

Moleküler Olarak Baskılanmış Çapraz Bağlanan Hidrojeller ile Sulu Çözeltideki Altın İyonlarının Adsorpsiyonu

Soner Çubuk¹, Melike Fırlak², Ece Kök Yetimoğlu¹, Mehmet Vezir Kahraman¹

¹Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 34722, Kadıköy-İstanbul
²İstanbul Kemerburgaz Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, 34217, Bağcılar - İSTANBUL.

Özet

Bu çalışmada sulu çözeltideki altın (III) iyonu adsorpsiyonu amacıyla altın (III) iyonu baskılanmış (Au(III)-Imp) ve baskılanmamış (N-Imp) yeni hidrojeller hazırlanmıştır. Hidrojellerin fonksiyonel grupları seyreltilmiş toplam reflektans infrared spektroskopisi (ATR-IR) ile araştırılmıştır. Hidrojellerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan bu iyon baskılı ve baskılanmamış hidrojellerinin Au(III) iyonlarını adsorpsiyonunu etkileyen parametreler incelenerek maksimum adsorpsiyon için uygun şartlar ortam pH'ı 1, adsorpsiyon süresi 3 saat ve bu şartlar altında maksimum adsorpsiyon 500 mg/L' de 78,4 mg Au(III)/g hidrojel olarak belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Baskılanmış hidrojel, Au(III) iyonu, UV ile sertleşme, adsorpsiyon.

Adsorption of Gold Ions from Aqueous Solution with Photocrosslinked Molecularly Imprinted Hydrogels

Abstract

In this study, gold (III) ion-imprinted (Au(III)-Imp) and non-imprinted (N-Imp) new hydrogels was prepared for the purpose of adsorption of the aqueous solution of gold (III) ion. The functional groups of hydrogels were investigated by attenuated total reflectance infrared spectroscopy technique (ATR-IR). The surface morphologies of hydrogels were characterized by scanning electron microscopy (SEM). Au(III) ions adsorptions with Au(III)-Imp and N-Imp hydrogels was investigated and the suitable conditions for maximum adsorption was found as pH:1 and adsorption time: 3 hours. Under this conditions maximum adsorption was determined as 78.4 mg Au(III)/g hydrogel at 500 mg/L.

Keywords: Imprinted hydrogel, gold(III) ion, UV curing, adsorption.

1.Giriş

Atık sulardan altın iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemlerden biri de adsorpsiyondur. Metal iyonlarının ayrılmasına yönelik daha seçici yöntemlerin gerekliliği, yeni sorbentlerin sentezine ilgiyi arttırmıştır. Son yıllarda gelişen iyon-baskılama tekniği ile eser metallerin seçimli olarak ayrılması ve önderişiklendirilmesi amacıyla katı faz hazırlanabilmektedir. Bu teknikler ve materyaller arasında polimerik adsorbanlarla adsorpsiyon, metal iyonlarının yüksek geri kazanımı, düşük enerji tüketimi, kolay kullanımı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve farklı adsorbanların kullanılabilmesi sebebiyle en fazla tercih edilen tekniktir. Kullanım amacına uygun çeşitli fonksiyonel gruplara sahip

sentezlenmiş ve modifiye edilmiş edilmiş hidrojel polimerik adsorban olarak kullanılabilirler. Bununla birlikte hedef iyon iyonuna karşı hidrojin seçiciliği için fonksiyonel gruplar çoğunlukla yeterli olmamaktadır [1-6].

