

**ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**VANADYUMUN ASİMETRİK İMİDAZOLYUM TUZLARI İLE SOLVENT
EKSTRAKSİYON TEKNİĞİ KULLANILARAK EKSTRAKSİYONU**

CİVAN SAĞSÖZ

KİMYA ANABİLİM DALI

**ÇANKIRI
2015**

Her Hakkı Saklıdır.

TEZ ONAYI

Civan SAĞSÖZ tarafından hazırlanan “Vanadyumun Asimetrik İmidazolyum Tuzları ile Solvent Ekstraksiyon Tekniği Kullanılarak Ekstraksiyonu” adlı tez çalışması 07/07/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile ankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd.Doç.Dr. Volkan EYÜPOĞLU

Jüri Üyeleri

Bařkan : Yrd. Doç. Dr. Ahmet KUNDURACIOĐLU

Üye : Yrd. Doç. Dr. Volkan EYÜPOĞLU

Üye : Doç. Dr. Serhat DÖKER

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Sezgin ÖZDEN

Enstitü Müdürü

.../.../2015

Kontrol edilmiştir.

Yunus Tuđberk SANALP

Bilgisayar İşletmeni

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

VANADYUMUN ASİMETRİK İMİDAZOLYUM TUZLARI İLE SOLVENT EKSTRAKSİYON TEKNİĞİ KULLANILARAK EKSTRAKSİYONU

Civan SAĞSÖZ

Çankırı Karatekin Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Volkan EYÜPOĞLU

Çalışmada V^{5+} iyonunun 3-dodesil 1-metil imidazolyum bromür (MDDIMBr) ve 1-metil 3-tetradesil imidazolyum bromür (MTDIMBr) tuzlarının ekstraktant olarak solvent ekstraksiyon tekniğinde kullanılması ile asidik sulu çözeltilerden geri kazanımı incelenmiştir. V^{5+} 'in ekstraksiyonuna etki eden ekstraktant konsantrasyonu, besleme fazı pH'ı, faz oranı, ekstraksiyon süresi, 4-(2-piridilazo) rezorsinol (PAR) konsantrasyonu, sıyırma çözeltisi türü ve sıyırma çözeltisi konsantrasyonu parametreleri belirli aralıklarda incelenmiş ve optimize edilmiştir. Optimum şartlarda yabancı iyon etkisi ve başlangıç V^{5+} iyonu konsantrasyonunun etkisi çalışılan asimetrik imidazolyum tuzları için incelenmiştir.

2015, 46 sayfa

ANAHTAR KELİMELER: PAR, Vanadyum, iyonik sıvılar, asimetrik imidazolyum tuzu.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

Civan SAGSOZ

Cankiri Karatekin University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. Volkan EYÜPOĞLU

In this study, the removal and the recovery of the V^{5+} with 3-dodecyl 1-methyl imidazolium bromide (MDDIMBr) and 1-methyl 3-tetradecyl imidazolium bromide (MTDIMBr) salts as extractants from acidic aqueous solutions were investigated. The parameters affecting the extraction and stripping of the V^{5+} which are extractant concentration, feed phase pH, phase ratio, extraction time interval, 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR) concentration, stripping phase type and concentration were optimized. In the optimum conditions, the effect of initial V^{5+} ion concentration and the effect of interfered ion were investigated.

2015, 46 pages

Key Words: PAR, Vanadium, ionic liquids, asymmetric imidazolium salt.

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca değerli bilgi ve tecrübeleriyle her zaman yol gösteren değerli danışman hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Volkan EYÜPOĞLU'na,

Proje kapsamında beraber çalıştığım çalışma arkadaşım Aydın ÇALKAP'a , çalışmalarım boyunca bilimsel ve moral desteğini eksik etmeyen sevgili arkadaşım Emrah POLAT'a,

Hiçbir zaman desteklerini esirgmeden güvenerek sabırla ve inançla yanımda olan tüm aileme sonsuz saygı ve teşekkürleri bir borç bilirim.

Bu tez 112T806 nolu TUBİTAK projesi ve 2014L13 nolu Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Yüksek Lisans tez projesi ile desteklenmiştir. Katkılarından dolayı TUBİTAK ve Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkürü bir borç bilirim.

Civan SAĞSÖZ

Çankırı, Temmuz 2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
1.GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	2
2.1. Vanadyumun Özellikleri	2
2.1.1. Vanadyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri	2
2.1.2. Vanadyumun çevre ve canlılar üzerine etkisi.....	3
2.1.3. Vanadyum mineralleri ve elde edilişi	5
2.1.4. Vanadyumun kullanım alanları.....	6
2.1.5. Vanadyumun kimyasal reaksiyonları	7
2.2. İyonik Sıvılar	7
2.2.1. İyonik sıvıların sentez mekanizmaları	8
2.2.2. İyonik sıvıların kullanım alanları.....	9
2.3. Solvent Ekstraksiyon Tekniği	9
2.3.1. Solvent ekstraksiyon tekniğinin bileşenleri	10
2.3.2. Solvent ekstraksiyon tekniğinin dayandığı temel prensipler	10
2.3.2.1. Nernst dağılım kanunu	10
2.3.2.2. Gibbs faz kuralı.....	10
2.3.2.3. Dağılım katsayısı	10
2.3.2.4. Dağılım oranı	10
2.3.2.5. Ayırma Faktörü.....	10
2.3.2.6. Yüzde ekstraksiyon	10
2.4. Literatür Taraması	15
3. MATERYAL METOT	17
3.1. Kimyasallar.....	17
3.2. Hazırlanan Çözeltiler.....	17
3.3. Solvent Ekstraksiyon Prosedürü	17
3.4. Kantitatif Analiz Yöntemi	18
4. SONUÇLAR	21
4.1. İyonik Sıvıların Sentezi.....	21
4.1.1. ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	21
4.1.2. ATR-FTIR Spektrumları	24
4.2. Sürenin V ⁵⁺ Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi	26

