



Derleme (Review)

Cilt 1 - Sayı 2: 59-67 / Nisan 2018

(Volume 1 - Issue 2: 59-67 / April 2018)

DESTEKLİ SIVI MEMBRANLAR VE KULLANIM ALANLARI

Gülçin ÖZEVCI¹

¹ Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, Nükleer Teknoloji ABD, 35100 İzmir, Türkiye

Gönderi: 09 Mart 2018; **Yayınlanma:** 01 Nisan 2018

(Submission: March 09, 2018; **Published:** April 01, 2018)

Özet

Bu çalışmada, kullanımı umut vaat eden alternatif bir ayırma yöntemi olan destekli sıvı membranlar (DSM) incelenmiştir. DSM, ince mikrogözenekli bir katı desteğin gözeneklerinde, sıvıların immobilize edildiği yapıdır. Farklı gözenek boyutu ve karaktere sahip olan katı desteğin gözeneklerine ekstraktant yükleme yöntemleri, destekli sıvı membranların nasıl hazırlandığı, hazırlanan membran ile istenen element veya bileşiklerin besleme fazdan sıyırıcı faza nasıl taşındığı ve ayrıldığı açıklanmıştır. Ayırmak istenen gaz, metal veya bileşiğe özgü ekstraktant seçilip membrana immobilize edildikten sonra hazırlanan destek membran, besleme ve sıyırıcı fazdan oluşan iki hücreli düzenek arasına yerleştirilir ve denemeler gerçekleştirilir. DSM ekstraksiyon ve sıyırma basamaklarını tek bir adımda gerçekleştirerek yüksek ayırma faktörlerine ulaşma olasılığına sahiptir. Gözeneklere yüklenen ekstraktant miktarı diğer ayırma yöntemlerinde kullanılan miktarla karşılaştırıldığında daha azdır. Böylece kullanılan kimyasal miktarı azalmakta ve daha az atık üretilmektedir. Ancak birçok avantajına rağmen kararsız karakterde olan bu membranların kullanım ömrü kısıtlıdır. Bu yüzden membran destek, ekstraktant ve seyreltici seçiminde dikkatli olunmalıdır. Destek materyalin karakterizasyonu SEM, FESEM, SEM-EDX gibi cihazlarla yapılmaktadır. Destekli sıvı membranların analitik, biyoteknoloji ve çevre bilimleri gibi birçok alanda uygulamalarına rastlanmıştır. Nükleer sanayide ise destekli sıvı membranlara olan ilgi son yıllarda artmıştır. Aktinitler ve fisyon ürünlerinin ayrılması gibi uygulamalarda araştırma potansiyeline sahip olan düz levha tipi destekli sıvı membranların, endüstriyel boyutta uygulamalarında sıkıntılar yaşanmaktadır. Bu nedenle, nükleer yakıt döngüsünde farklı basamaklarda kullanılma potansiyeline sahip olan düz levha tipi membranlar nükleer güç santralleri kurma ve nükleer teknolojiye sahip olma girişiminde olan ülkeler için önem arz etmektedir.

Anahtar sözcükler: Destekli sıvı membranlar, Ayırma, İmmobilizasyon, Stabilite, Taşıma

Supported Liquid Membranes and Its Applications

Abstract: In this study, as a promising alternative separation method supported liquid membranes (SLMs) are investigated. SLM is a structure that liquid immobilized into pores of a thin microporous support. Supports have different pore size and character. Preparation methods of SLM, transport mechanism and separation of element or compound from feed to stripping phase are clarified. Proper extractant is decided by considering the preferred separated gas, metal or compound and extractant is immobilized into pores of membrane. Afterwards, prepared SLM is put into middle of the two glass diffusion cell ad experiments are carried out. By SLM, extraction and strip phases occur in one-step and it has possibility of achieving high separation factors. If it is compared with other separation methods the extractant amount used is fewer than the others. Thus, the amount of chemicals and contaminants could be reduced. However, despite several advantages the membranes are unstable and their lifetimes are limited so it is

significant choosing proper membrane support, extractant and diluter. Support membrane is characterized by SEM, FESEM, and SEM-EDX. They have applications in numerous areas such as analytic, biotechnology and environmental science. In recent years, nuclear industry has an increasing trend to SLMs. In separation of actinides and fission products flat sheet SLMs have potential but in industrial applications it is difficult to scale up. Hence it is significant for Turkey attempts to construct nuclear power plants and have nuclear technology like other countries to enhance flat sheet SLMs which have potential in nuclear fuel cycle steps.

Keywords: Supported liquid membranes, Separation, Immobilization, Stability, Transport

*Corresponding author: Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, Nükleer Teknoloji ABD, 35100, İzmir, Türkiye
Email: gulcin.ozevci@gmail.com (G. ÖZEVCI)

1. Giriş

En sık kullanılan ayırma teknolojileri; kristalleştirme, fraksiyonel destilasyon, solvent ekstraksiyonu ve kromatografik tekniklerdir. Bu metotların birçoğu teknik olarak karmaşık, fazla enerji gerektiren ve çok miktarda solvent atığıyla sonuçlanan yöntemlerdir. Bu yöntemler arasında yer alan ve sıklıkla kullanılan solvent ekstraksiyonu iki temel dezavantaja sahiptir. Bu dezavantajlar; üçüncü faz oluşumu ve uzun süreli faz ayrılma zamanıdır. Bu zorlukların üstesinden gelmek için çeşitli ayırma proses teknikleri kullanılmakta olup, destekli sıvı membran kullanımı umut vaat eden alternatif bir ayırma yöntemidir (Mohapatra and Manchanda, 2003; Malik ve ark., 2011).

Sıvı membranlar (SM) besleme (kaynak) faz, sıyrıcı (alıcı) faz ve membran (organik) faz olmak üzere üç fazdan oluşmaktadır. Metal iyonları karışımını içeren besleme faz, metal iyonunun tercihli olarak konsantre edildiği sıyrıcı faz ve bu iki fazı ayıran, suyla karışmayan ayırıcı katman; membran fazdır. Bu üçlü faz sistemi birbiriyle karışabilecek olan iki sıvı fazın (besleme ve sıyrıcı fazlar) bu iki fazla karışmayan bir sıvıyla ayrılmasını mümkün kılmaktadır ve fazlar arasında kütle transferine olanak sağlamaktadır (Mohapatra and Manchanda, 2003; Kislik, 2010). Ekstraksiyon ve sıyırma adımlarını birleştirerek tek bir adımda kütle transferine olanak sağlayan sıvı membranlar, ayrımı hedeflenen tür için en yüksek itici gücü sağlar böylece en iyi geri kazanım elde edilmiş olur (Ho ve ark., 2001). Ekstraksiyon ve sıyırma işleminin eş zamanlı olarak gerçekleştiği prosese "pertraksiyon" (pertraction) ismini veren Schlosser (Kislik, 2010), verimlilik ve seçiciliğin membran faza spesifik bir ekstraktant (taşıyıcı) ekleyerek artırılabilirliğini belirtmiştir. Seçicilik ve kütle transferini arttırmak için membran faza birçok ekstraktant molekül ve iyon eklenebilir. Sıvı membranlar ile gerçekleştirilen çalışmalarda sıkça rastlanan ekstraktantlar asidik, bazik ve nötral türdedir (Kislik, 2010). Bu sınıflandırma fonksiyonel grupların özelliklerine göre yapılmıştır. Asidik ekstraktantlar; LIX65N, LIX860, CYANEX272, D2EHPA, PC-88A, DDTPA, bazik ekstraktantlar; TOA ve Aliquat 336, nötr ekstraktantlar; TBP (tribütilfosfat), TOPO (trioktilfosfin oksit), TODGA (N,N,N',N'-tetra (oktil) diglikolamid),

