

ساخت و مشخصه یابی غشای مایع با پایه پلیمری بر پایه سلولز استات به منظور تصفیه آب

حمید کاظم زاده^۱، جعفر توفیقی داریان^{۲*}، آرش ادهمی جمالی^۱

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۲. استاد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده

باتوجه به خواص لیتیم، یون لیتیم امروزه دارای کاربردهای فراوانی در صنایع پزشکی، داروسازی، هسته‌ای و باتری سازی است. در این پژوهش به منظور جداسازی و غنی سازی Li^+ یک غشای شامل پلیمری (PIM) طراحی و آماده شد. به طور کل PIM ها دارای سه جزء اصلی است که در این پژوهش شامل سلولز استات (CA) به عنوان پلیمر پایه، مایع یونی 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride (BMIMCl) به عنوان پلاستی‌سایزر و اتر تاجی نوع 12-Crown-4 (12C4) به عنوان حامل کاتیون است. تاثیر میزان اجزای مختلف روی خواص ساختاری و عملکرد غشا بررسی شد. در این بین، غشا با ترکیب درصد وزنی ۳۰، ۴۶ و ۲۴ به ترتیب برای پلیمر، مایع یونی و حامل بهترین شار عبوری لیتیم را نشان داد. نتایج حاصل از آنالیز ICP نشان داد که غشا هیچگونه کاتیونی را جذب نکرده است. همچنین، با توجه به ساختار این غشای PIM، می توان به این موضوع اشاره کرد که هر یون یا ایزوتوپی را می توان بوسیله این فناوری تنها با تغییر در نوع مواد جداسازی کرد.

تاریخ دریافت:

۹۶/۰۷/۰۸

تاریخ پذیرش:

۹۶/۰۹/۱۰

یون لیتیم، جداسازی غشایی، غشای شامل پلیمری (PIM)،

اتر تاجی

واژگان کلیدی

۱) مقدمه

خواص منحصر به فرد لیتیم مانند بالا بودن پتانسیل ریداکس، ظرفیت حرارتی ویژه بالا، جرم اتمی پایین و دیگر خواص آن، نقش این ماده را در صنایع مختلف از جمله پزشکی، هسته‌ای، هوافضا، باتری‌های لیتیومی و... روز به روز پررنگ‌تر می‌کند [۱]. آب دریا بزرگترین منبع لیتیم کره زمین است و در مقیاس صنعتی می‌توان گفت به‌صرفه‌ترین منبع برای استخراج لیتیم، آب شور دریاست [۲]. از روش‌های مرسوم جداسازی یون لیتیم از آب دریا می‌توان به الکترودیالیز، استخراج با حلال‌های گوناگون و جداسازی با تکنولوژی غشایی اشاره کرد که اخیراً مورد توجه قرار گرفته‌است [۳-۵]. به نظر می‌رسد در میان روش‌های ذکر شده، روش جداسازی غشایی بهترین روش از نظر قیمت و خلوص نهایی لیتیم جدا شده را دارد. این نکته نیز قابل ذکر است که غشا قابلیت صنعتی شدن خوبی دارد و دارای پتانسیل بالایی برای استفاده در مقیاس صنعتی است. پژوهش‌هایی حول استفاده از غشای مایع حمایت شده (SLM) و دیگر انواع غشا برای جداسازی یون لیتیم صورت گرفته‌است [۶-۱۰]. اما مشکل اصلی که جداسازی لیتیم با فناوری غشایی با آن روبروست رسوب‌گذاری، انتخاب‌پذیری غشا به دلیل شعاع هیدراته نزدیک به هم یون‌ها، و شار گذرنده از غشاست که این مشکل با تکنولوژی PIM برطرف می‌شود. غشای مایع شامل پلیمری (PIM) نمونه توسعه یافته غشای مایع است که باعث پایداری و گزینش‌پذیری بیشتر غشا می‌شود و همچنین در برخی موارد می‌توان گفت نسبت به غشای مایع شار بالاتری دارد. از این غشا بیشتر برای جداسازی یون‌های فلزی و مولکول‌های آلی کوچک استفاده می‌شود. PIM اغلب ترکیبی از یک استخراج‌کننده، یک پلیمر پایه، و در برخی موارد پلاستی‌سایزر و حامل می‌باشد. روش آماده‌سازی PIM معمولاً به این شکل است که ابتدا تمام مواد را در محلول مخلوطی از همه این مواد آماده کرده و ریخته‌گری می‌شوند، سپس به آن زمان می‌دهیم تا به آرامی حلالش تبخیر شود. نتیجه آن فیلمی نازک و انعطاف‌پذیر است که در میان زنجیره‌های پلیمری آن دیگر اجزا به دام افتاده‌اند. پلیمرهایی که به‌عنوان پلیمر اصلی در PIM تاکنون استفاده شده اغلب CTA و PVDF و PVC است. مطالعات و بررسی‌هایی حول استفاده از CTA به عنوان پلیمر اصلی در PIM انجام گرفته‌است که در آن‌ها با بررسی نقش پلاستی‌سایزر و حامل‌های مختلف و همچنین تاثیر تغییر میزان بکارگیری آن‌ها در پلیمر، شار و انتخاب‌پذیری غشا را بررسی کردند [۱۱-۱۶]. با وجود روش‌های

