



**ESKİŞEHİR
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ**



**BİLECİK
ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

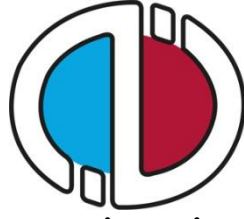
**NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN AYRILMASINDA
KULLANILACAK İYONİK SIVI SENTEZİ VE
GELİŞTİRİLEN İYONOJELLERİN
KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

**Sahra DANDIL
Doktora Tezi**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ**

**İkinci Tez Danışmanı
Dr. Peter NOCKEMANN**

**BİLECİK, 2019
Ref. No: 10248032**



**ESKİŞEHİR
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ**



**BİLECİK
ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

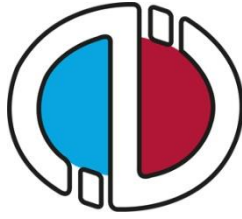
**NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN AYRILMASINDA
KULLANILACAK İYONİK SIVI SENTEZİ VE
GELİŞTİRİLEN İYONOJELLERİN
KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

**Sahra DANDIL
Doktora Tezi**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ**

**İkinci Tez Danışmanı
Dr. Peter NOCKEMANN**

BİLECİK, 2019



**ESKİŞEHİR
ANADOLU UNIVERSITY**



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ
BILECİK
SEYH EDEBALI UNIVERSITY**

**Graduate School of Sciences
Department of Chemical Engineering**

**SYNTHESIS OF IONIC LIQUID FOR THE SEPARATION
OF RARE EARTH ELEMENTS AND INVESTIGATION OF
THE USABILITY OF IMPROVED IONOGELS**

**Sahra DANDIL
Doctoral Thesis**

**Thesis Advisor
Prof. Dr. Caglayan ACIKGOZ**

**Thesis Co-Advisor
Dr. Peter NOCKEMANN**

BİLECİK, 2019



BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA
JÜRİ ONAY FORMU

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 12/04/2019 tarih ve 22-04 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 29/04/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Sahra DANDIL'ın, "Nadir Toprak Elementlerinin Ayrılmasında Kullanılacak İyonik Sıvı Sentezi ve Geliştirilen İyonojellerin Kullanılabilirliğinin İncelenmesi" başlıklı tez çalışması Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında DOKTORA tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof.Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ

ÜYE : Prof.Dr. Ö.Mete KOÇKAR

ÜYE : Prof.Dr. Sermet KABASAKAL

ÜYE : Prof.Dr. Nurcan ÇALIŞ AÇIKBAŞ

ÜYE : Doç.Dr. Aysun ÖZKAN

ONAY

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
.../.../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/ MÜHÜR

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren, desteğini, ilgisini ve hoşgörüsünü hiçbir zaman esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ'e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca gösterdiği anlayış ve hoşgörüsü ile, fikir ve bilgileriyle beni yönlendiren değerli eş danışman hocam Sayın Dr. Peter NOCKEMANN'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmalarım için maddi destek sağlayan Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Çalışmalarımın bir kısmını yürüttüğüm, Queen's University Belfast Ionic Liquid Laboratories personeline, yardım ve anlayışlarını esirgemeyen çalışma ekibime ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Destek ve ilgileri ile tez çalışmalarım boyunca beni yalnız bırakmayan bütün arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayata dair duruşu ve mükemmel kalbi ile hayatıma kattığı herşey için ve bana karşı olan sonsuz sevgisi ve inancıyla bu günlerime geldiğim, her an yanımda hissettiğim babam Şerafettin UĞUR'a sonsuz teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Sonsuz sabır, anlayış ve sevgisiyle beni bu günlerime getiren, hayatımın her anında desteğini ve güvenini hiçbir zaman esirgemeyen, bana daima güç veren annem Sevim UĞUR'a sonsuz teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Gösterdiği büyük sabır, anlayış ve üstün desteğiyle her an kendisini yanımda hissettiren, sevgisi, inancı, güveni ve varlığıyla bana güç veren kardeşim Onurhan UĞUR'a teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Hayatımın her anında cesaret ve desteğiyle beni yalnız bırakmayan, bana hep sabır ve anlayış gösteren, güveni, ilgisi ve sevgisiyle her an yanımda olan sevgili eşim Emre DANDIL'a sonsuz teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Hayatıma girdiği günden beri yaşattığı tarifsiz duygular ve verdiği sonsuz mutluluktan dolayı canım kızım Doğa DANDIL'a sonsuz teşekkür ederim.

BEYANNAME

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kılavuzu'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tez içindeki tüm verileri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun olarak sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu Üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

29/04/2019**Sahra DANDIL**

ÖZET

Tez çalışması kapsamında malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş bir iyonik sıvı ([MAL][NTf₂]) sentezlendi. İyonik sıvının sentezi dört aşamada gerçekleştirildi ve yapısı NMR, FTIR ve HRMS analizleri ile aydınlatıldı. Çalışmaların ilk kısmında, sentezlenen iyonik sıvı kullanılarak Nd, Dy, Eu, La, Lu, Y ve Yb NTE'lerinin, Ba, Mg, Al, Fe, Ni ve Co metallерinin, yeşil, mavi ve kırmızı fosforların ve Nd/Dy ve Eu/Zn karışımlarının asidik ortamda sıvı - sıvı ekstraksiyonları gerçekleştirildi. Ekstraksiyon çalışmaları pH'a bağlı olarak sürdürüldü ve metal konsantrasyonları ICP analizi ile belirlendi. Daha sonra sentezlenen iyonik sıvıya katı bir form kazandırmak amacıyla; iyonik sıvı bir silika kaynağı (TMOS, TEOS, MTMS) ve hem çözücü hem de katalizör olarak kullanılan formik asit ile iyonojel haline getirildi. İyonojel oluşumu için silika kaynağı cinsi, bileşenlerin molar oranları, jelleşme zamanı ve yaşlandırma zamanı gibi sistem parametreleri incelendi. İyonojeller BET, SEM, TEM, FTIR, Raman, TGA, XRD, UV-Vis, CHN-S analizleri ve sertlik testi ile karakterize edildi. Son olarak, elde edilen iyonojellerin endüstriyel olarak büyük öneme sahip Eu/Zn karışımlarının ayırımında membran olarak kullanılabilirliği test edildi. Membran sistem çalışmalarında kullanılmak üzere bir cam difüzyon hücresi tasarlandı ve ayırımın gerçekleşebilmesi için sistem parametreleri çalışıldı. Elde edilen sonuçlara göre; malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvının La(III), Dy(III), Yb(III) ve Lu(III) ayırımında sırasıyla % 71, % 92, % 79 ve % 88 oranında yüksek ekstraksiyon yüzdeleri verdiği ve nadir toprak elementleri için seçicilik gösterdiği belirlendi. Kararlı iyonojeller TEOS: formik asit molar oranı 1 : 8, jelleşme zamanı 96 saat ve yaşlandırma zamanı 8 gün için elde edildi. Sentezlenen iyonojellerin geniş yüzey alanı, gözenekli yapı, termal kararlılık ve amorf yapı gösterdiği belirlendi. Membran sistem çalışmalarında besleme fazı olarak 1 M HCl içinde bulunan Eu/Zn karışımı için alıcı faz olarak 0,1 M Na₂CO₃ kullanıldığında, % 24 oranında Zn(II)'nin alıcı faza geçerek Eu(III)'ten ayrılabilirdiği tespit edildi. Günümüzde birçok farklı alanda yaygın bir şekilde kullanılan NTE'lerin ayırımında, sentezlenen iyonik sıvı ve geliştirilen iyonojellerin kullanılabilirliği yeşil kimya alanında oldukça önemli ve umut vericidir.

Anahtar Kelimeler: İyonik Sıvılar; İyonojeller; Nadir Toprak Elementleri; Membran Sistem; Sıvı - Sıvı Ekstraksiyon.

ABSTRACT

In the study, a malonamide functionalized ionic liquid ([MAL][NTf₂]) was synthesized. The synthesis of ionic liquid was carried out in four steps and the structure was evaluated by NMR, FTIR and HRMS analyzes. In the first part of the study, solvent extractions of Nd, Dy, Eu, La, Lu, Y and Yb rare earth elements, Ba, Mg, Al, Fe, Ni and Co metals, green, blue and red phosphors and Nd / Dy and Eu/Zn mixture were carried out using the synthesized ionic liquid in an acidic medium. The extraction studies were followed depending on pH. The metal concentrations were determined by ICP analysis. Then, in order to give a solid form to the synthesized ionic liquid; the ionogel was synthesized with a silica source (TMOS, TEOS, MTMS) and formic acid used as both a solvent and a catalyst. System parameters such as silica source type, molar ratios of components, gelling time and aging time were investigated for ionogel formation. Ionogels were characterized by BET, SEM, TEM, FTIR, Raman, TGA, XRD, UV-Vis, CHN-S analyses and hardness test. The obtained ionogels were tested for their applicability as a membrane in the separation of industrially important Eu / Zn mixtures. A glass diffusion cell was designed as a membrane system and system parameters were studied to enable the separation. According to the results; [MAL][NTf₂] gave high extraction percentages of 71%, 92%, 79% and 88%, respectively, for La(III), Dy(III), Yb(III) and Lu(III), and showed selectivity for rare earth elements. Ionogels were obtained with the TEOS: formic acid molar ratio of 1 : 8, gelation time of 96 hours and aging time of 8 days. The ionogels synthesized in this way presented high surface area, porous structure, thermal stability and amorphous structure. In the membrane system studies, 24% Zn(II) was transferred to the receiving phase and separated from Eu(III) by using Eu/Zn mixture in 1 M HCl as feed phase and 0.1 M Na₂CO₃ as receiving phase. Nowadays, on the separation of rare earth elements widely used in many different fields, the use of synthesized ionic liquid and developed ionogels is very important and promising for green chemistry.

Key Words: Ionic Liquids; Ionogels; Rare Earth Elements; Membrane System; Solvent Extraction.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
TEŞEKKÜR	I
BEYANNAME	II
ÖZET.....	III
ABSTRACT	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XIII
1. GİRİŞ.....	1
2. NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ.....	5
2.1. Nadir Toprak Elementleri Hakkında Genel Bilgi	5
2.2. Nadir Toprak Elementlerinin Özellikleri	6
2.3. Nadir Toprak Elementlerinin Sınıflandırılması.....	9
2.4. Nadir Toprak Elementlerinin Rezervleri ve Eldesi	10
2.4.1. Nadir toprak maden işleme aşamaları.....	14
2.5. Nadir Toprak Elementlerinin Uygulama Alanları ve Önemi	15
2.6. Dünya’da Nadir Toprak Elementlerinin Bugünkü ve Gelecekteki Durumu	17
3. İYONİK SIVILAR	22
3.1. İyonik Sıvıların Yapıları, Özellikleri ve Uygulama Alanları	22
3.2. İyonik Sıvıların Sentezi.....	27
3.2.1. Kuaternizasyon reaksiyonları	27
3.2.2. Anyon değişim reaksiyonları	28
3.3. Fonksiyonelleştirilmiş İyonik Sıvılar	31
4. NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN AYRIMINDA SIVI - SIVI EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ.....	33
5. NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN AYRIMINDA MEMBRAN TEKNİĞİ	43
6. JELLER VE İYONOJELLER.....	48
6.1. Jeller	48
6.2. İyonojeller	52
6.2.1. İyonojellerin morfolojisi ve özellikleri	57

6.2.2. İyonojellerin uygulamaları.....	60
7. LİTERATÜR ÖZETİ.....	64
8. MATERYAL VE METOTLAR.....	82
8.1. Kullanılan Kimyasallar	82
8.2. Malonamit ile Fonksiyonelleştirilmiş İyonik Sıvının Sentezi.....	82
8.3. Sıvı - Sıvı Ekstraksiyon Çalışmaları	87
8.3.1. Metallerin geri kazanımı	90
8.3.2. İyonik sıvının yeniden kullanımı	90
8.4. İyonojel Sentezi.....	91
8.5. Membran Sistem	91
8.6. Karakterizasyon	93
8.6.1. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi.....	93
8.6.2. Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektroskopisi (HRMS).....	94
8.6.3. İndüktif eşleşmiş plazma - Kütle spektroskopisi (ICP-MS) ve İndüktif eşleşmiş plazma - Optik emisyon spektrometresi (ICP-OES).....	94
8.6.4. Yüzey ve gözenek karakterizasyonu.....	95
8.6.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	96
8.6.6. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM).....	97
8.6.7. Fourier transform - infrared (FTIR) spektroskopisi.....	98
8.6.8. Raman spektroskopisi	98
8.6.9. Termal analiz	99
8.6.10. X – ışını difraktometresi (XRD)	100
8.6.11. Ultraviyole – görünür bölge (Uv-Vis) spektroskopisi	101
8.6.12. Elementel analiz (CHN-S Analizi)	101
8.6.13. Sertlik testi	102
9. BULGULAR	103
9.1. Malonamit ile Fonksiyonelleştirilmiş İyonik Sıvının Sentezi.....	103
9.1.1. [MAL][NTF ₂]'nin NMR, HRMS ve FTIR analizleri	103
9.2. Sıvı - Sıvı Ekstraksiyon.....	106
9.2.1. NTE'lerin sıvı - sıvı ekstraksiyonu	106
9.2.2. Ana grup ve geçiş metallerinin sıvı - sıvı ekstraksiyonu	107
9.2.3. Fosforların sıvı - sıvı ekstraksiyonu.....	109
9.2.4. Nd/Dy ve Eu/Zn karışımları	112
9.2.5. Geri kazanım ve yeniden kullanılabilirlik.....	114

9.3. İyonojellerin sentezi	116
9.3.1. Gözenek analizi.....	124
9.3.2. SEM analizi	126
9.3.3. TEM analizi	129
9.3.4. FTIR analizi	130
9.3.5. Raman spektroskopisi	131
9.3.6. XRD analizi	133
9.3.7. UV-Vis analizi	135
9.3.8. Elementel analiz.....	135
9.3.9. Sertlik ölçümü.....	135
9.4. Membran Sistemi	136
10. TARTIŞMA	148
11. SONUÇ	163
KAYNAKLAR	164
ÖZGEÇMİŞ.....	177

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Periyodik tablo (Iupac, 2016).....	5
Şekil 2.2. Lantanit elementlerinin yer kabuğunda bulunma yüzdeleri (Jordens, vd., 2013).....	6
Şekil 2.3. Lantanit Daralması (Jordens, vd., 2013).	8
Şekil 2.4. NTE işleme adımlarının şematik gösterimi (Suli, vd., 2017).....	14
Şekil 2.5. Nadir toprak talebi: toplam (solda) ve bireysel NTE pazar payı (sağda) (Zhou, vd., 2017).....	21
Şekil 3.1. İyonik sıvılarda yaygın olarak kullanılan katyon ve anyonlar (Hidayah ve Abidin, 2018).	23
Şekil 3.2. Fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvıların sentezi (Ozokwelu, vd., 2017).....	32
Şekil 5.1. (a) Bulk sıvı membran, (b) emülsiyon sıvı membran, (c) destekli sıvı membran şematik gösterimi (Chen, vd., 2018).	44
Şekil 6.1. Sol-jel prosesi (silikon alkoksit öncü ile), jel oluşumu ve yaşlanması (Marr ve Marr, 2016).....	49
Şekil 6.2. Sürekli faz türleri: (a) makromoleküler, (b) kolloidal (küreler, çubuklar, diskler), (c) moleküler (Marr ve Marr, 2016).....	50
Şekil 6.3. Solventin doğasına göre jellerin sınıflandırılması (Marr ve Marr, 2016). ...	51
Şekil 6.4. (a) jel, (b) arojel, (c) kserojel ve (d) seramik yapının şematik gösterimi (Marr ve Marr, 2016).	51
Şekil 6.5. Farklı türlerde iyonojeller (Le Bideau, vd., 2011).	53
Şekil 6.6. Matris oluşum türüne ve matris tipine göre iyonojellerin sınıflandırılması (Andrzejewska, vd., 2017).	57
Şekil 8.1. N, N, N', N'-tetraizobütilmalonamit sentezi deney düzeneği.....	83
Şekil 8.2. N, N, N', N'-tetraizobütilmalonamit sentez reaksiyonu.	84
Şekil 8.3. 1-(4-bromobütil)-3-bütilimidazolyum bromür sentezi deney düzeneği.....	84
Şekil 8.4. 1-(4-bromobütil)-3-bütilimidazolyum bromür sentez reaksiyonu.	85
Şekil 8.5. 1-(4-bromobütil)-3-bütilimidazolyum bis(triflorometilsulfonil) imid sentez reaksiyonu.	85
Şekil 8.6. Malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvı ([MAL][NTF ₂])'nin görünümü.	86
Şekil 8.7. [MAL][NTF ₂] sentez reaksiyonu.	86
Şekil 8.8. [P ₆₆₆₍₁₄₎][NTf ₂] sentez reaksiyonu.	87
Şekil 8.9. pH 1 - 4 aralığında hazırlanan ana grup ve geçiş metallerinin çözeltileri....	89
Şekil 8.10. Sıvı - sıvı ekstraksiyon prosesinin aşamaları.	89

Şekil 8.11. Membran sistemin şematik gösterimi.	92
Şekil 8.12. Cam difüzyon hücresi.....	92
Şekil 9.1. [MAL][NTF ₂] sentez şeması.....	103
Şekil 9.2. [MAL][NTF ₂] için NMR spektrumu.....	105
Şekil 9.3. Farklı pH'larda hazırlanan 200 ppm'lik besleme çözeltilerinin 0,005 M [MAL][NTF ₂] ile ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ekstraksiyon yüzdeleri.	106
Şekil 9.4. Farklı pH'larda hazırlanan 400 ppm'lik besleme çözeltilerinin 0,005 M [MAL][NTF ₂] ile ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ekstraksiyon yüzdeleri.	108
Şekil 9.5. Farklı pH'larda hazırlanan yeşil fosfor besleme çözeltilerinin 0,02 M [MAL][NTF ₂] ile ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ekstraksiyon yüzdeleri.	109
Şekil 9.6. Farklı pH'larda hazırlanan mavi fosfor besleme çözeltilerinin 0,02 M [MAL][NTF ₂] ile ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ekstraksiyon yüzdeleri.	110
Şekil 9.7. Farklı pH'larda hazırlanan kırmızı fosfor besleme çözeltilerinin 0,02 M [MAL][NTF ₂] ile ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ekstraksiyon yüzdeleri.	111
Şekil 9.8. Farklı pH'larda hazırlanan Nd/Dy karışımlarının 0,02 M [MAL][NTF ₂] ile ekstraksiyonu sonucunda elde edilen metal ekstraksiyon yüzdeleri.	112
Şekil 9.9. Farklı pH'larda hazırlanan Eu/Zn karışımlarının 0,02 M [MAL][NTF ₂] ile metal ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ekstraksiyon yüzdeleri.	113
Şekil 9.10. 0,02 M [MAL][NTF ₂] ve sıyrılan iyonik sıvı kullanılarak Nd/Dy besleme çözeltilerinden sıyrılan metallerin ekstraksiyon yüzdeleri.	115
Şekil 9.11. pH 1'lik HCl kullanılarak sıyrılan Nd(III) ve Dy(III) yüzdesi.....	115
Şekil 9.12. (a) TEOS : formik asit : iyonik sıvı molar konsantrasyonları 1 : 8 : 0.35 için iyonojel örneği, (b) TMOS : formik asit : iyonik sıvı molar konsantrasyonları 1 : 8 : 0.35 için iyonojel örneği.....	123
Şekil 9.13. Sentezlenen iyonojellerin TEOS : formik asit : iyonik sıvı molar oranları (a) 46 kodlu numune (1 : 8 : 0.15) (b) 26 kodlu numune (1 : 8 : 0.25) (c) 27 kodlu numune (1 : 8 : 0.35).	124
Şekil 9.14. İyonojellerin N ₂ sorpsiyon izotermi (Sentezlenen iyonojellerin TEOS : formik asit : iyonik sıvı molar oranları (a) 46 kodlu numune (1 : 8 : 0.15) (b) 26 kodlu numune (1 : 8 : 0.25) (c) 27 kodlu numune (1 : 8 : 0.35)).....	125
Şekil 9.15. Sentezlenen iyonojellerin SEM görüntüleri (Sentezlenen iyonojellerin TEOS : formik asit : iyonik sıvı molar oranları (a) 46 kodlu numune (1 : 8 : 0.15) (b) 26 kodlu numune (1 : 8 : 0.25) (c) 27 kodlu numune (1 : 8 : 0.35)).....	127
Şekil 9.16. İyonik sıvının iyonojellerden uzaklaştırılmasından sonra elde edilen SEM görüntüleri (Sentezlenen iyonojellerin TEOS : formik asit : iyonik sıvı	

- molar oranları (a) 46 kodlu numune (1 : 8 : 0.15) (b) 26 kodlu numune (1 : 8 : 0.25) (c) 27 kodlu numune (1 : 8 : 0.35))..... 129
- Şekil 9.17.** İyonojellere ait TEM görüntüleri (Sentezlenen iyonojellerin TEOS : formik asit : iyonik sıvı molar oranları (a) 46 kodlu numune (1 : 8 : 0.15) (b) 26 kodlu numune (1 : 8 : 0.25) (c) 27 kodlu numune (1 : 8 : 0.35)). 130
- Şekil 9.18.** Malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvı ve iyonojellerin FTIR spektrumları (Sentezlenen iyonojellerin TEOS : formik asit : iyonik sıvı molar oranları 46 kodlu numune (1 : 8 : 0.15), 26 kodlu numune (1 : 8 : 0.25), 27 kodlu numune (1 : 8 : 0.35)). 131
- Şekil 9.19.** İyonojellerin Raman spektrumları (Sentezlenen iyonojellerin TEOS : formik asit : iyonik sıvı molar oranları (a) 46 kodlu numune (1 : 8 : 0.15) (b) 26 kodlu numune (1 : 8 : 0.25) (c) 27 kodlu numune (1 : 8 : 0.35)). 132
- Şekil 9.20.** Malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvı ve iyonojeller için TGA termogramları (Sentezlenen iyonojellerin TEOS : formik asit : iyonik sıvı molar oranları 46 kodlu numune (1 : 8 : 0.15), 26 kodlu numune (1 : 8 : 0.25), 27 kodlu numune (1 : 8 : 0.35)). 133
- Şekil 9.21.** Sentezlenen iyonojellerin XRD desenleri (Sentezlenen iyonojellerin TEOS : formik asit : iyonik sıvı molar oranları (a) 46 kodlu numune (1 : 8 : 0.15) (b) 26 kodlu numune (1 : 8 : 0.25) (c) 27 kodlu numune (1 : 8 : 0.35)).... 134
- Şekil 9.22.** İyonojellerin Shore A sertlik testi sonuçları (Sentezlenen iyonojellerin TEOS : formik asit : iyonik sıvı molar oranları 46 kodlu numune (1 : 8 : 0.15), 26 kodlu numune (1 : 8 : 0.25), 27 kodlu numune (1 : 8 : 0.35)). ... 136
- Şekil 9.23.** Eu(III)'ün membran sistem boyunca geçişinde fazların zamana bağlı pH değişimi. 137
- Şekil 9.24.** Eu(III)'ün membran sistem boyunca geçişinde fazların zamana bağlı konsantrasyon değişimi. 137
- Şekil 9.25.** Zn(II)'nin membran sistem boyunca geçişinde fazların zamana bağlı pH değişimi. 138
- Şekil 9.26.** Zn(II)'nin membran sistem boyunca geçişinde fazların zamana bağlı konsantrasyon değişimi. 139
- Şekil 9.27.** Alıcı faz distile su olduğu durumda Eu/Zn karışımının membran sistem boyunca geçişinde fazların zamana bağlı pH değişimi. 140
- Şekil 9.28.** Alıcı faz distile su olduğu durumda Eu/Zn karışımının membran sistem boyunca geçişinde fazların zamana bağlı (a) Eu(III) ve (b) Zn(II) konsantrasyonu değişimi. 141
- Şekil 9.29.** Alıcı faz Na_2CO_3 olduğu durumda Eu/Zn karışımının membran sistem boyunca geçişinde fazların zamana bağlı pH değişimi. 142
- Şekil 9.30.** Alıcı faz Na_2CO_3 olduğu durumda Eu/Zn karışımının membran sistem boyunca geçişinde fazların Eu(III) ve Zn(II) konsantrasyonu değişimi. ... 143
- Şekil 9.31.** 46 kodlu jel için alıcı faz Na_2CO_3 olduğu durumda Eu/Zn karışımının membran sistem boyunca geçişinde fazların zamana bağlı pH değişimi... 144

- Şekil 9.32.** 46 kodlu jel için alıcı faz Na_2CO_3 olduğu durumda Eu/Zn karışımının membran sistem boyunca geçişinde fazların Eu(III) ve Zn(II) konsantrasyonu değişimi. 145
- Şekil 9.33.** 26 kodlu iyonojel için membran deneyinden sonra alınan SEM ve EDX görüntüleri (İyonojelin molar oranları; 26 kodlu numune: TEOS : formik asit : iyonik sıvı = 1 : 8 : 0.25). 146
- Şekil 9.34.** 46 kodlu jel için membran deneyinden sonra alınan SEM ve EDX görüntüleri (İyonojelin molar oranları; 46 kodlu numune: TEOS : formik asit : iyonik sıvı = 1 : 8 : 0.15). 146
- Şekil 9.35.** Membran deneyleri tamamlandıktan sonra iyonojellerin görünümü ((a) Eu-26-ds-48h, (b) Zn-26-ds-48h, (c) Eu/Zn-26-ds-120h, (d) Eu/Zn-26- Na_2CO_3 -120h). 147

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. Önemli nadir toprak mineralleri (Gupta ve Krishnamurthy, 2005).	13
Çizelge 2.2. Nadir toprak elementlerinin ana uygulamaları (Suli, vd., 2017).	16
Çizelge 9.1. 0,005 M [MAL][NTf ₂] kullanılarak 200 ppm'lik NTE besleme çözeltilerinden NTE'lerin ekstraksiyonu için dağılım oranları.	107
Çizelge 9.2. 0,005 M [MAL][NTf ₂] kullanılarak 400 ppm'lik besleme çözeltilerinden bazı ana grup ve geçiş metallerinin sıvı - sıvı ekstraksiyonu için dağılım oranları.	108
Çizelge 9.3. 0,02 M [MAL][NTf ₂] kullanılarak fosfor besleme çözeltilerinden metal ekstraksiyonu için dağılım oranları.....	111
Çizelge 9.4. 0,02 M [MAL][NTf ₂] kullanılarak Nd/Dy ve Eu/Zn karışımlarından metal ekstraksiyonu için dağılım oranları.....	113
Çizelge 9.5. TMOS ve TMOS/MTMS ile sentezlenen iyonojellerdeki bileşenlerin molar oranları ve görüntüleri.	116
Çizelge 9.6. TEOS ve TEOS/MTMS ile sentezlenen iyonojellerdeki bileşenlerin molar oranları ve görüntüleri.	120
Çizelge 9.7. İyonojellerin gözenek boyutu, yüzey alanı, gözenek hacmi (Sentezlenen iyonojellerin TEOS : formik asit : iyonik sıvı molar oranları, 46 kodlu numune (1 :8 : 0.15), 26 kodlu numune (1 :8 : 0.25), 27 kodlu numune (1 :8 : 0.35)).....	126
Çizelge 9.8. İyonojellerin elementel analiz sonuçları (Sentezlenen iyonojellerin TEOS : formik asit : iyonik sıvı molar oranları 46 kodlu numune (1 : 8 : 0.15), 26 kodlu numune (1 : 8 : 0.25), 27 kodlu numune (1 : 8 : 0.35)).	135

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**Simgeler**

Ag	: Gümüş
Al	: Alüminyum
²⁴¹ Am	: Amerikyum
Au	: Altın
Cd	: Kadmiyum
Ca	: Kalsiyum
Ce	: Seryum
Co	: Kobalt
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
C _{aq}	: Bileşenin sulu fazdaki toplam konsantrasyonu
C _{org}	: Bileşenin organik fazdaki toplam konsantrasyonu
C _e	: Sulu fazdaki metal iyonlarının mol/L olarak denge konsantrasyonu
C ₀	: Sulu fazdaki metal iyonlarının mol/L olarak başlangıç konsantrasyonu
D	: Dağılım oranı
Dy	: Disprosyum
Eu	: Evropiyum
Er	: Erbiyum
% E	: Ekstraksiyon yüzdesi
Fe	: Demir
Gd	: Gadolinyum
Hg	: Civa
Ho	: Holmiyum
La	: Lantan
Lu	: Lutesyum
Ni	: Nikel
Nd	: Neodimyum
²³⁷ Np	: Neptünyum
Pd	: Paladyum
Pm	: Prometyum

Pr	: Praseodim
Pt	: Platin
²³⁹ Pu	: Plütonyum
Ru	: Rutenyum
S _{Av}	: Seçicilik
Sc	: Skandiyum
Sm	: Samaryum
Tb	: Terbiyum
Tm	: Tulyum
²³³ U	: Uranyum
Y	: İtiryum
Yb	: İterbiyum
β _{Av}	: Çözünen dağılım oranı

Kısaltmalar

AgNO ₃	: Gümüş nitrat
AlCl ₃	: Alüminyum klorür
AlCl ₄ ⁻	: Tetrakloroalüminat
AlEtCl ₂	: Etil alüminyum diklorür
A336	: Aliquat 336: Metiltrioktilamonyum klorür [MTONH][Cl]
[A366][CA-12]	: Trikaprilmetilamonyum sec-oktilfenoksi asetik asit
[A336][CA-100]	: Trikaprilmetilamonyum sec-nonilfenoksi asetik asit
[A336][NO ₃]	: Trikaprilmetilamonyum nitrat
BaCl ₂ .2H ₂ O	: Baryum klorür dihidrat
BCl ₃	: Bor triklorür
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
BF ₄ ⁻	: Tetrafloroborat
BJH	: Barrett-Joyner-Halenda
bmim ⁺	: 1-bütül-3-metilimidazolyum
BmimBF ₄	: 1-Bütül-3-metilimidazolyum tetrafloroborat
BMIMCl	: 1-bütül-3-metilimidazolyum klorür
[BMIM][Br]	: 1-bütül-3-metilimidazolyum bromür
BmimClO ₄	: 1-Bütül-3-metilimidazolyum perklorat

BmimCF ₃ CO ₂	: 1-Bütıl-3-metilimidazolyum trifloroasetat
BmimNTf ₂	: 1-Bütıl-3-metilimidazolyum bis[(triflorometil)sulfonyl]imid
BmimOTf	: 1-Bütıl-3-metilimidazolyum triflorometansülfonat
BmimPF ₆	: 1-Bütıl-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat
BMIM TFSI	: 1-butıl-3-metilimidazolyum-bis-(triflorometansulfonyl)imid
[BMPYR][BTA]	: 1-bütıl-1-metilpirolidinyumbis(triflorometilsulfonyl)amid
BPA	: Bisfenol A
[BTNH][BTA]	: Bütiltrimetilamonyumbis(triflorometilsulfonyl)amid
CA-12	: Sec-oktilfenoksi asetik asit
CA-100	: Sec-nonilfenoksi asetik asit
CDCl ₃	: Kloroform-d
CeN ₃ O ₉ .6H ₂ O	: Seryum (III) nitrat hegzahidrat
(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	: Bisperflorometil-sulfonyl)imid
[Chol][DCA]	: Kolindisiyanamid
CH ₂ Cl ₂	: Diklorometan
Cl ⁻	: Klorür
[C _n mim] ⁺	: İmidazolyum katyonu
[C _n mpip] ⁺	: Pırolidinyum katyonu
[C _n py] ⁺	: Pıridinyum katyonu
CoCl ₂ .6H ₂ O	: Kobalt (II) klorür hegzahidrat
CuCl	: Bakır (I) klorür
Cyanex 272	: Bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfinik asit
Cyanex 302	: Di-2,4,4,-trimetilpentil mono-tiyo-fosfinik asit
Cyphos IL 101	: Triheksiltetradesilfosfonyumklorür [THTDP][Cl]
Cyphos IL 102	: Triheksiltetradesilfosfonyumbromür [THTDP][Br]
Cyphos IL 104	: (Triheksil(tetradesil)fosfonyum bis-2,4,4-(trimetilpentil) fosfinat
[C ₁ C ₄ Pyrr][NTf ₂]	: 1-metil-1-butılpirolidinyum bis(triflorometansulfonyl)imid
[C ₂ DMIM][PF ₆]	: 1-etıl-2,3-dimetilimidazolyumheksaflorofosfat
[(C ₂ OCH ₃)MIM][DCA]	: 3-(2-metoksietil)-1-metilimidazolyum disiyanamid
[(C ₃ COOMe)MIM][DCA]	: 1-(4-metoksi-4-oksobutıl)-3-metilimidazolyum disiyanamid

$C_3O_9Tb_2$: Terbiyum (III) karbonat
$[C_4mim][BF_4]$: 1-bütül-3-metilimidazolyum tetrafloroborat
$[C_4mim][PF_6]$: Butilmetilimidazolyum hekzaflorofosfat
$[C_4mim][Tf_2N]$: 1-bütül-3-metilimidazolyum bis(triflorometilsulfonyl)imid
$[C_6mim][Tf_2N]$: 1-heksil-3-metilimidazolyumbis- (triflorometilsülfonyl)imid
$[C_8MIM][PF_6]$: 1-oktil-3-metilimidazolyum- hekzaflorofosfat
$[C_8mim][Tf_2N]$: 1-metil-3-oktilimidazolyum bis[triflorometilsulfonyl]imid
DODGAA	: N, N-dioktildiglisol amik asit
DMDBMA	: V N,N-dimetil- V N,N-dibutilmalonamit
DMDCDEMA	: N,N'-dimetil-N,N'-disikloheksil-2,2'-dodesiloksietil)-malonamit
DMDOHEMA	: N, N-dimetil-N, N-dioktil-2- (2-heksiloksietil) malonamit
DMDPHMA	: V N,N-V dimetil-N,N-difenilmalonamit
DMDPHTDMA	: V N,N-dimetil- V N,N-difeniltetradesilmalonamit
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
$DyCl_3.6H_2O$: Disprosyum (III) klorür hekzahidrat
D_2EHPA	: Di(2-ethylheksil)fosforik asit
EDS	: Enerji dağılım X-ışını spektroskopisi
EELS	: Elektron enerji kaybı spektroskopisi
eim4S	: 1-(1-etil-3-imidazolyo)bütan-4-sülfonyat
EI	: Elektron iyonizasyonu
$[emim][Cl]$: 1-etil-3-metilimidazolyum klorür
$[EMIM]I$: 1-etil-3-metilimidazolyum iyodür
$[EMIM][SCN]$: 1-etil-3- metil imidazolyum tiyosiyanat
EPL	: N-etil piperazinyum laktat
$[EtNH_3][NO_3]$: Etilamonyum nitrat
$EuCl_3.6H_2O$: Evropiyum (III) klorür hekzahidrat
$FeCl_3.6H_2O$: Demir (III) klorür hekzahidrat
FG	: Fonksiyonel grup
FTIR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
[FSI]	: Bis(florysülfonyl)imid
HBF_4	: Floroborik asit
HBr	: Hidrobromik asit

HCl	: Hidroklorik asit
HF	: Hidroflorik asit
HI	: Hidroiyodik asit
HEHEHP	: 2-etilhekzilfosfonik asit mono-2-etilhekzil ester
HNO ₃	: Nitrik asit
¹ H MAS NMR	: ¹ H MAS nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
HP	: 4-benzoil-3-metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on
HRMS	: Yüksek çözünürlüklü kütle spektroskopisi
HYY-2	: Di-(2,3-dimetilbutil)-fosfinik asit
HTf ₂ N	: Bis(triflorometilsülfonil)imid
HTTA	: 2-tenoiltrifloroaseton
H ₂ SO ₄	: Sülfürik asit
H ₃ PO ₄	: Fosforik asit
ICP	: İndüktif eşleşmiş plazma
iOMim D2EHP	: İsooktilmetilimidazolyum bis-2-etilhekzilfosfat
ICP-MS	: İndüktif eşleşmiş plazma - Kütle spektroskopisi
ICP-OES	: İndüktif eşleşmiş plazma - Optik emisyon spektrometresi
LaCl ₃	: Lantan (III) klorür
L-Gel-Pre	: Gizli jel elektrolit öncü
LiFePO ₄	: Lityum demir fosfat
LiNTf ₂	: Lityum bis(triflorometansülfonil)imid
LiTFSI	: Lityum bis(triflorometansülfonil)imid
LuCl ₃ .6H ₂ O	: Lutesyum (III) klorür heksahidrat
MgCl ₂	: Magnezyum klorür
MgSO ₄	: Magnezyum sülfat
MMA	: Metil metakrilat
[MOPIP][NTf ₂]	: 1-etil-1-oktilpiperidinyum bis(triflorometilsülfonil)imid
[MPTPYRRO][NTf ₂]	: 1-metil-1-oktilpiperidinyum bis(triflorometilsülfonil)imid
[MOPYRRO][NTf ₂]	: 1-metil-1-oktil-pirolidinyum bis(triflorometil)sülfonil imid
MS	: Kütle spektrometresi
MSQ	: Metilsiseskioksan
MTMS	: Trimetoksimetilsilan

[MTOA ⁺][Cl ⁻]	: Metiltrioktilamonyum klorür
NaCl	: Sodyum klorür
NaH	: Sodyum hidrür
NaOH	: Sodyum hidroksit
NdFeB	: Neodimyum-demir-bor
NH ₃	: Amonyak
NH ₄ Cl	: Amonyum klorür
NiMH	: Nikel metal hidrit
NTE	: Nadir toprak elementi
Na ₂ CO ₃	: Sodyum karbonat
Na ₂ SO ₄	: Sodyum sülfat
NdCl ₃ .6H ₂ O	: Neodimyum (III) klorür hegzahidrat
NH ₄ BF ₄	: Amonyum tetrafloroborat
NH ₄ [CF ₃ SO ₃]	: Amonyum triflorometansulfonat
NiCl ₂ .6H ₂ O	: Nikel (II) klorür hegzahidrat
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
NO ³⁻	: Nitrat
OES	: Optik emisyon spektrometresi
omim ⁺	: 1-oktil-3-metilimidazolyum
[omim ⁺][BF ₄ ⁻]	: 1-oktil-3- metilimidazolyum tetrafloroborat
[omim ⁺][PF ₆ ⁻]	: 1-oktil-3- metilimidazolyum heksaflorofosfat
[omim ⁺][TfN ₂ ⁻]	: 1-oktil-3-metilimidazolyum bis((triflorometil)sulfonyl)imid
PAFC	: Fosforik asit yakıt hücresi
PC-88A	: 2-etilhekzifosfonik asit mono-2-ethylhekzilester
PDMS	: Polidimetilsiloksan
PEMFC	: Proton değişim membran yakıt hücresi
PF ₆ ⁻	: Hekzaflorofosfat
PMMA	: Polimetil metakrilat
PTFE	: Politetrafloroetilen
PU/PBDO	: Poliüretan-polibütadien elastomer
PVDF	: Poliviniliden florür

PYR _{1,201} TFSI	: N-metoksietil-N-metilpirolidinyum bis(triflorometansülfonil) imid
P350	: Di-(1-metilheptil)metil fosfat
P507	: 2-etilheksil fosfonik asit mono-2-etil heksil ester
[P ₆₆₆₍₁₄₎][Cl]	: Triheksil(tetradesil)fosfonyum klorür
[P ₂₂₂₅][TFSA]	: Trietil-pentil-fosfonyum bis(triflorometil-sulfonil) amid
[P ₆₆₆₁₄][MA]	: Trihekzil(tetradesil)fosfonyum N,N,N',N'-tetra(2-etilhekzil)malonat
[P ₆₆₆₁₄][NO ₃]	: Triheksil(tetradesil)fosfonyum nitrat
[P ₆₆₆₁₄][NTf ₂]	: Trihekziltetradesilfosfonyum bis(triflorometansulfonil)imid
P _{6,6,6,14} Triz	: Tri- hekzil(tetradesil)fosfonyum triazol
RNH ₂	: Primer amonyum halojenür
R ₂ NH	: Sekonder amonyum halojenür
R ₃ N	: Tersiyer amonyum halojenür
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SiO ₂	: Silisyum dioksit
SnCl ₂	: Kalay (II) klorür
SnO ₂	: Kalay dioksit
SO ₄ ²⁻	: Sülfat
TBP	: Tri-n-bütil fosfat
[TBP][PF ₆]	: Tetrabütilfosfonyum-heksaflorofosfat
TBT	: Tetrabütil titanat
TEOS	: Tetraetilortosilikat
TEOT	: Tetraetilortotitanat
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
THF	: Tetrahidrofuran
[TfO]	: Triflorometansülfonat
[TFSI]	: Bis(triflorometilsulfonil)imid
Tg	: Camsı geçiş sıcaklığı
TGA	: Termal gravimetrik analiz
[THTP][DEHP]	: Triheksil(tetradesil)fosfonyum di-(2-etilhekzil)fosfat
TiO ₂	: Titanyum dioksit

TMOS	: Tetrametilortosilikat
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür bölge
VOImPF ₆	: 3-vinil-1-oktil-1H-imidazol-3-yum heksaflorofosfat
XRD	: X – ışını difraktometresi
YCl ₃ .6H ₂ O	: İttriyum (III) klorür hekzahidrat
YbCl ₃ .6H ₂ O	: İterbiyum (III) klorür hekzahidrat
Zn	: Çinko
ZnCl ₂	: Çinko klorür

1. GİRİŞ

Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) Nadir Toprak Element (NTE)'leri 15 lantanit grup elementinin (lantan (La)'dan lutesyum (Lu)'ya kadar atom numarası 57-71 arasında olan elementler) yanı sıra Skandiyum (Sc) ve İttriyum (Y) elementlerinin de yer aldığı 17 elementin bulunduğu bir grup olarak tanımlamaktadır (Zhanheng, 2011, Zhou, vd., 2017).

Günümüzde NTE'ler *ileri teknolojinin gizli kahramanları* olarak tanımlanmaktadır. Mükemmel elektronik, optik, katalitik ve manyetik özelliklere sahip NTE'ler, modern teknolojinin birçok problemine çözüm getirerek geniş bir uygulama alanı bulmaktadır (Zhou, vd., 2017). Katalizörler, metalurji, medikal sistemler, temiz enerji ve askeri savunma sistemleri alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yakıt hücreleri, cep telefonları, ekranlar, yüksek kapasiteli piller, rüzgar enerjisi üretimi için permanent mıknatıslar, yeşil enerji cihazları gibi yeni nesil birçok elektronik ve gelişmiş teknolojik üründe bulunmaktadır (Chelgani, vd., 2015).

İsimlerinin aksine, NTE'lerin yer kürede bol miktarda bulunduğu bilinmektedir. Yakın zamanlara kadar Çin'in maden yataklarının NTE'ler bakımından zengin olduğu ve nadir toprak ürünlerinin üretimi, tüketimi ve ihracatında en büyük paya sahip olduğu bilinmekteydi. Fakat dünyada yeni maden yataklarının keşfedilmesi ve Çin'in rezervlerini bilinçsiz kullanımı sebebiyle bu durum değiştiği belirtilmektedir (Zhanheng, 2011). Buna rağmen günümüzde hala en büyük NTE tedarikçisi olarak bilinen Çin'in uyguladığı ihracat kotaları ve yüksek fiyatlar nedeniyle Dünya genelinde alternatif maden yatakları bulunması, ekonomik bir şekilde çıkarılmaları ve geri kazanımları gibi konular gündeme gelmiştir. Bunların arasında ekonomik ve çevresel açılardan en büyük ilgiyi NTE'lerin geri kazanımı çekmektedir. Modern teknolojiler ve toplum için vazgeçilmez oldukları belirtilen NTE'lerin günümüzde yalnızca % 1'i son ürünlerden geri dönüştürüldüğü, geri kalanının ise atık olarak malzeme döngüsünden çıkarıldığı bilinmektedir (Jowitt, vd., 2018). Doğada bir arada bulunmaları ve benzer özelliklerinden dolayı tek tek ya da grup halinde ayrılmaları zordur (Habashi, 2013).

Gelecek yıllarda artan yeşil enerji piyasası ile birlikte, NTE'lere olan talebin sürekli olarak artacağı tahmin edilmektedir (Zhou, vd., 2017). Avrupa Komisyonu, Haziran 2010'dan bu yana, bölgesel endüstrilerinde ortaya çıkan birçok önemli teknoloji için gerekli olan ve kritik durumda olan 14 malzemenin (metaller veya

metaller grubu) listesini yayınlamaktadır. Avrupa'nın yüksek ithalat bağımlılığı, düşük ikame ve geri dönüşüm oranı ile üretimini yapamadığı NTE'lerin, özellikle ağır NTE'lerin, bu listede yer alması dikkat çekmektedir (Chelgani, vd., 2015).

Çevre dostu kimyanın ilkelerinden bazılarının (örneğin; atık üretiminin önlenmesi, daha güvenli çözücülerin kullanımı ve minyatür yöntemlerin geliştirilmesi) spesifik ve toplam metal analizi için gelişmekte olan tekniklerle doğrudan ilgili olduğu bilinmektedir (Martinis, vd., 2010). NTE'lerin geri dönüşümü ve yeniden kullanımı, madencilik ve işletmede kullanılan enerji tasarrufunda, kaynakların korunmasında ve çevre kirliliği ve sera gazı emisyonlarının azaltılmasında gelecek vaat eden bir alan olarak belirtilmektedir (De Lima, 2016).

Endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan uçucu organik bileşenlerin çoğu, kimyasal işleme endüstrisinde büyük bir endişe sebebidir. Organik solventlerin ana problemleri hem proses ekipmanları hem de çevre için zehirli, uçucu ve yanabilir olmalarıdır. Son zamanlarda, çevre emisyonları ve atık suların kirlenmesi gibi zararlı çevresel etkilerden dolayı birçok çözücünün kullanımı yasaklanmaktadır. Bu nedenlerden dolayı birçok araştırmacı, zararlı kimyasalların yerine çevre dostu alternatifler araştırmaya yani "green engineering" çalışmalarına başlamışlardır. "Green teknolojiler"e uygulanabilen yeni çözücüler arasında iyonik sıvılar oldukça dikkat çekmektedirler (Pham, vd., 2010). Eşsiz özellikleri ile konvansiyonel organik çözücülere alternatif olmaktadır (Yang ve Pan, 2005). Bunlar, *100 °C' nin altındaki sıcaklıklarda eriyebilen organik tuzlar* olarak tanımlanırlar ve oda sıcaklığında sıvı olanlar *oda sıcaklığı iyonik sıvılar* olarak adlandırılırlar (Baysal, 2015).

İyonik sıvılar günümüzde malzeme biliminde hızla artan sayıda çalışmalara konu olmaktadır. 90'lı yıllara kadar geniş elektrokimyasal aralığı, iyonik iletkenliği, üstün kimyasal ve termal kararlılıkları, düşük uçuculukları, solvent özellikleri ve geniş sıvı aralığı nedeniyle temel olarak elektrometalürjide, yüksek sıcaklık bataryalarında ve organik sentezlerde kullanılmışlardır. Daha sonra yeşil kimyada organik sentez ve katalizörler ve enerji üretimi ve depolanmasında elektrolit olarak kullanılmaları yaygınlaşmıştır (Le Bideau, vd., 2007). En ilgi çekici yönlerinden biri polarite, viskozite, yoğunluk ve afinite gibi fizikokimyasal özelliklerinin katyonik ve anyonik bileşenlerin farklı kombinasyonlarıyla değiştirilebilmesidir. Konu üzerine artan ilginin bir sonucu olarak, konvansiyonel organik çözücülere alternatif olarak iyonik sıvılara

odaklanılmıştır. Suda çözünmeyen iyonik sıvılar ayırmada ve analitik kimyada ayırma ortamı olarak farklı potansiyel uygulamalara sahiptirler (Kubota, vd., 2011).

İyonik sıvıların avantajlı özelliklerinden yararlanılmasının yanında, sıvı halde olmaları şekillendirilememeleri, sızıntılara sebep olmaları ve minyatürizasyona engel oluşturmaları gibi durumlara yol açmakta ve bu nedenle birçok cihazdaki kullanılmalarında sınırlamalarla karşılaşmaktadır. Bu nedenle, hangi uygulama olursa olsun katı-hal malzemelerinde iyonik sıvıların avantajlarından faydalanmak istenirken büyük zorluklarla karşılaşmaktadır (Le Bideau, vd., 2007).

İyonik sıvıların ana özelliklerini koruyarak hem sıvı hem de katı özelliklerini birleştiren oldukça önemli bir kompozit sınıfı olarak *iyonojeller* tanımlanmaktadır (Sahrash, vd., 2018). İyonojel, iyonik sıvıların organik, inorganik veya hibrid organik-inorganik bileşen ile hibritleştiği yeni bir hibrid malzemedir (Li, vd., 2013). Çoğunlukla iyonojellerin matris konsantrasyonu çok düşüktür ve örneğin silika matris olduğunda % 2 – 3 arasında değişmektedir. İyonik sıvının kimyası ve diğer faktörlere bağlı olarak iyonojeller sert katıdan yumuşak malzemeye kadar değişiklik göstermektedir. İyonojeller kendilerini çok araştırılan kompozit grubu yapan özelliklerinin yanı sıra önemli mekanik, iletkenlik, termal ve reolojik özellikler de göstermektedirler. Temelde fiziksel ve kimyasal olarak iki iyonojel sınıfı bulunmaktadır. Fiziksel jeller genellikle fiziksel bağlar ya da hidrojen bağı gibi kovalent olmayan etkileşimler sebebiyle jelimsi ya da çamur formlarında bulunmaktadırlar. Kimyasal jeller ise, kovalent etkileşimlerle oluşmakta ve inorganik matris malzemeler içermektedirler (Sahrash, vd., 2018).

Mühendisler için uygun bir ayırma tekniği olarak ekstraksiyon, iki karışmayan fazın (tipik olarak bir organik faz ve bir sulu faz) kullanıldığı enerji verimli bir tekniktir. Bununla birlikte, birçok organik çözücü, toksik ve yanıcı olan uçucu organik bileşenlerdir. Bu geleneksel ayırma tekniğini güvenli ve çevreye duyarlı hale getirmek için kararlılıkları, uçucu olmamaları, ayarlanabilir karışabilirlikleri ve polariteleri nedeniyle iyonik sıvılar kullanılabilir (Zhao, vd., 2005).

Sıvı - sıvı ekstraksiyonu veya solvent ekstraksiyonu, metallerin ayrıştırılması ve saflaştırılması için en sık kullanılan tekniktir. Ayırma, metal iyonu ve ekstraktant arasındaki kimyasal etkileşimlerdeki farklılıklara ve hem organik hem de sulu fazlardaki ilgili kompleksin çözünürlüğündeki farklılıklara dayanmaktadır. Ayırma prosesinin verimliliği pH, sıcaklık, sulu beslemedeki metal iyonlarının konsantrasyonu ve organik

fazda ekstraktantın konsantrasyonu gibi ekstraksiyon parametreleri değiştirilerek ayarlanabilmektedir (Vander Hoogerstraete ve Binnemans, 2014).

Damıtma, kurutma veya buharlaştırma gibi ısı işlemleri olmadan, eşzamanlı olarak ekstraksiyon ve sıyırma işlemlerini birleştiren hibrid bir proses olarak öne çıkan membran teknolojisi de, metal ayırımında büyük ilgi çektiği bilinmektedir (Chen, vd., 2018).

Tez çalışmasında malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş bir iyonik sıvı sentezlenmiştir. Sentezlenen iyonik sıvı ile kritik öneme sahip NTE'lerin (Nd, Dy, Eu, La, Lu, Y, Yb) ve bazı ana grup (Ba, Mg, Al) ve geçiş metalleri (Fe, Ni, Co)'nin sıvı - sıvı ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, sentezlenen iyonik sıvının silika kaynakları kullanılarak iyonojel formuna getirilmesi ve elde edilen iyonojellerin membran olarak metallerin ayırımında kullanılabilirliği üzerine deneysel çalışmalar yapılmıştır.

2. NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ

2.1. Nadir Toprak Elementleri Hakkında Genel Bilgi

NTE'ler periyodik cetveldeki 17 elementin yer aldığı bir element serisidir. Bu seri; La, seryum (Ce), praseodim (Pr), neodimyum (Nd), prometyum (Pm), samaryum (Sm), evropiyum (Eu), gadolinyum (Gd), terbiyum (Tb), disprosyum (Dy), holmiyum (Ho), erbiyum (Er), tulyum (Tm), iterbiyum (Yb) ve Lu'nun yer aldığı 15 metalik lantanit elementinin yanı sıra Sc ve Y elementlerini içermektedir (Zhou, vd., 2017, Zinatloo-Ajabshir, vd., 2018). Sc, Y ve lantanitler serisinin kimyasal özellikleri hemen hemen aynıdır. Bu nedenle Sc ve Y, lantanitlerle birlikte NTE grubuna dahil edilmektedirler. Bu elementlerin benzerliği, NTE'lerin bulunduğu rezerv bölgelerinde jeolojik oluşum etkilerinden kaynaklanmaktadır (Hidayah ve Abidin, 2017). Elementlerin periyodik tablosu ve NTE'lerin periyodik tablodaki yeri Şekil 2.1'de gösterilmektedir.

IUPAC Periodic Table of the Elements

1 H hydrogen 1.00784(7)																	2 He helium 4.002602
3 Li lithium 6.941 [6.938, 6.972]	4 Be beryllium 9.0122											5 B boron 10.811 [10.806, 10.821]	6 C carbon 12.011 [12.009, 12.012]	7 N nitrogen 14.0064 [14.0064, 14.0066]	8 O oxygen 15.999 [15.998, 15.999]	9 F fluorine 18.9984 [18.9984, 18.9986]	10 Ne neon 20.180
11 Na sodium 22.98976928 [22.98976928, 22.98976928]	12 Mg magnesium 24.304 [24.304, 24.305]											13 Al aluminum 26.9815386 [26.9815386, 26.9815386]	14 Si silicon 28.0855 [28.0855, 28.0859]	15 P phosphorus 30.973762 [30.973762, 30.973762]	16 S sulfur 32.06 [32.059, 32.070]	17 Cl chlorine 35.45 [35.446, 35.457]	18 Ar argon 39.948 [39.948, 39.948]
19 K potassium 39.0983 [39.0983, 39.0983]	20 Ca calcium 40.078 [40.078, 40.078]	21 Sc scandium 44.955912 [44.955912, 44.955912]	22 Ti titanium 47.867 [47.867, 47.867]	23 V vanadium 50.9415 [50.9415, 50.9415]	24 Cr chromium 51.9961 [51.9961, 51.9961]	25 Mn manganese 54.938044 [54.938044, 54.938044]	26 Fe iron 55.845 [55.845, 55.845]	27 Co cobalt 58.933195 [58.933195, 58.933195]	28 Ni nickel 58.6934 [58.6934, 58.6934]	29 Cu copper 63.546 [63.546, 63.546]	30 Zn zinc 65.38 [65.38, 65.38]	31 Ga gallium 69.723 [69.723, 69.723]	32 Ge germanium 72.6305 [72.6305, 72.6305]	33 As arsenic 74.9216 [74.9216, 74.9216]	34 Se selenium 78.9718 [78.9718, 78.9718]	35 Br bromine 79.904 [79.904, 79.904]	36 Kr krypton 83.796 [83.796, 83.796]
37 Rb rubidium 85.4678 [85.4678, 85.4678]	38 Sr strontium 87.62 [87.62, 87.62]	39 Y yttrium 88.905848 [88.905848, 88.905848]	40 Zr zirconium 91.224 [91.224, 91.224]	41 Nb niobium 92.90638 [92.90638, 92.90638]	42 Mo molybdenum 95.94 [95.94, 95.94]	43 Tc technetium 98 [98, 98]	44 Ru ruthenium 101.07 [101.07, 101.07]	45 Rh rhodium 102.9055 [102.9055, 102.9055]	46 Pd palladium 106.42 [106.42, 106.42]	47 Ag silver 107.8682 [107.8682, 107.8682]	48 Cd cadmium 112.411 [112.411, 112.411]	49 In indium 114.818 [114.818, 114.818]	50 Sn tin 118.710 [118.710, 118.710]	51 Sb antimony 121.757 [121.757, 121.757]	52 Te tellurium 127.603 [127.603, 127.603]	53 I iodine 126.905 [126.905, 126.905]	54 Xe xenon 131.29 [131.29, 131.29]
55 Cs caesium 132.90545196 [132.90545196, 132.90545196]	56 Ba barium 137.327 [137.327, 137.327]	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.49 [178.49, 178.49]	73 Ta tantalum 180.94788 [180.94788, 180.94788]	74 W tungsten 183.84 [183.84, 183.84]	75 Re rhenium 186.207 [186.207, 186.207]	76 Os osmium 190.23 [190.23, 190.23]	77 Ir iridium 192.222 [192.222, 192.222]	78 Pt platinum 195.084 [195.084, 195.084]	79 Au gold 196.966569 [196.966569, 196.966569]	80 Hg mercury 200.59 [200.59, 200.59]	81 Tl thallium 204.38 [204.38, 204.38]	82 Pb lead 207.2 [207.2, 207.2]	83 Bi bismuth 208.9804 [208.9804, 208.9804]	84 Po polonium 209 [209, 209]	85 At astatine 210 [210, 210]	86 Rn radon 222 [222, 222]
87 Fr francium 223 [223, 223]	88 Ra radium 226 [226, 226]	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium 261 [261, 261]	105 Db dubnium 262 [262, 262]	106 Sg seaborgium 263 [263, 263]	107 Bh bohrium 264 [264, 264]	108 Hs hassium 265 [265, 265]	109 Mt meitnerium 266 [266, 266]	110 Ds darmstadtium 268 [268, 268]	111 Rg roentgenium 269 [269, 269]	112 Cn copernicium 277 [277, 277]	113 Nh nihonium 278 [278, 278]	114 Fl flerovium 285 [285, 285]	115 Mc moscovium 286 [286, 286]	116 Lv livermorium 287 [287, 287]	117 Ts tennessine 289 [289, 289]	118 Og oganeson 284 [284, 284]
57 La lanthanum 138.90547 [138.90547, 138.90547]	58 Ce cerium 140.12 [140.12, 140.12]	59 Pr praseodymium 140.90764 [140.90764, 140.90764]	60 Nd neodymium 144.24 [144.24, 144.24]	61 Pm promethium 145 [145, 145]	62 Sm samarium 150.36 [150.36, 150.36]	63 Eu europium 151.964 [151.964, 151.964]	64 Gd gadolinium 157.25 [157.25, 157.25]	65 Tb terbium 158.92534 [158.92534, 158.92534]	66 Dy dysprosium 162.50052 [162.50052, 162.50052]	67 Ho holmium 164.93032 [164.93032, 164.93032]	68 Er erbium 167.259 [167.259, 167.259]	69 Tm thulium 168.93002 [168.93002, 168.93002]	70 Yb ytterbium 173.05468 [173.05468, 173.05468]	71 Lu lutetium 174.967 [174.967, 174.967]			
89 Ac actinium 227.03373 [227.03373, 227.03373]	90 Th thorium 232.0377 [232.0377, 232.0377]	91 Pa protactinium 231.036888 [231.036888, 231.036888]	92 U uranium 238.02891 [238.02891, 238.02891]	93 Np neptunium 237 [237, 237]	94 Pu plutonium 244 [244, 244]	95 Am americium 243 [243, 243]	96 Cm curium 247 [247, 247]	97 Bk berkelium 247 [247, 247]	98 Cf californium 251 [251, 251]	99 Es einsteinium 252 [252, 252]	100 Fm fermium 257 [257, 257]	101 Md mendelevium 258 [258, 258]	102 No nobelium 259 [259, 259]	103 Lr lawrencium 260 [260, 260]			

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 28 November 2016. Copyright © 2016 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

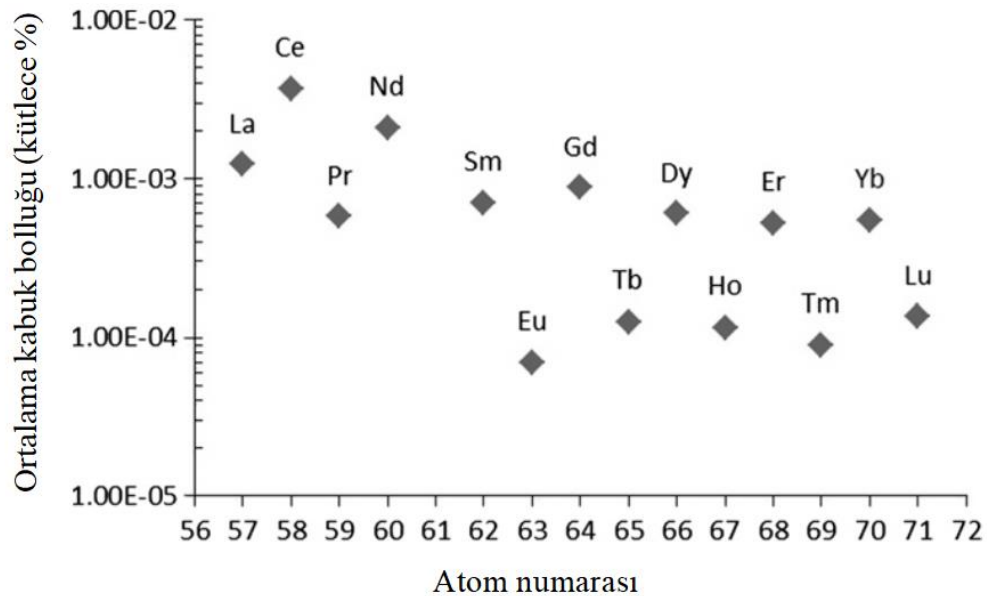
Şekil 2.1. Periyodik tablo (Iupac, 2016).

NTE'ler ilk kez 1788'de keşfedilmişlerdir. 1950'lerden önce dünya çapında yıllık NTE üretimi ve tüketimi 5000 tondan az olup 1960'lara kadar günlük hayatımızda nadiren kullanılmışlardır. 1960'larda nadir toprak uygulamalarının televizyon ekranları, petrol endüstrisi ve bilgisayar sistemleri şeklinde yavaş yavaş gündelik yaşamda yer

almaya başlamasıyla NTE üretimi ve tüketiminde önemli bir artış gözlenmiştir (Zhou, vd., 2017).

2.2. Nadir Toprak Elementlerinin Özellikleri

NTE'ler genellikle ana metallerin mineral yataklarında ana metallerle birlikte ya da nadir toprak yataklarında bulunmaktadırlar (Gwenzi et al., 2018). Bu elementler, yer kabuğunda az miktarda bulunmalarından dolayı değil, ekonomik olarak çıkarılabilecekleri kadar yüksek konsantrasyonlarda bulunmaları zor olduğundan dolayı *nadir topraklar* olarak adlandırılmaktadırlar (Hoenderdaal, vd., 2013). Jeokimyasal özellikleri sebebiyle yer kabuğunda dağınık halde bulunmakta ve bir arada olma eğilimindedirler (Zinatloo-Ajabshir, vd., 2018). NTE'lerden Pm doğada kendiliğinden oluşmamaktadır. Bunun dışındaki elementlerin ise, isimlerinin aksine yer kabuğundaki miktarları gümüş (Ag) ve altın (Au) gibi yaygın ve bol bulunduğu bilinen bazı elementlerden fazladır (Gwenzi, vd., 2018). Diğer bir deyişle; nadir toprakların doğada nadir olarak bulunmadığı bilinmektedir. Bu durum, hafif NTE'ler için daha doğrudur, ağır NTE'ler daha az yaygın şekilde bulunmaktadırlar (Kanazawa ve Kamitani, 2006). Şekil 2.2 NTE'lerin ortalama kabuk bolluklarını göstermektedir.



Şekil 2.2. Lantanit elementlerinin yer kabuğunda bulunma yüzdeleri (Jordens, vd., 2013).

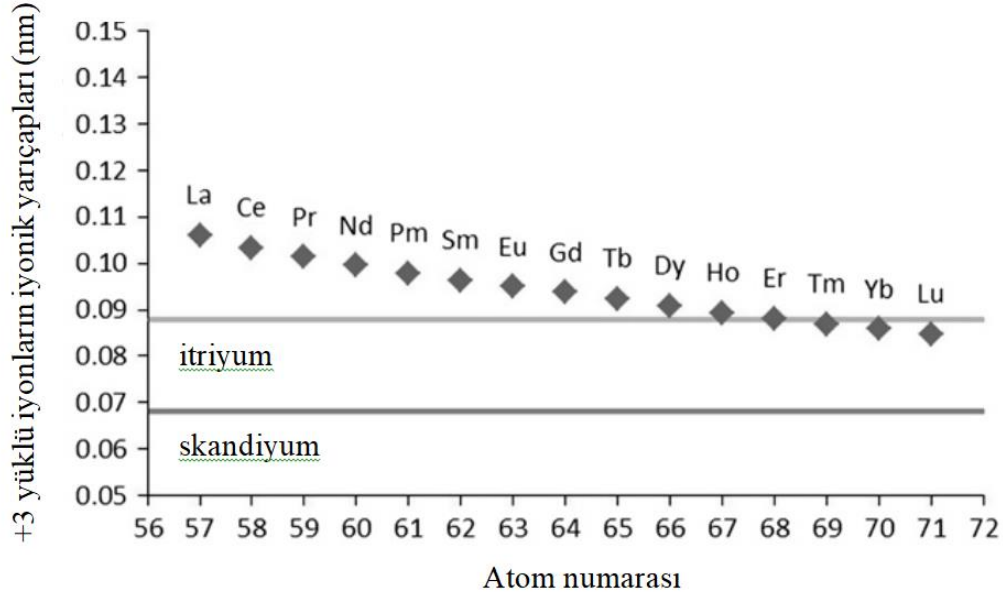
NTE'ler, yer kabuğunun üst kısmında oldukça bol miktarda bulunmaktadır. En bol miktarda bulunan NTE'lerden Ce ve La'nın kabuksal bolluğu, sırasıyla, 63 ppm ve 31 ppm'dir ve bu değerler bakır (Cu) (28 ppm) ve kurşun (Pb) (17 ppm)'nin ortalama kabuksal konsantrasyonlarından daha fazladır. Sırasıyla 0.30 ppm ve 0.31 ppm miktarlarında bulunan Tm ve Lu, NTE'lerin en nadir görülenleridir, fakat yine de Au (0.0015 ppm), Ag (0.053 ppm) ve platin grubu gibi değerli elementlerden daha fazla miktarda bulunmaktadır. NTE'lerin kabuktaki toplam miktarı 169 ppm'dir. Hafif NTE'lerin miktarı (La ila Gd) ağır NTE'lerin miktarından (31.34 ppm) çok daha fazladır ve 137.8 ppm'dir (Zhou, vd., 2017).

Bununla birlikte, belirli bir elementin yer küredeki miktarı, her zaman kullanım ve işletmesinin kolay olduğu anlamına gelmemektedir. İşletmenin yapılabilirliği genellikle jeoloji, sınıf, tonaj, mevcut proses teknolojileri, maliyetler ve ilgili çevresel konulara bağlıdır. NTE'ler düşük fiyatlı olarak çıkarılabilmeleri açısından uygun miktarlarda bir arada bulunmazlar ve benzer iyonik yarıçapları ekonomik bir şekilde çıkarılıp geri kazanılmalarını zorlaştırmaktadır. Ayrıca, birçok üç değerlikli NTE, Ca^{2+} , Th^{4+} ve U^{4+} ile aynı iyonik yarıçapa sahiptir ve bu nedenle NTE minerallerinde kalsiyum (Ca), toryum (Th) ve uranyum (U) da bulunmaktadır. Bu sebeplerden dolayı NTE yatakları birçok çevresel problemle karşı karşıya kalmaktadır. Bunun bir sonucu olarak da Dünya'da NTE üretimi yalnızca birkaç ülke tarafından yapılmaktadır (Zhou, vd., 2017).

NTE'lerin nispi bolluk eğilimi düzenlidir ve Oddo-Harkins Kuralına uymaktadır. Oddo-Harkins kuralı, çift atom numarasına sahip elementlerin tek atom numarasına sahip olanlardan daha bol bulunduğu ve element bolluğunun lantanit serisi boyunca azaldığından bahsetmektedir (Gwenzi, vd., 2018).

Periyodik tablodaki elementlerin iyonik yarıçapı genellikle artan atom numarası ile artarken, NTE'lerin iyonik yarıçapları artan atom numarası ile azalma göstermektedir. *Lantanit daralması* olarak adlandırılan bu durum, lantanit serisinde ilerlerken artan çekirdek yüküyle (artan atom numarasına bağlı olarak) bu elementlerin elektron kabuklarının atomun çekirdeğine daha yakın çekilmesiyle açıklanabilmektedir. Bu artan çekim eklenen elektronlarla dengelenememektedir. Çünkü lantanit serisinin eklenen elektronları komşu alt kabuklardan yoğun bir şekilde korunan bir iç 4f alt

kabuğu işgal etmektedirler. Şekil 2.3, +3 yüklü NTE iyonlarının iyonik yarıçaplarını göstermektedir (Jordens, vd., 2013).



Şekil 2.3. Lantanit Daralması (Jordens, vd., 2013).

İyonik yarıçaplardaki benzerlikler, NTE'lerin çoğu mineralde birbirinin yerine geçebileceği ve dolayısıyla ayrılmalarının çok zor olduğu anlamına gelmektedir (Jordens, vd., 2013).

NTE'ler ve bileşikleri, benzersiz elektronik konfigürasyonları nedeniyle oldukça reaktiftirler. Çoğu metal olmayan elementler (hidrojen (H), oksijen (O), kükürt (S) gibi) ile kolaylıkla reaksiyona girmektedirler. NTE'ler ayrıca çeşitli inorganik (karbonatlar, fosfatlar gibi) ve organik (hümitik ve fulvik asitler gibi) ligandlarla iyonik NTE - ligand kompleksleri oluşturmaktadırlar (Gwenzi, vd., 2018).

NTE'lerin fizikokimyasal özelliklerindeki benzerlikler elektronik yapılarına bağlıdır. Her ne kadar NTE'ler benzer elektron konfigürasyonlarına sahip olsalar da, endüstriyel uygulamalar için geniş bir teknoloji yelpazesinde kendilerini değerli kılan eşsiz fiziksel ve kimyasal özellikleri mevcuttur (Gwenzi, vd., 2018, Jowitt, vd., 2018). Genellikle +3 oksidasyon durumuna ulaşırlar, ağırlıklı olarak kararlıdır ve lantanit daralması söz konusudur. +4 ve +2 oksidasyon durumları da sırasıyla Ce ve Eu'da yaygındır. Bununla birlikte, Eu redoks koşullarına oldukça duyarlıdır ve +2 oksidasyon durumu normal sıcaklık koşullarında değil hidrotermal sıvılardaki gibi yalnızca sıcak

hava koşullarında geçerlidir. Eu için +2 oksidasyon durumu, +3 durumuna göre mobilitiyi artırırken, Ce için +4 oksidasyon durumu bir çökelti verir. NTE'ler kolayca oksitlendiklerinden dolayı, indirgenmeye dirençli metaller için indirgeyici ajan olarak kullanılırlar (Gwenzi, vd., 2018). NTE'lerin özellikleri kimyasal olarak, bu elementlerin çoğunun 4f elektron orbitallerini kısmen işgal ettiği gerçeğinden türetilmiştir (Jowitt, vd., 2018).

