

ARAŞTIRMA MAKALESİ

ALÜMİNYUM-GALYUMUN ÖNDERİŞİKLEŞTİRİLMESİ VE AYRILMASI İÇİN AMBERLİT XAD-2-5-MİRİSTOİL-8-HİDROKSİKİNOLİN KELATLAYICI REÇİNESİNİN SENTEZİ**Hayati FİLİK, Melek DOĞUTAN, Sema D. ÇEKİÇ, Reşat APAK***İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Avcılar-İSTANBUL***Geliş Tarihi: 17.07.2001****ÖZET**

Bu çalışmada, galyum ekstraksiyonu için 5-alkanoil-8-hidroksikinolinlerden biri olan ve galyumun Bayer prosesinden ekstraksiyonunda başarıyla kullanılan 5-miristoil-8-hidroksikinolin Fries çevrilmesi yardımıyla sentezlendi ve sentezlenen 5-miristoil-8-hidroksikinolin, Amberlit XAD-2 reçinesinin klorometilasyonu sonucu Fridel Crafts reaksiyonu ile kovalent olarak tutturuldu. Elde edilen Amberlit XAD-2-5-miristoil-8-hidroksikinolin galyumun asidik ve bazik ortamda önderiştirilmesi amacıyla kullanıldı. Elde edilen reçinenin 10 gramı 1 cm iççaplı cam kolona dolduruldu, daha sonra galyum çözeltileri asidik ortamda 1 kez ve 10 mL dak⁻¹ hızla, bazik ortamda ise ardışık olarak 5 kez ve 5 mL dak⁻¹ hızla olmak üzere kolondan geçirilerek denemeler gerçekleştirildi.

Yapılan çalışmalar sonunda galyumun asidik ortamda pH 5 de kantitatif olarak önderişiklenebileceği, ancak bu pH da galyumun alüminyumdan ayıramayacağı sonucuna varıldı. Bazik ortamda yapılan çalışmalarda pH> 13 de galyumun önderişiklenmesine karşılık alüminyumun bu ortamda ancak önemsenmeyecek oranda reçinede tutulduğu saptandı. Elde edilen ve sentetik olarak hazırlanan galyum-alüminyum karışımlarının analizlerinin sonuçları neticesinde galyumun kalevi ortamda alüminyumdan başarıyla ayrılabilceği sonucuna varıldı.

THE SYNTHESIS OF AMBERLITE XAD-2-5-MYRISTOYL-8-HYDROXYQUINOLINE CHELATING RESIN FOR THE PRECONCENTRATION AND SEPARATION OF ALUMINIUM-GALLIUM**SUMMARY**

In this work, 5-myristoyl-8-hydroxyquinoline a member of 5-alkanoyl-8-hydroxyquinoline compounds, which is used successfully to extract gallium via Bayer process, has been synthesized by using Fries rearrangement. The synthesized 5-myristoyl-8-hydroxyquinoline has been covalently attached to Amberlite XAD-2 copolymer resin by the help of Friedel Crafts reaction. The obtained product, Amberlite XAD-2-5-myristoyl-8-hydroxyquinoline, was used in preconcentration of Ga from acidic and basic media. 10 g of the resin was filled in a pyrex glass column, and Ga was concentrated in a single passage in acidic medium, or in 5 successive passages in basic medium through the resin bed at a rate of 10 mL min⁻¹, respectively.

The results of this study showed that Ga(III) could be quantitatively concentrated on the resin at pH 5, but could not be separated from Al(III) at this pH. If the solution is made sufficiently alkaline, i.e., pH>13, Ga could be concentrated on the resin after successive passages while Al was almost not retained (actually Al retention was insignificant). Separation tests carried out on synthetic Ga-Al mixture solutions showed that Ga could be both separated from Al and concentrated on the resin in strongly alkaline medium.

1. GİRİŞ

Galyum elektronik endüstrisinde değerli bir elementtir. Galyumun GaAs, GaAlAs, GaP, GaN gibi önemli bileşiklerinin yarı iletkenlerde ve lazerlerde gelecekte çok kullanılacağı ve elektronik sanayiinde silikon yongalara (chip) dayalı teknolojinin yerini önemli ölçüde alacağı, ayrıca Ni, Zr, V gibi metallerle yapmış olduğu bileşiklerinin ise süper iletken yapımında oldukça fazla kullanılacağı öngörülmektedir[1].

