

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DENTAL AMALGAM ATIKLARINDAN METALİK DEĞERLERİN GERİ  
KAZANIMI İÇİN PROSES PARAMETRELERİNİN OPTİMİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Emre YILMAZ**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Malzeme Mühendisliği Programı**

**AĞUSTOS 2014**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DENTAL AMALGAM ATIKLARINDAN METALİK DEĞERLERİN GERİ  
KAZANIMI İÇİN PROSES PARAMETRELERİNİN OPTİMİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Emre YILMAZ  
(506121409)**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Malzeme Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN**

**AĞUSTOS 2014**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün **506121409** numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Emre YILMAZ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**DENTAL AMALGAM ATIKLARINDAN METALİK DEĞERLERİN GERİ KAZANIMI İÇİN PROSES PARAMETRELERİNİN OPTİMİZASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :**      **Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :**      **Prof. Dr. İsmail DUMAN** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU** .....  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Teslim Tarihi :**      **5 Mayıs 2014**  
**Savunma Tarihi :**    **13 Ağustos 2014**



## ÖNSÖZ

Şüphesiz ki öncelikli teşekkürü üzerimde sonsuz emekleri olan aileme borçluyum. Bugünlere gelebilmem için maddi ve manevi tüm desteklerini sunan ve eğitim hayatımı mükemmel bir şekilde tamamlamamı sağlayan biricik anneme ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimimde daha yakından tanıma fırsatı bulduğum ve tez danışmanlığımı üstlenen sayın hocam Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN'a bu zorlu süreçte bana yardımcı olduğu için teşekkür ederim. Maden ve metalurji alanında her fırsatta deneyimlerini aktaran ve bana yol gösteren sayın hocalarım Prof. Dr. Fatma ARSLAN'a ve Prof. Dr. İsmail DUMAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Metalurji ve malzeme mühendisliği lisans ve yüksek lisans eğitimim bana yalnızca interdisipliner çalışmayı değil aynı zamanda bir takım olarak çalışabilmenin de önemini göstermiştir. Tez çalışmam süresince deney koşullarının belirlenmesi ve deneyler neticesinde elde edilen sonuçların yorumlanmasında yardımlarını esirgemeyen Dr. Selim ERTÜRK'e ve Dr. Hasan GÖKÇE'ye, kimyasal analizlerin gerçekleştirilmesinde büyük emek veren Araş. Gör. Yasin KILIÇ'a, Uzm. Bihter ZEYTUNCU'ya, Kim. Müh. İnci KOL'a ve deneylerim öncesinde kullandığım tozların karakterizasyonunda yardımcı olan Araş. Gör. Emre TEKOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans eğitimim sırasında şahsıma burs desteği sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na ayrıca teşekkürlerimi sunarım

Bu zorlu sürecin her anında yanımda olan, konu ne olursa olsun yardımlarını ve tebessümlerini benden esirgemeyen nişanlım Fizik Müh. İpek YILDIRIM'a teşekkür ederim.

Ağustos 2014

Emre YILMAZ  
Metalurji ve Malzeme Müh.



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                             |             |
|-------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>ÖNSÖZ.....</b>                                           | <b>v</b>    |
| <b>İÇİNDEKİLER .....</b>                                    | <b>vii</b>  |
| <b>KISALTMALAR .....</b>                                    | <b>ix</b>   |
| <b>ÇİZELGE LİSTESİ.....</b>                                 | <b>xi</b>   |
| <b>ŞEKİL LİSTESİ.....</b>                                   | <b>xiii</b> |
| <b>ÖZET.....</b>                                            | <b>xv</b>   |
| <b>SUMMARY .....</b>                                        | <b>xvii</b> |
| <b>1. GİRİŞ .....</b>                                       | <b>1</b>    |
| <b>2. CIVA .....</b>                                        | <b>5</b>    |
| 2.1 Cıvanın Tarihçesi .....                                 | 5           |
| 2.2 Cıvanın Fiziksel Özellikleri .....                      | 7           |
| 2.3 Cıvanın Kimyasal Özellikleri.....                       | 8           |
| 2.4 Cıva Metalurjisi ve Üretimi.....                        | 8           |
| 2.4.1 Cıva minerallerinin zenginleştirilmesi .....          | 9           |
| 2.4.2 Cıva üretimi ve rafinasyonu .....                     | 9           |
| 2.5 Cıva Kullanım Alanları ve Geri Dönüşümü.....            | 10          |
| 2.6 Cıva Toksikolojisi .....                                | 11          |
| 2.6.1 Elementel cıva toksikokinetiği ve toksikolojisi ..... | 13          |
| 2.6.2 Cıva emisyonu.....                                    | 13          |
| 2.6.3 Cıva zehirlenme vakaları .....                        | 14          |
| <b>3. GÜMÜŞ.....</b>                                        | <b>17</b>   |
| 3.1 Gümüşün Tarihçesi .....                                 | 17          |
| 3.2 Gümüşün Fiziksel Özellikleri.....                       | 18          |
| 3.3 Gümüşün Kimyasal Özellikleri.....                       | 19          |
| 3.4 Gümüş Metalurjisi ve Üretimi.....                       | 20          |
| 3.4.1 Ergitme .....                                         | 20          |
| 3.4.2 Siyanürleme prosesi .....                             | 21          |
| 3.4.3 Gümüş hurdalarının geri kazanımı.....                 | 22          |
| 3.4.3.1 Nitrik asit ile selektif çözündürme .....           | 22          |
| 3.4.3.2 Sülfürik asit ile selektif çözündürme .....         | 23          |
| 3.5 Sementasyon.....                                        | 23          |
| <b>4. DENTAL AMALGAM .....</b>                              | <b>27</b>   |
| 4.1 Dental Amalgamın Tarihi.....                            | 27          |
| 4.2 Dental Amalgam Bileşimleri.....                         | 28          |
| 4.3 Dental Amalgamlarda Bulunan Metalurjik Fazlar .....     | 29          |
| 4.4 Dental Amalgam Toksikolojisi .....                      | 31          |
| 4.5 Dental Amalgam Atıklarının Çevresel Etkileri .....      | 32          |
| 4.6 Dental Amalgam Geri Dönüşümü.....                       | 35          |
| <b>5. KONUYLA İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR.....</b>            | <b>39</b>   |

|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| <b>6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>                       | <b>41</b> |
| 6.1 Kullanılan Malzeme ve Karakteristik Özellikleri..... | 42        |
| 6.2 Boyut Küçültme ve Çözeltiye Alma.....                | 43        |
| 6.3 Sementasyon.....                                     | 43        |
| <b>7. DENEYSEL SONUÇLARI VE İNCELEMELER.....</b>         | <b>45</b> |
| 7.1 Sementatör Miktarı.....                              | 45        |
| 7.2 Karıştırma Hızı .....                                | 46        |
| 7.3 pH .....                                             | 48        |
| 7.4 Sıcaklık.....                                        | 48        |
| <b>8. GENEL SONUÇLAR .....</b>                           | <b>51</b> |
| <b>KAYNAKLAR.....</b>                                    | <b>53</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>                                    | <b>57</b> |

## **KISALTMALAR**

|             |                                       |
|-------------|---------------------------------------|
| <b>AAS</b>  | : Atomik Absorbsiyon Spektrometresi   |
| <b>ASA</b>  | : American Dental Association         |
| <b>ASDS</b> | : American Society of Dental Surgeons |
| <b>CNS</b>  | : Merkezi Sinir Sistemi               |
| <b>GSH</b>  | : Glutasyon                           |
| <b>MÖ</b>   | : Milattan Önce                       |
| <b>MS</b>   | : Milattan Sonra                      |
| <b>UNEP</b> | : Birleşmiş Milletler Çevre Programı  |
| <b>XRD</b>  | : X-Ray Difraksiyon                   |



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 2.1 : Farklı sıcaklıklar için cıvanın doymunluk buhar basıncı .....         | 7  |
| Çizelge 2.2 : Cıvanın fiziksel özellikleri .....                                    | 7  |
| Çizelge 2.3 : Cıvaya ait redoks reaksiyonları (298,15 K ve 101,325 kPa).....        | 8  |
| Çizelge 2.4 : Farklı yıllara ait cıva kullanım alanları ve kullanım miktarları..... | 11 |
| Çizelge 2.5 : Antropojenik kaynaklı yıllık cıva emisyon miktarları, Yıl: 2005 ..... | 14 |
| Çizelge 3.1 : Gümüşün fiziksel özellikleri .....                                    | 19 |
| Çizelge 4.1 : Dental amalgam üretiminde kullanılan alaşım içeriği.....              | 28 |
| Çizelge 4.2 : Düşük ve yüksek bakır içerikli amalgamlara ait bileşim bilgileri..... | 29 |
| Çizelge 4.3 : Dental amalgamın içerisinde bulunan nihai fazlar .....                | 30 |
| Çizelge 4.4 : Amalgam kapsüllerinin cıva içerikleri (Bir doz).....                  | 33 |
| Çizelge 4.5 : Dental restorasyon bölgesi ve karşılaşılan cıva miktarları .....      | 34 |



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1 : Zinober minerali .....                                                    | 6  |
| Şekil 3.1 : Siyanür liçi işleminde katı-sıvı etkileşimi .....                         | 21 |
| Şekil 3.2 : Sementasyon reaksiyonlarının temel kademeleri .....                       | 24 |
| Şekil 4.1 : Hazır amalgam kapsülleri.....                                             | 29 |
| Şekil 4.2 : Dental işlemler sonrası oluşan amalgam tozlarına ait boyut dağılımı ..... | 33 |
| Şekil 4.3 : L-askorbik asit kullanılarak gerçekleştirilen gümüş kazanımı.....         | 36 |
| Şekil 4.4 : Sükroz kullanılarak gerçekleştirilen gümüş kazanımı.....                  | 36 |
| Şekil 4.5 : Lee ve Fung’a ait amalgam geri dönüşümü akım şeması .....                 | 37 |
| Şekil 6.1 : Önerilen dental amalgam geri dönüşüm akım şeması.....                     | 41 |
| Şekil 6.2 : Dental amalgama ait XRD paterni .....                                     | 42 |
| Şekil 6.3 : Distile dental amalgam atıkları .....                                     | 42 |
| Şekil 6.4 : Bakır tozlarına ait a)Boyut dağılımı ve b)SEM görüntüsü.....              | 43 |
| Şekil 7.1 : Sementatör miktarı-geri kazanım oranı ilişkisi (pH:1,75, 800 dev/dak)..   | 45 |
| Şekil 7.2 : Sementatör miktarı-sement saflığı ilişkisi (pH:1,75, 800 dev/dak).....    | 46 |
| Şekil 7.3 : Karıştırma hızı ve sementasyon verimi arasındaki ilişki (pH:1,75).....    | 47 |
| Şekil 7.4 : Karıştırmaz (solda) ve karıştırmalı (sağda) sementasyon (pH:1,75) .....   | 47 |
| Şekil 7.5 : pH ve sementasyon verimi arasındaki ilişki (240 dev/dak, 25 °C) .....     | 48 |
| Şekil 7.6 : Sıcaklık ve sementasyon hızı arasındaki ilişki (240 dev/dak, pH 0.50)...  | 49 |
| Şekil 7.7 : Yüksek sıcaklıkta üretilen gümüş yapısı (240 dev/dak, 65 °C, pH 0,5)...   | 49 |



## **DENTAL AMALGAM ATIKLARINDAN METALİK DEĞERLERİN GERİ KAZANIMI İÇİN PROSES PARAMETRELERİNİN OPTİMİZASYONU**

### **ÖZET**

Üretim ve kullanım faaliyetleri neticesinde ortaya çıkan, insan sağlığına ve ekolojiye zarar verecek şekilde doğrudan veya dolaylı biçimde alıcı ortama verilmesi sakıncalı her türlü madde atık olarak isimlendirilmektedir. Farklı endüstrilerde açığa çıkan atıkların geri dönüşümleri ya da bertaraf edilmeleri bu endüstrilerin çevre koruma politikalarının ana stratejisini oluşturmaktadır. Bu noktada, farklı özellikteki ve gruplardaki atıkların nasıl bir yöntem izlenerek değerlendirileceği veya bertaraf edileceği çevre, sağlık ve ekonomi açısından büyük önem arz etmektedir. Tıbbi atıklar, bertaraf edilmeleri veya geri dönüşümleri hususunda titizlikle irdelenmesi gereken önemli bir atık grubunu oluşturmaktadır.

Cıva yüksek derecede toksik bir madde olup insan vücudunda nörotoksin etki göstermektedir. Ayrıca diğer metaller ile karşılaştırıldığında düşük bir kaynama noktasına (357,3 °C) sahiptir. Düşük kaynama noktasına bağlı olarak cıva kolaylıkla buharlaşabilmekte ve bulunduğu ortamda mobilize olabilmektedir. Cıva kirliliği üzerine yapılan bir çalışma ile göl ekosistemlerinde bulunan cıvanın %70'e varan oranlarda atmosferik birikme sebebiyle gerçekleştiği ortaya koyulmuştur. Birçok metal, su ya da kara ekosisteminde biriktikten sonra yeniden mobilize olamamaktadır ancak cıva önemli bir istisnadır. Cıva sergilediği yüksek uçuculuk özelliği ile atmosfere rahatlıkla geri dönebilmektedir ve farklı bölgelere taşınabilmektedir. Tüm bunlardan ötürü, cıvanın hiçbir şekilde doğaya salınmaması gerektiği sonucu karşımıza çıkmaktadır.

Ağızda bulunan mikroorganizmaların gerçekleştirdiği metabolik aktiviteler neticesinde mineralize diş yapısının bozulması diş çürümesi olarak tanımlanmaktadır. Çürüyen, hasara uğrayan dişlerin restorasyonunda ilk adımı çürümeye maruz kalmış bölgenin kaldırılması oluşturmaktadır. Modern klinik uygulamalarda hasarlı bölge karbon çeliğinden imal edilmiş bir aşındırıcı kullanılarak kaldırılmakta ve sonrasında boşaltılan bu bölge dezenfekte edilerek doldurulmaktadır. Günümüzde dolgu amaçlı kullanılabilecek farklı malzeme grupları bulunmaktadır. Bu malzemeler içerisinde amalgam dolgular özel bir yere sahiptir. Cıvanın diğer metallerle birleşerek yaptığı alaşımlar amalgam olarak bilinmektedir. Amalgamlar endüstride birçok farklı amaç ile kullanılmaktadır. Bununla birlikte amalgam karşımıza en çok dental uygulamalarda çıkmaktadır. Dental amalgamlar ana bileşeni cıva (Hg, ~%40-50) olan ve içerisinde gümüş (Ag, ~%22-39), kalay (Sn ~%12-18) ve bakır (Cu, ~%2-18) bulunduran önemli bir alaşım grubudur. Dental amalgamların içeriğine bakıldığında, yapısındaki gümüş, kalay ve bakırdan ötürü ekonomik değeri yüksek bir bileşime sahip olduğu karşımıza çıkmaktadır.

Amalgamın işlevini yitiren dişlerde restorasyon amaçlı kullanımı ilk olarak 1800'lü yılların başında Avrupa'da gerçekleşmiştir. Cıva gibi yüksek derecede toksik etkiye sahip olduğu bilinen bir elementin amalgam olarak dişlerde kullanılması büyük bir

tepkiye yola açmıştır ve amalgamın dental uygulamalarda kullanımının etik olmadığı düşünülmüştür. Ancak amalgamın metalürjik yapısına bağlı olarak sanıldığı kadar zararlı olmadığına anlaşılmış üzerine günümüzde hâlâ kullanılmaktadır.

Dental amalgamlar; çoklu skleroz, artrit, ruhsal bozukluklar gibi birçok hastalıkla alakalı olduğu iddia edilerek eleştirilmektedirler. Amalgam dolguya sahip insanların kanında, diğer insanlara nazaran daha yüksek cıva konsantrasyonu ile karşılaşmaktadır. Bununla birlikte 1994 yılında yayınlanan diş hekimliği ile ilgili bir makalede, diş hekimleri ve çalışanlarının normal insanlara oranla vücutlarında daha çok cıva yükü olmasına rağmen herhangi bir hastalığa daha yüksek oranda yakalanmadıkları belirtilmiştir. Yapılan çalışmalarda, dental hastanelerin atık sularında metil-cıva ile karşılaşmış olması ve dental restorasyon çalışmaları neticesinde oluşacak atık potansiyelinin yüksekliği, bu atık grubu için atık yönetimini ve geri dönüşümü zorunlu kılmaktadır.

Dental Amalgam Atıklarından Metalik Değerlerin Geri Kazanımı İçin Proses Parametrelerinin Optimizasyonu isimli bu çalışmanın odak noktasını non-kontak dental amalgam atıkları oluşturmaktadır. Çalışmanın amacını, dental amalgamlar içerisindeki gümüşün yüksek verimlerle (%90'ın üzerinde) ekonomiye kazandırılması oluşturmaktadır. Bu çalışmada; distile dental amalgam atıkları sırasıyla nitrik asit liçi ve katı/sıvı ayırımına tabi tutulmuştur. Liç işleminden sonra elde edilen çözelti ve katı atık karakterize edilmiş olup liç verimi gümüş için %99,8 olarak belirlenmiştir. Çözelti içerisindeki kıymetli bileşen olan gümüşün bakır tozu ile sement edilmesine karar verilmiştir. Sementasyon deneylerinde temel parametreler olan sementatör miktarı, karıştırma hızı, pH ve sıcaklık irdelenmiştir. Sementasyon deneylerinde ilk olarak sementatör miktarı incelenmiştir. pH:1,75'de ve yüksek karıştırma hızında (800 rpm) optimum sementatör miktarı stokiyometrik oranın 1,2 katı olarak bulunmuştur. Stokiyometrik oranın 1,2 katı sementatör bakır kullanılması halinde sementasyon verimi %99,84 olarak belirlenmiştir. Gerekli sementatör miktarının bulunmasından sonra optimum karıştırma hızının bulunabilmesi için pH:1,75'te ve oda sıcaklığında farklı karıştırma hızlarında (120, 240 ve 360 dev/dak) deneyler gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler neticesinde optimum karıştırma hızı 240 dev/dak bulunmuştur. Karıştırma hızının belirlenmesinden sonra pH değişiminin sementasyon reaksiyonu üzerinde herhangi bir etkisi olup olmadığını tespit etmek adına pH 0,50 ile 1,75 arasında deneyler gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları göstermiştir ki pH'ın düşmesi sementasyon reaksiyonunu hızlandırmaktadır. Ancak bu etki, sementasyonun ilerleyen safhalarında azalmakta ve reaksiyon hızları eşit hale gelmektedir. Son olarak sementasyon deneyleri 25-65 °C arasında gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları artan sıcaklık ile sementasyon hızının düştüğünü göstermektedir. Bununla birlikte, farklı sıcaklıklarda yapılan deneylere ait geri kazanım verimleri 60 dakikanın sonunda neredeyse eşit hale gelmektedir. Gerekli sementatör miktarının 1,2 katı kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sonucunda optimum sementasyon koşulları; oda sıcaklığı, 240 dev/dak karıştırma hızı ve pH 0,50 olarak belirlenmiştir. Bu durumda sementasyon verimi %99,9 olarak hesaplanmıştır.

## OPTIMIZATION OF DENTAL AMALGAM RECYCLING PROCESS

### SUMMARY

Any kind of object which occurs during production or operating processes and hazardous to human health and the ecology directly or indirectly, are known as waste. Recycling or disposal of wastes, that are generated in different industries, is the main strategy of environmental protection policies. At this point, correct disposal of the different wastes is important for environment, health, and economy. Medical waste disposal or recycling should be analyzed carefully in respect of the group constitutes a significant waste.

Pathological and non-pathological chemical and pharmaceutical wastes that released as a result of medical activities carried out in all kinds of health organizations and also cutting/piercing materials are identified as medical wastes. Due to these characteristics, medical wastes should be evaluated by different regulations. It is obviously clear that, if these wastes are not collected and disposed orderly from health care organizations, they will be very dangerous for human and environmental health. Collection, storage, transport and disposal principles of the medical wastes are presented on the 22.07.2005 dated and 25883 numbered official newspaper at the article "Medical Waste Control Regulation". According to this article, medical wastes that occur during the health care facilities should be collected separately, stored temporarily and disposed. This regulation sets different routes and legislations for disposal of medical waste. Three different routes about disposal of medical wastes are as follows,

- Disposal of medical waste
- Incineration of medical waste
- Sterilization of medical wastes

The right routes of disposal of medical wastes are introduced by the help of the mentioned regulation. However, some shortcomings are encountered with the regulations. Fifth article of numbered 99/31/EC "Landfill of Waste Directive" regulation of European Union, prohibits the burial of the wastes directly to the landfills. This dilemma between EU countries and our country will not constitute a good results in terms of the European Union harmonization process.

Although burning the medical wastes is an effective way of disposal, burning process brings some difficulties which can be listed as follows;

- Incineration plant investment and operating costs are high.
- Big challenges during the purification of the flue gases that occur because of combustion.
- Measurement, analysis and purification of the resulting combustion gases require advanced technology and high cost.
- Hazardous waste ashes emitted from the process have to be disposed in a suitable storage space.

Beside the mentioned above difficulties about incineration, there are some special cases. It is published in the Official newspaper dated 22.07.2005 and numbered 25883 Medical Waste Control Regulation, Article 34 that medical wastes including mercury should not be incinerated. Also sterilization and storage is not enough for medical wastes including mercury. These wastes should be entirely isolated or recycled.

Mercury is a highly toxic substance that shows neurotoxin effects on the human body. Also it has a low boiling point (357.3 °C) in comparison to other metals. Mercury can easily evaporate depending on the low boiling point and can be mobilized in comparison to plenty of metals. Many metals cannot be mobilized after accumulating in water or land ecosystems. Mercury can easily return to the atmosphere as it has a high volatility and can be transported to different regions. Because of all these reasons, mercury should not be released to the nature.

Flue gas emissions exposed from incinerators must be controlled carefully as a result of mercury being neurotoxin and easily mobilized. As mentioned earlier, it is published at “Medical Waste Control Regulation” that mercury included wastes should not be burned. Similarly, it is published at 14.03.2005 dated and 25755 numbered official newspaper “Hazardous Wastes Control Regulation” article that flue gas emissions exposed from incinerators have limits and these limits must not be exceeded. Exhaust gas must not contain mercury more than 0.05 mg/m<sup>3</sup> after incineration of medical wastes.

Degradation of mineralized tooth structure occurs because of the metabolic activity of microorganisms present in the mouth and is defined as tooth decay. The first step in the restoration of damaged tooth decay is removal of exposed regions. In modern clinical applications, damaged area is removed using an abrasive made of carbon steel and then this discharged area is filled after being disinfected. Today, there are different groups of materials that can be used for filling process. Amalgam fillings have a special place within these materials.

