

2-Hidroksietilamino propilen glikol fonksiyonlu polimerik reçine ile borun seçimli ekstraksiyonu

Mustafa GAZİ* , Niyazi BIÇAK

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimyagerlik Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Eser miktarda borik asit ve borat yapısında olan borun uzaklaştırılması, bu maddenin bitki bodurlaştırma etkisi nedeniyle özel bir öneme sahiptir. 1960'lı yıllarda ticari olarak üreilmeye başlanan Amberlite IRA-743 reçinesi sulu çözeltilerdeki bor konsantrasyonunu 1 ppm düzeylerine indirebilir. Ancak bu reçine rejenerasyon sırasında aktivitesini kaybettiğinden büyük çapta suyun arıtılmasında kullanılamaz. Batı Anadolumuzdaki bor kirliliği göz önüne alınırsa konu ülkemiz için özel bir öneme sahiptir. Bu bakımdan yeni ve çok daha etkin bor spesifik reçinelerin geliştirilmesi elzemdir. Bu çalışmada eser borun sudan arındırılması amacıyla 2-hidroksietilamino propilen glikol fonksiyonlu bor-spesifik reçine sentezlenerek bor adsorplama yeteneği incelendi. 2-hidroksietilamino propilen glikol (HEP) glisidolün molce fazla etanolaminle NMP çözücü ortamında reaksiyonuyla hazırlandı. Süspansiyon polimerizasyonu ile küresel formda (210-420µm) GMA (0.4 mol), MMA (0.5 mol), DVB (0.1 mol) terpolimeri ile HEP reaksiyona sokuldu. Ele geçen 2- hidroksietilamino propilen glikol fonksiyonlu (1.82 mmol.g⁻¹) terpolimer daha önce rapor ettiğimiz iminodipropilen glikol fonksiyonlu reçineler kadar sulu çözeltiden eser miktardaki borun gideriminde etkili olmuştur. Reçinenin bor yükleme kapasitesi 1.6 mmol.g⁻¹ bulunmuştur. Tamponsuz çözeltide reçinenin bor bağlanmasının hemen hemen 2. mertebeden bir kinetikle gerçekleştiği (hız sabiti: $k=1.65 \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, düzeltme faktörü: 0.99129) görülmüştür. Reçinenin 1gramı 100 ppm bor içeren 105ml borik asit çözeltisindeki boru 35 dakika içinde tamamen gidermektedir. Bor yüklenmiş polimer örnekleri HCl (4M) ile yıkanarak bordan arındırılırken NaOH (0.1 M) çözeltisiyle de rejener edilebilir.

Anahtar Kelimeler: Bor-spesifik reçine, bor giderimi, Poli(glisidilmetakrilat).

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Mustafa GAZİ. mustafa.gazi@emu.edu.tr; Tel: (0533) 864 00 39.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimyagerlik Programında tamamlanmış olan "2-Hidroksietilamino propilen glikol fonksiyonlu polimerik reçine ile borun seçimli ekstraksiyonu " adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 18.09.2007 tarihinde dergiye ulaşmış, 05.10.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2009 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Effect selective boron extraction by polymer supported 2-hydroxylethylamino propylene glycol functions

Extended abstract

Boron is widely distributed on the earth, mainly in the form of boric acid or borate salts. Presence of boron in irrigation water, as low as 4 ppm, induces marked plant stunting effect. Although no any harmful effect of boron on living organism has been reported, World Health Organization (WHO) recommends a maximum boron concentration of 0.3 mg.L⁻¹ for drinking water. Among various methods studied, such as adsorption on magnesium oxide and ion exchange resins, polymeric boron chelating resins have proven to be more efficient sorbents when trace boron is to be removed. Polymer bound sugar derivatives such as N-methyl D-glucamine, sorbitol and mannitol have been employed successfully in removal of trace boron. However regenerabilities of those materials are limited. For instance boron-specific resin Amberlite IRA-743 with sorbityl functional forms complexes with boron and is highly specific. Using this resin, it is possible to reduce water's boron concentration below 1 ppm. Despite a boron removal efficiency of 90%, this process is unsatisfactory because of expensive resin regeneration and capacity loss in each regeneration step. Recently we have introduced polymer supported imino bis-propyleneglycol function as boron selective chelating group. It was demonstrated that, these materials are also very efficient in sorption of trace boron from water. In a detailed study, Smith et al described modification of branched polyethyleneimines with suitable epoxy compounds to give monool, diol and triol functions on each amino group. They proved that polymers possessing more hydroxyl groups around the amine nitrogen are better boron chelators. It was demonstrated that, more than 99.5 % of boron can be removed from dilute boric acid solution by the polymers with triol chelating units on each amine group. Since bis-propyleneglycols are formed by ring opening of the oxirane functions in those studies, the resulting vic-diols created on polymeric supports must be trans- to each other. Although some authors suggest cis-diol behavior in vic-diols formed by ring opening of the epoxy moiety, easy recovery of loaded boron in the present case implies boron chelating mostly via trans-propanediol. Both isomers may form boron com-

plex, but the cis-isomer is expected to form more stable complex. In this configuration a neutral boron ester formation seems to be favor. But tetra coordinated borate formation is still possible with the helps of additional hydroxy group formed during ring opening of the epoxy function on the GMA component of resin. In other words boron binding by this chelating group occurs either by neutral boron ester formation or by formation of negatively charged borate.

