

PAPER DETAILS

TITLE: Schiff Bazi Esasli Destekli Sivi Membranlar ile Sulu Çözeltiden Cu(II) Iyonlarının Donnan Diyaliz Metodu ile Ayrılması

AUTHORS: Tugba SARDOHAN KÖSEOGU, Ulviye Beyza ILAY, Damla ANBAR ÜLKER, Gülden TEKİN, Esengül KIR, Fatma KARİPCİN

PAGES: 580-591

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/966782>

Schiff Bazı Esaslı Destekli Sıvı Membranlar ile Sulu Çözeltilerden Cu(II) İyonlarının Donnan Diyaliz Metodu ile Ayrılması

Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU^{1*}, Ulviye Beyza İLAY², Damla ANBAR ÜLKER²,
Güliden TEKİN², Esengül KIR², Fatma KARİPCİN³

¹Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, Çünür Kampüsü, 32260 Isparta, Türkiye

²Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Çünür Kampüsü, 32260 Isparta, Türkiye

³Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Nevşehir, 50300, Türkiye

Geliş / Received: 27/02/2020, Kabul / Accepted: 20/08/2020

Özet

Bu çalışmada, daha önceden sentezlenmiş olan 4-(4-{4-[1-metil-3-oksobutilidenamino] fenil} fenilimino)-2-pentanone (BAA) Schiff bazı kullanılarak farklı destek tabakaları ve farklı çözücüler ile destekli sıvı membranlar hazırlanmıştır. Donnan diyaliz yöntemi ile sulu ortamda belli bir miktarı aşması durumunda zararlı olabilecek Cu(II) kationunun seçimli olarak ayrılması ve taşınması özellikleri bu yeni hazırlanan membranlar kullanılarak incelenmiştir. Bu membranlar kullanılarak konsantrasyon etkisinin Cu(II) iyonunun taşınmasındaki etkisi incelenmiş ve Cu(II) için akı (J) değerleri hesaplanmıştır. Cu(II) metal iyonunun akısı, konsantrasyon artışı ile artmıştır. Farklı membranlarda farklı akı değerlerinin olması, membran yapılarının farklılığı ile açıklanmıştır. Hazırlanan bu yeni tip membranların karakterizasyon işlemleri SEM, AFM ve FTIR ile yapılmıştır. Hazırlanan membranların kalınlıkları da belirlenmiştir. Ayrıca, membranların potansiyel ölçüm deneyleri de incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, Destekli sıvı membran, Cu(II), Donnan diyaliz

Separation of Cu (II) ions from aqueous solution with Supported Liquid Membranes based Schiff Base by Donnan Dialysis Method

Abstract

In this work, supported liquid membranes with different support layers and different solvents were prepared using the previously synthesized 4- (4- {4- [1-methyl-3-oxobutylideneamino] phenyl} phenylimino) -2-pentanone (BAA) Schiff base. The selective separation and transport properties of the Cu(II) cation, which may be harmful in case of exceeding a certain amount in the aqueous medium have been investigated using these new prepared membranes by the Donnan dialysis method. The effect of the concentration effect on the transport of the Cu(II) ion was investigated using these membranes and the flux (J) for Cu(II) were calculated. The flux of Cu(II) metal ion increased with an increase in concentration. The different fluxes in different membranes are explained by the difference of membrane structures. Characterization of these new prepared membranes was carried out by SEM, AFM and FTIR. The thicknesses of the prepared membranes were also determined. In addition, potential measurement experiments of membranes were also examined.

Keywords: Cu(II), Donnan dialysis, Schiff base, Supported Liquid Membrane

1. Giriş

Doğal sulardaki bakırın kimyasal tayini toksik özelliğinden ve sucul mikroorganizmalar tarafından özümsemesi sebebiyle önemli bir

parametredir (Ndungu vd., 2005). Son yıllarda membran teknolojisi, kimyasal çöktürme, adsorpsiyon vb. diğer klasik analitik metotlara göre daha ekonomik olması ve uygulamadaki kolaylığı

nedeniyle ayırma işlemlerinde oldukça fazla tercih edilmektedir. Membranlar özellikle sulardan istenmeyen iyonların uzaklaştırılması ve suların saflaştırılmasında kimya sanayi başta olmak üzere, eczacılık, petrol endüstrisi, hidrometalurji, elektrodializ, çevre, gıda teknolojisi, genetik ve tekstil endüstrisi gibi alanlarda yoğun olarak kullanılmaktadır

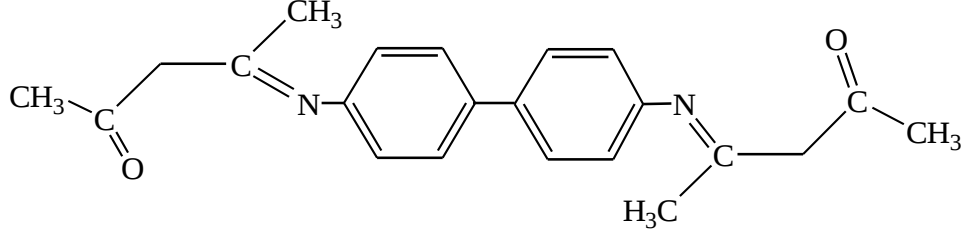
Destekli sıvı membran (DSM), eser metal ayırma ve ön deriştirme aracı olarak ifade edilmektedir. DSM sistemleri iki su fazında çalışmaktadır. Birinci faz, analiti içeren kaynak besleme (donör) çözeltisi, ikincisi ise analitlerin içine alınıp tutulduğu alıcı çözeltisidir (Ndungu vd., 2005; Romero ve Jönsson, 2005). Destekli sıvı membranlar krom, bakır, çinko, alüminyum ve Fe(III) gibi farklı metallerin ekstraksiyon/ayırma çalışmaları için sıklıkla kullanılmaktadır (Parhi ve Sarangi, 2008).

