

**CİVAYA SEÇİMLİ FONKSİYONEL POLİMERLER**

**126644**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Y. Kimyager Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ**

**509982157**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 13 Mayıs 2002**

**Tezin Savunulduğu Tarih: 24 Haziran 2002**

**Tez danışmanı: Prof. Dr. Niyazi BIÇAK**

**Diğer juri üyeleri: Prof. Dr. Ümit TUNCA (İ.T.Ü.)**

**Prof. Dr. Atilla GÜNGÖR (M.Ü.)**

**Prof. Dr. Yusuf YAĞCI (İ.T.Ü.)**

**Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM (Y.T.Ü.)**

**HAZİRAN 2002**

**126644**

## ÖNSÖZ

Öncelikle doktora çalışmalarım boyunca danışmanım olarak her konuda desteğini gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Niyazi BIÇAK'a ve tez çalışmam sırasında değerli yorumlarıyla katkıda bulunan Prof. Dr. Ümit TUNCA ve Prof. Dr. Atilla GÜNGÖR'e çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında her konuda yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. B. Filiz ŞENKAL'a ayrıca teşekkür ederim. Değerli arkadaşlarım Araş Gör. Mustafa Gazi, Araş Gör. Mine Yener Kızılay ve Şerife Özkara'ya da desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Son olarak eşim Gürsel Sönmez, ailem ve Eker ailesine gösterdikleri yardım, sabır ve moral destekleri için çok teşekkür ederim.

Mayıs 2002

Hayal Bülbul Sönmez

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                       |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| ÖNSÖZ                                                                                 | ii        |
| KISALTMALAR                                                                           | vi        |
| TABLO LİSTESİ                                                                         | vii       |
| ŞEKİL LİSTESİ                                                                         | viii      |
| ŞEMA LİSTESİ                                                                          | xiii      |
| ÖZET                                                                                  |           |
| SUMMARY                                                                               | xviii     |
| <b>1. GİRİŞ</b>                                                                       | <b>1</b>  |
| 1.1 Bir maddenin seçimli iyon değiştirici olabilmesi için gereken kriterler           | 1         |
| 1.2 Şelat Yapan İyon Değiştirici Reçinelerin Sentezi                                  | 4         |
| 1.2.1 Taşıyıcı Polimerlerin Sentezlenmesi                                             | 4         |
| 1.2.2 Şelat Yapıcı ve Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi                             | 6         |
| 1.3 Polimerik taşıyıcıların sentezlenmesi                                             | 7         |
| 1.5 Şelat Yapıcı İyon Değişim Reçinelerinin ve Metal Komplekslerinin Karakterizasyonu | 8         |
| 1.6 Şelat Reçinelerin Adsorpsiyon Özellikleri                                         | 8         |
| 1.6.1 Seçimli Adsorpsiyon                                                             | 8         |
| 1.6.2 Kapasite                                                                        | 9         |
| 1.6.3 Metal Bağlamada Önemli Olan Etkiler                                             | 9         |
| 1.6.3.1 Partikül Büyüklüğünün Etkisi                                                  | 10        |
| 1.6.3.1.1 Mikroporoz Reçineler                                                        | 11        |
| 1.6.3.1.2 Makroporoz Reçineler                                                        | 11        |
| 1.6.3.1.3 Makroretiküler Reçineler                                                    | 11        |
| 1.6.3.2 Kapasite üzerinde Çapraz Bağlanmanın Etkisi                                   | 12        |
| 1.6.3.3 Seçimli İyon Değişiminde Kinetik Etkiler                                      | 12        |
| 1.7 Seçimli Metal Bağlanması Yöntemleri                                               | 12        |
| 1.7.1 Amin Ligandları                                                                 | 16        |
| 1.7.2 Heterosiklik amin ligandları                                                    | 17        |
| 1.7.3 Amidoksim Ligandları                                                            | 19        |
| 1.7.4 Ditizon Ligandları                                                              | 19        |
| 1.7.5 Karboksilik asit ve Hidroksamikasit Ligandları                                  | 20        |
| 1.7.6 Crown Eter Ligandları                                                           | 21        |
| 1.7.7 Fenol Esaslı Ligandlar                                                          | 22        |
| 1.7.8 Fenol Esaslı Ligandlar                                                          | 24        |
| <b>2. DENEYSEL KISIM</b>                                                              | <b>32</b> |
| 2.1 Kullanılan Maddeler                                                               | 32        |
| 2.2 Kullanılan Aletler                                                                | 32        |
| 2.3 Polimerik Reaktiflerin Hazırlanması                                               | 32        |

|           |                                                                                             |    |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.3.1     | Polistiren Kürelerinin Hazırlanması                                                         | 32 |
| 2.3.1.1   | Polistiren Kürelerin Klorosülfonlanması                                                     | 33 |
| 2.3.1.2   | Klorosülfonlanmış Poli(Stiren) Kürelerin Klor İçeriğinin Saptanması                         | 33 |
| 2.3.1.3   | Etilendiamin ile Reaksiyon                                                                  | 33 |
| 2.3.1.4   | Dönüşüm Miktarının Tespiti                                                                  | 34 |
| 2.3.1.5   | Kloroasetamid ile Reaksiyon                                                                 | 34 |
| 2.3.1.6   | Azot İçeriğinin Tespiti                                                                     | 34 |
| 2.3.2     | Çapraz Bağlı Poli 4(Vinilpridin) - DVB Kürelerinin Kuaternizasyonu                          | 34 |
| 2.3.2.1   | Kuaternizasyon Veriminin Bulunması                                                          | 35 |
| 2.3.2.1.1 | Civa(II)- rodantür Metodu                                                                   | 35 |
| 2.3.2.1.2 | Reaktiflerin hazırlanması ve Cl <sup>-</sup> iyonunun Spektrofotometrik Olarak Belirlenmesi | 35 |
| 2.3.3     | GMA (0.05 mol) - MMA (0.85 mol) – EGDM (0.1 mol) üçlü polimerin hazırlanması                | 35 |
| 2.3.3.1   | Epoksi kontentinin tespiti                                                                  | 36 |
| 2.3.3.2   | Polimerin Propilamin ile Modifikasyonu                                                      | 36 |
| 2.3.3.3   | Amin İçeriğinin Tayini                                                                      | 36 |
| 2.3.3.4   | Potasyum Kloroasetat ile Reaksiyon                                                          | 36 |
| 2.3.3.5   | Karboksil İçeriğinin Tespiti                                                                | 37 |
| 2.3.3.6   | İminiasetik asit gruplarından akrilamidin aşılınması                                        | 37 |
| 2.3.3.7   | Graft Derecesinin Tespiti                                                                   | 37 |
| 2.3.3.8   | Graft kopolimerin Şişmesi                                                                   | 38 |
| 2.3.4     | PS- DVB Kürelerin Sülfamidasyonu                                                            | 38 |
| 2.3.4.1   | Hipoklorit ile Klorlanması                                                                  | 38 |
| 2.3.4.2   | Klor İçeriğinin Tespiti                                                                     | 38 |
| 2.3.4.3   | ATRP Metodu İle Akrilamid Graft                                                             | 39 |
| 2.3.4.4   | Bakır Artıklarının Ortamdan Uzaklaştırılması                                                | 39 |
| 2.3.4.5   | Graft Reaksiyon Kinetiği                                                                    | 39 |
| 2.3.5     | ATRP Ligandı (H-TETA)'nın Hazırlanması                                                      | 39 |
| 2.3.5.1   | PS-DVB Kürelerinin Civa Asetat ile Reaksiyonu                                               | 40 |
| 2.3.5.2   | Asetatın Klorür ile Yerdeğiştirmesi                                                         | 40 |
| 2.3.5.3   | Klorocivalanmış ürünlerdeki civa Miktarının Tespiti                                         | 40 |
| 2.3.5.4   | 2- Bromo 2- Metil Propiyonil ile Reaksiyon                                                  | 40 |
| 2.3.5.5   | Brom İçeriğinin Tespiti                                                                     | 41 |
| 2.3.5.6   | ATRP Metodu İle Graft Reaksiyonları                                                         | 41 |
| 2.3.5.7   | Bakır Artıklarının Ortamdan Uzaklaştırılması                                                | 41 |
| 2.3.5.8   | Graft Reaksiyon Kinetiği                                                                    | 41 |
| 2.3.5.9   | Çapraz Bağlı Graft Kopolimerin Monoetanolamin ile Aminolizi                                 | 42 |
| 2.4       | Reçinelerin Civa Bağlama Özellikleri                                                        | 42 |
| 2.4.1     | Civa Bağlama Kapasitelerinin Tespiti                                                        | 42 |
| 2.4.1.1   | Yabancı İyonların absorblanabilirliklerinin Testi                                           | 42 |
| 2.4.1.2   | Fe(III) İyonu Varlığında Civa Adsorpsiyonu                                                  | 43 |
| 2.4.1.3   | Zn(II) Varlığında Civa Adsorpsiyonu                                                         | 43 |
| 2.4.1.4   | Reçinelerin Civa Ekstraksiyon Kinetiği                                                      | 43 |
| 2.5       | Reçinelerin Civadın Arındırılması ve Geri Kazanılması                                       | 43 |

### 3. SONUÇLAR

45

|         |                                                                                                                                                     |           |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.1     | Reçinelerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu                                                                                                       | 46        |
| 3.1.1   | İminodiasetamid Fonksiyonlu PS-DVB Reçinelerinin (R <sub>1</sub> ) Sentezi                                                                          | 46        |
| 3.1.2   | Seçimli Civa Ekstraksiyonu İçin Çapraz Bağlı Poli(4-Vinil Pridin) Kürelerinin (R <sub>2</sub> ) Kloroasetamid ile Kuaternizasyonu                   | 48        |
| 3.1.3   | GMA Esaslı Çapraz Bağlı Kürecikler Üzerine Akrilamidin Graft Polimerleşmesi (R <sub>3</sub> )                                                       | 50        |
| 3.1.3.1 | Graft Reaksiyonu                                                                                                                                    | 51        |
| 3.1.4   | N-Klorosülfonamid Fonksiyonlu Polistiren Reçine Üzerine ATRP ile Akrilamidin Graft Polimerizasyonu (R <sub>4</sub> )                                | 54        |
| 3.1.4.1 | Klor İçeriğinden Klorosülfolanma Derecesinin Hesaplanması                                                                                           | 55        |
| 3.1.4.2 | ATRP Metodu ile Akrilamidin Graft Kopolimerizasyonu                                                                                                 | 56        |
| 3.1.5   | ST-DVB Kürecikleri Üzerine 2-Bromo 2-Metil Propiyonil Gruplarının Sokulması ve bu Gruplar Üzerinden EA ve MMA Aşılması (R <sub>5</sub> )            | 59        |
| 3.1.5.1 | ATRP Metodu ile Metilmetakrilat ve Etilakrilatın Graft Kopolimerizasyonu                                                                            | 61        |
| 3.2     | Reçinelerin Civa Bağlama Özellikleri                                                                                                                | 65        |
| 3.2.1   | İminodiasetamid Fonksiyonlu PS-DVB Reçinenin (R <sub>1</sub> ) Civa Bağlama Özellikleri                                                             | 65        |
| 3.2.1.1 | R <sub>1</sub> Reçinesinin Civa Bağlama Kinetiği                                                                                                    | 66        |
| 3.2.1.2 | R <sub>1</sub> Reçinesinin Civa Bağlama Seçimliliği                                                                                                 | 68        |
| 3.2.2   | Çapraz Bağlı Kuaternize P4-VP'nin (R <sub>2</sub> ) Civa Bağlama Özellikleri                                                                        | 69        |
| 3.2.2.1 | R <sub>2</sub> Reçinesinin Civa Bağlama Kinetiği                                                                                                    | 71        |
| 3.2.2.2 | R <sub>2</sub> Reçinesinin Civa Bağlama Seçimliliği                                                                                                 | 73        |
| 3.2.3   | Redoks Yöntemi ile Polimer Kürecikleri Üzerine Aşılana Poliakrilamidin (R <sub>3</sub> ) Civa Bağlama Özellikleri                                   | 74        |
| 3.2.3.1 | R <sub>3</sub> Reçinesinin Civa Bağlama Kinetiği                                                                                                    | 79        |
| 3.2.3.2 | R <sub>3</sub> Reçinesinin Civa Bağlama Seçimliliği                                                                                                 | 80        |
| 3.2.4   | 3.2.4 N-Klorosülfonamid fonksiyonları üzerinden ATRP yoluyla reçine üzerine grfat edilen poliakrilamidin civa bağlama özellikleri (R <sub>4</sub> ) | 82        |
| 3.2.4.1 | R <sub>4</sub> Reçinesinin Civa Bağlama Kinetiği                                                                                                    | 84        |
| 3.2.4.2 | R <sub>4</sub> Reçinesinin Civa Bağlama Seçimliliği                                                                                                 | 84        |
| 3.2.5   | PS-DVB Küreleri Üzerine Aşılana Akrilatların Etanolaminle Aminoliz Ürünlerinin Civa Bağlama Özellikleri (R <sub>5</sub> )                           | 84        |
| 3.2.5.1 | R <sub>5a</sub> ve R <sub>5b</sub> Reçinelerin Civa Bağlama Kinetiği                                                                                | 86        |
| 3.2.5.2 | R <sub>5</sub> Reçinelerinin Civa Bağlama Seçimliliği                                                                                               | 87        |
| 3.3     | Reçinelerin Civadana Arındırılarak Geri Kazanılması                                                                                                 | 87        |
| 4.      | <b>SONUÇLAR ve YORUM</b>                                                                                                                            | <b>89</b> |
| 5.      | <b>KAYNAKLAR</b>                                                                                                                                    | <b>92</b> |

**6. ÖZGEÇMİŞ**

**98**

**7. YAYIN LİSTESİ**

**99**



## KISALTMALAR

|                |                                                              |
|----------------|--------------------------------------------------------------|
| NMP            | : N-metil prolidon                                           |
| P4-VP          | : Poli(4-vinil pridin)                                       |
| MMA            | : Metil metakrilat                                           |
| EA             | : Etil akrilat                                               |
| GMA            | : Glisidil metakrilat                                        |
| EGDM           | : Etilen glikoldimetakrilat                                  |
| ATRP           | : Atom transfer radikal polimerizasyonu                      |
| PS             | : Polistiren                                                 |
| DVB            | : Divinil benzen                                             |
| PS-DVB         | : Polistiren-divinil benzen reçine                           |
| BMP            | : 2-bromo 2- metil propiyonil                                |
| R <sub>1</sub> | : İminodiasetamid fonksiyonlu PS-DVB reçine                  |
| R <sub>2</sub> | : Çapraz bağlı kuaternize poli (4-vinil pridin)              |
| R <sub>3</sub> | : GMA esaslı küreler aşıl原因an poliakrilamid                  |
| R <sub>4</sub> | : Poliakrilamid graft PS-DVB reçine                          |
| R <sub>5</sub> | :Hidroksietilakrilamid graft zincirler taşıyan PS-DVB reçine |
| EDTA           | :Etilen diamintetraasetik asit                               |
| PMMA           | : Poli(metilmetakrilat)                                      |
| PE             | : Poli(etilakrilat)                                          |
| DMF            | : <i>N,N</i> -Dimethyl formamid                              |
| TETA           | : Trietilentetraamin                                         |
| TMED           | : Tetrametiletilediamin                                      |

## TABLO LİSTESİ

| TABLO                                                                                                                  | Sayfa |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1.1. Metal iyonu için seçimli kompleks yapan ligandlar.....                                                            | 2     |
| 1.2. Bazı elektron donör atomların, çeşitli metaller ile kompleks oluşturma yatkınlıkları.....                         | 3     |
| 1.3. Çeşitli polimer destekli ligandların metal iyonlarının ayırımında kullanılmasına ilişkin literatür örnekleri..... | 15    |
| 1.4. Çeşitli ligandlar ile modifiye edilen reçinelerin civa bağlama kapasiteleri.....                                  | 28    |
| 3.1. Reçinenin civa bağlama özellikleri.....                                                                           | 66    |
| 3.2. Yabancı İyonlar İçin Kapasite Sonuçları.....                                                                      | 68    |
| 3.3. Kuaternize P4-VP Reçinesinin Hg(II) Bağlama Özellikleri.....                                                      | 71    |
| 3.4. Toz P 4- VP'nin Civa bağlama kapasiteleri.....                                                                    | 71    |
| 3.5. Kuaternize Reçinenin Diğer Metaller ile Etkileşim Sonuçları....                                                   | 73    |
| 3.6. Graft Reçinenin Civa Bağlama Özellikleri.....                                                                     | 76    |
| 3.7. Civa Bağlanması pH' Bağımlılığı.....                                                                              | 78    |
| 3.8. Yabancı iyonların ekstrakte edilebilirliği ve civa bağlanması etkileri.....                                       | 81    |
| 3.9. Graft reçinenin metal bağlama özellikleri.....                                                                    | 83    |
| 3.10. Graft reçinenin metal bağlama özellikleri.....                                                                   | 84    |
| 3.11. PMMA ve PEA graft edilen kürelerin özellikleri.....                                                              | 85    |
| 3.12. R <sub>5</sub> reçinelerinin yabancı iyonlarla etkileşmesi.....                                                  | 87    |
| 3.13. 80 °C'da derişik asetik asitle (10 mL, 0.2 g civa yüklü reçineler) etkileşim.....                                | 88    |
| 4.1. Reçinelerin sentezi ve yapısal özellikleri.....                                                                   | 89    |
| 4.2. Reçinelerin civa bağlama özellikleri.....                                                                         | 90    |
| 4.3. Reçinelerin seçimliliği ve geri kazanılma oranları.....                                                           | 90    |

## ŞEMA LİSTESİ

|            |                                                                                           | <u>Sayfa</u> |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Şema 1.1.  | Poliakrilamidin sulu çözeltide seçimli civa bağlaması.....                                | 13           |
| Şema 1.2.  | Lineer polivinilpridin Cu ile yönlendirilmiş çapraz bağlanması.....                       | 14           |
| Şema 1.3.  | Polistiren destekli poli(etilenimin).....                                                 | 16           |
| Şema 1.4.  | Alkali Blue 6B.....                                                                       | 16           |
| Şema 1.5.  | Polistirene bağlı metilaminoglusitol.....                                                 | 17           |
| Şema 1.6.  | Polistirene bağlı 1-(2- aminoetil) piperazin.....                                         | 17           |
| Şema 1.7.  | Poli(gisidilmetakrilat)a bağlı pirazol, imidazol ve 1,2,4-triazol.....                    | 18           |
| Şema 1.8.  | 1,3-bis(benzimidazol-2-yl) propilamin fonksiyonlu poli-(glisidilmetakrilat).....          | 18           |
| Şema 1.9.  | Kuaternize poli ( 4-vinilpridin) reçinesi.....                                            | 18           |
| Şema 1.10. | Polimerik amidoksim.....                                                                  | 19           |
| Şema 1.11. | Ditizon bağlı poli (4- vinilpiridin).....                                                 | 19           |
| Şema 1.12. | Poli( N-akriloil dietiliminodiasetat) co- akrilik asit.....                               | 20           |
| Şema 1.13. | Poli(4-vinil-2' karboksibenzofenon).....                                                  | 20           |
| Şema 1.14. | Poli(hidroksamik asit) reçine.....                                                        | 21           |
| Şema 1.15. | Poli(metakriloilhidroksamik asit).....                                                    | 21           |
| Şema 1.16. | Fosfonatmonoester veya fosfonik asit ile modifiye edilmiş polimer dibenzo 18-crown-6..... | 22           |
| Şema 1.17. | Tiocrown eter kopolimerleri.....                                                          | 22           |
| Şema 1.18. | Formaldehit ile katekol (1), fenol (2) ve rezorsinin (3) kondenzasyon polimerleri.....    | 23           |
| Şema 1.19. | Hidrokinon-krotonaldehit kondenzasyon reçinesi.....                                       | 23           |

|                   |                                                                                                                  |    |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şema 1.20.</b> | 2-hidroksi-4-etoksipropifenonun etilen glikol ile kondenzasyon polimeri.....                                     | 23 |
| <b>Şema 1.21.</b> | 2-hidroksiasetofenonoksim ve hidroksibenzoik asitin formaldehit ile kondenzasyon polimeri.....                   | 24 |
| <b>Şema 1.22.</b> | 2-hidroksiasetofenon 2,4 dinitrofenilhidrazon ve benzoik asitin formaldehit ile kondenzasyon polimeri.....       | 24 |
| <b>Şema 1.23.</b> | Polistiren destekli kuaterner fosfonyum klorür.....                                                              | 25 |
| <b>Şema 1.24.</b> | Polistiren destekli diisobutilfosfin sulfit.....                                                                 | 25 |
| <b>Şema 1.25.</b> | Polistiren destekli fosfonik asit reçine.....                                                                    | 25 |
| <b>Şema 1.26.</b> | Polistiren destekli $\alpha$ - aminoalkilfosfonik asit reçine.....                                               | 26 |
| <b>Şema 1.27.</b> | Poli(metilmetakrilat) destekli aminometilfosfonik asit.....                                                      | 26 |
| <b>Şema 1.28.</b> | Sülfolanmış fosfonik asit ile modifiye polistiren.....                                                           | 26 |
| <b>Şema 1.29.</b> | Sülfonik asit / fosfonik asit reçine.....                                                                        | 27 |
| <b>Şema 1.30.</b> | Mono ya da diamido formunda civa-amid bağının oluşumu.                                                           | 28 |
| <b>Şema 3.1 .</b> | Çapraz bağlı PS- DVB kürelerinin hazırlanması.....                                                               | 46 |
| <b>Şema 3.2.</b>  | Klorosülfolanmış PS-DVB.....                                                                                     | 47 |
| <b>Şema 3.3.</b>  | Klorosülfolanmış PS- DVB reçinenin etilendiamin ve kloroasetamid ile modifikasyonu.....                          | 47 |
| <b>Şema 3.4.</b>  | Poli (4- vinil pridin)'in 2- kloroasetamid ile kuaternizasyonu.....                                              | 49 |
| <b>Şema 3.5.</b>  | GMA-MMA-EGDM reçinesinin eldesi ve Akrilamid graft reaksiyon mekanizması.....                                    | 52 |
| <b>Şema 3.6.</b>  | N- Kloro-n-Propan Sülfonamid grupları taşıyan stiren-divinilbenzen reçinelerin hazırlanması.....                 | 54 |
| <b>Şema 3.7.</b>  | ATRP Metodu ile Akrilamid monomerinin graft reaksiyon şeması.....                                                | 57 |
| <b>Şema 3.8.</b>  | Stiren- divinilbenzen kürecikleri (210-420 $\mu$ m) üzerine 2-bromo2- metil propiyonil grupları getirilmesi..... | 59 |
| <b>Şema 3.9.</b>  | ATRP metodu ile MMA ve EA garft polimerizasyon şeması.....                                                       | 60 |
| <b>Şema 3.10.</b> | Graft reçinelerin etanolamin ile aminoliz şeması.....                                                            | 64 |

|                   |                                                                      |    |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şema 3.11.</b> | Civa bağlama ve desorpsiyon mekanizması.....                         | 67 |
| <b>Şema 3.12.</b> | Kuaternize reçinenin civa bağlama mekanizması.....                   | 70 |
| <b>Şema 3.14.</b> | Poliakrilamid graft reçinenin Hg(II) bağlama mekanizması.            | 76 |
| <b>Şema 3.16.</b> | Çapraz bağlı graft kopolimerin (R <sub>4</sub> ) civa bağlaması..... | 82 |



## ŞEKİL LİSTESİ

|            |                                                                                                                                                                | <u>Sayfa</u> |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Şekil 3.1  | :Akrilamidin küre yüzeyine graft kinetiği.....                                                                                                                 | 58           |
| Şekil 3.2  | :MMA'nın küre yüzeyine graft kinetiği.....                                                                                                                     | 61           |
| Şekil 3.3  | :EA'nın küre yüzeyine graft kinetiği.....                                                                                                                      | 61           |
| Şekil 3.4  | :EA'nın kütle polimerizasyonu şartlarında ATRP kinetik eğrisi.....                                                                                             | 62           |
| Şekil 3.5  | :MMA'nın kütle polimerizasyonu şartlarında ATRP kinetik eğrisi.....                                                                                            | 63           |
| Şekil 3.6  | :R <sub>1</sub> reçinesinin civa bağlama kinetiği (1.150 g polimer örneği 100 ml 5.05 10 <sup>-4</sup> M HgCl <sub>2</sub> çözeltisi ile etkileştirildi).      | 67           |
| Şekil 3.7  | :R <sub>1</sub> reçinesinin metal bağlama seçimliliği.....                                                                                                     | 69           |
| Şekil 3.8  | :Reçinenin civa bağlama kinetiği: Civa asetat (▲), civa klorür(●) (0.5 g kuaternize reçine 100 mL çözelti ile etkileştirildi).....                             | 72           |
| Şekil 3.9  | :Toz P4-Vp civa bağlama kinetiği (0.5 g çapraz bağlı kuaternize polimer 100 ml Hg(II) çözeltisi ile etkileştirildi)                                            | 73           |
| Şekil 3.10 | :R <sub>2</sub> reçinesinin metal bağlama seçimliliği.....                                                                                                     | 74           |
| Şekil 3.11 | :(a) İminoasetik asit fonksiyonlu PS-DVB küreleri, (b) küre üzerine poliakrilamid graft reçine, ve (c) civa yüklenmiş graft reçinelerin SEM fotoğrafları.....  | 77           |
| Şekil 3.12 | :HgCl <sub>2</sub> çözeltisi için konsantrasyon-zaman eğrisi (100 mL, 7.735.10 <sup>-4</sup> M başlangıç konsantrasyonunda, 0.275 g graft polimer örneği)..... | 79           |
| Şekil 3.13 | :Graft polimerin (0.2 g) civa yükleme kinetiği (25 ml 0.112 M HgCl <sub>2</sub> çözeltisinde).....                                                             | 80           |
| Şekil 3.14 | :İkili karışımlarda, Hg bağlama seçimliliği (0.15 M başlangıç konsantrasyonunda metal çözeltileri, 0.2 polimer örneği).....                                    | 81           |
| Şekil 3.15 | :Civa bağlama kinetiği (211.7 ppm Hg(II) başlangıç konsantrasyonu, 100 mL çözelti ile etkileştirildi).....                                                     | 83           |

|                   |                                                                                                                                                                                                          |           |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Şekil 3.16</b> | <b>:Hidroksimetil akrilamid zincirleri taşıyan graft reçinenin (R<sub>5a</sub>) konsantrasyon-zaman grafiği ( 0.5 g reçine, 100 ml 3.53 10<sup>-4</sup> M Hg(II) çözeltisi ile etkileştirildi).....</b>  | <b>86</b> |
| <b>Şekil 3.17</b> | <b>:Hidroksietil metakrilamid zincirleri taşıyan graft reçinenin (R<sub>5b</sub>) civa bağlama eser kinetiği ( 0.5 g reçine, 100 ml 3.53 10<sup>-4</sup> M Hg(II) çözeltisi ile etkileştirildi).....</b> | <b>86</b> |



## CİVAYA SEÇİMLİ FONKSİYONEL POLİMERLER

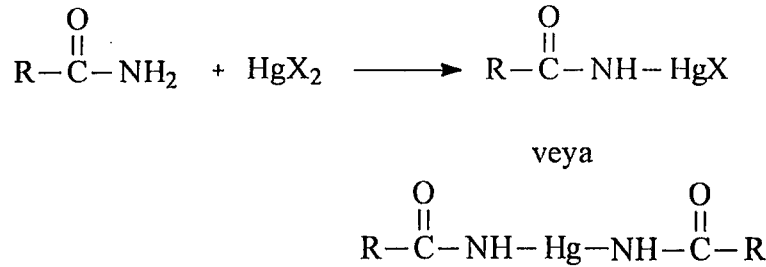
### ÖZET

Seçimli civa ayrılmasında polimere bağlı ligandların kullanımı pek çok makaleye konu olmuştur. Bütün civa bileşiklerinin toksik oluşu nedeniyle içme suyu ve su atıklarından civanın ekstraksiyonu çevresel açıdan büyük önem taşımaktadır. Civa iyonları ile seçimli bağ yapan polimerik sorbente bağlı iki yaygın ligand tipi kullanılmaktadır. Bunlar sülfür ve amid ligandlarıdır. Sülfür bileşiklerinin civa-ya karşı olan büyük ilgisi nedeniyle laboratuvar ve endüstriyel uygulamalarda tiol ve tiyoeter fonksiyonları kullanılmaktadır. Diğer yandan, tiol ve tiyoeter fonksiyonları diğer pek çok metal iyonları ile de reaksiyon verdiği için civa-tiol etkileşimi spesifik değildir.

Diğer sülfür içeren polimere bağlı ligandların (ksantat, tiyoüre, pridin esaslı tiyol ve ditizon gibi) seçimli civa ayrılmasında kullanılmasına yönelik pek çok makale bulunmaktadır. Bu malzemeler aynı zamanda Cd(II) ve Pb(II) gibi metalleri de kayda değer ölçülerde absorblamaktadırlar.

Seçimli civa bağlanmasında kullanılan bir başka önemli ligand grubu da amid grubudur ki, sıradan koşullarda bile kovalent civa-amid bağı oluşturmaktadır. Ancak aynı koşullar altında amid grubunun düşük elektron verici karakteri nedeniyle diğer metal iyonları ile bağ yapmamaktadır. Sonuç olarak, amid ligandları seçimli civa ayrılması için çok uygun bir ligand grubudur.

Civa-amid etkileşimin kimyası yüzyıldır bilinmektedir. Amid bileşikleri civa iyonları ile sıradan koşullarda bile etkileşmekte ve mono yada diamido civa bileşikleri oluşturmaktadır. Oluşan civa-amid bağı koordinatif değil kovalenttir.



#### Şema 1 Mono yada diamido formunda civa bağının oluşumu

Bu düşünce bize taşıyıcı polimere bağlı amidlerin seçimli civa ayrılmasında kullanılabilirliğini göstermiş ve grubumuzca yapılan önceki çalışmalarımızda çapraz bağlı poliakrilamid ve selüloz-g-poliakrilamidin civa iyonlarına seçimli olduğu ve eser miktardaki civanın sulu karışımdan ayrılmasında kullanılabilirliği gösterilmiştir. Ayrıca Zn(II), Cd(II), Pb(II) ve Fe(III) gibi yabancı iyonların varlığında herhangi bir

etkileşimin olmadığı ve bu iyonların amid grubu tarafından ekstrakte edilmediği görülmüştür.

Bu tezdeki çalışmalarda iki ana yol izlenmiştir.

- Çapraz bağlı polimerik sorbentlere amid fonksiyonları direkt olarak bağlandı (modifikasyon yöntemi)
- Küre şeklindeki polimerlere poliakrilamid graft zincirleri üç farklı metod kullanılarak getirildi (graft yöntemi)

İlk yöntemde, çapraz bağlı küre şeklindeki önceden hazırlanan polimerler (örneğin ST-DVB veya poli(4-vinil pridin) gibi) amid fonksiyonları ile modifiye edildiler. Bu yaklaşımla yapılan ilk çalışmada çapraz bağlı stiren-divinil benzen reçine seçimli civa ekstraksiyonu için modifiye edilmiş ve bu polimer üzerine amid fonksiyonlarının getirilmesi üç basamakta gerçekleştirilmiştir. Bunlar; i) klorosülfolama, ii) etilendiamin ile sülfamidasyon iii) potasyum kloroasetat ile reaksiyon.

İminodiasetamid fonksiyonlarına sahip yeni polimerik reçine seçimli civa ekstraksiyonu için hazırlandı. Polistiren sülfonamid esaslı bu reçine  $9.6 \text{ mmol g}^{-1}$  amid içeriğine sahiptir ve Cd(II), Zn(II), Fe(III) ve Pb(II) gibi diğer metallerin varlığında bile civayı seçimli olarak absorblamaktadır. Bu iyonlar arasında Cd(II) ve Zn(II) iyonları reçine tarafından absorblanmamaktadır. Fe(III) ve Pb(II) iyonları ise oldukça düşük ( $0.58$  ve  $0.17 \text{ mmol g}^{-1}$ ) absorpsiyon göstermektedirler. Yükleme deneyleri  $4.1 \text{ mmol g}^{-1}$  civa kapasitesini göstermekte ve farklı civa konsantrasyonlarında belirgin kapasite değişimi görülmemektedir (Tablo 1). Reçinenin seçimliliği, yüksek civa bağlama kapasitesi ( $4.23 \text{ mmol g}^{-1}$ ) ve asetik asit ile rejenere edilebilirliği sulu karışımlardan civa iyonlarının büyük oranlarda seçimli olarak ayrılması için uygun bir madde olduğunu gösterir.

**Tablo 1.** Reçinenin civa bağlama özellikleri

| Başlangıç Hg(II)<br>Konsantrasyonu(<br>M) | Ağırlık<br>Artışı<br>(%) | Kapasite<br>( $\text{mmol g}^{-1}$ ) | Desorpsiyon <sup>a</sup><br>( $\text{mmol g}^{-1}$ ) | pH <sup>b</sup> |
|-------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------|
| 0.05                                      | 84.1                     | 4.10                                 | -                                                    | 4.0<br>(3.6)    |
| 0.10                                      | 89.8                     | 4.17                                 | -                                                    | 3.8<br>(3.7)    |
| 0.15                                      | 90.5                     | 4.12                                 | 1.70                                                 | 3.8<br>(3.7)    |
| 0.18                                      | 96.1                     | 4.23                                 | 1.74                                                 | 3.9<br>(3.6)    |

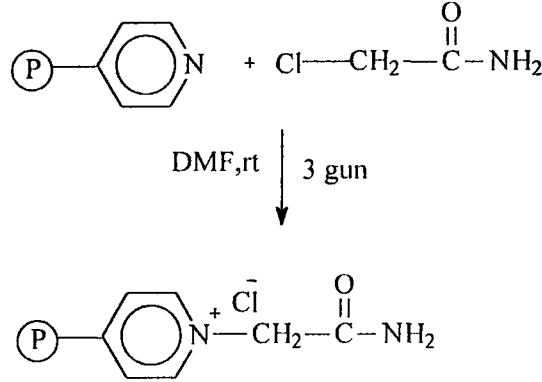
<sup>a</sup> sıcak asetik asit ile ilk rejenerasyon

<sup>b</sup> Sonuç pH'lar parantez içinde verilmektedir.

Bu yaklaşımla yapılan ikinci çalışmada; çapraz bağlı poli(4-vinil pridin) reçinesi (Reillex 425) 2-kloroasetamid ile kantitatif olarak kuaternize edildi.

Kuaternize reçine  $4.03 \text{ mmol g}^{-1}$  kuaternizasyon derecesi ile sulu çözeltilerden seçimli civa ekstraksiyonu için etkin bir sorbenttir. Reçinenin  $4.0 \text{ mmol g}^{-1}$  civarındaki civa

yüklemesi civa bağlanmasının büyük oranda monoamido civa yapısında gerçekleştiğini göstermektedir. Reçine sadece çok düşük ve ihmal edilebilir oranda ( $0.1 \text{ mmol g}^{-1}$  civarında)  $\text{Ca(II)}$ ,  $\text{Mg(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  ve  $\text{Fe(III)}$  iyonlarını ( $0.15 \text{ M}$  konsantrasyonunda) absorblamıştır. Civa bağlanması oldukça hızlı gerçekleşmekte ve birinci mertebeden kinetik ( $k = 2.38 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $\text{HgCl}_2$  çözeltisinde) göstermektedir. Burada altı çizilmesi gereken en önemli noktalardan biri kuaternize reçinenin sıcak asetik asit ile rejenere edilebilmesidir.



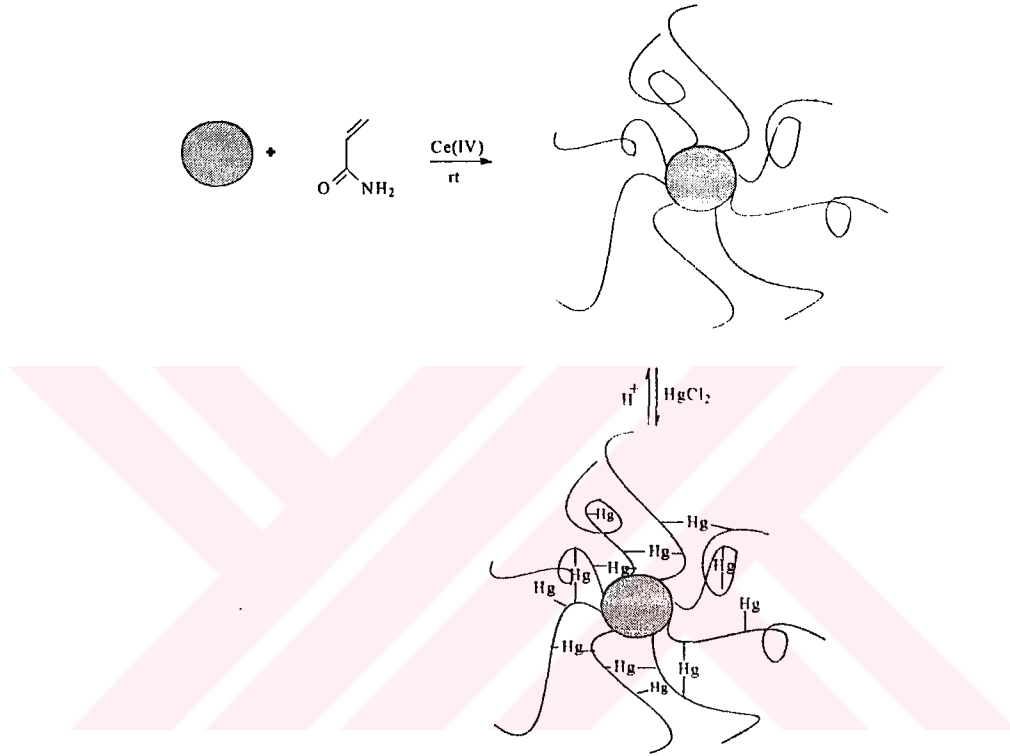
**Şema 2.** Poli(4-vinil piridin)’in 2-kloroasetamid ile kuaternizasyonu

İkinci yöntemde, küre şeklindeki polimerler üzerine poliakrilamid graft zincirleri oluşturuldu ( $210\text{-}420 \text{ }\mu\text{m}$ ). Böyle bir yapıya ulaşmak için gerekli kimyasal reaksiyonlar ile katı polimer yüzeyine uygun başlama noktaları getirildi ve farklı polimerik taşıyıcılar kullanarak üç farklı malzeme elde edildi.

Bu stradejinin ilk aşamasında,  $\text{Ce(IV)}$  ile redoks başlatma metodu kullanılarak iminoasetik asit fonksiyonları üzerinden reçineye poliakrilamid zincirleri graft edildi. Katı polimer partikülleri yüzeyine poliakrilamid graft edilmesi, sulu çözeltilerden civa iyonlarının selektif olarak ayrılması için basit bir çözümdür. Poliakrilamidin graft edilmesi, glisidil metakrilat (GMA)-metilmetakrilat (MMA)-etilenglikol-dimetakrilat (EGDM) üçlü polimeri ( $210\text{-}420 \text{ }\mu\text{m}$ ) üzerindeki iminoasetik asit gruplarından redoks polimerizasyonun başlatılmasıyla yüksek oranlarda ( $\% 166$ ) gerçekleştirildi. Graft reaksiyonunda homopolimer oluşumu, küre polimerin akrilamid monomerinin ilavesinden önce seryum amonyum nitrat ile etkileştirilmesi ile azaltıldı ( $\% 22$ ). Graft zincirlerin esnekliği nedeniyle, neredeyse homojen reaksiyon koşulları sağlanmakta ve düşük molekül ağırlıklı amid bileşiklerinde olduğu gibi hızlı civa bağlama özelliği ( $\text{Hg(II)}$  konsantrasyonuna göre  $k = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) sağlanılmaktadır. Tamponlanmamış koşullarda civa bağlama kapasitesi  $3.6 \text{ mmol g}^{-1}$  (reçinenin kilosu başına  $720 \text{ g}$  civa) olarak bulunmuş ve polimerik kürenin dışında akrilamid zincirlerinin çapraz bağlanmasına sebep olan monoamido civa formunda olduğu gözlenmiştir.

Çapraz bağlanma amid grubunu hidroliz etmeden sıcak asetik asit ile bozulabilir. Bu proses, civanın tamamıyla civa asetat halinde ayrılmasını sağlamakta ve civa iyonları tarafından oluşturulan çapraz bağlanma tersinir olarak gerçekleşmektedir. Sunulan bu malzeme ppm konsantrasyonlarında civanın ayrılması için yeterlidir ve civa bağlanması  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  ve  $\text{Pb(II)}$  gibi yabancı iyonlara göre mükemmel seçicilik gösterir.

Graft yaklaşımıyla ilgili ikinci çalışmada; poliakrilamid, N-klorosülfonamid grupları taşıyan polistiren kürelere atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) metodu ile graft edildi. 210-420  $\mu\text{m}$  partikül büyüklüğündeki stiren-divinilbenzen (%10) kopolimer küreleri üzerine poliakrilamid zincirleri dört basamakta getirildi: klorosülfolama, propilamin ile sülfamidasyon, sulu hipoklorit ile N- klorlama ve CuBr-tetrametiletilendiamin kompleksi ile konsantre sulu akrilamidin graft reaksiyonu. Sonuç polimerik reçine % 84 poliakrilamid graft derecesi ile etkin bir civa spesifik sorbent özelliği göstermekte ve çözeltiden Hg(II)'yi ppm seviyelerinde bile ayırmaktadır (Şekil 2). Cd(II), Fe(III), Zn(II) ve Pb(II) gibi yaygın metal iyonları için herhangi bir etkileşim gözlenmemiştir. Absorblanan civa amid grubunu hidroliz etmeden asetik asit ile tekrarlanan etkileşimlerle ayrılmaktadır.