4.3. Faz Oranının V^{5+} Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi.....	27
4.4. Sulu Faz PAR Konsantrasyonunun V^{5+} Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi.....	28
4.5. pH'nın V^{5+} Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi.....	29
4.6. İmidazolyum Tuzu konsantrasyonunun V^{5+} Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi ...	30
4.7. Optimum Ekstraksiyon Şartlarının Belirlenmesi	31
4.8. Optimum Şartlarda Farklı Başlangıç V^{5+} Konsantrasyonunun İncelenmesi...	31
4.9. Optimum Şartlarda Yabancı İyon V^{5+} Ekstraksiyonuna Etkisi.....	32
4.10. Sıyırma Çözeltileri Türünün V^{5+} Geri Kazanımına Etkisi.....	34
4.11. Sıyırma Çözeltileri Türü Konsantrasyonunun V^{5+} Geri Kazanımına Etkisi	35
5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	37
KAYNAKLAR	42
ÖZGEÇMİŞ.....	46

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Sulu fazda V^{5+} 'in kantitatif spektrofotometrik tayinine ait kalibrasyon grafiği	19
Şekil 3.2. Organik fazda V^{5+} 'in kantitatif spektrofotometrik tayinine ait kalibrasyon grafiği	20
Şekil 4.1. MDDIMBr'ye ait 1H NMR spektrumu	22
Şekil 4.2. MTDIMBr'ye ait 1H NMR spektrumu	22
Şekil 4.3. MDDIMBr'ye ait ^{13}C NMR spektrumu	23
Şekil 4.4. MTDIMBr'ye ait ^{13}C NMR spektrumu	24
Şekil 4.5. MDDIMBr ve MTDIMBr tuzlarının saf haldeki FTIR spektrumları	25
Şekil 4.6 MDDIMBr ve MTDIMBr tuzlarının V^{5+} ekstraksiyonu sonrası FTIR spektrumları.....	25
Şekil 4.7. Sürenin V^{5+} iyonunun fazlar arasındaki dağılımı üzerine etkisi	26
Şekil 4.8. Faz Oranının V^{5+} iyonunun fazlar arasındaki dağılımı üzerine etkisi.....	27
Şekil 4.9. Sulu Faz PAR Konsantrasyonunun V^{5+} iyonunun fazlar arasındaki dağılımı üzerine etkisi	28
Şekil 4.10. pH'nın V^{5+} iyonunun fazlar arasındaki dağılımı üzerine etkisi	29
Şekil 4.11. İmidazolyum tuzu konsantrasyonunun V^{5+} iyonunun fazlar arasındaki dağılımı üzerine etkisi	30
Şekil 4.12. Optimum şartlarda farklı başlangıç V^{5+} iyonunun fazlar arasındaki dağılımı üzerine etkisi	32
Şekil 4.13. Optimum şartlarda yabancı iyonun V^{5+} iyonunun fazlar arasındaki dağılımı üzerine etkisi	33
Şekil 4.14. Sıyırma çözeltisi türünün V^{5+} geri kazanımında fazlar arasındaki dağılımı üzerine etkisi	34
Şekil 4.15. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun V^{5+} geri kazanımında fazlar arasındaki dağılımı üzerine etkisi	35

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Vanadyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	2
Çizelge 4.1. Sürenin V^{5+} Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi	26
Çizelge 4.2. Faz Oranının V^{5+} Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi.....	27
Çizelge 4.3. Sulu Faz PAR Konsantrasyonunun V^{5+} Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi	28
Çizelge 4.4. pH'nın V^{5+} Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi.....	29
Çizelge 4.5. İmidazolyum Tuzu konsantrasyonunun V^{5+} Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi	30
Çizelge 4.6. Optimum şartlarda farklı başlangıç V^{5+} konsantrasyonunun incelenmesi..	32
Çizelge 4.7. Optimum şartlarda yabancı iyonun V^{5+} ekstraksiyonuna etkisi	33
Çizelge 4.8. Sıyırma çözeltisi türünün V^{5+} geri kazanımına etkisi.....	34
Çizelge 4.9. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun V^{5+} geri kazanımına etkisi	36

1.GİRİŞ

Günümüzde hızla kirlenen çevre ve çevresel kirleticilerden kaynaklı oluşan hastalıklardan dolayı atıkların bertarafı ve geri kazanımları büyük önem arz etmektedir. Bu nedenle çevreye ve insan sağlığına zararlı maddelerin çevreye salınımının azaltılması veya salınmadan geri kazanılmasını veya giderilmesi günümüzde ön sıralarda yer almaktadır.

Birçok endüstride vanadyum metali doğrudan veya alaşımları veya vanadyum bileşikleri halinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Demir çelik endüstrisi, kaplama sanayi, katalizör üretimi ve daha birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Kullanım alanlarından kaynaklı olarak, vanadyum elementinin değeri oldukça fazladır ve buna bağlı olarak endüstriyel atık çözeltilerde ve endüstriyel katı atıklarda yaygın olarak bulunmasından kaynaklı olarak atıklarda bulunan vanadyum metalinin değerlendirilmesi bir o kadar önem taşımaktadır.