Sıvı membran prosesleri, metal iyonları, zayıf asitler ve bazlar, hidrokarbonlar veya biyolojik olarak önemli bileşikler ve gaz karışımları gibi çeşitli türlerin konsantrasyonları ve seçici ayrılması için yeni ve etkili bir metot olarak son yıllarda hızla ilerlemektedir (Yang ve Fane, 1999). Modern teknolojide sıvı membranlar sıvı yüzey aktif membranlar ve polimer-destekli sıvı membranlar olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Sıvı yüzey membranlar, ultra-ince sıvı membran ve geniş arayüz alanı gibi avantajlara sahiptir. Fakat, yüzey aktif maddenin kullanımı reaksiyon hızının azaltılması, sulu fazların ya da emülsiyonlaşmanın içine yüzeyin dağılması gibi olumsuz olaylara neden olmaktadır. Diğer taraftan, DSM membranların pratik uygulamaları için DSM membranların spesifik yüzey alanının nispeten küçük olması, DSM boyunca difüzyon direncinin

büyük olması gibi çözülmesi gereken bazı problemler de bulunmaktadır (Takahashi ve Takeuchi, 1985). DSM membranların geleneksel ayırma tekniklerine göre avantajları arasında düşük sermaye ve işletme maliyeti, düşük enerji ve ekstraktant maliyeti, yüksek konsantrasyon faktörleri ve katı membranlara kıyasla yüksek akış sayılabilmektedir. Bu avantajlardan dolayı DSM membranlar bakır, krom ve gümüş gibi farklı metallerin geri kazanılması için oldukça uygundur (Gherrou vd., 2002).

Bu çalışmada, daha önceden sentezlenmiş olan 4-(4-{4-[1-metil-3-oksobutilideneamino] fenil} fenilimino)-2-pentanon (BAA) bileşiği kullanılarak katyon değiştirici özelliğe sahip destekli sıvı membranların hazırlanması amaçlanmıştır. Çalışmamızda membran hazırlanmasında kullandığımız Schiff bazının genel gösterimi Şekil 1’de verilmiştir. BAA bileşiği, literatürdeki hazırlama metodu modifiye edilerek sentezlenmiştir (Shauib vd., 2006). Membran destek tabakası olarak poliamit ve hidrofob PVDF (poliviniliden florür) destek tabakaları kullanılmıştır. Hazırlanan bu yeni tip membranların, spektroskopik (FTIR), morfolojik (SEM), (AFM) ve elektriksel (potansiyel) özelliklerinin incelenmesi çalışmaları da yapılmıştır. Karakterizasyon işlemleri tamamlanan membranlar ile Cu(II) iyonunun seçimli olarak ayrılması ve taşınması çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sulu ortamlarda belirli konsantrasyon değerleri aşıldığında zararlı etkileri ortaya çıkan Cu(II) iyonunun giderimi çevre sağlığı açısından oldukça önemlidir. Bu amaçla, membranlar kullanılarak sulu çözelti ortamından Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılması Donnan Diyaliz yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve deney

öncesinde ve sonrasında iyonların ölçümleri ICP-OES ile yapılmıştır.



Şekil 1. 4-(4-{4-[1-metil-3-oksobutilidenamino] fenil} fenilimino)-2-pentanon (BAA)

2. Materyal ve Metot

2.1. Kimyasallar

Deneylerde kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıktadır. Dimetilformamit (DMF), diklorometan (DCM), bakır(II) nitrat ve sodyum klorür Merck firmasından temin edilmiştir. Çalışmada, Millipore Milli-Q su arıtma sisteminden elde edilen saf su kullanılmıştır.

2.2. Destekli Sıvı Membranların Hazırlanması

BAA-Poliamit membranının hazırlanmasında, yaklaşık 0,05 g BAA tartılmış ve 3 mL DMF’de çözümüştür. Çözme işleminden sonra içinde poliamit destek tabakası bulunan bir petri kabına alınmıştır. Yaklaşık 24 saat oda sıcaklığında çözücüsü uzaklaştırılarak kuruması ve

BAA’nın poliamit destek tabakası üzerine tutturulması sağlanmıştır.

BAA-PVDF membranının hazırlanmasında, yaklaşık 0,05 g BAA tartılmış ve 3 mL DCM’de çözümüştür, çözme işleminden sonra içinde hidrofob PVDF destek tabakası bulunan bir petri kabına alınmıştır. Benzer şekilde, yaklaşık 24 saat oda sıcaklığında çözücüsü uzaklaştırılarak kuruması ve BAA’nın hidrofob PVDF destek tabakası üzerine tutturulması sağlanmıştır.

2.3. Membran Destek Tabakası

Çalışma kapsamında kullanılan destek tabakaları poliamit ve hidrofob PVDF destek tabakalarıdır. Hazırlanan membranların polimer içeriklerini bu destek tabakaları sağlamaktadır. Deneylerde kullanılan destek tabakalarının özellikleri Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Çalışmada kullanılan destek tabakalarının özellikleri

Destek tabakası	Gözenek Çapı (µm)	Kalınlığı (µm)	Çeşidi (ıslanabilirlik)	Geçirgenlik
-----------------	----------------------	-------------------	----------------------------	-------------

PVDF	0,22	110	Hidrofobik	% 70
Poliamit	0,45	115	Hidrofilik	-

2.4. Membran kalınlıklarının tayini

Membran kalınlığı Mitutoya CD-15CPX dijital mikrometre ile membranın farklı bölgelerinde ölçülmüştür (kenarlarda ve ortalarda). Ölçümlerden önce, membranlar kurutulmak üzere vakum altında bekletilmiş ve membranların kalınlıkları ölçülmüştür (Silva vd., 2004).