In the following studies, we have also investigated boron binding properties of polymer supported imino-bis-(2,3-cis-propanediol) functions. This resin with cis-diol functionality was found to be rapid in boron uptake while the capacity per chelating group was retaining almost the same. However the recovery of sorbed boron by acid leaching, in that case, was very slow due to formation of highly stable tetra coordinated borate esters. This result revealed that, recovery of boric acid by acid treatment is easy when hydroxy groups of vic-diols are in trans- configuration and three of four newly introduced hydroxy groups take part in chelating with boron as mentioned above. We have concluded that, if three of the hydroxy groups are employed, the fourth hydroxyl group might not be necessary in boron binding. In order to prove this assumption, in this work we have studied boron binding efficiency of 2-hydroxylethylaminopropylene glycol functions having one hydroxyl group less than the formers. It was concluded that, three hydroxy groups of 2-hydroxylethylamino propylene glycol, together with additional hydroxy group formed by the ring opening of the epoxy group might be satisfactory for the boron binding. For this purpose 2-hydroxylethylamino propylene glycol was prepared by reacting glycidol with ethanolamine. Then it was reacted with GMA (0.4mol) based terpolymer beads with 3.4 mmol.g⁻¹ of oxirane group density. The resulting terpolymer having hydroxyethylaminopropylene glycol functions (1.82 mmol.g⁻¹) was found to be as efficient as previously reported iminodipropylene glycol functional resins in removal of trace boron from water. The resin showed a boron loading capacity of 1.6 mmol.g⁻¹. Nearly second- order kinetics, with respect to the boric acid ($k = 1.65 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, with a correlation factor of 0.99129) was determined in non-buffered conditions.

Keywords: Wastewater treatment plant sludge, municipal solid waste, aerobic composting.

Giriş

Etkin ayırım tekniklerindeki gelişmeler, çevre ve ekonomik açıdan büyük önem taşımaktadır. Bilinen iyon değiştiricilerin seçimli olmayışı, şelat yapabilen yeni tip polimerlerin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu tür seçici reçineler, belirli deneysel koşullarda kompleks veya şelat yapan polimerlerdir ve özellikle tek çeşit iyon ile etkileşirler (Gregor vd.,1952). Borik asit veya borat tuzları suda kolay çözündüklerinden yüzey ve yeraltı sularına karışarak kirlenmeye yol açarlar (Simonnot vd., 2000). Birkaç ppm borun varlığı bitki büyümesini engellediğinden (Waggott, 1969), sulardaki bor kirliliği oldukça önemli bir çevre problemi meydana getirmektedir. Mikroelektronik endüstrisinde, yarıiletkenlerin yüzeylerinin temizlenmesinde ve prüzlendirme proseslerinde kullanılan suyun bor içermemesi gerektiğinden bu endüstri dallarında kullanılacak suyun bordan tamamen arındırılması konusundaki çalışmalar gittikçe artmaktadır (Shao vd., 2002; Vanatta vd., 1999). Bor madenleri ve deterjan atıkları sulardaki bor kirliliğinin en önemli nedenlerindedir.

Borla şelat yapan polimerik reçineler gerek borun inorganik bileşikler tarafından adsorpsiyonu (Kitano vd., 1978) gerekse iyon değiştirici (Okay vd., 1985) kullanılarak gerçekleştirilen bor giderim yöntemlerinden daha etkindirler. N-metil-D-glukamin (Bicak vd., 2001), sorbitol (Bicak ve Senkal, 1998) ve mannitol gibi şeker türevli reçineler sulu çözeltilerden bor giderebilmelerine rağmen bu reçinelerin rejenerasyonları sınırlıdır. Örneğin bora seçimli ilk ticari reçine (Amberlite IRA-743), çözeltideki boru 1 ppm (Simonnot vd., 2000) düzeyine indirebilmesine rağmen rejenerasyon sonrası bor bağlama kapasitesinde % 10'luk bir düşüş meydana gelmektedir (Roberts, 1971).

Son zamanlarda grubumuz tarafından iminobispropilen glikol fonksiyonlu reçinenin boru şelat yaparak bağladığı gösterilmiştir (Senkal ve Bicak, 2003). Bu çalışma, Smith tarafından polietileniminin amin gruplarından uygun epoksi bileşikleriyle monool, diol ve triol fonksiyonları oluşturulmasıyla detaylandırıldı (Smith vd., 2005). Bu çalışmada amin atomu

etrafındaki hidroksi gruplarının sayısı arttıkça daha etkin bor şelatı olduğu görülmüştür.

