



[Poli(5-bromo-1-benzofuran-2-il)(fenil)-O-metakrilketoksim-ko-2-(4asetilfenoksi-2-oksoetil-2 metakrilat) – [Poli(metil metakrilat-ko-etil akrilat)]/ Poli(vinil alkol)-Selüloz Membranların Hazırlanması ve Fe(III)'ün Sudan Arıtımında Kullanılması

Cemal Çifci^{1*}, Mehmet Savrık², İbrahim Erol³

¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye (ORCID: 0000-0001-9410-211X)

²Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye (ORCID: 0000-0002-2427-2225)

³Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye (ORCID: 0000-0002-5541-8354)

(İlk Geliş Tarihi 9 Şubat 2019 ve Kabul Tarihi 2 Mart 2019)

(DOI: 10.31590/ejosat.524949)

ATIF/REFERENCE: Çifci, C., Savrık, M. & Erol, İ. (2019). [Poli(5-bromo-1-benzofuran-2-il)(fenil)-O-metakrilketoksim-ko-2-(4asetilfenoksi-2-oksoetil-2 metakrilat) – [Poli(metil metakrilat-ko-etil akrilat)]/ Poli(vinil alkol)-Selüloz Membranların Hazırlanması ve Fe(III)'ün Sudan Arıtımında Kullanılması. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (15), 252-258.

Öz

Bu araştırmada; yeni $[1/3 \left(\frac{m}{m}\right)$ poli(5-bromo-1-benzofuran-2-il)(fenil)-O-metakrilketoksim-ko-2-(4asetilfenoksi-2-oksoetil-2 metakrilat)]- $[2/3 \left(\frac{m}{m}\right)$ (poli(metil metakrilat-ko-etil akrilat)]/ poli(vinil alkol)-selüloz membranları üretilmiş ve SEM ile karakterize edilmiştir. Bu membranlar Fe(III) iyonlarının sulu çözeltilerden ultrafiltrasyonla ayrılmasında kullanılmıştır. pH'nın (3, 4, 5), çözelti derişiminin ($0,30 \times 10^{-4}$ M, $0,50 \times 10^{-4}$ M) ve basıncın (30psi, 40 psi, 50 psi) sulu ortamdaki Fe(III) iyonlarının tutulma ve akıya olan etkileri çalışılmıştır. Elde edilen membranların 50 psi basınca kadar sorunsuz olarak kullanılabileceği bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Membran, Ultrafiltrasyon, Su arıtımı, Fe(III) iyonu.

Preparation of $[1/3 \left(\frac{m}{m}\right)$ Poly(5-bromo-1-Benzofuran-2-yl)(phenyl)-O-methacrylketoxime-co-2-(4-acetylphenoxy-2-oxoethyl-2-methylacrylate)]- [Poly(methyl methacrylate-co-ethyl acrylate)]/ Poly(vinyl alcohol)-Cellulose Membranes and their Using in Treatment of Fe(III) from Water

Abstract

In this study; new $[1/3 \left(\frac{m}{m}\right)$ Poly(5-bromo-1-Benzofuran-2-yl)(phenyl)-O-methacrylketoxime-co-2-(4-acetylphenoxy-2-oxoethyl-2-methylacrylate)]- [poly(methyl methacrylate-co-ethyl acrylate)]/ poly(vinyl alcohol)-cellulose membranes were prepared and characterized by SEM. The using of these membranes for the separation of Fe (III) ions from aqueous solutions by ultrafiltration was investigated. The effects of pH (3, 4, 5), concentration of solution ($0,30 \times 10^{-4}$ M, $0,50 \times 10^{-4}$ M) and pressure (30 psi, 40 psi, 50 psi) on the retention and flux were studied. It has been found that these membranes can be used as smoothly as to 50 psi pressure.