Gerçekleştirilen çalışmada, +5 değerlikli vanadyum türünün MDDIMBr ve MTDIMBr tuzlarının ekstraktant olarak kullanılarak solvent ekstraksiyon tekniği ile asidik PAR içeren sulu çözeltilerden ekstraksiyonu ve ekstrakte edilen V^{5+} 'in organik fazdan sıyrılması incelenmiştir. V^{5+} türünün ekstraksiyonuna ve sıyrılmasına etki eden parametreler belirli aralıklarda incelenmiş ve optimum değerler tespit edilmiştir. Optimum şartlarda yabancı iyon etkisi ve başlangıç V^{5+} iyonu konsantrasyonunun etkisi MDDIMBr ve MTDIMBr tuzları için incelenmiş ve aydınlatılmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Vanadyumun Özellikleri

Vanadyum bileşikleri yer kabuğunda % 0,017 oranında ve tabiatta yaygın olarak bulunurlar. Vanadyumun doğada yaygın olarak bulunması vanadyumun biyolojik bir öneminin de olduğunu göstermektedir. Örneğin; deniz hıyarı gibi bazı deniz canlılarının kanında demir yanında vanadyum da bulunmaktadır (Liu et al. 2015b). Deniz suyunda da 100 m³ su başına 0,0003 kg vanadyum bulunmaktadır (Lavilla et al. 2006; Ahn and Ahn 2008; Alibrahim et al. 2008; Lavilla et al. 2008).

Vanadyum periyodik cetvelde 5 B grubunda yer almakta olup, gümüş gri görümlü, sert ve dayanıklı yapıya sahip geçiş metalidir. Elektron konfigürasyonu 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d³4s² halindedir. Vanadyum, bileşiklerde (+2, +3, +4 ve +5) değerliklerini alabilmektedir. Dayanım ve elastik yapısını uzun süre muhafaza etmesi yönünden önemli bir fiziksel özelliğe sahiptir (Remya et al. 2006; Chaudry et al. 2007)

2.1.1. Vanadyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Vanadyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıda Çizelge 2.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Vanadyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Renk	Gümüş Gri
Erime noktası (°C)	1910
Kaynama noktası (°C)	3407
Yoğunluğu(g/mL)	6.110
Molar Hacmi(ml/mol)	8.32
Mineral Sertliği	7.0
Isı İletkenliği(300K)(W cm ⁻¹ K ⁻¹)	0.307
Özgül ısı(J g ⁻¹ K ⁻¹)	0.490
Buharlaştırma Entalpisi(kJ mol ⁻¹)	453

Atomlaşma Entalpisi(kJ mol ⁻¹)	515
Atom no	23
Atom ağırlığı (g/mol)	50,941
Elektron dizilişi	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ³ 4s ²
Kabuk Yapısı	2.8.11.2
Elektron İlgisi(kJmol ⁻¹)	50.6
Atomik Yarıçap(pm)(171 pm hesaplama ile)	135

2.1.2. Vanadyumun çevre ve canlılar üzerine etkisi

Dünyada bulunan vanadyum baz rezervinin yaklaşık olarak 27 milyon ton olduğu ve bununla birlikte belirlenmiş vanadyum kaynaklarının 63 milyon tona ulaştığı bilinmektedir. Dünya vanadyum rezervi sıralamasında %49.6 ile Rusya ilk sırada yer alırken, %29.8 ile Güney Afrika ve %19.9 ile Rusya'yı Çin takip etmektedir. Vanadyum baz rezervleri % 2 den daha az vanadyum içeren titanyumlu manyetitler, fosfat kayası, uranyumlu kumtaşı-silttaşı ve ayrıca ham petrol, kömür, petrol şeyl-asfaltitler ve boksit kaynaklarından oluşmaktadır. (Wang et al. 2009).

Vanadyum mineralleri doğada en çok aşağıdaki cevherlerde bulunmaktadır;

- Titanomanyetit cevherlerinde likid magmatik olarak
- Pb-Zn-Cu sülfid cevherlerinde hidrotermal olarak
- Sedimanter uranyum ve fosfat yataklarında
- Asfaltit ve bazı petrol yataklarında

Vanadyum bileşikleri canlı vücuduna solunumla ve ağızdan olmak üzere 2 şekilde alınır. Solunumla alınanlar vanadyum bileşikleri akciğerlerde birikir. Ağızdan alınan vanadyum bileşiklerinin ise Emilimi oldukça zayıftır ve atılımı başlıca böbreklerle olur. Emilen vanadyum tüm vücuda dağılır ve kemiklerde bir miktar birikir. Vanadyum düşük dozlarda tüketildiğinde solunum yolları duyarlılığına neden olur. Karaciğer, böbrek, sinir sistemi ve kan yapıcı organlarda sistemik etkiler görülebilir. Sistin ve

kolesterol metabolizması ile etkileşebilir. Fosfolipid sentezini deprese ve stimüle edebilir. Yüksek dozlarda tüketildiğinde serotonin oksidasyonunu önler ve çeşitli enzim sistemlerini baskılar (Hernandez and Rodriguez 2012; Baran et al. 2013; Wever and van der Horst 2013)

Endüstride öğütme ve fırınlama sırasında kullanılan vanadyum pentoksitin toz ve dumanlarına maruz kalınabilir. Alaşım ve katkı maddelerinde vanadyum bileşiklerini kullanan işçiler saf malzemeye karşılaşılabirler. Sıvı yakıt tankları, kömür fırınları ve gaz türbinlerinin temizlenmesi sırasında yüksek miktarda vanadyum pentoksite maruz, ciddi inhalasyon hasarı oluşturabilir (Ruivo et al. 2010; Crans et al. 2011).

Fosil yakıtların yakıldığı termik santraller, hava ve çevrenin vanadyum bileşikleriyle önemli derecede kirlenmesine neden olabilir. Vanadyum bileşikleri kullanılırken, sıvı yakıt tankları ve kömür fırınları temizlenirken sıkı solunum korunması sağlanmalıdır. Bu tür kapalı alanlardaki temizlik işçileri, diz ve dirsek korumalı aside dayanıklı giysiler, uygun eldiven ve lastik botlar giymelidir. İş hijyenine özen gösterilmeli, iş ortamında yeme, içme, sigara kısıtlanmalı, günlük giysilerle iş giysileri ayrı alanlarda tutulmalı ve değiştirilmelidir. Kapalı çalışma, ıslak çalışma, lokal egzoz havalandırma, genel havalandırma, kişisel koruyucu kullanımı tedbirleri uygulanmalıdır (Ruivo et al. 2010; Crans et al. 2011).

