

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MELAMİN-FORMALDEHİT-TİYOÜRE (MFT)
REÇİNESİ İLE ÇÖZELTİLERDEN PALLADYUM(II)
İYONLARININ GERİ KAZANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Emre BİRİNCİ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ali Osman Aydın

Mayıs 2008

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


**MELAMİN-FORMALDEHİT-TİYOÜRE (MFT)
REÇİNESİ İLE ÇÖZELTİLERDEN PALLADYUM(II)
İYONLARININ GERİ KAZILMASI**

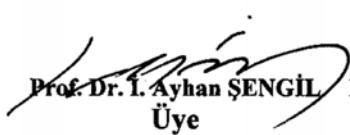
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Emre BİRİNCİ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 21 / 05 /2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Ali Osman AYDIN
Jüri Başkanı


Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL
Üye


Doç. Dr. Mahmut ÖZACAR
Üye

TEŞEKKÜR

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

Bu çalışma esnasında hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan, her türlü destek ve teővikini sunan, bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim saygıdeğer hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN' e ve yardımlarından dolayı tüm Kimya Bölümü öğretim elemanlarına teşekkür ederim.

Emre BİRİNCİ

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 OLUŞTURUCU REÇİNELER.....	3
2.1. Şelat Oluşturan Reçineler.....	3
2.1.1. Sert-yumuşak asit baz prensibi.....	8
2.2. İyon Etkileşimi.....	12
2.3. İyon Değiştirici Reçineler.....	12
2.4. Fiziksel Adsorpsiyon.....	14
2.5. Amino Reçineler.....	14
2.5.1. Hidroksimetilasyon reaksiyonları.....	15
2.5.2. Kondensasyon reaksiyonları.....	15
BÖLÜM 3.	
PALLADYUM.....	17
3.1. Genel Özellikleri.....	17
3.2. Reaksiyonları.....	18

3.3. Elde Edilişi.....	19
3.4. Kullanım Alanları.....	19
3.5. Palladyumun Geri Kazanılmasında Yapılmış Literatür Çalışmaları	21

BÖLÜM 4.

MATERYAL VE METOT.....	27
4.1. Melamin-formaldehit-tiyöüre Reçinesinin Hazırlanışı.....	27
4.2. Elementel Analiz.....	28
4.3. Kesikli Metot ile Adsorpsiyon Çalışmaları.....	28
4.3.1. pH'nın etkisi.....	28
4.3.1.1. Pd ²⁺ adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi.....	28
4.3.1.2. Adsorpsiyon esnasında pH değişimi.....	29
4.3.2. Adsorpsiyon kapasitesi.....	29
4.3.2.1. Bakır ve çinko adsorpsiyon kapasiteleri.....	29
4.3.2.2. Palladyum adsorpsiyon kapasitesi.....	29
4.3.2.3. Hidrojen iyonu kapasitesi.....	29
4.4. Kolon Çalışmaları.....	30
4.4.1. Geri kazanım çözeltisinin etkisi.....	30
4.4.2. Akış hızının etkisi.....	30
4.4.3. Adsorpsiyon.....	30
4.4.4. Ayırma faktörü.....	30
4.4.5. Geri kazanım.....	31
4.4.6. Kolon kapasitesi ve geri kazanım.....	31
4.4.7. Reçinenin tekrar kullanımı.....	31
4.5. Metal İyonu Analizleri.....	32

BÖLÜM 5.

DENEYSEL BULGULAR.....	33
5.1. Melamin-formaldehit-tiyöüre Reçinesinin Elementel Analizi.....	33
5.2. Kesikli Metot ile Adsorpsiyon Çalışmaları.....	34
5.2.1. pH'nın etkisi.....	34
5.2.1.1. Pd ²⁺ adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi.....	34
5.2.1.2. Adsorpsiyon esnasında pH değişimi.....	38

5.2.2. Adsorpsiyon kapasiteleri.....	40
5.2.2.1. Bakır adsorpsiyon kapasitesi.....	40
5.2.2.2. Çinko adsorpsiyon kapasitesi.....	41
5.2.2.3. Palladyum adsorpsiyon kapasitesi.....	42
5.2.2.4. Hidrojen iyonu kapasitesi.....	43
5.3. Kolon Çalışmaları.....	44
5.3.1. Geri kazanım çözeltisinin etkisi.....	44
5.3.2. Akış hızının etkisi.....	46
5.3.3. Palladyum iyonlarının bakır ve çinko iyonlarından ayrılması	47
5.3.4. Reçinenin kararlılığı.....	50
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR.....	53
BÖLÜM 7.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	
KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	62

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

%	: Yüzde
K	: Kelvin
dk	: Dakika
Kd	: Dende Sabiti
mg	: Miligram
L	: Litre
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
M	: Molarite
ppm	: Milyonda bir
pH	: Asitlik değeri
cm	: Santimetre
vb	: ve benzeri
AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometresi
ng	: Nanogram
$K_{A/B}$: Ayırma faktörü
C_{A1}	: Adsorpsiyondan önce A metal iyonu konsantrasyonu
C_{A2}	: Adsorpsiyondan sonra A metal iyonu konsantrasyonu
C_{B1}	: Adsorpsiyondan önce B metal iyonu konsantrasyonu
C_{B2}	: Adsorpsiyondan sonra B metal iyonu konsantrasyonu
kcal	: Kilokalori
MFT	: Melamin-formaldehit-tiyöüre
MFU	: Melamin-formaldehit-üre
UF	: Üre-formaldehit
TF	: Tiyöüre-formaldehit
MU	: Melamin-üre
J	: Joule

kg	: Kilogram
g	: Gram
°C	: Santigrad
W	: Watt
kJ	: Kilojoule
sn	: Saniye
µg	: Mikrogram
µmol	: Mikromol
C	: Kolondan alınan çözelti konsantrasyonu (mg/L)
Co	: Kolona gönderilen çözelti konsantrasyonu (mg/L)

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Melamin-formaldehit-tiyooüre (MFT) reçinesi.....	16
Şekil 5.1.	Melamin-formaldehit-tiyooüre (MFT) reçinesi.....	34
Şekil 5.2.	pH'ya bağlı olarak Pd ²⁺ kompleksleri.....	35
Şekil 5.3.	Klorür konsantrasyonunun [PdCl _n (H ₂ O) _{4-n}] ²⁻ⁿ kompleks türlerinin oluşumuna etkisi.....	35
Şekil 5.4.	Pd ²⁺ adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi.....	36
Şekil 5.5.	Adsorpsiyon esnasındaki pH değişimi.....	39
Şekil 5.6.	Bakır adsorpsiyon kapasitesi	41
Şekil 5.7.	Çinko adsorpsiyon kapasitesi	42
Şekil 5.8.	Palladyum adsorpsiyon kapasitesi	43
Şekil 5.9.a	Geri kazanım çözelti türünün etkisi (Adsorpsiyon).....	45
Şekil 5.9.b.	Geri kazanım çözelti türünün etkisi (Geri kazanım).....	45
Şekil 5.10.	Akış hızının, Pd ²⁺ iyonlarının reçine üzerindeki adsorpsiyonuna etkisi.....	47
Şekil 5.11.	Palladyum iyonlarının bakır iyonlarından ayrılması.....	48
Şekil 5.12.	Palladyum iyonlarının çinko iyonlarından ayrılması	49
Şekil 5.13.	Reçinenin adsorpsiyonda tekrar kullanımı	52
Şekil 5.14.	Reçinenin geri kazanımda tekrar kullanımı.....	52

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Şelat oluřturucu rećinelerdeki fonksiyonel gruplar	5
Tablo 2.2.	Metal iyonlarının ayrılması için kullanılan rećineler ve duyarlı olduğu metal iyonları.....	6
Tablo 2.3.	Bazı donör atomların A ve B sınıfı metal iyonlarına yatkınlığı...	10
Tablo 2.4.	Sert-yumuşak asit-bazların genel zellikleri.....	11
Tablo 2.5.	Asit ve bazların sınıflandırılması	11
Tablo 3.1.	Palladyumun fiziksel ve kimyasal zellikleri.....	18
Tablo 3.2.	Palladyum izotopları	18
Tablo 3.3.	2004-2005 yıllarındaki palladyumun üretim ve tkretim dağılımları.....	20
Tablo 5.1.	Melamin-formaldehit-tiyoure rećinesinin elementel analizi.....	33
Tablo 5.2.	Pd^{2+} adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi	36
Tablo 5.3.	Adsorpsiyon esnasındaki pH değişimi.....	38
Tablo 5.4.	Bakır adsorpsiyon kapasitesi	41
Tablo 5.5.	Çinko adsorpsiyon kapasitesi.....	42
Tablo 5.6.	Palladyum adsorpsiyon kapasitesi	42
Tablo 5.7.	Geri kazanım ozelti türünün etkisi	44
Tablo 5.8.	Akış hızının, Pd^{2+} iyonlarının rećine üzerindeki adsorpsiyonuna etkisi.....	46
Tablo 5.9.	Palladyum iyonlarının bakır ve çinko iyonlarından ayrılması.....	48
Tablo 5.10.	Pd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonları için hesaplanılan kolon kapasite değerleri.....	49
Tablo 5.11.	Pd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonları için hacme karşı hesaplanan % adsorplama miktarları ve Pd^{2+} için Cu^{2+} , Zn^{2+} ile ayırma faktörü değerleri.....	50
Tablo 5.12.	Rećinenin, 1-5 adsorpsiyon ve geri kazanım deėerleri.....	51

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Melamin-formaldehit-tiyöüre (MFT), Şelat Oluşturucu Reçine, Palladyum(II) İyonu, Geri Kazanım.

Bu çalışmada, melamin-formaldehit-tiyöüre (MFT) reçinesi sentezlenmiş ve bu reçine ile çözeltilerden Pd²⁺ iyonlarının geri kazanımı çalışılmıştır. Kesikli yöntem ile adsorpsiyon çalışmaları yapılarak pH'nın etkisi incelenmiş ve en uygun olarak pH= 4'de çalışılması gerektiği bulunmuştur. Reçinenin adsorpsiyon kapasitesi 15,29 mg Pd²⁺/g reçine olarak bulunmuştur. Kolon çalışmalarında Cu²⁺, Zn²⁺ iyonlarından Pd²⁺ iyonlarının ayrılabilirliği ve geri kazanılması incelenmiştir. Melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesinin Cu²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarının yanında Pd²⁺ iyonlarına ilgisinin daha yüksek olduğu bulunmuştur. Yapılan kolon çalışmalarında Pd²⁺ iyonlarının diğer metal iyonlarından iyi bir şekilde ayrılabilceği gözlenmiştir.

RECOVERY OF PALLADIUM(II) IONS FROM SOLUTIONS BY MELAMINE-FORMALDEHYDE-THIOUREA (MFT) CHELATING RESIN

SUMMARY

Key Words: Melamine-formaldehyde-thiourea (MFT), Chelating Resin, Recovery, Palladium(II) Ions,

In the present work, melamine-formaldehyde-thiourea (MFT) resin was synthesized and the recovery of Pd²⁺ ions from solutions by this chelating resin was studied. It was found by batch method that the optimum pH is 4 to be recovered Pd²⁺ ions. Adsorption capacity was calculated as 15.29 mg Pd²⁺/g resin. Moreover, in the column studies, selective recovery of Pd²⁺ ions from Cu²⁺ and Zn²⁺ ions in the same solution was examined. It was seen that the melamine-formaldehyde-thiourea resin showed higher affinity to Pd²⁺ than Cu²⁺ and Zn²⁺ ions. It was concluded that Pd²⁺ ions can be concentrated and separated from Cu²⁺ and Zn²⁺ ions.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Şelat oluşturan reçineler ya da ligand polimerler çözeltilerdeki metal iyonları ile kompleks oluşturabilirler. Cl, O, N, S, gibi atomları içeren farklı ligandlar da farklı metal iyonları ile farklı oluşum denge sabitine sahip kompleks bileşikler oluşturabilirler [1,2,3].

Şelat oluşturan reçineler; alkoller, karboksilli asitler, tiyoller, aminler, amidler, fosforik asitler vb. fonksiyonel gruplara sahip olabilmektedir [3,4,5]. Bu reçineler katı faz ekstraksiyonu ile çözeltilerden seçimli olarak çeşitli metal iyonlarının ayrılmasında, kazanılmasında, prekonsantrasyonunda ve türlendirilmesinde kullanılabilir [1,2,3].

Palladyum metali periyodik cetvelde geçiş metalleri grubunda bulunmakta ve değerli metaller arasında yer almaktadır. Palladyum, yer aldığı ve adına kısaca "platin grubu metalleri" denen grupta rutenyum, rodyum, osmiyum, iridyum ve platinle beraber bulunmaktadır. Bu elementlerin tümü geçiş metallerinden olup d bloğunda (8, 9 ve 10. grup, 5 ve 6. periyot) yer alırlar. Hemen hemen aynı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler ve aynı mineral yataklarında genellikle birlikte bulunurlar [6].

Palladyum metalinin bileşikleri ve alaşımları kuyumculuk, katalizör, dişçilik, elektrik-elektronik sanayi, fotoğrafçılık ve değişik alet yapımı gibi alanlarda geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Değerli metaller arasında bulunan palladyumun geri kazanılması ve diğer metallerden ayrılabilmesi önemlidir [6].

Palladyum iyonları yumuşak Lewis asidi olarak bilinmektedir. Bundan dolayı yumuşak Lewis bazlarına karşı affinite göstermektedirler. Böylece S (kükürt) ve N (azot) atomlarını içeren ligandlarla daha kuvvetli kompleksler oluşturmaktadır.

Çözeltilerden Pd^{2+} iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ile kazanılması için S ve N atomlarını içeren ligand polimerler veya reçineler tercih edilebilir.

Tiyöüre ve melamin kullanılarak hazırlanan reçineler veya polimerler hem kükürt atomu hem de azot atomu içermektedir. Kükürt atomu yumuşak Lewis bazı olarak bilinmekte ve yumuşak Lewis asitlerine karşı affinite göstermektedir. Palladyum(II) iyonları da Lewis asiti olduğundan, kükürt içeren bir reçine ile palladyum(II) iyonları seçimli olarak reçine üzerine adsorplanabilmektedir. Diğer taraftan azot atomu hem ligand olarak palladyum iyonları ile etkileşim gösterebilirken hem de kolayca protonlanabildiğinden ($R-NH_3^+$, $R_1R_2-NH_2^+$, $R_1R_2R_3NH^+$) iyon değiştirici özelliğine sahip olabilmektedir. Palladyum(II) iyonları sulu çözeltide klorür iyonları ile $PdCl_4^{2-}$ anyonlarını oluşturabilmektedir. Amin reçineler iyon değiştirici ve şelat oluşturucu özelliğe sahip olabilmektedir [1,2,7,8].

Bu çalışmada kükürt ve azot atomlarını içeren, hem tiyo hem de amino reçine olan melamin-formaldehit-tiyöüre şelat oluşturucu reçinesi sentezlenmiş ve bu reçine ile çözeltilerden palladyum(II) iyonlarının geri kazanılması çalışılmıştır. Bakır(II) ve çinko(II) iyonlarının yanında seçimli kazanım çalışmaları yapılmıştır. Palladyum tabiatında bakır, çinko ve nikel cevherleri içinde bulunabilmekte ve bakır ve çinko iyonları "Pearson" sert-yumuşak asit-baz kavramına göre palladyum(II) iyonlarına daha yakın yumuşak Lewis asidi özelliği göstermektedir. Bakır(II) ve çinko(II) iyonlarından ayrılabilen palladyum(II) iyonları diğer birçok metal iyonundan da ayrılabilceği düşünülerek, melamin-formaldehit-tiyöüre (MFT) reçinesi ile bakır çinko iyonları yanında palladyum(II) iyonlarının seçimli olarak geri kazanılması çalışılmıştır [1,2,7].

BÖLÜM 2. ŞELAT OLUŞTURUCU REÇİNELER

2.1. Şelat Oluşturan Reçineler

Şelat reçineler, seçilen metal iyonları ile kompleksler oluşturabilen fonksiyonel gruplar içerirler. Fonksiyonel gruplar, değiştirici küresinde elektron verici olarak görev yaparlar. Koordinasyon yapan kopolimerler, yapısında bir donör atom taşıyan fonksiyonel gruplar ile kovalent bağlar yaparak polimere bağlanırlar [1-5].

Azot atomu; aminler, azo grupları, amitler, nitril fonksiyonel gruplarında, oksijen atomu; karboksil, hidroksil, fenol, eter, karbonil, fosforil fonksiyonel gruplarında, sülfür ise tiyoller, tiyokarbamatlar, tiyoeter fonksiyonel gruplarında bulunur. Fonksiyonel grubun niteliği ligandın metal iyonlarına seçimliliğini belirlemektedir. Genel olarak verilen bir ligand için, oksijen içeren fonksiyonel gruplar; Na^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} gibi alkali, toprak alkali metal iyonları ve Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} gibi geçiş metali iyonları; kükürt içeren gruplar ise Ag^+ , Cd^{2+} ve Hg^{2+} metal iyonları ile seçimli olarak etkileşim gösterirler [1-5].

Herhangi bir fonksiyonel gruba sahip olan şelat oluşturan reçineler genellikle aşağıdaki yöntemlerle sentezlenmektedir.

- a) Şelat oluşturan fonksiyonel grupları içeren reçinenin doğrudan sentezlenmesi (Polimer sentezinde fonksiyonel grubu sahip reaktiflerin kullanılması).
- b) Şelat oluşturan fonksiyonel grubun reçine üzerine kimyasal olarak bağlanması (Polimer ile fonksiyonel gruba sahip molekülün reaksiyonu).
- c) Şelat oluşturan reçine üzerine fiziksel olarak bağlanması (Polimerin çözülmesi, elde edilen çözeltiye fonksiyonel grup içeren molekülün bu çözeltiye ilave

edilmesi ve sonrasında çözücünün uçurulması ile katı polimer içinde fonksiyonel grubun kalmasının sağlanması) [9].

Şelat oluşturuçu reçineler iyon değiştirici reçinelerden farklı özelliklere sahiptir. Bir şelat oluşturuçu reçineyi sıradan iyon değiştirici reçineden ayıran üç temel özellik aşağıda belirtilmiştir.

- a) Şelat reçineler, şelat yapan fonksiyonel gruba bağlı olarak belli metal iyonlarına karşı seçimli affinite gösterirler.
- b) Şelat reçinelerindeki bağlanma kuvvetleri iyon değiştiricilerden çok daha yüksektir.
- c) Bir şelat reçineyle değişme işlemi kuvvetli asidik ve bazik reçinelerden daha yavaştır veya parçacık difüzyon mekanizması ile ya da ikinci mertebe kimyasal reaksiyonla kontrol edilmektedir [10].

Şelat oluşturuçu reçinelerde bulunması gereken özellikler:

- a) Şelat maddesi uygun bir kararlılığa sahip olmalıdır. Böylece reçinenin sentezi sırasında sahip olduğu fonksiyonel yapı değişmemelidir.
- b) Şelat maddesi, şelat halkası meydana getirebilme özelliğine sahip olmalı ve ligandların özel dizilimi değiştirici içinde korunabilmelidir [10].

Genel olarak şelat reçinelerde kullanılan bazı fonksiyonel gruplar Tablo 2.1'de gösterilmiştir [4,11,12].

Değişik metal iyonlarının zenginleştirilmesinde, ayrılmasında veya eser element analizlerinde kullanılan reçineler ve duyarlı olduğu metal iyonlarına ait örnekler Tablo 2.2'de verilmiştir [1,2,3].

