



## Maleik Anhidrid-*ard*-Stiren Kopolimerlerinde Sulu Çözeltilerinden Uranil İyonu Adsorpsiyonu

*Hacıbayram ZENGİN*

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü 58140 Sivas, TÜRKİYE

Received: 10.04.2017; Accepted: 09.05.2017

<http://dx.doi.org/10.17776/csj.340517>

**Özet:** Bu çalışmada, Maleik anhidrid-*ard*-stiren (MA/S) kopolimerleri benzen çözücüsünde azobisisobütironitril başlatıcısı ile serbest radikal polimerleşmesi ile sentezlenmiştir. Elde edilen kopolimerin yapısında bulunan anhidrit birimleri çok reaktiftir. Anhidrit birimlerinin reaktivliği göz önünde bulundurularak, uranyl iyonlarının kopolimerdeki adsorpsiyonuna uranyl iyonunun başlangıç derişimi, sıcaklık ve tanecik boyutunun etkisi araştırılmıştır. Başlangıç ve dengedeki uranyl iyonları derişimi spektrofotometrik yöntemle izlenmiştir.

Adsorpsiyon çalışmasında, Giles sınıflandırma sistemine Langmuir (L) türü adsorpsiyon bulunmuştur. Klotz eşitliği yardımıyla tek tabaka kaplanma kapasitesi ( $n$ ), denge sabiti ( $K$ ) gibi adsorpsiyon parametreleri, van't Hoff eşitliği ile de serbest enerji ( $\Delta G$ ), entalpi ( $\Delta H$ ) ve entropi ( $\Delta S$ ) gibi termodinamik parametrelerde hesaplanmıştır. Sonuç olarak MA/S kopolimerlerinin atık sularından uranyl gideriminde iyi bir adsorbent olarak kullanılabilir.

**Anahtar Kelimeler:** Maleik anhidrit, stiren, adsorpsiyon, uranyl nitrat

## Adsorption of Uranyl Ions in Aqueous Solutions of Maleic Anhydride-*alt*-Styrene Copolymers

**Abstract:** In this study, Maleic anhydride-*alt*-styrene (MA/S) copolymer was synthesized in benzene solution with an initiator such as azobisisobutyronitrile by free radical copolymerization. Anhydride units are seen in resulting copolymer and anhydride units are active. By considering activities of anhydride units, adsorptions of uranyl ions in uranyl nitrate solutions with spectrophotometric method was investigated uranyl ion concentration, at different temperature and dimension of MA/S copolymer. In the adsorption investigation, Langmuir (L) type was suggested according to Giles classification system. Binding parameters such as equilibrium constant ( $K$ ), monolayer coverage ( $n$ ) and thermodynamic parameters such as heat of adsorption ( $\Delta H$ ), free energy of adsorption ( $\Delta G$ ) and entropy of adsorption ( $\Delta S$ ) for (MA/S) copolymer were calculated by using van't Hoff and Klotz linearization methods. As a result, it can be stated that MA/S copolymer can be used as a good adsorbent for uranyl from removal from waste water.

**Keywords:** Maleic anhydride, styrene adsorption, uranyl nitrate

### 1. GİRİŞ

Uranyum potansiyel bir çevresel kirleticidir, özellikle endüstriyel madenlerin atık suların bulunur ve doğaya taşınır bu konuda önemlidir. Yakın gelecek de karadaki uranyum kaynaklarının tükeneceği göz önüne alındığında,

araştırmalar doğal su ve kömür gibi alışılmamış kaynaklardan uranyumun giderilmesine yönelmişlerdir [1]. Birçok adsorbent türü sulu ortamda uranyumu gidermek için geliştirilmiş ve çalışılmıştır. Kararlı siloksan polimerler adsorbent olarak kullanılmışlardır [2]. Sulu