GMA esaslı reçinenin epoksi gruplarının halka açılma reaksiyonu sonucu oluşan bis-propilenglikol fonksiyonundaki vic-diol grupları birbirine trans haldedir. Şelat yapıcı grupta visinal diol gruplarının gerekliliği bor kimyasının bir sonucudur. Birbirlerine yakın olan visinal diol grupları borla nötral bor esteri veya tetra alkil borat tipi şelatları oluşturduğundan böyle ligandların boru bağlamasını termodinamik yönden favori kılar. Yani şelat halkalarının formasyon entalpisi şelatlaşmanın lehinde bir etki gösterir. Bu çalışmaları izleyen çalışmamızda yerine iminobis-(2,3-cis-propandiol) fonksiyonlu polimerik reçine incelenmiştir. Bu reçinenin trans-diol fonksiyonlu reçinelere göre daha kararlı bor şelatı oluşturma ve daha hızlı bor yakalama kabiliyetine sahip olduğu belirlendi (Bicak vd., 2005). Ancak bu reçine borla kararlı tetra koordine borat esteri oluşturduğundan asitle yıkama ile bordan kurtulmada zorluk çekilmiştir. Bu sonuçlar ışığında reçineye takılacak ligand grubunun amin atomu etrafındaki hidroksi gruplarının sayısının 3 ve vic-diol trans- konfigürasyonuna sahip olması gerektiği kanısına varılmıştır.

Bu amaçla çalışmamızda üç hidroksi grubu içeren 2-hidroksietilaminopropilen glikol fonksiyonlu GMA esaslı reçinenin bor bağlama etkinliği incelenmiştir. Burada epoksi gruplarının halka açılmasıyla reçineye bağlanan 2-hidroksietilaminopropilen glikol (HEP) fonksiyonuna ilave bir hidroksi grubu daha gelmiştir. Etanolamin ile glisidolün reaksiyonuyla hazırlanan 2-hidroksietilamino propilen glikol (HEP), GMA (0.4 mol) esaslı terpolimer küreciklerine (210-420 µm) tek kademede takılmıştır. Elde edilen reçinenin bor bağlama kinetiği, bor bağlamaya yabancı iyonların etkisi ve farklı pH'larda bor bağlama özelliğinin yanında rejenerasyon şartları da incelenmiştir.

Deneysel çalışmalar

Kimyasallar

Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Glisidilmetakrilat (Fluka), metilmetakrilat

(Fluka), divinilbenzen (Aldrich, %55 m- ve p-isomer karışımı). Etanolamin (Merck) kullanılmadan (70-73 °C / 0.5mm) destillendi. Ticari glisidolde aynı şekilde kullanılmadan damıtılarak (67-69 °C / 0.5mm) saflaştırıldı.

Poli(GMA-MMA-DVB) terpolimer kürelerinin hazırlanması (R-GMD)

Bir Litrelük üç boyunlu balona, mekanik karıştırıcı, azot girişi ve geri soğutucu ilave edilerek 65 °C'lik silikon banyosuna yerleştirildi. Balona 4 g Na₂SO₄ ve 0.8 g hidrolize stiren-maleikanhidrit karışımının 300 ml'lik sulu çözeltisi ilave edilerek azot atmosferi altında karışmaya bırakıldı. Organik faz, 26.4 ml (0.2 mol) GMA, 26.5 ml (0.25 mol) MMA ve 7.1 ml (0.05 mol) DVB monomerleri, 1 g AIBN'li 60 ml toluen çözeltisiyle karıştırılarak hazırlandı. Hazırlanan bu organik karışım, damlatma hunisi yardımıyla, yaklaşık 400 rpm'de karışmakta olan su fazı üzerine, 30 dakikada damla damla eklendi. Karışım 10 saat karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon balonuna eşit hacimde soğuk su ilave edildi. Oluşan polimer kürecikleri dekante edilerek ayrıldı, bol su ve metanolle (50 ml) yıkandı. Ele geçen ürün oda sıcaklığında, 24 saat boyunca vakum altında kurutuldu. Tartılan ürün 58.3 g geldi. Ürün oldukça mükemmel küresel yapıya sahip olup, ileriki reaksiyonlar için elenerek fraksiyonlara ayrıldı. Elde edilen polimer küreciklerinin % 94'lük kısmının 105-420 µm aralığında olduğu belirlendi. Reçinenin 105-210 µm boyutlu fraksiyonu 0.674 m².g⁻¹ yüzey alanına sahip olduğu (BET metodu ile) belirlendi.

R-GMD Reçinesinin oksiran (epoksi) içeriğinin belirlenmesi

Terpolimer küreciklerinin oksiran içeriği pridin-HCl metodu kullanılarak tespit edildi. Bunun için 0.5 g polimer örneği pridin-HCl çözeltisiyle (50 ml) 20 dk geri soğutucu altında ısıtıldı. Süzülen piridin-HCl çözeltisinin 0.1 M NaOH ile titrasyonu sonucunda reçinenin 3.40±0.08 mmol.g⁻¹ epoksi içeriği belirlendi.

