

Polivinil Klorür İçeren Membranın Karakterizasyon ve Ekstraksiyon Veriminin Zaman İçerisinde Değişimi

Yasemin YILDIZ^{1*}, Aynur MANZAK²

¹Sakarya Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Sakarya

²Sakarya Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi, Sakarya

¹<https://orcid.org/0000-0003-2855-0496>

²<https://orcid.org/0000-0002-4548-5713>

*Sorumlu yazar: yyildiz@sakarya.edu.tr

Araştırma Makalesi

ÖZ

Makale Tarihi:

Geliş tarihi: 08.01.2022

Kabul tarihi: 06.05.2022

Online Yayınlanma: 18.07.2022

Anahtar Kelimeler:

Kararlılık

Dayanıklılık

Akı

Yüzey morfolojisi

Çalışmada polivinil klorür içeren polimer içerikli membranların (PIM) hazırlanmasının ardından belirli sürelerde oda sıcaklığında bekletilmesi ile membran morfolojisindeki değişim incelenmiştir. Bu amaçla membranlar, oda sıcaklığında ve herhangi bir toza veya kimyasala maruz bırakılmadan belli sürelerde laboratuvarında bekletilmiştir. Membranlarda bu süreler sonunda herhangi bir yırtılma ve yapısal bozulma meydana gelmemiştir. Membranların yüzey morfolojileri, taramalı elektron mikroskobu ve optik mikroskop ile incelenmiştir. Bu görüntülerde de yapısal bir bozulma olmadığı görülmüştür. Ayrıca membranların asit ve baza karşı dayanıklılıkları incelenmiş ve dayanıklılıklarını korudukları belirlenmiştir. Bekletilen membranların metal ekstraksiyonunda akı ve verimi değerlendirildiğinde, en az 6 ay ile 1 yıla kadar ciddi bir değişim görülmemiştir. Membran verimliliğinde de aynı sonuç elde edilmiştir. Elde ettiğimiz polimer içerikli membranların uzun zaman sonrada kullanılabilirliği tespit edilmiştir. Bu durum PIM ticari faaliyetlerdeki kullanımını artırmaktadır.

The Change in Characterization of Membrane Containing Polyvinyl Chloride and of Extraction Efficiency over Time

Research Article

ABSTRACT

Article History:

Received: 08.01.2022

Accepted: 06.05.2022

Published online: 18.07.2022

Keywords:

Stability

Durability

Flux

Surface morphology

In the study, after the preparation of the polymeric membrane containing polyvinyl chloride, the change in the morphology of the membrane was investigated by keeping it at room temperature for certain periods. For this purpose, the membranes were kept at room temperature for certain periods in the laboratory without being exposed to any dust or chemicals. It was evaluated that the membranes did not show any tearing and structural deterioration after waiting. For information about the surface morphologies of the membranes, surface images were obtained by scanning electron microscopy and optical microscope images. It was observed that there was no structural deterioration in these images. Also, the resistance of the membranes to acids and bases was examined, and it was determined that they maintained their durability. At the end of the extraction experiments, flux and efficiency evaluations of the kept membranes showed no significant change for at least 6 months to 1 year. Similarly, the same result was found in membrane efficiency. It has been determined that the polymer inclusion membranes we have obtained can be used after a long time. This may increase the use of polymeric inclusion membrane (PIMs) in commercial activities.

To Cite: Yıldız Y., Manzak A. Polivinil Klorür İçeren Membranın Karakterizasyon ve Ekstraksiyon Veriminin Zaman İçerisinde Değişimi. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2022; 5(2): 897-907.

1. Giriş

Polimer içerikli membranlar (PIM) uzun süreli kararlılığıyla her zaman dikkat çekici olmuştur. İhtiyaca yönelik membran tasarlanabilmesi de, tercih edilen membran çeşitleri içerisinde yer almasının nedenidir. Membran tasarlarken membranı oluşturacak temel malzemeler polimer bir destek, ekstraktant (taşıyıcı) ve plastikleştiricidir. Membranda destek polimerler, mekanik mukavemeti sağlayarak ince, esnek ve kararlı bir film oluşturur. Taşıyıcı, iyonu etkili bir şekilde bağlar ve membran boyunca taşır. Plastikleştirici ise; esnekliği veya son malzemenin akışkanlığını artıran katkı maddesidir. Plastikleştiricilerin yumuşatma etkisi, genellikle polimer destek zincirleri arasındaki moleküller arası çekim kuvvetlerini azaltmasına atfedilir. Bununla birlikte, plastikleştirici metal türlerinin akısını artırırken; membran bileşenleri arasındaki uyumu ve geçirgenlik özelliklerini iyileştirir. Taşıyıcı, membran polimer yapısı içinde tutulduğu için sızması engellenir. Bu durum, PIM'in destekli sıvı membranlara (SLM) kıyasla daha yüksek performans göstermelerini sağlar (Sellami ve ark., 2019).