Vanadyum oksitlerinin buhar, toz ve dumanları: gözyaşı salgısında artma, burun akıntısı ve kanaması, inatçı öksürük, balgam (bazen yeşil renkli), göğüs ağrısı, dispne yapar. Vanadyum duyarlılığı olanlarda düşük maruziyet düzeylerinde öksürük ve bronkospazmla birlikte allerjik astım görülebilir. Maruziyet yoğunluğu arttıkça halsizlik, yorgunluk, frontal başağrısı, ateş, bulantı, ağızda metalik tad, kaşıntılı eritem eklenir (Gummow et al. 2005; Fortoul et al. 2014; Gruzewska et al. 2014).

Vanadyum tuzlarının birikimine bağlı olarak dilde yeşil renk oluşur. Bu, maruziyetin iyi bir göstergesidir. Plazma kolesterolü düşer. Kronik rinit, kronik atrofik farenjit, kronik bronşit, obstrüktif tipte solunum fonksiyon bozukluğu, pnömonitis tablolarına neden olur. Vanadyum pentoksit (V_2O_5) maruziyetine bağlı olarak gelişen bronş aşırı

duyarlılığı kalıcıdır. Akaryakıt tanklarının külünü temizleyenlerde sık görülür("kazan işçisi bronşiti"). Cild duyarlılığını araştırmak için yama testleri yapılabilir. Meslek öyküsü ve semptomların varlığı tanıya yol göstericidir. Dilde yeşil renk görülmesi, maruziyetin tipik göstergesidir. Ancak, sigara içiminde kaybolabilir. Kan ve idrar vanadyum düzeyleri de önceki 2-3 günlük maruziyetin göstergesidir (Simpson and Pierpont 1992; Shubin et al. 1999).

2.1.3. Vanadyum mineralleri ve elde edilişi

Vanadyum bakımından oldukça zengin besinler, günlük tüketilen mantar, deniz ürünleri, soya fasulyesi, bazı tahıllar, yeşil fasulye, havuç, yulaf ve zeytin yağıdır (Lozano and Juan 2001). Vücudumuzun vanadyum ihtiyacını günlük tüketilen besinlerden önemli ölçüde karşılaması insan vücudu için vanadyum eksikliğini büyük bir oranda ortadan kaldırmıştır. Bunun sonucunda vücudumuzun ilave vanadyum kullanımına ihtiyacı bulunmamaktadır. Ancak belirli durumlarda ve şartlarda Vanadyum toksitleri kontrol altına alınarak reçetelendirilebilir. Vanadyumun en toksik bileşiği vanadil sülfattır. Aşırı vanadyum maruziyeti; mide ve bağırsakta iltihaplanmalar, sinir sisteminde bozukluk, şiddetli titreme ve felç ile birlikte kişide davranış bozuklukları meydana getirmektedir (Tsuboi et al. 1987).

Doğada bulunan önemli vanadyum mineralleri: Vanadinit- $Pb_5(VO)_4Cl$, Patronit- VS_4 , Deselemit- $Pb(Zn,Cu).VO_4OH$, Karnotit- $KCa_2(UO_4)(VO_4).3H_2O$ ve Kosceelit-(vanadyum ihtiva eden muskovit olarak da bilinir) olarak bilinmektedir. Vanadyum minerali, insan vücudunun işleyişi için gerekli temel bir mineraldir. Vücudumuzun günlük vanadyum minerali ihtiyacı 10-30 μg . Ayrıca vanadyum diş ve kemikler için önemli bir mineraldir. Diş ve kemiklerin yapısında konsantre olarak bunların mineralizasyonunu geliştirir ve yapılarının sağlamlıklarını artırır (Tsuboi et al. 1987).

Vanadyum in vitro ve in vivo insüline benzer etki gösteren bir ajandır. Streptozotosin ile diyabet oluşturulması sıçanlarda vanadyum verilmiş hiperglisemiye normal düzeye getirmekte pankreasın beta hücrelerini iyileştirmekte ve salgı fonksiyonunu

düzeltilmektedir. Yakın zamanda vanadyumun diyabet tedavisinde farklı formlarda kullanımını verici sonuçlar doğurmuştur (Soveid et al. 2013).

2.1.4. Vanadyumun kullanım alanları

Endüstride vanadyumun büyük bir çoğunluğu demir ve çelik alaşımları üretiminde kullanılmaktadır. Vanadyum tuzları; fotoğrafçılıkta, boyar madde olarak seramik üretiminde ve renk verici madde olarak cam sanayiinde kullanılmaktadır. Mürekkep yapımında kullanılan az miktardaki vanadyum bileşikleri mürekkebe çabuk kuruma özelliği verir. Ayrıca vanadyum süper iletken miktatısların yapımında, çok dayanıklı ve uzun ömürlü alaşımların elde edilmesinde de kullanılmaktadır. Vanadyumlu alaşımlar da kıyı ötesi petrol sondajları borularının yapımında kullanılmaktadır (Aydın et al. 2013).

Vanadyum paslanmaz çelik üretiminde önemli bir katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Yapı alanında kullanılan çeliklerde %0,03 - 0,2 değerleri arasında vanadyum bulunmaktadır. Çelik üretimine çok az miktarda ilave edilen vanadyumun, çeliğin mekanik özelliğine önemli bir ölçüde katkı sağladığı bilinmektedir. Vanadyum çelik yüzeylerinin titanyum kaplama işlemi öncesinde yüzeyi modifiye etmek için kullanılır. Vanadyum çelikleri özel yerlerde örneğin; Otomobil endüstrisinde, lokomotif konstrüksiyonlarında, uçak motorlarının parçalarında, yay ve dişliler ile uzay araçlarının yapımında kullanılmaktadır (Zhu et al. 2013). Vanadyumun gelişen son kullanım alanı ise gözlük camları, sanayii ve büyük bina camlarının ultraviyole ışıklara karşı filtrasyonudur (Zeng and Cheng 2010; Xiang et al. 2011).