فراوان انجام‌گرفته در جداسازی لیتیم، PIM به این منظور استفاده نگردیده‌است.

در این مقاله سعی بر آن است تا با ساخت غشایی بر پایه پلیمر سلولز استات، یون لیتیم از مخلوط محلول آبی حاوی یون‌های فلزی Na^+ ، K^+ ، Ca^{2+} و Mg^{2+} جدا گردد. سلولز استات برخلاف برخی پلیمرها ساختاری سازگار با پلاستی‌سایزرهای مختلف دارد. استفاده از مایع یونی در ساختار غشا باعث بهبود آبگریزی آن و مقاومت در برابر شکنندگی می‌شود. از جمله ملاحظات این پژوهش، توجه به ساختار زیست‌تخریب‌پذیر غشا و اثرات زیست‌محیطی پلیمر پایه، افزایش پایداری غشا و افزایش عمر آن، گزینش‌پذیری بالای غشا برای یون لیتیم در محلول مخلوطی از یون‌های فلزی و شار بالای غشاست.

۲) تجربیات

۱)۲) مواد

سلولز استات (CA) بمنظور پلیمر اصلی غشا، نمک‌های LiCl، NaCl، KCl، $CaCl_2$ و $MgCl_2$ برای تهیه فاز خوراک، 1-Bu-tyl-3-Methylimidazolium Chloride (BMIMCl) به عنوان مایع یونی و همچنین ایجاد محیطی برای حرکت کمپلکس حامل/کاتیون، اتر تاجی 12-Crown-4 (12C4) به عنوان حامل از شرکت سیگما-آلدریج خریداری شد. همچنین N,N-Dimethyl acetamide (DMAC) به عنوان حلال از شرکت مرک تهیه شد.

۲)۲) روش انجام آزمایش

۱)۲)۲) ساخت غشا

ساخت غشا به روش ریخته‌گری و قالب‌گیری صورت گرفت [۱۷]. ابتدا محلول ۱۰ درصد سلولز استات در DMAC تهیه شد. به این منظور ۲۰ گرم سلولز استات در ۲۰۰ میلی‌لیتر حلال DMAC ریخته‌شد و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق با همزن مغناطیسی مخلوط شد. محلول آماده شده به عنوان محلول پایه‌ی تمامی غشاها مورد استفاده قرار گرفت. برای هر غشا هر بار به میزان ۱۰ میلی‌لیتر از محلول پایه برداشته‌شد و برای عملیات بعدی مورد استفاده قرار گرفت. هر بار قبل از عملیات ریخته‌گری غشا، محلول به منظور گاز زدایی به مدت ۲۴ ساعت کنار گذاشته‌شد. برای ساخت غشای سلولز استات خالص، ۵ میلی‌لیتر از محلول اولیه با استفاده از تیغ‌هی ریخته‌گری با ضخامت ۱۵ میکرومتر قالب‌گیری شد. برای بررسی اثر مایع یونی در ۱۰ میلی‌لیتر از

حل شده و به عنوان خوراک استفاده شد. در طرف دیگر غشا و در فاز عریان ساز آب دیونیزه خالص مورد استفاده قرار گرفت. در زمان‌های مشخص و به مدت ۴۸ ساعت به منظور تعیین شار و گزینش پذیری، نمونه‌هایی به میزان ۳ میلی لیتر به طور جداگانه از فاز خوراک و عریان ساز برداشته شده و به همان میزان آب خالص وارد هر فاز شد. برای محاسبه شار غشا از رابطه (۱) استفاده شد [۱۸]:

$$J_i = \frac{V}{A} \frac{dC_i}{dt} \quad (1)$$

که در آن J_i شار گذرنده از غشا؛ A سطح موثر غشا (cm^2)؛ V حجم فاز آبی (mL) و dC/dt تغییرات غلظت یون فلزی برحسب زمان است.