Bayer Prosesiyle alümina üretiminden gelen sodyum alüminat çözeltileri, Ga kazanılması için en önemli hammadde kaynaklarından birini oluşturur. Bu çözeltilerde Al/Ga oranı 150 ile 400 arasında değiştiğinden, Ga kazanımı için seçimli işlemler gereklidir[2].

Kelex 100 olarak bilinen kelatlayıcı bir ajan (Kelex 100; 7-dodesenil-8-hidroksikinolin) galyumun sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile kazanımı için geliştirilmiştir. İyon-flotasyon kollektörleri olarak Koide, Hokonohara, Jinnai ve Yamada [3] tarafından 5-alkanoil-8-hidroksikinolin tipi bileşiklerin geliştirilmesinden sonra, Filik ve Apak oksinin alkali ortamda sudaki çözünürlüğünü azaltırken ekstraksiyon yeteneğinin artmasını sağlamak için daha yüksek karbon zincirli alkanol oksinleri sentezlemişlerdir[4,5]. Persaud ve Cantwell sulu çözeltilerde serbest Mg^{2+} tayini için XAD sorbanı üzerine oksin (8-hidroksikinolin) tutturulmuş makroporöz stiren-divinilbenzen kopolimerini geliştirmişlerdir[6]. Amberlit XAD-oksın sentezi metodu, polimer üzerine amin grubu kalıntıları bırakan azo bağlama metodundan daha üstün olan, Warshowsky, Kalir ve Patchornick' in klorometillendirilmiş 8-hidroksikinolinin polimer üzerine bağlanması prensibine dayanarak geliştirdikleri bir yöntemdir[7,8]. Bu sentez yönteminin geliştirilmesinin ardından Seubert, Petzold ve McLaren, bu iş için polimerin klorometilasyonu sonucu oksinin polimer üzerine kovalent olarak tutturulmasının daha uygun olacağını alternatif olarak ileri sürmüşlerdir[9].

Bu çalışmada Ga(III) a karşı yüksek ilgileri bulunan hidroksikinolin türevlerinden biri olan 5-miristoil-8-hidroksikinolin, Amberlit XAD-2 polistiren-divinilbenzen kopolimeri gibi polar olmayan bir adsorbana tutturulduğunda meydana gelen kelatlayıcı iyon değiştirici, kuvvetli bazik çözeltilerde Ga için Al yanında yüksek bir seçicilik göstereceği düşünülerek sentezlenmiştir[10]. Böylece galyumun Bayer alüminat lıkoründen mevcut alüminyum yanında ayrılması hedeflenmiştir. Bu düşünceden faydalanılarak sentezlenen kelatlayıcı reçinenin hem asidik ortamda hem de bazik ortamda galyum ve alüminyumun önderiştirilmesinde kullanılıp kullanılmayacağı ve yüksek oranda alüminyum içeren çözeltilerden galyumun ayrılabilme şartları araştırılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. Kullanılan Reaktifler:

8-hidroksikinolin, miristik asid, tıyonilklorür, susuz alüminyum klorür, karbon sülfür, nitrobenzen, sodyum hidroksit, hidroklorik asit, perklorik asit, sülfürik asit, metilen klorür, susuz sodyum sülfat, aseton, metanol, etanol, oktanol, eter, kloroform, galyum(III)-nitrat-oktahidrat, alüminyum klorür heksahidrat, amonyum asetat, sodyum asetat ve asetik asid Merck' den, Amberlit XAD-2 stiren divinilbenzen kopolimeri ise Rohm ve Haas' dan temin edildi. 5-miristoil-8-hidroksikinolin laboratuvarında sentezlendi.