CMPO (oktil (fenil)-N,N diizobutylkarbamilmetilfosfin oksit) ve iyonik ekstraktantlar olarak belirtilmektedir (Nakashio, 1993; Sastre ve ark., 1998; Kislik, 2010).

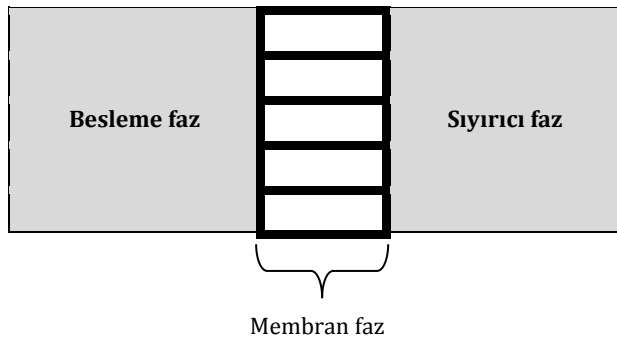
Sıvı membranlar, konfigürasyonlarına göre üç gruba ayrılır. Bunlar; yığın (bulk) sıvı membranlar (YSM), emülsiyon sıvı membranlar (ESM) ve destekli sıvı veya immobilize sıvı membranlardır (DSM veya İSM) (Mohapatra and Manchanda, 2003; Kislik, 2010; Parhi, 2013). YSM; birbiriyle karışabilen besleme ve sıyrıcı faz ve bu fazlarla karışmayan üçüncü bir organik faz ile ayrılmaktadır. Besleme fazdan sıyrıcı faza kütle transferi ise ekstraktant ile gerçekleşmektedir. YSM; yeni ekstraktantlar bulmada, ekstraktant sistemleri ve taşıma mekanizmaları araştırmalarında kullanılmaktadır. YSM'lerin temel kullanım amacı ESM ve DSM verilerini optimize etmektir. İkinci grup sıvı membran türü ESM'lerdir. ESM, hidrofobik membran sıvısı içerisinde, sulu sıyrıcı fazı kapsülleyerek oluşur. Bu emülsiyon, daha sonra sürekli faz içerisinde dağılır ve oluşan sistem su-yağ-su çift emülsiyon sistemi olarak ifade edilir. ESM'de kütle transferi sürekli faz ve iç faz arasında membran boyunca gerçekleşmektedir (Sastre ve ark., 1998; Kentish and Stevens, 2001).

Sıvı membrana dayalı ayırma metotları endüstride atık su muamelesinde, desalinasyon ve gaz arıtmada popüler olmasına karşın, nükleer sanayi ile ilgili aktiviteler ve fisyon ürünlerinin ayrılması gibi uygulamalar için hala başlangıç aşamasındadır (Mohapatra and Manchanda, 2003; Kislik, 2010).

2. Destekli Sıvı Membranlar

İnce mikro gözenekli bir katı desteğin gözeneklerinde, sıvıların immobilize edildiği yapı, destekli sıvı membran olarak ifade edilmektedir. Bu sistemin şematik gösterimi Şekil 1'de verilmiştir (Kislik, 2010). Immobilize edilen sıvı membran faz ve mikrogözenekli destek film membran işlevini görmektedir. Destekli sıvı membranların ilk olarak Scholander tarafından rapor edildiği belirtilmektedir. Scholander oksijeni taşımak için ince selüloz asetat filtrelerine sulu hemoglobin çözeltisi emdirmiştir (Scholander, 1960; Kislik, 2010). Wittenberg oksijenin taşınma mekanizmasını Scholander'inkine benzer bir sistemle açıklamıştır (Wittenberg, 1966;

Kislik, 2010). 1960'larda ve 1970'lerde Li hidrokarbon ayırımındaki uygulamaları patentlendiğinde ise sıvı membran kavramı çoğunlukla emülsiyon sıvı membranlar için kullanılmıştır. Fakat 1980'lerin başlarında DSM'ye olan ilgi artmıştır. Bunun sebebi DSM'ler ile sürekli bir akış sistemini sağlamanın daha kolay olmasıdır. O zamandan beri DSM'ler metal ve bileşiklerin ayrılması sorunları ve stereoizomerlerin ayrıştırılması gibi birçok ayırma sorununu çözmeye kullanılmakta (Kislik, 2010) ve sıvı-sıvı ekstraksiyonuna karşı etkili bir alternatif sunmaktadır (Danesi, 1984). Ancak, DSM'lerin metallere karşı geçirgenlikleri birbirine yakın olduğu durumlarda, tek basamaklı proses ile yüksek saflıkta metaller üretmek mümkün değildir. Bu durumda uygun kompozisyonda DSM-DSM (A) ve DSM (B) gibi iki tamamlayıcı diziden oluşan kompozit DSM'ler kullanılır (Ho, 2003).



Şekil 1. Destekli sıvı membran sisteminin şematik gösterimi

Birçok DSM konfigürasyonu mevcut olup şekil, boyut, yüzey alanı gibi özellikleri göz önüne alınarak destekli sıvı membranlar konfigürasyonlarına göre; düz levha tipi destekli sıvı membran (DLDSM) ve hollow fiber destekli sıvı membran (HFDSM) olmak üzere iki grupta incelenmektedir. Düz levha tipi membranlar mikrogözenekli katı bir destek kullanmaktadır ve laboratuvar ölçeğinde kullanılan en basit tasarım türüne sahiptir. DLDSM'de önce ekstraktant katı desteğe emdirilerek destekli sıvı membran hazırlanır. Sonra membran filtre besleme ve sıyırıcı çözeltilerinin yer aldığı iki hücreli düzeneğe yerleştirilir ve son olarak bu düzenek manyetik karıştırıcılarla karıştırılır (Kislik, 2010; Parhi, 2013). Şekil 2'de bazı DSM konfigürasyonları verilmiş olup en popüler DSM çeşitleri düz levha ve hollow fiber tipidir (Kislik, 2010).

