

---

*Araştırma Makalesi / Research Article*

---

## **Cu(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerden Poli(Vinil Pirlidon)-Poli(Vinil Alkol)/Selüloz Membranlarla Ayrılması**

Cemal ÇİFCİ\*, Funda MAVİLİ

*Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye  
(ORCID: 0000-0001-9410-211X) (ORCID: 0000-0003-2288-4460)*

---

### **Öz**

Bu çalışmada Cu(II) iyonlarının sulu ortamdan uzaklaştırılması kesikli karıştırıcı ultrafiltrasyon hücresi ile yapılmıştır. Poli(vinil pirlidon)-poli(vinil alkol)/Selüloz membranları kullanılmıştır. Aljinik asit polimerleri tutulmayı artırma amacıyla kompleks ajan olarak kullanılmıştır. Cu(II)'nin sulu çözeltileri değişik pH, basınç ve çözelti konsantrasyonu ile filtre edilmiştir. Cu(II) için en uygun tutulma değeri %2 (m/v) poli(vinil pirlidon)- %2 (m/v) poli(vinil alkol)/Selüloz membranları kullanılarak AA varlığında pH 6' da, 30 psi basınçta,  $0.5 \times 10^{-4}$  M Cu(II) konsantrasyonda ve 400 devir/dakika karıştırma hızında %82.9 olarak bulunmuştur. Bu membran ağır metallerin sulu çözeltilerden ayrılmasında kullanılabilir.

**Anahtar kelimeler:** Filtrasyon, membran, kompleks ajan, Cu(II) iyonu

---

## **Removal of Cu(II) Ions from Aqueous Solutions by Poly(Vinyl Pyrrolidone)-Poly(Vinyl Alcohol)/Cellulose Membranes**

### **Abstract**

In this study separation of Cu(II) ions from aqueous medium was investigated by batch stirred ultrafiltration cell. In this study, Poly(vinyl pyrrolidone)-poly(vinyl alcohol)/cellulose membranes were used. Alginic acid was used as complexing agents to enhance the retention. Aqueous solutions of Cu(II) were filtrated at different pH, pressure and concentration of solutions. The optimum retention for Cu(II) was found as 82.9% using 2 (w/v)% poly(vinyl pyrrolidone) - 2 (w/v)% poly(vinyl alcohol)/cellulose membranes when filtration was carried out in the presence of AA at pH 6, pressure of 30 psi, concentration of  $0.5 \times 10^{-4}$  M Cu(II) solutions and mixing speed of 400 rpm. This membrane can be used to separate heavy metals from aqueous solutions.

**Keywords:** Filtration, membrane, complexing agent, Cu(II) ion

---

### **1. Giriş**

Membranlar seçici geçirgenliklerinden, ekonomik verimliliklerinden ve düşük enerji gereksinimlerinden dolayı ayırma işlemlerinde kullanılır [1-3]. Membran işlemlerinde; sistemin performansı akı, seçicilik ve tutma gibi parametrelerle ifade edilir. Membranlarla yüksek seçicilik yeterli akıda elde edildiğinde ideal hedefe ulaşılmış olunur [4].

Bir membranın ideal performansı ve uzun ömrü, doğru membran için uygun materyal seçimiyle ilgilidir. Yüksek veya düşük pH değerleri ve yüksek sıcaklık değerleri membranın performansını ve ömrünü etkiler [5]. Membranların bazı özellikleri ayırma işlemlerinde önemlidir. Bu özelliklerin temel özellikleri morfoloji, gözenek büyüklüğü ve membranların gözenek dağılımıdır [6].

Membranlar atık su arıtımında yaygın olarak kullanılabilir [7]. Atık sulara gözlemlenen en tehlikeli durum ağır metallerin varlığıdır. Ağır metal derişimi yüksek değerlere ulaştığında, canlılar için tehlikeli hale gelir. Endüstriyel atıklarda bulunan ve çevreye zarar veren ağır metal türleri en çok kömür, metal madenciliği ve metal kaplama atık sularında bulunur. Ek olarak, asit yağmurları toprağa ulaşır ve

---

\*Sorumlu yazar: [cifcicemal@aku.edu.tr](mailto:cifcicemal@aku.edu.tr)

Geliş Tarihi: 07.04.2019, Kabul Tarihi: 23.07.2019

topraktaki ağır metalleri çözer. Bu nedenle çözünmüş ağır metaller; nehirlere, göllere ve yeraltı sularına karıştırarak su kirliliğine neden olabilir [8-9].