2.5. Donnan diyaliz deneyleri

Deneyler Teflon malzemeden yapılmış iki bölmeli donnan diyaliz ünitesinde gerçekleştirilmiştir (Cengeloglu vd., 2001). Deney süresince alıcı çözeltilerden belirli zaman aralıklarında (her 30 dakikada bir) örnek numuneleri alınmıştır. Destekli sıvı membranlar boyunca taşınan Cu(II) iyonlarının miktarları ICP-OES (Perkin Elmer 5300 DV model) ile ölçülmüştür. Bu metal iyonlarının miktarından akı (J) değerleri hesaplanmıştır. Süreye karşılık taşınan metal mmol miktarları grafiğe geçirilmiştir. Tüm ölçümler 25°C’de yapılmış ve her bir deney en az üç kez tekrar edilmiştir. Sonuçlar %95 güven seviyesinde değerlendirilmiştir.

2.6. Membran Potansiyeli

Membran potansiyellerinin ölçüm deneyleri, E_m , donnan diyaliz hücresinde yapılmıştır. Potansiyel ölçümleri, Ag/AgCl elektrotlar (Mettler Toledo Inlab Reference Pro) ve bir elektrometre (Fluke 87 III True Rms Multimeter) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.7. Yüzey Karakterizasyonu

Hazırlanan membranların yüzey karakterizasyonları, spektroskopik (FTIR), morfolojik (SEM, AFM) ve elektriksel (potansiyel) özelliklerinin incelenmesi ile aydınlatılmıştır. FTIR ölçümleri, Perkin Elmer-100 (USA) FTIR spektrometre ile yapılmıştır. SEM görüntüleri JEOL JSM-5500 LV model taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiştir. AFM ölçümleri ise Veeco di calibër atomik kuvvet mikroskobu ile yapılmıştır.

3. Bulgular

Bu çalışmada, bir Schiff bazı olan BAA kullanılarak farklı membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan destekli sıvı membranların kalınlıkları dijital bir mikrometre kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümlerin ortalaması ($N=10$) alınarak membran kalınlığı μm olarak belirlenmiştir. Membranların kalınlık değerleri Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Çalışmada hazırlanan membranların kalınlık değerleri

Membran	BAA-Poliamit	BAA- PVDF
---------	--------------	-----------

Kalınlık (μm)	140 ± 0.42	120 ± 0.54
----------------------	----------------	----------------

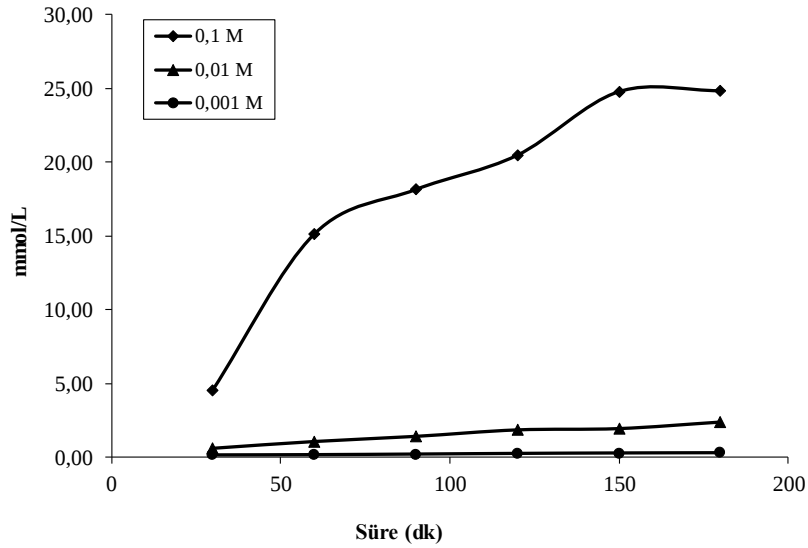
Kimyasal yapılarından dolayı katyon değiştirici özelliğe sahip bu membranlar kullanılarak sulu çözelti ortamından Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılması donnan diyaliz yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Membrandan alıcı tarafa taşınan metal iyonlarının miktarı ICP-OES ile tayin

edilmiştir. Süreye karşılık taşınan metal iyonlarının mmol miktarları grafiğe geçirilmiştir. İyon akı hızı (J), alıcı taraftaki iyon konsantrasyonunun zamana karşı çizilen grafiğin eğiminden bulunmuştur. İyon akı eşitliği aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmiştir (Kimbrough vd., 1999).

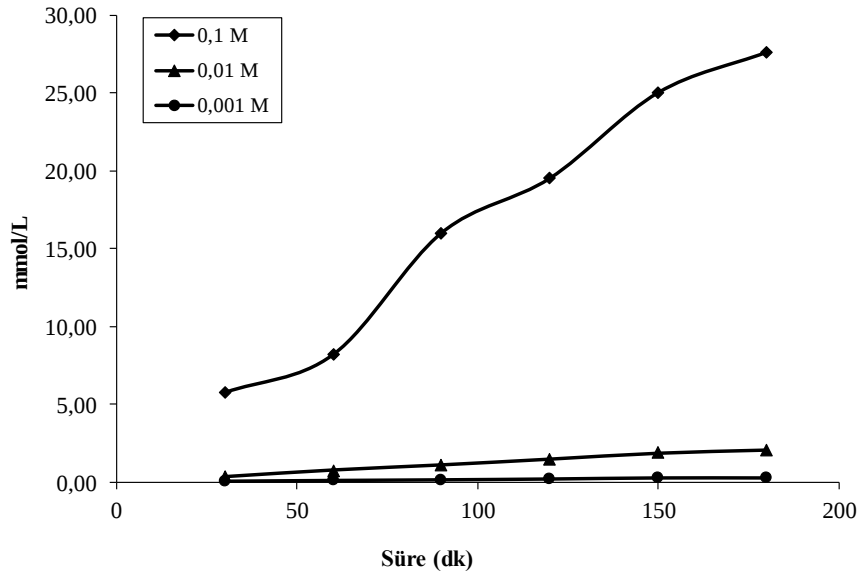
$$J = \left(\frac{V}{A} \right) \left(\frac{dC^{n+}}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} \quad (1)$$