* Sorumlu Yazar: Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye, ORCID: 0000-0001-9410-211X, cifcicemal@aku.edu.tr

Keywords: Membrane, Ultrafiltration, Water treatment, Fe(III) ion

1. Giriş

Membranlar; günümüzde düşük enerji ile çalıştırılabilir olması, normal oda şartlarında çalışmaların yürütülebilir olması ve yapılan yatırım maliyeti hesaplarının diğer ayırma teknikleri ile rekabet edebilir olmasından dolayı tercih edilebilmektedir (Tang ve ark., 2017). Membranların çalışma prensibi filtrasyon süresince çözeltinin derişik ve süzüntü şeklinde ikiye ayrılması ve filtrasyon sonunda derişik kısmın tutulması süzüntünün membrandan geçmesi şeklinde ifade edilebilir (Lastra ve ark. 2004; Gzara ve Dhahbi, 2001; Judd, 2017; Hosseini ve ark., 2010). Membranlar fizikokimyasal işlemlerin doğru bir şekilde uygulanmasıyla çok düşük maliyette ve dayanıklı bir şekilde üretilebilmektedir. Membranların performansını belirleyen en temel parametreler: akı, tutma kapasitesi ve seçiciliktir (Çifci ve Kaya, 2010). Membranlar akılarına göre yaygın olarak mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membranları şeklinde sınıflandırılabilir (Chang ve Hwang, 1996). Bu membranlar uygun filtrasyon sistemlerinde kullanılarak ayırma işlemlerinde kullanılır. Günümüzde membranların yapımında yaygın olarak polimerler kullanılmaktadır. Polimerlerden üretilen membranların özellikleri amaca yönelik olarak rahatlıkla geliştirilebilir (Mokhtar ve ark., 2018).

Membranların ayırma işlemlerinde kullanımları günümüzde çok çeşitli hale gelmiştir. En yaygın kullanım alanlarından birisi de atık sulardaki en tehlikeli durumu oluşturan ağır metallerin arıtılmasıdır. Ağır metaller bir şekilde canlı organizmaya geçerse birikmekte ve belli değerleri aşınca çok tehlikeli sağlık durumları oluşturmaktadır. Ağır metallerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında membranların kullanımı gün geçtikçe önem kazanmaktadır (Chen ve ark., 2018; Al-Asheh ve ark., 1999).

Bu çalışmada metalleri üzerlerine adsorplama özelliği olan polimerlerden üretilmiş yeni membranlar üretilmiş ve belli basınçlarda dayanıklılıkları kesikli ultrafiltrasyon hücre sistemi kullanılarak test edilmiştir. Membranlar sulu ortamda var olan Fe(III) iyonlarının ayrılması için araştırma çalışmaları yapılmıştır. pH'ın, çözelti derişiminin ve basıncın sulu ortamdaki Fe(III) iyonlarının tutulma ve akıya olan etkileri çalışılmıştır.

