

**T.C.**  
**BİLECİK ŐEH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ KOORDİNATÖRLÜĞÜ**

**2017-01.BŐEÜ.03-03**

**NADİR TOPRAK METALLERİNİN EKSTRAKSİYON VE AYRIŐTIRILMASINDA**  
**AYIRMA ORTAMI (MEMBRAN) OLARAK YENİ İYONİK SIVI HİBRİT**  
**MALZEMENİN SENTEZLENMESİ**

**SONUÇ RAPORU**

**PROJE PERSONELLERİ**

**Proje Yürütücüsü**

**Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ**

**Yardımcı Araőtirmacı**

**Arş. Gör. Sahra DANDIL**

**MART,2019**

**BİLECİK**

## ÖZET

Bu proje, malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvının (MalFIL), nadir toprak metallerinin, nadir toprak metallerini içeren gerçek atık ürünlerinden yola çıkarak asidik besleme çözeltilerinden seçici ve verimli bir şekilde ayrılma yeteneklerini araştırılmıştır. İyonik sıvı sisteminin ekstraksiyon verimliliğinin, hem tek tek metaller hem de çoklu metal içeren karışımlar için test edilmiştir. Ayrıca iyonik sıvı, katı forma getirilerek, katı formun da nadir toprak metallerini ayırma etkinliği test edilmiştir. 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 NTE'ler 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 görüldü. Membran sistem çalışmalarında besleme fazı olarak 1 M HCl içinde bulunan Eu/Zn karışımı için alıcı faz olarak 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanıldığında, % 46 oranında Zn(II)'nin alıcı faza geçerek Eu(III)'den ayrılabilirdiği tespit edildi.

## **İÇİNDEKİLER**

**1. GİRİŞ**

**2. LİTERATÜR ÖZETİ**

**3. MATERYAL VE METOT**

**4. SONUÇLAR VE YORUM**

**6. KAYNAKLAR**

## 1. GİRİŞ

İyonik sıvı (IL)'ler 100°C' nin altında eriyen tuzlardır. IL'ler anyonlardan ve katyonlardan oluşmaktadırlar. IL'ler yüksek iyonik iletkenlik, yüksek termal ve elektrokimyasal kararlılık, düşük buhar basıncı, uçucu olmama, geniş sıvılaştırılma aralığı ve çeşitli organik / inorganik materyalleri çözme yeteneği gibi dikkat çekici özelliklere sahiptirler. Bu üstün özelliklere sahip sıvılar, farklı mühendislik dallarında ve kimyada hemen hemen her alanda kendine kullanım alanı bulmaktadır. IL'ler, bu kullanım alanlarında, konvansiyonel sistemlere kıyasla hem daha etkin olmakta hem de daha çevre dostu özellikler göstermektedir.

IL'ler, ihmal edilebilir buhar basıncı, iyi termal kararlılık, yüksek iyonik iletkenlik, geniş elektrokimyasal potansiyel, iyi çözünürlük ve yüksek esneklik gibi birçok kullanışlı özellik sergilemektedirler. Sıvı haldeyken, iyonik sıvıların basit sıvılar olmadığını belirtmek önemlidir (He ve Alexandridis 2016). Malzemelerde IL'lerin özelliklerinden yararlanma amacının yanı sıra, sıvı nitelikleri, şekillendirme gereklilikleri nedeniyle kullanımlarını sınırlandırmaktadır. Çoğu cihazda olası sızıntılar ve minyatürleşme engelleri bunlar arasında sayılabilir (Le Bideau, Gaveau ve ark. 2007). Günümüzde, üstün özelliklerini korurken, katı cihazlarda IL'lerin immobilize etmek için bir ihtiyaç bulunmaktadır. Bu amaca yönelik olarak kullanılacak yöntemlerden biri, bir yüzeyin adsorbe edilmiş bir film olarak kullanıldığı bir desteği emdirme yapmaktır. Hareketsizleştirilmenin başka bir yolu, IL boyunca sızan ve iyonojel (veya iyon jeli) adı verilen materyalin katı benzeri davranışından sorumlu olan üç boyutlu bir ağı oluşturulmasıdır (Le Bideau, Viau ve ark. 2011).

Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği nadir toprak element (NTE)'leri 15 lantanit grup elementinin (lantandan lütesyuma 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; B. Zhou, Li, & Chen, 2017).

NTE'ler, modern teknolojinin birçok problemine çözüm getiren ve geniş bir uygulama alanı sunan mükemmel elektronik, optik, katalitik ve manyetik özelliklere sahiptirler (B. Zhou et al., 2017). Yakıt hücreleri, cep telefonları, ekranlar, yüksek kapasiteli piller, rüzgar enerjisi üretimi için sabit mıknatıslar, yeşil enerji cihazları gibi yeni nesil birçok elektronik ve gelişmiş teknolojik üründe kullanılmaktadır (Chelgani, Rudolph, Leistner, Gutzmer, & Peuker, 2015). Gelecek yıllarda artan yeşil enerji piyasası ile birlikte, NTE'lere olan talebin sürekli olarak artacağı tahmin edilmektedir (B. Zhou et al., 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, metaller veya metaller grubu) listesini yayınlamaktadır. Avrupa'nın yüksek ithalat bağımlılığı, düşük ikame ve geri dönüşüm oranı ile üretimini yapamadığı NTE'lerin, özellikle ANTE'lerin bu listede yer alması dikkat çekmektedir (Chelgani et al., 2015).

Dünya genelinde talebin hızla artması ve kullanım alanlarının artması arzı zorlamaktadır. Ayrıca, bu elementlerin yüksek oranda artan fiyatları dünyanın yakında nadir toprak elementleri açısından ciddi sıkıntılarla karşı karşıya kalabileceğini göstermektedir. Yüksek saflıktaki nadir toprak metalleri ve ürünlerine talebin artmasıyla, dikkatler yüksek saflıkta metallerin elde edilmesinde uygulanan ekstraksiyon ve ayırma metotlarına çevrilmiştir.

Proje çalışmasında, kritik öneme sahip NTE'lerin bir IL ile çevre dostu bir şekilde ayrılması ve ayırma için uygulanacak yöntemlerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Çalışma kapsamında, yeni bir IL olarak malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş bir IL (MalFIL) sentezlenmiştir. Sıvı/sıvı ekstraksiyon yöntemi ile bu IL' nin NTE'leri, NTE karışımlarını ve diğer grup metallerini ayırma etkinliği incelenmiştir. Ayrıca bu IL, sıvı formun dezavantajlarını ortadan kaldırmak amacıyla jel formuna getirilmiştir. Sentezlenen iyonojeller ile bir membran sistemi tasarlanmış ve NTE ayırımında uygulanabilirliği çalışılmıştır.

## 2. NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ

NTE'ler periyodik cetveldeki 17 elementin yer aldığı bir element serisidir. Bu seri; lantan (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 lutesyum (Lu)'un yer aldığı 15 metalik lantanit elementinin yanı sıra skandiyum (Sc) ve itriyum (Y) elementlerini içermektedir (B. Zhou et al., 2017; Zinatloo-Ajabshir, Salavati-Niasari, Sobhani, & Zinatloo-Ajabshir, 2018).

NTE'ler genellikle ana metallerin mineral yataklarında ana metallerle birlikte ya da nadir toprak yataklarında bulunurlar (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 et al., 2013). Jeokimyasal özellikleri sebebiyle yer kabuğunda dağınık halde bulunmakta ve bir arada olma eğilimindedirler (Zinatloo-Ajabshir et al., 2018). NTE'lerden Pm doğada kendiliğinden oluşmamaktadır. Bunun dışındaki elementlerin ise isimlerinin aksine yer kabuğundaki miktarları, gümüş ve altın gibi yaygın ve bol bulunduğu bilinen bazı elementlerden fazladır (Şekil 2.2) (Gwenzi et al., 2018). Diğer bir deyişle; nadir toprakların doğada nadir olarak bulunmadığı bilinmektedir. Bu durum, HNTE'ler için daha doğrudur, ANTE'ler daha az yaygın şekilde bulunmaktadırlar. (Kanazawa & Kamitani, 2006).

Elektron kabuğunun yapısına bağlı olarak NTE'ler, hafif nadir toprak elementleri (HNTE) ve ağır nadir toprak elementleri (ANTE) olmak üzere iki gruba ayrılmaktadırlar. Fakat, hangi elementin HNTE hangisinin ANTE olduğuyula 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 HNTE olarak sınıflandırılırken, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ve Lu ANTE sınıfına dahil edilmektedir. Lantanitlere benzer özellikleri nedeniyle NTE olarak sınıflandırılan Sc ve Y'den ise Y, ANTE'lere benzer özellikler taşıdığından ANTE olarak sınıflandırılmaktadır. Sc ise diğer NTE'ler ile aynı maden yatağından çıkarılmadığından HNTE ya da ANTE olarak bir sınıflandırmaya dahil edilmemektedir (B. Zhou et al., 2017).

NTE taşıyan mineraller, kuru arazilerden çıkan mineralli kayalar veya sulu rezervlerden kazılmış olan alüvyon yatağı gibi maden rezervlerinde bulunurlar. Farklı yerlerde oluşmuş minerallerin özellikleri bileşimleri açısından farklılık göstermektedir (Hidayah & 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 et al., 2013). NTE'den başka, benzer özelliklere sahip diğer elementler de NTE'ler ile aynı minerallerde bulunurlar. Bununla birlikte, kayacı oluşturan minerallerin çoğunda NTE konsantrasyonu ticari kullanım için ekonomik olarak yeterli değildir (Hidayah & Abidin, 2018). Bugüne kadar keşfedilmiş nadir toprak minerallerinin birçoğu 10 ila 300 ppm arasında değişen çok düşük konsantrasyonlarda NTE içermektedirler (Jordens et al., 2013).

NTE'lerin üstün özellikleri, kullanıldıkları son ürünlere özel manyetik, lüminesans ve mukavemet özellikleri sağlamaktadır (Jowitt et al., 2018). Mükemmel fonksiyonel malzemeler olarak büyük talep gören nadir toprak ürünleri (W. Wang et al., 2011), üstün optik, elektrik ve manyetik özellikleri nedeniyle NTE'ler enerji, petrokimya endüstrisi, savunma sanayi ve yüksek teknoloji ürünü malzemeler gibi birçok alanda önemli rol oynamaktadırlar (J. Wang, Chen, Xu, Yin, & Zhang, 2016). Esas olarak yüksek saflıktaki nadir toprak kimyasalları için hammadde olarak kullanıldığı da belirtilen nadir topraklar, mıknaatıslar 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, Kumar, Kantam, & Reddy, 2010). Nadir toprak fosforlar, X-ışınının yanı sıra, yüksek verim, keskin emisyon hatları ve benzersiz parlaklık özelliklerine sahip oldukları için yeni nesil düz ekran ekranlar, plazma ekranları ve diğer ekranlarda bulunmaktadır ve en sık kullanılanları yeşil, mavi ve kırmızı fosforlardır.

Son yıllarda yapılan bir çalışmada, NTE pazarları genel olarak dokuz sektöre ayrılmaktadır. Bunlar; katalizörler, cilalama, cam, fosfor ve pigmentler, metalurji, piller, mıknaatıslar, seramikler ve diğerleri şeklinde sıralanabilmektedir. Küresel NTE tüketiminde katalizörlerin en büyük paya sahipken onu mıknaatıslar, cilalama ve diğerlerinin takip ettiği belirtilmiştir (B. Zhou et al., 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, mıknaatıslar 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 et al., 2013).

Son yıllarda yaşanan, geleneksel enerji kaynaklarından temiz enerjiye geçiş, önümüzdeki yıllarda Dünya çapında NTE'ye olan talebin sürekli artmasına neden olacaktır. Böylece, NTE üretimi için daha yüksek bir talep ortaya çıkaracak ve uzun vadede istikrarlı bir tedarik zincirine ihtiyaç duyulacaktır. Bazı araştırmacılara göre, dünya çapında NTE talebinin yıllık büyüme hızının 2020 yılına kadar % 5 oranında artması beklenmekte ve gelişmekte olan temiz enerji piyasası ile birlikte uzun bir süre daha büyümeye devam edeceği tahmin edilmektedir (B. Zhou et al., 2017).

### 3. İYONİK SIVILAR

IL'ler, düşük sıcaklıkta ( $< 100$  °C) sıvı olarak bulunan bir organik tuz grubudur (H. Zhao et al., 2005). Bazı kaynaklar, erime sıcaklığı  $20^{\circ}\text{C}$ 'nin altında olduğunda, oda sıcaklığı IL'ler (RTIL) olarak adlandırıldıklarına yer vermektedir (Andrzejewska, Marcinkowska, & Zgrzeba, 2017). Yaygın kullanımda ortam sıcaklığı IL'ler ve RTIL olarak da adlandırılan IL'ler, ortam sıcaklığında sıvı formda bulunmaktadır (Tian, Li, & Hua, 2010).

İhmal edilebilir bir buhar basıncı, iyi termal kararlılık, ayarlanabilir viskozite, su ve organik çözücülerle karışabilirlik ve çeşitli organik bileşikler ve metal iyonları için iyi ekstrakte edilebilirlik gibi IL'lerin benzersiz özellikleri temel olarak özel yapılarına bağlıdır. IL'lerin yanıcı ve uçucu olmayan doğası, onları daha güvenli süreçlerin geliştirilmesi için mükemmel bir seçenek haline getirmektedir. Ayrıca, IL'lerin polaritesi, hidrofobisitesi, viskozitesi ve diğer kimyasal ve fiziksel özellikleri katyonik veya anyonik bileşenlerin değiştirilmesi ile düzenlenebilir. IL'ler, potansiyel uygulamalarını arttıran bu ayarlanabilir doğadan dolayı "tasarımcı çözücüler" olarak kabul edilir (Han & Row, 2010). 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 & Row, 2010).

IL'ler iyonlardan oluştuğundan, IL karakteristikleri (örneğin, hidrofobik ve hidrofilik özelliği) anyon tipinin değiştirilmesi ya da katyona eklenen alkil gruplarının uzunluğunun veya sayısının değiştirilmesi ile önemli ölçüde ayarlanabilmektedir (Visser & Rogers, 2003). Bu faktörler tuzun, kristalin formunun kafes enerjisini azaltma eğilimindedir ve dolayısıyla erime noktasını düşürmektedir. IL'lerin erime noktasının  $100^{\circ}\text{C}$ 'nin altında olması gerekmektedir. IL'ler ile inorganik tuzların erime noktaları kıyaslandığında (örneğin; NaCl için  $803^{\circ}\text{C}$  ve 1-propil-3-metilimidazolyum klorür için  $60^{\circ}\text{C}$ ) erime sıcaklığındaki azalmanın, küçük inorganik katyonların, büyük asimetrik organik katyonlarla değiştirilmesiyle gerçekleştiği belirlenmiştir. Diğer bir önemli fiziksel özellikleri yoğunluktur. Bilinen IL'lerin çoğu sudan daha yoğundur ve  $1 - 1,6 \text{ g cm}^{-3}$  arasında değişen değerlere sahiptir. Ayrıca, IL'ler 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 IL'lerin yüzey gerilimleri sudan küçük ( $20^{\circ}\text{C}$ 'de  $72.7 \text{ Nm}^{-1}$ ) fakat n-

alkanlarınkinden (20°C’de pentan için 16.0 Nm<sup>-1</sup> ve dodekan için 25.6 Nm<sup>-1</sup>) büyüktür. (Marsh et al., 2004).

Son yıllarda, “yeşil kimya” kavramı birçok alanda bilim adamları arasında iyi bilinir hale gelmiştir. Özellikle sentez, kataliz ve ayırma işlemlerinde kullanılan uçucu organik bileşiklerin yerini alabilen yeni çözücülerin araştırılması büyük ilgi çekmiştir (Nakashima, Kubota, Maruyama, & Goto, 2005). İyonik sıvılar, “yeşil” alternatifler olarak organik çözücüler yerine birçok araştırmaya konu olmuşlardır. İhmal edilebilir buhar basınçları nedeniyle yeniden kullanılması, organik çözücülerden daha verimli ve daha kolay olmaktadır (Park & Kazlauskas, 2003). Bunun yanı sıra IL’ler 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 et al., 2017).

#### 4. LİTERATÜR ÖZETİ

Wellens ve arkadaşları, triheksil (tetradesil) fosfonyum klorür (Cyphos<sup>®</sup> IL 101) IL kullanılarak Co'nun Ni'den seçici ekstraksiyonu için sürekli bir IL ekstraksiyon prosesi geliştirilmişlerdir. Solvent ekstraksiyon proseslerinde IL'lerin yüksek viskozitelerinden dolayı, diluentsiz kullanılmalarının pratik olmadığını vurgulamışlardır. Bu çalışmada Co'nun Ni'den ayrılması için geliştirilen sürekli solvent ekstraksiyon prosesinde IL'yi organik diluentsiz 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<sup>®</sup> IL 101, fazların hacim oranını sabit tutmak ve IL fazının viskozitesini azaltmak için su ile (yaklaşık ağırlık olarak % 14) doyurulmuştur. Beş adet mikser settler reaktör kullanılmıştır. İlk reaktör Co - Ni besleme çözeltisi ile doldurulurken diğerleri su ile doldurulmuştur. İlk reaktöre IL'nin pompalanmasıyla fazlar karıştırılarak ayırım 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 kobalt (> % 99.8) ve nikel (> % 99.5) akımları vermiştir. Sıyırma işleminden sonra IL yenilenmiştir. Çalışmada IL'lerin, endüstriyel olarak uygulanan solvent ekstraksiyon işlemlerinde, en modern endüstriyel işlemlerden eşit veya daha az sayıda mikser settler aşaması ile uygulanabileceğini 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 et al., 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 ANTE'leri, 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  $pH_{\text{equilibrium}}=2.01$ 'da 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 ve Gd ekstraksiyonu için olumlu etki yaratırken Y ekstraksiyonu için olumsuz etki göstermiştir. Sıyırılabilirlik La> Gd> Y şeklinde belirtilmiştir. Organik fazdan tam olarak sıyırılma işlemi

La, Gd ve Y için sırasıyla 0.01, 0.12 ve 0.76 mol/L olarak gerçekleştirilmiştir (J. Wang et al., 2016).