Buradaki V, alıcı çözeltinin hacmi, A, membranın etkin alanı ve C^{n+} ise t zamanındaki iyon konsantrasyonudur. Destekli sıvı membranlar ile yapılan

deneylerde süreye karşı taşınan iyon mmol miktarlarının grafikleri Şekil 2 ve Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 2. BAA-Poliamidit membranı için farklı besleme çözeltisi konsantrasyonlarında alıcı çözeltideki metal iyonlarının konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişimi



Şekil 3. BAA-PVDF membranı için farklı besleme çözeltisi konsantrasyonlarında alıcı çözeltideki metal iyonlarının konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişimi

Şekil 2 ve 3'te görüldüğü gibi Cu(II) iyonlarının alıcı fazdaki taşınımı bakır konsantrasyonunun artışı ile artmıştır.

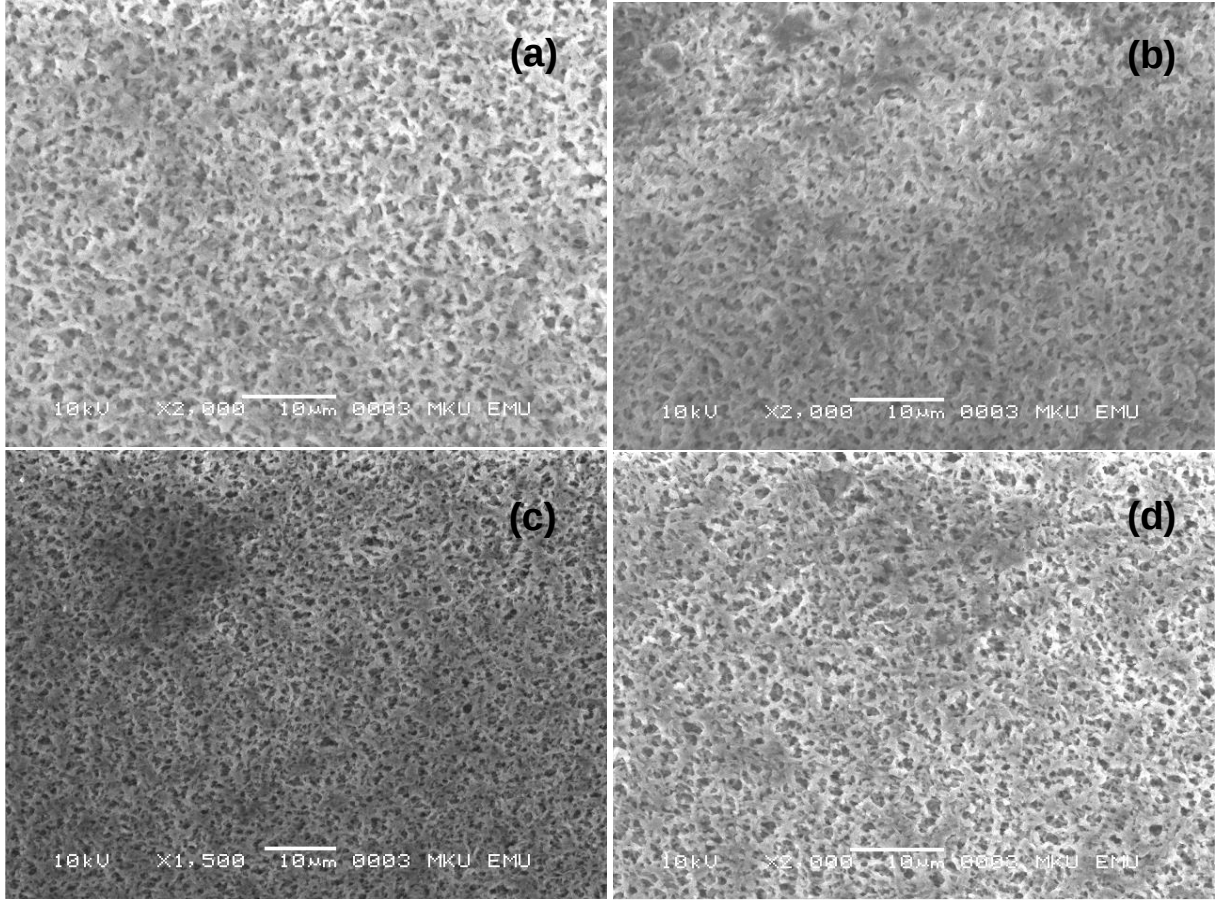
Hazırlanan destekli sıvı membranların akı değerleri (J) Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3. Farklı yapıdaki membranlar için Cu(II) iyonlarının J değerleri

Alıcı	Membranlar	Besleme	$J \times 10^{-10} (\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1})$
$1 \times 10^{-1} \text{ M}$	BAA-Poliamit membran	$1 \times 10^{-1} \text{ M Cu(NO}_3)_2$	128,00 ($\pm 3,360$)
		$1 \times 10^{-2} \text{ M Cu(NO}_3)_2$	12,10 ($\pm 0,032$)
		$1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(NO}_3)_2$	1,18 ($\pm 0,003$)
$1 \times 10^{-1} \text{ M}$	BAA-PVDF membran	$1 \times 10^{-1} \text{ M Cu(NO}_3)_2$	165,00 ($\pm 0,401$)
		$1 \times 10^{-2} \text{ M Cu(NO}_3)_2$	12,70 ($\pm 0,011$)
		$1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(NO}_3)_2$	1,53 ($\pm 0,006$)

Destekli sıvı membranların farklı çözücü ve destek tabakaları ile hazırlanması, bu membranların yapılarının da farklı olmasına yol açmıştır. Yapılardaki bu farklılık metallerin akı hızlarında da görülmektedir.