Amalgam compounds including mercury inside and commonly used in dentistry, are a part of a significant waste group, which should not be sent to the incineration plants. Alloys that are made with metals and mercury are known as amalgam. Dental amalgams are important alloys which are having mercury (~ 40-50%) as a main component and include silver (~ 22-39%), tin (~ 12-18%) and copper (~ 2-18%) inside. Considering the content of dental amalgams, due to the combination of silver, tin and copper in the structure, they have high economic value.

Using the amalgam for restoration on the teeth that lost its function first took place in Europe in the early 1800s. Using highly toxic element (mercury) as amalgam on teeth caused a huge response and the use of amalgam in dental applications is thought to be not ethical. However, depending on the metallurgical nature of amalgam, it is understood that it is not harmful as it was previously thought. Because of this fact, it is still used even today.

Dental amalgams are criticized as being associated with many diseases such as multiple sclerosis, arthritis, and mental disorders. In the blood of people with amalgam fillings in their teeth, mercury concentrations are found higher than other people. On the other hand, in 1994, it is indicated on an article published about dentists that, although dentists and their employees have more mercury in their bodies than normal people, they do not get any disease with high rates. All scientific studies are focused on the assumption that the mercury in amalgam fillings does not

interact with biological organisms. However, Stone and his friends (2003) revealed that sample of waste waters of different scale of dental hospitals, value of methyl-mercury was found much higher than the amount of in nature. In this study, it is indicated that methyl mercury can be found on waste waters of a first time made dental restorations hospital and draw attention to importance of waste management at the amalgam restoration hospitals.

If medical wastes cannot be managed adequately, they become a potential threat for community. These wastes will lead to infections, toxic effects, injuries and environmental pollution and so they will cause large losses. On the other hand, there is not any legislation for the disposal of the dental restored amalgams in our country. In addition, it is known that there is not any study for collecting, recycling and disinfecting of this waste group. Because of this lack of legislation, used amalgam fillings are classified as “Hazardous Waste” because of the mercury inside it, are stored within the “Medical Waste”. Then these wastes burned with others at the disposal plants. This situation is contradictory to the Article 34 of Medical Waste Control Regulation.

The main point of this study, which is named as “Optimization of Dental Amalgam Recycling Process”, is to form non-contact dental amalgam waste. The purpose of this study is to gain the silver with high yield (over 90%) to the economy. In this study, first of all, distilled non-contact dental amalgam wastes were subjected to size reduction and leached with hot concentrated nitric acid. Leach liquor was filtered and both solution and leach residue are characterized and leaching yield is determined to be 99.8% for silver. Because of the fact that silver being the precious component of the solution, it is decided that silver to be cemented with copper powder. The basic parameters in the cementation experiments as cementator quantity, stirring rate, pH, and temperature were examined. Firstly cementator quantity was examined in the cementation experiment. Optimum cementator quantity is calculated 1.2 times of the stoichiometric ratio at pH:1,75 and at high string speed (800 rpm). In the case of using cementator copper with 1,2 times of the stoichiometric ratio, cementator yield was determined to be 99.84% .  $\text{Ag}^+/\text{Cu}$  cementation system was assumed diffusion controlled reaction. Because of the fact that first parameter that must be controlled is string speed of system. Cementation experiments were carried out at pH:1,75 with different stirring rates (120, 240 and 360 rpm) at room temperature. Optimum stirring speed was determined to be 240 rpm. After determination of stirring speed pH is controlled if there is significant difference between pH 0.50 and pH 1.75. Results have shown that effect of pH on cementation rate is dominant at the beginning of experiment. On the other hand, after 30 minutes, there was no difference between pH 0.50 and 1.75. Lastly, cementation was carried out temperature range between 25 and 65°C. According to experiments cementation rate decreased with increasing temperature. On the other hand, effect of increasing temperature is similar to decreasing pH. As a result of this research, the optimum cementation conditions are determined as; pH 0.50, mixing speed 240 rpm and cementator amount 1.2 times the stoichiometric ratio. Under these conditions, cementation yield was obtained as 99.9% at the end of 60 minutes.



## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Üretim ve kullanım faaliyetleri neticesinde ortaya çıkan, insan sağlığına ve ekolojiye zarar verecek şekilde doğrudan veya dolaylı biçimde alıcı ortama verilmesi sakıncalı her türlü madde atık olarak isimlendirilmektedir. Farklı endüstrilerde açığa çıkan atıkların geri dönüşümleri ya da bertaraf edilmeleri bu endüstrilerin çevre koruma politikalarının ana stratejisini oluşturmaktadır. Bu noktada, farklı özellikteki ve gruplardaki atıkların nasıl bir yöntem izlenerek değerlendirileceği veya bertaraf edileceği çevre, sağlık ve ekonomi açısından büyük önem arz etmektedir. Tıbbi atıklar bertaraf edilmeleri veya geri dönüşümleri hususunda titizlikle irdelenmesi gereken önemli bir atık grubunu oluşturmaktadır [1,2].

Tıbbi atıklar, her türlü sağlık kuruluşlarında gerçekleştirilen medikal aktiviteler sonucunda açığa çıkan, patolojik ve patolojik olmayan, enfekte, kimyasal ve farmasotik atıklar ile kesici/delici malzemeler olarak tanımlanmaktadırlar. Tıbbi atıklar belirtilen bu özellikleri sebebiyle, diğer atıklardan farklı bir yönetmelik kapsamında değerlendirilmesi gereken özel bir atık grubunu oluşturmaktadır. Sağlık kuruluşlarında yapılan müdahaleler neticesinde ortaya çıkan bu atıkların düzenli bir şekilde toplanıp bertaraf edilmemesi halinde insan ve çevre sağlığı açısından büyük bir tehlike arz edecekleri aşîkârdır [3]. Bu bağlamda ülkemizde sağlık kuruluşlarında yapılan faaliyetler sonucunda meydana çıkan tıbbi atıkların üretildikleri yerlerde ayrı toplanması, geçici depolanması, taşınması ve bertaraf edilmesi ile ilgili esaslar 22.07.2005 tarihli ve 25883 sayılı Resmi Gazete’de “Tıbbi Atıkların Kontrolü Yönetmeliğı” başlığı altında sunulmaktadır. Bu yönetmelik ile tıbbi atıkların bertaraf edilmesi ile ilgili mevzuatlar ve farklı rotalar ortaya konulmuştur. Tıbbi atıkların bertaraf edilmesi ile ilgili ortaya konulan 3 farklı rota şu şekildedir [4];

- Tıbbi atıkların düzenli depolanarak bertaraf edilmesi,
- Tıbbi atıkların yakılarak bertaraf edilmesi,
- Tıbbi atıkların sterilize edilerek zararsız hale getirilmeleri.

Bahsedilen yönetmelik ile hangi rotanın izlenerek atıkların bertaraf edilebilecekleri de ortaya konulmaktadır. Ancak yapılan düzenlemelerde bazı eksiklikler ile karşılaşmaktadır. Avrupa Birliği'nin 99/31/EC sayılı “Atıkların Düzenli Depolanması Direktifi”nin 5. maddesi enfekte atıkların doğrudan düzenli depolama sahalarına gömülmesini yasaklamaktadır. AB ülkeleri ve ülkemiz arasındaki bu ikilemin Avrupa Birliği uyum süreci açısından iyi bir sonuç teşkil etmeyeceği karşımıza çıkmaktadır [4].

Tıbbi atıklar yakılarak etkili bir şekilde bertaraf edilmektedirler, ancak yakma işleminin getirdiği bir takım zorluklar bulunmaktadır. Bu zorluklar şu şekildedir sıralanabilmektedir;

- Yakma tesislerinin yatırım ve işletme maliyetleri yüksektir.
- Yanma sonucu oluşacak baca gazlarının arıtılmasında büyük zorluklar ile karşılaşmaktadır.
- Oluşan yanma gazlarının; ölçümü, analizi ve arıtılması ileri teknoloji ve yüksek maliyet gerektirmektedir.
- Prosesten çıkan ve tehlikeli atık olarak kabul edilen küllerin de uygun bir depolama alanında bertaraf edilmeleri gerekmektedir [4].

Yakma işlemi için yukarıda bahsedilen zorlukların yanı sıra üzerinde durulması gereken bazı hususlar bulunmaktadır. 22.07.2005 tarihli ve 25883 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanan Tıbbi Atıkların Kontrolü Yönetmeliği’nin 34. maddesinde, yakma işlemine tabi tutulacak tıbbi atıklar içerisinde cıva içeren bileşenlerin bulunmaması gerektiği ortaya konulmuştur [5]. Benzer şekilde içerisinde cıva bulunduran atıkların yalnızca sterilize edilerek zararsız hale getirilmeleri ve depolanmaları yeterli olmamakta bu bileşenlerin ortamdan tamamen izole edilmeleri ya da geri dönüşüme tabi tutulmaları gerekmektedir.

Cıva yüksek derecede toksik bir madde olup insan vücudunda nörotoksin etki göstermektedir. Ayrıca diğer metaller ile karşılaştırıldığında düşük bir kaynama noktasına (357,3°C) sahiptir. Düşük kaynama noktasına bağlı olarak cıva kolaylıkla buharlaşabilmekte ve bulunduğu ortamda mobilize olabilmektedir. Cıva kirliliği üzerine yapılan bir çalışma ile göl ekosistemlerinde bulunan cıvanın %70’e varan oranlarda atmosferik birikme sebebiyle gerçekleştiği ortaya koyulmuştur. Birçok metal, su ya da kara ekosisteminde biriktikten sonra yeniden mobilize olamamaktadır

ancak cıva önemli bir istisnadır. Cıva sergilediği yüksek uçuculuk özelliği ile atmosfere rahatlıkla geri dönebilmektedir ve farklı bölgelere taşınabilmektedir. Tüm bunlardan ötürü, cıvanın hiçbir şekilde doğaya salınmaması gerektiği sonucu karşımıza çıkmaktadır [6, 7].

Cıvanın; nörotoksin ve kolay mobilize olma özellikleri göz önünde bulundurulduğunda yakma tesislerinde açığa çıkan baca gazı emisyonlarının dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi gerektiği sonucu ile karşılaşilmektedir. Daha önce de bahsedildiği üzere içerisinde cıva bulunduran atıkların yakılmaması gerektiği “Tıbbi Atıkların Kontrolü Yönetmeliği’nde vurgulanmıştır. Benzer şekilde 14.03.2005 tarihli ve 25755 sayılı resmi gazetede yayınlanmış olan “Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği’nde atıklara uygulanan yakma işlemi sonrası açığa çıkan baca gazı emisyonları için belirlenen üst sınır değerleri verilmiştir ve belirlenen bu sınır değerlerinin aşılmaması gerektiği vurgulanmıştır. Yakma sonrası yapılan ölçümlerde atık baca gazı içerisinde cıva ve bileşikleri için belirlenen salınım miktarı  $0,05 \text{ mg/m}^3$  olarak belirtilmiştir [7, 8].

İçerisinde cıva bulunduran ve dişçilikte sıklıkla kullanılan amalgam bileşikler, yakma tesislerine gönderilmemesi gereken önemli bir atık grubunu oluşturmaktadır. Cıvanın diğer metallerle birleşerek yaptığı alaşımlar amalgam olarak bilinmektedir. Dental amalgamlar ana bileşeni cıva olan ve içerisinde gümüş, kalay ve bakır bulunduran önemli bir alaşım grubudur. Dental amalgamların içeriğine bakıldığında, yapısındaki gümüş, kalay ve bakırdan ötürü ekonomik değeri yüksek bir bileşime sahip olduğu görülmektedir [7, 9].

Medikal aktiviteler neticesinde oluşan atıkların yeterli düzeyde yönetilememesi, toplum için potansiyel bir tehdit unsurudur. Bu atıkların yol açacağı; enfeksiyonlar, toksik etkiler, sakatlanmalar ve çevre kirliliğinin büyük kayıplara sebep olacağı ortadadır [10]. Bununla birlikte ülkemizde dental restorasyon çalışmaları neticesinde ortaya çıkan kullanılmış amalgamların bertaraf edilmeleri ile ilgili herhangi bir mevzuat bulunmamaktadır. Ayrıca bu atık grubunun; toplanması, dezenfekte edilmesi ve geri dönüşüme tabi tutulması hususunda yapılmış bir çalışma olmadığı da bilinmektedir. Bu eksikliğe bağlı olarak, diş polikliniklerinde ortaya çıkan ve yapısında bulunan cıvadan ötürü tehlikeli atık olarak sınıflandırılan kullanılmış amalgam dolguları bu eksikliğe bağlı olarak tıbbi atıklara karıştırılarak depolanabilmektedir. Daha sonra bu atıklar, bertaraf etme tesislerinde diğerleri ile

birlikte yakma işlemine tabi tutulmaktadır. Bu durum, daha önce de bahsi geçen Tıbbi Atıkların Kontrolü Yönetmeliği'nin 34. Maddesine aykırı bir husustur.

Dental Amalgam Atıklarından Metalik Değerlerin Geri Kazanımı İçin Proses Parametrelerinin Optimizasyonu isimli bu çalışmanın odak noktasını non-kontak dental amalgam atıkları oluşturmaktadır. Çalışmada, dental amalgamlar içerisinde bulunan gümüşün yüksek verimlerle (%90'ın üzerinde) ekonomiye kazandırılması amaçlanmaktadır. Bu çalışmada; distile dental amalgam atıkları sırasıyla nitrik asit liçi ve katı/sıvı ayırımına tabi tutulmuştur. Liç işleminden sonra elde edilen çözelti ve katı atık karakterize edilmiş olup liç verimi gümüş için %99,8 olarak belirlenmiştir. Çözelti içerisindeki kıymetli bileşen olan gümüşün bakır tozu ile semente edilmesine karar verilmiş ve sementasyon parametreleri incelenmiştir.

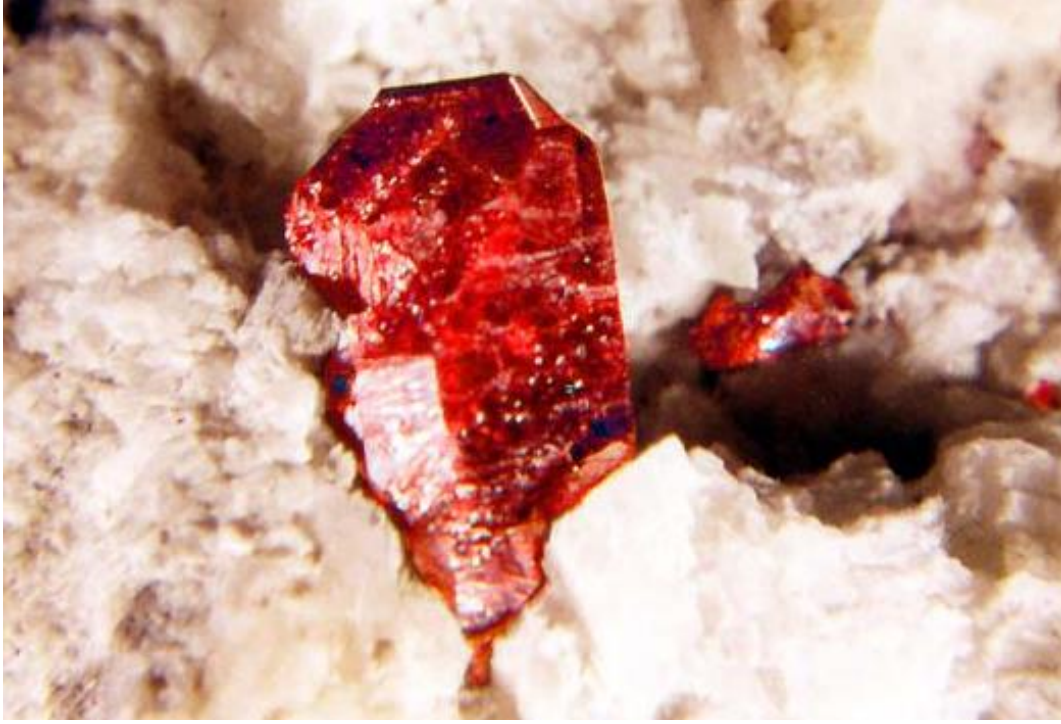
## 2. CIVA

### 2.1 Cıvanın Tarihçesi

Cıva; Mısır, Çin ve Hindistan gibi ilk çağ uygarlıklarından itibaren bilinen eski bir metaldir. Bilinen en eski cıva örnekleri arkeolojist Heinrich Schliemann (1822-1890) tarafından Kurna'daki mısır mezarlığında bulunmuştur. Yapılan incelemeler, bulunan örneğin milattan önce (MÖ) 1600'lü yıllara ait olduğunu ortaya koymaktadır. Cıvayı günümüzde karşılayan İngilizce kelime mercury'dir. Bu isim cıvaya Merkür gezeninden esinlenerek verilmiştir ve ilk defa MÖ 300'lü yıllarda Yunan filozof Theophrastus tarafından bu ismin kaydedildiği bilinmektedir. Romalılar ise cıvayı hydrargyrum olarak adlandırmışlardır. Bu isim cıvaya ait kimyasal sembol olan Hg'nin türetildiği ana kelimedir [11].

Cıva, sülfür atomlarına karşı çok yüksek afinite göstermektedir. Cıva ve sülfür atomları bir araya gelerek suda çözünürlük göstermeyen HgS (cıva(II)sülfür) bileşiğini oluşturmaktadır. HgS, dünyada cıva üretiminde kullanılan temel cıva cevheridir ve bu cevher zinober olarak adlandırılmaktadır. Zinober parlak kırmızı bir renge sahiptir. Şekil 2.1'de zinober mineraline ait resim verilmiştir. Romalılar cıva minerali olan zinoberin ısıtıldığında sıvı, metalik cıva damlacıklarına dönüştüğünü görmüşlerdir. Benzer şekilde Çinliler de aynı olayı gözlemlemişlerdir. Çinli simyacı Ko Hung (281-361) notlarında parlak kırmızı zinober mineralinin sadece ısıtma ile gümüş renkli cıvaya dönüştüğünü belirtmiştir. Bu durum, zinoberin yapısındaki sülfür atomunun oksijen ile reaksiyonu girmesi sonucu SO<sub>2</sub> gazı oluşması ve geride metalik cıvanın kalması prensibine dayanmaktadır [11].

Zinoberin sahip olduğu parlak kırmızı renkten ötürü çok eski çağlardan beri pigment olarak kullanıldığı bilinmektedir. Pigment olarak kullanılan zinober, vermilion olarak da anılmaktadır. Zinoberin, günümüzden 20.000 yıl önce İspanya ve Fransa bulunan mağaralardaki resimlerin renklendirilmesinde kullanıldığı görülmüştür. Vermilion Romalılar tarafından da kullanılan popüler bir pigment maddesidir. Romalılar vermilionu odalarını renklendirmek için kullanmışlardır [11].



**Şekil 2.1 : Zinober minerali [12]**

Romalı yazarlar Vitruvius ve Pliny yazılarında metalik cıvadan bahsetmektedirler. Bu iki yazar yazılarında cıvadan bahsederken öncelikli olarak argentum vivum (yaşayan gümüş) tabirini kullanmaktadırlar. Ayrıca cıvadan bahsederken kullandıkları bir diğer tabir ise hydrargyrum (gümüş suyu) olmaktadır. Romalı yazar Pliny notlarında cıvadan bahsederken cıvanın neredeyse her şey üzerinde zehir etkisi yarattığını ve içerisine konulduğu kapları deldiğini belirtmiştir. Ayrıca altın dışındaki tüm malzemelerin üzerinde yüzdüğünü, altının ise onun yapısına katılarak çözüldüğünü söylemektedir. Pliny, cıvanın altın ile böylesi bir reaksiyon vermesinin bir sonucu olarak, cıvanın altın rafinasyonunda kullanılabilecek önemli bir bileşen olduğunu vurgulamıştır. Cıvanın karıştırıldığı altını çözerken altın içerisindeki empüriteleri çözemeyişi ve sonrasında yapılacak basit bir katı sıvı ayrımı, cıva ile yapılan altın rafinasyonunun temelini oluşturmaktadır. Bu noktada cıva ile yapılan altın rafinasyonunun son adımını, cıvanın uçurularak saf altının kazanılması oluşturmaktadır. Pliny ayrıca senelik 4 ton'dan fazla metalik cıvanın Roma'ya ithal edildiğini ve ayrıca cıva madenlerinde çalışanların kendilerini tozdan korumak için başlarını sardıklarını bildirmektedir [11].

Simya teorisine bakıldığında, değersiz metaller kullanılarak altın üretimi yapılmak istendiğinde cıvanın tüm elementleri bir araya getiren ana bileşen olduğu ve dönüşüm sürecini tamamladığı ileri sürülmektedir. Doğru miktarda cıva ve diğer

elementler bir araya getirildiğinde, bileşimin altına dönüşeceği simyacılar tarafından kabul görmüş bir söylemdir. Tüm bunlarla birlikte cıva yalnızca simya ile uğraşan insanları değil aynı zamanda bilim ile uğraşan insanları da kendine hayran bırakmakta ve kendine çekmektedir. Cıva, barometre ve termometre yapımında kullanıldığı için bilimsel evrim içerisinde önemli bir yere sahiptir [11, 13].

## 2.2 Cıvanın Fiziksel Özellikleri

Cıva oda sıcaklığında sıvı halde bulunan gümüş renkli ve parlak bir metaldir. Cıva diğer metallerle karşılaştırıldığında göreceli olarak yüksek buhar basıncına sahiptir. Sıcaklığa bağlı olarak değişen cıva buhar miktarı Çizelge 2.1’de verilmiştir. Ayrıca cıvaya ait önemli fiziksel özellikler Çizelge 2.2’de verilmiştir [7].