Radhika ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada Tb, Dy, Ho, Y, Er, Yb ve Lu gibi yedi ağır nadir toprak karışımının ve La, Ce, Pr ve Nd gibi dört hafif nadir toprak için sıvı-sıvı ekstraksiyonu incelenmiştir. Bu çalışmanın amacı; HNTE'ler ve ANTE'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 bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfinik asit (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. ANTE'lerin birinin veya grup olarak birkaçının ayrılması ve ANTE'lerin HNTE'lerden ayrılması 3 – 5 M asit konsantrasyonu aralığında çalışılmıştır. Metallerin farklı ekstraksiyon etkilerine göre dağılım katsayıları (D) ve ayırma faktörleri ( $\beta$ ) belirlenmiştir. Zaman,  $H_3PO_4$  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 et al., 2010).

Hoogerstraete ve arkadaşı, triheksil(tetradesil)fosfonyum nitrat [ $P_{66614}$ ][ $NO_3$ ] IL ile nadir toprakların ekstraksiyonu ve bunların Ni ya da Co'dan ayrılması için bir solvent ekstraksiyon prosesi geliştirmişlerdir. La ve Sm'nin Ni ya da Co'dan solvent ekstraksiyonu ile ayırımının, 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.  $164 \text{ g L}^{-1}$  Co (II) ile  $84 \text{ g L}^{-1}$  Sm (III) ve  $251 \text{ g L}^{-1}$  Ni (II) ile  $61 \text{ g L}^{-1}$  La (III) içeren besleme çözeltileri ile çalışılmıştır. Nadir topraklar için % 99'dan fazla ekstraksiyon yüzdesi elde edilmiştir. IL'nin tamamen sıyrılması ve yenilenmesi, saf su ile gerçekleştirilmiştir. Trivalent nadir toprak iyonları ikidişli nitrat ligandları ile anyonik kompleksler oluşturabilirken diğer birçok elementin oluşturamadıklarını ve bu nedenle, geçiş metali iyonlarını geride bırakarak, konsantre bir sulu nitrat çözeltilisinden seçici olarak elde edilebildiklerini belirtmişlerdir (Vander Hoogerstraete & Binnemans, 2014).

Yang ve arkadaşları, atık floresan lambalardaki fosfor tozlarından NTE'lerin IL'ler kullanılarak solvent ekstraksiyonu ile geri kazanımını incelenmiştir. İlk olarak, atık fosfor tozundan NTE'lerin asit liçi çalışılmıştır. Y ve Eu asit çözeltisinde kolayca çözünürken diğerleri önemli miktarda enerji gerektirdiği belirtilmiştir. Tüm NTE'lerin liçinginin tamamlanması için yüksek sıcaklık gerektiğinden, ihmal edilebilir buhar basıncı ile IL'ler 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. 1-bütil-3-metilimidazolyum bis(triflorometilsulfonil)imid ([C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]) 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 et al., 2013).

Yun ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, nadir toprakların atık Ni-MH bataryaların liç çözeltilerinden ekstraksiyonunu, bir birincil amin ekstraktant olan N1923 kullanılarak incelemiştir. 125 mL'lik ayırma hunisi sıcaklık kontrollü su banyosuna yerleştirilmiştir. Metal ekstraksiyon dağılım izotermlerini 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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, Liansheng, Jiying, Zhaoyang, & Li, 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. Tetrabütülmalonamid, referans malonamid olarak kullanılmıştır. Tetrabütülmalonamid 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 <sup>152</sup>Eu'nun dağılım oranı üzerindeki etkisi bu tetraamid için çalışılmış ve ekstrakte edilen metal komplekslerinin potansiyel bileşimleri önerilmiştir. Nitrik asit 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'-tetrabütülmalonamid) için gözlenmiştir. Bu çalışmada, üç değerlikli lantanitler için malonamidlerin afinitesinin, ekstraktant molekül içindeki amid gruplarının sayısının artırılmasıyla önemli ölçüde artırılacağı açıkça gösterilmiştir (Tyumentsev et al., 2016).

Patil ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, N,N'-dimetil-N,N'-disikloheksil-2,(2'-dodesiloksietil)-malonamid (DMDCDEMA) sentezlemişlerdir. Sentezlenen ürün, radyotoksik metal iyonlarının (<sup>241</sup>Am, <sup>237</sup>Np, <sup>239</sup>Pu, <sup>233</sup>U) ekstraksiyonu ve bu iyonların bir SLM' den 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. SLM ise; politetrafloroetilen (PTFE) membranların n-dodekan içindeki DMDCDEMA'ya daldırılması ile hazırlanmıştır. Membran sistemi, iki bölmeli bir cam hücrede, 3.73 cm<sup>2</sup>'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, SLM sisteminde membran gözeneklerinde malonamidlerin birikimini engellediği belirtilmiştir. Çalışma, nispeten kolay sentezin ve bunun membran bazlı ayırmalarda uygulanmasının,

rad-yotoksik atık iyileştirme işlemlerinde ölçek büyütme işlemlerinde uygulanabileceğini göstermiştir (Patil, Shinde, Pathak, & Mohapatra, 2015).

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 IL 1-büt-3-metilimidazolyum klorür (bromür) (BMIMCl(Br)) içerdikleri belirtilmiştir. 1 g BMIMCl kütlece % 30 – 45 arasında zwitteriyon 3- (1-vinil-3-imidazolyo) propansülfonat içeren karışım tam çözünme için 80 °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 IL 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 IL çözücü arasında iyon-dipol etkileşimine sebep olan güçlü bir etkileşime girdikleri belirtilmiştir. Basınç dayanımı ve gerilme dayanımı sırasıyla 58 MPa ve 2.3M Pa’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 et al., 2017).

Mizumo ve arkadaşları, Bronsted asidik IL ile iyonojeller hazırlamışlardır. İyonojeller için matris olarak sol-jel prosesi ile sentezlenen silika ağ kullanılmıştır. Silika kaynağı olarak TMOS kullanılmıştır. Bronsted asidik IL sentezi için bis(triflorometil sülfonil)imid (HTf<sub>2</sub>N) ve 1-(1-etil-3-imidazolyo)bütan-4-sulfonat (eim4S) karışımı hazırlamışlardır. TMOS, eim4S, HTf<sub>2</sub>N ve metanolün sol-jel reaksiyonu ile silika içeren Bronsted asidik IL’ler hazırlanmıştır. TMOS, eim4S, HTf<sub>2</sub>N ve metanol ile hazırlanan homojen karışım bir fırında 55 °C’de bekletilmiştir. 24 saatte jelleşme gerçekleşmiş ve 14 gün 55 °C’de yaşlandırılmışlardır. IL’nin, tetrametoksisilanın dehidrasyon ve yoğunlaşma reaksiyonları için asidik katalizör olarak başarılı bir şekilde çalıştığı belirtilmiştir. Eş molar eim4S ve HTf<sub>2</sub>N içeren jelin yüksek iyonik iletkenlik gösterdiğini fakat, HTf<sub>2</sub>N’nin süblimasyonu nedeniyle düşük termal iletkenliğe sahip olduğu belirtilmiştir. Çok az miktarda aşırı eim4S kullanıldığında HTf<sub>2</sub>N’nin süblimasyonunun engellendiği bildirilmiştir. Burada, asidik IL’nin, 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<sup>-1</sup>’e ulaşmıştır. Protonların iyonik iletkenliğe katkısı, hidrojen atmosferi altında kronoamperometri ve empedans spektroskopisi ile doğrulanmıştır (Mizumo et al., 2008).

Li ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, bir lityum tuzu olan lityum bis (triflorometansülfonil) (LiTFSI) ile birlikte, bir IL’nin, N-metoksietil-N-metilpirolidinyum bis (triflorometansülfonil) imid (PYR<sub>1,2ol</sub>TFSI)’in susuz sol-jel metodu ile, titanyum kaynağı olarak tetrabütül titanat (TBT) kullanılarak ve çözücü ve katalizör olarak FA kullanılarak TiO<sub>2</sub> matrise hapsedilmiştir. TiO<sub>2</sub> matris ile IL elektroliti immobilize edilerek, elektrolit sızıntılarını engeleyip pil güvenliğinin artırılacağı belirtilmiştir. PYR<sub>1,2ol</sub>TFSI içinde LiTFSI tamamen çözülerek 0.6 mol kg<sup>-1</sup> molaliteye sahip Li - IL çözeltisi hazırlanmıştır. 1 mL TBT, 0.95 g Li – IL’ye eklenmiş ve 20 dakika karıştırılmıştır. Üzerine 0.32 mL FA 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 LiFePO<sub>4</sub>, asetilen siyahı ve PVdF sırasıyla 80:10:10 kütle oranında karıştırılarak LiFePO<sub>4</sub> elektrot hazırlanmıştır. Hücrelerin hazırlanması için, argon dolu vakum odasında (glove box) LiFePO<sub>4</sub> 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 elektrodpozisyon yeteneğine sahip oldukları bildirilmiştir. Hazırlanan hücreler için deşarj kapasiteleri, döngü performansları ve düşük sıcaklık deşarj yetenekleri çalışılmıştır. Hücrelerin 25 °C’de 150 mAh g<sup>-1</sup> deşarj kapasitesine sahip oldukları belirtilmiştir (X. Li, Zhang, Yang, Tachibana, & Hirano, 2015).

Verma ve arkadaşları, 1-etil-3- metil imidazolyum tiyosiyanat ([EMIM][SCN]) kullanarak susuz sol-jel prosesi ile TiO<sub>2</sub> bazlı iyonojeller hazırlamışlardır. Titan kaynağı olarak kullanılan TEOT, FA ve IL 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, N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon, TGA, DSC, SEM, TEM, XRD ve FTIR kullanılarak karakterize edilmişlerdir. N<sub>2</sub> sorpsiyon sonuçları TiO<sub>2</sub> 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, IL içeren TiO<sub>2</sub> matrislerinin amorf yapı gösterdiği, fakat IL’nin iyonojelden ekstraksiyonundan sonra kristalin fazın gözlendiği belirtilmiştir. SEM görüntülerine göre IL

miktarı arttıkça TiO<sub>2</sub> partikülleri topaklanmıştır. FTIR sonuçlarına göre, iyonojel halinde IL molekülerinin titan gözenek duvarları ile etkileşiminden dolayı titreşim frekanslarının değiştiği bildirilmiştir (Verma et al., 2017).

Marins ve arkadaşları, sol-jel yöntemi ile, silika bazlı yeni matrisler oluşturmak için fosfonyum bazlı IL'ler 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 gözlenmiştir. Silika ağlar içinde IL'nin 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 kullanılabileceği belirtilmiştir. Silikon yağı içerisinde hazırlanan silika-IL1 süspansiyonu 1 kV/mm elektrik alan altında üstün elektroeolojik davranış göstermiştir (Marins, Soares, Silva, Hurtado, & Livi, 2013).

Noor ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, iletken katı hal elektrolitler olarak iyonojellerin hazırlanmasını ve özelliklerini incelenmiştir. 1-butil-3-metil imidazolyum tetrafloroborat [BMIm][BF<sub>4</sub>], 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:H<sub>2</sub>O: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 IL'nin immobilizasyonu yüksek IL yüklemesinde (kütleye % 97) dahi elde edilmiştir. Hazırlanan iyonojeller, kompleks impedans spektroskopisi, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), katı hal NMR, FTIR ve TGA kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu immobilizasyon için BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 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 kullanılabilceği belirtilmiştir (Noor, Bayley, Forsyth, & MacFarlane, 2013).

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 IL içeren, 1:4 oranında TEOS:FA 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 kapalı gözeneklerin gözlenmesi için SEM ve TEM analizleri yapılmıştır. Gözenek parametreleri için N<sub>2</sub>-sorpsiyon ölçümleri yapılmış ve IL miktarındaki değişimin gözenek boyutunda önemli bir değişime sebep olmadığı belirtilmiştir. DSC ve TGA analizleri ile faz geçiş sıcaklıkları ve termal kararlılıkları analiz edilmiştir. IL ile karşılaştırıldığında iyonojellerin bozunma sıcaklığının düştüğü gözlenmiştir. İyonik iletkenliğin belirlenmesi için ise empedans spektroskopisi kullanılmıştır (A. K. Gupta et al., 2016).

Zhao ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, IL - SLM (HVHP, DUPAPORE1) sistemi kullanılarak nadir toprak nano malzemelerinin (CePO<sub>4</sub>) şekil kontrollü sentezi için yeni, yüksek akıllı bir sistem geliştirilmiştir. Sistemin, nadir toprak iyonlarını içeren faz, fosfatların besleme fazı ve IL - SLM fazı şeklinde üç faz içerdiği belirtilmiştir. Ce (III) fazı olarak 100 – 2000 ppm konsantrasyonlarda Ce nitrat sulu çözeltileri hazırlanmıştır. pH ayarlamaları için 0.5 M nitrik asit ve 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> fazı olarak ise konsantre H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'ün seyreltilmesi ile elde edilen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisi kullanılmıştır. IL - SLM, bir hidrofobik gözenekli poliviniliden florür filmin IL içine daldırılması ile elde edilmiştir. IL olarak [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>], [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] ve [C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], [C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] kullanılmıştır. Bu fazlarla cam difüzyon hücresinde bir sistem kurulmuştur. İmidazolyum IL'nin anyon tiplerinin, CePO<sub>4</sub> nano malzemelerinin oluşumunda kritik bir role sahip olduğu bildirilmiştir. Ce (III) iyonlarını içeren fazın pH'nın ayarlanması ya da SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> anyonunun eklenmesinin, CePO<sub>4</sub> nano malzemelerinin morfolojileri üzerinde etkili olduğu görülmüştür. [C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] SLM, nano-şerit ve nano-küre yapısında CePO<sub>4</sub> sentezi için uyumlu bulunmuştur. Ayrıca IL - SLM ters yıkama aktivasyon yöntemi ile birçok kez geri döndürülebileceği belirtilmiştir. CePO<sub>4</sub> nano malzemeleri hazırlamak için yeni bir sistem olan IL - SLM sisteminin, yüksek verimlilik, düşük maliyet ve çevre dostu özellikler vb. gibi avantajlar gösterdiği vurgulanmıştır (P. Zhao et al., 2017).

de Los Rios ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, vinil bütirat, 1-bütanol, bütül bütirat ve bütirik asitin seçici ayrımı için SLM'lerde sıvı faz olarak altı farklı IL üzerinde çalışılmıştır. Kullanılan IL'ler 1-bütül-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat, ([bmim<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]),

1-oktil-3- metilimidazolyum heksaflorofosfat, ([omim<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]), 1-butil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat, ([bmim<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]), 1-oktil-3- metilimidazolyum tetrafloroborat, ([omim<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]), 1-bütül-3-metilimidazolyum bis((triflorometil)sulfonil)imid, ([bmim<sup>+</sup>][TfN<sub>2</sub><sup>-</sup>]), 1-oktil-3-metilimidazolyum bis((triflorometil)sulfonil)imid, ([omim<sup>+</sup>][TfN<sub>2</sub><sup>-</sup>]) olarak belirlenmiştir. Bir hidrofilik polimerik membran (Nylon<sup>®</sup> HNWP) IL'lere daldırılarak SLM'ler hazırlanmıştır. Taşınım çalışmaları için iki bölmeli bir cam difüzyon hücresi kullanılmıştır. Besleme fazı olaran n-heksan içinde 100 mM konsantrasyonunda çözeltiler hazırlanmıştır. Tüm deneylerde Receiving faz olarak da n-heksan kullanılmıştır. İşlem 48 saat sürdürülmüş, belli zaman aralıklarında örnekler toplanarak GC ile analiz edilmiştir. IL'lerin SLM'lerde 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 SLM'lerde sıvı faz olarak kullanılan IL'lerin hidrofilik/hidrofobik karakterleri arasında bir ilişki belirlenmiştir. IL'lerin hidrofilik / hidrofobik karakterinin, oktanol-su ayrılma katsayısı (K<sub>ow</sub>) ile belirlenmesi için yeni bir metodoloji geliştirilmiştir ve aşağıdaki hidrofiliklik sırası oluşturulmuştur: [omim<sup>+</sup>][NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>] < [omim<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] < [bmim<sup>+</sup>][NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>] < [omim<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] < [bmim<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] < [bmim<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]. Bu sonuca göre; hedeflenen bileşenin ayrılması için farklı seçicilik değerlerinin bulunduğu belirtilmiştir. Çünkü IL'nin hidrofilikliğinindeki artış SLM'nin seçiciliğini artırmış ve dolayısıyla daha yüksek ayırma etkinliği elde edilmiştir. Elde edilen ilişki ile transesterifikasyon reaksiyonlarında yer alan bileşiklerin seçici bir şekilde ayrılması için SLM'de sıvı faz olarak kullanım için en uygun IL'nin kolayca tahmin edilebileceği belirtilmiştir (Antonia et al., 2008).