**Şema 3.** Poliakrilamid graft reçinenin Civa (II) bağlama mekanizması

**Tablo 2.** Poliakrilamid graft reçinenin metal bağlama özellikleri

| Metal iyonu | Başlangıç konsantrasyonu (M) | Reçinenin kapasitesi ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) <sup>a</sup> | Geri kazanılan Metal ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) <sup>b</sup> |
|-------------|------------------------------|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Hg(II)      | 0.05                         | 4.35                                                       | 1.2                                                        |
| Hg(II)      | 0.10                         | 6.90                                                       | 2.1                                                        |
| Cd(II)      | 0.15                         | 0.01                                                       | -                                                          |
| Pb(II)      | 0.15                         | 0.0                                                        | -                                                          |
| Zn(II)      | 0.15                         | 0.01                                                       | -                                                          |
| Fe(III)     | 0.15                         | 0.0                                                        | -                                                          |

Graft yaklaşımının son aşamasında poli(metilmetakrilat) ve poli(etil akrilat), çapraz bağlı polistiren küreleri üzerindeki 2-bromo 2-metil propiyonil (BMP) gruplarından atom transfer radikal polimerizasyonu tekniği ile graft edildiler. Sadece çok düşük oranda (%2) homopolimer oluşumu gözlemlendi. BMP grupları polistiren küreleri üzerine asetoksi civa bileşiklerini üzerinden getirildiler. Graft poliakrilat zincirlerinin etanolamin ile modifikasyonu ile oluşturulan hidroksietil akrilamid grupları sulu çözeltiden seçimli olarak civa bağlamaktadırlar. Yüksek civa bağlama kapasitesi ( $3.57 \text{ mmol g}^{-1}$ ) ve diğer olası  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  ve  $\text{Fe(III)}$  gibi metallerin yanısıra yüksek seçicilik göstermeleri, bu malzemelerin karışımlardan civanın ayrılması için etkin olduğunu göstermektedir. Absorblanan civanın ayrılması amid bağlarını hidrolize uğratmadan asetik asitle etkileştirilerek sağlanmaktadır.

Sonuç olarak, bu tezde yer alan tüm maddeler civa iyonları için çok güçlü sorbentlerdir. Bu materyallerin diğer metallerin varlığındaki yüksek seçicilikleri ve yenilenebilirlikleri bu sorbentlerin atıkların temizlenmesi ve hidrometalürjik uygulamalar için kullanılabileceğini göstermektedir.



## MERCURY SELECTIVE FUNCTIONAL POLYMERS

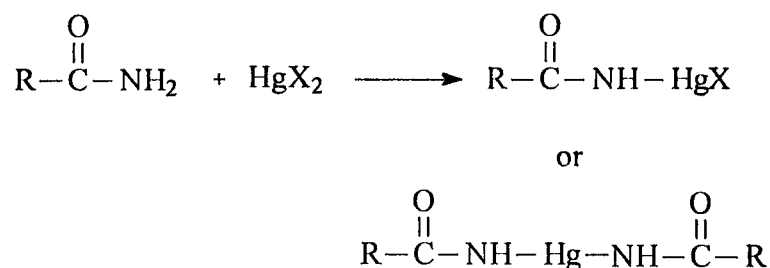
### SUMMARY

The use of polymer-bond ligands in selective mercury removal has been subjected many times, in research articles and reviews. Due to high toxicity of all mercury compounds, extraction of mercuric ions from aqueous wastes and drinking water is of special importance for environmental viewpoint. Two common ligand types; sulfur and amides are being utilised currently in designing of polymer sorbents to bind mercuric ions selectively. Superior reactivity of the sulfur compounds towards mercuric ions is key principle in the use of anchoring thiol and thioether functions for laboratory or industrial level of applications. Thiol and thioether functions, on the other hand, are known to react also with many other metal ions. Therefore mercury-thiol interaction is not specific.

There appears many articles describing the use of some other sulfur-containing polymer supported ligands such as xanthate, thiourea, pyridine based thiols and dithiozone in highly selective mercury removal. These materials do sorp also other metal ions such as Cd (II) and Pb (II) in reasonable quantities.

Another important ligating group for selective mercury binding is amide group which forms covalent mercury-amide linkage in ordinary conditions. Whereas amide group has less tendency of binding with other metal ions, in the same conditions, due to weak electron donating nature of amide group. As a result amide ligand is unique in selective mercury uptake.

Chemistry of mercury-amide interaction has been known since about hundred years ago. Amide compounds are readily react with mercuric ions, in ordinary conditions, to give mono or diamido mercury compounds. Mercury-amide linkage is believed to be covalent rather than coordinative.



**Scheme 1.** Formation of mono or diamido mercury linkages

This phenomena led us to utilize polymer supported amides in selective mercury removal. In conjunction with this, in our previous studies we have been demonstrated that crosslinked polyacrylamide, and cellulose-g polyacrylamide are specific to

mercuric ions and useful in removal of trace mercury from aqueous mixtures. Presence of foreign ions such as Zn (II), Cd (II), Pb (II), Fe (III) ions do not impart any interference and those ions are not extracted practically by the amide groups of these polymers.

The study, in this thesis, can be classified into two main directions

-Crosslinked polymer sorbents in which amide functions are directly attached to trunk polymers (modification method)

-Polyacrylamide graft chains linked to spherical polymer bead surfaces have been prepared by three different methods (graft method)

In the first route prepolymers in crosslinked spherical bead form (such as ST-DVB or poly(4-vinyl pyridine) have been modified to impart amide functions. In the first part of this approach crosslinked styrene-divinyl benzene resin beads were modified for selective mercury extraction. Incorporation of amide functions into this polymer was achieved in three steps i) chlorosulfonation, ii) sulfamidation with ethylene diamine and iii) reaction with potassium chloroacetate.

The resin with iminodiacetamide functions has been prepared for selective extraction of mercuric ions. The polystyrene sulfonamide based resin with  $9.6 \text{ mmol g}^{-1}$  amide content is able to sorp mercury selectively over many metal ions such as Cd(II), Zn(II), Fe(III) and Pb(II) ions. Between these Cd (II) and Zn (II) ions are not sorbed at all. Fe (III) and Pb (II) ions show only trace absorptivities ( $0.58$  and  $0.17 \text{ mmol per g}$ , respectively) in the same conditions. Loading experiments indicate about  $4.1 \text{ mmol g}^{-1}$  mercury capacity in each case and no significant capacity change is observed in different mercury concentrations. Selectivity of the resin, high mercury loading capacity ( $4.23 \text{ mmol g}^{-1}$ ) and its regenerability by acetic acid makes it a promising material for large-scale separation of mercuric ions selectively from aqueous mixtures.

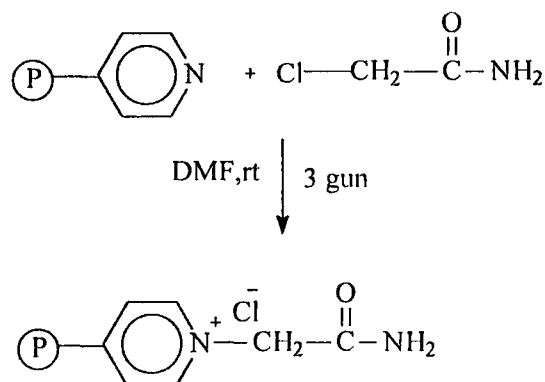
**Table 1.** Mercury sorption characteristics of resin

| Initial Hg(II)<br>Concentrations<br>(M) | Mass<br>increase<br>(%) | Capacity<br>( $\text{mmol g}^{-1}$ ) | Desorption <sup>a</sup><br>( $\text{mmol g}^{-1}$ ) | pH <sup>b</sup> |
|-----------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------|
| 0.05                                    | 84.1                    | 4.10                                 | Nd                                                  | 4.0<br>(3.6)    |
| 0.10                                    | 89.8                    | 4.17                                 | Nd                                                  | 3.8<br>(3.7)    |
| 0.15                                    | 90.5                    | 4.12                                 | 1.70                                                | 3.8<br>(3.7)    |
| 0.18                                    | 96.1                    | 4.23                                 | 1.74                                                | 3.9<br>(3.6)    |

<sup>a</sup> first treatment with hot acetic acid

<sup>b</sup> final pHs are given in paranthesis

In the second part of this approach; crosslinked poly(4-vinyl pyridine) resin 'Reillex<sup>®</sup> 425' has been quaternized almost quantitatively with 2-chloroacetamide in DMF solvent (Scheme 1).



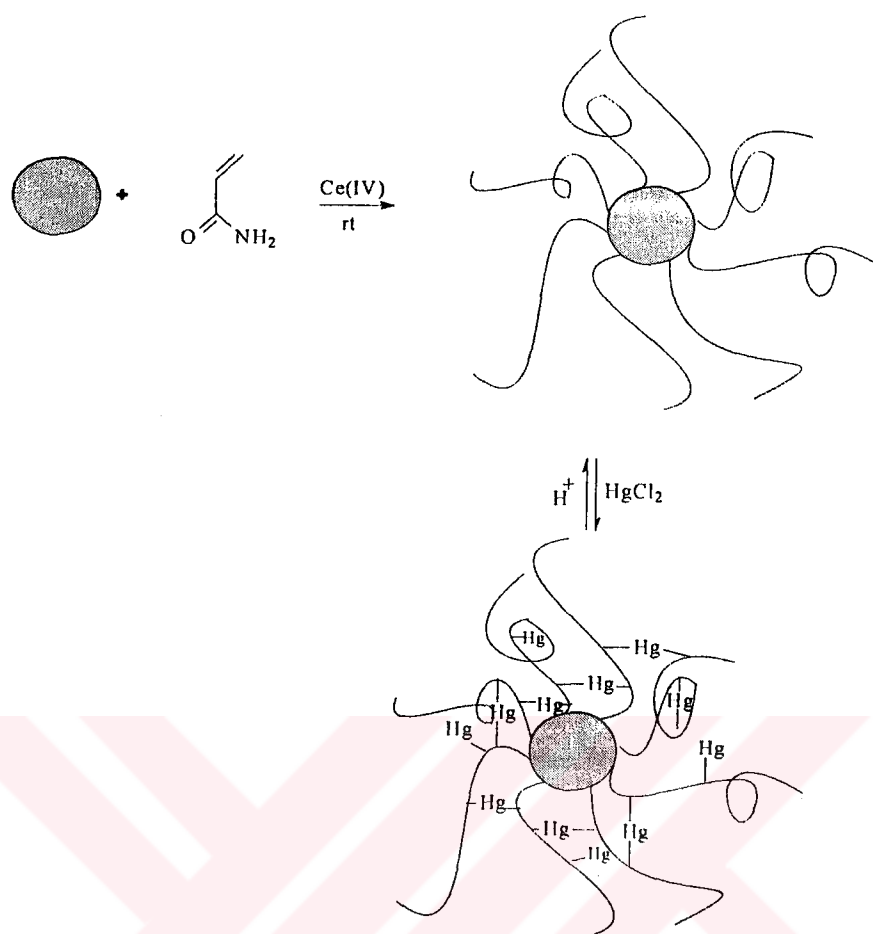
**Scheme 2.** Quaternization of P4VP with 2-chloroacetamide

The quaternized resin with  $4.03 \text{ mmol g}^{-1}$  quaternization density is an efficient sorbent for selective mercury extraction from aqueous solutions. About  $4 \text{ mmol g}^{-1}$  mercury loading capacity of the resin implies that mercury sorption takes place mostly by formation of monoamido-mercury structures. Only negligible amounts (about  $0.1 \text{ mmol g}^{-1}$ ) of foreign ions Ca(II), Mg(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) and Fe(III) with  $0.15 \text{ M}$  concentrations) are absorbed by the resin. The mercury sorption is rapid enough and show first order kinetics ( $k=2.38 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  from  $\text{HgCl}_2$  solution). It should be noted that the quaternized resin can be regenerated by stripping of the sorbed mercury with hot acetic acid.

In the second route, polyacrylamide graft chains have been created on trunk polymers in spherical bead form ( $210\text{--}420 \text{ }\mu\text{m}$ ). In order to attain such structures; suitable initiation sites were introduced into the solid polymer surfaces by means of appropriate chemical reactions. Three different materials have been prepared starting from different polymer supports.

In the first part of this strategy, polyacrylamide chains were grafted from iminoacetic acid function by Ce(IV) redox initiation method. Poly(acrylamide) grafted from solid polymer particles provides a simple solution for extremely selective removal of mercuric ions from aqueous solutions. Grafting of polyacrylamide has been performed, in high yields (166%), by redox initiation from iminoacetic acid groups created on crosslinked spherical beads ( $210\text{--}420 \mu\text{m}$ ) of glycidyl methacrylate (GMA)- methyl methacrylate (MMA)- ethylene glycol dimethacrylate (EGDM) terpolymer. In the grafting, homopolymer formation has been reduced greatly (22%) by treating bead polymer with Cerium-ammonium nitrate prior to addition of acrylamide monomer. Mobility of the graft chains provides nearly homogeneous reaction conditions and rapid mercury binding ability (with first order kinetics  $k = 1.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , with respect to  $\text{Hg(II)}$  concentration), as in the case of low-molecular weight amides. The mercury sorption capacity in non-buffered conditions is around  $3.6 \text{ mmol g}^{-1}$  (i.e.,  $720 \text{ g mercury per kg}$ ) and occurs mostly via formation of diamido-

mercury linkages which result in crosslinking of polyacrylamide brushes outside the spherical beads.



**Scheme 3.** Mechanism of the mercury sorptions of poly(acrylamide) grafted resin

The crosslinks can be destroyed, without hydrolysis of the amide groups, simply by treating with hot acetic acid. This process allows a complete elution of the mercury as mercury acetate and overall result is reversible crosslinking of the outer shell by mercuric ions. The material presented is efficient in removal of mercury in ppm concentrations and the mercury sorption is extremely selective over some foreign ions such as  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  and  $\text{Pb(II)}$ .

In the second part of the grafting approach; polyacrylamide has been grafted from N-chlorosulfonamide groups on crosslinked polystyrene beads, using copper mediated atom transfer radical polymerization (ATRP) methodology. Beaded polymer with a polyacrylamide surface shell has been prepared in four steps, starting from styrene-divinylbenzene (10%) copolymer beads of 210-420  $\mu\text{m}$  particle size: chlorosulfonation; sulfamidation with propylamine; N-chlorination with aqueous hypochloride; and grafting using a concentrated aqueous acrylamide solution with  $\text{CuBr}$ -tetramethylethylenediamine complex (1:2). The resulting polymer resin with 84wt% of grafted polyacrylamide has been demonstrated to be an efficient mercury specific sorbent, able to remove  $\text{Hg(II)}$  from solutions at ppm levels. No interference arises from common metal ions such as  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ , and  $\text{Pb(II)}$ . The

mercury sorbed can be eluted by repeated treatment with hot acetic acid without hydrolysis of the amide groups.

**Table 2.** Metal uptake characteristics of the polyacrylamide grafted beads

| <b>Metal ion</b> | <b>Initial conc. (M)</b> | <b>Resin Capacity<br/>(mmol g<sup>-1</sup>)<sup>a</sup></b> | <b>Recovered Metal<br/>(mmol g<sup>-1</sup>)<sup>b</sup></b> |
|------------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| <b>Hg(II)</b>    | 0.05                     | 4.35                                                        | 1.2                                                          |
| <b>Hg(II)</b>    | 0.10                     | 6.90                                                        | 2.1                                                          |
| <b>Cd(II)</b>    | 0.15                     | 0.01                                                        | -                                                            |
| <b>Pb(II)</b>    | 0.15                     | 0.0                                                         | -                                                            |
| <b>Zn(II)</b>    | 0.15                     | 0.01                                                        | -                                                            |
| <b>Fe(III)</b>   | 0.15                     | 0.0                                                         | -                                                            |

In the last part of the grafting approach, poly(methylmethacrylate) and poly(ethyl acrylate) have been grafted in high yields (i.e., 120%) from 2-bromo, 2-methyl propionyl (BMP) groups on crosslinked poly(styrene) beads, using copper mediated atom transfer radical polymerization (ATRP) methodology. Only minor amounts (2%) of homopolymer formation have been observed. BMP groups have been anchored via acetoxy mercury groups on the poly(styrene) beads. Aminolysis of the graft polyacrylate chains with ethanolamine yields corresponding hydroxyethyl acryl amides which are capable of selective mercury binding from aqueous solutions. High mercury uptake capacities and selectivity over potentially contaminating ions such as Zn(II), Cd(II), Pb(II) and Fe(III) make those materials promising in removal of mercury from the mixtures. Removal of the sorbed mercury can be achieved by repeating treatment with acetic acid without hydrolysis of the amide linkages.

In conclusion all the materials presented in this thesis have been proven to be powerful sorbents for mercuric ions. Extremely high selectivities of the materials over many foreign metal ions and their regenerabilities make them promising sorbents for cleaning up wastes or hydrometallurgical process.

## 1. GİRİŞ

Etkin ayırım tekniklerindeki gelişmeler, çevre ve ekonomik açıdan büyük önem taşımaktadır. Bilinen iyon değiştirici reçinelerin seçicilikten yoksun oluşu, yeni tip polimerlerin bulunması ve geliştirilmesi zorunluluğunu doğurmuştur. Bu polimerlere “spesifik veya seçimli (selektif) iyon değiştirici reçineler” denir. Bu reçineler, belirli deneysel koşullarda kompleks veya şelat yapan maddelerdir ve özellikleri tek çeşit iyon ile etkileşimleridir [1]. Bunların ilk örneklerinden biri Skagseid [2,3] tarafından bulunan dipikrilamin grupları ile fonksiyonlandırılmış polistiren türevi reçinedir ve potasyum iyonu için seçicidir.

Transizyon metalleri ile şelat yapan reçineler eser miktardaki metallerin tespitinde ve geri kazanımında [4,5], katalizör olarak [6,7], organik sentezlerde [8,9], nükleer kimyada [10], su ve atık su temizliğinde [11,12], çevre temizliği ve hidrometalürji [13,14] gibi proseslerde kullanım alanı bulmaktadır.

### 1.1 Bir maddenin seçimli iyon değiştirici olabilmesi için gereken kriterler

Pek çok şelat yapıcı iyon değiştirici ile yapılan çalışmalar sonucunda, bazı metal iyonlarının diğerlerinden daha seçimli olarak bağlandığı gözlenmiştir. Şelat yapan iyon değiştiriciler, şelat oluşturan grup ve polimerik matriks olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Bu nedenle, reçineleri dizayn ederken ve sentezlerken her iki bileşenin de özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir.

Şelat yapan reçineler ile ilgili ilk çalışmalarda, Gregor ve grubu [1] polimer matriksi ve metal bağlayan grupların özelliklerini şu şekilde tarif etmiştir:

- ( i ) Polimer matriksi üzerine kolayca kimyasal bağla bağlanabilmelidir.
- ( ii ) Polimerizasyon prosesi boyunca stabil olmalıdır.
- ( iii ) Yeterince kuvvetli olmalı ki, böylece polimerik matriksin yoğunluğu ile şelat yapabilme özelliği engellenmemelidir.

( iv ) Şelat yapısı monomerik üniteye düzenli ve aynı olmalıdır.

Hale'in [15] belirttiğine göre, şelat yapıcı reçineler geleneksel iyon değişim reçinelerine göre, mekanik stabiliteye sahip olmalı ve reçinenin rejenerasyonunda kullanılan asit ve bazlara karşı dayanıklı olmalıdır. Blasius ve Brozio'ya [16] göre ise, pek çok şelat yapıcı madde polimer matriksine bağlandığında seçiciliklerini kaybetmektedirler. Böyle uygun olmayan ligandlar, örneğin; antranilik asit, 8 kinolinol ve 1- nitrozo-2- naftol 1:1 kompleks oluşturmazlar.

Ligandlar V ve VI grup elementlerinden olan ve bağ yapmamış elektron çifti taşıyan azot, oksijen, sülfür ve fosfor gibi atomların yer aldığı fonksiyonel gruplardır. Aşağıdaki tabloda bu tür ligandlara bazı örnekler verilmektedir.

**Tablo 1.1** Metal iyonu için seçimli kompleks yapan ligandlar

| Ligand atomu | Metal ile kompleks oluşturan grup                                                                      |
|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| O            | —OH, COOH, —CHO, —C=O, —O—, —CONH <sub>2</sub> , —NO, —NO <sub>2</sub> , —PH(OH), —PO(OH) <sub>2</sub> |
| N            | —NH <sub>2</sub> , —NH—, =NH, —NH=N—, —C=N—OH, —N=C—                                                   |
| S            | —SH, —S—, —C=S, —COSH, —CSSH, —SCN                                                                     |
| P            | —P=                                                                                                    |

Bazı elektron donör atomlar, çeşitli metaller ile daha fazla kompleks yapabilme özelliğine sahiptir. Bununla ilgili örnekler Tablo 2'de verilmiştir [17].

D'Alelio'nun [18] belirttiğine göre; etkin şelat polimeri için, polimere bağlı ligandların şelat davranışlarının monomerik analoglarındakilerle aynı veya benzer olması gerekmektedir. Şelat polimerleri sentezlenirken iki an yöntem kullanılır. Bunlardan ilki monomerinden itibaren ikincisi ise polimer modifikasyonudur. Şelat polimerlerinin sentezi ve özelliklerinin önceden bilinmesi için aşağıdaki yolun izlenilmesini tavsiye etmiştir

1. Model bileşiğin sentezi ve şelat özelliklerinin karakterizasyonu

2. Düşük molekül ağırlıklı oligomerlerin (dimer, trimer vb) sentezlenip, karakterizasyonu yapıldıktan sonra, şelat oluşturma özelliklerinin belirlenmesi
3. İkinci basamaktaki bulgulara göre yüksek molekül ağırlıklı şelat polimerinin sentezlenip, karakterize edildikten sonra şelat kapasitesinin tespit edilmesi gerekmektedir.

**Tablo 1.2** Bazı elektron donör atomların, çeşitli metaller ile kompleks oluşturma yatkınlıkları

| Elektron donör Atom | Metaller                                                                                              |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $O > N$             | Mg, Ca, Sr, Ba, Ga, In, Tl, Ti, Zr, Th, Si, Ge, Sn, V(V), Ta(V), Mo(V), U(VI), U(IV), Fe(III), Cu(II) |
| $O \cong N$         | Be, Cr(III), Fe(II), Pt(IV), Pt(II), Pd(IV), Pd(II),                                                  |
| $N > O$             | Cu(I), Cu(II), Ag(I), Au(I), Cd(II), Hg(II), V(III), Co(III), Ni(II)                                  |
| $S > O$             | Cu(I), Ag(I), Au(I), Hg(I)                                                                            |
| $O > S$             | Cu(II), Au(III) ve diğer metaller                                                                     |

Literatürde verilen şartların birleştirilmesi ile uygun ve istenilen seçimlilikte reçinelerin dizaynı ve sentezi mümkündür. Ancak, bu reçinelerin çoğu ya normal veya az selektiviteye sahiptirler ve pahalı prosedürler sonucunda elde edilmektedirler. Hodgking'e [19] göre, kısmen az seçimliliğe sahip olmalarının nedeni, polimerik matrikse bağlanan grupların kuvvetli şelat yapıcı olmalarına rağmen, seçimliliklerin çok olmamasıdır. Reçinenin homojen olmayan kimyası da seçimliliği negatif yönde etkilemektedir. Bunun sebebi ise, ana polimerin modifikasyonlarının çoğunun heterojen fazda gerçekleşmesi ve burada komşu grup etkisinin oldukça fazla olmasıdır.

Bu sonuçlara göre; şelat yapıcı iyon reçinelerinin sentezi için gerekli olan koşullar;

1. Katı polimer yapısına bağlanan şelat yapıcı ligandının kuvvetli bağlayıcı özelliklere sahip olması ve belirli metaller için selektif olması gerekmektedir.

Bu bağlamda zayıf ve kuvvetli donör kavramı veya metaller için Ahrland'ın sert ve yumuşak metal sınıflamasının dikkate alınması gerekmektedir.

2. Monomerinden itibaren yapılan sentezlerde, şelat yapıcı grupların polimerik ağ ile uyumlu olması ve polimerizasyon prosesine izin vermesi gerekmektedir. Ayrıca şelat yapan polimerin rejenerasyon sırasında, kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklı olması yani hidrolitik stabiliteye sahip olması gerekmektedir.
3. Şelat ligandının şelat ve metal arasında 1:1 kompleksi oluşturabilmesi için çok dişli olması gerekir.
4. Şelat yapıcı iyon değiştirici madde, çözücüde genellikle suda iyi şişme özelliğine sahip olmalıdır. Polimer ve ortam (genellikle su) uyumlu olmalıdır. Bu da polimer üzerindeki hidrofilik gruplar ve çapraz bağlanma oranı ile sağlanır. Yüksek çapraz bağlayıcı oranı ile mekanik özellikler artmakla birlikte şişme özellikleri azalır.

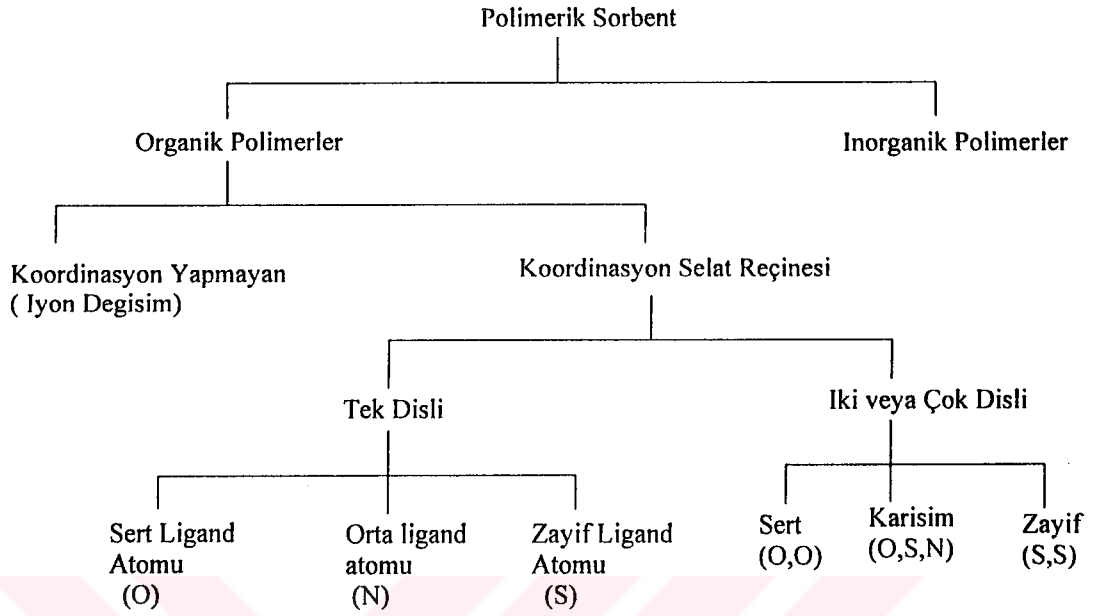
## **1.2 Şelat Yapan İyon Değiştirici Reçinelerin Sentezi**

Şelat yapıcı iyon değiştirici reçinelerin sentezi genellikle polimerik yapının sonradan modifikasyonu ile de gerçekleştirilmektedir. Modifikasyondan kastedilen, şelat ligandının polimerik matriks üzerine kimyasal olarak bağlanmasıdır. Alternatif olarak, şelat yapıcı monomer polimerleştirilip, çapraz bağlanarak şelat iyon değiştiriciler sentezlenebilir. Polimer modifikasyonu ile polimerik maddelerin sentezi için çok çeşitli metodlar literatürde açıklanmıştır [20,21,22]. Şelat iyon değiştiricilerin sentezinde önemli olan etkiler aşağıdaki başlıklar altında açıklanmıştır.

### **1.2.1 Taşıyıcı Polimerlerin Sentezlenmesi**

Genel olarak iki çeşit polimerik taşıyıcı vardır; organik ve inorganik taşıyıcılar. İnorganik taşıyıcılar, yüksek mekanik dayanıklılık, yüksek termal stabilite, yüksek basınç dayanıklılık ve hem organik çözücülere hem de mineral asitlere karşı stabiliteye sahiptirler. Diğer yandan, inorganik desteklerin pek çok dezavantajı bulunmaktadır; fonksiyonlandırma derecelerinin düşük oluşu, kısmen düşük iyon

değişim kapasitesi ve düşük iyon değişim hızı gibi özellikler bu dezavantajlarından bazılarıdır. En çok kullanılan inorganik destekler silikalardır.



Organik esaslı taşıyıcı polimerler doğal veya sentetik olabilir. Şelat yapıcı grup taşıyıcı olan doğal polimerlere en iyi örnek selülozdur. Wegscheider ve Knagg çalışmalarına göre [23] süstitüe olmamış selüloz oldukça düşük iyon değişim kapasitesine sahiptir. Literatürde, selülozun modifikasyonu; oksidasyon, esterifikasyon ve eterifikasyon yollarıyla gerçekleştirilebilmektedir. Selüloz ile iyon değiştiricilerde iyon değişim hızı yüksek olmasına rağmen kapasiteleri diğer iyon değiştiricilerden daha küçüktür. Bir başka doğal polimer ise kitin ve kitosandır ve bunlar ağır metallerin sudan ayrılmasında kullanılmaktadır [24,25,26].

Sentetik organik taşıyıcılar ise, kondenzasyon ve katılma polimerizasyonu olmak üzere iki yolla elde edilmektedirler.[27,28,29].

Kondenzasyon polimerleri; düşük molekül ağırlıklı çapraz bağlı yapılardır. Fenol ve formaldehit arasındaki reaksiyon buna örnek gösterilebilir. Bu tür polimerelerin, hidrolitik stabiliteleri ve mekanik dayanıklılıkları düşüktür.

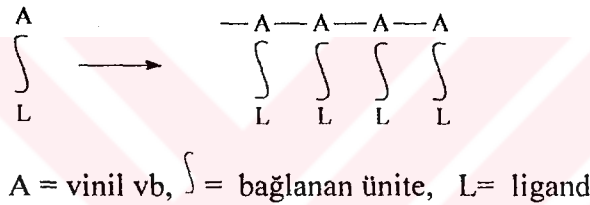
Katılma polimerleri ise, olefinik ve diolefinik monomerlerin serbest radikal kopolimerizasyonu ile elde edilirler. Bu tür polimerik taşıyıcılara en önemli örnek stiren- divinilbenzen kopolimeridir. Katılma polimerleri sadece C – C bağı içerir yani

ana zincirin stabilitesi mükemmeldir. Yüksek sıcaklıklarda, alkali ve asidik pH'larda oldukça kararlıdır. Katılma polimerik destekleri arasında sıklıkla kullanılan bir başka polimer, akrilik asit türevleriyle divinilbenzenin kopolimerleridir. Katılma polimerlerinin kimyasal stabilite ve mekanik dayanıklılıkları fazladır.

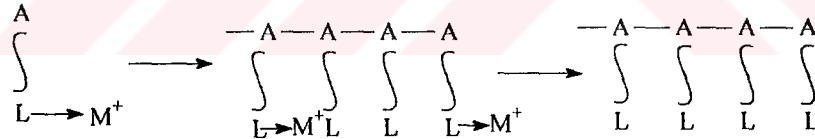
### 1.2.2 Şelat Yapıcı ve Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi

Şelat ve koordinasyon yapan polimerlerin en önemli sentez yolları; a) fonksiyonel monomerlerin polimerizasyonu ile, b) monomerin polimerizasyonu ardından kimyasal modifikasyon ile, c) hazır polimer üzerine fonksiyonel grubun getirilmesi ile, d) hidrofobik şelat yapıcı ekstraktın polimerizasyon sırasında immobilizasyonu ya da post- polimerizasyon ile [36].

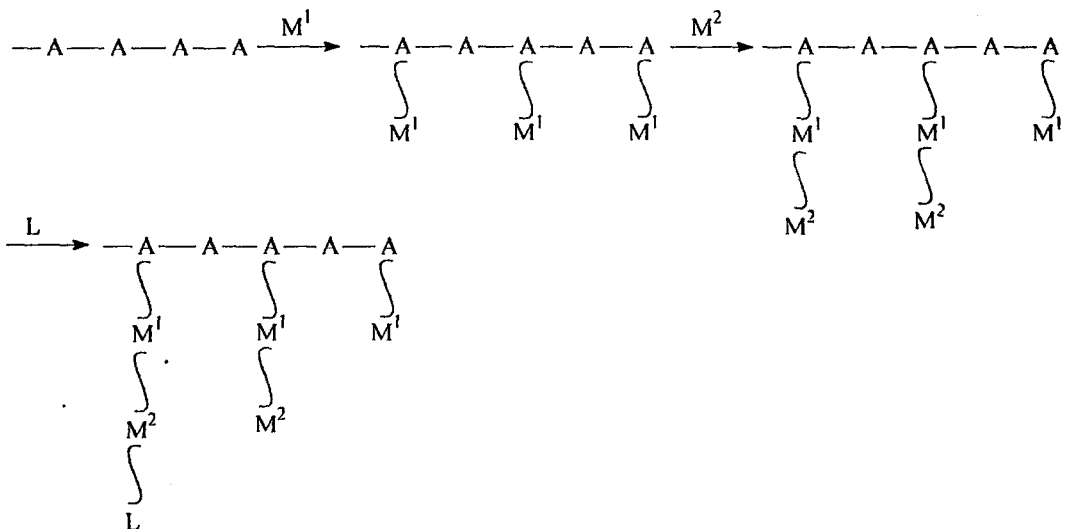
1. ligand taşıyan monomerin polimerizasyonu ile



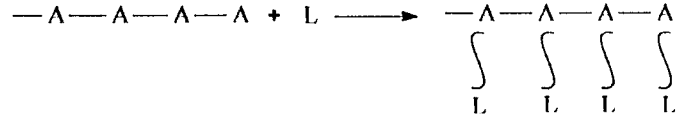
2. ligand taşıyan monomerin metal iyonu yönlendirme etkisindeyken polimerleştirilmesiyle



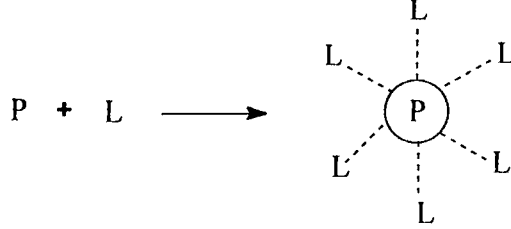
3. Monomerin çok basamaklı türevlendirilmesi ile,



Polimerin tek basamakta fonksiyonlanması ile,



#### 4. Fiziksel karışma



Ligand taşıyıcı monomerlerin polimerizasyonu, fonksiyonel polimer elde etmek için direkt yol olarak görünmesine rağmen, monomerlerin sentezi ve stabilizasyonundaki zorluklar ve küre şeklinde polimer elde etmekteki zorluklar bu yolun çekiciliğini azaltmaktadır.

Önceden hazırlanan polimerin modifikasyonunda, çapraz bağlanmanın önceden kontrol edilmesi daha kolaydır ve hazır polimerin çeşitli şekillerde modifiye edilebilmesi nedeniyle daha çok tercih edilen bir yöntemdir. Çoğu iyon değiştiriciler bu yolla sentezlenmiş ve en yaygın kullanılanı stiren–divinilbenzen kopolimeridir. Bu polimer genellikle önce klorometillendirilmekte ve daha sonra şelat ligandı ile fonksiyonlandırılmaktadır.

Şelat yapıcı iyon değiştiriciler sentezlenirken izlenilmesi gereken yol, en az basamakta gerçekleştirilen yol tercih edilmelidir.

Monomerinden itibaren çapraz bağlayıcı varlığında elde edilen polimerlerde, ligand gruplarının bir kısmı çapraz bağ yapısı içinde gömülü kalmakta ve metal bağlamada işe yaramamaktadır. Bu nedenele metal bağlayıcı grupların hazır polimere modifikasyon yolu ile bağlanması, daha çok tercih edilen yoldur. Çünkü bu takdirde, ligand yapıcı grupların hemen tamamı metal bağlanmasında iş görmektedir.

### 1.3 Polimerik taşıyıcıların sentezlenmesi

Genel olarak iyon değişim reçineleri için polimerik taşıyıcıların sentezlenmesi serbest radikal süspansiyon polimerizasyonu ile küreler şeklinde polimerler elde edilmektedir [30]. Endüstriyel amaçlı kullanımlarda polimerik taşıyıcıların küre

şeklinde olması önemlidir. Bu amaçla en çok stiren, vinil benzil klorür veya akrilat monomerleri kullanılmaktadır [31]. Çünkü bunlar kolaylıkla modifiye edilebilmektedirler. Polimerizasyon işleminde monomer çözeltisi, çapraz bağlayıcı ve başlatıcıyı içerir. Sulu fazda ise stabilizatör içermektedir. Bu da kürelerin birbirine yapışmasına engel olur. Süspansiyon ısıtılarak polimerizasyon başlatılır. Polimerizasyon bitince soğutularak, stabilizatör ve diğer reaksiyona girmeyen maddeleri uzaklaştırmak için yıkanır [32].

Kürelerin büyüklüğü karıştırma hızı ile kontrol edilir. Hızlı karıştırmada küçük küreler, yavaş karıştırmada ise büyük küreler elde edilir. Porozite kontrolü projenler ile sağlanır [33]. Porojenler, polimer için iyi çözücü olabildiği gibi çözücü olmayabilir. Por büyüklüğü 50-500°A arasında olur.

Kondenzasyon polimerleri de iyon değişim reçineleri olarak kullanılmaktadırlar ancak bunlar genellikle küre şeklinde değildirler. İlk bilinen sentetik iyon değiştirici reçinesi Adams ve Holmes tarafından bulunan fenol-formaldehit reçinesidir [34]. Çeşitli fenoller ve formaldehitler arasındaki kondenzasyon sonucunda pek çok iyon değiştirici reçineleri sentezlenmiştir [35,36,37,38].

## **1.5 Şelat Yapıcı İyon Değişim Reçinelerinin ve Metal Komplekslerinin Karakterizasyonu**

Yeni sentezlenen şelat polimerlerinin ve bunların metal komplekslerinin karakterizasyonu çok önemlidir. Şelat reçinelerinin sentezinde hem fiziksel hem de analitik özellikleri önemli olduğu için, her iki yöntem de karakterizasyonda kullanılmaktadır. İyon değiştirici reçineler küre şeklinde oldukları için bunların karakterizasyonunda son yıllarda gelişen katı hal NMR, elementel analiz ve FT-IR gibi metodlar kullanılmaktadır.

## **1.6 Şelat Reçinelerin Adsorpsiyon Özellikleri**

### **1.6.1 Seçimli Adsorpsiyon**

Şelat reçinelerin en önemli özellikleri, belirli metal iyonları için seçimli adsorpsiyon yapmalarıdır. Reçinelerin seçimliliği, uygun pH değerlerinde metal komplekslerinin farklı stabilitelerine dayanır. Ancak reçinelerin şelat oluşum stabiliteleri (stabilite

sabitinin) tespiti için, düşük moleköl ağırlıklı şelat yapıcı maddeler için kullanılan şelat oluşum teorisini kullanmak zordur. Çünkü, reçinenin şelat yapması sadece pH'tan etkilenmez aynı zamanda reçinedeki fonksiyonel grupların homojen olmayan dağılımından, matriksin çeşidinden, çapraz bağlayıcı oranından ve yüzey alanından etkilenmektedir.

### 1.6.2 Kapasite

Kapasite tanımında dağılım katsayısı önemli olup şu şekilde tanımlanır.

$$D = \frac{\text{Kuru reçinenin gramı başına metal iyonunun mol sayısı}}{\text{Çözeltinin her cm}^3\text{'ündeki metalin mol sayısı}}$$

A iyonunun oldukça seyreltik çözeltisi için dağılım katsayısı (aktivite katsayısı 1 alınabilir) ve

$$D = [A]_R / [A]_s$$

$[A]_R$  = reçine fazındaki A iyonunun konsantrasyonu

$[A]_s$  = Sulu fazdaki A iyonunun konsantrasyonu

Bir başka önemli parametre ise seçimlilik sabitidir (S).

$$S = \frac{A_R B_S}{B_R A_S}$$

Kapasite ve seçimlilik; reçinenin çapraz bağlanma derecesinin, çözeltinin iyonik şiddetinin, sıcaklığın, çözeltideki iyonların, reçinedeki fonksiyonel grupların ve metal iyonunun sulu çözeltideki kimyasının bir fonksiyonudur.

### 1.6.3 Metal Bağlamada Önemli Olan Etkiler

Metal bağlanmasında, polimer ana zinciri ve yan zincirin uzunluğu etkilidir. Matriks etki denilen ana polimer yapısında ligandın bağlı olduğu polimerin gözenekliliği, çapraz bağlanma derecesi önemlidir. Çapraz bağlanma derecesi arttıkça hem metal bağlama hızı hem de metal yükleme kapasitesi azalmaktadır. En iyi çözücü polimer ana zincirini en iyi şişiren çözücüdür. Bu mikroporoz reçineler için önemlidir. Gözenek hacmi sabit olan polimerlerde çözücü seçimliliği söz konusu değildir.

Bunlarda polimerin gözenek hacminin yüksek olması gerekmektedir. Yüzey alanı arttığı zaman çözeltiyle etkileşim de artacağı için metal bağlama hızı ve kapasitesi artmaktadır.