**Çizelge 2.1 :** Farklı sıcaklıklar için cıvanın doymuluk buhar basıncı [7]

| Sıcaklık,<br>°C | Basınc,<br>Pa | Havanın cıva içeriği,<br>g/m <sup>3</sup> |
|-----------------|---------------|-------------------------------------------|
| 0               | 0,026         | 0,00238                                   |
| 10              | 0,070         | 0,00604                                   |
| 20              | 0,170         | 0,01406                                   |
| 30              | 0,390         | 0,03144                                   |
| 100             | 36,841        | 2,40400                                   |

**Çizelge 2.2 :** Cıvanın fiziksel özellikleri [7]

| Özellik                                 | Birim                               | Değer      |
|-----------------------------------------|-------------------------------------|------------|
| Ergime Sıcaklığı                        | °C                                  | -38,89     |
| Kaynama Sıcaklığı                       | °C                                  | 357,3      |
| Yoğunluk                                | g/cm <sup>3</sup>                   | 13,5956    |
| Spesifik Isı Kapasitesi, C <sub>p</sub> | J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>   | 0,1397     |
| Ergime Isısı                            | J/g                                 | 11,807     |
| Buharlaşma Isısı (357,5 °C)             | kJ/mol                              | 59,453     |
| Termal İletkenlik (17 °C)               | W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>  | 0,082      |
| Termal Genleşme Katsayısı               | K <sup>-1</sup>                     | 1,826*10-4 |
| Elektrik İletkenliği (0 °C)             | mΩ <sup>-1</sup> mm <sup>-2</sup>   | 1,063*10-4 |
| Viskozite (0 °C)                        | mPa s                               | 1,685      |
| Yüzey Gerilimi                          | N/cm                                | 48,3*10-5  |
| Buharlaşma Miktarı (25 °C)              | mg K <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> | 0,085      |

Altın, gümüş ve çinko gibi metaller cıva içerisinde rahatlıkla çözünerek amalgam oluşturabilmektedir. Ayrıca cıvanın su içerisinde çözünürlüğü büyük oranda sıcaklığa bağlı olarak gerçekleşmektedir. Oda sıcaklığından su içerisinde cıva

çözünürlüğü 60 µg/L iken 50 °C 'de 250 µg/L ve 90 °C 'de 1100 µg/L olmaktadır. Su içerisine yapılan NaCl ilavesi cıvanın çözünürlüğünü azaltmaktadır [7].

### 2.3 Cıvanın Kimyasal Özellikleri

Cıva; 0, 1+ ve 2+ oksidasyon durumlarında var olabilmektedir. Bununla birlikte 1+ değerliğindeki cıva yalnızca Hg-Hg bağlarında bulunur. Cıvaya ait redoks reaksiyonları ve potansiyelleri Çizelge 2.3'de verilmiştir [7].

**Çizelge 2.3 :** Cıvaya ait redoks reaksiyonları (298,15 K ve 101,325 kPa) [7]

| Reaksiyon                                                    | E <sup>0</sup> , V |
|--------------------------------------------------------------|--------------------|
| $\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$         | +0,851             |
| $2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$ | +0,920             |
| $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}$      | +0,797             |

Bu reaksiyonlara ait standart potansiyellerden de anlaşılabileceği üzere cıva göreceli olarak soy bir metaldir. Metalik cıva; HNO<sub>3</sub>, kral suyu, sıcak konsantre HCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde çözölebilmektedir. Bununla birlikte seyreltik HCl, HBr ve HI ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde eser miktarda çözünmektedir. Cıvanın oksitli formu olan HgO 400 ile 500 °C arasında ayrışmaktadır. Bu durum oksitli cıva kaynaklarının değerlendirilebilmesine imkan tanımaktadır. Cıva halojenler ile +1 ve +2 bileşikler yapmaktadır. Benzer şekilde kükürt ile +1 ve +2 değerlikli bileşikler yapabilmektedir. Cıva bileşikleri genellikle 5 ile 9 g/cm<sup>3</sup> arasında bir yoğunluğa sahiptir [7].

### 2.4 Cıva Metalurjisi ve Üretimi

Bilinen tüm cıva cevherleri göreceli olarak düşük tenöre sahiptir. Cıva mineralleri için ortalama tenör %1 civarındadır. Bunun en önemli sebebi cıva cevherinin yeryüzüne yakın bölgelerde oluşmasıdır. Madencilik işlemleri maksimum 800 metre civarında yapılmaktadır [7].

Metalik cıva üretiminde yaygın olarak kullanılan mineral zinoberdir. Bununla birlikte bol ve iri kristalli cevherleşme ile yalnızca birkaç bölgede karşılaşılmaktadır. ABD, İspanya, Kazakistan, Çin, Sırbistan ve Slovenya'da zinober cevherleşmesi ile karşılaşılmaktadır. Zinober madencilik işlemlerinin ardından önce zenginleştirme işlemine, daha sonra ise metalürjik işlemlere tabi tutulmaktadır [7, 14].

#### 2.4.1 Cıva minerallerinin zenginleştirilmesi

Özellikle düşük tenörlü zinober cevheri ile çalışılması durumunda bir ön zenginleştirme işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Ön zenginleştirme, genellikle maden içerisinde klasifikasyon işlemi ile gerçekleştirilmektedir. Zinober cevherinin kırılma yapısına sahip oluşu cevher parçalarının rahatlıkla kırılmasına izin vermektedir. Kırılma cevher içerisinde kristalin zinober taneleri sarsıntılı masa kullanılarak rahatlıkla konsantre edilebilir [7].

Fiziksel zenginleştirme işlemlerinin yanı sıra kullanılabilecek bir diğer zenginleştirme yöntemi flotasyondur. Flotasyon işlemine geçilmeden önce cevher içerisindeki antimon ve arsenikli cevherleşmelerin serbestleştirilmesi gerekmektedir. 500 µm’de arsenik serbestleşirken 75 µm’de antimon serbestleşmektedir. Flotasyon süreci kaba konsantrasyon ve temizleme şeklinde gerçekleşmektedir. Konsantre edilmiş cevher yaklaşık %70 oranında cıva içermektedir [7].

#### 2.4.2 Cıva üretimi ve rafinasyonu

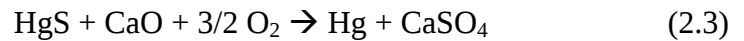
Cıva üretiminde kullanılan zinober zehirlilik göstermemektedir ve rahatlıkla nakledilebilmektedir. Cevher direk ya da indirek ısıtılmalı sistemlerde 300 °C ve oksijenle aşağıdaki reaksiyon doğrultusunda metalik hale geçmektedir; [7]



Isıtma sırasında sisteme flaks amaçlı sönmemiş kireç ilavesi yapılarak sülfür katı halde tutulabilir. Sistemde oksijen bulunmaması durumunda beklenen reaksiyon şu şekildedir;



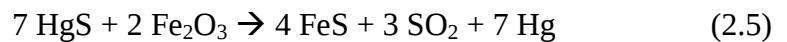
(2.2) numaralı reaksiyon ortamda oksijen olması halinde aşağıdaki reaksiyona dönüşmektedir;



Konsantreye demir tozu eklenmesi halinde reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir;



Metalik demir yerine ayrıca demir(III) oksit de kullanılabilir.



Reaksiyon girdileri her ne olursa olsun kükürtlü bileşikler oluşmaktadır. Bu sebeple sistemde konstrüksiyon malzemesi olarak kükürt resistansı yüksek çelik kullanılmalıdır. İşlem normal şartlarda sisteme hava verilerek gerçekleştirilir. Oluşan SO<sub>2</sub> yağ yıkama sisteminde yıkanarak sistemden uzaklaştırılır [7].

Ticari amaçlı üretilen cıvanın %99,99 saflıkta olması istenmektedir. Bu sebeple üretim aşamasından sonra cıvanın rafinasyonunun sağlanması gerekmektedir. Cıva rafinasyonu için kullanılan yöntemler; kuru oksidasyon, yağ oksidasyon, elektrolitik rafinasyon ve distilasyon olmak üzere dört başlık altında incelenmektedir [7].

Kuru oksidasyon yönteminde sıvı metal içerisinde hava ya da oksijen geçirilmek suretiyle cıva içerisinde bulunan ve oksitlenebilir bileşenlerin (magnezyum, çinko, bakır, alüminyum, kalsiyum, silisyum, sodyum gibi) oksitlenmesi sağlanır. Oksidasyona uğrayan kısımların yoğunlukları cıvadan daha düşük olup bu bileşenler sıvı metal üzerinde yüzmektedir. Oksit haldeki empüriteler filtrasyon ile sistemden uzaklaştırılabilmektedirler [7].

Metalik cıva içerisinde bulunan empüriteler HCl, HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi asitler kullanılarak oksitlenebilmektedir. Bu metodun kullanılması halinde asit çözeltisinin cıva içerisinde iyi bir şekilde disperse edilmesi büyük önem arz etmektedir. Rafinasyon sonrası çözelti dekantasyon ile sistemden uzaklaştırılmaktadır. Cıva içerisinde bulunan kalıntı nem ise CaO kullanılarak cıvadan uzaklaştırılmaktadır [7].

Cıvadan daha düşük buhar basıncına sahip elementler ile cıva birbirlerinden distilasyon işlemi ile ayrılmaktadır. Cıva distilasyonu atmosferik basınçta ya da vakum altında yapılabilen rafinasyon işlemidir. Distilasyon işlemi çelik konstrüksiyon içerisinde ya da cam aparatlarda yapılabilmektedir. Distilasyon işlemi ile cıva istenilen saflığa getirilmek için tekrarlı olarak distile edilmektedir [7].

Elektrolitik rafinasyon işleminde cıva içeren perklorik asit elektrolit olarak kullanılmaktadır. Bahsi geçen rafinasyon metotları kullanılan temel yöntemler olmakla birlikte birkaç farklı metot kombine edilerek rafinasyon işlemi sağlıklı bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir [7].

## **2.5 Cıva Kullanım Alanları ve Geri Dönüşümü**

Cıva sahip olduğu eşsiz özellikler nedeniyle uzun yıllardır farklı amaçlarla kullanılmaktadır. Cıva için geleneksel uygulamalar, termometre ve basınç ölçerlerdir.

Bunların dışında bir çok uygulamada cıva kullanılmaktadır. 2000 ve 2005 yılı baz alınarak hazırlanan cıvanın kullanım alanları ve miktarları Çizelge 2.4'te gösterilmiştir [7].

**Çizelge 2.4 :** Farklı yıllara ait cıva kullanım alanları ve kullanım miktarları [15, 16]

| <b>Cıva Talebi</b>                       | <b>2000 Yılı</b>       |                      | <b>2005 Yılı</b>       |                      |
|------------------------------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
|                                          | <b>Miktar,<br/>ton</b> | <b>Miktar,<br/>%</b> | <b>Miktar,<br/>ton</b> | <b>Miktar,<br/>%</b> |
| Pil ve Akü Uygulamaları                  | 1081                   | 31                   | 400                    | 12                   |
| Klor-Alkali Prosesi                      | 797                    | 24                   | 619                    | 18                   |
| Küçük Ölçekli Altın ve Gümüş Madenciliği | 650                    | 19                   | 1000                   | 30                   |
| Elektrik ve Elektronik Uygulamaları      | 154                    | 5                    | 140                    | 4                    |
| Ölçme ve Kontrol Ekipmanları             | 166                    | 5                    | 150                    | 4                    |
| Işıklandırma                             | 91                     | 3                    | 120                    | 3                    |
| Dental Amalgam                           | 272                    | 8                    | 270                    | 8                    |
| Vinil-Klorür Monomer Üretimi             | -                      | -                    | 700                    | 20                   |
| Diğer Uygulamalar                        | 175                    | 5                    | 40                     | 1                    |
| <b>Toplam</b>                            | <b>3386</b>            | <b>100</b>           | <b>3439</b>            | <b>100</b>           |

Kullanım sonrası atık konumuna geçen cıva ürünleri cıvanın uçucu olması özelliğinden yararlanılarak distilasyon/kondensasyon işlemiyle geri dönüşüme tabi tutulmaktadır. Distilasyon işlemi sıvı metal içerisindeki bazik metallerin ve diğer empüritelerin giderilmesi için birkaç kez tekrarlanmaktadır. Cıva bu yöntem ile elektronik devrelerden, termostatlardan, dental amalgamlardan, lambalardan ve termometrelerden rahatlıkla geri kazanılabilmektedir [17].

## 2.6 Cıva Toksikolojisi

Toksikoloji, zehir bilimi olarak tanımlanmaktadır. Zehir ise canlı bir organizmada zararlı etki gösteren herhangi bir madde olarak tarif edilmektedir. Toksikoloji bilimi zehirlerin; kaynaklarını, fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini, canlı organizma içerisinde uğradığı değişimleri ve etki mekanizmalarını, toksik dozlarını, zehirlenmelerin tedavilerini, zehirlerin izolasyonunu, nitel ve nicel analizlerini, toksik maddelerin güvenceli kullanımı için risk analizlerini ve standardizasyonlarının yapılmasını kapsamaktadır [18].

Yoğunlukları 5 g/cm<sup>3</sup>'ten fazla olan metaller ağır metal olarak sınıflandırılırlar. Bakır, çinko ve demir gibi bazı ağır metaller düşük konsantrasyonlarda besinlerin içerisinde bulunmaktadır ve ancak çok yüksek konsantrasyonlarda zehir etkisi göstermektedirler. Bununla birlikte; kurşun, kadmiyum, cıva, arsenik, alüminyum ve nikel gibi ağır metaller çok düşük konsantrasyonlarda dahi zehir etkisi göstermektedirler. Bu sebeple insan ve çevre sağlığını yakından ilgilendirmektedirler. Bahsi geçen ve yüksek derecede zehirliliğe sahip ağır metallerin ayrıca besin zincirinde biyobirikime uğraması ve çocuklar da dâhil olmak üzere insanların ağır metallere; hava, su ve besin yoluyla kronik olarak maruz kalması ihtimali söz konusudur. İnsan vücudunda gerçekleşen biyobirikim sonucunda nörotoksik, nefrotoksik, fetotoksik ve teratojenik etkiler görülebilmektedir [19].

Cıva genellikle kadmiyum ve kurşun gibi elementler ile birlikte ele alınan yüksek oranda zehirli bir ağır metaldir. Bununla birlikte cıva sahip olduğu kendine has özelliklerden ötürü diğer metallerden ayrılmaktadır. Doğada cıva farklı bileşikler halinde bulunmakta ve her bileşik kendine has kimyasal özellikler göstermektedir. Kurşun ve kadmiyum gibi ağır metallerin elemental konsantrasyonlarının ölçümü ile maruz kalınan zehir etki belirlenebilmektedir. Bununla birlikte zehirlenme düzeyinin belirlenebilmesi için cıva ve bileşiklerinin en az 3 sınıfa ayrılması gerekmektedir. Bu sınıflar şu şekildedir; [20]

- Elementel cıva (Hg<sup>0</sup>)
- İnorganik cıva bileşikleri (Merküröz-Hg<sub>2</sub><sup>++</sup> ve Merkürük-Hg<sup>2+</sup>)
- Organik cıva bileşikler (Özellikle alkil cıva bileşikleri) [20]

İnorganik cıva bileşikleri; epitel hücreleri, kan hücreleri ve plazma proteinleri ile birleşerek organlarda, salgı bezlerinde ve merkezi sinir sisteminde birikebilmektedir. Bununla birlikte inorganik cıva bileşikleri diüretik ve laksatif ilaçlarda bir miktar bulunabilirler [21].

Organik cıva bileşikler gastrointestinal yoldan hızla absorbe edilirler. Absorbe edildikten sonra bu lipofilik bileşikler vücudun geri kalanına hızla dağılırlar. Özellikle serebral korteks, beyincikteki granüler hücre tabakası ve periferdeki duyu sinirlerinin membranlarında birikime uğramaktadır. Bu nedenle, zehirlenmenin temel bulguları merkezi sinir sistemini ilgilendirmektedir. Dolayısıyla zehirlenme duyuşal

ve motorik yetersizliklere neden olur. Organik cıva bileşikleri geçmişte dezenfeksiyon maddesi olarak kullanılmıştır fakat günümüzde farklı kimyasalların geliştirilmesiyle organik cıva bileşiklerinin kullanımına gerek kalmamıştır [21].

### **2.6.1 Elementel cıva toksikokinetiği ve toksikolojisi**

Kimyasal bir maddenin; absorpsiyon, metabolizma, dağılım ve atılım hızlarının ve aralarındaki ilişkinin nicel değerlendirilmesi toksikokinetik olarak tanımlanmaktadır. Elementel haldeki cıvanın toksikokinetik analizleri cıvanın inhalasyon yoluyla vücuda alınmasıyla başlamaktadır. Elementel haldeki cıvaya hava yoluyla rahatlıkla maruz kalılabilmektedir. Maruz kalınan cıvanın %74'ü insan vücudunda kalmaktadır. Kan yolu ile vücuda dağılan cıva, kan-beyin bariyeri ve plasenta da dâhil olmak üzere bütün hücre zarlarını rahatlıkla geçebilmektedir. Cıva, kan içerisinde katalazın da etkisiyle merkürük cıvaya dönüşmektedir. Bu oksidasyon alkol kullanılarak düşürülebilmektedir. Beyinde gerçekleşen katalaz aktivitesinin sınırlandırılması ile beyinin maruz kaldığı cıva miktarının azaldığı ortaya konulmuştur. Elementel cıvanın beyin dokularında birikimini sınırlayan bir diğer etken ise beyin glutatyon (GSH) seviyesidir. GSH seviyesinin %20 azalması beyinde biriken cıva miktarının %66 düşmesine sebep olmaktadır [18, 20].

Yüksek konsantrasyonlu cıva buharına inhalasyon yolu ile ileri derecede maruz kalınması halinde nefes darlığı vuku bulmaktadır. Ayrıca cıva buharına sürekli maruz kalınması halinde merkezi sinir sisteminin (CNS) etkilendiğini gösteren semptomlar ile karşılaşılabilir. Bu semptomlardan bazıları; titreme, hayal görme ve hafıza kaybıdır. Cıva zehirlenme belirtisi ve semptomlarının birçoğu hafif zehirlenme vakaları ile ilişkilidir ve maruziyet durumunun sona ermesiyle semptomlar sona ermektedir. Ancak ileri derecede bir maruziyet durumunda beyin fonksiyonlarında ve böbreklerde kalıcı hasar meydana gelebilmektedir. Cıva buharına maruz kalınmasının ardından ileri derecede nörotoksik etkiyi gösteren bileşenin  $Hg^{2+}$  iyonları olduğuna inanılmaktadır ancak bu durumla ilgili kesin bir kanıt yoktur [20].

### **2.6.2 Cıva emisyonu**

Cıva atmosfere doğal yollarla ya da antropojenik kaynaklı olarak karışabilmektedir. Atmosfere karışan cıvanın doğal kaynaklarını; volkanik ve jeotermal aktiviteler, orman yangınları ve doğal kayaların aşınması oluşturmaktadır. Doğal yollar ile gerçekleşen cıva emisyonunun yaklaşık olarak 1700 ton/yıl olduğu tahmin

edilmektedir. Antropojenik kaynaklı gerçekleşen cıva salınımının; fosil yakıt kullanımı, altın madenciliği ve metalürjik işlemler neticesinde gerçekleştiği vurgulanmaktadır. Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP)'in ortaya koyduğu raporlara göre yılda yaklaşık 2000 ton antropojenik kaynaklı cıva havaya karışmaktadır. 2005 yılına ait kıtalara bağlı olarak gerçekleşen antropojenik kaynaklı cıva salınımı Çizelge 2.5'te gösterilmiştir [6, 19].

**Çizelge 2.5 :** Antropojenik kaynaklı yıllık cıva emisyon miktarları, Yıl: 2005 [19]

| Bölge         | Emisyon Miktarı (ton/yıl) |
|---------------|---------------------------|
| Asya          | 1281 (66.5%)              |
| Kuzey Amerika | 153 (7.9%)                |
| Avrupa        | 150 (7.8%)                |
| Güney Amerika | 133 (6.9%)                |
| Afrika        | 95 (5%)                   |
| Rusya         | 74 (3.9%)                 |
| Avustralya    | 39 (2%)                   |
| Toplam        | 1930 (100%)               |

Birçok metal, su ya da kara ekosisteminde biriktikten sonra yeniden mobilize olamamaktadır ancak cıva önemli bir istisnadır. Cıva sergilediği yüksek uçuculuk özelliği ile atmosfere rahatlıkla geri dönebilmekte ve farklı bölgelere taşınabilmektedir. Cıvanın bu özelliğinden ötürü hava-su-kara ekosistemi arasında sürekli bir döngü halinde olduğu bilinmektedir. Atmosfere salınan antropojenik ve doğal kaynaklı cıvanın yanı sıra her yıl yaklaşık 1800 ton cıvanın yeniden mobilize olarak havaya karıştığı bilinmektedir [6, 19].

### 2.6.3 Cıva Zehirlenme Vakaları

Cıvanın sahip olduğu yüksek zehirlilik ve doğada kolaylıkla taşınabilir olması, bireysel ve kitlesel çapta birçok zehirlenme vakasına sebep olmuştur. 1958 yılında Japonya'da bulunan Minamata Koyu'nda cıva zehirlenmesine bağlı olarak kitlesel bir rahatsızlık tespit edilmiştir. Bu zehirlenme vakasında 68 kişi yaşamını kaybetmiş olup 397 kişi nörolojik problemlerle karşı karşıya kalmıştır. Gerçekleşen zehirlenmenin temel sebebini bu bölgedeki firmaların inorganik cıva atıklarını bölgeye şarj etmesidir. Yapılan araştırma neticesinde bu bölgeden sağlanan deniz ürünlerini tüketenlerin zehirlendiği ortaya konulmuştur [13].

1958 yılında Minamata Koyu'nda gerçekleşen vakanın bir benzeri 1965 yılında Niigata'da gerçekleşmiştir. Gerçekleşen zehirlenme vakasında 13 kişi hayatını kaybetmiş olup 330 kişinin etkilendiği belirtilmiştir [13].

1971-1972 yılları arasında Irak'ta gerçekleşen cıva zehirlenmesi vakasında 6530 kişinin hastaneye kaldırıldığı ve yaklaşık 500 kişinin yaşamını kaybettiği belirtilmektedir. Bölgede gerçekleşen cıva zehirlenmesinin tohum kaynaklı olduğu karşımıza çıkmaktadır. Ekim işlemi için bölgeye getirilen tohumların toprak altında çürümeden daha uzun süre kalabilmesi için yüzeylerinin metil-cıva ile kaplandığı ortaya çıkmıştır. Gönderilen tohumların üzerlerinin kırmızı ile boyalı olması ve tohumların taşındığı paketlerin üzerlerinde zehirlidir (☠) işareti bulunmasına rağmen bu tohumların un üretiminde kullanılması bölgede gerçekleşen zehirlenmenin temelini oluşturmaktadır [13].