Jean ve arkadaşları, yeni bir IL'nin metalik katyonları seçici bir şekilde ayırma kabiliyetini göstermek için SLM olarak kullanımı üzerine çalışmışlardır. Hg (II), Cd (II) ve Cr (III) iyonlarının asidik ortamdan SLM kullanılarak ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Metal iyonları taşıyıcı olarak dialkilimidazolyum dialkilfosfat içeren SLM 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), 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. SLM ise dodekan içinde iOMim D2EHP çözeltilisine ( $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) PVDF membranın 24 saat daldırılması ile hazırlanmıştır. SLM 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. SLM'nin, pH = 3 'te Cd (II) iyonlarının ekstraksiyonu için en uygun olduğu (yüksek geçirim katsayısı:  $40.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ; 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 Cd(II) > Hg(II) > Cr(III) olarak belirlenmiştir (Jean, Villemin, Hlaibi, & Lebrun, 2018).

de San Miguel ve arkadaşları, ekstrakt edici ve Cr (VI) için taşıyıcı olarak CYPHOS IL101'in kullanıldığı düz bir tabaka konfigürasyonu ve özel olarak tanımlanmış transfer fonksiyonlarını içeren deneysel bir tasarım yaklaşımı geliştirmişlerdir. Cr (VI) taşıyıcı olarak ticari CYPHOS IL101 içeren SLM sistemi geliştirmişlerdir. Besleme çözeltilisi 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. SLM'ler, toluen içinde CYPHOS IL101'e gözenekli filmlerin 10 dakika daldırılması ile hazırlanmıştır. İki bölmeli bir hücre membran sistem olarak kullanıldı. Bölmeler 400 rpm'de karıştırılmıştır. Hücrelerdeki metal fraksiyonlarının zamana bağlı değişimini gösteren genel fonksiyonlar tanımlanmış ve bunlar veri değerlendirilmesinde kullanılmıştır. Ekstraktanın ve farklı fazlardaki NaOH ve sitrat konsantrasyonlarının etkisini belirlemek için faktöriyel ve merkezi-kompozit tasarım matrislerini kullanılan bir deneysel tasarım stratejisi uygulanmıştır. Krom geçirgenliği mekanizması analizmiş ve aktarım süreci incelenmiştir. Metal konsantrasyonun etkisi de değerlendirilmiştir. Karışan çeşitli iyonların ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{Cl}^-$ ) varlığında, bu karışan iyonların oranları Plackett ve Burman deneysel tasarı matrisi kullanılarak çalışılmıştır. Sonuçlara göre; bu iyonlar bulunduğu taşıyıcı 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 IL101, diğer faz 1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH, 0.019 mol dm<sup>-3</sup> sitrat çözeltisi olarak belirlenmiştir. Tek adımda eş zamanlı olarak, asidik besleme ortamının nötrleştirilmesi, ekstraktant geri dönüşümü, krom geri kazanımı ve Cr (III) 'e indirgenmesi gerçekleştirilmiştir. Bu strateji ile farklı değişkenlerin taşınma etkisini ve maksimum tüketim ve metal geri kazanımında deneysel koşulların optimize edilmesine olanak sağlandığı belirtilmiştir (de San Miguel, Vital, & de Gyves, 2014).

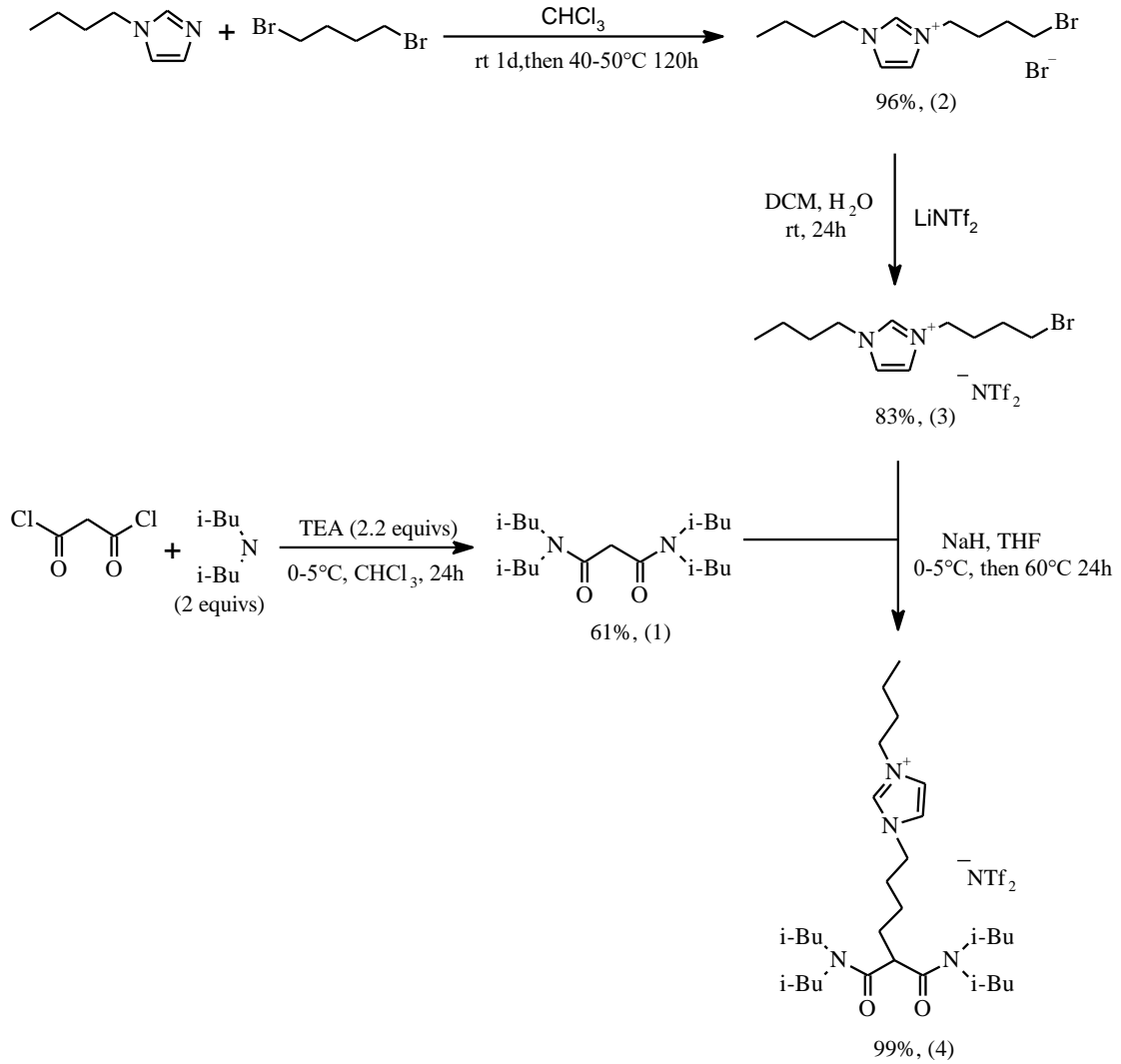
Panigrahi ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, SILM'lar kullanarak Bisfenol A (BPA)'nın sulu çözeltisinden uzaklaştırılmasını amaçlamışlardır. SILM deneylerinde destek ortamı olarak polivinilden florür (PVDF) membran kullanılmıştır. Çalışma kapsamında SILM'in hazırlanması, taşınım deneyleri, pH mekanizması ve geçiş oranı incelenmiştir. Fosfonyum, imidazolyum, amonyum ve piridinyum gibi farklı katyonlara sahip IL'ler kullanılmıştır. Kullanılan IL'ler triheksiltetradesilfosfonyumklorür [THTDP][Cl] (CYPHOS® IL 101), triheksiltetradesilfosfonyumbromür [THTDP][Br] (CYPHOS® IL 102), tribütiltetradesilfosfonyumbis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinat [TBTDP][BTMPP] (CYPHOS® IL 104), methyltrioktilamonyumklorür [MTONH][Cl] (Aliquat® 336), tetrabütülfosfonyumheksaflorofosfat [TBP][PF<sub>6</sub>], 1-oktil-3-metilimidazolyum- heksaflorofosfat -[C<sub>8</sub>MIM][PF<sub>6</sub>], bütiltrimetilamonyumbis(triflorometilsulfonyl)amid [BTNH][BTA], 1-bütül-1-metilpirolidinyumbis(triflorometilsulfonyl)amid [BMPYR][BTA] ve 1-etil-2,3-dimetilimidazolyumheksaflorofosfat [C<sub>2</sub>DMIM][PF<sub>6</sub>] olarak verilmiştir. Gözenekli hidrofilik PVDF membran destek olarak kullanılmıştır. PVDF membranın IL'lere 24 saat daldırılmasıyla SILM'lar hazırlanmıştır. İmmobilizasyon öncesi ve sonrasında membranların morfolojik ve elementel analizleri de yapılmıştır. Taşınım deneyleri cam difüzyon hücresinde gerçekleştirilmiştir. SILM deneyleri 100 mg/L BPA başlangıç konsantrasyonunda pH kontrolü ve pH kontrolsüz şekilde sürdürülmüştür. Besleme ve permeate fazda BPA konsantrasyonu UV-Vis spektrofotometre ile belirlenmiştir. Sonuçlara göre, BPA'nın besleme fazından receiving faza geçişi [TBP][PF<sub>6</sub>] için % 44, [OMIM][PF<sub>6</sub>] için % 39.88 olarak bulunmuştur. [TBP][PF<sub>6</sub>] ile pH kontrollü olarak çalışıldığında maksimum % 62 geçiş sağlanmıştır. IL'ler geçiş oranları; [TBP][PF<sub>6</sub>] > [C<sub>8</sub>MIM][PF<sub>6</sub>] > [C<sub>2</sub>DMIM][PF<sub>6</sub>] > [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 SILM'in iyi bir mekanik dayanım gösterdiğini belirtmiştir (Panigrahi, Pilli, & Mohanty, 2013).

## 5. MATERYAL VE METOT

### 5.1.Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışması kapsamında kullanılan kimyasalar; diizobütilamin (Sigma-Aldrich, % 99), malonil klorür (Sigma-Aldrich, % 97) ve trietilamin (Sigma-Aldrich,  $\geq$  % 99.5), kloroform (Sigma-Aldrich), hidroklorik asit (HCl - Sigma-Aldrich, % 37), susuz sodyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  - Sigma-Aldrich,  $\geq$  % 99), bütül imidazol (Sigma-Aldrich, % 98), 1,4-dibromobütan (Sigma-Aldrich, % 99), lityum bis(triflorometansülfonil)imid ( $\text{LiNTf}_2$ ), magnezyum sülfat ( $\text{MgSO}_4$  - 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 heksahidrat ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), kobalt (II) klorür heksahidrat ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), nikel (II) klorür heksahidrat ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), baryum klorür dihidrat ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), magnezyum klorür ( $\text{MgCl}_2$ ), alüminyum klorür ( $\text{AlCl}_3$ ), çinko klorür ( $\text{ZnCl}_2$ ), sodyum karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - Sigma-Aldrich), neodim (III) klorür heksahidrat ( $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Dy (III) klorür heksahidrat ( $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), evropiyum (III) klorür heksahidrat ( $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), itriyum (III) klorür heksahidrat ( $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), lantan (III) klorür ( $\text{LaCl}_3$ ), iterbiyum (III) klorür heksahidrat ( $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), lutesyum (III) klorür heksahidrat ( $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), seryum (III) nitrat heksahidrat ( $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Tb (III) karbonat ( $\text{C}_3\text{O}_9\text{Tb}_2$ ), tetrametilortosilikat (TMOS – Sigma-Aldrich, % 98) ve tetraetilortosilikat (TEOS - Sigma-Aldrich,  $\geq$  % 99), trimetoksümetilsilan (MTMS - Sigma-Aldrich, % 95), formik asit (FA - Sigma-Aldrich,  $\geq$  % 95)'dir.

### 5.2.Malonamit ile Fonksiyonelleştirilmiş İyonik Sıvının Sentezi



(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 dietilamin 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. 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  $\text{NaCl}$  varlığında, 0.1 M sulu  $\text{HCl}$  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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 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.

(2) - *1-(4-bromobutil)-3-butylimidazolyum 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. 5 gün sonra kloroform buharlaştırılarak balondan uzaklaştırıldı. Balon içinde kalan ürünün, yüksek vakum altında gece boyunca kurutulması sağlandı.

(3) - *1-(4-bromobutil)-3-butylimidazolyum bis-(triflorometilsulfonyl) imid sentezi*: Reaksiyon kabına diklorometan eklendi ve üzerine deiyonize suda çözülmüş olan aşırı miktarda LiNTf<sub>2</sub> (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 MgSO<sub>4</sub> muamelesi ile numuneden su uzaklaştırıldı. Sonra döner buharlaştırıcı kullanılarak çözücü uzaklaştırıldı ve kalan ürün 65 °C sıcaklıkta gece boyunca yüksek vakum altında kurutuldu.

(4) – *Malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş iyonik sıvının ([MAL][NTF<sub>2</sub>]) sentezi*: NaH, kuru hekzan ile yıkandı ve THF içinde süspanse edildi. Elde edilen süspansiyona N, N, N’, N’-tetraizobütilmalonamit eklendi. Karışım bir buz banyosunda soğutuldu ve sıcaklık 5 °C’nin altında tutularak hidrojen yayılımı bitene kadar karışmaya bırakıldı. Ardından, 10 mL kloroform içine konulan 1-(4-bromobutil)-3-butylimidazolyum bis-(triflorometilsulfonyl) imid de eklendi ve karışım manyetik ısıtıcı – karıştırıcıda 60 °C’de 24 saat karıştırıldı. Organik faz, faz ayırmasına yardımcı olmak üzere eklenen NaCl kullanılarak, seyreltik HCl ve deiyonize su ile yıkandı. Ardından Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılarak kurutuldu. Kloroform döner buharlaştırıcı ile 60 °C’de uzaklaştırıldı. Daha sonra indirgenmiş basınç altında gece boyunca kurutma işlemi yapıldı ve oldukça viskoz koyu kahverengi IL ürün elde edildi.

*Seyreltici olarak triheksil(tetradesil)fosfonyum bis(triflorometilsulfonyl)imid sentezi ([P<sub>666(14)</sub>][NTf<sub>2</sub>]) sentezi*: Dibi yuvarlak bir balona [P<sub>666(14)</sub>][Cl] ve diklorometan eklendi ve sistem oda sıcaklığında karıştırılmaya başlandı. Üzerine [P<sub>666(14)</sub>][Cl] : LiNTf<sub>2</sub> molar oranı 1 :

1.2 olacak şekilde  $\text{LiNTf}_2$  konuldu ve ardından deiyonize su eklenerek . Karışım oda sıcaklığında gece boyunca karışmaya bırakıldı. Karışım tamamlandıktan sonra karışım bir ayırma hunisine alındı ve sulu faz uzaklaştırıldı. Organik faz sulu  $\text{LiNTf}_2$  çözeltisi ile yıkandı ve sonra deiyonize su ile birkaç kez yıkandı. Ardından susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutuldu ve  $60^\circ\text{C}$ 'de 1 saat döner buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldı. Sonra aktif karbon eklendi ve 24 saat karıştırıldı. Aktif karbon süzgeç kağıdı ile süzülerek ayrıldı. Kalan çözücüler  $60^\circ\text{C}$ 'de 1 saat döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ürün  $65^\circ\text{C}$  sıcaklıkta gece boyunca yüksek vakum altında kurutuldu.

### 5.3. Sıvı/Sıvı Ekstraksiyon Çalışmaları

Sentezlenen Mal-FIL ile sıvı/sıvı ekstraksiyon çalışmaları yapıldı. Sıvı/sıvı ekstraksiyon sisteminde çeşitli NTE'lerin ve NTE karışımlarının Mal-FIL ile ekstraksiyon verimleri belirlendi. NTE ayırımının yanı sıra, bunların ana grup ve geçiş grubu metallerinin ayırımı ile kıyaslanması için ana grup metalleri olarak magnezyum, baryum ve alüminyum ve geçiş grubu metalleri olarak demir, nikel ve kobalt elementlerinin de Mal-FIL ile ekstraksiyon etkinliği çalışıldı. Ayrıca, NTE'ler ve diğer metallerin bir arada bulunduğu atık fosforların (yeşil, mavi, kırmızı fosforlar) ekstraksiyonunda, Mal-FIL'in etkinliğinin belirlenmesi, ekstraksiyon yüzdeleri ve seçici ayırımı gibi ayırma davranışları da incelendi. Kullanılan üç ana fosfor yeşil La:  $(\text{Ce}, \text{Tb})\text{PO}_4$ , mavi  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_7:\text{Eu}$ , kırmızı  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ,  $\text{CeMgAl}_{11}:\text{Tb}$ 'dir. Deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Bütün sıvı/sıvı ekstraksiyon çalışmaları için, ekstraksiyon verimi üzerine pH'ın etkisi de incelendi.

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. Fosforlar ile yapılan çalışmalarda yine metallerin tuzlarından HCl kullanılarak pH 1 - 4 aralığında yeşil fosforlar için 3130 ppm Al, 570 ppm Mg, 950 ppm Ce, 540 ppm Tb; mavi fosforlar için 190 ppm Eu, 270 ppm Mg, 1240 ppm Ba; kırmızı fosforlar için 65 ppm Eu, 672 ppm Y içeren çözeltiler hazırlandı. Nd/Dy ve Eu/Zn karışımları ise sırasıyla 1400 ppm Nd, 60 ppm Dy ve 65 ppm Eu, 400 ppm Zn metal konsantrasyonlarında hazırlandı. Fosforlar ve metal karışım çözeltileri için verilen konsantrasyonlar, metallerin ilgili malzemelerde bulunan konsantrasyonları olduğundan, bu değerler ile çalışmalar yürütülmüştür. Daha etkin bir faz ayırımını sağlamak amacıyla üzerlerine 0.5 M NaCl eklendi.

Mal-FIL 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 Mal-FIL 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 berrak bir sulu üst faz ve sarı renkli IL fazı oluştu. Üst faz pipet yardımıyla alındı ve metal içeriğinin belirlenmesi için analiz edildi.

### **5.3.1. Metallerin geri kazanımı**

Sulu fazın ayrılmasından sonra, IL 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. IL'ye bu şekilde iki kez daha yıkama işlemi yapıldı.