ortamda uranyum iyonunun giderimi için onu adsorbe etmeye yönelik incelemeler yapılmıştır. Bu amaçla suda hem şişen ve hem de uranil iyonlarıyla şelat sağlayan hidrofilik grup içeren polimerik hidrojel adsorbentlerin yeni bir türü sentezlenmiştir. Poli(2-hidroksietil metakrilat / maleik asit) hidrojjellerinin uranil adsorpsiyon kapasitesi maleik asit hidrojjelinin belirlenen molar içeriğinde pH 6 da 15 ppm uranil nitrat çözeltisine (3,2–4,8 mg  $UO_2^{2+}$ ) biriminde kuru jel konularak bir grafikte belirlenmiştir [3]. Bir şelat oluşturma yapısında olan polimerik adsorbentler çevrenin güvenliği, uranil için yüksek seçiciliği, hızlı oranda adsorpsiyon ve uranil iyonunun iyi bağlanmasından dolayı artan bir ilgi göstermiştir [4-5]. Maleik anhidrid kopolimerleri, anhidrid grubunun kolayca açılarak katyonik gruplarla etkileştiği için inorganik ve organik maddelerin ayırma, saflaştırma ve zenginleştirme işlemlerinde kullanılır [6].

Bu çalışmada adsorbent olarak kullanılmak üzere, maleik anhidrid (MA) ile stiren (S)'den serbest radikal polimerleşmesi ile hazırlanmış ve bu maleik anhidrid–ard–stiren (MA/S) kopolimerleri kullanılarak uranil iyonlarının sulu çözeltiden adsorpsiyonunun incelenmesi amaçlanmıştır. Maleik anhidrid–ard–stiren kopolimeri, MA ile S'den benzende serbest radikal polimerleşmesi ile daha önceki çalışmamızda ayrıntıları verildiği biçimde sentezlenmiştir [7]. Uranil nitratın ( $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) sulu çözeltisinden uranil iyonlarının tutulmasına uranil iyon derişimi, ortam sıcaklığı ve madde boyutunun etkisi incelenmiştir.

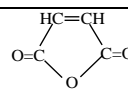
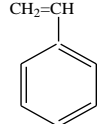
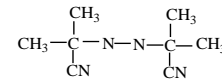
## 2. MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada, maleik anhidrid (MA), stiren (S), Uranil nitrat ve sodyum salisilat (Merck, Darmstadt, Germany) kullanılmıştır. Azobisisobütironitril (AIBN) Rusya'da üretilen Peaxnm ürünüdür. Bu çalışmada kullanılan Monomerler ve başlatıcının kimyasal yapıları Çizelge 1'de verilmiştir.

Geri soğutucu takılabilen bir balon içine (MA/S) 1:1 mol kütlesi esas alınarak 20 g

maleik anhidrit (MA), 20 mL yeni damıtılmış stiren (S) konulmuş ve 0,2 g başlatıcı azobisisobütironitril (AIBN) 250 mL benzen çözücüsünde manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak karışımın çözeltisi oluşturulmuştur. Elektrikli ısıtıcı üzerinde ısıtma işlemi  $65^\circ C$ 'a kadar yapılmıştır. Başlangıçta berrak olan çözelti, sıcaklığın artması ile yavaş yavaş beyazlaşmaya başlamış ve  $65^\circ C$  de oluşan MA–ard–S kopolimeri çökmeye başlamıştır [8]. Bulunduğu kaptan alınan kopolimer süzülüp açık havada kurutulmuş ve denemelerde kullanılmıştır.

Çizelge 1. Monomerlerin ve başlatıcının kimyasal yapıları.

Adı	Gösterimi	Kimyasal yapısı
Maleik anhidrit	MA	
Stiren	S	
Azobisisobütironitril	AIBN	

50 mg olarak tartılan MA/S kopolimerleri  $25-400 \text{ mg L}^{-1}$  derişim aralığın hazırlanan uranil nitratın 50 mL'lik çözeltilerine konularak 24 saat  $25^\circ C$ 'daki su banyosunda adsorpsiyon dengesine ulaşması sağlanmıştır. Sonra polimerlerden dekantasyonla ayrılan uranil iyonu çözeltilerinden 2,7 mL alınmış ve sodyum salisilat çözeltisi ile kompleksleştirilmiştir. Shimadzu 160 A marka UV–VIS spektrofotometresinde  $330 \text{ nm}$ 'de kompleks çözeltilerin absorpsansları okunmuş ve önceden hazırlanan çalışma eğrileri yardımıyla denge derişimleri bulunmuştur.