2.2. Kullanılan Çözeltiler:

Galyum ve alüminyum stok çözeltileri %1' lik HCl' de hazırlandı. Bu stok çözeltilerden belirli miktarlarda alınıp seyreltme yapmak suretiyle istenen konsantrasyonlardaki çalışma çözeltileri hazırlandı. pH ayarlamalarında 3 M HCl, 3 M NaOH ve ayrıca

tampon çözelti olarak da 2 M asetik asid-2 M sodyum asetat, 1 M amonyum asetat, 0.025 M Na₂CO₃-0.025 M NaHCO₃ (20°C' de pH= 10.06) ve doygun Ca(OH)₂ (20°C' de pH=12.63) çözeltileri hazırlandı.

2.3. Kullanılan Cihazlar:

Kolon denemeleri sonunda galyum ve alüminyum tayinleri için kuvarz kuvetli Cary 1E UV-Vis spektrofotometresi kullanıldı. 5-miristoil-8-hidroksikinolin ve oksinlenmiş olan kopolimerin karakterizasyonu ise katı KBr diskleri kullanılarak ATS Unicam (Mattson 1000) FT-IR spektrometresi ile gerçekleştirildi. Çözeltilerin pH ları, pH aralığı 0-14 olan ve Metrohm AG-type "U" cam elektroda sahip Metrohm E-512 pH-metre ile ölçüldü.

2.4. 5-miristoil-8-hidroksikinolin sentezi:

Sodyum oksinat sentezi:

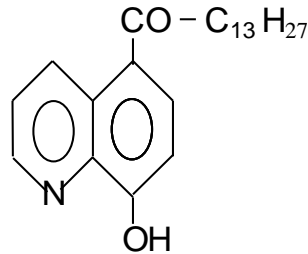
0.05 mol 8-hidroksikinolinin biraz fazlası 20 mL etil alkolde sıcakta çözüldü, üzerine 0.05 mol NaOH çok az saf suda çözümlenerek sıcak halde yavaş yavaş karıştırılarak ilave edildi. Karışım soğutulduktan sonra üzerine 250 mL saf su ilave edilip sodyum oksinatın çökmesi için 1 saat beklendi. Bu arada çözelti pH sı kontrol edilerek nötral olup olmadığı kontrol edildi. Çözelti nötral değilse seyreltik asetik asit ilave edilerek nötralleştirildi (pH=7). Çökelti süzülüp ayrıldıktan sonra birkaç kez saf su ile yıkandı ve havada kurumaya bırakıldı.

Miristoil klorür sentezi:

0.05 mol miristik asid [CH₃-(CH₂)₁₂-COOH] alınıp üzerine hesaplanan miktarın biraz fazlası tıyoniklorür ilave edilerek geri soğutucu altında 1/2 saat ısıtıldıktan sonra ortamda bulunan tıyoniklorürün fazlası destilasyonla ayrıldı. Kalıntı miristoilklorür [CH₃-(CH₂)₁₂-COCl]'dür.

5-miristoil-8-hidroksikinolin sentezi:

0.05 mol sodyumoksinat ile 0.05 mol miristoilklorür [CH₃-(CH₂)₁₂-COCl] bir cam balon içinde karıştırılıp 70°C' ye ısıtılıp soğutuldu; üzerine 30 mL karbon sülfür(CS₂) katılıp, balon dışardan soğutulularak azar azar 20 g susuz AlCl₃ ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 1 saat ısıtıldıktan sonra ortamda bulunan karbon sülfür fazlası destilasyonla ayrıldı ve reaksiyona çözücüsüz ortamda 20 saat süre ile 75°C' de aralıksız devam edildi. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra karışım önce soğutulup, daha sonra ortama 6 M HCl ilavesiyle 1/2 saat ısıtıldı. Ürün soğutulup süzüldü, aynı işlem üç kez tekrarlandıktan sonra distile su ile nötral oluncaya kadar yıkandı, kurutuldu ve metanolden kristallendirildi. Ürün saflaştırıldıktan sonra fenolik grupların bloke olup olmadığı, alkollü FeCl₃ çözeltisiyle (yeşil renk) kalitatif olarak kontrol edildi. Saf ürünün IR spektrumları alındı (Şekil 1). Elde edilen 5-miristoil-8-hidroksikinolinin formülü aşağıdaki gibidir.