Tablo 2.1. Şelat oluşturuvcu reçinelerdeki fonksiyonel gruplar [4,11,12]

Fonksiyonel grup	Polimer yapısı
Alkoller -OH Karboksilik asitler -COOH	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-, -\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\overset{\text{R}}{\text{C}}}-, -\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-, -\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-, -\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$
Tiyoller -SH	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{SH}}{\text{CH}}-, -\text{CH}_2-\underset{\text{S-H}}{\text{CH}}-, -\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}(\text{SH})-\text{CH}_2}{\text{CH}}-, -\text{NH}-\underset{\text{C=S}}{\text{N}}-,$ $-\text{CH}(\text{SH})-\text{CH}_2\text{SH}$
Aminler	$-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-, \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_x\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2, -\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2}{\text{CH}}-, \text{N}$
Schiff bazı >C=N-	$-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}-, -\text{R}-\underset{\text{R-C=N-O-H}}{\overset{\text{R-C=N-O-H}}{\text{C}}}-, -\text{S}-\underset{\text{NH}}{\overset{\text{NH}_2}{\text{C}}}=$ $-\text{N}-\underset{\text{NH}_2}{\overset{\text{NH}}{\text{C}}}=, -\underset{\text{N-OH}}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}=, -\underset{\text{NH}_2}{\overset{\text{N-OH}}{\text{C}}}=, -\text{CH}_2-\underset{\text{C-C-CH}_3}{\overset{\text{N-OH}}{\text{CH}}}-$
Keton esterler amidler	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C(=O)-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_3}{\overset{\text{R}}{\text{C}}}-, -\text{CH}_2-\underset{\text{C(=O)-OR}'}{\overset{\text{CR}}{\text{C}}}-, -\text{CH}_2-\underset{\text{C(=O)-NH}_2}{\text{CH}}-$ $-\text{S}-\underset{\text{NH}}{\overset{\text{NH}_2}{\text{C}}}=, -\text{R}-\underset{\text{O}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{R}-, -\text{CH}_2-\underset{\text{C(=O)-OH}}{\text{CH}}-$
Aminopoli karboksil asitler	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2}{\text{CH}}-, -\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$
Forforik asitler -PO(OH) ₂	$-\text{CH}_2-\underset{\text{HO-P(=O)(OH)}}{\text{CH}}-, -\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{PO(OH)}_2, -\text{CH}_2-\text{NHCH}_2-\text{P(=O)(OH)}_2$

Tablo 2.2. Metal iyonlarının ayrılması için kullanılan reçineler ve duyarlı olduğu metal iyonları [1,2,3]

Şelat veya fonksiyonel grup	Ayrılan veya zenginleştirilen metal iyonu
Poli(akrilamidoksim)-dinivilbenzen kopolimer bazlı şelat reçineler	
Hidroksilamin	Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , U ⁶⁺
Poli(akrilonitril)-dinivilbenzen 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⁺
Aminotiyouöre	Au ³⁺ , Pt ⁴⁺ , Pd ²⁺ , Ir ³⁺
Epitiyopropilmetakrilat-dinivilbenzen 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⁺
β-difenilglioksim	Pd ²⁺
Etilendiglisoldibutiller	Au ³⁺
4-(2-pridilazo)resorsinol (PAR)	Ag ⁺
σ-Vanilintiyosemikarbazon	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺
Oksim ve dietilamino fonksiyonel grup	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⁺ , Pb ²⁺ , Ni ²⁺ , Fe ²⁺ , Ce ³⁺ , La ³⁺ , Pr ³⁺ , Zn ²⁺
2-(2-(5-Kloropridilazo)-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-hidroksibenzilfosfonic	Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , U ⁴⁺
Difeniltiyokarbazon(Dithizon)	Ag ⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺
Bis(karboksümetil)ditiyokarbamat	V ⁵⁺ , 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-nonilbenzofenon oksim (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⁺

Tablo 2.2. (Devam) Metal iyonlarının ayrılması için kullanılan reçineler ve duyarlı olduğu metal iyonları [1,2,3]

Amberlit XAD-7 (akrilik ester tipi) reçineler	
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⁺
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⁺
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 karboksilik 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⁺

Tablo 2.2. (Devam) Metal iyonlarının ayrılması için kullanılan reçineler ve duyarlı olduğu metal iyonları [1,2,3]

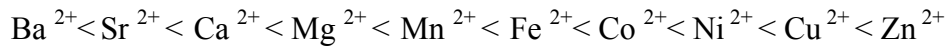
3-Merkaptopropil grup	Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , AsO_3^{3-} , Ag^+ , Au^{3+}
N-Propil-N-[1-(2-tiyobenzothiazol)-2,2',2''-trikloroetil]üre	Au^{3+}
Poli[N-kloranil-N,N,N',N'-tetrametil etilenamonyum disülfosalisilat]	Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+}
Dietiltiyokarbamat	Pb^{2+} , Cd^{2+} , 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-propilasetemid	U^{6+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , Au^{3+} , Pd^{2+}
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)tiyoüre	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+}

2.1.1. Sert-yumuşak asit-baz prensibi

Asit ve bazlar için sert ve yumuşak kavramının ortaya çıkışı kompleks bileşiklerin bağlanmalarına bağlı gözlemlere dayanmaktadır. Kompleks bileşiklerde merkezde genelde (+) yüklü bir katyon vardır. Elektron çifti aldığı varsayılarak merkez atomuna Lewis asidi denilebilir. Merkezin çevresinde ligandlar vardır. Ligandlar eksi yüklü iyonlar, nötr moleküller veya atomlar olabilir. Merkez atomuna elektron çifti verdikleri varsayılarak ligandlara Lewis bazı denilebilir [8].

Metal komplekslerinin kararlılığı ile ilgili en eski bağıntılardan biri, Irving-Williams kararlılık serileridir ve bir ligandın, sulu çözültide M^{2+} yüklü metal katyonlarıyla meydana getirdiği komplekslerin kararlılık sırasıdır [1,3,8].

Kararlılık $Ba^{2+} \rightarrow Zn^{2+}$ doğrultusunda artar.



Bu sıralama, genel olarak iyon yarıçapı ve ligand alan etkisiyle değişebilir. Bu sıralama yükseltgenme basamağı büyük olan merkez atomları için geçerli olamamaktadır.

Irving-Williams kararlılık serilerindeki eğilim, genel olarak, ligand alan etkilerinden seri boyunca katyon yarıçapındaki azalmadan kaynaklanmaktadır.

Ayrıca bazı ligandlar Al^{3+} , Ti^{4+} , Co^{3+} gibi benzer metal iyonları ile kararlı kompleksler oluştururken, başka bazı ligandlar da Ag^+ , Hg^{2+} , Pt^{2+} gibi metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturduğu dikkat çekmiştir [1,3,8].

Metal katyonları, belirli ligandlarla verdikleri komplekslerin kararlılıklarına bakılarak A ve B olarak iki grupta toplanabilir.

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

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

Aynı şekilde ligandlar da A tipi metallerle kararlı kompleks verenler A tipi ligandlar ve B tipi metaller ile kararlı kompleks veren ligandlar da B tipi ligandlar olarak sınıflandırılmıştır [8].

Tablo 2.3. Bazı donör atomların A ve B sınıfı metal iyonlarına yatkınlığı [8]

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

Pearson, A ve B sınıfı metallerini tanımlamak için "sert" ve "yumuşak" terimlerini önermiştir. Buna göre, sert bir asit, A tipi bir metal iyonu ve sert bir baz, amonyak veya florür iyonu gibi ligandlardır. Yumuşak bir asit, B tipi bir metal iyonu ve yumuşak bir baz, fosfın veya iyodür iyonu gibi ligandlardır [8].

Sert asit ve bazın çapı küçük olma; hafifçe polarize olabilme eğiliminin ve her yumuşak asit ve bazın daha büyük olma; daha fazla polarize olabilme eğiliminin var olduğu söylenebilir. Sert asitler sınıfına giren iyonların artı yükü yüksek olup, çapları küçük olduğundan elektrostatik etkileşim yapmaya daha yatkındırlar. Sert bazlar için de benzer özellikler düşünülebilir. Bu bazların çapları küçük, üzerlerindeki eksi yük düşük olmalıdır [8].

Pearson prensibine göre, "sert asitler sert bazlarla, yumuşak asitler yumuşak bazlarla bağ yapmayı tercih eder". Bu ifade bir teori değil sadece asit-baz yaklaşımlarının kararlılığını önceden tahmin etmek için basit bir kuraldır [8].

Ancak sert ve yumuşak terimleri arasında kesin bir sınır ayırımı yoktur. Bu durum, asit ve baz için, üçüncü kategori ara hal ile açıklanabilmektedir. Fakat sert ve yumuşak bir grupta, grubun hepsi tam sert veya yumuşak olmayacaktır. Bu durumda, bütün alkali metal iyonlarının sert olduğu ifade edilmesine rağmen, daha fazla polarize olabilen sezyum iyonu, lityum iyonundan biraz daha yumuşak olacaktır. Benzer olarak, azot küçük olduğu için genellikle serttir, ancak süstitüentlerin varlığı davranışını etkileyebildiğinden dolayı yumuşayabilir. Sert-yumuşak asit-bazların genel özellikleri Tablo 2.4'de ve örnek sert-yumuşak asit-bazlar Tablo 2.5'de verilmiştir [8].

Tablo 2.4. Sert-yumuşak asit-bazların genel özellikleri [3,8]

Sert (Lewis) asitleri	Sert (Lewis) bazları
<p>Küçük iyonik çapa sahiptirler.</p> <p>Elektrostatik etkileşim yaparlar.</p> <p>Yüksek pozitif yüke sahiptirler.</p> <p>Valens tabakalarında elektron çifti içermezler.</p> <p>Düşük elektron affinitesine sahiptirler.</p>	<p>Küçük atomlar olup elektronegatifliği yüksektir.</p> <p>Elektrostatik etkileşim yaparlar.</p> <p>Yüksek negatif yüke sahiptirler.</p> <p>Valens tabakalarında elektron çifti içerirler.</p> <p>Yüksek elektron affinitesine sahiptirler.</p>
Yumuşak (Lewis) asitleri	Yumuşak (Lewis) bazları
<p>Büyük iyonik çapa sahiptir.</p> <p>Düşük pozitif yüke sahiptirler.</p> <p>Valens tabakalarında elektron çifti içermezler.</p> <p>Kovalent etkileşim yaparlar.</p>	<p>Büyük atomlar olup elektronegatifliği düşüktür.</p> <p>Düşük elektron affinitesine sahiptirler.</p> <p>Valens tabakalarında elektron çifti içerirler.</p> <p>Kovalent etkileşim yaparlar.</p>

Tablo 2.5. Asit ve bazların sınıflandırılması [8]

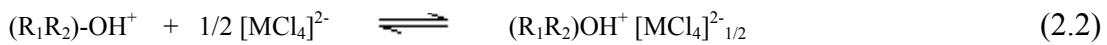
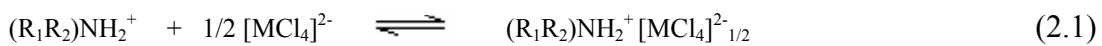
Sert asitler	Sert bazlar
<p>H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+</p> <p>Be^{2+}, $Be(CH_3)_2$, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}</p> <p>Sc^{3+}, La^{3+}, Th^{4+}, U^{4+}, UO_2^{2+}, Pu^{4+}</p> <p>Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, VO^{2+}, Cr^{2+}, Cr^{6+}</p> <p>MoO^{3+}, WO^{4+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{3+}</p> <p>BF_3, BCl_3, $B(OR)_3$, Al^{3+}, $Al(CH_3)_3$</p> <p>$AlCl_3$, AlH_3, Ga^{3+}, In^{3+}, CO_2</p> <p>RCO^+, NC^+, Si^{4+}, As^{3+}, SO_3, Cl^{3+}</p> <p>I^{5+}, HX (hidrojen bağı yapan moleküller)</p>	<p>NH_3, RNH_2, N_2H_4</p> <p>H_2O, OH^-, O^{2-}, ROH, RO^-, R_2O</p> <p>CH_3COO^-, CO_3^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-}</p> <p>SO_4^{2-}, ClO_4^-</p> <p>F^-, Cl^-</p>
Ara asitler	Ara bazlar
<p>Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Os^{2+}</p> <p>Rh^{2+}, Ir^{3+}, Ru^{3+}, $B(CH_3)_3$, GaH_3</p> <p>R_3C^+, $C_6H_5^+$, Sn^{2+}, Pb^{2+}, NO^+, Sb^{3+},</p> <p>Bi^{3+}, SO_2</p>	<p>$C_6H_5NH_2$, C_2H_5N, N_3^-, N_2</p> <p>NO_2, SO_3^{2-}</p> <p>Br^-</p>

Tablo 2.5. (Devam) Asit ve bazların sınıflandırılması [8]

Yumuşak asitler	Yumuşak bazlar
[Co(CN) ₅] ³⁻ , Pd ²⁺ , Pt ⁴⁺ , Cu ⁺	H ⁻
Ag ⁺ , Au ⁺ , Cd ²⁺ , Hg ⁺ , Hg ²⁺ , CH ₃ Hg ⁺ ,	R ⁻ -C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆ , CN ⁻ , RCN, CO
BH ₃ , Ga(CH ₃) ₃ , GaCl ₃ , GaBr ₃ , GaI ₃ ,	SCN ⁻ , R ₃ P, (RO) ₃ P, R ₃ As
Tl ⁺ , Tl(CH ₃) ₃ , CH ₂ (karbenler),	R ₂ S, RSH, RS ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻
II Akseptörler: trinitrobenzen, kinon,	I ⁻
HO ⁺ , RO ⁺ , RS ⁺ , RSe ⁺ , Te ⁴⁺ , RTe ⁺	
Br ₂ , Br ⁺ , I ₂ , I ⁺ , ICN, O, Cl, Br, I, N	
M ⁰ metaller	

2.2. İyon Etkileşimi

Yüksek asitlik ihtiva eden reçine veya polimerlerdeki amin fonksiyonlu ve oksijenli yapılar protonlanarak (+) yükle yüklendiğinde çözeltideki anyonlarla etkileşimde bulunabilirler (denklem 2.1-2). Bu şekilde çözeltideki anyonların tutunması sağlanabilir [1].



2.3. İyon Değiştirici Reçineler

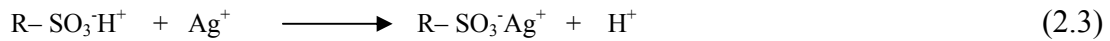
Bulunduğu çözeltideki diğer iyonlarla tersinir olarak değişebilen iyonlar içeren çözünmez maddelere, iyon değiştiriciler denir. İyon değiştiriciler, çözünür olmayan katı maddenin yüzeyindeki anyon veya katyonun, çözeltideki benzer yüklü iyon ile yer değiştirmesi ilkesine dayanır. İyon değiştirici reçineler yapı olarak iki kısımdan oluşur. Bunlardan birincisi üç boyutlu hidrokarbon ağı (polimer), diğer kısmı ise

hidrokarbona kimyasal bağlarla bağlanmış asidik ya da bazik, iyonlaşabilen gruplardan oluşur [1].

Bu hidrokarbon ağ genel olarak laboratuvarında kullanılan çözücülerde çözünmezler. Fakat matrikse bağlı iyonlaşabilen ya da tepkimeye girebilen aktif iyonlara sahiptir. Bu nedenle eğer bir değiştirici parçası, iyon içeren sulu çözelti ile temasa sokulursa, reçine ya da baştan bağlı olan iyonlarla değiştirilebilir [1].

Bir iyon değiştirici reçinenin kimyasal tepkimeleri, hidrokarbon iskeletine bağlı olan fonksiyonel grupların özellikleri ile belirlenir. Belli başlı iki iyon değiştirici grup vardır. Bunlar fonksiyonel grupları, sulu ortamdaki katyonlarla reaksiyona girebilen katyon değiştiriciler ve fonksiyonel grupları, sulu ortamdaki anyonlar ile reaksiyona girebilen anyon değiştiricilerdir. Bazı maddeler de hem anyon hem katyon değişimi yeteneğine sahip olup amfotrik iyon değiştiriciler adını alır. Kuvvetli olan iyon değiştiriciler herhangi bir pH değerinde iyon değişimine uğrarken, zayıf iyon değiştiriciler ise pKa değerine yakın pH değerlerinde çalışmaktadırlar [1].

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



İyon değiştirme kapasitesine etki eden faktörlerin başında; katyon türlerinin cinsi, tane boyutu dağılımı, değerlik, sıcaklık ve çözeltideki katyon türlerinin konsantrasyonları gelmektedir.

İyon değiştirici maddeler kantitatif olarak tekrarlanabilir ayırmaları verebilmeleri için aşağıdaki özellikleri göstermelidirler.

- a) Yüksek mekanik dayanıklılıkları olmalıdır.
- b) Suda ve kullanılan çözücülerde çözünmemelidir.

- c) Oksitleyici özellikteki asitler ve bazlar karşısında dayanıklı olmalıdır.
- d) Isı değişikliği göstermemelidir.
- e) Geniş bir pH aralığında kullanılır olmalıdır.
- f) Serbest hareket eden karşı iyonları adsorbe etmemelidir.
- g) Yenilenebilir (rejenere edilebilir) olmalıdır.
- h) Belirli iyon değiştirme kapasiteleri ve aktiviteleri olmalıdır [10].

İyon değiştirici reçineler başlıca; su içerisindeki Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ve Mn^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasında, deiyonize su üretiminde, şekerin saflaştırılmasında, metallerin ve anyonların ayrılmasında, renk giderici olarak kullanılmaktadır [13].

2.4. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, gaz molekülleri arasındaki Van der Waals kuvvetleridir. Bu tip adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir ve ekzotermik bir olaydır. Adsorbe edilen molekül başına yaklaşık 10 kcal/mol gibi düşük bir adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilir ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır [14].

2.5. Amino Reçineler

Amino reçineler, metal iyonları ile hem iyon etkileşimi gösterirken hem de şelat etkileşimi gösterebilmektedir. Amino reçineler birçok metal iyonunun seçimli kazanılmasında kullanılmaktadır. Ayrıca amino reçineler kükürt atomu içeren reçineler olarak da hazırlanabilmektedir.

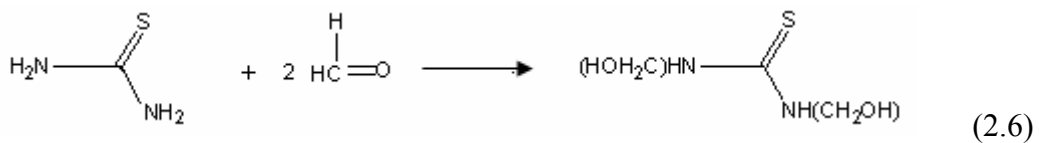
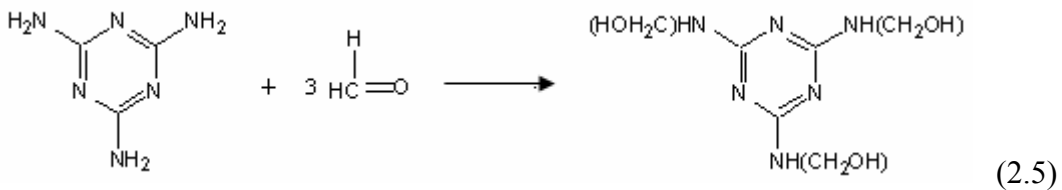
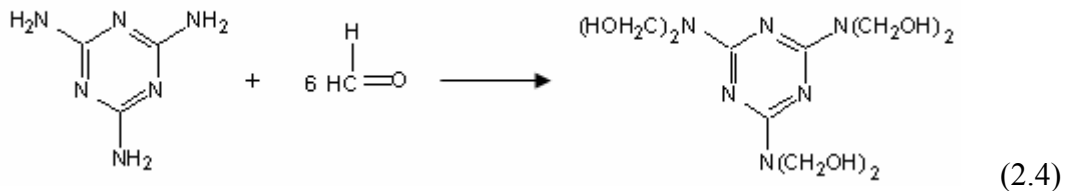
Melamin, üre, tiyüre ve diğer aminler formaldehit ile kolaylıkla polimerleşerek amino reçineleri oluşturabilmektedir. Amino reçinelerin; başlangıç maddelerinin saflığı ve bileşimi, her bir reaksiyon adımındaki mol oranı, reaktif konsantrasyonları, her reaksiyon adımındaki pH değeri, her reaksiyon adımındaki sıcaklık değeri, katalizör türü ve konsantrasyonu, reaksiyon süresi gibi önemli reaksiyon parametreleri mevcuttur [15-20].

