

Seçimli civa ekstraksiyonu için amid fonksiyonlu poli vinil pridin sentezi

Hayal Bülbül SÖNMEZ, Niyazi BIÇAK*

İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Çapraz bağlı poli(4-vinil pridin) reçinesi 'Reillex 425' 2-kloroasetamid ile hemen hemen kantitatif olarak DMF çözücüsü içinde kuaternize edildi. 4.03 mmol^g⁻¹ kuaternizasyon yoğunluğu ile kuaternize reçine, sulu çözeltiden seçimli civa ayrılması için etkin bir sorbenttir. Reçinenin 4 mmol^g⁻¹ civarındaki civa yükleme kapasitesi, civa bağlanmasının monoamido civa yapısı ile gerçekleştiğini göstermektedir. Yabancı iyonlar Ca(II), Mg(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) ve Fe(III) iyonları için 0.15 M konsantrasyonda reçine tarafından ihmal edilebilir miktarda (0.1 mmol^g⁻¹) absorpsiyon gözlenmiştir. Civa bağlanması yeterince hızlı gerçekleşmekte ve birinci mertbe kinetik göstermektedir (civa asetat çözeltisinde $k=2.38 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ve civa klorür çözeltisinde $k = 1.29 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Kuaternize reçine sıcak asetik asit ile bağlanan civanın ayrılması ile rejenere edilebilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Poli(4-vinil pridin) reçine, kuaternizasyon, seçimli civa ekstraksiyonu.

Quaternization of poly(4-vinyl pyridine) beads with 2-chloroacetamide for selective mercury extraction

Abstract

Crosslinked poly(4-vinyl pyridine) resin 'Reillex® 425' has been quaternized almost quantitatively with 2-chloroacetamide in DMF solvent. The quaternized resin with 4.03 mmol^g⁻¹ quaternization density is an efficient sorbent for selective mercury extraction from aqueous solutions. About 4 mmol^g⁻¹ mercury loading capacity of the resin implies that mercury sorption takes place mostly by formation of monoamido-mercury structures. To inspect selectivity of the quaternary resin, metal extraction experiments have been repeated with Ca(II), Mg(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) and Fe(III) ions at the same conditions. As it might be expected only negligible amounts of metal sorptions are observed in Zn(II), Cd(II), Pb(II) and Fe(III) ions. Extracted amounts lie in experimental error limits and accounts for less than 3.2% of the mercury sorption. Ca(II) and Mg(II) ions on the other hand do not show any absorbtivity by the sorbent. The quaternary sorbent is also efficient for low mercury concentrations and mercury sorption kinetics represent first order kinetics. Rate constants (from slopes of corresponding semi log plots) of the sorption from mercuric acetate and chloride solutions were found $k=2.38 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and $1.29 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. The quaternized resin can be regenerated by stripping of the sorbed mercury with hot acetic acid without hydrolysis of amide group.

Keywords: Poly(4-vinyl pyridine) resin, quaternization, selective mercury extraction..

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Niyazi BIÇAK. bicak@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 32 21.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi'nde tamamlanmış "Civaya seçimli fonksiyonel polimerler" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 14.06.2002 tarihinde dergiye ulaşılmış, 17.12.2002 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.05.2002 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Giriş

Hemen hemen bütün civa bileşikleri toksik kimyasallar olarak bilinmektedir. Sulu çözeltilerden civanın ayrılması hidrometalürjik uygulamalarda, çevre temizliğinde ve su temizliğinde büyük önem taşımaktadır. Civa iyonları pek çok şelat polimerleri (Shah v. diğ., 1996) ve iyon değiştiriciler (Helfferrich v. diğ., 1962) ile ekstrakte edilebilirler fakat bunların seçimli ekstraksiyonu için bazı özel fonksiyonel gruplar (örneğin tiol, tiyoeter ve amid grupları) kullanılmaktadır. Civanın merkapto bileşiklerine olan yüksek reaktivitesi nedeniyle analitikte tiol fonksiyonunu belirlemek için civa kullanılmaktadır. Bu reaksiyona dayanarak, civa iyonlarının şelat ekstraksiyonu, alkin fosfit sülfidlerin (Singh v. diğ., 1999) ve tioamidlerin (Nunez v. diğ., 1998) bağlı olduğu şelat yapıcı maddelerin kullanılması ile gerçekleştirilmektedir. Benzer şekilde, tiol fonksiyonuna sahip çapraz bağlı polimerlerin civa ayrılmasında etkin sorbent olarak kullanımı son yıllardaki makalelerde (Dujardin v. diğ., 2000, Rivas v. diğ., 2001) ve patent (Wing v. diğ., 1978) belirtilmiştir. Pek çok metal iyonunun varlığında civa-tiol etkileşiminin seçimliliği yüksek olmasına rağmen, Pb(II) ve Cd(II) (Becker v. diğ., 1993) gibi bazı ağır metal iyonlarının varlığında seçimliliği azalmaktadır.