2. Materyal ve Metot

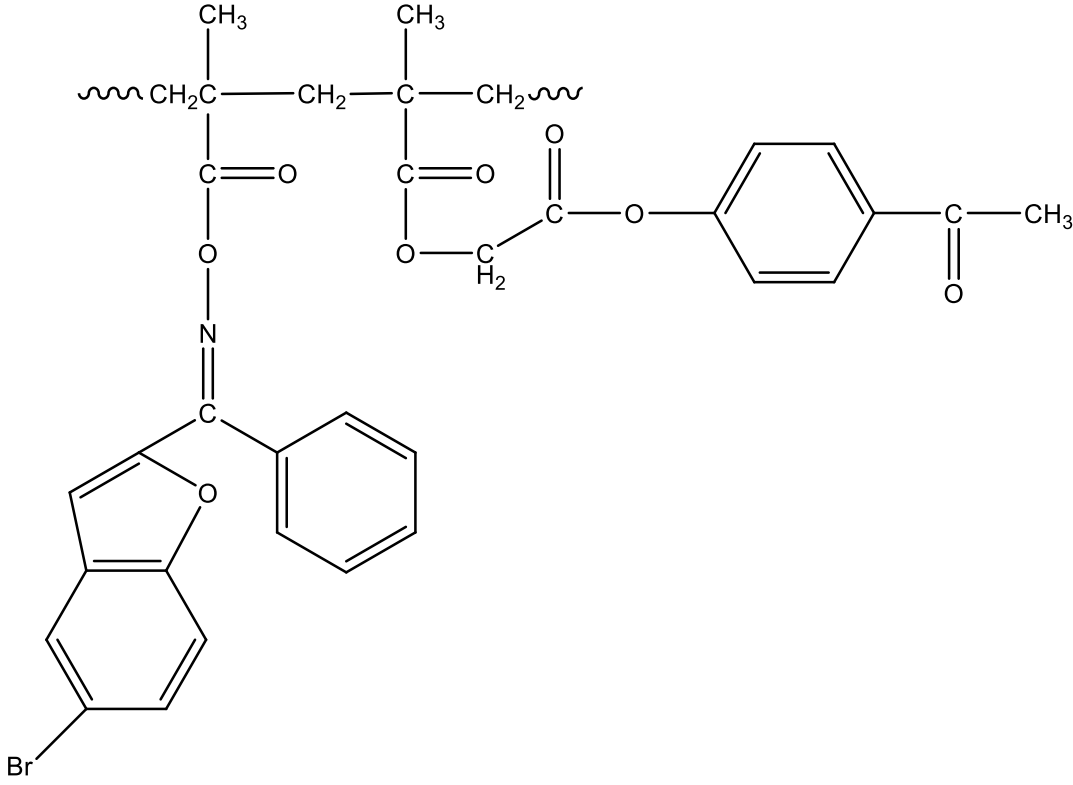
2.1. Deneyleerde Kullanılan Araç-Gereç ve Cihazlar

- Kesikli ultrafiltrasyon sistemi (Milipore Amicon 8400)
- Etüv (İsolab)
- pH metre (OHAUS)
- UV-Vis spektrofotometre (UV-1700 Pharma, SHIMADZU)
- Isıtıcı manyetik karıştırıcı (İka)
- Otomatik pipet (Eppendorf)
- Kronometre (Oregon)

Filtrasyon sistemi; filtrasyon hücresi, manyetik karıştırıcı ve basınç ayarlamalı azot gazı tüpünden oluşmaktadır. Derişimi ve pH'ı ayarlanmış 300 mL tuz çözeltisi filtrasyon hücresinin besleme çözeltisi bölümüne konur ve azot gazı yardımıyla istenen basınç ayarlanarak, filtrasyon sistemine yerleştirilmiş 7,6 cm çapındaki membrana gönderilir. 300 mL çözelti membrandan tamamen geçene kadar geçen süre, daha sonra akı hesaplamak için kaydedilir ve bu sırada membrandan geçen filtrat çözeltisi bir behere alınır. Beherdeki bu filtrat çözeltisinden numune alınarak metal analizi yapılır.

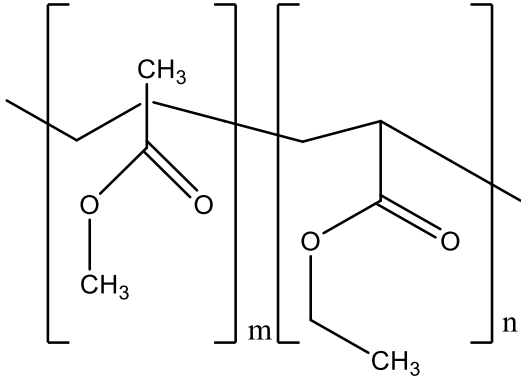
2.2. Deneyleerde Kullanılan Maddeler

-Poli(5-bromo-1-benzofuran-2-il)(fenil)-O-metakrilketoksim-ko-2-(4asetilfenoksi-2-oksoetil-2 metakrilat P(BPMKO-ko-AOEMA) (Erol ve ark. 2010) makalesine göre üretilmiştir.



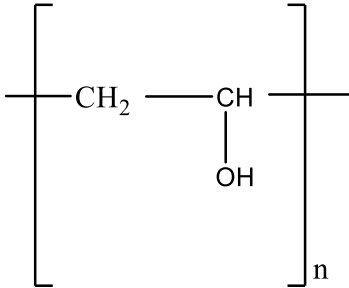
Polimer membran yapımında kullanılmıştır.