Cıva zehirlenmesine dair başka bir vaka ABD'nin Vermont eyaletinde gerçekleşmiştir. 1970'li yıllardan 1980'li yıllara kadar bölgede aktif olarak üretim yapan Staco Termometre Üretim Tesisi çalışanlarının sağlık problemleri ile karşı karşıya olduğu görülmüştür. Yapılan incelemede çalışanların evlerinde, mobilyalarında hatta vücutlarında ve çocuklarının bünyelerinde cıva ile karşılaşmıştır. Zehirlenmenin fabrika kaynaklı olduğu sonucunun ortaya çıkmasıyla, fabrika 1981 yılında şehrin su kaynaklarının temizlenmesi için harcanmak üzere 289.000 dolar para cezasına çarptırılmıştır. 1984 yılında ise fabrika kapatılmıştır [13].



### 3. GÜMÜŞ

#### 3.1 Gümüşün Tarihçesi

Gümüş doğada altın gibi nabit halde bulunabilir. Bu sebeple tarih öncesi çağlardan beri bilinmektedir. Belirlenmiş en eski gümüş örnekleri Mısır'da bulunmuş olup MÖ 4157 yılına aittir. Bu tarihi takip eden yıllarda Doğu Akdeniz bölgesindeki farklı kültürlerle ait gümüş örnekleri ile karşılaşmıştır. MÖ ikinci milenyum içerisinde Fenikeliler İber Yarımadası'nda bulunan madenleri işleyerek büyük miktarlarda metalik gümüş elde etmişlerdir ve sahip oldukları ticaret ağı ile farklı bölgelere bu gümüşü dağıtmışlardır [22].

Metalik gümüş üretiminde kayda değer ilk artış MÖ 500'lü yıllarda gerçekleşmiştir. Bu yıllarda Yunanlılar'ın Laurion madenini işlemeleri önemli bir sebeptir. Yunanlılar ayrıca Trakya, Anadolu ve tüm Ege Bölgesinde gümüş madenciliği yapmışlardır. Atina Devletinin temellerinin büyük ölçüde yapılan gümüş madenciliğine ve gümüş paralara bağlı olduğu görülmektedir. Yunanlılar'dan sonraki yıllarda, Orta ve Kuzey Avrupa'da, hristiyanlık öncesi dönemde de gümüş madenciliği yapılmaktadır. Benzer şekilde; Hindistan, Çin ve Japonya'da gümüş madenciliği antik çağlara dayanmaktadır [22].

Kavimler Göçüyle Germen kavimlerinin Avrupa'ya dağılmasıyla gümüş madenciliği ve üretimi kesintiye uğramıştır. Bununla birlikte Karolenj Hanedanlığının batıda organize olmasıyla üretim yeniden başlamıştır [22].

Orta Çağ'a gelindiğinde gümüş madenciliği ve üretimi Orta Avrupa'ya yayılmıştır. Bohemya, İsveç, Saksonya, Erzgebirge, Alsas, Silezya ve Macaristan, Orta Avrupa'da gümüş madenciliği yapılan bazı bölgelerdir. Bahsi geçen bu bölgelerdeki gümüş madenleri Orta Çağ'ın sonuna gelmeden tükenmiştir. Bununla birlikte benzer yıllarda Hindistan, Japonya ve Çin'de gümüş madenciliği yapılmaya devam etmektedir [22].

Amerika kıtasının keşfiyle bu bölgede bulunan zengin gümüş rezervleri İspanyollar tarafından yağmalanarak Avrupa'ya getirilmiştir. Ayrıca bu bölgede keşfedilen yeni

maden yatakları neticesinde, Amerika kıta bazında Avrupa'dan daha çok altın üretir bir konuma geçmiştir. Bu duruma bağlı olarak fiyatlar düşüşe geçmiştir. 1700'lü yıllardan itibaren dünya çapında toplam gümüş üretiminin büyük bölümü Orta ve Güney Amerika bölgesi tarafından karşılanmaktadır. 1800'lü yıllara gelindiğinde dünya gümüş üretiminin büyük kısmının Kuzey Amerika'dan sağlandığı görülmektedir. Bununla birlikte kayda değer miktarda gümüş üretiminin Rusya ve Avustralya'da yapıldığı bilinmektedir. İkinci Dünya Savaşı'nın ardından Polonya yeni keşfedilen gümüşlü bakır yatakları sebebiyle önemli gümüş üreticilerinden biri konumuna yükselmiştir [22].

Tıp tarihinde gümüşün konumuna bakıldığında, farklı hastalıkların tedavisinde kullanıldığı görülmektedir. Milattan sonra (MS) 700'lü yıllarda müslüman tıp okullarına bakıldığında gümüş tuzlarının tedavi amaçlı kullanımıyla karşılaşılmaktadır. Ayrıca İbni Sina, MS 980'de gümüşü; kan temizleme, çarpıntı giderme ve ağız kokusunu önleme amacıyla kullanmış ve reçete etmiştir. Bununla birlikte, İbni Sina oral gümüş alımı sonrası sklerada mavimsi renk değişikliği şeklinde ortaya çıkan arjiri vakasını bildirmiştir. Tıp tarihinde gümüşün yalnızca müslüman tıp okullarında değil Avrupa'da da tedavi amaçlı kullanıldığı görülmektedir. Paracelsus, nitrik ve sülfirik asit içerisinde çözülmüş gümüşün sistematik olarak kullanılmasını tavsiye etmiştir. 17. yüzyılda yaşamış bir doktor olan Angelo Sala, psikolojik sorunların düzeltilmesi için sistemik olarak gümüş nitrat kullanılmasını önermiştir. Ancak İbni Sina ile benzer şekilde sistematik gümüş kullanımı sonrası arjiri vakasını bildirmiştir [23].

Gümüş ve gümüşlü bileşikler, 18. yüzyılın başlarına gelindiğinde eskisi kadar kullanılmaz oldular. Bununla birlikte gümüş nitratın epilepsi ve diğer nörolojik rahatsızlıkların tedavisindeki kullanımı 19. yüzyılın sonlarına kadar devam etmiştir. Günümüzde ise gümüş bileşikleri sadece lokal etkileri için kullanılmaktadır. Gümüş nitrat ve gümüş-protein kompleksleri sahip oldukları antibakteriyel özelliklerden ötürü kullanılmaktadır [23].

### 3.2 Gümüşün Fiziksel Özellikleri

Gümüşün fiziksel özellikleri genel olarak bakır ve altın arasındadır. Bu üç element çok güçlü benzerlikler sergilemektedirler. Bununla birlikte gümüşün çok farklı davranışları da mevcuttur. Bu durum direkt olarak  $4d^{10}5s^1$  elektronik

konfigürasyonu ve atomik yarıçapların düzensizlikleri ile alakalıdır. Gümüşe ait bazı fiziksel özellikler Çizelge 3.1’de verilmiştir [22].

**Çizelge 3.1 : Gümüşün fiziksel özellikleri [22]**

| Özellik                                 | Birim                              | Değer  |
|-----------------------------------------|------------------------------------|--------|
| Ergime Sıcaklığı                        | °C                                 | 961,9  |
| Kaynama Sıcaklığı                       | °C                                 | 2210   |
| Yoğunluk, katı (20 °C)                  | g/cm <sup>3</sup>                  | 10,49  |
| Yoğunluk, sıvı (961,9)                  | g/cm <sup>3</sup>                  | 9,30   |
| Spesifik Isı Kapasitesi, C <sub>p</sub> | J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> | 0,23   |
| Termal İletkenlik                       | W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>  | 418    |
| Özdirenç (0 °C)                         | Ω cm                               | 1,685  |
| Çekme Mukavemeti                        | MPa                                | 140    |
| Elastisite Modülü                       | MPa                                | 82.000 |

Metalik gümüş, bakır ve altın gibi yüzey merkezli kübik sistemde kristalize olmaktadır. Yüzey merkezli kübik sistemin bir getirisi olarak her metal atomu 12 atom tarafından çevrelenmektedir. Bu durumun sağladığı yüksek simetri sebebiyle gümüş mekanik olarak yüksek şekil verilebilirliğe sahiptir [22].

### 3.3 Gümüşün Kimyasal Özellikleri

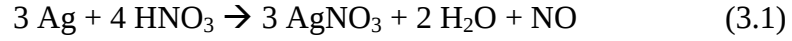
Gümüş, altın ve platin grubu metaller gibi soy bir metaldir. Atom numarası 47 olan gümüşün atomik kütlesi 107,8682 g/mol’dür. Gümüşün elektronik konfigürasyonu [Kr] 4d<sup>10</sup>5s<sup>1</sup> şeklindedir. 5s<sup>1</sup>kabuğu temel valans orbitalini oluşturmaktadır ve bu orbital oksidasyonu sağlamaktadır. 4d kabuğu ayrıca valans orbitali olarak davranabilmektedir. Bu durum sonucunda gümüş +2 ve +3 olarak yükseltgenebilmektedir. Valans elektronları arasındaki enerjinin düşük olması sebebiyle gümüş kovalent bağlı kompleksler yapmaya meyillidir [22].

Ergimiş gümüş içerisinde yüksek miktarda oksijen çözölebilmektedir. 1000 °C’deki 1 cm<sup>3</sup> sıvı gümüş içerisinde yaklaşık 20 cm<sup>3</sup> O<sub>2</sub> çözölebilmektedir. Bununla birlikte ergime sıcaklığının altında bu değer 1/40 oranında düşmektedir [22].

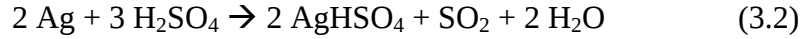
Halojenler gümüş ile şiddetli bir şekilde reaksiyona girmektedirler. Nemli klorür gazı düşük sıcaklıklarda bile gümüşü korozyona uğratabilmektedir. Ozon gazı oksitlenmeye bağlı olarak gümüş yüzeyini karartmaktadır. Hidrojen sülfür ve diğer

sülfürlü çözeltiler, gümüş yüzeyinde siyah gümüş sülfür bileşiğinin oluşmasına sebep olmaktadır [22].

Metalik gümüşün su içerisindeki çözünürlüğü çok düşüktür ancak çözünen miktar suyun bakterisidal etki göstermesi için yeterlidir. Metalik gümüşü çözeltiye almak adına genellikle sıcak, konsantre nitrik asit seçilmektedir. Gerçekleşen kimyasal reaksiyon (3.1) aşağıda verilmiştir [22].



Nitrik asit dışında gümüş sıcak konsantre sülfürik asit içerisinde de çok hızlı bir şekilde çözülmemektedir. Sistem içerisinde çözünmüş oksijen ya da hidrojen peroksit bulunması halinde reaksiyon hızı fark edilebilir şekilde artmaktadır. Gerçekleşen kimyasal reaksiyon (3.2) verilmiştir [22].



Metalik gümüş kral suyu ile muamele edildiğinde etkin bir şekilde reaksiyon (3.3) gerçekleşmektedir. Bununla birlikte gümüş yüzeyi çok hızlı bir şekilde gümüş klorür kaplanacak ve bu durum reaksiyonun gerçekleşmesini engelleyecektir [22].



Gümüş, sistem içerisinde oksijen bulunmamak kaydıyla 550 °C'ye kadar sodyum hidroksite direnç göstermektedir. Potasyum hidroksit sodyum hidroksite nazaran daha agresif etki yaratmaktadır. Metalik gümüş; sodyum peroksit, potasyum nitrat, sodyum karbonat, potasyum hidrojen sülfat ve potasyum siyanür gibi ergimiş tuzlar tarafından korozyona uğratabilmektedir [22].

### 3.4 Gümüş Metalurjisi ve Üretimi

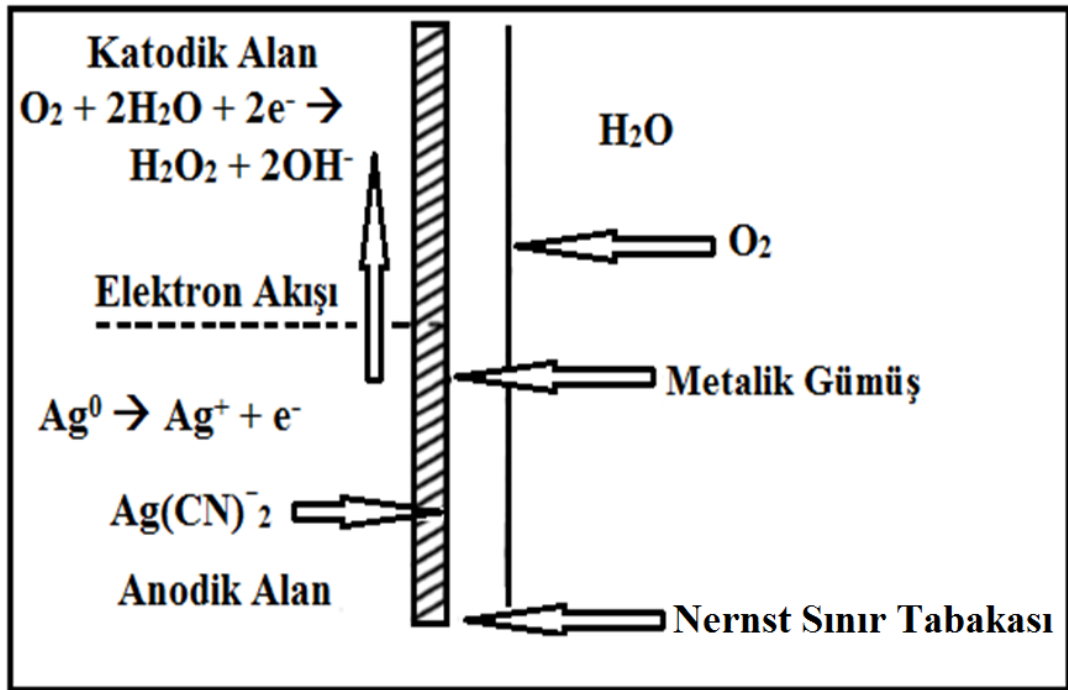
#### 3.4.1 Ergitme

Gümüş teneörünün yüksek olmasına bağlı olarak geçmiş yıllarda büyük miktarda gümüş yalnızca basit bir ergitme işlemiyle elde edilebilmekteydi. Oksitleyici şartlarda yapılan ergitme işlemiyle empürite elementler cürufa çekilirken geriye yalnızca gümüş bırakılarak gümüş saflaştırılmaktaydı. Bu yöntemde kullanılacak cevherin gümüş tenörü yüksek olup, cevher büyük oranda elemental gümüş, gümüş sülfür ve gümüş tuzlarını içermektedir [22].

### 3.4.2 Siyanürleme prosesi

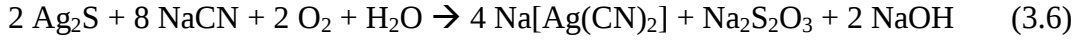
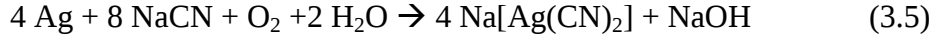
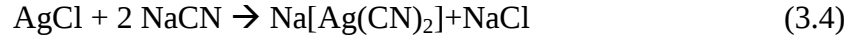
Gümüşün yüksek derecede ekonomik olarak ve rahatlıkla kazanılabildiği önemli bir üretim yöntemi siyanür ile liç işlemidir. Uzun yıllardır uygulanan siyanür ile liç işlemi katı-sıvı ara yüzeylerinde bir takım reaksiyonları içermektedir. Bu reaksiyonlar birbirlerini izleyen kademeler şeklinde yürümektedir. Siyanür ile gümüş çözündürme işleminde katı-sıvı etkileşimi Şekil 3.1’de gösterilmektedir. Ayrıca bahsedilen kademeler şu şekildedir; [22, 24]

1. Çözelti içerisinde bulunan oksijenin katı yüzeylerine absorblanması
2. Çözünen siyanür ve oksijenin katı-sıvı ara yüzeyine iletilmesi
3.  $\text{CN}^-$  ve  $\text{O}_2$ ’nin katı yüzeyine adsorbsiyonu
4. Elektrokimyasal reaksiyon neticesinde siyanürlü kompleks bileşiklerinin oluşması
5. Katı yüzeylerinden siyanür bileşiklerinin ve diğer reaksiyon ürünlerinin ayrılması ve çözeltiye geçmesi [24]



Şekil 3.1 : Siyanür liç işleminde katı-sıvı etkileşimi [24]

Gümüş içeren cevher, siyanür liç işlemi öncesi kırılmakta ve yaş öğütme işlemine tabi tutulmaktadır. Sonrasında sodyum siyanür çözeltisi içerisinde, pachuca tanklarında bir miktar süre ile liç işlemine tabi tutulmaktadır. Liç işlemi sırasında gümüş bileşiklerinin siyanür ile verdikleri reaksiyonlar şu şekildedir; [22]



Liç işlemi sonrası kalan katı atık tükür vasıtasıyla ayrılır. Sonraki işlem çözelti içerisindeki gümüşün metalik çinko ile sement edilmesi işlemidir. Çinko ile sementasyonun dışında iyon değıştirici ya da elektrolitik redüksiyon işlemi de uygulanabilir. Bunların dışında diğerk bir yöntem, çözelti içerisindeki gümüşün aktif karbon ile alınmasıdır [22].

Gümüş cevherleşmesinin siyanür çözeltisi içerisinde çözünmeyen prostit-Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub> ve pirarjirit-Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub> minerallerini içermesi halinde siyanür liçi öncesi klorlayıcı kavurma gerekmektedir. Ayrıca cevherin kaba gümüş taneleri ve mangan içermesi halinde çözümendirme işlemi zorlaşmaktadır. Genel olarak gümüş cevherlerinin siyanür ile işlenmesi altın işletmeciliğine nazaran daha yavaş gerçekleşmektedir. Ayrıca gümüş mineralleri için siyanür ile çözümlendirme işlemi AgCl ve metalik Ag için %98'lere varan verimle gerçekleşirken diğerk cevherlerde verim %80'lere kadar gerilemektedir [22].

### 3.4.3 Gümüş hurdalarının geri kazanımı

Gümüş içeren hurdalar genellikle değışken miktarlarda altın, bakır ve platin grubu metalleri de içermektedirler. Bu sebeple ikincil kaynaklardan gümüş kazanımının birinci adımını atık konumundaki hurdaların çözümlendirilmesi oluşturmaktadır. Liç işlemi nitrik asit veya sülfürik asit ile yapılmaktadır. Nitrik asit ile liç işlemi Ortaçağ'dan itibaren kullanılmaktadır. Sıcak, konsantre sülfürik asit ile çözümlendirme işlemi ise 1800'lü yılların başında geliştirilmiş ve II. Dünya Savaşı sonuna kadar yoğun olarak kullanılmıştır. Liç işleminden sonra, çözelti içerisindeki gümüşün kazanımı elektroliz ile yapılırken daha soy olan platin grubu metaller ve altın çözünmeden kalmaktadır [25].

#### 3.4.3.1 Nitrik asit ile selektif çözümlendirme işlemi

Gümüş içeriği yüksek Au, Ag ve Cu alaşımlarındaki bakır ve gümüş, nitrat tuzları şeklinde çözeltiye geçerken altının çözünmeden serbest kalması (ifraz) esasına dayanmaktadır. Oksidasyon potansiyelleri hidrojenden yüksek olan metaller asit

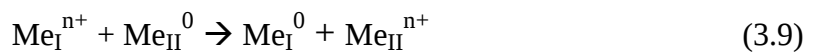
içerisinde çözünürken hidrojen çıkarmazlar. Bu elementlerin çözeltiye geçmesi için asit radikallerini parçalamaları gerekmektedir. Nitrik asit yapılan çözme işlemi sırasında gerçekleşen reaksiyon (3.1) neticesinde NO<sub>x</sub> gazları açığa çıkmaktadır. Bu gazlar insan ve çevre sağlığı açısından tehlikelidirler. Nitrik asit ile liç edilecek gümüş bazlı alaşımlardaki altın oranı önemli bir husustur. Alaşımın altın içeriği Tamman tarafından belirlenmiş bölgeye girdiğinde nitrik asit ile çözündürme işlemi yapmak mümkün değildir [25].

#### 3.4.3.2 Sülfürik asit ile selektif çözündürme

Bakır oranı düşük Au-Ag alaşımları içerisindeki gümüş, sıcak ve konsantre sülfürik asit içerisinde rahatlıkla çözünmektedir. Reaksiyon (3.2) neticesinde gümüş, AgHSO<sub>4</sub> şeklinde çözeltiye geçmektedir. Çözeltinin saf su ile seyreltilmesi halinde gümüş düşük çözünürlüklü Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bileşiği şeklinde çökmektedir. Hurda alaşım içerisindeki bakır miktarının fazla olması halinde liç haznesine hava üflenir ya da oksitleyici bir ajan takviyesi yapılır. Bu yöntemin nitrik asit ile liç işlemine nazaran en büyük avantajı çok hızlı gerçekleşmesi ve çözünme hızının altın/gümüş oranından bağımsız olmasıdır. Ayrıca sülfürik asit, nitrik asite nazaran daha ucuz bir kimyasaldır. Her iki yöntemin ortak dezavantajı liç işlemi sırasında zehirli gazların ortaya çıkışı ve bu gazların etkisiz hale getirilmeleri zorunluluğudur. Bu sebeple özellikle altın ve bakır oranı düşük gümüş hurdalarının işlenmesi için en uygun yöntemin elektrolitik rafinasyon olduğu belirtilmektedir [25].

### 3.5 Sementasyon

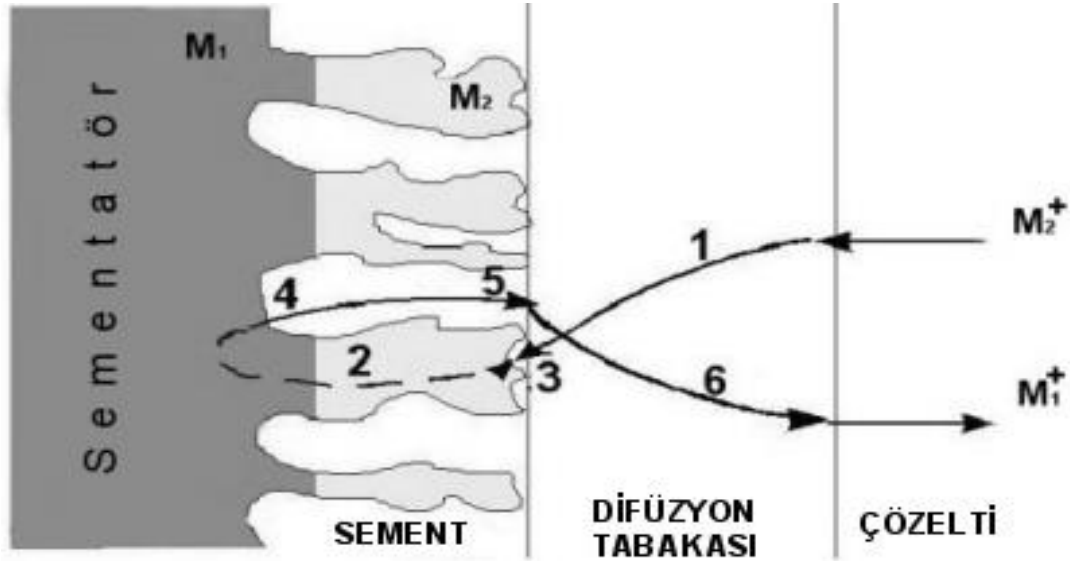
Sementasyon, çözelti içerisinde bulunan nispeten soy bir metal iyonunun o metalden daha bazik bir metalin elementel halde ilave edilerek redüklenmesi işlemi olarak tanımlanmaktadır. Sementasyon işlemi oksidasyon (3.7) ve redüksiyon (3.8) olmak üzere iki kademedен oluşan elektrokimyasal bir reaksiyondur (3.9). İlave edilen metal; toz, hurda, talaş, plaka ya da blok halinde olabilir [25].