Son on yılda, PIM ilgili çok sayıda makale görülmektedir. PIM'deki taşıma mekanizmasının membran bileşimi, homojenlik ve yüzey morfolojisi gibi farklı faktörlere bağlı olduğu bulunmuştur (Resina ve ark., 2008; Almeida ve ark., 2012; Yıldız ve ark., 2014). Bununla birlikte, Aliquat 336 içeren PIM' ler bazı kararlılık sorunları sergilemiştir. Kozłowski (2005) gerçekleştirdikleri Cr(VI) için taşıma deneylerinde, PIM yoluyla Cr(VI)'nın ilk akısının, taşıma döngülerinin sayısındaki artışla azaldığını gözlemlemişlerdir (Kozłowski, 2005). Ekstraksiyon işlemi ile birlikte CTA destekli membranların kararlılığı da birkaç çalışma grubu tarafından incelenmiştir (Kaya ve ark., 2016; Kebiche-Senhadji ve ark., 2010; Kozłowski, 2005). Kaya ve ark. (2016) taşıyıcı olarak kaliks[4]arene sahip CTA / Aliquat 336 membran için Cr(VI) geri kazanma faktörünün (RF) on döngüden sonra (döngü süresi 6 saat) %60' a kadar düştüğünü ifade etmişlerdir. Sellami ve ark. (2019) kararlılık ölçümünü, her döngünün sonunda (8 saat) besleme ve sıyırma aşamalarının yenilenmesiyle 128 saat boyunca gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca çalışmalarında membranlarının kademeli olarak ekstraksiyon verimliliğini kaybettiğini belirtmişlerdir.

Kagaya ve ark. (2012) ise, %40 (w/w) Aliquat 336 ve %60 (w/w) PVC içeren PIM' lerin deiyonize su, HCl çözeltileri, Na ve tuzları içeren çeşitli çözeltilere daldırıldıktan sonra kütle değişimini incelemişler ve Aliquat 336, kuaterner amonyum klorürlerin, klorür anyonunun diğer anyonlarla yer değiştirdiğini ifade etmişlerdir (Kul, 2015). Membran kütle değişimi, membran ve tuz çözeltisi arasındaki anyon değişim dengesi ve Aliquat 336' nın yukarıda bahsedilen sulu çözeltilerle temaslarından önce ve sonra PIM'lerden sızması araştırılmıştır (Kagaya ve ark., 2012). Bu bulgular, membranın kararlılık çalışmalarında kademeli olarak ekstraksiyon verimliliğinde azalmayı açıklayabilmesi açısından önem arz etmektedir.

Bu çalışmada ise, membranın yüzey morfolojisinin zamanla değiştiği, membran hazırlandıktan sonra hemen alınan taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve optik mikroskop görüntüleri ile, membran

hazırlanıp oda sıcaklığında belli sürelerde bekletildikten sonra alınan SEM ve optik mikroskop görüntüleri kıyaslanarak incelenmiştir. Ayrıca, taşıyıcı olarak Aliquat 336 içeren polimer içerikli membranın kararlılık ve dayanıklılık çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Polivinil klorür (PVC), 2-nitrofenil pentil eter (NPPE), tetra hidrofuran (THF) Riedel-de Haen'den, amonyak (NH₃), trietanolamin (TEA) ve amonyum tiyosiyanat (NH₄SCN) Fluka'dan, tributil fosfat (TBP), CoCl₂.6H₂O, 3CdSO₄.8H₂O, NiCl₂.6H₂O, asetik asit, NaOH, Merck firmasından temin edilmiştir. Aliquat 336 Cognis Corp. (Germany)'dan temin edilmiştir. Bütün stok çözeltiler distile su içinde kobalt, kadmiyum ve nikel tuzlarının çözülmesiyle elde edilmiştir.

Polimer içerikli membran dökme yöntemiyle hazırlanırken, polimer çözeltisi hazırlamak için, polivinil klorür (480 mg) 70 mL tetra hidrofuran içerisinde çözülüp, ardından 2-nitrofenil pentil eter (NPPE) ilavesi yapılmıştır. Bu homojen karışıma Aliquat 336 ve TBP karıştırıldıktan sonra eklenmiştir. Homojen bir çözelti elde etmek amacıyla iki saat boyunca mekanik olarak karıştırılmıştır. Elde edilen homojen karışım cam kaba (24 cm x 24 cm) yavaş yavaş aktarılmıştır. Organik çözücünün buharlaşması amacıyla çözelti bir gece boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir. Çözücü buharlaştırıldıktan sonra distile su ile yıkanarak membran kabından çıkarılmıştır. Membranın ortalama kalınlığı dijital mikrometre (Salu Tron Combi-D3) ile 25µm olarak ölçülmüştür (Yildiz, 2016).

SEM analiz fotoğrafları; Jeol JSM-6060LV marka cihazı ile yüksek vakum altında gerçekleştirilmiş, bunun için ince film halindeki numuneye iletkenlik sağlanması amacıyla önce altın kaplama işlemi yapılmıştır. SEM ile 1.000x-10.000x büyütme ve 10 µm - 1000 nm çözünürlük aralığında görüntüler kaydedilmiştir. Membran dayanıklılığı ve kararlılığı çalışmaları için gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemlerinin ölçümleri de atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle incelenmiştir. Optik mikroskop görüntüleri ise Huwitz marka dijital mikroskop ile elde edilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

PIM'de, taşıyıcı yarı sıvımsı bir ortamda ve her iki sıvı faz ile temastadır. Bu temas sebebiyle, taşıyıcının hidrofobikliği ve sudaki çözünürlüğü membran kararlılığına etki eden en önemli faktördür (Argiropoulos ve ark., 1998). Bununla birlikte, hidrofobik davranış, taşıyıcı sızıntısını geciktireceği için membran stabilitesini sağlar. Membran dayanıklılığı ile ilgili Yıldiz (2016)'ın çalışmasında, membranın beş kez kullanılmasına rağmen RF değeri %90 bulunmuştur. Bu seviyede RF değeri olması membranın dayanıklılığın oldukça iyi ve ömrünün uzun olduğunu göstermektedir.