Amin bileşikleri formaldehit ile polimerleşerek amino reçineleri oluşturabilirler. Amin bileşiklerinin formaldehit ile polimerleşmesi iki basamaklı reaksiyon olarak düşünülebilir [15].

- a) Hidroksimetilasyon Reaksiyonları
- b) Kondensasyon Reaksiyonları

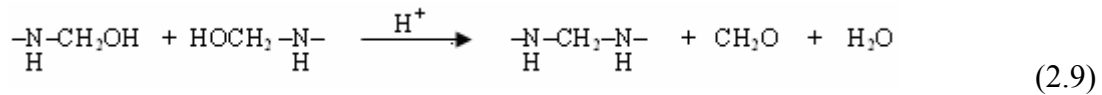
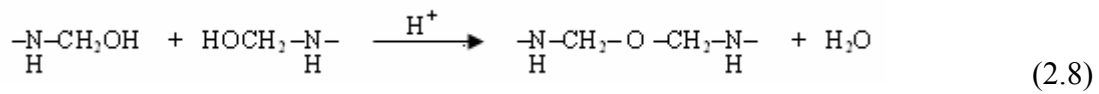
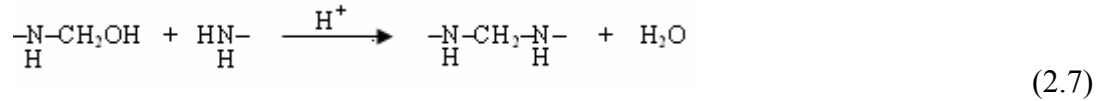
2.5.1. Hidroksimetilasyon reaksiyonları

Hidroksimetilasyon reaksiyonu amin grubuna formaldehit bağlanması ve hidroksimetilamin molekülünün oluşması ile meydana gelir. Hidroksimetilasyon, 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 hidroksimetilasyon reaksiyon hızı artar. Melamin ve tiyoüre ile formaldehit arasında meydana gelen hidroksimetilasyon reaksiyonlarına ait bazı örnekler (2.4-6) denklemleri ile gösterilmiştir [3,16].

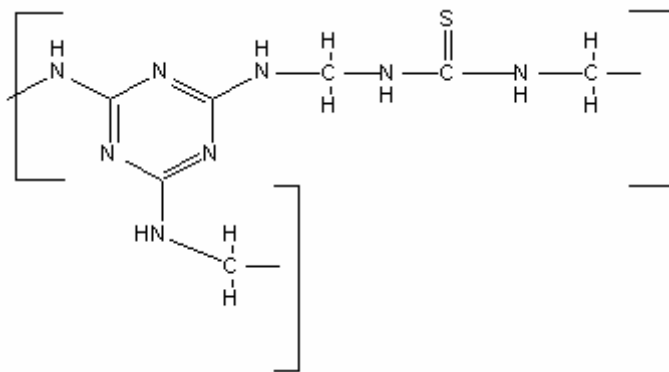


2.5.2. Kondensasyon reaksiyonları

Kondensasyon reaksiyonları, hidrosimetilamin molekülleri arasından su ve formaldehit ayrılması ile meydana gelir ve polimerleşme sağlanır. Kondensasyon reaksiyonu asit katalizörlüğünde daha hızlı meydana gelmektedir. Kondensasyon reaksiyonları (2.7), (2.8) ve (2.9) denklemleri ile gösterilmiştir [17].



Hidrosimetilasyon ve kondansasyon reaksiyonları ile melamin-formaldehit-üre (MFU), melamin-formaldehit (MF), üre-formaldehit (UF), melamin-formaldehit-tiyöüre (MFT), tiyöüre-formaldehit (TF) vb. reçineler kolaylıkla elde edilebilir. Şekil 2.1’de melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesinin yapısı gösterilmiştir [18].



Şekil 2.1. Melamin-formaldehit-tiyöüre (MFT) reçinesi [18]

BÖLÜM 3. PALLADYUM

3.1. Genel Özellikleri

Palladyum metali ilk olarak 1803 yılında William Hyde Wollaston tarafından keşfedilmiştir. Palladyum adı, bu elemente Pallas asteroitinden esinlenilerek verilmiştir. Pallas asteroiti, palladyumun bulunmasından iki yıl önce bulunmuştur [6].

Palladyum, rodyum, iridyum, osmiyum, rutenyum, platin elementleri platin grubu elementleri olarak adlandırılır. Palladyum metali diğer platin metalleri ile birlikte bulunur. Palladyum, platin grubu metalleri arasında yoğunluğu en az, erime noktası da en düşük olanıdır [21,22].

Palladyum bileşikleri nadiren kullanıldıkları için insanların çok karşılaştıkları bir madde değildir. Bütün palladyum bileşikleri yüksek derecede toksik ve kanserojendir. Palladyum klorür, yutulduğunda, solunduğunda ve deri tarafından emildiğinde toksik ve zararlıdır. Laboratuvar hayvanları üzerinde yapılan deneyler sonucunda palladyum klorürün kemik iliği, karaciğer ve böbreğe zarar verdiği gözlenmiştir. Ayrıca tahriş edici özelliğe de sahiptir [6].

Bütün bunlara rağmen eskiden palladyum klorür tüberküloz hastalığının tedavisinde kullanılırdı. Günlük doz olarak hastaya 0,065 g palladyum klorür verilirdi ve hasta üzerinde çok fazla yan etkisinin olmadığı gözlenirdi [6].

Palladyum gıdalarda çok düşük konsantrasyonda olduğu için, gıdalardan kaynaklanan palladyum toksisitesi ile ilgili herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

Palladyum metalinin kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 3.1 verilirken izotopları Tablo 3.2'de verilmiştir [23].

Tablo 3.1. Palladyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri [23].

Fiziksel özellikler		Kimyasal özellikler	
Yoğunluğu	12,023 g/mL	Elektronik konfigürasyonu	[Kr].4d ¹⁰
Erime noktası	1554,9 °C	Kabuk yapısı	2.8.18.18.0
Kaynama noktası	2963 °C	Elektron ilgisi	53,7 kJ/mol ⁻¹
Molar hacmi	8,56 mL/mol	Elektronegatiflik	2,20 (Pauling birimi)
Mineral sertliği	4,75	Atomik yarıçapı	140 pm
Isı iletkenliği (300K)	0,72 W cm ⁻¹ K ⁻¹	I. İyonlaşma enerjisi	804,4 kJ/mol
Özgül ısı	0,244 j g ⁻¹ K ⁻¹	II. İyonlaşma enerjisi	1870 kJ/mol
Buharlaşma entalpisi	380 kJ mol ⁻¹	III. İyonlaşma enerjisi	3177 kJ/mol
Atomlaşma entalpisi	377 kJ mol ⁻¹	Oksidasyon sayısı	-1, +1, +2, +4

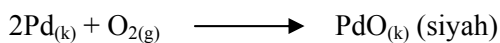
Tablo 3.2. Palladyum izotopları [23].

İzotop	Yarılanma süresi
¹⁰⁰ Pd	3,7 gün
¹⁰¹ Pd	8,4 saat
¹⁰² Pd	Kararlı
¹⁰³ Pd	16,99 gün
¹⁰⁴ Pd, ¹⁰⁵ Pd, ¹⁰⁶ Pd	Kararlı
¹⁰⁷ Pd	6,5x10 ⁶ yıl
¹⁰⁸ Pd	Kararlı
¹⁰⁹ Pd	13,5 saat
¹¹⁰ Pd	Kararlı
¹¹¹ Pd	23,4 dakika
¹¹² Pd	21,04 saat

3.2. Reaksiyonları

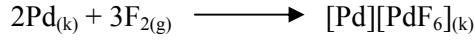
a) Hava ile reaksiyonu

Palladyum metalinin oksijen ile ısıtılması sonucunda palladyum(II) oksit oluşur.

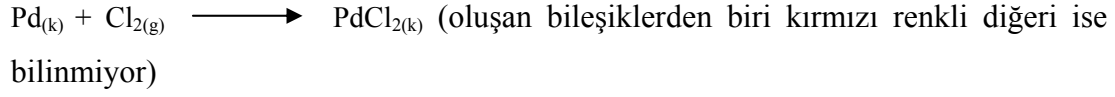


b) Halojenler ile reaksiyonu

Palladyum metali flor gazı ile reaksiyon vererek Pd(II,IV) tuzu olan $[\text{Pd}]^{2+}[\text{PdF}_6]^{2-}$ oluşur.



Palladyum metali ile klor gazı reaksiyonu sonucunda PdCl_2 bileşiği meydana gelir.



Brom ile ise palladyum(II) bromürü oluşturur.



c) Asit ile reaksiyonu

Platin grubunun nitrik asitte çözünen tek metalidir [6].

3.3. Elde Edilişi

Palladyum metali diğerk platin metalleri ile birlikte bulunur. Mineralinin nitrik asit, hidroklorik asit ile çözdürülmesi ile altın ve platin gibi H_2PdCl_4 kompleksleri oluşur. Çözeltideki altın FeCl_2 ile çöktürülerek, platin ise $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ şeklinde çöktürülerek çözeltiden uzaklaştırılır. Palladyum NH_4OH ve HCl ile çöktürülerek $\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2$ kompleksi elde edilir. Bu bileşiğin yüksek sıcaklıkta ısıtılması ile metalik palladyum elde edilir [6].

3.4. Kullanım Alanları

Palladyum oda sıcaklığında kendi hacminin 900 katı kadar hidrojen adsorplayabilme gibi eşsiz bir özelliği vardır. Palladyumun yapısı, ısıtıldığında, içinde hidrojenin yayılmasını olanaklı kılar. Bu nedenle hidrojenin artırılmasında kullanılır.

Yine palladyum metali, toz haline getirilmek koşuluyla, hidrojenleme veya hidrojenleştirme tepkimelerinde kusursuz bir katalizör görevi yapar.

Palladyumun oksitlenmeye karşı direnci iyi olduğundan elektrik-elektronik sanayisinde ve çeşitli kaplamalarda kullanılabilir.

Palladyum, altın gibi çok ince varaklar halinde ayrılabilir. Bu varakların inceliği 1/105 cm'yi bulabilir. Bu dövülgenlik yeteneği palladyumun, mücevher yapımında kullanılmasına imkan verir. Palladyum metalinin, altınla meydana getirdiği "beyaz altın" alaşımı kuyumculuk sektöründe önemli bir yer tutmaktadır.

Soğuk çalışılabildiği ve aşınmaya yüksek ölçüde dayanıklı olduğu için, palladyumdan, dişçilikte ve cerrahi araçların yapımında da yararlanır.

Kimya sektöründe palladyum metali boya, yapışkan, fiber, kaplama aşamalarında teleftalik asidi saflaştırmak için kullanılmaktadır. Ayrıca yapay gübre yapımında nitrik asidin üretilmesi aşamasında kullanılmaktadır [21].

2004-2005 yıllarında palladyum cevherlerinin üretim miktarları ve kullanıldığı sektörlere göre dağılımı Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.3. 2004-2005 yıllarındaki palladyumun üretim ve tüketim dağılımları [21]

Palladyumun üretimi (10 ³ kg)		
Yer	2004	2005
Güney Afrika	70,28	72,8
Rusya	114,8	104,4
Kuzey Amerika	28,98	25,9
Diğer	7,42	7,98
Toplam miktar	221,48	211,08
Talep eden sektörler		
Otokatalizör	104,16	103,32
Kimya	8,68	8,96
Dişçilik	23,8	24,08
Elektronik	25,76	27,16
Kuyumculuk	25,76	40,04
Diğer	8,26	8,4
Toplam talep	196,42	211,96

3.5. Palladyumun Geri Kazanılmasında Yapılmış Literatür Çalışmaları

Palladyum platin grubu metalleri gibi değerli bir metal olduğu için çok düşük konsantrasyonda bile olsa geri kazanımı ekonomik açıdan önemlidir. Bu nedenle palladyum iyonlarının geri kazanımı ve diğer temel metal iyonlarından seçimli ayrılması üzerine birçok çalışmalar yapılmıştır.

Magdalena Regel, Maciej Wisniewski ve Aleksandra Borowiak [24] tarafından yapılan çalışmada, Pd²⁺ iyonlarını, piridinkarboksiamid ve Acorga®CLX50 isimli ticari reçinelerle, HCl asitli ortamda Pt⁴⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ ve Fe³⁺ bulunan ortamdan % 90'lara varan bir ayırma gerçekleştirmişlerdir.

Yu Zhang ve diğerlerinin [25] yaptıkları çalışmada, palladyum(II), rodyum(III) ve platin(IV) iyonlarının seyreltik hidroklorik asit çözeltisi ortamında Fe₃O₄ nanopartiküllerine adsorplanması sağlanmıştır. Metal iyonlarının adsorplanmasına yönelik temas süresi, metal iyonlarının konsantrasyon miktarları, H⁺ ve klorür iyonları gibi iyonların etkileri araştırılmıştır. Fe₃O₄ nanopartiküllerinde maksimum adsorplanma kapasitesi Pd(II), Rh(III), Pt(IV) için sırasıyla 0,103, 0,149 ve 0,068 mmol/g olarak bulunmuştur. Geri kazanım çözeltisi olarak her üç metali de sıyırmada 0,5 M HNO₃ çözeltisinin kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Shah ve Devi'nin [26] yaptıkları çalışmada, vinilpiridin fazlı şelat oluşturuucu reçine üzerine bağlanmış ditiozin üzerinde Pd²⁺ ve Pt⁴⁺ için zenginleştirme ve ayırma çalışmaları yapılmıştır. pH, sıcaklık, akış hızı gibi çeşitli şartlar altında bu çalışmalar incelenmiş ve tutunma kapasitesi Pd²⁺ ve Pt⁴⁺ için sırasıyla 100 mg/g ve 250 mg/g değerlerine ulaşılmıştır. Geri kazanım işlemi için 0,1 M HCl-% 1'lik tiyoüre karışımı kullanılmış ve çalışmalar neticesinde Pd²⁺ nin Au³⁺ ve Ni²⁺ bulunan ortamdan iyi bir şekilde ayrılabilirdiği görülmüştür.

Sa'ncez ve diğerleri [27] tarafından yapılan bir başka çalışmada, triizobutil fosfin sülfür fonksiyonel grupları ve polimerik matriks ile fonksiyonel gruplar arasında farklı halkalı yapılar içeren reçine kullanılarak, palladyumun ve altının Pt, Rh, Ir gibi metallerin yanı sıra Fe, Cu, Ni, Zn gibi temel metallerin buldukları ortamdan

ayrılması üzerinde çalışılmıştır. Değişik ara yapılara sahip aynı temel fazlı iki reçinede palladyum ve altın için bulunan değerler; 0,5 mmol Pd²⁺/g reçine, 2,8 mmol Au³⁺/g reçine; 0,7 mmol Pd²⁺/g reçine, 6,5 mmol Au³⁺/g reçinedir.

Qu ve diğerleri [28] tarafından yapılan çalışmada, azot ve kükürt atomlarını içeren "2,5-dimercapto-1,3,4-thiodiazole" yapısı bulunduran polistirenli madde ile Pd²⁺, Pt⁴⁺, Au³⁺ adsorpsiyonu üzerinde çalışılmış ve adsorpsiyon kapasiteleri Pd²⁺ ve Pt⁴⁺ için sırasıyla 0,190 ve 0,033 mmol/g olarak bulunmuştur.

Moawed [29] tarafından yapılan bir çalışmada, iyon değiştirici özellikteki poliüretan köpüğü ile iyodür ve tiyosiyanatlı ortamlardaki çevre örneklerinde düşük konsantrasyonlarda bulunan palladyumun ayrılması ve belirlenmesi üzerinde çalışılmıştır. Pd²⁺ iyonları için maksimum ayrılmanın 0,3-2 pH aralığında olduğu gözlenmiştir. "PUFIX" adlı reçinenin adsorpsiyon kapasitesi Pd²⁺ için 1,69 mmol/g olarak bulunmuştur.

Kononova ve diğerleri [30] tarafından yapılan çalışmada, kullanılmış katalizörlerdeki palladyumun derişik klorür çözeltilerinden iyon değiştirme tekniği ile vinilpiridin üzerinde adsorpsiyonu incelenmiştir.

Kim ve Nakano [31] tarafından yapılan çalışmada, yoğunlaştırılmış tanin-jeli üzerinde palladyumun adsorpsiyonu çalışılmıştır ve meydana gelen tutunmanın redoks tepkimeleri sonucunda gerçekleştiklerini savunmuşlardır. Çözeltide PdCl₂ halinde bulunan palladyum metali yüzeyde tutunması sonucu Pd(0) haline bürünürken, katı yüzeydeki hidroksi gruplarının ise adsorpsiyon boyunca yükseltgendiklerini belirtmişlerdir.

Iglesias ve diğerleri [32] tarafından yapılan çalışmada, "Duolite GT-73" adlı reçinede Pd²⁺ ve Au³⁺ iyonlarının adsorpsiyonu çalışılmıştır. Yapılan çalışma neticesinde Pd²⁺ için bulunan adsorpsiyon kapasitesi 0,262 ±0,015 mmol/g reçine; altın için ise 0,58 ±0,03 mmol/g reçine dir. 0,01 M HCl'de Pd²⁺ iyonlarının adsorplanmasının az da olsa arttığı gözlenmiştir.

Bogacheva ve diğeri [33] tarafından yapılan bir çalışmada, palladyumun alkilaminlerin bulunduğu ortamda hidrofobik polimerler üzerinde adsorplanması sağlanmıştır.

Guibala ve diğeri [34] tarafından yapılan çalışmada, seyreltik asit çözeltisi ortamında chitosan'ın sülfür türevlerinin palladyumun tutunmasında etkili olduğu bulunmuştur. Sıcaklık artışı etkisinin palladyumun tutunmasında az bir etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Hubicki ve diğeri [35] tarafından yapılan çalışmada, elektron çifti sunan kükürt atomlarına sahip iyon değiştirici reçineler ile klorür ve klorür-nitratlı ortamlarda Pd²⁺ iyonlarının geri kazanılması çalışılmıştır. 0,1 M HCl içeren, klorür ve klorür- nitratlı ortamlarda palladyum adsorpsiyon kapasitesi 16 mmol Pd²⁺/g reçine bulunmuştur.

Els ve diğeri [36] tarafından yapılan çalışmada, palladyumun geri kazanımında kuarterner amonyum gruplarını barındıran iyon değiştirici reçine (Amberlite IRA 900) kullanılmıştır. Bu çalışmada palladyumun klorür anyonları ile oluşturduğu klorokomplekslerin, palladyum iyonlarının reçine üzerinde adsorplanmasında önemli bir rol oynadığı belirtilmiştir.

Chassary ve diğeri [37] tarafından yapılan çalışmada, palladyum ve platinin geri kazanımında chitosan türevleri kullanılmıştır. pH= 2'de iyi bir geri kazanım gerçekleştirilmiştir. Palladyum için 10-20 kat arası değişen bir zenginleştirme gerçekleştirilmiştir.