2.3. Nadir Toprak Elementlerinin Sınıflandırılması

NTE'lerin sınıflandırılmasında birçok görüş ileri sürülmektedir. Bu görüşler herbir NTE'nin karakteristikleri, kimyasal verileri, iyonik yarıçapı ve elektron konfigürasyonuna göre ortaya koyulmuştur (Hidayah ve Abidin, 2018).

Elektron kabuğunun yapısına bağlı olarak NTE'ler, hafif NTE'ler ve ağır NTE'ler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadırlar. Fakat, hangi elementin hafif NTE hangisinin ağır NTE olduğuyla ilgili ortak bir sınıflandırma bulunmamaktadır. Birleşik Devletler Jeoloji Araştırmaları Ajansı (U.S. Geological Survey-USGS)'na göre; La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, ve Gd hafif NTE'ler olarak sınıflandırılırken, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ve Lu ağır NTE'ler sınıfına dahil edilmektedir. Lantanitlere benzer özellikleri nedeniyle NTE olarak sınıflandırılan Sc ve Y'den ise Y, ağır NTE'lere benzer özellikler taşıdığından ağır NTE'ler olarak sınıflandırılmaktadır. Sc ise diğer NTE'ler ile aynı maden yatağından çıkarılmadığından hafif NTE ya da ağır NTE olarak bir sınıflandırmaya dahil edilmemektedir (Zhou, vd., 2017). Şekil 2.3, benzer iyonik yarıçap ve kimyasal özellikler temelinde, Y'nin neden ağır NTE olarak kabul edildiği ve çok daha küçük iyonik yarıçapa sahip Sc'nin neden bir alt gruba dahil edilmediğini açık bir şekilde göstermektedir (Bkz. Şekil 2.3) (Jordens, vd., 2013).

Bunlara ek olarak, az sayıda da olsa bazı kaynaklar hafif NTE'lere ve ağır NTE'lere Sm, Eu ve Gd'nin yer aldığı orta NTE'ler olarak üçüncü bir sınıflandırma daha eklemektedirler. Ortaya çıkan bu üçüncü sınıf Nd ve Sm arasında bulunan Pm'den kaynaklanmaktadır. Minerallerde Pm çok az miktarlarda olduğundan çıkarımı ticari olarak yapılabilir değildir. Bu durum, Nd ve Sm arasında bir boşluk oluşturmuş ve hafif NTE'ler ve orta NTE'lerin net bir şekilde ayrılmasına yol açmıştır. Pm, yer kabuğunda çok az miktarlarda bulunmasının dışında, hafif NTE'ler ve ağır NTE'lere göre sodyum fosfatta makul bir çözünürlüğe sahiptir. Bu nedenle, en net sınıflandırmanın hafif

NTE'ler (La-Nd), orta NTE'ler (Sm-Gd) ve ağır NTE'ler (Tb-Lu ve Y) şeklinde olduğu ileri sürülmüştür (Hidayah ve Abidin, 2018)

Farklı bir sınıflandırma olarak da, La'dan Gd'ye kadar olan hafif NTE'ler olarak bilinen ilk 8 element *seryum grup elementleri*, kalan 8 element ise yani; ağır NTE'ler olarak bilinen Tb'den Lu'ya kadar olan elementler ve Y ise *itriyum grup elementleri* olarak da bilinmektedir (Gupta ve Krishnamurthy, 2005).

2.4. Nadir Toprak Elementlerinin Rezervleri ve Eldesi

NTE taşıyan mineraller, kuru arazilerden çıkan mineralli kayalar veya sulu rezervlerden kazılmış olan alüvyon yatağı gibi maden rezervlerinde bulunmaktadır. Farklı yerlerde oluşmuş minerallerin özellikleri bileşimleri açısından farklılık göstermektedir (Hidayah ve Abidin, 2018). 250'den fazla farklı mineralde bulunduğu bilinen NTE'ler saf metaller olarak değil; silikatlar, oksitler, karbonatlar, fosfatlar ve halojenürleri halinde ve birlikte bulunmaktadır (Jordens, vd., 2013). NTE'den başka, benzer özelliklere sahip diğer elementler de NTE'ler ile aynı minerallerde bulunmaktadır. Bununla birlikte, kayacı oluşturan minerallerin çoğunda NTE konsantrasyonu ticari kullanım için ekonomik olarak yeterli değildir (Hidayah ve Abidin, 2018). Bugüne kadar keşfedilmiş nadir toprak minerallerinin birçoğu 10 ila 300 ppm arasında değişen çok düşük konsantrasyonlarda NTE içermektedirler (Jordens, vd., 2013).

Bunlara ek olarak, gübre için gerekli fosforik asitin üretiminde kullanılan ve az miktarda NTE içeren kaya fosfatı, nadir toprak metalleri için ikincil kaynak olarak kabul edilmektedir. Fosfat kayalar, kullanılan kaya fosfatı kaynağına bağlı olarak cevherde genellikle yaklaşık olarak 50 ila 300 mg/kg U ve <100 mg/kg diğer nadir toprakları içermektedirler (Radhika, Kumar, Kantam, & Reddy, 2010).

Temel ticari NTE mineral kaynakları; bastnazit [NTE(CO₃)]F (% 70–75 nadir toprak oksitleri), monazit (NTE)PO₄ (% 55–60 nadir toprak oksitleri) ve ksenotim (NTE)PO₄ (% 55–60 nadir toprak oksitleri)'dir (Chelgani, vd., 2015). Nadir toprak mineralleri sayıca çok olsa da, dünyadaki tüm nadir toprak kaynaklarının yaklaşık % 95'i sadece bu 3 minerale aittir ve sırasıyla en bol bastnazit, sonra monazit ve en son ksenotim bulunmaktadır (Gupta ve Krishnamurthy, 2005).

Bastnazit: Bastnazit, nadir toprak içeriği olarak başlıca Ce, La, Pr ve Nd (toplam nadir toprak oksitlerin % 97.95'i) olmak üzere yaklaşık % 70 nadir toprak oksit içeren,

bir florokarbonat mineralidir. Bastnazit seçici, seryum tipi bir mineral olarak düşünülmektedir, ancak bu sınıflandırmalar lantanit elementlerinin değiştirilebilir yapısı nedeniyle mutlak değildir (Jordens, vd., 2013). Bastnazitin genel formülü $Ce(CO_3)F$ 'dir ve çoğunlukla Ce, La, Pr ve Nd gibi hafif NTE'leri içeren temel NTE mineral yataklarından biridir. Düşük oranlarda ağır NTE'ler de bulunmaktadır. Ağır NTE'lerden sadece Y düzenli olarak bulunmaktadır. Ne U ne de Th içeren bastnazit, birincil hafif NTE cevher minerali olarak monazitin yerine geçmiştir. Bastnazit, hiçbir zaman yüksek miktarlarda bulunmamasına rağmen, yaygın bir mineraldir. Bastnazit karbonatitler, maden damar tortuları, metamorfik kayaçlar ve pegmatitler gibi çeşitli volkanik kayaçta oluşmaktadır. Ana cevher yatakları genellikle karbonatit girişimleriyle ilişkilidir (Voncken, 2016).

Monazit: Monazit bir Ce ve La fosfattır ve Ce'nin ana ticari kaynağıdır. Ayrıca Th, La ve önemli miktarda U için önemli bir kaynağı temsil etmektedir (Chelgani, vd., 2015). Monazitin genel formülü $CePO_4$ 'dür. İsmi, monazitin izole kristalleri nedeniyle "yalnız kalmak" anlamına gelen Yunanca "monazeis" kelimesinden türetilmiştir ve ilk bulunduğu zaman oldukça nadir olduğu bir gerçektir. Ce'nin yanı sıra diğer NTE'leri de içermektedir. Bunlar genellikle hafif NTE'lerdir (La, Ce, Pr, Nd ve Sm). Nadir topraklar her zaman bir karışım halinde bulunmaktadır. Genellikle Th ve/veya U içermektedirler, ancak bunların monazit içindeki miktarları genellikle değerli bir yan ürün olarak çıkarılacak kadar yüksek değildir. Monazit, genellikle granitler ve granodiyoritler ve ilgili pegmatitlerde az miktarda bulunurken, birçok metamorfik kayaçta da görülmektedir (Voncken, 2016).

Ksenotim: Ksenotim ilk kez Norveçli bir uzman tarafından tanımlanmıştır. İsmi Yunanca "xenos-yabancı" ve "time-onur" kelimelerinden almıştır. Kimyasal formülü YPO_4 şeklindedir (Voncken, 2016). Ksenotim, volkanikten tortula ve metamorfik ortamlara kadar birçok kaya türünde yaygın bir mineralidir. Bazı alkali magmatik kayalarda, karbonatlarda ve bazı hidrotermal mineral yataklarında daha yaygındır (Chelgani, vd., 2015). Ksenotim, monazit ve bastnazitin aksine genellikle Y'nin yanı sıra kayda değer miktarda ağır NTE (Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ve Lu) içermektedir (Voncken, 2016). Az miktardaki, hafif NTE'lerin (La - Eu) az miktarları da bulunabilmektedir (Chelgani, vd., 2015). Ksenotim çoğu ağır element olan % 67'ye kadar nadir toprak oksitleri içerebilmektedir. Çoğunlukla Dy, Yb, Er ve Gd ve az

miktarda Tb, Ho, Tm ve Lu içermektedir. Ksenotim bu metaller için ana kaynaktır, fakat monazit gibi yatağın konumuna bağlı olarak aynı zamanda, bir yan ürün veya hasara neden olabilecek Th ve/veya U içermektedir (Voncken, 2016).

Bastnazit, monazit ve ksenotim dışında, iyon emdirilmiş kil, nadir toprak oksitlerinin % 60'ı ile zenginleştirilmiş başka bir NTE kaynağıdır (Hidayah ve Abidin, 2018). Diğer nadir toprak kaynağı olan veya şu anda kullanılan diğer nadir toprak mineralleri arasında apatit, brannerit, öksenit, gadolinit, loparit ve uraninit yer almaktadır. Allanit, apatit ve diğer fosforlu kaynaklar, eudialit, fergusonit, florenit, parisit, perovskit, piroklor, zirkon ve diğer birkaç doğal olarak bulunan nadir toprak taşıyan mineraller de potansiyel nadir toprak kaynakları olarak kabul edilmektedirler (Gupta ve Krishnamurthy, 2005). Çizelge 2.1 önemli nadir toprak minerallerine aittir.

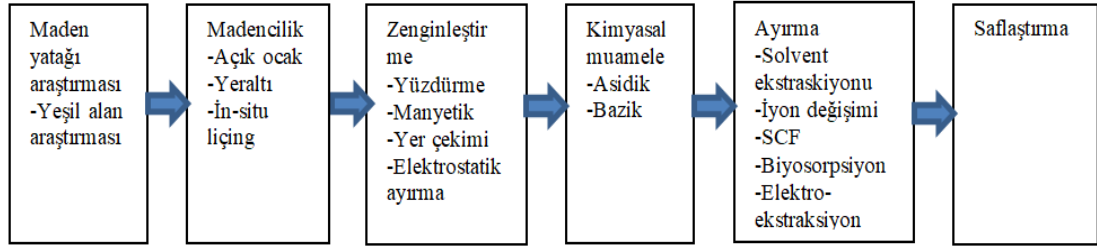
Çizelge 2.1. Önemli nadir toprak mineralleri (Gupta ve Krishnamurthy, 2005).

Mineral	Formül	% Nadir toprak içeriği	% Diğer içerikler
Aeskinit	(Ce, Ca, Th)(Ti, Nb) ₂ O ₆	Ce ₂ O ₃ 15.5-19.5; (Y, Er) ₂ O ₃ 0.9-4.5	TiO ₂ 21.2-24; Nb ₂ O ₅ 23.8-32.5; Ta ₂ O ₅ 0-7; ThO ₂ 11.2-17.5; CaO 2.3-2.7; FeO 2.2- 4.3 ve Sn, Mn, Mg
Bastnazit	(Ce, La, Pr)(CO ₃)F	Ce ₂ O ₃ 36.9-40.5; (La, Pr, ...) ₂ O ₃ 36.3-36.6	CO ₂ 19.8-20.2 F 6.2-8.5
Öksenit	(Y, Ce, Ca, U, Th)(Ti, Nb, Ta) ₂ O ₆	(Y, Er) ₂ O ₃ 18.2-27.7 (Ce, La, ...) ₂ O ₃ 16-30	TiO ₂ 16-30; Nb ₂ O ₅ 4.3-47.4; Ta ₂ O ₅ 1.3-23; ThO ₂ 1-5; UO ₂ 0.4-12
Fergusonit	(Y, Sr, Ce, U)(Nb, Ta, Ti) ₄ O ₄	Y ₂ O ₃ 31-42; (Ce, La, ...) ₂ O ₃ 0.9-6; Er ₂ O ₃ 0-14	(Nb, Ta) ₂ O ₅ 46-57.5; ThO ₂ 1-3.4; UO ₂ 1.2-6; TiO ₂ 0-6 ve ZrO ₂ , SnO ₂ , WO ₃
Gadolinit	(Y, Ce) ₂ FeBe ₂ Si ₂ O ₁₀	Y ₂ O ₃ 30.7-46.5 (Ce, La, ...) ₂ O ₃ 5.23	FeO 10-13.7; SiO ₂ 23-24.5; ThO ₂ 0.3-0.4; BeO 9-10.2 ve Ca, Mg
Loparit	(Na, Ca, Ce, Sr) ₂ (Ti, Ta, Nb) ₂ O ₆	(Ce, La, ...) ₂ O ₃ 32-34	TiO ₂ 39.2-40; (Nb, Ta) ₂ O ₅ 8-11; CaO 4.2-5.2; Na ₂ O 7.8-9 ve Sr, K, Si, Th
Monazit	(Ce, La...) ₂ PO ₄	(Ce, La, ...) ₂ O ₃ 50-68	P ₂ O ₅ 22-31.5; ThO ₂ 4-12; U 0.1-0.3; ZrO ₂ 0'dan 7'ye; SiO ₂ 0'dan 6'ya
Ortit	(Ca, Ce) ₂ (Al, Fe) ₃ Si ₃ O ₁₂ [O, OH]	Ce ₂ O ₃ 0-6; La ₂ O ₃ 0-7 Y ₂ O ₃ 0-8	BeO 3.8 ve ThO ₂
Parisit	Ca(Ce, La...) ₂ (CO ₃)F ₂	Ce ₂ O ₃ 26-31; (La, Nd, ...) ₂ O ₃ 27.3-30.4 Y 8	CaO 10.4-11.4; CO ₂ 23-24.5; F 6-7
Priorit	(Y, Er, Ca, Th)(Ti, Nb) ₂ O ₆	(Y, Er) ₂ O ₃ 21.1-28.7 Ce ₂ O ₃ 3.7-4.3	TiO ₂ 21.8-34; Nb ₂ O ₅ 15-36.7; Ta ₂ O ₅ 0-1.3; CaO 1-4.1; ThO ₂ 0.6-7.9; UO ₂ 0.5-3 FeO 1.4-5.6 SnO ₂ 0-0.3; PbO 0.8; MnO 0-2
Samarskit	(Y, Er, U, Ce, Th) ₄ (Nb, Ta) ₆ O ₂	Y ₂ O ₃ 6.4-14.5; Er ₂ O ₃ 2.7-13.4; Ce ₂ O ₃ 0.25-3.2; La ₂ O ₃ 0.37-1; (Pr, Nd) ₂ O ₃ 0.74-4.2	Nb ₂ O ₅ 2.7-46.8; Ta ₂ O ₅ 1.8-27; ThO ₂ 0-4.2; UO ₂ 4-16 ve Ti, Zr, Sn
Torit	ThSiO ₄		U ₃ O ₈ 10-16
Ksenotim	YPO ₄	Y ₂ O ₃ 52-62	ThO ₂ , UO ₂ 5'e kadar; ZrO ₂ 3; SnO ₂ , SiO ₂ 9
İtroserit	(Ca, Y, Ce, Er) ₂ F ₂ ·3H ₂ O	Ce 8.5-11.5; Y 14.3-37.7	Ca 19.7-32.7 F 37.7-41.6

Nadir toprak içeren minerallerin yatakları Dünya'nın farklı yerlerine dağılmış halde bulunmaktadır. Çin'deki bastnazit, dünya çapında NTE üretiminde en büyük yüzdeye sahiptir; bunu Avustralya ve Hindistan'daki monazit, Rusya'daki loparit ve Malezya'daki ksenotim izlemektedir (Zhou, vd., 2017).

2.4.1. Nadir toprak maden işleme aşamaları

NTE işleme prosesi maden yatağının keşfi, madencilik, cevher zenginleştirme, kimyasal işlem, ayırma, arıtma ve saflaştırma işlemlerini içeren altı ana adımdan oluşmaktadır (Şekil 2.4) (Suli, vd., 2017).



Şekil 2.4. NTE işleme adımlarının şematik gösterimi (Suli, vd., 2017).

NTE işleme süreçleri keşifler ile başlamaktadır. Burada, değerli mineralleri çıkarmak için potansiyel nadir toprak yataklarının yerleri tespit edilmektedir. Au, Cu, nadir toprak mineralleri ve platin (Pt) gibi değerli minerallere olan yüksek talep madencilik süreçleri üzerinde araştırma yapma gereksinimini artırmıştır. İkinci adım, çeşitli mineral ve elementlerin geliştirilmesinde standart bir teknik olan madenciliktir. En çok bilinen 3 madencilik tekniği olan yüzey madenciliği (açık ocak madenciliği), yeraltı madenciliği ve in-situ liçing'ten nadir topraklar için yaygın olarak kullanılanı açık ocak madenciliğidir. Bu teknik, patlatma, kazma gibi yöntemlerle cevherlerin tünellerin duvarlarından çıkarılması ve yüzeye transferini içermektedir. Üçüncü adım, nadir toprak taşıyan minerallerin cevher zenginleştirme sürecidir. Bu süreç, istenmeyen safsızlıkları gidermek veya istenen bir ürünün konsantrasyonunu arttırmak için yapılan fiziksel ayrımı içermektedir. Burada yapılan işlem, kırma ve öğütme gibi boyutlandırma yapılması ve yüzdürme, manyetik ayırma ve yer çekimi yardımıyla ayırma işlemlerinden sonra su giderme yapılarak nadir toprak oksitlerinin diğer minerallerden ayrılmasıdır. Nadir toprak işlemedeki dördüncü adım, kriting prosesi olarak bilinen kimyasal işlemdir. Asit (sülfürik asit (H_2SO_4), hidroklorik asit (HCl), nitrik asit (HNO_3) gibi inorganik asitler) ve alkali (sodyum hidroksit (NaOH), sodyum karbonat (Na_2CO_3)) ile olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilebilmekte ve her iki işlemde de amaç, safsızlıkları gidermek ve yüksek saflıklara ulaşmaktır. Beşinci adım, bireysel nadir

toprak oksitleri saflaştırmak için yapılan ayırma işlemini içermektedir. Bunun için yaygın olarak kullanılan beş yöntem vardır: süperkritik, biyosorpsiyon, elektroekstraksiyon, solvent ekstraksiyonu ve iyon değişimi. Bu metotlar arasında solvent ekstraksiyonu, kimya endüstrilerinde, nadir toprakların bireysel olarak ayrılmasında en çok kullanılan yöntemdir (Suli, vd., 2017).

2.5. Nadir Toprak Elementlerinin Uygulama Alanları ve Önemi

NTE'lerin üstün özellikleri, kullanıldıkları son ürünlere özel manyetik, lüminesans ve mukavemet özellikleri sağlamaktadır (Jowitt, vd., 2018). Mükemmel fonksiyonel malzemeler olarak büyük talep gören nadir toprak ürünleri (Wang, vd., 2011) enerji, petrokimya endüstrisi, savunma sanayi ve yüksek teknoloji ürünü malzemeler gibi birçok alanda önemli rol oynamaktadır (Wang, vd., 2016). Esas olarak yüksek saflıktaki nadir toprak kimyasalları için hammadde olarak kullanıldığı da belirtilen nadir topraklar, mıknatıslar ve seramiklerin yanı sıra elektronik, kimya, metalurji, optik, medikal ve nükleer teknolojilerde de önemli uygulamalara sahiptirler. Piyasada fosforlar, lazerler ve kapasitörler olarak değerli sektörlerde yer almaktadırlar (Radhika, vd., 2010).

Nadir toprakların en çok kullanıldığı uygulama alanlarından biri fosforlardır. Fosforlar yayılan yüksek enerjiyi (kısa dalga boyu) emme ve onları daha düşük enerjiye (daha uzun dalga boyu) dönüştürme özelliğine sahip malzemelerdir. Nadir toprak fosforların üstün parlaklık, enerji verimliliği gibi özelliklerinden dolayı kullanımları mevcuttur. Cep telefonları, bilgisayarlar ve televizyonların ekranlarında, endüstriyel, ticari, otomotiv ve yerleşim yerleri aydınlatmalarında ve florasan lambalarda yaygın kullanımları bulunmaktadır. En sık kullanılanları yeşil, mavi ve kırmızı fosforlardır (Balachandran, 2014).

Suli ve arkadaşları (Suli, vd., 2017) bugünün dünyası için NTE olmadan devam etmenin neredeyse imkansız olduğunu vurgulamaktadırlar. Cep telefonları, bilgisayarlar, dizüstü bilgisayarlar, televizyonlar, hibrid arabalar, rüzgar türbinleri, güneş pilleri, sabit diskler ve dünyadaki nadir toprak yüksek teknoloji uygulamasının diğer ürünleri gibi neredeyse her yeni teknolojik ürünün bu durumu desteklediğini belirtmektedirler. Hibrid motorlar için mıknatısların üretilmesinde Nd elementi kullanılmakta, ayrıca Nd'nin manyetik özelliklerini göreceli olarak daha yüksek sıcaklıklarda tutmak için hibrit arabalarda Tb ve Dy elementleri de eklenmektedir.

Savunma teknolojisi, güneş hücreleri, bilgisayar çipi vb. içeren birçok uygulama Çizelge 2.2’de yer almaktadır. Ayrıca, Y televizyonları renklendirmede, yakıt hücreleri ve floresan lambalar için yaygın olarak kullanılan temel bir maddedir. Ce ve La elementleri çoğunlukla katalitik konvertörlerde uygulanmaktadır. Eu elementi, kompakt floresan ampuller ve televizyonlar için gerekli bir bileşendir (Suli, vd., 2017).

Çizelge 2.2. Nadir toprak elementlerinin ana uygulamaları (Suli, vd., 2017).

Element	Atom numarası	Uygulama Alanı
La	57	Elektron mikroskopik izleyici, stüdyo ışıklandırma, dizüstü bilgisayar bataryaları, kamera mercekleri ve hibrit araba bataryaları
Ce	58	Karbon-ark aydınlatma, Tv renklendirme, floresan aydınlatma, katalitik konvertör
Pr	59	Hibrit arabalarda nikel metal hidrit (NiMH), cam üfleyiciler ve kaynakçılar için cam gözlükler, yüksek yoğunluklu karbon-ark aydınlatma
Nd	60	NiB mıknatıslar (bilgisayarlar, cep telefonları, medikal ekipmanlar, motorlar, rüzgar türbinleri ve ses sistemleri), cam üfleyiciler için özel gözlükler
Pm	61	Uzay aracı ve güdümlü füzeler için atomik bataryalar
Sm	62	Kulaklıklar için mıknatıslar, bazı elektrogitarlar için küçük motorlar ve manyetikler, nükleer reaktörlerde absorber, kanser tedavisi
Eu	63	Euro banknot üzerinde anti-sahtekarlık işaretleri, nükleer reaktör kontrol çubukları, kompakt floresan ampuller
Gd	64	Mikrodalga, manyetik rezonans görüntüleme, renkli televizyon görüntü tüpleri
Tb	65	Rüzgar türbinleri ve hibrit araba motorları için mıknatıs, euro banknotlar için UV ışığı
Dy	66	Hoparlörler, kompakt diskler ve hard diskler, orta kaynak nadir toprak lambalar
Ho	67	Camlar için sarı ya da kırmızı renklendirme, kübik zirkon, nükleer reaktör kontrol çubukları, non-invaziv tıbbi prosedürler için katı-hal lazerleri
Er	68	Nükleer reaktör kontrol çubukları, sırlar ve camlar için renklendirme ajanları, deri için kullanılan lazerler
Tm	69	Euro banknotlarda sahteciliğe karşı lazerler
Yb	70	Deprem veya yer altı patlamalarından kaynaklanan zemin deformasyonlarını izlemek için gerilim ölçerler, katalizörler, fiber lazer amplifikatörü
Lu	71	Katalizörler, pozitron emisyon tomografisi için dedektörler
Y	39	Renkli TV tüplerinde kırmızı rengi sağlayan mikrodalga filtre, yüksek sıcaklık süper iletken YBCO
Sc	21	Havacılık endüstrisi bileşenleri ve bisiklet iskeleti, olta çubukları, golf demir sapları ve beysbol sopaları gibi spor ekipmanları

Günlük uygulamalara spesifik örnek olarak, son yıllarda tarımda tarımsal verimliliğin artmasını sağladığı için NTE içeren gübreler yaygın olarak uygulanmaktadır (Lu, vd., 2003). Nadir toprak katkılı camlar, katı hal lazerleri, dalga kılavuzu lazerleri ve optik yükselteçler gibi uygulanabilirlikleri nedeniyle önemli bir optik sistem sınıfı haline gelmişlerdir (Dias, vd., 2016). Bunun dışında Y, Pr ve Nd kombinasyonu camın darbe direncini arttırmak ve özellikle kaynakçı gözlüklerinde genişleme derecesini azaltmak için kullanılmaktadır (Hidayah ve Abidin, 2018). Tıp alanında kullanımlarına örnek olarak; Gd'nin, klinik ve diagnostik medikal görüntüleme manyetik rezonans görüntüleme kontrast ajanlarında kullanımı verilebilir. Ayrıca, NTE'lerin kanser tedavisi için ilaçların geliştirilmesinde de kullanıldığı bilinmektedir. Bunlara ek olarak, hayvan yemlerinde büyüme destekleyicileri olarak kullanılmaktadırlar; düşük dozda NTE'lerin domuz ve piliçlerde gelişimi arttırdığı bildirilmektedir (Gwenzi, vd., 2018).

2.6. Dünya'da Nadir Toprak Elementlerinin Bugünkü ve Gelecekteki Durumu

NTE'ler Dünyada oldukça geniş bir alana dağılmış haldedir. Yaklaşık 34 ülkede nadir toprak rezervleri bulunmaktadır. Dünya'ya en büyük nadir toprak ürünü sağlayan ülke Çin'dir fakat, tek tedarikçi değildir. Çin'in yanı sıra birçok ülkede maden yatakları bulunmaktadır. Asya'da 14 ve Avrupa'da 6 ülkenin nadir toprak yataklarına sahip olduğu bilinmektedir. Japonya, Greenland, Estonya, Avustralya, Amerika Birleşik Devletleri, Kanada, Güney Afrika ve Brezilya nadir toprak yatakları bulunduran ve işletimini gerçekleştiren ülkeler arasındadır (Zhanheng, 2011).

NTE global üretimi 2016 yılında 126,000 ton nadir toprak oksitleri olarak belirtilmiştir. Bunun % 85'inden Çin, %10'undan Avustralya ve kalan kısmından Malezya, Brezilya, Hindistan, Rusya ve Vietnam'ın sorumlu olduğu bildirilmiştir. Ayrıca, Güney Çin'de, Çin'deki yasal üretimin % 20'si kadar yasa dışı üretimin yapıldığı da bilinmektedir (Zhou, vd., 2017).

Nadir toprak kaynaklarının değerinin anlaşılması ile birlikte, sektörlerde yaşanan ilerlemeler nadir topraklara olan talebi artırmıştır. Yer kürede bulunma durumları göz önüne alındığında bu elementlerin saf halde ve istenilen miktarlarda elde edilmesinin zorluğu daha açık şekilde görülmektedir. Örneğin, mangan ve fosfor üreticileri, en az bulunan NTE'lerden ikisi olan Tb ve Eu'ya ihtiyaç duymaktadır. Bu nedenle bu üreticiler, yer kabuğunda daha bol miktarda bulunan La ve Ce elementlerini gerektiren

bir petrol rafine edici katalizör imalatçısına göre NTE tedarik sorunlarından daha fazla etkilenecektir (Jordens, vd., 2013).

İhracatçı ülkelerin tedarik kısıtlamaları nedeniyle fiyatlarda artışlar yaşanmaktadır (Yang, vd., 2013). Örneğin; Çin son yıllarda kendi kullanımı için nadir toprak ihracatını azaltmıştır (Hoenderdaal, vd., 2013). 2016 yılında Çin Ticaret Bakanlığı'nın, Çin menşeli nadir topraklar için ihracat kotası uygulamaya başlamasıyla, NTE ihracatında % 33 oranında azalma yaşanmıştır. Ayrıca Çin hükümeti, çevresel iyileştirme amacıyla kirli madenleri kapatmak için girişimler başlatmıştır (Suli, vd., 2017).

Bunlara ek olarak, Çin hem iç hem de ihracat pazarları için elektronik ürünlerin ana tüketicisidir. Çin'in ihracatı azaltması sebebiyle, tedarikin sürdürülmesi ve gelecekteki taleplerin karşılanması için Çin dışında da yeni madencilik projelerine ihtiyaç duyulmaktadır (Hoenderdaal, vd., 2013). Çin dışındaki Avustralya, Vietnam ve Amerika'da yeni madenler açılıp NTE üretilmeye başlanmış olsa da, en çok talep gören ağır NTE'lerin, özellikle Dy ve Tb'nin tedariği kısıtlı kalmaktadır. Bunun sebebi yeni açılan bu madenlerin hiçbirinin ağır NTE'lerce zengin olmamasıdır. Bu duruma bir tedbir olarak; ağır NTE'lere talebi azaltmak amacıyla daha az Dy kullanılan alternatif mıknatis teknolojileri geliştirilmeye başlanması örnek verilebilir (Cui, vd., 2018).

2014 ve 2017 yıllarında yayınlanan USGS Minerals Commodities Summaries'e göre, Dy₂O₃'ün ortalama fiyatı 2010 yılında 245 \$/kg iken 2011 yılında 1410 \$/kg'a yükselmiş ve ardından 5 yıl içinde kademeli olarak 185 \$/kg'a gerilemiştir; Nd₂O₃'ün fiyatı da 2010'da 88 \$/kg iken 2011'de 195 \$/kg'a yükselmiş ve 5 yıl içinde 39 \$/kg'a gerilemiştir. 2016 yılında, Nd₂O₃'ün fiyatı tekrar artmaya başlamış ve 2018 yazında, 69 \$/kg'a ulaşırken, Dy₂O₃'ün fiyatı 236 \$/kg'a ulaşmıştır. Nd₂O₃ ortalama fiyatındaki artış, NTE'deki artan talep, Çin hükümetinin NTE kaçakçılığı konusunda sıkı önlemleri ve küçük NTE madenlerinin konsolidasyonu gibi etkenlerin bir araya gelmesi sonucu ortaya çıkmıştır (Cui, vd., 2018).

Sürdürülebilir enerji kaynakları (rüzgar türbinleri gibi)'nin geliştirilmesi ve elektronik cihazların boyutlarının küçültülmesi eğilimi, permanent nadir toprak mıknatıslarına karşı ilginin artmasına yol açmıştır. Bu mıknatis sınıfı, geleneksel ferrit mıknatıslardan çok daha yüksek bir enerji yoğunluğuna sahiptir ve bu da aynı manyetik güç için daha küçük ve daha hafif mıknatısların elde edilmesine olanak sağlamaktadır

(Vander Hoogerstraete, vd., 2013). Küçük cihazlarda permanent mıknatlara ihtiyaç duyulması sebebiyle daha küçük ve daha güçlü kalıcı mıknatlara olan talep sürekli olarak artmaktadır (Hoenderdaal, vd., 2013). Neodimyum-demir-bor (NdFeB) mıknatıslar günümüzde en çok kullanılan (% 98 pazar payı) nadir toprak permanent mıknatıslardır ve bilgisayarlardaki hard disk sürücüler, rüzgar türbinleri, elektrikli araçlar veya klima motorları gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadırlar (Vander Hoogerstraete, vd., 2013). Dy esas olarak permanent mıknatıslarda, mıknatısın yüksek sıcaklıklarda dayanıklılığını sağlamak için kullanılmaktadır (Hoenderdaal, vd., 2013). Uygulama alanına bağlı olarak Dy, NdFeB mıknatıslarındaki toplam nadir toprak içeriğinin % 8'ine kadar eklenebilmektedir (Vander Hoogerstraete, vd., 2013). Bununla birlikte Dy, kısa vadede en kritik NTE'lerden biri olarak kabul edilmektedir. Dy'nin, % 99'dan fazlası Çin'den çıkarılmaktadır. Dy talebinin ise neredeyse % 95'inden permanent mıknatıs endüstrisi sorumludur (Hoenderdaal, vd., 2013). Permanent mıknatıs ayrıca, temiz teknolojiler ve motor, hard disk, hoparlör, sensörler, jeneratörler, rüzgar enerjisi sistemi, hibrid araç, soğutma ve benzeri gibi yüksek teknoloji uygulamalarında da kullanılmaktadır (Suli, vd., 2017).

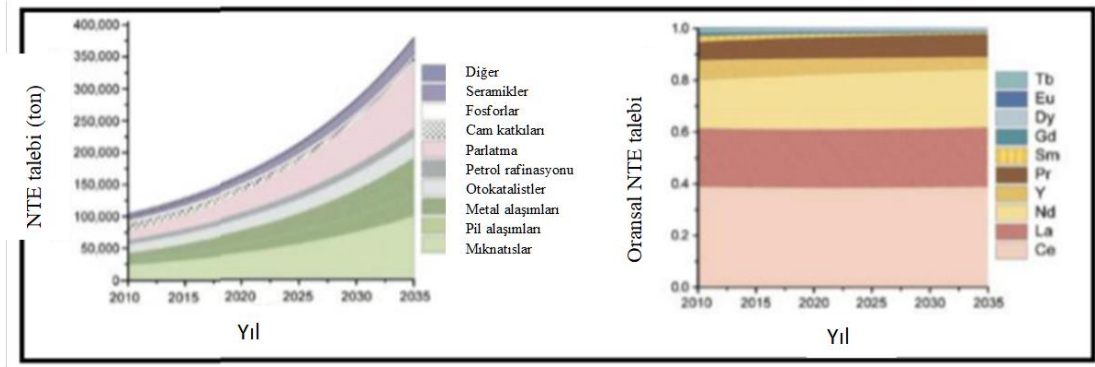
Dy ve diğer NTE'ler için tarihsel fiyat eğilimlerine bakıldığında, tüm NTE'ler arasında en yüksek fiyat artışının Dy'de yaşandığı görülebilmektedir. Bu konuda yapılan bazı tahminlere göre, kısa vadede, tahminen 2020'ye kadar, Dy'ye karşı olan talep arzı geçecektir. Yeni madenlerin geliştirilmesi için çalışılsa bile, madenlerin üretken hale gelmeleri birkaç yıl sürecektir. Uzun vadede ise, 2050 yılına kadar olan talebin karşılanması için yer kabuğunda madencilik için ekonomik açıdan uygun olan, yeterince Dy oksidin bulunması umulmaktadır. Bunların yanı sıra, Dy'nin geri kazanımı ile 2050'de birincil Dy kullanımını % 35 oranında azaltılarak uzun vadede Dy tedarikinin daha da güvenceye alınabileceği düşünülmektedir (Hoenderdaal, vd., 2013).

Farklı bir örnek olarak; Nd, en çok incelenen NTE'lerden biri konumundadır ve aynı zamanda fotonik cihazlar için en etkili malzemelerden biri haline gelmiştir (Dias, vd., 2016). Bunun yanı sıra, Nd elementi yüksek sıcaklıklarda bile özelliklerini stabilize edebilme yeteneğine sahiptir. Nd elementinin elektromanyetik alanının, geleneksel ferritlerden 25 kat daha güçlü olduğu bildirilmiştir. Bir Mercedes S 400 Hibrid aracı yaklaşık 0,5 kg Nd elementi içermektedir. Bununla birlikte, bir rüzgar türbini elektrik üretmek için yaklaşık 200 kg Nd'ye ihtiyaç duymaktadır (Suli, vd., 2017). Ayrıca,

Nd_2O_3 katkılı camlar, özellikle diod lazer kullanılan katı hal lazerlerinde elde edilen son gelişmelerden dolayı yüksek güçlü lazer sistemlerinde uygulanmaktadır (Dias, vd., 2016). Bu durumlara bağlı olarak bazı araştırmacılar tarafından yapılan yorumlara göre; 25 yıl içinde Dy'ye olan talebin % 700'den, Nd'ye olan talebin ise % 2600'den fazla olacağı tahmin edilmektedir (Suli, vd., 2017).

Yakın zamanda Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı, en yüksek tedarik riski sınıfında Nd ve Dy'nin bulunduğu kendi kritik elementlerinin listesini yayınlamıştır. Raporda mümkün olan en kısa zamanda yeni nadir toprak kaynakları bulmanın önemi vurgulanmaktadır. Kritik elementlerin ikame edilmesi ya da Kaliforniya'daki Mountain Pass Mine gibi eski madenlerin yeniden açılması ile ABD'deki sorunun bir kısmının çözülebileceği düşünülmektedir. Ancak Avrupa'nın, kıtasında mevcut olan sadece sınırlı miktarda birincil madenleri bulunmaktadır, bu nedenle teknoferik madencilğe yatırım yapılması gerektiği düşünülmektedir. Ayrıca, Nd için NTE'lerin birincil madenciliği, fazla miktarda La ve Ce üretilmesine yol açmaktadır. Buna *denge problemi* adı verilmektedir (Vander Hoogerstraete, vd., 2013). Yani denge problemi; NTE üretiminde büyük çoğunluğun La ve Ce elementlerine olması, ancak NTE talebinin çoğunlukla Nd veya Dy elementlerine olması durumudur. Bu durumda La ve Ce bol miktarda üretilmesine karşılık, mıknatıslar ve pillerde kullanmak için Nd ve Dy'ye olan talep yalnızca birincil üretim yoluyla karşılanamaz duruma gelmektedir. Bu durumda, geri dönüşüm yoluyla, daha az üretilen Nd ve Dy geri kazanılabileceği üzerinde durulmaktadır (Jowitt, vd., 2018). 2008 yılında, nadir toprak pazarının yaklaşık % 38'i nadir toprak mıknatısları tarafından alınmıştır, bu nedenle mıknatıs geri dönüşümünün tedarik sorununun büyük bir bölümünü çözeceği düşüncesi makul olarak görülmektedir (Vander Hoogerstraete, vd., 2013).

NTE'lerin gelecekteki durumlarına dair yapılan öngörülerde, 2010-2035 yılları arasında bireysel NTE ve NTE'lerin uygulama alanlarında yaşanması tahmin edilen NTE talebi Şekil 2.5'te gösterilmektedir (Zhou, vd., 2017).



Şekil 2.5. Nadir toprak talebi: toplam (solda) ve bireysel NTE pazar payı (sağda) (Zhou, vd., 2017).

Son yıllarda yaşanan geleneksel enerji kaynaklarından temiz enerjiye geçiş nedeniyle, önümüzdeki yıllarda Dünya apında NTE'lere olan ihtiyaçta sürekli artış yaşanacağı belirtilmektedir. Böylece, NTE üretimi için daha yüksek bir talebin ortaya çıkacağı ve uzun vadede istikrarlı bir tedarik zincirine ihtiyaç duyulacağı vurgulanmaktadır (Zhou, vd., 2017).

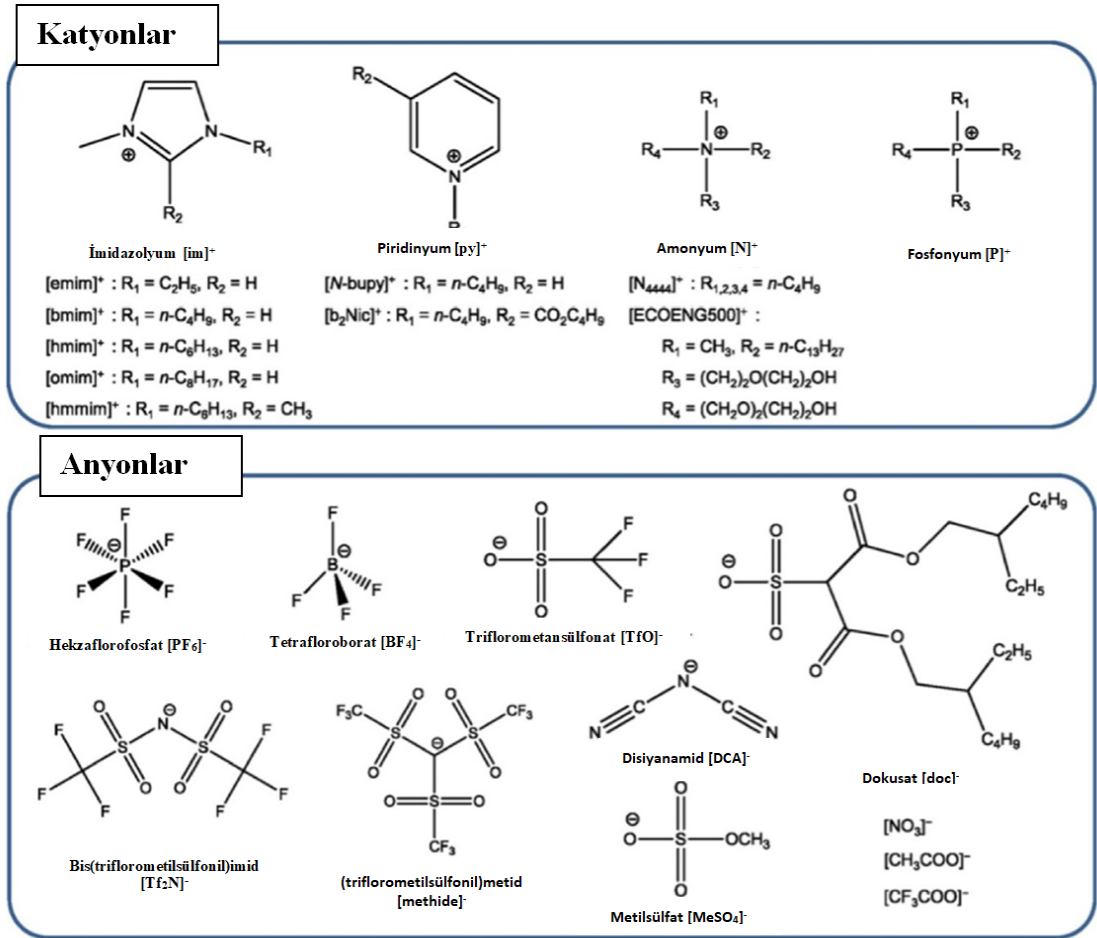
3. İYONİK SIVILAR

İyonik sıvılar, düşük sıcaklıkta ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) sıvı olarak bulunan bir organik tuz grubudur (Zhao, vd., 2005). Oda sıcaklığında sıvı formda bulunan iyonik sıvılar *oda sıcaklığı iyonik sıvılar* ya da *ortam sıcaklığı iyonik sıvılar* olarak adlandırılmaktadırlar (Tian, vd., 2010).

Tarihte ilk olarak 1914'te düşük erime noktasına sahip bir tuz olan etilamonyum nitrat ($[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$) (erime noktası $12\text{ }^{\circ}\text{C}$) keşfedilmiştir. 1990'larda, erime noktası $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin altında olan erimiş tuzların, kimyasal reaksiyonlar için yeni bir özgün ortam oluşturduğu anlaşılmış ve bunlara *oda sıcaklığı iyonik sıvılar* adı verilmiştir. Bununla birlikte elektrokimyacılar hala *oda sıcaklığında erimiş tuzlar* terimini tercih etmektedirler. Günümüze kadar sentezlenen oda sıcaklığı iyonik sıvıların sayısının 500'ü geçtiği bilinmekte ve bu alanda yapılan araştırmalar hızla artmaya devam etmektedir. Düşük erime noktalı tuzların sayısında neredeyse hiçbir sınır yoktur (Marsh, vd., 2004).

3.1. İyonik Sıvıların Yapıları, Özellikleri ve Uygulama Alanları

İyonik sıvılar, kimyada *yeni çözücüler* olarak yaygın bir şekilde tanınmaktadırlar. Klasik organik çözücülere kıyasla, iyonik sıvılar genellikle imidazolyum, pirolidinyum, piridinyum, amonyum veya fosfonyum gibi bulk, simetrik olmayan organik katyonlardan ve çok sayıda farklı inorganik veya organik anyondan oluşmaktadır (Han ve Row, 2010). Şekil 3.1, yaygın olarak kullanılan iyonik sıvıların anyon ve katyon formlarını göstermektedir.



Şekil 3.1. İyonik sıvılarda yaygın olarak kullanılan katyon ve anyonlar (Hidayah ve Abidin, 2018).

İhmal edilebilir buhar basıncı, iyi termal kararlılık, ayarlanabilir viskozite, su ve organik çözücülerle karışabilirlik ve çeşitli organik bileşikler ve metal iyonları için iyi ekstrakte edilebilirlik gibi iyonik sıvıların benzersiz özellikleri temel olarak özel yapılarına bağlıdır. İyonik sıvıların yanıcı ve uçucu olmayan doğası, onları daha güvenli süreçlerin geliştirilmesi için mükemmel bir seçenek haline getirmektedir. Ayrıca, iyonik sıvıların polaritesi, hidrofobisitesi, viskozitesi ve diğer kimyasal ve fiziksel özellikleri katyonik veya anyonik bileşenlerin değiştirilmesi ile düzenlenebilmektedir. İyonik sıvılar, potansiyel uygulamalarını arttıran bu ayarlanabilir doğalarından dolayı *tasarımcı çözücüler* olarak kabul edilmektedirler. Termal kararlılık ve karışabilirlik gibi bazı özellikler, esas olarak anyona bağlıyken, viskozite, yüzey gerilimi ve yoğunluk gibi diğer özellikler katyondaki ve/veya şekildeki ya da simetrideki alkil zincirinin uzunluğuna bağlıdır (Han ve Row, 2010).

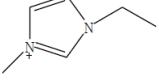
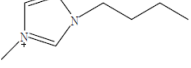
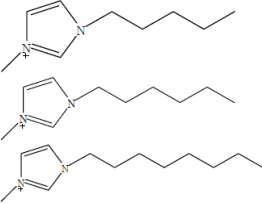



İyonik sıvılar sadece iyonlardan oluşmaları sebebiyle, özellikleri iyonik olmayan (moleküler) sıvılardan önemli ölçüde farklılık göstermektedirler (Andrzejewska et al., 2017). İyonik sıvının karakteristikleri (örneğin, hidrofobik ve hidrofilik özelliği) anyon tipinin değiştirilmesi ya da katyona eklenen alkil gruplarının uzunluğunun veya sayısının değiştirilmesi ile önemli ölçüde ayarlanabilmektedir (Visser ve Rogers, 2003). Bu faktörler tuzun, kristalin formunun kafes enerjisini azaltma eğilimindedir ve dolayısıyla erime noktasını düşürmektedir. İyonik sıvıların erime noktasının 100 °C'nin altında olması gerekmektedir. İyonik sıvılar ile inorganik tuzların erime noktaları kıyaslandığında (örneğin; NaCl için 803 °C ve 1-propil-3-metilimidazolyum klorür için 60 °C) erime sıcaklığındaki azalmanın, küçük inorganik katyonların, büyük asimetrik organik katyonlarla değiştirilmesiyle gerçekleştiği belirlenmiştir. Diğer bir önemli fiziksel özellikleri yoğunluktur. Bilinen iyonik sıvıların çoğu sudan daha yoğundur ve 1 - 1,6 g/cm³ arasında değişen değerlere sahiptir. Ayrıca, iyonik sıvılar viskoz sıvılardır ve viskoziteleri geleneksel organik çözücülerden iki ila üç kat daha büyüktür. Yüksek viskoziteleri, heterojen sıvı - sıvı sistemlerinde karıştırma için kütle aktarımını ve güç gereksinimlerini olumsuz yönde etkileyeceğinden, büyük bir dezavantaj yaratmaktadır. Bunlara ek olarak iyonik sıvıların yüzey gerilimleri sudan küçük (20 °C'de 72,7 N/m) fakat n-alkanlarınkinden (20 °C'de pentan için 16,0 N/m ve dodekan için 25,6 N/m) büyüktür. (Marsh et al., 2004). Kendine özgü ve ayarlanabilir olarak ortaya çıkan, organik, inorganik ve polimerik malzemeleri çözebilme yeteneğinin yanı sıra, geniş bir sıvı aralığı, yüksek iyonik iletkenlik (0,1–20 mS/cm aralığında), ihmal edilebilir buhar basıncı ve yüksek elektrokimyasal (yaklaşık 5 V'a kadar) ve termal kararlılık (200 °C'nin üzerinde termal bozunma) gibi özellikler göstermektedirler (Andrzejewska et al., 2017).

Geleneksel organik çözücülerdeki etkileşimlere (hidrojen bağı, dipol-dipol ve Van der Waals etkileşimleri) ek olarak, iyonik sıvılardaki iyonik etkileşimler (yükli parçacıkların karşılıklı elektrostatik çekimi veya itmesi), polar maddelerle karışabilmelerini sağlamaktadır. Aynı zamanda, katyon üzerinde alkil zincirinin bulunması iyonik sıvıların daha az polar sıvılarda çözünürlüğünü belirlemektedir. İyonik sıvıların özellikleri katyona ve anyonların tiplerine dahil edilen alkil gruplarının uzunluğunu değiştirerek önemli ölçüde değişebildiğinden örneğin; 1-alkil-3-alkilimidazolyum katyonu için hekzaflorofosfat (PF₆⁻) anyonunun tetrafloroborat (BF₄⁻)

anyonu ile değiştirilmesiyle iyonik sıvının sudaki çözünürlüğü büyük oranda artmış, Tf_2N^- anyonu ile değiştirilmesiyle azalmıştır. 1-alkil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfattaki 1-alkil zincirinin uzunluğunun 1'den 9'a değiştirilmesiyle ise suda çözünür iyonik sıvı çözünmez hale gelmektedir (Han ve Row, 2010).

Bazı iyonik sıvıların fiziksel özellikleri Çizelge 3.1'de sunulmuştur (Han ve Row, 2010).

Çizelge 3.1. Bazı iyonik sıvıların fiziksel özellikleri (Han ve Row, 2010).

Kimyasal formül		Kısaltma	Erime noktası, °C	Yoğunluk (g/mL), 25°C	Viskozite (cP), 25°C	Molekül ağırlığı
Katyon	Anyon					
	$[BF_4]^-$	[EMIM][BF_4]	6	1.248	66	197.8
	$[PF_6]^-$	[EMIM][PF_6]	58-62	1.373	450	256.13
	$[BF_4]^-$	[BMIM][BF_4]	-82	1.208	233	225.80
	$[PF_6]^-$	[BMIM][PF_6]	10	1.373	400	284.18
	$[Br]^-$	[BMIM]Br	60	1.134	Solid	218.9
	$[Cl]^-$	[BMIM]Cl	89	1.120	Solid	146.50
	$[CF_3SO_3]^-$	[BMIM][CF_3SO_3]	16	1.290	90	260.0
	$[(CF_3SO_2)_2N]^-$	[BMIM][$(CF_3SO_2)_2N$]	-4	1.420	52	487.9
	$[NTfO_2]^-$	[BMIM][$NTfO_2$]	-8	1.404	48	433.0
	$[BF_4]^-$	[AMIM][BF_4]	-88	1.231	321	240.02
	$[BF_4]^-$	[HMIM][BF_4]	-82	1.075	211	254.08
	$[PF_6]^-$	[HMIM][PF_6]	-61	1.304	800	312.00
	$[BF_4]^-$	[OMIM][BF_4]	-79	1.11	440	281.8
	$[Cl]^-$	[OMIM][Cl]	0	1.000	16,000	230.50
	$[NTfO_2]^-$	[MPPyr][$NTfO_2$]	0	1.44	39	416
	$[HCOO]^-$	BAF	-10	0.99	11.5	91
	$[NTfO_2]^-$	[BMPyrrol][$NTfO_2$]	-50	1.4	71	422

İyonik sıvılar, “yeşil” alternatifler olarak organik çözücüler yerine birçok araştırmaya konu olmuşlardır (Park ve Kazlauskas, 2003). Günümüzde alternatif, yeşil, tasarlanabilir solventler olarak ve organik reaksiyonlar, kataliz, ekstraksiyon ve ayırma gibi temiz teknolojilerde geleneksel uçucu organik çözücülerin yerini alacak ortamlar olarak kullanılmalarının mümkün olduğu uygulamalar ve elektrokimya için güvenli

elektrolitler ve özellikle bataryalarda, kimyasal sensörlerde, yakıt hücrelerinde, süperkapasitörlerde ve boyaya duyarlı güneş hücrelerinde enerji ile ilgili uygulamalar için yaygın araştırma konularıdır (Andrzejewska, vd., 2017).

Uçucu organik çözücülerle ilgili çevresel etki ve güvenlik sorunları konusunda artan endişeler nedeniyle, bu organik çözücülerini daha az zararlı alternatifler ile değiştirmek için yoğun bir çalışma mevcuttur (Vander Hoogerstraete ve Binnemans, 2014). Son zamanlarda, metalik iyonların veya organik çözünen maddelerin ayrıştırılması gibi kimyasal ayırma işlemlerinde, geleneksel sıvı-sıvı ya da membran bazlı sistemlerde kullanılan konvansiyonel organik çözücüler yerine iyonik sıvıların uygulanması son derece dikkat çekmektedir (Dietz ve Stepinski, 2008). İyonik sıvılar bu uygulamalarda, sıradan moleküler çözücülere cazip alternatifler olan ihmal edilebilir buhar basıncı, geniş bir sıvı kalma aralığı ve yüksek termal kararlılık dahil olmak üzere bir dizi üstün özellik sergilemektedirler (Dietz ve Stepinski, 2008). İyonik sıvıların yanmazlığı, ekzotermik reaksiyonlarda çözücü olarak kullanıldıklarında çok önemlidir. İhmal edilebilir buhar basıncı, solvent buharlaşmasının elimine edilmesi anlamına gelmektedir. Bu durumda solunmalarından korunma tedbirleri ve egzoz sistemlerine olan ihtiyaç azalmaktadır. İyonik sıvıların çeşitli birçok inorganik ve organik bileşiklerini çözebilme özellikleri, reaktiflerin farklı kombinasyonlarının aynı fazda çözünmesine olanak sağlamaktadır. Bunların yanı sıra, iyonik sıvıların daha geniş sıcaklık aralıklarına erişim sağlayan ve kimyasal proseslerde konvansiyonel moleküler solvent sistemleri kullanılarak elde edilenden daha iyi kinetik kontrolüne izin veren geniş sıvı aralığı ve termal stabilitesinden de yararlanılmaktadır (Tian, vd., 2010). Ek olarak iyonik sıvılara tasarım yapılarak, solvent ekstraksiyonunda iyonik sıvılara suyla karışmayan (hidrofobik) özellik kazandırılıp ve aynı zamanda ekstrakte edilen metal komplekslerini çözündürmek üzere tasarlanabilmektedir (Vander Hoogerstraete ve Binnemans, 2014).

İyonik sıvıların özelliklerinin ayarlanabilmesi, gelişmiş ayırımların tasarımı için birçok olanak sunarken, aynı zamanda büyük bir zorluk oluşturmaktadır. Yani, iyonik sıvıların kullanıldığı ayırma sistemlerinin temel kimyasal yönleri hakkındaki mevcut bilgilerin sınırlı olması göz önünde bulundurulduğunda, belirli bir amaca en uygun iyonik sıvının tanımlanması, büyük ölçüde bir deneme yanılma işlemi gerektirmektedir.

Bu da daha yaygın olarak kullanımları ve benimsenmeleri için açık bir engel yaratmaktadır (Dietz ve Stepinski, 2008).

3.2. İyonik Sıvıların Sentezi

İyonik sıvıların sentezi iki aşamada tanımlanabilmektedir. Aminin ya da fosfinin bir asitle protonasyonu veya aminin bir haloalkan ile kuaternizasyon reaksiyonları yoluyla istenilen katyon sentezlenmektedir. Lewis asidi bazlı iyonik sıvılar oluşturmak için Lewis asitleri ile halojenür tuzlarının muamelesi veya anyon metatezi ile de anyon değiştirme reaksiyonları gerçekleştirilmektedir (Ratti, 2014).

3.2.1. Kuaternizasyon reaksiyonları

Katyonların oluşumu, bir serbest asit ile protonasyon veya bir amin ya da fosfinin kuaternizasyonu ile sağlanabilmektedir. $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ gibi tuzların oluşumunda kullanılan protonasyon reaksiyonu, soğutulmuş sulu bir etilamin çözeltisine 3 M HNO_3 eklenmesini içermektedir. Fazla aminin su ile birlikte 60 °C'de vakum altında uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu işlem, bu tip bütün tuzların hazırlanmasında kullanılabilir, ancak yüksek molekül ağırlıklı aminler kullanıldığında, atık amin sebebiyle kirlilik riski bulunmaktadır (Wasserscheid ve Welton, 2008).

Halojen tuzları oluşturmak için kullanılan alkilasyon işlemi çok çeşitli ucuz haloalkanların mevcut olması ve süstitüsyon reaksiyonlarının genellikle makul sıcaklıklarda düzgün bir şekilde gerçekleşmesi şeklinde avantajlar sunmaktadır. Bununla birlikte, oluşan halojen tuzları diğer anyonlarla kolayca tuzlara dönüştürülebilmektedir. Haloalkanlarla amin ve fosfinlerin kuaternizasyonu yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Reaksiyon genel olarak, kloroalkanlar, bromoalkanlar ve iyodoalkanlar kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir (Wasserscheid ve Welton, 2008).

Temelde kuaternizasyon reaksiyonları oldukça basittir: amin ya da fosfin istenilen haloalkan ile karıştırılmakta ve elde edilen karışım karıştırılıp ısıtılmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı ve süresi kullanılan alkilasyon ajanından oldukça etkilenmektedir (Wasserscheid ve Welton, 2008). Haloalkanların reaktivitesi, klorür < bromür < iyodür şeklinde artmaktadır. Floroalkanların çok güçlü C—F bağı iyonik sıvı sentezinde kullanılmalarını önlemektedir (McIntosh, vd., 2016).

Kuaternizasyon reaksiyonu için birkaç farklı yöntem bulunsada, basit bir dibi yuvarlak balon/geri soğutucu kondansatör deney düzeneği yaygın olarak kullanılmaktadır. Kuaternizasyon sırasında su ve oksijenin dışarıda bırakılması için reaksiyon inert gaz ortamında gerçekleştirilmelidir. Tepkimeye giren maddeler genellikle sıvı oldukları ve birbirleriyle karışabildikleri için, reaksiyon bir çözücü kullanılmadan gerçekleştirilebilmektedir. Fakat genel olarak bir çözücü kullanılmaktadır. Bu durumların ortak noktası, halojen tuz ürününün ayrı bir faz olarak oluşması ve tepkimeye giren maddelerle karışmamasıdır. Tüm durumlarda, reaksiyon tamamlandıktan sonra vakum altında tuzun ısıtılmasıyla kalan solventlerin ve başlangıç maddelerinin uzaklaştırılması gerekmektedir. Aşırı ısınma, kuaternizasyon reaksiyonunun tersine çevrilmesine neden olabileceğinden, halojen tuzlarının 80 °C'den yüksek sıcaklıklara ısıtılmaması gerekmektedir (Wasserscheid ve Welton, 2008).

Büyük ölçekli proseslere kolay adapte edilebilen, yüksek saflıkta ve verimde ürün elde edilmesini sağlayan termal reaksiyonlar da kullanılmaktadır (Wasserscheid ve Welton, 2008). Solvent içermeyen bir mikrodalga ışınlama yöntemi ile, yüksek kaynama noktasına sahip haloalkanlar kullanılarak iyonik sıvılar sentezlenebilmektedir (McIntosh, vd., 2016). Bu şekilde çok kısa reaksiyon sürelerinde yüksek verim elde edilebilmektedir. Bununla birlikte, mikrodalga ışınımının kullanımı her zaman aşırı ısınma riski taşımaktadır (Wasserscheid ve Welton, 2008).

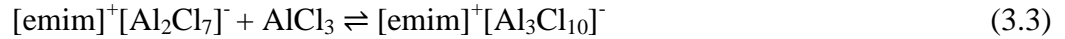
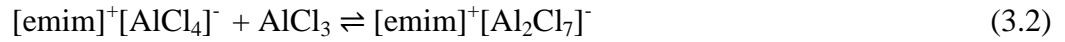
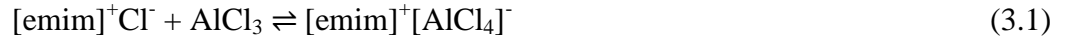
Halojen tuzlarının dışında bu şekilde 1-alkilimidazoller ve metil triflat, trialkilaminler ve metil tosilatlar ve trifenilfosfin ve oktil tosilat arasındaki kuaternizasyon reaksiyonları ile de iyonik sıvıların sentezi gerçekleştirilmekte ve temelde iyi bir ayırma grubu içeren bir alkil bileşiği bu amaçla kullanılabilir. Triflat ve tosilat anyonlarının üstün ayırma yetenekleri, oda koşullarında doğrudan kuaternizasyon reaksiyonlarının gerçekleştirilebileceği anlamına gelmektedir (Wasserscheid ve Welton, 2008).

3.2.2. Anyon değişim reaksiyonları

İyonik sıvıların anyon değiştirme reaksiyonları, halojen tuzlarının Lewis asitleri ile doğrudan reaksiyonu ve anyon metatezi yoluyla iyonik sıvıların sentezi şeklinde sınıflandırılabilir (Wasserscheid ve Welton, 2008).

Lewis asitleri ile iyonik sıvıların sentezinde; bir kuaternar halojen tuzunun Q^+X^- bir Lewis asidi MX_n ile karıştırılması ile Q^+X^- ve MX_n 'in oranlarına bağlı olarak birden

fazla anyon türü oluşmaktadır. Bu durum 1-etil-3-metilimidazolyum klorür ([emim]Cl) ve alüminyum klorür (AlCl₃) arasındaki reaksiyon ile Denklem 3.1, Denklem 3.2 ve Denklem 3.3'te verildiği gibi açıklanabilmektedir (Ratti, 2014):



[emim]Cl'nin mol sayısı AlCl₃'ten fazla ise Denklem 3.1'e göre reaksiyon gerçekleşmekte ve bazik iyonik sıvı oluşmaktadır. AlCl₃'ün mol sayısı [emim]Cl'nin mol sayısından fazla ise Denklem 3.3'e göre asidik iyonik sıvılar oluşmaktadır. [emim]Cl ve AlCl₃'ün mol sayıları eşit ise nötral iyonik sıvılar oluşmaktadır (Ratti, 2014).

Genellikle Lewis asidi olarak AlCl₃ kullanılsada, kullanılan diğer Lewis asitleri etil alüminyum diklorür (AlEtCl₂), bor triklorür (BCl₃) ve bakır (I) klorür (CuCl)'tür (Ratti, 2014). Genel olarak, bu tuzların tümü için kullanılan hazırlama yöntemleri, AlCl₃ bazlı iyonik sıvılar için belirtilenlere benzerdir (Wasserscheid ve Welton, 2008).

Bu tür sıvıların sentezi için yaygın olarak kullanılan yöntem, Lewis asidi ile halojen tuzunun karıştırılmasıdır. Burada oldukça ekzotermik bir reaksiyon gerçekleşmektedir. Tuzların termal olarak kararlılığı oldukça yüksek olmasına rağmen aşırı ısınma iyonik sıvının ayrışmasına ve renginin solmasına neden olabilmektedir. Bu durum karıştırma kabının soğutulması ya da bileşenlerin çok az miktarlarda eklenmesiyle engellenebilmektedir. Ayrıca başlangıç maddeleri ve iyonik sıvı ürün suya karşı oldukça duyarlı olduğu için reaksiyon ya kuru ortamda gerçekleştirilmeli ya da kuru ve reaktif olmayan bir solvent kullanılmalıdır (Wasserscheid ve Welton, 2008).

Anyon metatezi, 1,3-dialkilimidazolyum katyonlarına dayanan su ve havaya dayanıklı iyonik sıvıların hazırlanması için tercih edilen bir yöntemdir (Ratti, 2014). Anyon metatezi reaksiyonları ile, 1-etil-3-metilimidazolyum iyodür ([EMIM]I) ve gümüş tuzlarından havada ve suda kararlı ilk iyonik sıvı sentezlenmiştir. Fakat kullanılan gümüş tuzları oldukça maliyetlidir. İyonik sıvının suda çözünürlüğü büyük oranda anyona ve katyona bağlıdır ve katyonun organik karakteri arttıkça azalmaktadır. Suda çözünmeyen iyonik sıvıların sentezi için en yaygın yöntem, istenilen katyonun

halojen tuzlarının sulu çözeltisinin hazırlanmasıdır. Daha sonra katyon değişimi, uygun anyonun serbest asidi veya bir metal veya amonyum tuzu kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Serbest asitler kullanıldığında, HCl, hidrobromik asit (HBr) ya da hidroiyodik asit (HI) şeklinde yan ürün olarak ayrılmakta ve suyla yıkama yapılarak son üründen kolayca ayrılabilir. Metatez reaksiyonu genellikle ekzotermik olduğundan, bu reaksiyonların halojen tuzunun bir buz banyosunda soğutulmasıyla gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Serbest asidin bulunmadığı veya kullanımının uygun olmadığı durumlarda, alkali metal veya amonyum tuzları da kullanılabilir. Bu yöntemin avantajlarından biri, magnezyum sülfat ($MgSO_4$) gibi bir kurutma ajanı kullanılarak organik solvent ayrılabilir ve böylece son üründe su kirliliği engellenebilir. (Wasserscheid ve Welton, 2008).

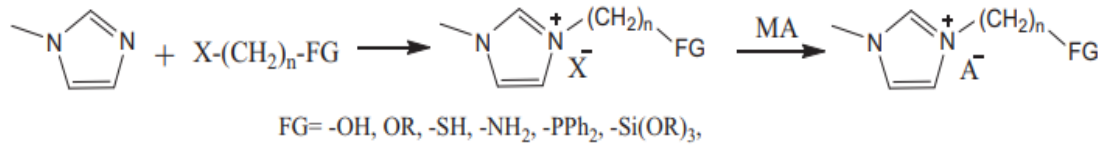
Su ile karışabilen iyonik sıvıların sentezi, istenilen ve istenmeyen tuzların oluşumundan dolayı daha karmaşık olabilmektedir. Gümüş tuzları ile yüksek saflıkta birçok tuz elde edilebilse de gümüş tuzlarının pahalı olması yöntemin kullanımını engellemektedir. Maliyeti düşürmek amacıyla kullanılan alternatif yöntemler, sulu bir çözelti içinde uygun anyonun serbest asidinin kullanımı veya amonyum tuzları ya da alkali metal tuzlarının kullanımınıdır. Burada iyonik sıvı halojen tuzu içeren istenmeyen yan ürünlerin kirliliklerinden uzak tutulmalıdır. Literatürde su ile karışabilen sistem olarak 1-butil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat ($[BMIM][BF_4]$), sulu çözelti içinde 1-bütül-3-metilimidazolyum klorür ($[BMIM][Cl]$) ve floroborik asit (HBF_4)'ten metatez reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Ürün diklorometan (CH_2Cl_2) içine ekstrakte edilmiş ve pH'ı 7 olana kadar deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkama çözeltilerinde halojen iyonlarının varlığı gümüş nitrat ($AgNO_3$) ile tespit edilmiştir. Döner buharlaştırıcı ile CH_2Cl_2 uzaklaştırılmış ve aktif kömürle karıştırılarak ürün saflaştırılmıştır. Son olarak, sıvı kısa bir asidik veya nötr alümina kolonundan filtre edilmiş ve vakum altında ısıtılarak kurutulmuştur. Su ile yıkama verimi düşürebilmektedir; bu nedenle sulu yıkama çözeltileri toplanarak su uzaklaştırılıp tuz eklenirse ürün kaybı en aza indirebilir. (Wasserscheid ve Welton, 2008).

Alternatif olarak metatez reaksiyonu, CH_2Cl_2 ya da aseton gibi bir organik çözücü içinde gerçekleştirilebilir. Burada başlangıç malzemesi çözücü içinde tamamen çözünmemekte ve reaksiyon süspansiyon olarak sürdürülmektedir. Literatürde CH_2Cl_2 kullanılan prosese örnek olarak, 1-alkil-3-metilimidazolyum halojen tuzu

istenilen metal tuzu ile oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Çözünmeyen halojenür yan ürünleri filtrasyon ile uzaklaştırılmıştır. Halojenür yan ürünleri CH_2Cl_2 içinde sınırlı bir çözünürlüğe sahip olsa da, iyonik sıvı/ CH_2Cl_2 karışımında çok daha fazla çözünmektedirler. Bu nedenle, bu yöntemde son ürünün halojenür içeriğini en aza indirmek için suyla yıkama yapılmıştır. Fakat yıkamalar ile verim düşeceğinden kullanılan su miktarı çok az olmalıdır. Suyun sıcaklığının $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye düşürülmesi de kaybedilen iyonik sıvı miktarını azaltabilmektedir. Son ürün aktif kömür ile karıştırılarak saflaştırılmış ve ardından alümina kolondan geçirilmiştir. Aseton kullanılan yöntemde ise, [EMIM]Cl amonyum tetrafloroborat (NH_4BF_4) ya da amonyum triflorometansulfonat ($\text{NH}_4[\text{CF}_3\text{SO}_3]$) ile oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Bu durumda, tüm başlangıç maddeleri reaksiyon çözücüsünde az miktarda çözülmüştür. Çözünmeyen yan ürün amonyum klorür (NH_4Cl) filtrasyonla ayrılmıştır. Su ile yıkama yapılmamıştır ancak metal halojen tuzlarının filtrasyonundan sonra nötr alümina içeren aseton çözeltisi ile organik kirlilikler uzaklaştırılmıştır. Ardından tuzlar $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'de birkaç saat ısıtılmıştır (Wasserscheid ve Welton, 2008).

3.3. Fonksiyonelleştirilmiş İyonik Sıvılar

İyonik sıvıların özellikleri katyon ve anyon kombinasyonuna bağlıdır. Ayrıca, alkil zincirinin uzunluğu ve işlevselliği de iyonik sıvıların özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu nedenle, amaca-uygun veya fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvıların hazırlanması, iyonik sıvının anyonuna veya katyonuna, çoğunlukla imidazolyum katyonuna, fonksiyonel grubun dahil edilmesiyle gerçekleştirilmektedir (Zhao, 2007). Fonksiyonelliği iyonik sıvıya kazandırmak için genel olarak kullanılan yöntem, fonksiyonel grup içeren bir organik halojenürden halojenin bir öncü madde ile yer değiştirmesini içermektedir. Fonksiyonel gruplar genellikle -OH, -OR, -SH, - NH_2 , - PPh_2 , - $\text{Si}(\text{OR})_3$, - SO_3H içermektedir (Ozokwelu, vd., 2017; Ratti, 2014). Yer değiştirme reaksiyonun ardından anyon değişimi gerçekleştirilmektedir (Ratti, 2014). Şekil 3.2, fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvıların sentezini göstermektedir.