Bu çalışmada ise; PVC, 2-NPPE ve Aliquat 336 taşıyıcısını içeren PIM'lerle gerçekleştirilen ekstraksiyon deneylerinde 14 gün boyunca herhangi bir akı düşüşü veya madde kaybı bulgusu olmamıştır. Ayrıca, elde edilen membranların bazik koşullar altında (6M NH₃) parçalandıkları, asidik koşullar altında ise (3M HNO₃) çok daha uzun ömürlü oldukları görülmüştür. Membranın hidrolizi,

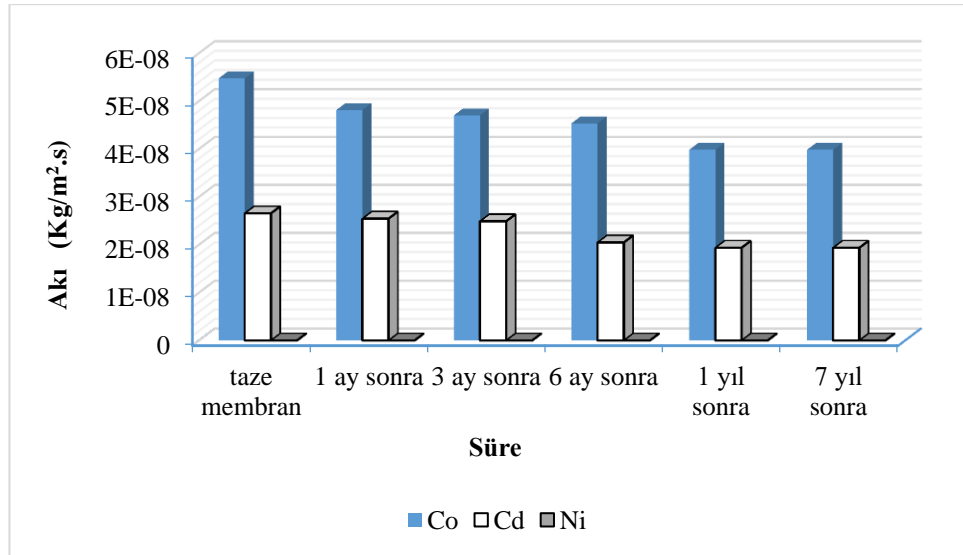
bazik koşullar altında 3 gün içinde gerçekleşmektedir. Asidik koşullarda ise, membran 30 gün boyunca kararlı kalmaktadır. Süre sonunda herhangi bir parçalanma söz konusu değildir. Aşırı bazik veya asidik koşullarda hidrolize karşı daha dirençli olmaları PVC membranın polimerik yapılarına bakılarak beklenen bir durumdur ve molekül içi kuvvetler etkileşimlerde baskın olarak ifade edilmektedir (Nghiem ve ark., 2006). Bu kuvvetler onların hidrolize karşı direncini açıklamaktadır.

3.1. Akı Performansındaki Değişimin Belirlenmesi

Ekstraksiyon deneylerinde, besleme çözeltisi karışımı 100 ppm Co(II), 100 ppm Cd(II) ve 100 ppm Ni(II) iyonları ve 0,5M NH₄SCN ile pH 4'te hazırlandı. Sıyırma çözeltisi ise 1M NH₃ ve 1M TEA ile elde edildi. Ekstraksiyon işlemi, taze hazırlanmış membran ile gerçekleştirildiğinde, Co (II), %99 RF değeri ile sıyırma aşamasına başarıyla taşındı. Cd(II)'ya kıyasla Co(II) taşınımının daha hızlı ve fazla olduğu bulunmuştur. Cd(II) %48 RF değerine sahipken, Ni(II) için hiçbir geri kazanım gözlenmemiştir. Bu durum, Aliquat 336'nın Co(II) için seçici olduğunu bir kez daha kanıtlamıştır. Benzer pek çok çalışmada membranın seçicilik özellikleri araştırılmış ve seçiciliğin taşıyıcı ile besleme ve sıyırma çözeltilerinin özelliklerine bağlı olduğu belirlenmiştir (Kozłowski, 2002; Pospiech ve ark., 2007; Pont ve ark., 2008).