-Poli(metil metakrilat-ko-etil akrilat) P(MMA ko EA) (Sigma-Aldrich).



Polimer membran yapımında kullanılmıştır.

-Poli(vinil alkol) (PVA) (Fluka).



Polimer membran yapımında kullanılmıştır.

-Selüloz Filtre (Macherey-Nagel, MN 640 de)

Membran yapımında destek olarak kullanılmıştır.

- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)

Bu madde yapay olarak ağır metal içerikli sulu çözeltiler hazırlanmasında kullanılmıştır.

-N,N-Dimetil formamit (Riedel)

Membran yapımında kullanılmıştır.

-Glutaraldehyd (Sigma-Aldrich)

Membran yapımında kullanılmıştır.

-KSCN (Riedel)

UV-Vis spektrometresinde yapılan metal analizlerinde renklendirici olarak kullanılmıştır.

-HCl (Riedel)

pH'ı ayarlamak için kullanılmıştır.

-NH₃ (Sigma-Aldrich)

pH'ı ayarlamak için kullanılmıştır.

2.3. Membranların Hazırlanması

Birinci aşamada; saf su çözücüsü içerisinde % 0,75 (m/v)'lik PVA çözeltisinden 10 mL alınıp 9 cm çapındaki petri kabına döküldü. Sonra 7,6 cm çapında selüloz filtre hazırlanan çözeltiliye daldırılarak 60 °C etüvde tam kuruluğa kadar bekletildi. Daha sonra çapraz bağlama için oda şartlarında 2 saat glutaraldehyd çözeltisinde bekletilip saf su ile yıkandı ve kurutuldu. İkinci aşamada; DMF çözücü içerisinde % 0,75 (m/v)'lik $[1/3 \left(\frac{m}{m}\right) \text{P(BPMKO-ko-AOEMA)} - 2/3 \left(\frac{m}{m}\right) \text{P(MMA ko EA)}]$ çözeltisinden 10 mL alınarak birinci aşamada elde edilen kurutulmuş membran üzerine kaplama yapılıp 60 °C etüvde tam kuruluğa kadar bekletildi. Saf su ile yıkandıktan sonra 45 dakika saf suda bekletilip filtrasyon işleminde kullanılıncaya kadar oda şartlarında kurumaya bırakıldı.

2.4. Yüzde Tutulma ve Akının Belirlenmesi

Membrandan geçiş tamamlandıktan sonra filtrattan örnek alınarak analiz yapılmıştır. Fe(III) çözeltilerindeki metal derişimleri UV-Vis spektrometre yardımıyla bulunmuştur. İyonların tutulması aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%R = \left(1 - \frac{C_f}{C_b}\right) \times 100 \quad (2.1)$$

Burada;

C_f: Filtrat çözeltisi derişimi

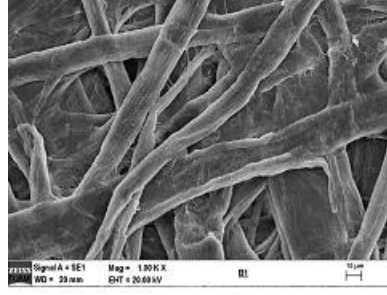
C_b: Besleme çözeltisi derişimidir.

Filtratın akısı da; birim zamanda membran alanından geçen filtrat hacminin membran alanına ve birim zamana bölünmesiyle L/m².sa biriminde bulunmuştur.

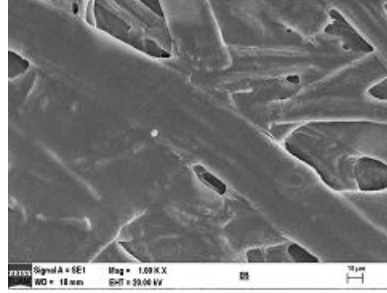
3. Bulgular

3.1. Membranların Karakterizasyonu

Elde edilen kompozit membranın morfolojisi Şekil 1'de görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi selüloz filtrenin üzeri membran hazırlama polimerleri ile kaplandığında küçük gözenekli membranlar oluşmuştur. Çünkü selüloz desteğinin orijinal gözenekleri polimer çözeltileriyle daha çok bloke edilmektedir. Ayrıca Şekil 2'de basıncın membranlardaki su akısına etkisi görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi basınç artışıyla su akısı da artmaktadır. Membranlar 50 psi basınca kadar sorunsuz olarak çalışabilmektedir.