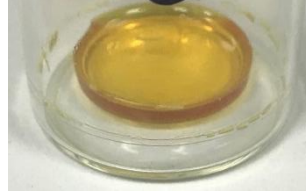
### **5.3.2. İyonik sıvının yeniden kullanımı**

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

## **5.4. 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 FA kullanılarak sağlandı. Sentez işlemleri oda koşullarında gerçekleştirildi. İyonojellerin hazırlanması için TMOS/TEOS ve MTMS, FA ve Mal-FIL farklı molar oranlarda karıştırıldı. Si : FA : IL olarak tanımlanan bileşenler için, Si : FA molar oranları 7.8 : 1, 1 : 7.8, 1.5 : 7.8, 1 : 6, 1 : 4, 1 : 8, 0.25 : 1, 0.5 : 1, 1 : 1 için deneyler yapıldı. Belirtilen herbir Si : FA molar oranı için IL 0 – 1 aralığında ve 1.25, 6 ve 7.8 oranlarında çalışıldı. Reaksiyon kabı olarak, 14 mL'lik dibi düz silindirik cam şişeler kullanıldı. İstenilen molar oranlara göre hesaplanan miktarda IL reaksiyon kabına alındı ve üzerine TMOS/TEOS ve MTMS eklendi. Üzerine FA'nın eklenmesinin ardından reaksiyon kabının kapağı kapatılarak, bileşenler 30 °C'de karışmaya bırakıldı. Karışma zamanı olarak 2 - 10 dakika aralığı çalışıldı. Karışma tamamlandıktan sonra, reaksiyon karışımı oda koşullarında jelleşmeye bırakıldı. Reaksiyon kabının içindeki karışım tamamen jel formuna gelene kadar beklendi. Bu süre jelleşme süresi

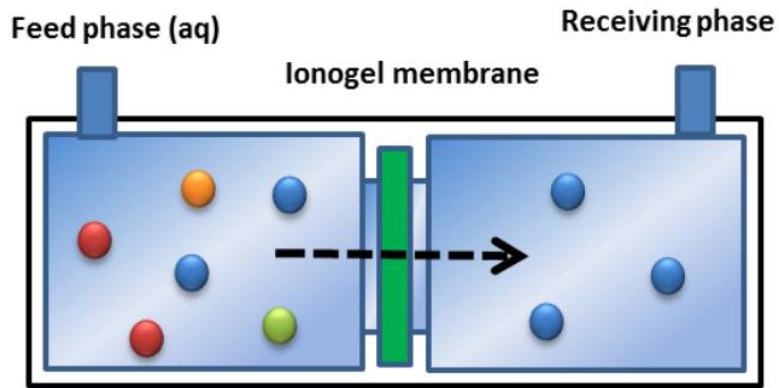
olarak kaydedildi. Jelleşme süresi olarak 4, 12, 24, 48, 72 ve 96 saat çalışıldı. Daha sonra kapaklar açıldı ve yapı oda koşullarında yaşlanmaya bırakıldı. Yaşlanma prosesi, bileşenlerin ve reaksiyon kabının toplam kütesinin sürekli olarak kontrol edilmesiyle takip edildi ve toplam kütle sabit kaldığında yaşlandırma prosesi tamamlandı. Bu şekilde açık iyonojeller elde edildi (Şekil 1).



Şekil 1. Mal-FIL ile sentezlenen iyonojeller.

### 5.5. Membran Sistem

Sentezlenen iyonojellerin, NTE'lerin ayırımında membran olarak kullanılabilirliği üzerine çalışıldı. Şekil 2'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 2. Tasarlanan membran hücresi

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.

Membran sistem alışmaları Eu/Zn karışımları üzerinde yürütüldü. Deneyler oda koşullarında ( $22 \pm 3$  °C) gerçekleştirildi. Deneylerde besleme fazı 1 M HCl içinde Eu ve Zn'nin klorürlü tuzlarından 400 ppm Zn - 65 ppm Eu olarak hazırlandı. Alıcı faz olarak distile su ve 0,1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanıldı. Her iki hücreye 50'şer mL'lik faz zeltilerinin eklenmesiyle deneyler başlatıldı. Her iki bölme mekanik olarak karıştırıldı. Her bir hücreden düzenli zaman aralıklarında 1'er mL örnek alındı ve metal konsantrasyonları belirlendi.

## **5.6. Karakterizasyon**

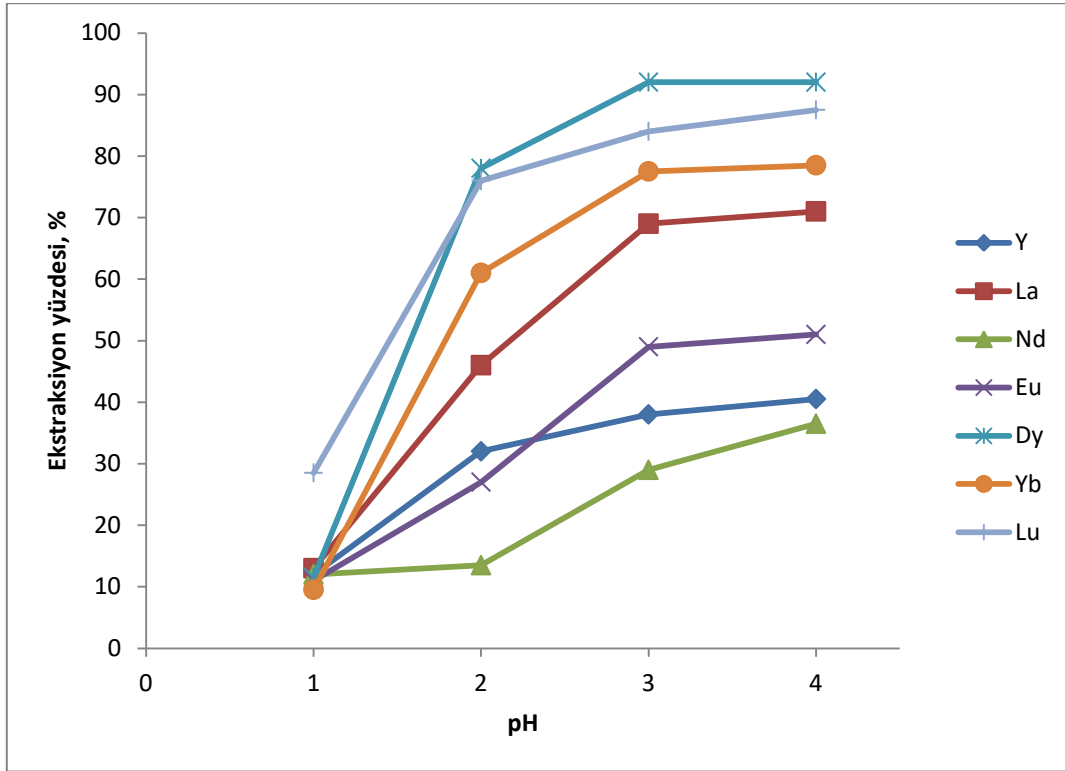
Proje kapsamında kullanılan karakterizasyon yöntemleri; indüktif eşleşmiş plazma -kütle spektroskopisi (ICP-MS) ve indüktif eşleşmiş plazma - optik emisyon spektrometresi (ICP-OES), yüzey ve gözenek karakterizasyonu, taramalı elektron mikroskobu (SEM), fourier transform - infrared (FTIR) spektroskopisi, termal analiz, X – ışını difraktometresi (XRD), ultraviyole – görünür bölge (Uv-Vis) spektroskopisi, elementel analiz (CHN-S Analizi) ve sertlik testi' dir.

## 6. SONUÇLAR VE YORUM

### 6.1.Sıvı/Sıvı Ekstraksiyon

#### 6.1.1. NTE'lerin sıvı/sıvı ekstraksiyonu

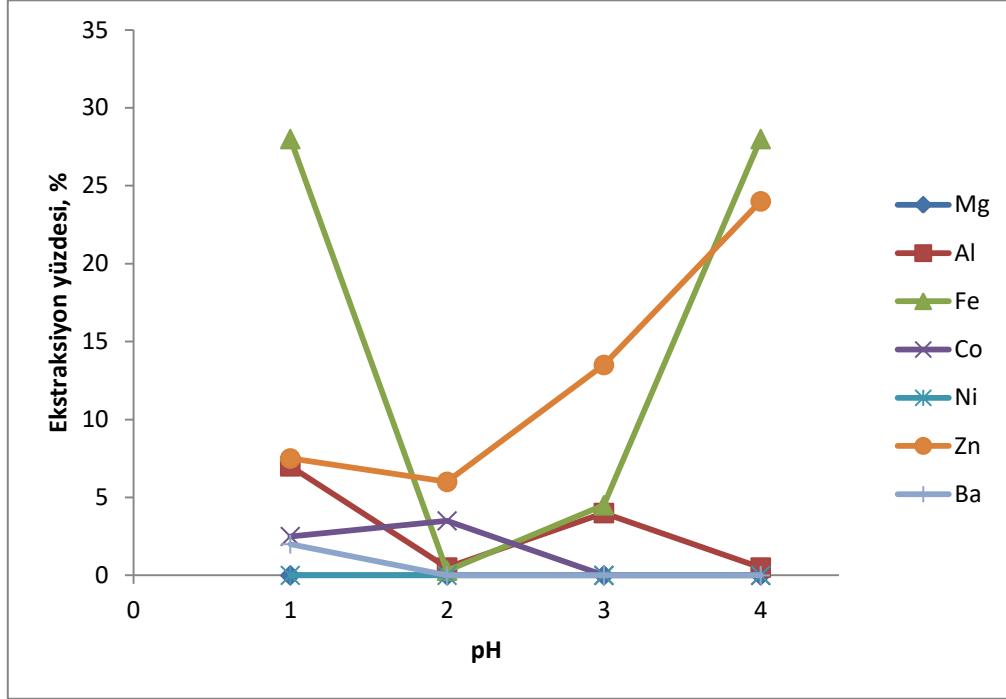
0.005 M [MAL][NTf<sub>2</sub>] kullanılarak 200 ppm'lik NTE besleme çözeltilerinden NTE'lerin ekstraksiyonu için pH'a karşı ekstraksiyon yüzdeleri Şekil 3'te gösterilmektedir.



Şekil 3. 0.005 M [MAL][NTf<sub>2</sub>] kullanılarak 200 ppm'lik NTE besleme çözeltilerinden NTE'lerin ekstraksiyonu için pH'a karşı ekstraksiyon yüzdeleri grafiği.

Şekilde görüldüğü gibi, incelenen NTE'ler için ekstraksiyon yüzdeleri artan pH ile artmakta ve pH 3'ten sonra maksimum ekstraksiyon yüzdesi değerlerine ulaşmaktadır. Düşük pH'larda düşük ekstraksiyon yüzdeleri elde edilmiştir. Bunun sebebi olarak; düşük pH'larda artan proton konsantrasyonu gösterilebilmektedir. Bu durum, ekstraksiyon boyunca aktif sitelere ulaşmak için metal iyonları ile yarış halinde olan protonların aktif sitelere yerleşmelerinin, metal iyonlarının ekstraksiyonunu engellediği şeklinde yorumlanabilmektedir. [MAL][NTf<sub>2</sub>] kullanılarak yapılan ekstraksiyonu sonuçlarına göre pH 4'te, en yüksek ekstraksiyon yüzdesi Dy için yaklaşık % 92 olarak ve en düşük ekstraksiyon yüzdesi Nd için yaklaşık % 37 olarak elde edilmiştir. pH 4'te Y için yaklaşık % 41, La için % 71, Eu için % 51, Yb için % 79 ve Lu için % 88 ekstraksiyon yüzdesi belirlenmiştir.

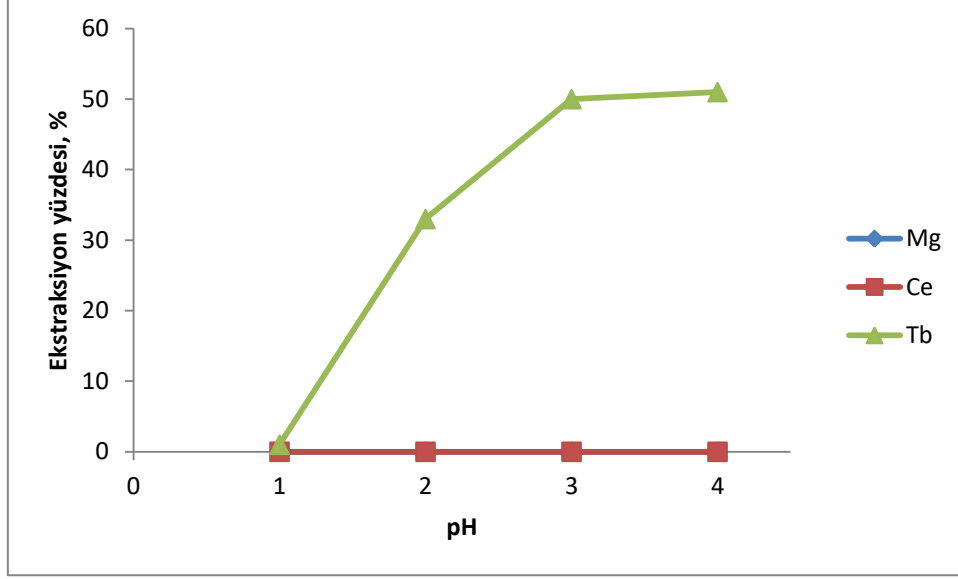
Şekil 4, 0.005 M [MAL][NTf<sub>2</sub>] kullanılarak 400 ppm'lik besleme çözeltilerinden bazı ana grup ve geçiş metallerinin sıvı/sıvı ekstraksiyonu için pH'a karşı ekstraksiyon yüzde değerlerini göstermektedir.



Şekil 4. 0.005 M [MAL][NTf<sub>2</sub>] kullanılarak 400 ppm'lik besleme çözeltilerinden bazı ana grup ve geçiş metallerinin sıvı/sıvı ekstraksiyonu için pH'a karşı ekstraksiyon yüzdeleri grafiği.

Şekle göre, magnezyum ve nikelin IL tarafından ekstrakte edilemediği görülmektedir. Baryum ise yalnızca pH 1'de yaklaşık % 2'lik bir ekstraksiyon yüzdesi göstermektedir. Kobalt pH 1 ve pH 2'de % 5'ten düşük ekstraksiyon yüzdesi verirken pH 3 ve 4'te ekstrakte edilememiştir. Çinkonun 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. Demir değişen pH'larda farklı ekstraksiyon yüzdeleri vermiştir. pH 1'de ekstraksiyon yüzdesi % 28, pH 2 ve pH 3'te sırasıyla % 1 ve % 4 olarak % 5'ten düşük ve pH 4'te % 28 olarak belirlenmiştir. Alüminyum en yüksek ekstraksiyon yüzdesini pH 1'de % 7 olarak vermiştir. Artan pH ile ekstraksiyon yüzdeleri % 5'in altına düşerek yaklaşık olarak pH 2'de % 1, pH 3'te % 4 ve pH 4'te % 1 olarak belirlenmiştir.

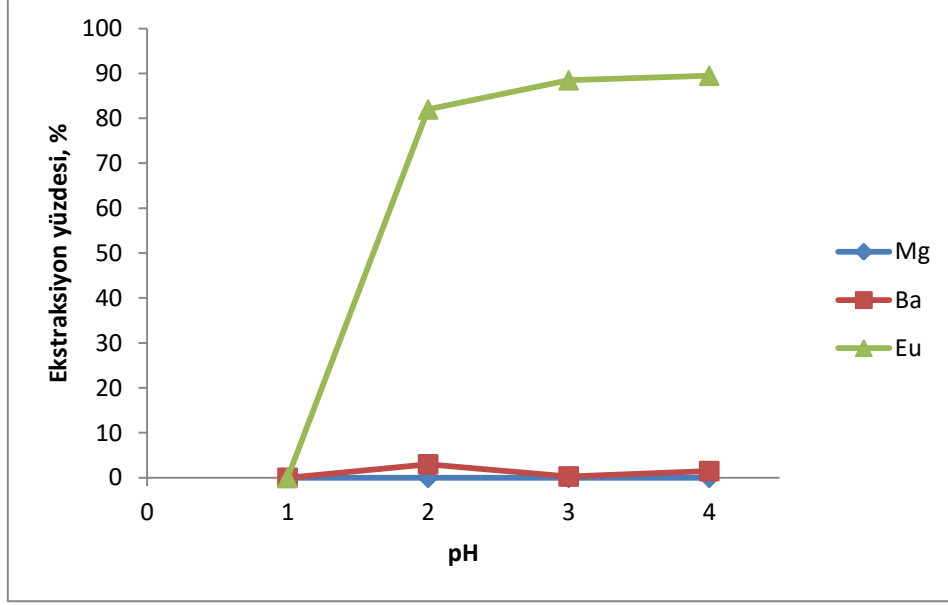
0.02 M [MAL][NTf<sub>2</sub>] kullanılarak yeşil fosfor besleme çözeltilerinden metal ekstraksiyonu için pH'a karşı ekstraksiyon yüzdeleri Şekil 5'te gösterilmektedir.



Şekil 5. 0.02 M [MAL][NTf<sub>2</sub>] kullanılarak yeşil fosfor besleme çözeltilerinden metal ekstraksiyonu için pH'a karşı ekstraksiyon yüzdeleri grafiği.

Yeşil fosforların floarasan lambalarda, plazma ekranlarında, alan emisyon göstergelerinde ve elektroluminesans panellerinde kullanımları mevcuttur. Ce, Tb, magnezyum ve alüminyum içermekte ve Ce<sub>0.6</sub>Tb<sub>0.4</sub>MgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> şeklinde gösterilmektedirler. Ekstraksiyonda kullanılan besleme çözeltisi, 570 ppm magnezyum, 950 ppm Ce ve 540 ppm Tb içermektedir. Şekilde görüldüğü gibi, [MAL][NTf<sub>2</sub>] kullanılarak pH 4'te % 52'lik bir ekstraksiyon yüzdesi ile Tb'nin seçici bir şekilde çıkarıldığı ve diğer iki metalin ekstrakte edilmediği belirlenmiştir. İki NTE Tb ve Ce için, HNTE grubundaki Ce'nin ekstrakte edilmeden, ANTE grubundaki Tb'nin ekstrakte edilmesi [MAL][NTf<sub>2</sub>] kullanılarak gerçekleştirilen sıvı/sıvı ekstraksiyon sisteminin ANTE'ler için seçici olduğunu göstermektedir. Bir NTE'nin, bir diğer grup metalinin yanı sıra bir diğer NTE'den de ayrılabilmesi sistemin bir üstünlüğü ortaya çıkmaktadır.