Dekantasyonla çözeltiden ayrılan katı örnek kurutulduktan sonra uranil iyonu ile yüklenmiş kopolimerden ve uranil iyonu ile yüklenmemiş kopolimerden 2 mg ve KBr den 100 mg tartılarak agat havanda öğütülmüş, FTIR için

peletleri oluşturulmuş ve Mattson 100 marka FTIR spektrofotometresinden IR spektrumları alınmıştır.

MA/S kopolimerinde uranil iyonu adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini araştırmak için, 50 mg kopolimer örneği 50 mL lik 200 mg L<sup>-1</sup> derişimindeki uranil iyonu çözeltisine konulmuş ve 25, 30, 35 ve 40°C'da 24 saat beletildikten sonra çözeltilerin absorbsansları okunmuş ve önceden hazırlanan çalışma eğrileri yardımıyla derişimleri bulunmuştur [8].

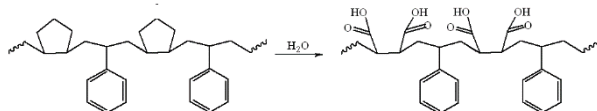
Adsorpsiyona kopolimerin boyutunun etkisini incelemek için MA/S kopolimeri havanda iyice öğütüldükten sonra dört ayrı gözenekli (75, 106, 150 ve 212 µm) eleklerden elenmiştir. Farklı boyutta elenen her kopolimerden 50 mg'lık örnekler tartılmış ve 50 mL 200 mg L<sup>-1</sup> derişimdeki çözeltiye konularak 24 saat beletilmiş, sonra bu çözeltilerin absorbsansları okunmuş ve önceden hazırlanan çalışma eğrileri yardımıyla derişimleri bulunmuştur.

### 3. BULGULAR ve SONUÇ

#### Hazırlama

Maleik anhidrid ve stiren, AIBN başlatıcısı yardımıyla başlangıçta oluşturulan etkin merkezlerle maleik anhidrid..ard..stiren kompleksinin oluşması ve oluşan komplekslerin zincir büyüme aşamasında birbiriyle bağlanarak makroradikalleri oluşturmaları ve son olarak zincir sonlanma tepkimesiyle kopolimerin oluşması ile gerçekleşir.

MA/S kopolimerinde bulunan anhidrid birimi nem ve suya duyarlıdır. Maleik anhidrid monomeri uzun süre nemli yerde bulunduğunda molekülde bulunan anhidrid halkası açılarak maleik asite dönüşür (Şekil 1) [9].

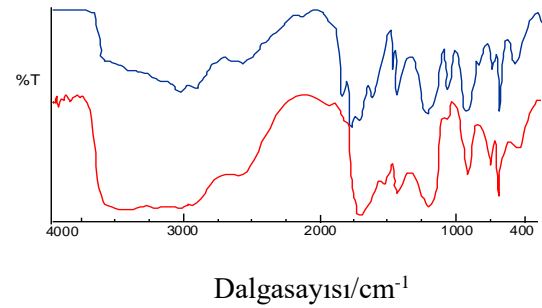


#### Maleik anhidrit-ard-stiren kopolimeri anhidrid halkasının açılması

Şekil 1. Maleik anhidridin halka açılma mekanizması.

#### Bağlanma

MA/S kopolimerlerinin uranil iyonu ile tepkime mekanizmasının incelenmesi için, uranil iyonu ile etkileştirilmiş, bu etkileşim sonunda kopolimerlerin beyaz olan rengi sarıya dönüşmüştür. Böylece uranil iyonlarının kopolimere bağlandığı görülmüştür. Uranil iyonu yüklenmiş ve yüklenmemiş kopolimerlerin FTIR spektrumu alınmış ve Şekil 1'de sunulmuştur.