Şekil 3.2. Fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvıların sentezi (Ozokwelu, vd., 2017).

İyonik sıvıların fonksiyonelleştirilmesinde imidazolyum katyonunun modifikasyonu yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Genel ve yaygın olarak kullanılan fonksiyonelleştirme yönteminde, 1-alkilimidazollerden başlayarak ve fonksiyonelleştirilmiş alkil halojenürleri kullanarak kuaternizasyon metodu ile yüksek verimle imidazolyum halojenürler halinde fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvılar sentezlenebilmektedir. Bileşenler ticari olarak temin edilebilmekte ve reaksiyonları kolay bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Birçok fonksiyonel grup bu kuaternizasyon yöntemi ile imidazolyum halkasına dahil edilebilmektedir. Örneğin; hidroksil grupları, karboksilik gruplar, tiol grupları, alkin grupları, alken grupları, dien grupları ve florürlü zincirler taşıyan imidazolyum katyonları sentezlenebilmektedir (Zhao, 2007). Fonksiyonelleştirme reaksiyonları farklı şekillerde de yürütülebilmektedir. İmidazolyum katyonu taşımayan iyonik sıvıların sentezinde, örneğin piridinyum için, çok ilgi görmese de başarılı bir şekilde fonksiyonelleştirilebilmektedir. Triazolyum tuzlarının da fonksiyonelleştirilmesi literatürde yer almaktadır (Zhao, 2007).

4. NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN AYRIMINDA SIVI - SIVI EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ

Ayırma prosesleri kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılan ve ilgilenilen kimyasal bileşenin sistem boyunca birkaç farklı ayırma tekniği ile karşılaşabildiği bir süreçtir. Her ne kadar çeşitli ayırma teknolojileri mevcut olsa da, diğer yöntemler sıvı - sıvı ayırım teknikleri kadar etkin değildir. Sıvı - sıvı ayırımlarının, hızlı kinetiklere ve geniş çapta organik çözücülere uygunluğuna bağlı olarak sistem koşullarını büyük ölçüde değiştirme yeteneği bulunmaktadır (Visser ve Rogers, 2003).

Sıvı - sıvı ekstraksiyonu veya solvent ekstraksiyonu, endüstriyel ve analitik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan bir ayırma işlemidir (Kubota, vd., 2011, Wellens, vd., 2013). Bu teknik, yüksek bir verim ve basit bir ekipmanla sürekli bir modda çalıştırılabildiği için ilgi çekmektedir (Vander Hoogerstraete ve Binnemans, 2014, Wellens, vd., 2013).

Metallerin ayrıştırılması ve saflaştırılması için en sık kullanılan ve önemli hidrometalurjik bir tekniktir. Sıvı - sıvı ekstraksiyon işleminde, metal iyonları iki faz arasında dağılır ve ekstraksiyon fazı seçici olarak bir veya daha fazla metal ile zenginleşir (Wellens, vd., 2013). Burada, metal iyonu ekstraksiyon ajanı ile hidrofobik bir kompleks oluşturur ve organik faza geçer. Metallerin ayrılmasının temeli, organik fazda farklı metaller için komplekslerin afinitesindeki farklılıklara ve ayrıca sulu ve organik fazdaki komplekslerin bağlı çözünürlüklerine dayanmaktadır. Organik fazda pH ya da ekstraktant gibi ekstraksiyonu kontrol eden parametrelerin kolayca değiştirilebilmesi, solvent ekstraksiyonunun önemli bir avantajıdır (Vander Hoogerstraete, vd., 2013).

Günümüzde birçok alanda kullanılan nadir toprak ürünlerine artan talebin bir sonucu olarak NTE'lerin önemi farkedilmiştir. Bu nedenle Dünya genelinde NTE'lerin tedariğine daha fazla ihtiyaç duyulmaktadır. Dünyada en çok NTE kaynağına sahip ülke olan Çin, kaynakların yıllar süren düzensiz kullanımı ve aşırı sömürüye maruz kalması nedeniyle, kirliliğin azaltılması ve kontrolü konusunda ciddi zorluklarla karşı karşıya kalmıştır. 2006 yılından bu yana Çin, çevre koruma ve sürdürülebilir kullanım için nadir toprak kaynaklarının madenciliğini sınırlandırmıştır. Bunun sebebi; NTE'lerin mineral cevherlerinden ayrımının, son kullanımları için yeterince temiz olmadığı belirlenmesidir (Chen, vd., 2018). Ayrıca, nadir toprak endüstrisinin yıllık 20 milyon

tondan fazla atık su ürettiği belirlenmiştir. Bu atık sulardaki amonyak azotu miktarının 300 ila 500 mg/L arasında değiştiği ve bu değer Çin’de ulusal emisyon standartlarından (< 25 mg/L’nin) çok daha fazla miktarda olduğu belirtilmiştir (Liu, vd., 2012).

Uluslararası pazarda NTE’lere talebin artması, çevre ve madencilik problemleri ve tedarik sıkıntıları nedeniyle bu elementlerin ayrıştırılması ve saflaştırılması büyük önem kazanmıştır (Radhika, vd., 2010). Ayrıca günümüzde, sürdürülebilir döngüsel bir ekonomi için doğal kaynakların verimli kullanılmasının zorunlu olduğunun bilincine varılmasıyla, bu durumun sadece, kullanım ömrü tükenmiş tüketim mallarının yeniden kullanımı ve geri dönüşümüyle mümkün olabileceği sonucuna varılmıştır (Binnemans & Jones, 2014). Bunlara bağlı olarak, son yıllarda atık televizyon ekranları, floresan lambalar, piller, telefonlar gibi endüstriyel atıklar nadir metallerin değerli ikincil kaynakları olarak vurgulanmaktadır. Bu nedenle, bu metallerin etkili bir ayırma yöntemiyle geri kazanımları büyük önem taşımaktadır (Kubota et al., 2011). NTE’lerin ayrımı “iyileştirilirse, büyük küresel faydalar yaratacak kimyasal ayrıştırma süreçlerinden biri” olarak belirtilmiştir (Chen, vd., 2018).

Demir (Fe), alüminyum (Al) ve Cu gibi temel metaller ve Au, Ag, Pt gibi değerli metaller için yüksek geri kazanım oranları elde edilirken, NTE’lerin geri kazanım oranları hala çok düşüktür ($< \%1$). Nadir toprakların geri kazanımı ile ilgili teknolojik konularda, nadir toprakların genellikle tüketim mallarındaki kompleks malzemelerin minör bileşenleri olduğu gerçeğiyle karşılaşılmaktadır. Örneğin, bir cep telefonu, Nd-Fe-B mıknatısları biçiminde, 1 g’dan az nadir toprak içermektedir. Metallerin geri kazanımı için hâlihazırda kullanılan pirometalurjik prosesler, Umicore’un Belçika’daki Antwerp yakınlarındaki Hoboken’deki geri dönüşüm tesisi gibi, nadir toprakların geri kazanımı için özel olarak tasarlanmamıştır ve sonuç olarak, nadir topraklar oksit cüruflar şeklinde kaybolmaktadır (Binnemans ve Jones, 2014).

NTE ayırma endüstrisinde şimdiye kadar en yaygın ve etkili şekilde kullanılan teknik olan çok kademeli solvent ekstraksiyon prosesi, özellikle ağır NTE’ler gibi bazı stratejik elementler için çok miktarda asidik ve alkali atık su emisyonu ve kaynakların verimsiz kullanımı gibi sorunlarla karşı karşıya kalmaktadır (Chen, vd., 2018).

Kimyasal olarak benzerliklerinden dolayı lantanitleri bireysel olarak birbirlerinden ayırmak çok zordur (Radhika et al., 2010). Atıklarda bulunan metallerin

ayrılması, asit çözeltisi ile yapılır, ardından liçing çözeltisinde bulunan ve ayrılması istenilen metal iyonları için ekstraksiyon ve geri kazanım işlemleri uygulanmaktadır. Bununla birlikte, bu tür çözeltiler fazla miktarlarda ve istenmeyen çeşitli metal kirlilikleri içerebilmektedir. Bu nedenle NTE'lerin ayrımı için çok aşamalı işlemler gerekmektedir (Yang et al., 2013).

NTE içeren tüketim mallarının kompleksliği göz önüne alındığında, nadir toprakların geri kazanım işlemlerinin geliştirilmesi için yapılan araştırmaların, nadir toprakların geri kazanımı için genel bir yaklaşım benimsemek yerine, ürün odaklı bir yaklaşımı takip etmeleri gerektiği uzmanlar tarafından belirtilmektedir. Bunun anlamı, nadir toprakların farklı uygulama alanları için (permanent mıknatıslar, NiMH piller ve lamba fosforları içeren cihazlar gibi) bağımsız geri kazanım teknolojilerinin geliştirilmesidir (Binnemans ve Jones, 2014).

Sıvı - sıvı ekstraksiyon yönteminde bir metal tuzu içeren sulu faz, ekstraksiyon ajanı (ekstraktant) içeren suyla karışmayan organik bir faz (ekstraksiyon fazı) ile karıştırılmaktadır. Ekstraksiyon fazı ekstraktant, modifiye edici ve bir seyreltici şeklinde üç ana bileşen içermektedir (Wellens, vd., 2013).

Ekstraktant, iki faz arasındaki metal iyonlarını taşıyan aktif türdür (Wellens, vd., 2013). Ekstraktant seçimi sınırsızdır, ancak doğru ekstraktan seçimi, ayırma verimliliği ve NTE'nin seçiciliğini belirlemektedir. İdeal bir organik ekstraktant uygun pH, yüksek metal seçiciliği, proses boyunca kararlılık, sulu çözeltiliye karşı yüksek direnç ve uygun maliyet gibi özelliklere sahip olmalıdır. Tipik bir solvent ekstraksiyon işleminde katyon değiştirici, anyon değiştirici ve şelatlayıcı ekstraktant şeklinde sınıflandırılabilen ekstraktantlar kullanılmaktadır. Ekstraktantın her birinin NTE ekstraksiyonunda kendine özgü avantajları ve dezavantajları vardır (Hidayah ve Abidin, 2018).

- Katyon değiştiriciler karboksilik asitler, organo-fosfor asitleri ve glikol amid asit formunda olabilmektedir. Bu ekstraktantlar, genellikle diğer sınıflara kıyasla ekstraksiyonda yüksek bir etkiye sahiptirler. Katyon değiştirici ekstraktantlar yüksek asidik formda bulunmaktadırlar. Metal komplekslerinin ekstraksiyon verimliliği sistemin pH'ı ile kontrol edilebilmektedir (Zhao et al., 2005). NTE ekstraksiyonu pH 3-5 aralığında gerçekleştirilmektedir. Bundan dolayı, asidik katyon değiştirici ekstraktant varlığında sulu çözeltinin asidik bölgeleri ve bağlanma bölgeleri arasında H⁺ yarışı

meydana gelmekte ve sonuç olarak, bu durum metal iyonları ekstraksiyonunu etkilemektedir (Hidayah ve Abidin, 2018).

- Anyon değiştirici, metal iyonlarını anyonik kompleksler olarak çıkarmakta ve gcl iyonik çözücüler varlığında etkili olmaktadır. Sıvı anyon değiştiriciler, uzun zincirli alkali aminlere dayanmakta ve primer (RNH_2), sekonder (R_2NH), tersiyer (R_3N) ve kватerner amonyum halojenür olarak sınıflandırılmaktadırlar. Birincil ve tersiyer amin kullanıldığı durumlarda anyon değiştiricinin seçicilik etkinliği klorür ortamında zayıf olarak kabul edilmekte, ancak sülfat ortamında ayırma performansı iyi olmaktadır. Aminler, anyon değiştiriciler olarak kullanılmadan önce protonasyon gerektirmektedirler. Aliquat 336 (A336), bir anyon değiştirici örneğidir ve hafif NTE'leri ağır NTE'lerden daha iyi ekstrakte ettiği belirlenmiştir (Hidayah ve Abidin, 2018).

- şelatlayıcı ekstraktant metal ekstraksiyonunda yaygındır, ancak NTE ekstraksiyonunda çok kullanışlı değildir. Bu ekstraktantın esas özelliği, metal iyonlarına bir ligand olarak işlev gören ekstraktant molekülü içindeki halka yapısının varlığıdır. 2-tenoiltrifloroaseton (HTTA) ve 4-benzoil-3-metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on (HP) rnek olarak verilebilmektedir. şelatlayıcı ekstraktant, NTE ekstraksiyonunda katyon değiştiriciye kıyasla zayıf bir performansa sahiptir (Hidayah ve Abidin, 2018).

Ekstraksiyon fazının özelliklerini geliştirmek için modifiye ediciler kullanılmaktadır (Wellens, vd., 2013). Modifiye edici emülsiyon oluşumunu önlemek için kullanılan ek bir üzümdür. Emülsiyon normal olarak iki karışmayan üzücü karıştırıldığında ve çalkalandığında ortaya çıkmaktadır. Sürekli işletimde emülsiyon, zayıf akış oranı ve zayıf viskozite kontrolünden kaynaklanmaktadır. Sodyum nitrat, isodekanol, 2-etilhegzanol, nonilfenol ve tributil fosfat modifiye edici örnekleridir (Hidayah ve Abidin, 2018).

Seyreltici, ekstraktanı zme yeteneğine sahip olan organik bir zcdr (Wellens, vd., 2013). Seyrelticinin fonksiyonu, ekstraktantın viskozitesini azaltmak ve böylece sistemin hidrodinamik özelliklerini iyileştirmektir. Tipik bir seyreltici yüksek buhar basıncına sahiptir ve yanıcıdır. Bunlara rnek olarak toluen, karbon tetraklorür, ksilen, kloroform, propanol, kerosen ve heptan verilebilmektedir. Alternatif olarak, bu geleneksel seyrelticiler yerine daha sonra 1-btil-3-metilimidazolyum bis(triflorometilsulfonyl)imid ($[C_4mim][NTf_2]$) ve trikaprilmetilammonyum nitrat

[A336][NO₃] gibi iyonik sıvılar seyreltici olarak çalışılmışlardır. İyonik sıvının ihmal edilebilir buhar basıncına sahip olduğu ancak maliyet ve viskozitede yüksek olduğu belirtilmiştir. Seyreltici, ekstraktant ile homojen olmalı, ancak kirlenmeyi önlemek için sulu çözelti içinde karışmamalıdır (Hidayah ve Abidin, 2018).

Son zamanlarda, sinerjist ekstraktant, seçiciliği arttırmak ve emülsiyondan kaçınmak için yaygın hale gelmiştir. Sinerjist ekstraktant, yeni bir dinamik çözücü oluşturmak için iki veya daha fazla çözücünün bir kombinasyonudur. Sinerjist ekstraktant ayrıca, bireysel ekstraktant ile karşılaştırıldığında daha iyi ekstraksiyon ve seçicilik verimliliği sağlayan ikili çözücü sistemler olarak da bilinmektedirler. CA-12 (sec-oktilfenoksiasetik asit), bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfinik asit (Cyanex 272), 2-etilhekzilfosfonik asit mono-2-etilhekzil ester (HEHEHP) ve di-2,4,4,-trimetilpentil mono-tiyo-fosfinik asit (Cyanex 302) olmak üzere; CA-12-Cyanex272, HEHEHP-D₂EHPA; Cyanex 272-D₂EHPA ve Cyanex 302-D₂EHPA, NTE ekstraksiyonunda kullanılan sinerjist ekstraktant örnekleridir. Bununla birlikte sinerjist ekstraktant, solvent ekstraktant, modifiye edici ve seyrelticinin bir kombinasyonu da olabilmektedir. (Hidayah ve Abidin, 2018).

Malonamitler, diglikolamitler ve bazı organofosfor ekstraktantlar nötr ekstraktantlar olarak sınıflandırılmaktadırlar (Hellé, Mariet, & Cote, 2012). Malonamitlerin sentez kolaylığı ve f-blok elementleri için seçicilikleri mevcuttur (Tyumentsev et al., 2016). Malonamit türevlerinin ekstraksiyon ve ayırma gibi birçok işlemde kullanımları mevcuttur (Assunção, Matos, da Costa, Candeias, & Costa, 2016; Paiva ve Costa, 2005; Tyumentsev et al., 2016). Üç değerlikli lantanitlerin ve aktinitlerin asidik ortamdan ekstraksiyonu için yoğun şekilde çalışılmışlardır (Makrlík, Vaňura, & Spíchal, 2016). Ligand yapısının, metal iyon ekstraksiyonunun yanı sıra seçicilik değerlerini önemli ölçüde etkileyebileceği belirtilmektedir (Sivaramakrishna, Raut, Nayak, Nayak, & Mohapatra, 2017).

Konvansiyonel bir solvent ekstraksiyonunda toksik ve/veya uçucu malzemeler kullanılmaktadır (Kubota et al., 2011). Yüksek saflık, çevre koruma ve enerji tasarrufu gibi konuların ortaya çıkması ile birlikte, mevcut ekstraktantların dezavantajlarının ortadan kaldırılmasına ihtiyaç duyulmaktadır (J. Wang et al., 2016). Son yıllarda, dialkil fosfinik asitler, fosforil içeren lariat taç eterleri, difosfin dioksitler, diglikolamidler ve iyonik sıvılar gibi birçok yeni ekstraktant geliştirilmiştir (Wang, vd., 2016). Bunlar

arasında iyonik sıvılar, günümüzde sıvı - sıvı ekstraksiyonunda geleneksel olarak kullanılan uçucu organik bileşikler için alternatif çözücüler olarak dikkat çekmektedir (Matsumoto, vd., 2004).

İyonik sıvılar, hidrometalurjik prosesi çevre dostu hale getirme olanakları sunduğundan metal iyonlarının ekstraksiyonu için yoğun olarak çalışılmaktadır (Wellens, vd., 2013). Moleküler çözücüler yerine daha yeşil ve güvenli alternatiflerdir ve metal iyonlarının ekstraksiyonu için başarılı uygulamaları mevcuttur (Vander Hoogerstraete, vd., 2013). Geleneksel organik çözücü ekstraktantlar nötr moleküllerden oluşurken, iyonik sıvılar katyon ve anyon bileşikleri arasındaki etkileşim ile geliştirilmektedir (Hidayah ve Abidin, 2018). İyi kararlılık, uçucu olmama, geniş sıvı aralığı, düşük yanıcılık, ayarlanabilir karışabilirlik, polarite, katyonların ve anyonların yapılarına bağlı olarak hidrofilik ve hidrofobik olma gibi benzersiz özellikleri, iyonik sıvıları metal iyonlarının sıvı - sıvı ekstraksiyonu için alternatif ortam olarak çekici hale getirmektedir (Tian, vd., 2010).

1990'ların sonunda yeni bir kavram olarak ortaya çıkan fonksiyonellik için amaca-uygun iyonik sıvılar tasarlanmıştır ve bu durumda amaca-uygun iyonik sıvılar, metal iyon bağlayıcı fonksiyonel gruplar içeren iyonik sıvılar halini almıştır. Bu nedenle, amaca-uygun iyonik sıvılar aynı anda hem hidrofobik bir çözücü hem de ekstraktant olarak görev yapmaktadırlar (Zhao, vd., 2005).

Nadir toprak ekstraksiyonunda iyonik sıvıların uygulanmasının geliştirilmesiyle, yüksek ekstraksiyon verimliliği ve seçiciliğe sahip yeni sistemler bulmaya yönelik önemli araştırmalar yapılmaktadır. Kolaylıkla tasarlanıp sentezlenen, katyonlar veya anyonlar üzerinde fonksiyonel gruplara sahip iyonik sıvılar, nadir toprakların ekstraksiyonu ve ayrılmasında ekstraktant olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Liu, vd., 2012).

Birçok durumda iyonik sıvılarla metal ekstraksiyonları, bir nötr ekstraktantın (taç eter, amin gibi) pozitif yüklü metal iyonunu, iyonik sıvı faza transfer ettiği bir iyon değiştirme işlemi yoluyla meydana gelmektedir. Yük nötrlüğünü sağlamak için, hidrofilik iyonik sıvı katyonu, metalin anyonları ile yeni bir iyonik sıvı oluşturacağı sulu fazda çözünmelidir (Vander Hoogerstraete, vd., 2013). Bu sırada, iyonik sıvının bir kısmı su fazında kaçınılmaz bir şekilde kaybolmaktadır (Vander Hoogerstraete ve Binnemans, 2014). İyonik sıvının bu kaybı, katyona uzun alkil zincirlerinin dahil

edilmesiyle ya da iyon değişimi ile üretilen ürünü daha hidrofobik hale getiren Tf_2N^- , PF_6^- gibi florlanmış anyonlar kullanılarak azaltılabilmektedir. Ayrıca, bu yapısal varyasyonların eklenmesi, iyonik sıvının sulu fazdaki çözünürlüğünü azaltmakta ve sulu fazda iyonik sıvı kayıplarını önemli ölçüde azaltmaktadır. Florlu bileşiklerin sürekliliğinin dışında, bunların yüksek fiyatları ve bazı durumlarda, tehlikeli hidroflorik asit (HF)'e hidrolizleri dezavantajlarıdır. Ekonomik açıdan, florlanmış anyonlar kullanmak yerine daha uzun alkil zincirleri ekleyerek iyonik sıvının hidrofobikliğini arttırmak daha avantajlı olarak görünmektedir. Her ne kadar A336, triheksil(tetradesil)fosfonyum klorür (Cyphos IL 101) ve (triheksil(tetradesil)pfosfonyum bis-2,4,4-(trimetilpentil) fosfinat (Cyphos IL 104) gibi birçok florlanmamış hidrofobik iyonik sıvı metal iyonlarının ekstraksiyonu için kullanılmışsa da, bunlar genel olarak toluen, kerosen veya kloroform gibi moleküler çözücüler içinde seyreltilmiştir. Seyrelticiler, özellikle uzun ya da büyük alkil zincirlerine sahip iyonik sıvılar için yüksek olan viskoziteyi azaltmak için eklenmektedir. Viskozitede azalma, kütle transferinde ve kinetiklerde artışa neden olmaktadır. Fakat ne yazık ki, ekstraksiyon işlemlerinde seyreltici ilavesiyle saf iyonik sıvıların avantajları kaybolmaktadır. Son zamanlarda, viskozite probleminin bazı durumlarda, iyonik sıvının su ile doyurulması, hafif artan sıcaklıklarda çalışılması ve orta dereceli metal besleme konsantrasyonlarının kullanılmasıyla aşılabildiği gösterilmiştir (Vander Hoogerstraete, vd., 2013).

İyonik sıvıların solvent ekstraksiyonunda kullanılması söz konusu olduğunda toksikliğinin ele alınması gerekmektedir. İyonik sıvıların buhar basıncı ihmal edilebilir derecede olduğundan iyonik sıvı buharlarının toksisitesi bir sorun değildir. Bununla birlikte, deri ile temas ettiğinde toksik etki yaratabilirler ve sulu ortamda oluşabilecek toksiklik ve biyoakümülyasyon potansiyeli ile ilgili problemler mevcuttur. Hidrofobik iyonik sıvıların toksisitesi esas olarak katyon tarafından belirlenmektedir. Neyse ki bu iyonik sıvıların suda çözünebilirliği çok düşüktür, bu yüzden sulu çözeltilerde toksik konsantrasyonlara ulaşmaları genellikle zordur (Vander Hoogerstraete, vd., 2013).

Her bir katyon ve anyon, her kombinasyonu ve uygulamayı kendine özgü doğası ile etkilemektedir. İmidazolyum ($[C_nmim]^+$), piridinyum ($[C_npy]^+$) ve pirolidinyum ($[C_nmpip]^+$) NTE ekstraksiyonunda sıklıkla kullanılan katyonlardır. Anyonlar

(triflorometil)sulfonyl)imid ($[NTf_n]^-$), klorür ($[Cl]^-$), florürlü ($[PF_n]^-$) ve diğeri birçok şekilde olabilmektedir (Hidayah ve Abidin, 2018).

İmidazolyum hem oksidatif hem de redüktif koşullarda iyi bir kararlılığa sahiptir ve metal iyonları için oldukça seçicidir. Çok yönlüdür, tasarımda esnekliğe sahiptir ve NTE dahil olmak üzere farklı metal ayırma türlerinde kullanılabilir. İmidazolyumun alkil grubu uzatılabilir ve zincirler ne kadar uzun olursa, hidrofobiklik ve viskozite o kadar iyi olmaktadır. Bu nedenle bazı araştırmacılar, NTE için uygun yeşil solvent olarak butilmetilimidazolyum heksaflorofosfat ($[C_4mim][PF_6]$)'ı önermişlerdir. Dodekan, kloroform ve oktanol gibi diğer moleküler solventlere kıyasla solvent ekstraksiyonunda iyi bir seyrelticidir. Fosfonyum, imidazolyumdan daha düşük yoğunluğa sahiptir fakat diğer amonyum muadillerinden daha yüksek elektronik polariteye sahiptir. Farklı bir çözünme davranışına sahiptir ve krom (Cr) gibi belirli metal iyonları için daha caziptir. Cyphos IL 101, Cyphos IL 104, triheksil(tetradecil)fosfonyum di-(2-etilhekzil)fosfat ($[THTP][DEHP]$), trihekzil(tetradecil)fosfonyum N,N,N',N'-tetra(2-etilhekzil)malonat ($[P_{66614}][MA]$), trihekzil(tetradecil)fosfonyum nitrat ($[P_{66614}][NO_3]$) ve trietil-pentil-fosfonyum bis(triflorometil-sulfonyl) amid ($[P_{2225}][TFSA]$) NTE üzerinde denenmiş fosfonyum iyonik sıvı örnekleridir. Piridinyum, diğer iyonik sıvı tipleri ile karşılaştırıldığında daha yüksek viskoziteye sahiptir (Hidayah ve Abidin, 2018). Pirolidinyum, daha yüksek termal kararlılığa sahip olup, suda çözünmeyen fakat higroskopik oluşuyla piridinyum ve imidazolyum iyonik sıvılara yeni bir alternatiftir. 1-metil-1-oktil-pirolidinyum bis(triflorometil)sulfonyl imid ($[MOPYRRO][NTf_2]$), 1-etil-1-oktilpiperidinyum bis(triflorometilsülfonyl)imid ($[MOPIP][NTf_2]$), 1-metil-1-oktilpiperidinyum bis(triflorometilsülfonyl)imid ($[MPTPYRRO][NTf_2]$) Ag, paladyum (Pd) ve Au gibi metal iyonları üzerinde test edilmiş ancak henüz NTE üzerinde denenmemiş piridinyum iyonik sıvı örnekleridir (Hidayah ve Abidin, 2018).

Kasyon ve anyon arasındaki iyonik sıvı esnekliği, çeşitli iyonik sıvı tiplerine yol açmıştır. İyonik sıvılar oda sıcaklığı iyonik sıvılar, amaca-uygun iyonik sıvılar, destekli iyonik sıvılar ve hedef iyonun özelliklerinin işlendiği iyonik sıvılar olarak sınıflandırılabilirler (Hidayah ve Abidin, 2018).

Oda sıcaklığı iyonik sıvılar yaygın bir şekilde kullanılmaktadır, ancak ana dezavantajı, özellikle NTE iyonları üzerinde metal iyonlarının bağlanması konusunda

kararlı olmamasıdır. $[C_n\text{mim}]^+$ ve $[C_n\text{py}]^+$ katyonları, PF_6 anyonlarına bağlanır ve bu bir oda sıcaklığı iyonik sıvı örneğidir. Bu yapının metal iyon ekstraksiyon özelliği zayıftır. Zayıf metal ekstraksiyonu, oda sıcaklığı iyonik sıvısının sulu faz ile karışabilir olma özelliğinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle iyonik sıvılar, karışabilirlik dezavantajını önlemek için hidrofobik özelliklere sahip olmalıdırlar (Hidayah ve Abidin, 2018).

Amaca-uygun iyonik sıvılar veya fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvılar, katyon ve anyonun belirli özelliklere ve reaktiviteye sahip olduğu yapıdır. Ayrıca amaca-uygun iyonik sıvılar, ayırma verimliliği ve seçiciliğini artırabilme özelliğine sahiptir. Bu gelişmiş ekstraktantlar, uçucu moleküler seyrelticilerin kullanımını büyük oranda sınırlandırmıştır. İyonik sıvının iyonik doğası metal iyonlarının ekstraksiyonunu geliştirmektedir. $[P_{66614}] [MA]$, $[P_{66614}] [NO_3]$ ve Cyphos IL-104 amaca-uygun iyonik sıvı örnekleridir (Hidayah ve Abidin, 2018). Liu ve arkadaşları, literatürde yer alan metal iyonlarının ekstraksiyonunda kullanılan amaca-uygun iyonik sıvıların çoğunun imidazolyum, piperidinyum, pirolidinyum ve piridinyum bazlı iyonik sıvılara dayanırken, genellikle katyona çeşitli fonksiyonel gruplar eklendiğini belirtmişlerdir (Liu, vd., 2012).

Hedef iyonun özelliklerinin işlendiği iyonik sıvılar, istenen metal iyonlarını diğer elementlerden en az kayıp ile ayırarak yüksek seçicilik sağlamaktadır. İstenen metal iyonlarının özellikleri iyonik sıvı molekülü üzerine işlenir ve iyonik sıvı ile temas ettiğinde ayrılması istenen metal iyonları için boş bir kutup bırakır. Bu tür iyonik sıvı, hedef metal iyonlarının iyon değişimi için katı bir malzeme üzerinde işlenmektedir. Yüksek seçiciliğe sahip olabilmekte ancak NTE'nin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında zayıf bir kapasite göstermektedirler. Bu iyonik sıvıların sentezi oldukça karmaşıktır. Bununla birlikte solvent ekstraksiyonunda uygulamaları fazla iyonik sıvı tüketimi, yüksek viskozite, geri kazanımdaki zorluklar, organik ve sulu fazın kontaminasyonu ve pahalılık gibi dezavantajlara sahiptir (Hidayah ve Abidin, 2018).

Destekli iyonik sıvı, az miktarda kullanılan iyonik sıvı, artan arayüz alanı, azaltılmış difüzyon mesafesi ve hızlandırılmış taşınım hızı gibi avantajlar sağlamaktadır. İşlenmiş iyonik sıvılara benzer olarak destekli iyonik sıvı, NTE'nin daha iyi ekstraksiyonu ve geri kazanımı için adsorpsiyonu ve iyon değişimini desteklemek için yüksek potansiyel iyonik sıvı sabitlenmiş bir katıdır. İşlenmiş iyonik sıvı ve destekli iyonik sıvı arasındaki karşılaştırma, işlenmiş iyonik sıvının yüksek seçici yüzeyler

geliştirmek için karmaşık yöntem kullanılarak sentezlenmesi gerektiğidir. Destekli iyonik sıvı ise kimyasal veya fiziksel emdirme yöntemi kullanılarak kolayca geliştirilebilmektedir (Hidayah ve Abidin, 2018).

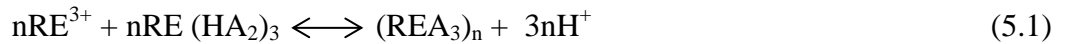
Ekstraksiyondan sonra, ekstraksiyona tabi tutulmuş metal iyonunun iyonik sıvıdan suda çözünen tuz olarak uzaklaştırılması (sıyırma işlemi), iyonik sıvının yeni ekstraksiyonlarda yeniden kullanımı ve ayrılan metallerin ileri proseslere tabii tutulması açılarından çok önemlidir. Sıyırma işlemi organik faza asit eklenmesiyle gerçekleştirilmektedir (Vander Hoogerstraete, vd., 2013).

5. NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN AYRIMINDA MEMBRAN TEKNİĞİ

Membran teknolojisi, kolay kullanımı ile sürdürülebilir bir yeşil strateji olarak, metal ayırma ve atık su arıtımında büyük dikkat çekmektedir. Membran ayırma tekniği damıtma, kurutma veya buharlaştırma gibi ısı işlemler olmadan, eşzamanlı olarak ekstraksiyon ve sıyırma işlemlerini birleştiren bir hibrid proses olarak öne çıkmaktadır. Enerji tasarrufu sağlamanın yanı sıra, büyük miktarda uçucu organik bileşiklere gerek duymamaktadır (Chen, vd., 2018).

Membran stratejileri nadir toprakların ayırımı için de tasarlanmıştır. NTE'ler için membran ayırımı ile ilgili araştırmalar, sıvı membran tekniği üzerine yoğunlaşmıştır. Geleneksel çözücü ekstraksiyonu ile karşılaştırıldığında sıvı membranların, geniş kütle transfer ara yüzey alanları nedeniyle metal iyonlarının hızlı bir şekilde ayrılmasını sağladığı belirtilmiştir. Bulk sıvı membran, emülsifikasyon sıvı membran, destekli sıvı membran, hollow fiber destekli sıvı membran, elektrostatik pseudo sıvı membran gibi birçok sıvı membran türleri geliştirilmiştir. Bunların bazıları etkili bir ayırma gerçekleştirse de, stabilite problemleri nedeniyle ölçek büyütme deneyleri yapılamamıştır. Daha sonra taşıyıcıların membran matrisi içinde kimyasal veya fiziksel olarak bağlandıkları, daha kararlı, sıvı olmayan membran proseslerine odaklanılmıştır (Chen, vd., 2018).

Membran ayırma teknikleri ile en çok araştırılan NTE'ler Nd, Y, La ve Pr'dir; ve en az araştırılanlar ise Tb ve Tm, Yb, Lu gibi ağır NTE'lerdir. Ağır NTE'ler kaynak kıtlığından ve buldukları madenlerden zorlu toplu kullanımdan kaynaklanan daha yüksek fiyatlara sahiptirler. Denklem 5.1'de ifade edildiği gibi ağır NTE'ler aşırı doymuş ekstraksiyon gerçekleştirilmektedirler:



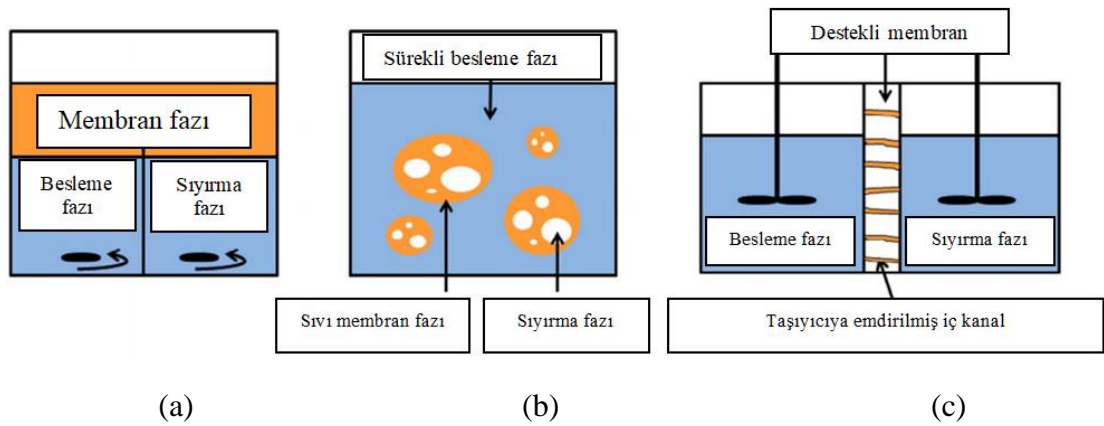
A, 2-etilheksil fosfonik asit mono-2-etil heksil ester (P507)'in konjuge baz anyonunu ifade etmektedir. REA_3 , organik çözücüler içinde zayıf karışabilirliğe sahip olan yığılma halindeki polimerlerdir. Bu olay hafif NTE'lerde yaygın değildir. Bu anlamda, büyük miktarda organik çözücünün, aşırı doymuş ekstraksiyonun ve zayıf faz

ayırma olayının uygulanmasını engelleyen membran işleminin, ağır NTE'ler için daha uygun bir seçenek olabileceği belirtilmektedir (Chen, vd., 2018).

Membran taşınımı, termodinamik denge koşulları ile sınırlandırılmayacak, denge dışı bir kütle transfer işlemidir. Tüm membran stratejileri, yürütücü güç olarak hedeflenen NTE konsantrasyon gradyanı ya da diğer güçlerin yönlendirmesiyle beslemeden alıcı faza doğru membran yüzeyleri boyunca bir geçiş prosesi içermektedir (Chen, vd., 2018).

Membranlar boyunca metal iyonları için transport mekanizmasında, eş yönlü-taşıma genellikle NTE katyonları ile birlikte ekstrakte edilmiş inorganik anyonları içerirken, zıt yönlü-taşıma NTE katyonları ve hidrojen iyonları arasındaki katyon değişimi işlemini ifade etmektedir (Chen, vd., 2018).

Denge dışı hızlı kütle transfer verimi ve seçici yukarı doğru taşınım performansına sahip sıvı membran stratejileri, en erken odaklanmayı sağlamaktadır ve NTE ayırımı için en yaygın uygulanan yeşil stratejilerden biri olarak geliştirilmiştir (Chen, vd., 2018). Şekil 5.1, bulk sıvı membran (a), emülsiyon sıvı membran (b) ve destekli sıvı membran (c)'i göstermektedir.



Şekil 5.1. (a) Bulk sıvı membran, (b) emülsiyon sıvı membran, (c) destekli sıvı membran şematik gösterimi (Chen, vd., 2018).

Şekil 5.1 (a)'da gösterildiği gibi, bulk sıvı membranlar bir organik membran fazıyla ayrılan besleme ve sıyırma fazlarından oluşmaktadır. Sulu ve organik fazlar arasındaki taşıma yüzey alanı küçük olduğundan, hem bilimsel araştırmalarda hem de endüstriyel uygulamalarda kullanımı yaygın değildir (Chen, vd., 2018).

Emülsiyon sıvı membranlar, hem katı fazlı membranın hem de solvent ekstraksiyonunun avantajlarını birleştiren hızlı bir ayırma tekniği olarak yaygınlaşmıştır. Tipik bir emülsiyon sıvı membran sistemi (Şekil 5.1(b)) taşıyıcı, yüzey aktif madde, seyrelticiler, besleme ve sıyırma çözeltilerinden oluşmaktadır ve genellikle üç ana adım içermektedir. Birinci adım; yüksek hızda mekanik karıştırma ya da ultrasonik işleme membran fazı ve iç sıyırma fazını içeren bir emülsiyon oluşumudur. İkinci adım, hedef türlerin membran boyunca dış fazdan iç faza geçişini içermektedir. Son adımda ise, faz ayırımından sonra emülsiyonun demülsifikasyonudur. Daha geniş yüzey alanı ve yüksek verimle hızlı ayrılma nedeniyle NTE'lerin taşınması ve ayrıştırılması için bulk sıvı membranlardan daha etkili bir strateji olarak kanıtlanmıştır (Chen, vd., 2018).

Destekli sıvı membranlar, yüzey aktif madde, emülsifikasyon veya demülsifikasyon gerektirmemeleri sebebiyle emülsiyon sıvı membranlardan daha basit bir işleme sahiptir. Şekil 5.1 (c)'de gösterildiği gibi, destekli sıvı membranların özelliklerini kontrol eden en önemli bileşen, çözücü içeren taşıyıcı emdirilmiş gözenekli destekleyici membran matrisidir. Membran, besleme ve sıyırma çözeltileri içeren iki bölme arasına yerleştirilmektedir. Destekli sıvı membran daha ilgi çekici bir strateji olarak yoğun şekilde çalışılmaktadır. Genellikle organik fazdaki taşıyıcılar, kılcal kuvvet yoluyla destek membranının mikro gözeneklerine gömülmekte ve böylece besleme ve sıyırma fazları ayrılmaktadır. Destekli sıvı membran, daha az taşıyıcı madde ile daha yüksek ara yüzey alan/hacim oranına ($500-5000 \text{ m}^2 / \text{m}^3$) sahiptir, bu da örneğin iyonik sıvı ekstraktanlar gibi pahalı fakat yüksek verimli ekstraktanlar olarak uygulanmasını mümkün kılmaktadır. NTE'lerin ekstraksiyonu, taşıma özellikleri ve stabilite performanslarına odaklanan destekli sıvı membranlar, taşıma yüzey alanları küçük olduğu için endüstriyel uygulamalar için yaygın olmayan bulk sıvı membranlarla kıyaslandığında, yüksek verimlilik, yüksek stabilite ve kolay kullanım ile daha ilgi çekici bir tekniktir. Organik sıvı membran fazı ve komşu sulu faz arasında kısmi karışabilirlik kaçınılmazdır, bu da kararsızlığa neden olmakta ve destekli sıvı membranların kullanım ömrünü kısaltmaktadır. Ayrıca, sulu faz ile ıslatılan ve taşıyıcılar tarafından bloke edilen gözenekli destekli membran da kararsızlığa neden olmaktadır (Chen, vd., 2018).

NTE ayırma için, mikro gözenekli bir kabuk ve tüpün hollow fiber sıvı membran olarak kullanılmasıyla hacim başına yüksek temas yüzey alanı elde edilebilen başka bir yol daha geliştirilmiştir. En çok uygulanan membran matrisi polipropilendir. Tipik bir hollow fiber sıvı membran prosesinde, NTE besleme çözeltisi fiberlerin içindeki boşluktan akarken, organik faz besleme çözeltisinin etrafında akan bir kabuk gibi fiberin dışından akmaktadır. Taşıma sırasında, taşıyıcıları içeren organik çözeltiler, fiberlerin duvarlarındaki mikro gözeneklere gömülmektedir (Chen, vd., 2018).

Bulk sıvı membranların gelişimi, düşük ara yüzey alan/hacim oranına bağlıdır. Ayrıca, emülsiyon sıvı membranlar veya destekli sıvı membranlar uzun süreli testlerde membranın kararsızlığı nedeniyle kullanılmamaktadırlar. Gu ve arkadaşları elektrostatik pseudo sıvı membran olarak adlandırılan düşük enerji ve reaktif tüketimi, küçük sızıntı ve şişme oranı ile yüksek verimli bir sıvı membran stratejisi geliştirmişlerdir. Reaksiyon tankı, sulu faz tamamen izole edilirken organik fazın serbestçe taşınmasına izin veren ortadan bir bölme plakası ile ayrılmaktadır. Tankın dibinde, yüksek voltajlı elektrostatik alan olmadan, rafinat ve konsantre çözeltilerin bağımsız olarak yerleştirilebildiği iki yerleşim alanı bulunmaktadır (Chen, vd., 2018).

Sıvı membranlar kararsızlıkları nedeniyle uzun süreli endüstriyel uygulamalarda kullanılmamaktadırlar. Bu duruma bir çözüm olarak geliştirilen bir diğer etkili strateji, membran içine taşıyıcıların bağlanmasıdır. Bu şekilde sıvı membran sabit hale getirilmektedir. Polimerik membranlar, uygun sertlik, yüksek stabilite ve düşük maliyetle kolaylıkla sentezlenebildikleri için en uygun matrislerdir (Chen, vd., 2018).

Su arıtımı için en yaygın uygulanan polimerik membranlardan biri polimer katkılı membranlardır. Polimer matris, plastikleştirici ve taşıyıcıdan oluşmaktadırlar ve basit bir hazırlama yöntemine sahiptir. Polimer katkılı membranlar, yüksek taşınım akışı, hızlı geçiş, pahalı taşıyıcıların düşük tüketimi, basit bileşimler gibi destekli sıvı membranların ana avantajlarına sahip olmanın yanında destekli sıvı membranlardan daha üstün çok yönlülük ve stabilite göstermektedirler. NTE'lerin ayırımı için yeşil ve sürdürülebilir bir strateji olarak düşünülmektedirler fakat bu alanda yapılan çalışma sayısı çok az olduğu belirtilmektedir (Chen, vd., 2018).

Bunlara ek olarak, 1993'te Mosbach ve arkadaşları teofilinin moleküler işlenmesini gerçekleştirmelerinin ardından, işleme tekniği ayırma bilminde önemli bir yere sahip olmuştur. Özellikle moleküllerin veya iyonların ayrılmasında yaygın olarak

uygulanmıştır. Uygun sertlik ve esnekliğe sahip polimerlerin, şablon moleküllerinin veya iyonlarının boyutu veya konfigürasyonu ile eşleşen boşlukları koruyan iyi matrisler olabilecekleri belirtilmiştir. Fonksiyonel gruplar vasıtasıyla ayırma işlemini gerçekleştirmek için boyut veya şekil seçiciliği ilkesini takip etmektedirler. Bu şekilde yapılan ayırma işlemlerinde elde edilen sonuçlara göre, yöntemin umut verici olduğu ve geliştirilmesi gerektiği belirtilmektedir (Chen, vd., 2018).

Geri dönüştürülecek malzemenin türüne bağlı olarak içerdiği NTE'nin geri kazanımı açısından NTE'nin daha geniş çapta geri dönüştürülmesini sağlayacak, potansiyel olarak ölçeklendirilebilir yaklaşımlar geliştirmek için önemli miktarda laboratuvar bazlı araştırmaların yürütülmesi gerekmektedir (Jowitt, vd., 2018).

6. JELLER VE İYONOJELLER

6.1. Jeller

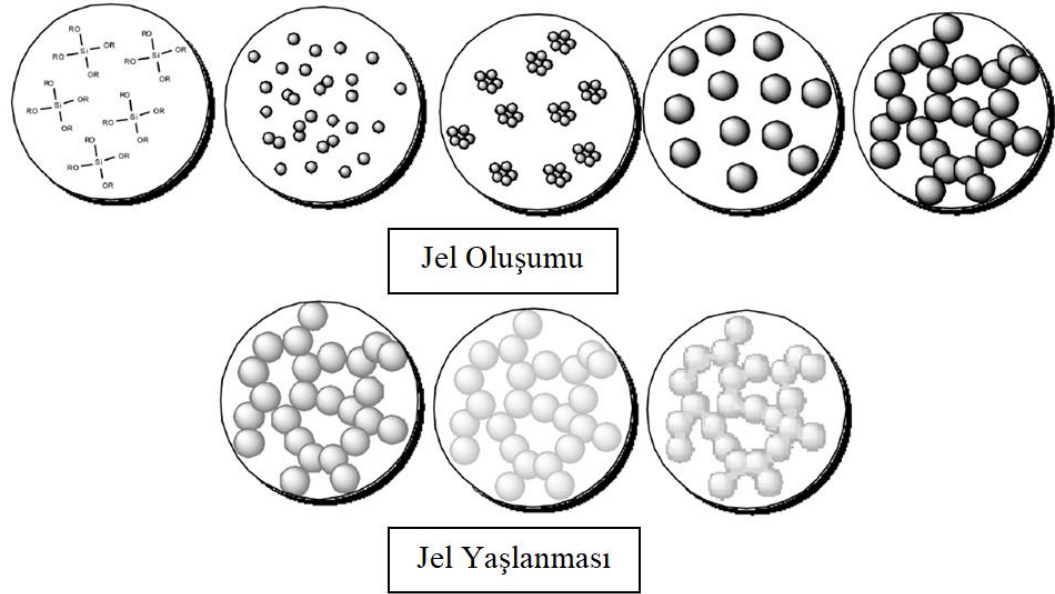
Bir jel, sıvı faz boyunca yayılan katı bir ağ yapı olarak tanımlanmaktadır (Sahrash, vd., 2018). Bir malzemenin jel olarak kabul edilebilmesi için; heterojen (sıvı ve katıdan oluşan, katının gözle görülemediği, iki ya da daha fazla bileşenli bir sistem) olmalı, katı-benzeri özelliklere (kayma gerilimine) sahip olmalı ve üç boyutlu bir ağ yapısında olmalıdır. Jel oluşumu durumu, sıvı fazın tutulmasına neden olan sıvı fazda katı fazın rastgele agregasyonunu tanımlamaktadır. Jelleşme noktasında, tüm sistemi kapsayan bir küme oluşturulmaktadır. Bu nokta, katı fazın sıvı fazda hapsedildiği noktadır. Burada sıvıdan katıya geçiş meydana gelmekte ve jel oluşmaktadır (Marr ve Marr, 2016).

Jeller yumuşak, sert veya sıvı benzeri formlarda olabileceği için genellikle sınıflandırılmaları zordur. En yaygın olanlar; (1) etkileşimlerin doğasına, (2) fiziksel ve mekanik özelliklerine (reoloji), (3) çözücünün doğasına ve (4) katı maddenin doğasına göre yapılan sınıflandırmalardır (Marr ve Marr, 2016).

Etkileşimlerin doğası (fiziksel ve kimyasal): Fiziksel etkileşimler bileşenler arasındaki etkileşimlerin kovalent olmadığı, üç boyutlu ağda kendiliğinden bağlanmayı sağlayan hidrojen bağı, π - π etkileşimleri ve van der Waals etkileşimleridir. Kimyasal etkileşimlerde ise, yapıyı oluşturmak için kovalent bağlar söz konusudur ve daha kalıcı bir üç boyutlu ağa neden olmaktadır. Sol-jel gibi bazı durumlarda ise nihai yapıyı oluşturmak için fiziksel ve kimyasal prosesler birlikte çalışmaktadırlar (Marr ve Marr, 2016).

Genel anlamda sol-jel prosesi bir çözelti sisteminin bir sıvı “sol”den katı “jel” faza geçişi olarak tanımlanmaktadır (Sajjadi, 2005). Sol bir sıvı içinde kolloidal parçacıkların süspansiyonudur. Bir jel ise, sıvıyı destekleyen ve çevreleyen üç boyutlu sürekli bir katı ağ yapıyı tanımlamaktadır. Sol-jel sisteminde kovalent bağların yanı sıra Van der Waals kuvvetleri veya hidrojen bağları gibi diğer bağlarda bulunabilmektedir. Bir jel ağının yapısı büyük ölçüde sol parçacıkların boyutuna ve şekline bağlıdır (Schubert, 2015). Yöntemde tipik olarak, öncü maddeler uygun bir çözücü içerisinde çözülmekte ve başlangıç çözeltisinde bir asit veya baz varlığı ile hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları katalizlenmektedir. Sonuçta, içinde sıvının hapsedildiği kolloidal parçacıklardan oluşan bir ağ içeren jel hali oluşturulmaktadır. Bundan sonra

malzeme yaşlanmaya bırakılmakta ve daha güçlü bir yapı oluşturulmaktadır (Şekil 6.1) (Marr ve Marr, 2016). Sol-jel işlemi, bir katı matris içinde bir sıvıyı hapsetmek için en uygun yöntem olarak bilinmektedir (Le Bideau, vd., 2007).



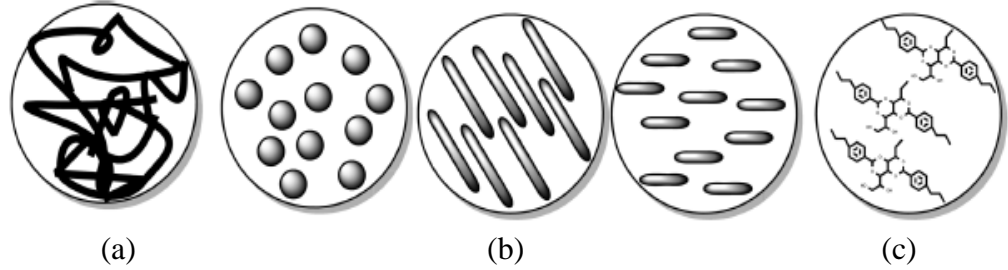
Şekil 6.1. Sol-jel prosesi (silikon alkoksit öncü ile), jel oluşumu ve yaşlanması (Marr ve Marr, 2016).

Organik fonksiyonel grubu sol-jel malzemesine bağlamak için ana yöntemler grafting ya da doping'dir. Fonksiyonel gruplar genellikle sol-jel matrisine grafting teknolojisi ile kovalent olarak bağlanmaktadır. Sol-jelde ekstraktantın dopingi ile ekstraktantın kimyasal aktivitesini koruduğu belirlenmiştir. Ekstrant ile doping yapılmış silika malzemeleri termal kararlılıkları ve hedef iyonlara karşı güçlü afiniteleri ile ayırma işlemlerinde başarılı bir şekilde uygulanmaktadır (Liu, vd., 2009).

Mekanik özellikler/reoloji: Reolojik olarak bir jel, sıvı benzeri reolojik davranış ve katı benzeri reolojik davranış arasında bir ara durum olarak tanımlanabilmektedir. Bir jel değişen miktarlarda bir sıvı ve katıdan oluştuğundan mekanik davranış, Hookean (katı ve elastikiyet) ve Newtonian (sıvılar ve viskozite) arasında herhangi bir yerde durabilir. Bu aralıkta dahi, katı maddenin esnekliğine ve sıvının viskozitesine bağlı olarak çeşitlilikler bulunmaktadır (Marr ve Marr, 2016).

Katının doğası: Jelin katı (sürekli faz) bileşeni genellikle jelatör olarak adlandırılmaktadır. Jeller katının doğasına göre koloidal, moleküler (supramoleküler)

ve polimer (makromoleküler) olmak üzere genellikle üç kategoride gruplandırılmaktadırlar (Şekil 6.2) (Marr ve Marr, 2016).

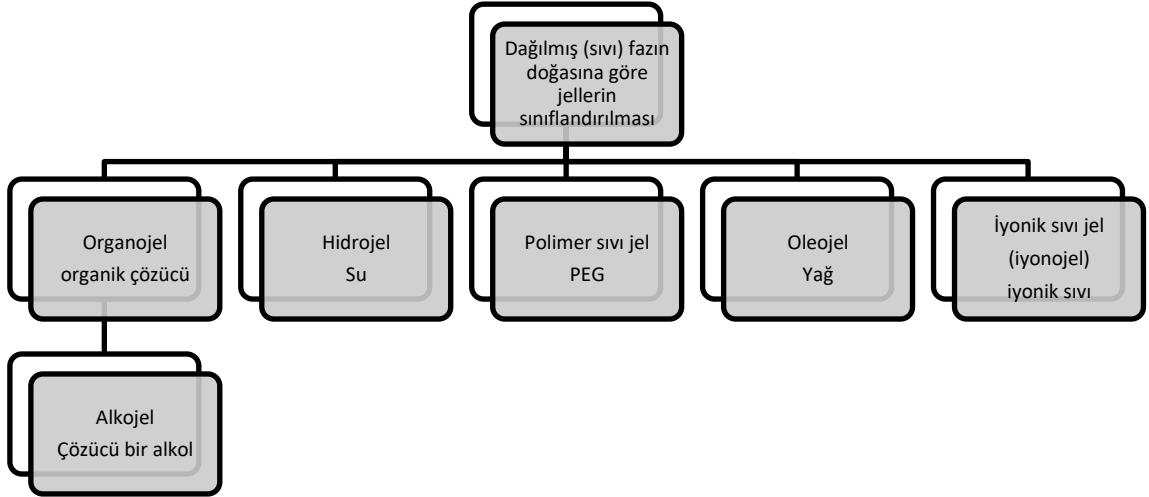


Şekil 6.2. Sürekli faz türleri: (a) makromoleküler, (b) kolloidal (küreler, çubuklar, diskler), (c) moleküler (Marr ve Marr, 2016).

Bir kolloidal parçacık bir molekülden büyük fakat bulk fazdan küçüktür. Yumuşak madde/jel mikro yapısı, kolloidal parçacıkların bir sıvı içerisinde dağıtılmasıyla ve sıvı içinde kolloidal parçacıkların yayılması veya büyümesi yoluyla elde edilmektedir. Kolloid polimer, seramik ya da atomik gibi herhangi bir materyal olabilmekte ve kolloidal partiküller diskler, çubuk ve küresel şekilli olabilmektedirler (Şekil 6.2(b)). Moleküler/supramoleküler jellerde moleküller, sıvıyı (dağılmış faz) hapseden jelin katısı içinde toplanmaktadırlar. Molekül ağırlığı 3000'den az olan jelatörler bu kategoride sınıflandırılmaktadırlar. Moleküler jelatörler, bir çözücü içinde birbirleriyle etkileşime giren, bir çözücü yakalayabilen ve kendiliğinden bir araya gelip üç boyutlu bir yapı oluşturabilen küçük moleküllerdir. Bu yapılarda hidrojen bağı, van der Waals kuvvetleri ve π - π etkileşimleri gibi kuvvetli ve kovalent olmayan etkileşimler mevcuttur. Polimer jeller, katı bileşenin bir polimer tarafından oluşturulduğu jellerdir. Jeller, çapraz bağlı matris içinde sıvı fazın hapsedilmesine neden olan polimer zincirleri arasına çapraz bağlayıcıların eklenmesi yoluyla da oluşturulabilmektedir (Marr ve Marr, 2016).

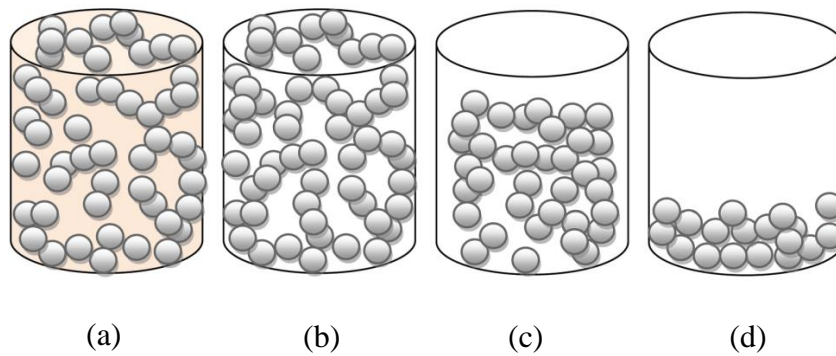
Solventin/sıvının doğası: Jeller, dağılmış faz organik çözücü olduğunda organojel, yağ olduğunda oleojel, polimer olduğunda polimer sıvı jel, su olduğunda hidrojel olarak adlandırılmaktadırlar. Hidrojeller en yaygın olarak kullanılan jel türüdür. Şekil 6.3, solventin doğasına göre jellerin sınıflandırılmasını göstermektedir. Sıvı bileşenin tamamen iyonlardan oluştuğu iyonojeller de şekilde yer almaktadır.

İyonojeller malzeme içinde büyük oranda ($> \%10$) iyonik sıvının kaldığı sol-jel ile üretilmiş iyonik sıvı jeller olarak bilinmektedir (Marr ve Marr, 2016).



Şekil 6.3. Solventin doğasına göre jellerin sınıflandırılması (Marr ve Marr, 2016).

Jel yapısından solventin uzaklaştırılması başka bir jel sınıflandırmasına yol açmaktadır. Çözücünün yapıdan uzaklaştırılmasıyla üç durum ortaya çıkmaktadır: Aerojel (sıvı fazın uzaklaştırmasından sonra üç boyutlu yapı kalır), kserojel (sıvı fazın uzaklaştırılması ile iç yapının, buharlaşma ve kılcal kuvvetler tarafından çökmesine bağlı olarak bazı iç yeniden yapılanmalara neden olur) ve seramik yapı (solventin uzaklaşması ile iç yapının tamamen çökmesi meydana gelir) (Şekil 6.4) (Marr ve Marr, 2016).



Şekil 6.4. (a) jel, (b) aerojel, (c) kserojel ve (d) seramik yapının şematik gösterimi (Marr ve Marr, 2016).

6.2. İyonojeller

İyonik sıvıların üstün özellikleri ihtiyaca göre yeni malzemelerin üretimine olanak sağlamaktadır (Gupta, vd., 2016). Malzemelerde iyonik sıvıların kullanılmasıyla sağlanan büyük avantajların yanı sıra, sıvı olmaları çoğu zaman şekillendirilmelerini engellemekle birlikte, sızıntı, minyatürizasyon, taşıma zorluğu, korozyon ve idare (kullanım) zorluğu gibi problemler yaratarak kullanımlarını sınırlandırmaktadır (Gupta, vd., 2016, Le Bideau, vd., 2007). Bu nedenle katı-hal malzemelerinde iyonik sıvıların özelliklerinden yararlanılması önemli bir sorun yaratmaktadır (Le Bideau, vd., 2007).

Günümüzde, iyonik sıvıların benzersiz özelliklerini korurken, katı cihazlarda kullanımları için immobilizasyonlarına ihtiyaç duyulmaktadır (Le Bideau, vd., 2007). İyonik sıvının uygun gözenekli matrislere ve polimerik zarlara immobilizasyonu, onlara mekanik stabilite ve katı ağ sağlamakta ve aynı zamanda yüksek sıvı-benzeri iletkenlik ile cihazları daha güvenli hale getirmektedir. Ayrıca, iyonik sıvıların matris içinde immobilizasyonu, iyonik sıvı ile ilişkili sızıntı probleminin ortadan kaldırılması ve katı hal cihazlarında stabilite ve performansın geliştirilmesi gibi birçok avantaja sahiptir (Gupta, vd., 2016).

İyonik sıvı jel malzemeler temelde bir iyonik sıvı ve bir sürekli katı faz olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadır. Genel olarak jelatörün doğasına (kolloidal, polimerik ya da supramoleküler) bakılmaksızın iyonik sıvı taşıyan malzemeler için *iyonojel* terimi kullanılmaktadır (Marr ve Marr, 2016). İyonojeller uygun gözenekli matrislere iyonik sıvının immobilize edilmesiyle elde edilen ve iyonik sıvının özelliklerini koruyarak yeni bir malzeme olarak ortaya çıkan katı hibrid malzemelerdir (Gupta, vd., 2016). Bu durum katı benzeri ağ ve iyonik sıvı arasındaki kombinasyona dayanmaktadır. İyonik sıvıların immobilizasyonu için iki ana yaklaşım vardır (Andrzejewska et al., 2017):

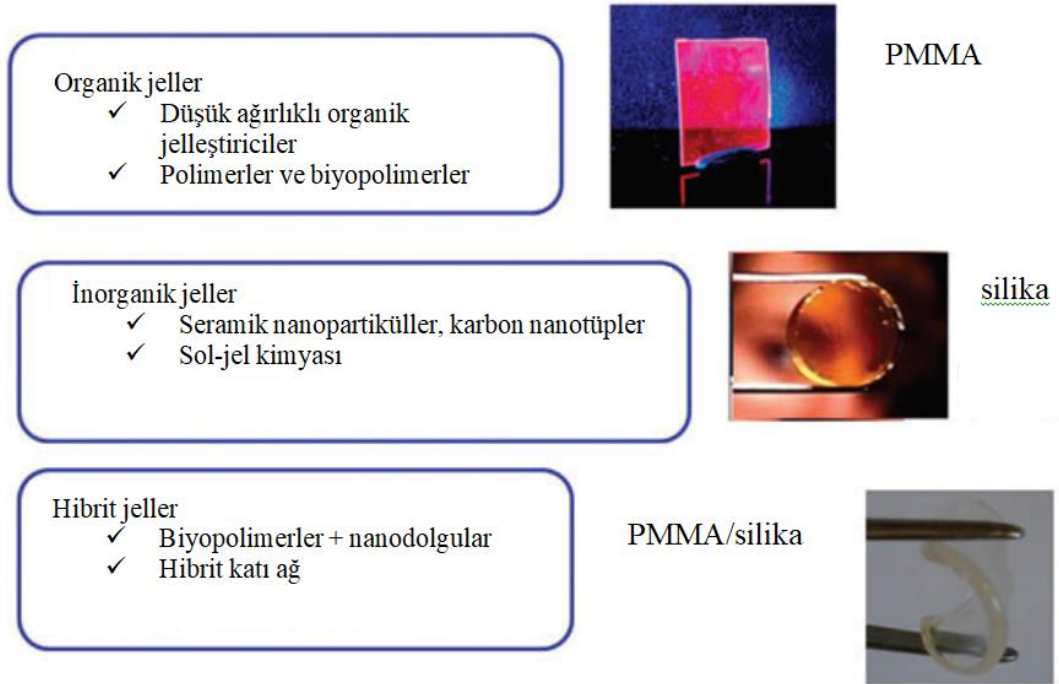
- Bir katı desteğe iyonik türlerin kimyasal olarak bağlanması,
- Bir matris içine iyonik sıvının fiziksel olarak sabitlenmesi (kovalent bağ olmadan, ör., şişme) (Andrzejewska et al., 2017).

İyonojeller çeşitli kriterlere göre sınıflandırılmaktadırlar. En yaygın olan matris tipine göre sınıflandırmaktır. Matris tipine göre iyonojeller aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler (Andrzejewska, vd., 2017):

- İnorganik iyonojeller (sol-jel prosesi ile sentezlenen oksit nanopartiküller, karbon nanotüpler ya da oksit ağlar tarafından oluşturulan matrisler),

- Organik-inorganik iyonojeller (inorganik katkıları içeren polimer matrisler),
- Organik iyonojeller (düşük molekül ağırlıklı jelatörler ya da polimer matrisler kullanılarak hazırlanmaktadır) (Andrzejewska, vd., 2017).

Matris tipine göre iyonojellerin sınıflandırılması Şekil 6.5'te şematize edilmiştir (Le Bideau, vd., 2011).



Şekil 6.5. Farklı türlerde iyonojeller (Le Bideau, vd., 2011).

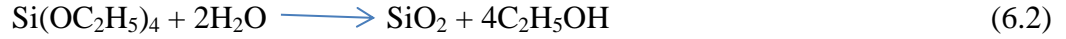
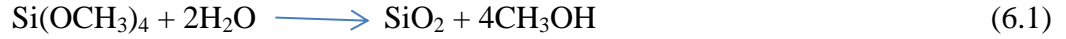
İnorganik iyonojeller: İnorganik iyonojellerin hazırlanması genellikle inorganik parçacıkların iyonik sıvılar içinde dispersiyonu ya da sol - jel tekniğine dayanmaktadır (Andrzejewska, vd., 2017). İnorganik iyonojeller aşağıdaki yöntemlerle elde edilmektedir (Singh, vd., 2014):

- İyonik sıvının silika ile jelleştirilmesi: Silika nanopartikülleri ile iyonik sıvıların jelleştirilmesi ile iyonojeller oluşturulabilmektedir. İnorganik nanopartiküller (silika) jelatör olarak kullanılmaktadır. Silika iyonik sıvıyı yarı-katı hale jelleştirmektedir. Katı-sıvı ara yüzeyindeki nano boyutta etkileşim, iyonojelin yapısal kararlılığından sorumludur. İyonik sıvı silika partikülleri arasında güçlü bir şekilde hapsedilmektedir (Singh, vd., 2014). Bununla birlikte, iyonik sıvı içinde silika

dispersiyonları, son derece yüksek iyonik kuvvet ve bunun sonucunda ortaya çıkan yüzey yükü ayrımı ile açıklanmış olan silika parçacıklarının koloidal agregasyonu nedeniyle düzensiz görünmektedir (Andrzejewska, vd., 2017). Polimer aşılansmış silika parçacıkları da iyonojellerin elde edilmesinde kullanılmaktadır (Singh, vd., 2014).

- İletken matrislerde iyonik sıvının hapsedilmesi: Bu türde jelleşme üzerine yapılan çoğu çalışma karbon nanotüp bazlı iyonojeller üzerinedir. Gümüş bazlı matrisler için de çalışmalar mevcuttur. Karbon nanotüp bazlı iyonojellerin elde edilmesi için iki yöntem kullanılmaktadır. İlk yöntemde tek cidarlı karbon nanotübün öğütülmesi ile elde edilen toz, aşırı miktarda iyonik sıvı ile karıştırılmaktadır. Bu jellerde, ince tabakalar halinde dökülen nanotüpler iyonik sıvının zayıf fiziksel çapraz bağları ile birbirine yapışmaktadırlar. İkinci yöntem, yüksek sıcaklıkta, 90 °C’de, iyonik sıvı varlığında karbon nanotüplerin ultrasonize edilmesidir (Singh, vd., 2014). Andrzejewska ve arkadaşları, dispersiyon oluşumunun, iyonik sıvı ve karbon nanotüpler arasındaki katyon- π ya da elektrostatik etkileşimden dolayı mümkün olduğu belirtilmektedirler (Andrzejewska, vd., 2017). Ayrıca Singh ve arkadaşları, tek cidarlı karbon nanotüplerin iyonik sıvılarda dağılım mekanizmasının çok net bir şekilde bilinmemekle birlikte zayıf van der Waals etkileşimlerinin etkin olduğunu ileri sürmektedirler (Singh, vd., 2014).

- Oksit matrislerde iyonik sıvının hapsedilmesi: İnorganik iyonojeller, sol-jel yöntemi ile nano gözenekli oksit matrisler (silisyum dioksit (SiO_2), kalay dioksit (SnO_2), TiO_2 (titanyum dioksit))’e iyonik sıvının tutunması ile de sentezlenebilmektedir. Genel olarak hidrolitik ve hidrolitik olmayan şekilde iki sol-jel yöntemi benimsenmiştir. SiO_2 matrisini oluşturmak için TEOS ya da tetrametilortosilikat (TMOS) gibi öncüler kullanılırken, tetraetilortotitanat (TEOT) ve titanyum izopropoksit TiO_2 matrisini oluşturmak için kullanılmaktadır. Hidrolitik yöntemde hidroliz, $-\text{Si} - \text{O} - \text{H}-$ gibi jelleşme ağının oluşumunu başlatmak için suyla (sonuçta hidrojel oluşur) veya alkolle (sonuçta alkojel oluşur) gerçekleştirilebilmektedir. Hidrolitik olmayan yöntemde, su ya da alkol yerine formik asit, glikolik asit gibi maddeler jel-katalizör maddesi olarak kullanılmaktadır. Hidrojelleri veya alkojelleri elde etmek için, iyonik sıvılar öncü TMOS veya TEOS ile birlikte sol-jel reaksiyon kabına eklenmektedir. SiO_2 ya da TiO_2 oluşturmak için gerçekleşen jelleşme reaksiyonları aşağıda verilmiştir (Denklem 6.1, Denklem 6.2) (Singh, vd., 2014):



SnO_2 yarı saydam monolit iyonojelleri, bir β -diketonato stabilize kalay öncü kullanılarak elde edilmektedir. Bu öncünün avantajı [BMIM][BF_4], 1-bütill-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat ([BMIM][PF_6]), 1-bütill-3-metilimidazolyum bromür ([BMIM][Br]) gibi birçok iyonik sıvı için kullanılma olanağıdır (Singh, vd., 2014).

Sol-jel yöntemi ile ilk iyonojel sentezi Dai ve arkadaşları (Dai, vd., 2000) tarafından, hidrolitik olmayan yöntemle TMOS, formik asit ve 1-bütill-3-metilimidazolyum bis(triflorometan)-sülfonimid kullanılarak mezogözenekli silika hazırlanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Daha sonra hidrolitik sol-jel yöntemine odaklanılmıştır (Singh, vd., 2014).