HEP'in (1-[2-Hidroksietilamino] 2,3-propandiol) hazırlanması

Tekrar destillenmiş glisidol (32.8 ml, 0.5 mol), oda sıcaklığında geri soğutucu takılmış 250

mL'lik iki boyunlu balon içerisinde karışmakta olan aşırı etanol amin (107 g, 1.5 mol) üzerine damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi (Dikkat reaksiyon ekzotermiktir) . Tüm ilave bittikten sonra balon 80 °C'deki yağ banyosunda, etanolamin fazlası 70-73 °C/0.5 mm'de damıtılarak reaksiyon ortamından uzaklaştırıldı. Viskoz bir sıvı halinde balonda kalan sıvı renksiz ve ileriki reaksiyonlar için yeterince saftır. Ele geçen ürününün ağırlığı 52.5 g (verim % 76.6) geldi.

R-GMD Reçinesinin

1-[2-hidroksietilamino]2,3-propandiol (HEP) ile modifikasyonu (R-GMD2)

Poli(GMA-MMA-DVB) Terpolimer Küreciklerinin (210-420µm) 5 g'ı, oda sıcaklığında karışmakta olan 7.3 g HEP'in 10 mL 1,4-dioksan çözeltisi üzerine porsiyonlar halinde ilave edildi. Karışım çalkalayıcı üzerine yerleştirildi ve 24 saat çalkalandı. Daha sonra reaksiyon muhtevası 15 dk 70 °C'de ısıtıldı sonra süzüldü ve 250 ml su ile yıkandı. Süzülen ürün 250 ml su içeren bir behere aktarılıp gece boyunca etkileştirildi. Tekrar süzülen ürün tekrar tekrar (5x200 ml) su ile yıkandı ve 45 °C vakum altında 48 saat tutularak kurutuldu. Kuru ürünün ağırlığı 6.627 g geldi.

R-GMD2 Reçinesinin amin içeriğinin belirlenmesi

Polimer örneği (5 g), 10 mL, 1 M HCl çözeltisi ile oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Süzülen asit çözeltisi 0.1 M NaOH çözeltisi ile fenolftalein indikatörü varlığında titre edilerek reaksiyona girmemiş asit miktarı belirlendi ve reçinenin 1.82 mmol.g⁻¹ amine fonksiyonu içerdiği bulundu.

Reçinenin bor yükleme kapasitesinin belirlenmesi

Reçinenin bor adsorplama kapasitesi belirlenmesi çalışmasında, öncelikle 0.25 g reçine örneği 5 ml destile suyla ıslatılıp oda sıcaklığında 4 saat bekletildi. Daha sonra bu ıslatılmış örnek 25 ml (3 g /100 ml'lik, 4.852x10⁻² mol) H₃BO₃ çözeltisiyle çalkalayıcıda 24 saat çalkalandı. Etkileşim sonrası reçine örneği süzüldü ve süzüntüde kalan borik asit miktarı, süzüntüden 2 ml

alınarak üzerine 10 ml 0.5M d-sorbitol ilave edip fenolftalein varlığında 0.06 M NaOH çözeltisiyle titre edilerek tespit edildi. Başlangıç ve işlem sonundaki bor konsantrasyonları farkından reçinenin gram başına bor bağlama kapasitesi hesaplandı.

Yabancı iyonlar varlığında bor adsorpsiyonu

Reçinenin yabancı iyon varlığında bor adsorplama kapasitesi reçinenin yabancı iyon içeren sulu borik asit çözeltisiyle etkileştirilmesi ve çözeltide kalan borik asit ve yabancı iyon miktarlarının analizi ile dolaylı olarak hesaplandı. Belli konsantrasyonda yabancı iyon (0.14 M Ca(II), 0.14 M Mg(II) ve 0.2 M Fe(III)) ve borik asit (0.41 M) çözeltilerinin 20 ml'si ayrı ayrı 0.5 g polimer örneği ile oda sıcaklığında 24 saat etkileştirildi. Herbir etkileşmiş çözeltideki polimer tarafından bağlanmamış borik asit ve metal iyonu ayrı ayrı analiz edildi. Ca(II), Mg(II) ve Fe(III) iyonları 0.1 M'lık EDTA'in disodyum tuzu ile titrasyonu ile belirlendi. Borik asit konsantrasyonu ise yukarıda belirtildiği şekilde belirlendi. Bu deneyler yukarıda belirtildiği gibi borik asit olmaksızın da tekrarlandı. Polimer tarafından ekstrakte edilen yabancı iyon ve borik asit miktarları hesaplandı.

Reçinenin farklı pH değerlerinde bor adsorpsiyonu

Tampon çözeltiler her biri 100 ml olacak şekilde belli oranda 0.2 M sodyum asetat ile 0.2 M asetik karışımı ile sırasıyla pH 2, 4.05, 5 olan tampon çözeltiler ve 0.06 M sodyum hidrojen fosfat ile 0.06 M Potasyum hidrojen fosfatın karışımı ile pH 8 olan tampon çözelti hazırlandı. Herbir tampon çözeltide 1.5 g (24.3 mmol) H₃BO₃ çözüldü. Tampon çözeltilerden 20'er ml alındı ve herbiri 0.5 g polimer örneği ile 24 saat etkileştirildi. Sonra çözeltiler süzülür ve süzüntüdeki bor miktarları karminik asit metodu ile kolorimetrik olarak belirlendi.