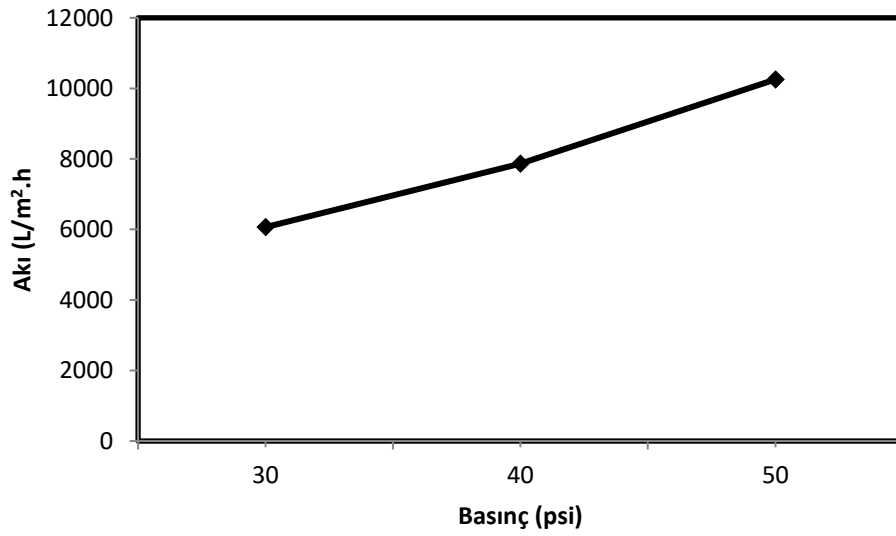


(a)



(b)

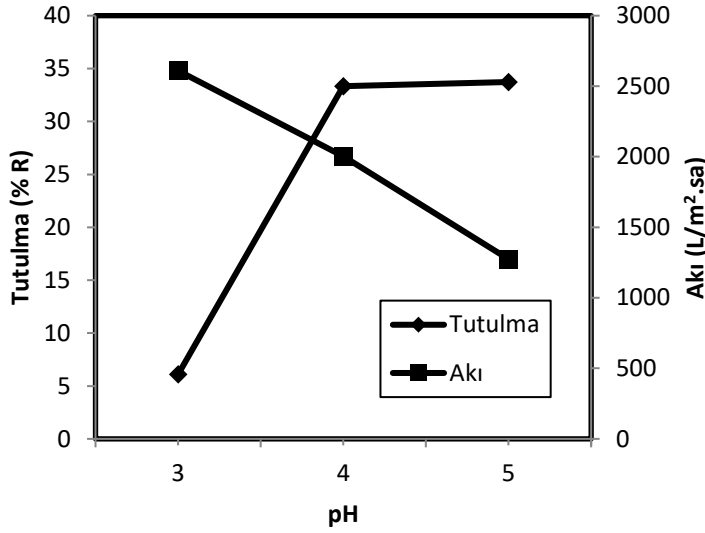
Şekil 1. Membranların SEM mikrografikleri (a) Selüloz, (b) Membran. Büyütme: a ve b için x1000