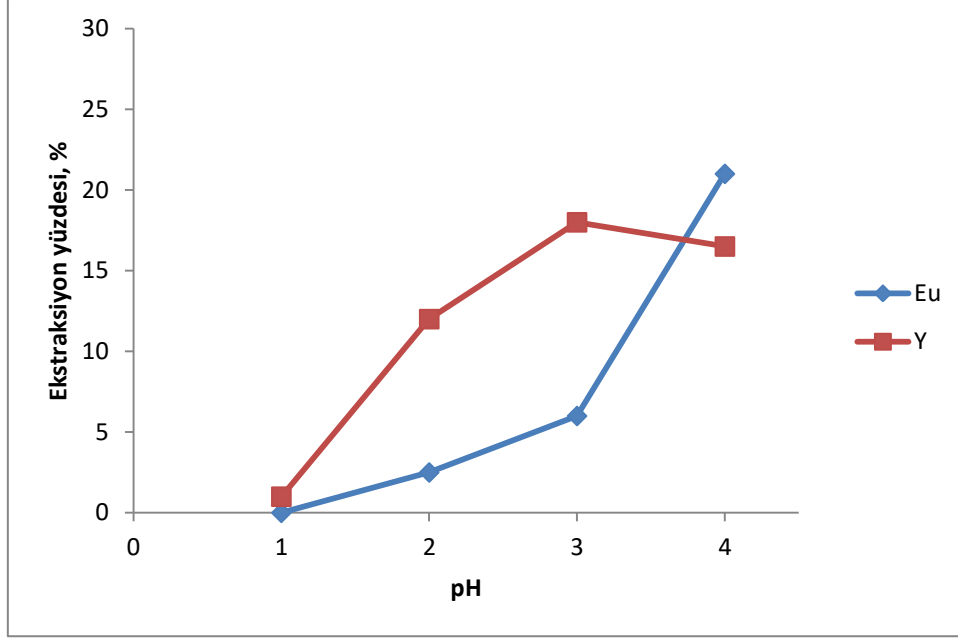
Şekil 6, 0.02 M [MAL][NTf<sub>2</sub>] kullanılarak mavi fosfor besleme çözeltilerinden metal ekstraksiyonu için pH'a karşı ekstraksiyon yüzdeleri grafiğine aittir.



Şekil 6. 0.02 M [MAL][NTf<sub>2</sub>] kullanılarak mavi fosfor besleme çözeltilerinden metal ekstraksiyonu için pH'a karşı ekstraksiyon yüzdeleri grafiği.

Mavi fosfor, floresan lambaların atık tozunda BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> şeklinde bulunmaktadır. Besleme çözeltisi, metal konsantrasyonları 190 ppm europium, 270 ppm magnezyum, 1240 ppm baryum olacak şekilde hazırlanmıştır. [MAL][NTf<sub>2</sub>] kullanılarak yapılan sıvı/sıvı ekstraksiyon işleminde sistemin, europium için büyük bir seçicilik gösterdiği ve pH 4'te yaklaşık % 89'unun ekstrakte edildiği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, magnezyumu için ekstrakte edilebilirlik gözlenmemiştir. Ayrıca, baryumun [MAL][NTf<sub>2</sub>] ile pH 2'de yaklaşık % 3, pH 4'te yaklaşık % 2'sinin ekstrakte edilebildiği görülmüştür. [MAL][NTf<sub>2</sub>] sisteminin NTE'lere karşı seçiciliği mavi fosforların ekstraksiyonunda ortaya çıkmıştır. Eu ile birlikte az miktarda ekstrakte edilen Ba için, ekstraksiyon koşullarında ufak ayarlamalar yapılarak baryumun ekstraksiyonu tamamen engellenebilmesi araştırılabilir.

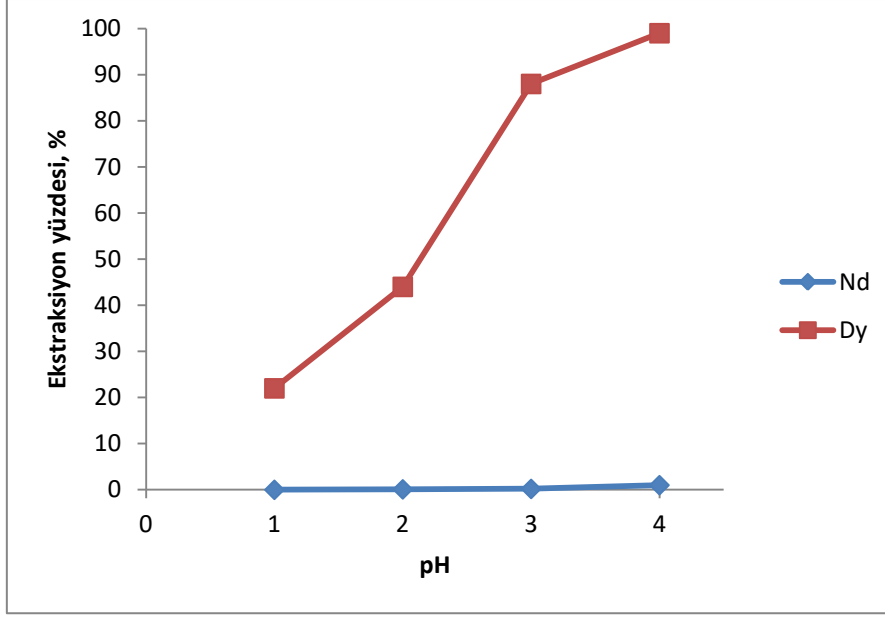
Şekil 7, 0.02 M [MAL][NTf<sub>2</sub>] kullanılarak kırmızı fosfor besleme çözeltilerinden metal ekstraksiyonu için pH'a karşı ekstraksiyon yüzdelerini göstermektedir.



Şekil 7. 0.02 M [MAL][NTf<sub>2</sub>] kullanılarak kırmızı fosfor besleme çözeltilerinden metal ekstraksiyonu için pH'a karşı ekstraksiyon yüzdeleri grafiği.

Kırmızı fosfor, floresan lambaların atık tozunda Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> şeklinde bulunabilmektedir. Metal konsantrasyonları 672 ppm Y ve 65 ppm europium olan besleme çözeltileri hazırlanmıştır. Şekil 7'de görüldüğü gibi, pH arttıkça Eu'nun ekstraksiyon yüzdesi artmış ve pH 1'de % 1, pH 2'de % 3, pH 3'te % 6 ve pH 4'te % 21'e ulaşmıştır. Y için ise pH 3'e kadar ekstraksiyon yüzdesi artmış, pH 4'te hafif bir azalma gözlenmiştir. Y için ekstraksiyon yüzdeleri pH 1'de % 2, pH 2'de %12, pH 3'te % 18 ve pH 4'te % 17 olarak bulunmuştur. Banda ve arkadaşları (Banda, Forte, Onghena, & Binnemans, 2019), Y(III) and Eu(III)'ü organik faz ve sulu fazın oranlarını ayarlayarak, çok kademeli işlemlerinin ardından amonyak ile çöktürme ve kalsinasyon yaparak, % 98.2'den fazla Y(III) ve % 98.7'den fazla Eu (III) saflıkta geri kazanım sağlamışlardır.

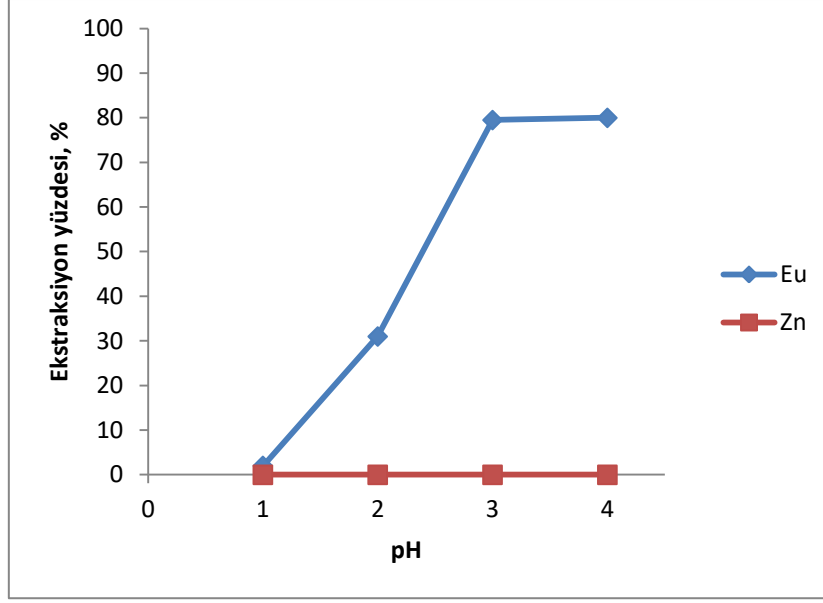
Şekil 8, 0.02 M [MAL][NTf<sub>2</sub>] kullanılarak Nd/Dy karışımından metal ekstraksiyonu için pH'a karşı ekstraksiyon yüzdelerini göstermektedir.



Şekil 8. 0.02 M [MAL][NTf<sub>2</sub>] kullanılarak Nd/Dy karışımından metal ekstraksiyonu için pH'a karşı ekstraksiyon yüzdeleri grafiği.

En yaygın olarak kullanılan nadir toprak mıknatısları NdFeB mıknatıslardır ve bu mıknatıslar Dy de içermektedirler. Sıvı/sıvı ekstraksiyon deneyleri için, metal konsantrasyonları 1400 ppm Nd ve 60 ppm Dy olan besleme çözeltileri hazırlanmıştır. 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][NTf<sub>2</sub>] kullanılarak Nd/Dy karışımından metal ekstraksiyonu için yapılan çalışmalar, bu sistemin Dy için üstün seçicilik gösterdiğini göstermiştir. pH 4'te % 99 Dy ekstrakte edilirken, Nd % 1 kadar ekstrakte edilmiştir. pH 1 ve pH 2'de Nd ekstrakte edilememiş ve sırasıyla % 22 ve % 44 Dy ekstrakte edilmiştir. pH 3'te ise % 88 Dy ve % 0,2 Nd ekstrakte edilmiştir. Bu sonuçlara göre; pH 2'de hiç Nd ekstrakte edilmeden % 44 oranında Dy ekstrakte edilmesi, bu pH'ın Dy'nin seçici geri kazanımı için en uygun pH olduğunu göstermektedir. Ayrıca [MAL][NTf<sub>2</sub>] sisteminin, yeşil fosforların ekstraksiyonuna benzer şekilde, lantanit serisinde bulunan Ce ve Tb gibi Nd ve Dy'nin de ayrılması için seçicilik göstermektedir. Bu da [MAL][NTf<sub>2</sub>] sisteminin sıvı/sıvı ekstraksiyonda NTE ayırımındaki üstünlüğünü göstermektedir.

0.02 M [MAL][NTf<sub>2</sub>] kullanılarak Eu/Zn karışımından metal ekstraksiyonu için pH'a karşı ekstraksiyon yüzdeleri Şekil 9'da gösterilmektedir.



Şekil 9. 0.02 M [MAL][NTf<sub>2</sub>] kullanılarak Eu/Zn karışımından metal ekstraksiyonu için pH'a karşı ekstraksiyon yüzdeleri grafiği.

Çinko oksit üstün kimyasal ve termal kararlılığa sahip bir yarı iletkenidir. Optik, elektrik, optoelektronik, katalitik ve fotokimyasal özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Sm<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, and Ce<sup>3+</sup> ve Europium gibi bir lantanit iyonunun çinko oksite katılması, sağlanan kimyasal valans (Eu<sup>2+</sup> ve Eu<sup>3+</sup>) siteleri ile elektronların etkin bir şekilde tutulması sebebiyle, saf çinko oksite göre fotokatalitik özelliklerini arttırmaktadır (Phuruangrat, Yayapao, Thongtem, & Thongtem, 2014).

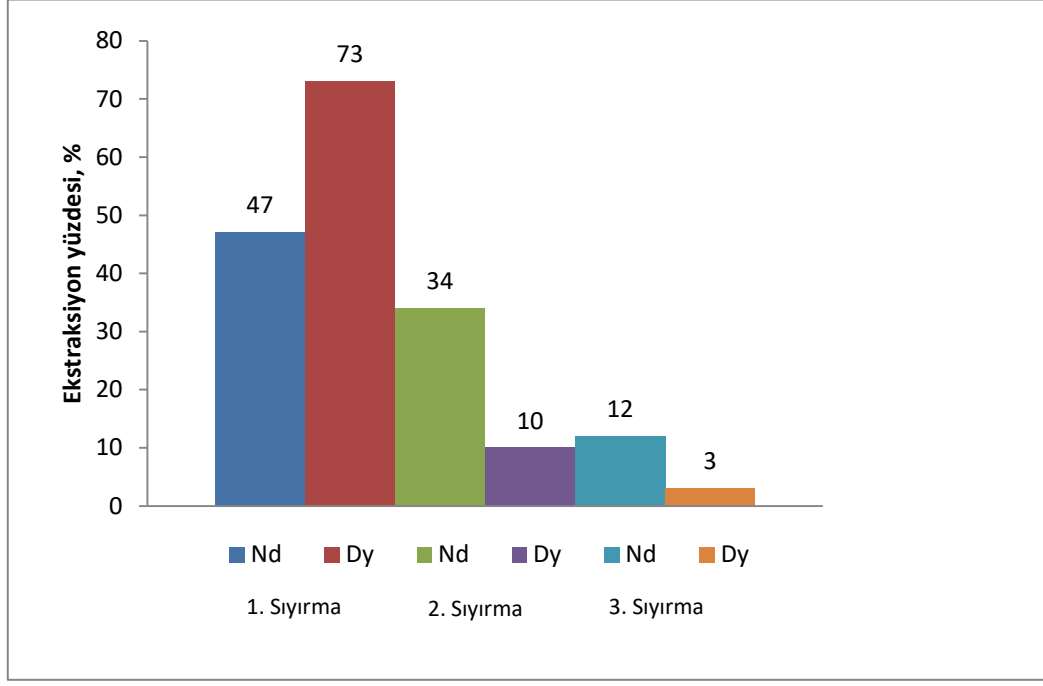
[MAL][NTf<sub>2</sub>] kullanılarak Eu/Zn karışımından metal ekstraksiyonu için besleme çözeltileri, 65 ppm europium, 400 ppm çinko konsantrasyonlarında hazırlandı. Şekil 9'a göre, artan pH ile Eu ekstraksiyon yüzdesinin arttığı belirlenmiştir. Eu için pH 1'de % 3, pH 2'de %31 ve pH 3'te % 79 ekstraksiyon yüzdeleri elde edilmiştir. pH 4'te Zn ekstrakte edilmezken % 80 Eu'un ekstraksiyonu gerçekleşmiştir. Burada yine [MAL][NTf<sub>2</sub>] sisteminin NTE'lerin seçici ayırımını sağladığı görülmüştür.

### 6.1.1. Geri kazanım ve yeniden kullanılabilirlik

Bir karışımdan Dy ve Nd'nin ekstraksiyonu ve geri kazanımı ve IL'nin yeniden kullanılabilirliği, ICP analizleri ile incelenmiştir. ICP analizi ile örneklerin metal içerikleri belirlenmiştir.

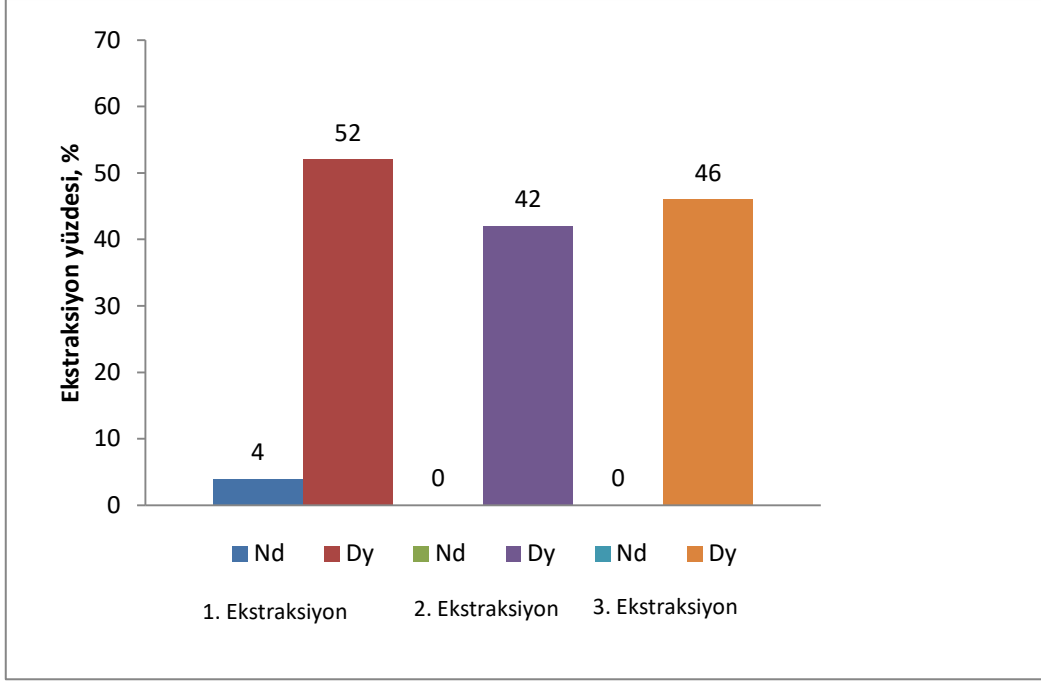
Hidroklorik asit, IL fazından nadir toprakların geri kazanılması için etkili bir sıyırma ajanıdır (Yun et al., 2015). [MAL][NTf<sub>2</sub>], eşit hacimde pH 1'lik HCl ile yıkanmış ve sonuçlar ICP ile

analiz edilmiştir. İlk HCl muamelesinde % 73, ikincide % 10 ve üçüncüde % 3 Dy geri kazanılmış ve toplamda % 86 geri kazanım sağlanmıştır. Nd için ise ilk muamelede % 47, ikincide % 34 ve üçüncüde % 12 geri kazanım sağlanarak toplam % 93 Nd geri kazanılmıştır (Şekil 10).