Reçinenin bor adsorplama kinetiği

Reçinenin eser konsantrasyondaki bor bağlama etkinliğini göstermek amacıyla oldukça seyreltik H₃BO₃ çözeltisi kullanıldı. İlk önce 1 g reçine örneği 5 mL destile su ile ısılatılmaya bırakıldı (30 dk). Islatılmış reçine üzerine 100 mL

(90.57 ppm) borik asit çözeltisi ilave edildi ve çalkalayıcıda karışmakta (350-400 dev/dk) olan karışımdan farklı sürelerde numune alınıp numudedeki bor miktarı yukarıda bahsedildiği üzere karminik asit metodu ile kolorimetrik olarak belirlendi. Reçinenin zamanla bor bağlama miktarı kinetik eğride gösterildi.

Reçinenin bordan arındırılması ve geri kazanılması

Bor bağlı reçineden borun desorpsiyonu asit etkileşimi ile yapıldı. Belli miktarda bor tutmuş reçine örnekleri (0.25 g) önce 5 mL destile su ile ısılatılmaya bırakıldı (30 dk). Sonra 20 mL (4 M) HCl çözeltisi oda sıcaklığında karışmakta olan reçine üzerine ilave edildi ve 24 saat etkileştirildi. Bu süre sonunda süzülen süzüntüden 2 mL alınarak konsantrasyonu belli KOH (0.05 M) ile fenol ftalein indikatörü varlığında nötralleştirildi. Nötralizasyon sonunda içerdiği aşırı HCl'i nötralleşen çözeltiye bu kez 10 mL d-sorbitol ilave edildi ve çözelti tekrar KOH ile titre edildi. D-sorbitol ilavesiyle ortaya çıkan bor asitliğinin nötralleşmesi için harcanan KOH çözeltisinin miktarı bor bağlı reçineden ne kadar bor desorplandığını göstermektedir.

Sonuçlar ve tartışma

Şimdiye kadar olan çalışmalarda polimer üzerinde bor bağlayıcı ligand olarak şeker türevleri kullanılmıştır. Grubumuzda şeker türevleri dışında etkin ligand olup olmayacağı konusunda araştırmalar yapılmıştır. Bu araştırmalarda polimer üzerine getirilen primer amino gruplarının glisidolle reaksiyonuyla elde edilen amino-bis(propilen glikol) gruplarının bor yakalama özelliklerinin şeker türevlerinden hiç de aşağı olmadığı görülmüştür (Senkal ve Bıçak, 2003). O çalışmada önce polimer üzerinde amino grupları oluşturulmuş daha sonra glisidolle türevlendirilmiştir. Böylece polimer üzerindeki amin azotu etrafında 4 tane hidroksi grubu içeren ligand meydana getirilmiştir. Buradaki 4 hidroksi grubu, borun ester bağıyla tutulması için yeterli olmaktadır.

Buradaki çalışmada ligand molekülü dışarıda sentezlenerek GMA esaslı reçineye bağlanması yolu seçildi. Bu yaklaşımın avantajı ligandın iyi

tanımlanmış ve saf molekül olmasıdır. Buradaki ligand etanol aminin (2-hidroksi etilamin) glisidolle reaksiyonundan elde edilmiş olup 3 tane hidroksi grubu içerir (Şekil 1).

Bu madde (IUPAC ismi:1-[2-hidroksietilamino]2,3-propandiol) glisidolün çözücüsüz ortamda, oda sıcaklığında, molce fazla etanolamin üzerine damlatılması ile elde edildi. Bu reaksiyon ekzotermiktir. Reaksiyon sonunda etanolaminin aşırısı 120 °C'lik yağ banyosunda vakumda (70-73 °C/0.5mm) uzaklaştırılır ve ürün renksiz viskoz bir sıvı halinde oldukça iyi bir verimle (%76.6) elde edilir. Yukarıda belirtildiği şekilde çapraz bağlı GMA terpolimeri süspansiyon şartlarında elde edildi. Sonraki reaksiyonlar için elde edilen kürelerin 210-422 µm boyutundakiler kullanılmıştır. Pridin-HCl metodu yardımıyla reçinenin epoksi içeriği $3.4 \pm 0.03 \text{ mmol.g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

Ligandın (HEP) poli (GMA-MMA-DVB) terpolimerine bağlanması (R-GMD2)

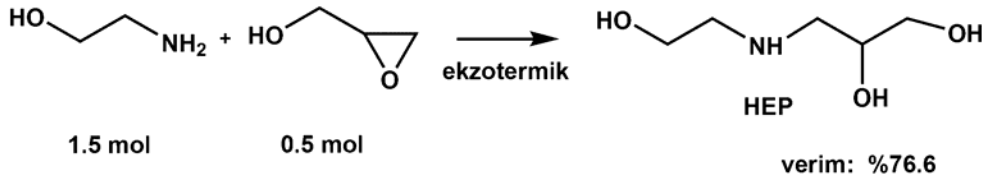
Elde edilen bu ligand (1-[2-hidroksietilamino]2,3-propandiol) sentezi bir önceki bölümde izah edilen Poli (GMA-MMA-