Hibrit iyonojeller (inorganik + iyonik sıvı içeren organik polimer): Hibrit iyonojeller iyonik sıvıların, polimer elektrolitlerin ve inorganik nano dolgu maddelerinin karışımından oluşmaktadır. Nano dolgu maddeleri aktif veya pasif olabilmektedir. Aktif dolgu maddelerinin bileşenleri, Li^+ iyon-iletim sistemlerinde aktif dolgular olarak Li_2N , LiAl_2O_3 'ün kullanılmasında olduğu gibi, iletim proseslerine katılmaktadırlar. Alüminyum oksit (Al_2O_3), SiO_2 , TiO_2 metilsiseskioksan (MSQ) gibi pasif dolgular doğrudan iyon taşıma prosesine katılmamaktadırlar. İyonik organik-inorganik hibrit malzemelerin hazırlanması için aşağıdaki yöntemler kullanılmaktadır (Singh, vd., 2014):

- İyonik sıvı içeren polimer elektrolitlerin inorganik nano-dolgu (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 vb.) ile karıştırılması, yarı-katı hal hibrit iyonojelleri oluşturmaktadır.

- Nano-dolgu maddeleri, iyonik sıvı varlığında sol-jel metodu yolu ile in-situ olarak hazırlanmaktadır. Örneğin, TEOS, TMOS, moleküler seviyede organik polimer elektrolit matrislerine kolayca dahil olan SiO_2 elde etmek üzere oda sıcaklığında hidroliz edilmektedir.

- Dağılmış SiO_2 içinde “gizli bir organojelatör” kullanılmasıyla *gizli jel elektrolit öncü (L-Gel-Pre)* olarak adlandırılan yeni bir hibrit iyonojel elde edilmektedir. Gizli organojelatörde, jelatörler oda sıcaklığında jelleşme yeteneklerini göstermezler ve katılma belli bir yüksek sıcaklıkta aniden ortaya çıkmaktadır (Singh, vd., 2014).

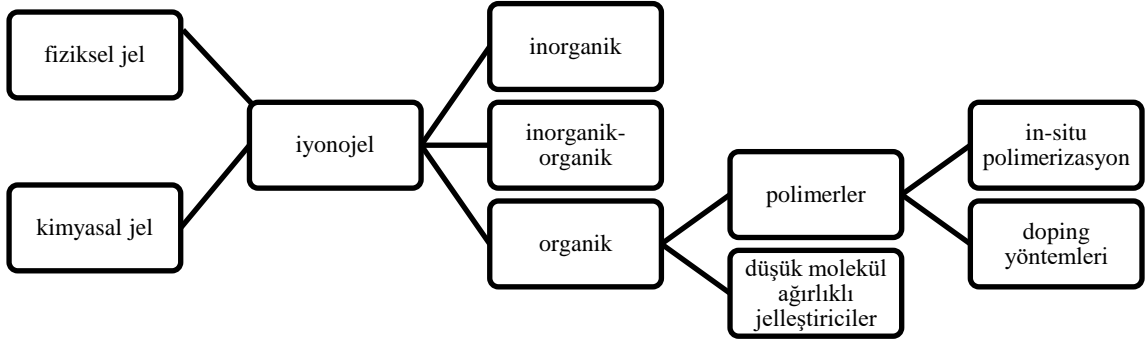
Organik iyonojeller: Organik iyonojellerin eldesinde aşağıda ifade edilen iki yaklaşım kullanılmaktadır (Singh, vd., 2014):

- İyonik sıvının düşük molekül ağırlıklı organik jelatörler ile jelleştirilmesi: N-benziloksikarbonil-l-izolosil aminooktodekan, siklo (L- β -3,7-dimetiloktilasparajinil- L-fenilalanil) ve siklo (L- β -2-etilheksilasparajinil-Lfenilalanil) piridin-köprülü bis(benzimidazoliliden)-paladyum kompleks, β -D-glukoz, α -siklodekstrin, amiloz, agaroz, glikozillenmiş protein, glukoz oksidaz gibi düşük molekül ağırlıklı jelatörler yüksek sıcaklıklarda iyonik sıvıya eklenmektedir. Fiziksel jelleşme soğuma sırasında etkinleşmektedir (Singh, vd., 2014). Jelleşme hidrojen bağları, π - π etkileşimleri ve elektrostatik etkileşimlerle gerçekleşmektedir (Andrzejewska, vd., 2017).

- İyonik sıvının organik polimer ile jelleştirilmesi: İyonik sıvıya polimetil metakrilat (PMMA) gibi inert bir polimerin eklenmesi alternatif yöntemlerden birisidir. İyonik sıvı nafyon (sülfonlanmış tetrafloroetilenler), poliüretan-polibütadien elastomer (PU/PBDO), polidimetilsiloksan (PDMS) ve poliviniliden florür (PVDF) membran gibi polimerlere eklendiğinde iyonik sıvı polimeri şişirmekte ve polimerin şişmiş kafesine yerleşmektedir. Polimer eklemek her zaman gerekli değildir. Bunun yerine, iyonik sıvı varlığında bir monomerin (metil metakrilat (MMA) gibi) in-situ polimerizasyonu ya da polimerize olabilir iyonik sıvılar kullanılması ile de iyi özellikler taşıyan polimerik jeller elde edilebilmektedir. İyonik sıvılar solvent olarak kullanıldığında (PMMA)/1-etill-3-metilimidazolium bis(triflorometilsülfonil)imid ([EMIM][TFSI]) jeller, az bir miktar çapraz bağlayıcı varlığında MMA'nın [EMI][TFSI] içinde polimerizasyonu ile hazırlanabilmektedir. İyonik sıvı ortamında monomerlerin polimerizasyonu da iyonojellerin hazırlanması için bir diğer strateji olarak belirtilmektedir. Polimer jeli elde etmek için diğer çeşitli yollar; monomerin çapraz bağlanmasıyla iyonik sıvının jelleşmesi, iyonik sıvının erime sıcaklıklarını modifiye ettiği triblok ve pentablok kopolimerlerinin kullanımı, biyopolimerlerin (jelatin ve polisakkaritler) karışımı ile jelleşme şeklinde sıralanabilmektedir (Singh, vd., 2014).

Diğer bir önemli iyonojel sınıflandırması, matris oluşum türüne bağlı olarak iyonojellerin fiziksel ya da kimyasal olarak ayrılmasıdır (Şekil 6.6) (Andrzejewska, vd., 2017). Fiziksel jellerde üç boyutlu ağın oluşumu hidrojen bağları, hidrofobik etkileşimler, kristalit bağlanmalar gibi zayıf ve tersinir fiziksel etkileşimler nedeniyle

gerçekleşirken, kimyasal jellerde matris oluşumu kovalent bağlanmayla gerçekleşmektedir (Andrzejewska, vd., 2017, Le Bideau, vd., 2011).



Şekil 6.6. Matris oluşum türüne ve matris tipine göre iyonojellerin sınıflandırılması (Andrzejewska, vd., 2017).

Fiziksel jeller tüm sistemi koagüle edebilen bir organik jelatör ya da karbon nanotüp, silika partikülleri gibi bir katı ile elde edilebilmektedirler. Bununla birlikte, fiziksel jeller çoğu zaman jöle, çamur veya macun formunda bulunmakta ve sınırlı bir mekanik dayanıklılık sunmaktadırlar. Kimyasal jeller ise; iyonik sıvının kovalent bağlı bir ağa hapsedilmesiyle oluşturulmaktadır. Tipik olarak, polimerlerin kimyasal çapraz bağlanmasıyla mekanik olarak güçlü organik matrisler elde edilebilmektedir. Ayrıca, organik oksit matrisli kimyasal jeller bir alkoksit öncüden sol-jel yöntemi ile sentezlenebilmektedir. İnorganik matrisin yapısı ve yapısal özellikleri, iyonik sıvının varlığından önemli derecede etkilenebilmektedir. Yeni üçüncü bir yöntem, sol-jel yöntemi ile in situ oluşturulan, kovalent bağlı oksit nano dolgular aracılığıyla çapraz bağlanmış polimer ya da biyopolimer ağının yer aldığı nanokompozit matrisleri içermektedir (Le Bideau, vd., 2011).

6.2.1. İyonojellerin morfolojisi ve özellikleri

Gözenekler içinde veya ince filmlerde iyonik sıvıların hapsedilmesinin iyonik sıvı özellikleri üzerinde doğrudan etkisi bulunmaktadır. İyonojeller, kontrollü malzeme kuvvetleri ve değişen gözenek boyutları/şekilleri ve yüzey etkileşimleri ile yumuşaktan serte kadar farklı birçok malzemenin tasarımına olanak sağlamaktadırlar (Marr ve Marr, 2016).

İyonik sıvılar sıvı fazda düzenli bir yapıya sahiptirler. Çok çeşitli olmalarından dolayı birçok farklı sıvı yapı gösterebilmektedirler. Katyon ve anyon arasındaki yükün gücü, moleküllerin polaritesi, herhangi bir substituent grubun doğası ve molekülün amfifilik olması ya da olmaması gibi etkiler, yapının özelliklerini önemli ölçüde değiştirmektedir. Sıcaklık ve solvent varlığı gibi diğer etkiler ise bulk fazda kendiliğinden toplanma özelliğini etkilemektedir. Ayrıca, yüklü bir yüzeyle iyonik sıvının etkileşimi de iyonik sıvının kendiliğinden toplanma özelliği üzerine etki göstermektedir (Marr ve Marr, 2016).

Matris gözeneklerinin boyutları, iyonik sıvı büyüklüğüne uyumlu olduğunda, “hapsetme etkisi” olarak adlandırılan durum meydana gelmektedir. Bu şekilde oluşan iki fazlı yapı, farklı davranışlar göstermektedir. Sınırlayıcı matrisin kısıtlı boyutları nedeniyle faz geçişleri, moleküler dinamikler ya da termodinamik gibi iyonik sıvının özellikleri ana matrisin nano-gözeneklerinde hapsedilme ile büyük ölçüde değiştirilebilmektedir (Andrzejewska et al., 2017).

İyonojellerde matris içeriği çok düşük (silika matrislerde % 2-3, polimer matrislerde % 10) olabilmektedir (Andrzejewska, vd., 2017). Bir iyonojel inorganik bir matrise hapsedildiğinde katı ve sıvı fazların birbirleri boyunca etkileştiği iki fazlı bir yapı oluşturmaktadırlar. Polimer matrislerde durum daha karmaşıktır. Burada önemli nokta, polimer ve iyonik sıvı arasındaki karışabilirlik yani uyumluluktur. Birçok bilindik polimer iyonik sıvıda zor çözünmektedir fakat, iyonların uygun bir kombinasyonu seçilirse iyonik sıvı, zayıf çözünür makromoleküller için bir çözücü olarak kullanılabilir. Ayrıca iyonik sıvı, nanodan mikro boyutlu kanallara kadar büyük ölçüde değişen farklı alanlar içerebilmektedir. İyonik sıvı/polimer malzemelerin bu tür farklı morfolojisi, termal özellikleri ile yansıtılabilir. Matrisin (gözenek duvarları) ve iyonik sıvı iyonlarının kimyasal doğası ve aralarındaki etkileşimler sonucunda iyonojellerin termal davranışlarının da değiştiği belirlenmiştir. Bileşenlerin tam uyumluluğunun olması durumunda, iyonojel matrisinden düşük, saf iyonik sıvınınkinden büyük sadece bir camsı geçiş sıcaklığını (T_g) göstermektedirler. Faz ayrımı durumunda ise, iki T_g değeri gözlenmektedir (Andrzejewska, vd., 2017).

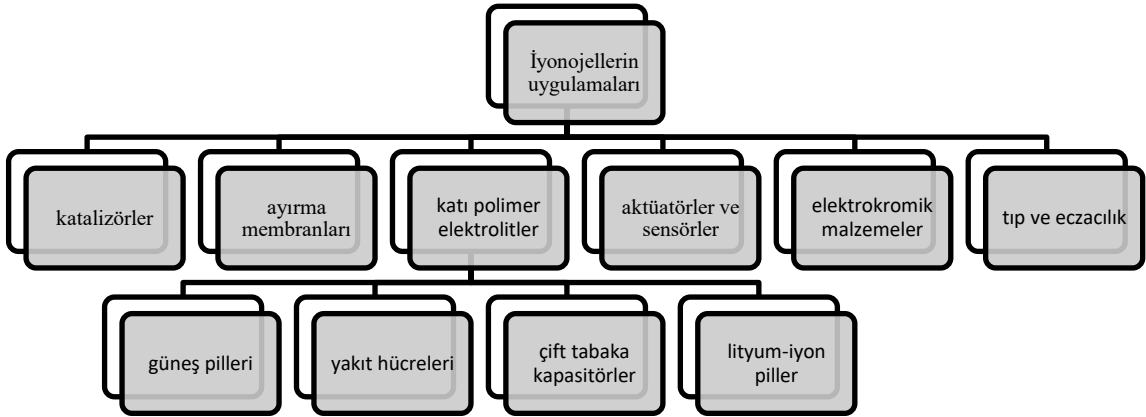
Uyumlu sistemlere ihtiyaç duyulduğunda ozmotik basınçla iyonik sıvıyı polimer ağ içerisinde etkili bir şekilde tutabilecek uygun bir polimer matris seçilmelidir. Bu nedenle, iyonik sıvı içinde polimer çözünürlüğünün (veya uyumluluğunun), sonuçtaki

iyonojellerin morfolojisi ve performansı üzerinde önemli bir etkisi bulunmaktadır. Genel olarak homopolimerlerin çözünürlüğü, polimer/iyonik sıvının polimer, katyon ve anyon şeklinde üçlü bir sistem olarak ele alınması yoluyla niteliksel olarak açıklanabilmektedir. İyonik sıvıdaki PMMA çözünürlüğüne dair yapılan çalışmalar ile gösterildiği gibi, belirleyici faktör anyonların hidrofobikliğidir, katyonun polar olmaması da genel PMMA çözünürlüğüne katkıda bulunmaktadır. Bununla birlikte, iyonik sıvıdaki hacimli katyonlar ve polimerler arasındaki güçlü etkileşimlerin daha yüksek çözünme performansı için önemli olduğu da belirtilmektedir (Andrzejewska, vd., 2017).

En çok bilinen iyonojeller, silika iyonojellerdir (Andrzejewska, vd., 2017). Silika bazlı iyonojel malzeme, silika matrislerin nano boyutlu gözeneklerinde hapsedilmiş iyonik sıvıdan oluşur (Li, vd., 2013). İyonik sıvıların hapsedilme durumu, silikanın tüm yüzeyindeki gözenekler ile iyonik sıvı moleküllerinin etkileşimine bağlıdır. İyonik sıvının hapsedildiği sistemlerin özelliklerinin hapsedilen matrise, boyutuna ve iyonik sıvının hareketi için kısıtlı alana sebep olan yapısal engellemeye bağlı olduğu da bildirilmiştir (Gupta, vd., 2016). Bu arada, matristeki nano-gözeneklerin hapsedebilme etkisi, iyonojelin fizikokimyasal özelliklerini de ciddi şekilde etkileyebilmektedir. İyonik sıvıların nano boyutlu alanda hapsedilmesi durumunda iyonik sıvıların fiziksel özelliklerinin çevresel uyarımlara daha duyarlı olduğu bildirilmiştir (Zhu, vd., 2014). Bu malzemelerin faz geçiş davranışları hapsedilme derecesine (iyonik sıvı/silika molar oranı) bağlıdır (Andrzejewska, vd., 2017). Bunun yanı sıra, silika içine hapsedilme ile iyonik sıvının erime noktası değişmektedir. Bunun sebebi; gözenek boyutunun anyon katyon arası mesafeyi değiştirmesi olarak bildirilmiştir (Marr ve Marr, 2016). Monolitik silika matrislerinin içine hapsedilmiş iyonik sıvılar için ilk kez yürütülen ^1H MAS nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (^1H MAS NMR) analizleri ve sıcaklığa bağlı yumuşama zamanı ölçümleri, bu yapıların dinamiklerinde sadece çok az yavaşlama olduğunu göstermiştir. Yapıya hapsedilme ile iyonik sıvıların özelliklerinin korunduğu ve iyonik sıvıların kristalizasyon sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda sıvı-benzeri davranışlarına izin verildiği belirtilmiştir (Le Bideau, vd., 2007).

6.2.2. İyonojellerin uygulamaları

İyonojel malzemeler katı/yarı katı bir yapı sağlarken iyonik sıvının işlevselliğini korumasına olanak sağlamaktadırlar. Yapılan çalışmalarda, gözenekler içindeki iyonik sıvılar ile katalitik aktivite, yük taşınımı ve elektriksel iletkenlik gibi özelliklerde iyileşmeler belirlenmiştir (Marr ve Marr, 2016). İyonojeller iyonik sıvıların olağanüstü kararlılık özelliklerini koruyarak sıvı doğasından kaynaklı problemlere çözüm sağladıkları için elektrokimyasal alanlar, gaz ayırma, yağlama ve ilaç salınımı gibi kritik öneme sahip bazı alanlarda oldukça yoğun ilgi çekmektedir (Sun, vd., 2017). İyonojellerin iyon kondüktör, aktüatör, luminensans malzemelerde de kullanımları mevcuttur (Mizumo, vd., 2008). Bunlara ek olarak iyonik sıvılar, organik bileşiklerden metal tuzlarına ve gazlara kadar çok çeşitli maddeleri çözebilmektedir. Bu özellik, ayırma işlemlerinde iyonojellerin uygulanmasını sağlamaktadır (Andrzejewska, vd., 2017). İyonojellerin potansiyel uygulama alanları Şekil 6.7’de gösterilmektedir.



Şekil 6.7. İyonojellerin potansiyel uygulama alanları (Andrzejewska, vd., 2017).

İyonojellerin çeşitli tipleri arasında, polimerlerin mekanik esnekliğini ve iyonik sıvıların avantajlı özelliklerini bir araya getiren polimerik matrisli iyonojeller yaygın olarak geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Özellikle, iyi mekanik mukavemet ve yüksek iyon iletkenliği gibi avantajları, iyonojellerin elektrokimyasal cihazlarda kullanımı için ilgi odağı haline getirmiştir (Sun, vd., 2017). Bu durum, iyonik sıvıların yüksek iletkenliği ile ilişkilidir. Bununla birlikte, iyonik sıvıların matrislerde immobilizasyonu genellikle iyonik iletkenliğini azaltmaktadır. Elektrokimyasal uygulamalarda yararlı olmak için, bir iyonik sıvı içeren malzemenin iletkenliği 1 mS/cm’den büyük olmalıdır. İyonik

sıvıların iletkenliği 0.1 – 20 mS/cm aralığında bulunduğundan, iyonojellerde benzer bir iletkenlik düzeyinin elde edilmesi önemlidir (Andrzejewska, vd., 2017).

Süperkapasitörler (ultrakapasitörler veya çift tabakalı kapasitörler), elektrik enerjisinin Helmholtz-çift tabakasını oluşturan elektrot - elektrolit arayüzünde depolandığı ve bataryalardan önemli ölçüde daha yüksek bir özgül güçte çalışabildiği sistemlerdir. Sıradan kapasitörlere göre birim hacim ya da kütle başına daha yüksek (20 – 200 kat) kapasitans göstermeleri açısından farklılık göstermektedirler. Süperkapasitördeki önemli bileşenlerden biri elektrolittir. İyonik sıvılar, süperkapasitörlerde kullanılmak üzere elektrolitlerin geliştirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Sulu elektrolitlere dayalı süperkapasitörler, geleneksel organik elektrolitleri (~ 2 ila 2,5 V) kullananlara kıyasla daha düşük (~ 1,2 V) çalışma (kırılma) gerilimine sahiptir. [PF₆], [BF₄], triflorometansülfonat ([TfO]), bis-(triflorometilsulfonyl)imid ([TFSI]) ya da bis(florosulfonyl)imid ([FSI]) anyonlarını içeren fosfonyum tuzlarının yanı sıra imidazolyum, pirolidinyum, kuaternar amonyum, sülfonyum süperkapasitörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Süperkapasitörler için organik sıvı bazlı elektrolitler kullanıldığında toksiklik ve yanabilirlik gibi problemler yaşanmaktadır. Ayrıca sızıntı da önemli bir problem yaratmaktadır. İyonojellerin kullanılmasıyla bu problemler ortadan kaldırılmaktadır. Yumuşak iyonojellerin kırılma olanlara göre birçok üstünlüğü söz konusudur. Yumuşak iyonojeller işlenebilirlik ve şekillendirilebilirlik sunmaktadırlar. Ayrıca önemli bir büzülme geçirmediği için süperkapasitörler gibi ince film enerji depolama cihazları için uygundur (Singh, vd., 2014).

Bir başka uygulama alanları akıllı robotlarda, elektrokimyasal sensörlerde ve biyosensörlerde uygulanabilen aktüatörlerdir. Tipik yapıları, elektriksel olarak iletken iki elektrot arasında sıkıştırılmış bir iyonik iletken elektrolitten oluşmaktadır; bu durum, uygulanan voltaj altında farklı katyon ve anyon boyutlarının yeniden dağıtılmasına izin verecek şekilde ayarlanabilmektedir (Andrzejewska, vd., 2017).

İyonojellerin biyosensörler için yapılan uygulamalarında, gözenekli matriks içindeki iyonik sıvının varlığının, çatlaksız bir yapı oluşturduğu ve aynı zamanda enzimin çok daha yüksek aktiviteye sahip olduğu ve dolayısıyla duyarlılık ve stabilitenin arttığı bir ortam sağladığı belirtilmiştir (Singh, vd., 2014).

Bir yakıt hücresi, bir kimyasal reaksiyonun serbest enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren bir elektrokimyasal cihazdır. Katı veya polimerik proton değişim membranlarına dayanan yakıt hücreleri, proton değişim membranı yakıt hücreleri (PEMFC) olarak bilinirken, elektrolit olarak fosforik asit kullananlar *fosforik asit yakıt hücresi* (PAFC) olarak adlandırılmaktadırlar. İyonik sıvılar (ve son zamanlarda iyonojeller) hem elektrolit olarak fosforik asidin yerini almışlar hem de yüksek performanslı PEMFC membranların elde edilmesinde kullanılmışlardır. İyonik sıvılar, membranların iletkenliğini artırmaya yardımcı olmakta ve dolayısıyla düşük iç dirençli yakıt hücrelerini vermektedir ve yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklık aralığını arttırmaktadır (Singh, vd., 2014).

İlaç bozunma ve kaybını en aza indirmek, zararlı yan etkileri önlemek, ilaç biyoyararlanımını arttırmak ve biyouyumlu biyomalzemeler olarak ilaç salınım sistemleri için iyonojellerin uygulanması bir diğer kullanım alanıdır (Andrzejewska, vd., 2017). Bu tür sistemlerin biyolojik olarak uyumlu olması, hücrelere ve dokulara spesifik olması, daha yüksek yüklemeye olanak sağlanması, sızıntı olmaması, salınım oranının kontrol edilebilmesi gibi özellikler taşıması beklenmektedir. Biyolojik uyumluluk, ilaç depolayabilme ve yavaş yavaş salma, iyi kimyasal ve termal stabiliteye sahip olma özellikleri nedeniyle silika bazlı materyaller, ilaç salımı için araştırılmıştır. Yüksek yüzey alanına ve büyük gözenek hacimlerine sahip olan mezogözenekli silikalar (MCM-41 ve SBA-15) ve mezogözenekli silika nano-parçacıklar genellikle ilaç salım sisteminde biyoaktif molekülleri emmek/tutmak için kullanılmaktadırlar. Mezogözenekli silika nano-parçacıklarda iyonik sıvıların hapsedilmesi ile antibakteriyel ajanın kontrollü salımı son zamanlarda araştırılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca iyonik sıvı kullanıldığında daha fazla yükleme yapıldığı da kanıtlanmıştır (Singh, vd., 2014).

İyonojeller verimli katalizörler geliştirmek için oldukça etkili bir yöntemdir ve birçok uygulaması mevcuttur (Singh, vd., 2014). Kolayca nanoparçacık hapsi, homojen katalizör performansı ve biyokataliz için koruyucu ortamlar gibi üstün özellikler sağlamaktadırlar (Andrzejewska, vd., 2017). Ayrıca katalitik etki, seçicilik, dönüşüm gibi özelliklerin de büyük ölçüde iyileştiği yapılan çalışmalarda gösterilmiştir (Singh, vd., 2014).

Uygun şekilde katkılandırılmış iyonojellerin elektrokromik (uygulanmış bir elektrik alanına göre renk değiştiren) malzemeler olarak uygulanmaları da mevcuttur (Andrzejewska, vd., 2017).

İyonojeller gözenekli ya da nanogözenekli matrislere/desteklere iyonik sıvıların fizisorpsiyon ya da kemisorpsiyon ile hapsedilmesi ile oluşan destekli iyonik sıvı faz nedeniyle membran biliminde de uygulamalarda yer almışlardır. Destekli iyonik sıvı membranlarda uçucu madde ile çözücü kaybı veya bir temas fazına çözünme, gözenekli yapıdan düşük basınç gradyanı altında ayrılma gibi dezavantajların üstesinden gelmek için gözeneklerine iyonik sıvı emdirilmiş destekler kullanılmaktadır. İyonik sıvıların üstün özellikleri ile bu dezavantajlar ortadan kalkmaktadır (Singh, vd., 2014).

En yaygın uygulamaları bulunan iyonojeller silika bazlı iyonojellerdir. Sol-jel ile üretilmiş silika partikül gözenekli yapı, geliştirilmiş mekanik dayanıklılık, kimyasal kararlılık, uygun hazırlanma ve ihmal edilebilir şişme veya küçülme gibi bazı avantajlara sahip bir destek matrisi olarak çok uygundur (Liu et al., 2012). Silikaya hapsedilmiş iyonik sıvı, katı hallerde iyonik sıvıların uygulanmasını sağlamak amacıyla iyonik sıvıyı katı bir matriste immobilize etmek için yeni, kolay ve etkili yollardan biridir (tek adım sol jel prosesi). Bu yapı, silika jellerin mekanik ve geçirgenlik özelliklerini ve iyonik sıvıların yüksek iyonik iletkenlik ve termal kararlılık özelliklerini taşımaktadır. Bu özellikler onları katı-hal elektrolitleri ve elektrolüminesans cihazlarının tasarımı için mükemmel adaylar haline getirmektedir (Li, vd., 2013).

7. LİTERATÜR ÖZETİ

Karpinska ve arkadaşı, ortam basıncında ve 298,15 K'de, 3-(2-metoksietil)-1-metilimidazolyum disiyanamid ($[(C_2OCH_3)MIM][DCA]$), 1-(4-metoksi-4-oksobutil)-3-metilimidazolyum disiyanamid ($[(C_3COOMe)MIM][DCA]$) ve kolindisiyanamid ($[Chol][DCA]$) iyonik sıvılarının stirenin etilbenzenden sıvı-sıvı ekstraksiyonu için alternatif bir çözücü olarak kullanılabilirliği üzerine çalışmışlardır. Sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları için stiren, etilbenzen ve iyonik sıvı 10 cm³'lük cam kaplara konulmuştur. Karışımlar, termodinamik dengeye ulaşmak için 600 rpm'lik çalkalama hızında 4 saat karıştırılmış ve faz ayrımından 8 saat sonra analiz edilmiştir. İyonik sıvı (1) + stiren (2) + etilbenzen (3) şeklindeki üçlü karışımların, üçlü sıvı-sıvı faz dengesi diyagramlarının belirlenmesi de amaçlanmıştır. Diyagramdaki bağlantı çizgilerinden, her iyonik sıvı için ekstraksiyon seçicilikleri ve çözünen dağılım oranları hesaplanmıştır. Seçicilik ve çözünen dağılım oranı analizi, bu çalışmada sunulan yeni imidazolyum bazlı iyonik sıvıların, etilbenzen/stiren ayırma prosesi için etkili solventler olduğunu kanıtlamıştır. Çalışmada en iyi ortalama ayırma seçiciliği $[(C_3COOMe)MIM][DCA]$ iyonik sıvı ile seçicilik (S_{Av}) 2,29 ve çözünen dağılım oranı (β_{Av}) 0.40 olarak elde edilmiştir. Bu verilere göre, solvent ekstraksiyonu kullanılarak stirenin etilbenzenden ayrılması için $[(C_3COOMe)MIM][DCA]$ 'nın iyi bir çözücü olduğu belirtilmiştir (Karpińska ve Domańska, 2018).

Wellens ve arkadaşları, Cyphos IL 101 iyonik sıvısı kullanılarak Co(II)'nin Ni(II)'den seçici ekstraksiyonu için sürekli bir iyonik sıvı ekstraksiyon prosesi geliştirilmişlerdir. Solvent ekstraksiyon proseslerinde iyonik sıvıların yüksek viskozitelerinden dolayı, seyreltici kullanılmalarının pratik olmadığını vurgulamışlardır. Bu çalışmada Co(II)'nin Ni(II)'den ayrılması için geliştirilen sürekli solvent ekstraksiyon prosesinde iyonik sıvıyı organik seyreltici kullanılması üzerinde durulmuş ve küçük optimizasyonlarla endüstride kullanılan proseslerle rekabet edebileceği bildirilmiştir. 15 L'lik Co(II) ve Ni(II)'nin sentetik sulu besleme çözeltisi 7,6 M HCl içinde hazırlanmıştır. 7 L Cyphos IL 101, fazların hacim oranını sabit tutmak ve iyonik sıvı fazının viskozitesini azaltmak için su ile (yaklaşık ağırlık olarak % 14) doyurulmuştur. Beş adet mikser settler reaktör kullanılmıştır. İlk reaktör Co(II) – Ni(II) besleme çözeltisi ile doldurulurken diğerleri su ile doldurulmuştur. İlk reaktöre iyonik sıvının pompalanmasıyla fazlar karıştırılarak ayırma işlemi başlatılmıştır. Tüm

reaktörler 700 rpm'de karıştırılmış ve reaktörlerdeki sıcaklıklar, 50 °C'de sabit tutulmuştur. 16 saat sonra metal içeriği analiz edilmiştir. Bir ekstraksiyon aşaması, bir yıkama aşaması ve üç karşı akım sıyırma aşamasına sahip olan proses saf Co(II) (> % 99,8) ve Ni(II) (> % 99,5) akımları vermiştir. Sıyırma işleminden sonra iyonik sıvı yenilenmiştir. Çalışmada iyonik sıvıların, endüstriyel olarak uygulanan solvent ekstraksiyon işlemlerinde, en modern endüstriyel işlemlerden eşit veya daha az sayıda mikser settler aşaması ile uygulanabileceği gösterilmiştir. Bu sürekli ekstraksiyon prosesinin performansının, mevcut endüstriyel proseslerle rekabet edebileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca, uçucu kokulu bileşiklerin ekstraksiyon fazından elimine edilmesi ile çevre dostu ve sağlıklı çalışma koşullarının oluşturulduğu belirtilmiştir (Wellens, vd., 2013).

Wang ve arkadaşları, yeni bir ekstraktant olarak di-(2,3-dimetilbutil)-fosfinik asit (HYY-2) geliştirmişlerdir. Bu ekstraktantın La, Gd, Y NTE'leri nitrat ortamından ekstraksiyonu için ekstraksiyon dengesi, termodinamik ve sıyırma çalışmaları yapmışlardır. Bu ekstraktantın Tm/Yb/Lu ağır NTE'lerini, Cyanex 272 ve P507'den daha etkili bir şekilde ayırdığını belirtmişlerdir. Gd/Eu ve Er/Y gibi NTE çiftleri için de ayırma performansı incelenmiştir. Cyanex 272 ile kıyaslandığında daha yüksek ekstraksiyon kapasitesi ve P507 ile kıyaslandığında daha düşük sıyırma asitliği elde edilmiştir. $pH_{\text{equilibrium}}=2,78$ 'de maksimum $\beta_{\text{Gd/Eu}}$ 1,46 ve $pH_{\text{equilibrium}}=2,01$ 'de maksimum $\beta_{\text{Er/Y}}$ 1,47 olarak elde edilirken Cyanex 272 için bu değerler sırasıyla 1,16 ve 1,20 olarak elde edilmiştir. Sıcaklığın artması La(III) ve Gd(III) ekstraksiyonu için olumlu etki yaratırken Y(III) ekstraksiyonu için olumsuz etki göstermiştir. Sıyırılabilirlik La(III)> Gd(III)> Y(III) şeklinde belirtilmiştir. Organik fazdan tam olarak sıyırılma işlemi La(III), Gd(III) ve Y(III) için sırasıyla 0,01, 0,12 ve 0,76 mol/L olarak gerçekleştirilmiştir (Wang, vd., 2016).

Radhika ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada Tb, Dy, Ho, Y, Er, Yb ve Lu gibi yedi ağır nadir toprak karışımı ve La, Ce, Pr ve Nd gibi dört hafif nadir toprak için sıvı-sıvı ekstraksiyonu incelenmiştir. Bu çalışmanın amacı; hafif NTE'ler ve ağır NTE'ler arasındaki ekstraksiyon davranışını ve ayırma olasılıklarını araştırmak olarak belirtilmiştir. Ekstraktant olarak 0,1 – 0,5 M konsantrasyonlarında Talcher organik fosfor çözücü, 2-etilheksilfosfonik asit mono-2-etilheksil ester (PC88 A) ve Cyanex 272 kullanılmıştır. 10'ar mL sulu ve organik faz 15 dakika boyunca 303 K'de termostatik

çalkalayıcı su banyosunda çalkalanmıştır. Dengeden sonra oluşan iki ayrı faz ayrılarak, sulu fazdan 2 mL alınarak ICP-OES ile analiz edilmiştir. Ağır NTE'lerin birinin veya grup olarak birkaçının ayrılması ve ağır NTE'lerin hafif NTE'lerden ayrılması 3 – 5 M asit konsantrasyonu aralığında çalışılmıştır. Metallerin farklı ekstraksiyon etkilerine göre dağılım katsayıları ve ayırma faktörleri belirlenmiştir. Zaman, fosforik asit (H_3PO_4) konsantrasyonu ve ekstraktan konsantrasyonunu parametreleri çalışılmıştır. Metal ekstraksiyon yüzdesinin, verilen ekstraktant konsantrasyonunda asit konsantrasyonu arttıkça düştüğü belirlenmiştir. H_3PO_4 ortamından lantanitlere yönelik ekstraktantların ekstraksiyon etkinliği TOPS 99> PC 88A> Cyanex 272 olarak belirtilmiştir (Radhika, vd., 2010).

Gras ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada Ce'nin, Ce, La, Pr ve Nd gibi bir lantanit tuzları karışımından basit işlemlerle etkili geri kazanım işlemi incelenmiştir. Etkili ve seçici Ce(IV) ekstraksiyonu triheksiltetradesilfosforyum bis(triflorometansulfonil)imid ($[P_{66614}][NTf_2]$) ya da 1-metil-1-butilpirolidinyum bis(triflorometansulfonil)imid ($[C_1C_4Pyrr][NTf_2]$) ile gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, alkali koşullarda Ce(III) sülfat, Nd(III) sülfat, La(III) klorür ve Pr(III) klorür karışımında diğer lantanit iyonları üçüncü oksidasyon durumunda bulunurken, Ce(III) başarılı bir şekilde Ce(IV)'e oksitlenmiştir. Bu aşamada Ce(III) sülfat ilk önce 30 °C'de 2 mol/L NaOH içeren bir reaktörde oksijen ile oksitlenmiştir. Burada, Ce'nin % 87'sinden fazlası oksitlenmiş ve $Ce(OH)_4$ olarak çökerken, La, Nd ve Pr $Ln(OH)_3$ olarak çökmüştür. Daha sonra lantanit hidroksitleri 3,45 mol/L HNO_3 içinde çözülmüştür. Pirolidinyum katyonunun ayırmada daha etkili olduğu bulunmuştur. Metal konsantrasyonu 1×10^{-2} mol/L iken, La(III), Nd(III) ve Pr(III)'nin iyonik sıvıda çok zayıf ekstrakte edilirken ($D < 3 \times 10^{-3}$), Ce(IV)'ün dağılım katsayısı 85,7'ye ulaşmıştır. Ce daha sonra, seyreltik HNO_3 çözeltisi (1 mol/L) kullanılarak bir sıyırma işlemi ile geri kazanılmış ve iyonik sıvının tamamen yenilenmesini sağlamıştır. $[C_1C_4Pyrr][NTf_2]$ 'nin geri dönüşümü bir ekstraksiyon adımında ve ardından aynı iyonik sıvı fazı kullanan bir sıyırma adımından oluşan on döngü gerçekleştirilerek incelenmiştir. Ce(IV) ekstraksiyonunun, % 97'den başlayarak döngünün sonunda % 88'e düştüğü bulunmuştur. Sonuçlara göre, Ce(IV)'ün sıvı-sıvı ekstraksiyonunun, metal konsantrasyonunun azaltılması ve HNO_3 molaritesinin artırılması ile artırılabilceğini belirtilmiştir (Gras, vd., 2017).

Vander Hoogerstraete ve arkadaşı, triheksil(tetradecil)fosfonyum nitrat [P₆₆₆₁₄][NO₃] ile nadir toprakların ekstraksiyonu ve bunların Ni ya da Co'dan ayrılması için bir solvent ekstraksiyon prosesi geliştirmişlerdir. La(III) ve Sm(III)'nin Ni(II) ya da Co(II)'den solvent ekstraksiyonu ile ayrımının, Sm - Co permanent mıknatıslar ya da NiMH bataryalar için önem taşıdığını belirtmişlerdir. Uçucu ve yanıcı olmayan seyrelticiler kullanıldığı için, prosesin konvansiyonel solvent ekstraksiyon proseslerinden daha çevre dostu olduğunu belirtmişlerdir. 164 g/L Co(II) ile 84 g/L Sm(III) ve 251 g/L Ni(II) ile 61 g/L La(III) içeren besleme çözeltileri ile çalışılmıştır. Nadir topraklar için % 99'dan fazla ekstraksiyon yüzdesi elde edilmiştir. İyonik sıvının tamamen sıyrılması ve yenilenmesi saf su ile gerçekleştirilmiştir. Trivalent nadir toprak iyonları nitrat ligandları ile anyonik kompleksler oluşturabilirken diğer birçok elementin oluşturamadıklarını ve bu nedenle geçiş metali iyonlarını geride bırakarak konsantre bir sulu nitrat çözeltisinden seçici olarak elde edilebildiklerini belirtmişlerdir (Vander Hoogerstraete ve Binnemans, 2014).

Wang ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada trikaprilmetilamonyum sec-oktilfenoksi asetik asit ([A366][CA-12]) ve trikaprilmetilamonyum sec-nonilfenoksi asetik asit ([A336][CA-100]) bifonksiyonel iyonik sıvı ekstraktantlar olarak klorür ortamından nadir toprakların ayırımında kullanılmışlardır. Ekstraktant konsantrasyonu, sulu fazın denge pH'ı, tuz konsantrasyonu, sıcaklık gibi etkiler araştırılmıştır. Ekstraktantları ekonomik olarak kullanmak amacıyla 1 mL organik faz ve 4 mL sulu faz tüplere alınmış ve oda sıcaklığında mekanik çalkalayıcı ile 10 dakika çalkalanmıştır. Sonuçlara göre, aynı koşullar altında [A336][CA-12] ve [A336][CA-100]'nın ekstraksiyon kabiliyeti konvansiyonel ekstraktantlar olan sec-oktilfenoksi asetik asit (CA-12), sec-nonilfenoksi asetik asit (CA-100), tri-n-bütil fosfat (TBP) ve di-(1-metilheptil)metil fosfat (P350)'den daha yüksek olarak belirlenmiştir. Ayrıca, [A336][CA-12] sisteminde La(III) ve diğer nadir topraklar(III) arasındaki ayırma faktörü 6,0'dan yüksek çıkmıştır. Bu da [A336][CA-12]'nin La(III) ekstraksiyonu ve ayrımı için uygun olduğunu göstermiştir. Ekstraksiyon mekanizması da çalışılmış ve [A336][CA-12] ve [A336][CA-100] sistemlerinin benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Sıyırma deneyleri için La(III) örnek olarak seçilmiş ve 1 mL La(III) içeren organik faz ve 4 mL HCl çözeltisi kullanılmıştır. 0,03 M'dan yüksek asitlikte La(III)'ün kolayca sıyrıldığı da belirtilmiştir. Geri kazanım deneyleri iki ekstraksiyon sisteminin

ekstraksiyon verim kaybı olmadan geri kazanılabileceğini göstermiştir (Wang, vd., 2011).

Yang ve arkadaşları, atık floresan lambalardaki fosfor tozlarından NTE'lerin iyonik sıvılar kullanılarak solvent ekstraksiyonu ile geri kazanımını incelenmiştir. İlk olarak, atık fosfor tozundan NTE'lerin asit liçi çalışılmıştır. Y ve Eu asit çözeltisinde kolayca çözünürken diğerlerinin önemli miktarda enerji gerektirdiği belirtilmiştir. Tüm NTE'lerin liçinginin tamamlanması için yüksek sıcaklık gerektiğinden, ihmal edilebilir buhar basıncı ile iyonik sıvılar konvansiyonel organik çözücülere alternatif olarak kullanılmıştır. Eşit hacimlerde sulu çözelti ve ekstraksiyon çözeltisi kapalı polipropilen test tüplerinde 30 °C'de 12 saat çalkalanmıştır. Faz ayrımından sonra sulu faz ile ICP-AES analizi yapılmıştır. Yeni geliştirilen bir ekstraktant olarak N, N-dioktildiglisol amik asit (DODGAA), sıvı-sıvı ekstraksiyonda NTE iyonları için yüksek afinite göstermiştir. [C₄mim][Tf₂N] içeren DODGAA şeklindeki yeni bir ekstraktan sistemi ile, fosfor tozlarının asidik liç çözeltisinde Y, Eu, La ve Ce'nin Fe, Al ve Zn metal kirliliklerinden ayrımı başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir (Yang, vd., 2013).

Yun ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, nadir toprakların atık NiMH bataryaların liç çözeltilerinden ekstraksiyonunu, bir birincil amin ekstraktant olan N1923 kullanarak incelemişlerdir. 125 mL'lik ayırma hunisi sıcaklık kontrollü su banyosuna yerleştirilmiştir. Metal ekstraksiyon dağılım izotermelerini belirlemek için, sülfonatlı kerosen içinde % 10 N1923 ve % 4 izooktanolden oluşan organik sistem, doymuş solvent ekstraksiyon metodu kullanılarak 1: 1 sulu faz/organik faz (A / O) oranında ve 20 °C'de asit liç çözeltisi ile karıştırılmıştır. Nadir toprakların ekstraksiyonunda besleme pH'ının, sıcaklığın, çalkalama hızının ve zamanın yanı sıra sıyırma ajanının kompozisyonu ve konsantrasyonu, sıyırma üzerindeki faz oranının etkileri de çalışılmıştır. Nadir toprak içeriğinin belirlenmesi için ICP-AES analizi yapılmıştır. Beş kademeli karşı akım ekstraksiyon sonucunda nadir toprakların ekstraksiyonu % 99,98'e ulaşmıştır. Ekstraktant Fe, Ni, Co ve Mn gibi metallere nadir toprakların ekstraksiyonunda iyi seçicilik göstermiştir. Sıyırma ajanı olarak HCl çözeltisi H₂SO₄ çözeltisinden daha iyi performans göstermiştir. 2,5 mol/L HCl çözeltisi kullanılarak nadir toprakların sıyırılması, tek aşamada % 99,5'e ulaşmıştır. pH 1,5'te ve 70 °C sıcaklıkta oksalik asit ile çöktürme ile % 99,94 saflıkta NTE'ler elde edilmiştir. Nadir toprakların ekstraksiyonu, beş kademeli ters akım sürekli akış ile pH 1,5 ve 20

°C’de A/O oranı 1,5 - /1 ve 480 r/dak iken % 99,98’e ulaşmıştır. Prosesin sanayiye uygulanması ile daha ekonomik işlemler yapılabileceği belirtilmiştir (Yun, vd., 2015).

Tyumentsev ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, ekstraktant molekül içindeki amid gruplarının sayısı (ikiden üçe ve dörde) artırılarak lantanit(III) ekstraksiyonu için malonamidlerin iyileştirilme olasılığı araştırılmıştır. Tetrabutilmalonamid, referans malonamid olarak kullanılmıştır. Tetrabutilmalonamid fonksiyonel grupları taşıyan üç yeni poliamid (multi-koordinat ligandlar) sentezlenmiş ve NTE’lerin nitrat ortamından solvent ekstraksiyonu için reaktif olarak kullanımları değerlendirilmiştir. Nitrat ve ligand konsantrasyonlarının ¹⁵²Eu’nun dağılım oranı üzerindeki etkisi bu tetraamid için çalışılmış ve ekstrakte edilen metal komplekslerinin potansiyel bileşimleri önerilmiştir. HNO₃ içinde 300 µL organik örnek içeren, sulu faz ve organik fazın hacimleri eşit olacak şekilde farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında 150 rpm çalkalama hızında deneyler gerçekleştirilmiştir. 4000 rpm’de 3 dakika santrifüj işlemi ile faz ayrımı sağlanmış ve ICP-MS ile metal konsantrasyon analizi yapılmıştır. Üç değerlikli lantanitlerin ekstraksiyonu için en iyi gelişme tetraamid 2,2’- (1,2-fenilenbis (metilen)) bis (N, N, N’, N’-tetrabutilmalonamid) için gözlenmiştir. Bu çalışmada, üç değerlikli lantanitler için malonamidlerin afinitesinin, ekstraktant molekül içindeki amid gruplarının sayısının artırılmasıyla önemli ölçüde arttırılabileceği açıkça gösterilmiştir (Tyumentsev, vd., 2016).

Paiva ve arkadaşı Fe(III)’ün klorürlü asidik çözeltilerden geri kazanımı için malonamid türevlerinin kullanılabilirliğini ortaya koymuşlardır. Fe(III)’ün konsantre klorür çözeltilerinden etkili ve seçici olarak ayrılması için *N,N'*-tetraalkillenmiş malonamidler önermişlerdir. Malonamid türevleri *N,N'*-dimetil- *N,N'*-dibutilmalonamid (DMDBMA), *N,N'*-dimetil- *N,N'*-difenilmalonamid (DMDPHMA) ve *N,N'*-dimetil- *N,N'*-difenil- tetradesilmalonamid (DMDPHTDMA) sentezlemişlerdir. Malonamid türevleri 1,2-dikloroetan ya da toluen içinde çözümlenerek 0,1 ya da 0,05 M’lık çözeltiler hazırlanmıştır. Sulu faz ise HCl içinde FeCl₃.6H₂O ile hazırlanmıştır. Eşit hacimlerde sulu ve organik faz alınarak 1000 rpm’de 15 dakika karıştırılmış ve analizden önceki ve sonraki metal iyon konsantrasyonu atomik absorpsiyon spektrometresi ile analiz edilmiştir. Çalışmada, 4 M ve daha yüksek konsantrasyonlarda HCl çözeltilerinden

Fe(III) ekstraksiyonu için verimlilik, distile su ile Fe(III)'ün sıyrılması ve Fe(III)'ün diğer metallere seçiciliği başarılı bulunmuştur (Paiva ve Costa, 2005).

Patil ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, N,N'-dimetil-N,N'-disikloheksil-2,(2'-dodesiloksietil)-malonamit (DMDCDEMA) sentezlemişlerdir. Sentezlenen ürün, radyotoksik metal iyonlarının (Amerikyum (^{241}Am), Neptunyum (^{237}Np), Plutonyum (^{239}Pu), Uranyum (^{233}U)) ekstraksiyonu ve bu iyonların bir destekli sıvı membrandan geçişi için test edilmiştir. Çeşitli deney parametrelerinin bu diamid ile olası radyotoksik atıkların iyileştirilmesi üzerindeki etkileri kantitatif olarak değerlendirilmiştir. DMDCDEMA'nın performansı diğer taşıyıcı ekstraktantlar ile karşılaştırılmıştır. Ekstrakte edilen türlerin sitokiyometrisi ve DMDCDEMA'nın bazlığı belirlenmiştir. Ekstraksiyon çalışmaları için, n-dodekan içinde ekstraktant çözeltisi hazırlanmış ve O/A 1:1 faz oranında alınarak oda sıcaklığında 1 saat çalkalanmıştır. Daha sonra santrifüj işlemi gerçekleştirilmiştir. Destekli sıvı membran ise, politetrafloroetilen (PTFE) membranların n-dodekan içindeki DMDCDEMA'ya daldırılması ile hazırlanmıştır. Membran sistem iki bölmeli bir cam hücrede, $3,73\text{ cm}^2$ 'lik bir temas alanında, yaklaşık 400 rpm'de sürekli karışmanın olduğu bir sistem şeklinde tasarlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, yüksek oranlarda metal ayrımının gerçekleştirildiği bildirilmiştir. Ekstrakte edilen türlerin sitokiyometrisi, sikloheksil substituentin katı doğasından dolayı iki DMDCDEMA ligandının bir araya geldiğini göstermiştir. Bu özellik, ekstraksiyon çalışmalarındaki performansı düşürmesine rağmen, destekli sıvı membran sisteminde membran gözeneklerinde malonamitlerin birikimini engellediği belirtilmiştir. Çalışma, nispeten kolay sentezin ve bunun membran bazlı ayırmalarda uygulanmasının, radyotoksik atık iyileştirme çalışmalarında ölçek büyütme işlemlerinde uygulanabileceğini göstermiştir (Patil, vd., 2015).

Rout ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada U(VI), Pu(IV) ve Am(III)'ün HNO_3 ortamından, bir N, N-dimetil-N, N-dioktil-2- (2-heksiloksietil) malonamit (DMDOHEMA) içeren $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ çözeltisi ile ekstraksiyonu incelenmiştir. DMDOHEMA/ $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ içinde bu aktinitlerin dağılım katsayıları HNO_3 , DMDOHEMA, NTf_2^- konsantrasyonu, iyonik sıvının alkil zincirinin uzunluğu gibi değişik parametrelerin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$ ($n = 4, 5, 6$) içinde DMDOHEMA'nın (0,1 – 0,5 M)'lık çözeltileri hazırlanmıştır. 10 mL'lik test tüpü içine 1'er mL sulu ve organik fazdan alınarak ekstraksiyon işlemi

gerçekleştirilmiştir. DMDOHEMA yokken yapılan aktinit ekstraksiyonu önemsiz görülmüş ve $C_4mimNTf_2$ ile bir araya geldiklerinde elde edilen dağılım katsayısının çok önemli olduğu bildirilmiştir. Aktinitlerin dağılım oranının, $C_nmimNTf_2$ 'nin alkil zincir uzunluğunun artmasıyla azalmış olduğu ve birçok fisyon ürününden aktinitler için ayırma faktörünün >1000 olarak elde edildiği belirtilmiştir. Çalışmada, DMDOHEMA'nın iyonik sıvı ile birlikte HNO_3 ortamından U(VI) ve Pu(IV) ekstraksiyonu çok iyi sonuç vermiştir (Rout, vd., 2012).

Sun ve arkadaşları, mekanik olarak güçlü, iki basit bileşen içeren, in-situ fotopolimerizasyon yöntemi ile sentezlenen iyonojeller hazırlamışlardır. İyonojeller üstün mekanik mukavemet ve esneklik, iyi bir kendini iyileştirme göstermişlerdir. Bu tür iyonojellerin, herhangi bir çapraz bağlayıcı içermedikleri ve polimer omurgası olarak polimerize edilmiş bir imidazolyum tipi zwitteriyonik tuz ve çözücü olarak bir iyonik sıvı, 1-bütül-3-metilimidazolyum klorür (bromür) (BMIMCl(Br)) içerdikleri belirtilmiştir. 1 g BMIMCl ve kütlece % 30 – 45 arasında zwitteriyon 3- (1-vinil-3-imidazolyo) propansülfonat içeren karışım tam çözünme için $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtılmıştır. BMIMBr içeren iyonojel için ise zwitteriyon 3- (1-vinil-3-imidazolyo) propansülfonat oranı kütlece % 25 – 45 için çalışılmıştır. Daha sonra fotobaşlatıcı 1173 karışıma eklenmiştir. 365 nm ultraviyole ışıkla 30 dakika muameleden sonra iyonojeller hazırlanmıştır. Zwitteriyonik grupların birbirleriyle ve iyonik sıvı çözücünün iyonlarıyla, polimer zincirleri içinde fiziksel çapraz bağ oluşumuna ve polimer omurgasındaki zwitteriyonik grup ile herhangi bir çapraz bağlayıcı olmadan iyonojele üstün mekanik mukavemet kazandıran iyonik sıvı çözücü arasında iyon-dipol etkileşimine sebep olan güçlü bir etkileşime girdikleri belirtilmiştir. Basınç dayanımı ve gerilme dayanımı sırasıyla 58 MPa ve 2,3MPa'a ulaşmıştır. Elde edilen iyonojellerin yüksek mekanik performans gösterdiği bildirilmiştir. İyonik iletkenliklerinin de yüksek olduğu ve artarda bükülme veya katlanmalardan sonra bile şekillerini koruyabildikleri belirtilmiştir (Sun, vd., 2017).

Mizumo ve arkadaşları, Bronsted asidik iyonik sıvı ile iyonojeller hazırlamışlardır. İyonojeller için matris olarak sol-jel prosesi ile sentezlenen silika ağ kullanılmıştır. Silika kaynağı olarak TMOS kullanılmıştır. Bronsted asidik iyonik sıvı sentezi için bis(triflorometil sülfonil)imid (HTf_2N) ve 1-(1-etil-3-imidazolyo)bütan-4-sülfonat (eim4S) karışımı hazırlamışlardır. TMOS, eim4S, HTf_2N ve metanolün sol-jel

reaksiyonu ile silika içeren Bronsted asidik iyonik sıvılar hazırlanmıştır. TMOS, eim4S, HTf₂N ve metanol ile hazırlanan homojen karışım bir fırında 55 °C’de bekletilmiştir. 24 saatte jelleşme gerçekleşmiş ve 14 gün 55 °C’de yaşlandırılmışlardır. İyonik sıvının, tetrametoksisilanın dehidrasyon ve yoğunlaşma reaksiyonları için asidik katalizör olarak başarılı bir şekilde çalıştığı belirtilmiştir. Eş molar eim4S ve HTf₂N içeren jelin yüksek iyonik iletkenlik gösterdiği fakat, HTf₂N’nin süblimasyonu nedeniyle düşük termal iletkenliğe sahip olduğu belirtilmiştir. Çok az miktarda aşırı eim4S kullanıldığında HTf₂N’nin süblimasyonunun engellendiği bildirilmiştir. Burada, asidik iyonik sıvının, sadece sol-jel reaksiyonu için asidik bir katalizör olarak değil aynı zamanda proton iletken ortam olarak da faydalı olduğu bildirilmiştir. Elde edilen camsı iyonojel yüksek bozunma sıcaklığı göstermiştir. İyonik iletkenlik 150 °C’de 10⁻³ S/cm’e ulaşmıştır. Protonların iyonik iletkenliğe katkısı, hidrojen atmosferi altında kronoamperometri ve empedans spektroskopisi ile doğrulanmıştır (Mizumo, vd., 2008).

Li ve arkadaşları, nötr ligandlara sahip Eu(III) β-diketonatları silika bazlı iyonojel malzemelere dahil ederek, yeni Eu(III) – katkılı iyonojeller elde etmişler ve bunların lüminesans özelliklerini incelemişlerdir. Eu(III) kompleksleri; Eu(dbm)₃phen, Eu(tta)₃phen ve Eu(dbm)₃bpy şeklinde tanımlanmıştır. Burada, dbm = dibenzoilmetanat, tta = 2-tenoiltrifloroasetonat, phen = 1,10-fenantrolin ve bpy = 2,2'-bipiridin olarak kısaltılmıştır. Silika bazlı iyonojeller içine hapsedilmiş iyonik sıvı 1-heksil-3-metilimidazolyum bis- (triflorometilsülfonil) imid ([C₆mim][Tf₂N])’dir. Bu kompleksler herhangi bir devitrifikasyon olmadan silika bazlı iyonojele hapsedilmiştir. İyonojellerin sentezinde hidrolitik olmayan sol-jel metodu kullanılmıştır. 1,12 g (2,5 mmol) [C₆mim][Tf₂N] ve 1,79 g (39 mmol) formik asit oda sıcaklığında 10 dakika karıştırılmıştır. Ardından 0,34 g (2,5 mmol) MTMS ve of 0,38 g (2,5 mmol) TMOS eklenmiş ve oda sıcaklığında 10 dakika karıştırılmıştır. Çözelti 48 saat kapalı bekletilmiş daha sonra açılmıştır. Yaklaşık 10 gün yaşlanmaya bırakılmıştır. İyonojeller içindeki [C₆mim][Tf₂N] asetonitril kullanılarak sokslet ekstraksiyonuyla iyonojelden tamamen uzaklaştırılmıştır. Ekstraksiyondan sonra ıslak jeller hazırlanan Eu(III) kompleks/[C₆mim][Tf₂N]/CH₂Cl₂ çözeltisine daldırılmıştır. Çalışma, Eu(III) komplekslerinin başarıyla iyonojellere eklendiğini göstermiştir. Elde edilen Eu(III) - katkılı iyonojellerin mekanik özellikleri ve kararlılıklarının arttığı ve şeffaf ve uniform oldukları belirtilmiştir (Li, vd., 2013).

Li ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, bir lityum tuzu olan lityum bis (triflorometansülfonil) (LiTFSI) ile birlikte, bir iyonik sıvının, N-metoksietil-N-metilpirolidinyum bis (triflorometansülfonil) imid (PYR_{1,2ol}TFSI)'in susuz sol-jel metodu ile, titanyum kaynağı olarak tetrabütül titanat (TBT) kullanılarak ve çözücü ve katalizör olarak formik asit kullanılarak TiO₂ matrise hapsedilmiştir. TiO₂ matris ile iyonik sıvı elektroliti immobilize edilerek, elektrolit sızıntılarını engeleyip pil güvenliğinin artırılabilceği belirtilmiştir. PYR_{1,2ol}TFSI içinde LiTFSI tamamen çözülerek 0,6 mol/kg molaliteye sahip Li – iyonik sıvı çözeltisi hazırlanmıştır. 1 mL TBT 0,95 g Li – iyonik sıvıya eklenmiş ve 20 dakika karıştırılmıştır. Üzerine 0,32 mL formik asit eklenmiş ve 10 dakika karıştırılmıştır. 1 saatte jelleşmenin tamamlanmasının ardından jeller 80 °C'de bekletilmişlerdir. Daha sonra havanda iyice ezilmiş ve presle pellet halinde basılmışlardır. Karbon kaplı lityum demir fosfat (LiFePO₄), asetilen siyahı ve PVdF sırasıyla 80:10:10 kütle oranında karıştırılarak LiFePO₄ elektrot hazırlanmıştır. Hücrelerin hazırlanması için, argon dolu vakum odasında (glove box) LiFePO₄ katot, hazırlanan pellet ve Li folyo anot bir araya getirilmiştir. Hazırlanan iyonojellerin yapıları, morfolojileri ve elektrokimyasal performansları incelenmiştir. Elde edilen elektrolitlerin yüksek iyonik iletkenlik, iyi elektrokimyasal kararlılık ve uniform lityum elektrodepozisyon yeteneğine sahip oldukları bildirilmiştir. Hazırlanan hücreler için deşarj kapasiteleri, döngü performansları ve düşük sıcaklık deşarj yetenekleri çalışılmıştır. Hücrelerin 25 °C'de 150 mAh/g deşarj kapasitesine sahip oldukları belirtilmiştir (Li, vd., 2015).

Verma ve arkadaşları, 1-etil-3- metil imidazolyum tiyosiyanat ([EMIM][SCN]) kullanarak susuz sol-jel prosesi ile TiO₂ bazlı iyonojeller hazırlamışlardır. Titan kaynağı olarak kullanılan TEOT, formik asit ve iyonik sıvı sırasıyla 1 : 8 : x (x = 0.0, 0.3, 0.5 ve 0.7 mol) oranında karıştırılmış ve jelleşme 1 – 5 dakika arasında tamamlanmıştır. Ardından iki hafta yaşlanma için beklenmiştir. İyonojeller N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, termal gravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), X-ışını difraktometresi (XRD) ve Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) kullanılarak karakterize edilmişlerdir. N₂ sorpsiyon sonuçları TiO₂ matrislerinin düzgün gözenek boyutu dağılımına sahip mezoporlara sahip olduklarını göstermiştir. Termal analizler iyonojellerin termal kararlılıklarının azaldığını ve camsı geçiş sıcaklıklarının arttığını

göstermiştir. XRD analizine göre, iyonik sıvı içeren TiO₂ matrislerinin amorf yapı gösterdiği, fakat iyonik sıvının iyonojelden ekstraksiyonundan sonra kristalin fazın gözlemlendiği belirtilmiştir. SEM görüntülerine göre iyonik sıvı miktarı arttıkça TiO₂ partikülleri topaklanmıştır. FTIR sonuçlarına göre, iyonojel halinde iyonik sıvı molekülerinin titan gözenek duvarları ile etkileşiminden dolayı titreşim frekanslarının değiştiği bildirilmiştir (Verma, vd., 2017).

Zhu ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, uçucu organik bileşiklerin tanımlanması için kemiresistif sensör olarak iyonojellerin kullanılabilirliği gösterilmiştir. Dokuz farklı tipte iyonojelden oluşan bir kemiresistif sensör dizisi hazırlanmıştır. İyonik sıvı olarak 1-Bütül-3-metilimidazolyum bis[(triflorometil)sulfonyl]imid (BmimNTf₂), 1-Bütül-3-metilimidazolyum triflorometansulfonat (BmimOTf), 1-Bütül-3-metilimidazolyum perklorat (BmimClO₄), 3-vinil-1-oktil-1H-imidazol-3-ylüm heksaflorofosfat (VOImPF₆), Tri- heksil(tetradecil)fosfonyum triazol (P_{6,6,6,14}Triz), 1-Bütül-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat (BmimPF₆), 1-Bütül-3-metilimidazolyum trifloroasetat (BmimCF₃CO₂), 1-Bütül-3-metilimidazolyum tetrafloroborat (BmimBF₄), N-etil piperazinyum laktat (EPL) kullanılmıştır. İyonojeller hidrolitik olmayan sol-jel metodu ile, 7.8 : 0.5 : 1 : 0.5 mol oranlarında sırasıyla formik asit, TEOS, MTMS ve iyonik sıvı kullanılarak hazırlanmıştır. Karışımın 10 µL'si elektrot üzerine damlatılmıştır. 24 saat sonra jelleşme tamamlanmıştır. Sensör dizisi oluşturulurken dokuz farklı iyonik sıvı, elektrot üzerine damlatılmış ve döndürerek kaplanmıştır. Her iyonojelin iletkenliğinin, uçucu organik bileşiklerin uyarmalarına karşı oldukça hassas olduğu bildirilmiştir. İyonojelin algılama mekanizması, uçucu organik bileşiklerin absorpsiyonuna cevap olarak iyon hareketliliğindeki değişime dayandırılmıştır. İyonojel sensörü, uçucu organik bileşiklerin ve N₂ arasında gazların dozajlarına maruz kaldığında geri dönüşlü ve hızlı bir direnç tepkisi üretebilmiştir. Spesifik moleküler etkileşimler nedeniyle farklı uçucu organik bileşiklerin tiplerine seçicilik göstermiştir (Zhu, vd., 2014).

Marins ve arkadaşları, sol-jel yöntemi ile silika bazlı yeni matrisler oluşturmak için fosfonyum bazlı iyonik sıvılar olarak 11-karboksiundeciltrifenilfosfonyum bromür (IL1) ve oktadesiltrifenilfosfonyum iyodür (IL2)'ü kullanmışlardır. İyonojeller IL, TEOS, distile su ve etanol kullanılarak hazırlanmıştır. IL1 ile daha hızlı jelleşme gözlemlenmiştir. Silika ağlar içinde iyonik sıvının hapsedilmesi TGA ve FTIR analizleri ile

karakterize edilmiştir. Elde edilen iyonojellerin, saf silikadan daha yüksek dielektrik sabit verdiği ve özellikle IL1 ile hazırlananlarda, yeni elektroeolojik sıvıların geliştirilmesi için katı bileşen olarak kullanılabilmesi belirtilmiştir. Silikon yağı içerisinde hazırlanan silika-IL1 süspansiyonu 1 kV/mm elektrik alan altında üstün elektroeolojik davranış göstermiştir (Marins, vd., 2013).

Noor ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, iletken katı hal elektrolitler olarak iyonojellerin hazırlanmasını ve özelliklerini incelemiştir. [BMIm][BF₄], TEOS ve etanol 40 °C'de 2 saat karıştırılmıştır. Elde edilen homojen karışım oda sıcaklığına soğutulmuş ve 1M HCl damla damla eklenmiştir. Bileşenler arasındaki son mol oranı sırasıyla TEOS : EtOH : H₂O : HCl için 1,0 : 1,6 : 5,2 : 0,2 olarak belirlenmiştir. Jelleşme 5 saatte tamamlanmıştır ve ardından jeller kapalı kaplarda 24 saat yaşlanmaya bırakılmıştır. Kaplar açılarak 10 gün daha yaşlanma için beklenmiş ve sonra jeller vakum altında 40 °C'de 2 gün bekletilmiştir. TEOS içeriği değiştirilerek de çalışmalar yapılmıştır. İyonojellerdeki silika içeriğinin etkisi karakterize edilmiş ve kimyasal etkileşimler, termal kararlılık ve iyonik iletkenlik açısından analiz edilmiştir. Silika ağında iyonik sıvının immobilizasyonu yüksek iyonik sıvı yüklemesinde (kütüce % 97) dahi elde edilmiştir. Hazırlanan iyonojeller kompleks impedans spektroskopisi, DSC, katı hal NMR, FTIR ve TGA kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu immobilizasyon için BF₄⁻ ve hidroksil grupları arasındaki hidrojen bağı FTIR ve katı hal NMR ile karakterize edilmiştir. TGA analizleri hazırlanan iyonojellerin 450 °C civarına kadar kararlılığını sürdürdüğü gözlenmiştir. Silika miktarı arttıkça iyonik iletkenliğin azaldığı bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre, bu iyonojellerin katı hal malzemelerinde yüksek iyonik iletkenliğin istendiği elektrokimyasal cihazlar için kullanılabilmesi belirtilmiştir (Noor, vd., 2013).

Le Bideau ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, iyonik sıvı hapsedilmiş monolitik silika matrislerde sıcaklığa bağlı relaksasyon zamanı ölçümleri ve ¹H MAS NMR analizleri yapılmıştır. Bu çalışma, iyonik sıvı özelliklerine sahip olan ve tüm katı hal cihazlarında uygulanabilecek iyonojeller üzerine çalışmayı hedeflemiştir. İyonik sıvı olarak 1-butil-3-metilimidazolyum-bis-(triflorometansulfon) imid (BMIM TFSI) kullanılmıştır. Silika öncü madde olarak kullanılan TMOS, formik asit ve iyonik sıvı, iyonik sıvı : Si : formik asit için sırasıyla 0,5 : 1 : 7.8 ve 1 : 1 : 7.8 mol oranlarında biraraya getirilmiştir. ¹H MAS NMR analizlerine göre iyonojellerde iyonik sıvılara göre

dinamiklerde çok az bir azalma görülmüştür. N₂ sorpsiyon ölçümlerine dayanarak iyonik sıvıların ayrılmasından sonra gözenek çapları, $x = 0,5$ ve $x = 1,0$ için sırasıyla 12 ve 15 nm olarak belirtilmiştir. MAS NMR, yavaşlayan dinamiklerin gözenek çapındaki düşüşle ilişkili olduğunu göstermiştir. Hapsetme ile iyonik sıvının özelliklerinin korunduğu ve kristalizasyon sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda sıvı benzeri davranışlar gözlemlendiği belirtilmiştir. Burada relaksasyon süresi çalışmaları yapılarak 270 K'in üzerinde iyonik sıvı ile iyonojelin benzer davranış gösterdiğini, 270 K'in altında ise iyonik sıvı kristallenirken iyonojelin sıvı benzeri davranış gösterdiği belirlenmiştir (Le Bideau, vd., 2007).

Gupta ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, silika jel matrislerinde (1-etil-3-metilimidazolium tetrafloroborat)'ın immobilizasyonu ile sulu olmayan yöntem kullanarak iyonojeller sentezlemişlerdir. Sol-jel prosesi ile değişen oranlarda iyonik sıvı içeren, 1 : 4 oranında TEOS: formik asit içeren iyonojeller sentezlenmiştir. Sentez işlemleri oda sıcaklığında argon dolu vakum odasında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, kapalı gözeneklerin az olduğu, yüksek yoğunluklu, kararlı yapıların elde edildiği vurgulanmıştır. Örneklerin morfolojilerinin belirlenmesi ve kapalı gözeneklerin gözlenmesi için SEM ve TEM analizleri yapılmıştır. Gözenek parametreleri için N₂-sorpsiyon ölçümleri yapılmış ve iyonik sıvı miktarındaki değişimin gözenek boyutunda önemli bir değişime sebep olmadığı belirtilmiştir. DSC ve TGA analizleri ile faz geçiş sıcaklıkları ve termal kararlılıkları analiz edilmiştir. İyonik sıvı ile karşılaştırıldığında iyonojellerin bozunma sıcaklığının düştüğü gözlenmiştir. İyonik iletkenliğin belirlenmesi için ise empedans spektroskopisi kullanılmıştır (Gupta, vd., 2016).

Zhao ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, iyonik sıvı - destekli sıvı membran (HVHP, DUPAPORE1) sistemi kullanılarak nadir toprak nano malzemelerinin (CePO₄) şekil kontrollü sentezi için yeni, yüksek akıllı bir sistem geliştirilmiştir. Sistemin nadir toprak iyonlarını içeren faz, fosfatların besleme fazı ve iyonik sıvı - destekli sıvı membran fazı şeklinde üç faz içerdiği belirtilmiştir. Ce(III) fazı olarak 100 – 2000 ppm konsantrasyonlarda seryum nitrat sulu çözeltileri hazırlanmıştır. pH ayarlamaları için 0,5 M HNO₃ ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. PO₄³⁻ fazı olarak ise konsantre H₃PO₄'ün seyreltilmesi ile elde edilen H₃PO₄ çözeltisi kullanılmıştır. İyonik sıvı - destekli sıvı membran, bir hidrofobik gözenekli poliviniliden florür filmin iyonik sıvı içine daldırılması ile elde edilmiştir.

İyonik sıvı olarak $[C_4mim][PF_6]$, 1-bütül-3-metilimidazolyum tetrafloroborat ($[C_4mim][BF_4]$) ve $[C_4mim][Tf_2N]$, 1-metil-3-oktilimidazolyum bis(triflorometilsulfonyl)imid ($[C_8mim][Tf_2N]$) kullanılmıştır. Bu fazlarla cam difüzyon hücresinde bir sistem kurulmuştur. İmidazolyum iyonik sıvısının anyon tiplerinin, $CePO_4$ nano malzemelerinin oluşumunda kritik bir role sahip olduğu bildirilmiştir. $Ce(III)$ iyonlarını içeren fazın pH'nın ayarlanması ya da SO_4^{2-} anyonunun eklenmesinin, $CePO_4$ nano malzemelerinin morfolojileri üzerinde etkili olduğu görülmüştür. $[C_4mim][Tf_2N]$ destekli sıvı membran, nano-şerit ve nano-küre yapısında $CePO_4$ sentezi için uyumlu bulunmuştur. Ayrıca iyonik sıvı - destekli sıvı membranın ters yıkama aktivasyon yöntemi ile birçok kez kullanılabilceği belirtilmiştir. $CePO_4$ nano malzemeleri hazırlamak için yeni bir sistem olan iyonik sıvı - destekli sıvı membran sisteminin, yüksek verimlilik, düşük maliyet ve çevre dostu özellikler gibi avantajlar gösterdiği vurgulanmıştır (Zhao, vd., 2017).