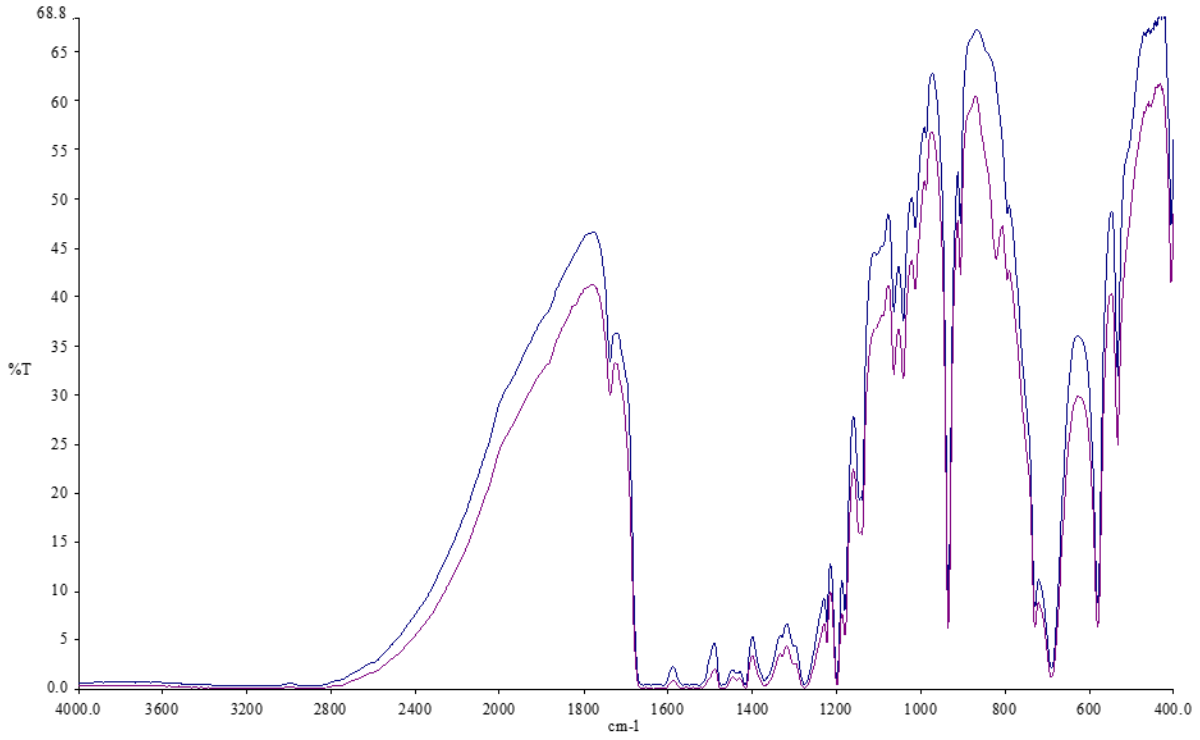
Membranların SEM görüntüleri JEOL 5600-LU model taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiştir. Destekli sıvı membranların ve orijinal destek tabakalarının SEM fotoğrafları Şekil 4'te verilmiştir.



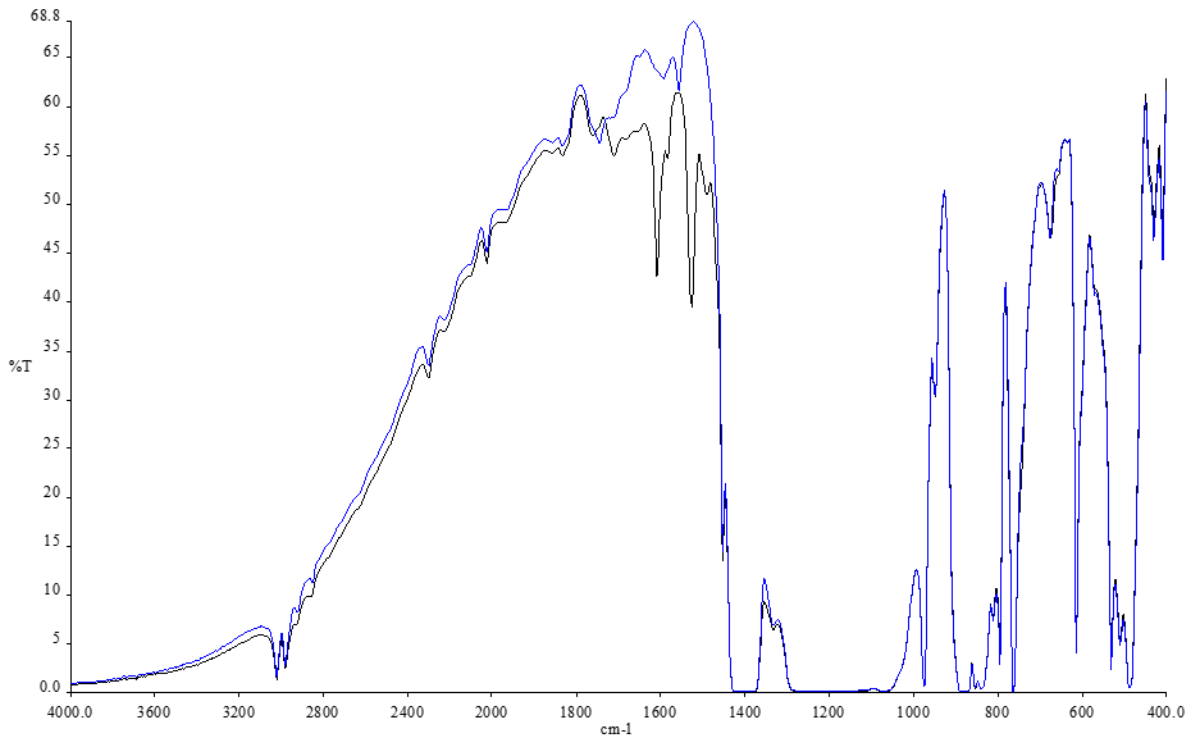
Şekil 4. Membranların SEM görüntüleri (a) BAA-Poliamidit membran, (b) Orijinal Poliamidit destek tabakası, (c) BAA-Hidrofob PVDF membran, (d) Orijinal Hidrofob PVDF destek tabakası