Yan zincir uzunluğunda ise, ligandı taşıyan grup, polimer ana zincirinden ne kadar uzakta ise metal iyonları ile etkileşmesi o kadar kolay olmaktadır. İyi bir metal bağlayıcı;

- Metal bağlamak için kullanılan polimerin inert bir ana yapısı olması gerekir. Metal bağlanması ve asitle rejenerasyon sırasında yan reaksiyon vermemelidir.
- Metal bağlamada kullanılan ligandlar polimere hidroliz olmayan bağlarla bağlı olmalıdır.
- Yapısında reaksiyona girmiyor bile olsa, ya hidrofilliği artırıcı gruplar olmalı ya da ligand grupların kendisi hidrofil olmalıdır.
- Metal bağlama sırasında hidrofillik azalmamalıdır. Bunun için tercihan ligandlar proton atıcı olmamalı yani iyonik kompleks yapmalıdır.

Yapısında anyonik ya da katyonik kompleks oluşturan ligand taşıyan polimerler etkin metal bağlayıcıdır. Eğer polimer üzerindeki ligandlar nötral kompleks oluşturuyorsa, bu takdirde çapraz bağlı polimer üzerindeki ligandların tamamı metal bağlamada kullanılamaz. Çünkü nötral kompleks oluşumu yapının hidrofobluğunu artırır. Bu da suyla etkileşimi dolayısıyla sudaki metal iyonlarının geri kalanları ile etkileşimini engeller.

#### **1.6.3.1 Partikül Büyüklüğünün Etkisi**

Seçimli iyon değiştiriciler ile metal iyonlarının ekstraksiyon hızı partikül büyüklüğünden çok etkilenmektedir. Kopolimere koordinasyon bağı ile bağlanan metal iyonları, bağlanmamış iyonların difüzyon hızını sınırlamaktadır. Bu sınırlama, kısmen metal iyonlarının büyüklüğünden kaynaklanırken, büyük oranda metal ile kopolimer arasında oluşan çapraz bağlanmadan kaynaklanmaktadır. Optimum ekstraksiyon hızı ve kapasitesi için partikül büyüklüğünün olabildiğince küçük tutulması gerekmektedir.

Gözenek büyüklüğü ve esnekliği bakımından çapraz bağlı polimerleri üç ayrı grupta incelemek mümkündür.

- a) Mikroporoz (jel tipi reçineler)
- b) Makroporoz reçineler
- c) Makroretiküler reçineler

#### **1.6.3.1 .1 Mikroporoz Reçineler**

Bu reçine tipleri arasında tam ve kesin bir sınır çizmek mümkün olmamakla beraber jel tipi reçine, çapraz bağlanma derecesi düşük (%1-5) ve gözenek hacmi sabit olmayan reçinelere denir. Bu tür reçineler uygun çözücülerde kolayca şişerler. Bu bakımdan bunlar üzerindeki fonksiyonel grupların reaktiviteleri lineer polimerinkine yakındır. Çünkü jel fazında polimer zincirleri lineer polimerdekiler kadar olmasa bile önemli bir esnekliğe sahiptirler. Ancak bu tip reçinelerle reaksiyon yapılırken şişme etkisi en fazla olan çözücüyü tercih etmek gerekir ki reaksiyon uygun bir hızla gerçekleşsin.

#### **1.6.3.1.2 Makroporoz Reçineler**

Bunlar daha yüksek çapraz bağlayıcı ile (%5-40) hazırlanmış şişme derecesi düşük olan reçinelerdir. Çözücü uzaklaştırıldığı zaman gözenekler jel tipi reçinelerde olduğu gibi tamamen kapanmaz. Bu reçinelerde reaksiyon sırasında polimer üzerindeki fonksiyonlu grupların bir kısmı polimer matriksi içinde gömülü kalır ve reaksiyona uğramaz. Bu reçinelerde por (gözeneklerin) yüzey alanları  $700 \text{ m}^2/\text{g.}$  dan daha fazla olabilir.

#### **1.6.3.1.3 Makroretiküler Reçineler**

Bunların çapraz bağlanma derecesi çok yüksek olup (%30-60) aralığındadır. Hazırlanma sırasında kullanılan porojen miktarı fazladır. Hiç bir çözücülerde şişmediklerinden bunlarda gözenek hacimleri sabittir. Bunlarla yapılan reaksiyonların çözücü seçiciliği yoktur. Bu nedenle iyon değiştiricilerde bu tip reçineler kullanılır.

### 1.6.3.2 Kapasite üzerinde Çapraz Bağlanmanın Etkisi

Kopolimerin metal iyonuna bağlanabilme yeteneği çapraz bağlanma derecesinden etkilenir. Çapraz bağlanma, difüzyon hızını ve metal ile uygun konformasyonda bağlanmasını etkiler. Bu durum, 4-vinilpridin n- oksitin, metal bağlama hızının ve kapasitesinin çapraz bağlayıcı divinil benzenin oranının artmasıyla azaldığı ile gösterilmiştir [39]. Seçimli iyon ekstraksiyonunda ekstraksiyon hızının yavaş olduğu gözlenmiştir. Bu durum divinil benzenden daha esnek bir çapraz bağlayıcı kullanılması ile önlenabilir. Böylece, aktif yerlere difüzyon hızı artabilir.

Jel tipi reçinelerin kullanılması ile [40] uzun ve esnek alkil grupları bağlanarak ekstraksiyon hızı ve kapasitesi artırılmıştır.

Bir başka yaklaşım, ana kopolimere yan zincir olarak uzun ligand grubunun bağlanmasıdır. Böylece, uzun yan zincir metal ile uygun stereokimyaya izin vermekte ve kopolimer de metal tutmada yüksek kapasiteye sahip olmaktadır.

### 1.6.3.3 Seçimli İyon Değişiminde Kinetik Etkiler

Seçimli iyon değiştiriciler düşük kinetiğe (veya düşük ekstraksiyon hızına) sahiptirler. Kinetiği pek çok faktör etkilemektedir. Bu faktörler; matriksin yapısı örneğin, jel, mikropor, makropor veya pellicular, çapraz bağlayıcı oranı-yüzdesi ve rijiditesi-, fonksiyonlanma derecesi, ligandın hidrofilliği, iyon çifti paylaşım hızı, süstitüsyon mekanizması, ayrılma hızı, sıcaklık gibi.

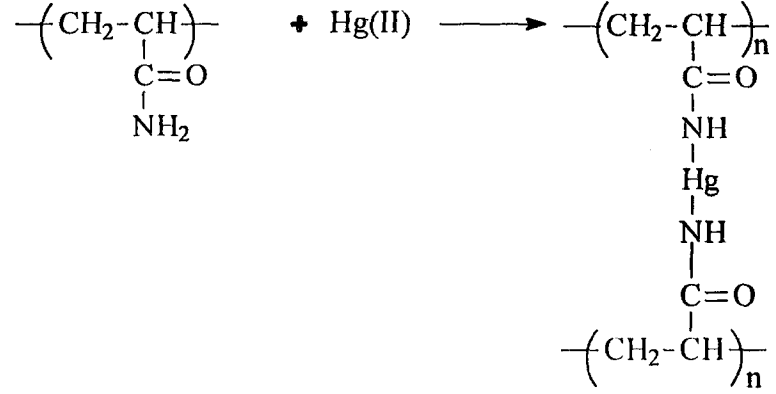
Kinetik, partikül büyüklüğünün küçültülmesi ile, rijid çapraz bağlayıcının oranının azaltılmasıyla, fonksiyonlanma derecesinin artırılması ile, reçinenin hidrofilliğinin artırılması ile (örneğin polistiren matriks yerine selüloz kullanılması gibi ), metal için uygun ligandla etkileştirilmesi ile, makromoleküler zincirin mobilitesinin artırılması ile düzenlenebilir.

## 1.7 Seçimli Metal Bağlanması Yöntemleri

Seçimli metal bağlanması

- 1) Metale spesifik fonksiyonlu grup kullanılarak gerçekleştirilebilir; en ideal metal bağlama yoludur. Ancak tek bir metal iyonuna spesifik olan

fonksiyonel grup yok denecek kadar azdır. Örnek olarak amid grupları ile civanın etkileşmesi spesifik bir etkileşimdir. Poliakrilamid çözeltide seçimli olarak Hg(II) metalini bağlar.



**Şema 1.1** Poliakrilamidin sulu çözeltide seçimli civa bağlaması

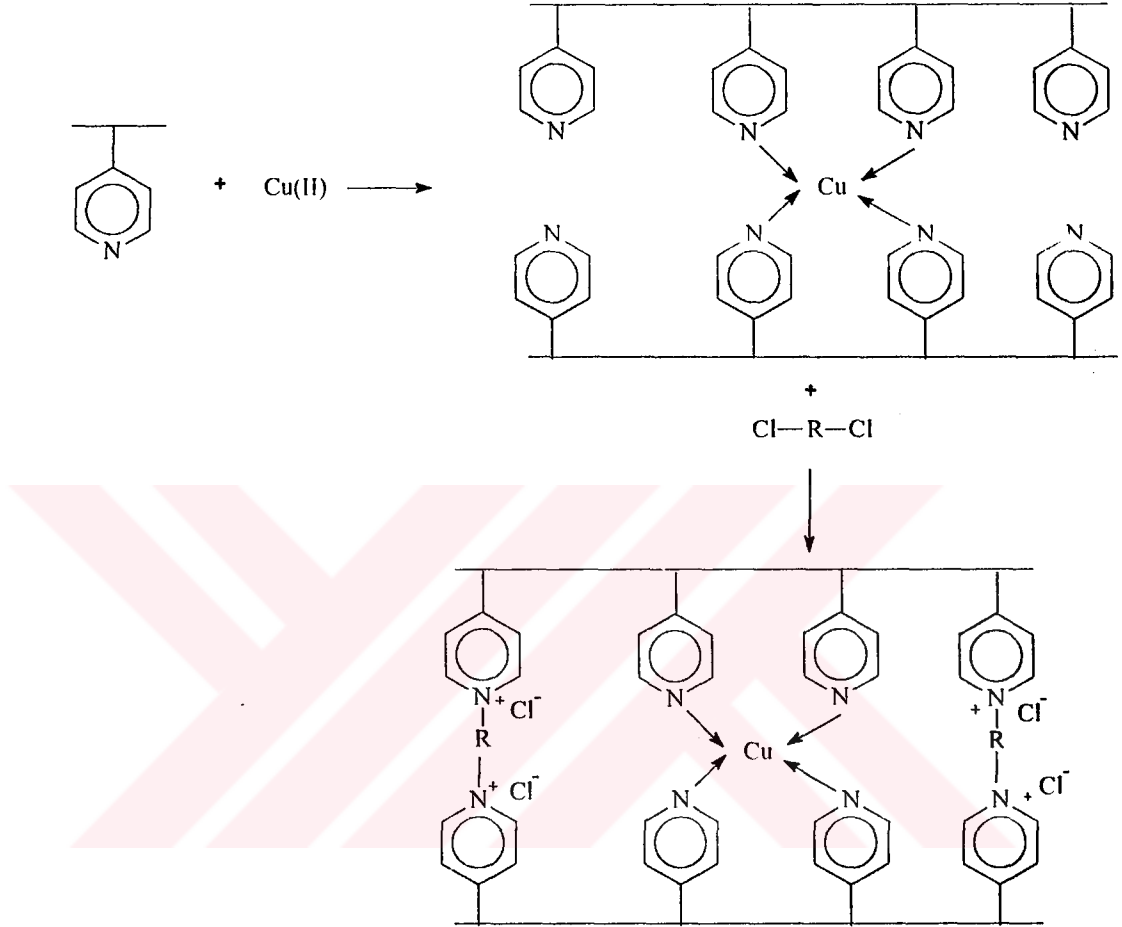
- 2) Şelatlaşmayı pH ayarlanması veya maskeleme ile seçimli hale getirmek: En çok kullanılan yoldur. Metallerin farklı pH'lardaki kompleks yapma özelliklerinden yararlanılarak gerçekleştirilir. Ancak pH ayarı ile bir veya iki metal iyonu elimine edilebilir. Çoklu karışımlarda tam bir seçicilik sağlanamaz.

Maskelemede ise, bazı maddeler örneğin fosfat Fe ile çok iyi kompleks yapar. Ortama sodyum fosfatın aşırısı ilave edildiği zaman Fe(III) ile kompleks yapar ve böylece demir maskelenmiş olur. Bu da demirin polimer üzerindeki ligandlar tarafından bağlanmasını önler.

- 3) Template polimerler kullanmak

Akıllı polimerler geçmişini hatırlayan polimerler olarak literatürde tanımlanmıştır. Bu yöntemde, bir lineer polimerin metal ile kompleksi oluşturulur. Bu yapı, daha sonra yoğun bir şekilde çapraz bağlanmaya uğratılır. Böylece yapıdaki metal iyonları, çok dar bir hacme hapsedilir. Bu metal iyonlarının, asit etkisi ile yerlerinden çıkarılması ile de ele geçen çapraz bağlı polimerde, yalnız başlangıçta kullanılan metal iyonunun kompleks geometrisine uygun boşluklar bırakılmış olur. Sonuçta, polimer daha önce sarıp, kucakladığı metal iyonuna karşı seçimli hale gelmiş olur yani geçmişini hatırlamış olur.

Örneğin lineer polivinilpiridin Cu(II) iyonu ile kompleks oluşturduktan sonra 1,4 diklor bütanla çapraz bağlanırsa, bakır, asitle uzaklaştırıldıktan sonra, bu yapı artık Cu(II) iyonuna karşı seçimlilik kazanmış olur. Buna metal yönlendirme etkisi (metal template effect) de denilmektedir.



**Şema 1.2** Lineer polivinilpiridin Cu ile yönlendirilmiş çapraz bağlanması

Son yıllardaki literatürde, çeşitli polimer destekli ligandların metal iyonlarının seçimli ayırımında kullanılması incelenmiştir (Tablo 1.7.1). Aşağıdaki tabloda bununla ilgili örneklerde aktif gruplar ve bunların hangi metallere seçimli oldukları özetlenmiştir.

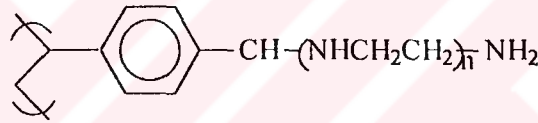
**Tablo 1.3** Çeşitli polimer destekli ligandların metal iyonlarının ayırımında kullanılmasına ilişkin literatür örnekleri

| Sistem ve Aktif Grup                                                                                                       | Metal İyonları                                                                                      | Referans   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Chelex-100, Dowex A-1<br>$\text{CH}_2-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{cases}$ | Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Mo, Ag, Cd, In, Lantanitler, W, Re, Pb, Bi, Th, U, Al, Sn, Ti | [41.42,43] |
| -CH <sub>2</sub> COOH                                                                                                      | Li                                                                                                  | [44]       |
| -CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup>                                            |                                                                                                     |            |
| Amberlit CG400                                                                                                             | Ti, Co                                                                                              | [45]       |
| -CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SCN <sup>-</sup>                                           |                                                                                                     |            |
| Poli(tetraetilenpentaamin)-poliüre reçine                                                                                  | Ni, Cu, Zn                                                                                          | [46]       |
| Dipikrilamin                                                                                                               | K                                                                                                   | [47]       |
| Tiyazolin                                                                                                                  | Hg                                                                                                  | [48]       |
| modifiye polistiren                                                                                                        |                                                                                                     |            |
| Silica jel üzerinde 8-hidroksikinolin                                                                                      | Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd                                                                          | [49]       |
| 1-nitrozo-2-naftol-3,6 disülfonat                                                                                          | Co                                                                                                  | [50]       |
| Duolit CS-100 (karboksilik asit ve fenolik hidroksil grup)                                                                 | <sup>137</sup> Cs, <sup>90</sup> Sr                                                                 | [51]       |
| Poliallilamin fosfonik asit                                                                                                | U                                                                                                   | [52]       |
| Ditiyokarbomat fonksiyonlu vinil polimeri                                                                                  | Hg                                                                                                  | [53]       |
| ALM-125(ditiokarbomat)                                                                                                     | Hg                                                                                                  | [54]       |
| Merkapto modifiye stiren                                                                                                   | Zn, Cd, Cu, Pb                                                                                      | [55]       |
| Polistirene bağlı tetraketon                                                                                               | Cu, Ni, Co                                                                                          | [56]       |
| Kitin                                                                                                                      | Co, Sb, Au, Hg                                                                                      | [57]       |
| Kitosan                                                                                                                    | Co, Zn, Cu, Mo, Pd, Sb, Cs, Ir, Au, Hg, U                                                           | [49]       |

|                                                                                                      |                                         |         |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|---------|
| Amidoksim                                                                                            | Na, Mg, Ca, V, Fe, Cu, Sr,<br>Ba, Au, U | [58,59] |
| $\begin{array}{c} \text{N}-\text{OH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$ |                                         |         |
| Ditiokarbomat selüloz türevi                                                                         | Cu, Cd, Hg, Pb, U                       | [60]    |
| Kadmiyumsülfür<br>oktadesiltrimetilamonyum<br>klorür                                                 | Hg                                      | [61]    |

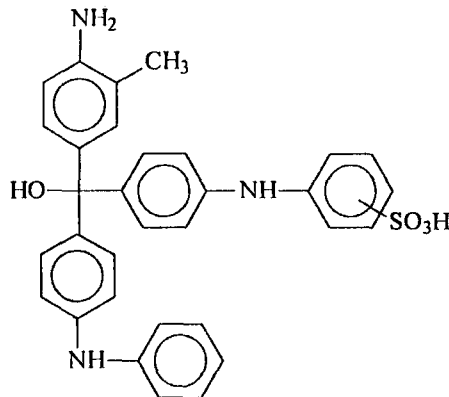
### 1.7.1 Amin Ligandları

Amin ligandı içeren polimerler metal ayrılmasında çok sık kullanılmaktadırlar. Polietileniminin polivinilbenzaldehit ile reaksiyonundan elde edilen reçine (Şema 1.3) Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II), Mn(II) ve Zn(II) metalleri varlığında Fe(III) için seçimlidir [62]. Reçine Fe(III) metali ortamda olmadığı zaman Cu(II) metali için seçimlidir.



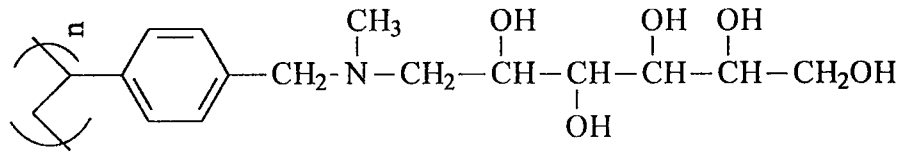
Şema 1.3 Polistiren destekli poli(etilenimin)

Alkali Blue 6B'nin poli (etilen glikol dimetakrilat)'a bağlanması ile elde edilen modifiye polimerin seçimliliği 10 ppm metal içeren çözeltiler ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir [63]. Seçimlilik sırası pH 7'de Pb(II) > Zn(II) > Cd(II) >> Cu(II) bulunmuştur (Şema 1.4).



Şema 1.4 Alkali Blue 6

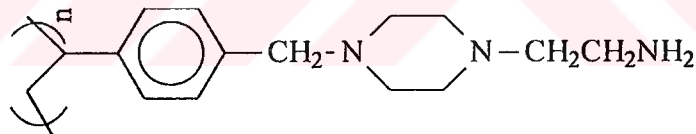
Poli(aminoglusitol) içeren polistiren bazlı reçine; stannat, germanat, tellurit, molibdat ve tungstat ile kompleks yapmaktadır[64].



**Şema 1.5** Polistirene bağlı metilaminoglusitol

### 1.7.2 Heterosiklik amin ligandları

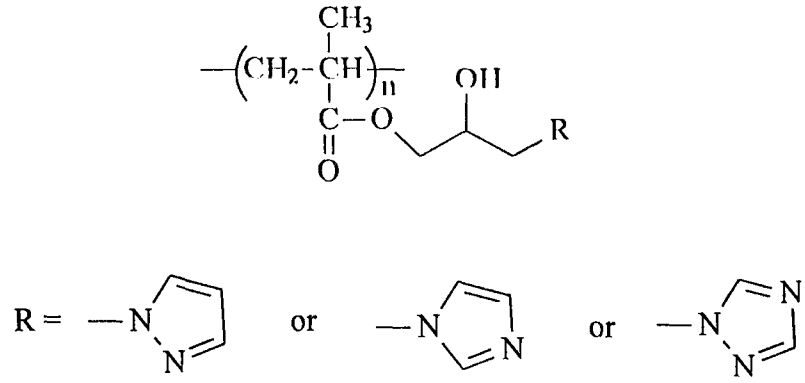
Metal iyonlarının ayrımında farklı heterosiklik amin ligandları denenmiştir. 1-(2-aminoetil) piperazin reçinesi (Şema 1.6) 1-(2-aminoetil) piperazin ile poli(vinilbenzil klorür)'ün reaksiyonundan elde edilmektedir [65]. Bu reçinenin metal seçiciliği incelendiğinde Au (III), Pt (IV), Ir (IV) ve Os (IV) 'u 0.1 M HCl'den Pd(II) ve Ru(III) ise 0.5 M HCl'den yüksek kapasitede adsorpladığı görülmüştür. Bu reçine ayrıca 0.1 M HCl'deki Au(III) ve Pd(II) iyonlarını Cu(II) , Ni(II) ve Fe(III) varlığında da seçimli olarak bağlamaktadır.



**Şema 1.6** Polistirene bağlı 1-(2- aminoetil) piperazin.

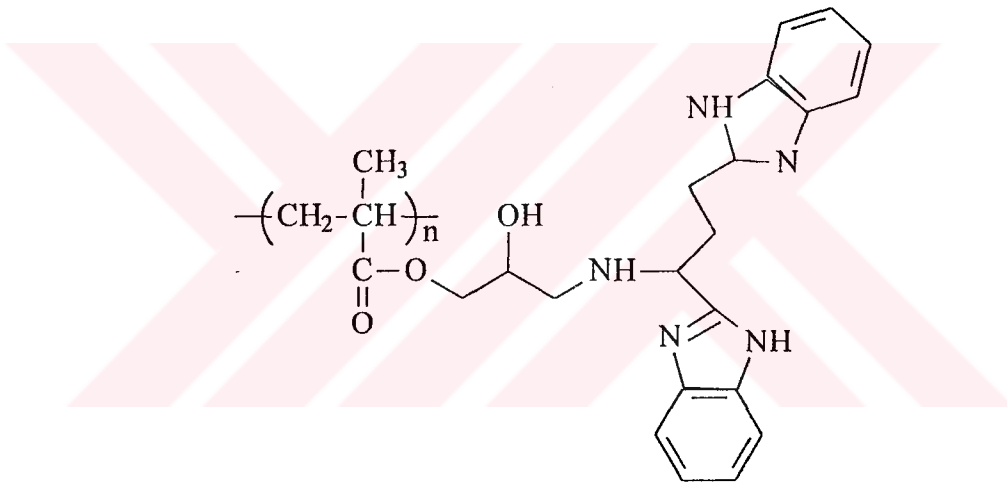
Poli(glisidil metakrilat) reçineleri; pirazol, imidazol ve 1,2,4-triazol ile modifiye edilmiştir [66]. Bu üç reçine de seçimli olarak Cu(II) metalini Cd(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) metallerini de içeren çözeltiden (pH>2,5) ekstrakte edebilmektedir. (Şema 1.7).

Poliglisidil metakrilat ve onun sülfür analogları 1,3-bis( benzimidazol-2- yl) propil amin ile modifiye edildiği zaman [67] Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) içeren çözeltiden pH>2,5'da Cu(II) metalini seçimli olarak bağlayabilmektedir (Şema 1.8).



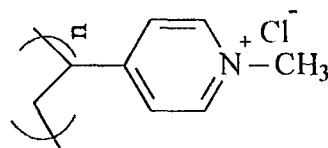
**Şema 1.7** Poli(gisidilmetakrilat)a bağlı pirazol, imidazol ve 1,2,4- triazol

pH>4,5’da poliglisidil metakrilat reçine aynı çözeltiden Zn(II)’yi ayırırken, sülfür analogu Cd(II) ve Zn(II) metallerini de ayırmaktadır.



**Şema 1.8** 1,3-bis(benzimidazol-2-yl) propilamin fonksiyonlu poli(glisidilmetakrilat)

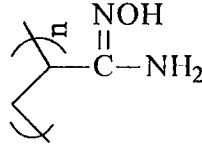
Kuaternize poly(4-vinil pridin) (Reillex HPQ) reçinesi 2-8 pH aralığında sülfat ve klorür iyonlarını da içeren çözeltiden kromat iyonunu seçimli olarak uzaklaştırabilmektedir [68] (Şema 1.9).



**Şema 1.9** Kuaternize poli (4-vinilpridin) reçinesi

### 1.7.3 Amidoksim Ligandları

Polipropilen üzerine graft edilen akrilonitrilden hazırlanan polimerik fiberlerin hidroksilamin ile modifiye edilmesiyle amidoksim ligandlar elde edilmiştir [69] (Şema 1.10).

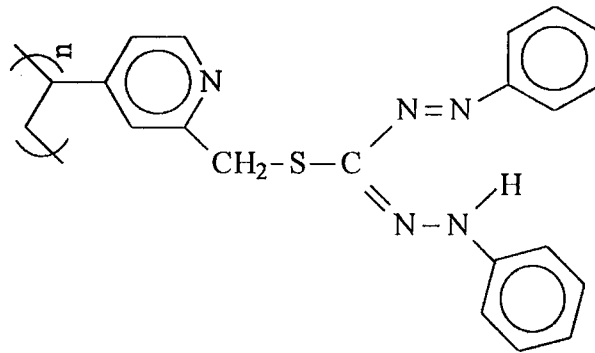


Şema 1.10 Polimerik amidoksim

Bu polimer pH 6'da Cu(II) ve deniz suyundaki U(VI) ile kompleks yapmaktadır. Ayrıca poliakrilonitrilin polivinilalkol fiberleri üzerine graft edilmesiyle elde edilen polimerin [70] hidroksilamin ile modifikasyonundan sonra, modifiye fiberin Au(III)'ü Au(III)/Cu(II)/Zn(II), Au(III) / Cr(III) ve Au(III) / Ni(II) çözeltilerinden pH 2,8' de seçimli olarak ayırdığı gözlenmiştir. Nişasta-akrilonitril kopolimeri de aynı şekilde modifiye edildiğinde, pH 5 olan çözeltiden Hg(II) > Cu(II) > Pb(II) > Zn(II) > Ni(II) > Cr(III) seçimlilik sırasıyla tutmaktadır [71].

### 1.7.4 Ditizon Ligandları

Poli(4-vinilpiridin) ditizon ile modifiye edildiğinde Hg(II) metaline karşı yüksek seçimlilik göstermektedir [72] (Şema 1.11)



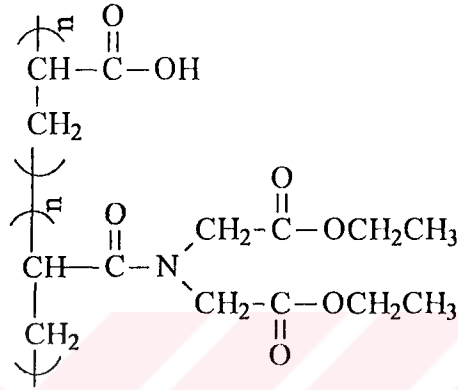
Şema 1.11 Ditizon bağlı poli (4- vinilpiridin)

Polimer pH 3 (0,2 M asetat tamponunda) Cd(II) ve Zn(II) metallerini de içeren çözeltiden Hg(II) metalini seçimli olarak ayırmaktadır. Konsantrasyonu 0,3 M olan pH 3 tamponunda ise hem Hg(II) hem de Pd(II) metalleri ile kompleks yapmaktadır.

Yüklü polimerden, Pd(II) 0,5M nitrik asit / 2% amonyum asetat karışımı ile. Hg(II) ise 0,2 M HCl / tioüre çözelti karışımı ile geri kazanılabilmektedir.

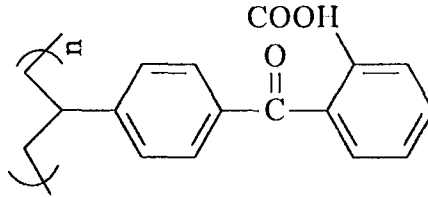
#### 1.7.5 Karboksilik asit ve Hidroksamikasit Ligandları

İminodiasetik asitin dietilesterinin akriloil klorürle oluşturduğu amidin, kopolimerizasyonundan elde edilen polimer, pH 4 olan çözeltiden  $^{152}\text{Eu}$  ile % 97'den fazla verimle kompleks yapmaktadır [73] (Şema 1.12)



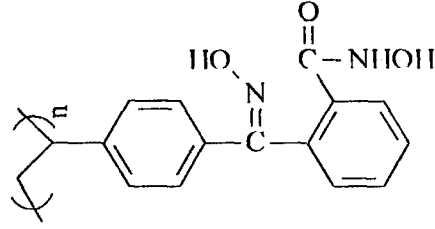
Şema 1.12 Poli (N-akriloil dietiliminodiasetat) co- akrilik asit

Polistiren Friedel Crafts reaksiyonu ile ftalik anhidritle modifiye edildiği zaman poli(4-vinil,2'karboksibenzofenon elde edilmektedir (Şema 1.13) [74]. Reçine, Cd(II), Zn(II) ve Ni(II) metalleri varlığında Cu(II) metale karşı büyük ilgi göstermektedir. Ayrıca bu polimer, pH<3 olan çözeltide Cu(II) ve Ni(II) metalleri varlığında Fe(III)'e seçicilik göstermektedir.



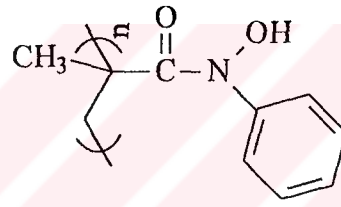
Şema 1.13 Poli(4-vinil-2' karboksibenzofenon)

Bu polimerden hidroksilamin yardımıyla polihidroksamik asit reçineleri elde edilmektedir ( Şema 1.14) [75].



**Şema 1.14** Poli (hidroksamik asit) reçine

Reçinenin Cu(II) metali için yüksek yükleme kapasitesi olmasına rağmen pH < 4 olan çözeltiden Fe(III) metalini Cu(II) ve Ni(II) metalleri yanında seçimli olarak tutmaktadır. Poli(metakrilohidroksamikasitler) polimetakriolilklorür ile çeşitli arilhidroksiaminlerin reaksiyonundan elde edilmektedirler (Şema 1.15). Bu polimer, uygun pH 3,5-5 aralıklarında Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Pb(II), Fe(III) metallerinin her birini seçimli olarak tutabilmektedir. [76].

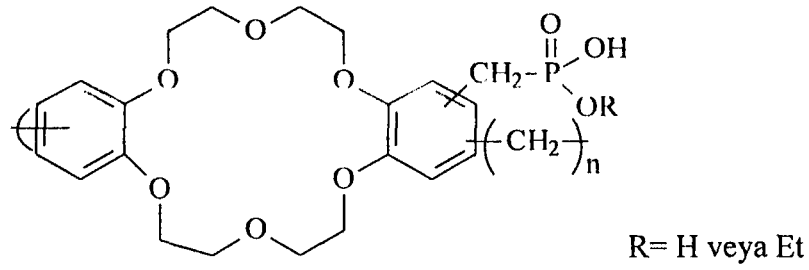


**Şema 1.15** Poli(metakrilohidroksamik asit)

Polimetakrilattan hazırlanan poli(hidroksamik) küreleri pH 5'te Cu(II), Fe(III) ve Pb(II) ile kuvvetli kompleks yapmaktadır [77]. Bu polimerin diğer bir özelliği, bağlanmış olan Co(II), Cu(II) ve Fe(III)'ün pH 4 olan çözeltiye Co(II)'ı verdiği, daha sonra 0.1 M HCl'de Cu(II)'yi bıraktığı, 0.1 M okzalik asit/ 1 M HCl karışımında ise Fe(III)'ü salıverdiği saptanmıştır. Reçine Pb(II) ve Ni(II) bağlandığında ise pH 3,5 asetat tamponunda Ni(II)'yi, 4 M HNO<sub>3</sub>' de ise Pb(II)'yi bırakmaktadır.

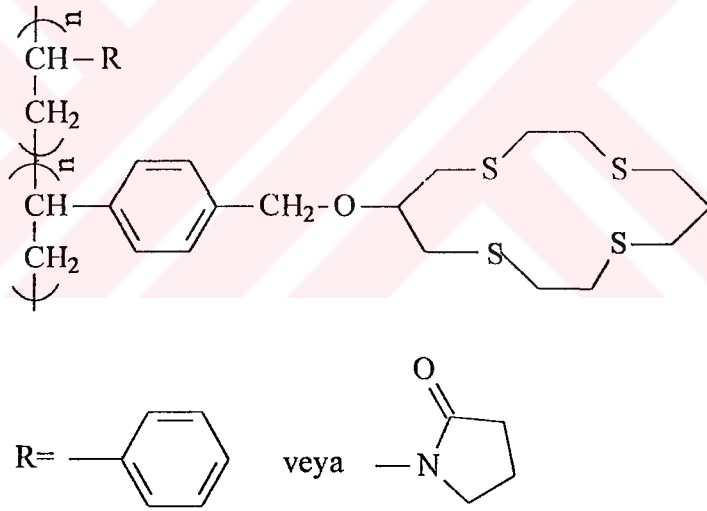
### 1.7.6 Crown Eter Ligandları

Alkali ve toprak alkali metallerin ayrımında polimere bağlı crown eterler kullanılmaktadırlar. Dibenzo-18-crown-6 ve formaldehitin kondenzasyonu ile elde edilen reçine fosfonat monoetilester ve fosfonik asit grupları ile modifiye edilmiştir (Şema 1.16) [12]. Fosfonat monoetilester reçinesi Cs(I), Li(I), Na(I) ve Rb(I) iyonlarına karşı pH < 8'de K(I) için ve de pH > 8'de Li(I) için seçimlilik göstermektedir. Fosfonik asitli crown eter reçine ise, pH > 8'de Li(I) için seçimlidir.



**Şema 1.16** Fosfonatmonoester veya fosfonik asit ile modifiye edilmiş polimer dibenzol18-crown-6

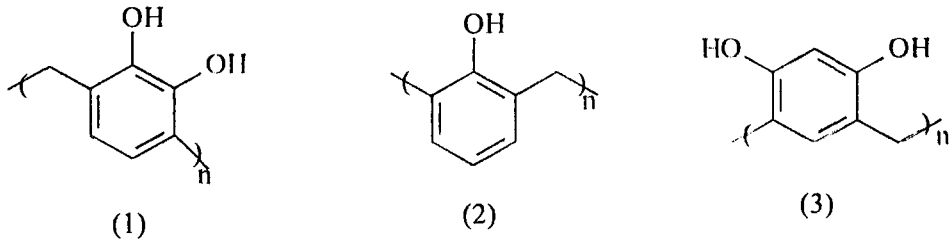
Tiocrown eter polimerleri, 6-(4'-vinilbenziloksi)-1,4,8,11-tetratiasiklotetradekanın stiren veya N-vinilpirolidon ile kopolimerizasyonlarından elde edilir.(Şema 1.17)[43]. Tiocrown eter/ stiren kopolimeri Cd(II), Cu(II) ve Ni(II) metalleri varlığında 50/50 diklormetan/su çözelti ortamında Ag(I) ve Hg(II) için seçimlidir. Tiocrown eter/n-vinilprilodon kopolimeri ise Cu(II) metalinin de bulunduğu ortamda Ag(I) için seçimlidir.



**Şema 1.17** Tiocrown eter kopolimerleri

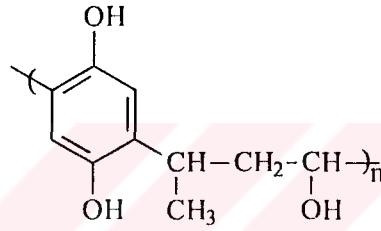
### 1.7.7 Fenol Esaslı Ligandlar

Katekol, fenol ve rezorsin, formaldehit ile kondenzasyon polimerizasyonuna uğratıldığında; katekol reçine Cs(I), K(I), Na(I) ve Rb(I) metallerine karşı alkali çözeltilerde Li(I) iyonunu seçimli tutmaktadır (Şema 1.18) [78]. Aynı çözeltilerde fenol ve rezorsin reçineleri ise Cs(I) metaline seçimlidir.



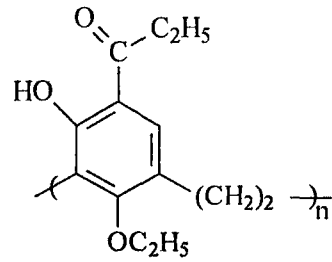
**Şema 1.18** Formaldehit ile katekol (1), fenol (2) ve rezorsinin (3) kondenzasyon polimerleri.

Kinol-krotonaldehit reçinesi (Şema 1.19) pH 10' da 1 M NaNO<sub>3</sub> içeren çözeltide sırasıyla Co(II)>Cd(II) >Cu(II) >Fe(III) >Mg(II) için seçimlilik göstermektedir [79].



**Şema 1.19** Hidrokinon-krotonaldehit kondenzasyon reçinesi

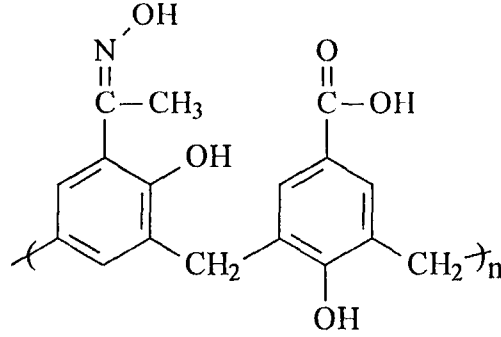
Kondenzasyon polimerizasyonu ile 2-hidroksi-4-etoksipropiyofenon ile etilen glikolden hazırlanan polimer; U(VI)>Fe(III)>Cu(II)>Ni(II) metalleri ile bu seçimlilik sırasıyla pH 2,5 ta şelat yapmaktadır (Şema 1.20) [80].



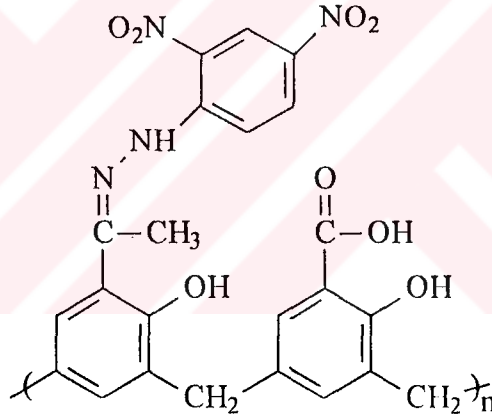
**Şema 1.20** 2-hidroksi-4-etoksipropifenonun etilen glikol ile kondenzasyon polimeri

2- hidroksiasetofenonoksim ile 4-hidroksibenzoik asit ve formaldehitten elde edilen bir başka reçine (Şema 1.21) pH 3' te Mg(II)>Zn(II)>Mn(II)>Ni(II)>Cu(II)>Co(II)

metallerine büyük ilgi göstermektedir [10]. 2-hidroksiasetofenonun 2,4-dinitrofenilhidrazon türevi ile 2-hidroksibenzoik asit ve formaldehitin reaksiyonundan elde edilen polimer ise, pH 8'de  $\text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Mg(II)} > \text{Mn(II)} > \text{Co(II)}$  seçimlilik sırası ile metalleri tutmaktadır [11].



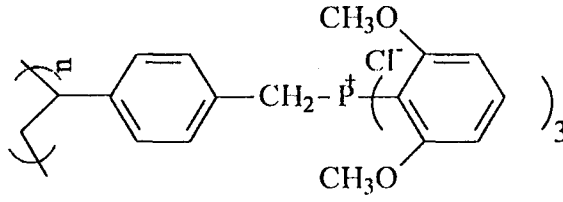
**Şema 1.21** 2-hidroksiasetofenonoksim ve hidroksibenzoik asitin formaldehit ile kondenzasyon polimeri



**Şema 1.22** 2-hidroksiasetofenon 2,4 dinitrofenilhidrazon ve benzoik asitin formaldehit ile kondenzasyon polimeri

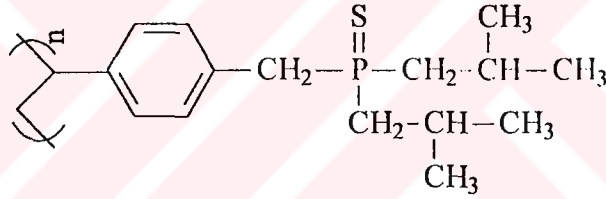
### 1.7.8 Fosfor Esaslı Ligandlar

Fosfor bazlı ligandların sentezi ve metallerin ayrımındaki çalışmalar son yıllarda artmıştır. Poli(vinilbenzilklorür) üzerinden sentezlenen kuaternize fosfonyum klorür bazı metal iyonlarına karşılık seçicilik göstermektedir (Şema 1.23) [81].



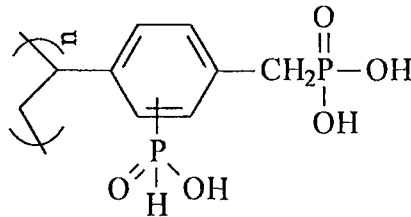
**Şema 1.23** Polistiren destekli kuaterner fosfonyum klorür

Bu reçine katyonik yapıda olduğu için özellikle anyonik metal komplekslerini bağlayabilmektedir. Anyon değişim reçinesi Au(II) ve Pt(IV)'ü ( $[AuCl_4]^-$  ve  $[PtCl_6]^-$  formunda olarak) Cu(II) ve Fe(III)'ün de bulunduğu 0,1 M HCl'li ortamdan ayırmaktadır. Çünkü 0,1 M HCl 'de Au ve Pt anyonik kompleks oluşturabildiği için ayırım gerçekleşmekte, Cu ve Fe'de bu ortamda anyonik kompleks yapamadığı için ayırım sağlanabilmektedir. Polivinilbenzilklorür diisobutilfosfin ile modifiye edildiği zaman (Şema 1.24) Au(III) pH 0 da veya Pd(II)'yi pH 2 de ortamda fazla miktarda Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) de içeren çözeltiden seçimli olarak absorblamaktadır [82].