Antonia ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada vinil bütirat, 1-bütanol, bütül bütirat ve bütirik asitin seçici ayrımı için destekli sıvı membranlarda sıvı faz olarak altı farklı iyonik sıvı üzerinde çalışılmıştır. Kullanılan iyonik sıvılar 1-butül-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat, ($[bmim^+][PF_6^-]$), 1-oktil-3- metilimidazolyum heksaflorofosfat, ($[omim^+][PF_6^-]$), 1-butül-3-metilimidazolyum tetrafloroborat, ($[bmim^+][BF_4^-]$), 1-oktil-3- metilimidazolyum tetrafloroborat, ($[omim^+][BF_4^-]$), 1-bütül-3-metilimidazolyum bis((triflorometil)sulfonyl)imid, ($[bmim^+][TfN_2^-]$), 1-oktil-3-metilimidazolyum bis((triflorometil)sulfonyl)imid, ($[omim^+][TfN_2^-]$) olarak belirlenmiştir. Bir hidrofilik polimerik membran (Nylon HNWP) iyonik sıvılara daldırılarak destekli sıvı membranlar hazırlanmıştır. Taşınım çalışmaları için iki bölmeli bir cam difüzyon hücresi kullanılmıştır. Besleme fazı olarak n-hekzan içinde 100 mM konsantrasyonunda çözeltiler hazırlanmıştır. Tüm deneylerde alıcı faz olarak da n-hekzan kullanılmıştır. İşlem 48 saat sürdürülmüş, belli zaman aralıklarında örnekler toplanarak GC ile analiz edilmiştir. İyonik sıvıların destekli sıvı membranlarda sıvı faz olarak etkisi, her organik bileşik için geçirgenlik değerlerinin ölçülmesiyle analiz edilmiştir. Tüm durumlarda, organik bileşikler arasında önemli geçirgenlik farklılıkları bulunmuştur. Organik bileşenlerin (vinil bütirat, 1-bütanol, bütül bütirat ve bütirik asit) seçicilik değerleri ile destekli sıvı membranlarda sıvı faz olarak kullanılan iyonik sıvıların hidrofilik/hidrofobik karakterleri arasında bir ilişki belirlenmiştir. İyonik

sıvıların hidrofilitik/hidrofobik karakterinin, oktanol-su ayrılma katsayısı (K_{ow}) ile belirlenmesi için yeni bir metodoloji geliştirilmiştir ve aşağıdaki hidrofilitik sırası oluşturulmuştur: 1-oktil-3-metilimidazolyum ($omim^+$) ve 1-bütül-3-metilimidazolyum ($bmim^+$) olmak üzere, $[omim^+][NTf_2^-] < [omim^+][PF_6^-] < [bmim^+][NTf_2^-] < [omim^+][BF_4^-] < [bmim^+][PF_6^-] < [bmim^+][BF_4^-]$. Bu sonuca göre; hedeflenen bileşenin ayrılması için farklı seçicilik değerlerinin bulunduğu belirtilmiştir. Çünkü iyonik sıvının hidrofilitikliğindeki artış destekli sıvı membranın seçiciliğini artırmış ve dolayısıyla daha yüksek ayırma etkinliği elde edilmiştir. Elde edilen ilişki ile transesterifikasyon reaksiyonlarında yer alan bileşiklerin seçici bir şekilde ayrılması için destekli sıvı membranlarda sıvı faz olarak kullanım için en uygun iyonik sıvının kolayca tahmin edilebileceği belirtilmiştir (Antonia, vd., 2008).

Jean ve arkadaşları, yeni bir iyonik sıvının metalik katyonları seçici bir şekilde ayırma kabiliyetini göstermek için destekli sıvı membran olarak kullanımı üzerine çalışmışlardır. Civa ($Hg(II)$), kadmiyum ($Cd(II)$) ve ($Cr(III)$) iyonlarının asidik ortamdan destekli sıvı membran kullanılarak ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Metal iyonları taşıyıcı olarak dialkilimidazolyum dialkilfosfat içeren destekli sıvı membran geliştirilmesi üzerine odaklanılmıştır. Anyonun doğası, metalik katyonların taşınmasında esas olduğundan (koordinasyon, taşıma, dekoordinasyon), hidrometalurjide oldukça bilinen dialkilfosfat anyonları taşıyıcı anyonlar olarak seçilmiştir. İmidazolyum katyonları, $Co(II)$, $Cu(II)$, rutenyum ($Ru(II)$) ve uranil gibi iki değerli metalik iyonlarla kompleksler oluşturdukları ve tekrar sentezlenmesi ve saflaştırılması kolay olduğu için seçilmiştir. İsooktilmetilimidazolyum bis-2-etilhekzilfosfat (iOMim D2EHP), mikrodalga altında sentezlenmiş ve hacimsel kütle yoğunluğu, viskozite ve termal stabilite şeklinde karakterizasyonu yapılmıştır. Destekli sıvı membran ise dodekan içinde iOMim D2EHP çözeltisine (0,1 mol/L) PVDF membranın 24 saat daldırılması ile hazırlanmıştır. Destekli sıvı membran difüzyon hücresine yerleştirilmiş ve geçirim deneyleri gerçekleştirilmiştir. Membranın desteğinin hidrofobikliği ve çalışma koşulları (taşıyıcı konsantrasyonu, metalik iyonların doğası ve konsantrasyonu, sulu fazların asitliği ve sıcaklık) etkileri incelenmiştir. Kinetik çalışmalarla akılar, geçirim ve difüzyon katsayıları belirlenmiştir. Destekli sıvı membranın pH 3 'te $Cd(II)$ iyonlarının ekstraksiyonu için en uygun olduğu (yüksek geçirim katsayısı: $40,3 \times 10^{-7} cm^2/s$; ekstraksiyon oranı: 4 saat sonra % 35; seçicilik

katsayıları: $\alpha_{\text{Cd(II)/Hg(II)}} = 1,8$ ve $\alpha_{\text{Cd(II)/Cr(III)}} = 1,5$ belirtilmiştir. Sıcaklığın etkileri çalışılarak termodinamik veriler ortaya konmuştur. Gerçek atık suların arıtılmasında kullanılmasına yönelik olarak karışımlardaki kullanımı ve membran kararlılığı da çalışılmıştır. Ekstraksiyon oran sırası $\text{Cd(II)} > \text{Hg(II)} > \text{Cr(III)}$ olarak belirlenmiştir (Jean, vd., 2018).

De San Miguel ve arkadaşları, ekstrakte edici ve Cr(VI) için taşıyıcı olarak Cyphos IL 101'in kullanıldığı düz bir tabaka konfigürasyonu ve özel olarak tanımlanmış transfer fonksiyonlarını içeren deneysel bir tasarım yaklaşımı geliştirmişlerdir. Cr(VI) taşıyıcı olarak ticari Cyphos IL 101 içeren destekli sıvı membran sistemi geliştirmişlerdir. Besleme çözeltisi olarak Cr(VI) çözeltileri kullanılmıştır. Geri kazanımı artırmak ve aynı anda bertaraf veya yeniden kullanım için Cr(VI) 'yi daha az toksik hale dönüştürmek için bir indirgeyici karşıt faz kullanılmıştır. Karşıt çözelti olarak NaOH kullanılmış ve indirgeyici ajan olarak içine sodyum sitrat eklenmiştir. Destekli sıvı membranlar, toluen içinde Cyphos IL 101'e gözenekli filmlerin 10 dakika daldırılması ile hazırlanmıştır. İki bölmeli bir hücre membran sistem olarak kullanılmıştır. Bölmeler 400 rpm'de karıştırılmıştır. Hücrelerdeki metal fraksiyonlarının zamana bağlı değişimini gösteren genel fonksiyonlar tanımlanmış ve bunlar veri değerlendirilmesinde kullanılmıştır. Ekstraktantın ve farklı fazlardaki NaOH ve sitrat konsantrasyonlarının etkisini belirlemek için faktöriyel ve merkezi-kompozit tasarım matrislerini kullanılan bir deneysel tasarım stratejisi uygulanmıştır. Cr geçirgenliği mekanizması analiz edilmiş ve aktarım süreci incelenmiştir. Metal konsantrasyonunun etkisi de değerlendirilmiştir. Karışan çeşitli iyonların (kalsiyum Ca^{2+} , Al^{3+} , nitrat NO_3^- , sülfat SO_4^{2-} ve Cl^-) varlığında, bu karışan iyonların oranları Plackett ve Burman deneysel tasarım matrisi kullanılarak çalışılmıştır. Sonuçlara göre; bu iyonlar bulunduğu taşıma profilinde bir farklılık görülmemiştir. Sulu fazdaki Cr(VI) konsantrasyonunun (7 - 120 mg/L) Cr(VI) geçişini etkilediği ve bununla birlikte aktif taşımanın $> \%50$ olduğu belirtilmiştir. Optimum koşullar altında, $0,01 \text{ mol/dm}^3$ HCl ortamında 7 mg/L Cr(VI) içeren bir besleme çözeltisi ile 5 saat sonunda $\%90$ geri kazanım elde edilmiştir. Bu koşullarda membran fazı $\%23$ Cyphos IL 101, diğer faz 1 mol/dm^3 NaOH, $0,019 \text{ mol/dm}^3$ sitrat çözeltisi olarak belirlenmiştir. Tek adımda eş zamanlı olarak, asidik besleme ortamının nötrleştirilmesi, ekstraktant geri dönüşümü, Cr geri kazanımı ve Cr(III)'e indirgenmesi gerçekleştirilmiştir. Bu strateji ile farklı

değişkenlerin taşınımına etkisini ve maksimum tüketim ve metal geri kazanımında deneysel koşulların optimize edilmesine olanak sağlandığı belirtilmiştir (De San Miguel, vd., 2014).

Panigrahi ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, destekli iyonik sıvı membranlar kullanarak Bisfenol A (BPA)'nın sulu çözeltisinden uzaklaştırılmasını amaçlamışlardır. Destekli iyonik sıvı membran deneylerinde destek ortamı olarak PVDF membran kullanılmıştır. Çalışma kapsamında destekli iyonik sıvı membranın hazırlanması, taşınım deneyleri, pH mekanizması ve geçiş oranı incelenmiştir. Fosfonyum, imidazolyum, amonyum ve piridinyum gibi farklı katyonlara sahip iyonik sıvılar kullanılmıştır. Kullanılan iyonik sıvılar Cyphos IL 101, triheksiltetradesilfosfonyumbromür (Cyphos IL 102), Cyphos IL 104, methyltrioktilamonyumklorür [MTONH][Cl] (Aliquat 336), tetrabütilfosfonyumheksaflorofosfat [TBP][PF₆], 1-oktil-3-metilimidazolyumheksaflorofosfat - [C₈MIM][PF₆], bütiltrimetilamonyumbis(triflorometilsulfonil)amid [BTNH][BTA], 1-bütil-1-metilpirolidinyumbis(triflorometilsulfonil)amid [BMPYR][BTA] ve 1-etil-2,3-dimetilimidazolyumheksaflorofosfat [C₂DMIM][PF₆] olarak verilmiştir. Gözenekli hidrofilik PVDF membran destek olarak kullanılmıştır. PVDF membranın iyonik sıvılara 24 saat daldırılmasıyla destekli iyonik sıvı membranlar hazırlanmıştır. İmmobilizasyon öncesi ve sonrasında membranların morfolojik ve elementel analizleri yapılmıştır. Taşınım deneyleri cam difüzyon hücresinde gerçekleştirilmiştir. Destekli iyonik sıvı membran deneyleri 100 mg/L BPA başlangıç konsantrasyonunda pH kontrollü ve pH kontrolsüz şekilde sürdürülmüştür. Besleme ve alıcı fazda BPA konsantrasyonu ultraviyole-görünür bölge spektrofotometre (UV-Vis spektrofotometre) ile belirlenmiştir. Sonuçlara göre, BPA'nın besleme fazından alıcı faza geçişi [TBP][PF₆] için % 44, [OMIM][PF₆] için % 39,88 olarak bulunmuştur. [TBP][PF₆] ile pH kontrollü olarak çalışıldığında maksimum % 62 geçiş sağlanmıştır. İyonik sıvılar geçiş oranları; [TBP][PF₆] > [C₈MIM][PF₆] > [C₂DMIM][PF₆] > [THTDP][Br] > [BTNH][BTA] > [TBTDP][BTMPP] > [THTDP][Cl] > [MTONH][Cl] > [BMPYR][BTA] olarak sıralanmıştır. 24 saat işletimden sonra membranda maksimum %2 kütle kaybı belirlenmiştir. Bu sonuç destekli iyonik sıvı membranın iyi bir mekanik dayanım gösterdiğini belirtmiştir (Panigrahi, vd., 2013).

De Los Rios ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada Fe(III), çinko (Zn)(II), Cd(II) ve Cu(II)'nin seçici olarak ekstraksiyonu için metiltrioktilamonyum klorür ($[MTOA^+][Cl^-]$) bazlı destekli iyonik sıvı membran kullanmışlardır. Sulu HCl çözeltilerinden Zn(II), Cd(II), Fe(III) ve Cu(II)'nin seçici ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Prosese alıcı fazın etkisi (milliQ water, 0,1 M Na_2CO_3 ya da 6 M amonyak (NH_3)) araştırılmıştır. Bir polimerik membran (Nylon HNWP)'nin 2 bar'lık N_2 basıncı altında iyonik sıvı ile temas getirilmesi ile destekli iyonik sıvı membran hazırlanmıştır. Taşınım çalışmaları 303,15 K'de iki bağımsız bölüme sahip bir cam difüzyon hücresinde gerçekleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında her bölümden 100'er μL 'lik örnek alınıp atomik absorpsiyon spektrometresi ile analiz edilerek fazlardaki metal konsantrasyonları belirlenmiştir. Sonuçlara göre; milliQ water ve Na_2CO_3 'ün Zn(II) ve Fe(III)'ün geri kazanılmasını sağladığı, bu durumun hedef iyonun besleme ve alıcı fazlardaki konsantrasyonlarının oranı ile belirlendiği belirtilmiştir. 6 M NH_3 ile Cd(II)'nin geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. $[MTOA^+][Cl^-]$ Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) için $> \%94$ ekstraksiyon yüzdesi ve Cu(II) için yaklaşık $\%80$ ekstraksiyon yüzdesi elde edilmiştir. Bu nedenle sıyırma bileşiminin modifikasyonu ile hedeflenen metal iyonlarının seçici ayrımının gerçekleştirilebileceği vurgulanmıştır. Elde edilen destekli iyonik sıvı membranların üstün kararlılığa sahip oldukları da bildirilmiştir. İyonik sıvıların ağır metal iyonlarının sıvı - sıvı ekstraksiyonunda geleneksel ekstraksiyon ajanlarına alternatif olarak kullanılabilmesi gösterilmiştir (De Los Ríos, vd., 2013).

8. MATERYAL VE METOTLAR

8.1. Kullanılan Kimyasallar

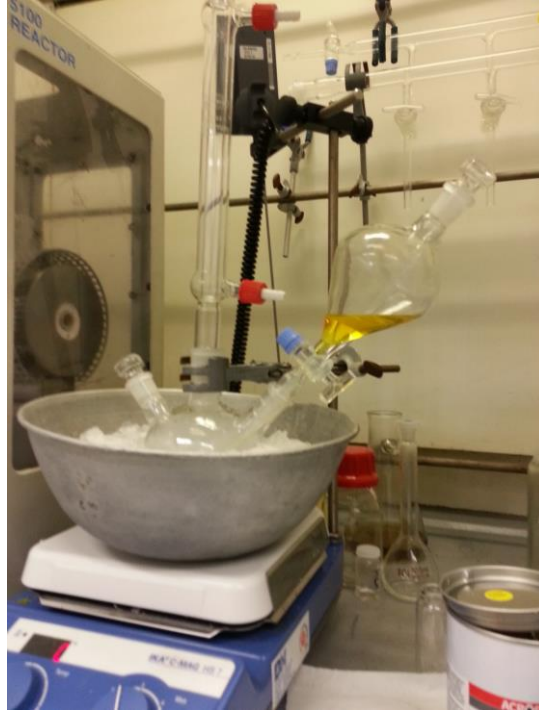
Tez çalışması kapsamında kullanılan kimyasallar; diizobütilamin (Sigma-Aldrich, % 99), malonil klorür (Sigma-Aldrich, % 97), trietilamin (Sigma-Aldrich, \geq % 99.5), kloroform (Sigma-Aldrich), hidroklorik asit (HCl - Sigma-Aldrich, % 37), susuz sodyum sülfat (Na_2SO_4 - Sigma-Aldrich, \geq % 99), bütül imidazol (Sigma-Aldrich, % 98), 1,4-dibromobütan (Sigma-Aldrich, % 99), lityum bis(triflorometansülfonil)imid (LiNTf_2), magnezyum sülfat (MgSO_4 - Sigma-Aldrich), sodyum hidrür (NaH - Sigma-Aldrich,), hekzan, tetrahidrofuran (THF), sodyum klorür (NaCl), diklorometan (Sigma-Aldrich, 60 % dispersion in mineral oil), triheksil(tetradecil)fosfonyum klorür ($[\text{P}_{666(14)}][\text{Cl}]$), aktif karbon, demir (III) klorür hegzahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kobalt (II) klorür hegzahidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nikel (II) klorür hegzahidrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), baryum klorür dihidrat ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), magnezyum klorür (MgCl_2), alüminyum klorür (AlCl_3), çinko klorür (ZnCl_2), sodyum karbonat (Na_2CO_3 - Sigma-Aldrich), neodimyum (III) klorür hegzahidrat ($\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), disprosyum (III) klorür hegzahidrat ($\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), evropiyum (III) klorür hegzahidrat ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), itriyum (III) klorür hegzahidrat ($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), lantan (III) klorür (LaCl_3), iterbiyum (III) klorür hegzahidrat ($\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), lutesyum (III) klorür hegzahidrat ($\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), seryum (III) nitrat hegzahidrat ($\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), terbiyum (III) karbonat ($\text{C}_3\text{O}_9\text{Tb}_2$), tetrametilortosilikat (TMOS – Sigma-Aldrich, % 98), tetraetilortosilikat (TEOS - Sigma-Aldrich, \geq % 99), trimetoksümetilsilan (MTMS - Sigma-Aldrich, % 95), formik asit (Sigma-Aldrich, \geq % 95)'tir.

8.2. Malonamit ile Fonksiyonelleştirilmiş İyonik Sıvının Sentezi

Malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvının sentezi dört aşamada gerçekleştirilmiştir. Herbir aşamada gerçekleştirilen sentez yöntemi aşağıda verilmiştir:

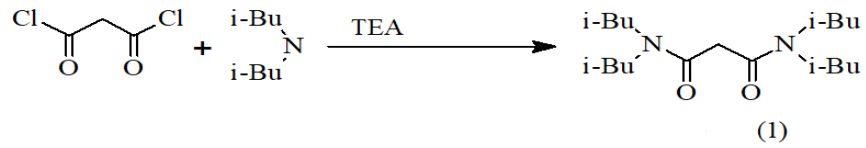
Sentez Aşaması (1) (*N, N, N', N'-tetraizobütilmalonamit sentezi*) : 3-boyunlu dibi yuvarlak bir balon bir buz banyosuna yerleştirildi. Kimyasal malzeme olarak diizobütilamin, malonil klorür ve trietilamin, sırasıyla 2:1:2,2 mol oranlarında kullanıldı. Balona önce diizobütilamin sonra trietilamin eklendi. Ardından bu karışıma kloroform eklendi. Bir ayırma hunisine malonil klorür ve kloroform eklendi ve ayırma hunisi 3-boyunlu balona bağlandı. Bu bileşenler ile gerçekleşecek olan reaksiyon

oldukça ekzotermik olduğundan, malonil klorür ve kloroform karışımı 3-boyunlu balona çok yavaş bir şekilde damla damla birkaç saat boyunca eklendi (Şekil 8.1).



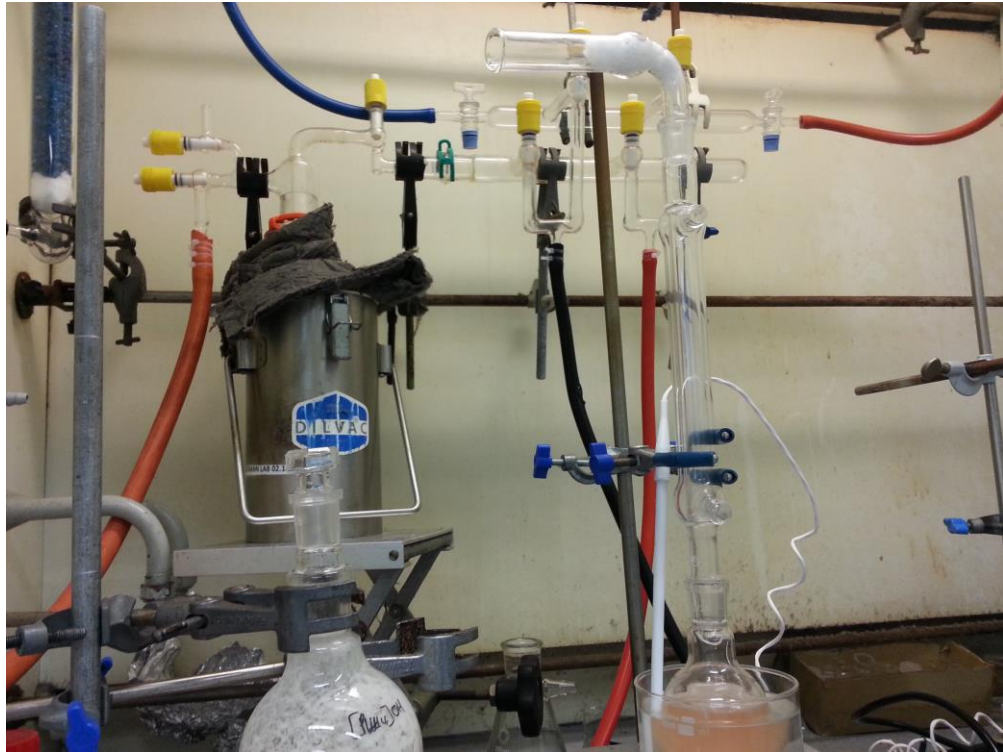
Şekil 8.1. N, N, N', N'-tetraizobütilmalonamit sentezi deney düzeneği.

Karışımın tamamının 3-boyunlu balona eklenme işlemi tamamlandıktan sonra buz banyosu kaldırıldı ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında gece boyunca manyetik ısıtıcı – karıştırıcıda (IKA C-MAG HS7) karışmaya bırakıldı. Sonra, 3-boyunlu balondaki karışım için, faz ayrımını kolaylaştırması için NaCl varlığında, 0,1 M sulu HCl çözeltisi ve ardından deiyonize su kullanılarak yıkama işlemleri yapıldı. Bu işlem, karışımın pH'ı 7'ye ulaşana kadar tekrarlandı. Daha sonra kurutma işlemi yapıldı. Kurutma ajanı olarak kullanılan susuz Na_2SO_4 , suyun uzaklaştırılması için karışıma eklendi. Suyu tutan katı kısım, süzgeç kağıdı ile filtre edilerek ayrıldı. Ardından döner buharlaştırıcı (IKA RV 10 control) kullanılarak çözücü (kloroform) 60 °C'de karışımdan uzaklaştırıldı. Son olarak yüksek vakum altında 65 °C'de 1 gece boyunca ürünün tamamen kuruması sağlandı. N, N, N', N'-tetraizobütilmalonamitin sentez reaksiyonu Şekil 8.2'de gösterilmektedir.



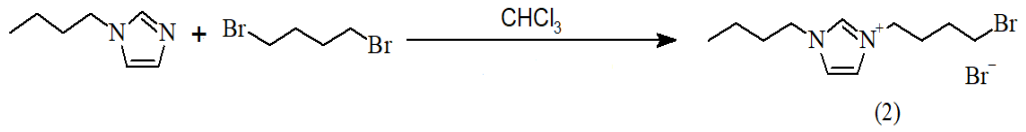
Şekil 8.2. N, N, N', N'-tetraizobütilmalonamit sentez reaksiyonu.

Sentez Aşaması (2) (1-(4-bromobütil)-3-bütilimidazolyum bromür sentezi): Dibi yuvarlak bir balona kloroform içinde 1 : 1 molar oranında bütil imidazol ve 1,4-dibromobütan eklendi. Karışım manyetik ısıtıcı – karıştırıcıda oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Sonra karışım manyetik ısıtıcı – karıştırıcıda 45 °C'ye ısıtılarak bu sıcaklıkta 5 gün karışmaya bırakıldı (Şekil 8.3).



Şekil 8.3. 1-(4-bromobütil)-3-bütilimidazolyum bromür sentezi deney düzeneği.

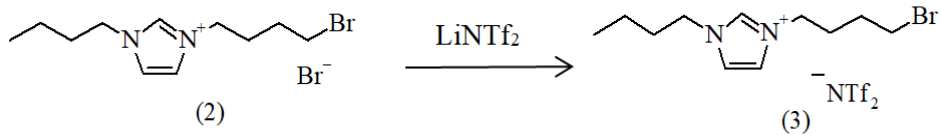
5 gün sonra kloroform buharlaştırılarak balondan uzaklaştırıldı. Balon içinde kalan ürünün, yüksek vakum altında gece boyunca kurutulması sağlandı. 1-(4-bromobütil)-3-butylimidazolyum bromür sentez reaksiyonu Şekil 8.4'te verilmektedir.



Şekil 8.4. 1-(4-bromobütül)-3-bütylimidazolyum bromür sentez reaksiyonu.

Sentez Aşaması (3) (1-(4-bromobütül)-3-bütylimidazolyum

bis(triflorometilsulfonyl) imid sentezi): Reaksiyon kabındaki 1-(4-bromobütül)-3-bütylimidazolyum bromür üzerine diklorometan eklendi ve üzerine deiyonize suda çözülmüş olan aşırı miktarda LiNTf₂ (1 : 1,2 mol oranı) eklendi. Karışım gece boyunca oda sıcaklığında manyetik ısıtıcı – karıştırıcıda karışmaya bırakıldı. Reaksiyon kabında iki ayrı faz gözlemlendi. Su tabakası ayırma hunisi kullanılarak ayrıldı ve alt tabaka (ürün) birkaç kez deiyonize su ile yıkanarak lityum bromür (LiBr) tuzunun uzaklaştırılması sağlandı. Susuz MgSO₄ muamelesi ile numuneden su uzaklaştırıldı. Sonra döner buharlaştırıcı kullanılarak çözücü uzaklaştırıldı ve kalan ürün 65 °C sıcaklıkta gece boyunca yüksek vakum altında kurutuldu. (1-(4-bromobütül)-3-bütylimidazolyum bis(triflorometilsulfonyl) imid sentez reaksiyonu Şekil 8.5'te verilmektedir.

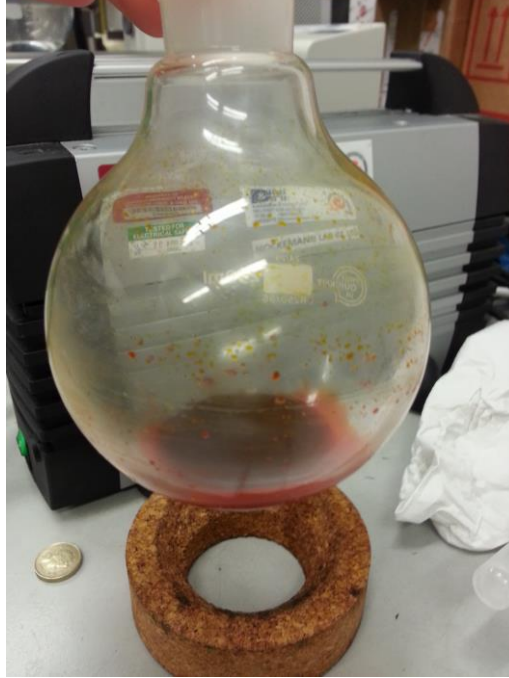


Şekil 8.5. 1-(4-bromobütül)-3-bütylimidazolyum bis(triflorometilsulfonyl) imid sentez reaksiyonu.

Sentez Aşaması (4) (Malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvının

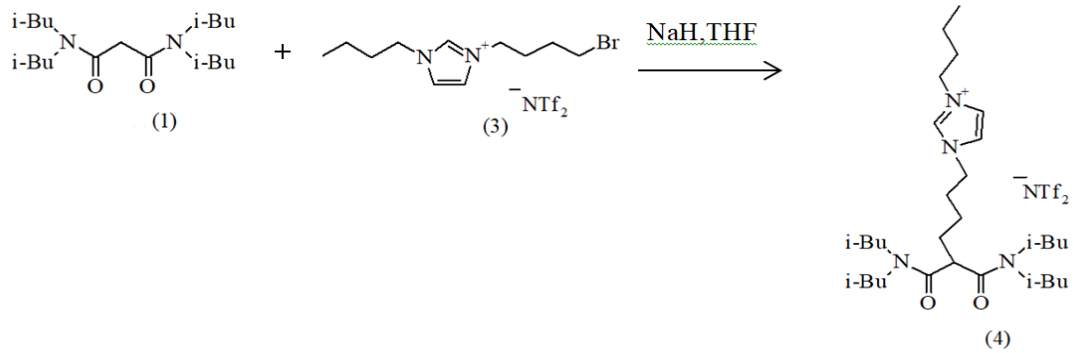
[MAL][NTF₂]) sentezi): NaH, kuru hekzan ile yıkandı ve kuru THF içinde süspansiyon edildi. Elde edilen süspansiyona N, N, N', N'-tetraizobütilmalonamit eklendi. Karışım bir buz banyosunda karışmaya bırakıldı. Ardından, kuru THF içine konulan 1-(4-bromobütül)-3-bütylimidazolyum bis(triflorometilsulfonyl) imid de eklendi ve karışım manyetik ısıtıcı – karıştırıcıda 60 °C'de 24 saat karıştırıldı. Organik faz, faz ayırımına yardımcı olmak üzere eklenen NaCl kullanılarak, 0,1 M HCl ve deiyonize su ile yıkandı. Ardından Na₂SO₄ kullanılarak kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcı ile 60

°C’de uzaklaştırıldı. Daha sonra vakum altında gece boyunca kurutma işlemi yapıldı ve oldukça viskoz iyonik sıvı ürün elde edildi (Şekil 8.6).



Şekil 8.6. Malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvı ([MAL][NTF₂)]’nin görünümü.

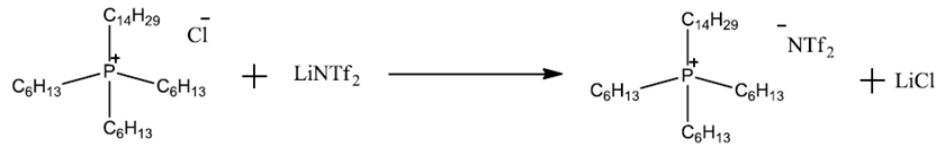
Malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvı ([MAL][NTF₂)]’nin sentez reaksiyonu Şekil 8.7’de verilmektedir.



Şekil 8.7. [MAL][NTF₂] sentez reaksiyonu.

Oldukça viskoz koyu kahverengi renkli iyonik sıvının seyreltilmesinde kullanılmak üzere seyreltici olarak triheksil(tetradesil)fosfonyum bis(triflorometilsulfonyl)imid ($[P_{666(14)}][NTf_2]$) sentezlendi.

Triheksil(tetradesil)fosfonyum bis(triflorometilsulfonyl)imid sentezi ($[P_{666(14)}][NTf_2]$) sentezi: Dibi yuvarlak bir balona $[P_{666(14)}][Cl]$ ve dikolorometan eklendi ve sistem oda sıcaklığında karıştırılmaya başlandı. Üzerine $[P_{666(14)}][Cl]$: $LiNTf_2$ molar oranı 1 : 1,2 olacak şekilde $LiNTf_2$ konuldu ve ardından deiyonize su eklenerek karışım oda sıcaklığında gece boyunca karışmaya bırakıldı. Karışma tamamlandıktan sonra karışım bir ayırma hunisine alındı ve sulu faz uzaklaştırıldı. Organik faz sulu $LiNTf_2$ çözeltisi ile yıkandı ve sonra deiyonize su ile birkaç kez yıkandı. Ardından susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu ve 60 °C’de 1 saat döner buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldı. Daha sonra aktif karbon eklendi ve 24 saat karıştırıldı. Karışma tamamlandıktan sonra aktif karbon süzgeç kağıdı ile süzülerek ayrıldı. Döner buharlaştırıcıda 60 °C’de 1 saat çözücüler uzaklaştırıldı. Ürün 65 °C sıcaklıkta gece boyunca yüksek vakum altında kurutuldu. $[P_{666(14)}][NTf_2]$ ’nin sentez reaksiyonu Şekil 8.8’de verilmektedir.



Şekil 8.8. $[P_{666(14)}][NTf_2]$ sentez reaksiyonu.

8.3. Sıvı - Sıvı Ekstraksiyon Çalışmaları

Sentezlenen malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvı kullanılarak sıvı - sıvı ekstraksiyon çalışmaları yapıldı. Sıvı - sıvı ekstaksiyon sisteminde çeşitli NTE’lerin ve NTE karışımlarının malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvı ile ekstraksiyon verimleri belirlendi. NTE ayırımının yanı sıra, bunların ana grup ve geçiş grubu metallerinin ayırımı ile kıyaslanması için ana grup metalleri olarak Mg, Ba ve Al ve geçiş grubu metalleri olarak Fe, Ni ve Co elementlerinin de malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvı ile ekstraksiyon etkinliği çalışıldı.

Günümüzde birçok teknolojik alanda yaygın olarak kullanılan ve bu nedenle teknoloji atıklarında sıklıkla rastlanan, NTE'ler ve diğer metallerin bir arada bulunduğu fosforların (yeşil fosforlar, mavi fosforlar ve kırmızı fosforlar) sıvı – sıvı ekstraksiyonunda malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvının etkinliği, ekstraksiyon yüzdeleri ve seçici ayrımları gibi ayrılma davranışları belirlendi. Kullanılan üç ana fosfor yeşil $Ce_{0.6}Tb_{0.4}MgAl_{11}O_{19}$, mavi $BaMgAl_{10}O_7:Eu$ ve kırmızı $Y_2O_3:Eu$ 'dir.

Bunlara ek olarak, en yaygın kullanım alanı olan mıknatısların yanı sıra birçok teknoloji ürünüde birlikte bulunan Nd ve Dy lantanitlerinin malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvı ile ayırma davranışını incelemek için Nd/Dy karışımlarının sıvı – sıvı ekstraksiyonu gerçekleştirildi.

Yarıiletken olarak endüstriyel ve teknolojik açıdan etkili ve önemli kullanım alanları bulunan çinko oksit (ZnO)'nun yapısında bulunan Eu ve Zn metallerinin kazanılmasına odaklı Eu/Zn karışımları için de malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvı ile sıvı – sıvı ekstraksiyon ayırma verimlilikleri incelendi.

Bütün sıvı - sıvı ekstraksiyon çalışmaları için, ekstraksiyon verimi üzerine pH'ın etkisi de incelendi. Deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirildi.

İncelenecek olan tüm metallerin klorür tuzlarından, HCl kullanılarak pH 1 - 4 aralığında 25'er mL'lik metal çözeltileri hazırlandı. Çözeltilerin konsantrasyonları NTE'ler için 200 ppm ve diğer tüm metaller için 400 ppm olarak ayarlandı (Şekil 8.9). Fosforlar ile yapılan çalışmalarda yine metallerin tuzlarından HCl kullanılarak pH 1 - 4 aralığında yeşil fosforlar için 570 ppm Mg(II) - 950 ppm Ce(III) - 540 ppm Tb(III), mavi fosforlar için 190 ppm Eu(III) - 270 ppm Mg(II) - 1240 ppm Ba(II), kırmızı fosforlar için 65 ppm Eu(III) - 672 ppm Y(III) içeren çözeltiler hazırlandı. Nd/Dy ve Eu/Zn karışımları ise sırasıyla 1400 ppm Nd(III) - 60 ppm Dy(III) ve 65 ppm Eu(III) - 400 ppm Zn(II) metal konsantrasyonlarında hazırlandı. Fosforlar ve metal karışım çözeltileri için verilen konsantrasyonlar, metallerin ilgili malzemelerde bulunan konsantrasyonları olduğundan, bu değerler ile çalışmalar yürütüldü. Daha etkin bir faz ayırmasını sağlamak amacıyla üzerlerine 0,5 M NaCl eklendi.



Şekil 8.9. pH 1 - 4 aralığında hazırlanan ana grup ve geçiş metallere çözeltileri.

Malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvı ve $[P_{66614}][NTf_2]$ ile tek metaller için 0,005 M, metal karışımları için 0,02 M'lık çözeltiler hazırlandı. Çözeltiler 30 °C'de 20 dakika ultrasonize edildikten sonra kullanıldı. Her metal çözeltisi için, 0.9 mL metal çözeltisi ve 0.9 mL istenilen konsantrasyondaki malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvı santrifüj tüpüne konuldu. Santrifüj tüpü 20 dk boyunca çalkalayıcı (Burrell Wrist - Action Shaker Model 95) ile çalkalandı. Sonra 4400 rpm'de 15 dk boyunca santrifüjlendi. Santrifüj işlemi tamamlandıktan sonra berrak bir sulu üst faz ve sarı renkli iyonik sıvı fazı oluştu. Üst faz pipet yardımıyla alındı ve metal içeriğinin belirlenmesi için analiz edildi (Şekil 8.10). Tez çalışması kapsamında yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarında metal konsantrasyonları ICP – MS cihazı kullanılarak analiz edildi.



Şekil 8.10. Sıvı - sıvı ekstraksiyon prosesinin aşamaları.

Sıvı-sıvı ekstraksiyon sisteminin performansı, metalin ekstraksiyon ve seçicilik etkinliğine göre değerlendirilmektedir (Hidayah ve Abidin, 2018). Metal konsantrasyonları mg/kg olarak ifade edildiğinde, ekstraksiyon işleminin verimi dağılım oranı (D) ile ifade edilebilmektedir. Dağılım oranı, bileşenin organik fazdaki toplam konsantrasyonunun (C_{org}) sulu fazdaki toplam konsantrasyonuna (C_{aq}) oranı şeklinde tanımlanmaktadır ve eşitlik (8.1)'deki gibi ifade edilmektedir:

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \quad (8.1)$$

Dağılım dengesinin termodinamik çalışması için dağılım oranının kullanılması tercih edilmesine rağmen, ekstraksiyon prosesi genellikle ekstraksiyon yüzdesi (% E) cinsinden ifade edilmektedir. Ekstraksiyon yüzdesi eşitlik (8.2)'deki gibi tanımlanmaktadır:

$$\%E = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \quad (8.2)$$

Eşitlik 8.2'de, sulu fazdaki metal iyonlarının mol/L olarak başlangıç ve denge konsantrasyonları C_0 ve C_e ile gösterilmektedir. Ekstrakte edilen bileşenin yüzde olarak ifadesi, ekstrakte edilen metal miktarının sistemde bulunan metalin toplam miktarına oranının 100 katı olarak verilmektedir. Su fazı ve organik faz arasındaki karşılıklı çözünebilirliğe bağlı olarak, D ve % E değerleri belirlenmektedir (Vander Hoogerstraete, vd., 2013).

8.3.1. Metallerin geri kazanımı

Sulu fazın ayrılmasından sonra, iyonik sıvı fazı pH'ı 1 olan eşit hacimde HCl ile yıkandı. Karışım çalkalayıcıya alındı, 20 dakika çalkalandı ve ardından 4400 rpm'de 15 dakika santrifüjlendi. Santrifüjden sonra sulu faz pipet ile alındı. İyonik sıvıya bu şekilde iki kez daha yıkama işlemi yapıldı.

8.3.2. İyonik sıvının yeniden kullanımı

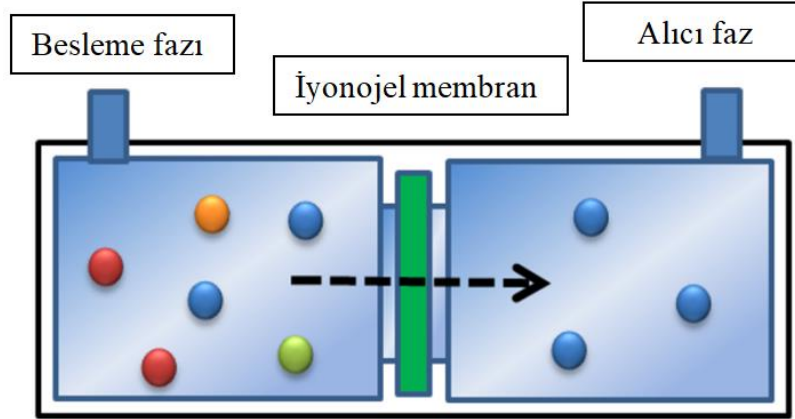
Metal geri kazanım deneyi tamamlandıktan sonra, iyonik sıvı fazı deiyonize su ile yıkandı, santrifüjlendi ve sulu faz ayrıldı. pH 7'ye ulaşana kadar işlemler tekrarlandı. Ardından iyonik sıvı, metal ekstraksiyon deneyleri için yeniden kullanıldı.

8.4. İyonojel Sentezi

İyonojeller hidrolitik olmayan sol-jel prosesi ile sentezlendi. Silika kaynağı olarak TMOS, TEOS ve MTMS kullanıldı. Si - O yapısını oluşturmak için gerekli asit katalizli koşullar formik asit kullanılarak sağlandı. Sentez işlemleri oda koşullarında gerçekleştirildi. İyonojellerin hazırlanması için silika kaynağı, formik asit ve malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvı farklı molar oranlarda karıştırıldı. Farklı 48 iyonojel kompozisyonu üzerinde çalışmalar gerçekleştirildi. Bileşenlerin molar oranları Çizelge 9.5 ve Çizelge 9.6'da verildi. İyonojellerin üretiminde reaksiyon kabı olarak, 14 mL'lik dibi düz silindirik cam şişeler kullanıldı. İstenilen molar oranlara göre hesaplanan miktarda iyonik sıvı reaksiyon kabına alındı ve üzerine silika kaynağı eklendi. Formik asitin de eklenmesinin ardından reaksiyon kabının kapağı kapatılarak, bileşenler 30 °C'de manyetik ısıtıcı - karıştırıcı üzerinde karışmaya bırakıldı. Karışma zamanı 10 dakika olarak belirlendi. Karışma tamamlandıktan sonra, reaksiyon karışımı oda koşullarında jelleşmeye bırakıldı. Reaksiyon kabının içindeki karışım tamamen jel formuna gelene kadar beklendi. Bu süre jelleşme süresi olarak kaydedildi. Deneysel çalışmalarda bileşenlerin farklı molar oranlarına bağlı olarak jelleşme süreleri 4, 12, 24, 48, 72 ve 96 saat olarak değişiklik gösterdi. Daha sonra kapaklar açıldı ve yapı oda koşullarında yaşlanmaya bırakıldı. Yaşlanma prosesi, bileşenlerin ve reaksiyon kabının toplam kütesinin sürekli olarak kontrol edilmesiyle takip edildi ve toplam kütle sabit kaldığında yaşlandırma prosesi tamamlandı. Bu şekilde iyonojeller elde edildi.

8.5. Membran Sistem

Sentezlenen iyonojellerin, metallerin ayırımında membran olarak kullanılabilirliği üzerine çalışıldı. Şekil 8.11'de görüldüğü gibi, deney düzeneği orta kısmına yerleştirilen membran tarafından ayrılan, her biri 50 mL'lik iki bağımsız hücreli bir cam difüzyon hücresi şeklinde tasarlandı.



Şekil 8.11. Membran sistemin şematik gösterimi.

İyonojellerin etrafına lastik, sızdırmaz halkalar sarıldı ve hücreler arasına yerleştirildi. Hücrelerin membrana bakan kısımlarına vidalı, çelik konnektör takılarak membranın sabitlenmesi ve sistemin bir arada tutulması sağlandı. Membran sistem bir ısıtıcı – karıştırıcı üzerine yerleştirildi (Şekil 8.12).



Şekil 8.12. Cam difüzyon hücresi.

Membran sistem çalışmaları Eu/Zn karışımları üzerinde yürütüldü. Deneyler oda koşullarında (22 ± 3 °C) gerçekleştirildi. Deneylerde besleme fazı Eu ve Zn'nin klorürlü tuzlarından 400 ppm Zn(II) - 65 ppm Eu(III) olarak hazırlandı. Alıcı faz olarak distile su ve 0.1 M Na_2CO_3 kullanıldı. Her iki hücreye 50'şer mL'lik faz çözeltilerinin

eklenmesiyle deneyler başlatıldı. Her iki bölme mekanik olarak karıştırıldı. Her bir hücreden düzenli zaman aralıklarında 1'er mL örnek alındı ve metal konsantrasyonları ICP – OES cihazı kullanılarak analiz edildi.

8.6. Karakterizasyon

8.6.1. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi

NMR spektroskopisi ile bileşiğin yapı şekli, bağlanma özellikleri, molekül formülü ve ağırlığı ve moleküler hareketleri hakkında bilgi edinilebilmektedir (ESOGÜ, 2019). Bazı atom çekirdeklerinin kendi eksenleri etrafında dönen küçük bir mıknatıs gibi hareket etmelerini temel almaktadır (Ankara, 2019). Dış bir manyetik alan içinde tutulan ve spin kuantum sayısı sıfırdan farklı olan bir çekirdeğin uygun frekans değerinde bir radyo dalgası fotonu ile rezonansa gelmesi ilkesine dayanmaktadır (ESOGÜ, 2019). NMR spektroskopisi elektromanyetik spektrumun radyo frekans bölgesine denk gelen bölgedeki ışınlar ihtiyacı duymaktadır. Molekülün yapısal özelliklerine bağlı olarak, farklı kimyasal ortamlara sahip atomlar farklı kimyasal kaymalara sahip olmaktadır. Bu nedenle NMR, yapı tayini için kullanışlıdır (Libretexts, 2019). Bu yöntemle, hedef grupların yanı sıra, bu gruba komşu olan gruplar da tespit edilebilmektedir (Ankara, 2019).

Bir NMR spektrometresi, homojen ve sürekli dış manyetik alanı oluşturan bir mıknatıs, radyo frekansı vericisi, radyo frekansı alıcısı, dedektör, integratör ve kaydediciden oluşmaktadır (Ankara, 2019). NMR'ı alınacak örneği içeren çözelti cam NMR tüpü içerisine konular ve tüp güçlü bir manyetik alana yerleştirilir. Örnek üzerine radyo frekansı gönderilir ve böylece çekirdek uyarılarak spin hareketi sağlanır. Spin hareketi dedektör tarafından algılanır ve bilgisayara gönderilerek kaydedilir (Libretexts, 2019). Böylelikle elde edilen NMR spektrumları, absorpsiyona karşı uygulanan radyo frekansının bir grafiği olarak gösterilir (Libretexts, 2019).

NMR Spektroskopisi aranan bir örneğin manyetik özelliğe sahip olması gerekmektedir. Tüm çekirdekler manyetik özellik göstermemektedirler. Tek sayıda protonlu (^1H , ^2H , ^{14}N , ^{19}F , ^{31}P ...) tüm çekirdekler veya tek sayıda nötronlu (^{13}C) çekirdekler NMR için gereken manyetik özellikleri göstermektedir. Hem proton hem de nötron sayısı çift (^{12}C ve ^{16}O) olan çekirdekler gerekli manyetik özelliklere sahip değildirler (Libretexts, 2019).

^1H NMR spektroskopisi, çözeltilerdeki kimyasal bileşikleri belirlemek için sıklıkla kullanılmaktadır. Diğer spektroskopik yöntemlerle kıyaslandığında, belirli kimyasal kaymalardaki rezonansların özel kimyasal gruplara kolayca atanabilmesinden dolayı yorumlama kolaylığı sağlamaktadır (Singh ve Blümich, 2016).

Sentezlenen malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvı için NMR analizi yapılmıştır. Analizler için Bruker Advance III 400 MHz NMR cihazı kullanılmıştır. NMR analizi yapılacak olan örnek kloroform-d (CDCl_3) içinde çözülerek NMR tüplerine konulmuş ve tüp manyetik alana yerleştirilmiştir.

8.6.2. Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektroskopisi (HRMS)

Kütle spektroskopisi, organik molekül parçalanmasından kaynaklanan karakteristik fragmentleri veya iyonları belirlemektedir. Oluşan iyonlar veya fragment iyonları manyetik alan kullanılarak dairesel bir yolda hızlandırılıp saptırılır ve daha sonra kütlelerine ve yüklerine göre dedektörde tanımlanmaktadır (Rajawat ve Jhingan, 2019).

HRMS, bir bileşiğin gerçek molekül kütlesi, elementel bileşimi ve ayrıntılı moleküler yapısı hakkında kapsamlı bilgi sağlamaktadır (Lucci, vd., 2017). Bu tekniğin en büyük avantajı, yapıdaki küçük değişikliklerin bile ayırt edilerek bir bileşiğin tam kütlesini ölçerek oldukça seçici olmasıdır (Cook-Botelho, vd., 2017). HRMS, klasik kütle spektrometrelerine göre; aynı kütle ve farklı elementel bileşime sahip farklı bileşiklerin ayırt edilmesi, daha basit numune hazırlama prosedürleri ile daha az numune kaybına yol açan daha hızlı analiz, tek bir enjeksiyonla nitel ve nicel analiz olanağı, geriye dönük analizler için saklanabilecek ve kullanılacak tam tarama spektrumlarının toplanması gibi avantajlar sağlamaktadır (Lucci, vd., 2017).

Tez çalışması kapsamında kütle spektrometrisi ile, sentezlenen iyonik sıvının mol kütlesi analiz edilmiştir.

8.6.3. İndüktif eşleşmiş plazma - Kütle spektroskopisi (ICP-MS) ve İndüktif eşleşmiş plazma - Optik emisyon spektrometresi (ICP-OES)

İndüktif eşleşmiş plazma (ICP) tekniğinde plazma enerjisi bir analiz örneğine verildiğinde, örnekteki elementler (atomlar) uyarılmaktadır. Uyarılan atomlar tekrar düşük enerjili hale döndüklerinde, emisyon ışınları serbest bırakılmakta ve foton dalga boyuna karşılık gelen emisyon ışınları ölçülmektedir. Element tipi, foton ışınlarının

konumuna göre belirlenmekte ve her bir elementin içeriği, ışınların yoğunluğuna göre belirlenmektedir (Hitachi, 2019).

İndüktif eşleşmiş plazma iç içe geçmiş üç kuartz boru (torch) içermektedir (Daş, 2013). Plazma üretmek için, torch bobinine argon gazı ve torch tüpünün ucundaki iş bobinine yüksek frekanslı elektrik akımı uygulanmaktadır. Torch tüpünde yüksek frekanslı akım tarafından oluşturulan elektromanyetik alan kullanılarak argon gazı iyonize edilmekte ve plazma üretilmektedir. Bu plazma, yüksek elektron yoğunluğu ve sıcaklığına (10000 K) sahiptir ve bu enerji, numunenin uyarılma emisyonunda kullanılmaktadır. Çözelti örnekleri, torch tüpün merkezindeki dar tüp boyunca atomize halde plazmaya verilmektedir (Hitachi, 2019).

ICP – MS, ICP ve kütle spektrometresi (MS)'in bileşiminden oluşan analitik bir tekniktir (MTA, 2019). Katı ve sıvı örneklerin kalitatif ve kantitatif analizinde kullanılabilir (Hacettepe, 2019). Bu teknikte, indüktif olarak eşleşmiş plazma ile iyonlaştırılan numune, iyonların ayrılması ve ölçülmesi için MS kullanılarak kütle/yük oranı olarak belirlenmektedir. Milyarda birden (ppb) daha düşük konsantrasyonların tayin edilmesine olanak sağlamaktadır (ESOGÜ, 2019).

Tez çalışması kapsamında yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarında metal konsantrasyonları ICP – MS analizi ile belirlenmiştir.

ICP – OES tekniği, ICP ve optik emisyon spektrometresi (OES)'in bileşiminden oluşmaktadır (Eurolab, 2019). Yüksek sıcaklıktaki plazmaya gönderilen numune iyonlaşmakta ve her element karakteristik ışın yaymaktadır. ICP – OES tekniğinde bu ışınlar bir emisyon spektrometresi ile ölçülmektedir (Daş, 2013).

Çalışmada membran sistem deneylerinde, her iki fazdan toplanan örneklerde metal konsantrasyonlarının belirlenmesi için ICP – OES analizi yapılmıştır.

8.6.4. Yüzey ve gözenek karakterizasyonu

Malzemelerin yüzey ve gözenek karakterizasyonu için Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) analizi kullanılabilir.

BET analizi, otomatik analizör kullanılarak malzemelerin azotu adsorpsiyonuyla kısmi basıncın bir fonksiyonu olarak yüzey alanı değerlendirmesini sağlamaktadır. Teknik, m^2/g cinsinden toplam spesifik yüzey alanını belirlemek için dış alan ve gözenek alanı değerlendirmelerini kapsamakta ve birçok uygulamada yüzey

gözenekliliğinin ve partikül boyutunun etkilerinin çalışılmasında önemli bilgiler sağlamaktadır (Lucideon, 2019).

BJH analizi ise, adsorpsiyon ve desorpsiyon teknikleri kullanılarak gözenek boyutu ve spesifik gözenek hacmini belirlemek için kullanılabilir. Bu teknik, gözenek boyutu dağılımını karakterize etmektedir (Lucideon, 2019).

Sentezlenen iyonojellerin yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek hacmi gibi özellikleri belirlenmiştir. Analizler için Micromeritics ASAP 2020 cihazı kullanılmıştır.

İyonojellerden iyonik sıvı uzaklaştırılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Bunun için, iyonojeller 55 °C'de 2 saat boyunca etanol içinde bekletilmiştir. Bu şekilde dört kez etanolla yıkama yapılmıştır. Daha sonra aynı şekilde iyonojeller, 55 °C'de 2 saat boyunca aseton içinde bekletilerek dört kez de asetonla yıkama yapılmıştır. Ardından örneklere etanol – aseton karışımı içerisinde 1 saat ultrasonik yıkama yapılmıştır. Sonra süzgeç kağıdı ile tamamen süzülüp etüvde 60 °C'de kurutulmuşlardır (Nayeri, vd., 2014, Nayeri, vd., 2015). Bu şekilde iyonojellerden iyonik sıvı uzaklaştırıldıktan sonra azot atmosferinde 77 K'de analizler gerçekleştirilmiştir. Degaz koşulları ise 80 °C ve 720 dakika olarak uygulanmıştır.

8.6.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SEM, mikroyapı morfolojisi ve kimyasal bileşim karakterizasyonlarının incelenmesi ve analizi için kullanılabilen çok yönlü araçlardan biridir (Zhou, vd., 2006). SEM ile, örneğe ait yüzey topografyası, kristal yapı, kimyasal bileşim ve ilk 1 µm'lik üst kısmın elektriksel davranışı hakkında bilgi sağlanabilmektedir (Vernon-Parry, 2000).

Temel olarak elektron mikroskopları, elektronların örnek ile etkileşimine dayanmaktadır. Bir SEM cihazı elektron kaynağı olarak bir elektron tabancası, elektronların hızlandırılması için anot plaka, elektron demetini yoğunlaştıran kondensör merceği, elektron demetini numune üzerine odaklayan objektif merceği, numune tutucu ve detektörlerden oluşmaktadır. SEM tekniğinde, bir elektron kaynağından çıkan elektronların elektron demeti halinde örnek yüzeyini taraması söz konusudur. Elektronlar ile örnek arasındaki etkileşimler, algılayıcılarda toplanmakta ve sinyaller halinde bilgisayara verilmektedir (Sakarya, 2019).

Optik mikroskopta maksimum faydalı büyütme 1000x civarında iken SEM ile yüksek çözünürlükte 1.000.000x'e kadar yüksek büyütme elde edilebilmektedir.

Ayrıca, SEM geniş bir alan derinliğinden faydalanmakta, böylece örnek yüzeyinin çoğuna yüzey pürüzlülüğü ne olursa olsun aynı anda odaklanılmaktadır (Vernon-Parry, 2000).

Tez çalışmasında sentezlenen iyonojellerin morfolojilerinin tanımlanması amacıyla SEM analizi yapılmıştır. SEM analizleri için Zeiss Supra 40VP cihazı kullanılmıştır. Örnekler numune tutucuya uygun boyutlara getirilip altın/paladyum ile kaplanmıştır. Numuneyi en iyi tanımlayan büyütme ve yaklaşımlar için analizler yapılmıştır.

8.6.6. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

TEM, nano ölçekte malzemelerin mikroyapıları ve kimyası hakkında önemli bilgiler sağlayan önemli bir araçtır (Li, vd., 2014). TEM tekniği, atom ölçeğine kadar olan özelliklerde yüksek çözünürlüklü görüntüleme ve kırınım sağlamaktadır. Ayrıca elektron enerji kaybı spektroskopisi (EELS) ve enerji dağılım X-ışını spektroskopisi (EDS) kullanılarak kimyasal analiz (elementel bilgi) sağlamaktadır (Patterson, vd., 2015, Wheatcroft, vd., 2018).

TEM’de diğer elektron mikroskoplarında olduğu gibi elektronlar ile örnek arasındaki etkileşimler incelenmektedir. Yine bir elektron kaynağından çıkan elektronlar hızlandırılarak numune üzerine odaklandırılmakta ve oluşan etkileşimler dijital sinyallere dönüştürülerek bilgisayar ekranına yansıtılmaktadır (UIOWA, 2019).

Elektron mikroskoplarının iki türü olan SEM ve TEM analiz yöntemleri birbirlerine göre kıyaslandığında, SEM saçılan elektronlarla ilgilenirken TEM geçirilen elektronlarla ilgilenmektedir. SEM ile, TEM örneklerine (yaklaşık 3 mm çaplı) kıyasla daha büyük (200 mm çapında ya da daha büyük) çaplarda örnekler kullanılabilir. SEM, numunenin tahribatsız değerlendirilmesine izin verirken TEM, gerekli numune hazırlığı nedeniyle tahrip edici bir tekniktir. SEM’de numune hazırlama süresi çok kısa iken, TEM’de numune hazırlama daha kompleks ve zaman alıcıdır (Vernon-Parry, 2000). TEM, daha yüksek çözünürlük sağlayarak ek bir avantaj sunmaktadır (UIOWA, 2019). Yüksek çözünürlük nedeniyle nanomalzemelerin içyapısını karakterize etmek için son derece güçlü bir tekniktir (Patterson, vd., 2015). TEM ile atoma daha yaklaşıp daha detaylı inceleme yapılabilir.

Sentezlenen iyonojellerin detaylı yapı analizi için TEM analizi yapılmıştır. TEM analizleri için, analiz edilecek numune epoksi reçine içerisine gömülerek 60 °C’de 48

saat polimerizasyona bırakılmış ve sertleştirilerek blok haline getirilmiştir. Daha sonra Leica R Ultracut marka ultramikrotom ile 60 - 70 nm kalınlığında tam ince kesitleri alınarak bakır gridler üzerine yerleştirilmiş ve Hitachi HT7800 TEM cihazında analiz edilmiştir. Numuneyi temsil eden en iyi görüntünün alınması için farklı büyütmelerde analizler gerçekleştirilmiştir.

8.6.7. Fourier transform - infrared (FTIR) spektroskopisi

FTIR, organik (ve bazı durumlarda inorganik) malzemeleri tanımlamak için kullanılan analitik bir tekniktir. Bu teknik, örnek malzemenin dalga boyuna karşı infrared ışınının absorpsiyonunu ölçmektedir (MEE, 2019).

Bir malzeme infrared ışınına maruz kaldığında, absorbe edilmiş IR ışını genellikle molekülleri daha yüksek enerjili bir duruma getirmektedir. Belirli bir molekül tarafından absorplanan ışığın dalga boyu, uyarılmamış ve uyarılmış hallerin arasındaki enerji farkının bir fonksiyonu olarak tanımlanmaktadır. Numune tarafından absorbe edilen dalga boyları moleküler yapının karakteristik özelliği olduğundan yapıya ait spesifik pikler oluşmaktadır (MEE, 2019).

FTIR spektrometresi, temel olarak bir ışık kaynağı, monokromatör ve dedektörden oluşmaktadır. Işın kaynağından çıkan ışın demeti, örnek ve referans üzerinden geçmektedir. Örnekten geçen ışın demeti buradan ışın demeti kesicisine, oradan da monokromatöre gelmektedir. Daha sonra detektöre gelerek sinyaller halinde kaydedilmektedir (Gündüz, 1988).

FTIR spektrumları genellikle dalga boyuna karşı yoğunluk grafikleri olarak sunulmaktadır. Dalga sayısı, dalga boyunun tersidir. Yoğunluk, her dalga sayısındaki ışık geçirgenliği yüzdesi veya absorbans olarak çizilebilmektedir (MEE, 2019).

Çalışma kapsamında sentezlenen iyonik sıvının ve iyonojellerin yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenebilmesi için FTIR analizi yapılmıştır. FTIR analizleri için, Perkin Elmer Spectrum 100 cihazı kullanılmıştır. Örnekler ATR ataçmanına yerleştirilerek analizleri gerçekleştirilmiştir. 4000 – 400 cm^{-1} aralığında örneklerin yüzde geçirgenlikleri kaydedilmiştir.

8.6.8. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi infrared spektroskopisine benzemektedir ve genellikle onu tamamlamaktadır. Raman analizi yapı aydınlatılmasında kullanılmaktadır (Gündüz,

1988). Ayrıca hem kalitatif hem de kantitatif amaç için kullanılabilir. Saçılan ışınların frekansı ölçülerek nitel analiz, saçılan ışınların yoğunluğu ölçülerek kantitatif analiz yapılabilir (Bumrah ve Sharma, 2016).

Raman spektroskopisi bir saçılma tekniğidir. Raman Etkisi'ne dayanmaktadır yani; saçılan radyasyonun küçük bir kısmının frekansı, monokromatik olay radyasyonunun frekansından farklıdır. Titreşimli moleküller ile olan etkileşimi sayesinde olay radyasyonunun elastik olmayan saçılmasına dayanmaktadır (Bumrah ve Sharma, 2016).

Raman spektrofotometresi bir ışık kaynağı, monokromatör ve detektörden oluşmaktadır. Işık kaynağı olarak genellikle kullanılan lazerlerden çıkan ışınlar önce örnek üzerine gelmekte sonra dalga boyu seçiciden geçerek dedektörde algılanıp kaydedilmektedir (Yıldız, vd., 1997). Bir Raman spektrumu, şiddete karşı dalga boyu kayması olarak sunulmaktadır. Raman spektrumları $4000 - 10 \text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedilebilmektedir. Fakat, Raman aktif organik moleküllerin normal titreşim modları $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında meydana gelmektedir (Bumrah ve Sharma, 2016).

İyonojellerin yapı tayini için Raman analizi yapılmıştır. Analiz için Bruker Senterra Dispersive Raman Mikroskop Spektrometre cihazı kullanılmıştır. $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında iyonojellerin Raman yoğunlukları kaydedilmiştir.

8.6.9. Termal analiz

Termal analiz, numune önceden belirlenmiş bir sıcaklık profili boyunca programlanırken, bir numunenin bir özelliğinin sürekli olarak ölçüldüğü çeşitli teknikleri ifade etmektedir. En yaygın kullanılan teknikler arasında TGA bulunmaktadır (Cheremisinoff, 1996).

Bir termal analiz eğrisi, sıcaklık verisine karşı ölçülen özellik ile numunede meydana gelen kimyasal ve fiziksel olaylarla ilişkilendirilerek yorumlanmaktadır (Cheremisinoff, 1996).

TGA'da, numunenin artan sıcaklığına karşı kütle kaybı kaydedilmektedir. TGA için temel enstrümantal gereksinimler; hassas bir tartı, programlanabilir bir fırın ve bir kaydedici şeklinde sıralanabilmektedir. Ek olarak, numunenin bir hava, azot veya bir oksijen atmosferinde bulunması gerekmektedir (Cheremisinoff, 1996).

TGA'da kütle kaybı, sıvıların uçucu hale gelmesi ve gazların katı maddelerden ayrışması gibi olaylardan kaynaklanabilmektedir. Uçuculaşmanın başlangıcı sıvının

kaynama noktası ile orantılıdır. Yüksek sıcaklıkta kalan kalıntı, numunenin yüzde kül içeriğini temsil etmektedir (Cheremisinoff, 1996).

Tez çalışması kapsamında sentezlenen iyonojellerin sıcaklığa bağlı olarak bozunma davranışları TGA ile belirlemiştir. TGA analizi için Exstar SII TGA/DTA 7200 TG/DTG cihazı kullanılmıştır. Analizi yapılacak az miktarda örnek hassas teraziye konulmuş ve hava ortamında 25 – 900 °C aralığında 10 °C/dakika ısıtma şeklinde hazırlanan sıcaklık programına karşılık kütle değişimleri incelenmiştir.

8.6.10. X – ışını difraktometresi (XRD)

XRD tekniği yapılar, fazlar, kristal yönelimlerinin yanı sıra ortalama tane büyüklüğü, kristalinite ve kristal kusurları gibi diğer yapısal parametreler hakkında bilgiler sağlamaktadır. X - ışını kırınım pikleri, bir numunedeki her kafes düzleminden, belirli açılarda saçılan X – ışınlarının yapıcı etkileşimi ile üretilmektedir (Kohli, 2012). Kristalin fazların kendilerine özgü atomik dizilişlerine bağlı olarak, X – ışınlarında kırılma meydana gelmektedir. Pik şiddetleri kafes düzlemleri içindeki atomik konumlarla belirlenmektedir (Kohli, 2012). Malzemeler karakteristik XRD spektrumlarına sahiptirler (MU, 2019). XRD desenleri için standart bir veri tabanında çevrimiçi arama yapılarak hızlı faz tanımlanması sağlanabilmektedir (Kohli, 2012).

XRD cihazı bir katot ışını tüpü, numune tutucu ve dedektör dahil olmak üzere birkaç farklı bölümden oluşmaktadır. Katot ışın tüpü, bakır gibi ince metal bir telin ısıtılmasıyla X - ışınları üretmekte, daha sonra katot ışın tüpüne bir voltaj uygulanmakta ve belirli bir açıda, θ , X - ışınlarının kristal yapıdaki malzemeye doğru hızlanmasına ve bombalanmasına neden olmaktadır. Gelen ışın, X – ışınlarının yapıcı ya da yıkıcı girişimleriyle malzeme atomlarının çoklu tabakaları tarafından kırılmakta ve 2θ açısıyla detektöre dönmektedir. Dedektörün bir XRD piki üretmesi için, kırılan ışın demetlerinin yapıcı girişim olarak da bilinen fazda olan kırınım ışınlarına sahip olması gerekmektedir. Yapıcı girişimler sadece ışın demetleri Bragg Yasası'na ($\sin \theta = n\lambda/2d$) uyduğunda oluşmaktadır. Katot tüpü ve dedektör malzemeyi değişen 2θ aralığında taramaktadır. Tarama aralığı ile birlikte, adım aralığı ve tarama süresi de değiştirilebilmektedir (MU, 2019).

İyonojellerin kristalin yapılarına bağlı olarak X – ışını kırınım davranışlarının incelenmesi için XRD analizleri yapılmıştır. Analizler Panalytical Empyrean marka cihaz ile, 2θ için 10 – 90 aralığında ve 0.02 adım aralığı şartlarında gerçekleştirilmiştir.

8.6.11. Ultraviyole – görünür bölge (Uv-Vis) spektroskopisi

Görünür (Vis) ve ultraviyole (UV) ışının absorpsiyonu, hem atomlarda hem de moleküllerde elektronların düşük seviyeden yüksek seviyelere kadar uyarılmaları ile ilişkilidir (RSC, 2019).

UV-Vis spektrometreler bir örneğin tek bir dalga boyunda ultraviyole ya da görünür ışığı absorplamasını ölçmek ya da spektrumdaki bir aralıkta tarama yapmak için kullanılmaktadır. UV bölgesi 190 ila 400 nm arasında ve görünür bölge 400 ila 800 nm arasındadır. Teknik hem kantitatif hem de kalitatif amaçla kullanılabilir (RSC, 2019).

UV-Vis spektrometreler, bir ışık kaynağı, monokromatör ve detektörden oluşmaktadır (Gündüz, 1988). Işık kaynağından çıkan ışın demetleri monokromatörden geçtikten sonra örnek üzerine gelmektedir. Örnek üzerine gelen ışın detektörden tarafından algılanarak kaydedicide kaydedilmektedir.

UV-Vis spektrometre ile elde edilen spektrumda, dikey eksen absorplanan ışık miktarının bir ölçüsüdür (absorbans). Spektrumda, hangi ışık dalga boylarının absorplandığı (tepe noktaları) ve hangi ışık dalga boylarının iletilmediği (çukurlar) kolayca görülebilmektedir (RSC, 2019).

Sentezlenen iyonojellerin ışık geçirgenliğinin belirlenebilmesi için UV-Vis Spektroskopisi analizleri yapılmıştır. Analizler için Shimadzu UV-2550 cihazı kullanılmıştır. Analizler, katı numune tutucuya iyonojeller yerleştirilerek gerçekleştirilmiştir. 200 – 800 nm dalga boyu aralığında iyonojellerin absorbans değerleri belirlenmiştir.

8.6.12. Elementel analiz (CHN-S Analizi)

Element analiz, bilinmeyen bir maddenin element bileşimi hakkında bilgi edinmek için kullanılan klasik yöntemdir. Hem kalitatif hem kantitatif analiz yapılabilmektedir. Örnek yakılarak bileşimindeki elementlerin yüzdeleri belirlenmektedir. Bilinmeyen bir örneğin belli bir miktarı alınarak, sadece ölçülecek elementi içeren basit, bilinen bileşiklere dönüştürülmektedir (Sellergren ve Hall, 2001).

İyonojeller için elementel analiz yapılmış ve bu analiz için Leco marka CHNS 628 model cihaz kullanılmıştır. Yaklaşık 1000 °C'de örnekler yakılarak bileşimlerindeki C, H, N, S elementlerinin yüzdeleri belirlenmiştir.