5-Miristoil-8-hidroksikinolin (M.Ox)

2.5. Amberlit XAD 2-M.Ox Sentezi:

Amberlit XAD 2-M.Ox sentezi Seubert, Petzold ve McLaren' in önerdiği metoda göre gerçekleştirildi. Bu amaçla Amberlit XAD-2 önce 1 M NaOH, sonra 1 M HCl ile ardışık olarak birkaç kez ve son olarak yine 1 M HCl ile muamele edildikten sonra destile su ile nötral oluncaya kadar yıkandı ve vakumda kurutulduktan sonra reçinenin klorometilasyonu için 5 g Amberlit XAD-2 alınıp, üzerine susuz Na₂SO₄ la kurutulmuş CH₂Cl₂ den 20 mL dikkatlice ilave edildi. Ortama 10 mL oktanol ilavesinden sonra, anhidrik AlCl₃ den 5 g tartılıp karışıma dikkatlice azar azar soğutarak katıldı. Karışım daha sonra bir geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. 24 saat sonunda karışım önce 6 M HCl ile asitlendirilip süzüldü. Bu işlem iki kez tekrarlandı. Klorometillenmiş olan reçine CHCl₃ ve asetonla bir kaç kez yıkandı. Reçine vakumda kurutuldu. Kurutulan reçine üzerine 30 mL nitrobenzen ilave edildi ve ortama 3 g önceden sentezi gerçekleştirilmiş olan 5-miristoil-8-hidroksikinolin ilave edilip karıştırıldı. Daha sonra ortama susuz AlCl₃ (5 g) azar azar ve dışardan soğutma yapılarak ilave edildi. Geri soğutucu altında karıştırarak reaksiyona 70°C' de 72 saat aralıksız devam edildi. 72 saat sonunda karışım soğutulup ortamda bulunan nitrobenzen süzülerek ayrıldı, karışıma seyreltik HCl çözeltisi ilave edilip bir kaç kez yıkanıp süzüldü, reçine üzerinde kalmış olan nitrobenzeni uzaklaştırmak için alkolle bir kaç kez muamele edildi. CHCl₃ ve asetonla bir kaç kez daha yıkandıktan sonra reçine üzerine 20 mL etil alkol ilave edilerek geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı ve alkolden ayrılıp vakumda kurutuldu. Bu şekilde önderiştirilmede kullanılacak olan reçine sentezi gerçekleştirilmiş oldu. Yapılan sentezin başarılı olup olmadığını anlamak için, reçine alkollü FeCl₃ çözeltisiyle (yeşil renk vermesi) kalitatif olarak kontrol edildi ve alkolle ıslatılarak kullanıma hazır hale getirildi.

Elde edilen 5-miristoil-8-hidroksikinolin bağlı Amberlit XAD-2 reçinesinin IR spektrumu, Amberlit XAD-2 reçinesinin IR spektrumu ile karşılaştırıldı (Şekil 1). Karakteristik IR bandlarının fonksiyonel çözümü şöyledir:

$\nu_{C=O} = 1670 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{OH} = 2950 \text{ cm}^{-1}$ (fenol) $\nu_{C=C}$, $\nu_{C=N} = 1510, 1570, 1620 \text{ cm}^{-1}$
ve $\nu_{CH \text{ Ar.CO.CH}_2R} = 1370 \text{ cm}^{-1}$.