Kimya endüstrisinde vanadyum bileşikleri daha çok katalizör olarak kullanılmaktadır. Örneğin naftalinin oksidatif yükseltgenme ile ftalik anhidrite dönüştürülmesinde, sülfirik asit üretiminde, A vitamini tabletlerinin yapımında ve buna benzer birçok kimyasal reaksiyonlarda vanadyum katalizör olarak kullanılmaktadır (Li and Mazurek 2012). V_2O_5 bileşiği seramik yapımında katalizör ve boya sabitleyici olarak da kullanılmaktadır (Wang et al. 2009). Ayrıca V_2O_5 bileşiği taş kömür döngülerinde

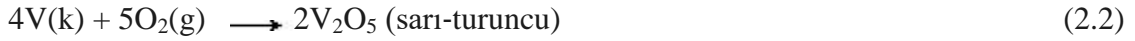
verimliliği artırmak için buna bağlı olarak ta açığa çıkan zehirli gazların oranını düşürerek çevre kirliliğini önemli oranda azaltmak için kullanılır (Zeng et al. 2015).

2.1.5. Vanadyumun kimyasal reaksiyonları

Vanadyumun genel olarak halojenler ile tepkime verme eğilimindedir. Örnek olarak flor ile yaptığı tepkime aşağıdaki gibidir.



Vanadyum normal sıcaklıklarda havadan etkilenmez. Ancak, ortam sıcaklığına bağlı olarak oksijen ve azot ile reaksiyon verir.



Vanadyumun alüminyuma benzer şekilde yüzeyi oksit ile kaplandığı için normal şartlar altında su ile reaksiyon vermediği bilinmektedir. Buna paralel olarak vanadyum eritilmiş alkali çözeltilere karşı dayanım gösterir ve reaksiyon vermez. Bu özelliğinden dolayı korozyon dayanımı oldukça yüksektir.

2.2. İyonik Sıvılar

Erime noktası 100°C sıcaklıktan düşük olan ve bir anyon ve katyondan oluşan “İyonik” yapılı maddelere iyonik sıvı (İS)’ler denir. İS’ler ısıtıldıklarında sıvı iyonik yapıda bulunurlar. Böyle sıcak eriyiklere “Erimiş Tuz” (Molten Salt) denir (Pandey 2006; Aparicio et al. 2010; Sharma and Mahajan 2014).

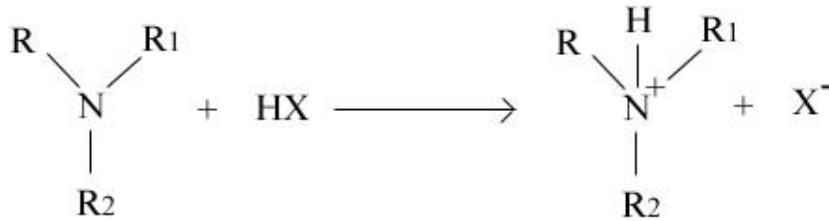
Oda sıcaklığında veya yakın sıcaklıklarda sıvı halde bulunan iyonik yapılı bileşiklere ise oda sıcaklığında iyonik sıvı (OSİS) denir. Tüm iyonik bileşikler gibi OSİS’ler de bir anyon ve bir katyondan oluşurlar. İyonik sıvılar da sofr tuzu NaCl gibi bir anyon ve bir

katyon çiftinden oluşmuştur fakat anyon ve katyonlar NaCl deki atomik iyonlar değil, bunun yerine asimetrik yapılu moleküler iyonlardır. Bu nedenle, iyonlar kolayca bir araya gelip kristal bir yapı oluşturamadıklarından erime noktaları daha düşük sıcaklıklara kayar. İlk iyonik sıvı olan etilamonyum nitrat, Paul Walden tarafından 1914’de bulunmuştur (Buszewski and Studzińska 2008).

Pozitif ve negatif yüklü iyonların zayıf bağlanmasından meydana gelen iyonik sıvılar, moleküler yapıya sahip olan Aseton, diklormetan ve su gibi çözücülere göre oldukça polar bir yapıya sahiptirler. İyonik sıvıların bu özelliğe sahip olmaları hem iyonik hem de organik maddelerin büyük bir kısmı için iyi bir çözücü oldukları anlamına gelmektedir. İyonik sıvılar örneğin; yağ, protein, yüzey aktif madde, polisakkarit, plastik ve tuz gibi inorganik maddeleri kolayca çözebilirler (Nogueira et al. 2009).

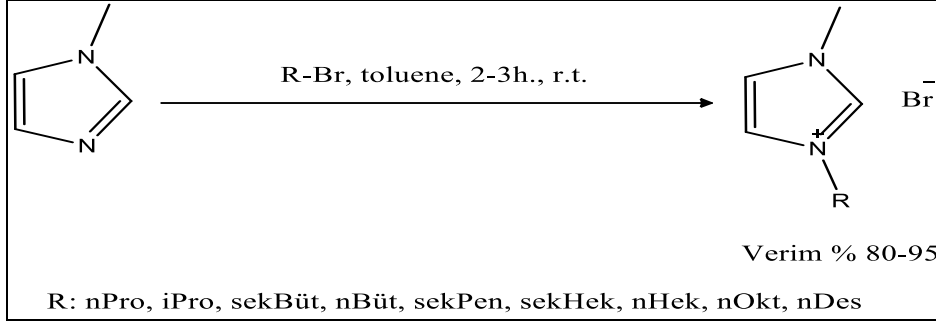
2.2.1. İyonik sıvıların sentez mekanizmaları

İyonik sıvıların sentez yöntemlerinden birisi nötrleşme tarzı tepkimelerdir. Özellikle amin türevi bazların HBr, HAcO, HMeSO₄ gibi asitlerle girdikleri reaksiyon sonucu amonyum tuzları oluştururlar. Eğer amin bileşiğinde uzun zincirli alkil (R) grupları veya büyük hacimli dallanmış yapılar İS olarak nitelendirilebilir (Zhu et al. 2011).