Membranlar, özellikle akı değerlerine göre mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon gibi çeşitli tiplere ayrılabilir [10]. Membranlardaki tutma oranını arttırmak için ağır metal çözeltilere kompleksleştirici ajan polimerleri eklenebilir ve bu durumda yeni oluşturulan büyük makromoleküler yapılar, membrandan geçmeden tutulabilir. Bu işlemlerde suda çözünür polimerler tercih edilir [11]. Farklı polimerlerin farklı yöntemlerle birleştirilmesiyle kompozit membranlar elde edilebilir. Kompozit membranlar; kendilerini oluşturan polimerlerin üstün yönlerini içerdikleri için tercih edilebilirler [12].

Bu çalışmada; poli(vinil pirolidon) (PVP) –poli(vinil alkol) (PVA) / selüloz membranları ile Cu(II) iyonlarının sulu çözeltilerden ayrılması, tek başına bir iyon veya kompleks yapıcı madde olarak bir aljinik asit (AA) varlığında gerçekleştirildi. Basıncın, çözelti pH'ının ve çözelti derişimlerinin tutulma ve akı üzerindeki etkileri incelendi.

## 2. Materyal ve Metod

### 2.1. Deneyleerde Kullanılan Aletler ve Düzenekler

Deneyleerde kullanılan aletler; filtrasyon sistemi (Millipore Amicon 8400), etüv (İsolab), H metre (Hanna), ICP–MS (Thermoscientific-ICAP RQ), ısıtıcılı manyetik karıştırıcı (İka), kronometre (Oregon)

Filtrasyon sistemi basınç ayarlayıcı azot gaz tüpü, manyetik karıştırıcı ve filtrasyon hücresinden oluşmaktadır. pH' ı ve derişimi ayarlanmış 300 ml metal çözeltisi filtrasyon hücresinin çözelti konan 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, akı hesaplamak için not edilir. Filtrat çözeltilisinden numune alınarak metal analizi yapılır.

### 2.2. Deneyleerde Kullanılan Maddeler

Poli(vinil alkol) (PVA, MA: 72000); Fluka firmasına aittir. Membran yapımında kullanılmıştır. Poli(vinil pirilidon) (PVP, MA: 20000); Sigma-Aldrich firmasına aittir. Membran yapımında kullanılmıştır. Aljinik Asit (AA); Sigma firmasına aittir. AA orta viskoziteli sodyum tuzudur, filtrasyon işlemlerinde kompleksleştirici polimer olarak kullanılmıştır. Selüloz Filtre (Macherey-Nagel, MN 616 md); Macherey–Nagel firmasına aittir. Selüloz filtre membran yapımında destek olarak kullanılmıştır. (CuCl<sub>2</sub>).2H<sub>2</sub>O; Sigma-Aldrich firmasına aittir. Yapay olarak ağır metal içeren sulu çözeltilerin hazırlanmasında kullanılmıştır. HCl; Riedel firmasına aittir. pH'ı ayarlamak için kullanılmıştır. NH<sub>3</sub>; Sigma-Aldrich firmasına aittir. pH'ı ayarlamak için kullanılmıştır.

### 2.3. Membranların Hazırlanması

Membranlar önceki çalışmamızda açıklandığı gibi hazırlandı [13]. Membranların hazırlanması kısaca şöyledir; %2 (m/v) PVP ve PVA içerikli sulu çözeltiler hazırlandı. Daha sonra bu çözeltilerin 10 mL'si Petri kabına (9 cm, çap) yerleştirilmiş filtre kağıtlarının (7.6 cm, çap) üzerine döküldü. Döküm çözücüsü (su) bir fırında 60 °C'de tamamen buharlaştırıldı. Membranlar daha sonra çapraz bağlama çözeltisi ile oda sıcaklığında çapraz bağlandı. Bundan sonra, membranlar önce oda sıcaklığında bir saf su banyosuna daldırıldı ve daha sonra kalıntı çözeltiyi uzaklaştırmak için saf su ile yıkandı. Çapraz bağlama çözeltisi sulu ortamda %60 (m/v) aseton içerisinde; çapraz bağlama maddesi olarak %10 (m/v) GA ve katalizör olarak %0.02 (m/v) HCl içermektedir.