8.6.13. Sertlik testi

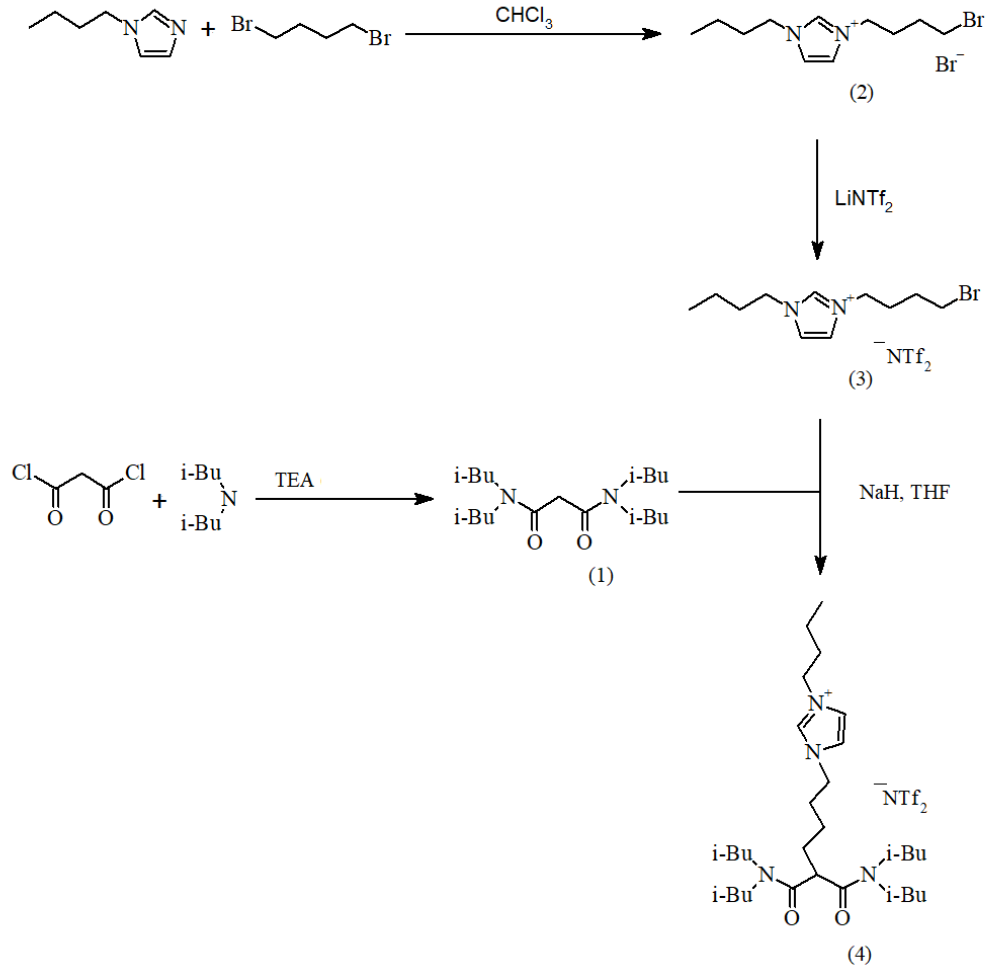
Sertlik malzemenin etkiyen bir kuvvete karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanabilmektedir. Farklı sertlik ölçüm yöntemleri bulunmasının yanı sıra, sertlik ölçümlerinde genellikle batırma tekniği akla gelmektedir. Yaygın olarak kullanılan ve batırma tekniğine dayanan sertlik ölçüm yöntemlerinden biri Shore sertlik ölçüm tekniğidir. Sertlik ölçümünde, yük altındaki sert bir ucun neden olduğu girinti derinliği ölçülmektedir. Girinti 0 ila 100 arasında değişen bir ölçekte sertlik derecelerine dönüştürülmektedir (Chandrasekaran, 2007). Polimerik malzemelerin sertliği genellikle Shore skalaları ile ölçülmektedir (SubsTech, 2019).

Sentezlenen iyonojellerin sertliğinin belirlenmesi amacıyla Shore sertlik testleri uygulanmıştır. Bunun için Devotrans D.V.T. SHT test cihazı kullanılmıştır. Uygun kesitlerdeki örnekler, örnek tablasına konularak uç ile en doğru şekilde temas etmeleri sağlanmıştır.

9. BULGULAR

9.1. Malonamit ile Fonksiyonelleştirilmiş İyonik Sıvının Sentezi

Tez çalışması kapsamında sentezlenen [MAL][NTF₂] için sentez şeması Şekil 9.1'de verilmiştir:



Şekil 9.1. [MAL][NTF₂] sentez şeması.

9.1.1. [MAL][NTF₂]'nin NMR, HRMS ve FTIR analizleri

[MAL][NTF₂]'nin sentez aşamalarının sonunda elde edilen ürünlerin ve son ürün olan [MAL][NTF₂]'nin yapı tayini ve fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için NMR, HRMS ve FTIR analizleri yapılmıştır. [MAL][NTF₂]'nin sentezinde, her sentez aşamasında sentezlenen kimyasal madde ve sentezlenen seyreltici madde için NMR, HRMS ve FTIR analizleri sonuçları aşağıda verilmektedir:

N, N, N', N'-tetraizobütilmalonamit:

^1H NMR (300 MHz CDCl_3) δ 3.67 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 3.21 – 3.03 (m, 8H, NCH_2), 2.10 – 1.82 (m, 4H, CH_2CH), 0.97 – 0.81 (m, 24H, CHCH_3)

HRMS (EI) $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_2$ [M^+] için 327.3012 olarak hesaplandı ve 327.3024 bulundu.

HRMS (EI) $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$ [$\text{M}+\text{Na}^+$] için 349.2831 olarak hesaplandı ve 349.2828 bulundu.

HRMS (EI) $\text{C}_{38}\text{H}_{77}\text{N}_4\text{O}_4$ [M^+] için 653.5945 olarak hesaplandı ve 653.5945 bulundu.

IR 2957.73 (alkan gerilme titreşimi, güçlü) 1637.12 (amit gerilme titreşimi, güçlü) 1425.20 (alkan eğilme titreşimi, güçlü) 1140.05 (C-N gerilme titreşimi, orta) cm^{-1}

1-(4-bromobütil)-3-bütilimidazolyum bromür:

^1H NMR (300 MHz CDCl_3) δ 10.60 (s, 1H, $\text{NCH}=\text{N}$), 7.63 - 7.59 (d, $J = 12$ Hz, 1H, NCH), 7.33 – 7.29 (d, $J = 12$ Hz, 1H, NCH), 4.61 – 4.52 (m, 2H, NCH_2), 4.38 – 4.27 (m, 2H, NCH_2), 3.52 – 3.45 (m, 2H, CH_2Br), 2.02 – 1.86 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.40 – 1.35 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.00 – 0.95 (m, 3H, CH_2CH_3)

HRMS (EI) $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{BrN}_2$ [M^+] için 259.08 olarak hesaplandı ve f 259.0805 bulundu.

HRMS (EI) $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{Br}_3\text{N}_2$ [M^+] için 416.9177 olarak hesaplandı ve 416.9214 bulundu.

IR 1562.41 (alken gerilme titreşimi, siklik, orta), 1162.95 (amin gerilme titreşimi, güçlü), 822.38 (alken üçlü sübstitüe, eğilme, orta), 754.40 (C-H eğilme, orta), 614.65 (C-Br, güçlü) cm^{-1}

1-(4-bromobütil)-3-bütilimidazolyum bis-(triflorometilsulfonyl) imid:

^1H NMR (300 MHz CDCl_3) δ 8.91 (s, 1H, $\text{NCH}=\text{N}$), 7.48 (d, 1H, NCH), 7.33 (d, 1H, NCH), 4.29 – 4.1 (m, 4H, NCH_2), 3.47- 3.41 (m, 2H, CH_2Br), 2.10 – 1.81 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.44 – 1.30 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.02 – 0.93 (m, 3H, CH_2CH_3)

Malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvının ([MAL][NTF₂]):

^1H NMR (300 MHz CDCl_3) δ 8.99 (s, 1H, $\text{NCH}=\text{N}$), 7.43 - 7.29 (d, 1H, NCH), 7.27 – 7.14 (d, 1H, NCH), 4.27 – 4.01 (m, 4H, NCH_2), 3.46 (s, 1H, $\text{CHC}=\text{O}$), 3.36 – 3.02 (m,

8H, NCH₂), 2.07 – 1.66 (m, 10H, NCH₂CH₂, CHCH₃), 1.39 – 1.19 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂), 0.95 – 0.67 (m, 27H, CH₂CH₃);

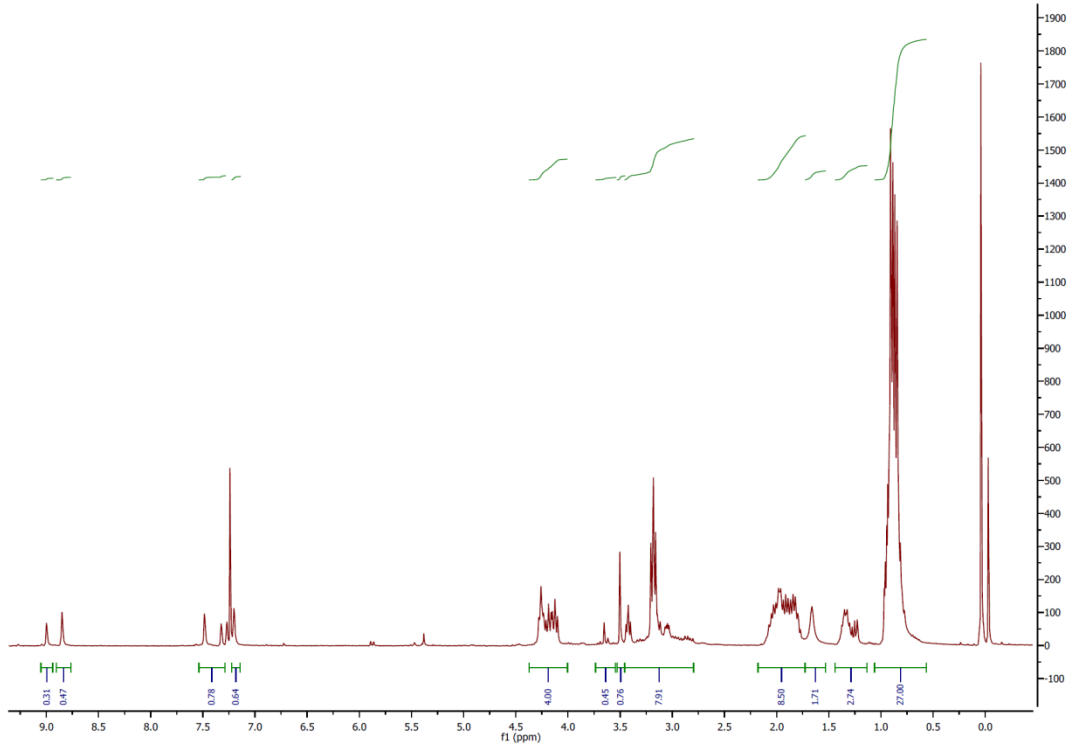
HRMS (EI) C₃₀H₅₇N₄O₂ [M⁺] için 505.45 olarak hesaplandı ve 505.4482 bulundu.

HRMS (EI) C₂F₆NO₄S₂ [M⁻] için 279.92 olarak hesaplandı ve 279.9153 bulundu.

HRMS (EI) C₂F₆NO₄S₂C₃₀H₅₇N₄O₂C₂F₆NO₄S₂ [M⁻] için 1065.28 olarak hesaplandı ve 1065.2827 bulundu.

IR 1635.06 (amit, güçlü), 1348.87 (alkan eğilme titreşimi, güçlü), 1182.82 (sülfonamit gerilme titreşimi, güçlü), 1136.06 (sülfonamit gerilme titreşimi, güçlü), 1055.09 (C-F gerilme, güçlü) cm⁻¹

[MAL][NTF₂] için NMR spektrumu Şekil 9.2’de verilmiştir.



Şekil 9.2. [MAL][NTF₂] için NMR spektrumu.

Seyreltilmiş kimyasal madde [P₆₆₆₍₁₄₎][NTf₂]:

³¹P NMR (300 MHz (CDCl₃)) δ 34.2 (s, P_C₃₂H₆₈)

HRMS (EI) $C_{32}H_{68}P [M^+]$ için 483.51 olarak hesaplandı ve 483.4916 bulundu.

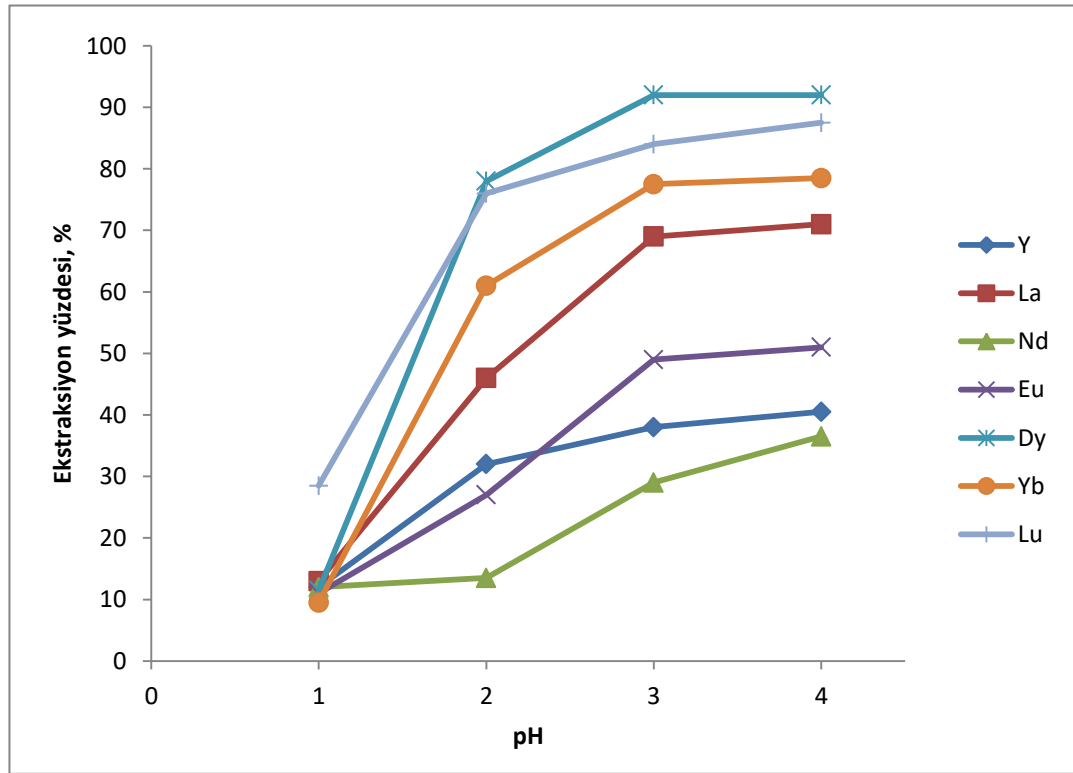
HRMS (EI) $C_2F_6NO_4S_2 [M^-]$ için 279.92 olarak hesaplandı ve 279.9173 bulundu.

IR 2926.38 (alkan gerilme titreşimi, güçlü), 1348.91 (alkan eğilme titreşimi, güçlü), 1184.22 (sülfonamid gerilme, güçlü), 1136.74 (sülfonamid gerilme, güçlü), 1055.73 (C-F gerilme, güçlü) cm^{-1}

9.2. Sıvı - Sıvı Ekstraksiyon

9.2.1. NTE'lerin sıvı - sıvı ekstraksiyonu

Farklı pH'larda hazırlanan 200 ppm'lik besleme çözeltilerinin (Y, La, Nd, Eu, Dy, Yb ve Lu) 0,005 M [MAL][NTf₂] ile ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ekstraksiyon yüzdeleri Şekil 9.3'te gösterilmektedir.



Şekil 9.3. Farklı pH'larda hazırlanan 200 ppm'lik besleme çözeltilerinin 0,005 M [MAL][NTf₂] ile ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ekstraksiyon yüzdeleri.

Çizelge 9.1 0,005 M [MAL][NTf₂] kullanılarak 200 ppm'lik NTE besleme çözeltilerinden NTE'lerin ekstraksiyonu için dağılım oranlarını göstermektedir.

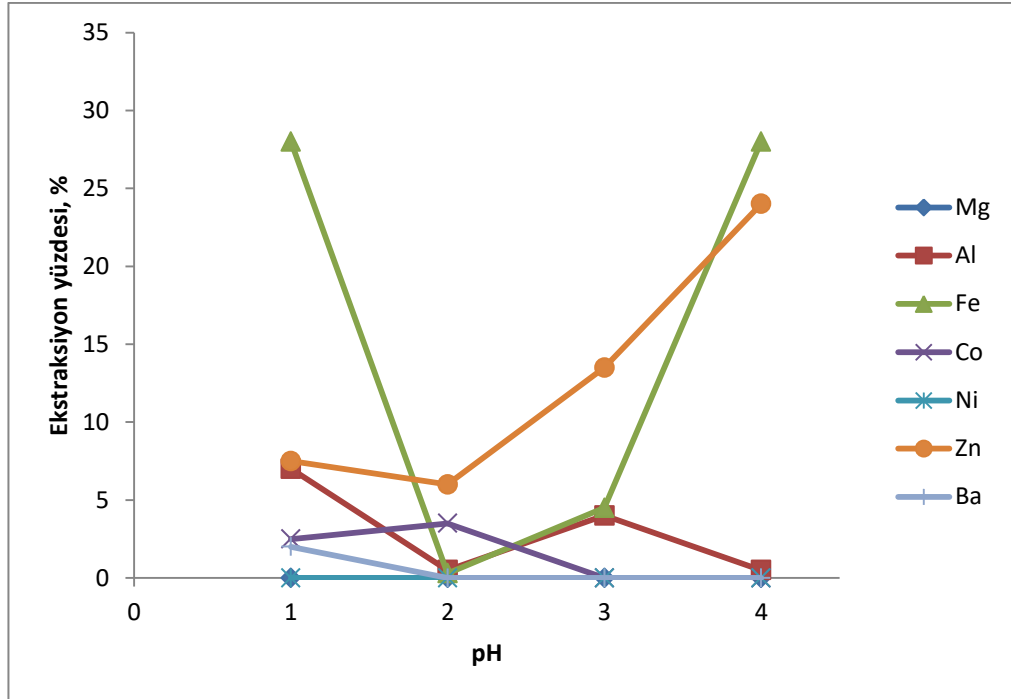
Çizelge 9.1. 0,005 M [MAL][NTf₂] kullanılarak 200 ppm'lik NTE besleme çözeltilerinden NTE'lerin ekstraksiyonu için dağılım oranları.

	D _Y	D _{Nd}	D _{Eu}	D _{Dy}	D _{Yb}	D _{Lu}
pH1	0,1229	0,1380	0,1218	0,1488	0,1080	0,4017
pH2	0,4922	0,1564	0,3635	3,5264	1,6208	3,2397
pH3	0,6253	0,4068	0,9643	11,4767	3,3436	6,0134
pH4	0,6759	0,5531	1,0380	11,7130	3,4734	7,0301

[MAL][NTf₂] kullanılarak yapılan ekstraksiyonu sonuçlarına göre pH 4'te, en yüksek ekstraksiyon yüzdesi Dy(III) için yaklaşık % 92 olarak ve en düşük ekstraksiyon yüzdesi Nd(III) için yaklaşık % 37 olarak elde edilmiştir. pH 4'te Y(III) için yaklaşık % 41, La(III) için % 71, Eu(III) için % 51, Yb(III) için % 79 ve Lu(III) için % 88 ekstraksiyon yüzdesi belirlenmiştir. Ayrıca Çizelge 9.1'de görülen dağılım oranları değerleri, pH'a bağlı olarak NTE'lerin fazlar arasında geçiş davranışlarını göstermektedir.

9.2.2. Ana grup ve geçiş metallerinin sıvı - sıvı ekstraksiyonu

Şekil 9.4 farklı pH'larda hazırlanan 400 ppm'lik besleme çözeltilerinin (Mg, Al, Fe, Co, Ni, Zn ve Ba) 0,005 M [MAL][NTf₂] ile ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ekstraksiyon yüzdeleri gösterilmektedir.



Şekil 9.4. Farklı pH'larda hazırlanan 400 ppm'lik besleme çözeltilerinin 0,005 M [MAL][NTf₂] ile ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ekstraksiyon yüzdeleri.

Çizelge 9.2'de 0,005 M [MAL][NTf₂] kullanılarak 400 ppm'lik besleme çözeltilerinden bazı ana grup ve geçiş metallerinin sıvı - sıvı ekstraksiyonu için dağılım oranları tablosu yer almaktadır.

Çizelge 9.2. 0,005 M [MAL][NTf₂] kullanılarak 400 ppm'lik besleme çözeltilerinden bazı ana grup ve geçiş metallerinin sıvı - sıvı ekstraksiyonu için dağılım oranları.

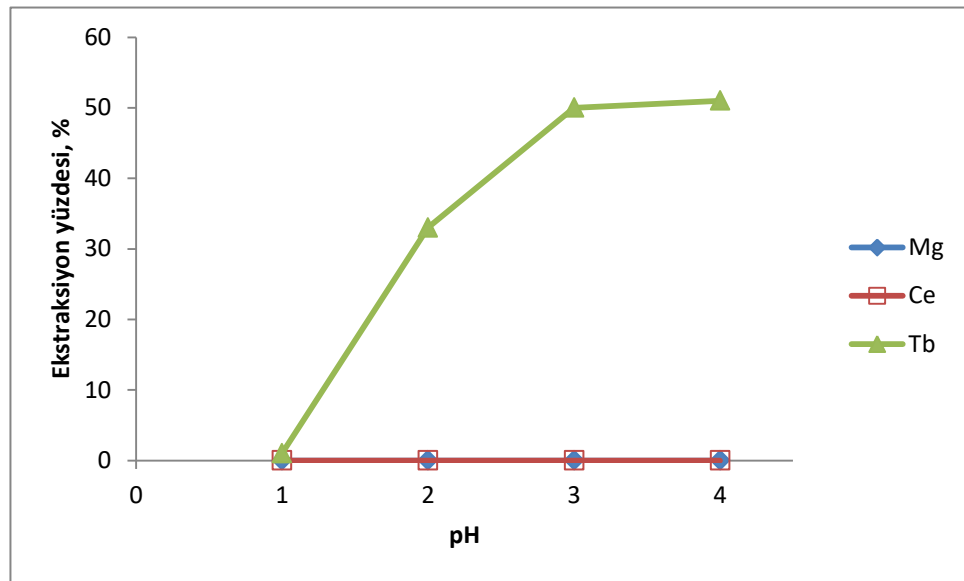
	D_{Al}	D_{Fe}	D_{Co}	D_{Zn}	D_{Ba}
pH1	0,0800	0,4010	0,0298	0,0848	0,0251
pH2	0,0045	0,0000	0,0437	0,0662	0,0007
pH3	0,0460	0,0492	0,0006	0,1617	0,0004
pH4	0,0045	0,4035	0,0003	0,3146	0,0002

Şekil 9.4'e göre, Mg(II) ve Ni(II)'nin iyonik sıvı tarafından ekstrakte edilemediği görülmektedir. Ba(II) iyonları ise yalnızca pH 1'de yaklaşık % 2'lik bir ekstraksiyon yüzdesi göstermektedir. Co(II) pH 1 ve pH 2'de çok düşük ekstraksiyon yüzdesi verirken pH 3 ve 4'te ekstrakte edilememiştir. Zn(II)'nin ekstraksiyon yüzdesi

pH 2’de az bir düşüşle genel olarak, pH 1’den pH 4’e artış göstermiştir. Ekstraksiyon yüzdesi yaklaşık olarak pH 1’de % 8, pH 2’de % 6, pH 3’te % 14 ve pH 4’te % 24’e ulaşmıştır. Fe(III) değişen pH’larda farklı ekstraksiyon yüzdeleri vermiştir. pH 1’de ekstraksiyon yüzdesi % 28, pH 2 ve pH 3’te sırasıyla % 1 ve % 4 ve pH 4’te % 28 olarak belirlenmiştir. Al(III) en yüksek ekstraksiyon yüzdesini pH 1’de % 7 olarak vermiştir. Artan pH ile ekstraksiyon yüzdeleri yaklaşık olarak pH 2’de % 1, pH 3’te % 4 ve pH 4’te % 1 olarak belirlenmiştir. NTE’lerin fazlar arasındaki geçiş davranışı Çizelge 9.2’deki dağılım oranları ile desteklenmiştir.

9.2.3. Fosforların sıvı - sıvı ekstraksiyonu

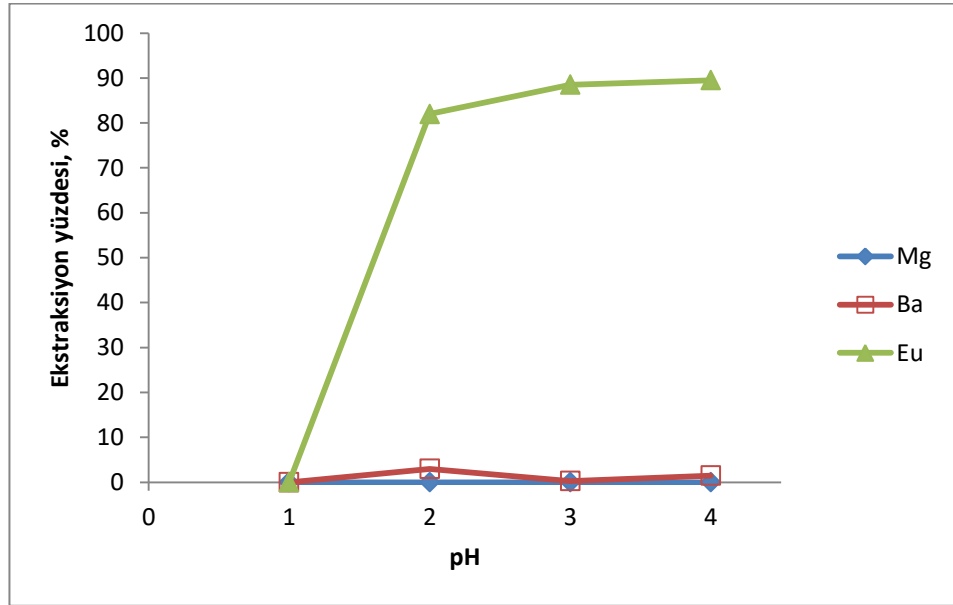
Şekil 9.5’te; farklı pH’larda hazırlanan yeşil fosfor besleme çözeltilerinin (Mg, Ce ve Tb) 0,02 M [MAL][NTf₂] ile ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ekstraksiyon yüzdeleri gösterilmektedir.



Şekil 9.5. Farklı pH’larda hazırlanan yeşil fosfor besleme çözeltilerinin 0,02 M [MAL][NTf₂] ile ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ekstraksiyon yüzdeleri.

Şekil 9.5’te görüldüğü gibi, Tb(III)’ün ekstraksiyon yüzdesi artan pH ile artmıştır. [MAL][NTf₂] kullanılarak pH 4’te % 52’lik bir ekstraksiyon yüzdesi ile Tb(III)’nin ekstrakte edilebilirliği ve diğer iki metalin ekstrakte edilmediği belirlenmiştir.

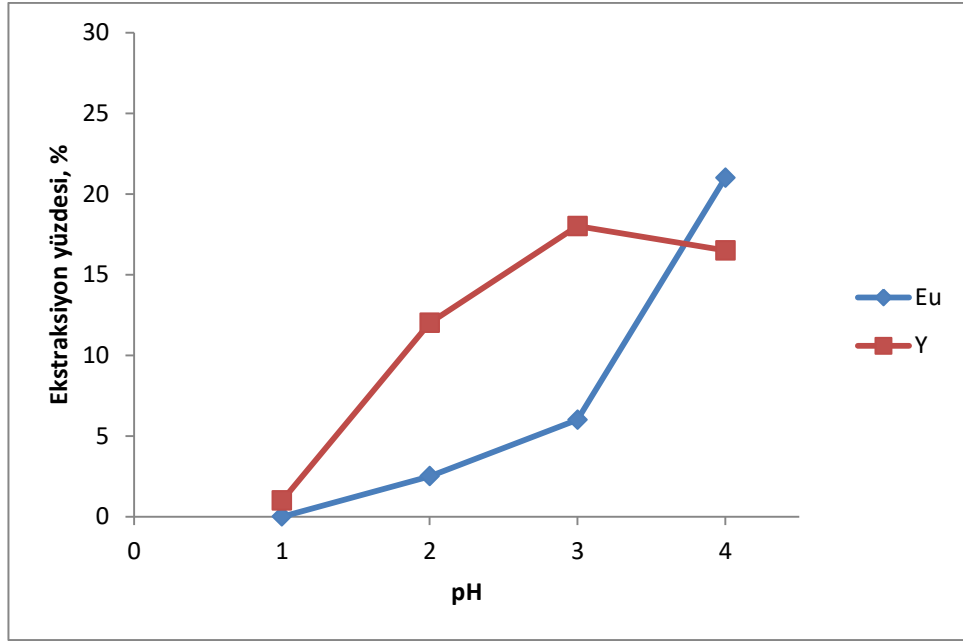
Şekil 9.6'da; farklı pH'larda hazırlanan mavi fosfor besleme çözeltilerinin (Mg, Ba ve Eu) 0,02 M [MAL][NTf₂] ile ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ekstraksiyon yüzdeleri gösterilmektedir.



Şekil 9.6. Farklı pH'larda hazırlanan mavi fosfor besleme çözeltilerinin 0,02 M [MAL][NTf₂] ile ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ekstraksiyon yüzdeleri.

[MAL][NTf₂] kullanılarak yapılan sıvı - sıvı ekstraksiyon işleminde Eu(III) için ekstraksiyon yüzdesinin artan pH ile arttığı ve pH 4'te yaklaşık % 89'unun ekstrakte edildiği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, Mg(II) için ekstrakte edilebilirlik gözlenmemiştir. Ayrıca, Ba(II)'nin [MAL][NTf₂] ile pH 2'de yaklaşık % 3, pH 4'te yaklaşık % 2'sinin ekstrakte edilebildiği görülmüştür.

Şekil 9.7'de; farklı pH'larda hazırlanan kırmızı fosfor besleme çözeltilerinin (Eu ve Y) 0,02 M [MAL][NTf₂] ile ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ekstraksiyon yüzdelerini gösterilmektedir.



Şekil 9.7. Farklı pH'larda hazırlanan kırmızı fosfor besleme çözeltilerinin 0,02 M [MAL][NTf₂] ile ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ekstraksiyon yüzdesi.

Şekil 9.7'de görüldüğü gibi, pH arttıkça Eu(III)'ün ekstraksiyon yüzdesi artmış ve pH 1'de ekstrakte edilemezken, pH 2'de % 3, pH 3'te % 6 ve pH 4'te % 21'e ulaşmıştır. Y(III) için ise pH 3'e kadar ekstraksiyon yüzdesi artmış, pH 4'te hafif bir azalma gözlenmiştir. Y(III) için ekstraksiyon yüzdesi pH 1'de % 2, pH 2'de % 12, pH 3'te % 18 ve pH 4'te % 17 olarak bulunmuştur.

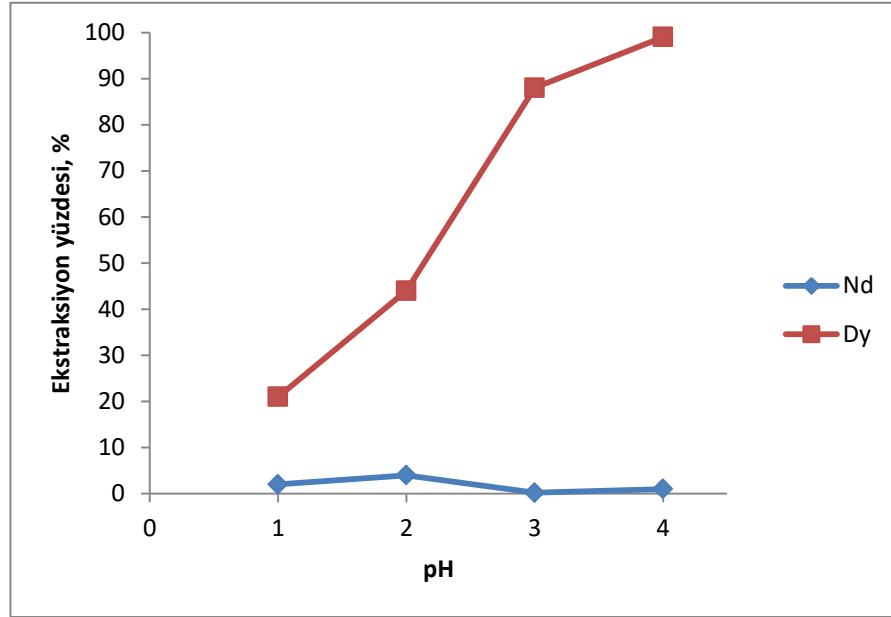
Çizelge 9.3 fosforlarda bulunan elementlerin fazlar arasındaki dağılım oranlarını göstermektedir.

Çizelge 9.3. 0,02 M [MAL][NTf₂] kullanılarak fosfor besleme çözeltilerinden metal ekstraksiyonu için dağılım oranları.

	Yeşil fosforlar	Mavi fosforlar		Kırmızı fosforlar	
	D _{Tb}	D _{Eu}	D _{Ba}	D _{Eu}	D _Y
pH1	0,0164	0,0003	0,0008	0,0047	0,0066
pH2	0,5223	4,6346	0,0314	0,0226	0,1347
pH3	0,9933	8,1191	0,0145	0,0641	0,2129
pH4	1,0728	8,4979	0,0164	0,2574	0,2039

9.2.4. Nd/Dy ve Eu/Zn karışımları

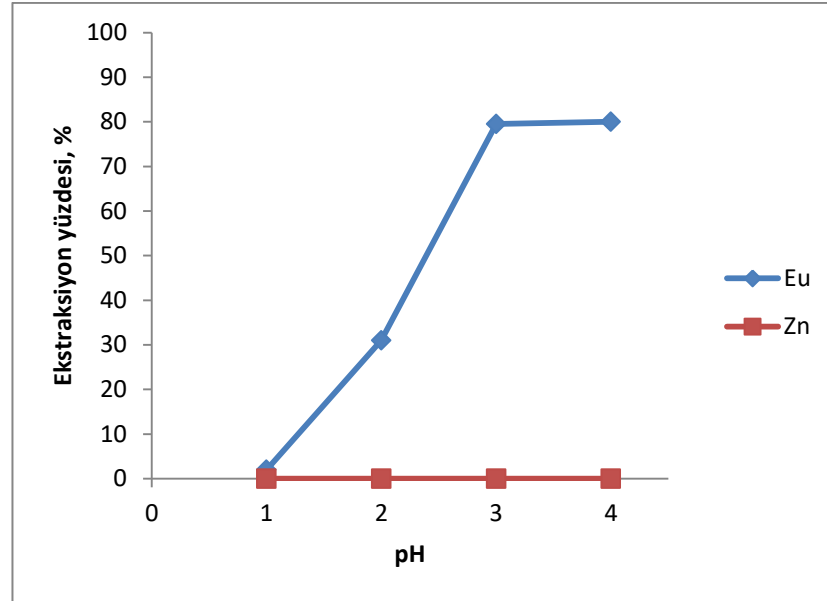
Şekil 9.8’de; farklı pH’larda hazırlanan Nd/Dy karışımlarının 0,02 M [MAL][NTf₂] ile ekstraksiyonu sonucunda elde edilen metal ekstraksiyon yüzdeleri gösterilmektedir.



Şekil 9.8. Farklı pH’larda hazırlanan Nd/Dy karışımlarının 0,02 M [MAL][NTf₂] ile ekstraksiyonu sonucunda elde edilen metal ekstraksiyon yüzdeleri.

pH 4’te % 99 Dy(III) ekstrakte edilirken, Nd(III) % 1 kadar ekstrakte edilmiştir. pH 1 ve pH 2’de sırasıyla % 3 ve % 4 Nd ve % 21 ve % 44 Dy(III) ekstrakte edilmiştir. pH 3’te ise % 88 Dy(III) ve % 0,2 Nd(III) ekstrakte edilmiştir.

Şekil 9.9’da; farklı pH’larda hazırlanan Eu/Zn karışımlarının 0,02 M [MAL][NTf₂] ile metal ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ekstraksiyon yüzdeleri gösterilmektedir.



Şekil 9.9. Farklı pH'larda hazırlanan Eu/Zn karışımlarının 0,02 M [MAL][NTf₂] ile metal ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ekstraksiyon yüzdeleri.

Şekil 9.9'a göre, artan pH ile Eu(III)'ün ekstraksiyon yüzdesinin arttığı belirlenmiştir. Eu(III) için pH 1'de % 3, pH 2'de %31 ve pH 3'te % 79 ekstraksiyon yüzdeleri elde edilmiştir. pH 4'te Zn(II) ekstrakte edilmezken % 80 Eu(III)'ün ekstraksiyonu gerçekleşmiştir.

Çizelge 9.4 Nd/Dy ve Eu/Zn karışımları için elementlerin dağılım oranlarını göstermektedir.

Çizelge 9.4. 0,02 M [MAL][NTf₂] kullanılarak Nd/Dy ve Eu/Zn karışımlarından metal ekstraksiyonu için dağılım oranları.

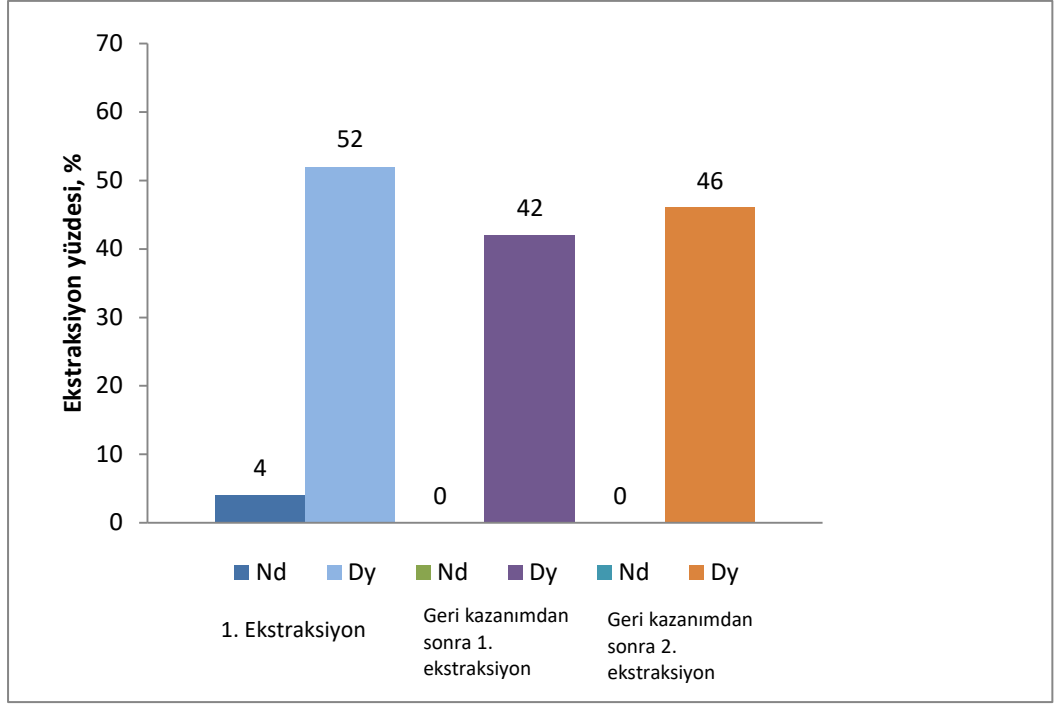
	Nd/Dy		Eu/Zn
	D _{Nd}	D _{Dy}	D _{Eu}
pH1	0,0360	0,2739	0,0306
pH2	0,0410	0,7813	0,4655
pH3	0,0026	6,7000	3,7093
pH4	0,0117	Tamamı ekstrakte edildi	3,8759

9.2.5. Geri kazanım ve yeniden kullanılabilirlik

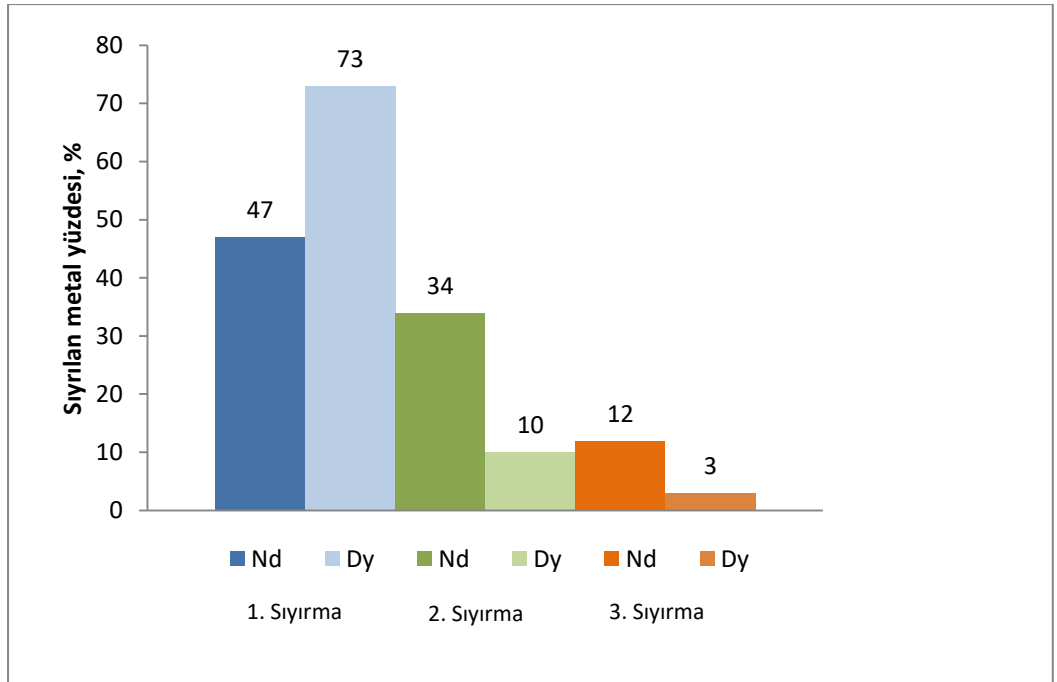
Bir Nd/Dy karışımının [MAL][NTf₂] iyonik sıvısı ile ekstraksiyonu ve Nd(III) ve Dy(III)'nin iyonik sıvıdan geri kazanımı çalışmaları yapılmıştır. Ekstraksiyon deneyi 0,02 M iyonik sıvı ve Nd/Dy metal çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 9.10'da gösterildiği gibi, ilk ekstraksiyonda % 52 Dy(III) ve % 4 Nd(III) ekstrakte edilmiştir.

Metallerin geri kazanımı için yapılan deneysel çalışmalar [MAL][NTf₂]'nin pH 1'lik HCl ile yıkanarak metalin kazanımı ve metal içeriklerinin ICP analizi ile belirlenmesini içermektedir. İyonik sıvının HCl ile ilk muamelesinde % 73, ikincide % 10 ve üçüncüde % 3 geri kazanılmış ve toplamda % 86 oranında Dy(III)'nin geri kazanımı sağlanmıştır. Nd(III) için ise ilk muamelede % 47, ikincide % 34 ve üçüncüde % 12 geri kazanım sağlanarak toplam % 93 oranında Nd(III)'ün geri kazanımı sağlanmıştır (Şekil 9.11).

Sıyırma işlemlerinin ardından iyonik sıvı deiyonize su ile pH'ı 7 olana kadar birkaç kez yıkanmıştır. Ardından iyonik sıvı yeniden ekstraksiyon deneylerinde kullanılmıştır. Şekil 9.10'da görüldüğü gibi, geri kazanımdan sonra yapılan ilk ekstraksiyonda % 42 Dy(III) ekstrakte edilmiş ve Nd(III) ekstrakte edilememiştir. İkinci kez sıyırılıp, yıkanıp yeniden kullanıldığında ise, % 46 Dy(III) ekstrakte edilmiş ve Nd(III) ekstrakte edilememiştir.



Şekil 9.10. 0,02 M [MAL][NTf₂] ve sıyrılan iyonik sıvı kullanılarak Nd/Dy besleme çözeltisinden sıyrılan metallerin ekstraksiyon yüzdeleri.

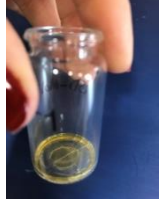
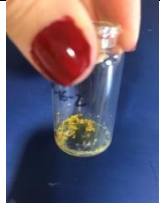
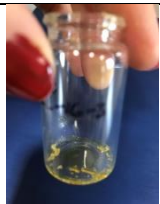



Şekil 9.11. pH 1'lik HCl kullanılarak sıyrılan Nd(III) ve Dy(III) yüzdesi.







9.3. İyonojellerin sentezi

Farklı molar oranlarında karıştırılan silika kaynağı, formik asit ve malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvı ile hazırlanmış iyonojellere ait kompozisyonlar Çizelge 9.5 ve Çizelge 9.6'da verilmektedir. Çalışılan molar oranlar için silika kaynağının iyonojellerin yapısına etkisini incelemek ve kıyaslama yapabilmek amacıyla farklı silika kaynakları olan TMOS, TEOS ve MTMS ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir.




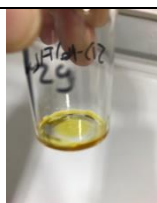
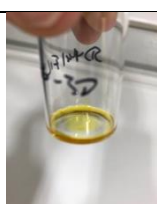

Çizelge 9.5. TMOS ve TMOS/MTMS ile sentezlenen iyonojellerdeki bileşenlerin molar oranları ve görüntüleri.

	İyonik sıvı	Formik asit	TMOS	MTMS	
SD-MALFIL-IG-1	0.5	1	3.9	3.9	
SD-MALFIL-IG-2	0.5	7.8	1	-	
SD-MALFIL-IG-3	1	7.8	1	-	
SD-MALFIL-IG-4	0.5	6	1	-	


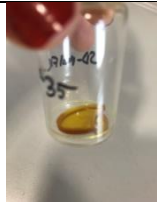




Çizelge 9.5. TMOS ve TMOS/MTMS ile sentezlenen iyonojellerdeki bileşenlerin molar oranları ve görüntüleri (devam ediyor).

	İyonik sıvı	Formik asit	TMOS	MTMS	
SD-MALFIL-IG-5	0.5	7.8	1	-	
SD-MALFIL-IG-6	0.5	4	1	-	
SD-MALFIL-IG-8	6	6	1	-	
SD-MALFIL-IG-13	2.5	39	2.5	2.5	
SD-MALFIL-IG-20	0.5	4	1	-	
SD-MALFIL-IG-21	0.5	4	0.7	0.3	







Çizelge 9.5. TMOS ve TMOS/MTMS ile sentezlenen iyonojellerdeki bileşenlerin molar oranları ve görüntüleri (devam ediyor).

	İyonik sıvı	Formik asit	TMOS	MTMS	
SD-MALFIL-IG-22	0.25	0.25	0.25	0.25	
SD-MALFIL-IG-23	4	4	4	4	
SD-MALFIL-IG-28	7.8	1	0.25	-	
SD-MALFIL-IG-29	7.8	1	0.5	-	
SD-MALFIL-IG-30	7.8	1	1	-	
SD-MALFIL-IG-31	7.8	1	0.25	0.25	

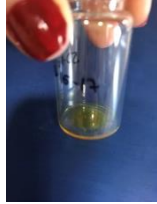
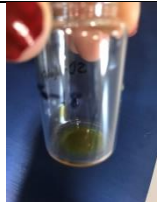
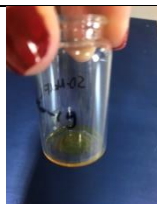



Çizelge 9.5. TMOS ve TMOS/MTMS ile sentezlenen iyonojellerdeki bileşenlerin molar oranları ve görüntüleri (devam ediyor).

	İyonik sıvı	Formik asit	TMOS	MTMS	
SD-MALFIL-IG-32	7.8	1	0.5	0.5	
SD-MALFIL-IG-35	2.5	39	5	-	
SD-MALFIL-IG-37	0.25	8	1	-	
SD-MALFIL-IG-38	0.25	8	0.5	0.5	
SD-MALFIL-IG-40	0.35	8	1	-	
SD-MALFIL-IG-41	0.35	8	0.5	0.5	





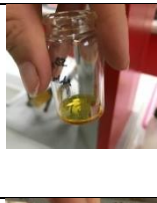
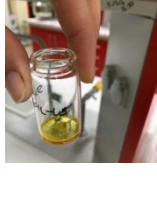
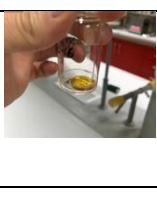
Çizelge 9.6. TEOS ve TEOS/MTMS ile sentezlenen iyonojellerdeki bileşenlerin molar oranları ve görüntüleri.

	İyonik sıvı	Formik asit	TEOS	MTMS	
SD-MALFIL-IG-10	0.5	7.8	0.5	1	
SD-MALFIL-IG-11	0.25	8	1	-	
SD-MALFIL-IG-12	0.35	8	1	-	
SD-MALFIL-IG-14	0.25	4	1	-	
SD-MALFIL-IG-15	0.35	4	1	-	
SD-MALFIL-IG-16	0.45	4	1	-	



Çizelge 9.6. TEOS ve TEOS/MTMS ile sentezlenen iyonojellerdeki bileşenlerin molar oranları ve görüntüleri (devam ediyor).

	İyonik sıvı	Formik asit	TEOS	MTMS	
SD-MALFIL-IG-17	0.65	4	1	-	
SD-MALFIL-IG-18	0.75	4	1	-	
SD-MALFIL-IG-19	0.85	4	1	-	
SD-MALFIL-IG-26	0.25	8	1	-	
SD-MALFIL-IG-27	0.35	8	1	-	
SD-MALFIL-IG-34	2.5	39	2.5	2.5	

Çizelge 9.6. TEOS ve TEOS/MTMS ile sentezlenen iyonojellerdeki bileşenlerin molar oranları ve görüntüleri (devam ediyor).

	İyonik sıvı	Formik asit	TEOS	MTMS	
SD-MALFIL-IG-36	2.5	39	5	-	
SD-MALFIL-IG-39	0.25	8	0.5	0.5	
SD-MALFIL-IG-42	0.35	8	0.5	0.5	
SD-MALFIL-IG-43	0.5	8	0.5	0.5	
SD-MALFIL-IG-44	1	8	0.5	0.5	
SD-MALFIL-IG-45	0.25	6	0.5	0.5	
SD-MALFIL-IG-46	0.15	8	1	-	

Çizelge 9.6. TEOS ve TEOS/MTMS ile sentezlenen iyonojellerdeki bileşenlerin molar oranları ve görüntüleri (devam ediyor).

	İyonik sıvı	Formik asit	TEOS	MTMS	
SD-MALFIL-IG-47	0.75	8	1	-	
SD-MALFIL-IG-48	1.25	8	1	-	

Çizelge 9.5 ve Çizelge 9.6'ya göre, MTMS silika kaynağı olarak bileşime ilave edildiğinde kararlı iyonojeller elde edilememiştir. Bileşenlerin optimum molar oranı olarak Si : formik asit 1 : 8 en iyi sonuçları vermiştir. Ayrıca, elde edilen iyonojel formlarına göre TEOS'un TMOS'tan daha kararlı yapılar oluşmasına neden olduğu gözlenmiştir (Şekil 9.12).

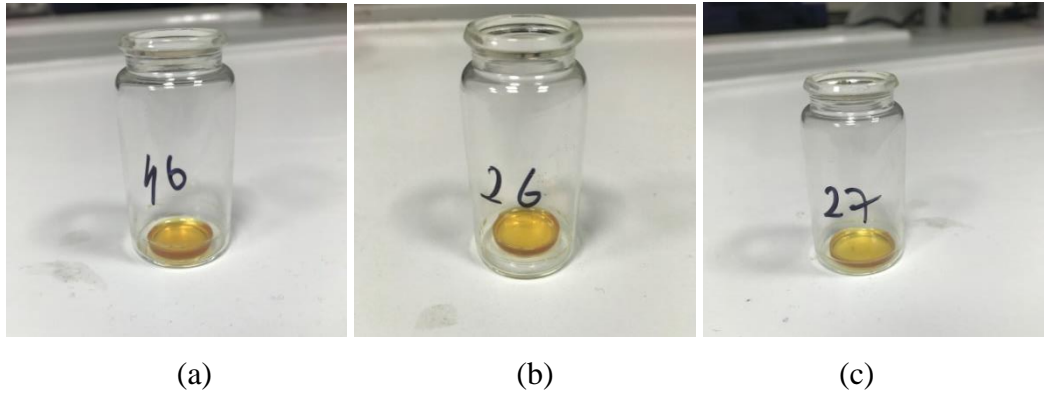


(a)

(b)

Şekil 9.12. (a) TEOS : formik asit : iyonik sıvı molar konsantrasyonları 1 : 8 : 0.35 için iyonojel örneği, (b) TMOS : formik asit : iyonik sıvı molar konsantrasyonları 1 : 8 : 0.35 için iyonojel örneği.

Jelleşme süresini belirlemek amacıyla bileşenlerin farklı molar oranlarında sentezlenen iyonojel numuneler 4, 12, 24, 48, 72 ve 96 saatler sonunda yaşlanmaya bırakılarak en kararlı jel yapısı belirlendi. En kararlı yapılar 96 saat jelleşme süresi elde edilmiştir. Elde edilen iyonojeller için yaşlanma süreleri 8 gün olarak belirlenmiştir. İyonojeller TEOS : formik asit : iyonik sıvı 1 : 8 : 0.15 (kod no:46), 1 : 8 : 0.25 (kod no:26), 1 : 8 : 0.35 (kod no:27) molar oranları için 96 saat jelleşme süresi ve 8 gün yaşlanma süresi ile elde edilmiştir (Şekil 9.13).

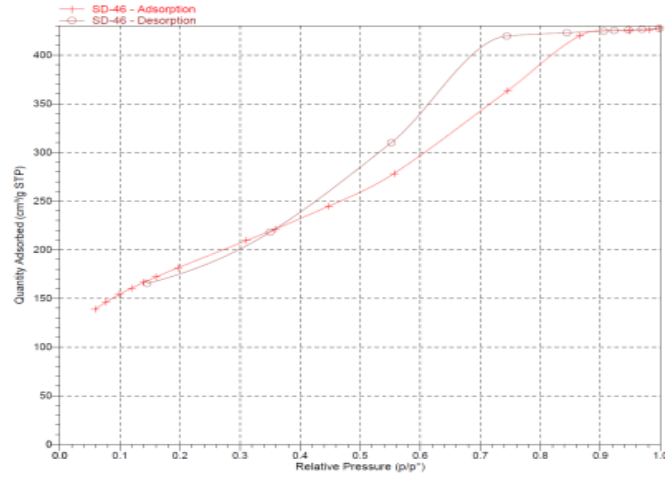


Şekil 9.13. Sentezlenen iyonojellerin TEOS : formik asit : iyonik sıvı molar oranları (a) 46 kodlu numune (1 : 8 : 0.15) (b) 26 kodlu numune (1 : 8 : 0.25) (c) 27 kodlu numune (1 : 8 : 0.35).

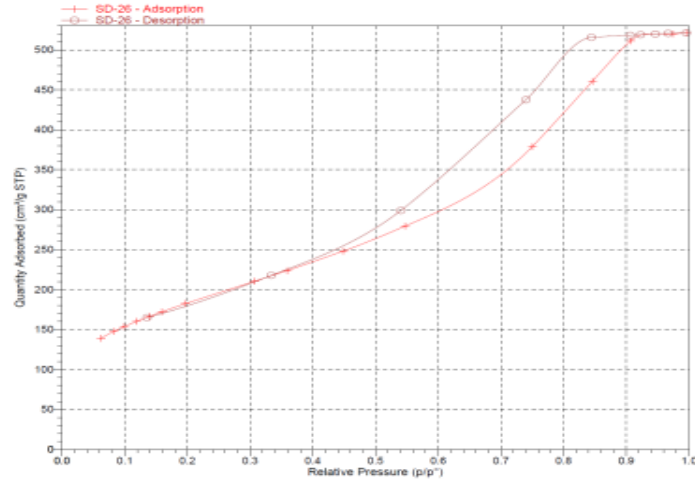
Elde edilen üç iyonojel için, iyonik sıvının molar oranı arttıkça çaplarının büyüdüğü gözlenmiştir.

9.3.1. Gözenek analizi

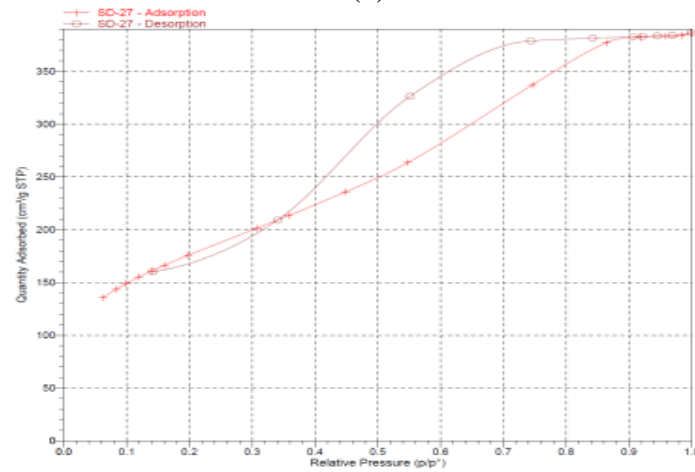
Sentezlenen iyonojellerin gözenek analizi N_2 sorpsiyon ölçümleri ile yapılmıştır. Yapılarından iyonik sıvı uzaklaştırılan iyonojellerin gözeneklerinin spesifik yüzey alanları kısmi basıncın fonksiyonu olarak gözenekler içinde adsorplanan/desorplanan gazın hacmini ölçen BET analizi ile ve ortalama gözenek çapları BJH desorpsiyon metodu ile değerlendirilmiştir. İyonojellerin N_2 sorpsiyon izotermi Şekil 9.14'te gösterilmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 9.14. İyonojellerin N_2 sorpsiyon izotermi (Sentezlenen iyonojellerin TEOS : formik asit : iyonik sıvı molar oranları (a) 46 kodlu numune (1 : 8 : 0.15) (b) 26 kodlu numune (1 : 8 : 0.25) (c) 27 kodlu numune (1 : 8 : 0.35)).

Şekil 9.14' e göre, iyonojeller adsorpsiyon izotermlerinden H2 histerizisi ile Tip 4 karakteristiklerini sergilemektedir.

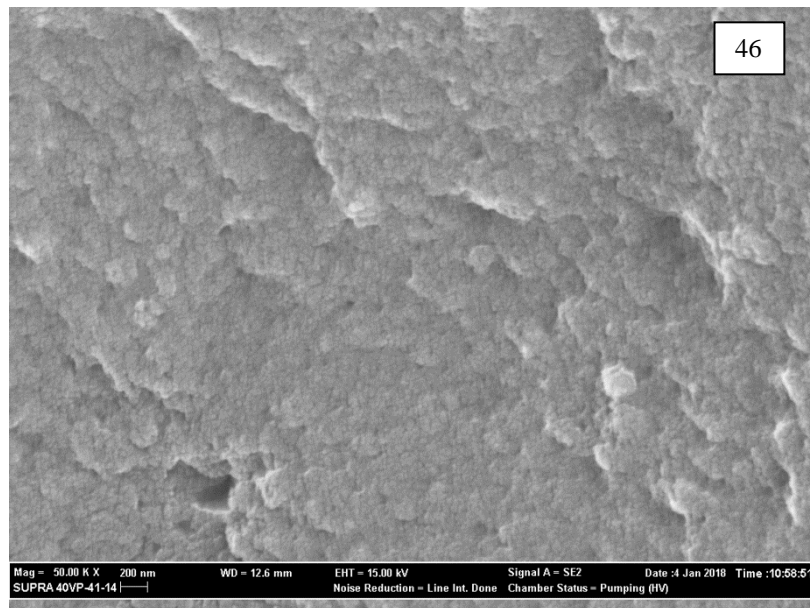
İyonojellerin gözenek boyutu, yüzey alanı ve gözenek hacmi Çizelge 9.7'de verilmektedir.

Çizelge 9.7. İyonojellerin gözenek boyutu, yüzey alanı, gözenek hacmi (Sentezlenen iyonojellerin TEOS : formik asit : iyonik sıvı molar oranları, 46 kodlu numune (1 :8 : 0.15), 26 kodlu numune (1 :8 : 0.25), 27 kodlu numune (1 :8 : 0.35)).

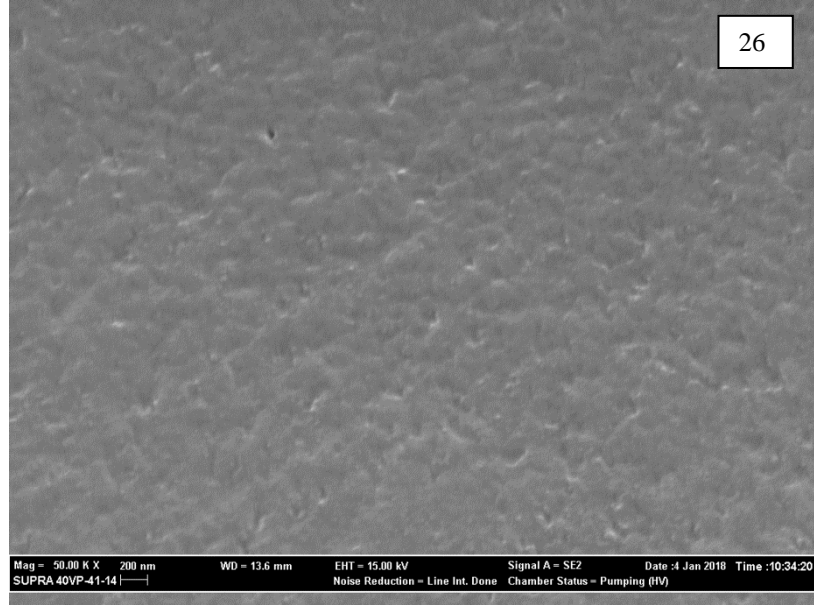
İyonojel kodu	Gözenek boyutu (nm)	BET Yüzey alanı (m ² /g)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)
46	9.06	662.0595	0.643817
26	8.96	669.0210	0.797631
27	9.36	640.4221	0.586391

9.3.2. SEM analizi

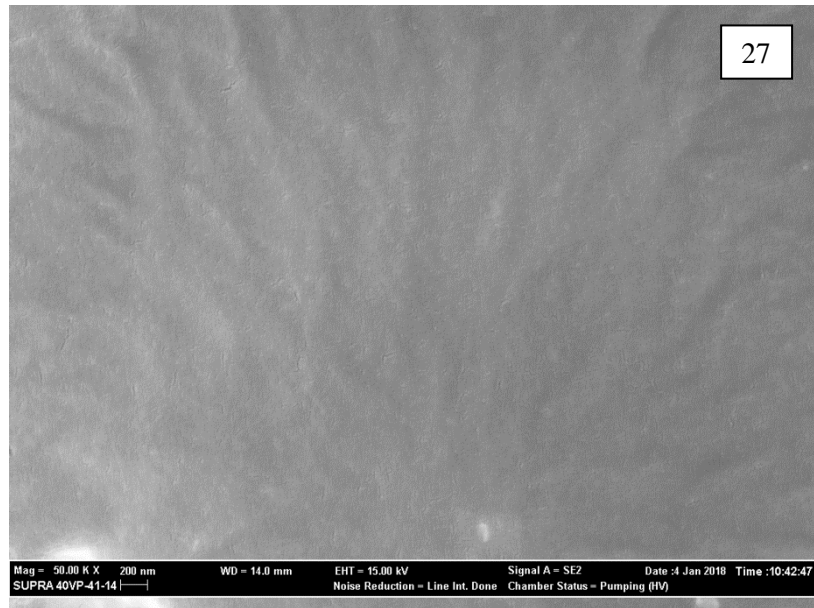
İyonojellerin morfolojilerini karakterize etmek için SEM analizleri yapılmıştır. Şekil 9.15, artan iyonik sıvı oranına göre iyonojeller için elde edilen SEM görüntülerine aittir.



(a)



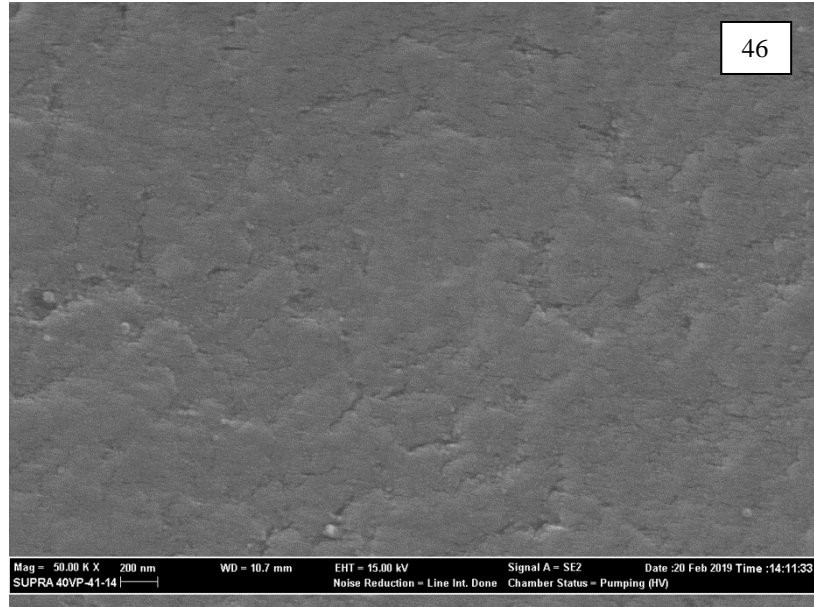
(b)



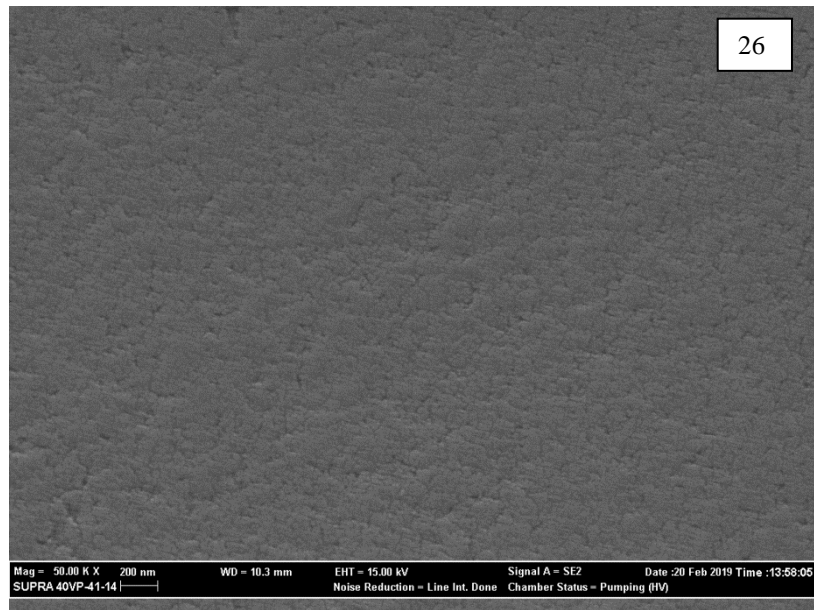
(c)

Şekil 9.15. Sentezlenen iyonojellerin SEM görüntüleri (Sentezlenen iyonojellerin TEOS : formik asit : iyonik sıvı molar oranları (a) 46 kodlu numune (1 : 8 : 0.15) (b) 26 kodlu numune (1 : 8 : 0.25) (c) 27 kodlu numune (1 : 8 : 0.35)).

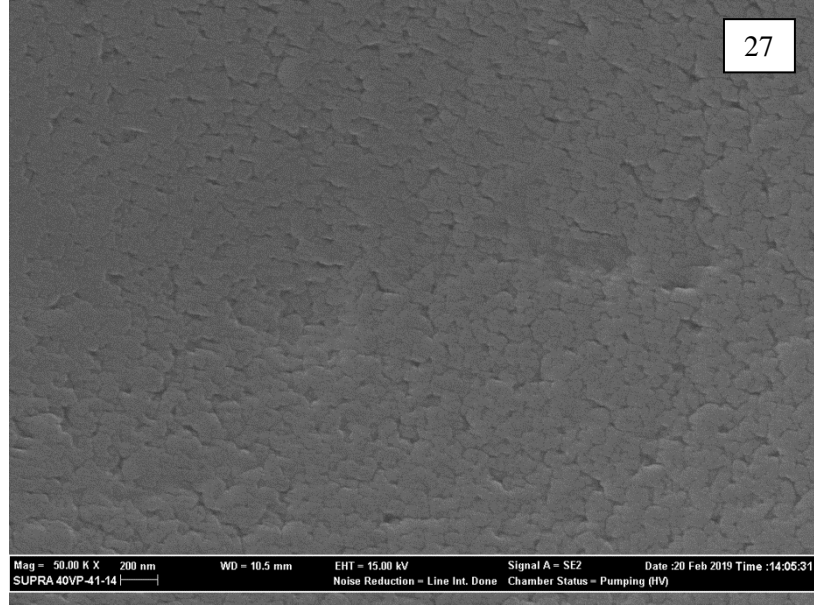
Şekil 9.16 ise, artan iyonik sıvı oranına göre iyonojellerden iyonik sıvının uzaklaştırılmış hali için elde edilen SEM görüntülerine aittir.



(a)



(b)



(c)

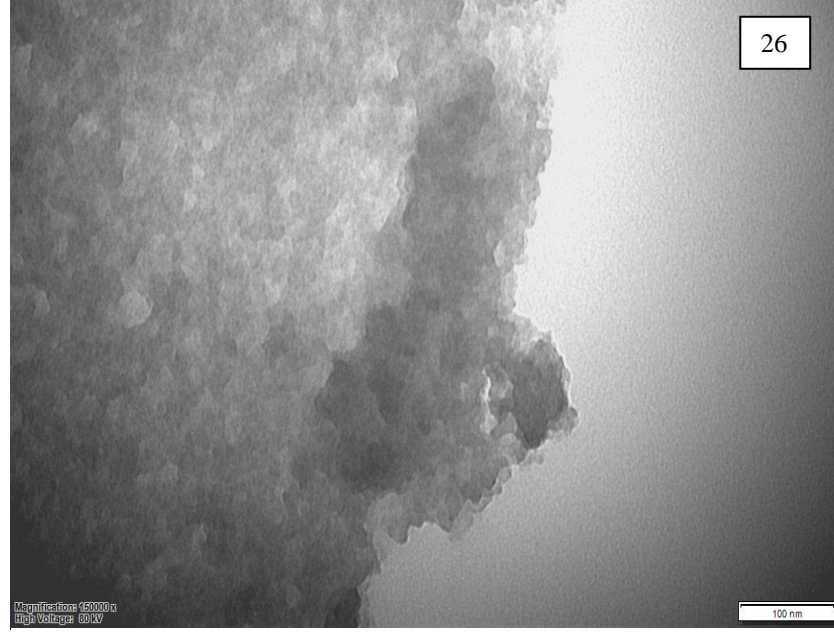
Şekil 9.16. İyonik sıvının iyonojellerden uzaklaştırılmasından sonra elde edilen SEM görüntüleri (Sentezlenen iyonojellerin TEOS : formik asit : iyonik sıvı molar oranları (a) 46 kodlu numune (1 : 8 : 0.15) (b) 26 kodlu numune (1 : 8 : 0.25) (c) 27 kodlu numune (1 : 8 : 0.35)).