Şekil 2. Uygulanan basınçların membranın su akısına etkisi

3.2. pH'ın Fe(III) İyonları için Yüzde Tutulma ve Akı Üzerine Etkisi

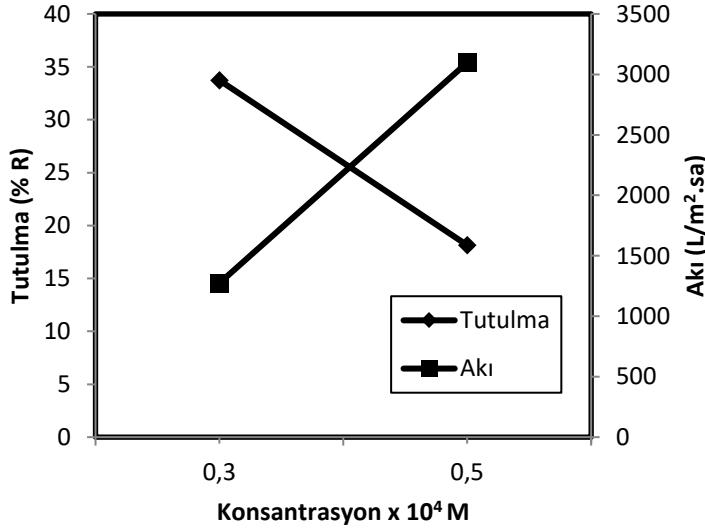
0,30×10⁻⁴ M Fe(III) çözeltisi 400 dev/dk karıştırma hızında, 50 psi'de değişik pH'larda filtre edilmiştir. pH'ın tutulma yüzdesi ve akıya etkilerinin sonuçları Şekil 3' te verilmiştir. Şekilden pH artışı ile tutulmada artış akıda azalış olduğu anlaşılmaktadır. En iyi tutulma pH 5'te gözlenmiştir. pH'ın artmasıyla Fe(III) iyonlarındaki hidrolizin nispeten membran gözeneklerini tıkamasıyla ek kekleşmeye sebep olduğu bu durumda tutulma yüzdesinde artışa ve akıda azalmaya sebep olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3. pH'in Fe(III) iyonları için yüzde tutulma ve akı üzerine etkisi. ($C_{Fe(III)} = 0,30 \times 10^{-4}$ M, $P = 50$ psi, Karıştırma hızı = 400 devir/dk)

3.3. Çözelti Derişimlerinin Fe(III) İyonları için Yüzde Tutulma ve Akı Üzerine Etkisi

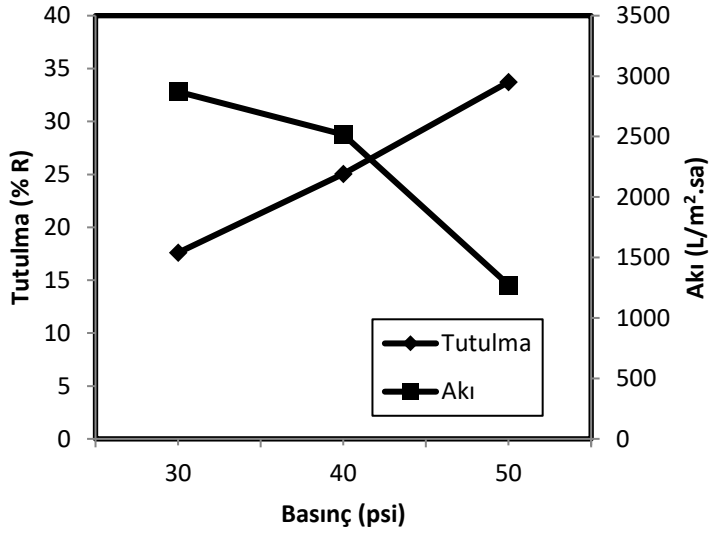
pH=5, P=50 Psi basınçta 400 dev/dk karıştırma hızında farklı derişimlerde Fe(III) çözeltisi filtrasyonunun tutulma yüzdesine ve akıya etkileri Şekil 4'de gösterilmiştir. Derişim arttıkça membranın tutma kapasitesi dolduğu için tutulma yüzdesinin düştüğü düşünülmektedir. Akı değerinin ise, membranın tutma kapasitesinden fazla olan Fe(III) iyonlarının tutulmadan membranı geçmesinden dolayı arttığı düşünülmektedir.