Şekil 2.1 Genel iyonik sıvı sentez mekanizması

İmidazolyum tuzları asimetrik ve asimetrik olmalarına göre farklı yöntemlerle sentezlenir (Zhu et al. 2011). Hazırladığımız tezde kullanılan asimetrik imidazolyum tuzlarına ait sentez mekanizmaları aşağıda Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2 Asimetrik imidazolyum tuzlarının sentez mekanizması

2.2.2. İyonik sıvıların kullanım alanları

İyonik sıvılar kendine özgü fiziksel ve kimyasal özellikleri olmasından dolayı kullanım alanları çok çeşitlidir. Birçok reaksiyon için çözücü ve katalizör, pil ve bataryalar için elektrolit, enzimlerin bağlanması için destek madde, ekstraksiyon işlemleri için çözücü ve kaydırıcı madde olarak kullanılmaktadır (Zhao et al. 2015).

2.3. Solvent Ekstraksiyon Tekniği

Solvent ekstraksiyon tekniği literatürde sıvı-sıvı solvent ekstraksiyon olarak da geçmektedir ve aynı anlamda kullanılmaktadır. Bir çözeltinin (genellikle sulu) ikinci bir çözücü (genellikle organik veya o çözelti ile karışmayan bir çözücü tercih edilir) ile etkileştirilerek bir ya da daha çok çözünen maddenin çözelti içerisinde ikinci çözücüye transferi olarak tanımlanmaktadır. Solvent ekstraksiyon tekniği, çok az miktardaki maddelere uygulanabileceği gibi büyük miktardaki maddelere de uygulanabilmektedir. Çözücü ekstraksiyonu; proses basitliği, kolaylığı ve hızı nedeniyle geniş uygulama alanına sahiptir (Donegan 2006; Reddy et al. 2009).

Çözünen madde A olarak isimlendirilirse, önce iki sıvıdan birinde çözdürülen A maddesi üzerine bu çözelti ile karışmayan çözücü eklenir ve iyice karıştırılarak fazların birbirini arasında dağılması sağlanır. Bu dağılım dengeye ulaştığı zaman sulu fazdaki A maddesinin çözünen derişiminin $[A]_{\text{sulu}}$ ve organik fazdaki derişimi $[A]_{\text{org}}$ olarak adlandırılırsa; A maddesinin organik fazdaki toplam analitik derişiminin sulu fazdaki

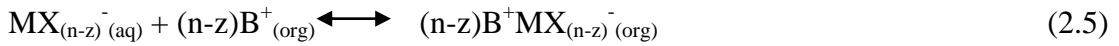
toplam analitik derişime oranına dağılma oranı denir (Kagawa et al. 2009; Nogueira et al. 2009; Sun et al. 2010). Dağılma oranı solvent ekstraksiyon tekniğinin temelini teşkil eden fenomen olarak kabul edilmektedir ve aşağıdaki gibi formülize edilir.

$$D = \frac{[A]_{org}}{[A]_{sulu}} \quad (2.4)$$

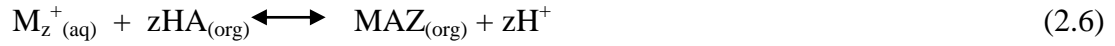
2.3.1. Solvent ekstraksiyon tekniğinin bileşenleri

Solvent ekstraksiyon prosesinin temel bileşenleri ekstraktant, organik çözücü, sulu çözelti ve gerektiğinde kullanılan faz kırıcı olarak bilinmektedir. Solvent ekstraksiyon tekniğinde, metal iyonu ve ekstraktant arasında gerçekleşen temel reaksiyonlar aşağıda gösterilen genel reaksiyonlar ile ifade edilmektedir (Sahu et al. 2004; Lee et al. 2008).

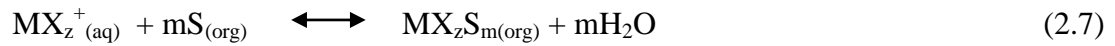
Bazik ekstraktantlar ile:



Asidik ekstraktantlar ile:



Solvasyon ekstraktantlar ile:



2.3.2. Solvent ekstraksiyon tekniğinin dayandığı temel prensipler

2.3.2.1. Nernst dağılım kanunu

Birbirleriyle karışmayan iki çözücü içinde çözünen bir maddenin sabit sıcaklıkta bu iki fazdaki çözünürlükleri farklı olacaktır ve bu maddenin iki fazdaki konsantrasyonlarının birbirine oranı sabittir. Bir maddenin bir çözücüdeki serbest enerji büyüklüğü için;

$$G = G^{\circ} + 2.303RT \log a \quad (2.8)$$

ifadesi ile tespit edilmektedir. Buradaki G ; a aktifliğine sahip çözünen maddenin serbest enerji büyüklüğü, G° ise aktifliği 1 molal olan çözünen maddenin molal serbest enerji büyüklüğüdür (<http://kimyasaldeneyler.blogspot.com.tr/2012/11/bir-maddenin-iki-cozucu-arasnda-daglm.html> 2015).