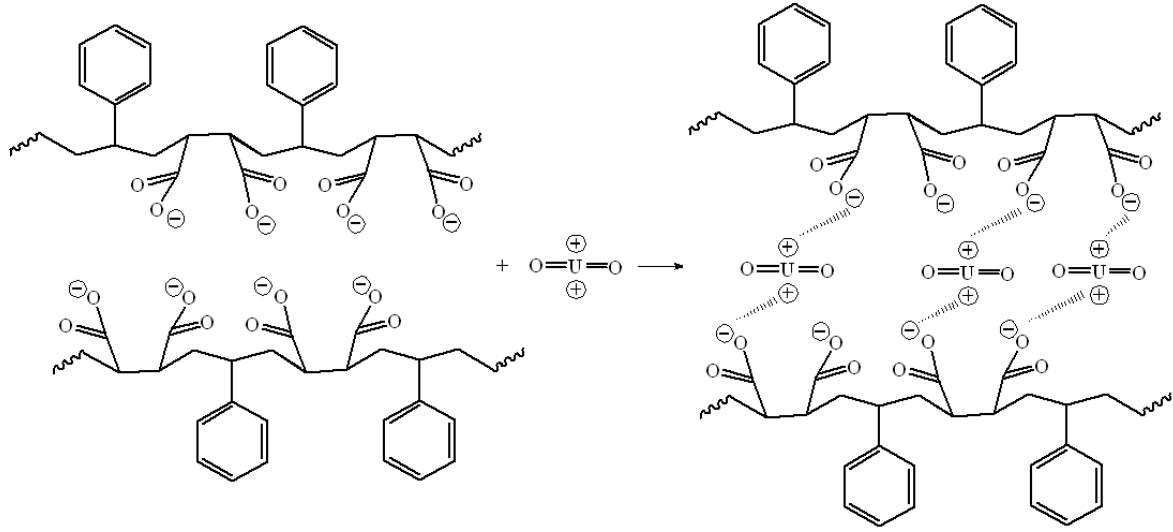


Şekil 2. Maleik anhidrit-stiren kopolimerinin FTIR Spektrumları;

■ Uranil iyonu yüklenmemiş ■ Uranil iyonu yüklenmiş.

Şekil 2'de görüldüğü mavi spektrumda 1804 ve 1855 cm<sup>-1</sup> görülen iki bant anhidrid birimlerine aittir. Kırmızı spektrumda ise 1804 ve 1855 cm<sup>-1</sup> de bantlar çok zayıf omuzlar halinde görülmektedir [10]. Kırmızı spektrumdaki 1804 ve 1855 cm<sup>-1</sup> de bantların kaybolması bize anhidrid halkasının açıldığını gösterir. Zayıf omuzların varlığı ise halen açılmayan anhidrid birimlerinin varlığının belirtisi olabilir. Böylece maleik anhidrid yapısı sulu çözeltide maleik asite dönüşmüştür. Maleik asitin ayrışması sonucu MA/S kopolimerinde karboksil grupları anyonik karaktere geçer [11].

Böylece karboksil grupları katyonik karakterdeki O=U=O<sup>2+</sup> iyonu ile bir iyonik etkileşime girecektir. Sulu ortamda uranil iyonunun MA/S kopolimerine olası bağlanma tepkimesi Şekil 2'deki gibi olabilir.



Şekil 3. MA/S kopolimerinin uranil iyonu ile olası etkileşimi.

### Adsorpsiyon

Çalışmanın bu aşamasında uranil nitratin sulu çözeltisinden  $O=U=O^{2+}$  iyonlarının MA/S kopolimerinde tutulmasına uranil iyon derişimi, ortam sıcaklığı ve madde boyutunun etkisi incelenmiştir.

Çözelti adsorpsiyon sisteminde, dengede toplam çözünen derişimi ( $C_T$ ) bağlanan ( $C_B$ ) ve serbest çözünen ( $C$ ) derişiminin toplamına eşittir.

$$C_T = C_B + C \quad (1)$$

Çözünen ile adsorplayıcı arasındaki bağlanma oranı ( $r$ ) ise;

$$r = C_T/P \quad (2)$$

bağıntısı ile verilir.  $P$  litre çözeltideki polimerin yinelenen birimin mol sayısıdır.

### Derişim etkisi

Bulunan denge derişimlerine ( $C$ ,  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) karşı bağlanma oranı ( $r$ ) grafiğe geçirilerek oluşturulan adsorpsiyon izotermi Şekil 2'de sunulmuştur.