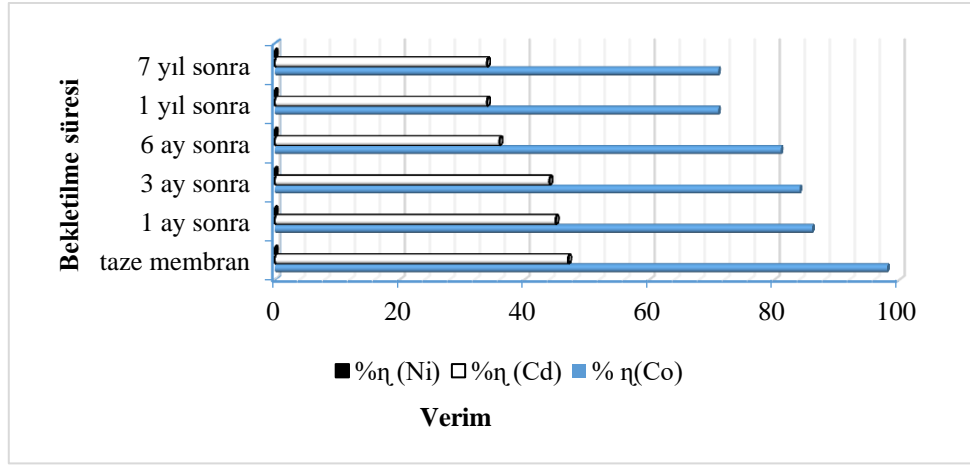
PIM ekstraksiyon deneylerinde, membranın dayanıklılığı oldukça önem arz etmektedir. PIM'lerin SLM ile kıyaslandığında en büyük avantajlarından biri membranın uzun ömürlü olmasıdır. Bu avantaj hem çalışmaları kolaylaştırmakta hem de maliyeti oldukça azaltmaktadır.

Bu çalışmada, membranın zaman içindeki dayanıklılığını incelemek için hazırlanan membranlar süzgeç kağıdına sarılarak ağzı kapalı bir poşet içerisinde ve herhangi bir toza veya kimyasala temas etmeden 1 ay, 3 ay, 6 ay, 1 yıl ve 7 yıl oda sıcaklığında ($24 \pm 2^\circ\text{C}$) bekletildi ve bu süreler sonunda ekstraksiyon deneyleri periyodik olarak gerçekleştirildi. Membranın bekletilme süresinin Co(II), Cd(II) ve Ni(II)'nin akı performansına etkisi Şekil 1'de sunulmuştur.



Şekil 1. Membranın bekletilme süresinin Co (II), Cd (II) ve Ni (II)'nin akı performansına etkisi

Şekil 1’de görüldüğü gibi PIM’lerin 6 aylık depolamadan sonra ekstraksiyon verimliliği nispeten korunmuştur. Bu sonuç, membran dayanıklılığına tanıklık etmektedir.



Şekil 2. Membranın bekletilme süresinin Co (II), Cd (II) ve Ni (II)’nin verimliliğine etkisi

Ayrıca iyonların ekstraksiyon verimini (η):

$$\eta = 1 - \left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (1)$$

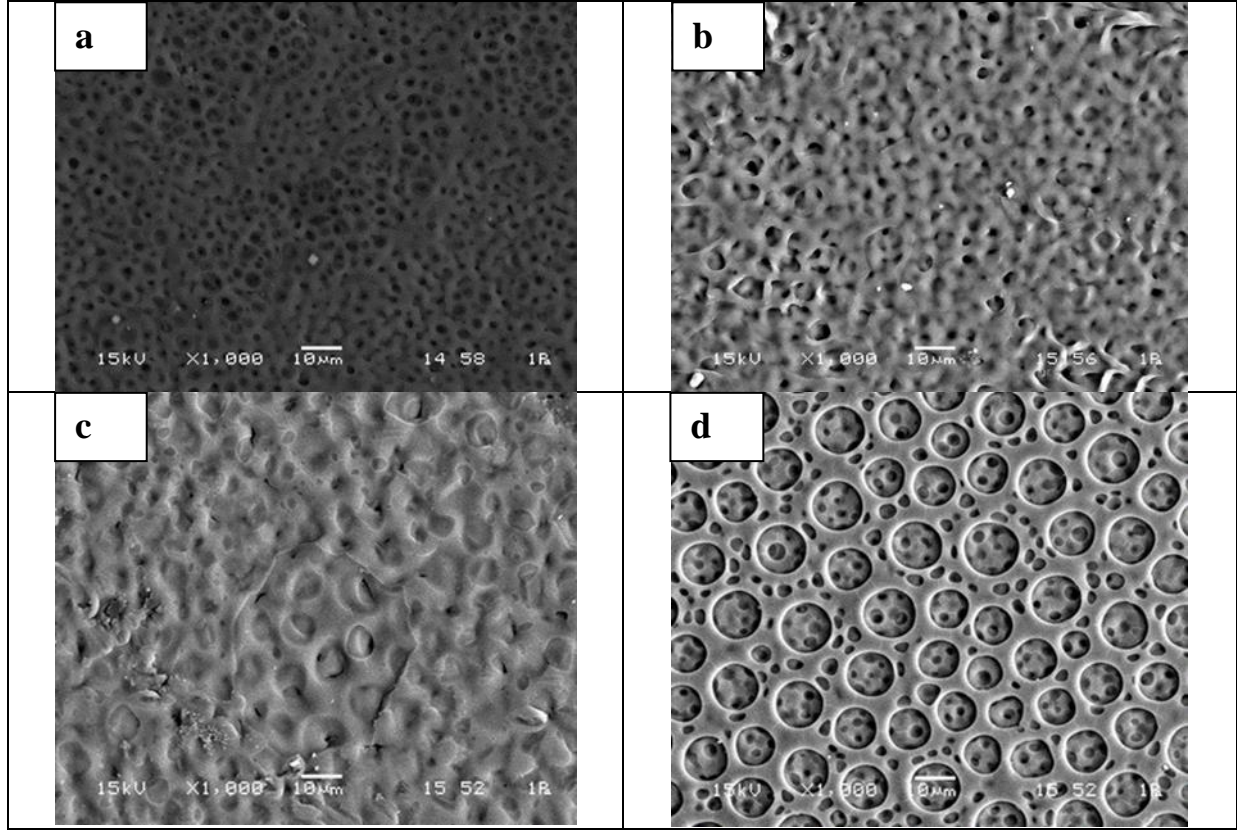
eşitliği ile hesaplanmıştır.