DVB) Terpolimerine (R-GMD) yüzeydeki oksiran (epoksi) grupları üzerinden bağlandı (Şekil 2). Reçinenin amin fonksiyonunun titrasyonla bulunan değeri (1.82 mmol.g^{-1}), reçinenin %73.5 oranında fonksiyonlandırıldığını göstermektedir. Bu dönüşümün teorik değere nazaran daha düşük olması büyük olasılıkla hidroksietilamino propilen grubunun sterik etkisinden ve reçine yüzeyinde yükselen viskoziteden ileri gelmektedir.

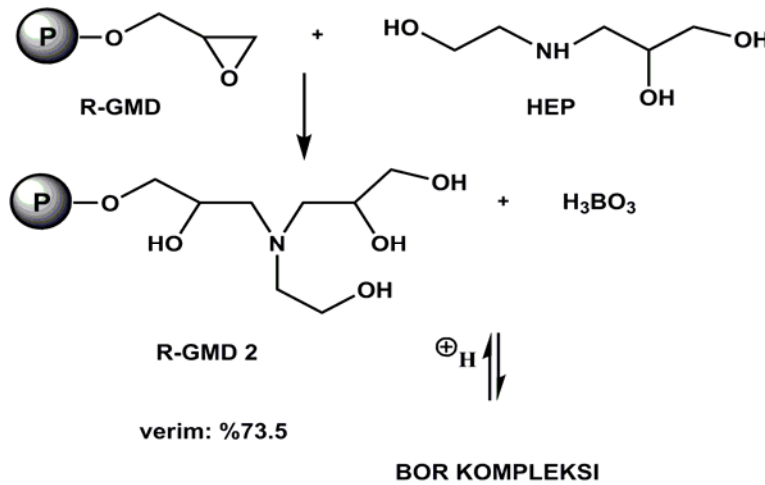
R-GMD2 bor bağlama özellikleri

HEP molekülünün epoksi grubu (3.4 mmol.g^{-1}) içeren polimer yüzeyine (210-420 µm) bağlanması ile bu yolla da amin azotu etrafında 4 hidroksi grubu meydana gelmektedir. Zira 3 hidroksi gruplu HEP molekülü polimerin oksijeni ile reaksiyon sırasında ilave bir hidroksi grubu daha meydana gelmektedir. Böylece borun hem tetradentat borat halinde hem de nötral bor esteri halinde bağlanmasına yetecek kadar hidroksi grubu bulunmaktadır.

Polimer yapısı üzerindeki hidroksietilamino



Şekil 1. 1-[2-Hidroksietilamino]2,3-propandiolün (HEP) sentezi



Şekil 2. 2-Hidroksietilamino propilenglikol (1-[2-Hidroksietilamino]2,3-propandiolün (HEP)) fonksiyonlu poli(GMA-MMA-DVB) reçinesinin hazırlanması (R-GMD2) ve bor bağlaması (R-GMD2-B)

propilenglikol fonksiyonu bor için şelat ajanı olarak davranış göstermiştir. Tamponsuz çözeltide reçinenin bor yüklenme kapasitesi 1.6 mmol.g⁻¹ bulunmuştur. Her amino merkezli li-gandin 1 mol borik asit bağladığı göz önüne alınırsa elde edilen reçinenin (R-GMD2) teorik kapasitesinin 1.82 mmol.g⁻¹ olması gerektiği düşünülebilir. Bulunan 1.6 mmol.g⁻¹ bor yüklenme kapasitesi teorik kapasitenin % 87.9 kadar olmaktadır. İlginçtir ki burada borik asit çözeltisi ile etkileşim sırasında çözelti pH'sında dikkate değer bir değişiklik meydana gelmemiş ve pH değeri 6–6.5 arasında sabit kalmıştır.

Buradaki hidroksietilamino propilenglikolün yapısındaki visinal dioller birbirlerine göre trans olduğundan anyonik borat ester oluşumunun olasılığı oldukça düşüktür. Fakat polimer üzerindeki epoksi gruplarının halka açılması sırasında yeni oluşan hidroksi fonksiyonundan dolayı anyonik borat ester yapısının meydana gelmesi tamamen ihtimal dışı değildir ve bor bağlanması her iki şekilde de gerçekleşebilir (Şekil 3).