Çözünme nir maddenin çözücü içinde çözüldükçe onun serbest enerji büyüklüğü çözünen maddenin saf haldeki serbest enerji büyüklüğüne eşit olana kadar çözücüde çözünebileceği anlamına gelmektedir. Bir madde farklı ve birbirine karışmayan çözücülerde çözünür ve bu iki farklı çözücüyü A ve B çözücülerini olarak adlandırırız; bu maddenin bu çözücülerdeki aktiflikleri sırasıyla $a(A)$, $b(B)$, molal serbest enerji büyüklükleri $G^{\circ}(A)$ ve $G^{\circ}(B)$, serbest enerji büyüklükleri olmak üzere;

$$G(A) = G^{\circ}(A) + 2.303RT \log a \quad (2,9)$$

$$G(B) = G^{\circ}(B) + 2.303RT \log a \quad (2,10)$$

İfadeleri verilebilir. Bu maddenin belli miktarını çözmüş olan A ve B maddelerinin belli miktarı birbiriyle temas getirilecek olursa; madde serbest enerjisinin büyük olduğu taraftan daha küçük tarafa doğru akar ve bu akma iki fazdaki serbest enerji büyüklükleri eşit olana kadar sürer. [$G(A) = G(B)$] Böylece; $\frac{\log a(B)}{\log a(A)} = \frac{G^{\circ}(A) - G^{\circ}(B)}{2.303RT}$ ifadesi elde edilebilir ki belli bir sıcaklık için K sabiti $K = \frac{a(B)}{a(A)}$ şeklinde düzenlenebilir. Bu eşitlik Nernst Dağılım kanunu ifadesidir. Nernst dağılım kanunu ekstraksiyon yönteminin ana temelini oluştur (<http://kimyasaldeneyler.blogspot.com.tr/2012/11/bir-maddenin-iki-cozucu-arasnda-daglm.html> 2015).

2.3.2.2. Gibbs faz kuralı

Bilindiği gibi madde katı, sıvı ve gaz olmak üzere temelde üç fazda bulunmaktadır. Gibbs'in klasik faz kuralı bu üç faz arasındaki dağılımlar için geçerlidir. Bu kural bir faz diyagramında o fazın kaç değişik bileşenle kontrol edilebileceğini gösteren bir kuraldır.

$$V = C - P + 2 \quad (2.11)$$

Formülde P faz sayısını, V serbestlik derecesini, C bileşenlerin sayısını, 2 ise basınç ve sıcaklığın değişken olduğunu göstermektedir. Birbiriyle karışmayan iki çözücü ile birlikte bir çözünen maddenin olduğu çözücü ekstraksiyonu sisteminde P=2 ve C=3 dür. Sabit sıcaklık ve basınçta serbestlik derecesi 1 olur. Serbestlik derecesinin 1 olması; bir fazdaki çözünen derişiminin belirlenmesi ile diğer fazdaki çözünen derişiminin belirlenebileceği anlamına gelir (Jung et al. 2008; Murena and Gioia 2009).

2.3.2.3. Dağılma katsayısı

Birbiriyle karışmayan iki faz arasında çözünen maddenin dağılımından oluşan bir sistemde; Gibbs faz kuralı ile serbestlik derecesini bir olarak tahmin edilebilir. Buna rağmen dağılma kanunu daha büyük bir sınırı ortaya çıkarır. Bu kural iki fazda çözünen maddenin derişimlerinin oranının toplam derişimden bağımsız olduğunu ve sabit olduğunu gösterir. İlk defa Berthelot ve Jungfleish tarafından 1872 yılında ifade edilen ve 1891 yılında Nerst tarafından ayrıntılı olarak ele alınan dağılma kanunu karışmayan iki çözücü arasında bir çözünen madde sabit sıcaklıkta dağıldığında dengede iki fazda aynı molekül ağırlıklı çözünen maddenin derişimlerinin oranının sabit olacağını ifade etmişlerdir. 1 ve 2 numaralı çözücüler arasında dağılan madde A olarak adlandırıldığında dağılma katsayısı aşağıdaki gibi belirtilmektedir (Jung et al. 2008; Murena and Gioia 2009).

$$A(aq) \leftrightarrow A(org) \quad (2.12)$$

$$K_{D,A} = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} \quad (2.13)$$

Yukarıda belirtilen K_D , toplam derişimden bağımsız dağılma sabitidir. Dikkatli deneysel testler ile dağılma katsayısı iki tür ihmali ortaya koyar. Birincisi kuralın termodinamik olarak tersinir olmasından doğar. İkinci yanlış da her bir fazda dissosiasyon ve assosiasyon gibi olaylarla dağılan ve birleşen türler olduğu zaman ortaya çıkar. Bu olayların olması dağılan türlerin fazlardaki analitik derişimlerini etkiler.

2.3.2.4. Dağılma oranı

Kimyacılar olarak fazlar arasında ilgili bileşenin bütün yada stokiyometrik dağılımıyla ilgilendiğimizden ekstraksiyonu anlayabilmek için daha pratik bir nicelik olan dağılma oranını D , tarif etmek gereklidir. Fazlar arasında dağılan bileşenler ve fazlar arasında çözünen türler arasındaki kimyasal etkileşmeler dağılmayı ve dağılan türlerin derişimini etkileyebileceğinden bu kimyasal etkileşmeler önemlidir. Her bir fazda aynı bileşenin bütün türlerini içeren stokiyometrik bir oran dağılma oranı olarak ifade edilebilir ve denge şartlarından bağımsızdır (Jung et al. 2008; Murena and Gioia 2009)

$$D = \frac{\text{Organik fazdaki toplam konsantrasyon}}{\text{Sulu fazdaki toplam konsantrasyon}} \quad (2.14)$$