Giles adsorpsiyonu sınıflandırma sistemi, katı-çözelti adsorpsiyonunda kullanılabilir [12-13]. MA/S kopolimeri-uranil iyonu adsorpsiyon sistemi, Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırmasına göre  $L_3$  (Langmuirian-iki

katlı) tipi olarak bulunmuştur. Bu tip için bağlanma eşitliği;

$$r = \frac{nKC}{1 + KC} \quad (3)$$

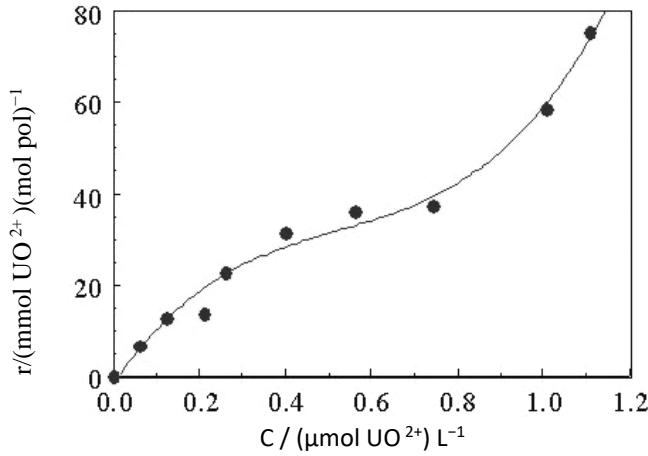
şekindedir. Burada  $K$ ; denge sabiti,  $n$  tek tabaka kaplanma kapasitesidir.

Langmuir, Klotz ve Scatchart yöntemleri yardımıyla doğrusal hale getirilebilir [14]. Burada, başlangıç bağlanma sabiti ( $K_i$ ), denge sabiti ( $K$ ) ve tek tabaka kaplanma kapasitesi ( $n$ ) gibi bağlanma parametrelerini hesaplamak için kullanılır.

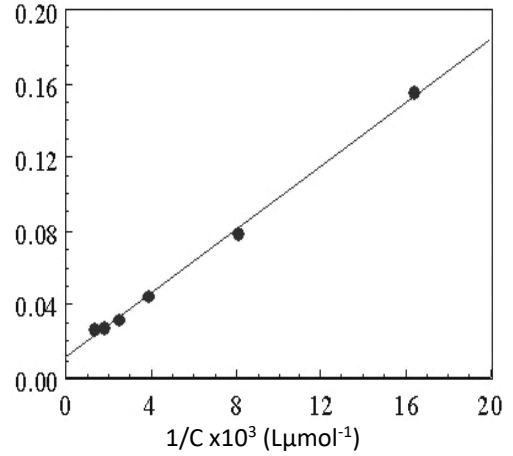
Bu çalışmada, bağlanma parametrelerinin saptanması için Klotz eşitliği kullanılmıştır.

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{n} + \frac{1}{nK} \frac{1}{C} \quad (4)$$

Tek tabaka kapasitesi değerinin tersi ( $1/n$ ) adsorpsiyon merkezlerinin büyüklüğünü ( $u$ ) gösterir, yani  $u$ ; bir mol uranil iyonunun absorplandığı ortalama yinelenen birim sayısını verir [15].



Şekil 4. Adsorpsiyon izotermi.



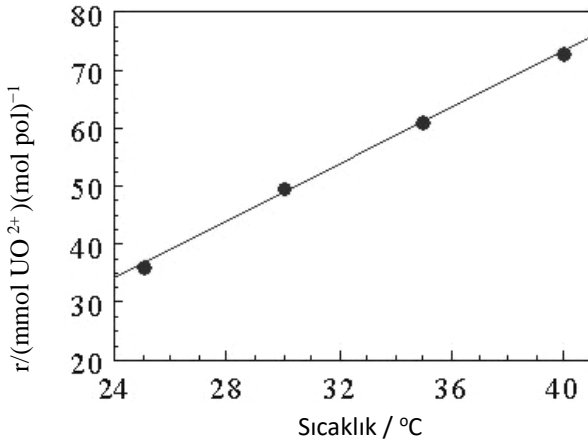
Şekil 5. Klotz grafiği.