Amid grubu, diğer yandan, civa bağlanmasında daha iyi seçimlilik sağlamaktadır. Civa-amid reaksiyonunun kimyası bilinmektedir. Civa iyonları amidlerle kolaylıkla reaksiyon vermekte ve mono yada diamido civa bileşikleri oluşturmaktadır. Civa-amid bağı kovalenttir (Strecker, 1857). Reaksiyon yaygın olarak biyokimyacılar tarafından peptid denaturasyonunda kullanılmaktadır. Amid azotunun elektron verici karakterinin azlığından dolayı normal koşullarda metal iyonlarına amid grupları neredeyse inert iken polipeptidler sulu çözeltide civa iyonu ile çapraz bağlanarak biriktirilirler. Bu amid gruplarını karışımlardan seçimli civa ayrılmasında tek kılmaktadır. Bu bağlamda bizim önceki çalışmalarımızda seçimli civa bağlanmasında çapraz bağlı poliakrilamid (Bicak ve Sherrington 1995) ve selüloz-g-poliakrilamid (Bicak v. diğ., 1999) kullanılabilirliği gösterildi. Bu önceki çalışmalar göstermiştir ki civa

bağlanmasındaki sınırlayıcı neden sorbentin lipofilliğidir. Bu sınırlamadan dolayı doğal yünün amid grupları içermesine rağmen civa bağlanmasına çok az eğilimi vardır. Buna ek olarak amid-civa yapısının hidrofob özelliği nedeniyle hidrofollipofil balansı, civa bağlanması prosesinde hidrofollikten, lipofillige doğru kaymaktadır. Bu yüzden kuaterner grupların küre yüzeyine getirilmesiyle sürekli hidrofollik sağlanacağı düşünüldü.

Bu çalışmada, çapraz bağlı poli(4-vinil pridinin) 2-kloroasetamid ile kuaternizasyonu gerçekleştirildi. Bu prosesle, 2-kloroasetamid ile reaksiyon sonucunda yukarıda açıklanan hem amid fonksiyonu hem de kuaternizasyonunun, her ikisi de gerçekleştirilmiş oldu. Bu çalışmada, sonuç kuaterner polimerin civa bağlanmasındaki seçimliliği ve etkinliği farklı koşullar altında incelendi.

Deneyel kısım

Malzemeler

Poli(4-vinil pridin) küreler (Reillex®) (%25 (w/w) ticari divinil benzen (%55 meta ve para DVB karışımından) ile çapraz bağlı) Reilly Şirketinden (Indiana, USA) sağlanmıştır.

2-kloroasetamid (E.Merck) ve diğer bütün kimyasallar analitik değerdedirler ve olduğu gibi kullanılmışlardır.

Çapraz bağlı (P4-VP) kürelerinin kuaternizasyonu

420-590 µm boyutundaki ticari küreler (20 g) 28 g (0.3 mol) 2-kloroasetamidin 50 ml dimetil formamidteki çözeltisine ilave edildi. Karışım sürekli çalkalayıcıda 3 gün oda sıcaklığında çalkalandı. Sonra 60°C sabit ısıdaki banyoda 2 saat ısıtıldı. Açık yeşil küreler süzüldü ve 250 ml su içine ilave edildi. Ürün, bol miktarda su ile yıkandı (2x250 ml) ve 50 ml su içine konulup 3 saat bekletildi. Beyaz küreler süzüldü, metanol (20 ml), ardından eter (20 ml) yıkandı. Vakumda kurutulan madde miktarı 33.2 g.