۳) بحث و نتیجه گیری

۳(۱) بررسی ساختار غشا

شکل ۳ نتایج آزمون FTIR را برای CAL3 نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، پیک‌هایی در محدوده cm^{-1} ۱۰۵۰ و cm^{-1} ۱۱۲۰-۱۲۳۰ حضور دارند که به گروه اتر در سلولز استات و پیک در ۱۱۲۲ به گروه C-O-C در اترتاجی نسبت داده می‌شوند؛ همچنین پیک در cm^{-1} ۱۲۵۰ مربوط به خمش گروه OH- و پیک cm^{-1} ۱۳۷۰ مربوط به بازآرایی متقارن متیل در سلولز استات است. پیک‌های مربوط به خمش cm^{-1} در گروه‌های متیلن و متیل به ترتیب در cm^{-1} ۱۳۷۲ و cm^{-1} ۱۴۳۵ ظاهر شده‌اند. پیک در ۱۶۳۵ مربوط به پیوند C=C در اترتاجی و پیک cm^{-1} ۱۷۴۰ مربوط به C=O در سلولز استات و پیک در ۲۸۵۹ مربوط به پیوندهای CH_2 در اترتاجی و cm^{-1} ۲۹۶۰ مربوط به OH- در

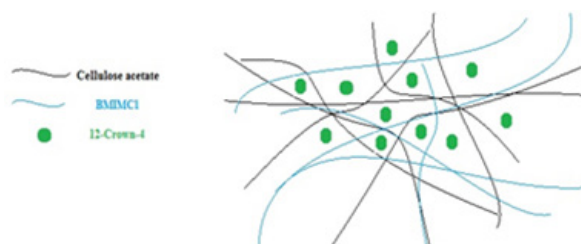
جدول (۱) غشاهای ساخته شده

نام غشا	سلولز استات (گرم)	BMIMCl (گرم)	12C4 (گرم)
CAP	۱	۰	۰
CAL 1	۱	۰/۵	۰
CAL 2	۱	۱	۰
CAL 3	۱	۱/۵	۰
CAL 4	۱	۲	۰
PIM 1	۱	۱/۵	۰/۲۵
PIM 2	۱	۱/۵	۰/۵۰
PIM 3	۱	۱/۵	۰/۷۵
PIM 4	۱	۱/۵	۱

محلول پلیمری پایه، مایع یونی با نسبت‌های مختلف مایع یونی به پلیمر از ۰ تا ۲۰۰ درصد وزنی اضافه شد و پس از گاززدایی روی شیشه‌ی صاف و تمیز قالب‌گیری شد. پس از انجام آنالیزهای مختلف بهترین نسبت مایع یونی به پلیمر انتخاب شده و این محلول با این نسبت برای ساخت مابقی غشاها مورد استفاده قرار گرفت. شایان ذکر است در این میان غشای حاوی ۲۰۰ درصد وزنی مایع یونی استحکام کافی برای قرار گرفتن در مدل و بررسی عملکرد را نداشت و مورد آزمایش‌های بعدی قرار نگرفت. بررسی اثر اترتاجی با اضافه شدن 12C4 به بهترین محلول مرحله‌ی قبل با نسبت 12C4 به سلولز استات از ۰ تا ۱۰۰ درصد وزنی بررسی شد. پس از آن، بهترین حالت این مرحله انتخاب شد. مشخصات غشاهای مختلف ساخته شده در جدول ۱ نشان داده است. پس از قالب‌گیری این محلول‌ها روی شیشه، به مدت ۲۴ ساعت در هوای آزاد در دمای اتاق قرار داده شد، سپس با استفاده از آب دیونیزه صفحات پلیمری انعطاف‌پذیر ایجاد شده از شیشه جدا شدند. شماتیکی از ساختار درونی غشای PIM در شکل ۱ نشان داده شده است.

۲(۲) بررسی ساختار و عملکرد غشا

آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) با دستگاه شرکت Perkin Elmer مدل Spectrume GX به منظور شناسایی ساختار و پیوندهای موجود در غشا بکار گرفته شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با دستگاه شرکت Zeiss مدل DSM-960A برای ارزیابی مورفولوژی غشا و بررسی ساختار سطحی آن استفاده شد. آزمون زاویه تماس آب با دستگاه شرکت Dataphysics و مدل OCA 15 plus به منظور بررسی آبگریزی سطح غشاهای مختلف (از نوع پیش رونده) بکار گرفته شد. برای جداسازی و غنی‌سازی لیتیم از آب حاوی یون‌های سدیم، پتاسیم، منیزیم و کلسیم از مدولی همانند شماتیک نشان داده شده در شکل ۲ استفاده شد و شار و گزینش‌پذیری غشاها بررسی شد. نمک یون‌های مذکور با درصد مشخص (۰/۱ M) در آب دیونیزه