Yukarıdaki SEM görüntülerinden de görülebileceği gibi yeni hazırlanan membranların morfolojileri, orijinal ve taşıyıcı olmaksızın elde edilen membranlardan az da olsa farklılık göstermektedir. Fakat morfolojideki bu farklılık orijinal Poliamidit destek tabakası ve BAA-Poliamidit membranı arasında daha az gözlenmiştir. Poliamidit membranın gözenek çapının ($0,45 \mu\text{m}$) PVDF destek tabakasına

($0,22 \mu\text{m}$) göre daha büyük olması ve Poliamidit'in hidrofil karaktere sahip olması bu morfolojik değişimin daha az gözlenmesine yol açmış olabilir. Literatürde de benzer bir sonuç elde edilmiştir (Say vd., 2002). Destekli sıvı membranların FTIR spektrumları ise orijinal destek tabakalarının FTIR spektrumları ile karşılaştırmalı olarak Şekil 5 ve Şekil 6'da sırasıyla verilmiştir.



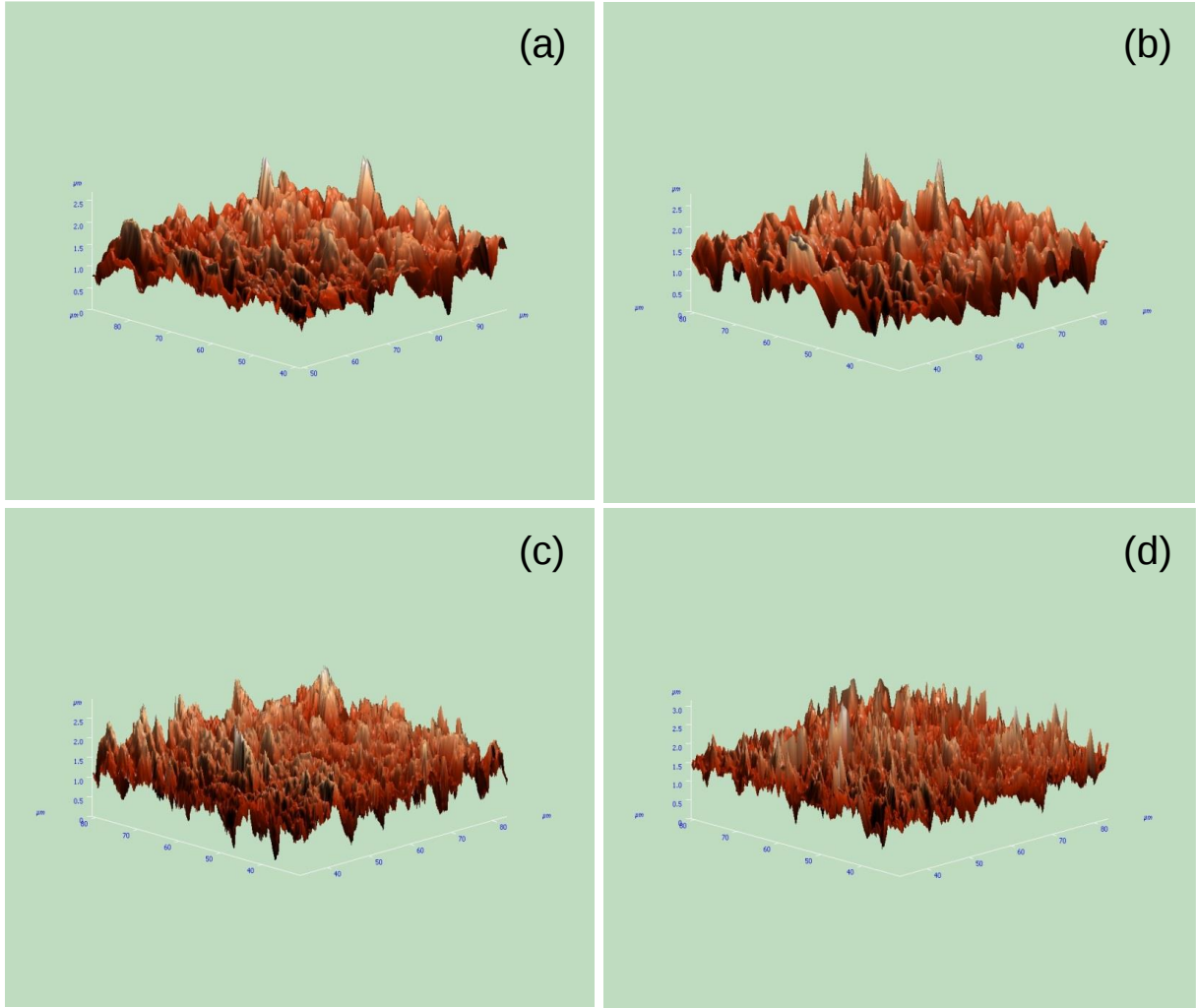
Şekil 5. BAA-Poliamit membranın (Kırmızı) ve Orijinal Poliamit destek tabakasının (Mavi) FTIR spektrumları