**Şema 1.24** Polistiren destekli diisobutilfosfin sulfit

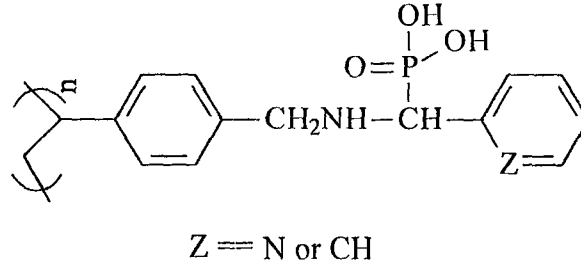
Mo(VI) 1-3 pH aralığında fosfonik asit reçinesi ile kompleks yapmaktadır (Şema 1.25) [83].



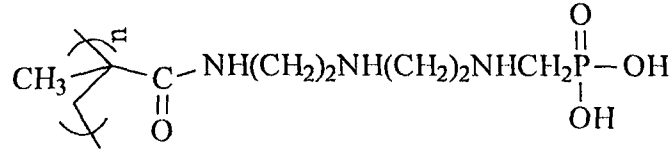
**Şema 1.25** Polistiren destekli fosfonik asit reçine

$\alpha$ -aminopridilfosfonik asit ile modifiye reçineler (Şema 1.26) pH 9,5'te Ca(II) ve Co(II) ile kompleks yaparken  $\alpha$ -aminobenzilfosfonikasit reçine sadece Ca(II) ile kompleks yapmaktadır [33]. Aminometilfosfonik asit reçinenin (Şema1.27)

aluminyum formu klorür ve sülfat üyonları varlığında florür ile kompleks yapmaktadır [84].

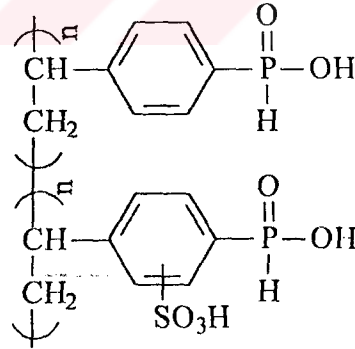


**Şema 1.26** Polistiren destekli  $\alpha$ - aminoalkilfosfonik asit reçine



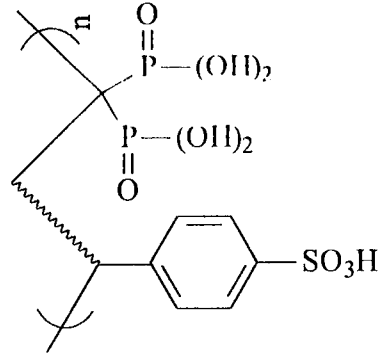
**Şema 1.27** Poli(metilmetakrilat) destekli aminometilfosfonik asit

Sülfonlanmış fosfinik asit reçineler (Şema 1.28 ) 1 M  $\text{HNO}_3$  çözeltisinde  $\text{Eu(III)}$  ile kompleks yapmakta kullanılmaktadır [85].



**Şema 1.28** Sülfonlanmış fosfonik asit ile modifiye polistiren

Bifonksiyonel sülfonik asit/fosfonik asit reçine (Şema 1.29) yüksek oranda lantanit ve aktinit iyonları ile hızlı bir şekilde kompleks yapmaktadır [86,87]. Bu reçine tetraetilvinilidendifosfatın kopolimerizasyonu ile hazırlanmıştır.



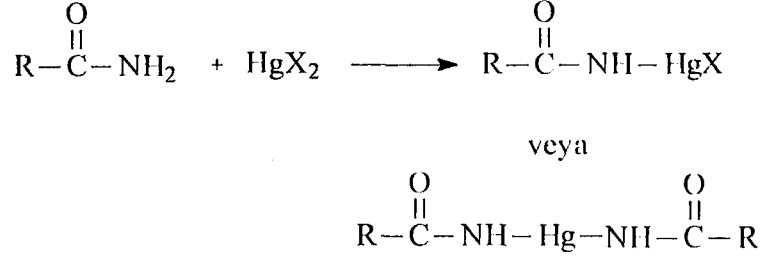
**Şema 1.29** Sülfonik asit / fosfonik asit reçine

Bu tezin amacı inert ana zincirli çapraz bağlı polimerlerin elde edilmesi ve bunların civa metalini seçimli olarak bağlayabilecek fonksiyonlu gruplarla modifiye edilmesidir.

Hemen hemen bütün civa bileşikleri canlı organizmaya zararlıdır. Sulu çözeltilerden civa ayrılması; hidrometalürjüğe uygulamalarda, çevre temizliğinde ve su temizliğinde büyük önem taşımaktadır. Civa iyonları pek çok şelat polimerleri [88] ve iyon değiştiriciler [89] ile ekstrakte edilebilmektedir. Ancak civanın seçimli ayrılabilmesi için bazı fonksiyonel gruplar kullanılmaktadır (örneğin, tiol, tiyoeter ve amid grupları). Civanın merkaptobileşiklerine olan yüksek ilgisi nedeniyle analitikte, tiol fonksiyonunu belirlemek için civa kullanılmaktadır. Bu reaksiyona dayanarak; civa iyonlarının seçimli şelat ekstraksiyonu sülfürlü alkilfosfinler [90] ve tiyoamid fonksiyonları [91] ile sağlanmaktadır. Benzer olarak tiol grupları taşıyan çapraz bağlı polimerlerin [92,93] endüstriyel boyutlarda kullanımına ilişkin patent literatürler [94] bulunmaktadır. Civa-tiol etkileşimi pek çok metalin varlığında seçimli olmasına rağmen Pb(II) ve Cd(II) iyonları varlığında bu seçimlilik azalmaktadır [95].

Diğer yandan civa bağlanmasında amid grupları daha iyi seçimlilik sağlamaktadır. Normal şartlar altında amid grupları diğer transizyon metallerine karşı inerttir. Sebebi ise amid azotunun düşük elektron verici karakterde olması ve bu nedenle koordinasyon bağı meydana getirememesidir. Bu özelliği seçimli civa ayrılmasında amid grubunun ayrıcalığını göstermektedir. Hg(II) iyonu ile amid bileşiklerinin reaksiyonu hemen hemen yüzyıldır bilinmektedir. Amid bileşikleri çok sıradan reaksiyon şartlarında sulu çözeltilerde bile civa iyonları ile reaksiyona girmekte ve

mono ya da diamido civa bileşikleri oluşturmaktadır. Civa-amid bağının koordinatif değil, kovalent olduğu bilinmektedir [96].



**Şema 1.30** Mono ya da diamido formunda civa-amid bağının oluşumu

Bu bağlamda; grubumuzca yapılan daha önceki çapraz bağlı poliakrilamid [97] ve selüloz-g-poliakrilamid [98] seçimli civa ayrılmasında kullanılmıştır.

Literatürde çeşitli ligandlar ile modifiye edilen reçinelerin civa bağlama kapasiteleri ile ilgili sonuçlar tabloda görülmektedir.

**Tablo 1.4** Çeşitli ligandlar ile modifiye edilen reçinelerin civa bağlama kapasiteleri.

| Fonksiyonlu Grup                          | Kapasite <sup>a</sup> | Bağlanan Metaller                      | Referans |
|-------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------|----------|
| Polietilenimin modifiye selüloz           | 1.436                 | Hg, diğer metaller                     | [99]     |
| Ditiyokarbamat fonk. Poliakrilamid        | 2.039                 | Hg(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) | [100]    |
| Benzimidazoyil fonk. PS-DVB               | 0.83                  | Hg, Ag(I), Pd(II)                      | [101]    |
| Tiyoglikolikasit Fonk. Poliepioklorhidrin | 2.0                   | Hg(II)                                 | [102]    |
| Ditizon Fonk. PVP                         | 0.72                  | Hg(II), Cd(II), Zn(II)                 | [103]    |
| Çapraz Bağlı poliakrilamid                | 6.4                   | Hg(II)                                 | [97]     |
| Selüloz-g-poliakrilamid                   | 3.55                  | Hg(II)                                 | [98]     |

<sup>a</sup> Hg(II) Bağlama kapasitesi mmolg<sup>-1</sup>

Bu tablodan da görüldüğü gibi Hg(II)'ye spesifik olan polimerler, yalnızca amid fonksiyonlu polimerlerdir ki bunlar, grubumuz tarafından literatüre kazandırılmıştır.

Çapraz bağlı poliakrilamid veya graft poliakrilamid üzerindeki araştırmalarımız ortaya koydu ki, sulu çözeltilerin cıvadan arındırılmasında kullanılacak polimerik yapının hidrofilliği büyük önem taşımaktadır. Hg(II) iyonu polimerik yapıdaki amid gruplarına bağlandıkça hidrofobluk artmakta ve belli bir hidrofil-lipofil dengesine ulaşıldığında, artık cıva bağlanması gerçekleşmemekte ve amid gruplarının yaklaşık dörtte birinden biraz fazlası reaksiyona girmeden kalmaktadır. Sonuç olarak cıvanın, amid gruplarıyla kolayca reaksiyon vermesine dayanarak her amid grubu içeren polimerin cıva bağlayacağını beklemek yanlış bir yargıdır. Nitekim, yapısındaki azotların %75'i amid azotu olan doğal yün ve Naylon 6,6 ise ihmal edilebilir düzeylerde (~0.1 mmol/g) cıva bağlayabilmektedir. Bu nedenle yukarıda belirtilen bulgular ışığında, bu tez ele alınırken,

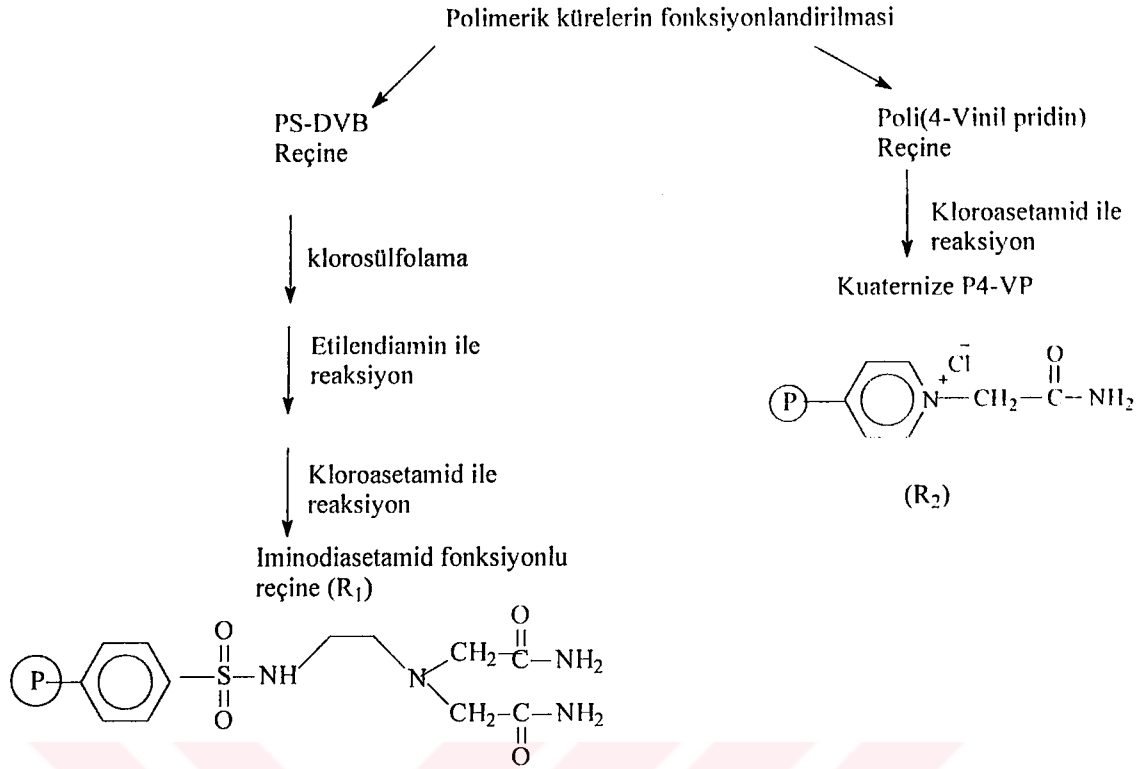
- 1) Cıva bağlama kapasitesinin artırılması,
- 2) Hidrofilliğin devamlı yüksek tutulması
- 3) Seçicilikten vazgeçilmemesi
- 4) Geri kazanılabilirlik şartlarının tamamını sağlayacak biçimde polimerik yapıların dizayn edilmesi stratejisi benimsendi.

Bu hedefe ulaşmak için tezin konusu olan araştırmalarda cıvaya spesifik polimerik sorbent hazırlamak için iki ana yaklaşım kullanıldı:

-Birinci yaklaşımda farklı taşıyıcı polimerler kullanarak, bunlara amid grupları sokulmasıdır.

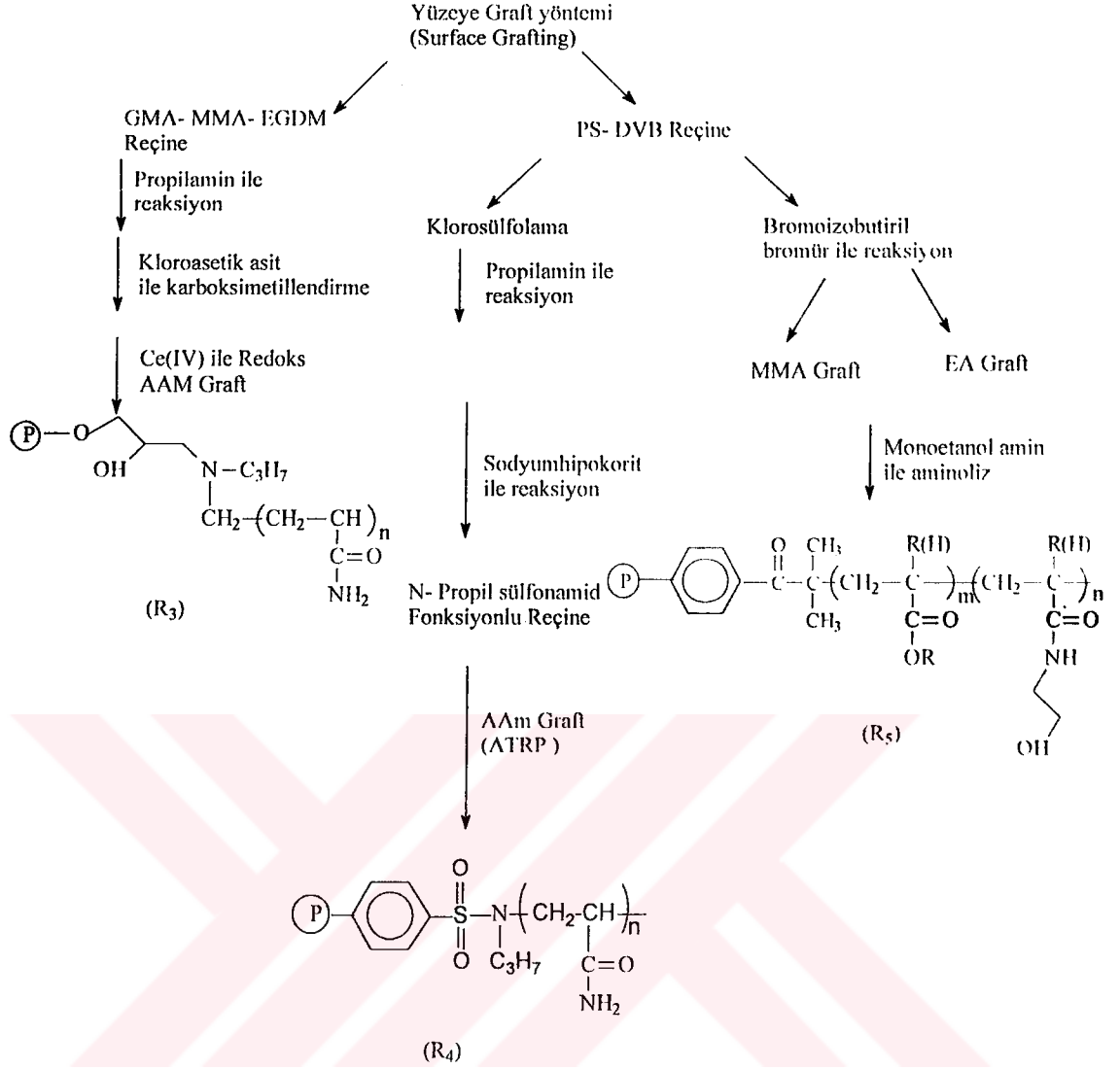
-İkinci yaklaşımda ise; kürecikler halindeki çapraz bağlı taşıyıcı yüzeylerine püsküller halinde aşılınmış (graft edilmiş) poliamidlerin bulunduğu yapılar elde edilmesidir.

Birinci yaklaşımda; küreciklerin modifikasyonu ile fonksiyonlandırılması gerçekleştirilmiştir. Bununla ilgili iki ayrı çalışmada yer alan kimyasal prosesler aşağıda şematik olarak gösterilmiştir.



İkinci yaklaşımda ise; polimer küreciklerinin yüzeylerine başlatıcı fonksiyonu gören grupların sokulması ve bu başlatma noktalarından radikal ya da kontrollü radikal yöntemleri ile polimerleştirme gerçekleştirilmesidir. Bu yöntemle elde edilen maddelerin en önemli özelliği bir uçlarından küreciklere bağlı olan hareketli düz zincir polimerlerin Hg(II) iyonlarıyla yarı homojen reaksiyon şartları sağlamasıdır. Bu tür, inert küreciklere bağlı fonksiyonlu lineer polimerlerin uygulaması dünyada ilk kez tarafımızdan bu tezle gerçekleştirilmiş olup, bu tür yapıların ileride diğer fonksiyonel polimerlerin uygulama alanlarında daha yaygın kullanımlarının olacağı beklenilmektedir. Çapraz bağlı polistiren ve çapraz bağlı glisidilmetakrilat kürecikleri başlangıç alınarak yapılan çalışmalarla ilgili reaksiyon basamakları özet olarak aşağıdaki gibidir.

Burada ester yapısı taşıdığı için glisidilmetakrilat esaslı başlangıç polimerinin inert olma ön şartını sağlamayacağı akla gelebilir. Ancak bilindiği gibi, glisidilmetakrilattaki ester bağı öteki poliakrilat esterlerinden farklı olarak oldukça yüksek bir hidroliz kararlılığına sahip olup, % 50'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile uzun süre kaynatmada sabunlaştırılabilmektedir. Bu nedenle taşıyıcı polimer olarak kullanılmak üzere buradaki çalışmada kullanılan reaksiyon şartları için yeteri kadar inert olmaktadır.



Çalışmanın son kısmında yukarıda sentez biçimleri özetlenen bu polimerik yapıların seçimli olarak civa bağlama özellikleri test edilmiştir. Bu testlerde, tamponlu ve tamponsuz ortamlarda civa bağlama kapasiteleri ile yabancı iyonlar varlığında Hg(II) bağlamaya olan seçimlilikleri incelenmiştir. Ayrıca, eser konsantrasyonlardaki civayı bağlama etkinlikleri, bunların kinetikleri ile geri kazanılabilirlikleri ortaya konulmuştur.

## 2. DENEYSEL KISIM

### 2.1 Kullanılan Maddeler

Stiren (Merck), Metilmetakrilat (Fluka), Etilenglikoldimetakrilat (Fluka), Divinilbenzen (Merck) kullanılmadan önce inhibitörü ortamdan uzaklaştırmak için distillendiler. Klorosülfonik asit (Merck), monokloroasetikasit (Merck),  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ , ethylenediamine (E. Merck),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (E. Merck),  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (E. Merck),  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (E. Merck),  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (E. Merck), diphenyl carbazide (E. Merck), p-4 VP (Reilex 425), kloroasetamid (Merck), propilamin (Merck), monoetanolamin (BASF), 2-bromo 2-metilpropiyonil (Aldrich), 2-metilprolidon (Merck). Kullanılan diğer maddeler ticari maddeler olup, saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmışlardır.

### 2.2 Kullanılan Aletler

Kolorimetrik analizler için Shimadzu UV-160 A model UV-görünen spektrofotometresi kullanıldı. Elde edilen ürünlerin IR spektrumları Jasco 5300 FTIR ile KBr pelet kullanılarak alındı. Kürelerin morfolojik yapısı Jeol JSM 840 model taramalı elektron mikroskopu ile fotoğraflandı. Por hacmi ve yüzey alanı ölçümleri için ASAP 2010 model porozite ölçer ve ilgili software kullanıldı.

### 2.3 Polimerik Reaktiflerin Hazırlanması

#### 2.3.1 Polistiren Kürelerinin Hazırlanması

Polistiren- divinilbenzen çapraz bağlı küreler literatüre göre [104] şu şekilde hazırlandı: Bu amaçla mekanik karıştırıcı, azot girişi ve geri soğutucu bağlanmış 1 lt'lik üç boyunlu balon içine 150 mL damıtık su konularak sistem  $80^\circ\text{C}$  sıcaklıkta bulunan su banyosuna yerleştirilmiş ve balondaki suya stabilazör olarak 2 gram arap zıncı ilave edilip karıştırılarak çözündürülmüştür. Balona 2 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ilave edilip karışımdan 5 dakika azot gazı geçirilmiştir. Balondaki karışıma bir damlatma

hunisinden 55 mL (0.48 mol ) stiren, 10 mL (0.03853 mol) DVB ve 1 g dibenzoil peroksit (başlatıcı) karışımının 50 mL toluendeki çözeltisi damla damla 30 dakikada ilave edilmiştir. Karıştırma hızı 350-400 devir/dakika (rpm) olacak şekilde sabit tutulmuştur. Polimerleşme reaksiyonu altı saat devam etmiştir. Oluşan kürecikler halindeki ürün dekante edilerek ayrıldıktan sonra su ve etanolle yıkanarak 60°C’de vakum altında kurutulmuştur. Kuruyan küreler elenerek tanecik büyüklüğüne göre sınıflandırılmıştır.

#### **2.3.1.1 Polistiren Kürelerin Klorosülfonlanması**

PS- DVB kürelerinin klorosülfonması literatüre göre hazırlandı [105]. Tanecik çapı (210-420  $\mu\text{m}$ ) aralığında olan poli(stiren) kürelerin 25.3 gramı 100 mL’lik bir balona koyulup üzerine 50 mL soğuk klorosülfonik asit ilave edilerek, oda sıcaklığında 24 saat süreyle beklemeyle bırakılmıştır. Sonra klorosülfonlanmış sarı poli(stiren) küreler taşlı süzgeçten süzülerek klorosülfonik asit fazlası giderilmiştir. Süzülen küreler 250 gram kırılmış buz içine dökülüp karıştırıldıktan sonra soğukken süzülüp, önce aseton sonra dietileter ile yıkanarak vakumda oda sıcaklığında 48 saat kurutulmuştur. Reaksiyon sonucu yine kürecikler halinde olan 49 gram klorosülfonlanmış poli(stiren) (CS-PS) küre elde edilmiştir.

#### **2.3.1.2 Klorosülfonlanmış Poli(Stiren) Kürelerin Klor İçeriğinin Saptanması**

Magnetik karıştırıcı ile karıştırılmakta olan sıcak 10 mL % 20’ lik NaOH çözeltisine 0.22 g (CS-PS) reçine ilave edilerek 15 dakika kaynatılır. Karışım soğutulduktan sonra 20-30 mL damıtık su ilave edilip, küreler süzülerek çözeltiden ayrılır ve damıtık su ile yıkanır. Yıkantıların hepsi bir yerde toplandıktan sonra  $\text{HNO}_3$  ile nötralize edilerek 100 mL’ ye seyreltilir. Klor içeriği civa rodanür metodu [106] ile kolorimetrik olarak saptanılır. Deney sonucunda klorosülfonlanma derecesi 4.0 mmol  $\text{g}^{-1}$  (% 70.4) olarak saptanmıştır.

#### **2.3.1.3 Etilendiamin ile Reaksiyon**

20 g klorosülfonlanmış reçine azar azar 18 mL (33,5 mmol) etilendiaminin 15 mL 2-metilprolidondaki çözeltisine 0°C de karıştırken ilave edildi. Karışım 3 saat oda sıcaklığında karıştıktan sonra 250 mL lik su içine döküldü ve süzüldü . Birkaç defa

su ile yıkandıktan sonra küreler 50°C de vakum altında 8 saat kurutuldu. Elde edilen madde miktarı 22 g.

#### 2.3.1.4 Dönüşüm Miktarının Tespiti

Yukarıdaki reaksiyonun dönüşüm miktarının tespiti, ürünlerdeki serbest amin grupları tayin edilerek yapıldı. Bu amaçla, 0.2 g ürün, 5 mL 1 M HCl ile karıştırıldı. Karışım amino gruplarını nötralize etmek amacıyla 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. (Sülfonamid grubu asidik çözeltide hidroliz olmaz) Karışım süzülüp su ile yıkandı. Süzüntüler ve yıkama çözeltileri balon jojeye aktararak 100 mL 'ye seyreltilti. Asit konsantrasyonu 25 mL örneğin 0.1M NaOH ile titrasyonu ile tespit edildi. Böylece 10.5 mL titrant harcandı. Bu da gram başına 3.24 mmol amin grubuna denk düşer.

#### 2.3.1.5 Kloroasetamid ile Reaksiyon

Yukarıdaki polimerin 16 gramı, 11.7 gram (0.125 mol) kloroasetamidin 20 mL trietilaminle 15 mL 2-metilprolidon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 60°C de 8 saat ısıtıldı. Karışım 250 mL su içine döküldükten sonra bol miktarda su ile yıkandı (6x50 mL) ve vakum altında kurutuldu (20.2 g).

#### 2.3.1.6 Azot İçeriğinin Tespiti

Ürünün azot içeriği Kjeldahl azot analizi ile tespit edildi. Bunun için 0.5 gram polimer örneği 20 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içine konulup 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Soğutulduktan sonra, karışım 50 mL'ye seyreltilti. Süzüntüler Kjeldahl azot analizinde kullanıldı. Açığa çıkan amonyakı nötralize etmek için 0.1 M HCl'den 50.4 mL harcandı. Bu sonuç polimerin gramı başına 9.6 mmol toplam amin içeriğini gösterir.

#### 2.3.2 Çapraz Bağlı Poli 4(Vinilpridin) - DVB Kürelerinin Kuaternizasyonu

420-590 µm büyüklüğündeki küreler (20 g), 28 g (0.3 mol) 2- kloro asetamidin 50 mL DMF'teki çözeltisine ilave edildi. Karışım 3 gün oda sıcaklığında sürekli çalkalayıcıda (shaker) çalkalandı ve 2 saatte 60°C de ısıtıldı. Açık yeşil küreler 250 mL su içine döküldü. Ürün önce bol suyla yıkandı. Ardından 3 saat 50 mL asetonla

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON BİRİMİ

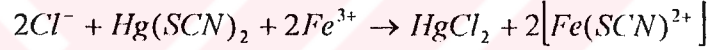
bekletildikten sonra beyaz renge dönüşen küreler süzülüp, metanol ve eter ile yıkandı. Vakumda kurutululdu ve 33.2 g kuaternize reçine elde edildi.

#### 2.3.2.1 Kuaternizasyon Veriminin Bulunması

Kuaternizasyon verimi ürünün klor analizi ile hesaplandı: 0.3 g kuaternize küre 20 mL %20'lik NaOH ile 3 saat kaynatıldı, soğutulduktan sonra süzülüp 30 ml distile su ile yıkandı. Süzüntü 3 M HNO<sub>3</sub> ile nötralize edilerek 100 mL' lik balon jojeye aktarıldı. Klor analizi aşağıda açıklanan civa rodanür metodu ile kolorimetrik olarak saptandı. Bunun sonucunda 4.03 mmol g<sup>-1</sup> klor içeriği bulundu.

##### 2.3.2.1.1 Civa(II)- rodanür Metodu

Bu metodun temel prensibi eser miktardaki klor iyonu ile Hg(SCN)<sub>2</sub> deki SCN<sup>-</sup> grubunun Cl<sup>-</sup> iyonu ile yer değiştirmesine dayanır. Ortamda bulunan Fe(III) iyonu SCN<sup>-</sup> ile Fe(III)-SCN<sup>-</sup> kırmızı renkli kompleks oluşturur ve renk koyuluğu Cl<sup>-</sup> iyonunun konsantrasyonu ile orantılıdır.



bu yöntem cm<sup>3</sup> deki 0.5-100 µg Cl<sup>-</sup> aralığı için uygundur.

##### 2.3.2.1.2 Reaktiflerin hazırlanması ve Cl<sup>-</sup> iyonunun Spektrofotometrik Olarak Belirlenmesi

Önce Fe(NH<sub>4</sub>)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> .12H<sub>2</sub>O' in 9 M HNO<sub>3</sub> deki 0.25 M konsantrasyonlu çözeltisi hazırlanır. Bir başka kapta Hg(SCN)<sub>2</sub> nin doymuş çözeltisi hazırlanır. Cl<sup>-</sup> miktarı bilinmeyen çözeltiden ise 20 cm<sup>3</sup> alınarak 25 cm<sup>3</sup>'lük balon jojeye konulur. Bu çözeltiye 2 ml demir(II) amonyum sülfat çözeltisi ve 2 mL Hg(SCN)<sub>2</sub> nin etanoldeki çözeltisinden ilave edilir. 10 dakika bekletildikten sonra 460 nm deki absorbanı damıtık suya karşı UV- spektrofotometresinde ölçülür. Örneklerin Cl<sup>-</sup> iyonu içeren çözeltilere karşı absorban değerlerini gösteren kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak hesaplanır. Kalibrasyon eğrisi için 0-50 µg Cl<sup>-</sup> / mL NaCl içeren standart çözeltiden yararlanılır.

### **2.3.3 GMA (0.05 mol) - MMA (0.85 mol) – EGDM (0.1 mol) üçlü polimerin hazırlanması**

Stiren-maleik anhidrit kopolimeri (0.25 g) 350 mL su içinde dispers edildi. 0.2 g ( $5.10^{-3}$  mol) NaOH karışıma ilave edilip, 80°C ' de ısıtıldı. Karışım bu sıcaklıkta kopolimer çözünene kadar karıştırıldı. Çözelti oda sıcaklığına soğutulup, 1 L' lik üç boyunlu balona aktarıldı. 3.4 mL (0.025 mol) glisidilmetakrilat, 45.5 mL (0.425 mol) metilmetakrilat, 9.4 mL (0.05 mol) etilenglikol dimetakrilat ve 0.41 g ( $2.5.10^{-3}$  mol) AIBN' nin 60 mL toluendeki karışımı azot atmosferi altında balona ilave edildi. Karışım 70°C' ye ısıtıldı ve yaklaşık 400 rpm' de sürekli olarak 3 saat karıştırıldı. Küre halindeki ürün süzülüp, bol miktarda su ile yıkandı. Aseton (100 mL) ve 50 mL alkol ile yıkandıktan sonra, oda sıcaklığında 24 saat boyunca vakum altında kurutuldu. 48.6 g polimer elde edildi.

#### **2.3.3.1 Epoksi kontentinin tespiti**

Polimerin epoksi içeriği pridin- HCl metodu ile [107] tespit edildi. Bunun için 0.5 gram polimer örneği pridin-hidroklorür çözeltisiyle (50 ml) 20 dakika geri soğutucu altında ısıtıldı. Süzülen pridin- HCl çözeltisinin 0.05 M NaOH ile titrasyonu sonucunda  $0.44 \text{ mmolg}^{-1}$  epoksi içeriği tespit edildi.

#### **2.3.3.2 Polimerin Propilamin ile Modifikasyonu**

20 g polimer, parça parça 20 mL propilamin (0.243 mol) ve 30 mL 2-metil pirolidon çözeltisine 0°C' de ilave edildi. Karışım sürekli çalkalayıcıda oda sıcaklığında 12 saat çalkalandı. Reaksiyon karışımı su içine döküldü, süzülüp, bol miktarda su ile yıkandı. Ürün 40°C' de vakum altında 24 saat kurutuldu. Verim 20.5 g.

#### **2.3.3.3 Amin İçeriğinin Tayini**

Polimerin amin içeriği titrimetrik olarak belirlendi. Bunun için, 0.51 g polimer örneği 10 mL 0.3 M HCl çözeltisi ile etkileştirildi ve karışım 16 saat boyunca kısmen kapalı bir kap içerisinde bırakıldı. Reaksiyon karışımı süzildükten sonra 5 mL süzüntü 0.1 M NaOH çözeltisi ile titre edildi. Reaksiyona girmeyen madde miktarı karşılığı 13. 9 mL fark bulundu. Bu sonuç  $0.43 \text{ mmolg}^{-1}$  amin içeriğini göstermektedir.

#### 2.3.3.4 Potasyum Kloroasetat ile Reaksiyon

Kloroasetik asit (9.45 g, 0.1 mol) 20 mL su içinde çözülüp, 0°C' ye soğutuldu. Sürekli karıştırken, 6.9 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.05 mol)'in 15 mL distile sudaki çözeltisi asit çözeltisine damla damla soğukta ilave edildi. Yukarıdaki modifiye polimerin 18 gramı bu çözeltiye ilave edildi. Reaksiyon karışımı sürekli çalkalayıcıda 24 saat oda sıcaklığında çalkalandı. Karışım süzülüp, su ile yıkandı, en son 25 mL alkol ile yıkandıktan sonra, 40°C' de vakum altında 24 saat kurutuldu ve karboksimetillenmiş polimer olarak 18.4 g ürün elde edildi.

#### 2.3.3.5 Karboksil İçeriğinin Tespiti

Karboksimetillenmiş polimerin karboksil içeriği şu şekilde tespit edildi: 0.47 g polimer örneği 10 mL 0.1M NaOH çözeltisi ile 4 saat etkileştirildi. Reaksiyona girmeyen NaOH miktarı, filtrattan alınan 2 mL örneğin 0.1 M HCl ile titrasyonu ile tespit edildi ve 0.1 M HCl'den 1.5 mL harcandı. Buna göre karboksil içeriği 0.42 mmol g<sup>-1</sup> bulunur.

#### 2.3.3.6 İminiasetik asit gruplarından akrilamidin aşılınması

10.765 gram iminoasetik asit fonksiyonlu polimer 25 mL distile su ile ıslatıldı ve bir gece bekletildi. Bu karışıma 0.3 g ( 0.55 mmol) Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 'ın 5 mL distile sudaki çözeltisi ilave edildi ve 5 dakika oda sıcaklığında çalkalandı. 45 g akrilamidin (0.63 mol) 100 mL sudaki çözeltisi ilave edilip 24 saat oda sıcaklığında çalkalanarak polimerleştirildi. Karışım süzildükten sonra homopolimer miktarını tespit etmek amacıyla süzüntünün 10 mL'si 50 mL asetona döküldü ve beyaz çökeltiler süzülüp, aseton ile yıkandıktan sonra kuru polimer miktarı 10 gram bulundu (%22).

Küreler 10 mL suda bekletilip tekrar süzüldü ve 40 mL aseton ile yıkandı. Ürün 40°C'de vakum altında 12 saat kurutuldu. 28.7 gram graft kopolimer elde edildi bu da 166 % graft derecesine denk düşmektedir.

#### 2.3.3.7 Graft Derecesinin Tespiti

Graft derecesi Kjeldahl azot analizi ile tespit edildi: 0.5 g graft polimer örneği 10 mL konsantre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile 10 saat kaynatıldı. Karışım süzüldü ve distile su ile 50

mL'ye tamamlandı. Kjeldahl azot analizi literatüre göre gerçekleştirildi ve % 12.46 azot içeriği tespit edildi.

#### **2.3.3.8 Graft kopolimerin Şişmesi**

Hidrofilik poliakrilamid zincirleri nedeniyle, polimerin su absorplama özelliği göstermesi beklenir. Polimerin su absorplama özelliği, basit olarak ağırlık artışı yöntemi ile tespit edildi. Bu amaçla, 0.2 gram polimer örneği distile su içine taşlı süzgeç içinde yerleştirildi. 24 saat etkileşimden sonra, örnek süzüldü (1.86 g) ve 680 % w/w şişme derecesi bulundu.

#### **2.3.4 PS- DVB Kürelerin Sülfamidasyonu**

Klorosülfolanmış polimer (10 g) azar azar propilaminin (12 mL, 0,145 mol) 2-metilprolidondaki (15 mL) çözeltisine 0°C de ilave edilmiştir. 10 saat çalkalamadan sonra suya dökülüp (500 mL), süzülür ve bol miktarda su ile yıkanır. En son 20 mL alkol ile de yıkanıp vakumda 50°C'de 6 saat kurutulur. Kuru polimer miktarı 11 g olarak bulunmuştur.

##### **2.3.4.1 Hipoklorit ile Klorlanması**

Sülfonamid gruplarını taşıyan reçine (10 g) ticari çamaşır suyuna (50 mL, %26 aktif klorür içeriyor) ilave edildi ve buzdolabında 3 gün bekletildi. Reçine süzülerek bol miktarda soğuk su ile yıkandıktan sonra (500 mL), alkol (30 mL) ve eter (30 mL) ile yıkanarak oda sıcaklığında ağzı açık olarak 24 saatte kurutulmuştur. 11,2 g polimer elde edilmiştir. Ürün buzdolabında saklanır.

##### **2.3.4.2 Klor İçeriğinin Tespiti**

Reçinenin klor içeriği literatürde verilen iyodimetrik yöntemin modifikasyonu ile şu şekilde tespit edilmiştir [108]: 0.25 g polimer örneği ve 10 mL CCl<sub>4</sub> kısmen kapalı bir kap içine konulmuş ve üzerine 0.5 g KI ile 15 mL distile su ve 5 ml asetik asit ilave edilmiştir. Karışım iyice kapalı bir kaptaki 24 saat süreyle çalkalanmıştır. Açığa çıkan iyot 0.1 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile titre edilmiş ve de N-klorosülfonamid grubunun klor içeriği 3.3 mmol g<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır.

#### 2.3.4.3 ATRP Metodu İle Akrilamid Graft

100 mL 'lık 2 boyunlu balon içine akrilamidin (7.5 g ,105.6 mmol) 15 mL sudaki çözeltisi, CuBr (1,1g, 7,64 mmol) ve tetrametiletilediamin (TMED) (1.8 mL,15.28 mmol) azot atmosferi altında ilave edilmiştir. Daha sonra 2.5 g N -klorosülfon grubu taşıyan polimer karışıma ilave edilip, oda sıcaklığında sürekli çalkalayıcı üzerinde 114 saat çalkalanmıştır. Reaksiyon karışımı suya dökülüp (250 mL), süzildükten sonra bol miktarda su ile yıkanmıştır. Kuru ürün miktarı 4.7 g olarak tespit edildi.

#### 2.3.4.4 Bakır Artıklarının Ortamdan Uzaklaştırılması

Elde edilen polimer, polimer küreleri üzerinde kalan bakır nedeniyle yeşilimsi renktedir. Bunu reçineden uzaklaştırmak için etilediamin tetra asetik asit sodyum tuzu (EDTA) çözeltisine (40 mL, 0.1 M) ilave edilip, oda sıcaklığında 16 saat süreyle çalkalandı. Reçineler süzülüp, bol suyla yıkandıktan sonra süzütünün iletkenliği 6µs oluncaya kadar yıkandı. Bu yolla elde edilen beyaz küreler vakumda 50°C de kurutulduğunda polimer miktarı 4,6 g olarak tespit edildi.

#### 2.3.4.5 Graft Reaksiyon Kinetiği

Graft polimerleşme kinetiği tamamen yukarıdaki deney şartlarında az miktarda polimer örneği (0,2 g) kullanılarak yapıldı. Polimerizasyonlar deney tüpleri içinde aynı şekilde farklı polimerleşme sürelerinde tekrarlandı.

#### 2.3.5 ATRP Ligandı (H-TETA)'nın Hazırlanması

Trietiletetraamin (TETA) 1-bromo hekzan ile heksillendi. Bunun için; 7.3 mL (0.05 mol) TETA'nın 50 mL etil alkoldeki çözeltisine 43 mL (0.305 mol) 1-bromo hekzan ilave edildi ve 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. 50 g katı K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> karışıma ilave edildi ve 72 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Soğutulduktan sonra, reaksiyon karışımı 300 mL su içine döküldü . Ayırma hunisi ile organik faz ayrıldı ve 70 mL alkol ilave edildi. Çözelti 24 g şusuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutuldu. Süzildükten sonra süzöntüde kalan etilalkol döner buharlaştırıcı (rotary evaporator) ile uzaklaştırıldı.

#### **2.3.5.1 PS-DVB Kürelerinin Civa Asetat ile Reaksiyonu**

10 g 210-420 µm PS- DVB küreleri 25 mL dioksan ile ıslatıldı. 21.6 g HgO ve 20 mL asetik asit bu karışıma ilave edilip, 24 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Sonra karışım suya döküldü. Küreler süzülüp, bol su ile yıkandı, 20 mL alkol ile yıkandı.

#### **2.3.5.2 Asetatın Klorür ile Yerdeğiştirmesi**

Polimerik reçine kurutulmadan doymuş NaCl çözeltisine ilave edilip, 2 saat oda sıcaklığında sürekli çalkalayıcı üzerinde karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 50°C'de 1 saat ısıtıldıktan sonra suya döküldü. Küreler bol su ile ardından 30 mL alkol ile yıkandı. Oda sıcaklığında ve açık atmosferde kurutuldu. Kuru polimer miktarı 27.1g olarak tespit edildi.