3. Sistemin Avantaj ve Dezavantajları

Analitik, inorganik ve organik kimya, kimya mühendisliği, biyoteknoloji, biyomedikal mühendislik gibi birçok uygulamalarına rastlanan DSM'ler uranyum (Huang and Huang, 1986; Shukla and Misra, 1991; Panja ve ark., 2011) krom (Scindia, ve ark., 2005; Miguel ve ark., 2014), bakır, çinko, alüminyum, seryum, platinyum, demir gibi birçok metalin ayrılmasında kullanılmıştır

(Kocherginsky ve ark., 2007; Parhi and Sarangi, 2008).

Sistemin avantajları; az miktarda organik faz ve ekstraktant kullanımı, tek adımda kütle transferi, yüksek ayırma faktörlerine ulaşma olasılığı, ayırma sırasında ekstrakte edilen bileşenlerin konsantrasyonunun düşürülmesi, düşük ayırma maliyeti olarak sıralanabilir. Birçok avantaja sahip olan sistemin uygulanabilirliğini sınırlayan bir takım sorunlar vardır. Pratik olarak sistemin uygulanmasını sınırlayan en temel sorun kararlılık olarak ifade edilmektedir. Sistemde meydana gelen sızma veya membran faz bileşenlerinin taşıma prosesinde kaybolması kararlılığı etkilemektedir (Neplenbroek ve ark., 1990; Kislik, 2010). Ayrıca kullanım ömrü de sınırlı olan DSM'lerin bu dezavantajlarını önemli ölçüde azaltabilmek için dikkat edilmesi gereken birtakım noktalar bulunmaktadır. Eğer uygun gözenekli polimerik destek, uygun organik solvent (membran faz olarak kullanılan) ve uygun membran faz bileşenleri seçilirse bu dezavantajların minimizasyonu mümkündür.

Hollow fiber destekli sıvı membran ile metal iyonlarının ekstraksiyonunda hollow fiber modülü kullanılmaktadır. Dış ve iç hücreden oluşan bu modüle; içerde bulunan çözeltili gözenekli olmayan dış hücreye taşınmaz. Kabuğun iç kısmında çok sayıda ince fiberler yer almaktadır. Besleme faz, fiberler aracılığıyla ve dış kabuktaki pompalama yardımı ile taşınmaktadır (Parhi, 2013).

DSM'lerin pratik uygulamalarında en uygun şeklin hollow fiber olduğu ve çok yüksek verimlilikle çalışan membranlar için cazip bir çözüm olduğu ifade edilmektedir (Danesi, 1984).

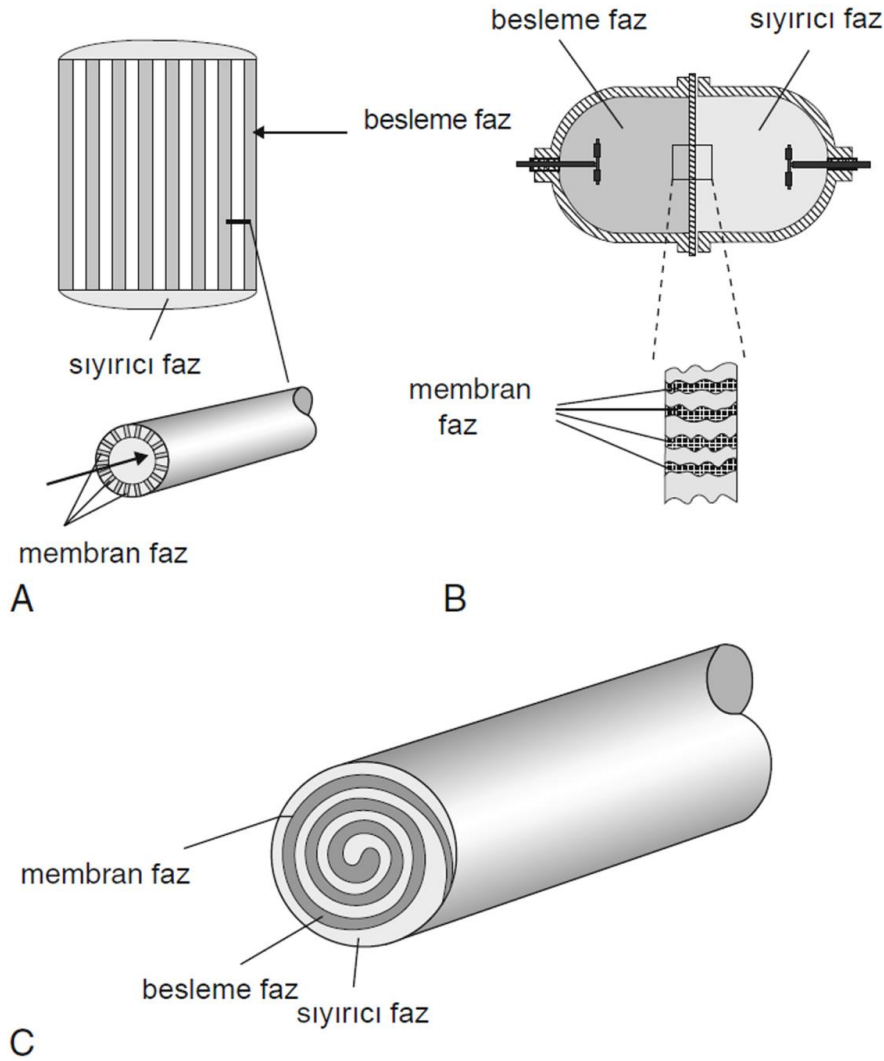
4. İmmobilizasyon

Sıvı membran performansını etkileyen en önemli faktörlerden biri kullanılan ekstraktantın karakteristiğidir ve sıvı membranlarda ekstraktant kullanımı membranın metal taşıma performansını arttırmaktadır. Bu yüzden membran filtreye ekstraktant yüklemek seçiciliği arttırabilmektedir (Kislik, 2010; Ozevci, 2017). Ancak literatürde ekstraktant kullanılmadan da gerçekleştirilen çalışmalara rastlanmıştır. Örneğin; Matsumoto ve ark. (2005), gözenekli PVDF film desteği üzerine sırasıyla; 1-n-bütül-, 1-n-hekzil ve 1-n-oktil-3-metil hekzaflorofosfat imidazolyum ([Bmim][PF₆], [Hmim][PF₆], [Omim][PF₆]) ve daha hidrofobik olan dietilmetil (2-metoksil) amonyum bis (triflormetansülfon) imido tuzunu ([Et₂MeMeON][TF₂N]) emdirerek DSM hazırlamışlardır. Hazırlanan DSM ile ekstraktant kullanmadan benzen, toluen ve p-ksilenin ayrımını gerçekleştirmişlerdir.