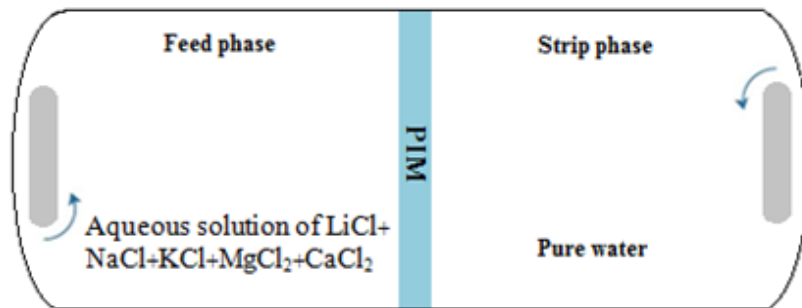


شکل (۱) شماتیکی از ساختار غشای PIM

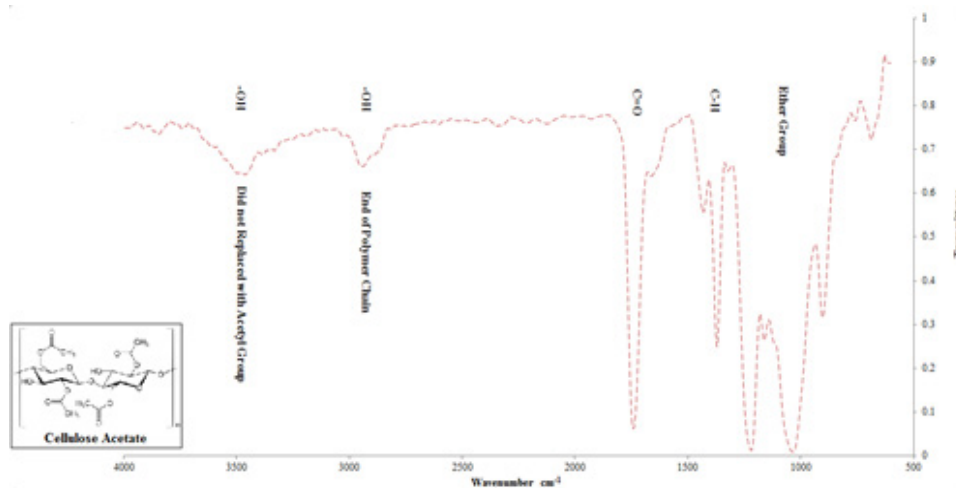
تماس تا حدود $10 \pm 80^\circ$ بیشتر می‌شود. این افزایش می‌تواند به دلیل ماهیت آگریز مایع یونی باشد. حفره‌ی 12C4 که با ۴ اتم اکسیژن تکمیل شده‌است دارای خاصیت آبدوستی می‌باشد [۱۹]، به همین دلیل مشاهده می‌شد با افزودن 12C4 به ساختار PIM، زاویه تماس کاهش یافته و بر خاصیت آبدوستی غشا افزوده می‌شود. با این همه، آگریز بودن غشا نکته‌ی مثبتی است که در این پژوهش مورد نیاز است. خاصیت آگریزی سطح غشا باعث می‌شود که نفوذ ساده‌ی یون‌ها به داخل غشا صورت نگیرد و انتقال انتخابی غشا، مکانیزم غالب می‌شود. 12C4 علی‌رغم کاهش آگریزی غشا، دارای نکته مثبتی است که باعث افزایش گزینش پذیری (انتقال انتخابی) و شار غشا برای لیتیم می‌شود.

انتهای زنجیره‌ی پلیمری است. پیک ظاهر شده در 3480 cm^{-1} نیز مربوط به گروه -OH است که با گروه استیل جایگزین نشده‌است. شکل ۴ عکس‌های SEM از سطح غشای CAL3 (شکل ۴ الف) و مقطع عرضی آن (شکل ۴ ب)) را نشان می‌دهد. به‌وضوح مشخص است که سلولز استات سطحی نسبتاً صاف و یکدست را تشکیل داده‌اند. همچنین از تصویر مقطع عرضی فضا مشخص است که حالت متراکم و یکنواخت دارد.