Bu eşitlikteki C_0 besleme çözeltisi başlangıç metal iyonu konsantrasyonu ve C herhangi bir andaki metal iyonu konsantrasyonudur.

Çalışmada, membranın hazırlandıktan hemen sonra kullanılmasıyla elde edilen ekstraksiyon verileri ile belli süre geçtikten sonra kullanılmasıyla elde edilen ekstraksiyon verileri Şekil 2’de karşılaştırıldığında, membranın zaman içindeki morfolojik değişimi sebebiyle ekstraksiyon veriminde nispeten azalma olduğu düşünülmektedir.

3.2. Membran karakterizasyonu

Membran morfolojisi, membran özelliklerinin tespit edilmesinde önemli bir rol oynar. Membran bileşiminin morfoloji üzerindeki etkisini araştırmak için membran yüzeyinin SEM görüntüleri alınmıştır.



Şekil 3. Polivinil klorür (PVC)-2-NPPE-Aliquat 336-TBP' nin SEM yüzey görüntüsü
a) Taze hazırlanan, b) 6 ay sonra, c) 1 yıl sonra, d) 7 yıl sonra

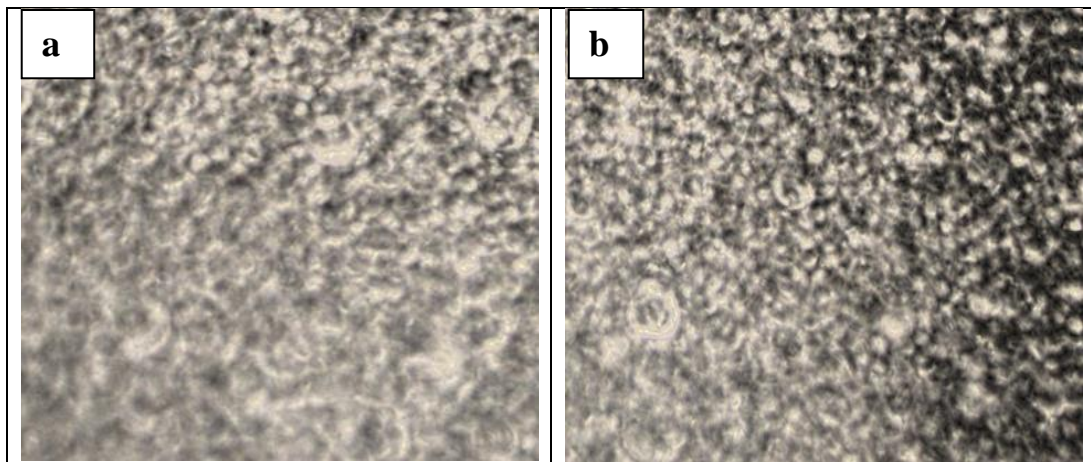
Membranların bekleme sürelerinin membran morfoloji üzerine etkisini gösteren SEM yüzey görüntüleri Şekil 3'te verilmiştir. Taze hazırlanan membranın morfolojisinde taşıyıcı moleküllü polimer desteğin içerisine nüfuz etmiş ve boşlukları doldurmuştur. Hazırlanması ardından 7 yıl geçen membran morfolojisinde ise, taşıyıcı molekül ile polimer destek yüzeyinde oluşan bağların zamanla zayıfladığı ve bu durumdan dolayı taşıyıcının polimer destek boşluklarından nispeten sızdığı düşünülmektedir. Fakat bu sızma ekstraksiyon deneylerinden de anlaşılacağı gibi ihmal edilebilir boyuttadır. PIM'de taşıyıcı, plastikleştirici ve polimer destek maddesi birbirleriyle zayıf van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağları gibi bağlarla sekonder olarak bağlıdır. Aralarındaki bu etkileşimler arayüzey gerilimi veya kapiler kuvvetlerden daha güçlü kuvvetlerdir ve iyi derecede kararlılık sergilemesinin nedeni olarak düşünülmektedirler (Zhang ve ark., 2011; Pabby ve ark., 2015). SEM görüntüleri ve akı performansına bakılarak, membran hazırlandıktan bir yıl sonrasına kadar bu etkileşimlerin nispeten korunduğu düşünülmektedir. Genel olarak, çalışmalarda PIM'lerin sızıntılara karşı dayanıklı olduğu ve membran ömürlerinin akı kararlılıklarına bakılarak ifade edildiği bilinmektedir. Bu nedenle, destek polimerlerin hidrolizi üzerine çalışmalar yapılmaya başlanmıştır (Onaç, 2017).