Klor analizi

Kuaternizasyon verimi sonuç ürüne yapılan klor analizi ile şu şekilde belirlendi: 0.3 g kuaternize

küreler 20 ml %20'lik NaOH çözeltisinde 3 saat kaynatıldı. Karışım süzüldü ve 30 ml distile su ile yıkandı. Süzüntüler ve yıkama çözeltileri birleştirilip 3 M HNO₃ ile nötrale edildi. Çözelti balon jojeye aktararak 100 ml'ye tamamlandı. Klorür analizi civa tiosyanat yöntemi ile literatüre göre yapıldı (Basset v. diğ., 1978). Bu analize göre 3.63 mmolg⁻¹ klor içerdiği tespit edildi.

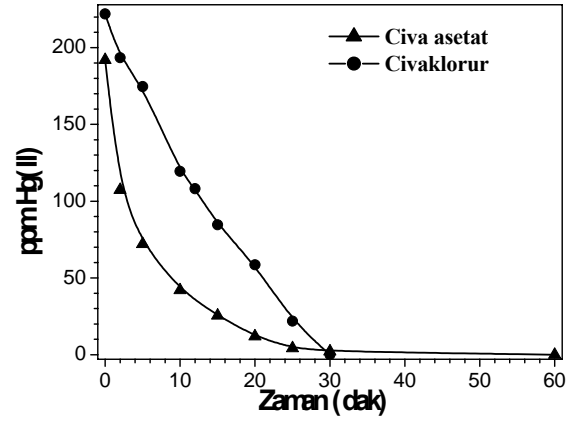
Civa bağlanması

Civa bağlama deneyleri tamponsuz sistemlerde gerçekleştirildi. Bu denemelerde, 0.2 g kuaternize küreler 5 ml distile su ile ıslatıldı ve 20 ml HgCl₂ çözeltisi (0.22 M) karışıma ilave edildi (sonuç konsantrasyon 0.18 M). Karışım sürekli çalkalayıcı üzerinde 24 saat çalkalandı. Süzme işleminden sonra süzüntü balon jodede 100 ml'ye seyreltildi. Çözeltinin 10 ml'si çözeltide kalan civa konsantrasyonunun belirlenmesi için kullanıldı ve difenil karbazid yöntemi ile tespit edildi (Laird v. diğ., 1938). Bu analiz, etkileşen konsantrasyonun 0.148 M olduğunu göstermekte ve bu da civa yükleme kapasitesi olarak 3.9 mmolg⁻¹ e denk gelmektedir. Aynı kapasite ölçümleri, dengenin oluştuğu minimum zamanı belirlemek için farklı etkileşim süreçlerinde (15, 30, 45, 60 dakika) tekrarlandı. Bununla ilgili sonuçlar Tablo 1'de gösterilmiştir.

Civa bağlama kinetiği

Polimerin düşük civa konsantrasyonlarındaki etkinliğini göstermek amacıyla eser kinetik

denemeleri oldukça seyreltik HgCl₂ çözeltilerinde denendi. Bu amaçla, 0.2 g polimer örneği 100 ml HgCl₂ (8. 10⁻⁴ M, 217 ppm civa) etkileştirildi ve magnetik karıştırıcı ile (350-400 rpm) karıştırıldı. Civa konsantrasyonunun değişimi belirli zamanlarda alınan örneklerin (5 ml) analizi ile belirlendi. Sonuçlar Şekil 1'de gösterilmektedir.



Şekil 1. Eser civa konsantrasyonunun kinetiği (0.5 g reçine 100 ml Hg(II) çözeltisi)

Kuaternize reçinenin rejenerasyonu

Kuaternize reçineye bağlanan civa sıcak asetik asit ile geri kazanıldı. Amid gruplarının hidrolizini önlemek amacıyla mineral asitler kullanılmadı. Bu amaçla, 0.3 g yüklü polimer 15 ml asetik asit ile 90°C'de 1 saat ısıtıldı. Karışım süzülüp su ile yıkandıktan sonra 5 M NaOH ile nötrale edildi (pH=6.2) ve 100 ml'ye seyreltildi. Çözeltideki civa konsantrasyonu kolorimet-