Anyonik borat esteri oluşumu sırasında meydana gelecek proton, amino grubu tarafından yakalanacağından çözeltinin pH'sında bir değişiklik olmaması beklenen bir durumdur. Ayrıca farklı

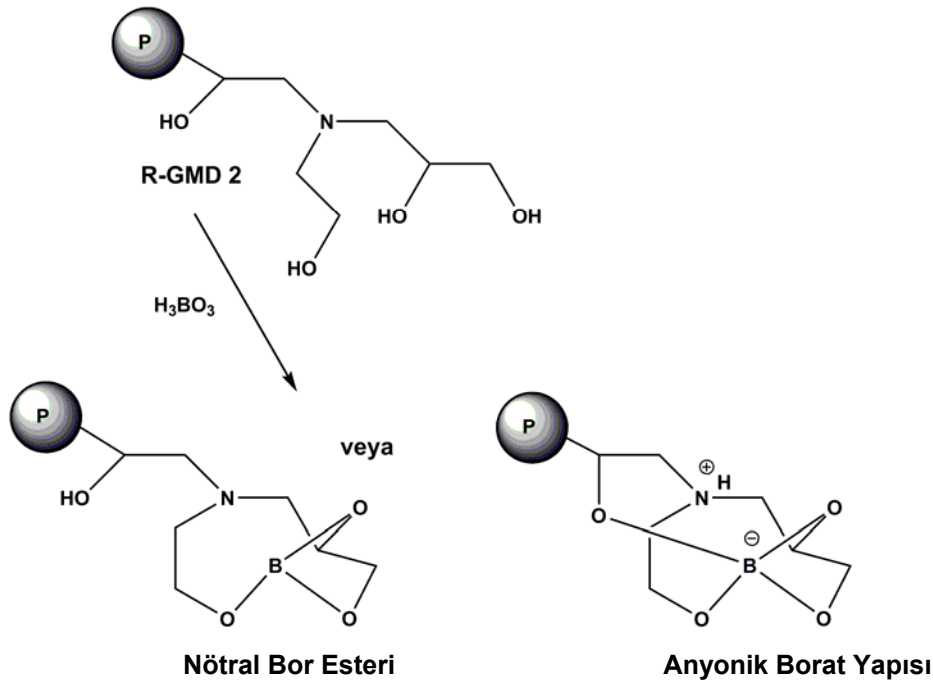
pH değerlerinde yapılan bor yüklenme deneylerinde, pH 4 civarında keskin bir kapasite artışı görülmekte ve pH 8 civarında 1.68 mmol.g⁻¹ değerine ulaşmaktadır. Sonuç olarak, yabancı iyon varlığı reçinenin (R-GMD2) bor bağlama kapasitesinde azalma meydana getirmemektedir.

Tablo 1. R-GMD2 Reçinenin bor yüklenme ve geri kazanma özellikleri

Hidroksietilamino propilenglikol içeriği (amin): (mmol.g ⁻¹)	1.82
Bor yüklenme kapasitesi (tamponsuz): (mmol.g ⁻¹)	1.6
Etkinlik (bor yüklenme kapasite/NMG içeriği) :	0.88
Rejenerasyonla geri kazanılan borik asit miktarı: (mmol.g ⁻¹)	1.52
1g R-GMD2 reçinesinin, bor konsantrasyonu 100ppm olan 105ml H ₃ BO ₃ çözeltisinden boru tamamen gidermesi için gereken temas süresi (dk)	40

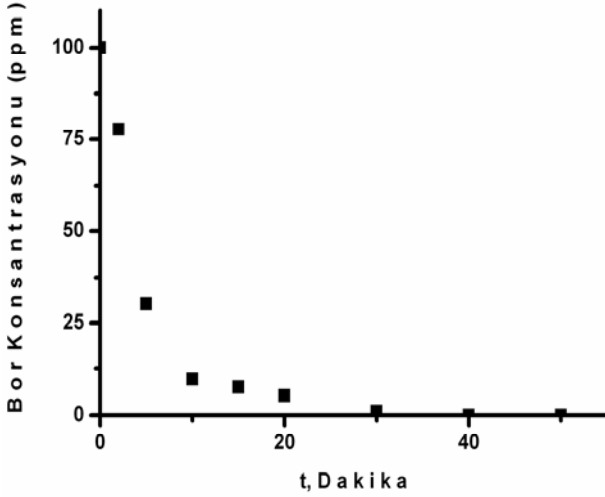
R-GMD2 reçinesinin bor bağlama kinetiği

Bor bağlama kinetiği reçine örneklerinin borik asit çözeltisi ile erlenmayer kabında karıştırılmasıyla yapıldı. Reçinenin eser miktarlardaki bor giderimindeki etkinliğini belirlemek amacıyla, bu deneyler seyreltik borik asit (borun



Şekil 3. R-GMD2 Reçinesinin borla kompleks oluşumu (anyonik borat esteri ve nötral bor esteri oluşumu)

başlangıç konsantrasyonu 90.57ppm) çözeltisi kullanılarak yapıldı. Şekil 4'teki konsantrasyon–zaman eğrisi, bor bağlanmasının kaydedeğer bir hızla gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4. R-GMD2 (1g) reçinesinin bor bağlama kinetiği

Reçinenin 1 gramı 100 ppm bor içeren 105 ml borik asit çözeltisindeki boru 35 dakika içinde tamamen gidermektedir. Kinetik deneme sonuçlarının analizi bor bağlanmasının hemen hemen 2. mertebeden bir kinetikle gerçekleştiğini (hız sabiti: $k=1.65 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$, düzeltme faktörü: 0.99129) göstermektedir.