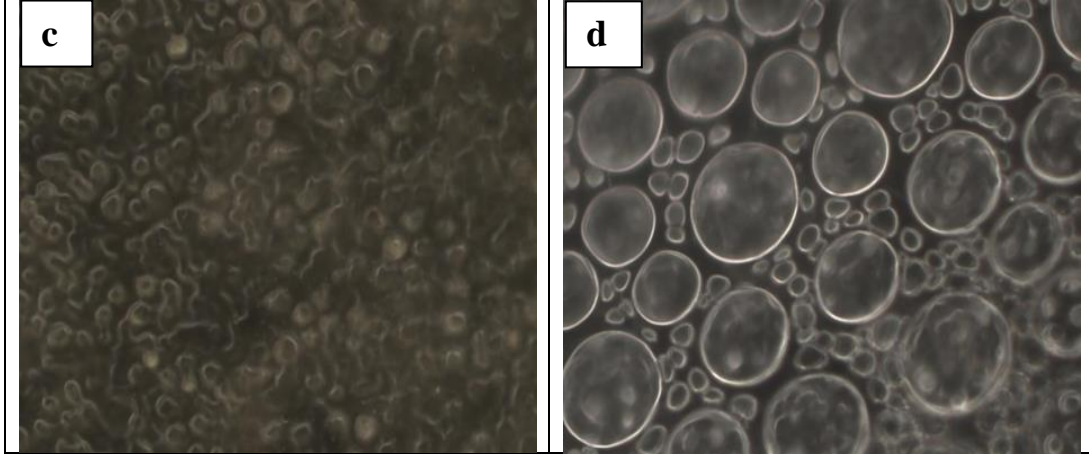
Zamanla membran yüzeylerinde morfolojik değişim göz önüne alındığında yüzeylerindeki porozitenin arttığı görülmektedir (Şekil 3). Yüzey pürüzlülüğünü artırarak katı bir yüzeyin hidrofobik ya da hidrofilik özelliklerini artırmak mümkündür. Literatürde bu konuda çalışmalar mevcuttur ve bu

çalışmalarda, zamanla temas açısı ölçümünde değişiklik ifade edilmektedir. Bunun sebebi ise pürüzlülüğün artışı hidrofobik yüzeylerde temas açısı artışına, hidrofilik yüzeylerde ise temas açısı azalışına neden olmaktadır (Nuraje ve ark., 2013). Ayrıca Yıldız (2016)'ın çalışmasında temas açısının azalmasından dolayı bekletilen membranın hidrofilik karakterde olduğu ifade edilmiştir.

PIM'lerin kararlılığını ve tekrar kullanılabilirliklerini incelemek amacıyla, birçok araştırmacı aynı membran ile tekrarlanan ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirmiş ve bu deneylerde her iki çözeltiyi (besleme ve sıyırma çözeltilerini) her deneyde yenilemişlerdir. Bu araştırmacılar, PIM'lerin kararlılığını ilk birkaç denemede nispeten değişen akı ve geçirgenlik değerleri elde etmişlerdir. Bu veriler, membranın yapısal olarak herhangi bir bozulma belirtileri göstermeyerek oldukça iyi bir kararlılığa sahip olduğunu kanıtlamıştır. Özellikle düşük iyonik dayanımlı sulu fazlar kullanıldığında, membran fazından sulu faza dikkat çeken miktarda sızıntı durumu fark edilmiş olsa da, son araştırmalarda membran fazla sulu faz arasındaki bu sızıntının denge durumuna ulaştığını ve bunun göz ardı edilebilir olduğunu göstermiştir (Zhang ve ark., 2011). Yine de PIM'lerin, gerçek ekstraksiyon ve taşıyım sistemlerinde kullanılması durumunda benzer iyonik kuvvetteki çözeltileri ayarlamının gerekli olduğu düşünölmektedir. Ayrıca her ne kadar PIM'lerin kararlılığının SLM'lerinkinden daha iyi olduğu bilinse de, PIM'de başlangıçta düşük akı değerleri veya geçirgenlik katsayılarına sahip oldukları da ifade edilmektedir (Sastra ve ark., 1998, Gyves ve ark., 2006, Pabby ve ark., 2015).

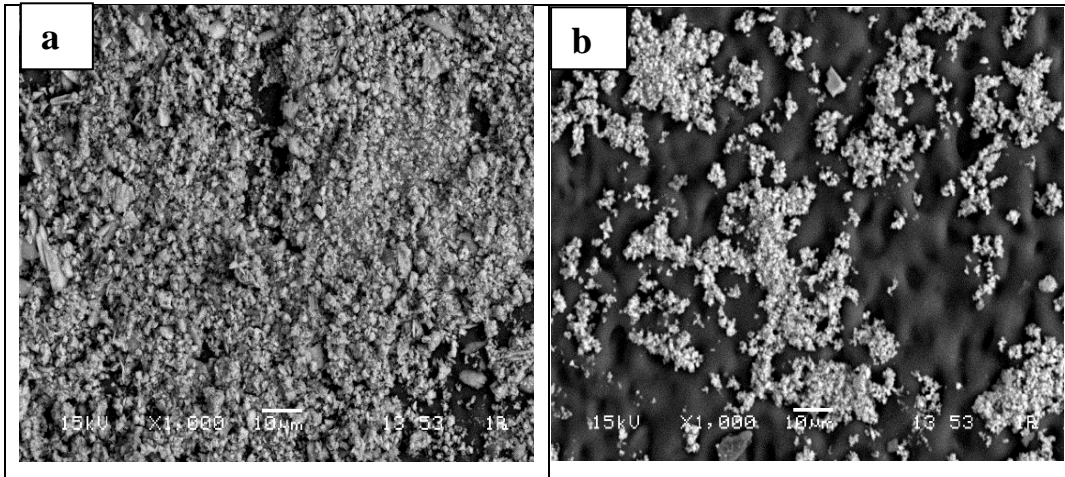
Zamanla membran morfolojindeki değişim Şekil 4'te optik mikroskop görüntülerinde de görölmektedir. Bu görüntüler SEM görüntülerindeki (Şekil 3) gibi membranların porozitesindeki artışı desteklemektedir. Bu durum, taşıyıcının polimer destek boşluklarından nispeten sızdığını düşündürse de; bu sızmanın ekstraksiyon deneylerinden de anlaşılacağı gibi ihmal edilebilir boyutta kaldığı görölmektedir. Membran yüzey pürüzlülüğü ile metal iyon geçirgenliği arasında ilişkinin göröldüğü diğer çalışmalarla paraleldir (Wang ve ark., 2000; Kozłowski ve ark., 2005; Scindia ve ark., 2005).