2.6. Denemelerin Yapılışı:

Kolon denemeleri 1 cm iç çaplı pyrex cam kolon kullanılarak gerçekleştirildi. Galyum ve alüminyum çözeltilerinin 100 mL'lik hacimleri 10 gram Amberlit XAD-2-5-miristoil-8-hidroksikinolin reçinesi içeren kolondan asidik ortamda 10 mL dak⁻¹ hızla 1 kez, bazik ortamda 5 mL dak⁻¹ hızla 5 kez (pH > 13) geçirildi (Bazik ortamda çalışırken pH elektrodunun kalibrasyonu Na₂CO₃-NaHCO₃ ve doymuş Ca(OH)₂ çözeltilerine karşı yapıldı). Asidik ortamda gerekli pH ayarlamaları (1-7 arası), HCl çözeltisi veya uygun şekilde seyreltilmiş asetat tamponu kullanılarak yapıldı. Reçine her deneme sonunda distile su ile yıkandı. Tutulan metal, asit ile desorbe edildi. Galyum ve alüminyumun tutulması asidik ve bazik ortamda pH in fonksiyonu olarak incelendi. Bazik ortamda galyumun reçineden desorpsiyonu, sıyırma işleminde kullanılan asit çözeltisinin derişimine, hacmine ve akış hızına bağlı olarak incelendi; bazik ortamda sentetik çözeltilerden galyum-alüminyum ayrılabilirliği üzerinde duruldu. Çalışma sırasında galyum tayini pH 7 de Moeller ve Cohen' in açıkladığı spektrofotometrik yöntemle yapıldı[11]. Bu amaçla asidik çözeltiden 2 mL alınıp buharlaştırıldı, üzerine 2 mL distile su ilave edildikten sonra ortama 1 M CH₃COONH₄ çözeltisinden 1 mL ve %1' lik 8-hidroksikinolin çözeltisinden yine 1 mL katılarak, son hacim distile suyla 5 mL' ye tamamlandı. Daha sonra ortama 5 mL CHCl₃ ilave edilip 5 dakika süre ile ekstraksiyon işlemi yapıldı, organik faz ayrılıp susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve süzüldü. Organik fazın

absorbansı 392 nm' de, aynı şekilde ekstrakte edilmiş reaktif körüne karşı okundu. Kolonda önderiştirme işlemi asidik ortamda 5 ppm, bazik ortamda ise 20 ppm galyum çözeltisi kullanılarak gerçekleştirildi.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5 ppm galyum ve 5 ppm alüminyum içeren çözeltinin 100 ml' sinin asidik ortamda reçinede tutulmasının pH a bağlı olarak incelenmesi sonucunda galyum ve alüminyumun pH 3-7 arasında kantitatif olarak reçinede tutulduğu görüldü (Şekil 2). Tutulan galyumun kolondan desorpsiyonunda kullanılan optimal HCl konsantrasyonu 2 M, uygun asid hacmi 20 mL (Şekil 3), uygun elusyon hızı ise 5 mL dak⁻¹ olarak bulundu (Tablo 1). Yapılan çalışmalar sonucunda galyumun bu pH da önderişikleştirilmesi sırasında çözeltide bulunabilen Alüminyumun da reçineyi doyuracağı anlaşılmıştır. Bu nedenle aynı işlemler Filik ve Apak tarafından bazik ortamda yapılan çalışma (8) referans alınarak tekrarlandı ve bu şartlar altında söz konusu metallerin pH > 13 de ayrılabilceği tespit edildi (Şekil 4). Nitekim 20 ve 50 ppm' lik bazik galyum çözeltileri kolondan geçirildiğinde galyum' un reçinede kantitatif olarak tutulmasına karşılık, 100 ppm alüminyum çözeltisiyle gerçekleştirilen deneme sonucunda alüminyumun reçinede önemsenmeyecek derecede az tutulduğu gözlemlendi (Bkz. Şekil 4' de absis eksenine çakışık eğri). Değişik konsantrasyonlarda hazırlanan Ga/Al karışım çözeltileri kolondan ayrı ayrı geçirildiğinde elde edilen sonuçlardan (Tablo 2) galyumun alüminyum yanında seçimli olarak reçine üzerinde toplanabileceği sonucuna varıldı.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlardan faydalanılarak, 5-miristoil-8-hidroksikinolinin Amberlit XAD-2 reçinesi üzerinde klorometilasyon yolu ile kovalent olarak bağlanması sonucunda elde edilen reçinenin, galyumun önderiştirilmesinde kullanılabilceği ve ayrıca kalevi bölgede yüksek oranda alüminyum yanında galyumun ayrılabilceği kanıtlanmış oldu. Sentezlenen reçine Ga/Al ayrımı amaçlanmadığında zayıf asidik-nötral bölgede Al önderiştirilmesi amacıyla da kullanılabilir. Özellikle yüksek kalevilik ve yüksek derişimde alüminat içeren Bayer liköründe Ga tayini için geliştirilen önderiştirme yöntemi başarıyla kullanılabilir niteliktedir.