Ekstraktant yüklenerek hazırlanan DSM'ler için literatürde rastlanan immobilizasyon yöntemleri şu şekilde özetlenmiştir: Fortunato ve ark. (2004; 2006)

gözenekli hidrofobik polivinildin florür filmi (PVDF) desikatöre yerleştirmiştir. 1 saatlik vakum uygulanmasından sonra, hala vakum altında iken membran yüzeyine bir şırınga yardımıyla hazırlanmış iyonik sıvı-ekstraktant karışımı ilave edilmiştir. Membran yüzeyine eklenen sıvı miktarı cm^2 başına $100\mu\text{L}$ iyonik sıvı olacak şekilde hesaplanmıştır (Fortunato ve ark., 2004; Fortunato ve ark., 2006). İmmobilizasyon sonrasında, membran yüzeyindeki fazla iyonik sıvı-ekstraktant karışımı temizlenerek uzaklaştırılmış ve son olarak membrandaki iyonik sıvı miktarını belirlemek için membran emdirme işlemi öncesi ve sonrasında tartılmış ve buradan immobilizasyon verimi hesaplanmıştır (Cserjési ve ark., 2009; Malik ve ark., 2011). Cserjési ve ark. (2009) iyonik destekli sıvı membran (İDSM) hazırlamak için gözenekli destek membranı desikatöre yerleştirmiş ve 1 saat boyunca vakum altında tutmuştur. Böylece gözeneklerdeki hava ve suyun uzaklaştırılması sağlanmıştır. 1 saat sonunda, 1 mL iyonik sıvı membran yüzeyine yerleştirilmiş ve membran vakum altında 24 saat daha tutulmuştur. Daha sonra, yüzeydeki fazla

iyonik sıvı, ince bir kâğıt yardımıyla dikkatli bir şekilde uzaklaştırılmıştır. Fernandez ve ark. (2009) hidrofilik Nylon düz levha tipi membrana farklı türde iyonik sıvılar immobilize etmiştir. Bu amaçla İDSM hazırlamada basınç ve vakuma dayalı iki yöntem kullanmışlardır. Basınç ile membran hazırlama yönteminde, nitrojen gazı kullanılmıştır. Membran ilk olarak 10 mL'lik Amikona yerleştirilmiş ve membrana 3 mL iyonik sıvı eklenmiştir. Ardından 2 bar nitrojen basıncı uygulanmış ve belirtilen bu adımlar üç kez tekrar edilmiştir. Burada amaç membran gözeneklerinin yüklenen sıvı ile dolmasını sağlamaktır. Vakum ile yapılan immobilizasyon yönteminde ise membran 5 mL iyonik sıvıya daldırılmış ve membrana 1 saat santrifüj pompası ile vakum uygulaması yapılmıştır. Son adımda her iki yöntemde de membrandaki fazla sıvının uzaklaşması için membran bir gece kurumaya bırakılmıştır. Bu iki farklı metodun karşılaştırıldığı çalışmada, basınç kullanılarak hazırlanan membranda daha fazla iyonik sıvı immobilizasyonu gerçekleşmiş ve daha yüksek membran stabilitesi elde edilmiştir.



Şekil 2. DSM konfigürasyonları: (A) hollow fiber, (B) düz levha, (C) spiral sarımlı (Kislik, 2010)

5. Taşıma Mekanizması

Besleme ve sıyrıcı faz arasına yerleştirilen destekli sıvı membranlarda metal iyonunun DSM boyunca taşınımı aşağıdaki adımlarla gerçekleşmektedir:

- I. Metal türleri besleme çözeltisine difüz eder ve DSM yüzeyi metal ekstraktant ile reaksiyona girdiğinde H^+ iyonları eş zamanlı olarak besleme (transport) asidik ekstraktant) veya X^- iyonları membranın içine doğru metal iyonlarına eşlik eder (beraber taşıma (co-transport)).
- II. Metal ekstraktant, kompleks membranın diğer ucuna difüzlenir çünkü burada konsantrasyon gradyanı negatiftir.
- III. DSM sıyırma çözeltisi yüzeyinde, metal-ekstraktant kompleksi metal iyonlarını sulu faza bırakır. Bu sırada H^+ iyonları M^+ iyonlarıyla yer değiştirerek membranın içinde (karşı taşıma) gerçekleşir veya X^- iyonları eş zamanlı olarak M^+ iyonlarıyla sıyırma çözeltisine salınır (birlikte taşıma).
- IV. Kompleks olmayan ekstraktant, membranın diğer tarafına; geriye doğru difüzlenir (Danesi, 1984; Mohapatra and Manchanda, 2003).

Özetle; destekli sıvı membranlarda hedef tür önce besleme fazdan besleme faz-membran ara yüzeyine sonra membran fazdan sıyrıcı faz-membran ara yüzeyine ve oradan da sıyrıcı faza taşınır. Burada DSM yarı geçirgen bir zar gibi davranarak hedef türün besleme çözeltisinden sıyrıcı çözeltiliye taşınmasını sağlamaktadır. DSM'de yer alan ekstraktant ve çözücüyü içeren organik faz ise besleme ve sıyrıcı faz ile karışmamaktadır (Ho, 2003).

Metal iyonunun DSM içerisinde taşınmasını; besleme ve sıyrıcı fazdaki metal iyonuyla karşılaşılan direnç (taşıma), ekstraktantın ve seyrelticinin fizikokimyasal özellikleri, membran desteğinin yapısı (gözenek boyutu, gözeneklilik, kıvrımlılığı, hidrofilitliği, yüzey gerilimi, hacim oranına bağlı yüzey alanı) gibi faktörler etkilemektedir (Danesi, 1984; Mohapatra and Manchanda, 2003).

Agreda ve ark. (2011) taşımayı benzer bir şekilde birlikte taşıma ve karşı taşıma olarak açıklamıştır. Karşı taşımada, besleme fazdaki metalin ve sıyrıcı fazdaki karşı iyonların taşınımı ters yönlerde gerçekleşmektedir. Metal taşınımındaki itici güç ise, besleme faz ve sıyrıcı faz arasındaki karşı iyon konsantrasyonlarının farklılığıdır. İyon değişim reaksiyonu, organik membran fazdaki metal iyonlarının çözünme işlemi bitene dek sıvı-sıvı ara yüzeyinde gerçekleşmektedir. Bu taşıma tipinde ekstraktant olarak, tipik katyonik değiştiriciler ve kuarterner amonyum tuzları kullanılmaktadır. Birlikte taşımada; metal ve birlikteki iyonların (co-ions) taşınımı aynı yönde gerçekleşmektedir. Bu taşımada itici güç, besleme faz ve sıyrıcı fazdaki birlikte iyonların konsantrasyon farkıdır ve birçok uygulamada, itici güç metal taşınımına eşlik ettiği için, metal taşınımı

konsantrasyon gradyanına karşıdır. Ayrıca, birlikte taşıma mekanizmasında kullanılan temel ekstraktantlar ve çözünme ekstraktantları karşı taşıma ile ortaktır (Agreda ve ark., 2011). Tablo 1'de destekli sıvı membranların kullanıldığı bazı çalışma örnekleri yer almaktadır. Bu örneklerde kullanılan destek yapı, ekstraktant, besleme ve sıyrıcı fazlar ve taşınan metaller benzerlik ve farklılıklar göstermektedir.