Chen ve diğeri [38] tarafından yapılan çalışmada, "Polyacrylonitrile-thiosemicarbazide" (PAN-TSC) reçinesinde bulunan "triazolthione" fonksiyonel grupları ile adsorplanan Rh³⁺, Ru⁴⁺, Pd²⁺ ve Ir⁴⁺ için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 82,7; 239,7; 430,8; 417,0 mg/g reçinedir.

Venkatesan ve diğeri [39] tarafından yapılan çalışma, polistiren-divinilbenzen reçinesinin isothiuronium (Tulsion CH-95), fosfonik asit (Tulsion CH-96) ve metilen tiyolle (Tulsion CH-95) fonksiyonelle edilmesiyle nitrik asitli ortamlardan

palladyum iyonlarının ayrılması üzerinde yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda palladyumu adsorplamada, bunlar arasından en iyi reçine Tulsion CH-95 olduğu gözlemlenmiş ve bu değer 20 mg/g reçine (3 M nitrik asit ortamında) olarak bulunmuştur. Bunun da Tulsion CH-95 reçinesi için % 75'lik bir verim olduğu belirtilmiştir.

Venkatesan ve diğerleri [40] tarafından yapılan bir başka çalışmada, "Imidazolium nitrat" fonksiyonel gruplarına (Im-NO₃) sahip polistiren divinilbenzen reçinesi ile nitrik asitli ortamda palladyumun ayrılması sağlanmıştır. Çalışmalar sonucunda Pd²⁺ iyonlarının maksimum K_d (denge sabiti) değerine nitrik asit konsantrasyonunun 3,0-4,0 M olduğu aralıkta ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Reçinenin adsorpsiyon kapasitesi 88 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Rovira ve diğerleri [41] tarafından yapılan çalışmada, hidroklorik asit çözeltisi ortamında, Alamine 336 emdirilmiş Amberlite XAD2 reçinesi ile Pd²⁺ iyonlarının geri kazanımı üzerinde çalışılmıştır.

Muzikar ve diğerleri [42] tarafından on-line sisteminde poliamin "Metalfix-Chelamine" reçinesi ile Pd²⁺ ve Pt⁴⁺ iyonlarının zenginleştirilmesi üzerinde çalışılmıştır. Kolon sisteminde adsorpsiyon ve geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Geri kazanım işlemi için 4 M HCl'de çözünmüş 1 M tiyoüre ve 2 M NaClO₄ karışımı kullanılmıştır. Palladyum konsantrasyonları indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresinde (ICP-OES) belirlenmiştir. Sonuç olarak reçine üzerinde tutunan 2,5 ng/L Pd²⁺ ve 22 ng/L Pt⁴⁺ konsantrasyonlarının zenginleştirilmesi gerçekleştirilmiştir.

Jermakowicz-Bartkowiak ve Kolarz [43] tarafından yapılan çalışmada, amino ve guanidin ligand yapılarında fonksiyonelleştirilmiş vinilbenzil klorür-akrilonitril-divinilbenzen kopolimerleri ile Pd²⁺, Au³⁺ ve Pt⁴⁺,ün Cu²⁺, Ni²⁺ ve Fe³⁺ iyonlarının klorürlü kompleks halinde buldukları ortamdan adsorplanma miktarları sırasıyla 280 mg/g, 190 mg/g, 245 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonun en iyi olduğu klor konsantrasyonu 0,1 M HCl ile gerçekleştirilmiştir.

Döker ve diğerleri [44] tarafından yapılan çalışmada, poli(N-hidroksimetilmetakrilamid-1-alil-2-tiyöüre) hidrojel yapıları Pd^{2+} ve Pt^{2+} 'ün seçici olarak ayrılmasında ve prekonsantrasyonunda kullanılmıştır. Pd^{2+} ve Pt^{2+} iyonları için reçinenin adsorpsiyon kapasitesi 0,5 pH bölgesinde 407 mg/g ve 477 mg/g olarak bulunmuştur. İşlemler esnasında matriks etkilerinin kolay bir şekilde bertaraf edilebileceği üzerinde de incelemelerde bulunmuşlardır.

Zhang ve diğerleri [45] poliakrolein o-karboksil fenilhidazon şelat oluşturuçu reçinesi ile metal adsorpsiyonu çalışmaları yapmış ve palladyum, altın ve platin için reçinenin adsorplama kapasite değerlerini sırasıyla 0,31; 1,98; 0,16 mmol/g reçine olarak hesaplamışlardır.

Guibal ve diğerleri [46] tarafından chitosan biyopolimerinin türevleri kullanılarak asidik ortamlarda iyon değiştirme metodu ile palladyum ve platinin adsorpsiyonu çalışılmıştır.

Gong ve diğerleri [47] tarafından yapılan bir çalışmada, "polyacrylaminoimidazole" şelat oluşturuçu reçinesinde, Pd^{4+} , Au^{3+} , Hg^{2+} iyonlarının çözelti ortamından ayrılması üzerinde, dakikada 15 mL akış hızı olacak şekilde, pH 3'te iyi bir tutunma gerçekleşmiş ve geri kazanım çözeltilerinin kolondan geçirilmesiyle bu metal iyonlarının % 96,5-100 arasında geri kazanıldığı gözlenmiştir.

DAS ve diğerleri [48] tarafından yapılan çalışmada, imidazolilazo fonksiyonel gruplarına sahip reçine ile Pd^{2+} ve Ag^{+} iyonlarının diğer metal iyonları ile buldukları ortamlardan ayrılmaları ve zenginleştirilmeleri incelenmiştir. Bu metot da Pd^{2+} iyonlarının kantitatif olarak maden cevherinden ayrılmasında alkali ve toprak alkali metallerinin herhangi bir girişim etkisi olmadığı gözlemlenmiştir.

Hubicki ve diğerleri [49] tarafından yapılan çalışmada, iminodiasetat, amidoxime ve aminofosfonik fonksiyonel gruplarını içeren üç farklı reçine ile (Amberlite IRC-718, Duolite ES-346, Duolite C-467) palladyumun klorürlü ve klorür-nitratlı ortamlarda reçineler üzerinde tutunması çalışılmış ve Pd^{2+} için kesikli metot ile toplam iyon kapasitesi belirlenmiştir. Ayrıca uygulamada asit konsantrasyonu ve temas süresi

gibi faktörlerin etkisi incelenmiştir. Yöntem neticesinde iyi bir ayırma gerçekleştirilmiştir.

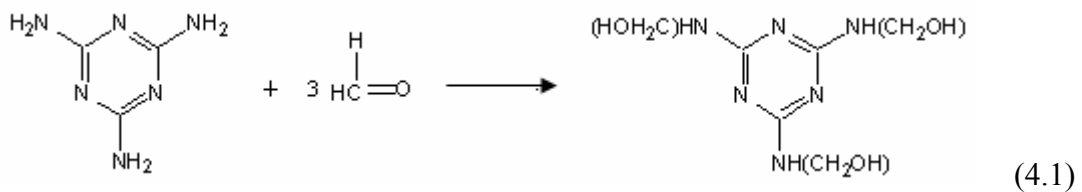
BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOT

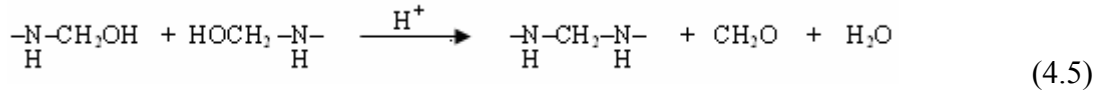
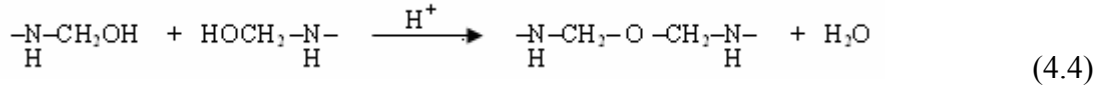
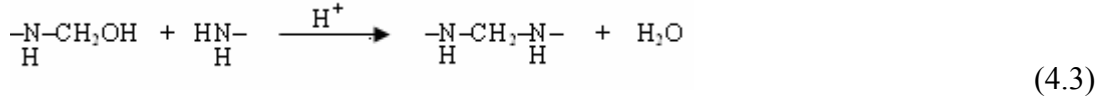
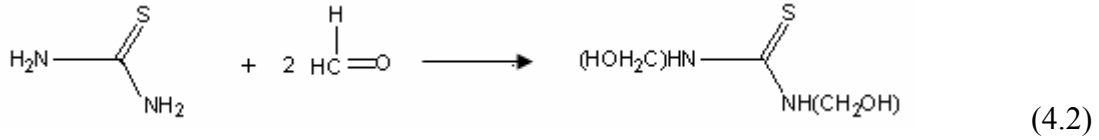
4.1. Melamin-formaldehit-tiyöüre Reçinesinin Hazırlanışı

Melamin (2,4,6 triamino-1,3,5 triazin), formaldehit (% 37'lik çözeltisi) ve tiyöüre kullanılarak melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesi sentezlenmiştir. Başlangıçta mol oranları 1:5:1 olacak şekilde; 25,2 g (0,2 mol) melamin, 110 mL (1 mol) % 37'lik formaldehit ve 15,2 g (0,2 mol) tiyöüre alınmıştır. İlk olarak, melamin ve tiyöüre 500 mL'lik bir behere konulup su ilave edilmiş ve NaOH çözeltisi ile pH 8–10 aralığına ayarlanmıştır. Daha sonra belirlenen miktardaki formaldehit çözeltisi ilave edilmiş ve ısıtıcılı magnetik karıştırıcı ile 353 K'de çözünme sağlanıncaya kadar (30 dakika) ısıtılarak karıştırılmıştır.

Çözünme gerçekleştiğinde hidrosimetilasyon reaksiyonları gereği (denklem 4.1-2) çözünebilir ara ürünler (hidroksi metil yapısı) oluşmaktadır.

Çözünme gerçekleştikten sonra, çözelti asidik oluncaya kadar % 10'luk HCl çözeltisi ilave edilmiştir. Asit katalizörlüğünde kondensasyon reaksiyonlarının (denklem 4.3-5) gerçekleşmesi sağlanmış ve 373 K'de ısıtılarak melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesi elde edilmiştir. Elde edilen reçine HCl ve destile su ile yıkanıp kurutulmuş ve öğütüldükten sonra tekrar asidik su ile yıkanarak kurutulmuştur [3,16-18].





4.2. Elementel Analiz

Melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesinin elementel analizi Ankara'daki Tübitak Test ve Analiz Laboratuvarları'nda, LECO CHNS-932 (Leco Co. USA) elementel analiz cihazında yaptırılmış ve reçinenin C, H, N ve S yüzdeleri deneysel olarak bulunmuştur.

4.3. Kesikli Metot ile Adsorpsiyon Çalışmaları

4.3.1. pH'nın etkisi

4.3.1.1. Pd²⁺ adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi

1 g melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesi ile 100 mL, 100'er mg/L Pd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ içeren çözelti karışımı kullanılarak pH 1-6 aralığında ve HCl konsantrasyonunun 0,5; 1; 2 ve 3 M olduğu konsantrasyonlarda Pd²⁺ adsorpsiyonu incelenmiştir. Pd²⁺ çözeltileri hazırlanırken PdCl₄²⁻ kompleksinin oluşmasında en az 0,1 M olacak şekilde klorür iyonu içermesi için HCl çözeltisi ilave edilmiş ve daha sonra istenen pH değeri NaOH veya HCl çözeltisi ile ayarlanmıştır. Adsorpsiyon öncesi ve

sonrasında elde edilen çözeltilerde atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) ile Pd^{2+} tayini yapılmıştır.

4.3.1.2. Adsorpsiyon esnasında pH değişimi

1 g melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesi pH= 4'deki 100 ml, 50 mg/L Pd^{2+} çözeltisi ile karıştırılmış ve her beş saniyede okunan pH değerleri kaydedilmiştir. Böylece adsorpsiyon esnasındaki pH değişimi incelenmiştir. Aynı işlemler pH değeri 4'e ayarlanan 100 mL su ile de yapılmıştır. Bulunan sonuçlar karşılaştırılmıştır.

4.3.2. Adsorpsiyon kapasiteleri

4.3.2.1. Bakır ve çinko adsorpsiyon kapasiteleri

1 g melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesi 25; 50; 75 ve 100'er mg/L Cu^{2+} , Zn^{2+} içeren, 100 mL'lik dört farklı çözelti (pH= 4) ile 15 dk süre ile kesikli adsorpsiyona tabi tutulmuştur. 15 dk sonunda çözeltiler süzülüp AAS' de ölçüm alınmıştır. Elde edilen sonuçlardan reçinenin bakır ve çinko adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır.

4.3.2.2. Palladyum adsorpsiyon kapasitesi

0,1 g melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesi; 25, 50, 75 ve 100' er mg/L Pd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} içeren, pH değeri 4'e ayarlı 100 mL'lik dört farklı çözelti ile 15 dk süresince karıştırılmıştır. 15 dk sonunda çözelti fazında atomik absorpsiyon spektrometresinde Pd^{2+} iyonları analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan reçinenin Pd^{2+} adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır.

4.3.2.3. Hidrojen iyonu kapasitesi

1 g melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesi, 50 mL'lik 0,01 M HCl çözeltisi içinde bir saat süre ile manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve süzöldükten sonra süzöntü kısmı 0,01 M NaOH ile titre edilmiştir. Reçineye bağlanan H^+ iyonları başlangıçtaki hidrojen iyonu konsantrasyonuna göre hesaplanmıştır.

4.4. Kolon Çalışmaları

Kolon çalışmaları 0,8 cm iç çapa ve 10 cm yüksekliğe sahip kromatografi kolonu ile yapılmıştır. 2 g melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesi kolon içine doldurulmuş ve ilk olarak 0,1 M HCl çözeltisi ile şartlandırılmıştır. Kolon çalışmalarında düzenli bir akış sağlanması amacıyla Masterplex Cole-Palmer marka bir peristaltik pompa kullanılmıştır.

4.4.1. Geri kazanım çözeltisinin etkisi

Kolon çalışmalarında geri kazanım çözeltisinin etkisini görebilmek için. 0,5 M HCl + 0,5 M tiyöüre çözelti karışımı ile 0,5 M tiyöüre ve 0,5 M HCl çözeltilerinin etkileri ayrı ayrı incelenmiştir.

4.4.2. Akış hızının etkisi

Uygun akış hızını belirlemek amacıyla 0,1 ve 1 mL/dk akış hızlarında Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarını içeren çözeltilerden Pd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu ve geri kazanımı çalışılmıştır.

4.4.3. Adsorpsiyon

Pd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} metal iyonlarının 50'şer mg/L konsantrasyonlarını içeren 250 mL'lik bir çözelti (pH= 4) kullanılarak akış hızı; 1 mL/dk olacak şekilde adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Her 10 mL'lik geri kazanım çözeltileri ayrı ayrı kaplarda toplanarak 200 mL'ye kadar olan hacim alınmış ve elde edilen çözeltilerde metal iyonlarının konsantrasyonları atomik absorpsiyon spektrometresinde tayin edilmiştir.

4.4.4. Ayırma faktörü

Yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonunda Pd^{2+} iyonlarının Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarından ayrılabilmesi ayırma faktörleri ($K_{A/B}$) hesaplanarak incelenmiştir.

$$\text{Ayırma faktörü (K}_{A/B}\text{)} = \frac{(C_{A1} - C_{A2}) C_{B2}}{(C_{B1} - C_{B2}) C_{A2}} \quad (4.6)$$

C_{A1} : Adsorpsiyondan önce A metal iyonu konsantrasyonu

C_{A2} : Adsorpsiyondan sonra A metal iyonu konsantrasyonu

C_{B1} : Adsorpsiyondan önce B metal iyonu konsantrasyonu

C_{B2} : Adsorpsiyondan sonra B metal iyonu konsantrasyonu

4.4.5. Geri kazanım

Adsorpsiyon çalışması sonunda reçine üzerine adsorplanmış metal iyonlarının 0,5 M Tiyöüre + 0,5 M HCl çözelti karışımı kullanılarak geri kazanımları incelenmiştir. Her 10 mL'lik geri kazanım çözeltileri ayrı ayrı kaplarda toplanarak bu çözeltilerde metal iyonlarının konsantrasyonları atomik absorpsiyon spektrometresinde tayin edilmiştir.

4.4.6. Kolon kapasitesi ve geri kazanım

Kolon çalışmalarında reçinenin adsorpsiyon kapasiteleri metal iyonunun türüne göre toplam adsorplanan miktar olarak hesaplanmıştır.

4.4.7. Reçinenin tekrar kullanımı

1 g melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesi kullanılarak Pd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} metal iyonlarının 50'şer mg/L konsantrasyonlarını içeren 250 mL'lik bir çözelti pH değeri 4'e ayarlanarak kolon çalışmaları yapılmıştır. Reçinenin kararlılık testlerinde aynı reçine üzerinde adsorpsiyon-geri kazanım çalışmaları beş kez, ard arda yapılmıştır. Her geri kazanım işleminden bir sonraki adsorpsiyon işlemine geçmeden önce reçine saf su ile yıkanmıştır.

4.5. Metal iyonu analizleri

Bütün hazırlanan çözeltilerde, adsorpsiyon ve geri kazanım çalışmalarının öncesinde ve sonrasında elde edilen çözeltilerde Pd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonları konsantrasyonları Shimadzu-6701F marka atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) ile ve standart metal iyonu çözeltileri Merck kullanılarak tayin edilmiştir.

BÖLÜM 5. DENEYSEL BULGULAR

5.1. Melamin-formaldehit-tiyöüre (MFT) Reçinesinin Elementel Analizi

Melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesinin elementel analizi Ankara Tübitak Test ve Analiz Laboratuvarı'nda yaptırılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.1'de verilmiştir.

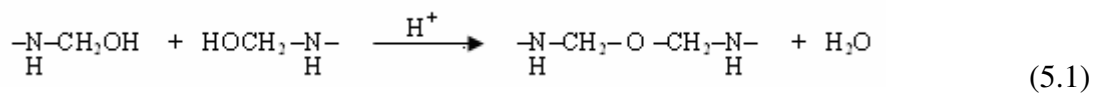
Tablo 5.1. Melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesinin elementel analizi

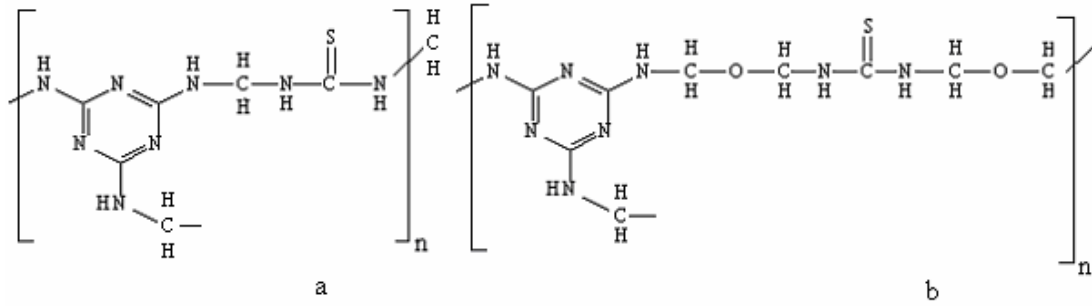
Element	%
C	33,58
H	4,64
N	35,01
S	11,07
O (Fark)	15,7

Yapılan elementel analiz sonucu özellikle kükürt içeriğinin bulunması reçinenin yaklaşık olarak beklenildiği gibi polimerleştiğini göstermektedir. (Bkz. Şekil 5.1)

Diğer bir önemli nokta, reçinenin % 15,7'lik kısmını ihtiva eden oksijen atomlarının varlığıdır. Bu da aşağıdaki reaksiyonca oluşan ve Şekil 5.1.b'de gösterilen ester yapısıyla açıklanabilmektedir.