9.3.3. TEM analizi

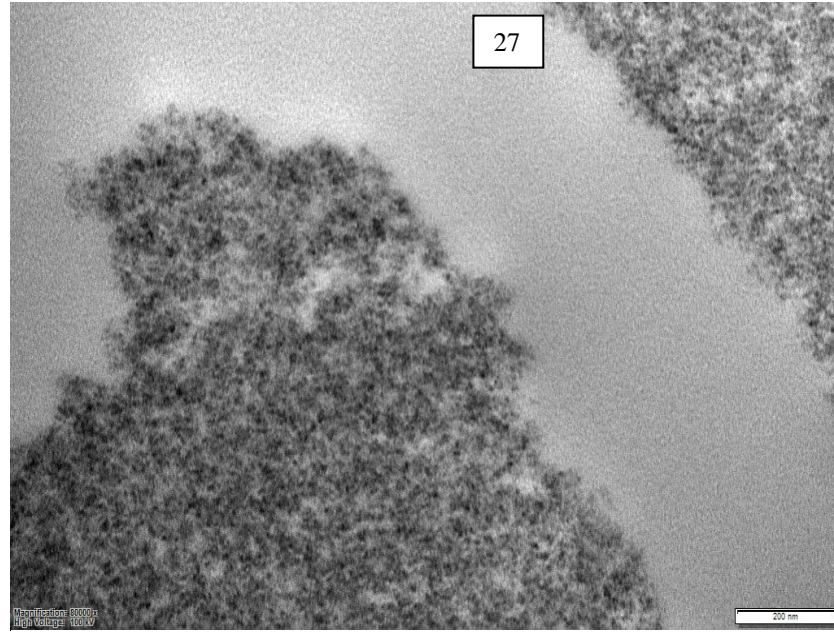
Şekil 9.17’de artan iyonik sıvı oranına göre iyonojellere ait TEM görüntüleri yer almaktadır.



(a)



(b)

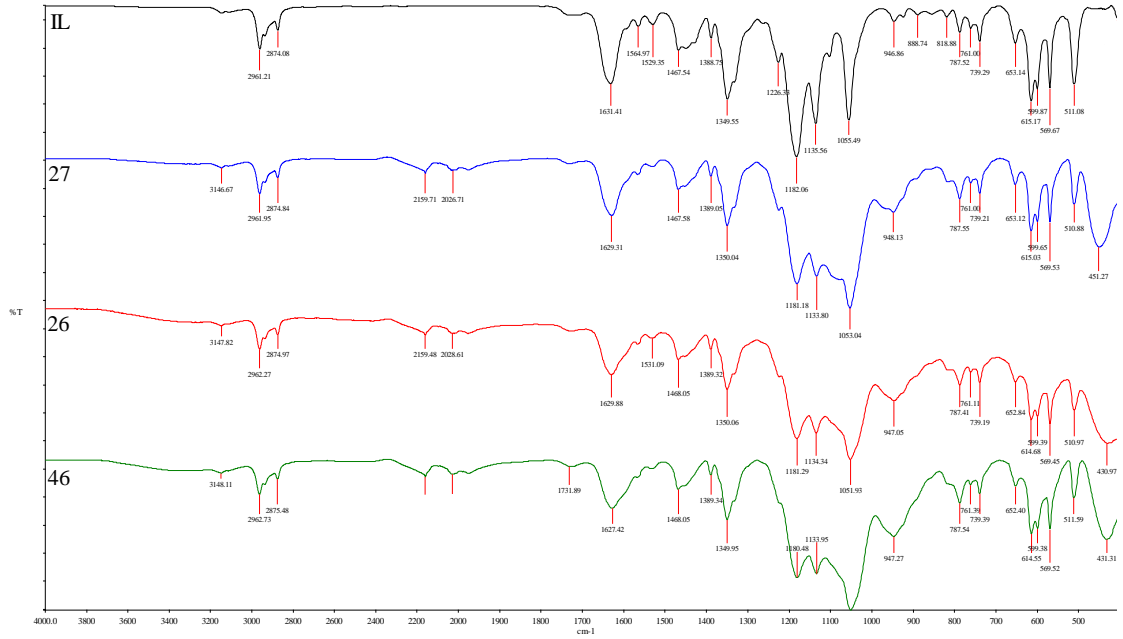


(c)

Şekil 9.17. İyonojellere ait TEM görüntüleri (Sentezlenen iyonojellerin TEOS : formik asit : iyonik sıvı molar oranları (a) 46 kodlu numune (1 : 8 : 0.15) (b) 26 kodlu numune (1 : 8 : 0.25) (c) 27 kodlu numune (1 : 8 : 0.35)).

9.3.4. FTIR analizi

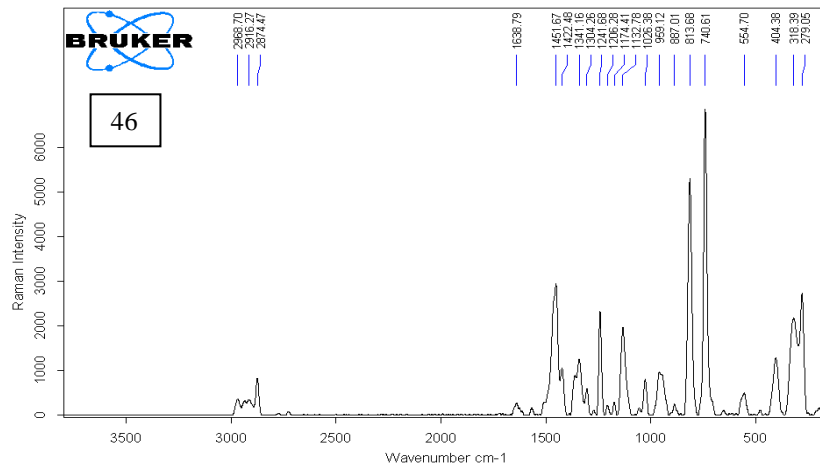
Sentezlenen iyonojellerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için FTIR analizleri yapılmıştır. Şekil 9.18, malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvı ve iyonojellerin FTIR spektrumlarını göstermektedir.



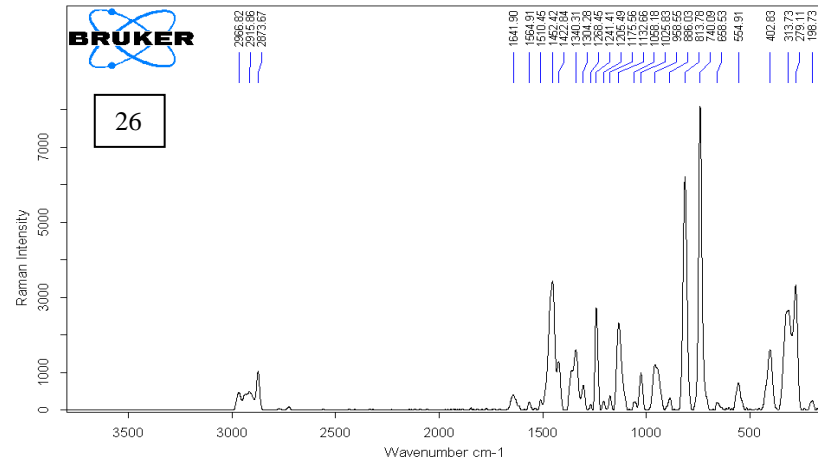
Şekil 9.18. Malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvı ve iyonojellerin FTIR spektrumları (Sentezlenen iyonojellerin TEOS : formik asit : iyonik sıvı molar oranları 46 kodlu numune (1 : 8 : 0.15), 26 kodlu numune (1 : 8 : 0.25), 27 kodlu numune (1 : 8 : 0.35)).

9.3.5. Raman spektroskopisi

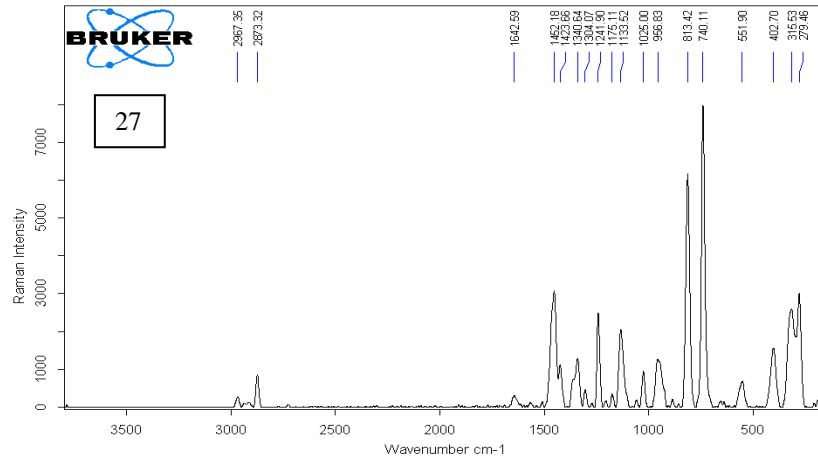
İyonojellerin fonksiyonel grup analizi Raman spektroskopisi kullanılarak analiz edilmiştir. Şekil 9.19, iyonojellerin Raman spektrumlarını göstermektedir.



(a)



(b)

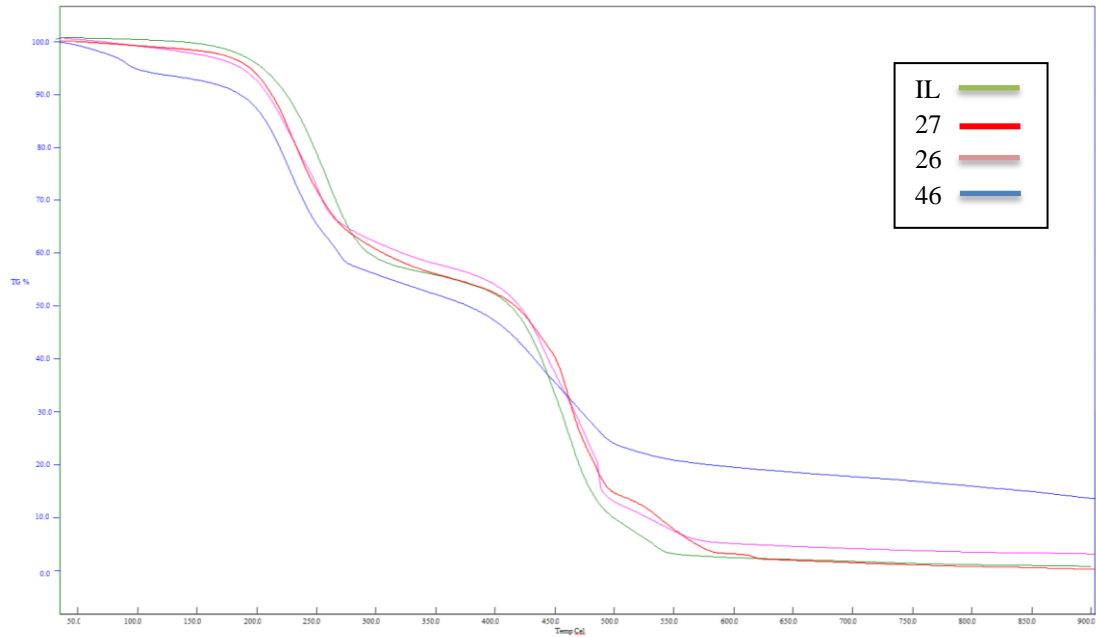


(c)

Şekil 9.19. İyonojellerin Raman spektrumları (Sentezlenen iyonojellerin TEOS : formik asit : iyonik sıvı molar oranları (a) 46 kodlu numune (1 : 8 : 0.15) (b) 26 kodlu numune (1 : 8 : 0.25) (c) 27 kodlu numune (1 : 8 : 0.35)).

7.1.1. Termal analiz

Malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvının iyonojel formuna getirilmesinin termal kararlılığa olan etkisini incelemek için termogravimetrik analizler yapılmıştır. Malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvı ve iyonojeller için TGA termogramları Şekil 9.20’de gösterilmektedir.

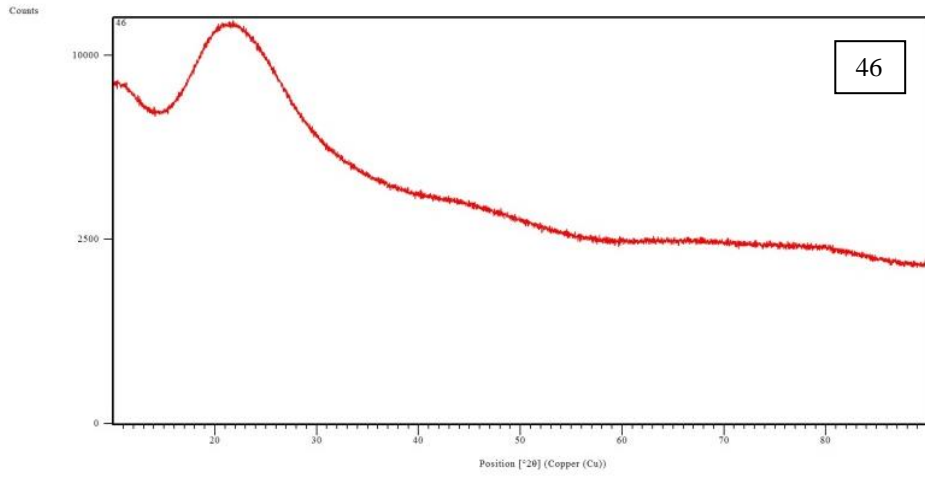


Şekil 9.20. Malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvı ve iyonojeller için TGA termogramları (Sentezlenen iyonojellerin TEOS : formik asit : iyonik sıvı molar oranları 46 kodlu numune (1 : 8 : 0.15), 26 kodlu numune (1 : 8 : 0.25), 27 kodlu numune (1 : 8 : 0.35)).

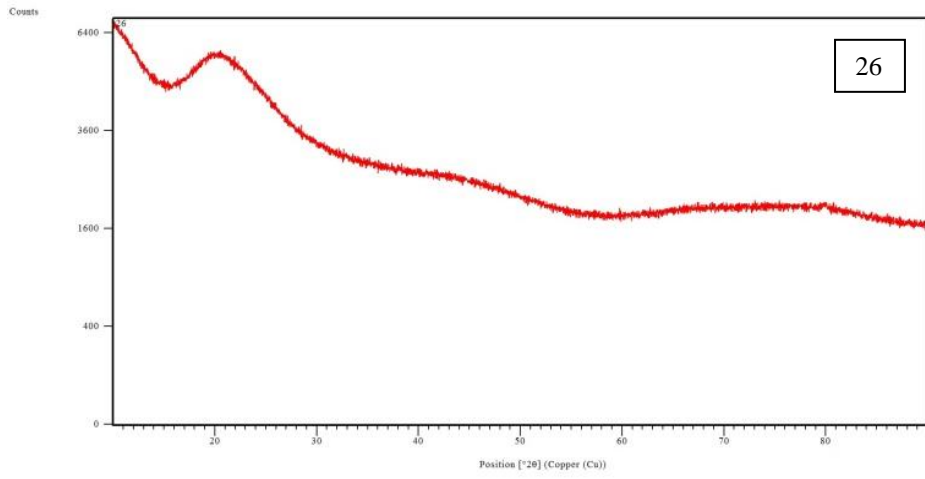
İyonojellerin bozunma sıcaklıklarının iyonik sıvınınınine göre düşük olduğu belirlenmiştir. İyonik sıvı miktarı azaldıkça bozunma sıcaklığının düştüğü gözlenmiştir. Malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvıda 262.9 °C'de % 6.291/dakika, 459 °C'de ise % 7.909/dakika kütle kaybı olmuştur. 27 örneğinde 230 °C'de % 5.741/dakika, 457 °C'de % 8.214/dakika, 539 °C'de % 1.897/dakika, 617 °C'de % 0,958/dakika şeklinde kütle kayıpları yaşanmıştır. 26 örneğinde kütle kayıpları 229 °C'de % 5.738/dakika, 457 °C'de % 8.336/dakika şeklinde olmuştur. 46 örneğinde kütle kayıpları 89 °C'de % 1.589/dakika, 226 °C'de % 5.524/dakika, 434 °C'de % 2.777/dakika şeklinde olmuştur.

9.3.6. XRD analizi

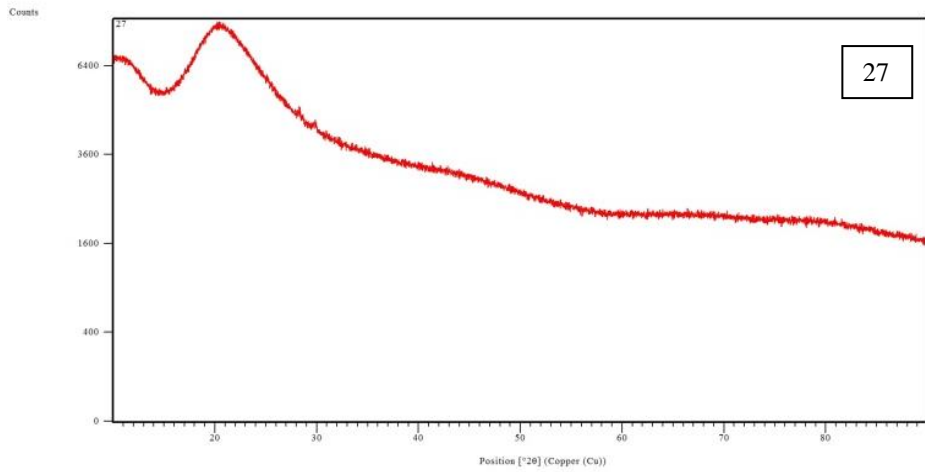
İyonojellerin karakteristik atomik dizilimlerine bağlı olarak faz durumlarının tanımlanması için XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 9.21'de görüldüğü gibi, elde edilen XRD desenlerine göre iyonojellerin amorf yapı gösterdiği belirlenmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 9.21. Sentezlenen iyonojellerin XRD desenleri (Sentezlenen iyonojellerin TEOS : formik asit : iyonik sıvı molar oranları (a) 46 kodlu numune (1 : 8 : 0.15) (b) 26 kodlu numune (1 : 8 : 0.25) (c) 27 kodlu numune (1 : 8 : 0.35)).

9.3.7. UV-Vis analizi

Sentezlenen iyonojellerin ışık geçirgenliğinin belirlenmesi için Uv-Vis analizleri yapılmıştır. 200 – 800 nm dalga boyu aralığında iyonojellerin dalga boyuna karşı absorbans değerlerini gösteren Uv-Vis spektrumları incelenmiştir. Yaklaşık 1 - 2 mm kalınlığındaki jeller için, artan iyonik sıvı molar oranına göre, 46, 26 ve 27 kodlu jellerde sırasıyla ve % 86, % 78 ve % 71 maksimum % geçirgenlik değerleri elde edilmiştir.

9.3.8. Elementel analiz

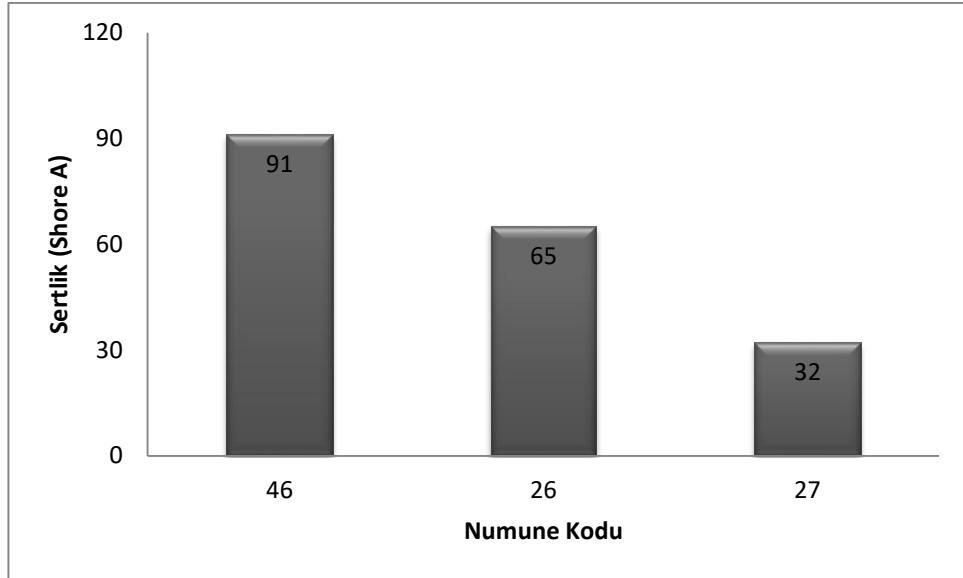
Sentezlenen iyonojellerin % olarak elementel bileşimlerinin belirlenmesi için elementel (CHNS) analizleri yapılmıştır. Çizelge 9.8, iyonojellere ait elementel (azot (N), karbon (C) ve hidrojen (H)) yüzdelerini göstermektedir.

Çizelge 9.8. İyonojellerin elementel analiz sonuçları (Sentezlenen iyonojellerin TEOS : formik asit : iyonik sıvı molar oranları 46 kodlu numune (1 : 8 : 0.15), 26 kodlu numune (1 : 8 : 0.25), 27 kodlu numune (1 : 8 : 0.35)).

Numune kodu	Numune bileşimi (TEOS: formik asit: iyonik sıvı)	% N	% C	% H
46	1:8:0,15	5.3817	29.640	4.8511
26	1:8:0,25	6.3224	35.069	5.4091
27	1:8:0,35	6.8678	38.153	5.8246

9.3.9. Sertlik ölçümü

Malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvı ile sentezlenen iyonojellerin kuvvete dayanımlarının belirlenmesi için Shore A sertlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 9.22, 46, 26 ve 27 kodlu iyonojellerin Shore A birimine göre ölçülen sertlik değerlerini göstermektedir.



Şekil 9.22. İyonojellerin Shore A sertlik testi sonuçları (Sentezlenen iyonojellerin TEOS : formik asit : iyonik sıvı molar oranları 46 kodlu numune (1 : 8 : 0.15), 26 kodlu numune (1 : 8 : 0.25), 27 kodlu numune (1 : 8 : 0.35)).

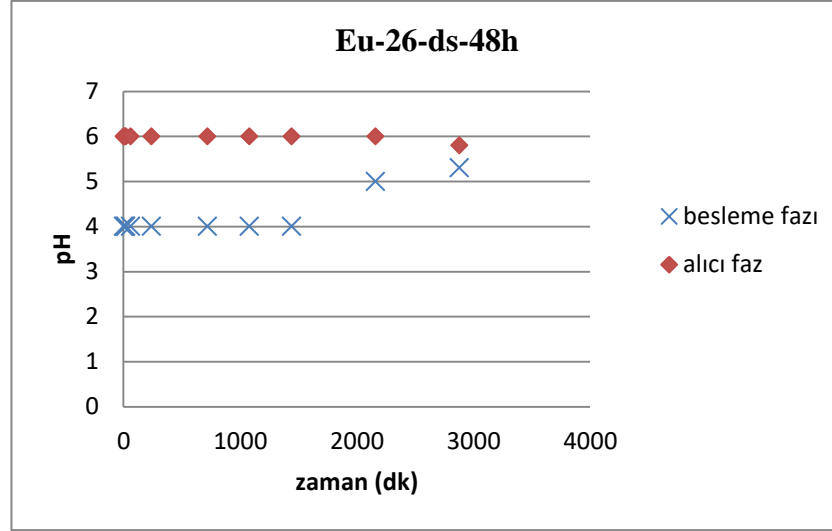
46, 26 ve 27 kodlu iyonojeller için artan iyonik sıvı molar oranına bağlı olarak, sırasıyla 91, 65 ve 32 Shore A sertlik değerleri elde edilmiştir.

9.4. Membran Sistemi

Membran sisteminin kullanılabilirliğini belirlemek amacıyla bir seri deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen 26 ve 46 kodlu iyonojeller membran ayırma ortamı olarak membran sisteminde test edilmiştir.

Membran sisteminde yapılan ilk deneysel çalışmalar, 26 kodlu iyonojelin membran ayırma ortamı olarak kullanıldığı ve Eu(III) ve Zn(II)'nin membran sistemi boyunca geçiş davranışları üzerine yapıldığı deneyleri içermektedir.

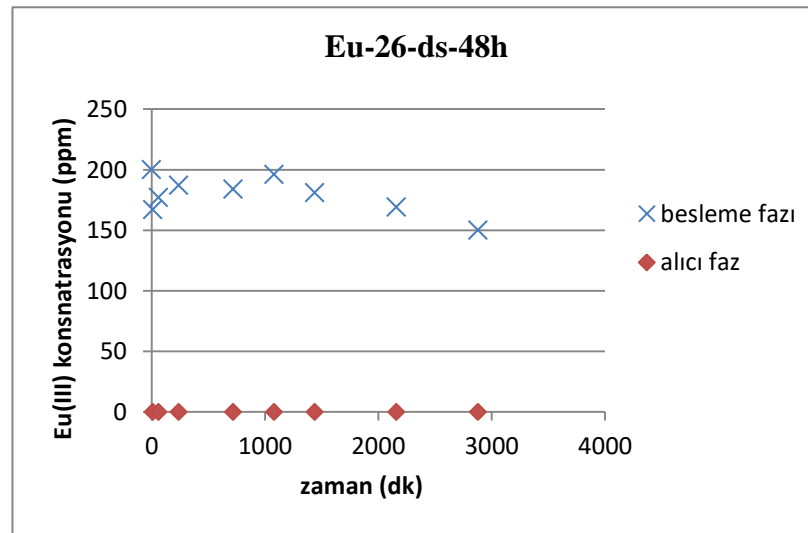
Besleme fazı, $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'dan hazırlanan 50 mL'lik pH'ı 4 olan 200 ppm konsantrasyonundaki Eu(III) çözeltisinden oluşmaktadır. Sıvı - sıvı ekstraksiyon deneylerinde en başarılı sonuçlar pH 4'te alındığından besleme çözeltisinin pH'ı 4 olarak seçilmiştir. Alıcı faz olarak ise, pH'ı 6 olan 50 mL distile su kullanılmıştır. Eu(III)'ün membran sistem boyunca geçiş davranışı Şekil 9.23'te zamana karşı pH değişim grafiği ile gösterilmektedir.



Şekil 9.23. Eu(III)'ün membran sistem boyunca geçişinde fazların zamana bağlı pH değişimi.

Şekil 9.23'te verilen Eu(III)'ün zamana karşı pH değişim grafiği incelendiğinde, pH'ı 4 olan besleme fazının ve pH'ı 6 olan alıcı fazın 48 saat sonunda pH'larının eşitlendiği belirlenmiştir.

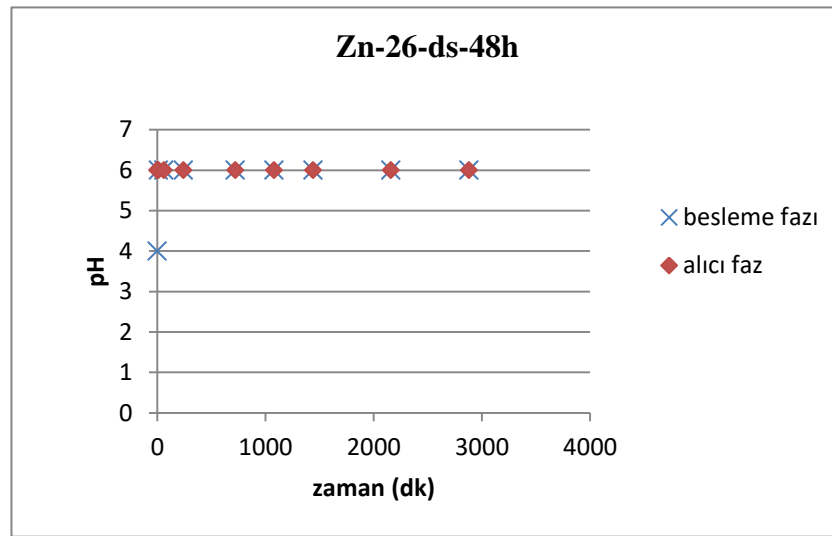
Şekil 9.24'te, besleme ve alıcı fazların pH'ları eşitlenene kadar geçen sürede (48 saat) fazlardaki Eu(III) konsantrasyonlarının değişimleri görülmektedir.



Şekil 9.24. Eu(III)'ün membran sistem boyunca geçişinde fazların zamana bağlı konsantrasyon değişimi.

Şekil 9.24'te görüldüğü gibi; 48 saat sonunda besleme fazında Eu(III)'ün başlangıç konsantrasyonunun % 25'i kadar bir azalma gözlenmiştir. Alıcı faz için Eu(III)'ün konsantrasyon değişim eğrisine bakıldığında, alıcı fazda Eu(III)'e rastlanmamıştır.

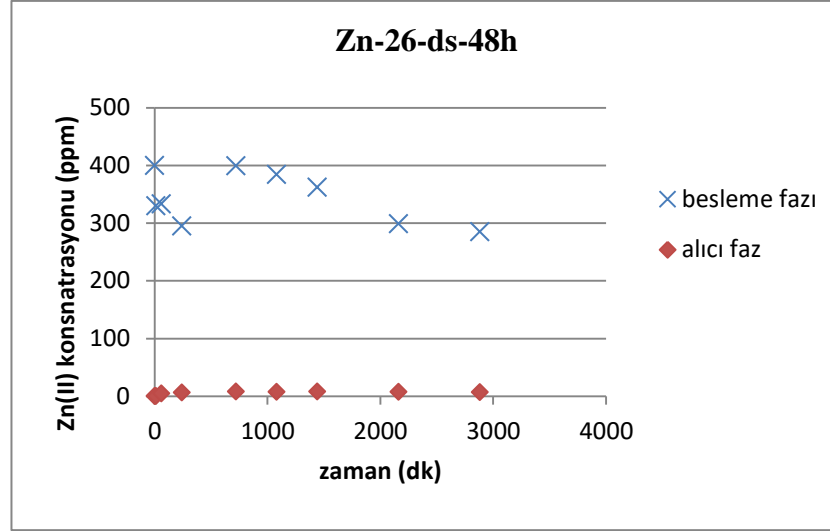
Zn(II) için yapılan çalışmalarda, $ZnCl_2$ 'den 400 ppm'lik 50 mL pH 4 çözeltisi hazırlanmıştır. Alıcı faz olarak ise, pH'ı 6 olan 50 mL distile su kullanılmıştır. Şekil 9.25, bu sistem için zamanla fazların pH değişim grafiğine aittir.



Şekil 9.25. Zn(II)'nin membran sistem boyunca geçişinde fazların zamana bağlı pH değişimi.

pH 4'lük Zn(II) besleme fazı ve alıcı faz olarak distile su kullanılan deneylerde, zamana bağlı olarak pH ölçümleri 48 saat sürdürülmüştür. Bu sistem için, pH değişiminin çok erken tamamlandığı, ilk 30 dakika sonunda iki fazın da pH değerinin 6 olduğu belirlenmiştir.

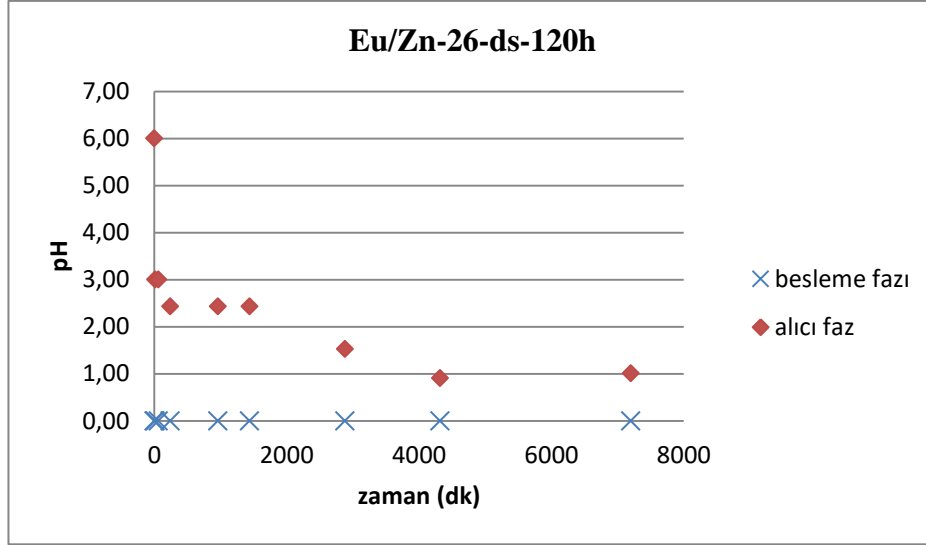
Şekil 9.26'da, besleme ve alıcı fazların pH'ları eşitlenene kadar geçen sürede (48 saat) fazlardaki Zn(II) konsantrasyonlarının değişimleri görülmektedir.



Şekil 9.26. Zn(II)'nin membran sistem boyunca geçişinde fazların zamana bağlı konsantrasyon değişimi.

Şekil 9.26'da gösterilen zamanla Zn(II)'nin konsantrasyon değişimi eğrisine göre, pH eşitlenene kadar geçen 48 saatlik süre sonunda ölçülen konsantrasyonda, ilk konsantrasyonun % 29'u kadar bir azalma gözlenmiştir. Alıcı fazda Zn(II) konsantrasyonunun değişim verilerine göre, ilk 30 dk'da çok azda olsa (~4 ppm) Zn(II) iyon geçişi gözlenmeye başlamıştır. 48 saat sonunda besleme konsantrasyonunun ~ % 2'si kadar Zn(II)'nin alıcı faza geçtiği belirlenmiştir.

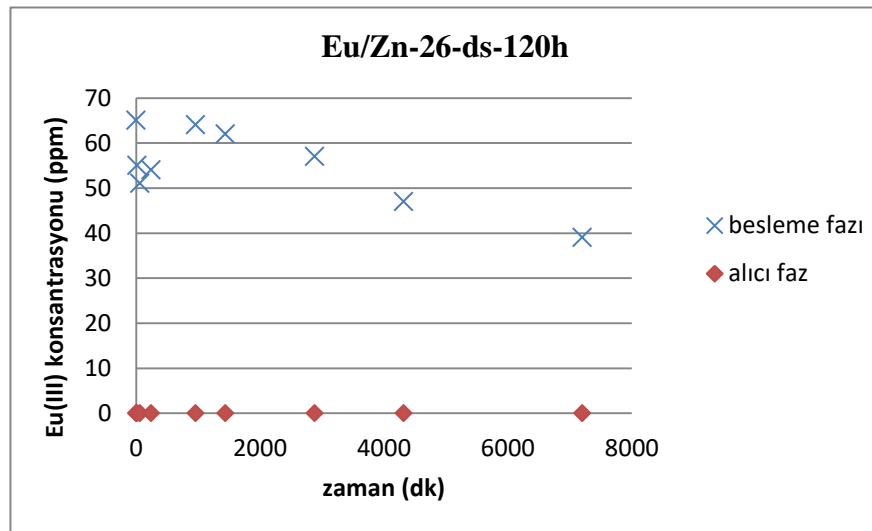
Besleme çözeltisi olarak 1 M HCl içinde 400 ppm Zn(II) – 65 ppm Eu(III) içeren karışımı ve alıcı faz olarak distile su kullanılarak yapılan membran sistem deneyleri için Şekil 9.27, fazların pH değişim grafiğini göstermektedir.



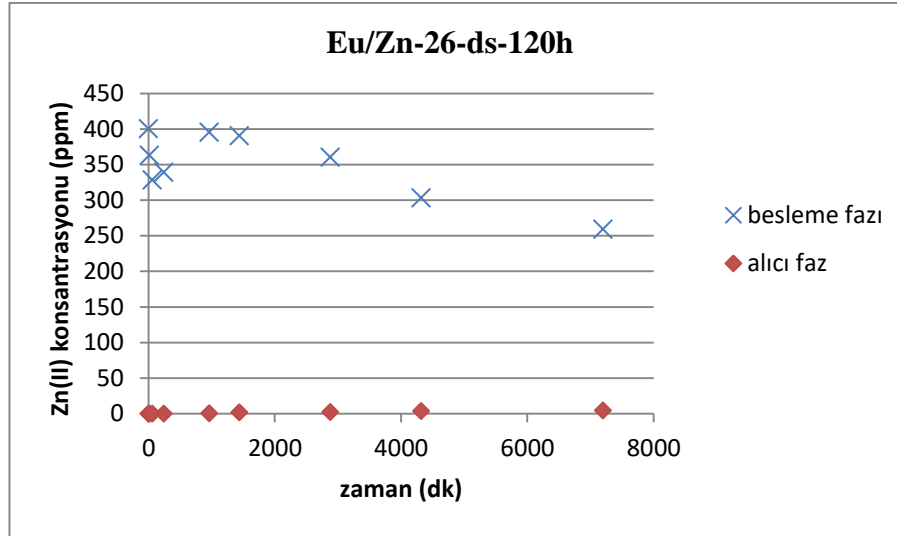
Şekil 9.27. Alıcı faz distile su olduğu durumda Eu/Zn karışımının membran sistem boyunca geçişinde fazların zamana bağlı pH değişimi.

1 M HCl içindeki besleme fazı ve distile su kullanılan alıcı faz için yapılan deneylerde, zamana bağlı olarak pH ölçümleri 5 gün (120 saat) sürdürülmüş ve 120 saatte fazların pH'larının eşitlendiği kabul edilmiştir.

Şekil 9.28 ise, besleme ve alıcı fazların pH'larının eşitlenmesi için geçen 120 saatlik sürede Eu/Zn karışımındaki Eu(III) ve Zn(II) iyonlarının konsantrasyonlarının değişimlerini göstermektedir.



(a)

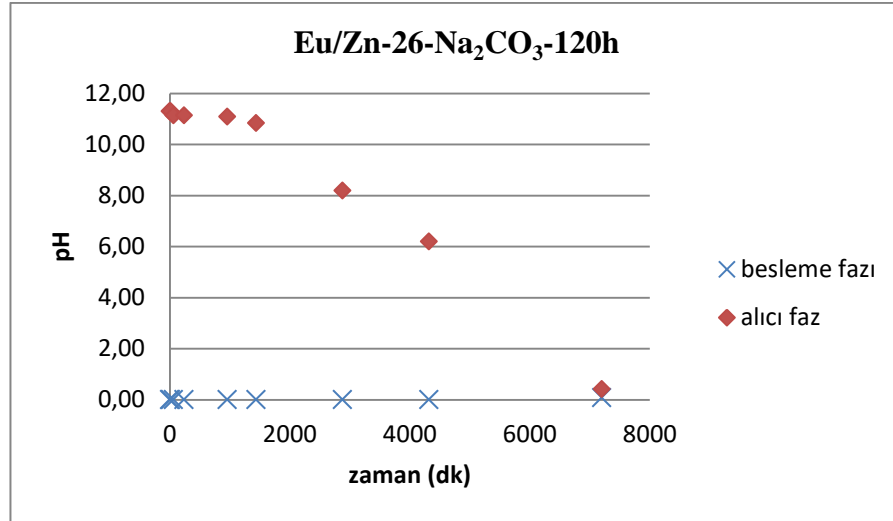


(b)

Şekil 9.28. Alıcı faz distile su olduğu durumda Eu/Zn karışımının membran sistem boyunca geçişinde fazların zamana bağlı (a) Eu(III) ve (b) Zn(II) konsantrasyonu değişimi.

Şekil 9.28 (a)' da verdiği gibi, 120 saat sonunda Eu(III)'ün beslemedeki konsantrasyonunda yaklaşık % 40 azalma gözlenmiş ve alıcı fazda Eu(III)'e rastlanmamıştır. Zn(II) için ise, besleme konsantrasyonunda yaklaşık % 35 azalma gözlenmiş fakat alıcı fazda % 1 kadar Zn(II)'ye rastlanmıştır (Şekil 9.28 (b)).

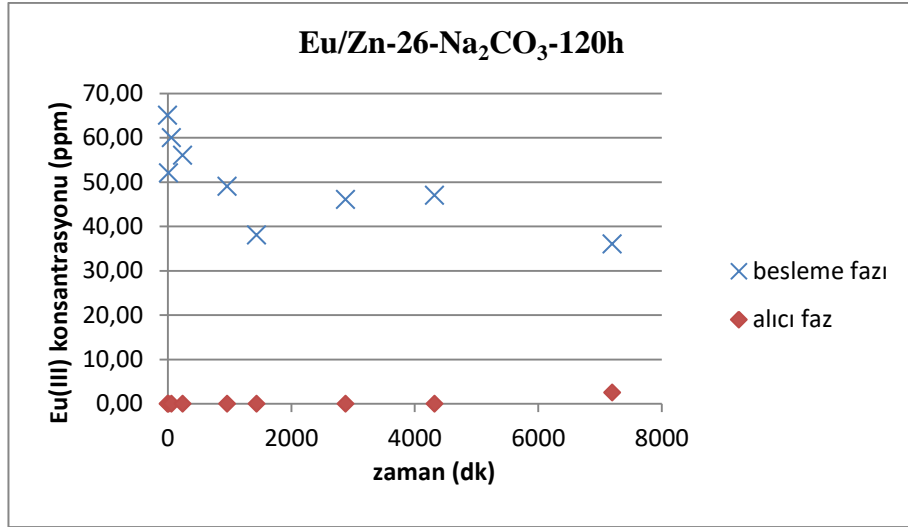
Besleme çözeltisi olarak, 1 M HCl içinde 400 ppm Zn(II) – 65 ppm Eu(III) içeren metal karışımı ve alıcı faz olarak 0,1 M Na₂CO₃ çözeltisi hazırlanmıştır. Şekil 9.29, bu sistem için fazların zamanla pH değişim grafiğini göstermektedir.



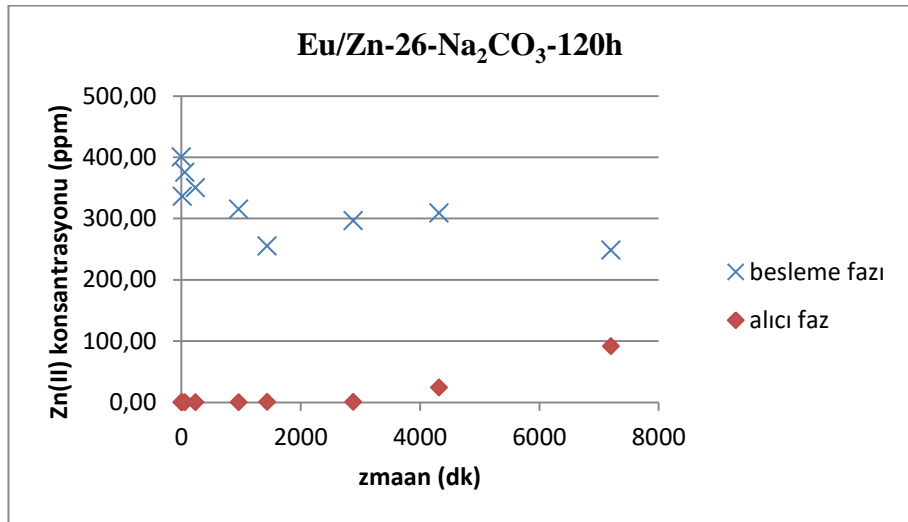
Şekil 9.29. Alıcı faz Na_2CO_3 olduğu durumda Eu/Zn karışımının membran sistem boyunca geçişinde fazların zamana bağlı pH değişimi.

1 M HCl içinde bulunan besleme fazı ve Na_2CO_3 kullanılan alıcı faz için yapılan deneylerde, zamana bağlı olarak pH ölçümleri 5 gün (120 saat) sürdürülmüş ve 120 saatte fazların pH'larının eşitlendiği görülmüştür.

Şekil 9.30, 120 saat boyunca fazlardaki metallerin konsantrasyonlarının değişimine aittir.



(a)



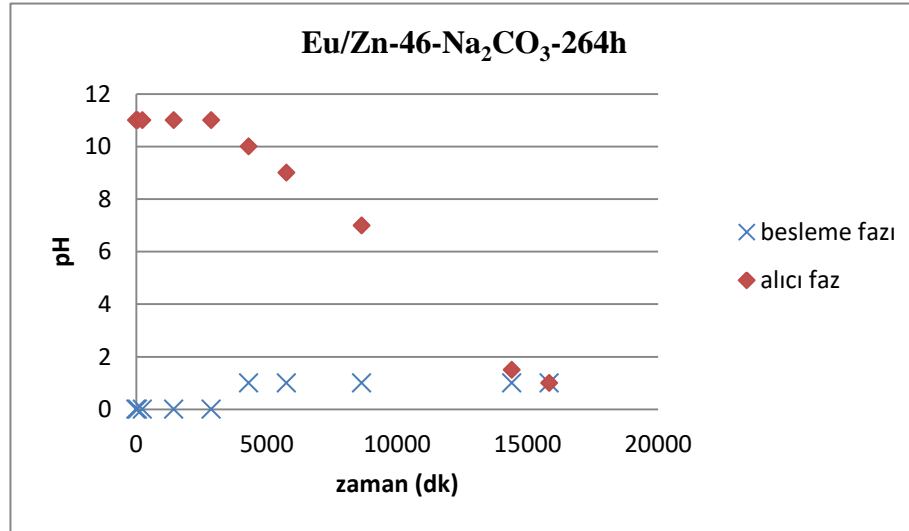
(b)

Şekil 9.30. Alıcı faz Na_2CO_3 olduğu durumda Eu/Zn karışımının membran sistem boyunca geçişinde fazların Eu(III) ve Zn(II) konsantrasyonu değişimi.

Fazların pH'ları eşitlenene kadar geçen 120 saatlik sürede Eu(III) için besleme fazındaki konsantrasyonun % 45 azaldığı fakat alıcı fazda sadece 2,5 ppm kadar Eu(III) bulunduğu ölçülmüştür. Zn(II) konsantrasyonu ise besleme fazında ~% 38 azalmış ve alıcı faza yaklaşık % 24'ünün geçtiği belirlenmiştir.

Ayrımın daha etkili bir şekilde gerçekleştirilebildiği bu deneysel koşullar, 46 kodlu iyonjel ile de çalışılmıştır. 27 kodlu jel membran sisteminde ara bölmeye yerleştirilirken dağılma göstermiş böylece kontrol edilememiştir.

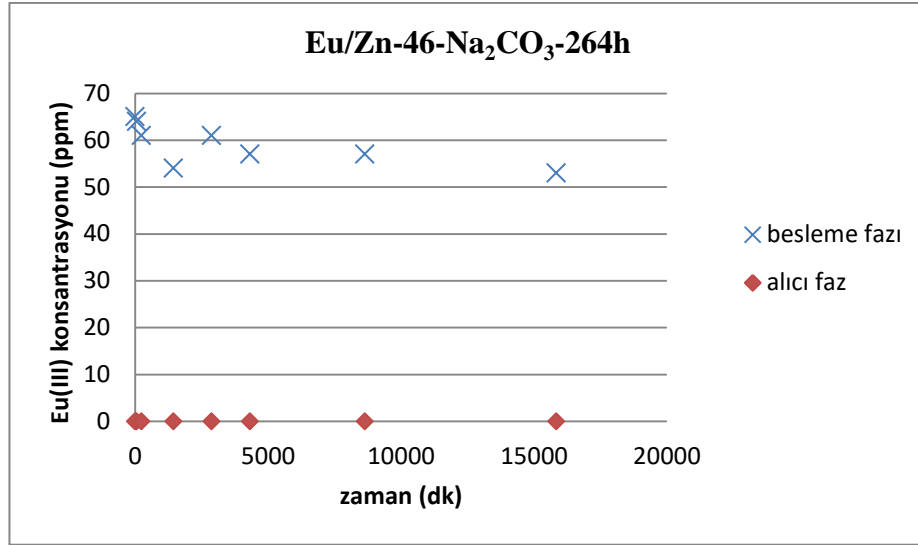
Şekil 9.31, 1 M HCl içindeki 400 ppm Zn(II) – 65 ppm Eu(III) çözeltisinin besleme fazı ve 0.1 M Na₂CO₃' ün alıcı faz olarak kullanıldığı, 46 kodlu iyonojel ile kurulan membran sistem çalışmalarındaki zamanla pH değişim grafiğine aittir.



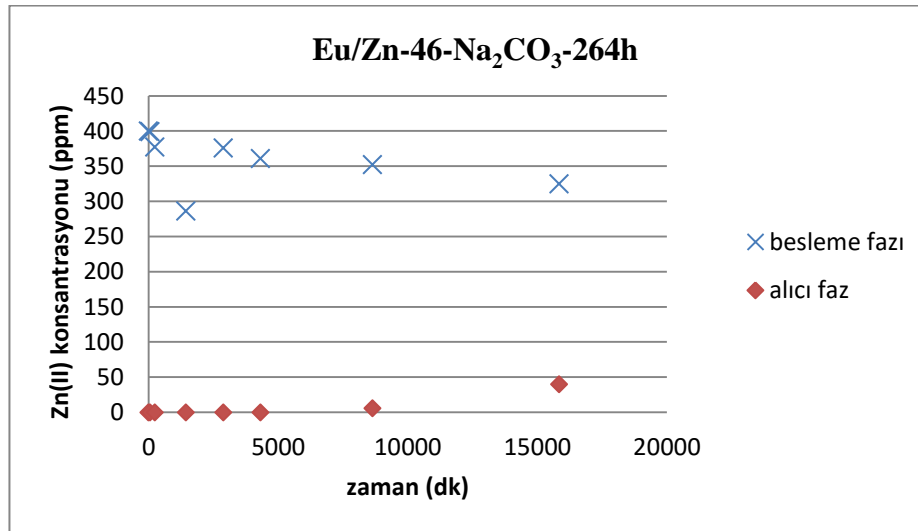
Şekil 9.31. 46 kodlu jel için alıcı faz Na₂CO₃ olduğu durumda Eu/Zn karışımının membran sistem boyunca geçişinde fazların zamana bağlı pH değişimi.

1 M HCl içinde besleme fazı ve alıcı faz için 0,1 M Na₂CO₃ kullanılarak yapılan deneylerde, zamana bağlı olarak pH ölçümleri 11 gün (264 saat) sürdürülmüş ve 11 günde fazların pH'larının pH 1'de eşitlendiği görülmüştür.

Şekil 9.32 ise, 46 kodlu iyonojel ile kurulan membran sistemde 11 gün boyunca besleme ve alıcı fazlardaki metal konsantrasyonlarının değişimlerini göstermektedir.



(a)

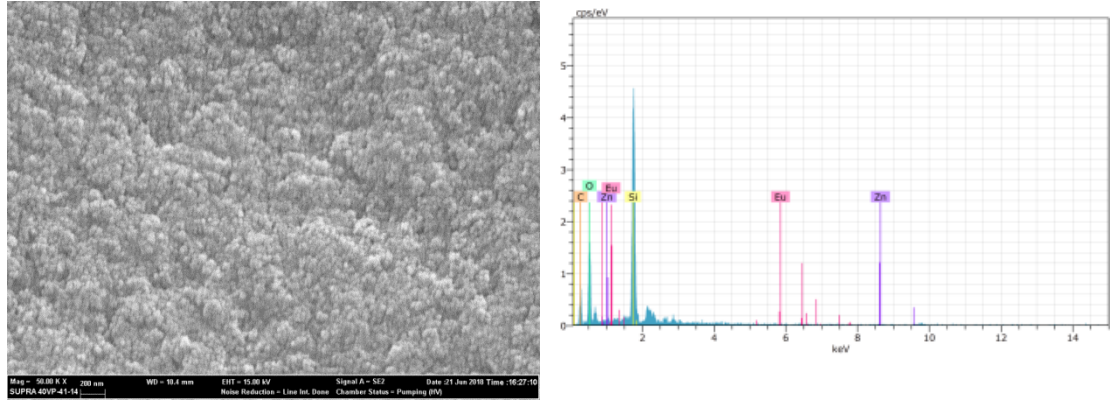


(b)

Şekil 9.32. 46 kodlu jel için alıcı faz Na₂CO₃ olduğu durumda Eu/Zn karışımının membran sistem boyunca geçişinde fazların Eu(III) ve Zn(II) konsantrasyonu değişimi.

Şekil 9.32 (a)'ya göre, besleme konsantrasyonunda Eu(III) konsantrasyonu yaklaşık % 18 azalmış fakat alıcı faza geçiş olmamıştır. Zn(II) konsantrasyonu ise beslemede yaklaşık % 19 azalmış ve alıcı faza % 11'i geçmiştir.

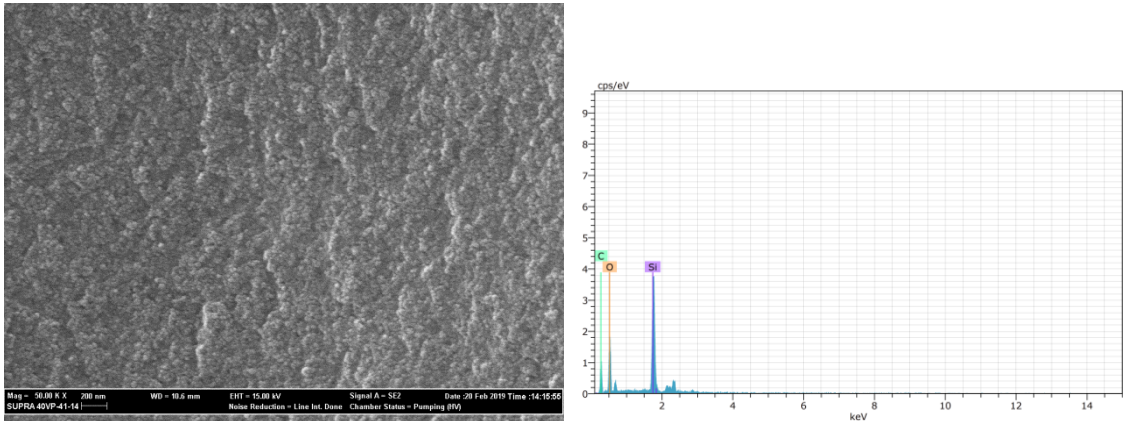
Membran sistem deneyleri tamamlandıktan sonra kullanılmış olan iyonojeller için SEM analizi yapılmıştır. Şekil 9.33, 26 kodlu iyonojel için SEM ve EDX görüntülerini göstermektedir.



Şekil 9.33. 26 kodlu iyonojel için membran deneyinden sonra alınan SEM ve EDX görüntüleri (İyonojelin molar oranları; 26 kodlu numune: TEOS : formik asit : iyonik sıvı = 1 : 8 : 0.25).

Şekil 9.33'te verilen 26 kodlu iyonojelin SEM görüntülerine göre, iyonojelin yüzeyinde yığılmalar görülmüştür. EDX görüntülerine göre ise, yüzeyde Eu(III) ve Zn(II) elementleri belirlenmiştir.

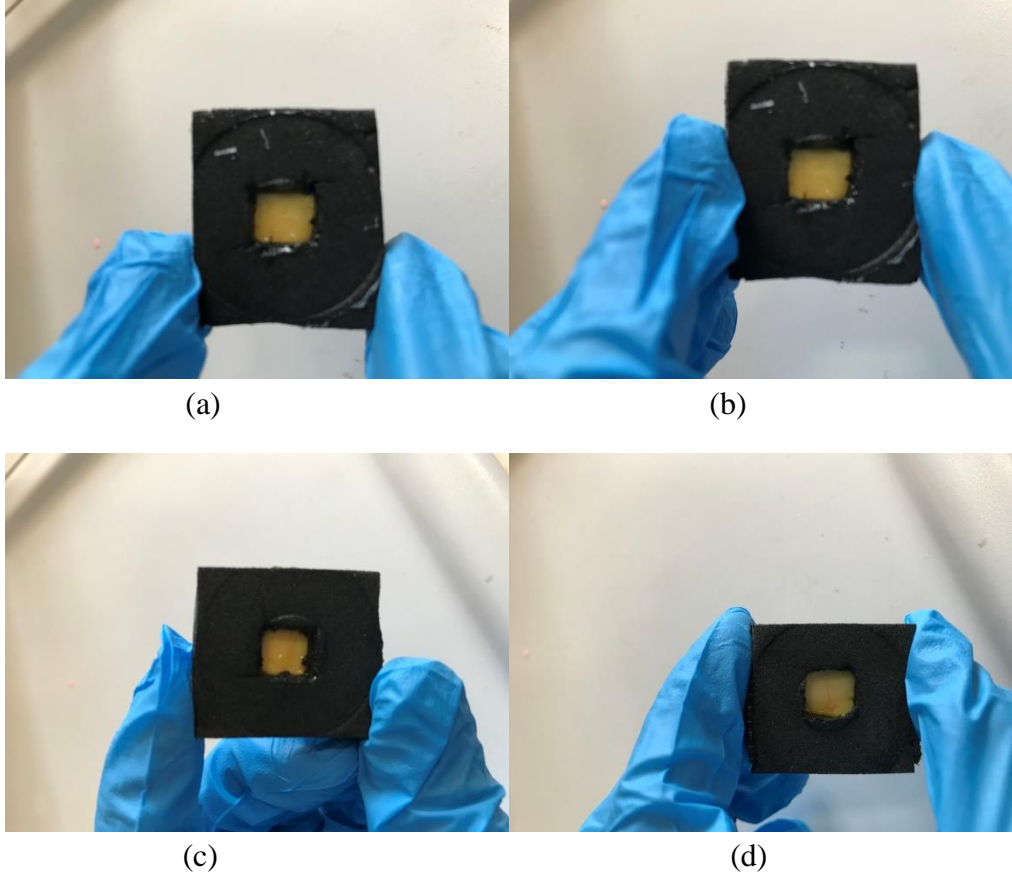
Şekil 9.34 46 kodlu iyonojel için membran deneylerinin ardından alınan SEM ve EDX görüntülerine aittir.



Şekil 9.34. 46 kodlu jel için membran deneyinden sonra alınan SEM ve EDX görüntüleri (İyonojelin molar oranları; 46 kodlu numune: TEOS : formik asit : iyonik sıvı = 1 : 8 : 0.15).

Şekil 9.34'te verilen 46 kodlu iyonojele ait EDX görüntülerinde yüzeyde Eu(III) ve Zn(II) elementlerine rastlanmamıştır.

Membran sistem deneyleri tamamlandıktan sonra iyonojellerin görünümü Şekil 9.35'te gösterilmektedir.



Şekil 9.35. Membran deneyleri tamamlandıktan sonra iyonojellerin görünümü ((a) Eu-26-ds-48h, (b) Zn-26-ds-48h, (c) Eu/Zn-26-ds-120h, (d) Eu/Zn-26-Na₂CO₃-120h).

Şekil 9.35'e göre, iyonojellerin membran deneyleri boyunca kararlı kaldıkları görülmektedir.

10. TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş imidazolyum bazlı bir iyonik sıvı sentezlenmiştir. İyonik sıvı sentezi sırasında, net bir faz ayrımı sağlamak için ortama NaCl eklenmiştir. İyonik sıvının su içinde çözünmesi, sulu ortam üzerinde toksik etkilere sahip olabilmekte ve istenmeyen iyonik sıvı kayıplarına yol açabilmektedir. İyonik sıvı – su sistemine inorganik tuzların eklenmesi, karşılıklı çözünürlüğü azaltmaktadır (Vander Hoogerstraete, Onghena, et al., 2013). Solvent ekstraksiyon deneyleri çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Solvent ekstraksiyonu sırasında, ekstraksiyon prosesinin kinetiğinin hızlandırılması için kuvvetli bir çalkalama gerekmektedir. Bunun sebebi, metal iyonlarının iki karışmayan faz arasındaki faz sınırını geçmek zorunda olmalarıdır (Vander Hoogerstraete, vd., 2013).

pH, iyonik yarıçap, yük yoğunluğu, kompleks geometrisi, çözücü tipi gibi birçok faktör ekstrakte edilebilirlik üzerine etki etmektedir (Onghena, 2018). Literatürde birçok çalışmada NTE'lerin ekstraksiyonunun asidik ortamda verimli bir şekilde gerçekleştirildiği belirtilmektedir. Bu nedenle ekstraksiyon deneyleri asidik ortamlarda gerçekleştirilmiştir. 0,005 M [MAL][NTf₂] kullanılarak 200 ppm'lik Nd(III), Dy(III), Eu(III), La(III), Lu(III), Y(III) ve Yb(III) besleme çözeltilerinden elementlerin ekstraksiyonu için pH'a karşı ekstraksiyon yüzdelerinin gösterildiği Şekil 9.3 incelendiğinde, NTE'ler için ekstraksiyon yüzdelerinin pH'ın artması ile arttığı görülmüştür. Bu durum literatürle uyumlu bulunmuştur (Wang, vd., 2011). pH 3'ten sonra maksimum ekstraksiyon yüzdesi değerlerine ulaşılmıştır. Yine literature uygun şekilde dağılım oranlarının da pH arttıkça arttığı görülmüştür. Yani düşük HCl konsantrasyonlarında yüksek dağılım oranı elde edilirken, artan HCl konsantrasyonu ile dağılım oranları azalmıştır (Vander Hoogerstraete, vd., 2013). Bunun sebebi olarak NTE iyonları ile HCl'nin yarışmalı bir ekstraksiyon gerçekleştirmeleridir (Wang, vd., 2011). Buna göre, HCl konsantrasyonu artmasıyla iyonik sıvının daha fazla H⁺ ile karşılaştığı ve böylece NTE iyonlarının ekstraksiyonunun engellendiği şeklinde yorum yapılabilir.

Lantanitler için lantanit daralması sebebiyle artan atom numarası ile iyonik yarıçaplarında azalma görülmektedir ve bu durumda artan çekirdek yüküyle bu elementlerin elektron kabukları atomun çekirdeğine daha yakın çekilmektedir (Jordens, vd., 2013) (Bkz. Şekil 2.3). La'dan Lu'ya doğru iyonik yarıçaptaki düşüş, yük

yoğunluğunda artışa neden olmaktadır. Daha yüksek yük yoğunluğu sebebiyle daha güçlü kompleksler oluşmakta ve dolayısıyla daha etkili ekstraksiyon gerçekleşmektedir (Onghena, 2018). Bu şekilde, ağır NTE'lerin iyonik sıvı ile daha güçlü kompleksler oluşturarak daha iyi ekstrakte edilmekte oldukları söylenebilmektedir. Şekil 9.3'te de görüldüğü gibi, incelenen NTE'ler için ekstraksiyon yüzdeleri $Dy(III) > Lu(III) > Yb(III) > La(III) > Eu(III) > Y(III) > Nd(III)$ şeklinde elde edilmiştir. Buna göre, ağır NTE'ler grubunda yer alan Lu(III) (% 88), Dy(III) (% 92) ve Yb(III) (% 79) için daha yüksek ekstraksiyon yüzdeleri elde edilmiştir. Literatürde benzer şekilde yüksek oranlarda Lu(III) ve Yb(III) (Sun, vd., 2012) ve Dy(III) (Guo, vd., 2014) ekstrakte edilmiştir.

0,005 M [MAL][NTf₂] kullanılarak 400 ppm'lik besleme çözeltilerinden bazı ana grup (Ba, Mg, Al) ve geçiş metallerinin (Fe, Ni, Co) sıvı - sıvı ekstraksiyonu için pH'a karşı ekstraksiyon yüzdesi değerleri Şekil 9.4'te gösterilmektedir. Şekil 9.4'e göre, bu metaller için düşük ekstraksiyon yüzdeleri elde edilmiştir. Bunun sebebinin, incelenen metallerin iyonik sıvı ile güçlü kompleksler oluşturamaması olabileceği yorumlanmıştır. Dünya çapında kritik öneme sahip NTE'lerin diğer metal kirliliklerinden ayrılması büyük önem taşımaktadır. Elde edilen sonuçlara göre; farklı pH'larda ana grup ve geçiş metallerinin [MAL][NTf₂] kullanılarak ekstraksiyonunda elde edilen düşük ekstraksiyon yüzdeleri, bu metallerin [MAL][NTf₂] ile NTE'lerden ayırımında pH etkisinin kullanılabilmesini göstermektedir. Örneğin Fe(III) ve Nd(III) birbirinden ayrılmak istendiğinde, Fe(III)'ün en az (%1) ekstrakte edilebildiği pH 2'de en etkili ayırım gerçekleştirilebilir. Benzer şekilde literatürde Co(II)'nin Nd(III) ve Dy(III)'den etkili bir şekilde ayrıldığı yer almaktadır (Riaño, vd., 2015). Ayrıca, iyonik sıvıların +3 yüklü NTE'lere karşı seçici oldukları da yapılan çalışmalarda belirtilmiştir (Baba, vd., 2011). Elde edilen deneysel veriler, literatürdeki çalışmalara benzer şekilde, NTE'lerin diğer grup metallerden ayırımında önerilen sistemin uygulanabileceğini göstermektedir.

0,02 M [MAL][NTf₂] kullanılarak yeşil fosfor besleme çözeltilerinden metal ekstraksiyonu için pH'a karşı ekstraksiyon yüzdeleri çalışılmıştır. Yeşil fosforlar Ce, Tb ve Mg içermektedir. Şekil 9.5'te görüldüğü gibi, [MAL][NTf₂] kullanılarak pH 4'te % 52'lik bir ekstraksiyon yüzdesi ile Tb(III)'ün ekstrakte edilebildiği ve Ce(III) ve Mg(II)'nin ekstrakte edilemediği görülmüştür. Bu durumda Tb(III)'ün diğer metallerden

etkili bir şekilde ayrıldığı belirlenmiştir. Ayrıca Tb(III)'ün bir diğer NTE olan Ce(III)'den de ayrılabilmesi malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvı sisteminin ağır NTE'ler için seçici olduğunu göstermektedir. Bir NTE'nin, bir diğer grup metalinin yanı sıra bir diğer NTE'den de ayrılabilmesi bu sistemin bir üstünlüğünü ortaya çıkarmaktadır.

Mavi fosforlar için [MAL][NTf₂] kullanılarak yapılan sıvı - sıvı ekstraksiyon işleminde sistemin, Eu için büyük bir seçicilik gösterdiği ve pH 4'te yaklaşık % 89'unun ekstrakte edildiği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, Mg(II) için ekstrakte edilebilirlik gözlenmemiştir. Ayrıca, Ba elementinin [MAL][NTf₂] iyonik sıvısı ile pH 2'de yaklaşık % 3, pH 4'te yaklaşık % 2'sinin ekstrakte edilebildiği görülmüştür. Dağılım oranları ile de bu sonuçlar desteklenmiştir. [MAL][NTf₂] iyonik sıvı sisteminin NTE'lere karşı seçiciliği mavi fosforların ekstraksiyonunda da görülmüştür.

Şekil 9.7'de kırmızı fosforlardan metallerin ekstraksiyon yüzdeleri yer almaktadır. Buna göre, pH arttıkça Eu(III)'ün ekstraksiyon yüzdesi artmış ve pH 1'de % 1, pH 2'de % 3, pH 3'te % 6 ve pH 4'te % 21'e ulaşmıştır. Y(III) için ise pH 3'e kadar ekstraksiyon yüzdesi artmış, pH 4'te hafif bir azalma gözlenmiştir. Y(III) için ekstraksiyon yüzdeleri pH 1'de % 2, pH 2'de %12, pH 3'te % 18 ve pH 4'te % 17 olarak bulunmuştur. Literatürde organik faz ve sulu fazın oranları ayarlanarak ve çok kademeli işlemlerin ardından yüksek saflıkta Y ve Eu geri kazanımı sağlanabildiği belirtilmektedir (Banda, vd., 2019).

NTE'lerin diğer metal kirliliklerinden yüksek saflıkta ayrılması büyük önem taşırken, bunların diğer metallere kıyasla başka bir NTE'den ayrılmaları, benzer özelliklere sahip olmaları nedeniyle oldukça zordur. [MAL][NTf₂] kullanılarak Nd/Dy karışımından metal ekstraksiyonu için yapılan çalışmalar, bu sistemin Dy(III) için üstün seçicilik gösterdiğini göstermiştir. Bu sonuçlara göre; pH 4'de % 1 Nd(III) ekstrakte edilirken % 99 oranında Dy(III) ekstrakte edilmiştir. Buna göre [MAL][NTf₂] sistemi, lantanit grubunda yer alan Nd ve Dy'nin ayrılması için seçicilik göstermektedir. Bu da [MAL][NTf₂] sisteminin sıvı - sıvı ekstraksiyonda NTE ayırımındaki üstünlüğünü göstermektedir.

Çinko oksit üstün kimyasal ve termal kararlılığa sahip bir yarı iletkenidir. Optik, elektrik, optoelektronik, katalitik ve fotokimyasal özellikleri nedeniyle yaygın olarak

kullanılmaktadır. Sm(III), Nd(III), La(III), Dy(III), Ce(III) ve Eu(III) gibi bir lantanit iyonunun çinko oksite katılması, sağlanan kimyasal valans (Eu^{2+} ve Eu^{3+}) siteleri ile elektronların etkin bir şekilde tutulması sebebiyle, saf çinko oksite göre fotokatalitik özelliklerini arttırmaktadır (Phuruangrat, vd., 2014). Bu şekilde bir arada bulunan Eu/Zn karışımlarını ayırmak için sentezlenen iyonik sıvının etkinliği üzerine çalışılmıştır. [MAL][NTf₂] kullanılarak Eu/Zn karışımından metal ekstraksiyonu için pH 4'te Zn(II) ekstrakte edilmezken % 80 oranında Eu(III)'ün ekstraksiyonu gerçekleşmiştir. Burada yine [MAL][NTf₂] sisteminin NTE'lerin seçici ayırımını sağladığı görülmüştür.

Metallerin geri kazanımı ve iyonik sıvının yeniden kullanılabilirliği ile ilgili çalışmalar Nd/Dy karışımları için gerçekleştirilmiştir. İyonik sıvının sıyırılması için HCl kullanılmıştır. HCl iyonik sıvı fazından nadir toprakların geri kazanılması için etkili bir sıyırma ajanı olarak bilinmektedir (Yun, vd., 2015). İyonik sıvı ile yapılan Nd/Dy karışımları için ilk ekstraksiyonda % 52 Dy(III) ve % 4 Nd(III) ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon deneyinin ardından, metaller iyonik sıvıdan sıyrılmış ve toplamda % 86 Dy(III) ve % 93 Nd(III) geri kazanılmıştır. Bu sonuçlara göre, NTE'lerin iyonik sıvıdan başarılı bir şekilde geri kazanıldığı belirlenmiştir. Sıyırma işlemi yapılan iyonik sıvı ekstraksiyon deneylerinde kullanılmış ve ilk ekstraksiyonda % 42 Dy(III) ekstrakte edilmiş ve Nd(III) ekstrakte edilememiştir. İkincisinde ise, % 46 Dy(III) ekstrakte edilmiş ve ve Nd(III) ekstrakte edilememiştir. Buna göre, iyonik sıvının etkinliğini kaybetmeden yeniden kullanılabilirdiği de belirlenmiştir.