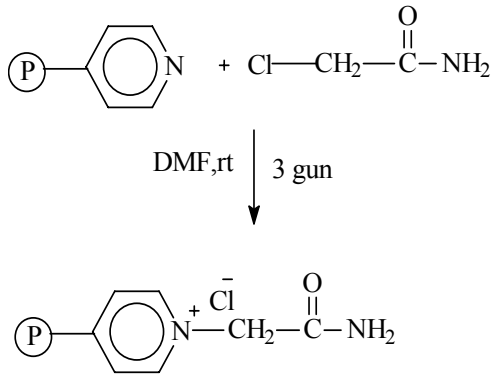
Tablo 1 Kuaternize reçinenin metal bağlama özellikleri

Metal iyon	Anyon	Reak. Süresi	Başlangıç Kons. (M)	Kapasite (mmolg ⁻¹)	Geri kazanılan metal (mmolg ⁻¹)	pH
Hg(II)	Cl ⁻	15 dak	0.22	1.40	-	
		30 dak	0.22	1.82	-	
		45 dak	0.22	3.9	-	
		1 saat	0.22	4.07±0.05	1.38	3.1-3.0
		24 saat	0.22	3.9±0.05		
Hg(II)	CH ₃ COO ⁻	1 saat	0.22	3.8±0.0	2.38	3.38-3.39
Zn(II)	SO ₄ ²⁻	24 saat	0.15	0.06±0.04	-	3.10-3.5
Cd(II)	CH ₃ COO ⁻	24 saat	0.15	0.12±0.07	-	7.2-6.9
Pb(II)	NO ₃ ⁻	24 saat	0.15	0.13±0.07	-	4.1-4.4
Fe(III)	NO ₃ ⁻	24 saat	0.15	0.02±0.01	-	1.6-1.57

rik olarak yukarıda açıklandığı gibi tespit edildi. Bu analiz sonucu polimerin gramı başına 1.38 mmol civanın geri kazanıldığını göstermektedir.

Sonuçlar ve tartışma

Polivinilpridin'in kuaternizasyonu normal alkil halojenürler ile kantitatif dönüşümlerde gerçekleşmemekte ve ortalama % 65-70 dönüşümlerde sınırlı kalmaktadır. Grubumuzca yapılan bir çalışmada lineer 4-VP'nin 1-kloroaseton ve 2-kloroasetamid ile kantitatif dönüşümü gerçekleştirilmiştir (Bıçak ve Gazi 2002). Bu çalışmada çapraz bağlı P4-VP'nin 2-kloroasetamid ile yapılan kuaternizasyonu ile amid fonksiyonu ve pridin halkalarının kuaternizasyonu reaksiyonları Şekil 2'de görülmektedir.



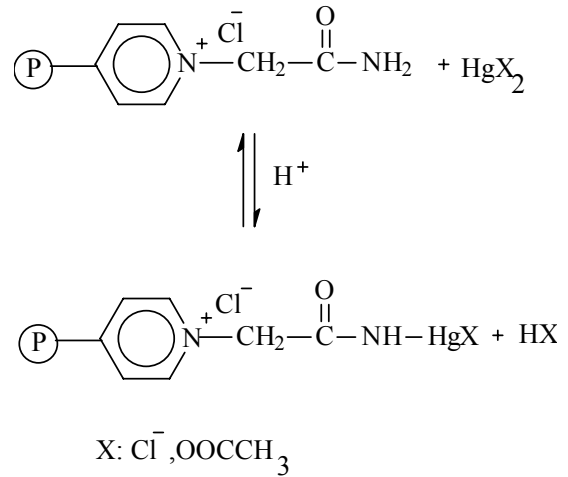
Şekil 2. Poli 4- vinil pridin'in 2- kloroasetamid ile kuaternizasyonu.

Burada kuaterner gruplar polimerik sorbente sürekli hidrofilitik sağlamakta ve hedeflenen metal iyonunun ekstraksiyonunda önemli rol oynamaktadır. Elbette, çapraz bağlı polimerde bütün pridin halkalarının kuaternizasyonu mümkün değildir. Çünkü düşük oranda da olsa polimer matriksi içinde pridin halkası gömülü kalabilir. Burada pridin halkalarının kantitatif kuaternizasyonu çapraz bağlı yapıda ulaşılabilen pridin halkalarında gerçekleşmektedir.