Sementasyon prosesinde çözültiden redükleyici olarak kullanılan metale sementatör, çözültiden metalik halde kazanılan daha soy metale ise sement adı verilir. Sementasyon işleminin endüstriyel amaçlı olarak kullanılan uygulamalarında en çok karşılaşılan metal çift Cu-Fe çiftidir. Bu metal-iyon çiftinden farklı olarak sementasyon reaksiyonlarının teknolojik olarak kullanımı çeşitlilik göstermektedir. Sementasyon işleminin kullanıldığı başlıca alanlar şu şekilde sıralanmaktadır; [25]

- ❖ Metallerin sulu çözeltilerinden kazanılmasında veya giderilmesi
- ❖ Çözünmeyen tuzlarının süspansiyonlarından kazanımı
- ❖ Metal çözeltilerinden istenmeyen empüritelerin giderilmesi
- ❖ İki metalin çözeltide ayırımında
- ❖ Akımsız kaplama
- ❖ Birbiri içerisinde çözünürlüğü bulunmayan veya çok az olan iki metalin alaşımının hazırlanması [25]

Sementasyon reaksiyonları genellikle difüzyon kontrollü olarak gerçekleşen reaksiyonlardır ve reaksiyonun ilerlemesi faz sınırında gerçekleşen 6 temel adıma bağlıdır. Bu temel adımlar Şekil 3.2’de ayrıntılı bir şekilde gösterilmektedir [25].



**Şekil 3.2 :** Sementasyon reaksiyonlarının temel kademeleri [25]

Bahsi geçen temel adımlar şu şekilde gerçekleşmektedir;

1. Metal iyonlarının difüzyon tabakasını aşmak suretiyle reaksiyon yüzeyine migrasyonu,
2. Çözünmüş metalin sağladığı elektronların metal içerisine akışı,

3. Redüklenen metal iyonlarının kristalizasyonu,
4. Oksidasyona uğrayan metalin çözeltiye geçişi,
5. Çözünmüş metal iyonlarının reaksiyon yüzeyine transferi,
6. Çözünmüş metal iyonlarının difüzyon tabakasından geçerek çözeltiye taşınımı [25]

Sementasyon reaksiyonlarında dikkat edilmesi gereken önemli bir husus sement/sementatör çiftine ait standart oksidasyon potansiyelleri arasındaki farktır. Bu fark reaksiyonun gerçekleşmesinde kimyasal itici gücü teşkil etmektedir. Bu sebeple sementasyon prosesleri için sementatör cinsi önem teşkil etmektedir. Ayrıca sementasyon işlemi için önemli olarak tanımlanan değişkenler; sıcaklık, pH ve çözelti konsantrasyonudur [25].



#### **4. DENTAL AMALGAM**

Ağızda bulunan mikroorganizmaların gerçekleştirdiği metabolik aktiviteler neticesinde mineralize diş yapısının bozulması diş çürümesi olarak tanımlanmaktadır. Çürüyen, hasara uğrayan dişlerin restorasyonunda ilk adımı çürümeye maruz kalmış bölgenin kaldırılması oluşturmaktadır. Modern klinik uygulamalarda hasarlı bölge karbon çeliğinden imal edilmiş bir aşındırıcı kullanılarak kaldırılmakta ve sonrasında boşaltılan bu bölge dezenfekte edilerek doldurulmaktadır. Günümüzde dolgu amaçlı kullanılabilecek farklı malzeme grupları bulunmaktadır. Bu malzemeler içerisinde amalgam dolgular özel bir yere sahiptir. Cıvanın diğer metallerle birleşerek yaptığı alaşımlar amalgam olarak bilinmektedir. Amalgamlar endüstride birçok farklı amaç ile kullanılmaktadır. Bununla birlikte amalgam karşımıza en çok dental uygulamalarda çıkmaktadır [7, 26].

##### **4.1 Dental Amalgamın Tarihi**

Amalgamın işlevini yitiren dişlerde restorasyon amaçlı kullanımı ilk olarak 1800’lü yılların başında Avrupa’da gerçekleşmiştir. Cıva gibi yüksek derecede toksik etkiye sahip olduğu bilinen bir elementin amalgam olarak dişlerde kullanılması büyük bir tepkiye yola açmıştır ve amalgamın dental uygulamalarda kullanımının etik olmadığı düşünülmüştür. Bu durum neticesinde American Society of Dental Surgeons (ASDS) tarafından 1843 yılında “Amalgam Savaşı” olarak bilinen çalışma başlatılmıştır. Ancak toplum kanadında beklenen tepkinin görülememesi ve amalgamın metalürjik yapısına bağlı olarak sanıldığı kadar zararlı olmadığına anlaşılmaya başlanınca ASDS 1855 yılında Amalgam Savaşı’ndan çekilmiştir. Bununla birlikte güvenilirliği daha yüksek amalgam bileşimleri üretme cabası giderek artmıştır. Bu çalışmaları yürüten kişiler arasında en önemlisi 1896 yılında yayınladığı “Manual of Operative Dentistry” adlı çalışmayla G. V. Black’tir. Black çalışmasında dişlerde meydana gelen oyukları güvenli bir şekilde dolduracak yeni amalgam bileşimleri ortaya koymuştur ve bu bileşimlerin mekanik özelliklerini açıklamıştır. Black’in yaptığı çalışmanın ardından 1929 yılında American Dental Association (ASA), dental

amalgamlar için bir takım spesifikasyonlar ortaya koymuştur ve dental amalgamların bu spesifikasyonlar baz alınarak üretilmesi zorunlu koşulmuştur. Kullanılan amalgamın belirlenen spesifikasyonları sağlayıp sağlayamadığı, malzemeye uygulanan testler ile belirlenmektedir. Bu spesifikasyonların belirlenmesi ve kullanılmasındaki en önemli amaç düşük performans sergileyen ürünlerin piyasadan elimine edilmesini sağlamaktır [26, 27].

#### 4.2 Dental Amalgam Bileşimleri

Dental amaçlı amalgamların üretiminde kullanılan alaşımlar büyük oranda; gümüş, kalay ve bakırdan oluşmaktadır. Bu alaşıma ait kompozisyon bilgileri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Amalgam alaşımları ve cıva piyasaya ayrı ayrı ya da tek bir ürün olarak sürülebilmektedir. Örneğin hazır amalgam kapsüllerinde miktarları önceden ayarlanmış cıva ve alaşım elementi aynı ortam içerisinde bulunmakta fakat birbirlerine karışmaları engellenmektedir. Hazır amalgam kapsülleri Şekil 4.1’de gösterilmiştir [28].

**Çizelge 4.1 :** Dental amalgam üretiminde kullanılan alaşım içeriği [28]

| Element          | Kütlece Miktar, % |
|------------------|-------------------|
| <b>Gümüş</b>     | $\geq 40$         |
| <b>Kalay</b>     | $\leq 32$         |
| <b>Bakır</b>     | $\leq 30$         |
| <b>İndiyum</b>   | $\leq 5$          |
| <b>Palladyum</b> | $\leq 1$          |
| <b>Platin</b>    | $\leq 1$          |
| <b>Çinko</b>     | $\leq 2$          |
| <b>Cıva</b>      | $\leq 3$          |

Çizelge 4.1’de verilen bileşim sınırları içerisindeki alaşım kullanılarak üretilen amalgamlar, içerdikleri bakır miktarına göre düşük bakır içerikli amalgamlar ve yüksek bakırlı içerikli amalgamlar olmak üzere ikiye ayrılır. Klinik uygulamalar söz konusu olduğunda birçok ülkede yalnızca yüksek bakır içerikli amalgamların kullanılmasına izin verilmektedir. Bu durumun en önemli sebebi yüksek bakır

içerikli amalgamların sağladığı metalürjik ve mekanik avantajlardır. Düşük ve yüksek bakır içerikli amalgamlara ait bileşim bilgileri Çizelge 4.2’de verilmiştir.



**Şekil 4.1 : Hazır amalgam kapsülleri [29]**

**Çizelge 4.2 : Düşük ve yüksek bakır içerikli amalgamlara ait bileşim bilgileri [9]**

| Düşük Bakır İçerikli Amalgam  |        |                     | Kullanılan Standart Malzemeler |
|-------------------------------|--------|---------------------|--------------------------------|
| Gümüş:                        | %68-70 | + Cıva<br>(%45-%50) | New True Dentalloy             |
| Kalay:                        | %26-27 |                     | Spheraloy                      |
| Bakır:                        | %4-5   |                     | Velvalloy                      |
| Çinko:                        | %0-1   |                     |                                |
| Yüksek Bakır İçerikli Amalgam |        |                     | Kullanılan Standart Malzemeler |
| Gümüş:                        | %40-70 | + Cıva<br>(%40-45)  | Contour                        |
| Kalay:                        | %22-30 |                     | Dispersalloy                   |
| Bakır:                        | %13-30 |                     | Tytin                          |
| Çinko:                        | %0-1   |                     | Valiant PhD                    |

#### **4.3 Dental Amalgamlarda Bulunan Metalürjik Fazlar**

Dental uygulamalarda kullanılan amalgam, ana bileşeni gümüş ve kalay olan toz haldeki alaşım ile sıvı haldeki cıvanın karıştırılmasıyla elde edilir. Bu işlem literatürde amalgamlaştırma olarak geçmektedir. Amalgamlaştırma işlemi genel olarak titreşimli karıştırıcılarda gerçekleştirilir. Genel olarak karıştırma işlemi 30

saniyedir. Yeni karıştırılmış amalgam plastik yapıya sahip olup, bu sayede diş içerisinde oluşturulan oyuğu rahatlıkla doldurabilmektedir. Sürenin ilerlemesine müteakiben amalgam sertleşmektedir [26].

Amalgamlştırma prosesi sırasında gümüş-kalay alaşımı yüzeyleri boyunca sıvı cıva içerisinde çözölmektedir. Bu proses yapı içerisinde yeni fazların oluşumuna sebep olmaktadır. Bu yeni fazlar katı halde olup plastik haldeki amalgamın rijitleşmesine sebep olmaktadır. Bu reaksiyonlar sonucunda oluşan metalürjik fazlar Çizelge 4.3’de ayrıntılı şekilde gösterilmiştir [26].

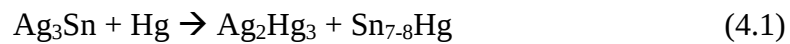
**Çizelge 4.3 : Dental amalgamın içerisinde bulunan nihai fazlar [26]**

| <b>Faz</b>                 | <b>Kimyasal Formöl</b>     |
|----------------------------|----------------------------|
| $\gamma$                   | $\text{Ag}_3\text{Sn}$     |
| $\gamma_1$                 | $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$   |
| $\gamma_2$                 | $\text{Sn}_{7-8}\text{Hg}$ |
| $\epsilon$                 | $\text{Cu}_3\text{Sn}$     |
| $\eta$                     | $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$   |
| <b>Gümüş-Bakır Ötektik</b> | <b>Ag-Cu</b>               |

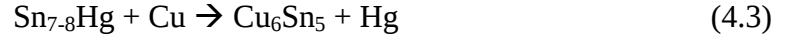
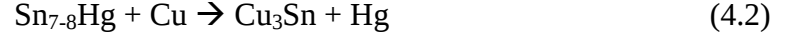
Oluşan bu fazlara ait metalurjik özellikler karmaşık olup nihai fazlar kullanılan başlangıç alaşımının içeriğine göre değişiklik göstermektedir. Nihai fazların farklı özelliklere sahip olduğu düşünölecek olursa bileşime bağılı olarak amalgamın özellikleri de değişmektedir. Gümüş-Kalay alaşımının %4’ün altında bakır içermesi halinde Ag-Sn alaşımı sertleşmekte, mukavemeti artmaktadır ve bu durum kırılğanlığı arttırmaktadır. Bunun tersine alaşımın %4-5 civarında ve üzerinde bakır içermesi halinde ayrıık fazlar halinde  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  oluşmaktadır. Ayrıık  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  fazları alaşımın işlenebilirliğini arttırmakta ve kırılğanlığını azaltmaktadır [26].

Genellikle %1 civarında çinko dental amalgam üretiminde kullanılmaktadır. Yapı içerisinde çinko bulunması halinde amalgamlştırma prosesinin son aşamasında ürün sertleşmekte ve kırılğanlığı çinko içermeyen bileşime nazaran artmaktadır. Bununla birlikte yapıya çinko eklemenin temel sebebi çinkonun oksijene afinitesinin diğeri metallere nazaran daha yüksek olması ve diğeri metal oksitlerin oluşumuna engel olarak korozyonu azaltmasıdır [26].

Amalgamlştırma sırasında meydana gelen ilk reaksiyon cıva ile gümüş-kalay arasındadır. Oluşan temel reaksiyon şu şekildedir;



Nihai alaşım, yapısında büyük miktarda reaksiyona girmemiş  $\gamma$ -Ag<sub>3</sub>Sn fazını bulundurabilir. Modern amalgam bileşimleri yapısında %30'a varan miktarlarda bakır içerebilir. Bu durumda bir sonraki aşamada aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir;



(4.2) ve (4.3) numaralı reaksiyonlar sonucunda oluşan elementel haldeki cıva, bir sonraki aşamada Ag-Sn alaşımı ile reaksiyona girmekte ve sonuç olarak yapıda bulunması istenen  $\gamma_1$ -Ag<sub>2</sub>Hg<sub>3</sub> fazı oluşmaktadır. Bu reaksiyonların gerçekleşmesi malzeme performansı açısında birçok avantaj sağlamaktadır. (4.2) ve (4.3) numaralı reaksiyonlar sonucunda gelişen yapı sürmeye ve korozyona karşı daha dirençlidir. Korozyonun elimine edilmiş olması özellikle önemli bir avantajdır çünkü cıvanın dolgudan serbest kalması halinde direkt olarak amalgam kullanıcısının gastro-intestinal sistemine girmektedir. Ayrıca bu reaksiyonlar sonucunda üretilen malzeme diğer geleneksel amalgamlara nazaran en yüksek mukavemet değerine daha hızlı erişmektedir [26,30].

#### 4.4 Dental Amalgam Toksikolojisi

Dental amalgamlar bir asrı aşkın suredir dişlerde restorasyon amaçlı kullanılan önemli bir alaşım grubudur. Restorasyon işlemi öncesi gerçekleştirilen amalgamasyon işlemi sırasında bir miktar cıva açığa çıkmakta ve açığa çıkan cıva buharı sağlık personelini ve hastayı etkilemektedir. Bahsi geçen mesleki tehdit birçok çalışmaya konu olmuştur. İdrar içerisinde 500 nmol/L üzerinde metalik cıva ile karşılaşılması halinde kronik bilişsel problemler ile karşılaşılacağı hususunda önemli kaygılar bulunmaktadır [9, 20].

Diş içerisine yerleştirilen amalgamdan gerçekleşen cıva salınımının büyük ölçüde çiğnemeye ve yenilen yemeğin sıcaklığına bağlı olarak gerçekleştiği belirtilmektedir. Ayrıca idrarda bulunan cıva miktarının ağızda bulunan dental amalgam dolgu sayısını yansıttığı bilinmektedir. Amalgam ile doldurulmuş diş boşluğunda çok nadir olmakla birlikte alerjik reaksiyonlar oluşabilmektedir. Bu durumun ötesinde, amalgam dolgular neticesinde karşılaşılan biyolojik etkiler cıva buharı veya Hg<sup>2+</sup> iyonunun etkisiyle benzer olacaktır. Literatürde cıva buharı maruziyeti ile ilişkilendirilmiş bir çok semptom ve hastalık bulunmaktadır. Örneğin, cıva

zehirlenmesinin alzaymır hastalığı ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Alzaymır hastalarının beyinlerinden alınan örneklerde yüksek miktarda cıva ile karşılaşmıştır. Ancak bu durumun, membranlarda meydana gelen bir hasar neticesinde de gerçekleşmiş olabileceği ihtimaller dâhilindedir. Sonuç olarak, gerçekleşen olaylar arasında hangisinin sonuç hangisinin neden olduğu hususunda araştırmacılar çelişkide kalmaktadırlar [20].

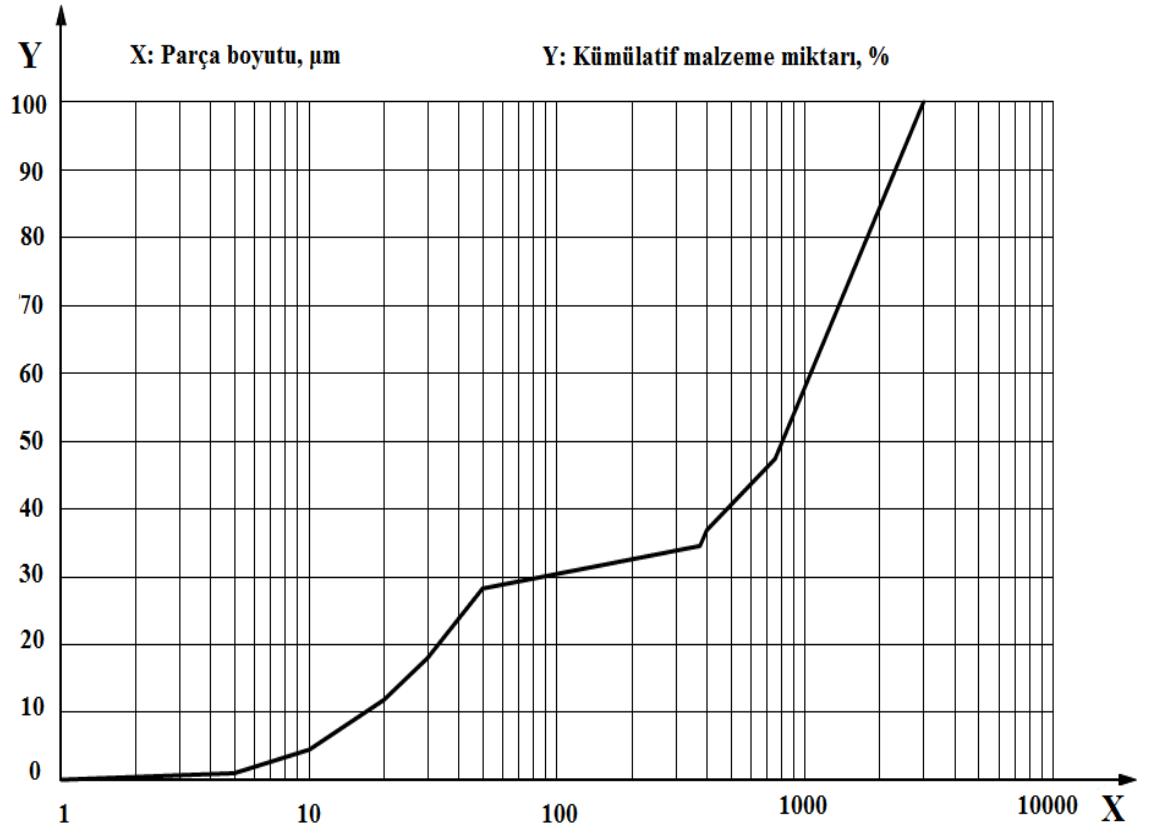
Dental amalgamlar; çoklu skleroz, artrit, ruhsal bozukluklar gibi birçok hastalıkla alakalı olduğu iddia edilerek eleştirilmektedirler. Amalgam dolguya sahip insanların kanında, diğer insanlara nazaran daha yüksek cıva konsantrasyonu ile karşılaşmaktadır. Bununla birlikte 1994 yılında yayınlanan diş hekimliği ile ilgili bir makalede, diş hekimleri ve çalışanlarının normal insanlara oranla vücutlarında daha çok cıva yükü olmasına rağmen herhangi bir hastalığa daha yüksek oranda yakalanmadıkları belirtilmiştir. Buna rağmen; Norveç, İsveç ve Danimarka gibi bazı ülkelerde amalgam dolgular 2008 yılı itibarıyla yasaklanmıştır. Bu yasanın çıkartılmasındaki temel sebep, amalgam dolguların insan vücuduna zarar verebileceği ihtimalinin varlığıdır. Ayrıca kompozit dolguların amalgam dolgularla yarış edebilecek düzeyde gelişmiş olması bu yasağı uygulanabilir kılmaktadır [6].

#### **4.5 Dental Amalgam Atıklarının Çevresel Etkileri**

Türkiye’de yürürlükte bulunan, 31.12.2004 tarihli ve 25687 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’nde sektörlere göre atık sularda bulunabilecek kirlenici bileşenler için üst sınır değerleri belirtilmektedir. Dişçilikte ya da sağlık sektörlerinde oluşan atık sularda bulunabilecek maksimum cıva miktarı net bir şekilde belirtilmemekle birlikte bu değer tüm sektörler için 0,05 mg/L olarak tanımlanmıştır. Çizelge 4.4’te dişçilikte kullanılan bazı amalgam markaları, üretici firmaları ve bir doz kapsüllerinin cıva içerikleri verilmiştir. Tablodaki değerler ile karşılaştırıldığında, en düşük cıva içeriğine sahip amalgam bileşiminin bir kapsülünün dahi kontrolsüz bir şekilde kanalizasyona verilmesi; tonlarca suyun belirlenen sınırın üzerinde cıva ile kirlenmesi anlamına gelmektedir. Ayrıca Şekil 4.2’de dental restorasyon sonrası oluşan amalgam atıklarının boyut dağılımı verilmiştir. Bahsi geçen atıkların ince boyutlarda oluşması, insan ve çevre sağlığı açısından önemli bir tehdit unsurudur. Bu partiküller şehir hatlarında rahatlıkla hareket edebilmekte ve su ekosistemini kirlitebilmektedir [31].