Katı hal cihazlarında kolaylıkla kullanım, sızıntı ve minyatürüzyasyon problemleri ve şekil verebilme zorluğu gibi sıvı formun neden olduğu dezavantajlara karşı iyonik sıvıların immobilizasyonuna ihtiyaç duyulmaktadır. [MAL][NTf₂]'nin immobilizasyonu için jel formuna getirilmesi hedeflenmiştir. Yöntem olarak, hidrolitik olmayan sol-jel sentezi kullanılmıştır. Literatürde, sol-jel ile sentezlenmiş silika yapılarının gözenekli yapı, geliştirilmiş mekaniksel dayanım, kimyasal kararlılık, pratik hazırlama ve ihmal edilebilir şişme ve büzülme özellikleriyle destek matris olarak oldukça iyi olduğu belirtilmektedir (Liu, vd., 2009). Bunun için, temel olarak bir silika kaynağı ile asit katalizöründe bir ağ oluşumu ve iyonik sıvının bu ağlara immobilizasyonu sağlanmıştır. Söz konusu ağ yapının oluşturulabilmesi için [MAL][NTf₂] ve silika kaynağı olarak TMOS ve TEOS seçilmiştir. Bazı durumlarda TMOS ya da TEOS varlığında MTMS de eklenmiştir. Literatürde, MTMS eklenmesi ile

jellerin daha kararlı olduklarını, kırıkların engellendiği ve suda kararlılık sağlandığı belirtilmiştir (Néouze, vd., 2006). Çözücü ve katalizör olarak ise formik asit kullanılmıştır. Bu bileşenler farklı molar oranlarda bir araya getirilmiştir.

Hedeflenen proses, bileşenlerin uygun koşullarda bir araya getirilerek jelleşmelerini ve ardından yapının tam olarak sağlanması ve olgunlaşması için yaşlanmalarını içermektedir. Bunun için, reaksiyon kabı olarak, jelleşme boyunca uçucu bileşenlerin kolay bir şekilde uzaklaşabilmesi için çok derin ve geniş olmayan, 14 mL'lik dibi düz silindirik cam şişeler kullanılmıştır. İstenilen molar oranlara göre hesaplanan miktarda bileşenlerin reaksiyon kabına eklenmesinin ardından reaksiyon kabının kapağı kapatılarak, bileşenler karışmaya bırakılmıştır. Karışma tamamlandıktan sonra, jel yapısının ve boyutlarının uniform olarak sağlanabilmesi için kap sarsılmayacak sabit bir zemin üzerine taşınmış ve bu şekilde oda koşullarında jelleşmeye bırakılmıştır. Jelleşme ve yaşlanma için ortam koşulları ve zaman büyük önem taşımaktadır. Reaksiyon kabının içindeki karışım tamamen jel formuna gelene kadar beklenmiştir. İyonojellerin jelleşme zamanı silika kaynağı, solvent, katalizör, sıcaklık, iyonik sıvının doğası gibi faktörlere bağlıdır (Ivanova, vd., 2015). Ardından solventin uzaklaşmasını sağlamak amacıyla kapaklar açılarak yapı oda koşullarında yaşlanmaya bırakılmıştır. Yaşlanma prosesi, bileşenlerin ve reaksiyon kabının toplam kütesinin sürekli olarak kontrol edilmesiyle takip edilmiştir. Toplam kütle sabit kaldığında yaşlanma prosesi tamamlanmış ve iyonojeller elde edilmiştir.

İyonojellerin sentezinde bileşenlerin optimum oranı olarak Si : formik asit 1 : 8 en iyi sonuçları vermiştir. MTMS katkısı ile iyonojeller elde edilememiştir. Ayrıca TMOS ve TEOS'un iyonojellerin yapısına etkisini incelemek ve kıyaslama yapabilmek amacıyla her molar konsantrasyon hem TMOS hem de TEOS ile ayrı ayrı çalışılmıştır. Elde edilen iyonojel formlarına göre, TEOS'un TMOS'tan daha kararlı yapılar oluşmasına neden olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak, TEOS'un daha uzun bağ yapısı ile daha kararlı yapılar sağlamış olabileceği düşünülmüştür.

Jelleşme süresi olarak 4, 12, 24, 48, 72 ve 96 saat çalışılmış, en kararlı yapılar 96 saat jelleşme süresi elde edilmiştir. 96 saatten az olan jelleşme sürelerinde yapı jelleşmeyi tamamlamış gibi görülmüş, kapaklar açılıp yaşlanmaya bırakıldığında yapıların dağılıp kırıldığı gözlenmiştir. 96 saat jelleşmeden sonra kapakları açılıp yaşlanmaya bırakılan örnekler, yaşlanma tamamlanana kadar jel formlarını

korumuşlardır ve yapıları bozulmamıştır. 96 saat jelleşmenin ardından başlatılan yaşlanma aşamasında zamanla, örneğin kabın alt ve yan çeperlerinden kurtularak bağımsız, sağlam ve düzgün bir yapı halini almaya başladığı gözlenmiştir. Yaşlanma boyunca örneğin bulunduğu kap ve içindeki örnek için oda koşullarında sürekli toplam kütle ölçümü yapılmıştır. Toplam kütlenin sabit kaldığından emin olduğunda yaşlanma sonlandırılmıştır. Elde edilen iyonojeller için yaşlanma süreleri 8 gün olarak belirlenmiştir. İyonojeller TEOS : formik asit : iyonik sıvı 1 : 8 : 0.15 (kod no:46), 1 : 8 : 0.25 (kod no:26), 1 : 8 : 0.35 (kod no:27) molar oranları için 96 saat jelleşme süresi ve 8 gün yaşlanma süresi ile elde edilmiştir. Benzer şekilde, literatürde katı bir iyonojel elde edilmesi için iyonik sıvı/Si molar oranının 1'den küçük olması gerektiği belirtilmektedir (Brachet, vd., 2014).

Sol - jel prosesi ile sentezlenen iyonojeller için, proses boyunca hidroliz ve kondenzasyon olmak üzere iki ana reaksiyon yürümektedir (Ivanova, vd., 2015). Asidik koşullar altında reaksiyonun ilk başındaki hidroliz serileri hızlı gerçekleşmekte ve iskeletin hızlı bir şekilde oluşması sağlanmaktadır. Kondenzasyonlarda ise, iskelet güçlenmekte ve uçucu yan ürünler oluşmaktadır, bu aşama yavaş gerçekleşmektedir (Horowitz ve Panzer, 2012). Literatürde formik asit katalizörlüğünde silika kaynağının polimerizasyonu ile elde edilen silika iskelete, iyonik sıvının in-situ olarak immobilizasyonunu içeren tek adım sol-jel sentezi ile kovalent bağlı iyonojellerin oluşturulduğu belirtilmektedir (Wang, vd., 2016). Hidrolitik yöntemde sol-jel reaksiyonu için alkol ve su kullanılırken, hidrolitik olmayan yöntemde formik asit gibi bir jel-katalizleyici ajan kullanılmaktadır. Formik asit, hidroliz ve kondenzasyon için hem çözücü hem katalizör görevi görmektedir. Ayrıca bu yöntem ile, iyonik sıvılarda istenmeyen su engellenmiş olur (Gupta, vd., 2012). Literatürde hidrolitik olmayan yöntem ile suda ve birçok organik solvante kararlı ve bunlar içinde aylarca zarar görmeden kalabilen iyonojeller elde edilebildiği belirtilmektedir (Lunstroot, vd., 2006).

İyonik sıvı molar oranının azalması ile daha sert ve zor kırılan iyonojellerin elde edildiği belirlenmiştir. İyonojellerin bileşiminde iyonik sıvının molar oranının artmasıyla, iyonojellerin daha yumuşak bir yapıya sahip olduğu literatür ile uyumlu bulunmuştur (Xie, vd., 2010). İyonojellerin mekanik dayanımını anlamak için elle kuvvet uygulandığında, molar oran olarak en fazla iyonik sıvı içeren 27 kodlu örneğin kolay dağılabilir bir yapıda olduğu gözlenmiştir. İyonik sıvı molar oranı azaltılarak elde

edilen 26 kodlu örnek için keserken kolay kesildiği, fakat kırılmalar olduğu gözlenmiştir. Molar olarak en az iyonik sıvı içeren 46 kodlu numuneye ise kuvvet uygulandığında yapının çok zor kesildiği, diğerlerine göre daha kalın bir yapıda olduğu ve şiddetli vurulduğunda kırılarak dağıldığı gözlenmiştir. İyonik sıvı molar oranının karışım içinde az olması, iyonik sıvı molar oranı çok olan örneğe göre silika içeriğinin daha fazla olduğu anlamına gelmektedir. Buna göre; daha fazla silika oranı daha sert bir yapıya neden olmuştur. Bu durum, literatürde bulunan sol-jel ile sentezlenmiş silika yapılarının mekaniksel dayanım sağlanması durumuyla uyumlu bulunmuştur (Liu, vd., 2009). Elde edilen üç iyonojel için, iyonik sıvı molar oranı arttıkça 46, 26 ve 27 kodlu jeller için sırasıyla 1.5, 1.7 ve 1.8 cm şeklinde çaplarının büyüdüğü gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak, daha fazla iyonik sıvı içeren iyonojellerde, ağ yapıya daha fazla iyonik sıvı girmesi sebebiyle, iyonik sıvının ağ yapıyı doldurarak yapının büzülmesini engellemiş olabilir. Daha az iyonik sıvı taşıyan iyonojellerde ağ yapıya daha az iyonik sıvı hapsedildiğinde büzülme daha fazla olmuş olabilir. Literatürde yapılan çalışmalara göre, silika matris içindeki iyonik sıvı miktarının ortalama gözenek çapı, gözenek hacmi ve yüzey alanı gibi özellikleri değişmektedir. Bu nedenle iyonojellerin ortalama gözenek çapları angstromdan nanometreye kadar değişebildiği belirtilmiştir. Ortalama gözenek boyutu, gözeneklilik, gözenek hacmi ve yüzey alanı gibi özelliklerin başlangıç malzemelerinin bileşimine, sentez yöntemine (hidrolitik/ hidrolitik olmayan) ve sıcaklığa bağlı olduğu vurgulanmıştır. Hidrolitik olmayan yöntemin, iyonik sıvı içeren sistemlerde su istenmediğinden bu tür sentezlerde daha avantajlı olduğu bildirilmiştir (Gupta, vd., 2012).

Sentezlenen iyonojellerin gözenek analizi N_2 sorpsiyon ölçümleri ile çalışılmıştır. İyonojeller adsorpsiyon izotermelerinden H_2 histerizisi ile Tip 4 karakteristiklerini sergilemektedir. Bu tip izoterm, dar ağızlı açık ya da farklı boyutlardaki kapalı gözenekli yapıyı belirtmektedir (Gupta, vd., 2016). İyonojellerdeki iyonik sıvı molar oranının, gözenek boyutu, gözenek hacmi ve spesifik gözenek yüzey alanı üzerinde etkili olduğu bulunmuştur. İyonik sıvı molar oranı 0.15'ten 0.25'e çıktığında 46 ve 26 kodlu iyonojeller için gözenek boyutu 9.06 nm'den 8.96 nm'ye azalmış, yüzey alanı 662.0595 m^2/g 'dan 669.0210 m^2/g 'a artmış ve gözenek hacmi 0.643817 cm^3/g 'dan 0.797631 cm^3/g 'a artmıştır. İyonik sıvı molar oranı 0.25'ten 0.35'e çıktığında 26 ve 27 kodlu iyonojeller için ise gözenek boyutu 8.96 nm'den 9.36 nm'ye

artarken, yüzey alanı $669.0210 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $640.4221 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a azalmış ve gözenek hacmi $0.797631 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dan $0.586391 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a azalmıştır. Bu şekilde elde edilen sonuçların literatür ile uyumlu olduğu belirlenmiştir (Gupta, vd., 2016).

İyonojellerin morfolojilerini karakterize etmek için SEM analizleri yapılmıştır. Analizler ile elde edilen görüntülerle, iyonojellerin gözenekliliği, gözeneklerin durumu ve yüzeyin homojen ve uniformluğu hakkında bilgi sağlanmıştır. 46 kodlu numuneye ait görüntüde çok dar gözeneklere (kanallar) ve pürüzlü yüzeye sahip yapı görülmektedir. İyonik sıvı miktarının artmasıyla elde edilen 26 kodlu numunede, artan iyonik sıvı miktarının numune yüzeyindeki gözenekleri doldurarak yüzeyi düzleştirdiği görülmektedir. 27 kodlu numune iyonik sıvı miktarının daha da artırılmasıyla elde edilmiştir. Burada gözeneklerin iyonik sıvı ile kaplandığı belirlenmiştir. Buna göre; bileşenlerin değişen oranlarının iyonojelin nano yapısını önemli ölçüde değiştirdiği belirlenmiştir. İyonik sıvı uzaklaştırıldıktan sonra kalan yapılarda gözenekler daha net görülmektedir. Görüntülere göre; iyonojeller bağlı gözenekli yapıyı oluşturan birbirine yakın paketlenmiş silika yapılarından oluşmaktadır (Zhu, vd., 2014). Oldukça gözenekli bu mikroyapılar iyonojellerin iskeleti olarak adlandırılmaktadır (Zhou, vd., 2016). Literatüre göre, bu gözeneklerin fazla ve birbirlerine çok yakın olması nedeniyle, organik buharın kapiler yoğuşması kolaylaşmaktadır (Zhu, vd., 2014).

TEM analizleri ile iyonojellerin morfolojileri daha detaylı incelenmiş ve SEM analizleri desteklenmiştir. Bu görüntülere göre; iyonojellerin gözenekli yapısı görülmektedir. Literatüre göre, iyonojellerde yüzey üzerinde ve matris gömülü şekilde iki tür gözenek bulunmaktadır. TEM görüntülerindeki açık renkli alanlar, yüzey üzerinde bulunan gözenekleri temsil etmektedir. Matris içindeki gözenekler genellikle görünmemektedir fakat, yüzeye yakın olanlar (ince bir SiO_2 tabakası ile kaplı olanlar) düşük bir belirginlikle görülebilmektedir. Bunlar yüzey gözeneklerinden biraz daha koyu renkle görülmektedir (Gupta, vd., 2012).

İyonojellerin IR spektrumları, iyonik sıvıya ait baskın titreşim bantları nedeniyle, iyonik sıvının iyonojellerin ana bileşeni olduğunu göstermektedir (Delahaye, vd., 2012). Jelleşme ile iyonik sıvının FTIR piklerinde bazı değişiklikler meydana geldiği gözlenmiştir. Genellikle, iyonojellerde iyonik sıvı miktarı azaldıkça, iyonik sıvının FTIR piklerinden sapsmaların arttığı gözlenmiştir. Aromatik imidazolyum halkasının ve alkil zincirlerinin C – H titreşimlerinin $2900\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$ arasında oluşması

beklendiğinden, malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvı ve iyonojellerde görülen 3146 cm^{-1} civarı pikler imidazolyum halkasının C - H gerilme titreşimlere aittir. Malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvı ve iyonojellerde görülen 2962 cm^{-1} civarında görülen pikler alifatik zincirin C - H gerilmelerini göstermektedir (Gupta, vd., 2012). İyonik sıvı, 27, 26 ve 46 örnekleri için iyonik sıvıya ait C - H titreşimleri sırasıyla 2874.08 , 2874.84 , 2874.97 ve 2875.48 cm^{-1} olarak gözlenmiştir (Sharma, vd., 2015, Singh, vd., 2011). $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ pikleri C = O titreşimlerine aittir (Gupta, vd., 2013). Malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvıda 1631.41 cm^{-1} 'de görülen pik, 46, 26 ve 27 kodlu jeller için sırasıyla 1629.31 , 1629.88 , 1627.42 cm^{-1} piklerine kaymıştır ve amitlerin karbonil gerilme titreşimlerini göstermektedir. $\sim 1565\text{ cm}^{-1}$ piklerinin amin gruplarına ait olduğu ve $\sim 1529\text{ cm}^{-1}$ piklerinin N - H titreşimlerini gösterdiği tahmin edilmektedir (Gündüz, 1988). C - C ve C - N titreşimlerine ait pikler $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ civarında görülebilmektedir. $1400 - 1200\text{ cm}^{-1}$ arasındaki titreşimlerin O = S = O titreşimlerine ait olduğu tahmin edilmektedir (Torriero, 2015). $\sim 1180.48\text{ cm}^{-1}$ 'de sülfonamit titreşimlerine ait pikler gözlenmiştir. $\sim 1180.48\text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 1135\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen piklerin iyonik sıvıda daha şiddetli olup iyonojellerde azalmasının sebebi olarak, genellikle $1200 - 1000\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen Si - O - Si köprüsüne ait titreşimlerle birbirlerini baskılamaları olduğu düşünülmektedir. İyonik sıvı, 27, 26 ve 46 örnekleri için C - F pikleri $\sim 1055\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. $1000 - 500\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler iyonik sıvıya ait piklerdir (Gupta, vd., 2016). $430 - 452\text{ cm}^{-1}$ aralığı Si - O - Si köprüsündeki Si - O titreşimlerine aittir (Gupta, vd., 2016, Sanaeishoar, vd., 2015, Sharma, vd., 2015).

İyonojellere ait Raman spektrumlarının birbirlerine çok benzer olduğu görülmektedir. Raman analizi FTIR analizini destekler şekilde $3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$ aralığında C - H titreşimlerini göstermektedir. Amit karbonil gerilme titreşimlerine ait pikler $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. O = S = O titreşimlerinin $1400 - 1200\text{ cm}^{-1}$ arasında görülebileceği tahmin edilmektedir (Torriero, 2015). İyonojeller için C- F pikleri $\sim 1025\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. $1000 - 500\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen pikler iyonik sıvıya ait piklerdir (Gupta, vd., 2016). $\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler Si - O titreşimlerini göstermektedir.

TGA eğrilerinde görüldüğü gibi, iyonik sıvının jel formuna getirilmesi ile daha düşük sıcaklıklarda bozunmalar başlamış ve iyonik sıvı miktarının azalması bozunma

sıcaklıklarının daha da düşmesine sebep olmuştur. İyonojeller daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlamasına bağlı olarak kütle kayıpları da daha erken başlamıştır. Buna göre; iyonik sıvıların iyonojel haline getirilmesi ile termal kararlılığın azaldığı belirlenmiştir. Literatürde iyonojellerin erken bozunması “hinged spring” model ile açıklanmıştır (Gupta, vd., 2012). Bu modele göre, bir katyon nano gözeneklere hapsedildiğinde, SiO₂ matrisin yüzey oksijen atomu katyon ile etkileşime geçmektedir. Singh ve arkadaşları (Singh, vd., 2010), bu durumu bir imidazolyum iyonik sıvısı için açıklamışlardır. Burada, imidazolyum halkasının C-H grubu ile etkileşime giren yüzey oksijeni vasıtasıyla imidazolyum halkasının, SiO₂ matris gözenek duvarlarına asılı (hinged) olduğu varsayılmıştır. Bu modelde, örnek ısıtıldığında, hapsedilmiş iyonik sıvı molekülünün çeşitli kısımlarının termal titreşiminde bir artış olmaktadır. Zayıf şekilde bağlı olan alkil zincirleri katyondan kolayca ayrılmakta ve sonunda asılı (hinged) imidazolyum halkası kırılmaktadır. En uçta bulunan alkil zinciri kırılmaya iç kısımlarındakinden daha çok yatkınlık göstermektedir. Bu, ilgili yapının TGA’ında kütle kaybının birden fazla aşamada gerçekleşeceği anlamına gelmektedir. Bu nedenle TGA’lardaki kütle kayıplarında ilk bozunma sıcaklığında, en uçtaki alkil zincirinin kaybı ve daha sonra bir içerdeki alkil zincirinin kaybı sebebiyle kütle kayıpları gerçekleştiği yorumu yapılabilmektedir (Singh, vd., 2010).

İyonojellerin XRD desenlerinin benzer olduğu görülmektedir. 46, 26 ve 27 kodlu iyonojellerin 2θ olarak 10 – 90 aralığında saçılan ışın şiddetine karşı verdiği XRD desenlerinde geniş bir tane pik görülmektedir. Bu geniş pik, malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvı ile sentezlenen iyonojellere ait amorf formdaki silika matrislerini göstermektedir (Nayeri, vd., 2015).

UV-Vis spektrofotometre ile ultraviyole ve görünür bölge dalga boyu aralığında, iyonojeller için geçirgenlik ve absorban ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, iyonojellerde iyonik sıvı molar oranının artmasıyla % geçirgenlik değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. İyonojeller arasında bir fark göstermeyen FTIR gibi tekniklerin aksine, UV-Vis analizi bu üç iyonojelin farkını ortaya koymaktadır (Xie, vd., 2010). Literatürde, yüksek şeffaflık özelliğinin, şeffaf aktüatörler gibi iyi bir optik saydamlığın gerekli olduğu uygulamalar için önemli olduğu belirtilmektedir (Ding, vd., 2017).

İyonojellerin bileşiminde iyonik sıvı molar oranı arttıkça % N, C ve H değerlerinde artış olmuştur. İyonik sıvı organik bir madde olması sebebiyle iyonik sıvı

molar oranının artması ile birlikte % N, C ve H oranlarının artması beklenen bir durumdur.

İyonojellerin sertlik testleri Shore A Sertlik ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Burada kuvvet altındaki bir uç malzemeye batırılmakta ve malzemenin sertliği belirlenmektedir. Oda koşullarında gerçekleştirilen deneylerde, 46, 26 ve 27 kodlu iyonojeller için sırasıyla 91, 65 ve 32 Shore A sertlik değerleri elde edilmiştir. Shore A skalasına göre 46, 26 ve 27 kodlu iyonojeller sırasıyla sert, orta-sert ve yumuşak olarak belirtilmişlerdir. İyonojellerde iyonik sıvı molar oranının artması ile iyonojellerin sertliğinin düştüğü belirlenmiştir. Benzer şekilde, literatürde de silika miktarı arttıkça daha sert jellerin elde edildiği belirtilmektedir.

Membran sistem çalışmalarının ilk deneyleri, bireysel Eu(III) ve Zn(II)'nin membran sistem boyunca geçiş davranışları üzerine yapılmıştır. Eu için yapılan çalışmalarda, pH 4'lük besleme fazı ve distile su kullanılan alıcı faz için yapılan deneylerde, zamana bağlı olarak pH ölçümleri 48 saat sürdürülmüş ve 48 saat sonunda fazların pH'larının eşitlendiği belirlenmiştir. Zamanla Eu(III)'ün konsantrasyon değişimi eğrisine göre (Şekil 9.24), besleme fazındaki Eu(III) konsantrasyonu zamanla azalmıştır. 48 saat sonunda ölçülen konsantrasyonlar için, ilk konsantrasyonun % 25'i kadar bir azalma gözlenmiştir. Alıcı faz için Eu(III)'ün konsantrasyon değişim eğrisine bakıldığında, alıcı fazda 48 saat boyunca Eu(III) bulunmadığı görülmektedir. Buna göre, besleme fazındaki konsantrasyon azalmasının sebebi, Eu(III)'ün iyonojellerde tutulması olarak tahmin edilmektedir. Ayrıca, besleme fazında 48 saat boyunca ölçülen konsantrasyonlarda zamanla artış ve azalmalar belirlenmiştir. Bunun sebebi ise, alıcı faza geçemeyen ve membranda tutulan Eu(III) iyonlarının tekrar besleme fazındaki asit ortamında çözünmesi olarak düşünülmektedir.

Zn(II) için yapılan çalışmalarda, pH 4'lük Zn(II) besleme fazı ve alıcı faz olarak distile su kullanılan deneylerde, zamana bağlı olarak pH ölçümleri 48 saat sürdürülmüştür. Bu sistem için, pH değişiminin çok erken tamamlandığı, ilk 30 dakika sonunda iki fazın da pH değeri 6 olarak belirlenmiştir. Şekil 9.26'da gösterilen zamanla Zn(II)'nin konsantrasyon değişimi eğrisine göre, deney süresince besleme fazındaki Zn(II) konsantrasyonu zamanla azalmıştır. pH eşitlenene kadar geçen 48'lik saatlik süre sonunda ölçülen konsantrasyonda, ilk konsantrasyonun % 29'u kadar bir azalma gözlenmiştir. Alıcı fazda Zn(II) konsantrasyonunun değişim verilerine göre, ilk 30

dk'da çok azda olsa (~4 ppm) Zn(II) iyon geçişi gözlenmeye başlamıştır. 48 saat sonunda besleme konsantrasyonunun ~ % 2'si kadar Zn(II)'nin alıcı faza geçtiği belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, Zn(II) 'nin geçişe eğilimli olmasına rağmen, yürütücü kuvvetin yetersiz olması sebebiyle geçişin çok az gözlendiği ve membranda büyük oranda tutulmalar meydana geldiği yorumu yapılmıştır. Eu(III)'ün geçiş davranışı ile kıyaslandığında, Eu(III)'ün yarıçapına (1,087 Å) göre daha küçük yarıçapa sahip olan Zn(II)'nin (0,88 Å) gözeneklerden daha kolay geçtiği yorumu yapılabilir. Eu(III) için yapılan pH ölçümlerinden, Eu(III)'ün alıcı fazdaki iyonların iyon geçişini engelleyerek pH eşitlenmesini geciktirdiği kanaatine varılabilir. Burada Zn(II)'nin membrandan iyon geçişine daha kolay izin verdiği, hem pH eşitlemede hem de alıcı fazda ilk 30 dakikadan itibaren Zn(II) iyonlarına rastlanması ile belirlenmiştir.

Membran sistem deneylerinde yürütücü kuvvet olarak fazlar arasındaki konsantrasyon farkları ve pH farkları kullanılmıştır. Yapılan iki deneyde başarılı sonuçlar alınamamasının ardından, konsantrasyon farkının net bir şekilde belirlenmesi için, daha büyük bir pH farkı yaratma yoluna gidilmiştir. Bu nedenle, besleme fazı 1 M'lık çözelti içinde hazırlanmış ve alıcı faz olarak yine distile su kullanılmıştır. Asıl hedef metal karışımlarının birbirlerinden ayrılması olduğu için, burada besleme çözeltisi olarak 1 M HCl içinde 400 ppm Zn(II) – 65 ppm Eu(III) içeren karışım hazırlanmıştır.

1 M HCl içindeki besleme fazı ve distile su kullanılan alıcı faz için yapılan deneylerde, zamana bağlı olarak pH ölçümleri 5 gün (120 saat) sürdürülmüş ve 120 saatte fazların pH'larının eşitlendiği kabul edilmiştir. Eu/Zn karışımında hem Eu(III) ve Zn(II) iyonlarının hem de alıcı fazdaki iyonların yarışından dolayı pH eşitlenmesinin uzun sürdüğü yorumlanmıştır. Ayrıca pH'ın 0 – 1 arasında eşitlenmesi asidik besleme fazındaki H⁺ iyonlarının, çok yoğun oldukları yerden az yoğun oldukları alıcı faza geçmelerinin bir sonucu olduğu tahmin edilmektedir. H⁺ iyonlarının diğer iyonlardan daha küçük olması (0,18 – 0,38 Å) da gözeneklerden geçişlerini kolaylaştırmıştır. Şekil 9.28 (a)' da verildiği gibi, Eu(III)'ün beslemedeki konsantrasyonunda yaklaşık % 40 azalma gözlenmiş ve alıcı fazda Eu(III)'e rastlanmamıştır. Buna göre, pH farkının artırılması ile Eu(III)'ün membran boyunca geçiş içi eğilimi artmış fakat geçişin gerçekleşmediği yorumu yapılmıştır. Zn(II) için ise, besleme konsantrasyonunda yaklaşık % 35'lik azalma gözlenmiş fakat alıcı fazda % 1 kadar Zn(III)'ye rastlanmıştır (Şekil 9.28 (b)).

Bu şekilde gerçekleştirilen deneylerde de bir geçiş gözlenmediğinden, pH farkının daha da artırılması düşünülmüştür. Bunun için, besleme çözeltisi olarak, 1 M HCl içinde 400 ppm Zn(II) – 65 ppm Eu(III) içeren metal karışımı ve alıcı faz olarak 0,1 M Na₂CO₃ çözeltisi hazırlanmıştır. 1 M HCl içinde bulunan besleme fazı ve Na₂CO₃ kullanılan alıcı faz için yapılan deneylerde, zamana bağlı olarak pH ölçümleri 120 saat sürdürülmüş ve 120 saatte fazların pH'larının pH 0'da eşitlendiği görülmüştür. Eu(III) için besleme fazındaki konsantrasyonunun % 45 azaldığı fakat alıcı fazda sadece 2,5 ppm kadar Eu(III) bulunduğu ölçülmüştür. Zn(II) konsantrasyonu ise besleme fazında ~% 38 azalmış ve alıcı faza yaklaşık % 24'ünün geçtiği belirlenmiştir. H⁺'nin diğer iyonlardan daha küçük olması sebebiyle daha hızlı ve etkili geçiş sağlayıp pH'ları eşitlerken zamanın daha uzatılması ile diğer iyonların geçişlerinin devam etmesinin söz konusu olabileceği düşünülmüştür. Besleme ve alıcı faz arasındaki pH farkı 120 saat boyunca korunmuştur. Bu durumun itici gücün daha uzun süre kullanılmasını sağladığı düşünülmüştür.

Ayrımın daha etkili bir şekilde gerçekleştirilebildiği bu deneysel koşullar, 46 kodlu jel ile de çalışılmıştır. 27 kodlu jel membran sisteminde ara bölmeye yerleştirilirken dağılma göstermiş bu nedenle yapı kontrol edilememiştir. Bu durum sertlik testleri ile de desteklenmektedir. Literatürde artan iyonik sıvı molar oranı ile kolay deforme olan iyonojellerin elde edildiği belirtilmektedir. Bunların akışkan olmadıkları fakat az bir basınç uygulandığında kolayca deforme olabildikleri vurgulanmaktadır (Horowitz ve Panzer, 2012). Bu nedenle deneyler 27 kodlu iyonojel ile gerçekleştirilememiş 46 kodlu iyonojel ile gerçekleştirilmiştir. 1 M HCl içinde besleme fazı ve alıcı faz için 0,1 M Na₂CO₃ kullanılarak yapılan deneylerde, zamana bağlı olarak pH ölçümleri 11 gün sürdürülmüş ve 11 günde fazların pH'larının pH 1'de eşitlendiği görülmüştür. 46 kodlu iyonojelin gözenek çaplarının 26 kodlu numuneninkine göre daha küçük olması sebebiyle iyon geçişlerinin daha zor olduğu ve pH eşitlenmesinin daha uzun sürmüş olabileceği düşünülmüştür. Besleme konsantrasyonunda Eu(III) konsantrasyonu yaklaşık % 18 azalmış fakat alıcı faza geçiş olmamıştır. Zn(II) konsantrasyonu ise beslemede yaklaşık % 19 azalmış ve alıcı faza % 11'i geçmiştir. 46 kodlu iyonojel ile kurulan membran sistem çalışmalarında, membran yüzeyinde tutunma ve alıcı faza geçiş daha az olmuştur.

Membran sistem deneyleri tamamlandıktan sonra iyonojeller için SEM analizi yapılmıştır. 26 kodlu iyonojelin EDX görüntülerine göre yüzeyde Eu(III) ve Zn(II) elementleri belirlenmiştir. Buna göre, bu elementlerin 26 kodlu iyonojel membranda tutunduğu belirlenmiştir. 46 kodlu iyonojele ait EDX görüntülerinde yüzeyde Eu(III) ve Zn(II) elementlerine rastlanmamıştır. Buna göre, iyonojellerde artan iyonik sıvı molar oranı ile metallerin tutunmasının sağlandığı yorumu yapılabilir.

Membran sistemi ile elde edilen deney sonuçları Eu/Zn karışımlarının % 24 oranında birbirlerinden ayrılabilirdikleri belirlenmiştir. Bu değer solvent ekstraksiyonu sonuçlarına göre düşüktür fakat, solvent ekstraksiyonu yöntemi fazların doğrudan temas ettiği en etkili ayırma yöntemlerin biridir. Ayrıca, NTE'lerin tedarikinin son derece önem taşıdığı, endüstriyel olarak neredeyse hiç geri kazanım yapılmadığı günümüz koşulları düşünüldüğünde, membran sistemi ile elde edilen % 24'lük ayırmanın geliştirilebileceği yorumlanmıştır.

Membran deneyleri sonunda iyonojellerin durumları incelendiğinde, iyonojellerde kırılma, dağılma gibi durumlar gözlenmediği, deneysel çalışmalar boyunca kararlı yapılarını korudukları belirlenmiştir.

Membran sistem deneylerinde kullanılan 1 – 2 mm kalınlığındaki iyonojellerin membran sisteme yerleştirildiği ve aktif iyon geçişinin sağlandığı etkili yüzey alanı $0,5 \text{ mm}^2$ 'dir. Daha etkili bir ayırma için, daha büyük çapa sahip iyonojellerin sentezlenebileceği önerilmektedir.

Farklı alıcı fazların kullanılması ile daha farklı ayırma oranlarının elde edilebileceği öngörülmektedir. Ayrıca membran sistemin farklı metallerin/metal karışımlarının geçişi için farklı yüzdeler sağlayacağı düşünülmektedir.

Besleme fazında konsantrasyon azalırken alıcı faza geçiş olmaması, iyonların membran üzerinde tutunduğunu göstermektedir. Membran içinde tutunmayı engellemek için daha büyük ve farklı bir itici kuvvet gerekmektedir. İtici kuvvet olarak farklı konsantrasyon, pH ve basınç farkının metallerin geçiş davranışını değiştirebileceği düşünülmektedir. İlerleyen çalışmalarda sisteme basıncın da ilave edilerek çalışmaların sürdürülmesi önerilmektedir.

Membran sistem deneyleri boyunca karşılaşılan, beslemede daha fazla konsantrasyon düşüşü varken alıcı faza hiç geçiş olmaması ya da daha az geçiş olması

sebebiyle, iyonojellerin metalleri geçirici değil de tutucu bir ortam olarak kullanılacağı farklı bir ayırma işlemleri üzerinde çalışılabileceği önerilmektedir.

11. SONUÇ

Tez çalışması kapsamında malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş bir imidazolyum iyonik sıvı sentezlenmiş ve solvent ekstraksiyonu ile NTE ve diğer metalleri ayırma etkinliği araştırılmıştır. Buna ek olarak, sentezlenen iyonik sıvının katı forma getirilmesi amacıyla jel oluşum parametreleri çalışılmıştır. Oluşturulan bu jel formunun detaylı karakterizasyonu yapılmıştır. Ayrıca jel formun ayırma işlemlerindeki etkinliğini araştırmak üzere, membran sistem olarak kullanılabilirliği incelenmiştir.

Solvent ekstraksiyonu deneylerinde, malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvının NTE karışımlarını, NTE'lerin diğer metallerle olan karışımlarını ve atık fosforları ayırmada üstünlük gösterdiği ve NTE'ler için seçicilik gösterdiği belirlenmiştir.

Malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvı ile iyonojel sentezinde silika kaynağı türü, iyonik sıvı/Si oranı, Si/ formik asit oranı, jelleşme süresi, yaşlanma zamanı gibi parametreler detaylı bir şekilde çalışılmış ve başarılı bulunan iyonojellerin karakterizasyonu yapılmıştır.

Sentezlenen iyonojellerin bir membran olarak NTE'lerin ayırımında kullanımı için bir cam difüzyon hücresi tasarlanmıştır. Metal karışımlarındaki iyonlardan birinin diğer faza geçerek birbirlerinden ayrılması amacıyla sistem parametreleri incelenmiştir. Optimize edilen parametrelerle gerçekleştirilen deneylerde metal karışımlarının birbirlerinden ayrılabilirdikleri gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Aiken, A. C., Decarlo, P. F. & Jimenez, J. L., (2007). Elemental analysis of organic species with electron ionization high-resolution mass spectrometry. *Analytical chemistry*, 79(21), 8350-8358.
- Andrzejewska, E., Marcinkowska, A. & Zgrzeba, A., (2017). Ionogels–materials containing immobilized ionic liquids. *Polimery*, 62(5), 344--352.
- Antonia, P., Hernández-Fernández, F. J., Tomás-Alonso, F., Rubio, M., Gómez, D. & Villora, G., (2008). On the importance of the nature of the ionic liquids in the selective simultaneous separation of the substrates and products of a transesterification reaction through supported ionic liquid membranes. *Journal of membrane science*, 307(2), 233-238.
- Baba, Y., Kubota, F., Kamiya, N. & Goto, M., (2011). Selective recovery of dysprosium and neodymium ions by a supported liquid membrane based on ionic liquids. *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, 18, 193-198.
- Balachandran, G. (2014). Extraction of Rare Earths for Advanced Applications. *In Treatise on Process Metallurgy*, 1291-1340.
- Banda, R., Forte, F., Onghena, B. & Binnemans, K., (2019). Yttrium and europium separation by solvent extraction with undiluted thiocyanate ionic liquids. *RSC Advances*, 9(9), 4876-4883.
- Baysal, G. (2015). *İyonik sıvılarla modifiye edilmiş montmorillonitle polimer nanokompozitlerin hazırlanması*. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Binnemans, K. & Jones, P. T., (2014). Perspectives for the recovery of rare earths from end-of-life fluorescent lamps. *Journal of Rare Earths*, 32(3), 195-200.
- Brachet, M., Brousse, T. & Le Bideau, J., (2014). All solid-state symmetrical activated carbon electrochemical double layer capacitors designed with ionogel electrolyte. *ECS Electrochemistry Letters*, 3(11), A112-A115.
- Bumrah, G. S. & Sharma, R. M., (2016). Raman spectroscopy–Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, 6(3), 209-215.
- Chandrasekaran, C. (2007). *Essential rubber formulary: formulas for practitioners*. William Andrew, New York, 202.

- Chelgani, S. C., Rudolph, M., Leistner, T., Gutzmer, J. & Peuker, U. A., (2015). A review of rare earth minerals flotation: monazite and xenotime. *International Journal of Mining Science and Technology*, 25(6), 877-883.
- Chen, L., Wu, Y., Dong, H., Meng, M., Li, C., Yan, Y., & Chen, J., (2018). An overview on membrane strategies for rare earths extraction and separation. *Separation and Purification Technology*, 197, 70-85.
- Cheremisinoff, N. P., (1996). *Polymer characterization: laboratory techniques and analysis*. William Andrew, New York, 262.
- Cook-Botelho, J., Bachmann, L. & French, D. (2017). *Steroid hormones. Mass Spectrometry for the Clinical Laboratory*, Academic Press, Cambridge, 304.
- Cui, J., Kramer, M., Zhou, L., Liu, F., Gabay, A., Hadjipanayis, G., Balasubramanian, B., & Sellmyer, D. (2018). Current progress and future challenges in rare-earth-free permanent magnets. *Acta Materialia*, 158, 118-137.
- Dai, S., Ju, Y., Gao, H., Lin, J., Pennycook, S. & Barnes, C., (2000). Preparation of silica aerogel using ionic liquids as solvents. *Chemical Communications*, 3, 243-244.
- Daş, Ö., (2013). *ICP-OES kullanılarak bitkilerdeki makro ve mikro elementlerin birlikte tayininde çok değişkenli kalibrasyon tekniklerinin uygulanması*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- de Lima, I. B. (2016). Rare Earths Industry and Eco-management: A Critical Review of Recycling and Substitutes. *Rare Earths Industry*, 293-304.
- De Los Ríos, A. P., Hernández-Fernández, F. J., Lozano, L. J., Sánchez-Segado, S., Ginestá-Anzola, A., Godínez, C., Tomás-Alonso, F., & Quesada-Medina, J., (2013). On the selective separation of metal ions from hydrochloride aqueous solution by pertraction through supported ionic liquid membranes. *Journal of membrane science*, 444, 469-481.
- De San Miguel, E. R., Vital, X. & De 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. *Journal of hazardous materials*, 273, 253-262.

- Delahaye, E., Göbel, R., Löbbecke, R., Guillot, R., Sieber, C. & Taubert, A., (2012). Silica ionogels for proton transport. *Journal of Materials Chemistry*, 22(33), 17140-17146.
- Dias, J. D. M., Melo, G. H. A., Lodi, T. A., Carvalho, J. O., Façanha Filho, P. F., Barboza, M. J., & Pedrochi, F., (2016). Thermal and structural properties of Nd₂O₃-doped calcium boroaluminate glasses. *Journal of Rare Earths*, 34(5), 521-528.
- Dietz, M. L. & Stepinski, D. C., (2008). Anion concentration-dependent partitioning mechanism in the extraction of uranium into room-temperature ionic liquids. *Talanta*, 75(2), 598-603.
- Ding, Y., Zhang, J., Chang, L., Zhang, X., Liu, H. & Jiang, L., (2017). Preparation of High-Performance Ionogels with Excellent Transparency, Good Mechanical Strength, and High Conductivity. *Advanced Materials*, 29(47), 1704253.
- Gras, M., Papaiconomou, N., Chainet, E., Tedjar, F. & Billard, I., (2017). Separation of cerium (III) from lanthanum (III), neodymium (III) and praseodymium (III) by oxidation and liquid-liquid extraction using ionic liquids. *Separation and purification technology*, 178, 169-177.
- Guo, L., Chen, J., Shen, L., Zhang, J., Zhang, D. & Deng, Y., (2014). Highly selective extraction and separation of rare earths (III) using bifunctional ionic liquid extractant. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(8), 1968-1975.
- Gupta, A. K., Singh, M. P., Singh, R. K. & Chandra, S., (2012). Low density ionogels obtained by rapid gellification of tetraethyl orthosilane assisted by ionic liquids. *Dalton Transactions*, 41(20), 6263-6271.
- Gupta, A. K., Singh, R. K. & Chandra, S., (2013). Studies on mesoporous silica ionogels prepared by sol-gel method at different gelation temperatures. *RSC Advances*, 3(33), 13869-13877.
- Gupta, A. K., Verma, Y. L., Singh, M. P. & Singh, R. K., (2016). Role of reduced precursor and solvolytic reagent molar ratio on preparation and properties of ionogel. *Journal of Solid State Chemistry*, 242, 29-37.
- Gupta, C. & Krishnamurthy, N., (2005). *Extractive Metallurgy of Rare Earths*. CRC Press, Florida, 839.
- Gündüz, T., (1988). *Instrumental analiz*. Gazi Kitabevi, Ankara, 1358.

- Gwenzi, W., Mangori, L., Danha, C., Chaukura, N., Dunjana, N. & Sanganyado, E., (2018). Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. *Science of The Total Environment*, 636, 299-313.
- Habashi, F., (2013). Extractive metallurgy of rare earths. *Canadian metallurgical quarterly*, 52(3), 224-233.
- Han, D. & Row, K. H., (2010). Recent applications of ionic liquids in separation technology. *Molecules*, 15(4), 2405-2426.
- Hidayah, N. N. & Abidin, S. Z., (2017). The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using solid-liquid extraction over liquid-liquid extraction: A review. *Minerals Engineering*, 112, 103-113.
- Hidayah, N. N. & Abidin, S. Z., (2018). The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review. *Minerals Engineering*, 121, 146-157.
- Hoenderdaal, S., Espinoza, L. T., Marscheider-Weidemann, F. & Graus, W., (2013). Can a dysprosium shortage threaten green energy technologies? *Energy*, 49, 344-355.
- Horowitz, A. I., & Panzer, M. J., (2012). High-performance, mechanically compliant silica-based ionogels for electrical energy storage applications. *Journal of Materials Chemistry*, 22(32), 16534-16539.
- <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/>, (07.08.2018).
- <https://arum.ogu.edu.tr/Sayfa/Index/18/nmr-spektroskopi-analiz-birimi>, (05.02.2019).
- [https://chem.libretexts.org/Courses/Purdue/Purdue%3A_Chem_26505%3A_Organic_Chemistry_I_\(Lipton\)/Chapter_5._Spectroscopy/5.3_Nuclear_Magnetic_Resonance_\(NMR\)_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Courses/Purdue/Purdue%3A_Chem_26505%3A_Organic_Chemistry_I_(Lipton)/Chapter_5._Spectroscopy/5.3_Nuclear_Magnetic_Resonance_(NMR)_Spectroscopy), (05.02.2019).
- https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/51390/mod_resource/content/0/NMR%20spektroskopisi.pdf, (05.02.2019).
- <https://www.mee-inc.com/hamm/fourier-transform-infrared-spectroscopy-ftir/>, (06.02.2019).
- http://www.rsc.org/learn-chemistry/content/filerepository/CMP/00/001/304/UV-Vis_Student%20resource%20pack_ENGLISH.pdf, (06.02.2019).
- <https://cmrf.research.uiowa.edu/transmission-electron-microscopy>, (06.02.2019).

- <https://www.lucideon.com/testing-characterization/techniques/bet-surface-area-analysis-bjh-pore-size-volume-analysis>, (07.02.2019).
- https://www.selcuk.edu.tr/ileri_arge/birim/web/sayfa/ayrinti/5874/tr, (26.02.2019).
- <http://www.icp.hacettepe.edu.tr/nedir.shtml>, (01.03.2019).
- <https://www.laboratuvar.com/gida-analizleri/kimyasal-analizler/element-icp-oes-ve-icp-ms-tayini>, (01.03.2019).
- <http://www.mta.gov.tr/v3.0/hizmetler/icp-analiz-laboratuvarlari>, (01.03.2019).
- <https://arum.ogu.edu.tr/Sayfa/Index/69/induktif-eslesmis-plazma-kutle-spektroskopisi-icp-ms>, (01.03.2019).
- <https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/icp/descriptions/icp-oes.html>, (01.03.2019).
- <http://www.marshall.edu/forensics/files/DeWitt-Kelsey-Research-Paper-08072015-Final.pdf>, (01.03.2019).
- http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=shore_durometer_hardness_test, (11.04.2019).
- Ivanova, M., Kareth, S., Spielberg, E., Mudring, A. & Petermann, M., (2015). Silica ionogels synthesized with imidazolium based ionic liquids in presence of supercritical CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, 105, 60-65.
- Jean, E., Villemin, D., Hlaibi, M. & Lebrun, L., (2018). Heavy metal ions extraction using new supported liquid membranes containing ionic liquid as carrier. *Separation and purification technology*, 201, 1-9.
- Jordens, A., Cheng, Y. P. & Waters, K. E., (2013). A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. *Minerals Engineering*, 41, 97-114.
- Jowitt, S. M., Werner, T. T., Weng, Z. & Mudd, G. M., (2018). Recycling of the Rare Earth Elements. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 13, 1-7.
- Kanazawa, Y. & Kamitani, M., (2006). Rare earth minerals and resources in the world. *Journal of alloys and compounds*, 408, 1339-1343.
- Karpińska, M. & Domańska, U., (2018). Liquid-liquid extraction of styrene from ethylbenzene using ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 124, 153-159.

- Kohli, R. (2012). Methods for monitoring and measuring cleanliness of surfaces. *Developments in Surface Contamination and Cleaning*, 107-178.
- Kubota, F., Shimobori, Y., Baba, Y., Koyanagi, Y., Shimojo, K., Kamiya, N., & Goto, M., (2011). Application of ionic liquids to extraction separation of rare earth metals with an effective diglycol amic acid extractant. *Journal of chemical engineering of Japan*, 44(5), 307-312.
- Le Bideau, J., Gaveau, P., Bellayer, S., Neouze, M.-A. & Vioux, A., (2007). Effect of confinement on ionic liquids dynamics in monolithic silica ionogels: ¹H NMR study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(40), 5419-5422.
- Le Bideau, J., Viau, L. & Vioux, A., (2011). Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. *Chemical Society Reviews*, 40(2), 907-925.
- Li, M. H., Yang, Y. Q., Huang, B., Xian, L. U. O., Zhang, W., Ming, H. A. N., & Ru, J. G., (2014). Development of advanced electron tomography in materials science based on TEM and STEM. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24(10), 3031-3050.
- Li, X., Zhang, Z., Yang, L., Tachibana, K. & Hirano, S.-I., (2015). TiO₂-based ionogel electrolytes for lithium metal batteries. *Journal of Power Sources*, 293, 831-834.
- Li, Y., Tian, Y., Hua, Y. & Xu, S., (2013). Europium (III)-doped ionogels with improved luminescent properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 376, 38-42.
- Liu, Y., Chen, J. & Li, D., (2012). Application and perspective of ionic liquids on rare earths green separation. *Separation Science and Technology*, 47(2), 223-232.
- Liu, Y., Zhu, L., Sun, X., Chen, J. & Luo, F., (2009). Silica materials doped with bifunctional ionic liquid extractant for yttrium extraction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(15), 7308-7313.
- Lu, A., Zhang, S., Shan, X.-Q., Wang, S. & Wang, Z., (2003). Application of microwave extraction for the evaluation of bioavailability of rare earth elements in soils. *Chemosphere*, 53(9), 1067-1075.
- Lucci, P., Saurina, J. & Núñez, O., (2017). Trends in LC-MS and LC-HRMS analysis and characterization of polyphenols in food. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 88, 1-24.
- Lunstroot, K., Driesen, K., Nockemann, P., Görrler-Walrand, C., Binnemans, K., Bellayer, S., Le Bideau, J. & Vioux, A., (2006). Luminescent ionogels based on

- europium-doped ionic liquids confined within silica-derived networks. *Chemistry of materials*, 18(24), 5711-5715.
- Marins, J. A., Soares, B. G., Silva, A. A., Hurtado, M. G. & Livi, S., (2013). Electrorheological and dielectric behavior of new ionic liquid/silica systems. *Journal of colloid and interface science*, 405, 64-70.
- Marr, P. C. & Marr, A. C., (2016). Ionic liquid gel materials: applications in green and sustainable chemistry. *Green Chemistry*, 18(1), 105-128.
- Marsh, K., Boxall, J. & Lichtenthaler, R., (2004). Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review. *Fluid Phase Equilibria*, 219(1), 93-98.
- Martinis, E. M., Berton, P., Monasterio, R. P. & Wuilloud, R. G., (2010). Emerging ionic liquid-based techniques for total-metal and metal-speciation analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29(10), 1184-1201.
- Matsumoto, M., Mochiduki, K., Fukunishi, K. & Kondo, K., (2004). Extraction of organic acids using imidazolium-based ionic liquids and their toxicity to *Lactobacillus rhamnosus*. *Separation and purification technology*, 40(1), 97-101.
- McIntosh, A. J., Griffith, J., & Gräsvik, J. (2016). *Methods of synthesis and purification of ionic liquids*. In *Application, Purification, and Recovery of Ionic Liquids*. Elsevier, Washington, 59-99.
- Mizumo, T., Watanabe, T. & Ohno, H., (2008). Thermally stable and proton conductive ionogel based on brønsted acidic ionic liquid with the support of silicate network. *Polymer journal*, 40(11), 1099.
- Nakashima, K., Kubota, F., Maruyama, T. & Goto, M., (2005). Feasibility of ionic liquids as alternative separation media for industrial solvent extraction processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(12), 4368-4372.
- Nayeri, M., Aronson, M. T., Bernin, D., Chmelka, B. F. & Martinelli, A., (2014). Surface effects on the structure and mobility of the ionic liquid C 6 C 1 ImTFSI in silica gels. *Soft Matter*, 10(30), 5618-5627.
- Nayeri, M., Nygård, K., Karlsson, M., Maréchal, M., Burghammer, M., Reynolds, M., & Martinelli, A., (2015). The role of the ionic liquid C 6 C 1 ImTFSI in the sol-gel synthesis of silica studied using in situ SAXS and Raman spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(15), 9841-9848.

- Néouze, M. A., Le Bideau, J., Gaveau, P., Bellayer, S., & Vioux, A., (2006). Ionogels, new materials arising from the confinement of ionic liquids within silica-derived networks. *Chemistry of Materials*, 18(17), 3931-3936.
- Noor, S. a. M., Bayley, P., Forsyth, M. & Macfarlane, D., (2013). Ionogels based on ionic liquids as potential highly conductive solid state electrolytes. *Electrochimica Acta*, 91, 219-226.
- Onghena, B., (2018). *Ionic liquid solvent extraction for the recovery of rare earths and cobalt*. Doktora Tezi, KU Leuven University Arenberg Doctoral School Faculty of Science, Belçika.
- Ozokwelu, D., Zhang, S., Okafor, O., Cheng, W. & Litombe, N., (2017). *Novel Catalytic and Separation Processes Based on Ionic Liquids*. Elsevier, Washington, 258.
- Paiva, A. & Costa, M., (2005). Application of N, N'-tetrasubstituted malonamides to the recovery of iron (III) from chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 77(1-2), 103-108.
- Panigrahi, A., Pilli, S. R. & Mohanty, K., (2013). Selective separation of Bisphenol A from aqueous solution using supported ionic liquid membrane. *Separation and purification technology*, 107, 70-78.
- Park, S. & Kazlauskas, R. J., (2003). Biocatalysis in ionic liquids—advantages beyond green technology. *Current opinion in Biotechnology*, 14(4), 432-437.
- Patil, A. B., Shinde, V. S., Pathak, P. & Mohapatra, P. K., (2015). New extractant N, N'-dimethyl-N, N'-dicyclohexyl-2,(2'-dodecyloxyethyl)-malonamide (DMDCDDEMA) for radiotoxic acidic waste remediation: Synthesis, extraction and supported liquid membrane transport studies. *Separation and purification technology*, 145, 83-91.
- Patterson, J. P., Proetto, M. T. & Gianneschi, N. C., (2015). Soft nanomaterials analysed by in situ liquid TEM: Towards high resolution characterisation of nanoparticles in motion. *Perspectives in Science*, 6, 106-112.
- Pham, T. P. T., Cho, C.-W. & Yun, Y.-S., (2010). Environmental fate and toxicity of ionic liquids: a review. *Water research*, 44(2), 352-372.
- Phuruangrat, A., Yayapao, O., Thongtem, T. & Thongtem, S., (2014). Synthesis and characterization of europium-doped zinc oxide photocatalyst. *Journal of Nanomaterials*, 2014,1-9.

- Radhika, S., Kumar, B. N., Kantam, M. L. & Reddy, B. R., (2010). Liquid–liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents. *Separation and purification technology*, 75(3), 295-302.
- Rajawat, J., & Jhingan, G. (2019). *Mass spectroscopy. In Data Processing Handbook for Complex Biological Data Sources*. Academic Press, Cambridge, 1-20.
- Ratti, R. (2014). Ionic liquids: synthesis and applications in catalysis. *Advances in Chemistry*, 2014, 1-6.
- Riaño, S. & Binnemans, K., (2015). Extraction and separation of neodymium and dysprosium from used NdFeB magnets: an application of ionic liquids in solvent extraction towards the recycling of magnets. *Green Chemistry*, 17(5), 2931-2942.
- Rout, A., Venkatesan, K., Srinivasan, T. & Rao, P. V., (2012). Liquid–liquid extraction of Pu (IV), U (VI) and Am (III) using malonamide in room temperature ionic liquid as diluent. *Journal of hazardous materials*, 221, 62-67.
- Sahrash, R., Siddiqa, A., Razzaq, H., Iqbal, T. & Qaisar, S., (2018). PVDF based ionogels: applications towards electrochemical devices and membrane separation processes. *Heliyon*, 4(11), e00847.
- Sajjadi, S. P., (2005). Sol-gel process and its application in nanotechnology. *Journal of Polymer Engineering and Technology*, 13, 38-41.
- Sanaeishoar, H., Sabbaghan, M. & Mohave, F., (2015). Synthesis and characterization of micro-mesoporous MCM-41 using various ionic liquids as co-templates. *Microporous and Mesoporous Materials*, 217, 219-224.
- Schubert, U., (2015). *Chemistry and Fundamentals of the Sol-Gel Process. The Sol-Gel Handbook*. Wiley, New York, 1–28.
- Sellergren, B. & Hall, A. J., (2001). Fundamental aspects on the synthesis and characterisation of imprinted network polymers. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, 23, 21-57.
- Sharma, P., Gupta, M., Kant, R. & Gupta, V. K., (2015). Formation of a nanorod shaped ionogel and its high catalytic activity for one-pot synthesis of benzothiazoles. *New Journal of Chemistry*, 39(7), 5116-5120.
- Singh, K. & Blümich, B., (2016). NMR spectroscopy with compact instruments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 83, 12-26.

- Singh, M. P., Singh, R. K. & Chandra, S., (2010). Thermal stability of ionic liquid in confined geometry. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(9), 092001.
- Singh, M. P., Singh, R. K. & Chandra, S., (2011). Studies on imidazolium-based ionic liquids having a large anion confined in a nanoporous silica gel matrix. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(23), 7505-7514.
- Singh, M. P., Singh, R. K. & Chandra, S., (2014). Ionic liquids confined in porous matrices: physicochemical properties and applications. *Progress in Materials Science*, 64, 73-120.
- Suli, L. M., Ibrahim, W. H. W., Aziz, B. A., Deraman, M. R. & Ismail, N. A., (2017). A Review of Rare Earth Mineral Processing Technology. *Chemical Engineering Research Bulletin*, 19, 20-35.
- Sun, N., Gao, X., Wu, A., Lu, F. & Zheng, L., (2017). Mechanically strong ionogels formed by immobilizing ionic liquid in polyzwitterion networks. *Journal of Molecular Liquids*, 248, 759-766.
- Sun, X., Luo, H. & Dai, S., (2012). Solvent extraction of rare-earth ions based on functionalized ionic liquids. *Talanta*, 90, 132-137.
- Tian, G.-C., Li, J. & Hua, Y.-X., (2010). Application of ionic liquids in hydrometallurgy of nonferrous metals. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 20(3), 513-520.
- Torriero, A. A., (2015). *Electrochemistry in ionic liquids*. Springer, New York, 351.
- Tyumentsev, M. S., Foreman, M. R. S. J., Ekberg, C., Matyskin, A. V., Retegan, T. & Steenari, B.-M., (2016). The solvent extraction of rare earth elements from nitrate media with novel polyamides containing malonamide groups. *Hydrometallurgy*, 164, 24-30.
- Vander Hoogerstraete, T. & Binnemans, K., (2014). Highly efficient separation of rare earths from nickel and cobalt by solvent extraction with the ionic liquid trihexyl (tetradecyl) phosphonium nitrate: a process relevant to the recycling of rare earths from permanent magnets and nickel metal hydride batteries. *Green Chemistry*, 16(3), 1594-1606.
- Vander Hoogerstraete, T., Onghena, B. & Binnemans, K., (2013). Homogeneous liquid-liquid extraction of metal ions with a functionalized ionic liquid. *The journal of physical chemistry letters*, 4(10), 1659-1663.

- Vander Hoogerstraete, T., Wellens, S., Verachtert, K. & Binnemans, K., (2013). Removal of transition metals from rare earths by solvent extraction with an undiluted phosphonium ionic liquid: separations relevant to rare-earth magnet recycling. *Green Chemistry*, 15(4), 919-927.
- Verma, Y. L., Tripathi, A. K., Singh, V. K., Balo, L., Gupta, H., Singh, S. K., & Singh, R. K., (2017). Preparation and properties of titania based ionogels synthesized using ionic liquid 1-ethyl-3-methyl imidazolium thiocyanate. *Materials Science and Engineering: B*, 220, 37-43.
- Vernon-Parry, K., (2000). Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review*, 13(4), 40-44.
- Visser, A. E. & Rogers, R. D., (2003). Room-temperature ionic liquids: new solvents for f-element separations and associated solution chemistry. *Journal of Solid State Chemistry*, 171(1-2), 109-113.
- Voncken, J., (2016). The Ore Minerals and Major Ore Deposits of the Rare Earths. *The Rare Earth Elements*, 15-52.
- Wang, J., Chen, G., Xu, S., Yin, Z. & Zhang, Q., (2016). Solvent extraction of rare earth ions from nitrate media with new extractant di-(2, 3-dimethylbutyl)-phosphinic acid. *J. Rare Earths*, 34, 724-730.
- Wang, S., Hsia, B., Alper, J. P., Carraro, C., Wang, Z., & Maboudian, R., (2016). Comparative studies on electrochemical cycling behavior of two different silica-based ionogels. *Journal of Power Sources*, 301, 299-305.
- Wang, W., Yang, H., Cui, H., Zhang, D., Liu, Y. & Chen, J., (2011). Application of bifunctional ionic liquid extractants [A336][CA-12] and [A336][CA-100] to the lanthanum extraction and separation from rare earths in the chloride medium. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(12), 7534-7541.
- Wasserscheid, P. & Welton, T., (2008). *Ionic liquids in synthesis*. John Wiley & Sons, New York, 721.
- Wellens, S., Goovaerts, R., Möller, C., Luyten, J., Thijs, B. & Binnemans, K., (2013). A continuous ionic liquid extraction process for the separation of cobalt from nickel. *Green Chemistry*, 15(11), 3160-3164.
- Wheatcroft, L., Özkaya, D., Cookson, J. & Inkson, B. J., (2018). Towards in-situ TEM for Li-ion Battery Research. *Energy Procedia*, 151, 163-167.

- Xie, Z. L., Jeličić, A., Wang, F. P., Rabu, P., Friedrich, A., Beuermann, S., & Taubert, A., (2010). Transparent, flexible, and paramagnetic ionogels based on PMMA and the iron-based ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrachloroferrate (III)[Bmim][FeCl₄]. *Journal of Materials Chemistry*, 20(42), 9543-9549.
- Yang, F., Kubota, F., Baba, Y., Kamiya, N. & Goto, M., (2013). Selective extraction and recovery of rare earth metals from phosphor powders in waste fluorescent lamps using an ionic liquid system. *Journal of hazardous materials*, 254, 79-88.
- Yang, Z. & Pan, W., (2005). Ionic liquids: Green solvents for nonaqueous biocatalysis. *Enzyme and Microbial Technology*, 37(1), 19-28.
- Yıldız, A., Genç, Ö. & Bektaş, S., (1997). *Enstrümantal Analiz Yöntemleri*. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 273.
- Yun, X., Liansheng, X., Jiying, T., Zhaoyang, L. & Li, Z., (2015). Recovery of rare earths from acid leach solutions of spent nickel-metal hydride batteries using solvent extraction. *Journal of Rare Earths*, 33(12), 1348-1354.
- Zhanheng, C., (2011). Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. *Journal of Rare Earths*, 29(1), 1-6.
- Zhao, D. (2007). *Design, synthesis and applications of functionalized ionic liquids*. Doktora Tezi, Lausanne Federal Politeknik Yüksekokulu, Lausanne.
- Zhao, H., Xia, S. & Ma, P., (2005). Use of ionic liquids as ‘green’ solvents for extractions. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 80(10), 1089-1096.
- Zhao, P., Yang, F., Zhao, Z., Liao, Q., Zhang, Y., Chen, P., Guo, W., & Bai, R., (2017). A simple preparation method for rare-earth phosphate nano materials using an ionic liquid-driven supported liquid membrane system. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 54, 369-376.
- Zhou, B., Li, Z. & Chen, C., (2017). Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies. *Minerals*, 7(11), 203.
- Zhou, T., Gao, X., Lu, F., Sun, N. & Zheng, L., (2016). Facile preparation of supramolecular ionogels exhibiting high temperature durability as solid electrolytes. *New Journal of Chemistry*, 40(2), 1169-1174.
- Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L. & Joy, D. (2006). *Scanning microscopy for nanotechnology*, Springer, New York, 522.

- Zhu, X., Zhang, H. & Wu, J., (2014). Chemiresistive ionogel sensor array for the detection and discrimination of volatile organic vapor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 202, 105-113.
- Zinatloo-Ajabshir, S., Salavati-Niasari, M., Sobhani, A. & Zinatloo-Ajabshir, Z., (2018). Rare earth zirconate nanostructures: Recent development on preparation and photocatalytic applications. *Journal of alloys and compounds*, 767, 1164-1185.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Sahra DANDIL
Doğum Yeri ve Tarihi : Çankaya 06/02/1987

Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü (2006 – 2010)
Yüksek Lisans Öğrenimi : Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (2010 – 2013)

İş Deneyimi

Stajlar : Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (Laboratuvar Stajı)
Ankara Set Çimento Fabrikası (İşletme Stajı)

Projeler

1. Hegzagonal Bor Nitrürün Alüminyum, Magnezyum ve Paslanmaz Çelik Yüzeyler Üzerine Kaplanması ve Kaplanmış Yüzeylerin Karakterizasyonu. Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi. Proje No: 2018-01.BŞEÜ.03-12. Araştırmacı. (2018 -). ULUSAL
2. Bor Nitrür Nanosheet Köpük Kompozitlerinin Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorban Olarak Kullanılabilirliği. Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi. Proje No: 2018-01.BŞEÜ.03-06. Araştırmacı. (2018 -). ULUSAL
3. Eco-Friendly Farming For Future. Avrupa Birliği Projesi. Proje No: 2017-1-TR01-KA202-046188. Teknisyen. (2018 -). ULUSLARARASI
4. Nadir Toprak Metallerinin Ekstraksiyon ve Ayırıştırılmasında Ayırma Ortamı (Membran)Olarak Yeni İyonik Sıvı Hibrit Malzemelerin Sentezlenmesi. Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi. Proje No: 2017-01.BŞEÜ.03-03. Araştırmacı. (2017 -). ULUSAL

5. E-Learning Platform for Medical Informatics to Improve Vocational and ICT Practice. Avrupa Birliği Projesi. Proje No: 2015-1-TR01-KA202-022634. Teknisyen. (2015 - 2018). ULUSLARARASI
6. Transparan Süperhidrofilik ve Süperhidrofobik Yüzeylerin Sentezi ve Özelliklerinin Geliştirilmesi. Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi. Araştırmacı. (2012 - 2013). ULUSAL
7. Mühendislik Bilim Okulu. Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu projesi. Araştırmacı. (2012 - 2013). ULUSAL

Çalıştığı Kurumlar : Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi (2011 -)

İletişim

Adres : Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü, Gülümbe Kampüsü 11230 -
BİLECİK

E-Posta Adresi : sahra.ugur@bilecik.edu.tr

Akademik Çalışmaları

1.Uluslararası hakemli dergilerde yayınlanan makaleler

1. **Dandıl Sahra**, Akın Şahbaz Deniz, Açıkgöz Çağlayan. Equilibrium and Kinetic Studies of Reactive Black 8 Adsorption onto Crosslinked Chitosan Beads. Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 13: 1-7 (2019).
2. Akın Şahbaz Deniz, **Dandıl Sahra**, Açıkgöz Çağlayan. Kinetic Studies On The Removal Of Reactive Blue 49 Dye From Aqueous Solution Onto Chitosan-Activated Sludge Composite Particles. Biological and Chemical Research, 6: 19-29 (2019).
3. Akın Şahbaz Deniz, **Dandıl Sahra**, Açıkgöz Çağlayan. Removal Of Dimozol Red Dye By Adsorption Onto Chitosan/Marble Powder Composite: Adsorption Kinetics And Isotherms. Journal of Engineering Research and Applied Science, 7 (2): 869-877 (2018).

4. **Dandil Sahra**, Akin Şahbaz Deniz, Açıköz Çağlayan. Investigation On Surface Characteristics Of Uncalcinated Andcalcinated Mussel Shells. New Trends and IssuesProceedings on Advancesin Pure and Applied Sciences, 9: 52-57 (2017).
5. Alvarez Vicente Jorge, **Dandil Sahra**, Banerjee Dipanjan, Gunaratne Hq Nimal, Gray Suzanne, Felton Solveig, Srinivasan Geetha,Kaczmarek Anna M, Van Deun Rik ,Nockemann Peter. Easily Accessible Rare-Earth-Containing Phosphonium Room-Temperature Ionic Liquids: EXAFS, Luminescence, And Magnetic Properties. The Journal of Physical Chemistry B, 120 (23), 5301–5311 (2016).

2. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (Proceeding) basılan bildiriler.

1. Akin Sahbaz Deniz, **Dandil Sahra**, Acikgoz Caglayan. Valorization of Adsorption Isotherms of Crystal Violet Dye Removal from Aqueous Solutions by Waste Activated Sludge. 4th International Symposium on Multidisciplinary Studies (ISMS), 26-27 April 2018, Paris, Fransa.
2. Akin Sahbaz Deniz, **Dandil Sahra**, Uysal Selma, Orenay Ozan, Acikgoz Caglayan. Equilibrium and kinetic studies of reactive black 8 adsorption onto crosslinked chitosan beads. International Eurasian Conference On Biological and Chemical Sciences (EURASIANBIOCHEM 2018) 26-27 April 2018, Ankara.
3. **Dandil Sahra**, Akin Sahbaz Deniz, Uygun Deniz, Unal Behanur Tugba, Acikgoz Caglayan. Isotherm and kinetic studies on removing of anionic textile dye using waste seafood shells. International Eurasian Conference On Biological and Chemical Sciences (EURASIANBIOCHEM 2018) 26-27 April 2018, Ankara.
4. **Dandil Sahra**, Akin Sahbaz Deniz, Acikgoz Caglayan. Chitosan-mussel shell composites as a novel adsorbent to remove Reactive Blue 49 dye from aqueous solution: Kinetic study. 3rd International Conference on Engineering Technology and Applied Sciences Congress (ICETAS2018) 17-21 July 2018, Skopje, Macedonia.
5. **Dandil Sahra**, Akin Sahbaz Deniz, Acikgoz Caglayan. Kinetic studies on the removal of Reactive Blue 49 dye from aqueous solution onto chitosan-

activated sludge composite particles. 3rd International Conference on Engineering Technology and Applied Sciences Congress (ICETAS2018) 17-21 July 2018, Skopje, Macedonia.

6. **Dandil Sahra**, Akin Sahbaz Deniz, Acikgoz Caglayan. Production and Characterization of Active Carbon Obtained from Active Sludge by Chemical Activation. 3 rd International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition 12- 15 Sept 2017, Kusadasi, Turkey.
7. Akin Sahbaz Deniz, **Dandil Sahra**, Acikgoz Caglayan. An efficient removal of Dimozol Red from waste water by adsorption onto chitosan/marble powder composite: a novel low-cost adsorbent. 15th International Conference on Environmental Science And Technology (CEST 2017) 31 Aug – 2 Sept 2017) Rhodes, Greece.
8. **Dandil Sahra**, Akin Sahbaz Deniz, Acikgoz Caglayan. Investigation on surface characteristics of uncalcinated and calcinated mussel shells. 3rd Global Conference on Materials Sciences 28- 30 Aug 2017, Istanbul, Turkey.
9. **Dandil Sahra**, Akin Sahbaz Deniz, Acikgoz Caglayan. Removal of Reactive Blue 221 dye by adsorption onto Crosslinked Chitosan Particles: Kinetic Studies. (ICOCEE – CAPPADOCIA 2017) (08- 10 May 2017), Nevsehir, Turkey.
10. Bicer Ahmet, **Dandil Sahra**. Synthesis and Characterization of Superhydrophobic and Transparent Thin Films Based on Nanoparticle. 2nd International Conference on Environmental Science and Technology (14- 17 May 2014), Antalya, Turkey.

3. Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan bildiri kitabında basılan bildiriler

1. **Dandil Sahra**, Biçer Ahmet. Cam Yüzeylerde Elde Edilen Süperhidrofobik ve Transparan Özellikler Üzerine Farklı Nanopartikül Konsantrasyonlarının ve Çözeltilerin Etkisi. 11. ULUSAL KİMYA MÜHENDİSLİĞİ KONGRESİ (UKMK 2014) 02- 05 Sept 2014, Eskişehir, Turkey.

Tarih:29/04/2019