Çapraz bağlı P4-VP'nin dimetilformamidteki (lineer P4-VP için iyi çözücü) kloroasetamidin %50 fazlası ile reaksiyonu sonucunda klor içeriği 3.63 mmol⁻¹ olarak bulunmuştur. Kuaternizasyondaki toplam ağırlık artışı %65.8'dir.

Eğer tüm pridin halkaları kuaternize olsaydı çıkış polimerdeki 'Reillex 425' % 75 pridin halkaları kuaternize olduğunda % 66.6 ağırlık artışı gerekirdi. Bu durumda pridin içeriğinin 4.27 mmol⁻¹ olması gerekirdi. Buna göre % 6.3 pridin ünitesinin kuaternize olmadığı sonucu ortaya çıkmaktadır.

Kuaterner reçinenin sentezlenme amacı amid grupları üzerinden civa ile bağ yaparak civa seçimli sorbent elde etmektir (Şekil 3). Amid grupları ile civa iyonlarının kovalent civa-amid bağı oluşturmasına (Ley v. diğ., 1899) dayanılarak civa bağlanması Şekil 3'te gösterildiği gibi gerçekleşmektedir.



Şekil 3. Kuaternize reçinenin civa bağlama mekanizması

Reçinenin civa bağlama denemeleri tamponsuz sistemlerde gerçekleştirildi. Tamponlanmış sistemlerin, büyük orandaki civa ekstraksiyonları için pratik olmaması ve civa bağlanması sırasında tampon ile reaksiyon verme olasılığını önlemek için tamponlanmamış sistemlerde çalışıldı. Hg(II) çözeltisinin pH'ı kısmen asidiktir ve civa ekstraksiyonunda da (3.1-4.0 aralığında) değişim gözlenmemektedir (Tablo 1).

Tamponsuz ortamda (0.18 M) HgCl₂ çözeltisinde civa bağlama kapasitesi, kuaternizasyon kapasitesine denk düşmektedir. Bu sonuca göre, civa bağlanması mono-amido civa yapısı ile gerçekleşmektedir. Diamido-civa bağının oluşu-

mu, pridin halkaları arasındaki kolombik itme nedeniyle engelleniyor olabilir. İlginç olarak civa yükleme kapasiteleri 1 ve 24 saat etkileşim zamanları için aynıdır. Bu aynı koşullar altında hızlı civa bağlanmasını göstermektedir. Bir başka deyişle, polimer üzerindeki pozitif yükler, civa tuzlarının kısmi kovalent yapısı yüzünden civa iyonlarına karşı bir itici etki göstermemektedir.

Kuaterner reçinenin seçimliliğini göstermek amacıyla, ekstraksiyon denemeleri Ca(II), Mg(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) ve Fe(III) iyonları ile de aynı koşullar altında denendi. Beklenildiği gibi, sadece çok düşük oranda metal bağlanması Zn(II), Cd(II), Pb(II) ve Fe(III) iyonları için gözlemlendi. Ekstraksiyon miktarları deneysel hata sınırları içinde yer almakta (Tablo 1) ve civa bağlama kapasitesinin % 3.2'sinden daha az bir değerdir. Diğer yandan Ca(II) ve Mg(II) iyonları için sorbent herhangi bir etkileşim göstermemiştir.

Yabancı iyonların varlığında civa bağlama deneyleri için karşılaştırmalı yükleme denemeleri yapılmamasına rağmen ayrı yapılan denemeler kuaternize reçinenin seçimliliğini göstermektedir.

Eser Miktarındaki Civanın Ayrılması

Eser miktarlarda ekstraksiyonlar için, reçine örneği oldukça seyreltik civa çözeltileri ile 200 ppm başlangıç konsantrasyonu ile etkileştirildi. Civa konsantrasyonundaki hızlı düşüş, hem sorbentin etkinliğini hem de hızlı civa ekstraksiyonunu göstermektedir (Şekil 1).