Çalışmamızda altın iyonu varlığında 4-akrilomorfolin, 2-hidroksietil akrilat ve poli(etilenglikol)diakrilat' ın ışıkla polimerleştirilmesiyle Au(III) baskılanmış yeni bir hidrojel (Au(III)-Imp) hazırlanmıştır. Aynı zamanda baskılanmamış hidrojel (N-Imp) benzer şekilde altın iyonu olmaksızın hazırlanmıştır. Hazırlanan bu hidrojellerle altın iyonunun maksimum adsorpsiyonu için uygun koşullar belirlenmiş ve bu hidrojellerin adsorpsiyon çalışmalarında kullanılabilir oldukları tespit edilmiştir

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıkta olup, ticari monomerler 4-akrilomorfolin (AcM), 2-hidroksietil akrilat (HEA), çapraz bağlayıcı poli(etilenglikol)diakrilat (PEG-DA) ve fotobaşlatıcı 2,2-dimetoksi-2-fenilasetofenon (DMPA) Sigma'dan, 1000 ppm konsantrasyonundaki Au(III) stok çözeltisi ise Merck'ten satın alınmıştır. Çalışma çözeltileri Au(III) stok çözeltisinin uygun miktarlarının ultra saf su ile seyreltilmesiyle günlük olarak hazırlanmıştır.

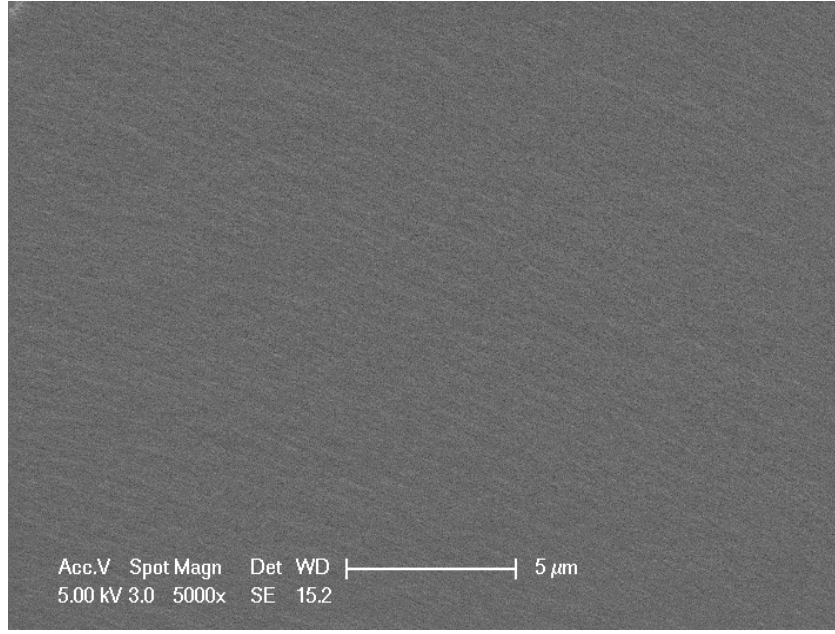
2.2. Deneysel Yöntemler

Farklı yüzdelerde AcM, HEA ve PEG-DA içeren Au-Imp ve N-Imp hidrojelere 2mm x 4mm ölçülerinde silindirik şekilde oyukları olan teflon kalıp içinde 3dakika süreyle UV ışığa maruz bırakılarak hazırlanmış ve % şişme değerleri hesaplanmıştır. En yüksek şişme değerini gösteren formülasyon çalışmanın ileriki aşamalarında kullanılmıştır. Bu yüzdeleri gösteren değerler Tablo 1' de verilmiştir. Elde edilen Au(III)-baskılı hidrojel, 2M HCl+0,8 M Tiyöüre ile yıkanarak, Au(III) iyonları hidrojelere uzaklaştırılmış ve Au(III) iyonlarına seçici boşluklar oluşturulmuştur.