Şekil 10. pH 1'lik HCl kullanılarak metal yüklemenden sıyrılan Neodymium and Dysprosium yüzdesi.

Sıyırma işlemlerinin ardından IL deiyonize su ile yıkanmış ve santrifüjlenmiştir. Bu işlemler pH 7 olana kadar birkaç kez tekrar edilmiştir. Ardından IL ile yeniden ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyonlar pH 4'te, eşit hacimlerde 0.02 M [MAL][NTf<sub>2</sub>] ve Nd/Dy metal çözeltileri kullanılarak yürütülmüştür. Şekil 11'de görüldüğü gibi, ilk ekstraksiyonda % 52 Dy ve % 4 Nd ekstrakte edilmiştir. IL'ye sıyırma işlemi uygulanıp ardından distile su ile yıkanarak tekrar ekstraksiyonda kullanıldığında, ilk kullanıma göre az bir düşüşle % 42 Dy ekstrakte edilmiş ve Nd ekstrakte edilememiştir. İkinci kez sıyırılıp, yıkanıp yeniden kullanıldığında ise, % 46 Dy ekstrakte edilmiş ve ve Nd ekstrakte edilememiştir.



Şekil 11. 0.02 M [MAL][NTf<sub>2</sub>] kullanılarak sıyrılan IL ile Neodymium / Dysprosium besleme çözeltilisinden metallerin ekstraksiyon yüzdeleri grafiği.

Elde edilen sonuçlara göre, NTE'ler IL'den başarılı bir şekilde geri kazanılmıştır. Bununla birlikte, IL'nin etkinliğini kaybetmeden yeniden kullanılabilirdiği de belirlenmiştir.

## 6.2. İyonojellerin sentezi

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 et al., 2009). Bunun için, temel olarak bir silika kaynağı ile asit katalizörlüğünde bir ağ oluşumu ve IL'nin bu ağlara immobilizasyonu sağlanmıştır. Söz konusu ağ yapının oluşturulabilmesi için [MAL][NTf<sub>2</sub>], silika kaynağı olarak TEOS seçilmiştir. Çözücü ve katalizör olarak ise FA kullanılmıştır. Bu bileşenler farklı molar oranlarda bir araya getirilmiştir.

Reaksiyon kabının içindeki karışım tamamen jel formuna gelene kadar beklenmiştir. İyonojellerin jelleşme zamanı silika kaynağı, solvent, katalizör, sıcaklık, IL'nin doğası gibi faktörlere bağlıdır (Ivanova, Kareth, Spielberg, Mudring, & Petermann, 2015). Ardından solventin uzaklaşmasını sağlamak amacıyla kapaklar açılarak yapı oda koşullarında yaşlanmaya bırakılmıştır. Yaşlanma prosesi, bileşenlerin ve reaksiyon kabının toplam

kütlesinin sürekli olarak kontrol edilmesiyle takip edilmiştir. Toplam kütle sabit kaldığında yaşlandırma prosesi tamamlanmış ve iyonojeller elde edilmiştir.

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. Elde edilen iyonojeller için yaşlanma süreleri 8 gün olarak belirlenmiştir. İyonojeller TEOS : FA : IL 1 : 8 : 0.15 (46), 1 : 8 : 0.25 (26), 1 : 8 : 0.35 (27) molar oranları için 96 saat jelleşme süresi ve 8 gün yaşlanma süresi ile elde edilmiştir (Şekil 12).

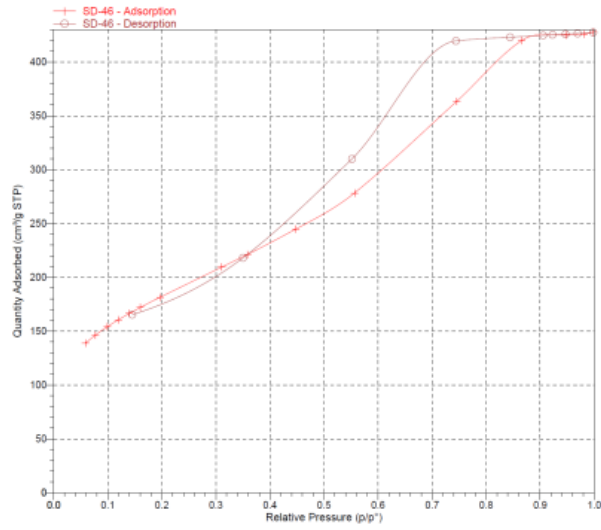


Şekil 12. Sentezlenen iyonojeller (İyonojellerin molar oranları; 46: TEOS : FA : IL = 1 :8 : 0.15, 26: TEOS : FA : IL = 1 :8 : 0.25, 27: TEOS : FA : IL = 1 :8 : 0.35).

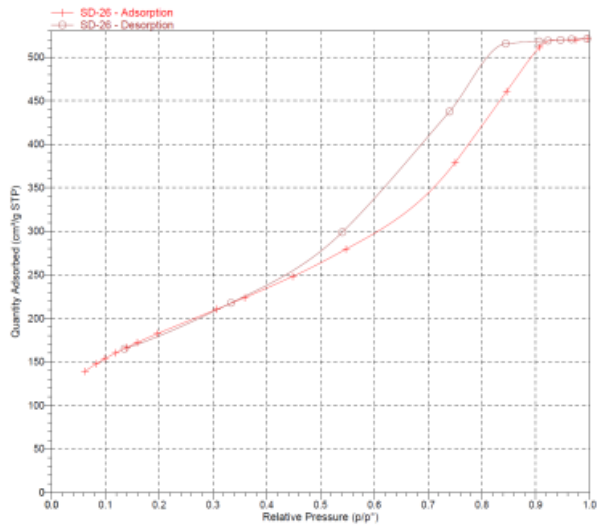
IL molar oranının azalması ile daha sert ve zor kırılan iyonojellerin elde edildiği belirlenmiştir. İyonojellerin bileşiminde IL'nin molar oranının artmasıyla, iyonojellerin daha yumuşak bir yapıya sahip olduğu literatür ile uyumlu bulunmuştur (Xie et al., 2010). Elde edilen üç iyonojel için, IL molar oranı arttıkça çaplarının büyüdüğü gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak, daha fazla IL içeren iyonojellerde, ağ yapıya daha fazla IL girmesi sebebiyle, IL'nin ağ yapıyı doldurarak yapının büzülmesini engellemiş olabilir. Daha az IL taşıyan iyonojellerde ağ yapıya daha az IL hapsoldüğünde büzülme daha fazla olmuş olabilir.

### 6.2.1. Gözenek analizi

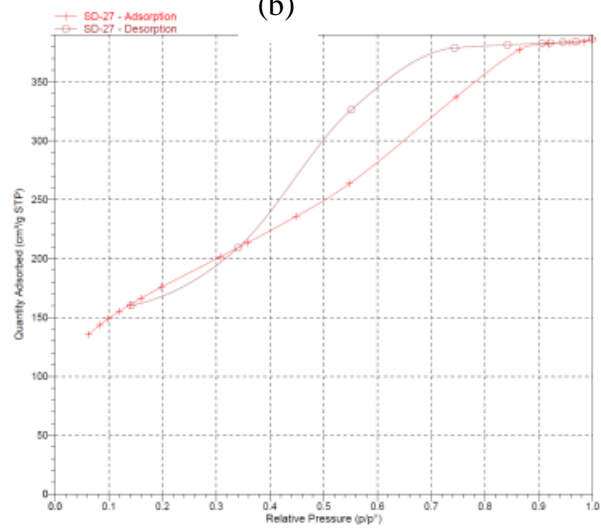
Sentezlenen iyonojellerin gözenek analizi N<sub>2</sub> sorpsiyon ölçümleri ile çalışılmıştır. Yapılarından IL uzaklaştırılan iyonojellerin gözeneklerinin spesifik yüzey alanları, kısmi basıncın fonksiyonu olarak, gözenekler içinde adsorplanan/desorplanan gazın hacmini ölçen BET analizi ile ve ortalama gözenek çapları BJH desorpsiyon metot ile değerlendirilmiştir. İyonojellerin N<sub>2</sub> sorpsiyon izotermi Şekil 13'de gösterilmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 13. İyonojellerin N<sub>2</sub> sorpsiyon izotermi (İyonojellerin molar oranları; (a) 46: TEOS : FA : IL = 1 :8 : 0.15, (b) 26: TEOS : FA : IL = 1 :8 : 0.25, (c) 27: TEOS : FA : IL = 1 :8 : 0.35).

Şekil 13' e göre, iyonojeller adsorpsiyon izoterminden H<sub>2</sub> histerizis loop ile Tip 4 karakteristiklerini sergilemektedir. Bu tip izoterm, dar ağızlı açık ya da farklı boyutlardaki kapalı gözenekli yapıyı belirtmektedir (A. K. Gupta et al., 2016).

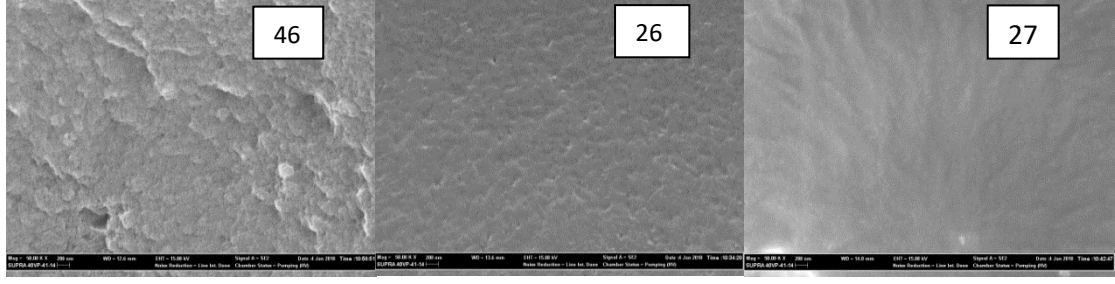
İyonojellerin gözenek boyutu, yüzey alanı ve gözenek hacmi Çizelge 1'de verilmektedir.

Çizelge 1. İyonojellerin gözenek boyutu, yüzey alanı, gözenek hacmi (İyonojellerin molar oranları; 46: TEOS : FA : IL = 1 :8 : 0.15, 26: TEOS : FA : IL = 1 :8 : 0.25, 27: TEOS : FA : IL = 1 :8 : 0.35).

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

### 6.2.2.SEM analizi

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. Şekil 14, artan IL oranına göre, iyonojeller için elde edilen SEM görüntülerine aittir. 46 kodlu numuneye ait görüntüde çok dar gözeneklere (kanallar) ve pürüzlü yüzeye sahip yapı görülmektedir. IL miktarının artmasıyla elde edilen 26 kodlu numunede, artan IL miktarının numune yüzeyindeki gözenekleri doldurarak yüzeyi düzleştirdiği görülmektedir. 27 kodlu numune IL miktarının daha da artırılmasıyla elde edilmiştir. Burada gözeneklerin IL ile kaplandığı belirlenmiştir. Buna göre; bileşenlerin değişen oranlarının iyonojelin nano yapısını önemli ölçüde değiştirdiği belirlenmiştir.



(a)

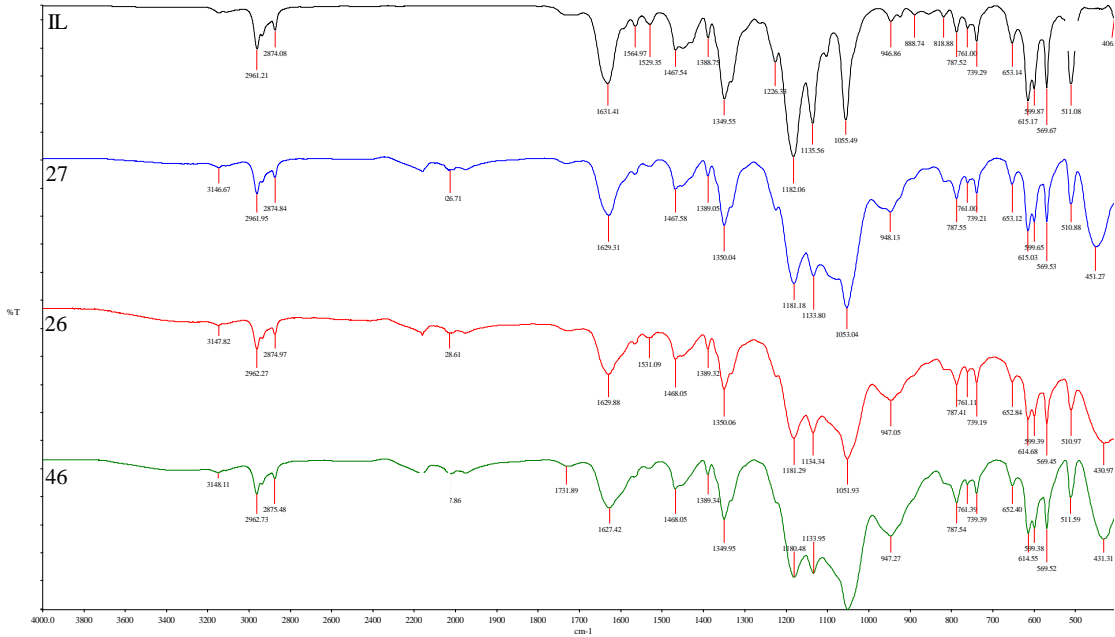
(b)

(c)

Şekil 14. Sentezlenen iyonojellerin SEM görüntüleri (İyonojellerin molar oranları; (a) 46: TEOS : FA : IL = 1 : 8 : 0.15, (b) 26: TEOS : FA : IL = 1 : 8 : 0.25, (c) 27: TEOS : FA : IL = 1 : 8 : 0.35).

### 6.2.3. FTIR analizi

Sentezlenen iyonojellerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için FTIR analizleri yapılmıştır. Şekil 15, MalFIL ve iyonojellerin FTIR spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 15. MalFIL ve iyonojellerin FTIR spektrumları (İyonojellerin molar oranları; 46: TEOS : FA : IL = 1 : 8 : 0.15, 26: TEOS : FA : IL = 1 : 8 : 0.25, 27: TEOS : FA : IL = 1 : 8 : 0.35).

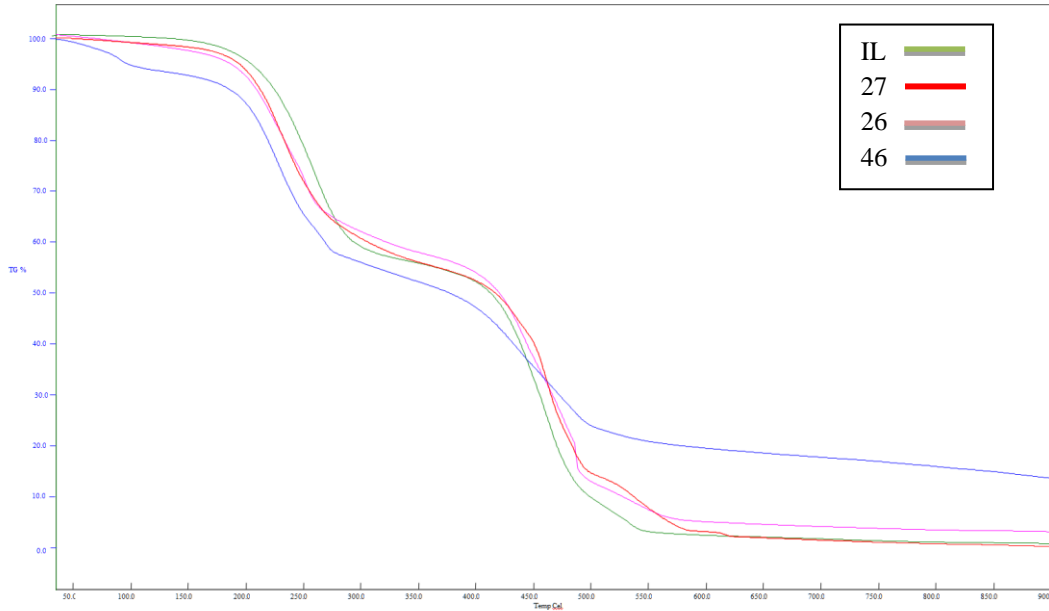
İyonojellerin IR spektrumları, IL'ye ait baskın titreşim bantları nedeniyle, IL'nin iyonojellerin ana bileşeni olduğunu göstermektedir (Delahaye et al., 2012). Jelleşme ile IL'nin FTIR piklerinde bazı değişiklikler meydana geldiği gözlenmiştir. Genellikle, iyonojellerde IL miktarı azaldıkça, IL'nin FTIR piklerinden sapsmaların arttığı gözlenmiştir.

Aromatik imidazolyum halkasının ve alkil zincirlerinin C – H titreşimlerinin 2900–3200  $\text{cm}^{-1}$  arasında oluşması beklendiğinden, MalFIL ve iyonojellerde görülen 3146  $\text{cm}^{-1}$  civarı pikler

imidazolyum halkasının C - H gerilme titreşimlerine aittir. MalFIL ve iyonojellerde görülen  $2962\text{ cm}^{-1}$  civarında görülen pikler alifatik zincirin C - H gerilmelerini göstermektedir (A. K. Gupta et al., 2012). MalFIL'da  $1631.41\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik, 46, 26 ve 27 kodlu jeller için sırasıyla  $1629.31$ ,  $1629.88$ ,  $1627.42\text{ cm}^{-1}$  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).  $\sim 1180.48\text{ cm}^{-1}$ 'de sülfonamid titreşimlerine ait pikler gözlenmiştir.  $\sim 1135\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen piklerin C - N titreşimlerine ait olduğu tahmin edilmektedir. IL, 27, 26 ve 46 örnekleri için C - F pikleri  $\sim 1055\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.  $1000 - 500\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki pikler IL'ye ait piklerdir (A. K. Gupta et al., 2016).  $430 - 452\text{ cm}^{-1}$  aralığı Si - O - Si köprüsündeki Si - O titreşimlerine aittir (A. K. Gupta et al., 2016; Sanaeishoar, Sabbaghan, & Mohave, 2015; Sharma et al., 2015).