6. Stabilitite

Destekli sıvı membranlar iz miktarda kontaminantların uzaklaştırılmasında bile etkin bir yöntem olmasına karşın stabilitenin sağlanamaması yani membranın kararsızlığı bu membranların kullanımını kısıtlamaktadır (Neplenbroek ve ark., 1992; Ho, 2003). Bu yüzden birçok DSM'ye dayalı sistem, endüstriyel seviyede büyütülememektedir (Bhatluri ve ark., 2015).

Organik fazdan besleme ve sıyrıcı faza aşamalı olarak gerçekleşen sıvı geçişi, membran-sulu faz ara yüzeylerinde gerçekleşen emülsiyonlaştırmadan (Neplenbroek ve ark., 1992; Ho, 2003) ve membran karşısında oluşan osmotik basınç farkından kaynaklanmaktadır (Ho, 2003). Membranın bu degradasyonunu ortadan kaldırmak için sıvı membranın besleme faz tarafına, ince jel tabakası tekniği uygulanabilmektedir. Jel tabakası çok ince olduğundan dolayı bu uygulama akış üzerinde olumsuz bir etki yaratmamaktadır (Neplenbroek ve ark., 1992).

En temel sorunu kararsızlık ve sınırlı membran ömrü olan DSM'lerin kullanım ömrü birkaç saat ile aylar arasında değişebilen bir süreye sahiptir. Bu süre; organik solvent, membran türü ve solvent tipine bağlı olarak değişmektedir (Danesi, 1984; Neplenbroek ve ark., 1992; Yang ve ark., 2003). Neplenbroek ve ark. (1992)'de yaptığı çalışma membran stabilitesinin sıyrıcı fazdaki tuz konsantrasyonunun arttırıldığı durumlarda artabileceğini göstermiştir. Dozol ve ark. (1993) ise düz levha tipi destekli sıvı membranda farklı seyrelticiler kullanarak stabilite denemeleri yapmışlardır. Çalışmalarında, membranın kullanım ömrünü sulu çözeltilerin hacim seviyelerine bakarak belirleyen grup organik fazın yüzey gerilimi, damlama noktası, viskozitesi ve su çözünürlüğü gibi membran stabilitesini etkileyebilecek özellikleri farklı koşullar altında incelemiş ve gerekli ölçümleri yapmıştır. Sonuç olarak kararlı DSM'lerin tamamının, desteğin kritik yüzey gerilimi $35 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ den daha düşük olan çözücülerle elde edildiğini bulmuşlardır (Dozol ve ark., 1993).

Membran sıvısının kaybı, destekli sıvı membranların kararlılığında önemli bir işaret olarak görülmektedir. Basit ve uygun bir stabilite ölçüm metodu olduğu ispatlanan tartma metodu, deney öncesi ve sonrasındaki membran sıvısı kaybını nicel olarak belirlemede uygundur. Fakat bu metodun sadece tüm membran sıvısı için (ekstraktant ve solvent)geçerli olduğu dikkat

edilmesi gereken önemli bir husustur.

Tablo 1. Destekli sıvı membranlarda kullanılan destek yapı, ekstraktant, besleme ve sıyrıcı faz, taşınan metal örnekleri

Destek yapı	Ekstraktant	Besleme Faz	Taşınan tür	Sıyrıcı Faz	Referanslar
PVDF	TBP	Uranil nitrat çözeltisi	UO ₂ (NO ₃) ₂	De iyonize su	Huang ve ark. (1986)
Düz levha tipi polimerik	TBP/n-dodekan	HNO ₃ 'te uranyum çözeltisi	UO ₂ +2	Amonyum karbonat	Shukla ve ark. (1991)
*	TBP/dodekan	HNO ₃ 'te tuz çözeltisi	Ce ⁴⁺	H ₂ O	Kedari ve ark. (1999)
PVDF Naylon PES Polipropilen	1-n-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat	Dietil eter	İkincil aminlerden ve tersiyer aminler	Dietil eter	Branco ve ark. (2002)
Politetrafloro etilen (PTFE)	N, N, N', N'-tetraoktil-3-okzapentan diyamit/n-dodekan	HNO ₃ ve NaNO ₃	Amerisium (III)	Distile su	Ansari ve ark. (2006)
PTFE	Dodekan/TODGA	Yüksek düzeyli atık (Am, Cm ve Np, Pu...)	La ³⁺ , Eu ³⁺ , Lu ³⁺ , Tc, Mo, Zr, Pd, I, Cs ve Ru	H ₂ O	Ansari ve ark. (2008)
PTFE	[C ₃ NH ₂ mim][TF ₂ N]	CO ₂ :CH ₄	CO ₂ ve CH ₄ gazları	- NaCl	Hanioka ve ark. (2008)
PVDF	[C ₆ mimPF ₆] Etil amonyum nitrat	Salisik asit tuzu çözeltisi	Salisilik asit	NaOH Na ₂ CO ₃	Kouki ve ark. (2010)
PTFE	N, N, N', N'-tetra- 2 etil heksil-3-pentan-diyamit (T ₂ EHDGA)/n-dodekan	HNO ₃	U (VI)	HNO ₃	Panja ve ark. (2011)
Düz levha PTFE	N, N, N', N'-tetra- (2 etilheksil) tiodiglikolamit/n-dodekan	Pd (II) HNO ₃ çözeltisi	Pd (II)	Tiyoüre/ HNO ₃	Ruhela ve ark. (2012)
PVDF	CYPHOS IL101	Cr(VI) +HCl çözeltisi	Cr(VI)	NaOH+sitrat çözeltisi	Miguel ve ark. (2014)