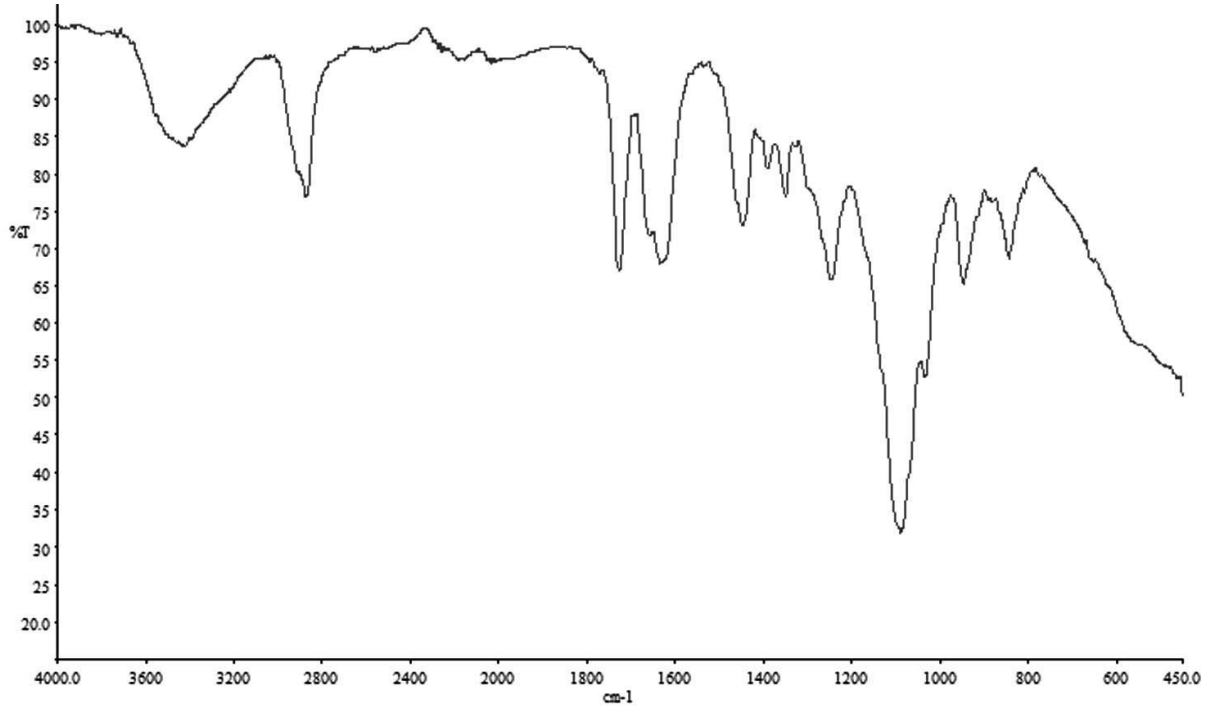
Tablo 1. Baskılı ve Baskılanmamış Hidrojellerdeki Kimyasal Maddelerin Yüzdeleri

Formülasyon	NIP	Au(III)-Baskılı Hidrojel
AcM (%)	20	20 (%20≡2mmol)
Au(III) (Mmol)	-	1
HEA (%)	70	70
PEG-DA (%)	10	10
Fotobaşlatıcı (%)	3	3
H ₂ O (%)	20	20

Au-Imp hidrojinin karakterizasyonu için ATR-IR spektrofotometresi kullanılarak 400-400 cm⁻¹ aralığında infrared spektrumu kaydedilmiş, yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla ise SEM görüntüsü alınmış olup sırasıyla Şekil 1 ve Şekil 2'de verilmiştir.

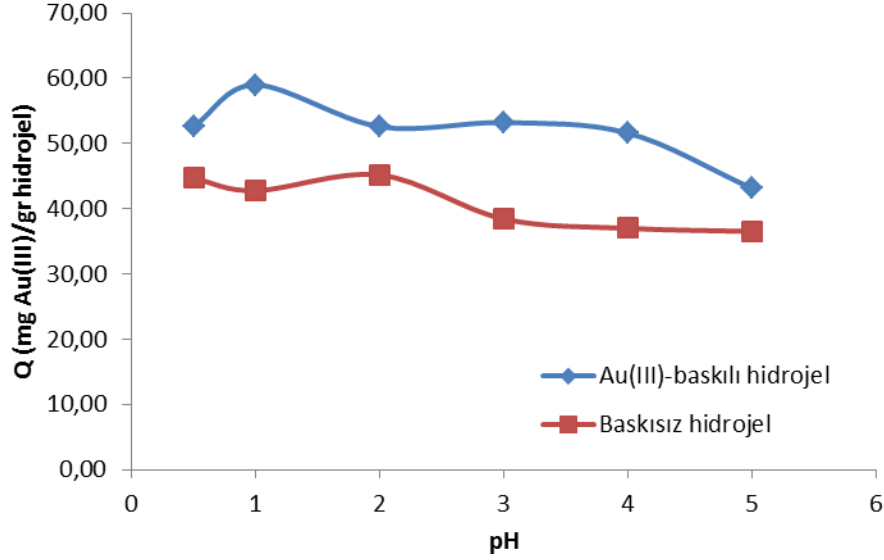


Şekil 1. Au-Imp hidrojeline ait SEM görüntüsü (5000x).