#### 6.2.4. Termal analiz

MalFIL'in iyonojel formuna getirilmesinin ile termal kararlılığa olan etkisini incelemek için termogravimetrik analizler yapılmıştır. MalFIL ve iyonojeller için TGA termogramları Şekil 16'de gösterilmektedir.



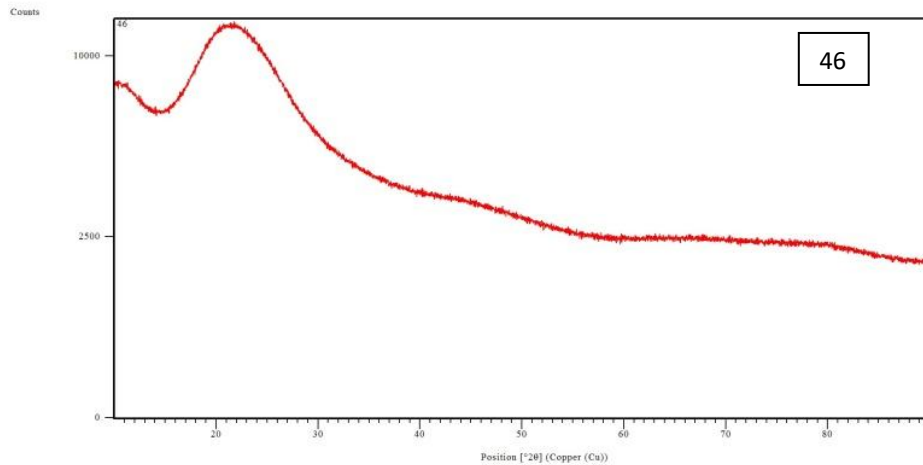
Şekil 16. MalFIL ve iyonojeller için TGA termogramları (İyonojellerin molar oranları; 46: TEOS : FA : IL = 1 : 8 : 0.15, 26: TEOS : FA : IL = 1 : 8 : 0.25, 27: TEOS : FA : IL = 1 : 8 : 0.35).

Şekil 16'deki TGA eğrilerinden de görüldüğü gibi, IL'nin jel formuna getirilmesi ile daha düşük sıcaklıklarda bozunmalar başlamış ve IL miktarının azalması bozunma sıcaklıklarının daha da düşmesine sebep olmuştur. İyonojeller daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlamasına bağlı olarak kütle kayıpları da daha erken başlamıştır. MalFIL'da 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.

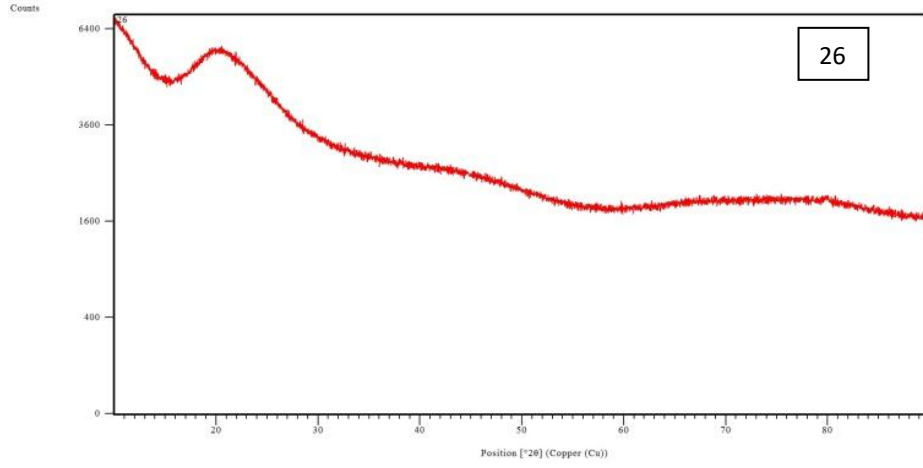
İyonojellerin bozunma sıcaklıklarının IL'ninkine göre düşük olduğu belirlenmiştir. IL miktarı azaldıkça bozunma sıcaklığının düştüğü gözlenmiştir. Buna göre; IL'lerin iyonojel haline getirilmesi ile termal kararlılığın azaldığı belirlenmiştir.

### 6.2.5. XRD analizi

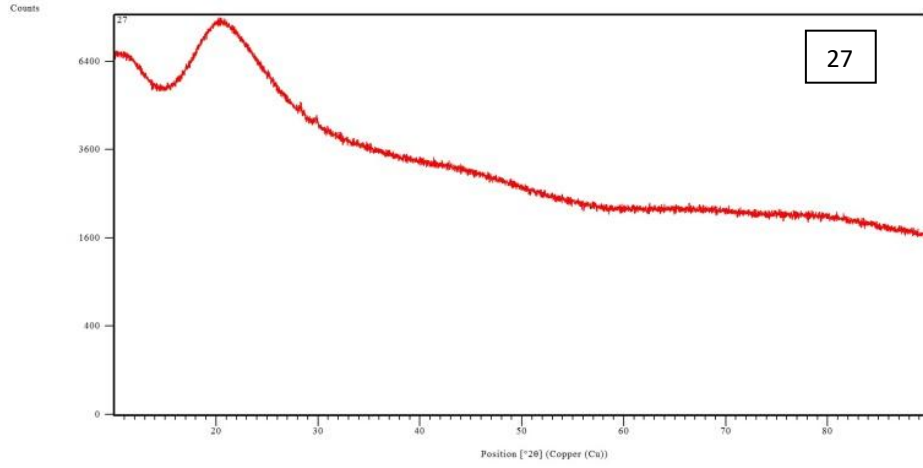
İyonojellerin karakteristik atomik dizilimlerine bağlı olarak faz durumlarının tanımlanması için XRD analizleri yapılmıştır (Şekil 17).



(a)



(b)



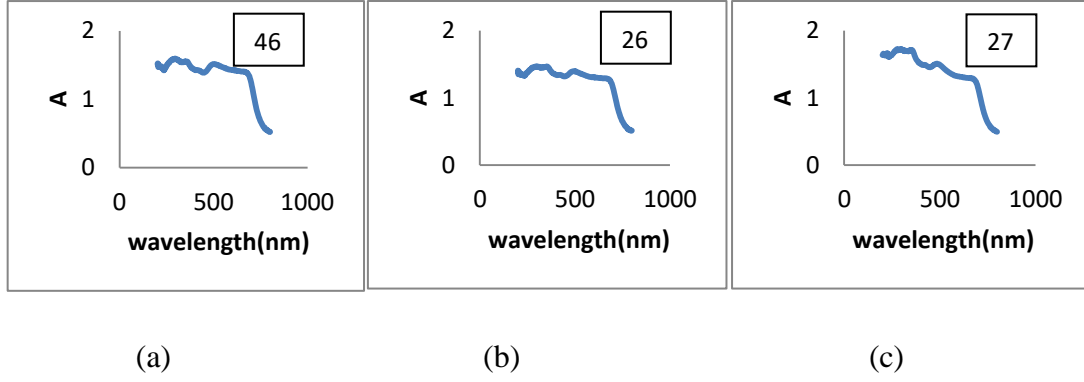
(c)

Şekil 17. Sentezlenen iyonojellerin XRD desenleri (İyonojellerin molar oranları; (a) 46: TEOS : FA : IL = 1 :8 : 0.15, (b) 26: TEOS : FA : IL = 1 :8 : 0.25, (c) 27: TEOS : FA : IL = 1 :8 : 0.35).

Şekil 17'ye göre, iyonojellerin XRD desenlerinin benzer olduğu görülmektedir. 46, 26 ve 27 kodlu iyonojellerin  $2\theta$  olarak 10 – 90 aralığında saçılan şiddetine karşı verdiği XRD desenlerinde geniş bir tane pik görülmektedir. Bu geniş pik, MalFIL ile sentezlenen iyonojellere ait amorf formdaki silika matrislerini göstermektedir (Nayeri et al., 2015).

### 6.2.6. UV-Vis analizi

Sentezlenen iyonojellerin ışık geçirgenliğinin belirlenmesi için Uv-vis analizleri yapılmıştır. Şekil 18, iyonojellerin 200 – 800 nm dalga boyu aralığında belirlenen, dalga boyuna karşı absorptans değerlerini gösteren Uv-vis spektrumlarına aittir.



Şekil 18. İyonojellerin Uv-vis spektrumları (İyonojellerin molar oranları; (a) 46: TEOS : FA : IL = 1 :8 : 0.15, (b) 26: TEOS : FA : IL = 1 :8 : 0.25, (c) 27: TEOS : FA : IL = 1 :8 : 0.35).

UV-Vis spektrofotometre ile ultraviyole ve görünür bölge dalga boyu aralığında, iyonojeller için geçirgenlik ve absorbans ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, iyonojellerde IL molar oranının artmasıyla % geçirgenlik değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. Yaklaşık 2 mm kalınlığındaki jeller için, artan IL molar oranına göre, 46, 26 ve 27 kodlu jellerde sırasıyla ve % 86, % 78 ve % 71 maksimum % geçirgenlik değerleri elde edilmiştir. İyonojeller arasında bir fark göstermeyen FTIR gibi tekniklerin aksine, UV-Vis analizi bu üç iyonojelin farkını ortaya koymaktadır (Xie et al., 2010). Literatürde, yüksek şeffaflık özelliğinin, şeffaf aktüatörler gibi iyi bir optik saydamlığın gerekli olduğu uygulamalar için önemli olduğu belirtilmektedir (Ding et al., 2017).

### 6.2.7. Elementel analiz

Sentezlenen iyonojellerin % olarak elementel bileşimlerinin belirlenmesi için elementel (CHNS) analizleri yapılmıştır. Çizelge 2, iyonojellere ait elementel (azot (N), karbon (C) ve hidrojen (H)) yüzdeleri göstermektedir.

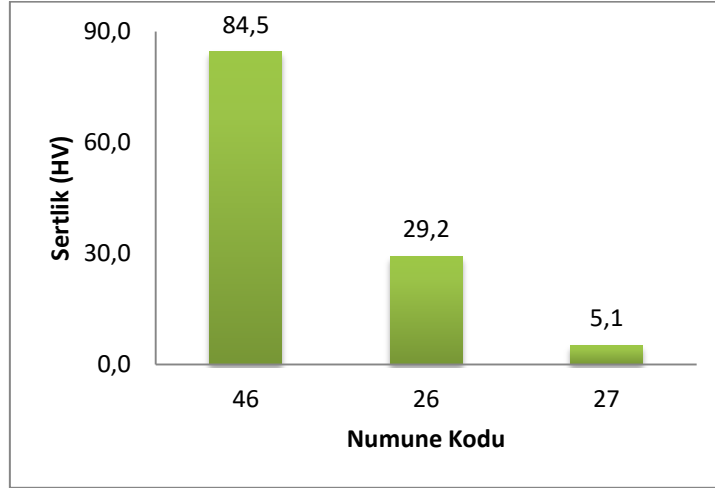
Çizelge 2. İyonojellerin elementel analiz sonuçları (İyonojellerin molar oranları; 46: TEOS : FA : IL = 1 :8 : 0.15, 26: TEOS : FA : IL = 1 :8 : 0.25, 27: TEOS : FA : IL = 1 :8 : 0.35).

Numune kodu	Numune bileşimi (TEOS:FA:IL)	% 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

Çizelge 8.1'de görüldüğü gibi, iyonojellerin bileşiminde IL molar oranı arttıkça % N, C ve H değerlerinde artış olmuştur. Yorum ya da ek bilgi ekleyebilirsiniz

### 6.2.8. Sertlik ölçümü

MalFIL ile sentezlenen iyonojellerin kuvvete dayanımlarının belirlenmesi için Vickers sertlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 19, 46, 26 ve 27 kodlu iyonojellerin Vickers Sertliği birimine göre ölçülen sertlik değerlerini göstermektedir.



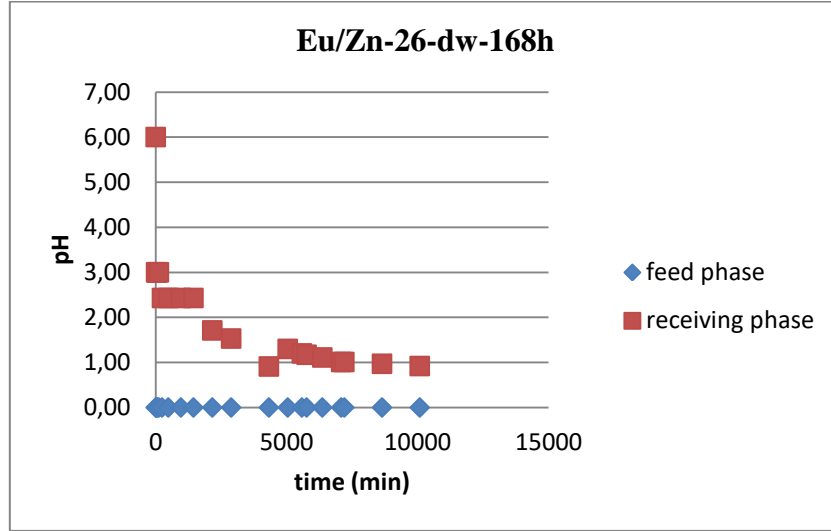
Şekil 19. İyonojellerin Vickers Sertlik testi sonuçları (İyonojellerin molar oranları; 46: TEOS : FA : IL = 1 : 8 : 0.15, 26: TEOS : FA : IL = 1 : 8 : 0.25, 27: TEOS : FA : IL = 1 : 8 : 0.35).

İyonojellerin belli bir süre etki eden kuvvet altında dayanımları Vickers Sertlik ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Burada etkiyen kuvvet sebebiyle malzeme üzerinde bir desen oluşmakta ve bu desen etrafında yapılan ölçümler ile malzemenin sertliği belirlenmektedir. Testler sırasında jellere 1.961 N'luk kuvvet uygulanmış ve iyonojeller bu kuvvete 20 saniye boyunca maruz bırakılmıştır. Buna göre, kuvvet yükleme oranı 0.098 N/min olarak belirlenmiştir. Oda koşullarında gerçekleştirilen deneylerde, iyonojellerde IL molar oranının artması ile iyonojellerin sertliğinin düştüğü belirlenmiştir. 46, 26 ve 27 kodlu iyonojeller için artan IL molar oranına bağlı olarak, sırasıyla 84.5, 29.2 ve 5.1 HV sertlik değerleri elde edilmiştir.

### 6.3. Membran Sistemi

MalFIL ile sentezlenen iyonojeller kullanılarak bir membran sistem oluşturulmuştur. Membran sistem, orta kısmına iyonojellerin yerleştirildiği, 50'şer mL'lik iki bağımsız dibi düz silindirik cam hücrenin metal konnektör ile bağlanarak bir arada tutturulduğu bir difüzyon hücresi şeklinde tasarlanmıştır. Deneyler, oda sıcaklığında manyetik ısıtıcı – karıştırıcı üzerinde sürekli karıştırma sağlanarak gerçekleştirilmiştir.

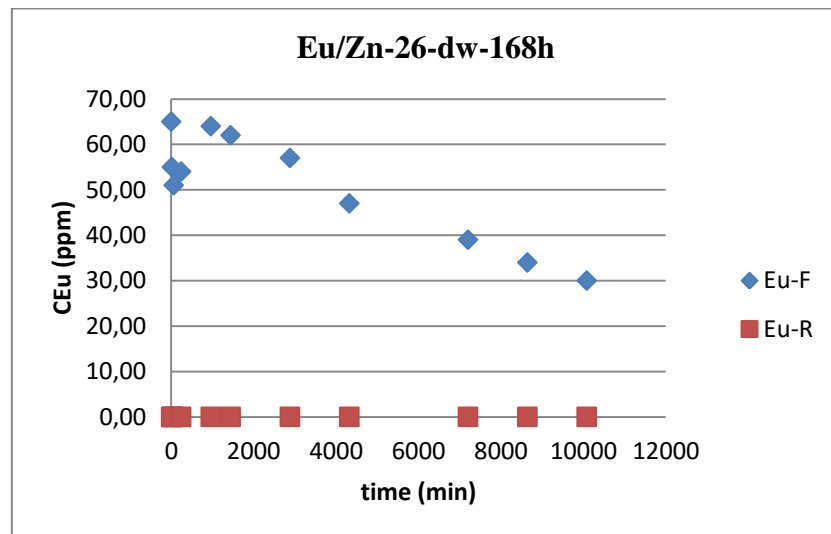
Besleme fazı 1 M'lık çözelti içinde hazırlanmış ve alıcı faz olarak yine distile su kullanılmıştır. Asıl hedef metal karışımlarının birbirlerinden ayrılması olduğu için, burada besleme çözeltisi olarak 1 M HCl içinde 400 ppm Zn – 65 ppm Eu içeren karışım hazırlanmıştır. Şekil 20, bu sistem için fazların pH değişim grafiğini göstermektedir.



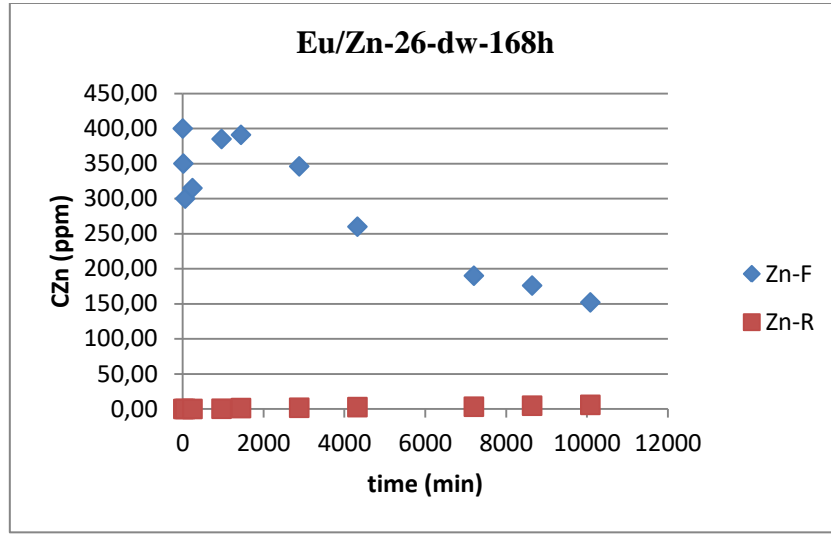
Şekil 20. 26 kodlu jel ile besleme fazı olarak 1 M HCl içinde 400 ppm Zn – 65 ppm Eu ve alıcı faz olarak distile su kullanılan membran sistem çalışması için zamana bağlı pH değişim grafiği

1 M HCl içindeki besleme fazı ve distile su kullanılan alıcı faz için yapılan deneylerde, zamana bağlı olarak pH ölçümleri 7 gün (168 saat) sürdürülmüş ve 168 saatte fazların pH'larının pH 1'de eşitlendiği görülmüştür.