### 2.4. Yüzde Tutulma ve Akının Bulunması

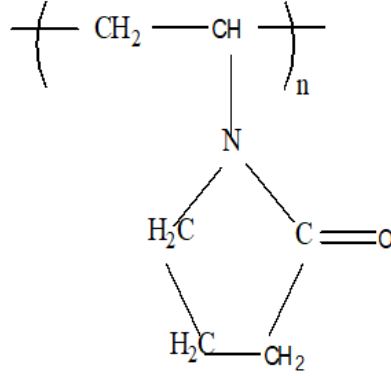
Filtrattaki Cu(II) iyonlarının derişimleri ICP – MS (Thermoscientific-ICAP RQ) cihazı ile bulunmuştur. İyonların tutulması ise;

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

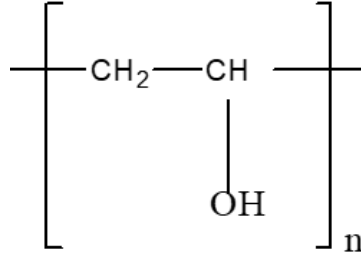
eşitliği kullanılarak elde edilmiştir. Burada  $C_s$  ve  $C_b$  sırasıyla filtratın ve besleme çözeltisinin konsantrasyonudur. Filtrat akışı ise birim zamanda membran alanından geçen filtrat hacminin membran alanına ve birim zamana bölünmesiyle ( $L/m^2.sa$ ) biriminde bulunmuştur.

## 2.5. Deneylerde Kullanılan Polimerlerin Yapıları

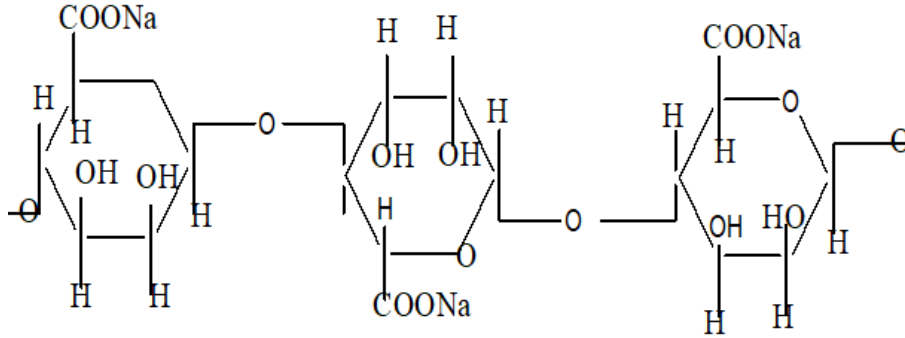
Poli(vinil pirlidon);



Poli(vinil alkol);



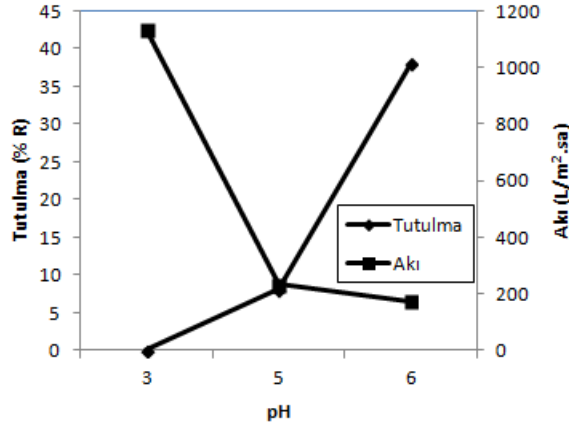
Aljinik Asit;