KAYNAKLAR

[1] BARTHOLEME E., BİEKERT E., HELLMANN H., "Ullmans Encyklopadie der Technischen Chemie", 12, Verlag Chemie, Weinheim, 1967,67-72.

[2] LEVEQUE A. and HELGORSKY J., "The Recovery of Gallium from Bayer Process Aluminate Solutions by Liquid-Liquid Extraction", Proc. Int. Solv. Extr. Conf., Toronto, Canada, 1977,439-442.

[3] KOİDE Y., HOKONOHARA H., JİNNAI K., and YAMADA K., Studies of Collectors VIII. "The Flotation of Gallium Ion with Oxine-Type Surfactants". Bull. Chem. Soc. Jpn., 60,2327-2333,1987.

[4] FİLİK H. and APAK R., "Solvent Extraction of Gallium(III) from Basic Sodium aluminate Solution by Alkanoyl Oxines", Sep. Sci. Technol., 29,15,2047-2066, 1994.

[5] FİLİK H. and APAK R., "Modifier and Surfactant Dependence of Gallium Extraction by Alkanoyl Oxinates from Basic Solutions", Sep. Sci. Technol., 31,2,241-258,1996.

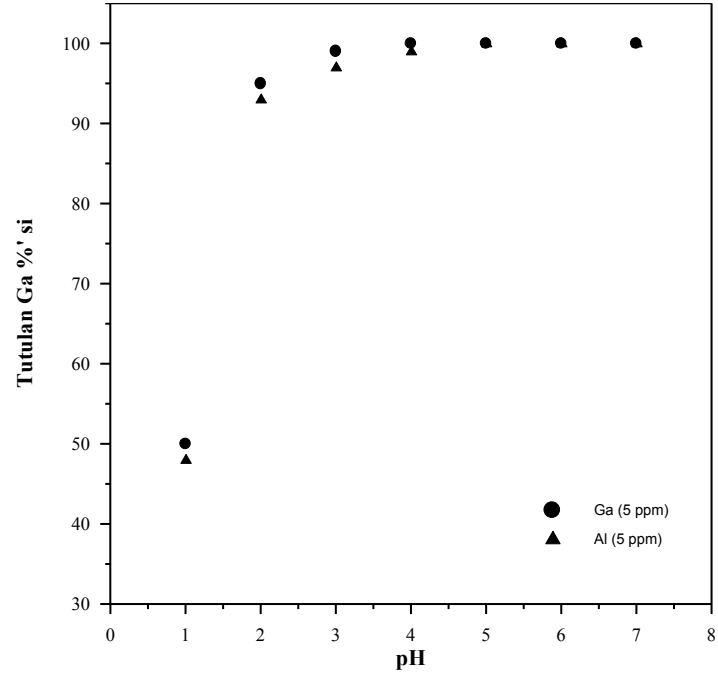
- [6] PERSAUD G. and CANTWELL F.F., "Determination of Free Magnesium Ion Concentration in Aqueous Solution Using 8-Hydroxyquinoline Immobilized on a Nonpolar Adsorbent", 64,89-94,1992.
- [7] WARSHAWSKY A., KALİR R. and PATCHORNICK A. J., J. Org. Chem., 43, 3151-3157,1978.
- [8] WARSHAWSKY A., KALİR R., J. Appl. Polym Sci., 24,1125-1137,1979.
- [9] SEUBERT A., PETZOLD G. and MCLAREN J. W., "Synthesis And Application Of An Inert Type Of 8-Hydroxyquinoline-Based Chelating Ion-Exchanger For Sea-Water Analysis Using Online Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectrometry Detection", J. Anal. At. Spectrom.,10,371-379,1995.
- [10] FİLİK H. and APAK R., "A Chelating Ion Exchanger for Gallium Recovery from Alkaline Solution Using 5-Palmitoyl-8-hydroxyquinoline Immobilized on a Nonpolar Adsorbent", Sep. Sci. Technol, 33,8,1123-1134,1998.
- [11] MOELLER T. and COHEN A., "Analytical Applications of 8-Hydroxyquinoline Derivatives of Gallium and Thallium", Anal. Chem., 22,686-690,1950.