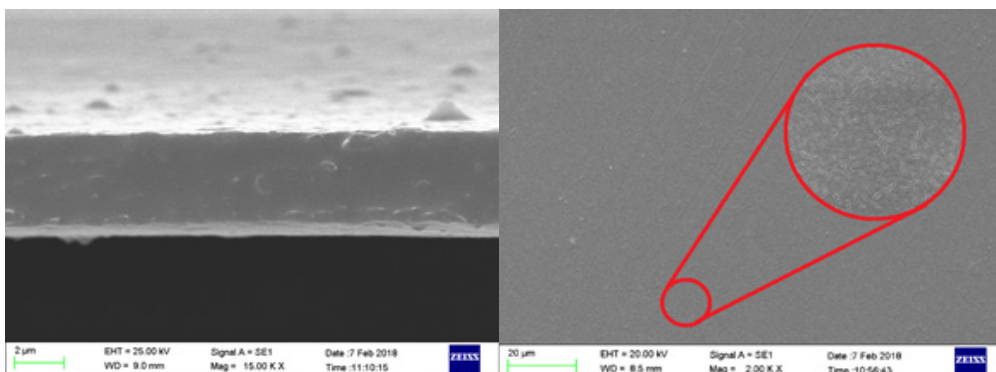
نتایج آزمون زاویه‌ی تماس سطح غشاها در شکل ۵ نشان داده شده‌است. زاویه‌ی تماس سلولز استات خالص در حدود $10 \pm 60^\circ$ می‌باشد، در حالی که با افزایش میزان مایع یونی در غشا، زاویه



شکل ۲) شماتیک مدول غشای PIM



شکل ۳) نتایج حاصل از آزمون FTIR برای نمونه PIM3



شکل ۴) تصاویر SEM (الف) سطح غشای CAL3 (ب) مقطع عرضی غشای CAL3

۲۳) بررسی عملکرد غشا

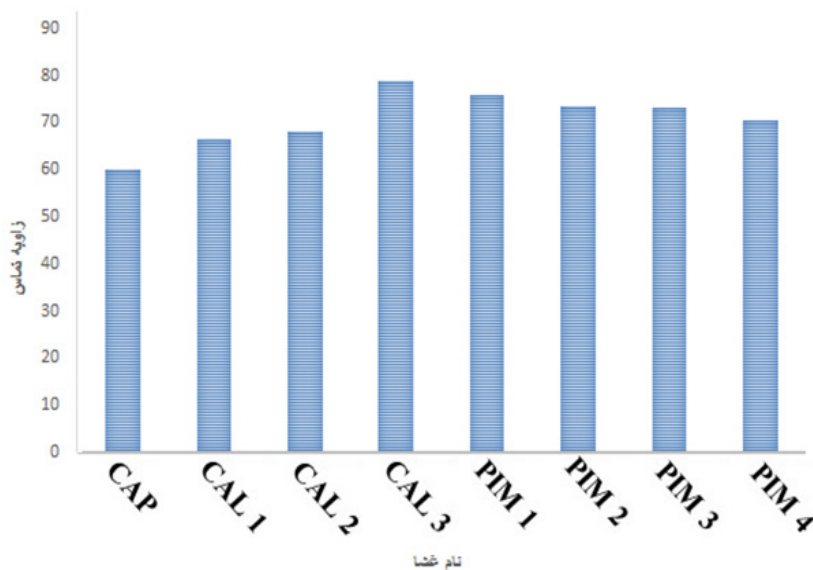
با اضافه کردن مایع یونی ایمیدازولیوم که به عنوان پلاستی‌سایزر نیز بکار گرفته شد [۲۰]، غشای PIM از جنبه‌ی ظاهری انعطاف‌پذیرتر می‌شود و شار عبوری یون لیتیم نیز افزایش می‌یابد. این تغییرات می‌تواند با این اصل توضیح داده‌شود که مایع یونی با قرارگیری بین زنجیره‌های پلیمری فضای مناسبی برای عبور یون فراهم می‌آورد. به این صورت که مایع یونی تحرک زنجیره‌های پلیمری را افزایش داده و با ایجاد انعطاف در فضای بین زنجیره‌ها حرکت یون را میسر می‌کند.

تاثیر 12C4 بر جداسازی و غنی‌سازی لیتیم با افزودن آن با درصد‌های مختلف به غشای پلیمری دارای مایع‌یونی بررسی شد. به این منظور، مایعی با مولاریته برابر از یون‌های لیتیم، سدیم، پتاسیم، منیزیم و کلسیم جهت استفاده در فاز خوراک ساخته شد. نتایج حاصل از شار عبوری لیتیم از غشا در مقایسه با دیگر یون‌ها در غشاهای مختلف سنتز شده در شکل ۷ نشان داده شده‌است. بر اساس شکل ۷، با اضافه کردن اتر تاجی، شار عبوری لیتیم نسبت به یون‌های دیگر افزایش یافته‌است. این امر به دلیل برابر بودن شعاع یون لیتیم با شعاع حفره‌ی 12C4 است. به همین دلیل با به دام افتادن یون لیتیم در حفره‌ی اتر تاجی، و انتقال لیتیم توسط آن، علاوه بر افزایش شار لیتیم، گزینش‌پذیری غشا نیز افزایش می‌یابد، به همین خاطر جداسازی گزینشی در این غشا دیده می‌شود. با این همه، در این پژوهش غشای بهینه‌ی غشایی است که دارای بالاترین شار عبوری برای لیتیم باشد، در نتیجه، با توجه به نمودار شکل ۶، مشاهده می‌شود که در غشاهای بدون اتر تاجی، غشای CAL3 و غشاهای دارای اتر تاجی، غشای PIM3 دارای بیشترین شار عبور