1/r 'ye karşı 1/C grafiğe geçirilerek Klotz grafiği oluşturulmuş (Şekil 5) ve K; denge sabiti, n tek tabaka kaplanma kapasitesi bu grafiğin eğim ve kesim değerlerinden bulunmuştur. Buradan n ve K değerleri sırasıyla  $6.52 \times 10^{-2}$  mol  $\text{UO}_2^{2+}$  (mol polimer)  $^{-1}$  ve 1811 L (mol  $\text{UO}_2^{2+}$ ) olarak hesaplanmıştır. Böylece 15.34 mol yinelenen birime 1 mol  $\text{UO}_2^{2+}$  iyonu bağlandığı söylenebilir

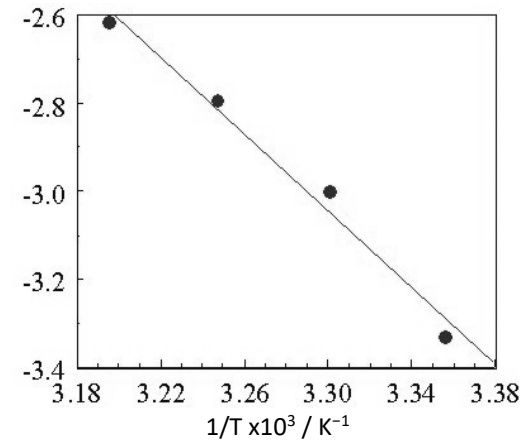
[16]. Diğer yandan denge sabitinin 1'den büyük çıkması bağlanmanın kuvvetli olduğunu göstermektedir.

#### Sıcaklık Etkisi

Kopolimerde uranil iyonu adsorpsiyonuna sıcaklık etkisini araştırmak için sıcaklığa (T) karşı bağlanma oranı (r) grafiğe geçirilmiş ve Şekil 6'de gösterilmiştir.



Şekil 6. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi.



Şekil 7. van't Hoff grafiği.

Sıcaklık artışıyla ise kopolimerde uranil iyonlarının tutunması artmıştır. Bu da adsorpsiyonun kimyasal olabileceğini göstermektedir [17].

Adsorpsiyon çalışmasında termodinamik parametreleri hesaplamak için aşağıdaki bağıntılar kullanıldı.

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (5)$$

$$\ln r = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \text{sabit} \quad (6)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (7)$$

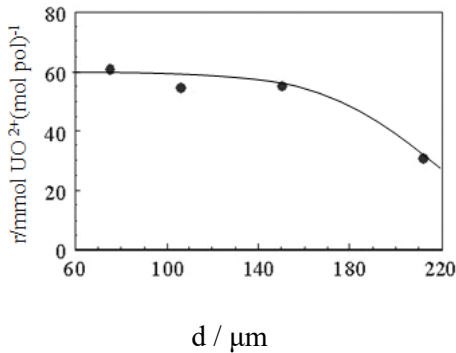
bağıntıları kullanılmıştır[13]. Bu bağıntılardaki  $\Delta G$ ; adsorpsiyon serbest enerjisi,  $\Delta H$ ; adsorpsiyon entalpisi ve  $\Delta S$ , adsorpsiyon entropisidir.  $R$  ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) ideal gaz sabiti,  $T$  (K) ise mutlak sıcaklıktır.

Çizilen van't Hoff grafiği Şekil 5 ve yapılan hesaplamalar sonucu,  $\Delta G = -18.58 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H = 32.20 \text{ kJ mol}^{-1}$  ve  $\Delta S = 170.4 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  olarak bulunmuştur.

Negatif adsorpsiyon serbest enerjisi adsorpsiyonun kendiliğinden, pozitif adsorpsiyon entalpisi ise adsorpsiyonun ısı alan olduğunu göstermektedir [18]. Ayrıca  $\Delta H$  değerinin  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'den fazla çıkması adsorpsiyonun fiziksel olmadığını göstermektedir.

### Boyut Etkisi

Kopolimerde uranil iyonu adsorpsiyonuna sıcaklık etkisini araştırmak için kopolimer boyutuna ( $d$ ) karşı bağlanma oranı ( $r$ ) grafiğe geçirilmiş ve Şekil 8'de gösterilmiştir.



Şekil 8. Kopolimer boyutunun uranil iyonu adsorpsiyona etkisi.

Polimerik madde boyutunun artışı ile küçük boyutlarda uranil iyonu tutulması fazlaca değişmezken, daha büyük boyularda tutulmada bir azalma gözlenmiştir. Bu azalmaya kopolimerin yüzey alanının azalması neden olabilir.