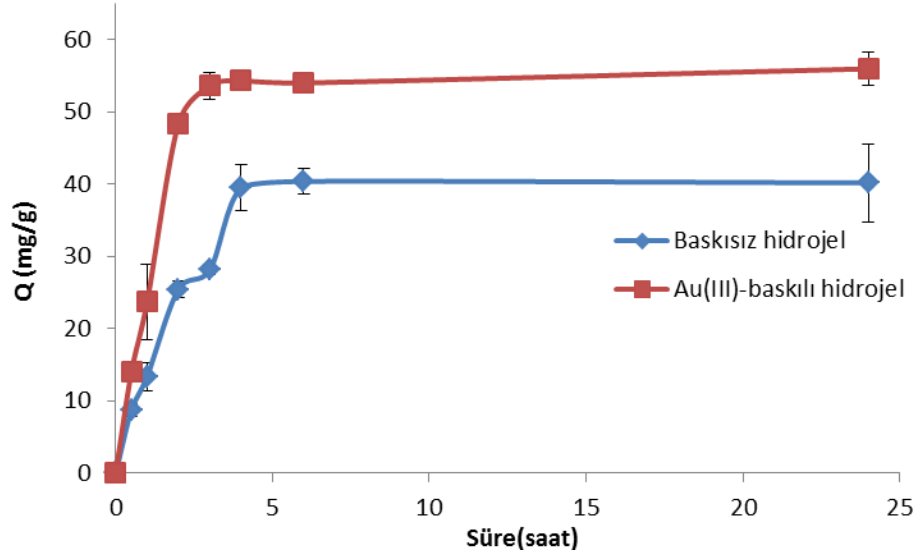
Şekil 2. Au-Imp Hidrojeline Ait FTIR Spektrumu

Adsorpsiyon kapasitesine hidrojel formülasyonunun ve pH'ın etkisini belirlemek için farklı pH' larda 250 mg.L^{-1} konsantrasyonunda Au(III) çözeltileri hazırlanmış ve 24 saat boyunca 250 rpm'de baskılı ve baskısız hidrojeller ile muamele edilmiştir. pH etkisini gösteren grafik Şekil 3'te verilmiştir.



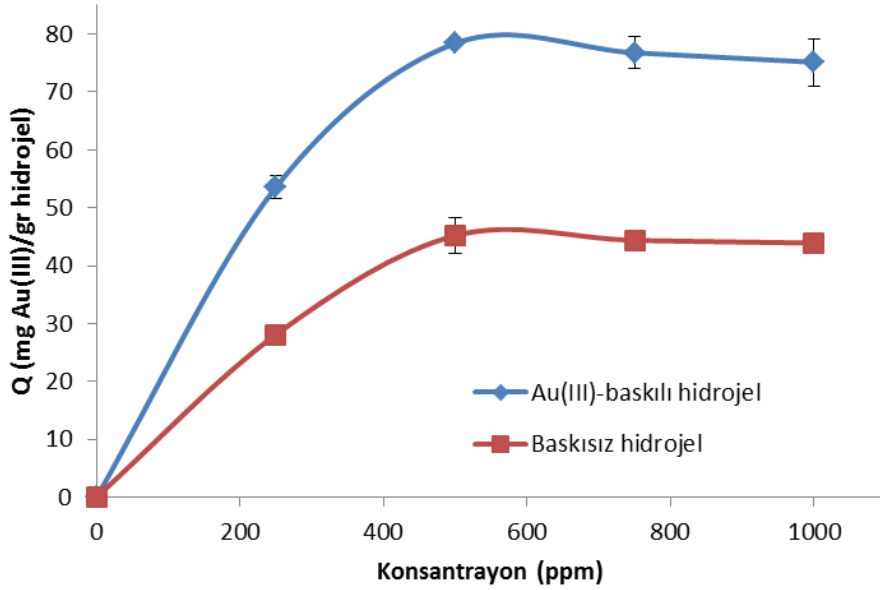
Şekil 3. Baskılı ve Baskısız Hidrojellerin Au(III) Adsorpsiyonu Üzerine pH Etkisi