**Çizelge 4.4 : Amalgam kapsüllerinin cıva içerikleri (Bir doz) [32]**

| Amalgam Markası                  | Üretici Firma                    | Bir Doz Kapsülün Cıva İçeriği, mg |
|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| <b>Dispersalloy™ Regular Set</b> | Dentsply/Caulk, Milford, DE USA  | 396                               |
| <b>Valliant PhD™</b>             | Vivadent Ivoclar, Ontario Canada | 471                               |
| <b>Optalloy™ II</b>              | Dentsply/Caulk, Milford, DE USA  | 296                               |
| <b>Megallooy™</b>                | Dentsply/Caulk, Milford, DE USA  | 443                               |
| <b>Valliant Snap Set™</b>        | Vivadent, Ontario Canada         | 314                               |
| <b>Tytin™ Regular Set</b>        | Kerr, Romulus, MI USA            | 447                               |
| <b>Tytin FC™</b>                 | Kerr, Romulus, MI USA            | 453                               |
| <b>Tytin™ Regular Set</b>        | Kerr, Romulus, MI USA            | 300                               |



**Şekil 4.2 : Dental işlemler sonrası oluşan amalgam tozlarına ait boyut dağılımı [33]**

Cıvanın çevre ve sağlık açısından öneminin idrak edilmesinden sonra dental restorasyon işlemleri ayrıca önem kazanmıştır. Dental amalgamlar; çoklu skleroz, artrit, ruhsal bozukluklar gibi birçok hastalıkla alakalı olduğu iddia edilerek eleştirilmektedirler ancak dental amalgam dolguların direkt olarak hiçbir hastalıkla bağlantısı kurulamamıştır. Bununla birlikte dental restorasyon sonrası açığa çıkan atıklar sağlık ve çevre açısından tehdit oluşturmaktadır [6, 34].

Metalik/İyonik cıvanın biyotransformasyonu neticesinde oluşan metil-cıva bileşikleri insan sağlığı açısından büyük tehlike arz eden önemli bir bileşik grubudur. Gastrointestinal yol ile vücuda alınan metil-cıvanın %95'i kana karışmakta ve metil-cıva direk olarak merkezi sinir sistemini etkilemektedir. Yapılan bütün bilimsel çalışmalarda, amalgam dolguların içerisinde bulunan cıvanın biyolojik organizmalar ile etkileşime giremeyeceği varsayımı üzerinde durulmaktadır. Bu varsayımın aksine Stone ve arkadaşları 2003 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada farklı ölçekli diş hastanelerinin atık sularını incelemişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda restorasyon yapılan hastanelerin atık sularında doğada bulunabilecek miktarın çok üzerinde metil-cıva ile karşılaşmıştır. Bu çalışmada ilk defa dental restorasyon yapılan hastanelerin atık sularında metil-cıva bulunabileceğini gösterilmiş olup bu alanlarda atık yönetiminin önemine dikkat çekilmiştir. Stone ve arkadaşlarının elde ettikleri veriler Çizelge 4.5'te verilmiştir [34, 35].

**Çizelge 4.5 : Dental restorasyon bölgesi ve karşılaşılan cıva miktarları [34]**

| <b>Örnek Alınan Bölge</b>                                                        | <b>Toplam Cıva Miktarı,<br/>µg/L</b> | <b>Metil-Cıva Miktarı,<br/>µg/L</b> |
|----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| Direkt olarak dişçi<br>koltuğunun atık sularından<br>alınan örnek                | 45.182,1                             | 0,90                                |
| 950 litrelik atık su tankı<br>bulunduran 107 koltuklu<br>hastaneden alınan örnek | 13.439,1                             | 26,77                               |
| Atık su tankı bulunduran 30<br>koltuklu hastaneden alınan<br>örnek               | 5.350,7                              | 8,26                                |

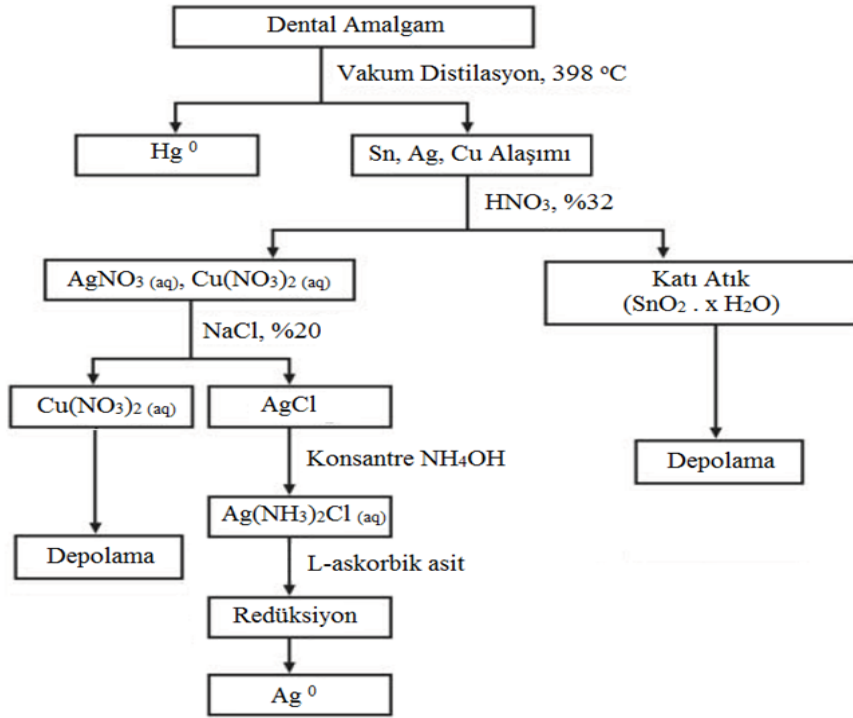
Drummond ve arkadaşları 2003 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada, dişçi başına oluşan ortalama amalgam atığı miktarlarını hesaplamışlardır. Yapılan çalışmaya göre ortalama non-kontakt atık amalgam miktarı 421 mg/gün ve kontak atık amalgam miktarı 64 mg/gün olarak tespit edilmiştir. Yapılan bu istatistiksel çalışma neticesinde yaklaşık olarak 12.500.000 nüfusa ve 6455 diş hekimine sahip Illinois Eyaleti'nin non-kontakt amalgama bağlı cıva potansiyeli 947 kg/yıl olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde kontakt amalgam atıklarına bağlı cıva potansiyeli 144 kg/yıl bulunmuştur. Drummond ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışmada, alaşımların %50 cıva ihtiva ettiği varsayımı kullanılmıştır [36, 37].

Cıva besin zinciri içerisinde biyobirikime uğrayan önemli metallere birisidir. Cıva için biyobirikim yalnızca organik bileşiği olan metil-cıva şeklinde gerçekleşir. Özellikle balıkların bünyesinde birikime uğrayan metil-cıva, insanların cıvaya maruz kalmasına sebep olan en etkili yol olmaktadır. Ayrıca metil-cıva bileşikleri cıvanın en zehirli formlarıdır [38, 39].

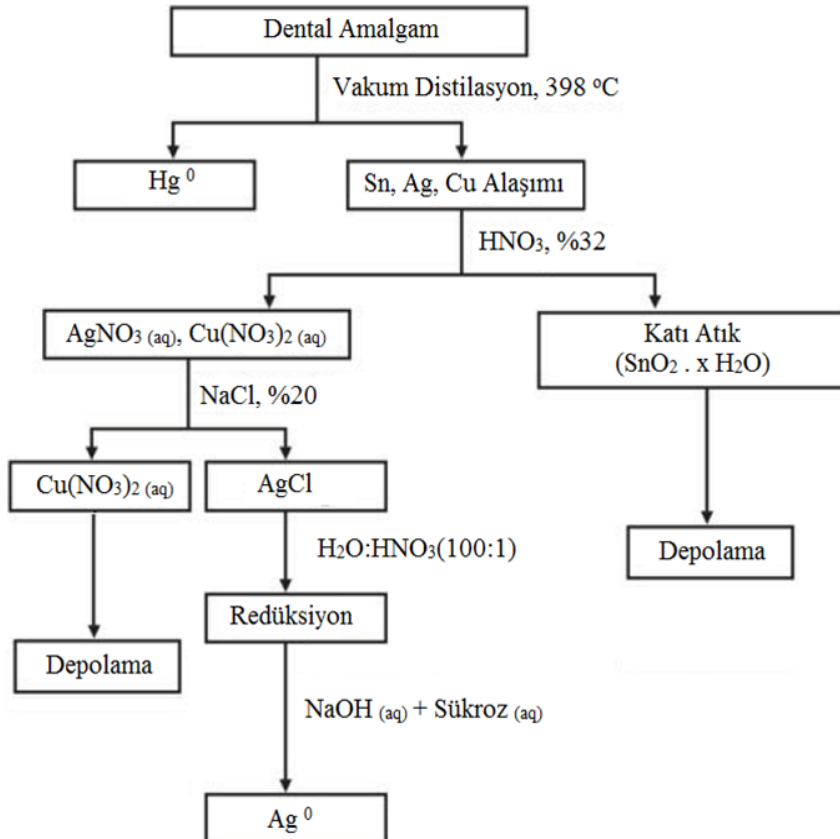
Yapılan çalışmalarda, dental hastanelerin atık sularında metil-cıva ile karşılaşılması ve dental restorasyon çalışmaları neticesinde oluşacak atık potansiyelinin yüksekliği, bu atık grubu için atık yönetimini ve geri dönüşümü zorunlu kılmaktadır. Özbek ve arkadaşlarının 2003 yılında Türkiye'de gerçekleştirdikleri çalışmada, ülkemizde dental amalgam atıkları ile ilgili herhangi bir prosedürün bulunmadığını ve bu atık grubunun içerisinde bulundurduğu cıva nedeniyle tehlikeli atık grubuna dahil edilmesi gerektiğini vurgulamışlardır. Daha sonra, 14.03.2005 tarihli ve 25755 sayılı resmi gazetede yayınlanmış olan Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği'nde amalgam atıkları tehlikeli olarak sınıflandırılmıştır. Ancak bu atık grubunun nasıl yönetileceği hususunda kesin bir yaptırım ortaya konulmamıştır [8,40].

#### **4.6 Dental Amalgam Geri Dönüşümü**

Pereira ve arkadaşları, 2009 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada distilasyon ve nitrik asit liçini işleyen prosesin devamında elde edilen çözeltiden gümüşü NaCl ile çöktürmüşler ve sonrasında redükleyici ajan olarak süktroz ve l-askorbik asit kullanmışlardır. Süktroz kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada gümüş %71,9 verimle ve %87,1 saflıkta kazanılmıştır. L-askorbik asit kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde ise gümüş %84,4 verimle ve %91,1 saflıkta kazanılmıştır. Bahsi geçen çalışmalara ait akım şemaları Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te verilmiştir [41].



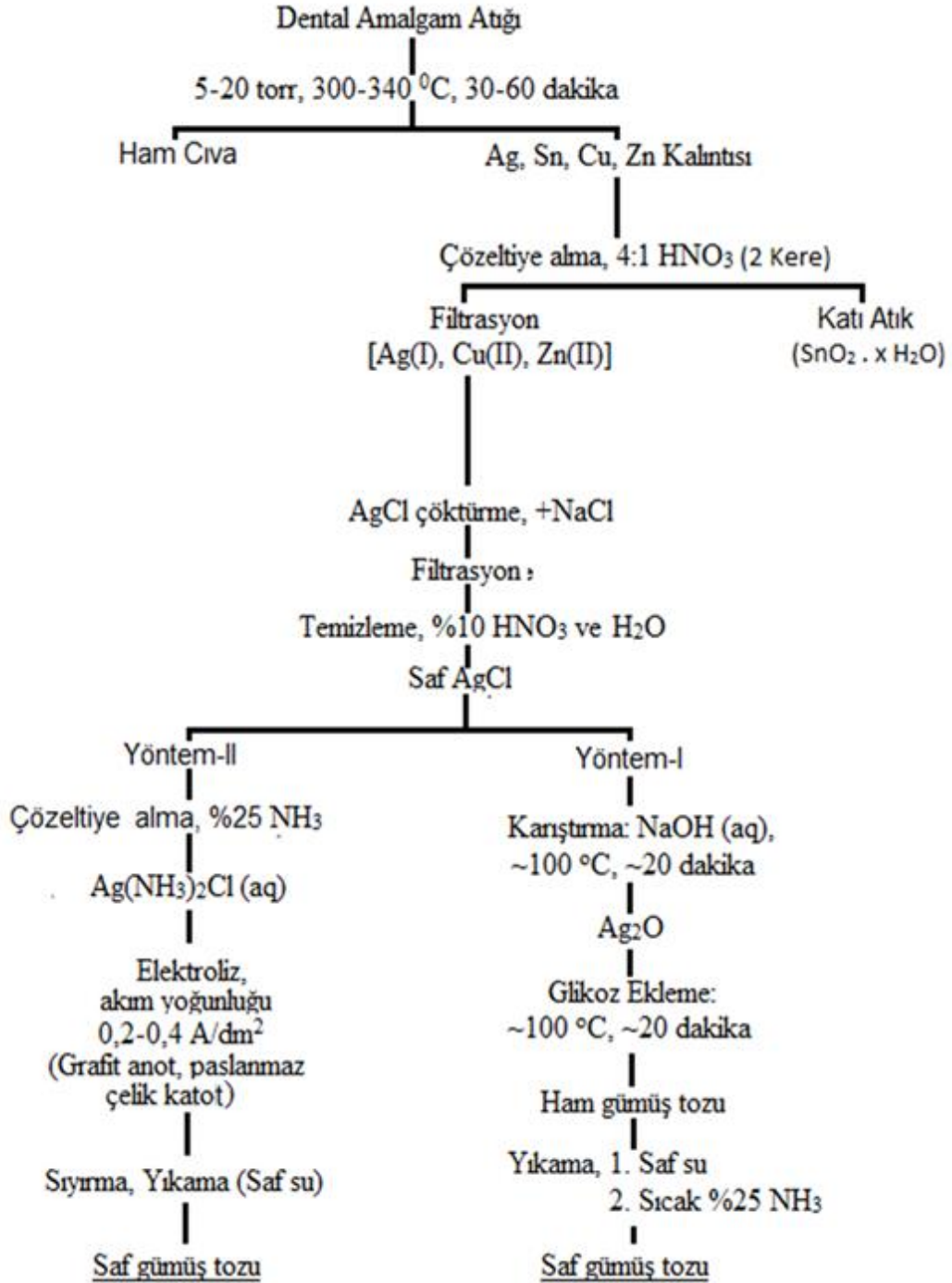
Şekil 4.3 : L-askorbik asit kullanılarak gerçekleştirilen gümüş kazanımı [41]



Şekil 4.4 : Sükroz kullanılarak gerçekleştirilen gümüş kazanımı [41]

Lee ve Fung'un 1981 yılında dental amalgam dolguların geri dönüşümü üzerine yaptıkları çalışmada, amalgamın redükleyici atmosfer altında distilasyonu sonucunda

cıvanın  $87,7 \pm 3,6$  verimle ve  $99,22 \pm 0,68$  saflıkta ve kazanılabileceği ortaya konulmuştur. Distilasyon ve nitrik asit liçinden sonra gümüş NaCl ile çöktürülmüştür. Bu aşamadan sonra gümüşün geri kazanımı adına iki farklı rota belirlemiştirler. Glikoz ile redüksiyon yönteminde, gümüş  $92,4 \pm 2,5$  verimle ve  $99,5 \pm 1,1$  saflıkta kazanılırken, elektroliz ile redüksiyon yönteminde, gümüş  $89,9 \pm 2,5$  verimle ve  $99,99 \pm 0,17$  saflıkta kazanılmıştır. Bu iki yönetime ait akım şeması Şekil 4.5'te gösterilmiştir [42].



Şekil 4.5 : Lee ve Fung'a ait amalgam geri dönüşümü akım şeması [42]

Desmet ve Arkadaşlarının 1984 yılında yaptıkları çalışmada distilasyonun başlama sıcaklığı 360 °C olarak bildirilmiştir. Bununla birlikte hızlı ve eksiksiz bir distilasyon işlemi için gerekli minimum sıcaklığın 500 °C olduğunu vurgulamışlardır [43].

Iano ve Arkadaşları 2006 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada, dental amalgamlardan cıvayı uzaklaştırılmak amacıyla vakum distilasyonu metodunu kullanmışlardır. Bu çalışmada vakum distilasyon metodu ile 400 °C’ de cıvanın %90’ının yüksek saflıkta geri kazanılabileceği ortaya konulmuştur [44].

## 5. KONUYLA İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

$\text{Ag}^+$  iyonu içeren çözeltilerden bakır sementatör kullanılarak yapılan sementasyon işlemine ait literatürde birçok örnek bulunmaktadır. Timur ve arkadaşlarının (2005) gerçekleştirdiği çalışmada sabit bir pH'ta (pH 2.00) karıştırıcı cinsi, başlangıç  $\text{Ag}^+$  konsantrasyonu ve sıcaklığın sementasyon üzerine etkisi incelenmiştir. Bu çalışma,  $\text{AgNO}_3$  çözeltisinden bakır sementatör kullanılarak yapılacak sementasyon işleminde karıştırıcı cinsinin (uskur pervane sayısı) ve karıştırma hızının büyük etkisi olduğunu ortaya koymaktadır. 180 dev/dak karıştırma hızı, pH 2.00 ve oda sıcaklığında gerçekleştirilen çalışmada %99,8 verimle gümüş kazanım verimi elde edilmiştir [45].

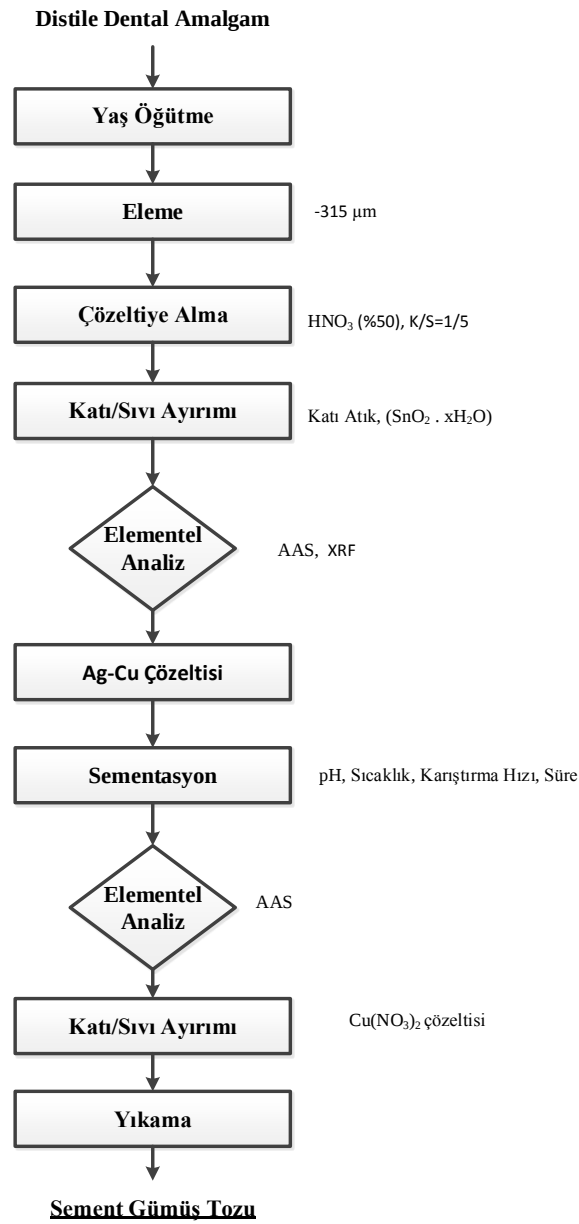
Keleş (2009),  $\text{AgNO}_3$  çözeltisinden Cu sementatör kullanarak gerçekleştirdiği çalışmada Taguchi Metodunu kullanarak, sementasyon sürecinde gümüş kazanımına istatistiksel bir yaklaşım getirmiş ve yalnızca birkaç deney setiyle nitratlı gümüş çözeltilerinin %99,2 verimle işlenebileceğini göstermiştir. Tüm deneyler için 4 saat süre ile sementasyon uygulanmış olup bu çalışma için en yüksek verim 6 pervaneli uskur kullanılarak, pH=0,5'te ve 30 °C 'de elde edilmiştir [46].

Ağaoğulları ve arkadaşları (2011) yaptıkları çalışmada nitratlı gümüş çözeltilerinden gümüşün bakır ile sementasyonunda sementatör bakır içerisindeki gümüş miktarının sementasyon verimine etkisini incelemiştir. Deneysel çalışma süreci, hareketli ve hareketsiz disk elektrotlarda gerçekleştirilmiştir. Bakır elektrotların gümüş içerikleri %0,5-10 arasındadır. Yapılan çalışma ile sementatör içerisindeki gümüş miktarı arttıkça sementasyon veriminin düştüğü ortaya koyulmuştur. Ayrıca reaksiyon süresi arttıkça sementasyon verimi artmaktadır. Maksimum sementasyon verimi %0,5 gümüş içeren bakır disk ile 120 dakikalık sementasyon sonunda elde edilmiştir [47].



## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

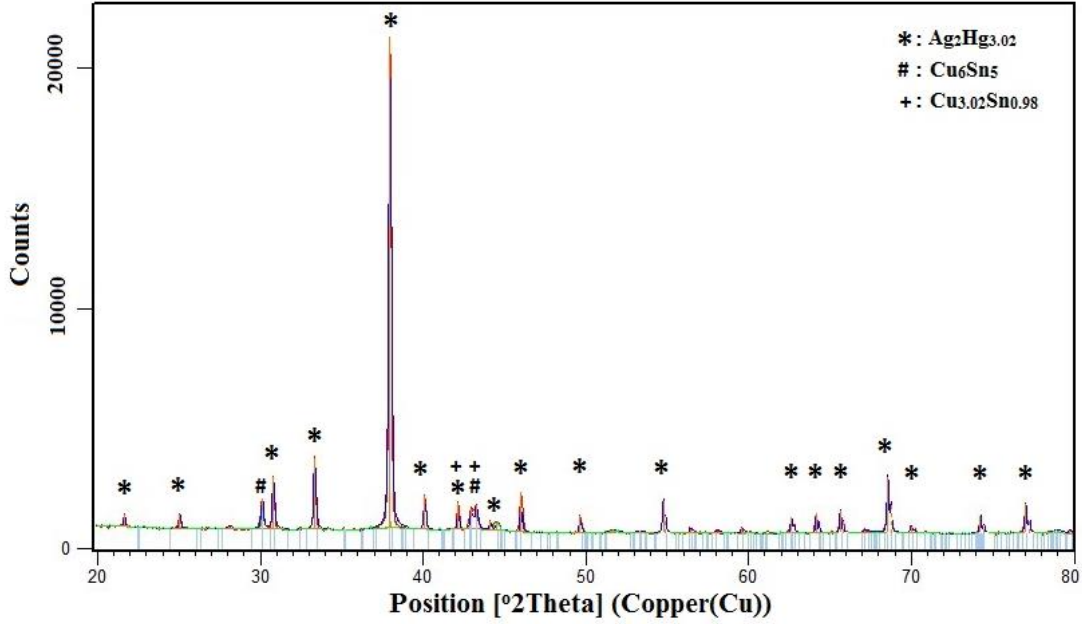
Distile dental amalgam atıklarının geri dönüşümü 2 temel basamaktan oluşmaktadır. Birinci kısım öğütme ve liç işlemlerini ikinci kısım ise çözeltiden kazanım işlemlerini içermektedir. Önerilen prosese ait akım şeması Şekil 6.1’de gösterilmiştir.