Oluşan esterli yapının reçine yüzeyinden daha çok reçine partiküllerinin iç kısmında kalacağı düşünülmüş ve adsorpsiyon için yüzeydeki bileşimin önemli olduğu dikkate alınmıştır.





Şekil 5.1. Melamin-formaldehit-tiyöüre (MFT) reçinesi

5.2. Kesikli Metot İle Adsorpsiyon Çalışmaları

5.2.1. pH'nın etkisi

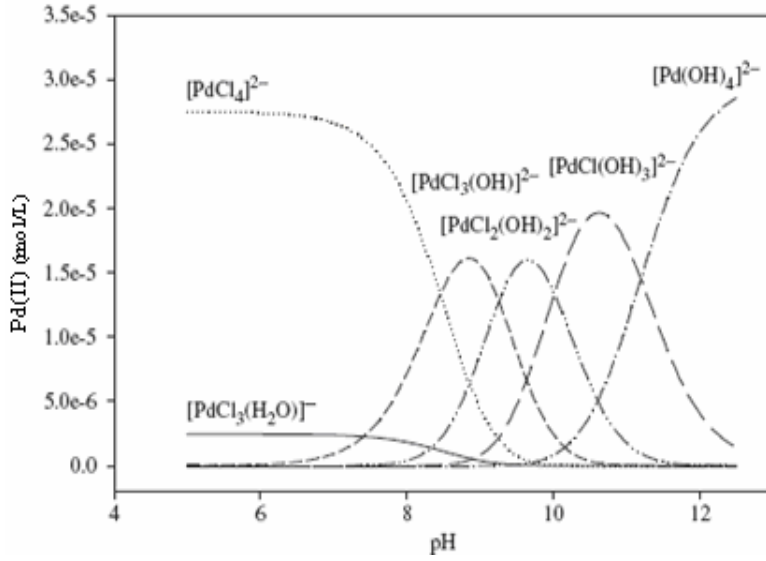
Başlangıçtaki pH değerinin melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesindeki Pd^{2+} adsorpsiyonuna olan etkisi deneysel olarak incelenmiştir.

5.2.1.1. Pd^{2+} adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi

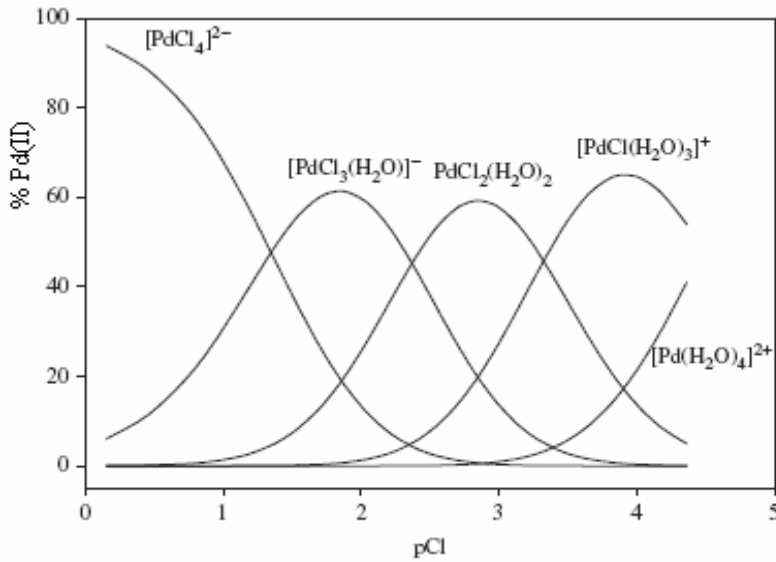
Pd^{2+} iyonları sulu çözeltide klorür ile $PdCl_4^{2-}$ kompleksini oluşturabilmektedir (Palladyum klorür komplekslerin oluşum denge sabitleri; $\log K_1= 6,1$; $\log K_2= 10,7$; $\log K_3= 17,0$; $\log K_4= 18,5$) [50].

Bunun yanında Pd^{2+} iyonları, sulu ortamda klorür iyonları ile farklı pH değerlerinde farklı hidrokso-kloro kompleksleri meydana getirebilmektedir. Pd^{2+} iyonlarının klorür ve hidroksit iyonlarıyla oluşturdukları bazı komplekslerinin pH'ya göre dağılımı Şekil 5.2'de gösterilmiştir.

Pd^{2+} iyonlarının farklı klorür komplekslerinin oluşmasında klorür iyonu konsantrasyonu da önemli bir yer tutmaktadır. Pd^{2+} iyonlarının klorür iyonları ile meydana getirdiği komplekslerinin oluşmasında klorür konsantrasyonunun etkisi Şekil 5.3'te gösterilmiştir.



Şekil 5.2. pH'ya bağlı olarak Pd²⁺ kompleksleri (0,5 M Cl⁻) [51]



Şekil 5.3. Klorür konsantrasyonunun $[PdCl_n(H_2O)_{4-n}]^{2-n}$ kompleks türlerinin oluşumuna etkisi [51]

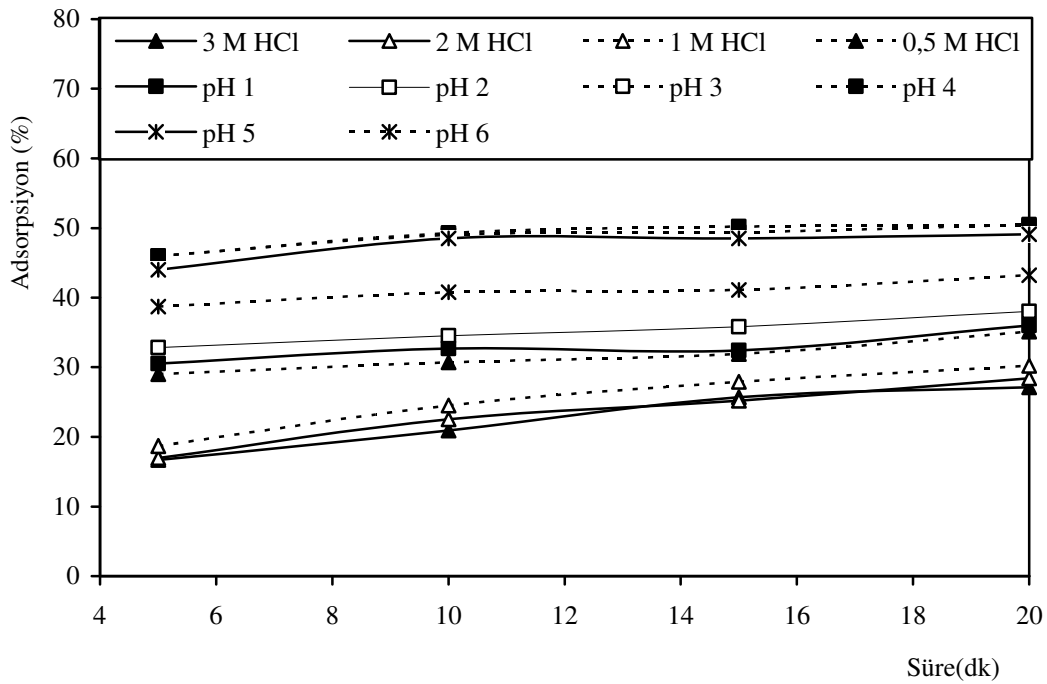
Pd²⁺ iyonunun klorür ile verdiği kompleksler dikkate alınarak, PdCl₄²⁻ komplekslerinin oluşabilmesi amacıyla deneysel çalışmalarda hazırlanan bütün Pd²⁺ çözeltilerine en az 0,1 M olacak şekilde klorür iyonları ilave edilmiştir.

Pd²⁺, Cu²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarının birlikte bulunduğu çözeltilerden Pd²⁺ iyonlarının melamin-formaldehit-tiyüre (MFT) reçinesi üzerine adsorpsiyonu için çözeltinin başlangıç pH'sının etkisi incelenmiş ve elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 5.2 ve Şekil 5.4'de verilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre Pd²⁺ iyonlarının

melamin-formaldehit-tiyöüre (MFT) reçinesi üzerinde adsorpsiyonu için en uygun başlangıç pH'sının 3-5 aralığında olması gerektiği tespit edilmiştir. Bu aralıkta da en iyi adsorplanma değerinin pH= 4'te olduğuna karar verilmiştir.

Tablo 5.2. Pd²⁺ adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi (1 g reçine; 100 mL, 100 mg/L Pd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ çözeltisi)

Asitlik	Farklı sürelerdeki Pd ²⁺ adsorpsiyonu (%)			
	5 dk	10 dk	15 dk	20 dk
3 M HCl	16,7	20,9	25,7	27,1
2 M HCl	17,0	22,5	25,2	28,4
1 M HCl	18,7	23,6	27,9	30,2
0,5 M HCl	30,5	30,7	31,9	35,1
pH 1 (HCl)	31,4	32,7	32,8	36,0
pH 2 (HCl)	30,0	34,5	35,8	38,0
pH 3 (HCl)	47,5	49,0	49,4	49,5
pH 4 (HCl)	46,0	49,3	50,2	50,3
pH 5 (HCl)	45,0	48,5	48,5	49,1
pH 6 (HCl)	38,7	40,8	41,1	43,2



Şekil 5.4. Pd²⁺ adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi (1 g reçine; 100 mL, 100 mg/L Pd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ çözeltisi)

MFT reçinesinde sekonder amin (R₁R₂)NH ve tiyokarbamat (tiyöüre; >C=S) fonksiyonel grupları mevcuttur. Amin fonksiyonel grubu asidik bölgede

protonlanarak $(R_1R_2)NH^+$ yapısını oluşturmaktadır. Protonlanan amin grubuna çözeltideki $PdCl_4^{2-}$ anyon kompleksine bağlanabilmekte ve iyonik etkileşim meydana gelmektedir (denklem 5.2–3).

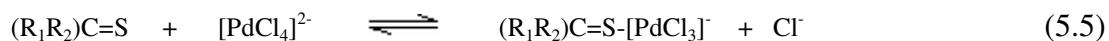
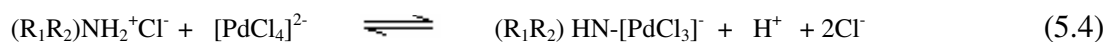
Amin grupları aynı zamanda bir Lewis bazı olarak, $PdCl_4^{2-}$ kompleksindeki bir klorür ligandı ile yer değiştirerek bağlanabilmekte ve şelat (kompleks) etkileşimini meydana getirebilmektedir (denklem 5.4).

Melamin-formaldehit-tiyöüre (MFT) reçinesinin yapısında bulunan tiyokarbamat fonksiyonel grubundaki kükürt atomlarının protonlaşması, H_2S bileşiğinde hidrojen bağının zayıf olmasından dolayı zordur ve kükürt atomu yumuşak Lewis bazı olduğundan kolaylıkla $PdCl_4^{2-}$ kompleksindeki bir klorür iyonunun yer değiştirmesi ile şelat etkileşimi meydana getirmektedir (denklem 5.5).

İyonik etkileşim:



Şelat etkileşimi:



Yapılan deneysel çalışmalarda yüksek adsorpsiyon değerleri $pH= 3-5$ aralığında bulunmuştur. Yüksek asidik ortamlarda ($pH= 1-2$ ve $0,5-3$ M HCl) daha düşük adsorpsiyon değerleri elde edilmiştir.

Nispeten yüksek pH değerlerinde adsorpsiyonun daha iyi verimde olması iyonik etkileşimin yanı sıra, şelat etkileşiminin de olacağını göstermektedir. Ayrıca yüksek

HCl konsantrasyonunda Cl^- iyonları da PdCl_4^{2-} iyonları ile rekabet edebileceğinden adsorpsiyon değerlerinin düşmesine neden olacaktır.

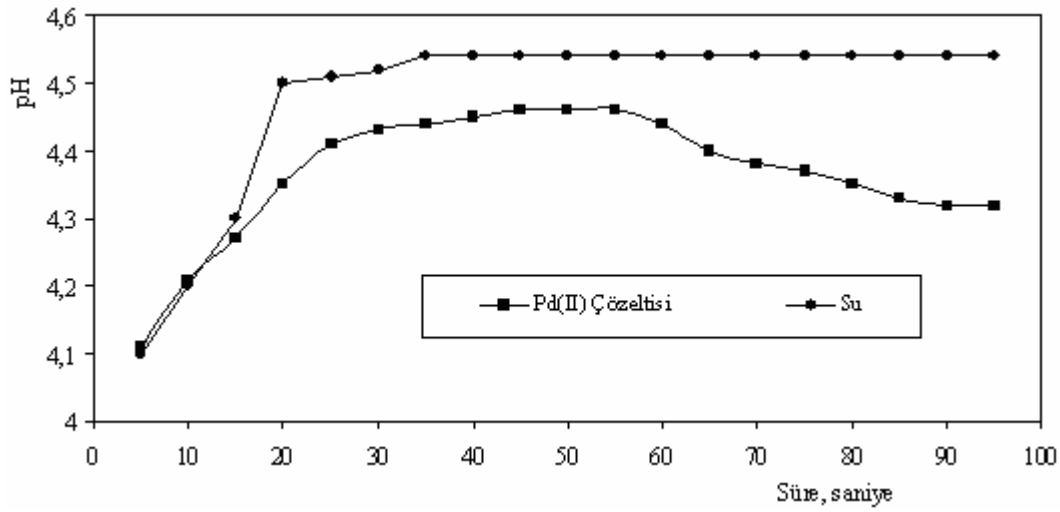
5.2.1.2. Adsorpsiyon esnasında pH değişimi

Pd^{2+} iyonlarının melamin-formaldehit-tiyoure (MFT) reçinesi üzerindeki adsorpsiyonuna başlangıç çözeltisindeki asitliğin etkisinin incelenmesi neticesinde uygun pH değerinin belirlenmesinin ardından, adsorpsiyon esnasındaki pH değişimi de incelenmiştir.

MFT reçinesi, pH değerleri 4'e ayarlı, eşit hacimlerdeki su numunesi ve PdCl_4^{2-} çözeltisi ile muamele ettirilip, karşılaştırılmalı olarak çözeltilerin pH değerlerindeki değişimler gözlemlenmiştir. Su ve palladyum çözeltisi içine 1'er gram MFT reçinesi ilave edilmiş ve manyetik karıştırıcı ortamında belirli aralıklarda pH ölçümleri alınmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 5.3 ve Şekil 5.5'de gösterilmiştir.

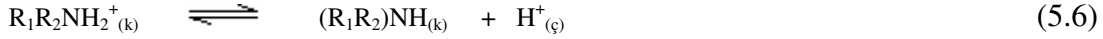
Tablo 5.3. Adsorpsiyon esnasındaki pH değişimi (1 g reçine; pH= 4; 100 mL, 50 mg/L Pd^{2+} çözeltisi; 100 mL su numunesi)

Zaman (sn)	Pd^{2+} çözeltisi	Su numunesi
5	4,11	4,10
10	4,21	4,20
15	4,27	4,30
20	4,35	4,50
25	4,41	4,51
30	4,43	4,52
35	4,44	4,54
40	4,45	4,54
45	4,46	4,54
50	4,46	4,54
55	4,46	4,54
60	4,44	4,54
65	4,40	4,54
70	4,38	4,54
75	4,37	4,54
80	4,35	4,54
85	4,33	4,54
90	4,32	4,54
95	4,32	4,54

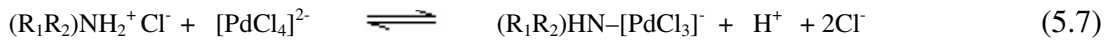


Şekil 5.5. Adsorpsiyon esnasındaki pH değişimi (1 g reçine; pH= 4; 100 mL, 50 mg/L Pd²⁺ çözeltisi; 100 mL su numunesi)

Bulunan deneysel sonuçlara göre, başlangıçta hem su hem de palladyum çözeltisinin pH değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Bu artış reçine üzerinde protonlanmış amin gruplarının çözeltide H⁺ iyonları ile dengeye geldiğini göstermektedir (denklem 5.6).



Su numunesi ve palladyum çözeltisindeki pH değişimi bir süre farklılık göstermiştir. Su numunesinde denge kurulup sabit pH elde edilmişken, palladyum çözeltisinde pH değeri düşmeye başlamıştır. Palladyum çözeltisindeki pH değerinin düşme nedeni olarak, amin gruplarının iyonik etkileşiminin şelat etkileşimine dönüşmesinden ileri geldiği söylenebilir (denklem 5.7).



Deneysel çalışmalar, melamin-formaldehit-tiyoure (MFT) reçinesi ile palladyum iyonlarının adsorpsiyonunda iyonik etkileşimin yanı sıra şelat etkileşiminin de meydana geldiğini göstermektedir.

5.2.2. Adsorpsiyon Kapasiteleri

Melamin-formaldehit-tiyöüre (MFT) reçinesinin metal iyonu adsorpsiyon kapasitelerinin incelenmesinde Langmuir izotermi kullanılmıştır. Langmuir izotermi, katı yüzeyinden uzaklaşılması halinde moleküller arası (katı, sıvı veya gaz) etkileşim kuvvetlerinin zayıflaması sonucu adsorplanan tabakanın bir molekül kalınlığında (tek tabaka adsorpsiyonu) olduğu temeline dayanır. Bir başka ifadeyle, bu izoterm bir yüzeyin bütün kısımlarının tam olarak aynı şekilde davrandığı ilkesine dayanmaktadır. MFT reçinesindeki düzenli fonksiyonel gruplara metal iyonlarının adsorpsiyonu kimyasal adsorpsiyon ve tek tabaka adsorpsiyon olduğu düşünülmüştür. Langmuir izotermi değişik şekillerde (denklem 5.8-9) gösterilebilir [19,27,52].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L C_e} + \frac{a_L}{K_L} \quad (5.8)$$

Bu eşitlik de, genellikle verilerin değerlendirilmesinde lineerleştirme şekliyle kullanılır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L C_e}{K_L} \quad (5.9)$$

Burada;

C_e: Denge halinde çözelti konsantrasyonu (mg/L)

q_e: Gram adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_L ve a_L: Adsorpsiyon sabitleridir.

$Q_{max} = \frac{K_L}{a_L}$ = Maksimum adsorpsiyon kapasitesidir ve denklem (5.9)'a göre $\frac{C_e}{q_e}$ ye

karşı C_e grafiğinin eğiminin tersinden ($Q_{max} = \frac{1}{\alpha} = \frac{K_L}{a_L}$) hesaplanabilir [19,27,52].