Baskılı ve baskısız hidrojellerin Au(III) iyonlarını adsorplama kapasitesine sürenin etkisini belirlemek amacıyla oda sıcaklığında pH 1’de 10 mL 250 mg L⁻¹ Au(III) çözeltisi ile tartımı alınmış hidrojeller 250 rpm’de farklı sürelerde karıştırılmıştır. Şekil 4’te hidrojellere Au(III) iyonunun adsorpsiyonuna sürenin etkisi görülmektedir.



Şekil 4. Baskılı ve Baskısız Hidrojellerin Au(III) Adsorpsiyonu Üzerine Süre Etkisi

Farklı konsantrasyonlarda pH 1’de hazırlanan Au(III) çözeltileri 3 saat boyunca 250 rpm’de karıştırılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi üzerine konsantrasyonun etkisini gösteren grafik Şekil 5’te verilmiştir.



Şekil 5. Baskılı ve Baskısız Hidrojellerin Au(III) Adsorpsiyonu Üzerine Konsantrasyon Etkisi

Yöntemin gerçek örneklere uygulanabilirliğinin araştırılması amacıyla, altının geri kazanılması çalışmaları için, farklı tiplerdeki yaklaşık 115 gr atık bilgisayar devre kartları 3 basamaktan oluşan bir prosedürle çözeltilmeye alınmıştır. Birinci basamakta, 200 mL %30'luk HNO₃ çözeltisinde 70°C'de 3 saat kaynatılmıştır. İkinci basamakta, katı kısımlar çözeltilmeden ayrılarak saf su ile yıkanmış, üçüncü basamakta ise, katı kısımlar 200 ml altın suyunda oda sıcaklığında 3 saat bekletilmiştir. Metalik kısımlar tamamen çözündürülmüştür ve elde edilen süzütünün pH'ı istenilen pH'a ayarlandıktan sonra ayarlı asit çözeltisi ile (pH:1) 500 mL'ye tamamlanmıştır [7]. Hazırlanan çözeltilmeden 10 mL alınarak hidrojel ile en uygun koşullarda muamele edilmiş ve daha sonra 10 mL 2M HCl+0,8 M Tiyoüre çözeltisi ile yıkanarak desorpsiyon yapılmıştır. Çözeltide kalan altın konsantrasyonu ve başlangıçtaki altın konsantrasyonu alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde ölçülmüştür.

3.Bulgular ve Tartışma

Sonuç

Hazırlanmış olan Au-Imp hidrojelinin yüzeyinin Şekil 1'de verilen SEM görüntüsünde gözeneksiz, kırıksız ve homojen bir yapısı olduğu görülmektedir. Şekil 2'deki Au-Imp hidrojeline ait FTIR spektrumunda görülen karakteristik bandlar ise, 3420 cm⁻¹'de (-OH), 2940 cm⁻¹'de (asimetrik- CH₃), 1750 cm⁻¹'de (O-C=O), 1645 cm⁻¹'de (morfolin halkasındaki C-N bağı), fonksiyonel monomerler arasında çapraz bağlanmanın gerçekleşmiş olduğunu ispatlamaktadır [8-10].

Adsorpsiyon kapasitesine hidrojel formülasyonunun ve pH'ın etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmada adsorpsiyon kapasitesinin pH:1'e kadar arttığı ve daha sonra düştüğü gözlenmiştir. Bu nedenler çalışmanın ilerleyen safhalarında pH olarak maksimum adsorpsiyonun gözlemlendiği pH:1 değeri seçilmiştir.