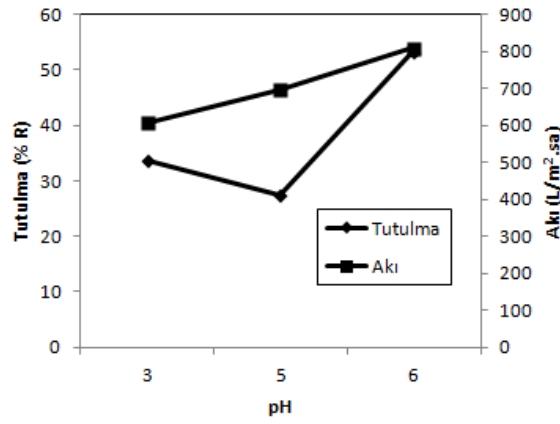
## 3. Bulgular ve Tartışma

### 3.1. pH'nın Cu(II) İyonları için Yüzde Tutulma ve Akı Üzerine Etkisi

Şekil 1 ve Şekil 2'de sırasıyla kompleksiz ve AA kompleksi varlığında pH'nın tutulma ve akıya etkileri verilmiştir. Filtrasyon işlemleri kompleksiz durumda  $0.3 \times 10^{-4} M$  Cu(II) içeren çözeltiler ile kompleksli durumda ise  $0.3 \times 10^{-4} M$  Cu(II) ve  $0.3 \times 10^{-4} \text{ bg/L}$  AA içeren çözeltiler ile %2 (m/v) poli(vinil pirlidon)-%2 (m/v) poli(vinil alkol)/Selüloz membranlar kullanılarak 50 psi basınçta değişik pH içerikli çözeltiler hazırlanarak yapılmıştır. Her iki şekilden görüldüğü gibi düşük pH değerlerinde tutulma en düşük seviyededir. Düşük pH'larda ortamdaki  $H^+$ 'lar Cu(II) iyonlarını iter ve gerek membrana tutulma gerekse kompleks oluşturma düşer ve tutulma azalır. pH 6'ya ulaşıldığında tutulma artmıştır.



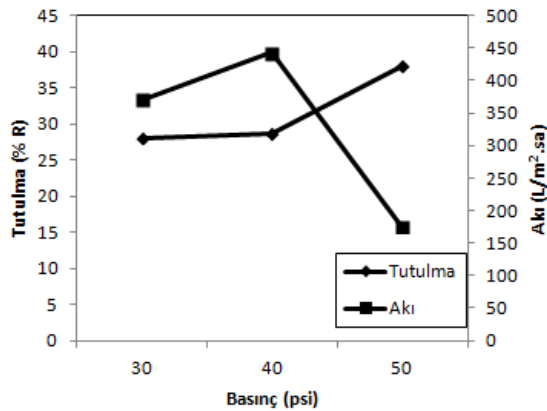
Şekil 1. pH'in kompleksiz ortamda Cu(II) iyonları için yüzde tutulma ve akı üzerine etkisi. ( $C_{Cu(II)} = 0.3 \times 10^{-4}$  M, P = 50 psi, Membran = %2 (m/v) PVP- %2 (m/v) PVA/Selüloz)



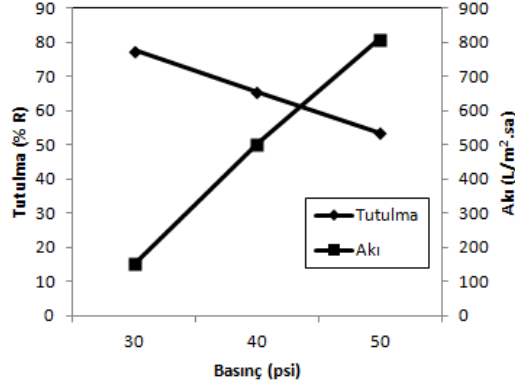
Şekil 2. pH'in AA varlığında Cu(II) iyonları için yüzde tutulma ve akı üzerine etkisi. ( $C_{Cu(II)} = 0.3 \times 10^{-4}$  M, P = 50 psi, Membran = %2 (m/v) PVP- %2 (m/v) PVA/Selüloz)