#### **2.3.5.3 Klorocivalanmış Üründeki Civa Miktarının Tespiti**

Bunun için, 0.425 g madde 10 ml derişik HNO<sub>3</sub> ile bir gece sürekli çalkalayıcıda çalkalandı. Daha sonra 60° C'de 30 dakika ısıtıldı. Soğutulup, 20 ml su ilave edildikten sonra reçineler süzöldü. Süzöntü 50 ml'ye seyreltilip bundan alınan 1 ml örneğ 750 misli seyretildikten sonra 1 ml difenil karbazid reaktifi ile karıştırılıp 547 nm'de absorbans ölçöldü. Bu absorbans 1.098 olarak okundu. Bu değ er, başlangıçtaki 50 ml'deki civa konsantrasyonunun  $2.035 \times 10^{-2}$  mol/l olduğu sonucunu göstermektedir. Buna göre gram başına civa miktarı 2.4 mmol bulunur.

#### **2.3.5.4 2- Bromo 2- Metil Propiyonil ile Reaksiyon**

10 g civa klorörlü küre 20 mL dioksan ile ıslatılıp 15 dakika sürekli çalkalayıcı ile çalkallandı. Karışıma 10 mL 2-bromo 2-metil propiyonil (BMP) ilave edilip, oda sıcaklığında çalkalamaya devam edildi. Reaksiyon içeriği bol suya dökölüp, süzöldü. Ardından 20 mL alkolle iki defa yıkandı. Bu alkolle yıkama civa bromürün alkolde çözölmesi nedeniyle reaksiyon karışımından uzaklaştırılması içindir. 4.5 g ürün elde edildi.

### 2.3.5.5 Brom İçeriğinin Tespiti

0.2 g BMP ile fonksiyonlandırılmış polimer örneği, 10 mL 5 M NaOH içine konuldu ve 2 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım süzülüp, 100 mL distile su ile yıkandı. Süzüntü ve yıkama çözeltileri 250 mL'lik balon jojeye aktarıldı ve distile su ile 250 mL'ye tamamlandı. Çözeltinin brom içeriği civa tiyosiyanat [3]metodu ile belirlendi. Bu analiz sonucunda polimerin gramı başına 3.12 mmol brom içerdiği tespit edilmiştir.

### 2.3.5.6 ATRP Metodu İle Graft Reaksiyonları

Polimerizasyon kütle polimerizasyon koşulları altında metilmetakrilat ve etilakrilat monomerlerini kullanarak 90°C'de gerçekleştirildi. 40 mL etilakrilat (0.367 mol), 2.5 g H- TETA ( $3.846 \times 10^{-3}$  mol) ve 0.56 g CuBr ( $0.38 \times 10^{-3}$  mol) karışımı geri soğutucu bağlı 3 boyunlu balona azot atmosferi altında ilave edildi. Balon silikon banyoya yerleştirilip, CuBr çözünene kadar yaklaşık 10 dakika karıştırıldı.

Reaksiyon karışımı 90 °C' ye ısıtıldı ve ısı, bu sıcaklıkta sabit tutuldu. Karıştırılmakta olan reaksiyon karışımına 1.938 g polimer kürecikleri ilave edildi. Reaksiyon 90°C' de 60 saat sürdü. Soğutulduktan sonra aseton içine dökülüp süzülde. Bunun sebebi monomerlerin homopolimerlerinin aseton içinde çözündürölüp uzaklaştırılmasıdır. Küreler süzölerek ortamdan ayrıldı ve polimer miktarı 7.865 g olarak tespit edildi.

Benzer prosedür metilmatakrilat monomeri için de yinelendi.

### 2.3.5.7 Bakır Artıklarının Ortamdan Uzaklaştırılması

Ürünün yapısında kalan bakır aretiklerini ortamdan uzaklaştırmak için yukarıda açıklandığı gibi EDTA yöntemi kullandı. beyaz polimer küreleri elde edildi ( 7.059 g).

### 2.3.5.8 Graft Reaksiyon Kinetiği

Garft reaksiyon kinetiği, az miktardaki polimer örnekleri (0. 2 g) kullanılarak yukarıda belirtilen reaksiyon koşullarında farklı reaksiyon sürelerinde yapıldı. Ürünlerin ağırlık artışlarından graft dereceleri bulunarak grafiğe geçirildi.

### **2.3.5.9 Çapraz Bağlı Graft Kopolimerin Monoetanolamin ile Aminolizi**

2.690 g etilakrilat graft kopolimer ve 30 ml monoetanolamin karıştırılıp, oda sıcaklığında 2 gün çalkalandı. Ardından reaksiyon karışımı sabit sıcaklıktaki bir silikon banyoda 100°C'de 15 saat ısıtıldı. Sonuç polimer bol miktarda su ile yıkandıktan sonra (500 mL) sıcak su (150 mL) ve en son olarak da alkol (20 mL) yıkandı. Vakum altında 40°C'de kurutulan madde miktarı 2.737 g olarak tespit edildi.

Benzer işlem metilamatakrilat graft kopolimer için de uygulandı. Ancak aminoliz 36 saatte tamamlandı.

## **2.4 Reçinelerin Civa Bağlama Özellikleri**

### **2.4.1 Civa Bağlama Kapasitelerinin Tespiti**

Polimerlerin civa absorplama kapasitesi sulu  $\text{HgCl}_2$  çözeltisi ile etkileştirilmesi ile tespit edildi. 0,2 g reçine örneği 5 mL su ile 24 saat ıslatıldı. Bu karışıma 20 mL ( $0,225 \text{ mol L}^{-1}$ )  $\text{Hg(II)}$  çözeltisi ilave edildi (Sonuç konsantrasyon  $0,18 \text{ mol L}^{-1}$ ) ve oda sıcaklığında 24 saat çalkalayıcıda çalkalandı. Reçineler süzülerek ortamdan ayrıldı. Süzüntüde kalan civa konsantrasyonu, süzüntüden 1 mL alınarak kolorimetrik olarak difenil karbazid reaktifi varlığında 547 nm' de yapılan ölçümler ile tespit edildi [109].

Benzer deneyler aynı şartlar altında farklı başlangıç civa konsantrasyonları için (0.05, 0.1, 0.15 ve 0.18 M) tekrarlandı. Absorplanan civa miktarı yukarıda açıklandığı gibi başlangıç ve sonuç civa konsantrasyonları farkı yardımıyla bulundu.

#### **2.4.1.1 Yabancı İyonların absorblanabilirliklerinin Testi**

Civa bağlanmasındaki seçimliliği göstermek amacıyla kapasite ölçümleri 0.15 M başlangıç konsantrasyonlarında  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  ve  $\text{Fe(III)}$  iyonlarını içeren çözeltiler ile de tekrarlandı. Çözeltide kalan metal iyonlarının tespiti kompleksometrik titrasyon metodu ile 0,01M EDTA çözeltiler kullanılarak gerçekleştirildi. Absorblanan miktarlar civa için yapılabilecek benzer şekilde hesaplandı [110].

#### 2.4.1.2 Fe(III) İyonu Varlığında Civa Adsorpsiyonu

Civa yükleme deneyleri Fe(III) iyonu varlığında şu şekilde tekrarlandı: 10'ar mL 0,15 mol L<sup>-1</sup> lik HgCl<sub>2</sub> ve FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O çözeltileri karıştırılarak 0.235 g reçine ile 24 saat oda sıcaklığında temasta bırakıldı. Karışım süzildikten sonra 5 mL 0,3 mol L<sup>-1</sup> KSCN ve 5 mL ditizon çözeltisi ile (2g/50 mL CCl<sub>4</sub>) ile çalkalandı ve fazlar ayırma hunisinde ayrıldı. Sulu çözeltideki rodanür kompleksi halinde Fe(III) konsantrasyonu 460 nm'deki absorpsiyonu yardımıyla hesaplandı.

CCl<sub>4</sub> fazına geçen civa-ditizon kompleksinin konsantrasyonu gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra 496 nm'de yapılan absorbans ölçümleriyle tespit edildi [111].

#### 2.4.1.3 Zn(II) Varlığında Civa Adsorpsiyonu

Hg(II)- Zn(II) ikili karışımındaki deneylerde 10'ar mL 0.15 M'lık Hg(II) ve Zn(II) çözeltileri karıştırılarak 0.2 g reçine ile 24 saat etkileştirildiler. İkili karışımın titre edilmesi ve Hg(II) iyonunun potasyum iyodür ile maskelendikten sonra yapılan titrasyon farklarından çinko ve civa iyonlarının çözeltide kalan miktarları bulundu. İlgili kapasite değerleri yukarıda anlatıldığı gibi hesaplandı [112].

#### 2.4.1.4 Reçinelerin Civa Ekstraksiyon Kinetiği

Reçinelerin eser konsantrasyondaki civaya olan etkinliğini göstermek amacıyla oldukça seyreltik HgCl<sub>2</sub> ve Hg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> çözelti kullanıldı. Bu amaçla 0.5 g polimer örneği 100 mL Hg(II) çözeltileri ile etkileştirildi ve 350-400 devir/dakika (rpm) de magnetik karıştırıcıda karışırken zamana göre 5 dakikada bir 10'ar mL örnekler alınıp gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra kolorimetrik difenil karbazid metodu ile çözeltide kalan Hg(II) konsantrasyonları tespit edildi ve reçinelerin eser kinetiği grafikler ile gösterildi. Konsantrasyon-zaman grafikleri yardımıyla hız sabitleri tespit edildi.

#### 2.5 Reçinelerin Civadan Arındırılması ve Geri Kazanılması

Civa yüklü olan reçinelerden civanın çıkarılması sıcak asetik asit ile gerçekleştirildi. Bu amaçla 0.2 gram yükü reçine 10 mL derişik asetik asit içine konulup 80°C'de 1 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım süzülüp 20 mL su ile

yıkandı. Süzüntü ve yıkantılar birleştirilip , 5 M  $\text{NH}_3$  ile nötralize edildikten sonra (pH 6.2) 100 ml'ye seyreltildi. Çözeltideki civa konsantrasyonları yükleme deneylerinde yapılarına benzer şekilde kolorimetrik olarak difenil karbazid reaktifi kullanılarak tespit edildi . Farklı reçineler için asetik asitle 30 dak, 1 saat, 2 saat gibi farklı etkileşim süreleri kullanıldı.



### 3. SONUÇLAR

Bu çalışmamızda inert ana zincirli çapraz bağlı polimerlerin elde edilmesi ve bunların civa metalini seçimli olarak bağlayabilecek fonksiyonlu gruplarla modifiye edilmesi incelenmiştir. Burada çapraz bağlı polimerlerin tercih edilmesinin nedeni, bu polimerlerin, basit bir süzme ile reaksiyon ortamından rahatlıkla ayrılabilmesi ve de küre şeklindeki polimerlerin endüstriyel olarak geniş kullanım alanları bulmasıdır. Bütün civa bileşikler toksiktir. Seçimli civa ayrılmasında kullanılan önemli ligand grubu amid fonksiyonudur ki, amid fonksiyonuna civa bağlanması sıradan koşullarda bile gerçekleşmekte ve civa ile amid azotu arasında kovalent bağ oluşmaktadır. Reaksiyon oda sıcaklığında bile kolaylıkla gerçekleşmektedir. Bununla beraber, aynı koşullar altında amid grubunun diğer metal iyonlarına karşı ilgisi , amid azotunun düşük elektron verici karakteri nedeniyle çok daha azdır. Sonuç olarak amid ligandları civa metalinin seçimli olarak ayrılması için çok uygun bir ligandır.

Bu çalışmamızda civa metaline spesifik polimerik sorbentlerin sentezinde iki genel yöntem kullanılmıştır. Bunlardan ilki, önceden hazırlanan polimerik kürelerin fonksiyonlandırılması ile amid fonksiyonlarının reçine yüzeyine getirilmesidir. Bu modifikasyonla gerçekleştirilen iki ana çalışma bulunmaktadır:

- Polimere bağlı iminodiasetamid gruplarının seçimli civa ekstraksiyonunda kullanılması (R<sub>1</sub>)
- Çapraz bağlı 4-vinil pridin reçinenin kloroasetamid ile kuaternizasyonu ve seçimli civa ayrılmasında kullanılması (R<sub>2</sub>)

İkinci yöntemde ise, yine önceden hazırlanan ve başlatıcı fonksiyonu taşıyan küre yüzeylerine redoks polimerizasyonu ve atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) teknikleri kullanılarak poliakrilamid zincirlerinin bağlı olduğu polimer kürecikleri elde edildi.

- Redoks polimerizasyonu tekniği kullanarak yapılan işlemden küre yüzeyinde poliakrilamidin graft kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve civa iyonlarının çözeltiden seçimli olarak ayrılması incelenmiştir.

- ATRP tekniği kullanılarak gerçekleştirilen graft reaksiyonları şunlardır:

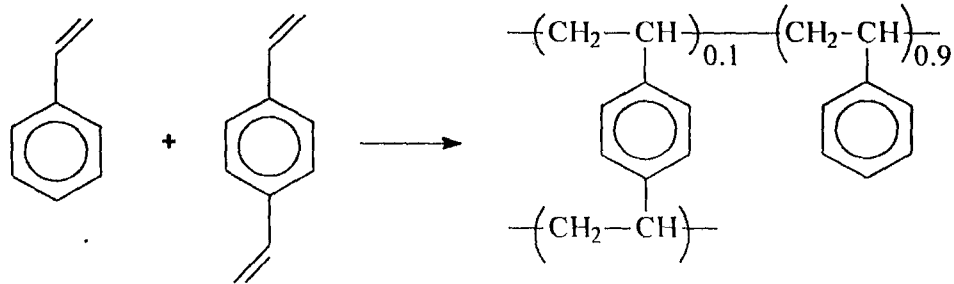
- N-klorosülfonamid fonksiyonlu polistiren reçine üzerine ATRP ile akrilamidin graft polimerizasyonu ve reçinenin seçimli civa ayrılmasında kullanılması
- Polistiren küreler üzerine akrilat esterlerinin graft polimerizasyonu ve bunların modifikasyonlarının seçimli civa ekstraksiyonunda kullanılması

### 3.1 Reçinelerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu

#### 3.1.1 İminodiasetamid Fonksiyonlu PS-DVB Reçinelerinin (R<sub>1</sub>) Sentezi

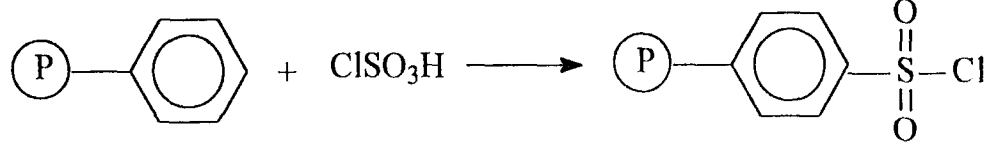
Bu çalışmada, çapraz bağlı polimer üzerindeki amid fonksiyonları kullanılarak, civanın seçimli ekstraksiyonu yapıldı. Burada, ayrıca küre şeklindeki polimerlerin fiziksel avantajlarından yararlanılmak istenildi. Bu amaçla, klorosülfonlanmış polistiren reçine iki aşamada etilendiamin ve 2-kloroasetamid ile reaksiyona sokuldu.

Bunun için öncelikle stiren- divinilbenzen reçine şu şekilde hazırlandı: mol olarak % 10 oranında divinil benzen çapraz bağlayıcı ve % 90 stirenin toluendeki karışımı dibenzoil peroksit başlatıcısı varlığında sulu süspansiyonda 80°C'de ve 6 saatte polimerleştirildi. Elde edilen çapraz bağlı kürecikler halindeki reçine elek analizi ile boyutlarına göre sınıflandırıldı. Reaksiyon için (420-560 µm) aralığındaki kısmı kullanıldı.



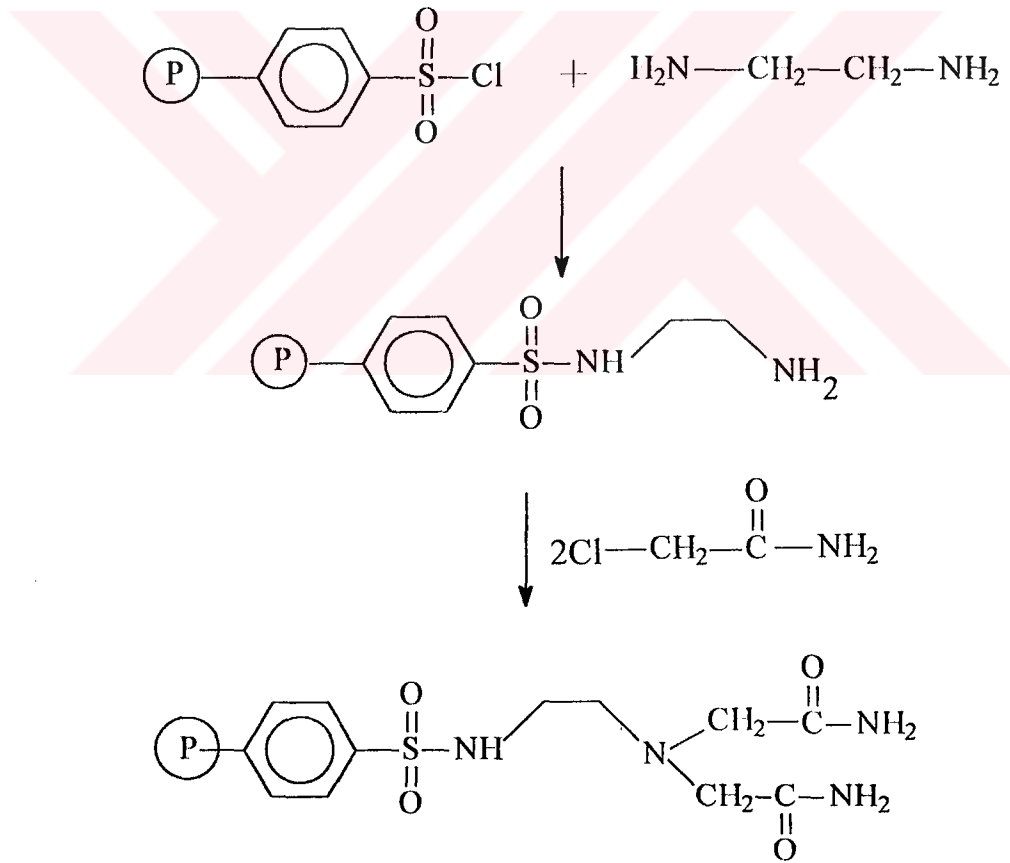
Şema 3.1 Çapraz bağlı PS- DVB kürelerinin hazırlanması

Bu ürünün oda sıcaklığında klorosülfonik asitle 24 saat etkileşmesiyle mol olarak % 63.2 oranında klorosülfon grubu içeren ve klorosülfolanmış polistiren adı verilen reçine elde edilmiştir.



**Şema 3.2** Klorosülfolanmış PS-DVB

Çapraz bağlı polimer (420-560 µm) üzerine amid fonksiyonu, aşağıdaki şemada gösterilen işlemlerle getirildi.



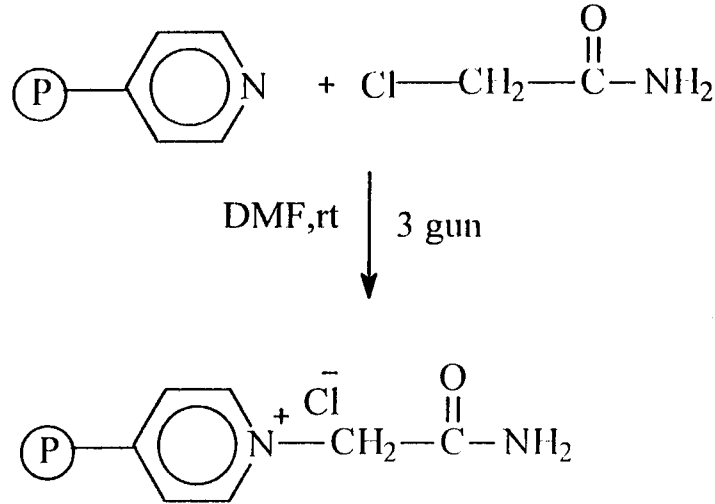
**Şema 3.3** Klorosülfolanmış PS- DVB reçinenin etilendiamin ve kloroasetamid ile modifikasyonu.

3,5 mmol g<sup>-1</sup> klorosülfon içeriğine sahip olan polimer küreleri etilendiaminin N-metil 2-pirolidondaki (NMP) çözeltisinin aşırısı ile etkileştirildiğinde 2-amino etilsülfonamid fonksiyonuna sahip polimer elde edildi. Bu aşamada dönüşümün kantitatif olarak gerçekleştiği amin analizi ile saptanmıştır (3.24 mmol g<sup>-1</sup> amin içeriği). Burada, etilendiaminin fazlasının kullanılması ile aynı zamanda etilendisülfonamid oluşumu önlenmiş olmaktadır. Bunu takip eden aşamada, 2-kloroasetamid ile oda sıcaklığında reaksiyon sonucunda, primer amin grubunun dikarbonamidometillenmesi gerçekleştirildi. Böylece 2 karbonamid ve bir sülfonamid fonksiyonuna sahip polimer elde edildi. Kjeldahl azot analizi bu yapının 9,6 mmol g<sup>-1</sup> amid fonksiyonuna sahip olduğunu gösterdi.

### **3.1.2 Seçimli Civa Ekstraksiyonu İçin Çapraz Bağlı Poli(4-Vinil Pridin) Kürelerinin (R<sub>2</sub>) Kloroasetamid ile Kuaternizasyonu**

Yukarıda sözü edilen iki karbonamid ve bir sülfonamidli reçinenin civa bağlama özellikleri üzerindeki incelemeler gösterdi ki, civa yükleme kapasitesi, yapının hidrofobluğu nedeniyle teorik kapasitenin altında kalmaktadır. Bir başka deyişle, dengede amid gruplarının önemli bir kısmı civa ile etkileşmeden kalmaktadır (~%15). Buradaki hidrofobluğun olumsuz etkisini önlemek ve sürekli hidrofillik sağlamak için amidli ve kuaterner pridinli bir yapının dizaynına karar verildi. Bu amaçla, aşağıda anlatılan yol seçildi. Bu yolda, ticari poli(4- vinilpridin)'in (P4- VP) 'Reillex® 425' 2-kloroasetamidle kuaternizasyonu gerçekleştirildi. Bu tek işlem, hem hidrofilliği sağlayacak yapıya varmayı hem de amid gruplarının yapıya sokulmasını sağlamaktadır. Kuaternizasyon kantitative yakın bir verimle gerçekleştirilmekte, dolayısıyla yapıya amid sokulması da kantitatif olarak meydana gelmektedir.

Poli(4-vinilpridin)'in normal alkil halojenürler ile kuaternizasyonu kantitatif dönüşümlerde gerçekleşmemekte ve genellikle ortalama % 65-70 dönüşümlerle sınırlı kalmaktadır. Bu çalışmada, çapraz bağlı poli (4- vinilpridin)'in 2-kloroasetamid ile yapılan kuaternizasyonunun yüksek verimle gerçekleşmesinin nedeni, kloro grubunun normal alkil halojenürlere göre daha kolay karbokasyon oluşturmaya dayanmaktadır. Reaksiyon şeması aşağıda gösterilmiştir ( Şema 3.4).



**Şema 3.4** Poli (4- vinil pridin)'in 2- kloroasetamid ile kuaternizasyonu

Burada kuaterner gruplar; kürelere sürekli hidrofillik sağlamakta ve hedeflenen civa ekstraksiyonunda önemli rol oynamaktadır. Çünkü yukarıda da belirtildiği gibi, seçimli metal ekstraksiyonundaki en önemli zorluklardan biri civa bağlanması ile hidrofil- lipofil dengesinin değişmesi ve bağlanma sonucunda kürelerin lipofil hale gelmesidir. Civa bağlanması ile lipofil hale gelen küreler yüzünden, çözelti ile etkileşim azalacağı için civa bağlama kapasitesi sınırlanmaktadır. Ancak bu çalışmadaki kuaterner P4-VP reçinede, kuaternizasyon nedeniyle reçineler sürekli hidrofillik kazandığı için, metal bağlama kapasitesi maksimuma ulaşmakta ve teorik değer ile aynı kapasiteye deneysel çalışmalarda ulaşılmaktadır. Ancak tabiki çapraz bağlı polimerde bütün pridin halkalarının kuaternizasyonu mümkün değildir. Çünkü düşük oranda da olsa polimer matriksi içinde piridin halkası gömülü kalabilir.

Çapraz bağlı 4-VP'nin dimetil formamidteki (lineer P4-VP için iyi solvent) 2- kloroasetamidin 50% fazlası ile kuaternizasyonu sonucunda reaksiyon verimini belirlemek için ürünün klor içeriği tespit edilmiş ve 4.03 mmol g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Kuaternizasyondaki toplam ağırlık artışı % 65.8' dir. Eğer tüm piridin halkaları kuaternize olsaydı, çıkış polimerdeki ağırlıkça % 75 pridin üniteleri kuaternize olduğunda % 66.6 ağırlık artışı gerekirdi. Bu durumda pridin içeriğinin 4.27 mmol g<sup>-1</sup> olması gerekirdi. Buna göre % 6.3 pridin ünitesinin kuaternize olmadan kaldığı sonucu ortaya çıkmaktadır.

Bu tez çalışmasının ikinci bölümünde polimer kürecikleri yüzeylerine başlatıcı fonksiyonları getirilerek, bu başlatma noktalarından radikal ya da kontrollü radikal polimerizasyonları teknikleri kullanılarak graft kopolimerleşme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen graft kopolimerler ise sulu çözeltiden seçimli civa ayrılmasında kullanılmıştır.

### **3.1.3 GMA Esaslı Çapraz Bağlı Kürecikler Üzerine Akrilamidin Graft Polimerleşmesi ( R<sub>3</sub>)**

Çapraz bağlı polimerik küreler üzerine lineer polimerin graft edilmesi; hem reçinenin çözünmez oluşu hem de asılı zincirlerin kısmen hareketli oluşu nedeniyle bunlar üzerindeki fonksiyonlu gruplarla yapılacak reaksiyonların çok daha hızlı gerçekleşmesini sağlamaktadır. Esnek yan zincirler kısmen homojen ortam sağlanmasına sebep olmaktadır. Bu tür inert çekirdek ve esnek püsküllerden oluşan graft polimer olarak kullanımı bu çalışmada ilk defa gerçekleştirilmiştir. Bu inert çekirdek- esnek püskül yapıları aslında daha önce bir başka yaklaşımla elde edilen core-shell tipi polimerlere çok benzemektedir. Bu nedenle, elde ettiğimiz yapıları biz de core-shell tipi polimerler sınıfına sokmayı düşündük. Ancak yapı olarak benzemekle beraber elde edilişlerindeki temel farklılık nedeniyle bizim yapıların core-shell sınıfına dahil edilmesi doğru olmayacaktır. Çünkü, çekirdek-kabuk (core-shell) tipi polimerler bir diblok kopolimerin bloklarından birinin sonradan çapraz bağlanması ile elde edilen yapılara verilen isimdir [114,115]. Önümüzdeki dönemler bizim elde ettiğimiz yapıların core-shell sınıfında düşünülüp düşünülmeyeceğini gösterecektir. Core-shell'deki yöntemle düzgün küresel yapılar elde etmek çok zordur.

Polimer kürecikleri üzerine, küreciklere bağlı başlatıcı noktalardan itibaren (yapıdan aşılama, grafting from) tekniği ile polimer aşılama (graft copolymerization) kolay bir iş değildir. Çünkü polimer üzerindeki başlatıcı gruplardan yapılan polimerleşme sırasında transfer reaksiyonları sonucu yan ürün olarak önemli miktarda homopolimer oluşmaktadır. Bu, katı yüzeyler üzerine radikal yöntemle aşı polimerleşmesi yapmanın en olumsuz taraflarından biridir. Benzer şekilde grafting from. tekniği ile çapraz bağlı matriks üzerinde lineer polimer zincirinin oluşturulmasında, yaygın radikal başlama prosedürleri ile homopolimer olmadan graft reaksiyonu gerçekleştirmek çok zordur.

Burada poliakrilamid katı yüzeyine graft edilerek, sulu çözeltiden seçimli olarak civa ayrılması için kullanılmıştır. Poliakrilamidin graft kopolimerizasyonu, çapraz bağlı GMA-MMA- EGDM küreleri üzerindeki iminoasetik asit gruplarının Ce(IV) ile redoks reaksiyonu ile graft kopolimerizasyon yüksek verimle (166%) gerçekleştirilmiştir. Bu yapı ile, iki önemli karakteristik özellik beklenilmektedir.

- i) küresel şeklindeki polimer kullanımının fiziksel avantajları
- ii) Graft zincirlerin hareketliliği ile, civa bağlanmasında kısmen homojen reaksiyon koşullarının sağlanması

Bunun için önce çapraz taşıyıcı polimer mol olarak % 5 oranında glisidilmetakrilat içeren MMA ve EGDM karışımının süspansiyon ortamda ter polimerleştirilmesi (üçlü) ile elde edildi. Sonraki reaksiyonlar için elde edilen kürelerden 210-420  $\mu\text{m}$  büyüklüğünde olanlar kullanıldı. Pridin- HCl metodu ile analiz, polimer örneğinin gramı başına 0.44 mmol epoksi içerdiğini göstermektedir. Ancak bu analiz, çapraz bağlı matriksteki ulaşılabilen oksiran (epoksi) gruplarını göstermektedir. Süspansiyon karışımın başlangıç bileşimi, 0.446 mmol  $\text{g}^{-1}$  teorik epoksi içeriği olması gerektiğini göstermektedir. Bu aradaki küçük fark, makroporoz polimer matriksi içindeki aktif olmayan epoksi gruplarından kaynaklanmaktadır. Daha sonraki reaksiyon basamaklarında, uygun koşullar sağlandığında % 100 dönüşümler sağlamak mümkündür. Çünkü bir sonraki modifikasyon basamağı ulaşılabilen epoksi grupları üzerinden gerçekleşmektedir. Böylece, propilaminin fazlasıyla yapılan reaksiyon kantitatif olarak gerçekleşmektedir. Propil amin ile reaksiyon sonucunda 0.43 mmol  $\text{g}^{-1}$  amin içeriği tespit edilmektedir. Bu değer, 0.435 mmol  $\text{g}^{-1}$  olan teorik değer ile hemen hemen aynıdır. Bunu takip eden ikinci reaksiyon basamağında kloroasetik asitin potasyum tuzu kullanılmış ve karboksil grubunun titrimetrik analizi ile de yüksek dönüşümle gerçekleştiğini göstermiştir. Karboksil içeriği deneysel olarak 0.42 mmol  $\text{g}^{-1}$  bulunmuş olup bu teorik değer olan 0.424 mmol  $\text{g}^{-1}$ 'a çok yakındır.

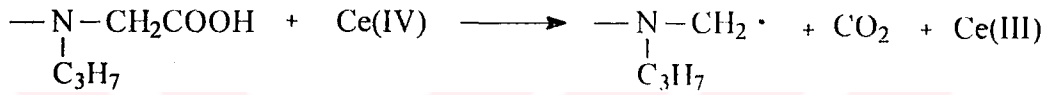
### 3.1.3.1 Graft Reaksiyonu

Karboksimetilamino gruplarının Ce  $(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  ile redoks başlatıcılığında graft polimerleşme yapılması , homopolimer oluşumuna yol açan yan reaksiyon nedeniyle oldukça karmaşık bir prosestir. Hızlı başlama için, yüzeydeki indirgeyici grupların reaktivitesi Ce(IV) metodu ile graft reaksiyonunda önemli bir faktördür.



Daha önceki çalışmalarımızdan bulduğumuz sonuca göre, burada polimer küreciklerinin akrilamid monomerini ilave etmeden en az 5 dakika önce Ce(IV) çözeltisi ile etkileştirmek ile homopolimer oluşumunu en aza indirdiğini gözledik. Bu yolla, oda sıcaklığında 24 saat reaksiyon süresinde yüksek graft derecesine (% 166) ulaşıldı. Monomer ilavesinden önce Ce(IV) ile etkileşim süresi daha uzun tutulacak olursa, başlatıcı grupların direkt oksidasyonu meydana gelir. Böylece bu gruplar başlatıcı etkinliği göstermeyeceği için, polimerleşme verimi hızlı bir şekilde düşer.

İminoasetik asit fonksiyonları üzerinden polimerleşmenin başlama prosesinin CO<sub>2</sub> eliminasyonu ile gerçekleştiği literatürde belirtilmiştir [116].



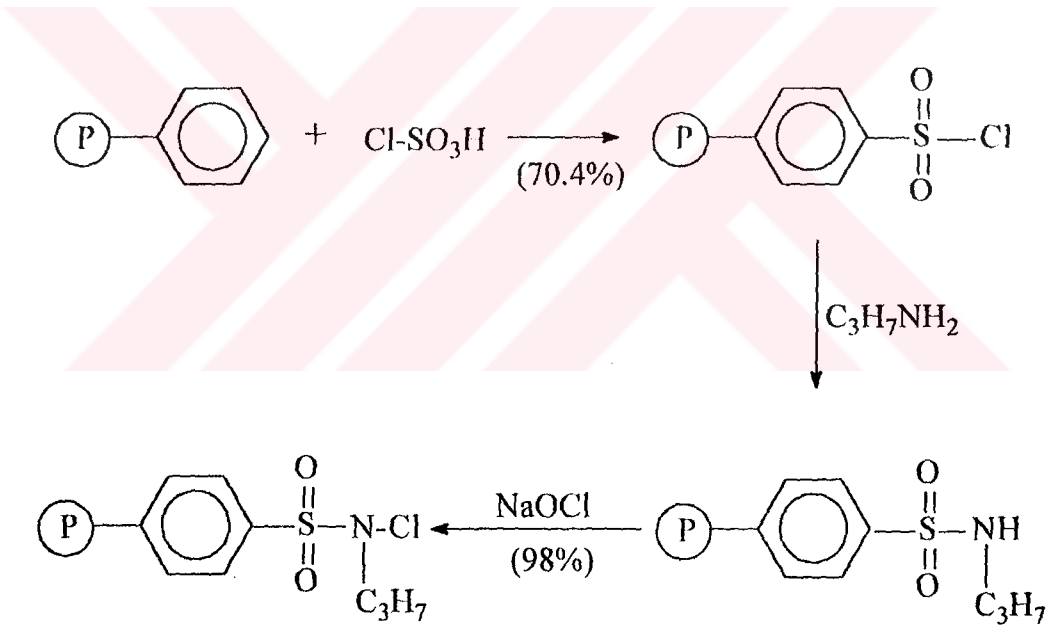
Kjeldahl azot analizi, graft polimerin gram başına 8.9 mmol azot içerdiğini ortaya koymaktadır. Azot içeriği, graft derecesi ile orantılıdır. Graft miktarı x, Kjeldahl analizinden bulunan azot içeriği cinsinden aşağıdaki bağıntıyla gösterilebilir.

$$\frac{(x / 71)10^{+3} + 0.42}{1 + x} = 8.9$$

$(x / 71) 10^{+3}$  mmol, polimerin gramı başına graft olan akrilamidi göstermektedir. Buradan  $x = 1.64$  g olarak (23.1 mmol) bulunur. Bir başka deyişle, azot analizi sonucunda %164 graft derecesi bulunmaktadır ki bu da ağırlık artışından bulunan sonuca oldukça yakın bir değerdir. Eğer bütün başlama noktalarının graft reaksiyonunda kullanıldığını düşünürsek, her başlama noktası başına, tekrarlanan akrilamid ünitelerinin sayısı  $23.1 / 0.42 = 55$ 'dir. Yani  $55/56 = \% 98.2$  toplam azot. poliakrilamid graft zincirinde yer almaktadır. Bu değere göre;  $23.1 / 2.64 = 8.75$  mmol<sup>g</sup><sup>-1</sup> amid grubu bulunur.

### 3.1.4 N-Klorosülfonamid Fonksiyonlu Polistiren Reçine Üzerine ATRP ile Akrilamidin Graft Polimerizasyonu (R<sub>4</sub>)

Yukarıdaki açıklamalardan da anlaşılacağı üzere, alışılmış radikal ya da redoks teknikleriyle yapılan graft polimerleşmede kaçınılmaz olarak bir miktar yan reaksiyon ürünü homopolimer oluşur. Buna çözüm olarak kontrollü zincir büyümesi tekniklerinden biri olan ve yeni geliştirilen atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) düşünülebilir. Grubumuzca yapılan daha önceki bir çalışma gösterilmiştir ki, polistiren yüzeyine bakır kompleksi katalizliğinde yapılan metilmetakrilatın ve etil akrilatın graft polimerleşmesinde hemen hiç homopolimer oluşmamaktadır [117]. Katı yüzeyine ATRP tekniği ile graft polimerleşme yapılması başka araştırmacılar tarafından da gerçekleştirilmiştir. Bu yayınlarda, kloroalkillenmiş silika ve modifiye polibütadien mikro tanecikleri [118] üzerine akrilat monomerlerinin etkin bir şekilde ve kontrollü büyüme ile aşılanabileceği ispatlanmıştır.



**Şema 3.6** N- Kloro-n-Propan Sülfonamid grupları taşıyan stiren- divinilbenzen reçinelerin hazırlanması

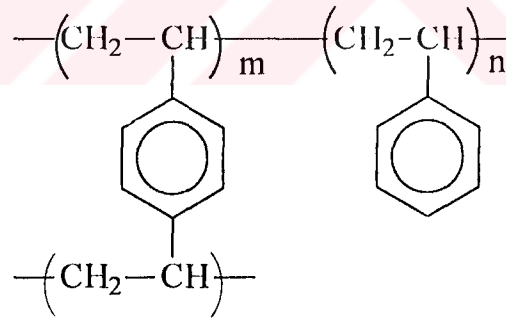
Buradaki çalışmada, polistiren esaslı mikro küreler üzerine ATRP tekniği ile akrilamidin graft polimerleşmesi gerçekleştirilmiştir. Burada ATRP için alışılmışın dışında yeni bir başlatıcı sistemi olan N-klorosülfonamid grupları seçilmiştir. N-klorosülfonamid grupları üzerinden ATRP'nin gerçekleştirilebileceği yine grubumuzca

daha önceki bir araştırmada gösterilmiştir [119]. Bu yeni ATRP başlatma sistemi, polistiren küreleleri üzerine sokulma kolaylığı nedeniyle özellikle tercih edilmiştir. Çünkü klorometillendirilmiş çapraz bağlı polistiren reçine, hidrofobluğu nedeniyle suda çözünebilen akrilamidin aşı polimerleşmesi için uygun değildir. Polistiren kürecikleri üzerine klorosülfonamidlerin getirilmesi Şema 3.6'da gösterilen üç reaksiyon kademesi ile gerçekleştirildi.

İlk kademedeki klor analizi sonucunda klor içeriğinin  $4 \text{ mmol g}^{-1}$  olduğunu gösterir ki, bu da fenil halkalarının  $\sim 70\%$  nin klorosülfolandığını göstermektedir. İkinci basamakta, propilaminin aşırısının kullanılması ile klorosülfonil gruplarının tamamının reaksiyona girmesini sağlar. Üçüncü basamakta sülfonamid azotu ticari çamaşır suyunun etkisiyle yüksek miktarda klorlanmıştır. Sonuçta elde edilen reçinenin klor içeriği  $3,3 \text{ mmol g}^{-1}$  olarak tespit edildi ki bu da sülfonamid gruplarının  $98\%$  nin dönüşüme uğradığını göstermektedir.

#### 3.1.4.1 Klor İçeriğinden Klorosülfolanma Derecesinin Hesaplanması

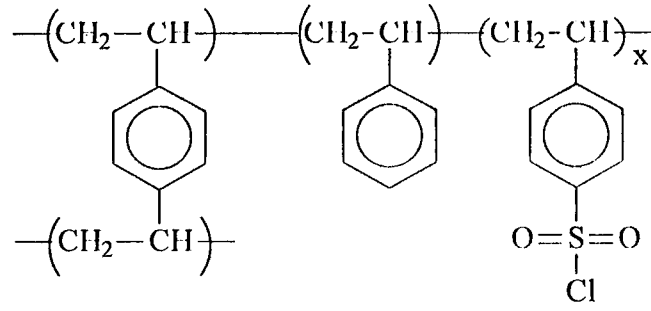
55 mL (0.48 mol) stiren ve 10 mL (0.03853 mol) divinilbenzenden hazırlanmış ST-(% 10) DVB çapraz bağlı kürecikler halindeki reçinenin açık formülü



olarak gösterilebilir. Burada  $m / n$  oranı monomerlerin beslemedeki oranlarını yansıtmaktadır. Yani,

$$m / n = 0.03853 / 0.48 = 0.0803$$

Bunun klorosülfolanılmasıyla elde edilen reçinenin klor içeriği gram başına  $4.0 \text{ mmol}$  olarak belirlenmiştir. Buna göre aşağıdaki formül üzerinden,



tekrarlanan ünitelerin formül tartıları sırasıyla 130.8, 104, 202.5 olduğundan (ticari divinil benzenin % 60' ı divinil benzen geri kalan kısmi etil vinil benzendir).

Klorosülfolanma derecesi

$$\frac{x}{130.8m + 104(n - x) + 202.5x} = 4.0 \cdot 10^3 \text{ mol klor / g reçine}$$

burada m ve n değerleri yerine yazılarak  $x = 0.736$  bulunur.