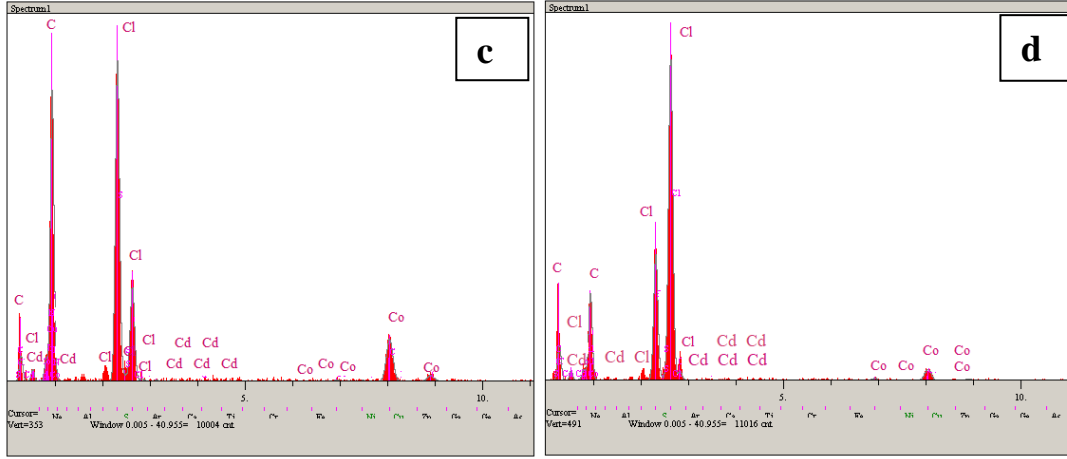




Şekil 4. Polivinil klorür (PVC)-2-NPPE-Aliquat 336-TBP' nin optik mikroskop görüntüsü (1000x)
a) Taze hazırlanan, b) 6 ay sonra, c) 1 yıl sonra, d) 7 yıl sonra

Bekletilen membranların ekstraksiyon deneyleri ile akı ve verim değerlendirmeleri sonunda 1 yıldan az bekletilen membranlarda ciddi bir değişim görülmemiştir. Bu nedenle sadece 1 yıl ve 7 yıl bekletilmiş membranların ekstraksiyon deneyi sonundaki SEM görüntüleri ve SEM-EDS görüntüleri alınmıştır. Şekil 5'te görüleceği gibi 1 yıl bekleyen membranın yüzeyinde kobalt ve kadmiyum metallere tutunması gerçekleşmiştir. Bu durumda membranın hala etkinliğini koruduğu teyit etmektedir.





Şekil 5. a) 1 yıl sonra kullanılan membranın deney sonundaki SEM görüntüsü
 b) 7 yıl sonra kullanılan membranın deney sonundaki SEM görüntüsü
 c) 1 yıl sonra kullanılan membranın deney sonundaki SEM-EDS görüntüsü
 d) 7 yıl sonra kullanılan membranın deney sonundaki SEM-EDS görüntüsü

4. Sonuç

Membranın oda sıcaklığında bekletilme süresi ile membran morfolojisindeki değişim ilişkisi incelenmiştir. Bunun için, 2014, 2020 ve 2021 yıllarında hazırlanan ve ekstraksiyon deneylerinde kullanılmayan, oda sıcaklığında bekletilen membranlar kullanılmıştır. Çalışma sonucunda, bekleme süresi ile morfoloji değişimi arasındaki ilişki SEM, optik mikroskop görüntüleri ve ekstraksiyon deneyleri ile değerlendirilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen görüntüler ve verilere bakılarak membranın kullanılmadan bekletilmesi membran morfolojisinde en az 6 ay ile 1 yıla kadar ciddi bir değişim görülmemiştir. Benzer şekilde membran verimliliğinde de aynı sonuç bulunmaktadır. Elde edilen PIM'in uzun zaman sonrada kullanılabilirdiği tespit edilmiştir. Farklı türdeki taşıyıcılar ve polimerler içeren membranların ömürlerini değerlendirmek için daha çok araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Belirli bir membran ömrü kriteri olmamasına karşın, membran içeriğindeki bileşen ilavelerinin araştırılması ve optimize edilmesi, membranların ömürlerinin uzamasına oldukça yardımcı olacaktır. Bu gelişme, PIM'lerin ticari olarak kullanımına katkı sağlayacaktır. Çalışmamız ile polimerik membranların mükemmel seçici, uzun ömürlü ve kararlı bir proses olduğu bir kez daha teyit edilmiştir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazarlar makaleye benzer oranda katkı sağlamış olduğunu beyan eder.