## 4. SONUÇLAR

Maleik anhidrid-*ard*-stiren (MA/S) kopolimeri serbest radikal polimerleşmesi ile hazırlanmıştır.

MA/S kopolimerinde sulu çözeltiden uranil iyonunun adsorpsiyonu gözlenmiştir.

- MA/S kopolimerinde sulu çözeltiden uranil iyonunun adsorpsiyonunun Giles sınıflandırmasına göre L3 (Langmuir) tipi olduğu bulunmuştur.

- MA/S kopolimerinde sulu çözeltiden uranil iyonunun adsorpsiyonunun bağlanma parametreleri

$$n = 6.52 \times 10^{-2} \text{ mol UO}_2^{2+} (\text{mol polimer})^{-1}$$

$$K = 1811 \text{ L} (\text{mol UO}_2^{2+})$$

olarak hesaplanmıştır.

- Sıcaklık artışı ile bağlanma oranını artması sonucu MA/S kopolimerinde sulu çözeltiden uranil iyonunun adsorpsiyonunun kimyasal olabileceği söylenebilir.

- MA/S kopolimerinde sulu çözeltiden uranil iyonunun adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri;

$$\Delta G = -18.58 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H = 32.20 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S = 170.4 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

olarak hesaplanmıştır.

- Kopolimer boyutunun artışı MA/S kopolimerinde sulu çözeltiden uranil iyonunun adsorpsiyonunu azaltmıştır.

Sonuç olarak MA/S kopolimerlerinin atık sulardan uranil gideriminde iyi bir adsorbent olarak kullanılabileceği söylenebilir.

**Teşekkür:** F-105 proje kapsamındaki bu çalışma Cumhuriyet Üniversitesi Araştırma Fonu'na desteklemiştir.



**KAYNAKLAR**

- [1]. Kavakli, P., Guven. O., J. Appl. Polym. Sci 2004, 93, 1705.
- [2]. El-Nahhal, I. M. Zaggout., F. R.; El-Ashgar., N. M. Anal. Lett. 2000, 33, 3373.
- [3]. Oren, S., Caykara, T., Kantoglu, O., Güven, O., J. Appl. Polym. Sci. 2000.78, 2219–2226.
- [4]. Hazer.B., Kartal. S., Talanta 2010, 82,1974
- [5]. Metilda. P., J.M. Gladis., Venkateswaran G., Rao. T.P., Anal. Chim. Acta, 2007, 587. 263
- [6]. Rzaev Z. M., Milli H., Akovalı G., Polym. Inter. 1996. 41 3, 259.
- [7]. E. O. Akperov., A. M. Maharramov., O. G. Akperov., J. Appl. Polym. Sci., 2010, 118, 3570–3575
- [8]. H.B. Zengin. , S. Basan., O. H. Akberov., C.Ü. Fen Bil. Derg. 2005. 26 ., 2
- [9]. Z. M. Rzayev., Polymers and copolymers of Maleic Anhydride, 1984, s. 109. Elm, Baku,
- [10].E. O. Akperov., A. M. Maharramov., O. G. Akperov., Hydrometallurgy 2009. 100. 76-81
- [11].S. Şimşek., E. Yılmaz., A. Boztuğ., J Rad. anal Nuc. Chem , 2013, 298, 923–930
- [12].C. H. Giles., T.H. Mac.Evwan, S.N. Nakhwa. and D. Smith, J. Chem. Soc., 1960. 3973-3993
- [13].C.H. Giles., A. P. D’Silva. and I. Easton, J. Col. Inter. Sci. 1974. 47, 766-778
- [14].P. Molyeux., Wat-soluble synthetic polymers: Properties and behavior, 1984.2., CRC Press, Boca Raton, Florida
- [15].Saraydın. D., Karadağ. E., Tur. J. Chem., 1996 20.3, 234–243
- [16].K.A. Venkatesan., K.V. Shyamala., M.P. Antony, T.G. Srinivasan. and P.R. Vasudeva., J. Rad.anal. and Nuc. Chem., 2008, 275, 563-570.
- [17].Wang J.S., Peng R.T., Yang J.H., Liu Y.C., Hu X.J., Carbohydr Polym. 2011, 84, 1169
- [18].Saraydin D., Isikver. Y. and Sahiner. N., Polym. Bullt. 2001., 47, 81–89