Buna göre fonksiyonlandırma derecesi DF,

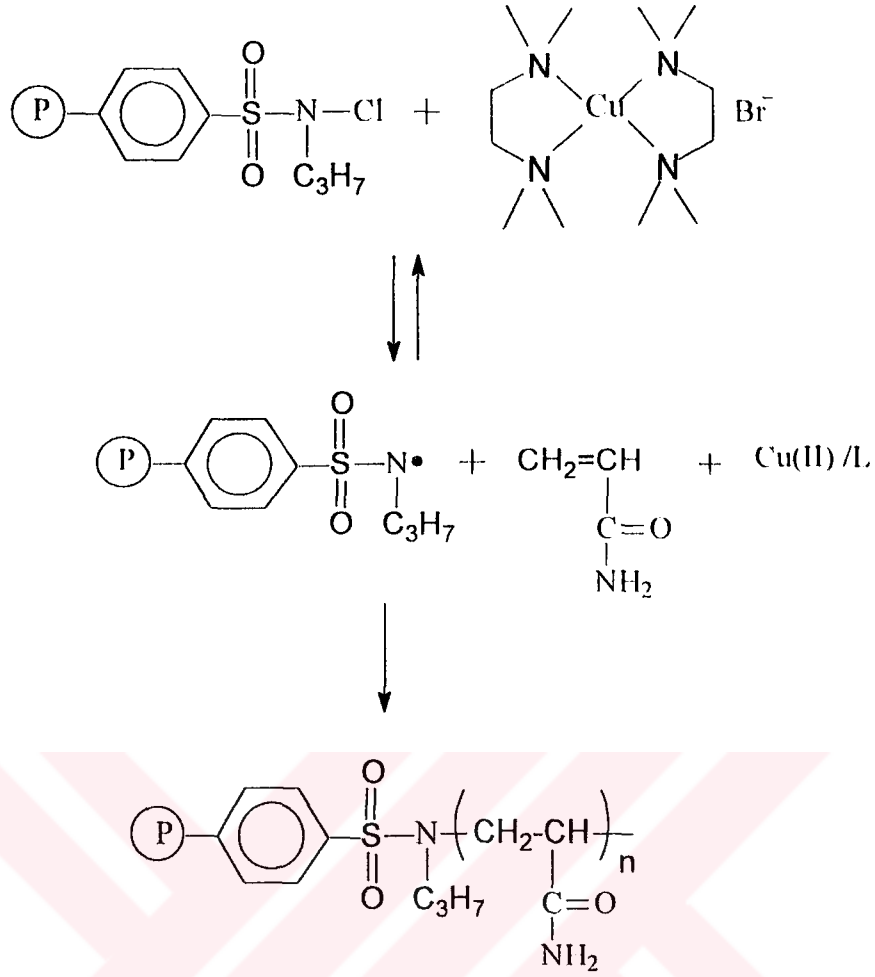
$$\text{DF} = \frac{x}{m + (n - x) + x} = \% 70.4$$

bulunmaktadır.

#### 3.1.4.2 ATRP Metodu ile Akrilamidin Graft Kopolimerizasyonu

Graft polimerleşmesi; N-klorosülfonamid grubu ile fonksiyonlandırılmış çapraz bağlı kürelerin akrilamidin derişik sulu çözeltisi (% 33) ile tetrametiletilendiaminin (TMED) ve CuBr kompleksi katalizörlüğünde oda sıcaklığında uzun süre karıştırılması ile elde edildi (Şema 3.7).

Graft polimerleşmenin başlaması, ATRP'nin temel prensibi gereğince azot üzerindeki N-Cl bağının homolizi ile meydana gelen sülfamidil radikalleri ile sağlanmaktadır. Klor radikalleri kompleks yapıdaki Cu(I)'den bir elektron alarak onu Cu(II)'ye yükseltgemekte, klor ise klorür anyonu haline gelmektedir. Zincir büyümesinin kontrolü ise, ATRP'nin bilinen tersinir halojen transferi ile gerçekleşmektedir.



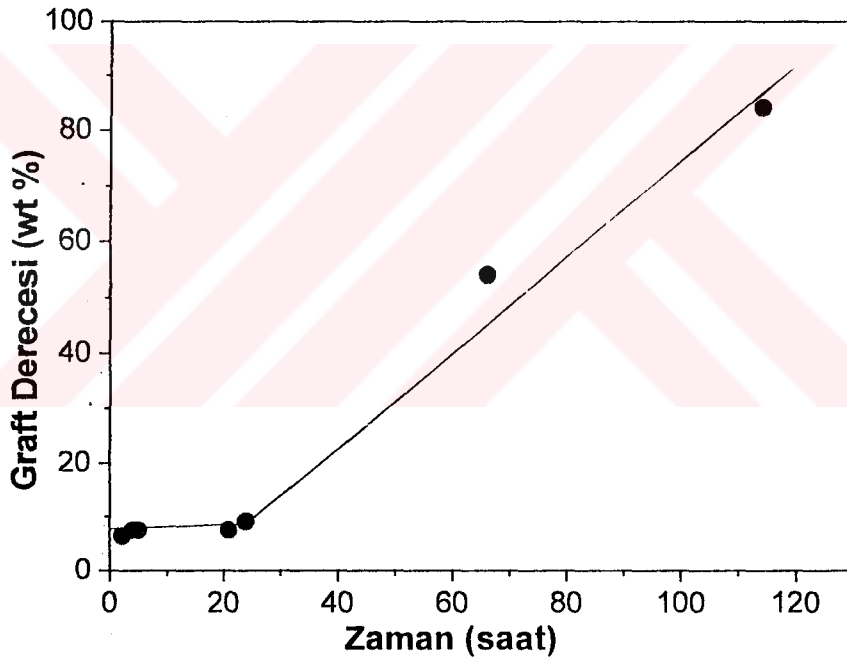
**Şema 3.7** ATRP Metodu ile Akrilamid monomerinin graft reaksiyon şeması

Graft reaksiyonu boyunca reçinenin ağırlığında sürekli bir artış gözlenmiştir (Şekil 3.1) ancak bu ağırlık artışı birinci dereceden bir ağırlık artışına uymamaktadır. Akrilamid graft polimerleşmesi tipik ATRP prosesine göre kontrollü bir zincir büyümesi ile gerçekleşmemektedir. Bunun sebebi ise ters halojen transferinin oldukça yavaş olmasıdır. Graft reaksiyonunda 40 saatten sonra hızlı artış gözlenmesi kürelerin hidrofilliğinin artışı ile açıklanabilir. Hidrofillikteki bu artış sulu akrilamid fazının reçinelere bağlanmasını kolaylaştırmaktadır. Reaksiyonun başında reçinelerin lipofilliği monomerin graft reaksiyonunun oldukça yavaş olmasına sebep olmaktadır.

Başlangıçtaki polimerin oldukça düşük gözenek (por) hacmine sahip olması ( $6.32 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) nedeniyle, ATRP ile zincir büyümesinin kürelerin dış yüzeyinde olduğunu gösterir. Graft reaksiyondan sonra gözlenen por hacmi ( $8.15 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) ve yüzey alanındaki  $0.89 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'den  $1.15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 'a küçük artış bu olasılığı desteklemektedir.

Ayrıca homopolimer oluşmaması burada yöntemin en olumlu yönüdür. Bu ATRP metodu ile graft yapılmasının avantajını göstermektedir ki bu diğer alışılmış radikalik başlatma yöntemleri ile sağlanamayan bir sonuçtur.

Bu yolla elde edilen graft reçine içinde kalan bakır kompleksi nedeniyle yeşilimsi renktedir. Aslında polimer örnekleri içinde Cu komplekslerinin kalması ATRP 'nin en olumsuz yönüdür. Bu problem, reçinenin EDTA çözeltisi içinde bekletilmesi ile. EDTA' nın Cu(I) ve Cu(II) ile kuvvetli kompleks yapma özelliğinden yararlanılarak çözümlenmiştir ve sonuçta beyaz renkli polimerler elde edilmiştir. Ağırlık artışı ile 114 saat sonucunda % 83 graft derecesi tespit edilmiştir. Kjeldahl azot analizi sülfonamid azotu da dahil 8.4 mmol azot varlığını göstermektedir. Bu sonuç ~% 84 poliakrilamid graft edildiğini gösterir. Ağırlık artışı da göz önüne alınarak graft yapıdaki amid ünitelerinin sayısı buradan  $6.4 \text{ mmol g}^{-1}$  bulunur.



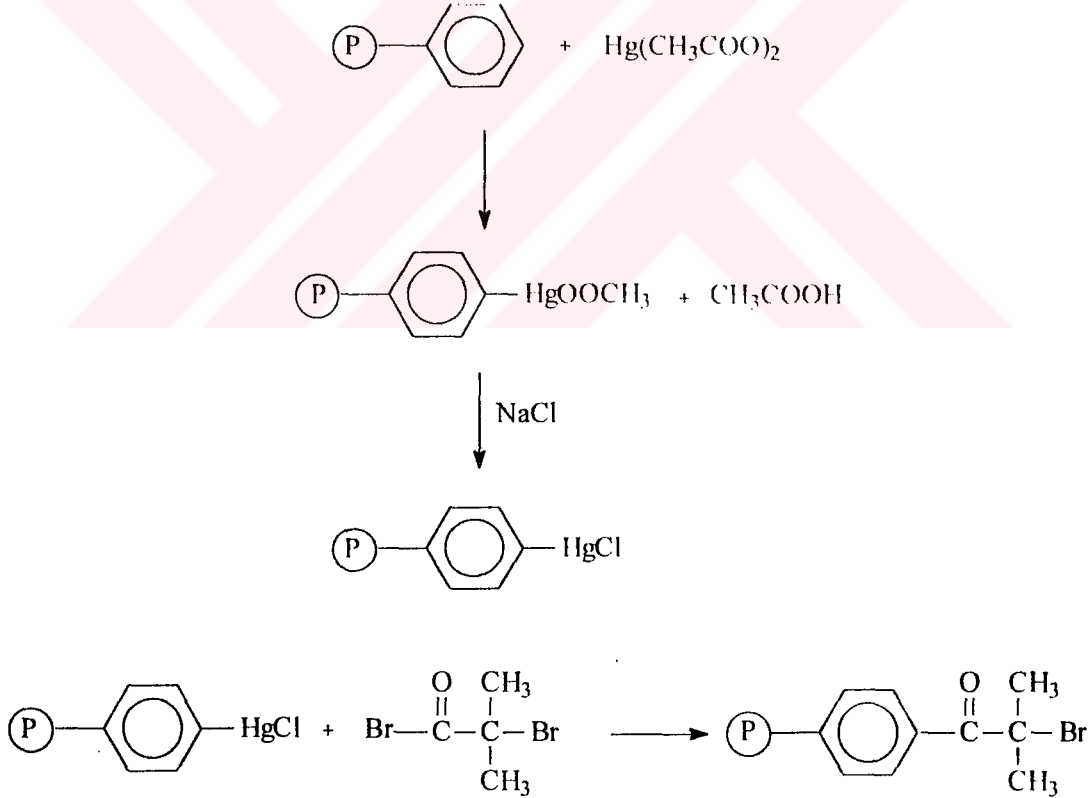
Şekil 3.1 Akrilamidin küre yüzeyine graft kinetiği

Eğer bütün N-kloro gruplarının başlamada rol aldığı kabul edilirse, gözlenen % 84 aşılama derecesi, her başlama noktası başına yaklaşık dört tekrarlanan üniteye karşı gelir. Burada sülfonamid grupları hidrolize dayanıklı olduklarından poliakrilamid zincirlerinin asit hidrolizi ile koparılıp molekül ağırlığı tayin edilmesi imkansızdır.

### 3.1.5 ST-DVB Kürecikleri Üzerine 2-Bromo 2-Metil Propiyonil Gruplarının Sokulması ve Bu Gruplar Üzerinden EA ve MMA Aşılması (R<sub>5</sub>)

Tez çalışmasının son aşamasında çapraz bağlı polimer taneciklerine ATRP ile kontrollü graftı sağlamak ve graft zincirlere hidrofillik kazandırmak için bir başka alternatif yöntem uygulandı. Bu yöntemde aşağıda ayrıntıları açıklanacak olan asetoksi merkürizasyon yöntemi ile aktif alkil bromür (2-bromo-2-metil propiyonil) (BMP) grupları getirildi. Bu gruplar üzerinden 6 defa heksillenmiş trietilentetraamin (H-TETA) ligandının CuBr ile kompleksi varlığında metilmetakrilat (MMA) ve etilakrilat (EA) graft polimerleşmesi gerçekleştirildi. Bunların ayrıntısı ileride ele alınacaktır.

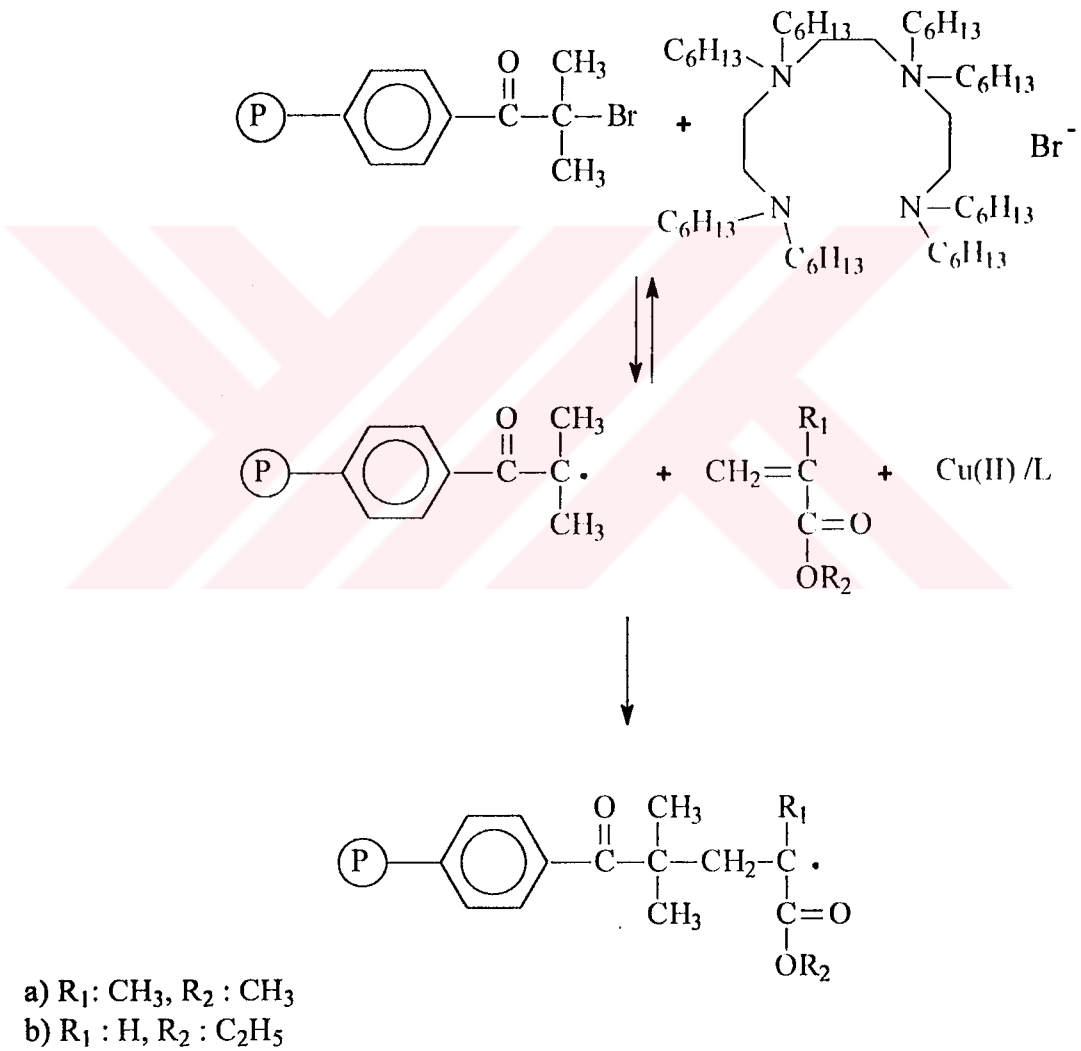
Burada Şema 3.8'de gösterilen reaksiyon basamakları sonucunda stiren-divinilbenzen kürecikleri (210-420 µm) üzerine 2-bromo-2-metil propiyonil grupları getirilmiştir.



**Şema 3.8** Stiren- divinilbenzen kürecikleri (210-420 µm) üzerine 2-bromo-2- metil propiyonil grupları getirilmesi

Bu reaksiyon bromlu izopropiyonil bromürün Fridel Crafts reaksiyonu ile elde edilemez. Çünkü alkil bromür grupları üzerinden de reaksiyon meydana gelir ki, bu da yapıda kalması istenilen bu grupların kaybı demek olur.

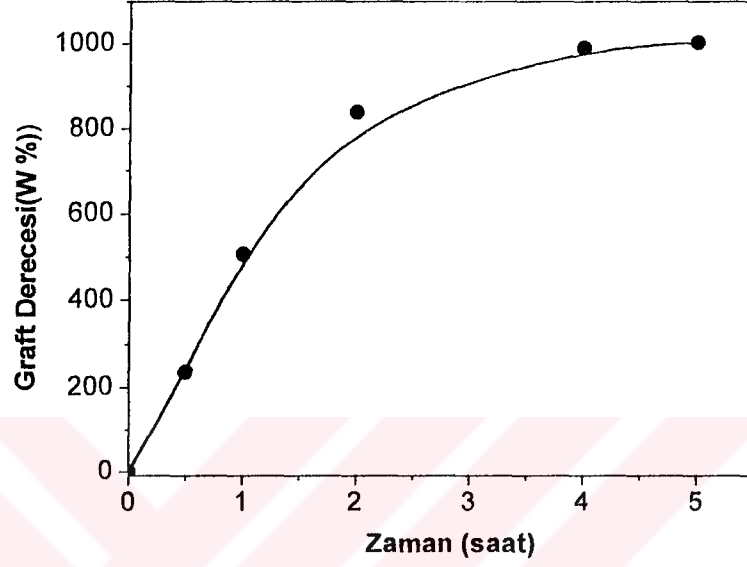
Asetat gruplarının klorür iyonları ile yer değiştirmesi sonucu başlangıca göre % 170.2' lik bir ağırlık artışı gösterirki bu, yapıdaki fenil halkalarının en az % 65.3' unun civalanması anlamına gelir. Burada doğal olarak diaril-civa tipinde bağlanmalar da söz konusu olabilir. Nitekim klorürlenmiş ürünün BMP ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünün brom analizi  $3.12 \text{ mmol g}^{-1}$  olarak bulunmuştur.



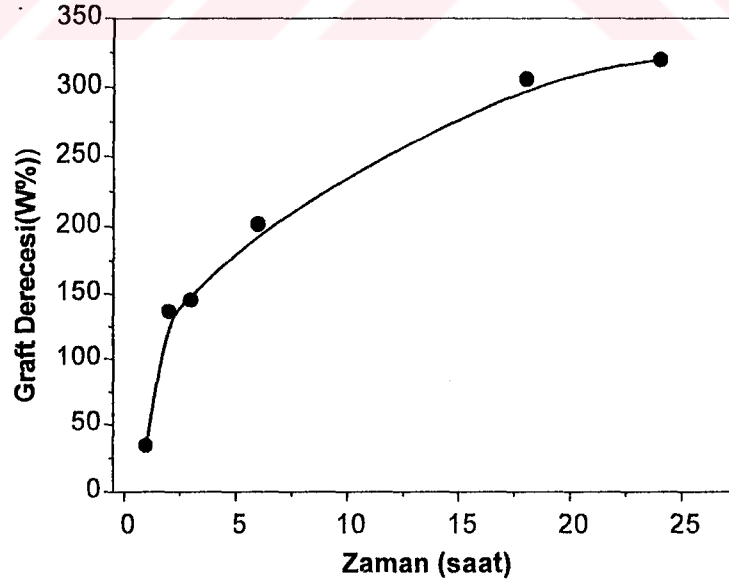
**Şema 3.9** ATRP metodu ile MMA ve EA graft polimerizasyon şeması

### 3.1.5.1 ATRP Metodu ile Metilmetakrilat ve Etilakrilatın Graft Kopolimerizasyonu

Graft reaksiyonları, CuBr ve H- TETA ligandının varlığında başlatıcı olarak brom fonksiyonuna sahip reçinenin kullanılması ile metilmetakrilat ve etilakrilatın etkileşimi ile gerçekleştirildi. Polimerizasyon yağ banyosunda 90° C' de yapıldı.



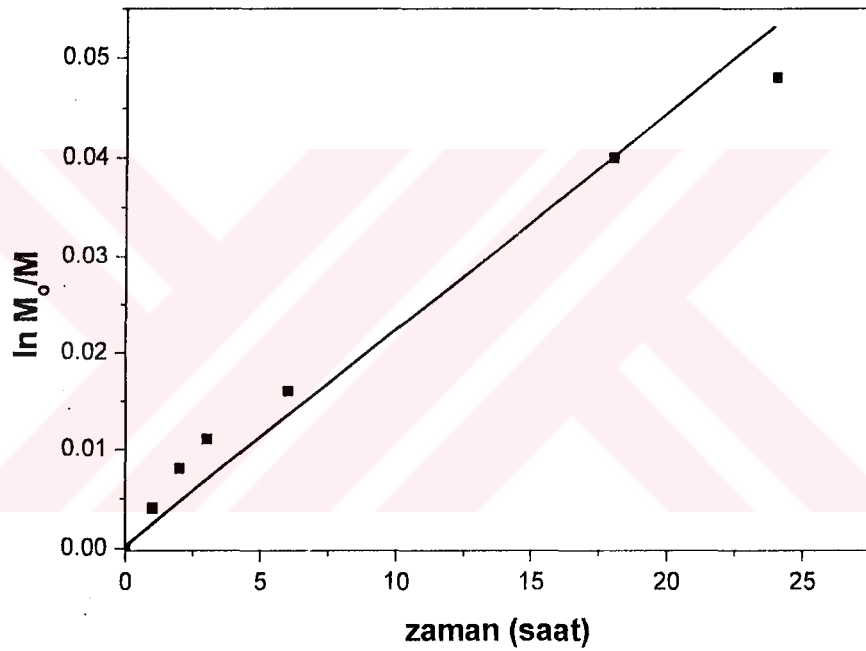
Şekil 3.2 MMA'nın küre yüzeyine graft kinetiği



Şekil 3.3 EA'nın küre yüzeyine graft kinetiği

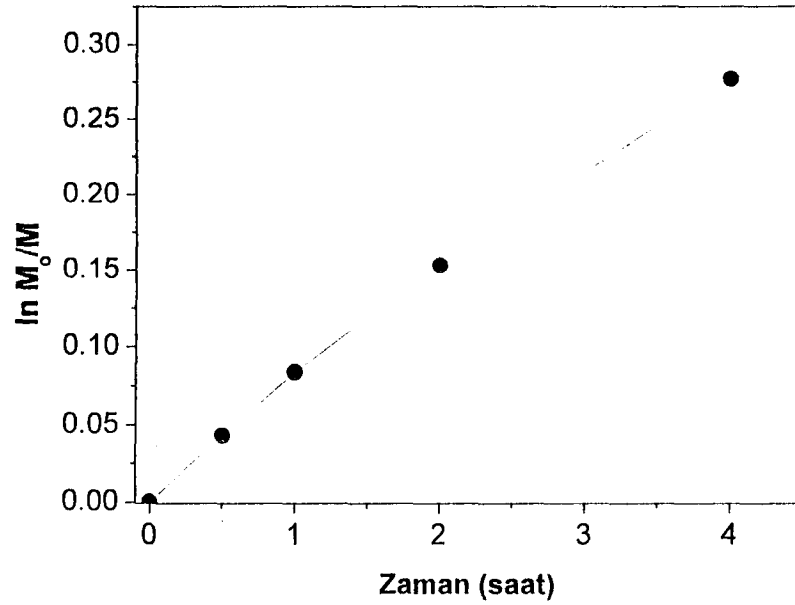
Graft reaksiyonlarının ilerleyişi zamana göre örneklerdeki ağırlık artışı ile belirlendi. Şekil 3.2 ve 3.3’de ağırlık artışlarına dayanarak elde edilen graft derecesi zaman grafikleri görülmektedir. Bu iki grafik kıyaslandığında 5 saatlik reaksiyon sonunda % 1000 metil metakrilat graft edilirken, aynı sürede etilakrilat graftı % 160’ lar civarında olmaktadır. Ancak 24 saatte % 300 etilakrilat graftına ulaşılması bu monomerin polimerleşme hızının daha yavaş olduğunu göstermektedir.

Eğer kürecikler üzerinde biriken metilmetakrilat ve etil akrilatın miktarları yardımıyla ortamda polimerleşmeden kalan monomer miktarları  $\ln M_0/M$ –zaman grafiği çizilirse, bu grafiklerin düz birer doğru verdikleri yani birinci mertebe kinetiğe uyduğu bir başka deyişle tipik ATRP özellikleri gösterdikleri anlaşılır.



Şekil 3.4 EA'nın kütle polimerizasyonu şartlarında ATRP kinetik eğrisi.

Bu grafiklerden, birinci mertebe hız sabitleri MMA için  $k = 1.88 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  değerini, etilakrilat için  $k = 5.42 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  değeri elde edilir. Bu rakamlar katı yüzeyindeki başlama noktalarından itibaren yapılan graft polimerleşmeleri oldukları için tatminkar değerlerdir.

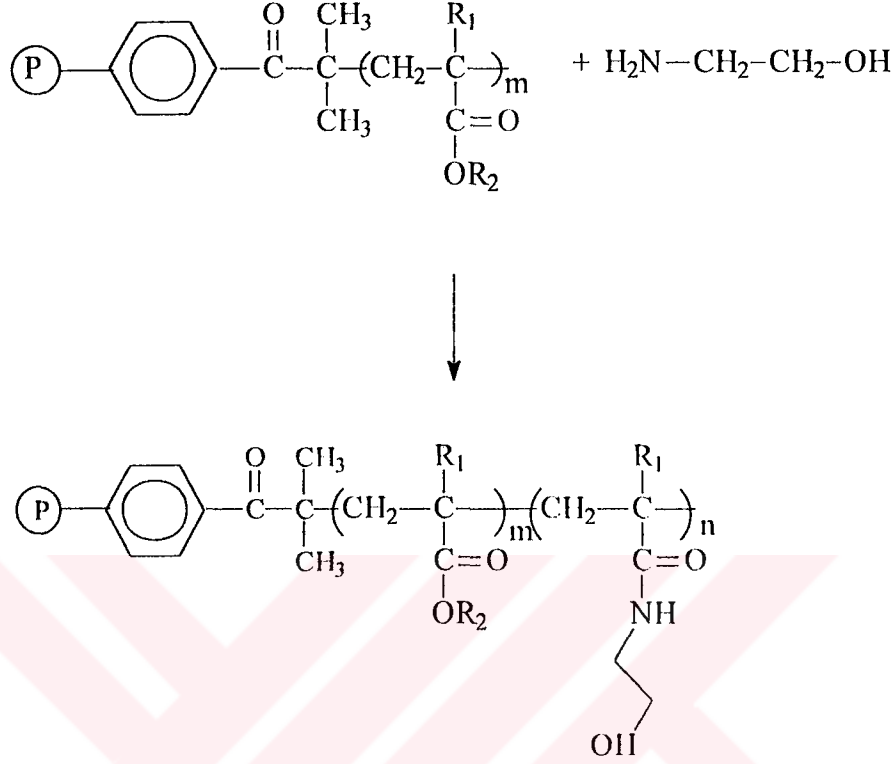


**Şekil 3.5** MMA'nın kütle polimerizasyonu şartlarında ATRP kinetik eğrisi

Sonuçta elde edilen graft reçine reçine yüzeyinde bakır komplekslerinin kalması nedeniyle yeşilimsi renktedir. Bunları reçineden uzaklaştırmak için, EDTA çözeltisi ile bir gece etkileştirildi. Bu yolla, beyaz renkte polimerler elde edildi. Ürünlerin renkli olması bakır kompleksinin kullanıldığı ATRP'nin en olumsuz taraflarından biridir ki, bunu aşmak için literatürde en fazla kullanılan yöntem polimer çözeltilerinin alümina kolondan geçirilmesidir. Fakat bu işlem, doğal olarak ürün kayıplarının yanı sıra, zahmetli bir işlemdir. Ancak bu takdirde bile bir kere alümina kolondan geçirmenin yeterli olmadığı durumlar makalelerde belirtilmiştir. ATRP ürünün EDTA ile saflaştırılması ilk kez bu tez çalışmasında tarafımızdan denenmiş ve başarılı sonuç elde edilmiştir. Bunun nedeni; EDTA'nın Cu(II) ile H-TETA'dan daha kuvvetli kompleks oluşturması ve bu kompleksin suda çok iyi çözünmesidir. Bu yöntemin genel olarak ATRP tekniğinde kullanılabilmesi için çöktürmenin EDTA çözeltisi içerisinde çok küçük damlacıklar halinde dağılacak şekilde dökülmesi ile sağlanabilir. EDTA çözeltisi çok bazik olmadığı için hidroliz gibi yan reaksiyon etkileri de beklenilmez.

Bu reçineler monoetanol amin ile aminolize uğratılarak modifiye edildiler. Böylece akrilik ester zincirlerindeki ünitelerin bir kısmı hidroksietil akrilamid grupları haline dönüştürüldü. Aminoliz için % 900 MMA graft edilmiş kürecikler kullanılmıştır. Bu

rakam, gram başına 90 mmol MMA ünitesi demektir ki, her başlatıcının eşit uzunluklu zincirleri taşıdığı varsayılırsa, başlatıcı başına  $90 / 3.12 = 29$  tekrarlanan ünite bulunuyor demektir.



**Şema 3.10** Graft reçinelerin etanolamin ile aminoliz şeması

Aynı düşünce ile, % 264 (24.6 mmol g<sup>-1</sup>) graft dereceli EA takdirinde başlatıcı başına  $26.4 / 3.12 \approx 3.12$  tekrarlanan ünite demektir.

Aminoliz ürünlerinin Kjeldahl azot analizi, MMA graft edilmiş küreciklerde 6.1 mmol g<sup>-1</sup>, etilakrilat takdirinde ise 4.9 mmol g<sup>-1</sup> bulunmuştur. MMA için  $3.9 \times 29 \approx 90$  mmol MMA ünitesi var demektir. Bunun x molünün aminolize uğradığı düşünülürse, gram başına amid grubu miktarı şu şekilde yazılabilir;

$$\frac{x}{1 \text{ g} + (90-x)0.1 + 0.115 x} = 6.1$$

buradan  $x = 67.1$  bulunur. Bu demektir ki, MMA ünitelerinin  $(67.1 / 90) \cdot 100 = 74.6$ 'sı ancak aminolize uğramıştır.

Aynı şekilde etilakrilat için yazılıp çözümlenirse  $x = 19.25$  bulunur. Bu sonuca göre ise yaklaşık % 73 etilakrilat ünitesi aminolize uğramıştır.

Etilakrilatın iki katı sürede aminolize uğratılan MMA segmentlerinde yaklaşık aynı aminoliz derecesine ulaşılmıştır. Bu da beklenildiği gibi metilmetakrilatın aminolize daha dayanıklı olmasında ileri gelmektedir.

### 3.2 Reçinelerin Civa Bağlama Özellikleri

Reçinelerin civa bağlama özellikleri ve kapasiteleri tespit edilirken farklı konsantrasyondaki Hg(II) çözeltileri kullanıldı. Reçineler civa çözeltileri ile etkileştirildikten sonra sulu çözeltide kalan Hg(II) konsantrasyonları kolorometrik olarak difenil karbazid reaktifi kullanılarak tespit edildi. Başlangıç ve işlem sonundaki civa konsantrasyonları farkından reçinelerin gram başına civa bağlama kapasiteleri tespit edildi.

#### 3.2.1 İminodiasetamid Fonksiyonlu PS-DVB Reçinenin (R<sub>1</sub>)Civa Bağlama Özellikleri

Etilendiamin ile sülfonamid haline getirilen grupları taşıyan polistiren esaslı reçinede civa bağlanmasına uygun üç yer vardır ki bunlar, 2 karbonamid ve 1 sülfonamid grubudur. Kjeldahl azot analizi, bu reçinelerin gramı başına  $9.6 \text{ mmol g}^{-1}$  azot içerdiğini göstermiştir. Bu sonuç, 2. ve 3. reaksiyon aşamalarında kantitatif dönüşüm varsayılarak  $9.5 \text{ mmol g}^{-1}$  değerinden biraz yüksektir. Bu fazlalık, sekonder amin fonksiyonuna az da olsa kuaternizasyondan ileri gelir.

Eğer civa bağlanması yalnızca monoamido civa formunda olsaydı  $9.5 \times 3/4 = 7.12 \text{ mmol g}^{-1}$  reçinenin civa bağlama kapasitesi olmalıydı. Burada 4 azottan 3 tanesi civa bağlamaya uygun olduğu için  $3/4$  çarpanı ile çarpılmıştır. Ancak civa yükleme deneyleri kapasitenin  $4.1 \text{ mmol g}^{-1}$  olduğunu gösterir. Bu verilere göre civa bağlanması diamido formunda oluyor denilebilir.

Farklı civa konsantrasyonlarındaki çözeltiler kullanılarak yapılan denemelerde kapasitenin birbirine çok yakın değerler alması, incelenen konsantrasyon aralıklarında kapasitenin değişmediğini göstermektedir. Bu reçinenin yapısı önemli ölçüde hidrofob olduğundan ana zincire yakın olan sülfonamid azotunda civa

bağlanmasının % 100 gerçekleşmediğinin düşünmek daha doğrudur. Çünkü imindiasetamid grupları, sülfonamid gruplarına göre daha hidrofiliktir. Sonuç olarak, bütün hidrofobluktan kaynaklanan bu olumsuzluğuna rağmen reçinenin oldukça yüksek oranda ve seçimli olarak civayı bağlayabilmesi, bu malzemenin suyun civadan arındırılmasında başarıyla kullanılabiliceğini göstermektedir. Civa bağlama mekanizması Şema 3.11’de gösterildiği şekilde gerçekleşmektedir.

**Tablo 3.1** Reçinenin civa bağlama özellikleri

| Başlangıç Hg(II)<br>Konsantrasyonu(M) | Ağırlık<br>Artışı<br>(%) | Kapasite<br>(mmol g <sup>-1</sup> ) | Desorpsiyon <sup>a</sup><br>(mmol g <sup>-1</sup> ) | pH <sup>b</sup> |
|---------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------|
| 0.05                                  | 84.1                     | 4.10                                | -                                                   | 4.0<br>(3.6)    |
| 0.10                                  | 89.8                     | 4.17                                | -                                                   | 3.8<br>(3.7)    |
| 0.15                                  | 90.5                     | 4.12                                | 1.70                                                | 3.8<br>(3.7)    |
| 0.18                                  | 96.1                     | 4.23                                | 1.74                                                | 3.9<br>(3.6)    |

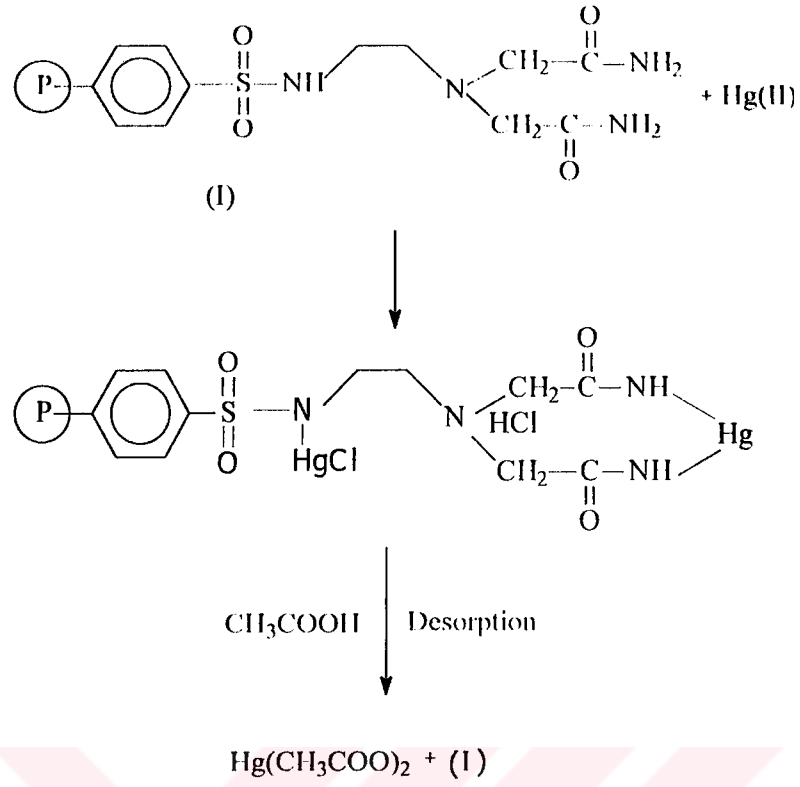
a: sıcak asetik asit ile ilk rejenerasyon

b: sonuç pH’ lar parantez içinde verilmektedir.

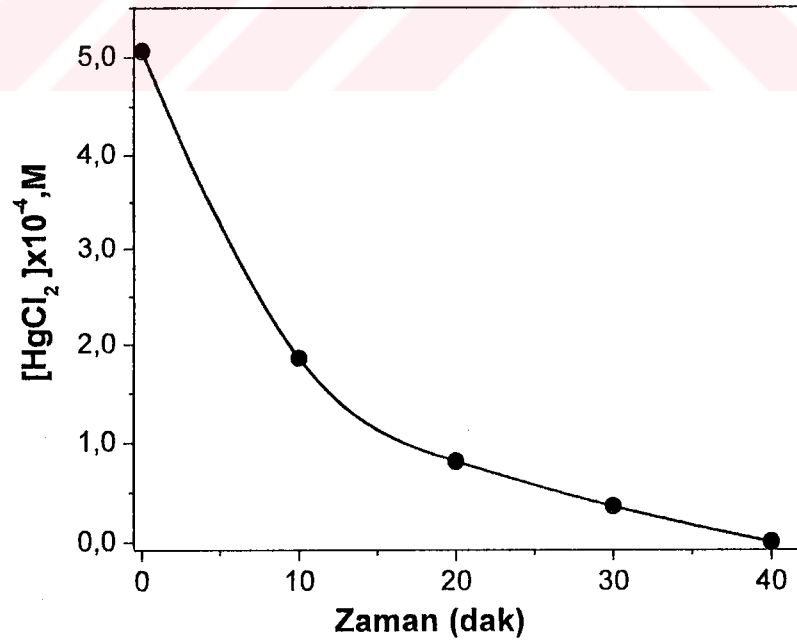
### 3.2.1.1 R<sub>1</sub> Reçinesinin Civa Bağlama Kinetiği

Reçinelerin eser konsantrasyonlardaki civaya karşı etkinliğini belirlemek için kinetik denemeler çok seyreltik civa çözeltileri ile gerçekleştirildi. Belirli miktarlardaki polimer örneklerinin (0.5 g) seyreltik civa çözeltileri ile (50-200 ppm) sürekli karıştırılmasıyla yapılan deneyler sırasında ortamdan belirli zaman aralıklarında alınan çözeltilerin analizi ile kinetik eğriler elde edildi.

Polimerin eser civa konsantrasyonlarında etkinliğini göstermek amacıyla oldukça seyreltik başlangıç konsantrasyonlu HgCl<sub>2</sub> (100 ppm) çözelti kullanıldı. Konsantrasyon-zaman grafiği Şekil 3.6’da görülmektedir. Grafiğe göre 40 dakika gibi kısa bir etkileşim sürecinde Hg(II) konsantrasyonu sıfıra düşmektedir. Bu grafikte sorbentin eser civa miktarlarına etkinliğini de göstermektedir.



**Şema 3.11** Civa bağlama ve desorpsiyon mekanizması



**Şekil 3.6** R<sub>1</sub> reçinesinin civa bağlama kinetiği (1.150 g polimer örneği 100 ml 5.05 10<sup>-4</sup> M HgCl<sub>2</sub> çözeltisi ile etkileştirildi)

Absorpsiyon kinetiği genellikle gözlenen ikinci mertebe kinetik yerine birinci mertebeden kinetik göstermektedir ki bu da difüzyon kontrollü olduğunun göstergesidir [120]. Hız sabiti  $\ln c_0 / c - \text{zaman}$  grafiğinden  $k=1.47 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  olarak bulunmaktadır. Burada reaksiyon mertebesi polimer yüzeyine difüzyon belirlemektedir. Ancak polimer matriksi içine difüzyon, polimerin yüksek hidrofilitesi nedeniyle engellenmiştir.

### 3.2.1.2 R<sub>1</sub> Reçinesinin Civa Bağlama Seçimliliği

Reçinelerin civa bağlamasındaki seçimliliği göstermek amacıyla metal yükleme çalışmaları farklı metaller varlığında da gerçekleştirildi. Bu seçilen metaller: Cd(II), Zn(II), Pb(II), Fe(III), Ca(II) ve Mg(II) metalleridir. Bu metal iyonlarının seçilmesinin sebebi, bunların civa mineralleriyle birlikte bulunan metaller oluşlarıdır. Bu yabancı iyonların ayrı ayrı yapılan absorpsiyon denemelerinde aynı şekilde çözültide kalan metal konsantrasyonları analiz edildi. Başlangıç ve sonuç konsantrasyon farklarından absorblanan miktarlar hesaplandı.