Şekil 6.1 : Önerilen dental amalgam geri dönüşüm akım şeması

## 6.1 Kullanılan Malzemeler ve Karakteristik Özellikleri

Geri kazanım işlemi öncesi İTÜ Mediko Sosyal Merkezi'nden kullanılmamış dental amalgam atıkları temin edilmiştir. PANalytical X'PERT PRO XRD cihazıyla yapılan analiz ile amalgam içerisinde bulunan fazlar karakterize edilmiştir. Yapılan XRD analizi neticesinde elde edilen patern ve fazlar Şekil 6.2'de gösterilmiştir. Literatürde de belirtildiği gibi yapıda bulunan ana fazlar  $\text{Ag}_2\text{Hg}_{3.02}$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ve  $\text{Cu}_{3.02}\text{Sn}_{0.98}$ 'dir



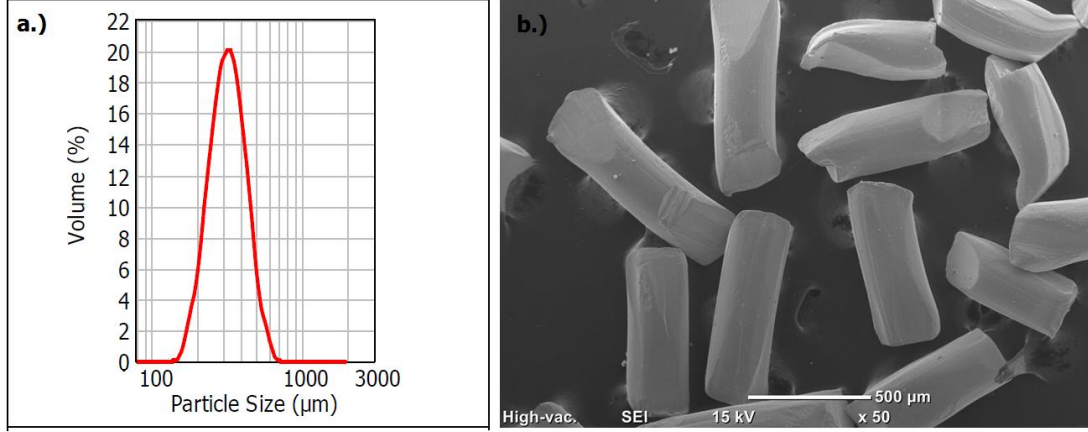
Şekil 6.2 : Dental amalgama ait XRD paterni

Sağlanan amalgam atıkları, Koyuncu Soymetal San. Tic. Ltd. Şti. tarafından distile edilmiştir. Distilasyon neticesinde elde edilen dental amalgam atıklarına ait resim Şekil 6.3'de gösterilmektedir.



Şekil 6.3 : Distile dental amalgam atıkları

Çalışma boyunca sementasyon amacıyla %99,5 saflıkta bakır tozu sementatör olarak kullanılmıştır. Malvern Mastersizer 2000 cihazıyla bakır tozlarına gerçekleştirilen boyut analizi  $d_{50}$  boyutunun 313,17  $\mu\text{m}$  olduğunu göstermektedir. Şekil 6.4’de sementatör olarak kullanılan bakır tozlarına yapılan boyut analizi ve tozların SEM analizi gösterilmiştir.



**Şekil 6.4 :** Bakır tozlarına ait a)Boyut dağılımı ve b)SEM görüntüsü

Çalışma süresince sentetik çözeltilerin hazırlanmasında su gümüşü (%99,5) ve elektrolitik bakır diskler kullanılmıştır.

## 6.2 Boyut Küçültme ve Çözeltiye Alma

Tamamı 6 mm’nin altındaki distile dental amalgam alaşımı SPEX<sup>TM</sup> Mixer Mill içerisinde bire beş bilya oranında ve etanol ortamında öğütülmüştür. Öğütme işlemi sonrası 315  $\mu\text{m}$  açıklıklı elek kullanılmış olup, -315  $\mu\text{m}$  boyutlu malzeme kurutulmak üzere etüve alınmıştır. Kurutma işlemi 6 saat süre ile ve 200 °C’de gerçekleştirilmiştir. Kuru alaşım tozları 4 saat süre ile %50’lik  $\text{HNO}_3$  çözeltisi içerisinde liç işlemine tabi tutulmuş olup liç ortamı 1’e 5 seçilmiştir. Liç işleminden sonra elde edilen çözelti ve katı atık birbirinden ayrılarak ayrı ayrı karakterize edilmiştir. Yapılan karakterizasyon neticesinde gümüş için liç verimi %99,8 olarak hesaplanmıştır. Yapılan atomik absorpsiyon Spektrometresi (AAS) analizi elde edilen çözeltinin 16 g/L  $\text{Ag}^+$  iyonu ve 8,5 g/L  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu içerdiğini göstermektedir.

## 6.3 Sementasyon

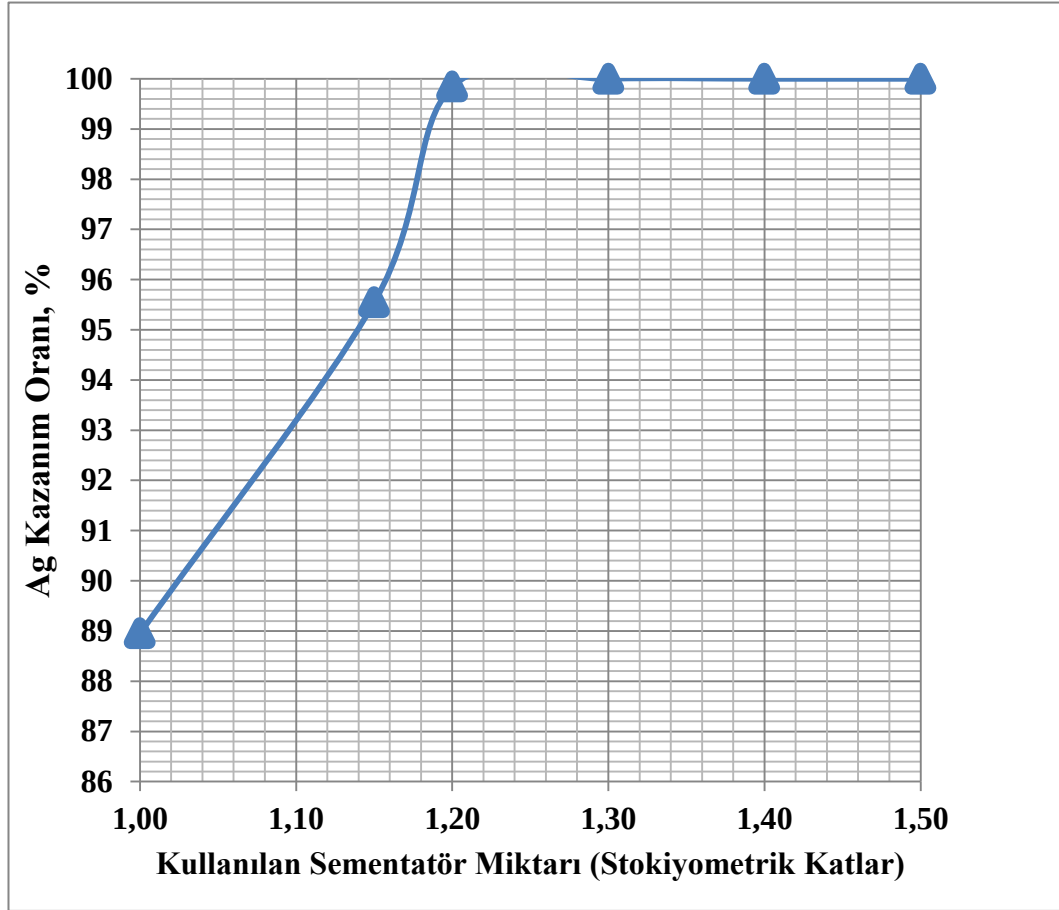
$\text{Ag}^+/\text{Cu}$  sementasyon çifti için tespit edilmesi gereken ilk parametre sementatör miktarıdır. Sementatör olarak toz bakır kullanılacağı için bu parametre önem arz

etmektedir. 16 g/L  $\text{Ag}^+$  ve 8,5 g/L  $\text{Cu}^{2+}$  içeren sentetik çözeltilere farklı miktarlarda sementatör ilavesi yapılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Daha sonra sırasıyla karıştırma hızı, pH ve sıcaklığın sementasyon reaksiyonu ve geri kazanım sürecine etkisi incelenmiştir.

## 7. DENEY SONUÇLARI VE İNCELEMELER

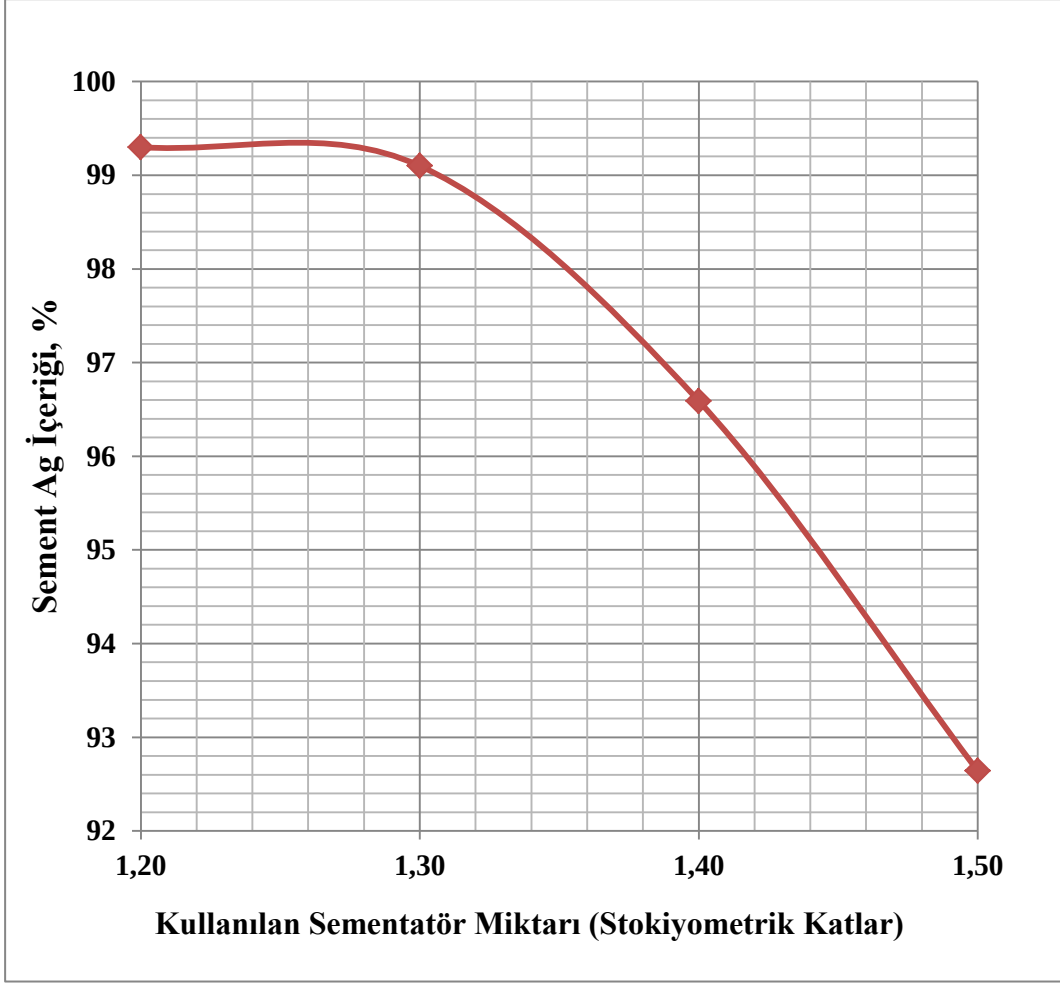
### 7.1 Sementatör Miktarı

Sementatör miktarını belirlemek adına stokiyometrik ihtiyacın 1 ile 1,5 katı arasında bakır tozu kullanılmıştır. Deneyler pH 1,75'te ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş olup karıştırma hızı 800 dev/dak seçilmiştir. 4 saat süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler Şekil 7.1 üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 7.1 : Sementatör miktarı-geri kazanım oranı ilişkisi (pH:1,75, 800 dev/dak)

Yapılan deneyler neticesinde stokiyometrik bakır ihtiyacının 1,20 katı ve üzerinde sementatör kullanılması halinde %99,5'in üstünde sementasyon verimi elde edilmiştir. Bununla birlikte sementatör olarak kullanılan bakır miktarının artmasının bir sonucu olarak sement gümüş içeriği düşmektedir. Elde edilen sement gümüş XRF ile karakterize edilmiş olup deney sonuçları Şekil 7.2'de gösterilmiştir.

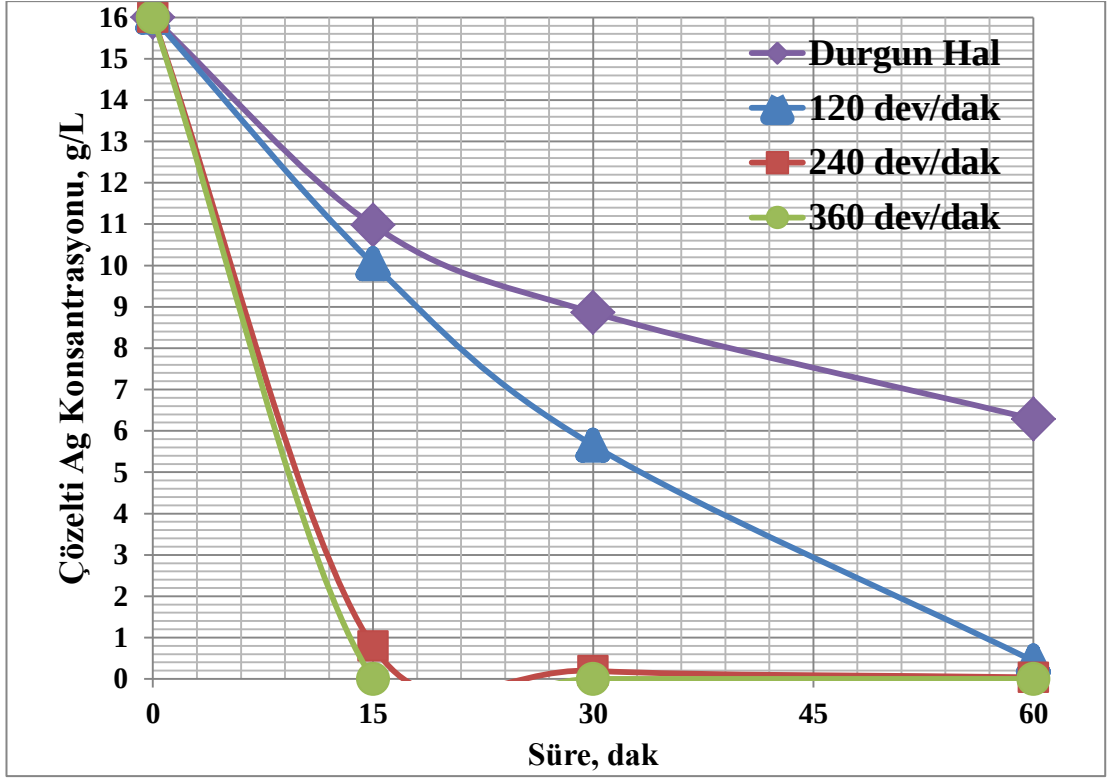


**Şekil 7.2 :** Sementatör miktarı-sement saflığı ilişkisi (pH:1,75, 800 dev/dak)

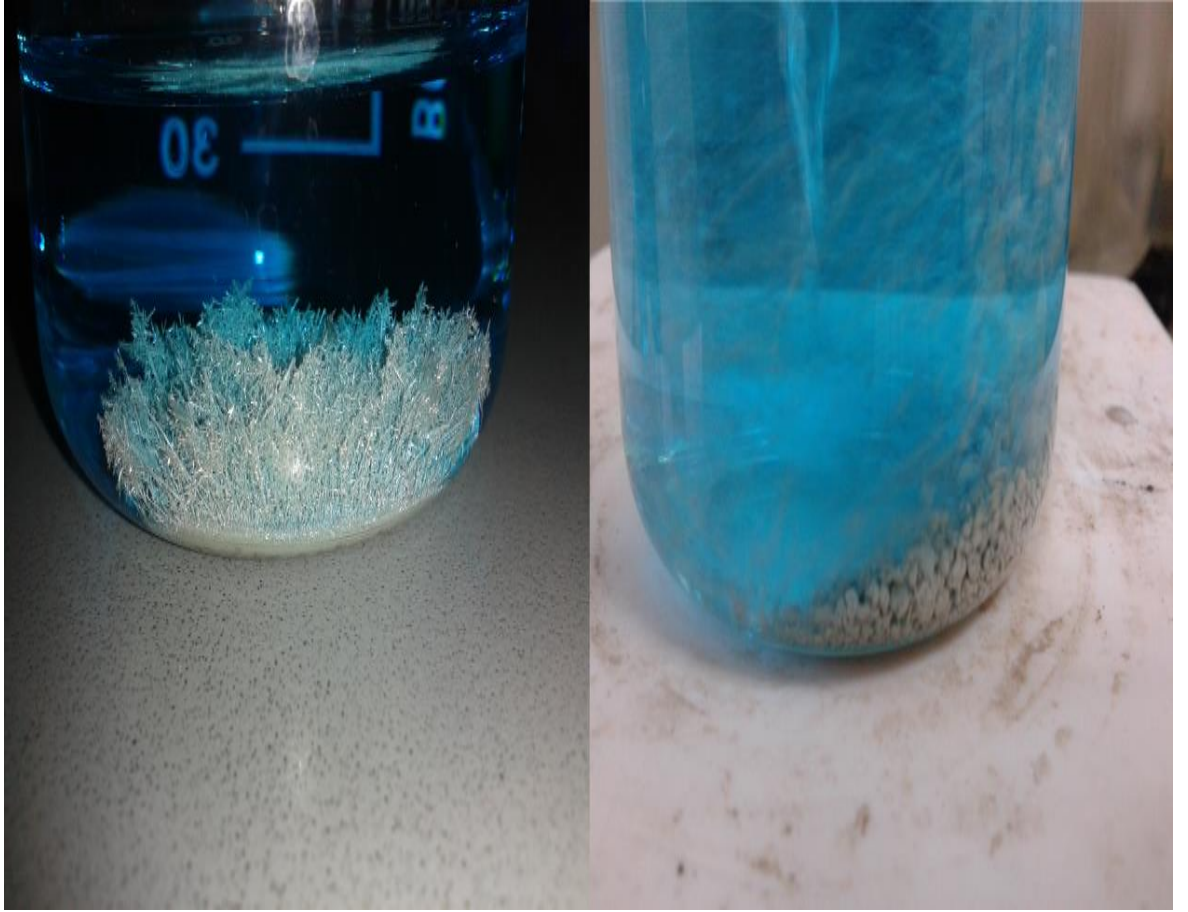
Gerekli sementatör miktarının 1,2 katı ve üzerinde bakır kullanılması halinde yüksek sementasyon verimleri elde edilmekle birlikte artan sementatör miktarıyla giderek azalan bir saflık elde edilmiştir. Yapılan çalışma neticesinde optimum sementatör miktarı, stokiyometrik oranın 1,2 katı olarak belirlenmiştir.

## 7.2 Karıştırma Hızı

Karıştırma hızı deneyleri oda sıcaklığında ve pH 1,75'te gerçekleştirilmiştir. Stokiyometrik oranın 1,2 katı sementatör kullanılan deneylerde karıştırma hızları; karıştırmaz, 120, 240 ve 360 dev/dak olarak seçilmiştir. Yapılan deneyler neticesinde elde edilen sonuçlar Şekil 7.3'te gösterilmiştir. Ayrıca Şekil 7.4'te karıştırmalı ve karıştırmaz gerçekleştirilen deneylerde elde edilen sement gümüşler gösterilmektedir. Karıştırma kullanılmaması halinde sement gümüşün dentiritik kristaller halinde büyüdüğü gözlemlenmektedir. Yapılan çalışma ve elde edilen sonuçlar optimum karıştırma hızının 240 dev/dak olduğuna işaret etmektedir.