Şekil 6. BAA- PVDF membranın (Siyah) ve Orijinal Hidrofob PVDF destek tabakasının (Mavi) FTIR spektrumları

Yukarıda verilen spektrumlarda, hazırlanan membranlara ait yeni titreşim bandları ($1600-1800\text{ cm}^{-1}$) polimer destek tabakalarına BAA bileşiğinin bağlandığını göstermektedir. Bu yeni band BAA-PVDF için verilen spektrumda daha belirgin olarak ortaya çıkmışken BAA-Poliamit membran için verilen spektrumda o kadar belirgin olarak izlenememiştir. Bu durum kullanılan

poliamit destek tabakasının hidrofil özelliğinden kaynaklanmış olabilir. Hidrofil yapıya sahip olan destek tabakaları üzerlerine tutturulan taşıyıcıyı daha çok yüzeyde bağlamak yerine iç kısımda bağlayabilir. Bu durum da morfolojide çok belirgin bir değişikliğe yol açmayabilir (Say vd., 2002).



Şekil 7. Membranların AFM görüntüleri (a) Orijinal Poliamit destek tabakası, (b) BAA-Poliamit membran, (c) Orijinal Hidrofob PVDF destek tabakası, (d) BAA-Hidrofob PVDF membran.

Hazırlanan membranların AFM görüntüleri de orijinal polimerlerden az da olsa farklıdır (Şekil 7). Bu durum hazırlanan destekli sıvı

membranların yeni tür membranlar olduğunu göstermektedir.

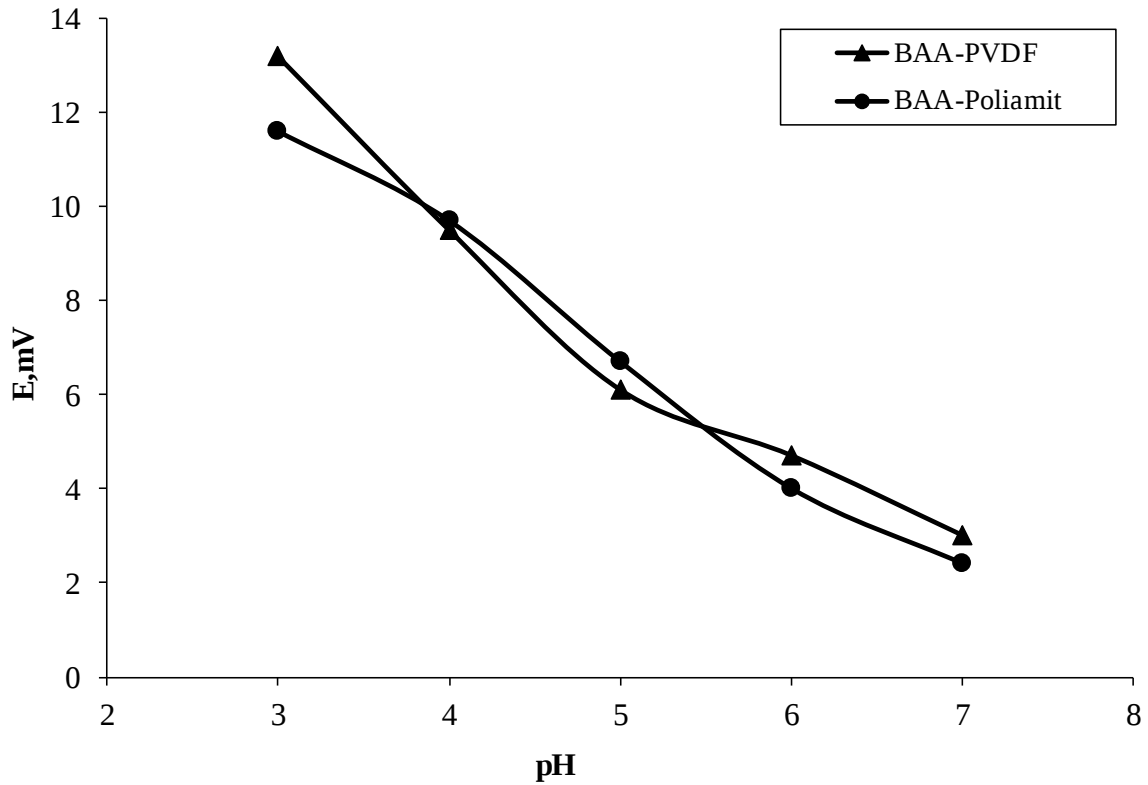
Membran potansiyellerinin ölçüm deneyleri, E_m , Donnan diyaliz hücresinde yapılmıştır. Potansiyel ölçümleri, Ag/AgCl elektrotlar (Mettler Toledo Inlab Reference Pro) ve bir elektrometre (Fluke 87 III True Rms Multimeter) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Düzenekte orta kısma membranlar yerleştirilmiştir. 1. ve 2. bölmelere pH 3-8 arasındaki tuz çözeltileri yerleştirilmiştir. Tuz çözeltilerinin konsantrasyonları sabit tutulmuştur. Birinci bölümde, C_1 , $2,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L NaCl, ikinci bölümde, ise C_2 , $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L NaCl çözeltisi bulunmaktadır. İki bölme arasındaki konsantrasyon oranı 2 olarak sabit tutulmuştur.