Civa asetat çözeltisi ile ekstraksiyon, klorür çözeltisi ile ekstraksiyondan daha hızlıdır. İlginçtir ki, civa bağlanma kinetiği birinci mertebeden bir kinetik göstermektedir. Bu beklenmedik bir durumdur, çünkü katı yüzeyindeki adsorpsiyon genellikle ikinci mertebeye kinetiğe uyar. Hız sabitleri civa asetat ve civa klorür çözeltilerinden sırasıyla $k = 2.38 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ve $1.29 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, düzeltme faktörleri ise 0.994 ve 0.955'dir. Birinci mertebeye kinetiğin nedeni tam olarak bilinmemesine rağmen, partikül yüzeyindeki eşleşen kısımların yoğunluğunun civa bağlanmasına herhangi bir

sınırlama getirmemesinden kaynaklanıyor olabilir. Bunun sebebi ise pridin halkalarının birbirinden uzak olmasıdır.

Rejenerasyon

Amid grupları asit ve baz hidrolizine dayanıklı değildirler. Bu sebeple absorplanan civanın ayrılmasında mineral asitler ile rejenerasyon düşünülemez. Daha önceki tecrübelerimize göre, akrilamidten civanın geri kazanımı sıcak asetik asit ile gerçekleştirilebilmekte ve amid grubu hidroliz olmadan 20 defa yeniden kullanılabilir. Aynı prosedür, kuaternize reçineden civanın geri ekstraksiyonunda kullanıldı. Asetik asit ile ilk etkileşimle geri kazanılan civa miktarı beklenilenden daha düşüktür (1.38 mmol g^{-1}), ancak bu durum asetik asitle etkileşimin tekrarlanması ve büyük orandaki ayırım prosedürlerinde soxhlet tipi sürekli ekstraksiyon sistemleri ile artırılabilir. Bu rejenerasyon sistemi kullanılarak, civasız polimerlerin elde edilebilmesi mümkündür.

Sonuç olarak, kuaterner pridin reçinelerindeki amid grupları, oldukça etkili civa ekstraksiyonunu sağlamaktadır. Pratikte 0.15 M başlangıç konsantrasyonlarında Ca(II), Mg(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) ve Fe(III) iyonları ile etkileşim gözlenmemektedir. Kuaterner sorbent düşük konsantrasyonlardaki civa ekstraksiyonlarında da oldukça etkilidir ve civa bağlanma kinetiği birinci mertebededir. 20 kereden fazla yapılan yükleme ve desorpsiyon deneylerinden sonra amid grubunun hidroliz olma ihtimali olsa da asetik asitle rejenerasyon basit ve etkin bir yöntemdir.

Kaynaklar

- Basset, J., Denney, R. C., Jeffery, G. H., Mendham, J. eds., (1978). *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Chemistry*, 4th Edition, Longman, London, p 754.
- Becker, N. S. C., Eldridge, R. J., (1993). *React. Funct. Polym.* **21**, 5.
- Bicak, N., Gazi, M., *Polym. Bull.*, submitted (2002).
- Bicak, N., Sherrington D., C., (1995). *React. Funct. Polym.* **27**, 155.
- Bicak, N., Sherrington, D. C., Senkal, B. F., (1999). *React. Funct. Polym.* **27**, 155.

- Dujardin, M. C., Caze, C., Vroman, I., (2000). *React. Funct. Polym.* **43**, 123.
- Helffferich, F., (1962). *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York.
- Laird, F. W., Smith, A., (1938). *Ind. Chem. Anal. Ed.* **10**, 576.
- Ley, H., Kissel, H., (1899). *Berichte*, **32**, 1358.
- Nunez, M. E., De San Miguel, E. R. E., Aguilar, J. C., Rodriguez M. T. J., De Gyves, J., (1998). *Solv. Extr. Ion. Exch.* **16**, 1421.
- Rivas, B. L., Pooley, S. A., Maturana, H. A., Villegas, S., (2001). *Macromol Chem. Phys.* **202**, 443.
- Shah, R., Devi, S., (1996). *React. Funct. Polym.*, **31**, 1.
- Singh, R., Khwaja, A. R., Gupta, B., Tandon, S. N., (1999). *Talanta* **48**, 527.
- Strecker, A., (1857). *Ann Der Chem.*, **103**, 324.
- Wing, R. E., Navicks, L. L., Jasberg, B. K., Raydford, W. E., (1978). *USEPA*, **600/2**, 78-085, Cincinnati.