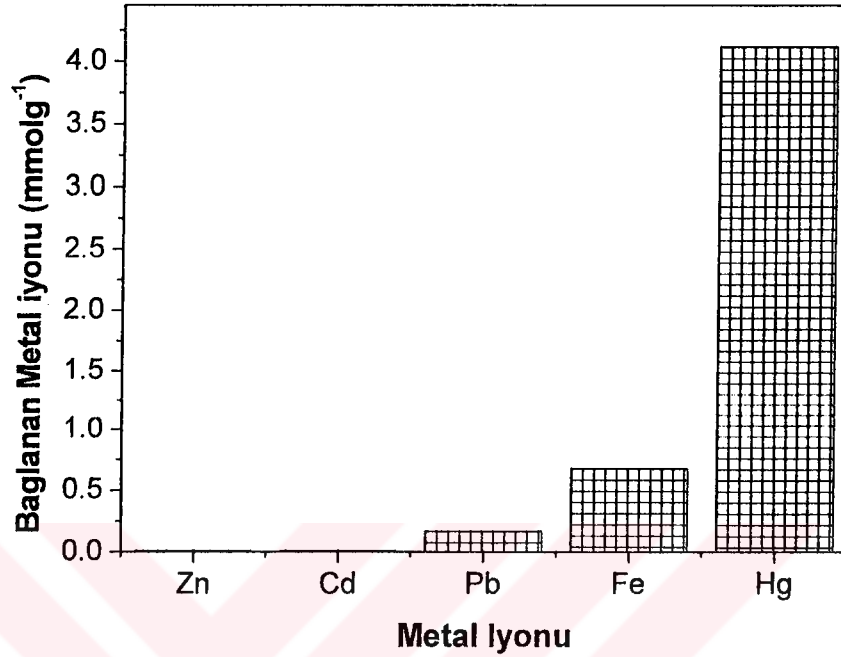
Absorpsiyon deneyleri Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>. 6H<sub>2</sub>O, Cd (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> çözültileri kullanılarak gerçekleştirildi (0.15 mol. L<sup>-1</sup> başlangıç konsantrasyonunda). Bu deneyler gösterdi ki yalnızca Fe(II) ve Pb(II) iyonları ihmal edilebilecek düzeylerde absorplanmaktadır. Diğer iyonların çözültideki konsantrasyonlarında hiç bir değişme belirlenemedi.

**Tablo 3.2** Yabancı İyonlar İçin Kapasite Sonuçları

| Metal Tuzu                                              | Reçinenin Kapasitesi (mmol g <sup>-1</sup> ) |
|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| HgCl <sub>2</sub>                                       | 4.12                                         |
| Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O | 0.0                                          |
| ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O                    | 0.0                                          |
| Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                       | 0.17                                         |
| FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O                    | 0.68                                         |

Metallerin Başlangıç Konsantrasyonları 0.15 mol L<sup>-1</sup>

Zn(II) ve Cd(II) için herhangi bir adsorpsiyon gözlenmez iken Fe(III) için 0.68 mmol g<sup>-1</sup> ve Pb(II) için 0.17 mmol g<sup>-1</sup> kapasite gözlemlendi. Bu değerler gerçek adsorpsiyon yerine metal hidroksitlerin çökmesinden veya çift tuz oluşmasından kaynaklanabilir.



**Şekil 3.7** R<sub>1</sub> reçinesinin metal bağlama seçiciliği

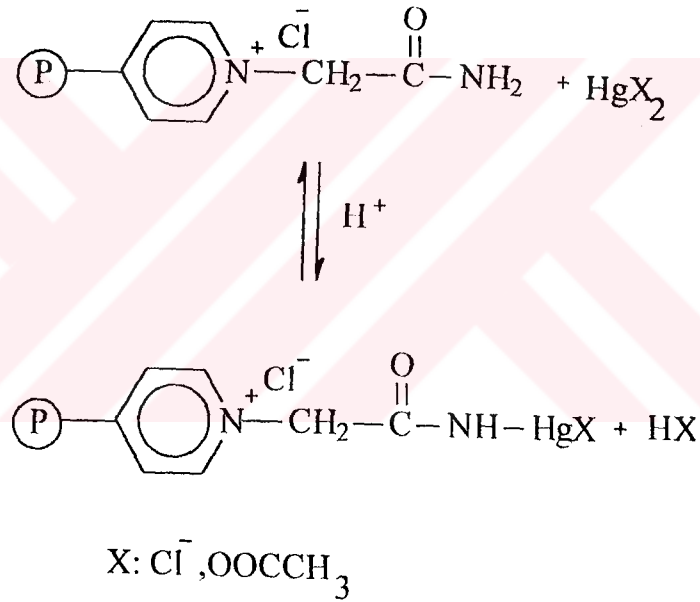
Yükleme denemeleri ikili karışımda Hg (II) (0.15 mol. L<sup>-1</sup>) ve Fe(III) (0.15 mol.L<sup>-1</sup>) ile gerçekleştirildi. Bu denemede, civa iyonlarının analizi, organik fazda ditizon ile kompleks yapmasından yararlanılarak 496 nm’de yapılan ölçümler ile, Fe(III) iyonları ise sulu fazda tiyosiyanat ile kompleks yaparak kalmasından yararlanılarak 460 nm’ de yapılan ölçümler ile tespit edildi. Fe(III) iyonları varlığında yapılan yükleme denemesinde, civa kapasitesi sabit kalırken demir iyonu için kapasite 0.58 mmol g<sup>-1</sup> değerine düşmektedir. Bunun sebebi ise HgCl<sub>2</sub> çözeltisinin oldukça asidik olmasıdır (pH= 3,7) .

### 3.2.2 Çapraz Bağlı Kuaternize P4-VP’nin (R<sub>2</sub>) Civa Bağlama Özellikleri

Ticari poli(4- vinilpridin)in doğrudan kloroasetamid ile etkileşmesi kantitatif bir kuaternizasyon ile amid gruplarının yapıya sokulmasını sağlamıştır. Burada yapıyı sürekli hidrofil kılacak kuaterner grupların bulunması ve amid grubunun tek

kademede yapıya sokulması etkin bir civa bağlama için tasarlanmıştır. Civanın reçineye bağlanması aşağıda şemada gösterildiği gibidir (Şema 3.12).

Tamponlanmamış 0.18 M  $\text{HgCl}_2$  çözeltisinden civanın yaklaşık 4 mmol  $\text{g}^{-1}$  oranlarında yani teorik kapasiteler düzeyinde bağlanması meydana gelmektedir. Bu da bize, civa bağlanmasının monoamido civa formunda olduğunu göstermektedir. Diamido-civa biçiminde bağlanma durumu, pridinyum grupları arasındaki elektrostatik itme nedeniyle engellenmektedir. Metal yükleme kapasitesi 1 ve 24 saat için hemen hemen aynıdır. Bu da aynı koşullar altında hızlı civa bağlanmasını göstermektedir. Bir başka deyişle, polimer üzerindeki pozitif yükler, civa iyonları için itici bir etki göstermemektedir. Bu ise, civa tuzlarının kovalent yapısından kaynaklanmaktadır.



**Şema 3.12** Kuaternize reçinenin civa bağlama mekanizması

Civanın yanındaki anyonun asetat olması halinde de kapasite hemen hemen aynı kalmakta fakat bu takdirde civanın asetik asit ile geri ekstraksiyonu daha çabuk gerçekleşmektedir.

**Tablo 3.3** Kuaternize P4-VP Reçinesinin Hg(II) Bağlama Özellikleri

| Metal İyonu | Anyon                            | t (dak) | Kapasite (mmol g <sup>-1</sup> ) | Desorpsiyon <sup>a</sup> (mmol g <sup>-1</sup> ) | pH <sup>b</sup> |
|-------------|----------------------------------|---------|----------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------|
| Hg(II)      | Cl <sup>-</sup>                  | 15      | 1.40                             | -                                                | 3.1-3.0         |
| Hg(II)      | Cl <sup>-</sup>                  | 30      | 1.82                             | -                                                | 3.1-3.0         |
| Hg(II)      | Cl <sup>-</sup>                  | 45      | 3.9                              | -                                                | 3.1-3.0         |
| Hg(II)      | Cl <sup>-</sup>                  | 60      | 4.07 ±0.05                       | -                                                | 3.1-3.0         |
| Hg(II)      | Cl <sup>-</sup>                  | 1440    | 3.9±0.05                         | 1.38                                             | 3.1-3.0         |
| Hg(II)      | CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> | 1440    | 3.8                              | 2.38                                             | 3.38-3.39       |

Başlangıç Konsantrasyonları: 0.22 M

<sup>a</sup> Metal yüklü reçineye göre<sup>b</sup> Adsorpsiyondan önce ve sonraki pH'lar

Toz halinde P4-VP 'nin kloroasetamid ile reaksiyonundan hazırlanan reçine için de civa bağlama tekrarlandı. (Tablo 3.4). Burada yüzey alanı daha büyük olduğu için daha önceki küre biçimli malzemelerle elde edilenden bir miktar daha yüksek civa bağlama kapasitesi tespit edildi.

**Tablo 3.4** Toz P 4- VP'nin Civa bağlama kapasiteleri

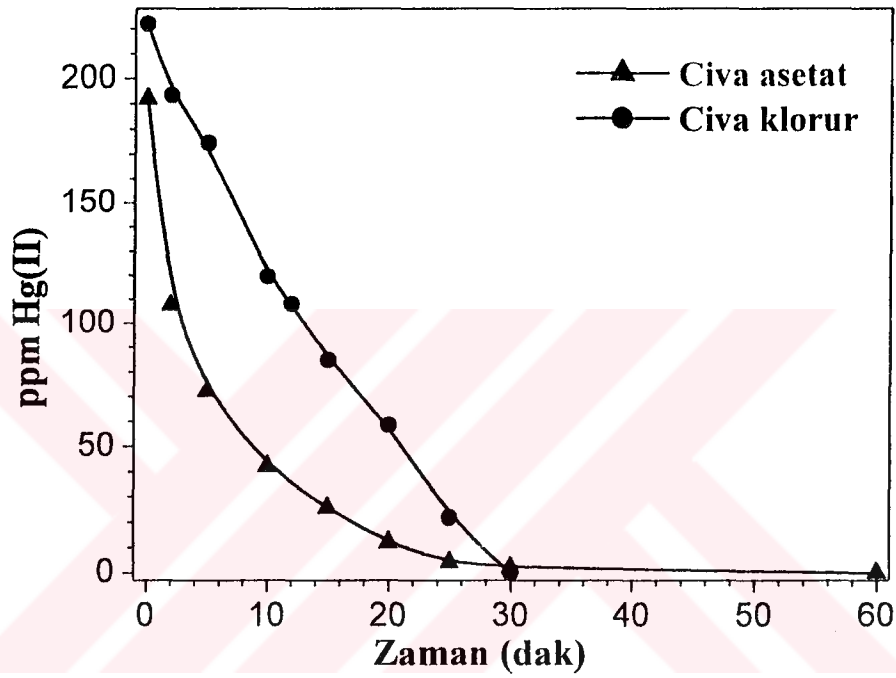
| Süre        | 1 saat | 24 saat |
|-------------|--------|---------|
| Kapasite    | 5.38   | 6.38    |
| Desorpsiyon | 0.108  | 0.1     |

0.15 M başlangıç konsantrasyonlu civa çözeltileri ile yapılan denemelerde 1 ve 24 saat etkileşimler sonunda kapasitenin aynı kaldığı gözlenmiştir. Bu da, dengeğin bir saatten kısa sürelerde meydana geldiğini ortaya koymaktadır.

### 3.2.2.1 R<sub>2</sub> Reçinesinin Civa Bağlama Kinetiği

200 ppm başlangıç konsantrasyonlu civa çözeltileri kullanılarak yapılan kinetik denemelerde şekilden de görüldüğü gibi hızlı bir şekilde düştüğü ve 30 dakika içinde tamamen sıfırlandığı görülmektedir (Şekil 3.8). Kinetik civa konsantrasyonuna göre

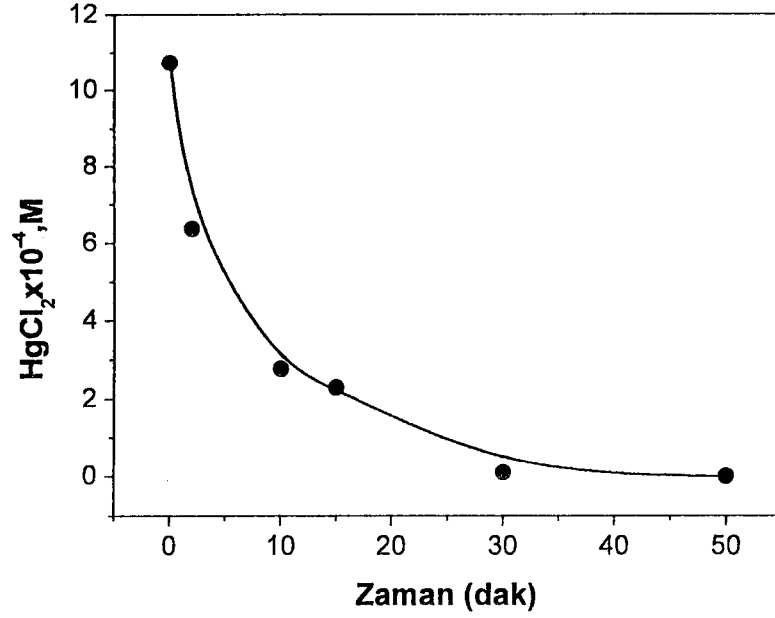
birinci mertebeden olmaktadır. Birinci mertebe kinetiği için çizilen logaritmik eğriler civa asetat için  $k = 2,38 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ve civa klorür için  $k = 1,29 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  hız sabitleri bulunmaktadır. Burada birinci mertebe kinetiğin sebebi tam olarak bilinmemekle beraber muhtemelen partikül yüzeylerinde biriken civanın yeni civalar bağlanmasına bir engel teşkil etmemesinden ileri gelmektedir. Ayrıca yapının kuaternerler gruplarından dolayı sürekli hidrofilik kalması ve pridinyum gruplarının elektrostatik itmeyle birbirlerinden uzak olması bu durumun diğer sebepleri olarak gösterilebilir.



**Şekil 3.8** Reçinenin civa bağlama kinetiği: Civa asetat (▲), civa klorür(●) (0.5 g kuaternize reçine 100 mL çözelti ile etkileştirildi)

Şekil 3.8'de civa asetatın civa klorüre göre daha hızlı bağlandığı gözlenmektedir. Bunun nedeni, civanın klorüre olan daha büyük ilgisidir. Zaten bu ilgi farklı klorür iyonlarının civa tiyosiyanatla tayinine imkan veren analitik metodun esasını oluşturur.

Civa bağlama kinetiği yine çapraz bağlı ama toz haldeki poli 4-vinil pridin için de tekrarlandı. (Şekil 3.9). Eser miktardaki civanın ortamdaki ayrılmasına yönelik yapılan çalışmada sorbentin etkinliği gözlenmektedir.



**Şekil 3.9** Toz P4-VP civa bağlama kinetiği (0.5 g çapraz bağlı kuaternize polimer 100 ml Hg(II) çözeltisi ile etkileştirildi)

### 3.2.2.2 R<sub>2</sub> Reçinesinin Civa Bağlama Seçimliliği

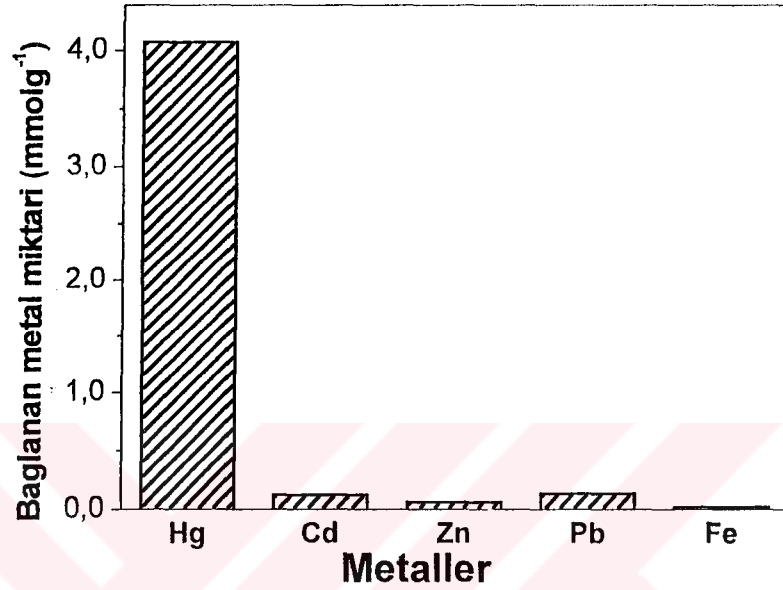
Kuaterner reçinenin seçimliliğini göstermek amacıyla, metal ekstraksiyon denemeleri aynı koşullar altında Ca(II), Mg(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), ve Fe(III) iyonları için de tekrarlandı (Tablo 3.5). Beklenildiği gibi Zn(II), Cd(II), Pb(II) ve Fe(III) iyonları için çok düşük miktarlarda absorpsiyonlar gözlemlendi. Ancak bu ölçülen miktarlar titrimetrik deneysel hata sınırları içinde bulunmaktadır. Ca(II) ve Mg(II) için ise herhangi bir absorpsiyon belirlenememiştir.

**Tablo 3.5** Kuaternize Reçinenin Diğer Metaller ile Etkileşim Sonuçları

| Metal İyonu | Anyon                            | t (saat) | Başlangıç Kons. (M) | Kapasite mmol g <sup>-1</sup> | pH <sup>a</sup> |
|-------------|----------------------------------|----------|---------------------|-------------------------------|-----------------|
| Zn(II)      | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>    | 24       | 0.15                | 0.06±0.04                     | 3.10-3.5        |
| Cd(II)      | CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> | 24       | 0.15                | 0.12±0.07                     | 7.2-6.9         |
| Pb(II)      | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>     | 24       | 0.15                | 0.13±0.07                     | 4.1-4.4         |
| Fe(III)     | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>     | 24       | 0.15                | 0.02±0.01                     | 1.6-1.57        |

<sup>a</sup> Metal bağlanmasından önce ve sonraki pH'lar

Aşağıdaki grafikten de görüldüğü gibi, nötral şartlarda kuaternize reçine civa metaline spesifik bir sorbenttir. Zn, Cd, Pb ve Fe metalleri arasında polimer tarafından en fazla tutulan Pb (II) iyonu  $0.13 \text{ mmol g}^{-1}$  kadar absorplanmakta iken aynı şartlarda Hg(II) metali bu değerin yaklaşık 30 katı bir değere ulaşarak  $4 \text{ mmol g}^{-1}$  miktarında absorplanmaktadır.



Şekil 3.10 R<sub>2</sub> reçinesinin metal bağlama seçiciliği.

### 3.2.3 RedoksYöntemi ile Polimer Kürecikleri Üzerine Aşıl原因an Poliakrilamidin (R<sub>3</sub>) Civa Bağlama Özellikleri

Küre yüzeyine poliakrilamidin graft edilmesi, yüzeyinde küçük reaktif gruplar taşıyan polimerik sorbentlere göre çok büyük avantajlar sağlamaktadır. Çünkü böyle bir yapıyla, küre şeklindeki polimerin çözünmez oluşu ve proses kolaylığı ile esnek graft zincirlerin hareketliliği gibi iki önemli özellik bir araya gelmekte ve homojen reaksiyon koşulları oluşmaktadır.

Elde edilen ürün, hidrofilik poliakrilamid zincirleri taşıması nedeniyle yüksek oranda su absorplama özelliği göstermektedir. Kuru küreler su içine konulduğu zaman, % 680 ağırlık artışı gözlenmektedir. Polimerik sorbentin suda şişme özelliği, genel olarak, sulu çözeltiden absorplama deneylerinde polimer-çözelti etkileşmesini hızlandırması nedeniyle yararlı bir özelliktir.

Polimer örneğinin civa bağlama kapasitesi, tamponsuz ortamda  $3.6 \text{ mmol g}^{-1}$ 'dir. Ancak, civanın farklı başlangıç konsantrasyonlarında polimerin kapasitesi değişmemektedir. Bu durum, Langmiur veya BET tipi adsorpsiyon izotermelerinden farklılıklar gösterir. Çünkü burada katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlarda olduğu gibi polimer taneciklerinin iç kısımlarına doğru herhangi bir difüzyon sınırlaması söz konusu olamaz. Çünkü, bütün reaktif bölgeler taneciklerin yüzeyindeki esnek poliakrilamid zincirleri üzerinde bulunmaktadır ve civa bağlanması sanki homojen ortamda gerçekleşiyor gibidir.

Civa bağlanmasından sonra ortalama % 76 ağırlık artışı bütün civa iyonlarının çoğunlukla diamido formunda bağlandığını göstermektedir. Polimerin gramı başına  $3.6 \text{ mmol Hg}$ 'nın bağlanması,  $3.6 \times 200.5 = 0.720 \text{ mg}$  civanın bağlandığını göstermektedir (Tablo 3.6).

Ağırlık artışı ve civa kapasitesi göz önüne alınarak aşağıdaki iki bağıntı yazılabilir.  $x$ , polimerin gramı başına bağlanan monoamido formundaki civayı ve  $y$ ' de diamido formunda bağlanan civayı göstermektedir.  $\text{HgCl}$  formunda her  $\text{mmol}$  başına  $0.235 \text{ g}$  ağırlık artışı olur. Benzer şekilde, diamido civa formunda bağlanmada amid azotundaki iki hidrojenin ayrılmasından dolayı  $0.1985 \text{ g}$  ağırlık artışı olur.

$$0.235 x + 0.1985y = 0.760 \text{ g}$$

toplam civa bağlama kapasitesi  $3.6 \text{ mmol}$  olduğuna göre,

$$x + y = 3.6$$

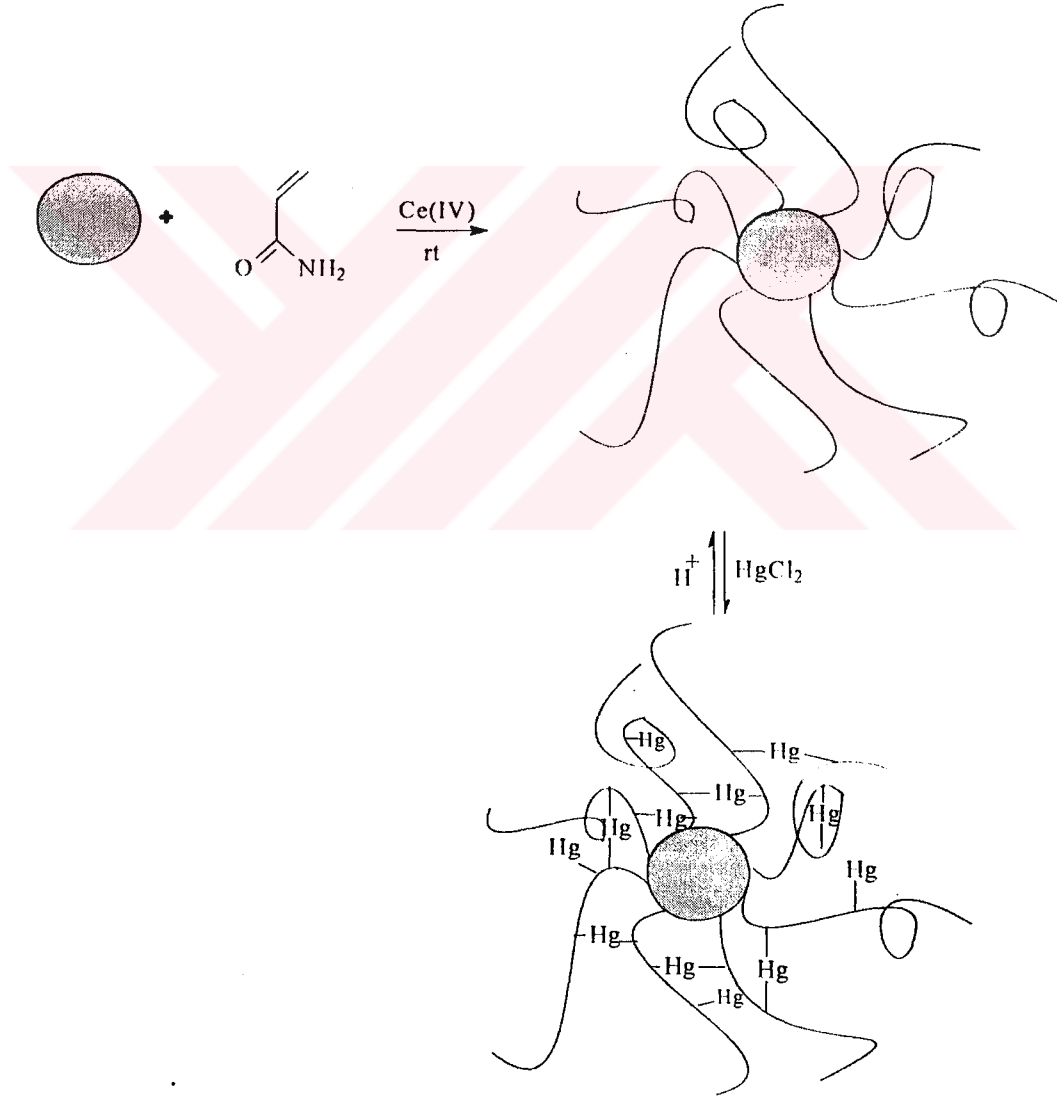
buradan  $x \cong 1.24 \text{ mmol}$  ve  $y = 2.36$

Bu sonuçlar göstermektedir ki, tamponsuz ortamda yapılan yüklemelerde civa iyonları'nın % 65.5'i diamido formunda bağlanmakta, % 14'ü de monoamido formunda bağlanmaktadır. Bir başka deyişle,  $2.36 \times 2 + 1.24 = 5.96 \text{ mmol}$  amid civa bağlanmasında kullanılmaktadır. Kjeldahl azot analizinden bulunan  $8.75 \text{ mmol}$  amid grubuna göre,  $8.75 - 5.96 = 2.79 \text{ mmol g}^{-1}$  amid reaksiyona uğramadan kalmaktadır ki, bu toplam akrilamid ünitelerinin % 31.9'una karşılık gelmektedir.

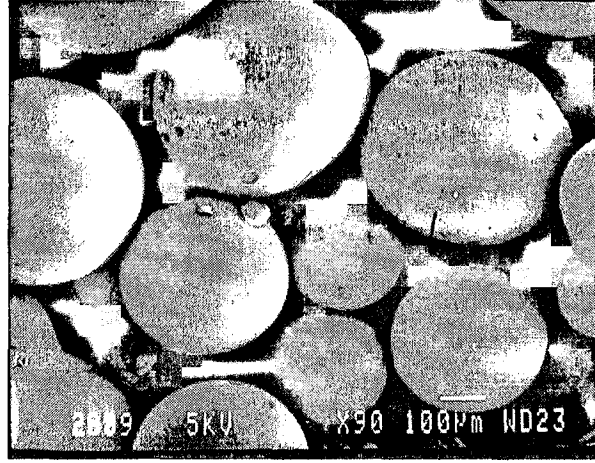
**Tablo 3.6** Graft Reçinenin Civa Bağlama Özellikleri

| Başlangıç Konsantrasyonu | Bağlanan Civa (mmol <sup>g</sup> <sup>-1</sup> ) | %Ağırlık Artışı | pH        | Desorbe olan Civa <sup>a</sup> |
|--------------------------|--------------------------------------------------|-----------------|-----------|--------------------------------|
| 0.025 M                  | 3.7                                              | 76.1            | 3.6-3.72  | -                              |
| 0.05 M                   | 3.2                                              | 73.6            | 3.71-3.72 | -                              |
| 0.1 M                    | 3.6                                              | 76.0            | 3.41-3.66 | 1.8                            |
| 0.14 M                   | 3.246                                            | 75.8            | 3.3-3.5   | 1.82                           |

<sup>a</sup> civa yüklü polimerin gramı başına



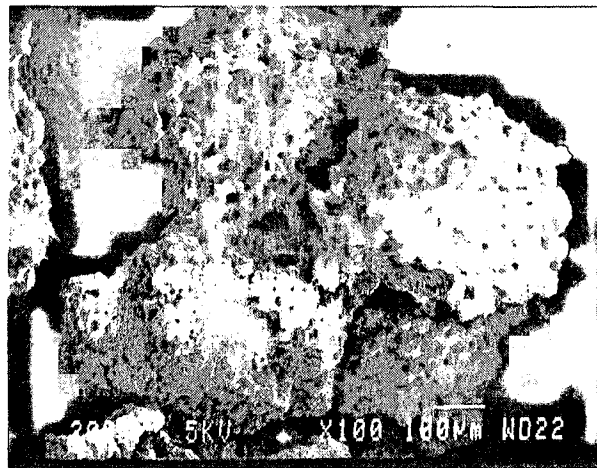
**Şema 3.14** Poliakrilamid graft reçinenin Hg(II) bağlama mekanizması



(a)



(b)



(c)

**Şekil 3.11** (a) İminoasetik asit fonksiyonlu PS-DVB küreleri, (b) küre üzerine poliakrilamid graft reçine, ve (c) civa yüklenmiş graft reçinelerin SEM fotoğrafları

Bu sonuçlara göre;  $\text{HgCl}_2$  çözeltisi, dıştaki poliakrilamid tabakası için çapraz bağlayıcı gibi davranmakta ve küre partikülleri çapraz bağlı tabaka ile çevrilmiştir (Şema 3.14). Bu tabakadaki yüksek çapraz bağlanma yoğunluğu nedeniyle daha fazla civa daha iç kısımlara girememektedir ve böylece akrilamid ünitelerinin yaklaşık üçte biri reaksiyona girmeden kalmaktadır.

SEM (Scanning Electron Microscope) resimleri Şekil 3.11'te polimerik kürelerin etrafındaki poliakrilamid zincirlerinin yoğunluğunu göstermektedir. Şekilden de rahatlıkla görülebileceği üzere, graft reaksiyonundan sonra küreciklerin çapı iki katından daha fazla artmaktadır (Şekil 3.11b). Diamido civa formundaki bağlanma farklı polimer tanecikleri arasında akrilamid üniteleri arasında da gerçekleşmektedir ki böylece büyük taneciklerin birbirine yapışması meydana gelmektedir. Deneme sırasındaki gözlemler de bunu doğrulamaktadır.

Yüksek pH'lardaki tampon çözeltilerde civa bağlanma kapasiteleri yükselmekte ve pH'sı 7 olan çözeltilerde  $6.1 \text{ mmol g}^{-1}$  değerlerine ulaşmaktadır. (Tablo 3.7)

**Tablo 3.7** Civa bağlanmasının pH bağımlılığı

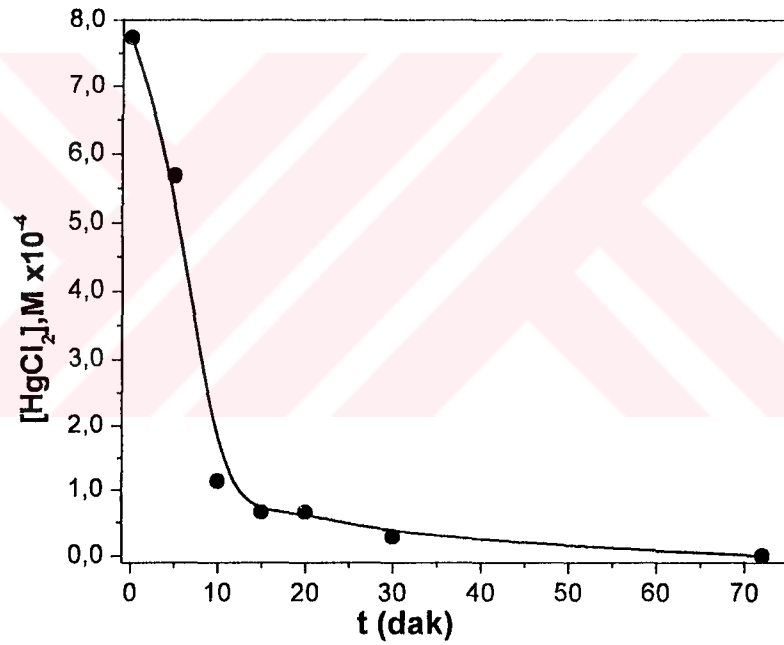
| pH   | Kapasite ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) <sup>a</sup> |
|------|------------------------------------------------|
| 2.74 | 3.45                                           |
| 4.05 | 5.17                                           |
| 5.23 | 6.0                                            |
| 7    | 6.1                                            |

<sup>a</sup> 0.15 M başlangıç civa konsantrasyonu, oda sıcaklığında

Bu sonuçlar göstermektedir ki, nötral pH' larda bağlanma monoamido civa formunda gerçekleşmektedir. Bunun sebebi ise tampon komponentlerinin ortamdaki civa anyonları ile yarışmasıdır.

### 3.2.3.1 R<sub>3</sub> Reçinesinin Civa Bağlama Kinetiği

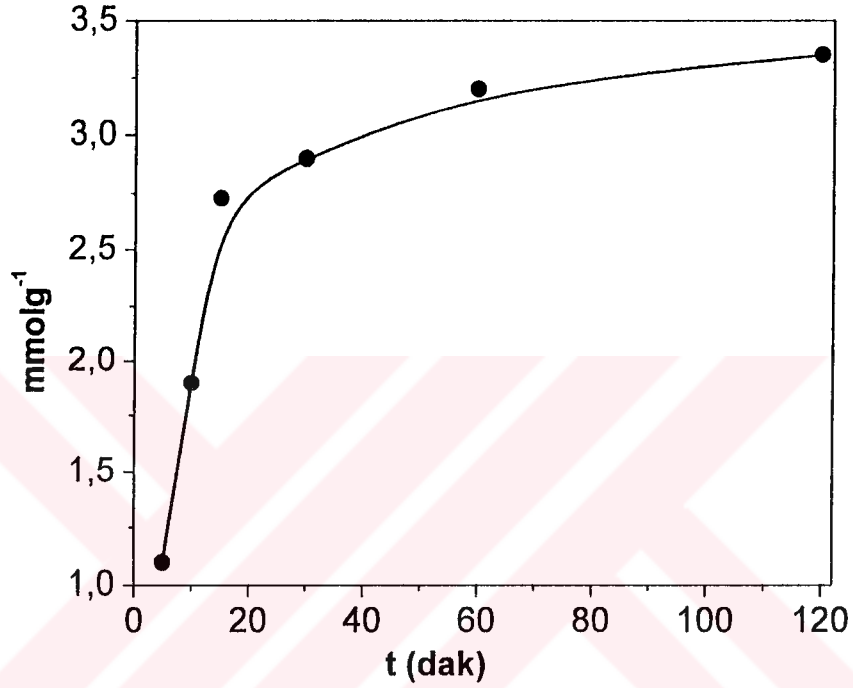
Civa bağlama kinetiği, karıştırma hızı ve pII gibi pek çok dış etkene bağlıdır. Ancak bu reçinenin civa bağlamasının kinetiği için yaklaşık bir fikir edinmek amacıyla kinetik denemeler yine düşük başlangıç konsantrasyonlu çözeltiler ile yapıldı. Ortalama 350 dönme/dakika karıştırma hızında, başlangıç konsantrasyonu 155 ppm olan civanın yaklaşık 10 dakika etkileşim süresinde sıfır değerine düştüğü görülmektedir (Şekil 3.12). Buradaki civa bağlama kinetiğinin birinci mertebeden olduğu yarı logaritmik grafiklerin bir doğru vermesiyle gösterildi. Birinci mertebeden hız sabiti  $k = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 'dir. Burada civa bağlanmasının önceki reçinelere göre daha hızlı olması, bir uçları serbest olan poliakrilamid zincirlerinin sudaki hareketlilikleridir.



**Şekil 3.12** HgCl<sub>2</sub> çözeltisi için konsantrasyon-zaman eğrisi (100 mL,  $7.735 \cdot 10^{-4}$  M başlangıç konsantrasyonunda, 0.275 g graft polimer örneği)

Yüksek başlangıç konsantrasyonlu çözeltiler için elde edilen kinetik eğriler farklılık göstermektedir. Ekstrakte edilen civayla- zaman arasında çizilen grafik Şekil 3.13' de görüldüğü gibi 30 dakikada keskin bir artış göstermektedir. İlgili  $\ln(c_0 / c)$  – zaman grafiği 30 dakikaya kadar bir artış göstermekte daha sonra yavaş bir yükseliş görülmektedir. Kinetik eğrisinin ilk kısmı poliakrilamid zincirlerinin civayla çapraz

bağlanmasını tamamlanmasına kadar olan kısmı göstermektedir. Bu kısmın hız sabitleri eser kinetikten elde edilen sonuçtan çok az farklıdır ( $k = 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). Eğrinin ikinci kısmındaki düşük eğim, yavaş absorplama hızını göstermektedir. Bir başka deyişle, civa bağlanması başlangıçta hızlı gerçekleşmektedir. Ancak esnek poliakrilamid zincirlerinin civa ile çapraz bağlı yapı içine civa iyonlarının girmesini zorlaştırmakta ve işlem difüzyon kontrollü hale gelmektedir.



**Şekil 3.13** Graft polimerin (0.2 g) civa yükleme kinetiği (25 ml 0.112 M HgCl<sub>2</sub> çözeltisinde)

### 3.2.3.2 R<sub>3</sub> Reçinesinin Civa Bağlama Seçimliliği

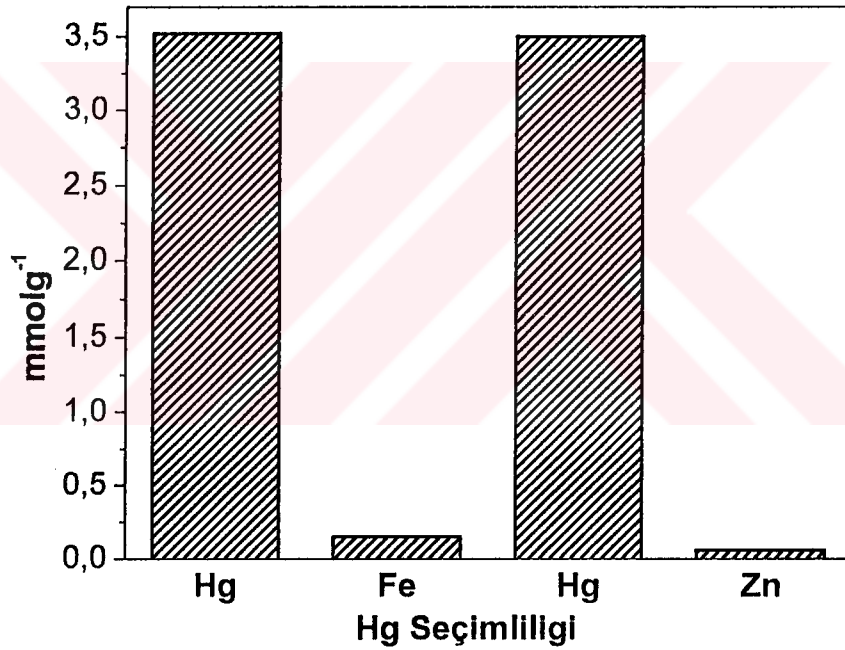
Bir önceki tarif edilen biçimde yapılan seçimlilik denemelerinden görülmüştür ki, bu reçine de civa bağlamada büyük bir seçimlilik göstermektedir. Tablo 3.8'den de görüldüğü gibi 0.1 mmol g<sup>-1</sup> civarında reçine üzerinde biriken yabancı metal iyonları muhtemelen amid grubunun zayıf etkisi sebebiyle bunların hidroksitlerinin polimer tanecikleri üzerinde çökmesinden kaynaklanmaktadır.

0.15 M Fe(III) ve Zn(II) iyonları varlığında ikili karışımlarda yapılan denemelerde civa bağlanma kapasiteleri aynı kalırken, söz konusu iyonlar yine 0.1 mmolg<sup>-1</sup> miktarlarında ekstrakte edilebilmektedirler.

**Tablo 3.8** Yabancı iyonların ekstrakte edilebilirliği ve civa bağlanmasındaki etkileri

| Hg(II) | Yabancı İyon <sup>a</sup> | Bağlanan Metal (mmol g <sup>-1</sup> ) | Civa Kapasitesi (mmol g <sup>-1</sup> ) |
|--------|---------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|
| -      | Cd(II)                    | 0.14                                   | -                                       |
| -      | Pb(II)                    | 0.06                                   | -                                       |
| -      | Zn(II)                    | 0.07                                   | -                                       |
| -      | Fe(III)                   | 0.16                                   | -                                       |
| 0.15   | Fe(III)                   | 0.15                                   | 3.52                                    |
| 0.15   | Zn(II)                    | 0.06                                   | 3.5                                     |

<sup>a</sup> Başlangıç Konsantrasyonları 0.15 mol L<sup>-1</sup>

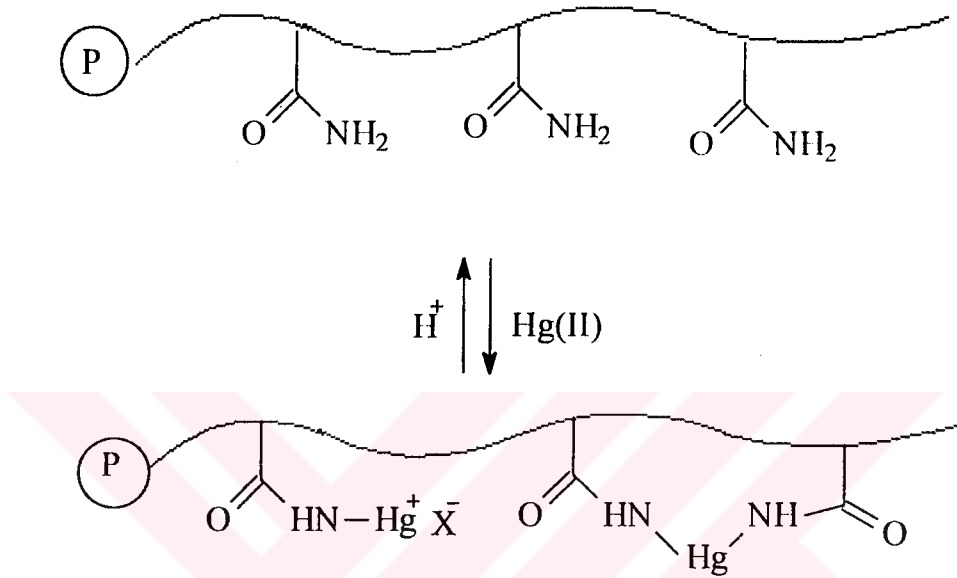


**Şekil 3.14** İkili karışımlarda, Hg bağlama seçimliliği (0.15 M başlangıç konsantrasyonunda metal çözeltileri, 0.2 polimer örneği)

Grafikten de görüldüğü gibi, ikili karışımlar için bulunan kapasite ölçümleri reçinenin civa bağlamadaki seçimliliğini göstermektedir (Şekil 3.14). Eşit konsantrasyonlar alındığı için Hg(II)'nin Fe(III)'e göre seçimliliği  $3.52 / 0.15 = 24$  mislidir. Benzer şekilde Zn(II) iyonuna göre Hg(II) iyonu 58 kat daha fazla bağlanmaktadır.