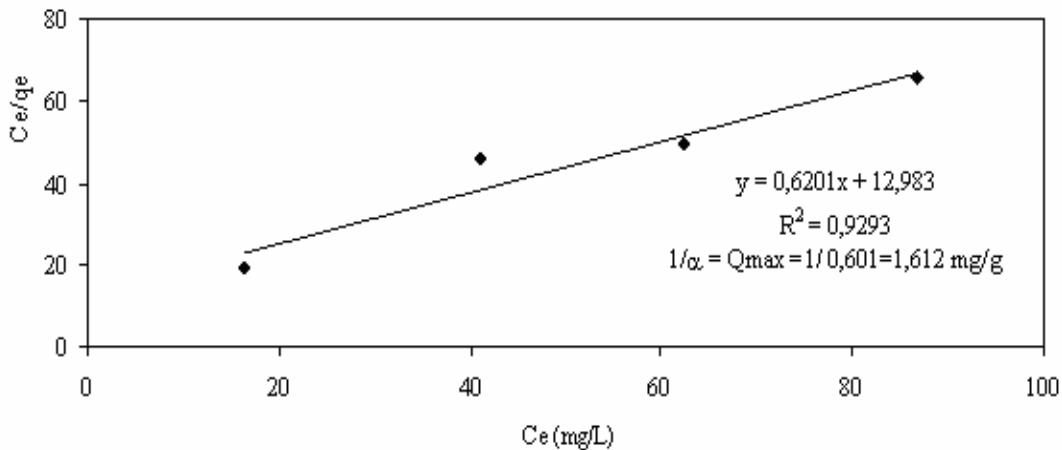
5.2.2.1. Bakır adsorpsiyon kapasitesi

100 mL, 25; 50; 75 ve 100'er mg/L Cu²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarını içeren çözeltiler ile 1 gram MFT reçinesi kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmalarında 15. dakikadaki

denge konsantrasyonları baz alınarak elde edilen sonuçlar, Langmuir izotermi kullanılarak reçinenin bakır adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar Tablo 5.4 ve Şekil 5.6'da verilmiştir. Melamin-formaldehit-tiyöüre (MFT) reçinesinin Cu^{2+} adsorpsiyon kapasitesi 1,612 mg/g (0,025 mmol/g) olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.4. Bakır adsorpsiyon kapasitesi (1 g reçine; pH= 4; 100 mL, 25-50-75-100'er mg/L Cu^{2+} , Zn^{2+} çözeltileri)

	C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e/q_e	C_e (mg/L)	Q_{max}
Cu^{2+}	25	16,42	0,858	19,14	16,42	1,612 mg/g (0,025 mmol/g)
	50	41,06	0,894	45,93	41,06	
	75	62,34	1,266	49,24	62,34	
	100	86,8	1,32	65,76	86,80	



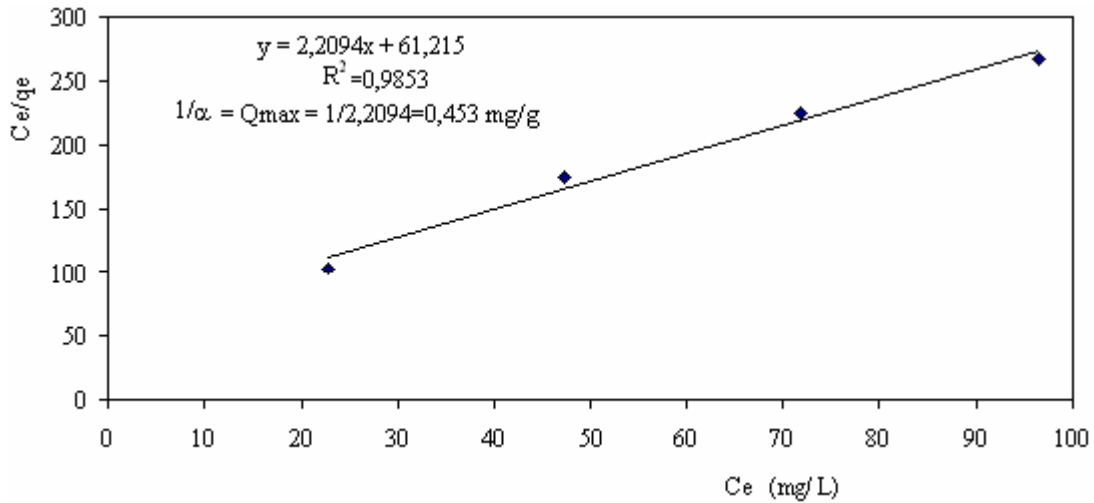
Şekil 5.6. Bakır adsorpsiyon kapasitesi (1 g reçine; pH= 4; 100 mL, 25-50-75-100'er mg/L Cu^{2+} , Zn^{2+} çözeltileri)

5.2.2.2. Çinko adsorpsiyon kapasitesi

100 mL, 25; 50; 75 ve 100'er mg/L Zn^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarını içeren çözeltiler ile 1 gram MFT reçinesi kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmalarında 15. dakikadaki denge konsantrasyonları baz alınarak elde edilen sonuçlar, Langmuir izotermi kullanılarak reçinenin çinko adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar Tablo 5.5 ve Şekil 5.7'de verilmiştir. MFT reçinesinin Zn^{2+} adsorpsiyon kapasitesi 0,453 mg/g (0,007 mmol/g) olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.5. Çinko adsorpsiyon kapasitesi (1 g reçine; pH= 4; 100 mL, 25-50-75-100'er mg/L Cu^{2+} , Zn^{2+} çözeltileri)

	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	qe (mg/g)	Ce/qe	Ce (mg/L)	Qmax
Zn^{2+}	25	22,8	0,22	103,64	22,8	0,453 mg/g 0,007 mmol/g
	50	47,3	0,27	175,18	47,3	
	75	71,8	0,32	224,37	71,8	
	100	96,4	0,36	267,78	96,4	



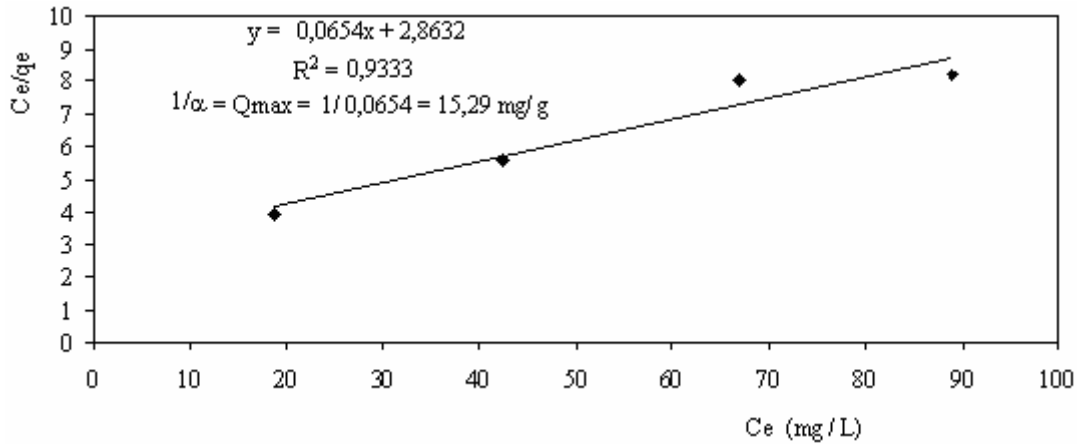
Şekil 5.7. Çinko adsorpsiyon kapasitesi (1 g reçine; pH= 4; 100 mL, 25-50-75-100'er mg/L Cu^{2+} , Zn^{2+} çözeltileri)

5.2.2.3. Palladyum adsorpsiyon kapasitesi

100 mL, 25; 50; 75 ve 100'er mg/L Pd^{2+} , Zn^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarını içeren çözeltiler ile 0,1 gram melamin-formaldehit-tiyüöre (MFT) reçinesi kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar, Langmuir izotermi kullanılarak reçinenin palladyum adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar Tablo 5.6 ve Şekil 5.8'de verilmiştir. MFT reçinesinin Pd^{2+} adsorpsiyon kapasitesi 15,29 mg/g (0,144 mmol/g) olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.6. Palladyum adsorpsiyon kapasitesi (0,1 g reçine; pH= 4; 100 mL, 25-50-75-100'er mg/L Pd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} çözeltileri)

	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	qe (mg/g)	Ce/qe	Ce (mg/L)	Qmax
Pd^{2+}	25	18,76	6,24	3,006	18,76	15,29 mg/g 0,144 mmol/g
	50	42,40	7,60	5,579	42,40	
	75	67,00	8,00	8,375	67,00	
	100	89,08	10,92	8,157	89,08	



Şekil 5.8. Palladyum adsorpsiyon kapasitesi (0,1 g reçine; pH= 4; 100 mL, 25-50-75-100'er mg/L Pd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ çözeltileri)

Yapılan deneysel çalışmaların neticesinde Pd²⁺ iyonlarının Cu²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarına göre melamin-formaldehit-tiyöüre (MFT) reçinesinde çok daha fazla adsorplanabildiği gözlemlenmiştir.

Çözeltide PdCl₄²⁻ halinde bulunan Pd²⁺ iyonları hem iyonik etkileşim hem de şelat etkileşimi gösterebilmektedir. Bakır iyonları asidik ve klorürlü çözeltide Cu(H₂O)₄²⁺, Cu²⁺ ve CuCl⁺ hallerinde bulunmaktadır (Bakır klorür kompleksleri oluşum denge sabitleri; logK₁= 0,1; logK₂= -0,6). Çinko iyonları ise Zn(H₂O)₄²⁺, Zn²⁺ ve ZnCl⁺ kompleksleri halinde bulunmaktadır (Çinko klorür kompleksleri oluşum denge sabitleri; logK₁= 0,43; logK₂= 0,61; logK₃= 0,53; logK₄= 0,20). Dolayısıyla bakır ve çinko palladyuma göre daha az şelat oluşumu gösterirler. Bu da palladyumun MFT reçinesinde daha fazla tutunmasını sağlamıştır.

5.2.2.4. Hidrojen iyonu kapasitesi

Amino reçinelerde bulunan amin gruplarının protonlanabilme özelliğine sahip oldukları daha önce de belirtilmişti. Bu yüzden MFT reçinesinin H⁺ iyonu kapasitesinin de incelenmesi gereği duyulmuştur. 1 gram reçine 50 mL'lik 0,01 M HCl çözeltisi içinde bir saat, manyetik karıştırıcı ortamında karıştırılmış ve çözelti fazı 0,01 M NaOH ile titre edilmiştir. Çözelti fazındaki H⁺ iyonlarının azalmasından, MFT reçinesinin H⁺ iyonu kapasitesi 0,110 mmol H⁺/g reçine olarak hesaplanmıştır.

Diğer taraftan reçinenin toplam metal iyon adsorplama kapasitesi 0,176 mmol/g reçine olarak bulunmuştur. Melamin-formaldehit-tiyöüre (MFT) reçinesinin metal iyonlarını adsorplama kapasitesinin (0,176 mmol/g), H⁺ iyonlarını adsorplama miktarından (0,110 mmol/g) daha fazla olması, metal iyonu adsorpsiyonunun yalnızca iyonik etkileşimle olmadığı, aynı zamanda kükürt atomları üzerinden şelat etkileşimlerinin de olduğunu göstermiştir.

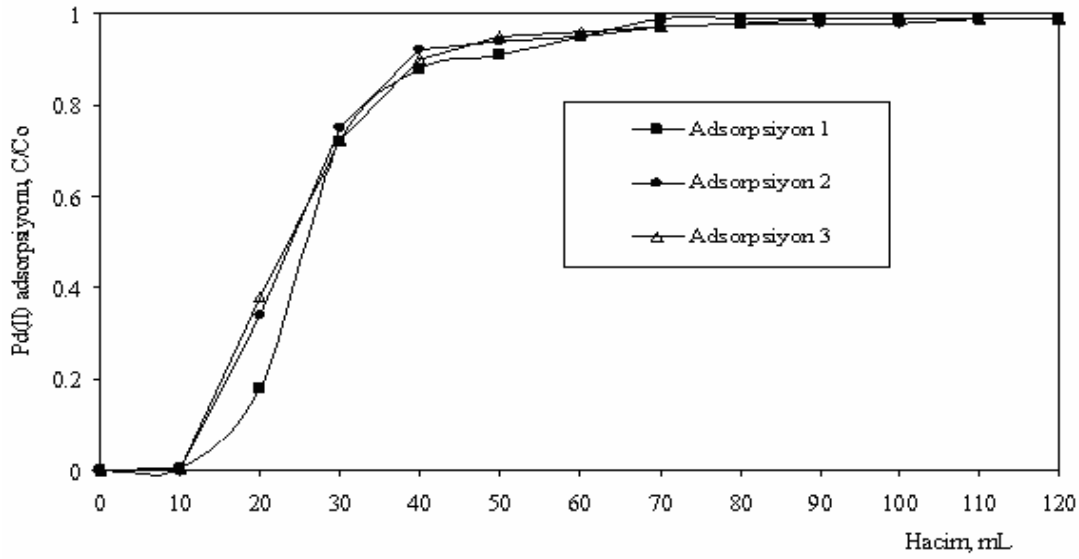
5.3. Kolon Çalışmaları

5.3.1. Geri kazanım çözeltilisinin etkisi

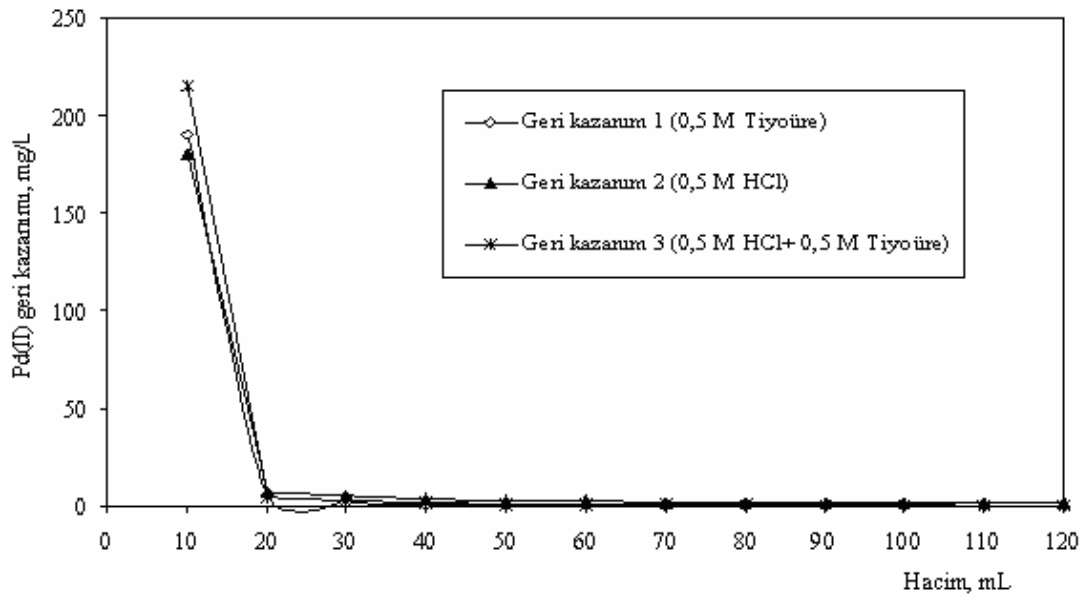
Palladyum iyonları klorür iyonları ve tiyöüre ile kompleks oluşturabilmektedir. Bu nedenle HCl ve tiyöüre çözeltilerinin reçine üzerine adsorplanmış palladyum iyonlarının geri kazanımında etkili olacağı düşünülüp, bu iki çözeltilinin etkisi (sıyırma) incelenmiştir. Bunun için tiyöüre (0,5 M), HCl (0,5 M) ve tiyöüre-HCl karışım çözeltileri ile ayrı ayrı, eşit konsantrasyonlarda bulunan Pd²⁺, Cu²⁺ ve Zn²⁺ iyonları için geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Her üç geri kazanım çözeltilisi ile yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen değerler adsorpsiyon için C/Co şeklinde hesaplanarak ve geri kazanım mg/L cinsinden Tablo 5.7 gösterilmiştir. Tablodaki değerlerin daha iyi anlaşılması için bu değerler yardımıyla çizilen grafikler adsorpsiyon ve geri kazanım için Şekil 5.9.a ve Şekil 5.9.b'de ayrı ayrı verilmiştir.

Tablo 5.7. Geri kazanım çözeltili türünün etkisi (Adsorpsiyon: 250 mL, 100 mg/L Pd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ çözeltilisi; pH= 2; akış hızı: 1 mL/dk)

Hacim (mL)	Ads C/C ₀	Geri kazanım (mg/ L) 0,5 M Tiyöüre	Ads C/C ₀	Geri kazanım (mg/ L) 0,5 M HCl	Ads (C/C ₀)	Geri kazanım (mg/ L) 0,5 M Tiyöüre-HCl
10	0,002	190,00	0,002	180,00	0,002	215,00
20	0,18	5,10	0,34	7,00	0,38	4,90
30	0,72	1,50	0,75	5,73	0,72	3,00
40	0,88	0,81	0,92	3,36	0,90	1,50
50	0,91	0,60	0,94	2,57	0,95	1,20
60	0,95	0,56	0,95	2,40	0,96	1,00
70	0,99	0,43	0,97	1,78	0,97	0,70
80	0,99	0,38	0,98	1,56	0,98	0,65
90	0,99	0,37	0,98	1,43	0,99	0,60
100	0,99	0,23	0,98	1,34	0,99	0,50
110	0,99	0,07	0,99	1,34	0,99	0,40
120	0,99	0,01	0,99	1,34	0,99	0,10



Şekil 5.9.a. Geri kazanım çözelti türünün etkisi (Adsorpsiyon: 250 mL, 100 mg/L Pd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ çözeltisi; pH= 2; akış hızı: 1 mL/dk; 1 g reçine)



Şekil 5.9.b. Geri kazanım çözelti türünün etkisi (Geri kazanım: 250 mL, 5 M Tiyoüre; 5 M HCl; 5 M Tiyoüre+ 5 M HCl çözeltileri)

Genel olarak üç farklı geri kazanım çözeltisinin de birbirine yakın sonuç verdikleri gözlenilmiştir. Ancak tiyoüre-HCl karışım çözeltisi ilk 10 mL'de daha yüksek miktarda Pd²⁺ geri kazandırdığı için tiyoüre-HCl karışım çözeltisinin geri kazanım çözeltisi olarak uygun olacağı düşünülmüştür.

Tiyoüre-HCl karışım çözeltisinin daha iyi sonuç vermesinin nedeni; Pd²⁺ iyonlarının tiyoüre ile [Pd(NH₂CSNH₂)₂²⁺] olarak artı yüklü kompleks meydana getirmesi ve

palladyum iyonlarının tutunduğu reçine üzerindeki $-NH_2^+$ gruplarından kolay bir şekilde ayrılmasından kaynaklanmaktadır.

Diğer taraftan Cl⁻ iyonlarının reçinedeki $-NH_2^+$ gruplarına iyonik etkileşim göstererek palladyum iyonlarının ayrılmasına katkı sağlamaktadır.

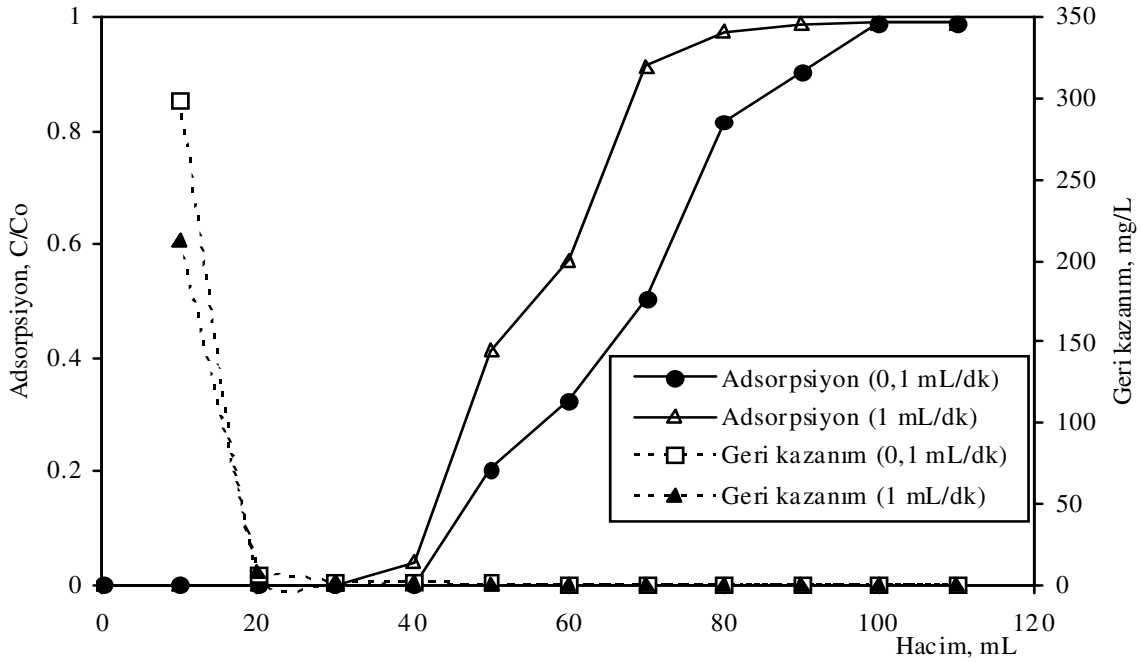
Bu olaylar neticesinde tiyoüre-HCl çözelti karışımı palladyum iyonlarının geri kazanımında yalnız tiyoüre veya yalnız HCl çözeltisine göre biraz daha etkin olmuştur.