*YSM

Yang and Fane (1997) membran sıvısının 24 saat sonunda ne kadar azaldığını incelemiştir. Bunun için ilk olarak, kuru ve ıslak membran yüzey başlangıç akaları karşılaştırılmış, ardından 24 saatlik uygulama sonunda deneme durdurulmuş ve membranın ağırlığı ölçülmüştür. Kuru membran yüzeyinde hiç membran sıvısı kaybı görülmezken, ıslak membran yüzeyinde önemli miktarda membran sıvısı kaybı olmuştur. Bu sonuç, membran hazırlama yönteminin, destekli sıvı membranların kullanım ömrünü etkilediğini göstermiştir (Yang and Fane, 1997). Bazı destekli sıvı membranların stabilitesinin incelendiği bir başka çalışmada, CMPO ekstraktantı ile öropiyum(Eu)taşınmıştır. Tekrar edilen taşıma denemelerinde, besleme ve sıyrıcı faz çözeltileri her gün yenilenirken, ilk denemedeki membranın kullanımı sürdürülmüştür (Hill ve ark., 1996). Ardışık denemeler ile stabilize denemeleri yapan Bhatluri ve ark. (2015) yenilenen besleme ve sıyrıcı fazlar ile kurşun

metal tuzunun yapısının etkisini araştırmışlardır. Zha ve ark. (1995) ise membran sıvısının tüm membran gözeneklerine immobilize edilebilmesini sağlamak için, destek membran disklerini, en az 1 saat olmak üzere membran sıvısına daldırmıştır. Yüzeydeki fazla sıvı filtre kâğıdı kullanarak uzaklaştırılmıştır. Membran gözeneklerindeki organik miktarı, membranı emdirme işlemi öncesi ve sonrasında tartarak hesaplanmıştır. Belirli bir süre sonunda durdurulan sistemden aşınmış membran çıkarılmış ve yüzeyde kalan sıvı çözelti filtre kâğıdı ile uzaklaştırılmıştır. Ardından membran tekrar tartılmıştır. Böylece membrandan ayrılan membran sıvısı miktarı belirlenmiştir.

7. Kullanım Alanları

DSM'ler analitik uygulamalar, biyoteknoloji, çevre

bilimleri, stereoizomerlerin ayrımı gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Mohapatra and Manchanda (2003) DLDSM'nin hidrometalürjik liç çözeltilerinden metal kazanımı, işlem ve geri kazanım tesislerinden düşük seviyeli sulu atıkların konsantrasyonu, PUREX prosesindeki veya analitik ve araştırma aktiviteleri ile bağlantılı radyokimyasal laboratuvar atıklarından plütonyumun geri kazanımından sonra ortaya çıkan sulu arıtılmış atıklardan aktinit ayırma ve endüstriyel boyutta ayırmalarda kullanıma potansiyeline sahip olduğunu belirtirken, Kislik (2010) DLDSM'nin araştırmalar için uygun olduğunu ve endüstriyel uygulamalar için büyütülmelerinin zor olduğunu ifade etmektedir.

Radyonüklidlerin sıvı membranlarda seçici geçirgenliği için yapılan bir çalışmada, Ce^{4+} 'ün YSM'de taşınımında TBP/dodekan karışımı kullanılmıştır. Metal iyonlarının geçirgenliğinin; ekstraksiyon verimliliği, besleme çözeltisinin iyonik aktifliği, karıştırma hızı, alıcı fazın bileşimi vb. etkenlere bağlı olduğu ve belirtilen deneysel koşullar altında % 90'dan daha fazla Ce^{4+} 'ün geçtiği görülmüştür (Kedari ve ark., 1999). Üç değerlikli lantanitlerden; La^{3+} , Eu^{3+} , Lu^{3+} ile çok sayıda fisyon ürün elementlerinden olan; Tc, Mo, Zr, Pd, I, Cs ve Ru'nun seyreltilmiş nitrik asit çözeltisinden taşınımının incelendiği çalışmada ise politetraflor etilen membrana, dodekanda N,N,N',N'-tetraoktil diglikolamid (TODGA) emdirilerek oluşturulan DSM sistemi kullanılmıştır. Sonuç olarak, artan nitrik asit derişimi ile lantanitlerin taşınım oranlarının arttığı görülmüştür (Ansari ve ark., 2008; Ruhela ve ark., 2012). Am^{3+} ve Eu^{3+} 'ün sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve DSM sistemi ile ayrımının gerçekleştirildiği başka bir çalışmada ise ekstraktant olarak 2,6-bis (5,6-dipropil-1,2,4-triazine-3-il) piridin kullanılmıştır. DSM taşıma çalışmalarında, Am^{3+} ve Eu^{3+} karışımını içeren besleme fazından, % 85 Am^{3+} ve % 6 Eu^{3+} taşınımı ile Am^{3+} 'ün tercihli olarak ayrılması gerçekleştirilmiştir (Bhattacharyya ve ark., 2011).

Hidroklorik asit içeren sulu besleme çözeltisinden, uranil iyonlarının DSM ile taşınımında, Aliquat 336 iyonik sıvısı ve $CHCl_3$ 'ten oluşan ekstraktantın kullanıldığı bir başka çalışmada ise, taşıma oranları; gözenek boyutu, ekstraktant konsantrasyonu, ekstraktantın niteliği ve besleme asitliği ile ilişkilendirilmiş olup uranyum seçimli olarak ayrılmıştır (Mohapatra ve ark., 2006).

Nadir toprak elementlerinin ayrımı için, yüksek kararlılıkta iyonik sıvı temelli destekli sıvı membran sistemini geliştiren Kubota ve ark. (2010), mobil olarak N,N-dioktildiglikol amik asit (DODGAA) kullanmışlardır. Ekstraktant iyonik sıvılar (1-alkil-3-metilimidazolyum bis (triflorometansulfonil) imid ([Cnmim][TF2N]) olarak kısaltılmış, n= 4, 8, 12) içinde çözülmüş ve elde edilen karışım hidrofobik gözenekli PVDF filme emdirilerek DSM hazırlanmıştır. Sulu besleme faz Y, Eu ve Zn'nin nitrat tuzları çözülerek hazırlanırken, metallerin sıyrıcı fazdan ayrılması için nitrik asit kullanılmıştır. Y ve Eu'nun kantitatif taşınımı membran boyunca başarılı şekilde gerçekleştirilmiş olup, metal safsızlığı olan Zn'nin

verimli şekilde ayrımı başarılıdır (Kubota ve ark., 2010).

Nükleer alan dışında, çevre bilimlerinde sulu çözeltiler ve kirli sulardan DSM kullanılarak uzaklaştırılan metaller; krom, bakır (Park ve ark., 2006), çinko, stronsiyum ve kobalttır (Ho, 2003). Bunun yanı sıra bilimsel çalışmalar ve endüstriyel uygulamalarda sulu çözeltilerden benzil-penisilin, penisilin, fenilalanin, laktik asit, sitrik asit (Park ve ark., 2006), propiyonik asit, butanoik asidin kazanımı takip edilmiştir (Ho, 2003). Gan ve ark. (2006) İDSM'de gaz ayrımı ve taşıma ile ilgili çalışmalarında sistem kararlılığının membran materyali ve gözenek boyutuna bağlı bulunduğunu belirtmiştir. İDSM'de gaz ayrımalarının çalışıldığı bir başka çalışmada ise farklı iyonik sıvılar, hidrofobik ve hidrofilik PVDF'ye immobilize edilerek kararlılık çalışmaları yapılmıştır (Neves ve ark., 2010).