Kaynakça

- Aguilar JC., Sánchez-Castellanos M., Rodríguez de San Miguel E., Gyves J. Cd(II) and Pb(II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier. *Journal of Membrane Science* 2001; 190: 107–118.
- Almeida MIGS., Cattrall RW., Kolev SD. Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs). *Journal Membrane Science* 2012; 415–416.
- Argiropoulos G., Cattrall RW., Hamilton IC., Kolev SD., Paimin R. The study of a membrane for extracting gold (III) from hydrochloric acid solutions. *Journal Membrane Science* 1998; 138(2): 279–285.
- Kagaya S., Ryokan Y., Cattrall RW., Kolev SD. Stability studies of poly(vinyl chloride)-based polymer inclusion membranes containing Aliquat 336 as a carrier. *Separation and Purification Technology* 2012; 101: 69-75, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.09.007>.
- Kaya A., Onac C., Korkmaz Alpoguz H., Yilmaz A., Atar N. Removal of Cr(VI) through calixarene based polymer inclusion membrane from chrome plating bath water. *Chemical Engineering Journal* 2016; 283: 141–149.
- Kebiche-Senhadji O., Tingry S., Seta P., Benamor M. Selective extraction of Cr(VI) over metallic species by polymer inclusion membrane (PIM) using anion (Aliquat 336) as carrier. *Desalination* 2010; 258: 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.04.021>.
- Kozłowski CA., Walkowiak W. Applicability of liquid membranes in chromium(VI) transport with amines as ion carriers. *Journal Membrane Science* 2005; 266: 143–150.
- Kozłowski CA., Walkowiak W. Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes. *Water Research* 2002; 36: 4870–4876.
- Kul M., Oskay KO. Separation and recovery of valuable metals from real mix electroplating wastewater by solvent extraction. *Hydrometallurgy* 2015; 155: 153-160.
- Lam B., Wei M., Zhu L., Luo S., Guo R., Morisato A., Alexandridis P., Lin H. Cellulose triacetate doped with ionic liquids for membrane gas separation. *Polymer* 2016; 89: 1-11.
- Levitskaia TG., Lamb JD., Fox KL., Moyer BA. Selective carrier-mediated cesium transport through polymer inclusion membranes by calix[4]arene-crown-6 carriers from complex aqueous mixtures. *Radiochimica Acta* 2002; 90(1): 43–52.
- Nghiem LD., Mornane P., Potter ID., Perera JM., Cattrall RW., Kolev SD. Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *Journal of Membrane Science* 2006; 281: 7-41.
- Nuraje N., Khan WS., Lei Y., Ceylan M., Asmatulu R. Superhydrophobic electrospun nanofibers. *Journal of Materials Chemistry A* 2013; 1(6): 1929-1946.
- Onaç C. Polimer içerikli membranlar ile bazı metal katyonlarının yük taşıyıcılı ekstraksiyonu, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Pamukkale, Türkiye, 2017.

- Pabby AK., Rizvi SSH., Sastre AM. Handbook of membrane separations: Chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications. 2015; CRC Press Taylo & Francis Group, Boca Raton London, New York.
- Pont N., Salvado V., Fontas C. Selective transport and removal of Cd from chloride solutions by polymer inclusion membranes. *Journal of Membrane Science* 2008; 318: 340–345.
- Pospiech B., Walkowiak W. Separation of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) from chloride solutions by polymer inclusion membranes. *Separation and Purification Technology* 2007; 57: 461–465.
- Resina M., Fontas C., Palet C., Munoz M. Comparative study of hybrid and activated composite membranes containing Aliquat 336 for the transport of Pt(IV). *Journal Membrane Science* 2008; 311: 235–242.
- Scindia YM., Pandey AK., Reddy AVR. Coupled-diffusion transport of Cr (VI) across anion-exchange membranes prepared by physical and chemical immobilization methods. *Journal Membrane Science* 2005; 249 (1/2): 143–152.
- Sellami F., Kebiche-Senhadji O., Marais S., Couvrat N., Fatyeyeva K. Polymer inclusion membranes based on CTA/PBAT blend containing Aliquat 336 as extractant for removal of Cr(VI): efficiency, stability and selectivity. *Reactive and Functional Polymers* 2019; 139: 120-132. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.03.014>.
- Suah FBM., Ahmad M. Preparation and characterization of polymer inclusion membrane based optode for determination of Al³⁺ ion. *Analytica Chimica Acta* 2017; 951: 133-139.
- Wang L., Paimin R., Cattrall RW., Wei S., Kolev SD. The extraction of cadmium (II) and copper (II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membranes. *Journal Membrane Science* 2000; 176(1): 105–111.
- Yildiz Y., Manzak A., Aydin B., Tutkun O. Preparation and application of polymer inclusion membranes (PIMs) including Alamine 336 for the extraction of metals from an aqueous solution. *Materiali in Tehnologije / Materials and Technology* 2014; 48: 791–796.
- Yildiz Y., Manzak A. Stability and durability of polyvinyl chloride membranes consisting of Aliquat 336. 3rd International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, 26-30 October 2016, Skopje, Macedonia.
- Zhang L.J.L., Cattrall, RW., Kolev SD. The use of a polymer inclusion membrane in flow injection analysis for the on-line separation and determination of zinc. *Talanta* 2011; 84: 1278-1283.