Borik asidin geri kazanımı

Bor yüklenmiş polimer örnekleri 4M HCl ile muamele edilince borun hemen hemen tamamının sulu çözeltiye geçmesine sebep olur (Tablo 2).

Tablo 2. R-GMD2 reçinesinin bor tutma kapasitesinin pH'a bağlılığı

[H ₃ BO ₃] (M)	Tampon (pH)	Kapasite (mmol.g ⁻¹)	Geri kazanılan [H ₃ BO ₃] (mmol.g ⁻¹)
0.485	2.0	0.86	-
0.485	4.05	0.98	0.94±0.03
0.485	5.0	1.54	-
0.485	7.4	1.60	1.52±0.03
0.485	8.0	1.68	1.54±0.05

Bu denemede yüklü reçinenin gramı başına 1.52 mmol borik asidin geri kazanıldığı belirlenmiştir. Bu miktar kapasitenin yaklaşık %95'ine karşılık gelmektedir. Bor tamamen uzaklaştırılmas reçinenin ikinci bir asit muamelesi ile mümkün olmaktadır. Çalışmanın bu bölümünde geri kazanılmış reçinenin tekrar kullanımındaki bor bağlama etkinliği test edilmemiştir. Ancak benzer aminopropilen glikol fonksiyonlu reçinenin kapasitesinin rejenerasyonlar sonunda düşmemiş olması bu çalışmada elde edilen bor şelatlayıcı polimerin de aynı özelliği göstermesi beklenir. Bu çalışma göstermiştir ki HEP fonksiyonlu polimer borun giderilmesinde şeker türevleri kadar etkin olmaktadır. HEP fonksiyonunun kimyasal kararlılığının şeker türevlerinkinden daha yüksek olması bu reçinenin ilave bir üstünlüğüdür.

Kaynaklar

- Bıçak, N., Bulutcu, N., Senkal, B.F., Gazi, M., (2001). Modification of crosslinked glycidyl methacrylate- based polymers for boron-specific column extraction, *Reactive & Functional Polymers*, **47**, 175-184.
- Bıçak, N. ve Senkal, B.F., (1998). Sorbitol-modified poly(N-glycidyl styrene sulfonamide) for removal of boron, *Journal of Applied Polymer Science*, **68**, 2113-2119.
- Bıçak, N., Gazi, M., Senkal, B.F., (2005). Polymer supported amino bis-(cis-propan 2,3 diol) functions for removal of trace boron from water. *Reactive & Functional Polymers*, **65**, 143-148.
- Gregor, H.P., Taifer, M., Citarel, I., Beecker, E.I., (1952). Chelate ion exchange resins. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44** 2834-2839.
- Hatcher, J.T. ve Wilcox, LV., (1950). Colorimetric determination of boron using carmine, *Analytical Chemistry*, **22** 567-569.
- Kitano, Y., Okumura, M., Idogaki, M., (1978). Coprecipitation of Borate-Boron with Calcium-Carbonate. *Geochemical Society of Japan*, **12** 183-189.
- Okay, O., Guclu, H., Soner, E., Balkas, T., (1985). Boron Pollution in the Simav River, Turkey and Various Methods of Boron Removal. *Water Research*, **19**, 857-862.
- Roberts, RM., (1971). Deboronation Process by Ion Exchange. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, **10**, 356-357.

- Senkal, B.F. ve Bıçak, N., (2003). Polymer supported iminodipropylene glycol functions for removal of boron. *Reactive & Functional Polymer*, **55**, 27-33.
- Shao, C.Y., Matsuoka, S., Miyazaki, Y., Yoshimura K., (2002). Anion exchanger as a reaction/separation medium-absorptiometric determination of trace amounts of boron in waters by on-line complexation with chromotropic acid presorbed on the anion-exchange column. *The Analyst*, **127** 1614-1620.
- Simonnot, M.O., Castel, C., Nicolai, M., Rosin, C., Sardin, M., Jauffret, H.,(2000). Boron removal from drinking water with a boron selective resin: Is the treatment really selective? *Water Research*, **34** 109-116.
- Smith, B.F, Robison, T.W., Carlson, B.J., Labouriau, A., Khalsa, G.R.K., Schroeder, N.C., Jarvinen, G.D., Lubeck, C.R., Folkert, S.L., Aguino, D.I., (2005). Boric acid recovery using polymer filtration: studies with alkyl monool, diol, and triol containing polyethylenimines. *Journal of Applied Polymer Science*, **97**, 1590-1604.
- Waggott, A., (1969). An investigation of the potential problem of increasing boron concentrations in rivers and water courses. *Water Research*, **3** 749-765.
- Vanatta, L.E., Coleman, D.E., Slingsby, R.W., (1999). Low-level calibration study for a new ion chromatographic column to determine borate in deionized water. *Journal of Chromatography A*, **850**, 107-117.