Şekil 21 ise, Eu/Zn karışımındaki Eu (III) ve Zn (II) iyonlarının konsantrasyonlarının değişimlerini göstermektedir.



(a)

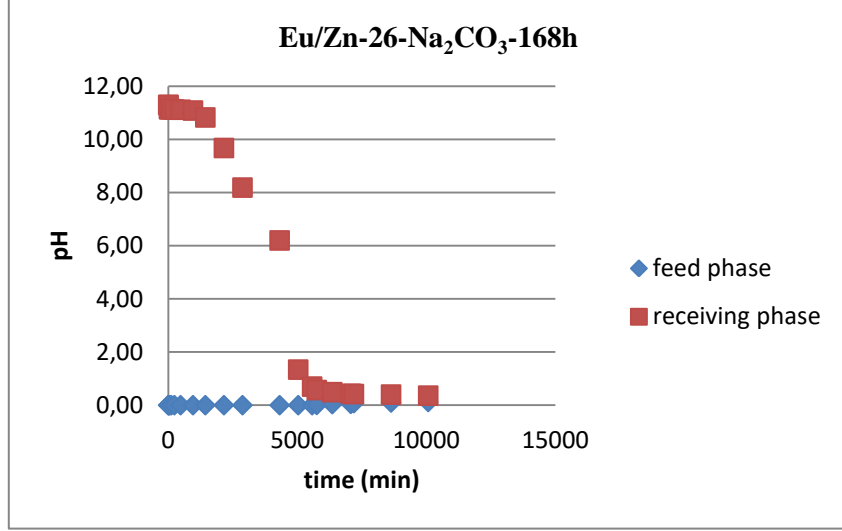


(b)

Şekil 21. 26 kodlu jel ile besleme fazı olarak 1 M HCl içinde 400 ppm Zn – 65 ppm Eu ve alıcı faz olarak distile su kullanılan membran sistem çalışması için zamana bağlı (a) Eu (III) ve (b) Zn (II) konsantrasyonu değişim grafiği.

Şekil 21 (a)' da verdiği gibi, Eu (III)'nun beslemedeki konsantrasyonunda yaklaşık % 40 azalma gözlenmiş ve alıcı faz de Eu (III)'ya rastlanmamıştır. Buna göre, pH farkının artırılması ile Eu (III) nun membran boyunca geçiş içi eğilimi artmış fakat geçişin gerçekleşmediği yorumu yapılmıştır. Zn (II) için ise, besleme konsantrasyonunda yaklaşık % 34 azalma gözlenmiş fakat alıcı faz de % 2 kadar Zn (III)'ye rastlanmıştır (Şekil 8.30 (b)).

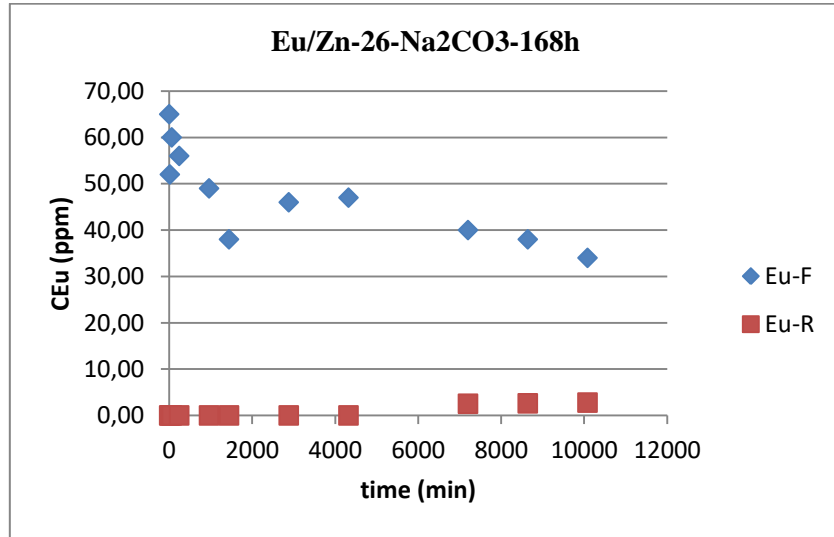
Bu şekilde gerçekleştirilen deneylerde de bir geçiş gözlenmediğinden, pH farkının daha da artırılması düşünülmüştür. Bunun için, besleme çözeltisi olarak, 1 M HCl içinde 400 ppm Zn – 65 ppm Eu içeren metal karışımı ve alıcı faz olarak 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi hazırlanmıştır. Şekil 22, bu sistem için fazların zamanla pH değişim grafiğini göstermektedir.



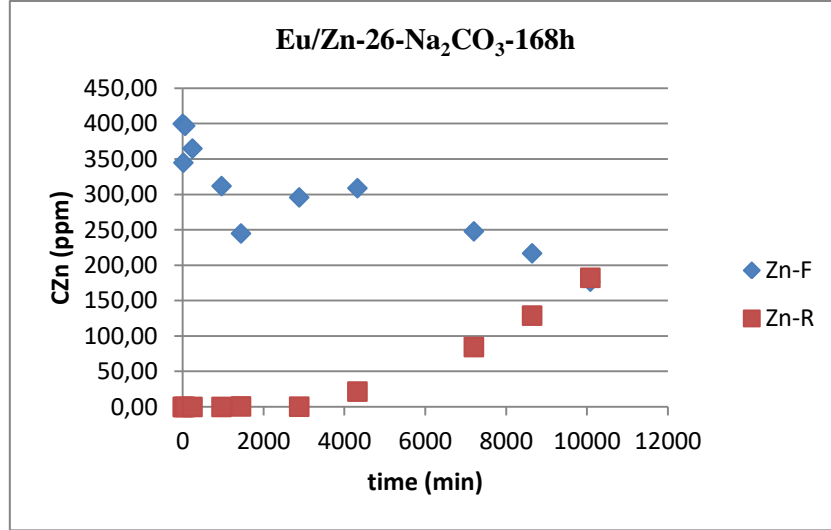
Şekil 22. 26 kodlu jel ile besleme fazı olarak 1 M HCl içinde 400 ppm Zn – 65 ppm Eu ve alıcı faz olarak 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılan membran sistem çalışması için zamana bağlı pH değişim grafiği.

1 M HCl içinde bulunan besleme fazı ve distile su kullanılan alıcı faz için yapılan deneylerde, zamana bağlı olarak pH ölçümleri 168 saat sürdürülmüş ve 168 saatte fazların pH'larının pH 1'de eşitlendiği görülmüştür.

Şekil 23, 168 saat boyunca fazlardaki metallerin konsantrasyonlarının değişimine aittir.



(a)



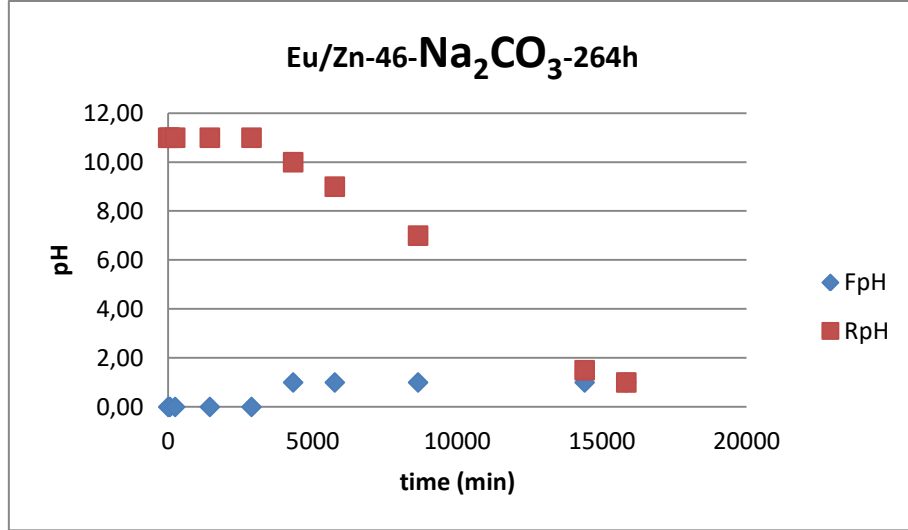
(b)

Şekil 23. 26 kodlu jel ile besleme fazı olarak 1 M HCl içinde 400 ppm Zn – 65 ppm Eu ve alıcı faz olarak 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılan membran sistem çalışması için zamana bağlı Eu (III) ve Zn (II) konsantrasyonu değişim grafiği.

Eu (III) için besleme fazındaki konsantrasyonun % 46 azaldığı fakat alıcı faz' de sadece 2,5 ppm kadar Eu (III) bulunduğu ölçülmüştür. Zn (II) konsantrasyonu ise besleme fazında ~% 57 azalmış ve receiving faza yaklaşık % 46'sının geçtiği belirlenmiştir.

Ayrımın daha etkili bir şekilde gerçekleştirilebildiği bu deneysel koşullar, 46 kodlu jel ile de çalışılmıştır. 27 kodlu jel membran sisteminde ara bölme yerleştirilirken dağılma göstermiş böylece kontrol edilememiştir. Bu durum sertlik testleri ile de vugulanmıştır. Bu nedenle deneyler yalnızca 46 kodlu jel ile gerçekleştirilmiştir.

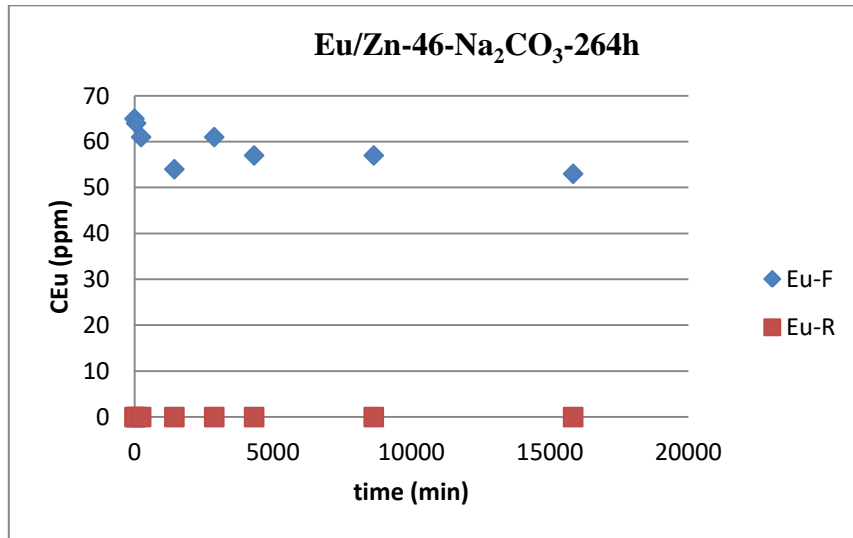
Şekil 24, 1 M HCl içindeki 400 ppm Zn – 65 ppm Eu çözeltisinin besleme fazı ve 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>' ün alıcı faz olarak kullanıldığı, 46 kodlu iyonjel ile kurulan membran sistem çalışmalarındaki zamanla pH değişim grafiğine aittir.



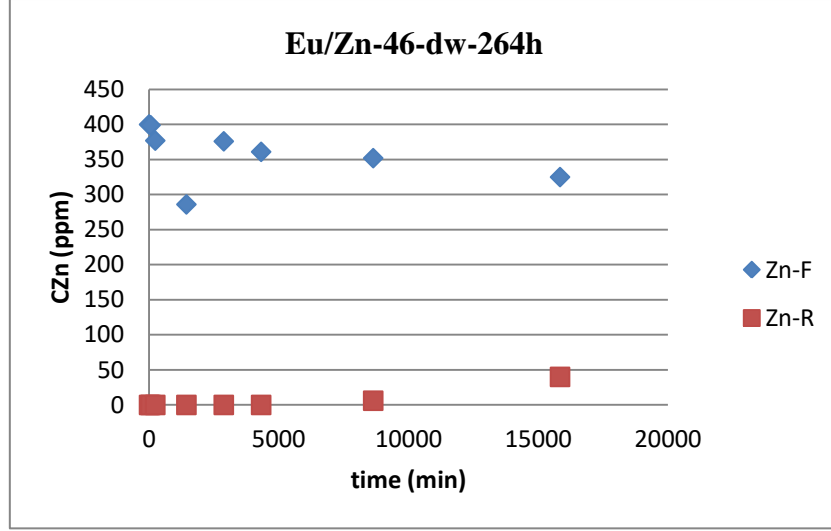
Şekil 24. 46 kodlu jel ile besleme fazı olarak 1 M HCl içinde 400 ppm Zn – 65 ppm Eu ve alıcı faz olarak 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılan membran sistem çalışması için zamana bağlı pH değişim grafiği.

1 M HCl içinde besleme fazı ve alıcı faz için 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılarak yapılan deneylerde, zamana bağlı olarak pH ölçümleri 11 gün at 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 pH eşitlenmesinin daha uzun sürmüş olabileceği düşünülmüştür.

Şekil 25 ise, 46 kodlu iyonojel ile kurulan membran sistemde 11 gün boyunca besleme ve receiving fazlardaki metal konsantrasyonlarının değişimlerini göstermektedir.



(a)



(b)

Şekil 25. 46 kodlu jel ile besleme fazı olarak 1 M HCl içinde 400 ppm Zn – 65 ppm Eu ve alıcı faz olarak 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılan membran sistem çalışması için zamana bağlı Eu (III) ve Zn (II) konsantrasyonu değişim grafiği.

Şekil 25 (a)' ya göre, besleme konsantrasyonda Eu (III) konsantrasyonu yaklaşık % 18 azalmış fakat alıcı faz a geçiş olmamıştır. Zn (II) konsantrasyonu ise beslemede ~ % 19 azalmış ve receiving faza % 11 i geçmiştir. 46 iyonojeli ile kurulan membran sistem çalışmalarında, membran yüzeyinde tutunma ve receiving faza geçiş daha az olmuştur. 46 jelindeki molar IL oranının daha düşük olması sebebiyle daha az tutunma gerçekleştiği yorumu yapılabilir.

## 7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında malonamit ile fonksiyonelleştirilmiş yeni bir imidazolyum iyonik sıvı sentezlenmiş ve solvent ekstraksiyonunda 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 jellerin 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.

Membran sistem deneylerin kullanılan 1 – 2 mm kalınlığındaki iyonojellerin etkili yüzey alanları yaklaşık  $0.5 \text{ mm}^2$ 'dir. Daha etkili bir ayırma için, daha büyük çapa sahip iyonojeller sentezlenebileceği önerilmektedir. Bunun yanı sıra farklı alıcı fazlar kullanılması ile daha farklı ayırım oranları elde edilebileceği 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 farkı 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 işlemi üzerinde çalışılabileceği önerilmektedir.

## 8. KAYNAKLAR

Andrzejewska, E., Marcinkowska, A., & Zgrzeba, A. (2017). Ionogels–materials containing immobilized ionic liquids. *Polimery*, 62(5), 344--352.

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.

De Los Ríos, A., Hernández-Fernández, F., Lozano, L., Sánchez-Segado, S., Ginestá-Anzola, A., Godínez, C., . . . 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.

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.

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.

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.

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.

Iupac. (2016). IUPAC Periodic Table of the Elements. Retrieved 07.08.2018, 2018, from <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/>

Ivanova, M., Kareth, S., Spielberg, E., Mudring, A., & Petermann, M. (2015). Silica ionogels synthesized with imidazolium based ionic liquids in presence of supercritical CO<sub>2</sub>. *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*.

Kanazawa, Y., & Kamitani, M. (2006). Rare earth minerals and resources in the world. *Journal of alloys and compounds*, *408*, 1339-1343.

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., Zhang, W., Ming, H., & 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). TiO<sub>2</sub>-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.

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.

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.

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<sub>6</sub>C<sub>1</sub> 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<sub>6</sub>C<sub>1</sub> ImTFSI in the sol-gel synthesis of silica studied using in situ SAXS and Raman spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *17*(15), 9841-9848.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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., Tripathi, A., Singh, V., Balo, L., Gupta, H., Singh, S., & Singh, R. (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.

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, 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.

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.

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][FeCl<sub>4</sub>]. *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.

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.

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). Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM) *Scanning microscopy for nanotechnology* (pp. 1-40): Springer.

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.

## **EKLER**

### **Mali Etkinlikler**

İyonik sıvı sentezi, sıvı-sıvı ekstraksiyon, iyonojellerin sentezi ve membran çalışmaların için toplam **46,349.40 TL** harcanmış olup, yapılan harcamalar EK-1' de verilmiştir.

<b>Gider Kalemi</b>	<b>Harcama</b>	<b>Tutar</b>
<b>830.03.02</b>	<b>TÜKETİME YÖNELİK MAL VE MALZEME ALIMLARI</b>	<b>34,817.51 TL</b>
<b>830.03.05</b>	<b>HİZMET ALIMLARI</b>	<b>7,775.89 TL</b>
<b>830.03.07</b>	<b>MENKUL MAL,GAYRİMADDİ HAK ALIM,BAKIM VE ONARIM GİDERLERİ</b>	<b>3,776.00 TL</b>
<b>TOPLAM HARCAMA</b>		<b>46,349.40 TL</b>