### 3.2. Basıncın Cu(II) İyonları için Yüzde Tutulma ve Akı Üzerine Etkisi

Şekil 2 ve Şekil 3'te sırasıyla kompleksiz ve AA kompleksi varlığında basıncın tutulma ve akıya etkileri gösterilmiştir. Filtrasyon işlemleri kompleksiz durumda  $0.3 \times 10^{-4}$  M Cu(II) içeren çözeltiler ile kompleksli durumda ise  $0,3 \times 10^{-4}$  M Cu(II) ve  $0,3 \times 10^{-4}$  bg/L AA içeren çözeltiler ile %2 (m/v) poli(vinil pirilidon)- %2 (m/v) poli(vinil alkol)/Selüloz membranlar kullanılarak pH 6'da ve değişik basınçlarda yapılmıştır. Şekil 3'te görüldüğü gibi yüksek basıçta muhtemelen oluşan kekleşmeden dolayı akı azalmış ve tutulma artmıştır. Şekil 4'te ise yüksek tutulma akının azaldığı 30 psi basınçta gözlenmiştir.



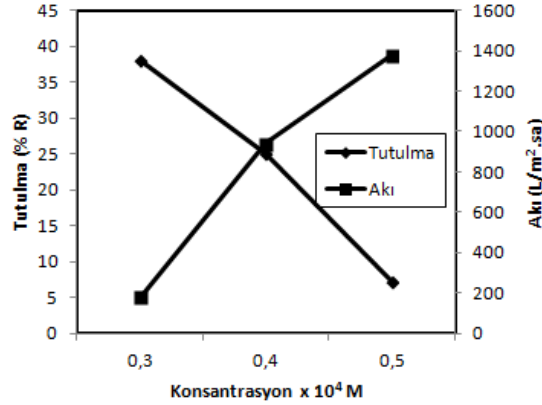
Şekil 3. Basıncın kompleksiz ortamda Cu(II) iyonları için yüzde tutulma ve akı üzerine etkisi. ( $C_{Cu(II)} = 0.3 \times 10^{-4}$  M, pH = 6, Membran = %2 (m/v) PVP- %2 (m/v) PVA/Selüloz)



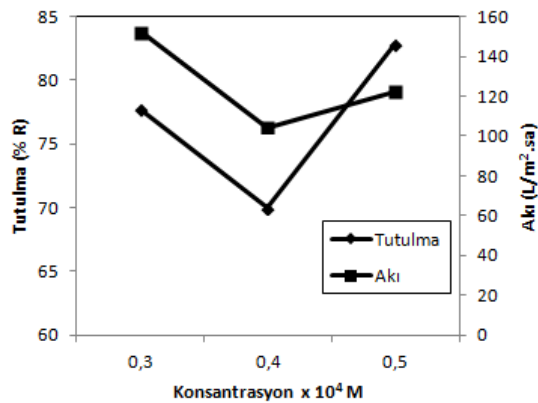
Şekil 4. Basıncın AA varlığında Cu(II) iyonları için yüzde tutulma ve akı üzerine etkisi. ( $C_{Cu(II)} = 0.3 \times 10^{-4}$  M, pH = 6, Membran = %2 (m/v) PVP- %2 (m/v) PVA/Selüloz)

### 3.3. Çözelti Konsantrasyonunun Cu(II) İyonları için Yüzde Tutulma ve Akı Üzerine Etkisi

Değişik kompleksiz Cu(II) çözelti konsantrasyonları ile yapılan deneylerde önce %2 (m/v) poli(vinil pirilidon)- %2 (m/v) poli(vinil alkol)/Selüloz kompozit membranlar kullanılarak 50 psi basınç ve pH 6 şartlarında deneyler yapılarak Şekil 5'te gösterilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi akının düşük olduğu  $0.3 \times 10^{-4}$  M Cu(II) çözeltileri için en yüksek tutulma gözlenmiştir. Değişik konsantrasyonda Cu(II) ve AA kompleks varlığında yapılan deneylerde Şekil 6'da gösterilmiştir. Bu şekilden de görüldüğü gibi en iyi tutulma  $0.5 \times 10^{-4}$  M Cu(II) ve  $0.5 \times 10^{-4}$  bg/L AA içeren çözeltiler ile %2 (m/v) poli(vinil pirilidon)- %2 (m/v) poli(vinil alkol)/Selüloz membranları kullanılarak pH 6'da ve 30 psi basınçta gözlenmiştir. Tutulmalardaki yüksek değerlerin membran üzerinde oluşan kekleşmelerden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5. Konsantrasyonun kompleksiz ortamda Cu(II) iyonları için yüzde tutulma ve akı üzerine etkisi. (pH = 6, P = 50 psi, Membran = %2 (m/v) PVP- %2 (m/v) PVA/Selüloz)