برای لیتیم است. اندازه‌ی حفره‌ی برخی از اترهای تاجی و شعاع برخی از یون‌ها در جدول ۲ آمده‌است [۲۱]. برهمکنش اتر تاجی با کاتیون‌ها ممکن است به چند حالت باشد که سایز کاتیون و حفره‌ی اتر تاجی فاکتور مهمی در نوع و استوکیومتری تشکیل کمپلکس کاتیون/ اتر تاجی است. معمولاً نسبت سایز کاتیون به حفره ۱ به ۱ است. اگر اندازه‌ی کاتیون مقدار ناچیزی کوچک‌تر از سایز حفره باشد، کمپلکس تشکیل شده با نام کمپلکس تو در تو شناخته می‌شود. اگر کاتیون مقدار اندکی بزرگ‌تر از اندازه‌ی حفره‌ی اتر تاجی باشد، کمپلکس پرچینگ تشکیل می‌شود. اما اگر اندازه‌ی کاتیون خیلی بزرگ‌تر از حفره‌ی اتر تاجی باشد (نسبت حدود ۲ به ۱)، امکان تشکیل کمپلکس سندویچ وجود دارد. همچنین وقتی که اندازه‌ی کاتیون خیلی کوچک‌تر از حفره‌ی اتر تاجی باشد، ترکیب اتر تاجی تغییر خواهد کرد و کاتیون با همه‌ی اکسیژن‌های اتر تاجی برهمکنش نخواهد داشت [۲۲]. شکل ۶ شماتیک انواع کمپلکس‌های قابل تشکیل با اتر تاجی/ کاتیون را نشان می‌دهد.

طبق مطالعات انجام‌گرفته توسط یامین و همکارانش، از بین کاتیون‌های بکار برده‌شده در این پژوهش، لیتیم، کمپلکس تو در تو و بقیه کاتیون‌ها کمپلکس پرچینگ با 12C4 تشکیل می‌دهند. همچنین محاسبات آن‌ها نشان داد که براساس انرژی پیوند این کمپلکس‌ها، کمپلکس لیتیم/ 12C4 دارای بیشترین پایداری و پس از آن به ترتیب سدیم و پتاسیم می‌باشند [۲۴].

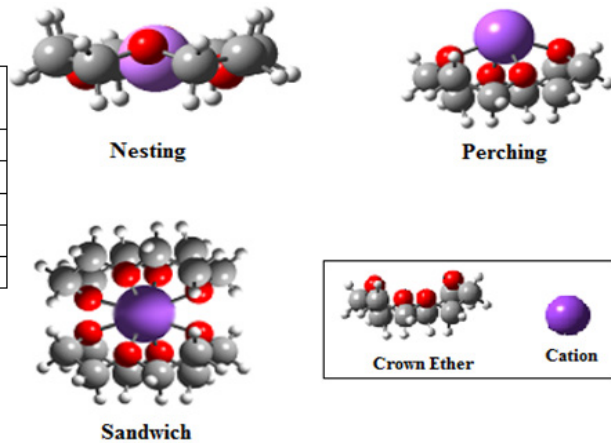
با توجه به نمودار شکل ۷، با افزایش میزان 12C4، شار عبوری یون‌ها کاهش می‌یابد و این موضوع می‌تواند با این حقیقت توضیح داده‌شود که با زیاد شدن اتر تاجی، قابلیت حل شدن در PIM از بین می‌رود و می‌توان گفت فاز غشا اشباع از اتر تاجی می‌شود و