8. Karakterizasyon Çalışmaları

Membran filtrenin yapı, morfoloji ve yüzeyinin incelendiği karakterizasyon çalışmaları; SEM, FESEM, SEM-EDX gibi cihazlarla analiz edilmektedir. Fernandez ve ark. (2009) membran karakterizasyonunu SEM-EDX ile gerçekleştirmiştir. Bhatluri ve ark. (2015) PVDF membranın morfolojisini FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) ile incelemiştir. Song and Jiank (2013) toz halindeki PVDF hollow fiber membranın yüzeyini ve enine kesit morfolojisini FESEM ve SEM ile incelemiştir. Zhao ve ark. (2014) ise PVDF/Grafen oksit mikrofiltrasyon membranın üst yüzey ve enine kesit morfolojisini SEM ile belirlemiştir. Örnekler test edilmeden önce küçük parçalara ayrılıp saf suda temizlendikten sonra sıvı azotta parçalanmış ve vakum altında ince bir altın tabakayla kaplanmıştır.

Membran filtreye yüklenen sıvıdan dolayı nem içeren örneklerde görüntü almak zorlaşmaktadır. Organik sıvı yüklenen membran filtrenin gözeneklerinin dolup dolmadığı, hazırlanan membran filtre denemelerde kullanılmadan önce SEM görüntüsü alınarak (ESEM modunda) anlaşılabilir ve böylece görüntü alma zorluğu ortadan kaldırılabilir (Ozevci, 2017).

9. Özet Çıkarımlar

Üçüncü faz oluşumu ve uzun süreli faz ayrılma zamanı gibi zorlukların üstesinden gelmek için destekli sıvı membran kullanımı umut vaat eden alternatif bir ayırma yöntemidir. Endüstride ve daha birçok alanda popüler olan destekli sıvı membranların nükleer sanayide aktinitler ve fisyon ürünlerinin ayrılması uygulamalarında hala başlangıç aşamasında olması bu alanda yapılacak çalışmaların önemli katkılar sağlayabileceğini göstermektedir.

Sistemin avantajları; az miktarda organik faz ve

ekstraktant kullanımı, tek adımda kütle transferi, yüksek ayırma faktörlerine ulaşma olasılığı, ayırma sırasında ekstrakte edilen bileşenlerin konsantrasyon edilmesi olarak sıralanabilir. Sistemde yaşanan en temel sorun ise membran fazda meydana gelen sızmadan membranın kararsız olması ve membranın kullanım ömrünün sınırlı olmasıdır. Bu ömrü organik solvent, membran türü ve solvent tipi ile birlikte membran hazırlama yöntemi de etkilemektedir. Bu nedenle uygun membran, ekstraktant ve fazların seçiminden sonra uygun immobilizasyon yöntemi seçimi de dikkat edilmesi gereken bir noktadır. Membran filtreye immobilize edilen sıvının başarılı bir şekilde yüklenip yüklenmediği membran immobilizasyon öncesi ve sonrası tartarak ya da membranın SEM görüntüleri(ESEM modu) alınarak kontrol edilmelidir. Immobilizasyon veriminin artışı daha çok ekstraktant yüklenmesini sağlayarak ayrılması amaçlanan metalin taşınma miktarını arttıracak gibi membran kararlılığını da yükseltecektir.

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK 1002- 116Z041 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

Agreda D, Garcia-Diaz I, López FA, Alguacil FJ. 2011. Supported liquid membranes technologies in metals removal from liquid effluents. *Revista De Metal*, 47(2): 146-168.

Ansari SA, Mohapatra PK, Prabhu DR, Manchanda VK. 2006. Transport of americium (III) through a supported liquid membrane containing N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxapentane diamide (TODGA) in n-dodecane as the carrier. *J Memb Sci*, 282: 133-141.

Ansari SA, Mohapatra PK, Prabhu DR, Manchanda VK. 2008. Transport of lanthanides and fission products through supported liquid membranes containing N,N,N',N'-tetraoctyl diglycolamide (TODGA) as the carrier. *Desalination*, 232: 254-261.

Bhatluri KK, Manna MS, Ghoshal AK, Saha P. 2015. Supported liquid membrane based removal of lead(II) and cadmium(II) from mixed feed: Conversion to solid waste by precipitation. *J Hazard Mater*, 299: 504-512.

Bhattacharyya A, Mohapatra PK, Gadly T, Raut DR, Ghosh SK, Manchanda VK. 2011. Liquid-liquid extraction and flat sheet supported liquid membrane studies on Am (III) and Eu (III) separation using 2,6-bis(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine as the extractant. *J Hazard Mater*, 195: 238-244.

Branco LC, Crespo JG, Afonso CAM. 2002. Studies on the selective transport of organic compounds by using ionic liquids as novel supported liquid membranes. *Chem Europ J*, 8(17): 3865-3871.

Cserjési P, Nemestóthy N, Vass A, Csanádi Z, Béla-fi-Bakó K. 2009. Study on gas separation by supported liquid membranes applying novel ionic liquids. *Desalination*, 245: 743-747.

Danesi PR. 1984. Separation of metal species by supported

liquid membranes. *Separ Sci Technol*, 19 (11&12): 857-894.

Dozol JF, Casas J, Sastre A. 1993. Stability of flat sheet supported liquid membranes in the transport of radionuclides from reprocessing concentrate solutions. *J Memb Sci*, 82: 237-246.

Fernandez FJH, Rios APF, Alonso T, Palacios JM, Villora G. 2009. Preparation of supported ionic liquid membranes: Influence of the ionic liquid immobilization method on their operational stability. *J Memb Sci*, 341: 172-177.

Fortunato R, Afonso CAM, Reis MAM, Crespo JG. 2004. Supported liquid membranes using ionic liquids: study of stability and transport mechanisms. *J Memb Sci*, 242: 197-209.

Fortunato R, Branco LC, Carlos AMA, Benavente J, Crespo JG. 2006. Electrical impedance spectroscopy characterisation of supported ionic liquid membranes. *J Memb Sci*, 270: 42-49.

Gan Q, Rooney D, Zou Y. 2006. Supported ionic liquid membranes in nanopore structure for gas separation and transport studies. *Desalination*, 199: 535-537.

Hanioka S, Maruyama T, Sotani T, Teramoto M, Matsuyama H, Nakashima K, Hanaki M, Kubota F, Goto M. 2008. CO₂ separation facilitated by task-specific ionic liquids using a supported liquid membrane. *J Memb Sci*, 314: 1-4.