Tablo 1. 2 mg Ga' un XAD-M.Ox Reçinesinden Asid ile Desorpsiyonunda Elusyon Hızının Etkisi

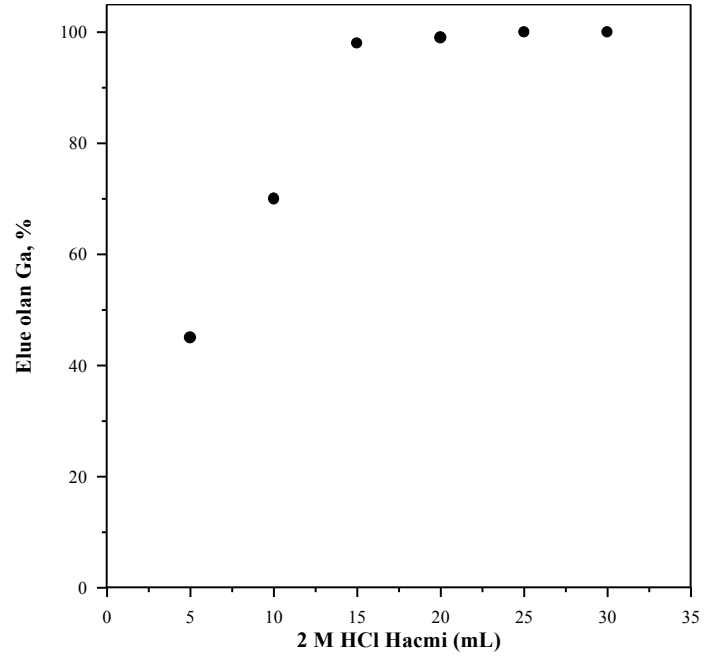
Akış Hızı (mL dak. ⁻¹)	Ga(III) Desorpsiyon (%)
1	100
2	100
3	100
4	100
5	100
6	92
7	87

Tablo 2. Çeşitli Konsantrasyonlardaki Sentetik (Ga+Al) Karışım Çözeltilerinden XAD-M.Ox Reçinesiyle Ga' un Kazanımı

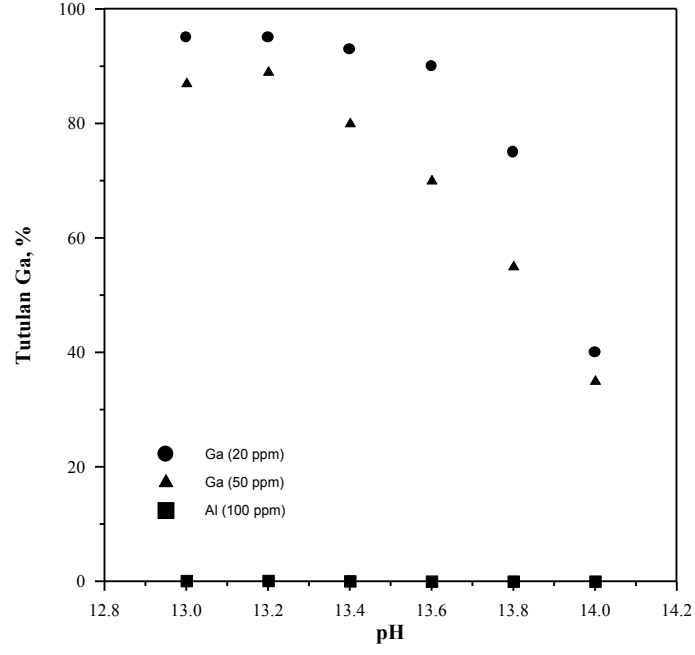
Çözelti Bileşimi (pH 13.5)		Asid Desorpsiyonundan Sonra Eluattaki Ga(III) Konsantrasyonu(ppm)
Ga(III) (ppm)	Al(III) (ppm)	
20	20	20.0
20	100	20.1
20	200	19.8
20	1000	20.2
20	2000	19.9