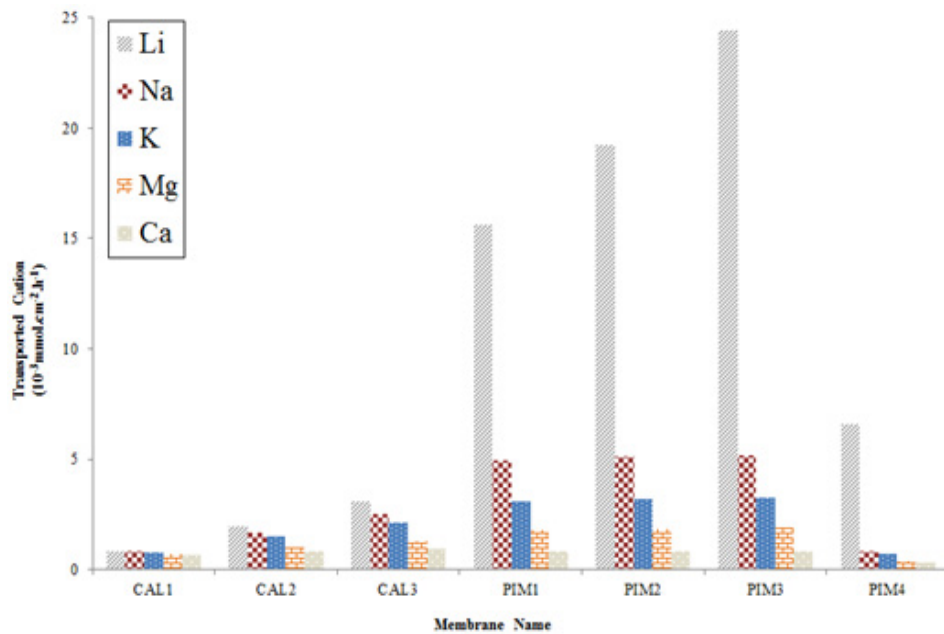
شکل ۵) زاویه تماس غشاهای سنتز شده

جدول ۲) شعاع حفره برخی از اترهای تاجی و شعاع برخی از یون‌ها

شعاع یونی کاتیون (Å)	کاتیون	شعاع حفره اتر تاجی (Å)	اتر تاجی
۰/۶۸	Li ⁺	۰/۶ ~ ۰/۷	12-Crown-4
۰/۹۵	Na ⁺	۰/۸۶ ~ ۰/۹۲	15-Crown-5
۱/۳۳	K ⁺	۱/۳ ~ ۱/۶	18-Crown-6
۰/۶۵	Mg ²⁺	۱/۷ ~ ۲/۱	21-Crown-7
۰/۹۹	Ca ²⁺	۱/۱	[2,2,1] Cryptand



شکل ۶) شماتیک انواع کمپلکس‌های اتر تاجی/کاتیون [۲۳]



شکل ۷) شار کاتیون‌ها برای غشاهای سنتز شده

کاتیون اندازه‌گیری شد و پس از آن اتر تاجی با درصدهای مختلف به ترکیب بهینه قبلی افزوده و مورد بررسی قرار گرفت. میزان بهینه مواد بکار گرفته شده، با توجه به شار غشا، برای پلیمر، مایع یونی و اتر تاجی به ترتیب برابر با ۱، ۱/۵ و ۰/۷۵ گرم بدست آمد.

پس از آن، اتر تاجی و کمپلکس تشکیل شده به صورت بلورهایی در فاز غشا رسوب می‌کند.

۴) نتیجه گیری

باتوجه به افزایش چشمگیر تقاضا برای یون لیتیم در صنعت، نیاز به استفاده از روش‌های نوین برای جداسازی آن احساس می‌شود. به این منظور، در این پژوهش غشای PIM جدید سنتز شد. این غشا با استفاده از سلولز استات به عنوان پلیمر پایه، مایع یونی BMIM-Cl به منظور پلاستی‌سایزر و ایجاد محیطی برای حرکت کمپلکس حامل /یون و از 12C4 به عنوان حامل یون استفاده شد. تاثیر هر جز در ساختار و عملکرد غشا بررسی شد. به این صورت که ابتدا مایع یونی با درصدهای مختلف به پلیمر افزوده شد و شار عبوری

J, Charewicz W, Amiri-Eliasi B. Separation and Removal of Metal Ionic Species by Polymer Inclusion Membranes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*; 146(3): 643-650, 2000.

[12] Kozłowski C, Girek T, Walkowiak W, Kozioł J. Application of hydrophobic β -cyclodextrin polymer in separation of metal ions by plasticized membranes. *Separation and Purification Technology*; 46(3): 136-144, 2005.

[13] Ulewicz M, Lesinska U, Bochenska M, Walkowiak W. Facilitated transport of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions through polymer inclusion membranes with calix[4]-crown-6 derivatives. *Separation and Purification Technology*; 54(3): 299-305, 2007.

[14] Pereira N, St John A, Cattrall R, Perera J, Kolev S. Influence of the composition of polymer inclusion membranes on their homogeneity and flexibility. *Desalination*; 236(1): 327-333, 2009.

[15] Baba Y, Kubota F, Goto M, Cattrall R, Kolev S. Separation of cobalt(II) from manganese(II) using a polymer inclusion membrane with N-[N,N-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]glycine (D2EHAG) as the extractant/carrier. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*; 91(5): 1320-1326, 2015.

