapıcı reçine ile katı faz ekstraksiyonu sonrası bazı eser metallerin FAAS ile tayini, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, Mayıs, 2006.
- [13] GREG, S. I. SING, K. S. W., Adsorption, Surface Area And Porosity Academic Pres, England, 1967.
- [14] GLASTON, S., LEWIS, D., Elements of physical chemistry second Ed. London, 1960.
- [15] BEAUVAIS, R. A., ALEXANDRATOS, S., D., Polymer-supported reagents for the selective complexations metal ions: An overview: Review, *Reactive and Functional Polymers*, 1998; 36(2): 113-123.
- [16] DIEM, H., MATTHIAS, G. Amino Resins, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, VCH Verlag GMBH, 2005.
- [17] PEHK, P. C. T., SIIMER, K., Hydroxymethylation and polycondensation reactions in urea-formaldehyde, *Science*, 2006; 100(2): 1673-1680.
- [18] PASCAULT, J. P., Thermosetting polymers, Marcel Dekker Inc. New York, 2002; 44-47.
- [19] SCHANZER, F. H. C., BUHNER, H. G., Investigating the curing of amino resins with TGA-MS and TGA-FT-IR, *Spectroscopy Europe*, 2002; 14(6), 21-23.
- [20] NALVA, H. S., VASUDEVAN, P., Thiourea-formaldehyde condensate-synthesis, characterization and electrical-resistivity, *Materials Research Bulletin*, 1983; 18(7): 897-902.
- [21] EBEWELE, R. O., MYERS, G. E., RIVER, B. H., Polyamine-modified urea-formaldehyde resins: 1. Synthesis, Structure and Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 1991; 42(11), 2997-3012.
- [22] PHILBROOK, A., BLAKE, C. J., DUNLOP, N., EASTONA, C. J., KENIRYA, M. A., SIMPSONA, J. S., Demonstration of co-polymerization in melamine-urea-formaldehyde reactions using N-15 NMR correlation, *Spectroscopy Polymer*, 2005; 46(7): 2153-2156..
- [23] NO, B. Y., KIM, N. G., Syntheses and Properties of Low-Level Melamine-Modified Urea-Melamine-Formaldehyde Resins, *Journal of Applied Polymer Science*, 2004; 93(6): 2559-2569.
- [24] MICHAND, H. and SEEHOLZER, J. Melamine, formaldehyde, thiourea and diol ether thermosetting resin and method of prepering the same, US patent no: 1976; 3, 933, 755, Jan. 20.

- [25] <http://tr.wikipedia.org>
- [26] ARISOY, T., *Metaller kimyası*, Hacettepe Üniversitesi Kimya Fakültesi, Ankara, 1976.
- [27] GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A., *Chemistry of the elements*, Second Ed., Butterworth-Heineman, UK, 1997.
- [28] DEAN, J. A., *Lange's handbook of chemistry*, Mc Graw-Hill, Inc. Fifteenth Ed., pp. 3-8, 1999.
- [29] ÖZDEMİR, H. I., *Genel organik ve teknik kimya*, İstanbul, 1981.
- [30] ARSLAN, I. H., (Komisyon Başkanı), *Sekizinci beş yıllık kalkınma planı madencilik özel ihtisas komisyonu raporu, metal madenler çalışma grubu Raporu*, DPT: 2623-OİK: 634, Ankara, 2001.
- [31] LANZANO, T., BERTRAM, M., DE PAZO, M., WAGNER, C., ZYLA, K. GRAEDEL, T. E., *The Contemporary european silver cycle resources, Conservation and Recycling*, 2005; 46(1): 27-43.
- [32] ADANI, K. G., BARLEY, R. W., PASCOE, R. D., *Silver recovery from synthetic photographic and medical X-ray process eluents using activated carbon, Minerals Engineering*, 2005; 18(13-14): 1269-1276.
- [33] MARK, H. F., *Kirk-othmer encyclopedia of chemical technology*, Vol. 18 silver and silver alloys. Second Ed. John Wiley&Sons, New York, 1970; 279-309.
- [34] SHAMPSIPUR, M., JAVANBAKHT, M., GHASEMI, Z., GANJALI, M. R., LIPPOLIS, V., GARAV, A., *Seperation, preconcentration and determination of trace amounts of silver ion in aqueous samples using octadecyl silica membrane disks modified with same recently synthesized mixed aza-thioether crowns containing 1, 10-phenanthroline sub-unit and atomic absorption spectrometry, Separation and Purification Technology*, 2002; 28(2): 141-147.
- [35] 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(1998), 239-245.
- [36] NI, C., YI, C., FENG, Z., *Studies of syntheses and adsorption properties of chelating resin from thiourea and formaldehyde, Journal of Applied Polymer Science*, 2001; 82(13): 3127-3132.