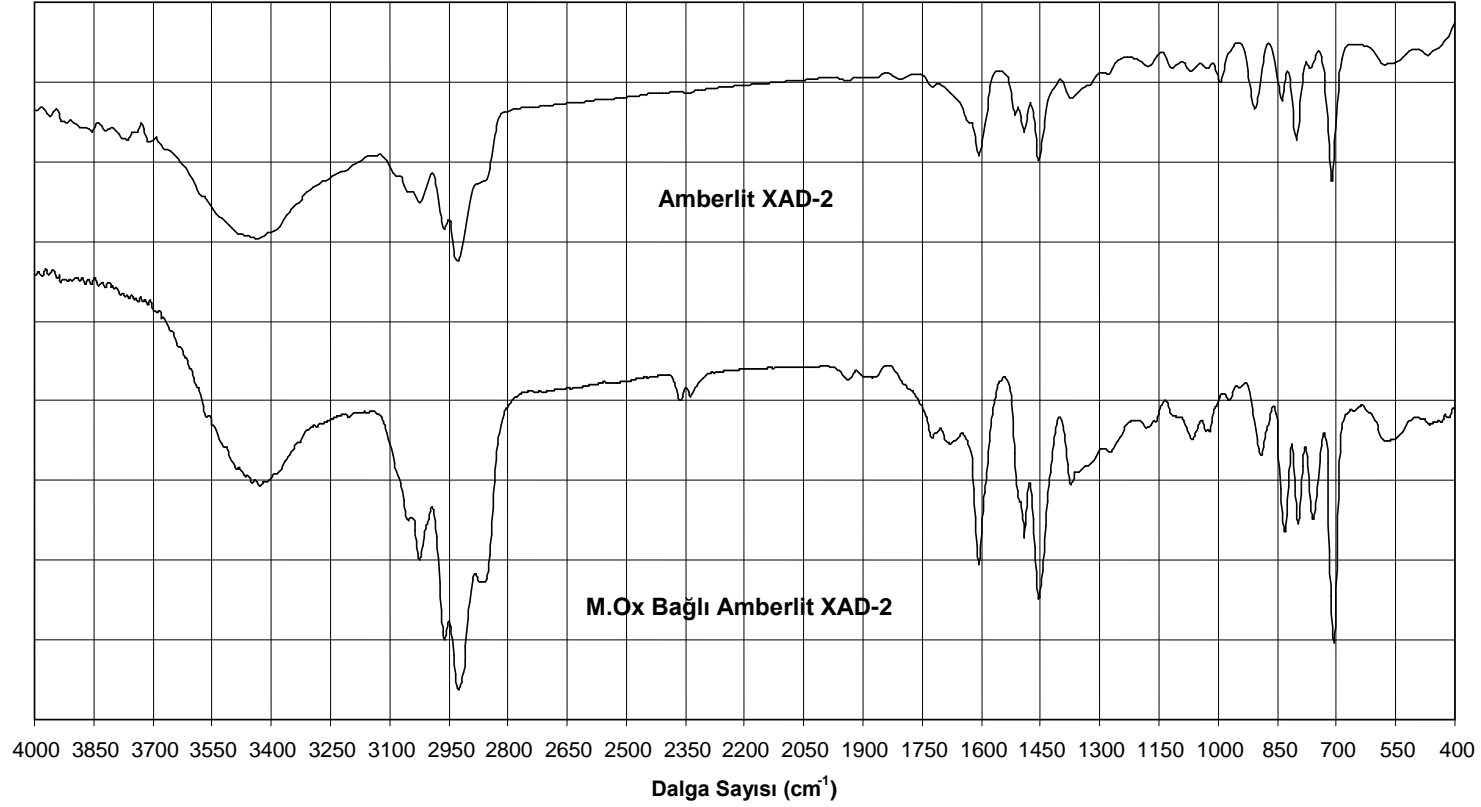
Şekil 2: Galyum ve Alüminyumun tutulmasının pH' ın fonksiyonu olarak değişimi (asidik bölgede)



Şekil 3: Galyum elusyonunun 2 M HCl çözeltisinin hacmine bağlı olarak değişimi



Şekil 4: Galyum ve Alüminyumun tutulmasının pH' ın fonksiyonu olarak değişimi (bazık bölgede)



Şekil 1. Amberlit XAD-2 ve M.Ox Bağlı Amberlit XAD-2 Reçinelerinin IR Spektrumları