Şekil 3'te görülen grafikten de görüldüğü üzere adsorpsiyon süresi olarak 3 saatin seçilme sebebi, Au(III) iyonunun adsorpsiyon işleminin başında yüksek hızda ve 3 saat sonunda doyuma ulaşmasından dolayı olmuştur. Adsorpsiyon denge zamanı, hidrojeldeki fonksiyonel grupların Au(III) iyonları ile kompleksleşme hızına bağlıdır.

Adsorpsiyon kapasitesi üzerine konsantrasyonun etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmada (Şekil 4), karar verilmiş olan deney şartları olan pH:1 ve 3 saat süre sonunda maksimum adsorpsiyon 500 mg/ L'de 78,4 mg Au(III)/g hidrojel olarak belirlenmiştir.

Hazırlanmış olan Au-Imp hidroجلي ile bilgisayar atıklarından Au(III) iyonunun geri kazanılması çalışmaları yapılmış olup geri kazanım yüzdesi %99,1 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar hazırlanan Au-Imp hidrojelinin, atıklardan Au(III) iyonunun geri kazanımı için kullanılabilecek alternatif bir materyal olduğunu göstermektedir.

Teşekkür

Bu çalışma FEN-D-280214-0046 numaralı proje kapsamında Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAPKO) tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Prasada Rao, T., Kala, R. and Daniel, S. (2006). Review Metal ion-imprinted polymers, novel materials for selective recognition of inorganics. *Anal. Chim. Acta.*, 578, 105–116.
- [2] Ahmadi, S. J., Noori-Kalkhoranb, O. and Shirvani-Arani, S. (2010). Synthesis and characterization of new ion-imprinted polymer for separation and preconcentration of uranyl (UO_2^{2+}) ions. *J. Haz. Mat.*, 175, 193–197.
- [3] Fırlak, M., KökYetimoğlu, E., Kahraman, M. V., Kayaman Apohan, N. and Deniz, S. (2010). Removal of Lead and Cadmium ions from Aqueous Solutions Using Sulphur and Oxygen Donor Ligand Bearing Hydrogels. *Polym. Sep. Sci. Technol.*, 45, 116-128.
- [4] Zhang, L., Yang, S., Han, Zhong, L. Ma, C., Zhou, Y. and Han, X. (2012). Improvement of Ag(I) adsorption onto chitosan/ triethanolamine composite sorbent by an ion-imprinted technology. *Appl. Surf. Sci.*, 263, 696–703.
- [5] Xua, S.; Chena, L., Li, J., Guanb, Y. and Lu, H. (2012). Novel Hg^{2+} -imprinted polymers based on thymine- Hg^{2+} -thymine interaction for highly selective preconcentration of Hg^{2+} in water samples. *J. Haz. Mat.*, 237– 238, 347– 354.
- [6] Monier, M. and Abdel-Latif, D.A. (2013). Synthesis and characterization of ion-imprinted chelating fibers based on PET for selective removal of Hg^{2+} . *Chem. Eng. J.*, 221, 452–460.
- [7] Sheng, P.P., Etsell, T. H. (2007) Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia. *Waste Manag. Res.*, 25, 380–383.
- [8] Rivas, B. L., Villegas, S. and Ruf, B. (2006). Water-insoluble polymers containing amine, sulfonic acid, and carboxylic acid groups, Synthesis, characterization, and metal-ion-retention properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 99(6), 3266-3274.
- [9] Liu, Y., Cao, X., Hua, R., Wang, Y., Liu, Y., Pang, C. and Wang, Y. (2010). Selective adsorption of uranyl ion on ion-imprinted chitosan/PVA cross-linked hydrogel, *Hydrometallurgy*, 104(2), 150-155.
- [10] Mülazim, Y., Çakmakçı, E. and Kahraman, M. V. (2011). Preparation of photo curable highly hydrophobic coatings using a modified castor oil derivative as a sol-gel component. *Prog. Org. Coat.*, 72(3), 394-401.