- [38] SAKAMATO, H., ISHIKAWA, J., KOIKE, M., DOI, K., WADA, H., Adsorption and Concentration of Silver Ion with Polymer-Supported Polythiazaalkane Resins, *Reactive&Functional Polymers*, 2003; 55(3): 299-310.
- [39] TROCHIMCZUK, A., W., KOLARZ, B., N., Synthesis and chelating properties of resins with methylthiourea, guanylthiourea and dithiocarbamate groups, *European Polymer Journal*, 2000; 36(11): 2359-2363.
- [40] ATIA, A. 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*, 2005; 80(1-2): 98-106.
- [41] JACOBSON, R., KLITZKE, S., McBRIDE, M., B., BAVEYE, P., and STEENHUIS, T., S., The desorption of silver and thallium from soils in thiolfunctional groups, *Water Air and Soil Pollution*, 2005; 160(1-4): 41-54.
- [42] ZHANG, S., PU, Q., LIU, P., SUN, Q., SU, Z., Syhentesis of amidinothioureaido-silica gel and its application of silver, gold and seperation, *Analytica Chimica Acta*, 2002; 452(2): 223-230.
- [43] KATARINA, R. K., TAKAYANAGI, T., OSHIMA, M., MOTOMIZU, S. Syntesis of a chitosanbased chelating resin and its application to the selective concentration and ultratrace determination of silver in environmental water samples, *Analytica Chimica Acta* 2006; 558(1-2): 246-253.
- [44] ZUO, G., MUHAMMED, M., Thiourea-based coordinating polymers synthesis and binding to noble metals, *reactive polymers*, 1995; 24(3): 165-181.
- [45] KALEDKOWSKI, A., TROCHIMCZUK, A. W., Chelating resins containing hybrid calixpyroles: New sorbent for noble metal cations, *Reactive and Functional Polymers*, 2006; 66(9), 957-966.
- [46] LIU, P., PU, Q., SU, Z., Synthesis of silica gel immobilized thioure and its application to the on-line preconcentration and separation of silver, gold and palladium analyst, 2000; 125(1), 147-150.
- [47] ROY, K., BASU, S., Separation of gold silver using a chelating resin-thiosemicarbazide incorporated Amberlite IRC-50, *Indian Journal of Chemistry-Section A*, 2005; 44(3): 531-534.
- [48] PEARSON, G.R., Hard and soft acids and bases, *Journal of The American Chemical Society* 1963; 85(22): 3533-3539.

ÖZGEÇMİŞ

Serap KIRCI 1983 yılında İstanbul'da doğdu. İlkokulu Hamiyet Gerçek İlkokulu'nda bitirdi. Ortaokulu 1997 yılında Şair Behçet Kemal Çağlar İlköğretim Okulu'nda, liseyi ise Kurtuluş Süper Lisesi'nde 2001 yılında tamamladı. 2006 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden Onur , Yüksek Onur belgeleri ve kimyager ünvanı ile mezun oldu. 2005 yılında Glaxo Smith Kline'da çalışma hayatına başladı. 2006 yılında başladığı Ekol Dershanesi Kimya Öğretmenliği görevini halen sürdürmektedir.