5.3.2. Akış hızının etkisi

Palladyum iyonlarının melamin-formaldehit-tiyoüre (MFT) reçinesiyle adsorpsiyonu ve geri kazanımına akış hızının etkisi incelenmiştir. 0,1 ve 1 mL/dk'daki akış hızlarında adsorpsiyon ve geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 5.8 ve Şekil 5.10'da verilmiştir.

Tablo 5.8. Akış hızının, Pd²⁺ iyonlarının reçine üzerindeki adsorpsiyonuna etkisi (50 mg/L Pd²⁺ çözeltisi; pH= 4; 2 g reçine)

Hacim (mL)	0,1 mL/dk akış hızı		1 mL/dk akış hızı	
	Adsorpsiyon (C/C ₀)	Geri kazanım (mg/L)	Adsorpsiyon (C/C ₀)	Geri kazanım (mg/L)
10	0,0003	300	0,0001	212,5
20	0,0002	6,88	0,0001	8,54
30	0,0002	1,83	0,0001	2,14
40	0,0010	1,53	0,0403	1,71
50	0,2053	1,29	0,4141	1,02
60	0,3263	0,88	0,5741	1,00
70	0,5036	0,86	0,9145	0,98
80	0,8169	0,77	0,9766	0,76
90	0,9031	0,71	0,9896	0,65
100	0,9900	0,59	0,9921	0,60
110	0,9900	0,56	0,9921	0,60



Şekil 5.10. Akış hızının, Pd²⁺ iyonlarının reçine üzerindeki adsorpsiyonuna etkisi (50 mg/L Pd²⁺ çözeltisi; pH= 4; 2 g reçine)

Tablo 5.8 ve Şekil 5.10 incelendiğinde, genelde 0,1 ve 1 mL/dk akış hızlarında benzer adsorpsiyon sonuçları elde edilmekle birlikte 0,1 mL/dk'lık akış hızı ile Pd²⁺ iyonlarının reçine üzerinde daha yüksek adsorplanma yüzdelerine ulaşıldığı ve bunun sonucu olarak daha fazla bir geri kazanım konsantrasyonunun elde edildiği görülmüştür. Bunun nedeni olarak ise; 0,1 mL/dk akış hızında Pd²⁺ iyonlarını içeren çözeltinin melamin-formaldehit-tiyöüre (MFT) reçinesi ile temas süresinin daha fazla olması gösterilebilir.

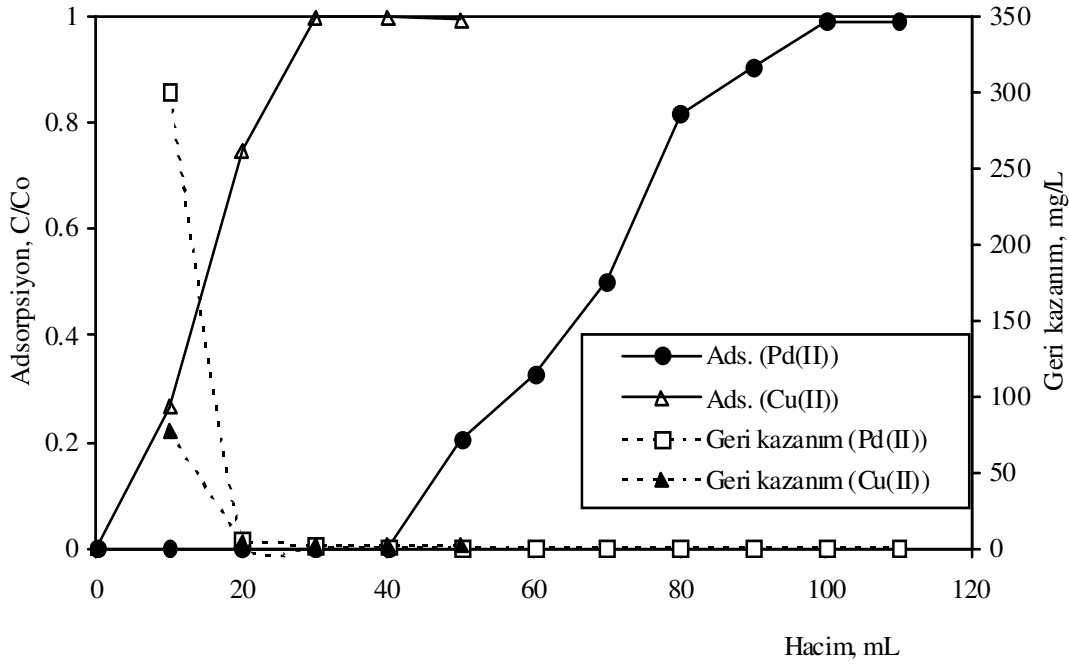
Bunun yanında genelde benzer adsorpsiyon ve geri kazanım profilleri elde edildiğinden, 1 mL/dk akış hızında da çalışmak mümkün görülmektedir.

5.3.3. Palladyum iyonlarının bakır ve çinko iyonlarından ayrılması

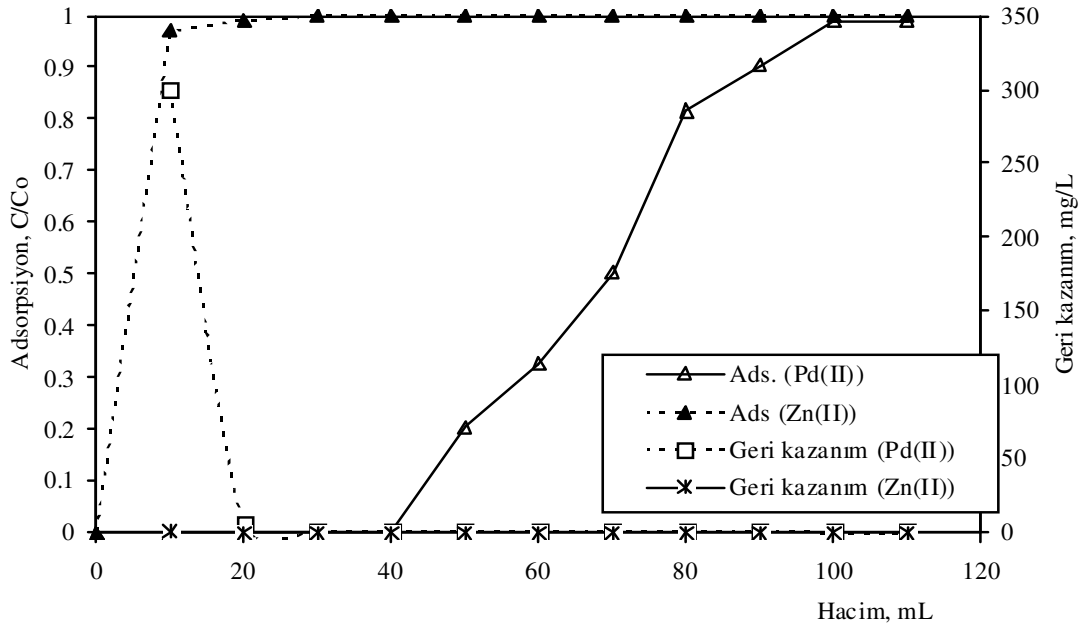
Yapılan kolon çalışmalarında aynı çözelti içinde, eşit konsantrasyonlarda bulunan palladyum, bakır ve çinko iyonlarının MFT reçinesi üzerinde adsorpsiyonları ve geri kazanımları üzerinde çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.9 ve Şekil 5.11'de verilmiştir.

Tablo 5.9. Palladyum iyonlarının bakır ve çinko iyonlarından ayrılması (50 mg/L Pd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ çözeltisi; pH= 4; akış hızı: 0,1 mL/dk; 2 g reçine)

Hacim (mL)	Palladyum		Bakır		Çinko	
	Adsorpsiyon (C/C ₀)	Geri kazanım (mg/L)	Adsorpsiyon (C/C ₀)	Geri kazanım (mg/L)	Adsorpsiyon (C/C ₀)	Geri kazanım (mg/L)
10	0,0003	300	0,285	78,00	0,97	1,50
20	0,0002	6,88	0,769	4,80	0,99	0,04
30	0,0002	1,83	0,997	2,95	1,00	0,04
40	0,0010	1,53	0,997	2,27	1,00	0,03
50	0,2053	1,29	0,992	2,04	1,00	0,03
60	0,3263	0,88	0,997	1,00	1,00	0,01
70	0,5036	0,86	0,997	0,50	1,00	0,01
80	0,8169	0,77	0,997	0,10	1,00	0,01
90	0,9031	0,71	0,997	0,10	1,00	0,01
100	0,9900	0,59	0,997	0,10	1,00	0,01
110	0,9900	0,56	0,997	0,10	1,00	0,01



Şekil 5.11. Palladyum iyonlarının bakır iyonlarından ayrılması (50 mg/L Pd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ çözeltisi; pH= 4; akış hızı: 0,1 mL/dk; 2 g reçine)



Şekil 5.12. Palladyum iyonlarının çinko iyonlarından ayrılması (50 mg/L Pd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ çözeltisi; pH= 4; akış hızı: 0,1 mL/dk; 2 g reçine)

Çözeltide palladyum, [PdCl₄]²⁻ şeklinde anyon kompleksi halinde bulunurken bakır; Cu(H₂O)₄²⁺, Cu²⁺, CuCl⁺ ve çinko; Zn(H₂O)₄²⁺, Zn²⁺, ZnCl⁺ katyon kompleksleri halinde bulunmaktadır. Böylece kompleks palladyum iyonları iyonik etkileşim sonucu reçine üzerinde diğer iki metal iyonlarına nazaran daha iyi tutunabilmektedir. Ayrıca palladyum elementi bakır ve çinkoya nazaran daha yumuşak Lewis asidi olmasından dolayı reçine üzerindeki N ve S atomlarının ortaklanmamış elektron çiftleriyle daha kolay şelat oluşturur. Böylece palladyum iyonları diğer iki metal iyonlarına göre daha iyi adsorbe olmuştur. Bununla birlikte palladyum iyonlarının bakır ve çinko iyonlarından ayrılabilmesi, diğer birçok sert Lewis asidi olan metal iyonlarından da ayrılabilceğini göstermektedir.

Şekil 5.11 ve Şekil 5.12'den yararlanarak Pd²⁺, Cu²⁺ ve Zn²⁺ iyonları için hesaplanan kolon kapasitesi değerleri aşağıdaki Tablo 5.10'da verilmiştir.

Tablo 5.10. Pd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ iyonları için hesaplanan kolon kapasite değerleri

Metal iyon	Adsorpsiyon kapasitesi (µg/g)	Adsorpsiyon kapasitesi (µmol/g)
Pd ²⁺	1580	14,85
Cu ²⁺	250	3,93
Zn ²⁺	25	0,38

Pd^{2+} iyonlarının Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarından ayrılma durumlarını ya da hangi hacme kadar ayrılabileceğini ayrıntılı olarak görebilmek için aşağıdaki denklem 5.10'dan yararlanarak "K" ayırma faktörleri hesaplanmıştır.

$$\text{Ayırma faktörü } (K_{A/B}) = \frac{(C_{A1} - C_{A2})C_{B2}}{(C_{B1} - C_{B2})C_{A2}} \quad (5.10)$$

C_{A1} : Adsorpsiyondan önce A metal iyonu konsantrasyonu

C_{A2} : Adsorpsiyondan sonra A metal iyonu konsantrasyonu

C_{B1} : Adsorpsiyondan önce B metal iyonu konsantrasyonu

C_{B2} : Adsorpsiyondan sonra B metal iyonu konsantrasyonu

Tablo 5.11. Pd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonları için hacme karşı hesaplanan % adsorplanma miktarları ve Pd^{2+} için Cu^{2+} , Zn^{2+} ile ayırma faktörü değerleri

Hacim (mL)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Pd^{2+} % Ads	99,75	99,8	99,8	98,81	71,47	49,37	38,64	18,31	0,1	0,1
Cu^{2+} % Ads	73,33	24,55	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Zn^{2+} % Ads	3	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
$K_{Pd/Cu}$	143	1534	498501	83202	2503	974	629	224	1	1
$K_{Pd/Zn}$	12901	49401	498501	82950	2502	974	629	224	1	1

Kolondan geçen çözelti hacmine bağlı olarak hesaplanan ayırma faktörleri incelendiğinde 80 mL'ye kadar yüksek bir ayırma elde edildiği ve $K_{Pd/Zn}$ ayırma faktörünün genelde daha yüksek olduğu bulunmuştur.

5.3.4. Reçinenin kararlılığı

Reçinenin tekrar kullanılabilirliğini incelemek amacıyla aynı reçine ile ard arda olacak şekilde beş kez adsorpsiyon ile geri kazanım çalışmaları yapılmış ve elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 5.11 ve Şekil 5.13-14'de gösterilmiştir.

Genelde sonuçların birbirine yakın olmasıyla birlikte az da olsa farklılıkların oluşmasında neden olarak, çözeltinin katı madde olan reçine içinden ilerlerken meydana gelen temas farklılığı olduğu söylenebilir.

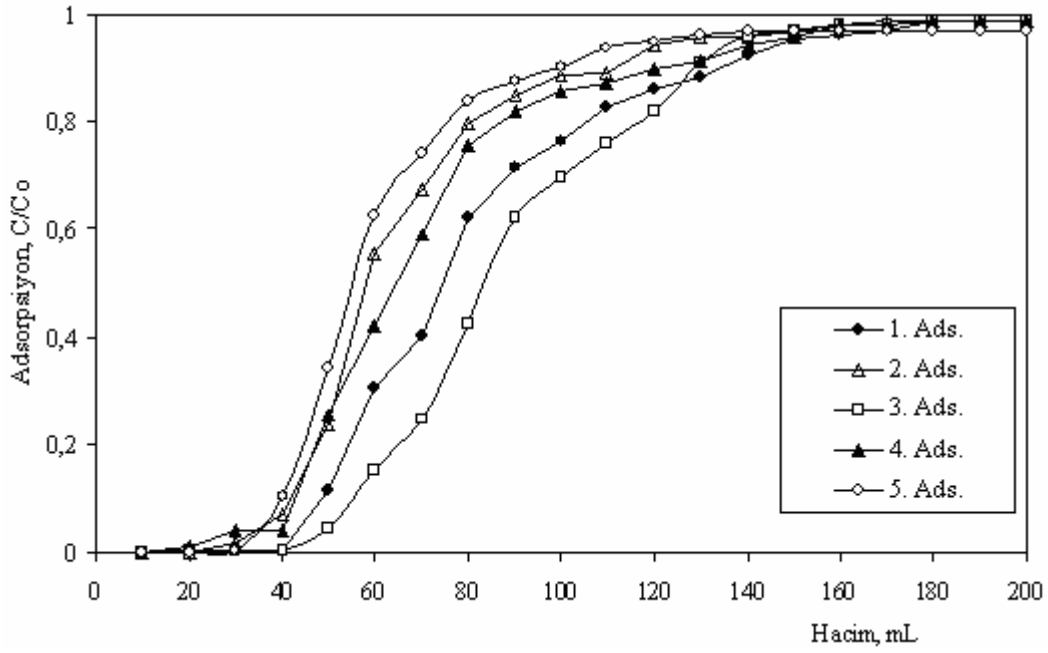
Bulunan sonuçlar neticesinde reçinenin adsorpsiyon işlemi için tekrar kullanılabilme özelliğine sahip olduğu ve Pd²⁺ iyonlarının geri kazanılabildiği gözlenmiştir.

Gerek kesikli yöntemde ve gerekse kolon çalışmalarında melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesinin (MFT), Cu²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarının yanında Pd²⁺ iyonunu belirgin bir farkla adsorplama özelliğine sahip olduğu görülmüştür.

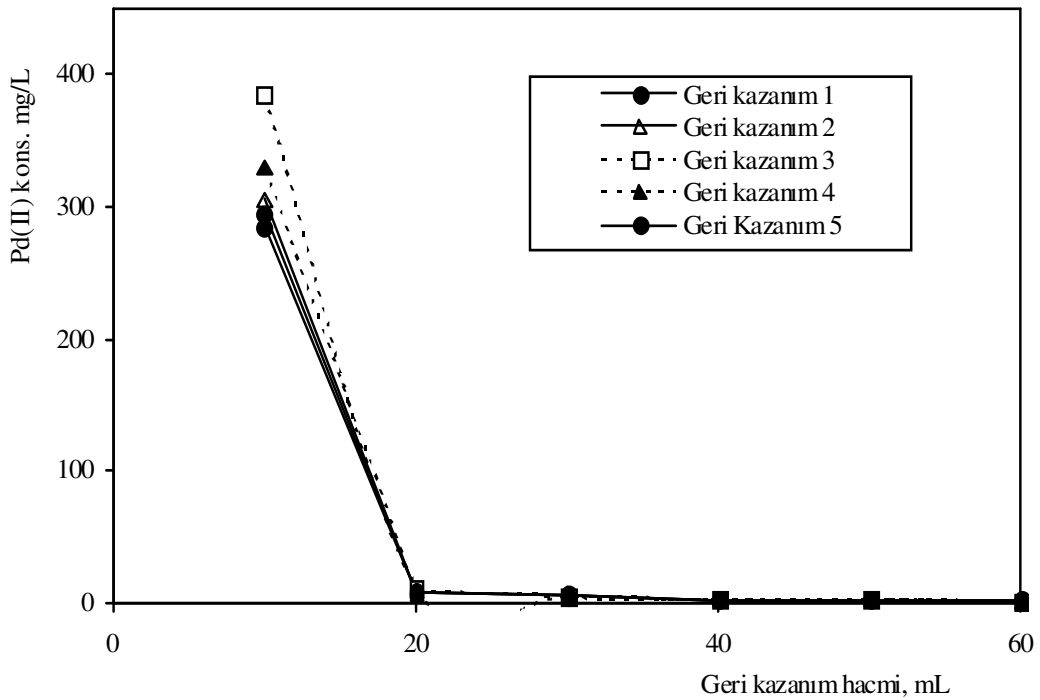
Kolon adsorpsiyon çalışmalarında, kesikli yöntemde göre daha düşük adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Bunun en önemli nedeni, çözelti-reçine temas alanının kesikli sistemde daha yüksek, kolon sisteminde ise daha düşük olmasıdır. Kolon sisteminde yüksek adsorpsiyon yüzdeleri elde edilmiştir.