Hücrenin elektriksel potansiyel farkı (E_{cell}), her iki bölümdeki elektrotların alışverişi ile elde edilmiş iki ölçümün aritmetik ortalama değeri ile elde edilmiştir. Membran potansiyeli, E_m , E_{cell} ve E_c arasındaki fark olarak ifade edilmektedir.

$$E_m = E_{cell} - E_c \quad (3)$$

E_c konsantrasyon potansiyeli olarak belirtilmiştir (Szymczyk vd., 1998).

$$E_c = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (4)$$



Şekil 8. Farklı membranlar için membran potansiyelinin pH'ya bağlı olarak değişimi

Şekil 8'de, $2,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L ve $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L NaCl çözeltileri için membran potansiyelinin pH ile değişimi

görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi membran potansiyel değerleri bütün membranlar için kıyaslandığında önemli bir

fark göstermemiştir. Membran potansiyel değerleri, membran yükü negatif olmaya başladığı için, bütün membranlarda pH artışı ile azalmıştır. Membranlar NaCl içinde negatif yüklenmektedir (Szymczyk vd., 1998).

4. Sonuç ve Tartışma

Bu çalışmada, donnan diyaliz yöntemi ile DSM'lar kullanarak sulu çözeltiden Cu(II) iyonunun uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Her bir membran için alıcı tarafa taşınan Cu(II) iyonu konsantrasyonlarından akı hızı değerleri ve % geri kazanım değerleri hesaplanmış ve gerekli grafikler çizilmiştir. Çizilen grafiklerden ve elde edilen akı değerlerinden hareketle:

Besleme çözeltisinde farklı konsantrasyonlarda yapılan deneylerde, konsantrasyon artışının Cu(II) iyonu akısını artırdığı tespit edilmiştir. Bu durum elde edilen akı değerlerinden de görülmektedir.

BAA-Poliamit ve BAA-PVDF DSM'ların Cu(II) iyonu giderimi açısından kıyaslandığında, BAA-Poliamit DSM'nin daha fazla Cu(II) iyonunu uzaklaştırdığı gözlenmiştir. Membran yapılarının farklılığının bu duruma yol açtığı düşünülmektedir. Hazırlanan membranların morfolojik özellikleri de SEM, AFM ve FTIR ile incelenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma TUBİTAK 2209-Üniversite Öğrencileri Yurt İçi/Yurt Dışı Araştırma Projeleri Destekleme Programı tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

Cengeloglu, Y., Kir, E. Ersoz, M. 2001. "Recovery and Concentration of Al(III),

Fe(III), Ti(IV), and Na(I) from Red Mud", *Journal of Colloid and Interface Science*, 244 (2), 342-346.

Gherrou, A., Kerdjoudj, H., Molinari, R., Drioli, E. 2002. "Removal of silver and copper ions from acidic thiourea solutions with a supported liquid membrane containing D2EHPA as carrier", *Separation Purification and Technology*, 28, 235-244.

Kimbrough, D.E., Cohen, Y., Winer, A.M., Creelman, L., Mabuni, C.A. 1999. "A critical assessment of chromium in the environment", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29 (1), 1-46.

Ndungu, K., Hurst, M.P., W. Bruland, K. 2005. "Comparison of copper speciation in estuarine water measured using analytical voltammetry and supported liquid membrane techniques", *Environmental Science & Technology*, 39, 3166-3175.

Parhi, P.K., Sarangi, K. 2008. "Separation of copper, zinc, cobalt and nickel ions by supported liquid membrane technique using LIX 84I, TOPS-99 and Cyanex 272", *Separation Purification and Technology*, 59, 169-174.

Romero, R., Jönsson, J.A. 2005. "Determination of free copper concentrations in natural waters by using supported liquid membrane extraction under equilibrium conditions", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381, 1452-1459.

Say, R., Senel, S., Denizli, A. 2002. "Preparation of Cibacron BlueF3GA-Attached Polyamide Hollow Fibers for Heavy Metal Removal", *Journal of Applied Polymer Science*, 83(14), 3089-3098.

Shauib, N.M., Elassar, A.Z.A., El-Dissouky, A. 2006. "Synthesis and spectroscopic characterization of copper(II) complexes with the polydentate chelating ligand 4,4-[1,4-phenylenedi(nitrilo) dipente-2-one", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 63, 714–722.

Silva, R.F., De Francesco, M., Pozio, A. 2004. "Solution-cast Nafion® ionomer membranes: preparation and characterization", *Electrochimica Acta*, 49 (19), 3211-3219.

Szymczyk, A., Fievet, P., Reggiani, J.C., Pagetti, J. 1998. "Characterisation of surface properties of ceramic membranes by streaming and membrane potentials", *The Journal of Membrane Science*, 146, 277-284.

Takahashi, K., Takeuchi, H. 1985. "Transport of copper through a supported liquid membrane", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 18 (3), 205-211.

Wodzki, R., Sionkowski, G., Poźniak, G. 1999. "Recovery and concentration of metal ions. IV. Uphill transport of Zn (II) in a multimembrane hybrid system", *Separation Science and Technology*, 34 (4), 627-649.

Yang, X.J., Fane, A.G. 1999. "Performance and stability of supported liquid membranes using LIX 984N for copper transport", *Journal of Membrane Science*, 156, 251-263.