### 3.2.4 N-Klorosülfonamid fonksiyonları üzerinden ATRP yoluyla reçine üzerine graft edilen poliakrilamidin civa bağlama özellikleri (R<sub>4</sub>)

Klorosülfonamid grupları taşıyan polistiren esaslı çapraz bağlı kürecikler üzerine % 166 oranında akrilamidin garft edilmesiyle elde edilen yapı da beklenildiği gibi yüksek oranlarda civa bağlama kapasiteleri (6.9 mmol g<sup>-1</sup>) göstermektedir.



Şema 3.16 Çapraz bağlı graft kopolimerin (R<sub>4</sub>) civa bağlaması

Civa bağlanması ya monoamido yada diamido oluşumu ile gerçekleşmektedir. Amid grupları diğer geçiş metalleri ile koordinasyon yapacak düzeyde elektron verici olmadığı için bunlarla bir bağlanma söz konusu olamaz. Bu nedenle bu polimer yalnızca Hg(II) iyonlarını bağlayabilen oldukça seçimli bir madde haline gelmektedir.

Kapasite ölçümleri oldukça yüksek konsantrasyonlardaki HgCl<sub>2</sub> çözeltileri ile pH tamponu kullanılmadan yapıldı. HgCl<sub>2</sub> kullanılmasının sebebi, yukarıda da belirtildiği gibi civanın klorür iyonlarına olan yüksek ilgisidir. Yani bu yüksek ilgiye rağmen klorür iyonları varlığında bile civa absorplayabilen bir reçine diğer iyonlar varlığında daha kolay absorplayacak demektir. Tamponlanmamış çözeltilerde çalışılmasının nedeni ise reçinenin gerçek şartlarda civa arındırma işlemlerinde kullanılabilirliğini kanıtlamak içindir. Zaten, endüstriyel uygulamalarda zorunlu olmadıkça tampon kullanılması pratik değildir.

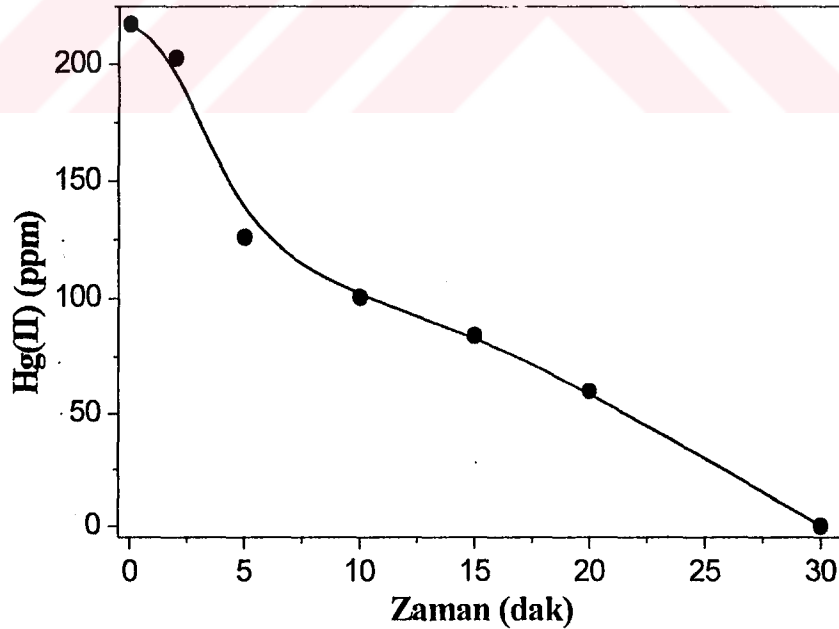
Burada 0.1 M  $\text{HgCl}_2$  çözeltilerden yapılan yüklemelerde reçinenin kapasitesi  $6,9 \text{ mmol g}^{-1}$  olarak bulunmuştur (Tablo 3.9). Fakat 0.05 M başlangıç konsantrasyonlu  $\text{HgCl}_2$  çözeltisi kullanıldığında kapasite  $4.35 \text{ mmol g}^{-1}$  olmaktadır. Bu da düşük başlangıç konsantrasyonlu çözeltilerde civanın yüksek oranda diamido civa halinde bağlanmasından ileri gelmektedir. Bu, kinetik etkilerden de kaynaklanabilir. Graft zincirler üzerine civanın birikmesi düşük konsantrasyonlarda yavaş olduğu için, diamido civa yapılarının oluşması daha baskın çıkmaktadır. Aksine, yüksek başlangıç konsantrasyonlu çözeltilerde zincirler üzerinde civa birikmesi daha hızlı gerçekleşmekte böylece, diamido yapılarının oluşmasına daha az fırsat kalmaktadır.

**Tablo 3.9** Graft reçinenin metal bağlama özellikleri

| Metal İyonu | Başlangıç Kon-santrasyonu (M) | Kapasite ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) | Geri Kazanılan Metal ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) <sup>b</sup> |
|-------------|-------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Hg(II)      | 0.05                          | 4.35                              | 1.2                                                        |
| Hg(II)      | 0.10                          | 6.90                              | 2.1                                                        |

<sup>a</sup> yüksüz reçinenin gramı başına

<sup>b</sup> Hg yüklü reçinenin gramı başına, sıcak asetik asit ile ve karıştırma



**Şekil 3.15** Civa bağlama kinetiği (211.7 ppm Hg(II) başlangıç konsantrasyonu, 100 mL çözelti ile etkileştirildi).

### 3.2.4.1 R<sub>4</sub> Reçinesinin Civa Bağlama Kinetiği

Kinetik denemeleri oldukça seyreltik (211,7 ppm) Hg(II) çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmesine rağmen burada da hızlı sayılabilecek civa bağlanması gözlenmiştir. (Şekil 3.15) ancak burada civa bağlanması pek çok metal iyonunun katı yüzeylerdeki absorpsiyonunda olduğu gibi ikinci mertebeden bir kinetik gözlenmiştir. Hız sabiti  $k = 14,4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  olarak bulunmuştur.

### 3.2.4.2 R<sub>4</sub> Reçinesinin Civa Bağlama Seçimliliği

Bu reçine için, yukarıda ayrıntıları anlatılan seçimlilik denemelerinin sonuçları Tablo 3.10'da verilmiştir. Bu tablodan görüleceği üzere bu reçine, Cd(II) ve Zn(II) için  $0.01 \text{ mmol g}^{-1}$  civarında yani çok düşük absorpsiyonlar göstermektedir. Diğer iyonlar için herhangi bir absorplanma olmamıştır. Bu da bu reçinenin yukarıda konu edilen reçinelerdeki gibi olağanüstü yüksek seçimliliğini göstermektedir.

Tablo 3.10 Graft reçinenin metal bağlama özellikleri

| Metal İyonu | Başlangıç Konsantrasyonu | Reçinenin Kapasitesi ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) <sup>a</sup> | Geri Kazanılan Metal ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) <sup>b</sup> |
|-------------|--------------------------|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Hg(II)      | 0.05                     | 4.35                                                       | 1.2                                                        |
| Hg(II)      | 0.10                     | 6.90                                                       | 2.1                                                        |
| Cd(II)      | 0.15                     | 0.01                                                       | -                                                          |
| Pb(II)      | 0.15                     | 0.0                                                        | -                                                          |
| Zn(II)      | 0.15                     | 0.01                                                       | -                                                          |
| Fe(III)     | 0.15                     | 0.0                                                        | -                                                          |

<sup>a</sup> yüksüz reçinenin gramı başına

<sup>b</sup> Hg yüklü reçinenin gramı başına, sıcak asetik asit ile ve karıştırma

### 3.2.5 PS-DVB Küreleri Üzerine Aşıl原因 Akrilatların Etanolaminle Aminoliz Ürünlerinin Civa Bağlama Özellikleri (R<sub>5</sub>)

ATRP graft tekniği ile polistiren kürecikler üzerine aşıl原因 polimetilmetakrilat ve polietil akrilat zincirlerinin etanolamin ile aminolizi ile farklı sürelerde % 75

civarında gerçekleştirilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi PMMA graft yapıdan elde edilen ürünün civa bağlama kapasitesi  $2.79 \text{ mmol g}^{-1}$  olup, burada amid başına bağlanan civanın miktarı 0.46 olmaktadır. PEA aşılansmış polimerin aminoliz ürününün civa bağlama kapasitesi  $3.57 \text{ mmol g}^{-1}$  dir ve amid başına civa oranı ise 0.73 bulunur. Aradaki fark PEA zincirinin  $T_g$ 'sinin daha düşük oluşu ile gösterilebilir.

Burada hidroksil grununun sağladığı hidrofillik her iki durumda da yüksek sayılabilecek civa bağlama kapasitelerine ulaşılmasını sağlamıştır. Ancak PEA aşılansmış polimerden elde edilen maddenin tekrar civa yükleme ile aynı kapasiteleri göstermediği görülmüştür. İlk yüklemede  $3.57 \text{ mmol g}^{-1}$  civa kapasitesi gözlenen bu malzeme, geri kazanılma işleminden sonra tekrar yüklenildiğinde  $2.31 \text{ mmol g}^{-1}$  civa kapasitesi göstermiştir. Tekrarlanan deneyler, benzer sonuçlar vermiştir. Bu da muhtemelen, civa bağlanması ve geri kazanılması sırasında amid grubundan itibaren bir hidroliz olduğu ihtimalini kuvvetlendirmektedir. Aynı durum, diğer maddede gözlenmemiştir. Bunun nedeni, diğer maddedeki metakrilamid gruplarının hidrolize daha dayanıklı oluşudur. Sonuç olarak, bu madde daha yüksek civa yükleme kapasitesi göstermesine rağmen geri kazanılabilirliği sınırlıdır.

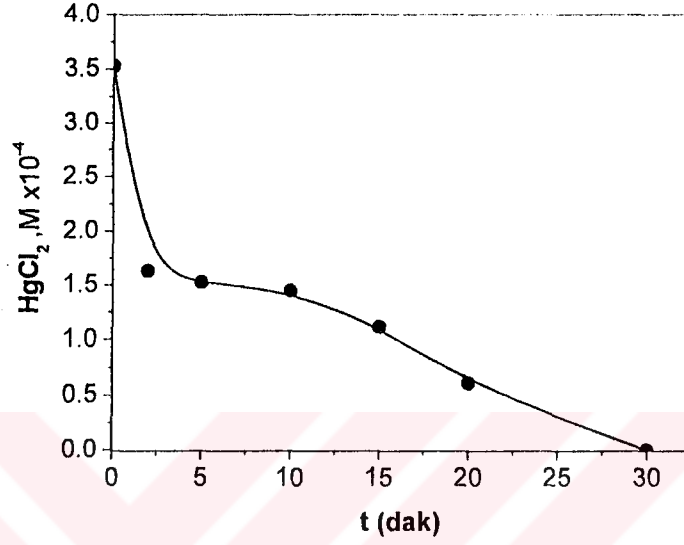
**Tablo 3.11** PMMA ve PEA graft edilen kürelerin özellikleri.

| Graft Zincir      | Graft Derecesi (%) | Aminoliz süresi | Azot içeriği $\text{mmol g}^{-1}$ | Aminoliz % | Hg Kapasite ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) | Hg / amid | Şişme % |
|-------------------|--------------------|-----------------|-----------------------------------|------------|--------------------------------------|-----------|---------|
| PMMA ( $R_{5a}$ ) | 900                | 36 saat         | 6.1                               | 74.6       | 2.79                                 | 0.46      | 790     |
| PEA ( $R_{5b}$ )  | 264.0              | 15 saat         | 4.9                               | 73         | 3.57                                 | 0.73      | 201     |

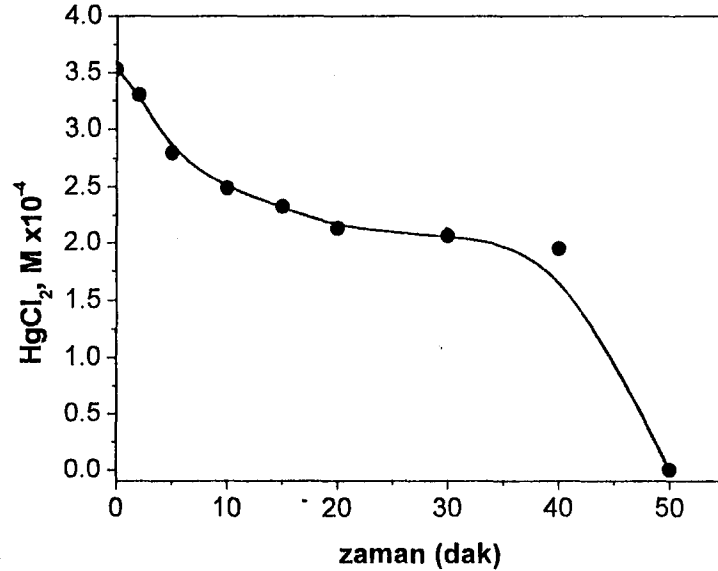
$R_{5a}$ 'nın sudaki şişme değerleri daha fazla olduğu yani daha hidrofilik olduğu halde daha düşük civa bağlama kapasitesi göstermesi metakrilamid bağının kararlılığının yol açtığı proton vermekteki zorluğu olarak düşünülebilir. Bu nedenle civa bağlanmasının başlıca monoamido civa formunda olması gerekir.

### 3.2.5.1 R<sub>5a</sub> ve R<sub>5b</sub> Reçinelerin Civa Bağlama Kinetiği

Seyreltik çözeltilerden ( $3.53 \cdot 10^{-4}$  mol/L) civa yüklenmesi bu reçineler için civa konsantrasyonuna göre birinci mertebe kinetiği gösterir. R<sub>5a</sub> için civa konsantrasyonuna göre hız sabiti  $k = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ve R<sub>5b</sub> için ise  $1.98 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 'dir. Birinci reçinenin daha hızlı oluşunun nedeni daha hidrofil oluşudur (şişme % 790).



Şekil 3.16 Hidroksietilametakrilamid zincirleri taşıyan graft reçinenin (R<sub>5a</sub>) konsantrasyon-zaman grafiği (0.5 g reçine, 100 ml  $3.53 \cdot 10^{-4}$  M Hg(II) çözeltisi ile etkileştirildi)



Şekil 3.17 Hidroksietilakrilamid zincirleri taşıyan graft reçinenin (R<sub>5b</sub>) civa bağlama eser kinetiği (0.5 g reçine, 100 ml  $3.53 \cdot 10^{-4}$  M Hg(II) çözeltisi ile etkileştirildi)

### 3.2.5.2 R<sub>5</sub> Reçinelerinin Civa Bağlama Seçimliliği

Reçinelerin civa bağlamadaki seçimliliğini göstermek için reçinelerin civa yerine diğer Cd(II), Pb(II), Zn(II) ve Fe(III) gibi metal iyonaları kullanılarak yükleme denemeleri tekrarlandı. Sonuçlar aşağıdaki tabloda görüldüğü gibi bunlar için her iki reçine ihmal edilebilir düzeylerde yükleme kapasiteleri gösterir. Her iki reçinede de civa için yüksek seçimlilik görülmektedir.

**Tablo 3.12** R<sub>5</sub> reçinelerinin yabancı iyonlarla etkileşmesi

| Metal İyonu | R <sub>5a</sub> (mmol g <sup>-1</sup> ) | R <sub>5b</sub> (mmol g <sup>-1</sup> ) |
|-------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| Cd(II)      | 0.08                                    | 0.09                                    |
| Zn(II)      | 0.1                                     | 0.0                                     |
| Pb(II)      | 0.09                                    | 0.07                                    |
| Fe(III)     | 0.0                                     | 0.0                                     |

### 3.3 Reçinelerin Civadan Arındırılarak Geri Kazanılması

Buraya kadar sentezleri ve civa bağlama özellikleri açıklanan 5 ayrı polimer malzemenin civaya seçimli fonksiyonel grubu amid grubudur. Ancak karbonamidlerin sulu asit ve baz şartlarında hidrolize uğradıkları bilinmektedir.

Bu nedenle, reçinelerdeki amid gruplarına bağlanmış civa iyonlarını mineral asitlere çıkarmak uygun değildir. Bu yüzden bütün bu çalışmaların hepsinde amid gruplarını hidrolize uğratmadan civayı geri ekstrakte etmede en uygun reaktifin sıcak asetik asit olduğu belirlendi ve rejenere edici olarak bu madde kullanıldı. Asetik asit civayı azot üzerinden sökmek için en etkin asit olmamakla beraber fizyolojik açıdan zararsız oluşu (non-toxic) ve tabi ki hidrolize yol açmayışı nedeniyle özellikle tercih edilmiştir.

Geri kazanma denemelerinde Tablo 3.13'den de görüleceği üzere bazı hallerde yüklenmiş olan civanın asetik asit ile ilk temasta ancak yarısının çıkarılabildiği görülmüştür. Bu çalışmada reçinelerin civadan arındırılması için optimum şart

belirleme gibi bir çalışma yapılmadı. Bunun yerine ikinci hatta bazen üçüncü kez sıcak asetik asitle muamele ile civanın tamamına yakınının reçineden geri kazanılabildiğini gösterdik.

**Tablo 3.13** 80 °C'da derişik asetik asitle (10 mL, 0.2 g civa yüklü reçineler) etkileşim

| <b>Reçine</b>         | <b>Asetik asitle Etkileşme Süresi</b> | <b>Geri Kazanılan Miktar (mmol g<sup>-1</sup>)</b> | <b>% Geri Kazanma</b> |
|-----------------------|---------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------|
| <b>R<sub>1</sub></b>  | 60 dak                                | 1.74                                               | 75                    |
| <b>R<sub>2</sub></b>  | 30 dak                                | 1.38                                               | 88                    |
| <b>R<sub>3</sub></b>  | 60 dak                                | 1.8                                                | 92                    |
| <b>R<sub>4</sub></b>  | 30 dak                                | 2.1                                                | 80                    |
| <b>R<sub>5a</sub></b> | 120 dak                               | 1.22                                               | 72.8                  |
| <b>R<sub>5b</sub></b> | 120 dak                               | 1.45                                               | 74.8                  |

#### 4.1 SONUÇLAR ve YORUM

Bu tezde cıvaya spesifik fonksiyonel polimerlerin sentezi ve bu polimerlerin cıva bağlama kapasiteleri detaylı olarak incelenmiştir. Bütün çalışmalarda cıva bağlama kapasitesinin artırılması, hidrofilliğin devamlı yüksek tutulması, seçicilik ve reçinelerin geri kazanılabilirlikleri hedeflenmiştir. Bu hedefe ulaşmak için iki ana yaklaşım kullanılmıştır. Birinci yaklaşımda farklı taşıyıcı polimerler kullanarak bunlara modifikasyon ile amid grupları getirilmiştir. İkinci yaklaşımda ise kürecikler halindeki çapraz bağlı taşıyıcı yüzeylere poliamidler graft edilmiştir. Her iki yöntemle de elde edilen yapılar amid fonksiyonları içerdiği için sulu çözeltiden seçimli cıva ayrılmasında kullanılabildiği gösterilmiştir.

**Tablo 4.1** Reçinelerin Sentezi ve Yapısal Özellikleri

| Reçine          | Taşıyıcı Polimer | Aktif Grup                 | Aktif Gruba Bağlanma Yöntemi  |
|-----------------|------------------|----------------------------|-------------------------------|
| R <sub>1</sub>  | PS- DVB          | İminodiasetamid            | Modifikasyon                  |
| R <sub>2</sub>  | P4- VP           | Asetamid                   | Kuaternizasyon                |
| R <sub>3</sub>  | GMA-MMA-EGDM     | Graft Poliakrilamid        | Ce(IV) redoks polimerizasyonu |
| R <sub>4</sub>  | PS-DVB           | Graft Poliakrilamid        | ATRP Graft                    |
| R <sub>5a</sub> | PS-DVB           | 2-Hidroksietilmetakrilamid | ATRP graft+ Aminoliz          |
| R <sub>5b</sub> | PS-DVB           | 2-Hidroksietilakrilamid    | ATRP graft+ Aminoliz          |

Tablo 4.1 ve 4.2’den görüldüğü gibi sentezlediğimiz 5 farklı reçinenin cıva bağlamadaki etkinliği çok yüksektir. Bunların karşılaştırılması en iyi şekilde amid grubu başına bağlanan cıva miktarı ile açıklanabilir. R<sub>2</sub>’ reçinesinde (kuaterner P4 VP) kuaternizasyon nedeniyle sürekli hidrofillik sağlandığından cıva/amid oranı

1'dir. Bu maddede civa bağlanması sadece monoamido civa şeklinde olmaktadır. Kürecikler üzerine poliakrilamid aşılması ile elde edilen R<sub>4</sub> reçinesinde ise bu oran oldukça yüksek olan 0.82'dir.

**Tablo 4.2** Reçinelerin Civa Bağlama Özellikleri

| Reçine                                | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub> | R <sub>5a</sub> | R <sub>5b</sub> |
|---------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| Amid İçeriği                          | 9.6            | 4.03           | 8.75           | 8.4            | 6.1             | 4.9             |
| Hg (II) Baş. Kons. (M)                | 0.15           | 0.22           | 0.1            | 0.1            | 0.15            | 0.15            |
| Hg(II) kapas. (mmol g <sup>-1</sup> ) | 4.12           | 4              | 6.90           | 3.6            | 2.79            | 3.57            |
| Hg(II)/ Amid (mol/mol)                | 0.43           | ~ 1            | 0.41           | 0.82           | 0.45            | 0.73            |
| Monoamido %                           | -              | 100            | 14             | -              | 39.5            | -               |
| Diamido %                             | -              | 0              | 65.5           | -              | 16.67           | -               |
| Civa bağlamayan amid %                | -              | 0              | 20.5           | -              | 54.3            | -               |

Reçinelerin belki de en önemli özellikleri bunların tamamının civa bağlamada kesin bir seçimlilik göstermeleridir (Tablo 4.3). Her ne kadar bazı ölçümlerde yabancı metal iyonlarının çok küçük miktarlarda da olsa (0.1 mmol g<sup>-1</sup> civarında) absorblandıkları belirlenmişse de bunlarla ilgili deneylerde çok küçük farklar sözkonusu olduğu için bulunan değerler deneysel hata sınırları içinde kalmaktadır.

**Tablo 4.3** Reçinelerin seçimliliği ve geri kazanılma oranları

| Reçine          | Hg(II)<br>(mmol g <sup>-1</sup> ) | Zn(II)<br>(mmol g <sup>-1</sup> ) | Fe(III)<br>(mmol g <sup>-1</sup> ) | Pb(II)<br>(mmol g <sup>-1</sup> ) | Cd(II)<br>(mmol g <sup>-1</sup> ) | Rejenerasyon<br>(mmol g <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------|
| R <sub>1</sub>  | 4.12                              | 0.0                               | 0.68                               | 0.17                              | 0.0                               | 1.74                                    |
| R <sub>2</sub>  | 4                                 | 0.06                              | 0.02                               | 0.13                              | 0.12                              | 1.38                                    |
| R <sub>3</sub>  | 6.90                              | 0.07                              | 0.15                               | 0.06                              | 0.14                              | 1.8                                     |
| R <sub>4</sub>  | 3.6                               | 0.01                              | 0.0                                | 0.0                               | 0.01                              | 2.1                                     |
| R <sub>5a</sub> | 2.79                              | 0.1                               | 0.0                                | 0.09                              | 0.08                              | 1.22                                    |
| R <sub>5b</sub> | 3.57                              | 0.0                               | 0.0                                | 0.07                              | 0.09                              | 1.45                                    |

Burada tanımlanan reçinelerin tamamı aktif grup olarak amid grubu taşıdığından çoğu kimyasal özellikleri aynıdır.

Bunlarda yüklenmiş olan civanın asetik asit gibi yaygın bir sıvı madde ile polimerden arındırılması ve reçinelerin kapasite kaybı olmaksızın geri kazanılabilir oluşu bunların endüstriyel amaçlı uygulamalarda da kullanılabileceğini göstermektedir.



## 5.KAYNAKLAR

- [1] Gregor, H.P., Taifer, M., Citarel, L., Becker, E.I., 1952, *Ind. Eng. Chem.* **44**, 2834
- [2] Skosgeid, A., 1946, Ph. D. Dissertation, Norges Tekniske Hogskule, Trondheim. Noen Derivator av Polystyrol, S. 7, Aas and Wahls, Oslo, 1948
- [3] Skosgeid, A., 1983, *Norway Pat.*, **72**, 583, *U.S. Pat.*, 1952, 2,592,350
- [4] Inczedy, J., 1966, *Analytical Applications of Ion Exchangers*, Pergamon Press, Oxford,
- [5] Bachman, K., 1981, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **12**, 1
- [6] Kaneko, M., Tsuchida, E., 1981, *Macromol. Rev.*, **16**, 522
- [7] Rajgopal, S., Kuriacose, J.C., 1981, *Curr. Sci.*, **50**, 1047
- [8] Mathur, N.K., Nrang, C.K., Williams, R.E., 1980, *Polymers as Aids in Organic Chemistry*, Academic Press, New York, NY,
- [9] Iseid, S.S., Kuehn, C.G., Lyon, J.M., Merrifield, R.B., 1982, *J Am Chem. Soc.*, **104**, 2632
- [10] Schmuckler, S., 1965, *Talanta*, **12**, 281
- [11] Calman, G., 1981, *J. Am. Water Works Assoc.*, **73**, 652
- [12] Bolto, B.A., 1980, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A14**, 107
- [13] Vernon, F., 1979, *Hydrometallurgy*, **4**, 147
- [14] Grinstead, R.R., 1973, *J. Met.*, **13**
- [15] Hale, D. K., 1956, *Research*, **9**, 104
- [16] Blasius, E., Brozio, B., 1967, in H.A. Flascka and A.J. Barnard (Eds), *Chelates in Analytical Chemistry*, Vol 1, M. Decker, New York, p 49
- [17] Sakaguchi, T., Ueno, K., Kinzoku Kireto [1]; 1965. Nankodo: Kyoto, p22.23
- [18] D'Alelio, G. F., Hofman, E.T., Zeman, J.R., 1969, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A3**, 959
- [19] Hodgkin, J. H., 1979, *Chem. Ind.*, 153

- [20] Mathur, N. K., Williams, R. E., 1976, *J. Macromol. Sci. Rev., Macromol. Chem.*, **C15**, 117
- [21] Patchornik, A., Kraus, M., 1975, *Pure Appl. Chem.*, **43**, 503
- [22] Manecke, G., Reuter, P., 1978, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **62**, 227
- [23] Wegscheider, W., Knapp, G., 1981, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **11**, 79
- [24] Eiden, C. A., Jewell, C. A., Wightman, J. P., 1980, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1587
- [25] Muzzarelli, R. A. A., Tubertini, O., 1969, *Talanta*, **16**, 1571
- [26] Kurita, K., Sannan, T., Iwakura, Y., 1979, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 511
- [27] Helfferich, F., 1962, *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York, NY
- [28] Morgan, P. W., 1965, *Condensation Polymers*, Polymer Reviews, Vol 10, Interscience, New York, NY
- [29] Smith, D. A., 1968, *Addition Polymers*, Butterworths, London,
- [30] Kunin, R., 1958, in *Ion Exchange Resins*, 2<sup>nd</sup> ed, Wiley and Sons, New York, NY, Chapter 1
- [31] Hodge, P., 1988, in *Synthesis and Separations Using Functional Polymers*, Sherrington, D.C., Hodge, P., Wiley and Sons, New York, NY, Chapter 2
- [32] Arshady, R., Ledwith, A., 1983, *React. Polym*, **1**, 159
- [33] Sederel, W.L., De Jong, G.J.J., 1973, *Appl. Polym. Sci*, **17**, 2835
- [34] Adams, B.A., Holmes, E.L.J., 1935, *Soc. Chem. Ind*, **54**, 1T
- [35] Dumont, N., Favre-Reguillon, A., Dunjic, B., Lemaire, M., 1995, *Sep. Sci. Technol*, **30**, 2245
- [36] Samal, U.K., Nayak, P.L., Lenka, S.J., 1993, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1315
- [37] Rath, D.K., Nayak, P.L., Lenka, S.J., 1994, *J. Appl. Polym. Sci*, **51**, 1679
- [38] Parija, A., Nayak, P.L., Lenka, S.J., 1993, *J. Appl. Polym. Sci*, **47**, 367
- [39] Graves, L. R., 1985, *Ph. D. Thesis*, University of Reading
- [40] Shepherd, M. J., 1981, *Ph. D. Thesis*, Reading
- [41] Boniforti, R., Ferraroli, R., Frigieri, P., Heltai, D., Queirazza, G., 1984, *Anal. Chem. Acta.*, **162**, 33
- [42] Paulson, A. J., 1986, *Anal Chem*, **58**, 183

- [43] Greenberg, R. R., Kingston, H. M., 1983, *Anal. Chem.*, **55**, 1160
- [44] Koyanaka, Y., Yasuda, Y., 1977, *Suiyo Kaishi*, **18**, 523
- [45] Kiriyaama, T., Haraguchi, M., Kuroda, R., 1981, *Z. Anal. Chem.*, **307**, 352
- [46] Leyden, D. E., Patterson, T. A., Alberts, J. J., 1975, *Anal. Chem.*, **47**, 733
- [47] Isobe, H., Shimamoto, T., 1959, *Chem. Abs.*, **53**, 17451d
- [48] Sugii, A., Ogawa, N., Hashizume, H., 1980, *Talanta*, **27**, 627
- [49] Sturgeon, R. E., Berman, S. S., Willie, S. N., 1982, *ibid.*, **29**, 167
- [50] Stella, R., Valentini, M. T. G., Maggi, L., 1985, *Anal. Chem.*, **57**, 1941
- [51] Oak Ridge National Laboratory Repts., 3036, TM-5, 3322, 3349, 3863
- [52] Kobayashi, S., Takunoh, M., Saegusa, T., Mashio, F., 1985, *Macromolecules*, **18**, 2357
- [53] Minagawa, K., Takizawa, Y., Kifune, I., 1980, *Anal. Chim. Acta*, **115**, 103
- [54] Yamagami, E., Tateishi, S., Hashimoto, A., 1980, *Analyst*, **105**, 491
- [55] Volkan, M., Ataman, O.Y., Howard, A. G., 1987, *Analyst*, **112**, 1409
- [56] Ito, Y., Saegusa, T., 1979, *Macromol. Sci. Chem.*, **A12**, 503
- [57] Muzzarelli, R. A. A., Tubertini, O., 1969, *Talanta*, **16**, 1571
- [58] Schwochau, K., Astheimer, L., Schenk, H. J., Witte, E. G., 1983, *Chem. Ztg.*, **107**, 177
- [59] Astheimer, L., Schenk, H. J., Witte, E.G., Schwochau, K., 1983, *Sep. Sci. Technol.*, **18**, 307
- [60] Murty, R. S. S., Ryan, D. E., 1982, *Anal. Chim. Acta.*, **140**, 163
- [61] Voyce, D., Zeitlin, H., 1974, *Anal. Chim. Acta.*, **69**, 27
- [62] Chanda, M., Rempel, G.L., 1993, *React. Polym*, **19**, 213
- [63] Denizli, A., Salih, B., Piskin, E., 1996, *React. Funct. Polym*, **29**, 11
- [64] Schilde, U., Kraudelt, H., Uhlemann, E., 1994, *React. Funct. Polym.*, **22**, 101
- [65] Yi- Yong, C., Xing-Zhong, Y., 1994, *React. Funct. Polym.*, **23**, 165
- [66] Van Berkel, P.M., Driessen, W.L., Reedijk, J., Sherrington, D.C., Zitsmanis, A., 1995, *React. Funct. Polym.*, **27**, 15
- [67] Van Berkel, P.M., Dijkstra, D.J., Driessen, W.L., Reedijk, J., Sherrington, D.C., 1995, *React. Funct. Polym.*, **28**, 39

- [68] Chanda, M., Rempel, G. L., 1993, *React. Funct. Polym.*, **21**, 77
- [69] Kabay, N., Katakai, A., Sugo, T., Egawa, H.J., 1993, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 599
- [70] Weiping, L., Ruowen, F., Yun, L., Hanmin, Z., 1994, *React. Polym.*, **22**, 1
- [71] Zhang, B-W., Fischer, K., Bieniek, D., Kettrup, A., 1993, *React. Polym.*, **20**, 207
- [72] Shah, R., Devi, S., 1996, *React. Polym.*, **31**, 1
- [73] Montembault, V., Folliot, V., Soutif, J-C., Brosse, J-C., 1994, *React. Polym.*, **22**, 81
- [74] Kamble, K.J., Patkar, D.N.J., 1995, *Polym. Sci., Polym. Chem.*, **33**, 629
- [75] Kamble, K.J., Patkar, D.N., 1994, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1361
- [76] Agrawal, Y.K., Rao, K.V., 1996, *React. Funct. Polym.*, **31**, 225
- [77] Haron, M.J., Yunus, W.M.Z.W., Desa, M.Z., Kasim, A., 1994, *Talanta*, **41**, 805
- [78] Dumont, N., Favre-Reguillon, A., Dunjic, B., Lemaire, M., 1996, *Sep. Sci. Technol.*, **31**, 1001
- [79] Sahoo, S.C., Nayak, P.L., Lenka., 1994, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1185
- [80] Patel, J.R., Sutaria, D.H., Patel, M.N., 1994, *High Perform. Polym.*, **6**, 123
- [81] Fujiwara, M., Matsushita, T., Kobayashi, T., Yamashoji, Y., Tanaka, M., 1993, *Anal. Chim. Acta.*, **274**, 293
- [82] Congost, M.A., Salvatierra, D., Marques, G., bourdelande, J.L., Valiente, M., 1996, *React. Funct. Polym.*, **28**, 191
- [83] Jyo, A., Yamabe, K., Egawa, H., 1996, *Sep. Sci. Technol.*, **31**, 513
- [84] Popat, K.M., Anand, P.S., Dasare, B.D., 1994, *React. Polym.*, **23**, 23
- [85] Alexandratos, S.D., Hussain, L.A., 1995, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 251
- [86] Alexandratos, S.D., Trochimczuk, A.W., Crick, D.W., Horwitz, E.P., Gatrone, R.C., Chiarizia, R., 1996, *Macromolecules*, **29**, 1021
- [87] Horwitz, E.P., Chiarizia, R., Diamond, H., Gatrone, R.C., Alexandratos, S.D., Trochimczuk, A.W., Crick, D.W., 1993, *Solv. Extr. Ion. Exch.*, **11**, 943
- [88] Shah, R., Devi, S., 1996, *React. Funct. Polym.*, **31**, 1
- [89] Helfferich, F., 1962 *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York

- [90] Singh, R., Khwaja, A. R., Gupta, B., Tandon, S. N., 1999, *Talanta*, **48**, 527
- [91] 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
- [92] Dujardin, M. C., Caze, C., Vroman, I., 2000, *React. Funct. Polym*, **43**, 123
- [93] Rivas, B. L., Pooley, S. A., Maturana, H. A., Villegas, S., 2001, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 443
- [94] Wing, R. E., Navickis, L.L., Jasberg, B.K., Raydford, W.E., US, EPA-600/2-78-085, Cincinnati, 1978b
- [95] Becker, N.S.C., Eldridge, R.J., 1993, *React. and Funct. Polym*, **21**, 5
- [96] Ley, H.; Kissel, H.; 1899, *Ber*, **32**, 1358
- [97] Bicak, N., Sherrington, D.C., 1995, *React. and Funct. Polym*, **27**, 155
- [98] Bicak N., Sherrington, D.C., Senkal, B.F., 1999, *React. and Funct. Polym*, **41**, 69
- [99] Navarro, R. R., Sumi, K., Fuji, N., Matsumura, M., 1996, *Wat. Res.*, **30**, 10, 2488
- [100] Mathew, B., Pillai, V. N. R., 1991, *Polym. Bull.*, **26**, 603
- [101] Das, D., Das, A. K., Sinha, C., 1999, *Talanta*, **48**, 1013
- [102] Jackson, M.B., Vickers, L. J., 1988, *React. Polym.*, **8**, 211
- [103] Shah, R., Devi, S., 1996, *React. Funct. Polym.*, **31**, 1
- [104] Bicak, N., Senkal, B.F., Yarbass, T., 1998, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 2731
- [105] Bicak, N., Senkal, B.F., 1997, *J Polym. Sci., Chem.*, **35**, 2857
- [106] Basset, J., Denney, R.C., Jeffery, G.H., Mendham, J., 1978, Eds: in Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Chemistry, 4 th ed., Longman, London, p. 754
- [107] Braun, D., Cherdan, H., Kern, W., 1984, Eds, ( Eng. Translation by Ivin, K.J., ) Practical Macromolecular Organic Chemistry 3<sup>rd</sup> ED, , Harward Academic Pub., Glasgow, Vol 2, p 296
- [108] Suter, C.M., 1978, The Organic Chemistry, 4 th ed., Longman, London, p754
- [109] Laird, F. W., Smith, A., 1938, *Ind. Chem. Anal. Ed.*, **10**, 576
- [110] Basset, J., Denney, R. C., Jeffery, G. H., Mendham, J., Eds., 1978, in Vogels's Textbook of Quantative Inorganic Chemistry, 4 th ed., Longman, London, p 320

- [111] Talanova, G. G., Zhang, L., Bartsch, R. A., 1999, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 849
- [112] Ed Wildon, C. L., Wilson, D. W., 1960, *Compherensiva Analytical Chemistry*, Vol 1B, Elsevier, Amsterdam, p 31
- [113] Saito, R., Ishuzi, K., Fukutomi, T., 1991, *Polymer*, **32**, 531
- [114] Saito, R., Ishuzi, K., Fukutomi, T., 1991, *Polymer*, **32**, 2258
- [115] Hsu, W.C., Kuo, J. F., Chen, C., Y1993, *J. Polym. Sci., Part A*, **31**, 267
- [116] Senkal, B. F., Bicak, N., *Eurp. Polym.*, in press
- [117] Böttcher, H., Hallensleben, M.L., Nuss, S., Wurm, H., 2000, *Polym. Bull.*, **44**, 223.
- [119] Senkal, B. F., Hizal, G., Bicak, N., 2001, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **39**, 2691
- [120] Gosele, U.M., 1984, *Prog. Reaction. Kinet.*, **13**, 63



## 6. ÖZGEÇMİŞ

Hayal Bülbül Sönmez 1973 yılında Kırşehir'de doğdu. İlk  ėrenimini Kırşehir'de bitirdikten sonra, ortaokul ve lise öğrenimini İzmir'de tamamladı. 1990 yılında girdiği İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 1995 yılında mezun oldu. 1995 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda ba ladığı yüksek lisans eğitimini 1998 yılında tamamladı.

 ubat 1998-Aėustos 1998 tarihleri arasında Bilim İlaç A. 'de Kalite Kontrol Bölümünde çalıştı.

1998 yılında İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nde doktora eğitimine ba ladı. 1998 yılından beri İTÜ, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

## 7. YAYIN LİSTESİ

1. "Electroinduced Polymerization of Acrylamide Initiated by Potassium Permanganate-Titriplex VI Redox System, A. S. Saraç, B. Soydan, **H. Bulbul**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 81, 1526-1534, 2001.
2. "Vinylamine Polymer via Chemical Modification of PVC, N. Bicak, D.C. Sherrington, **H. Bulbul**, *European Polymer*, 37, 801, 2001.
3. "Polymeric Supported Nitrite Esters as Diazotising Reagent", N. Bicak, **H. Bulbul**, *Polymer Bulletin*, 46, 139-145, 2001.
4. "Quaternization of Poly (4-vinyl pyridine) Beads With 2- Chloroacetamide for Selective Mercury Extraction", **H. Bulbul Sonmez**, N. Bicak, *React. Funct. Polym.*, 51, 55-60, 2002.
5. "Polymer Supported Iminodiacetamides for Selective Mercury Extraction", **H. Bulbul Sonmez**, B. F. Senkal, N. Bicak, *J. Appl. Polym. Sci.*, baskıda, 2002
6. "Poly(acrylamide) Grafts On Spherical Bead Polymers For Extremely Selective Removal Of Mercury from Aqueous Solutions", **H. Bulbul Sonmez**, B.F.Senkal, N. Bicak, *J. Polym. Sci.,Part A: Polym. Chem.*, baskıda, 2002.
7. "Atom transfer Radical Graft Polymerization Of Acrylamide From N-Chlorosulfonamidated Polystyrene Resin, and Use of Resin In Selective Mercury Removal", **H. Bulbul Sonmez**, B.F. Senkal, D.C. Sherrington, N. Bicak, *React. Funct. Polym.*, submitted, 2002.
8. "An Alternative Approach for Grafting of Acrylate Esters from Croslinked Polystyrene Beads by Atom Transfer Radical Polymerization and Their Modification for Selective Mercury Extraction", **H. Bulbul Sonmez**, N. Bicak, *React. Funct. Polym.*, submitted, 2002.