Şekil 6. Konsantrasyonun AA varlığında Cu(II) iyonları için yüzde tutulma ve akı üzerine etkisi. (pH = 6, P = 30 psi, Membran = %2 (m/v) PVP- %2 (m/v) PVA/Selüloz)

#### 4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada Cu(II) iyonlarının kompleksiz ve AA kompleksi varlığında sulu çözeltilerden filtrasyon tekniği ile ayrılması araştırılmıştır. pH'nın, filtrasyon basıncının ve çözelti Konsantrasyonunun tutulma ve akı üzerine etkileri incelenmiştir. Kompleksleştirici olarak  $0.5 \times 10^{-4}$  bg/L AA varlığında  $0.5 \times 10^{-4}$ M Cu(II) için en iyi tutulmanın %2 (m/v) poli(vinil pirilidon)- %2 (m/v) poli(vinil alkol)/Selüloz membran ile 30 psi basınçta ve pH 6' da %82.9 olduğu bulunmuştur. Bu membranlar, ağır metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanıldığı gibi, diğer büyük moleküllü maddelerin sulu ortamlardan uzaklaştırılmasının gerektiği endüstriyel çalışmalarda 50 psi basınca kadar kullanılabilir.

#### Teşekkür

Bu çalışma 17.FEN.BİL.51 numaralı proje ile Afyon Kocatepe Üniversitesi BAP koordinasyon birimi tarafından desteklenmiştir.

#### Yazarların Katkısı

Çalışmada tüm yazarlar eşit oranda katkı sunmuştur.

#### Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

#### Etik Kurallar

Yapılan çalışmada, araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

#### Kaynaklar

- [1] 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.
- [2] Gzara L., Dhahbi M. 2001. Removal of chromate anions by micellar-enhanced ultrafiltration using cationic surfactants. *Desalination*, 137: 241-250.
- [3] Judd S.J. 2017. Membrane technology costs and me. *Water Research*, 122: 1-9.
- [4] Çifci C., Kaya A. 2010. Preparation of poly(vinyl alcohol)/cellulose composite membranes for metal removal from aqueous solutions. *Desalination*, 253: 175-179.
- [5] Dhodapkar R.S., Pophali G.R., Nandy T.N., Devotta S. 2007, Exploitation results of seven RO plants for recovery and reuse of treated effluents in textile industries. *Desalination*, 217: 291-300.
- [6] Neelakandan C., Pugazhenth G., Kumar A. 2003. Preparation of NO<sub>x</sub> modified PMMA-EGDM composite membrane for the recovery of chromium (VI). *European Polymer Journal*, 39: 2383-2391.
- [7] 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.
- [8] Vazquez-Palma D.E., Netzahuatl-Munoz A.R., Pineda-Camacho G., Cristiani-Urbina E. 2017. Biosorptive removal of nickel(II) ions from aqueous solutions by hass avocado (*persea americana* mill. Var. Hass) shell as an effective and low-cost biosorbent. *Fresenius Environmental Bulletin*, 26: 3501-3513.
- [9] Al-Asheh S., Banat F., Mohai F. 1999. Sorption of copper and nickel by spent animal bones. *Chemosphere*, 39 (12): 2087-2096.
- [10] Chang D.J., Hwang S.J. 1996. Removal of metal ions from liquid solutions by cross flow microfiltration. *Separation Science and Technology*, 31: 1831-1842.
- [11] Kozłowski C.A., Walkowiak W. 2002. Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes. *Water Research*, 36: 4870-4876.

- [12] Yang L., Hsiao W.W., Chen P. 2002. Chitosan–cellulose composite membrane for affinity purification of biopolymers and immunoabsorption. *Journal of Membrane Science*, 197: 185-197.
- [13] Çiftçi C., Mavili F. 2019. Preparation of poly(vinyl pyrrolidone)-poly(vinyl alcohol)/cellulose composite membranes and its application for removing of Fe(III) ions. *Fresenius Environmental Bulletin*, 6: 4537-4541.