Tablo 5.12. Reçinenin,1-5 adsorpsiyon ve geri kazanım değerleri (Adsorpsiyon: 50 mg/L Pd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ çözeltisi; pH= 4; akış hızı: 1 mL/dk; 2 g reçine; geri kazanım: 0,5 M tiyöüre + 0,5 M HCl çözeltisi; akış hızı: 1 mL/dk; 2 g reçine)

mL	1. ads.	1. Geri kazanım	2. ads.	2. Geri kazanım	3. ads.	3. Geri kazanım	4. ads.	4. Geri kazanım	5. ads.	5. Geri kazanım
	C/C ₀	mg/L	C/C ₀	mg/L	C/C ₀	mg/L	C/C ₀	mg/L	C/C ₀	mg/L
10	0,0012	295,30	0,0004	305,10	0,0017	385,00	0,0005	330,00	0,0013	285,00
20	0,0021	7,21	0,0008	7,21	0,0019	10,15	0,0127	8,81	0,0018	8,44
30	0,0037	6,40	0,0188	6,40	0,0032	4,03	0,0400	4,90	0,0020	4,70
40	0,0055	2,52	0,0690	2,52	0,0051	2,14	0,0400	2,55	0,1020	2,33
50	0,1160	2,40	0,2376	2,40	0,0435	2,30	0,2543	2,06	0,3420	1,75
60	0,3055	1,57	0,5545	1,57	0,1500	1,00	0,4220	1,00	0,6290	0,90
70	0,4030		0,6743		0,2462		0,5905		0,7420	
80	0,6236		0,7960		0,4250		0,7568		0,8382	
90	0,7148		0,8480		0,6250		0,8176		0,8743	
100	0,7640		0,8871		0,6973		0,8545		0,9018	
110	0,8276		0,8891		0,7600		0,8720		0,9360	
120	0,8589		0,9400		0,8175		0,8960		0,9498	
130	0,8822		0,9600		0,9091		0,9100		0,9632	
140	0,9229		0,9600		0,9600		0,9400		0,9700	
150	0,9530		0,9700		0,9720		0,9600		0,9700	
160	0,9629		0,9800		0,9800		0,9800		0,9700	
170	0,9700		0,9900		0,9800		0,9800		0,9700	
180	0,9900		0,9900		0,9900		0,9900		0,9700	
190	0,9900		0,9900		0,9900		0,9900		0,9700	
200	0,9900		0,9900		0,9900		0,9900		0,9700	



Şekil 5.13. Reçinenin adsorpsiyonda tekrar kullanımı (2 g reçine; 50 mg/L Pd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ çözeltisi; pH= 4; akış hızı: 1 mL/dk)



Şekil 5.14. Reçinenin geri kazanımında tekrar kullanımı (Geri kazanım çözeltisi: 0,5 M tiyüre + 0,5 M HCl çözeltisi; 2 g reçine; akış hızı: 1 mL/dk)

BÖLÜM 6. SONUÇLAR

Melamin-formaldehit-tiyöüre (MFT) reçinesi sentezlenmiş ve bu reçine ile Cu^{2+} ve Zn^{2+} içeren çözeltilerden Pd^{2+} iyonlarının geri kazanılması çalışılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda ulaşılan önemli sonuçlar aşağıda sırasıyla özetlenmektedir.

Sentezlenen MFT reçinesinin yapılan elementel analizi sonuçlarına göre, reçinenin % 33,58 C, % 35,01 N, % 4,64 H ve % 11,07 S içerdiği ortaya konulmuştur. Bu sonuçlardan faydalanarak, toplam farktan reçinedeki oksijen yüzdesi % 15,7 olarak hesaplanmıştır.

Kesikli sistem adsorpsiyon çalışmalarında Pd^{2+} adsorpsiyonunda pH 3-5 aralığında çalışılabileceği ve en uygun değer pH= 4 olduğu belirlenmiştir. pH çalışmalarında nispeten yüksek pH değerlerinde daha iyi adsorpsiyonun olması iyonik etkileşimin yanı sıra şelat etkileşiminin de olduğunu göstermektedir.

Kesikli sistemde palladyum için adsorpsiyon kapasitesi 0,144 mmol Pd^{2+} /g reçine veya 15,29 mg Pd^{2+} /g reçine olarak hesaplanmıştır. Bu değer bakır için 0,025 mmol Cu^{2+} /g reçine ve çinko için 0,007 mmol Zn^{2+} /g reçinedir. Bu sonuçlardan da reçinenin toplam metal iyonu adsorplama kapasitesi: Pd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} için sırasıyla $0,144+0,025+0,007= 0,176$ mmol/g reçine olarak hesaplanmıştır.

Diğer taraftan MFT reçinesinin H^+ iyonu kapasitesi 0,110 mmol/g olarak bulunmuştur. Metal iyonu kapasitesinin H^+ iyonu kapasitesinden daha yüksek olması şelat etkileşiminin varlığını bir kez daha ortaya koymaktadır.

Kolon çalışmalarında Pd^{2+} için adsorpsiyon kapasitesi 1580 $\mu\text{g/g}$ reçine bulunmuştur. Bu değer Cu^{2+} için 250 $\mu\text{g/g}$ reçine, Zn^{2+} için ise 25 $\mu\text{g/g}$ reçinedir.

Elde edilen deneysel sonuçlardan Pd^{2+} iyonlarının Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarından iyi bir şekilde ayrılabilceği görülmüştür. Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarından Pd^{2+} iyonlarının ayrılabilmesi, diğer birçok sert Lewis asidi olan metal iyonlarından da ayrılabilceğini gösterir.

Yapılan çalışmalarda geri kazanım çöztisi olarak 0,1 M tiyoüre + 0,1 M HCl karışım çöztisinin uygun olduğu bulunmuştur.

Kolon çalışmalarda 0,1 ve 1 mL/dk akış hızlarında çalışılmış olup, adsorpsiyonda ve geri kazanımda birbirine yakın deneysel sonuçlar elde edilmiştir.

BÖLÜM 7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada melamin-formaldehit-tiyooüre (MFT) şelat oluşturucu reçinesi sentezlenmiş ve bu reçinenin palladyum adsorpsiyonunu ve bakır ile çinko iyonlarından palladyum iyonlarının ayrılabilirliği incelenmiştir.

Sentezlenen reçinede belli bir miktar oksijen kaldığı bulunmuş ve ara ürün olan $-CH_2-O-CH_2-$ yapısının kaldığı gözlenmiştir. Oksijen içeriğinin azaltılması amacıyla daha farklı kurutma yöntemleri araştırılabilir. Sentezlenen reçinenin gözenekliliğinin artırılması amacıyla daha farklı sentez prosedürleri araştırılabilir.

Yapısında daha farklı oranda N ve S içeriklerine sahip, farklı şelat oluşturucu reçineler sentezlenerek metal iyonlarının seçimli adsorpsiyonu veya ayrılmaları deneysel olarak çalışılabilir.

Palladyum iyonları çözeltilerde $PdCl_4^{2-}$ anyon iyonu verirken, bakır; $Cu(H_2O)_4^{2+}$, Cu^{2+} , $CuCl^+$ ve çinko; $Zn(H_2O)_4^{2+}$, Zn^{2+} , $ZnCl^+$ katyon iyonlarını oluşturmaktadırlar. Bu durum palladyum iyonlarının seçimli olarak kazanılmasına imkan vermektedir. Diğer taraftan eğer bakır ve çinko daha yumuşak Lewis asidi olsaydı, reçinedeki S atomlarına daha fazla ilgi gösterirler ve reçine üzerine daha kararlı bir şekilde Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonları bağlanabilirlerdi. Palladyum iyonları iyonik etkileşimin yanı sıra şelat etkileşiminin de meydana geldiği bir adsorpsiyonla MFT reçinesine bağlanmaktadır.

Yapılan bu çalışmanın devamı niteliğinde veya ayrı bir çalışma olarak palladyum iyonlarının kazanılması, gerçek numunelere uyarlanabilir. Diğer iyonların etkisi, anyonik başka metal kompleks iyon çözeltileri ile birlikte incelenebilir.

Melamin-formaldehit-tiyöüre (MFT) reçinesi ile diğer platin grubu veya altın ve gümüş gibi değerli metal iyonları da karşılaştırmalı olarak çalışılabilir.

MFT reçinesinin palladyum adsorplama kapasitesi literatürde bulunan çalışmalarda kullanılan diğer reçinelerde adsorplanan palladyum metali miktarları arasında bir değer göstermiştir. Yine bu çalışmada kullanılan MFT reçinesi de palladyum metalinin bakır ve çinko metallereinden ayrılmasında literatürde bulunan birçok çalışmadaki reçinelerin yerine kullanılabilceği bulunmuştur.

Sonuç olarak, MFT reçinesi palladyum iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılabilir ve bu reçine ile birçok sert Lewis asidi metal iyonlarından palladyum iyonları ayrılabilir ve zenginleştirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] CAMEL, V., Solid phase extraction of trace elements-review. *Spectrochim. Acta B*. 2003; 58(7):1177-1233.
- [2] GARG, BS., SHARMA, RK., BHOJAK, N., MITTAL, S., Chelating resins and their applications in the analysis of trace metal ions. *Microchem. J.* 1999; 61(2):94-114.
- [3] YİRİKOĞLU, H., Melamin-formaldehit-tiyöüre (MFT) şelat oluşturucu reçinesi ile çözeltilerden Ag(I) iyonunun kazanılması. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. Aralık, 2006.
- [4] KALIYAPPAN, T., KANAN, P., Co-ordination polymers, progressive. *Polymer Sci.* 2000; 25(3):343-370.
- [5] BILBA, D., BEJAN, D., TOFAN, L., Chelating sorbents in inorganic chemical analysis-review. *Croat. Chemica Acta*. 1998; 71(1):155-178.
- [6] <http://www.wikipedia.org/wiki/palladium> (Eylül 2007).
- [7] POOLE, CF., New trends in solid-phase extraction, *Trends in Anal. Chem.* 2003; 22(6):362-373.
- [8] TUNALI, N., ÖZKAR, S. Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi Yayınları. No: 157, Dördüncü Baskı:248-251. Ankara, 1993.
- [9] 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.
- [10] ALTUN, T., Sulu çözeltilerden bazı ağır metal iyonlarının iyon-şelat değiştirici reçinelerle ayrılmasında kesikli-sürekli işlemler. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. Konya, 2001.
- [11] AYDIN, A., Melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesi ile çözeltilerden altın(III) kazanılması. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. Aralık, 2006.
- [12] BEAUVAIS, RA., ALEXANDRATOS, SD., Polymer-supported reagents for the selective complexation metal ions: an overview. *React. Funct. Polym.*

1998; 36(2):113-123.

- [13] [http://www.webdekurs.com/iyon değiştirici reçineler/kullanım alanları](http://www.webdekurs.com/iyon_degiştirici_reçineler/kullanım_alanları) (Ekim 2007).
- [14] [http://www.kimyaevi.org/adsorpsiyon/fiziksel adsorpsiyon](http://www.kimyaevi.org/adsorpsiyon/fiziksel_adsorpsiyon) (Eylül 2007).
- [15] DIEM, H., MATTHIAS, G., Amino resins. *Ullmann's Encyclopedia Indust. Chem. VCH Verlag GMBH*, 2005.
- [16] PEHK, T., CHRISTJANSON, P., SIIMER, K., Hydroxymethylation and polycondensation reactions in urea–formaldehyde resin synthesis. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006; 100(2):1673–1680.
- [17] YOUNG NO, B., KIM, MG., Syntheses and properties of low-level melamine-modified urea-melamine-formaldehyde resins. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004; 93(6):2559-2569.
- [18] MICHAND, H., SEEHOLZER, J., Melamine, formaldehyde, thiourea and diol ether thermosetting resin and method of preparing the same. *US Patent No: 3,933,755*, Jan. 20, 1976.
- [19] ERTAN, E., Tiyoüre- ve üre-formaldehit reçineleri ile çözeltilerden altın (III) iyonunun geri kazanılması. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. Şubat, 2008.
- [20] KIRCI, S., Tiyoüre- ve üre-formaldehit reçineleri ile çözeltilerden gümüş kazanılması. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. Şubat, 2008.
- [21] <http://www.palladiumcoins.com/chemical.html> (Şubat 2008).
- [22] ARISOY, T., Metaller Kimyası. Hacettepe Üniversitesi Kimya Fakültesi. Ankara, 1976.
- [23] GREENWOOD, N., EARNSHAW, A., Chemistry of the elements. Second Edition. *Butterworth-Heinemann*, UK, 1997.
- [24] ROSOCKA, MR., WISNIEWSKI, M., RESTERNA AB., Selective extraction of palladium(II) from hydrochloric acid solutions with pyridinecarboxamides and ACORGA®CLX50. *Sep. Purif. Technol.* 2007; 53(3):337-341.
- [25] UHEIDA, A., IGLESIAS, M., FONTA'S, C., HIDALGO, M., SALVADO, V., ZHANG, Y., MUHAMMED, M., Sorption of palladium(II), rhodium(III) and platinum(IV) on Fe₃O₄ nanoparticles. *J. Coll. Interface Sci.* 2006; 301(2):402-408.

- [26] SHAH, R., DEVI, S., Preconcentration and separation of palladium(II) and platinum(IV) on a dithizone anchored poly(vinylpyridine)-based chelating resin. *Anal. Chim. Acta.* 1997; 341(2-3):217-224.
- [27] SANCHEZ, JM., HIDALGO, M., SALVADO, V., The selective adsorption of gold(III) and palladium(II) on new phosphine sulphide-type chelating polymers bearing different spacer arms - equilibrium and kinetic characterization. *React. Funct. Polym.* 2001; 46(3):283-291.
- [28] QU, RJ., SUN, CM., JI, CN., WANG, CH., XU, Q., LU, SL., LI, CF., XU, G., CHENG, GX., Syntheses and characterization of polystyrene-supported 2,5-dimercapto-1,3,4-thiodiazole and its sorption behavior for Pd(II), Pt(IV), and Au(III). *J. Appl. Polym. Sci.* 2006; 101(1):631-637.
- [29] MOAWED, EA., Preparation of novel ion exchange polyurethane foam and its application for separation and determination of palladium in environmental samples. *Anal. Chim. Acta.* 2006; 580(2):263-270.
- [30] KONONOVA, ON., KHOLMOGOROV, AG., MIKHLINA, EV., Palladium sorption on vinylpyridine ion exchangers from chloride solution obtained from spent catalysts. *Hydrometallurgy.* 1998; 48(1):65-72.
- [31] YEON, HK., NAKANO, Y., Adsorption mechanism of palladium by redox within condensed-tannin gel. *Water Research.* 2006; 39(10):1324-1330.
- [32] IGLESIAS, M., ANTICO, E., SALVADO, V., Recovery of palladium(II) and gold(III) from diluted liquors using the resin duolite GT-73. *Anal. Chim. Acta.* 1999; 381(1):61-67.
- [33] BOGACHEVA, LV., KOVALEV IA., TIKHOMIROVA, TI., Sorption of palladium on hydrophobic polymers in the presence of alkylamines. *Sep. Purif. Technol.* 2002; 29(1):33-40.
- [34] GUIBAL, E., VON, N., SWEENEY, O., VINCENT, T., TOBIN, JM., Sulfur derivatives of chitosan for palladium sorption. *React. Funct. Polym.* 2002; 50(2):49-163.
- [35] HUBICKI, Z., LESZCZYNSKA, M., LODYGA, B., Recovery of from chloride and chloride-nitrate solutions using ion-exchange resins with S-donor atoms. *Desalination.* 2007; 207(1-3):80-86.
- [36] ELS, ER., LORENZEN, L., ALDRICH, C., Technical note the recovery of palladium with the use of ion exchange resins. *Min. Eng.* 1997; 10(10): 1177-1181.
- [37] CHASSARY, P., VINCENT, T., MARCONA, JS., MACASKIE, LE., GUIBAL, E., Palladium and platinum recovery from bicomponent mixtures using chitosan derivatives. *Hydrometallurgy.* 2005; 76(1-2):131-147.

- [38] CHEN, YY., LIANG, C., CHAO, Y., Synthesis and characterization of polyacrylonitrile-thiosemicarbazide resin and its sorption behavior for Rh(III) Ru(IV) Pd(II) and Ir(IV) ions. *React. Funct. Polym.* 1998; 36(1):51-58.
- [39] VENKATESAN, KA., SELVAN, BR, ANTONY, MP., SRINIVASAN, TG., VASUDEVA, RAO PR., Extraction of palladium from nitric acid medium by commercial resins with phosphinic acid, methylene thiol and isothiuronium moieties attached to polystyrene-divinylbenzene. *J. Radial. Nuclear Chem.* 2005; 266(3):431-440.
- [40] VENKATESAN, KA., SELVAN, BR., ANTONY, MP., SRINIVASAN, TG., VASUDEVA RAO, PR., Extraction of palladium(II) from nitric acid medium by imidazolium nitrate immobilized resin. *Hydrometallurg.* 2007; 86(3-4):221-229.
- [41] ROVIRA, M., HURTADO, L., CORTINA, JL., ARNALDOS, J., SASTRE, AM., Recovery of palladium(II) from hydrochloric acid solutions using impregnated resins containing Alamine 336. *React. Funct. Polym.* 1998; 38(2-3):279-287.
- [42] MUZIKAR, M., FONT'AS, C., HIDALGO, M., HAVEL, J., SALVAD'O, V., A preconcentration system using polyamine metalfix-chelamine resin for the on-line determination of palladium(II) and platinum(IV) by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Talanta.* 2006; 70(5):1081-1086.
- [43] JERMAKOWICZ-BARTKOWIAK, D., KOLARZ, BN., SERWIN, A., Sorption of precious metals from acid solutions by functionalized vinylbenzyl chloride-acrylonitrile-divinylbenzene copolymers bearing amino and guanidine ligands. *React. Funct. Polym.* 2005; 65(1-2):135-142.
- [44] DÖKER, S., MALCI, S., DOĞAN, M., SALİH, B., New poly (N (hydroxymethyl) methacrylamide-1-allyl-2-thiourea) hydrogels prepared by radiation-induced polymerization: selective adsorption, recovery and preconcentration of Pt(II) and Pd(II). *Anal. Chim. Acta.* 2005; 553(1-2):73-82.
- [45] GE, XP., ZHANG, BW., Study on the synthesis of polyacrolein o-carboxyl phenylhydrazone chelating resin and its adsorption properties. *Spectrosc. Spect. Analysis.* 2003; 23(6):1122-1124.
- [46] GUIBAL, E., RUIZ, M., VINCENT, T., SASTRE, A., NAVARRO MR., Platinum and palladium sorption on chitosan derivatives. *Sep. Sci. Technol.* 2001; 36(5-6):1017-1040.

- [47] GONG, BL., Synthesis of polyacrylaminoimidazole chelating fiber and properties of concentration and separation of trace Au, Hg and Pd from samples. *Talanta*. 2002; 57(1):89-95.
- [48] DAS, D., DAS, AK., SINHA, C., Application of imidazolylazo resin: separation of palladium(II) silver(I) from synthetic mixtures, medicinal and geological samples. *Anal. Lett.* 1999; 32(3):567-579.
- [49] HUBICKI, Z., LESZCZYNSKA, M., LODYGA, B., LODYGA, A., Palladium(II) removal from chloride and chloride–nitrate solutions by chelating ion-exchangers containing N-donor atoms. *Min. Eng.* 2006; 19(13):1341–1347.
- [50] DEAN, JA., Lange's handbook of chemistry. 15th ed. McGraw-Hill, Inc. New York, pp: 8.83-8.104,1999.
- [51] CRUYWAGEN, JJ., KRIEK, RJ., Complexation of palladium(II) with chloride and hydroxide. *J. Coord. Chem.* 2007; 60(4):439–447.
- [52] ATIA, AA., DONIA, AM., YOUSIF, AM., Comparative study of the recovery of silver(I) from aqueous solutions with different chelating resins derived from glycidyl methacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005; 97(3):806-812.

ÖZGEÇMİŞ

Emre BİRİNCİ 1983 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Babaeski'de tamamladı. 2002 yılında girdiği Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2006 yılında kimyager olarak mezun oldu. Bir süre Karasu Meslek Lisesi'nde vekil öğretmenliği görevinde bulundu.