Şekil 4. Çözelti derişimlerinin Fe(III) iyonları için yüzde tutulma ve akı üzerine etkisi. (pH = 5, P = 50 psi, Karıştırma hızı = 400 devir/dk)

3.4. Basıncın Fe(III) İyonları için Yüzde tutulma ve Akı Üzerine Etkisi

$0,30 \times 10^{-4}$ M Fe(III) çözeltisi ile pH=5, 400 dev/dk karıştırma hızında filtrasyon işlemleri yapılmıştır. Basıncın tutulma yüzdesi ve akıya etkilerinin sonuçları Şekil 5'te verilmiştir. Basıncın artışı ile ek kekleşme oluşmuş ve en yüksek tutulma yüzdesi gözlenmiştir. Membranda yüksek basınçta ek kekleşme olduğundan akı değerinde de düşme gözlenmiştir.



Şekil 5. Basıncın Fe(III) iyonları için yüzde tutulma ve akı üzerine etkisi. ($C_{Fe(III)} = 0,30 \times 10^{-4}$ M, pH = 5, Karıştırma hızı = 400 devir/dk)

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada Fe(III) iyonlarının sulu çözeltilerden kesikli ultrafiltrasyon tekniği ile $[1/3 (\frac{m}{m})$ poli(5-bromo-1-benzofuran-2-il)(fenil)-O- metakrilketoksim-ko-2-(4asetilfenoksi-2-oksoetil-2 metakrilat)]- $[2/3 (\frac{m}{m})$ (poli(metil metakrilat-ko-etil akrilat)]/ poli(vinil alkol)-selüloz kompozit membranları kullanılarak incelenmiştir. Çözelti pH'sı (3, 4, 5), çözelti derişimi ($0,30 \times 10^{-4}$ M, $0,50 \times 10^{-4}$ M) ve basınç (30psi, 40 psi, 50 psi) parametreleri araştırılmıştır. Elde edilen membranların 50 psi basınca kadar sorunsuz olarak kullanılabileceği bulunmuştur. Bu çalışmada elde edilen yeni membranların literatürde kullanılan değişik filtrasyon işlemlerinde kullanılabileceği ve dolayısıyla çevre sorunlarının çözümüne katkı sağlayabileceği düşünülmektedir.F

Kaynakça

- Al-Asheh S., Banat F., Mohai F. 1999. Sorption of copper and nickel by spent animal bones. *Chemosphere* 39(12), 2087-2096.
- Chang D. J. ve Hwang S.J. 1996. Removal of metal ions from liquid solutions by cross flow microfiltration. *Separation Science and Technology* 31, 1831-1842.
- Chen S.H., Wu B.H., Fu J.C., Wang G.J., Wan L.S., Xu Z.K. 2018. Vertically oriented microporous membranes prepared by bidirectional freezing. *Chinese Journal of Polymer Science* 36, 880-887.
- Çifci C. and Kaya A. 2010. Preparation of poly(vinyl alcohol)/cellulose composite membranes for metal removal from aqueous solutions. *Desalination* 253, 175-179.
- Erol I., Sen O., Cifci C., Gurler Z. 2010. New Methacrylate Copolymers Based on the Benzofurane Ring: Synthesis, Characterization, Monomer Reactivity Ratios and Biological Activity. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 47, 1032-1041
- Gzara L. ve Dhabbi M. 2001. Removal of chromate anions by micellar-enhanced ultrafiltration using cationic surfactants. *Desalination* 137, 241-250.
- Judd S.J. 2017. Membrane technology costs and me. *Water Research* 122, 1-9.
- Lastra A., Gomeza D., Romerob J., Francisco J.L., Luque S., Alvarez J.R. 2004. Removal of metal complexes by nanofiltration in a TCF pulp mill: technical and economic feasibility. *Journal of Membrane Science* 242, 97-105.
- Mokhtar M., Dickson S.E., Kim Y., Mekky W. 2018. Preparation and characterization of ion selective membrane and its application for Cu^{2+} removal. *Journal of industrial and Engineering Chemistry* 60, 475-484.
- Tang Y.P., Luo L., Thong Z., Chung T.S. 2017. Recent advances in membrane materials and technologies for boron removal. *Journal of Membrane Science* 541, 434-446.