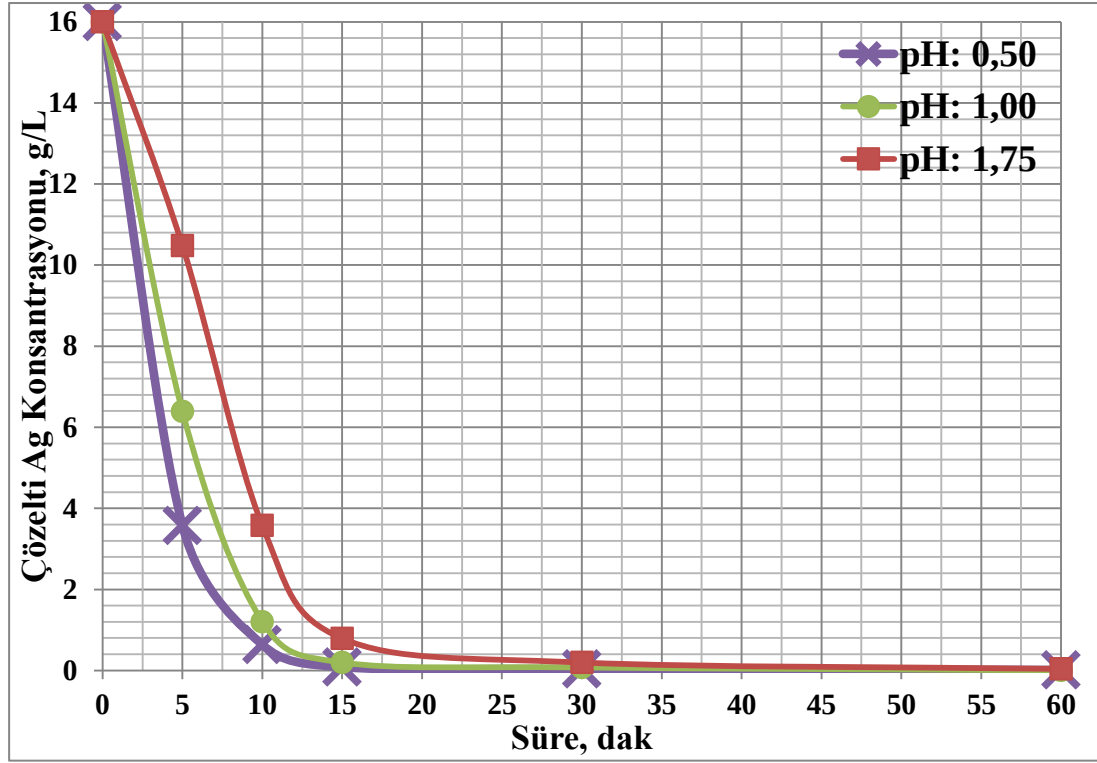
Şekil 7.3 : Karıştırma hızı ve sementasyon verimi arasındaki ilişki (pH:1,75)



Şekil 7.4 : Karıştırmasız (solda) ve karıştırmalı (sağda) sementasyon (pH:1,75)

### 7.3 pH

pH belirleme deneyleri oda sıcaklığında ve sabit karıştırma hızında (240 dev/dak) gerçekleştirilmiş olup deney sonuçları Şekil 7.5'te gösterilmiştir. Deneylerde pH düşüşünün sementasyon hızında hızlı bir artışa sebep olduğu açıkça görülmektedir.

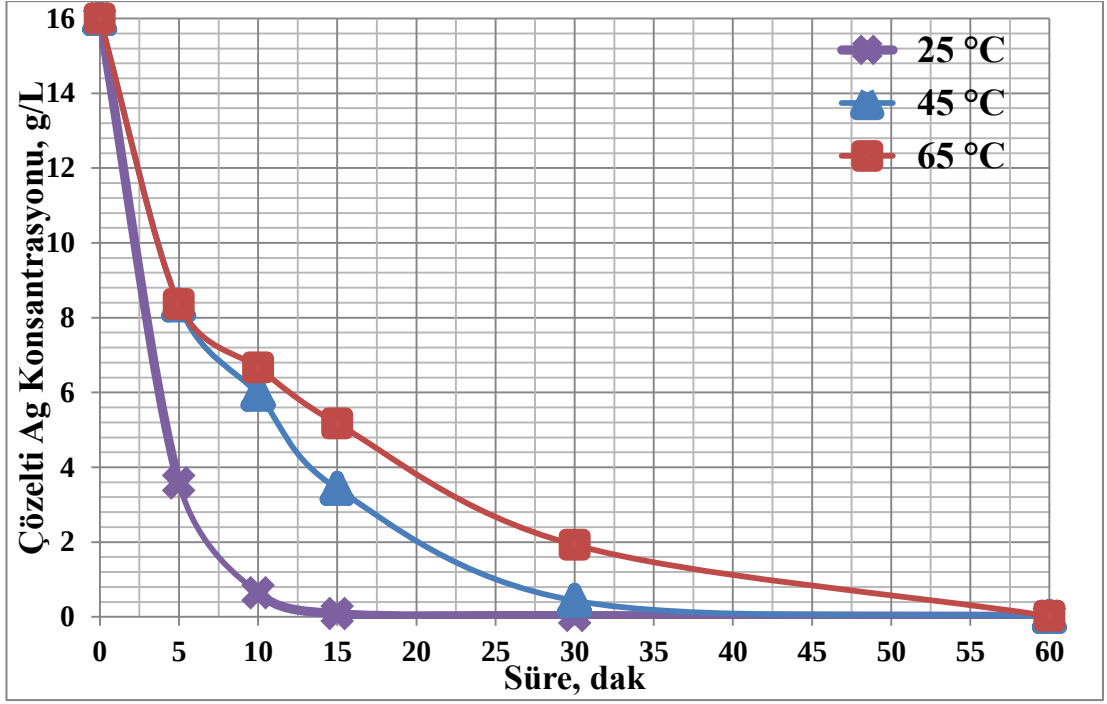


Şekil 7.5 : pH ve sementasyon verimi arasındaki ilişki (240 dev/dak, 25 °C)

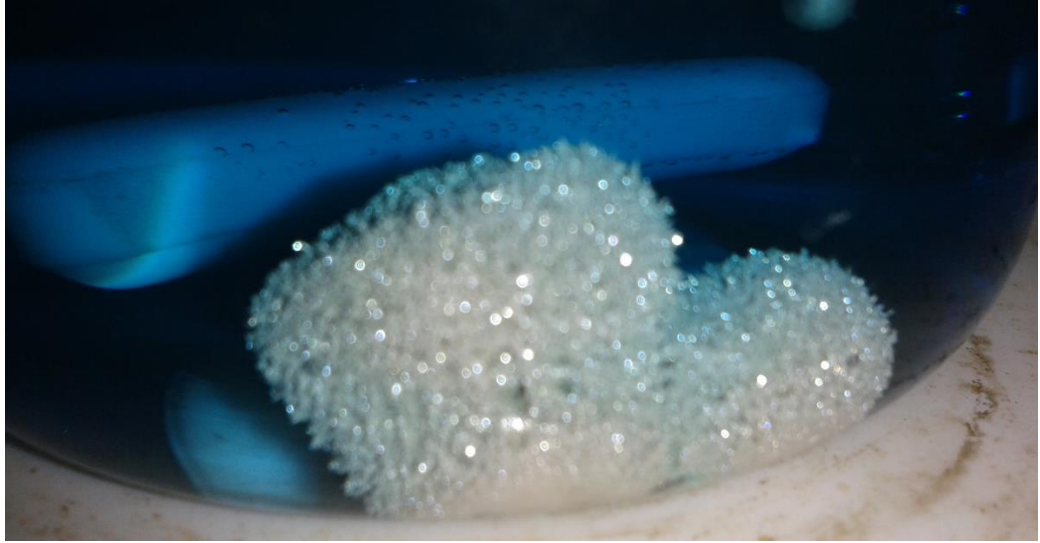
### 7.4 Sıcaklık

Sıcaklık belirleme deneyleri, sabit karıştırma hızında (240 dev/dak) ve pH'da (0.50) gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıkların (25, 45 ve 65°C) kullanıldığı deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 7.6'da gösterilmiştir. Deneylerde sıcaklığın artışıyla birlikte sementasyon hızında azalma meydana geldiği açıkça görülmektedir. 60 dakika sonunda sementasyon verimleri üç farklı sıcaklık için eşit hale gelmektedir.

Başlangıçta yüksek sıcaklık sebebiyle sementasyon reaksiyonu çok hızlı bir şekilde gerçekleşmekte ve oluşan kristaller iyon transferini engellemektedir. Bununla birlikte toz sementatörün sağladığı partiküller arası boşluklar sementasyon reaksiyonunun ilerlemesine izin vermektedir. Bu sebeple reaksiyon devam etmekte ve geri kazanım verimleri neredeyse eşit hale gelmektedir. Şekil 7.7'de yüksek sıcaklıkta (65 °C) gerçekleştirilen sementasyon işlemine ait sement gümüş yapısı gösterilmektedir.



Şekil 7.6 : Sıcaklık ve sedimentasyon hızı arasındaki ilişki (240 dev/dak, pH 0.50)



Şekil 7.7 : Yüksek sıcaklıkta üretilen gümüş yapısı (240 dev/dak, 65 °C, pH 0,5)



## 8. GENEL SONUÇLAR

1. -315  $\mu\text{m}$  boyutundaki distile amalgam alaşımına uygulanan liç işlemi %99,8 verimle gerçekleştirilmiştir. Liç verimi, liç işlemi sonrası arta kalan katı atığın ve elde edilen kıymetli çözeltinin ayrı ayrı karakterize edilmesiyle hesaplanmıştır. Elde edilen çözelti 16 g/L  $\text{Ag}^+$  ve 8,5 g/L  $\text{Cu}^{2+}$  içermektedir.
2. Bakır sementatör kullanılarak yapılan gümüş sementasyonu işlemi için sementatör miktarı stokiyometrik oranın 1,2 katı olarak bulunmuştur. 1,2 katın üzerindeki oranlarda sementasyon verimi değişmemekle birlikte elde edilen sement gümüşün safiyeti düşmektedir.
3. Deney sonuçları artan karıştırma hızının sementasyon hızını artırdığına işaret etmektedir. Deneyler neticesinde optimum karıştırma hızı 240 dev/dak bulunmuştur.
4. Yapılan deneyler pH düştükçe sementasyon hızının arttığına işaret etmektedir. Bununla birlikte sementasyon verimleri 30 dakika sonunda neredeyse eşit hale gelmektedir.
5. Gerçekleştirilen deneyler artan sıcaklığın sementasyon hızı üzerinde negatif etki yarattığını ortaya koymaktadır. Bununla birlikte sürenin ilerlemesine müteakiben reaksiyon hızları ve verimleri neredeyse eşit hale gelmektedir.
6. Bu araştırma sonucunda liç işlemini müteakiben gerçekleştirilen sementasyon deneylerinde stokiyometrik olarak gerekli sementatör miktarının 1,2 katı kullanılmış olup optimum sementasyon koşulları; pH 0,50 ve 240 dev/dak karıştırma hızı olarak bulunmuştur. Ayrıca oda sıcaklığında gerçekleştirilen deneyler; sementasyon hızının yüksek olması ve ek bir ısıtma sistemine ihtiyaç duyulmaması sebebiyle daha uygun olmaktadır. Bu reaksiyon koşullarında 16 g/L mertebesindeki gümüş konsantrasyonu 60 dakika sonunda 14 mg/L mertebesine gerilemiş ve %99,9 civarında sementasyon verimi elde edilmiştir. Elde edilen sement gümüş %99,0'ın üzerinde safiyete sahiptir.

7. Ülkemizde dental amalgam atıklarının yönetimi ve değerlendirilmesi ile ilgili net bir mevzuat bulunmamaktadır. Ancak bu atık grubunun çevre açısından büyük tehlike arz etmesi ve ekonomik değerinin yüksek olması yönetmeliklere konu olmasını gerektirmektedir. Yapılan bu çalışmada, dental amalgamlara ait atık yönetim sisteminin kurulması ve sistematik geri dönüşümün gerçekleştirilmesi ile sağlanacak katkılar ortaya konulmuştur.

## KAYNAKLAR

- [1] **Devrim, İ.** (t.y.). Atık Yönetimi ve Diş Hekimliğindeki Uygulamaları. Alındığı tarih: 28.07.2013, adres: <[http://www.hastaneinfeksiyonlaridergisi.org/managete/fu\\_folder/2007-03/html/2007-11-3-169-178.htm](http://www.hastaneinfeksiyonlaridergisi.org/managete/fu_folder/2007-03/html/2007-11-3-169-178.htm)>
- [2] **Şeşen, F. E.** (2003). Cüruf Esaslı Cam-Seramiklerin Sinterleme Yöntemleri İle Geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, (sf. 1), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [3] **Varınca, K. B., Esmen, C., Gönüllü, M. T.** (2009). Bursa İli Tıbbi Atık Yönetim Sistemi Performans Değerlendirmesi. In Demir, A., Debik, E., Varınca, K. B. (Ed.), *TÜRKAY 2009-Türkiye’de Katı Atık Yönetimi Sempozyumu*, (sf. 95-103), İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi Yayınları.
- [4] **Pepe, O.** (2006). Genelge-Tıbbi Atıkların Sterilizasyonu. *Çevre ve Orman Bakanlığı, Çevre Yönetim Genel Müdürlüğü*, Sayı: B.18.0.ÇYG.0.04. 03.167.01/3600-17398, Ankara.
- [5] **T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı** (2005). Tıbbi Atıkların Kontrolü Yönetmeliği, Birinci Bölüm: Amaç, Kapsam, Dayanak ve Tanımlar. *Başbakanlık Mevzuatı Geliştirme ve Yayın Genel Müdürlüğü*, Resmi Gazete Sayısı: 25883, Resmi Gazete Tarih: 22.07.2005, Ankara.
- [6] **Hill, M. K.** (2010). Understanding Environmental Pollution-Third Edition. *Cambridge University Press*, (sf. 1-447), England.
- [7] **Simon, M., Jönk, P., Wühl-Couturier, G., Daunderer, M.** (1997). Handbook of Extractive Metallurgy-Volume II: Primary Metals, Secondary Metals, Light Metals. Fathi Habashi (Ed.), *Wiley-VCH*, (sf. 891-920), Germany.
- [8] **T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı** (2005). Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği, Birinci Bölüm: Amaç, Kapsam, Dayanak, Tanımlar İlkeler. *Başbakanlık Mevzuatı Geliştirme ve Yayın Genel Müdürlüğü*, Resmi Gazete Sayısı: 25755, Resmi Gazete Tarih: 14.03.2005, Ankara.
- [9] **Ferracane, J. L.** (2001). Materials in Dentistry, Principles and Applications, second edition. *Lippincott Williams & Wilkins Press*, (sf. 121), ABD.
- [10] **Anonim** (t.y.). Health Topics: Medical Wastes, Alındığı tarih: 05.07.2013, *World Health Organization(WHO) Official Website*, adres: <[http://www.who.int/topics/medical\\_waste/en/](http://www.who.int/topics/medical_waste/en/)>
- [11] **Emsley, J.** (2005). The Elements of Murder-A History of Poison. *Oxford University Press*, (sf. 10-12), England.
- [12] **Anonim** (t.y.). Cinnabar Mineral Data, Alındığı tarih: 24.07.2013, adres: <<http://www.webmineral.com/data/Cinnabar.shtml>>

- [13] **Sloane, J.** (2012). Mercury: Element of the Ancients, Alındığı tarih: 25.07.2013, adres: <<http://www.dartmouth.edu/~toxmetal/mercury/history.html>>
- [14] **Anonim** (t.y.). Cinnabar, Alındığı tarih: 27.01.2014 *2001-2005 Mineral Data Publishing, version 1.*, adres: <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/cinnabar.pdf>>
- [15] **Maxson, P.** (2004). Mercury Flows in Europe and the World: The Impact of Decommissioned Chlor-Alkali Plants, *European Commission Official Website*, (sf. ES-3), Alındığı tarih: 31.01.2014, adres: <<http://ec.europa.eu/environment/chemicals/mercury/pdf/report.pdf>>
- [16] **Maxson, P.** (2006). Mercury Flows and Safe Storage of Surplus Mercury, *European Commission Official Website*, (sf. 25), Alındığı tarih: 31.01.2014, adres: <[http://ec.europa.eu/environment/chemicals/mercury/pdf/hg\\_flows\\_safe\\_storage.pdf](http://ec.europa.eu/environment/chemicals/mercury/pdf/hg_flows_safe_storage.pdf)>
- [17] **Rao, S. R.** (2006). Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes, *Elsevier Press*, (sf. 250-251), England.
- [18] **Vural, N.** (2005). Toksikoloji, *Ankara Üniversitesi Basım Evi*, (sf. 1, 21), Ankara.
- [19] **Hassanien, M. A., El Shahawy, A. M.** (2010). Environmental Heavy Metal Pollution and Effects on Child Mental Development: Environmental Heavy Metal Pollution and Effects on Child Mental Development. *Springer-NATO Public Diplomacy Division*, (pp. 1-7), Bulgaria.
- [20] **Syversen, T., Kaur, P.** (2012). The toxicology of mercury and its compounds. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 26, 215-226.
- [21] **Şen, A. E.** (2012). *Amalgam Toksikolojisi ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri, Lisans Tezi*, (sf. 4), Ege Üniversitesi Dış Hekimliği Fakültesi, Dış Hastalıkları ve Tedavisi Anabilim Dalı, İzmir.
- [22] **Renner, H.** (1997). Handbook of Extractive Metallurgy-Volume III: Precious Metals, Refractory Metals, Scattered Metals, Radioactive Metals, Rare Earth Metals. Fathi Habashi (Ed.), *Wiley-VCH*, (sf. 891-920), Germany.
- [23] **Seçinti, K. D.** (2010). Gümüş Anot Uygulaması ve Gümüş Kaplı Anti Bakteriyel Vertebra İmplantları, *Uzmanlık Tezi*, (sf. 12-14), Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi, Beyin Omurilik ve Sinir Cerrahisi Ana Bilim Dalı, Ankara.
- [24] **Dinçer, H.**, (1997). Gümüşköy artıklarının değerlendirilmesi ve tesis gümüş kazanma veriminin artırılması, *Doktora Tezi*, (sf. 26-32), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [25] **Ertürk, S.** (2002). Yüksek gümüşlü çözeltilerden elektroliz alternatifi olarak sementasyon, *Lisans Tezi*, (sf. 8-27), İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- [26] **Nicholson, J. W.** (2002). Chemistry of Medical and Dental Materials. *The Royal Society of Chemistry*, (pp. 148-185), United Kingdom.

- [27] **Anonim**, (t.y.). The Environmentally Responsible Dentist – Dental Amalgam Recycling: Principles, Pathways and Practice, Alındığı tarih: 26.08.2013, *United States Environmental Protection Agency Official Website*, adres: <<http://www.epa.gov/hg/pdfs/dental-module.pdf>>
- [28] **TS EN ISO 24234:2004/A1:2011** (2012). Diş Hekimliği - Dişle İlgili Amalgam için Cıva ve Alaşımlar, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- [29] **Anonim**, (t.y.). Global Dental Trading Ltd., Alındığı tarih: 11.05.2013, adres: <<http://www.amalgam-capsules.com/>>
- [30] **Mackert, J. R.** ( 2006). Dental Amalgam and Other Restorative Materials, Medical College of Georgia, Augusta, Alındığı tarih: 11.05.2013, adres: < <http://www.fda.gov/ohrms/dockets/ac/06/slides/2006-4218s1-03.pdf>>
- [31] **T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı**, (2004). Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Birinci Bölüm: Amaç, Kapsam, Hukuki Dayanak ve Tanımlar, *Başbakanlık Mevzuatı Geliştirme ve Yayın Genel Müdürlüğü*, Resmi Gazete Sayısı: 25687, Resmi Gazete Tarih: 31.12.2004, Ankara.
- [32] **Stone, M.E., Pederson, E.D., Cohen, M.E., Ragain, J.C., Karaway, R.S., Auxer, R.A., Salute, A.R.** (2002). Residual mercury content and leaching of mercury and silver from used amalgam capsules, *Dental Materials*, 18, 289-294.
- [33] **TS EN ISO 11143** (2009). Dental Cihaz-Amalgam Ayraçları, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- [34] **Stone, M. E., Cohen, M. E., Liang, L., Pang, P.** (2003). Determination of methyl mercury in dental-unit wastewater, *Dental Materials*, 19, 675-679.
- [35] **Allen, E. P., Baynei S. C., Cronin, R. J., Donovan, T. E., Kois, J. C., Summitt, J. B.** (2004). Annual review of selected dental literature: Report of the Committee on Scientific Investigation of the American Academy of Restorative Dentistry. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 92, 39-71.
- [36] **Drummond, J. L., Cailas, M. D., Croke, K.** (2003). Mercury generation potential from dental waste amalgam. *Journal of Dentistry*, 31, 493-501.
- [37] **Anonim**, (t.y.). US Census Bureau Official Website, Alındığı tarih: 08.10.2013, adres: <<http://quickfacts.census.gov/qfd/states/17000.html>>
- [38] **Hörsted-Bindslev, P.** (2004). Amalgam toxicity-environmental and occupational hazards, *Journal of Dentistry*, 32, 359-365.
- [39] **Kidd, K., Clayden, M., Jardine, T.** (2012). Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury, Liu, G., Cai, Y. & O'Driscoll N. (Eds), *John Wiley & Sons*, (sf. 455-457), New Jersey.
- [40] **Ozbek, M., Sanin, F. D.** (2003). A study of the dental solid waste produced in a school of dentistry in Turkey. *Waste Management*, 24, 339-345.

- [41] **Pereira, H. A. B. S., Iano, F. G., Silva, T. L., Oliveira, R. C., Menezes, M. L., Buzalaf, M. A. R.** (2010). Recovery of silver residues from dental amalgam. *Journal of Applied Oral Science*, 18, 121-126.
- [42] **Lee, C.W., Fung, K.W.** (1981). Recovery of silver and mercury from dental amalgam waste. *Resource Recovery and Conservation*, 5, 363-371.
- [43] **Desmet, F., Lemaitre, L., Van Petegham, A. P., D'Hauwers, R.** (1984). Recovery of mercury from dental amalgam waste. *Materials Chemistry and Physics*, 11, 305-309.
- [44] **Iano, F. G., Sobrinho, O. S., da Silva, T. L., Pereira, M. A., Figueiredo, P. J. M., Alberguini, L. B. A., Granjeiro, J. M.** (2007). Optimizing the procedure for mercury recovery from dental amalgam. Brazil. Alındığı tarih: 10.29.2013, adres: <<http://www.scielo.br/pdf/bor/v22n2/05.pdf>>
- [45] **Timur, S., Cetinkaya, O., Ertürk, S., Orhan, G.** (2005). Investigating silver cementation from nitrate solutions by copper in forced convection systems. *Miner. Met. Process.* 22 (4), 205–210.
- [46] **Keleş, Ö.** (2011). An optimization study on the cementation of silver with copper in nitrate solutions by Taguchi design. *Hydrometallurgy*, 95, 333-336.
- [47] **Ağaoğulları, D., Duman, İ., Keleş, Ö.,** (2011). Evaluation of the effect of residual silver in copper on the cementation process by factorial design and multiple regression analysis, *TMS 2011 140<sup>th</sup> Annual Meeting & Exhibition*, San Diego, California, USA, 27.02.2011-03.03.2011.

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad:** Emre YILMAZ

**Doğum Yeri ve Tarihi:** İstanbul /17.11.1989

**Adres:** İTÜ Maslak Kampüsü, Metalurji ve Malzeme  
Mühendisliği Bölümü

**E-Posta:** yilmazemre3@itu.edu.tr

**Lisans:** İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği  
İTÜ Cevher Hazırlama Mühendisliği