Hill C, Dozol JF, Rouquette H, Eymard S, Tour-nois B. 1996. Study of the stability of some supported liquid membranes. *J Memb Sci*, 114: 73-80.

Ho WS, Wang B, Neumuller TE, Roller J. 2001. Supported liquid membranes for removal and recovery of metals from waste waters and process streams. *Envir Progress*, 20 (2): 117-121.

Ho WS. 2003. Removal and recovery of metals and other materials by supported liquid membranes with strip dispersion. *Annals New York Acad Sci*, 984: 97-122.

Huang TC, Huang CT. 1986. The mechanism of transport of uranyl nitrate across a solid supported liquid membrane using tributyl phosphate as mobile carrier. *J Memb Sci*, 29: 295-308.

Kedari CS, Pandit SS, Ramanujam A. 1999. Studies on the in situ electrooxidation and selective permeation of cerium (IV) across a bulk liquid membrane containing tributyl phosphate as the ion transporter. *Separ Sci Technol*, 34(9): 1907-1923.

Kentish SE, Stevens GW. 2001. Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams. *Chem Engin J*, 84: 149-159.

Kislik, VS. 2010. *Liquid Membranes Principles&Applications in Chemical Separations & Wastewater Treatment*. Elsevier Press: Oxford, UK, 1-445.

Kocherginsky NM, Yang Q, Seelam L. 2007. Recent advances in supported liquid membrane technology. *Separ Purif Technol*, 53: 171-177.

Kouki N, Tayep R, Zarrougui R, Dhahbi M. 2010. Transport of salicylic acid through supported liquid membrane based on ionic liquids. *Separ Purif Technol*, 76: 8-14.

Kubota F, Shimobori Y, Koyanagi Y, Shimojo K, Kamiya N, Goto M. 2010. Uphill transport of rare-Earth metals through a highly stable supported liquid membrane based on an ionic liquid. *Analytical Sci*, 26: 289-290.

Malik MA, Hashima MA, Nabi F. 2011. Ionic liquids in

- supported liquid membrane technology. *Chem Engin J*, 171: 242-254.
- Matsumoto M, Inomoto Y, Kondo K. 2005. Selective separation of aromatic hydrocarbons through supported liquid membranes based on ionic liquids. *J Memb Sci*, 246: 77-81.
- Miguel ERS, Vital X, Gyves J. 2014. Cr (VI) transport via a supported ionic liquid membrane containing CYPHOS IL101 as carrier: System analysis and optimization through experimental design strategies. *J Hazard Mater*, 273: 253-262.
- Mohapatra PK, Manchanda VK. 2003. Liquid Membrane based separations of actinides and fission products. *Indian J Chem*, 42: 2925-2938.
- Mohapatra PK, Lakshmi DS, Mohan D, Manchanda VK. 2006. Uranium pertraction across a PTFE flatsheet membrane containing Aliquat 336 as the carrier. *Separ Purif Technol*, 51: 24-30.
- Nakashio F. 1993. Recent advances in separation of metals by liquid surfactant membrane. *J Chem Engin Japan*, 26(2): 123-133.
- Nepelenbroek AM, Bargeman D, Smolders CA. 1990. The stability of supported liquid membranes. *Desalination*, 79: 303-312.
- Nepelenbroek AM, Bargeman D, Smolders CA. 1992. Supported liquid membranes: instability effects. *J Memb Sci*, 67: 121-132.
- Neves LA, Crespo JG, Coelho IM. 2010. Gas permeation studies in supported ionic liquid membranes. *J Memb Sci*, 357: 160-170.
- Ozevci G. 2017. Destekli iyonik sıvılı membran sistemi kullanarak lantanın taşınımında etkili faktörlerin optimizasyonu. Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir.
- Panja S, Mohapatra PK, Tripathi SC, Manchanda VK. 2011. Facilitated transport of uranium (VI) across supported liquid membranes containing T2EHDGA as the carrier extractant. *J Hazard Mater*, 188: 281-287.
- Parhi PK, Sarangi K. 2008. Separation of copper, zinc, cobalt and nickel ions by supported liquid membrane technique using LIX 841, TOPS-99 and Cyanex 272. *Sepa Purif Technol*, 59: 169-174.
- Parhi PK. 2013. Supported liquid membrane principle and its practices: A short review. *J Chem*, 1-11.
- Park SW, Choi BS, Kim SS, Lee JW. 2006. Facilitated transport of organic acid through a supported liquid membrane with a carrier. *Desalination*, 193: 304-312.
- Ruhela R, Panja S, Sharma JN, Tomar BS, Tripathi SC, Hubli RC, Suri AK. 2012. Facilitated transport of Pd (II) through a supported liquid membrane (SLM) containing N, N, N', N',-tetra-(2-ethylhexyl) thiodiglycolamide T(2EH)TDGA: A novel carrier. *J Hazard Mater*, 229-230: 66-71.
- Sastre AM, Kumar A, Shukla JP, Singh RK. 1998. Improved techniques in liquid membrane separations: An overview. *Separ Purif Rev*, 27(2): 213-298.
- Scholander PF. 1960. Oxygen transport through hemoglobin solutions. *Sci*, 131: 585-90.
- Scindia YM, Pandey AK, Reddy AVR. 2005. Coupled-diffusion transport of Cr (VI) across anion-exchange membranes prepared by physical and chemical immobilization methods. *J Memb Sci*, 249: 143-152.
- Shukla JP, Misra SK. 1991. Carrier-mediated transport of uranyl ions across tributyl phosphate-dodecane liquid membranes. *J Memb Sci*, 64: 93-102.
- Song ZW, Jiang LY. 2013. Optimization of morphology and performance of PVDF hollow fiber for direct contact membrane distillation using experimental design. *Chem Engin Sci*, 101: 130-143.
- Wittenberg, JB. 1966. The molecular mechanism of hemoglobin-facilitated oxygen diffusion. *J Biol Chem*, 241: 104-14.
- Yang XJ, Fane AG, Soldenhoff K. 2003. Comparison of liquid membrane processes for metal separations: Permeability, stability, and selectivity. *Indust Engin Chem Res*, 42: 392-403.
- Yang XJ, Fane T. 1997. Effect of membrane preparation on the lifetime of supported liquid membranes. *J Memb Sci*, 133: 269-273.
- Zha FF, Fane AG, Fell CJD. 1995. Instability mechanisms of supported liquid membranes in phenol transport process. *J Memb Sci*, 107: 59-74.
- Zhao C, Xu X, Chen J, Yang F. 2014. Optimization of preparation conditions of poly (vinylidene fluoride)/ graphene oxide microfiltration membranes by the taguchi experimental design. *Desalination*, 334: 17-22.