[16] Turgut H, Eyupoglu V, Kumbasar R, Sisman I. Alkyl chain length dependent Cr(VI) transport by polymer inclusion membrane using room temperature ionic liquids as carrier and PVDF-co-HFP as polymer matrix. *Separation and Purification Technology*; 175: 406-417, 2017.

[17] Drioli E, Davoli M, Macchi P, Bounomenna MG. Poly(vinylidene fluoride) membranes by phase inversion: the role the casting and coagulation conditions play in their morphology, crystalline structure and properties. *European Polymer Journal*; 43(4): 1557-1572, 2007.

[18] Pospiech B. Synergistic solvent extraction and transport of Zn (II) and Cu (II) across polymer inclusion membranes with a mixture of TOPO and Aliquat 336. *Journal of Separation Science and Technology*; 49(11): 1706-1712, 2014.

[19] Gierczyk B. Chapter One - NMR Studies of Crown Ether-Cyclodextrin Complexes. *Annual Reports on NMR Spectroscopy*; 80: 1-31, 2013.

[20] Turgut HI, Eyupoglu V, Kumbasar RA, Sisman I. Alkyl chain length dependent Cr(VI) transport by polymer inclusion membrane using room temperature ionic liquids as carrier and PVDF-co-HFP as

[1] Swain B. Separation and purification of lithium by solvent extraction and supported liquid membrane, analysis of their mechanism: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*; 91(10): 2549-2562, 2016.

[2] Kesler S, Gruber P, Medina P, Keoleian G, Everson M, Wallington T. Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geology Reviews*; 48: 55-69, 2012.

[3] Czech B, Babb D, Son B, Bartsch R. Functionalized 13-crown-4, 14-crown-4, 15-crown-4, and 16-crown-4 compounds: synthesis and lithium ion complexation. *Journal of Organic Chemistry*; 49(25): 4805-4810, 1984.

[4] Bartsch R, Goo M, Christian G, Wen X, Czech B, Chapoteau E, Kumar A. Influence of ring substituents and matrix on lithium / sodium selectivity of 14-crown-4 and benzo-13-crown-4-compounds. *Analytica Chimica Acta*; 272(2): 285-292, 1993.

[5] Boulatov R, Du B, Meyers E, Shore Sh. Two Novel Lithium-15-Crown-5 Complexes: An Extended LiCl Chain Stabilized by Crown Ether and a Dimeric Complex Stabilized by Hydrogen Bonding with Water. *Inorganic Chemistry*; 38(20): 4554-4558, 1999.

[6] Bansal B, Chen X, Hossain M. Transport of lithium through a supported liquid membrane of LIX54 and TOPO in kerosene. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*; 44(12): 1327-1336, 2005.

[7] Park H, Yong J, Ik S, Klosterman L, Christopher J. Lithium purification from aqueous solutions using bioinspired redox-active melanin membranes. *Polymer International*; 65(11): 1331-1338, 2016.

[8] Sun Sh, Cai L, Nie X, Song X, Yu J. Separation of magnesium and lithium from brine using a Desal nanofiltration membrane. *Journal of Water Process Engineering*; 7: 210-217, 2015.

[9] Hoshino T. Innovative lithium recovery technique from seawater by using world-first dialysis with a lithium ionic superconductor. *Desalination*; 359: 59-63, 2015.

[10] Sharma A, Patil N, Patwardhan A, Moorthy R, Ghosh P. Synergistic interplay between D2EHFA and TBP towards the extraction of lithium using hollow fiber supported liquid membrane. *Separation Science and Technology*; 51(13): 2242-2254, 2016.

[11] Walkowiak W, Bartsch R, Kozłowski C, Gega

polymer matrix. Journal of Separation and Purification Technology; 175(24): 406-417, 2017.

[21] Steed JW. First- and second-sphere coordination chemistry of alkali metal crown ether complexes. Journal of Coordination Chemistry Reviews; 215(1): 171-221, 2001.

[22] Hu J, Barbour LJ, Gokel GW. Probing alkali metal- π interactions with the side chain residue of tryptophan. Proceeding of The National Academy of Sciences of The United States of America, PNAS; 99(8): 5121-5126, 2002.

[23] Anchaliya D. Synthesis of series of redox switchable naphthaquinone derived ionophores and their use in recognition of metal ions (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}), Thesis for degree of Doctor of Philosophy, Vikram University, Ujjain, 2012.

[24] Yahmin Y, Pranowo HD, Armunanto R. AB initio investigation of 12-crown-4 and benzo-12-crown-4 complexes with Li^+ , Na^+ , K^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Hg^{2+} . Indonesian Journal of Chemistry; 10(1): 106-109, 2010.