2.3.2.5. Ayırma faktörü

Besleme çözeltilisindeki iki bileşenin birbirlerine göre seçici ekstrakte edilebilirliklerinin bir ölçütü olarak solvent ekstraksiyon prosesinde ayırma faktörleri kullanılmaktadır. Ayrılabilirliğinin ölçütü olan temel bağıntı aşağıda verilmiştir (Jung et al. 2008; Murena and Gioia 2009).

$$SF = \frac{D_2}{D_1} \quad (2.15)$$

2.3.2.6 Yüzde ekstraksiyon

Solvent ekstraksiyon tekniğinde ekstraksiyon işleminin anlık durumunu incelemek için pratik bir değer olarak yüzde ekstraksiyon kullanılır. Yüzde ekstraksiyon ile dağılma oranı arasında şöyle ilişki aşağıdaki gibi kurulur,

$$E\% = \frac{100D}{D+(V_s/V_o)} \quad (2.16)$$

V_o ve V_s sırasıyla organik ve sulu fazların hacmini gösterir. Hacimler eşit olduğu zaman payda $D+1$ 'e sadeleştirilebilir. Analitik verileri veren yüzde ekstraksiyon teriminin ekstraksiyon için daha anlamlı olduğu da buradan görülebilir. Ekstraksiyon verimi %100'e yaklaştığı zaman dağılma oranı sonsuza yaklaşır. %99 ve % 100 aralığında değişen ekstraksiyon verimi dağılma oranınının 99'dan sonsuza değişmesi anlamına gelir. Bu gibi geniş aralıkta değişen dağılma oranlarının gözlenmesi, yani ekstraksiyonun yaklaşık olarak tam olacağı ifadesi anlamsız ve yanıltır (Jung et al. 2008; Murena and Gioia 2009).

2.4. Literatür Taraması

İyonik sıvılar ve özelde imidazolyum tuzları ve bunların kullanımı ile gerçekleştirilen ekstraksiyon çalışmalarına ait literatür özeti son beş yıl için kronolojik olarak aşağıda verilmiştir.

Deneyde, taş kömüründeki vanadyumun çıkarılması için, su liç ve ardından mikrodalga ile sülfatlaştırma uygulanarak araştırma gerçekleştirilmiştir. Deney sonucunda bu yöntemin, taş kömüründeki vanadyumun çıkarılmasında etkili bir yöntem olduğu görülmektedir. Optimum şartlarda vanadyumun süzülme oranı yüzde 92.6'ya kadar ulaşmıştır (Wang et al. 2015).

Bu çalışma ile bir ultrason destekli bulutlanma noktası ekstraksiyon (BNE) prosedürü ile grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak deniz hıyarından vanadyum zenginleştirme ve vanadyum belirlenmesi gerçekleştirilmiştir. Deneysel süreçte pH, PAR konsantrasyonu, askorbik asit ve Triton X-100, sıcaklık, frekans parametreleri incelenmiştir. Sonuç olarak tespit limiti $4 \mu\text{g kg}^{-1}$ ve ön deriştirme konstantrasyonu 36,4 olarak tespit edilmiştir. Geliştirilen yöntem vanadyum belirlenmesi için başarılı ve tatmin edici bir şekilde uygulanmıştır (Liu et al. 2015) .

Çalışmada, vanadyum çevresel yönden zararsız bir biçimde ayıklamak için, bu çalışmada yüksek basınç oksidatif asit liçi ile vanadyum cüruf vanadyum liç işlemi incelenmiştir. Deney sonuçları bize, vanadyum cüruf fayalit, titanomağnetitin ve spinel önemli aşamadan oluştuğunu göstermektedir . sülfürik asit $250 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, sıcaklık 140°C , sıyırma süresi 50 min, sıvı katı oranı $10:1 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, oksijen basıncı 0.2 MPa'da olduğunda vanadyum ayrılma oranının %97.69 olduğu tespit edilmiştir (Zhang et al. 2015).

Han ve ark. tarafından 2014 yılında gerçekleştirilen çalışmada, potasyum tartarat ve imidazolyum tuzu sisteminin sıvı-sıvı dengesi ve ekstraksiyon kapasitesi üç farklı moleküler yapıdaki imidazolyum tuzu çalışmada kullanılmış ve moleküler yapının

özellikle alkil uzunluğu ve faz dengeleri yönünden ilgili yöntemin etkili olduğu tespit edilmiştir (Han et al. 2014).

Vanadyumun sulu çözelti ortamından yalancı emülsiyon temelli delikli fiber sıyırma tekniği ile ekstraksiyonu Mondal ve ark. tarafından 2013 yılında gerçekleştirilen çalışmada incelenmiştir. Besleme fazının pH'ı 5 olduğunda vanadyum ekstraksiyonu %99 olarak tespit edilmiştir. (Mondal et al. 2013).

Çalışmanın amacı vanadyumun topraktan ekstraksiyonu ve bu ekstraksiyona etki edecek parametrelerin tespit edilmesidir. Deneyde, 2,6-dithiol-4-tert-butilfenol ve aminofenol'ün vanadyumun (II, IV, V) karışık ligand kompleksleri kullanılmıştır. Karışık ligand'ın pH 1.2-4.8 değerlerinde maksimum ekstraksiyon verimine ulaştığı tespit edilmiştir. (Parvizi et al. 2012).

Bu çalışmada, NaOH ile vanadyumun ekstraksiyonu için Taguchi methodu seçilmiştir. Deney parametrelerinin optimum değerleri, mekanik şekillendirme süresi (2 ve 5 saat), NaOH (1 ve 2 molar konsantrasyonunda), sıcaklık (303 K ve 333 K, yani 30 C ve 60 C) reaksiyon aşamasındaki sıyırma süresi (4 ile 12 saat), sıyırma hızı 400 ve 600 rpm olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak, ekonomik ve çevresel açıdan, taguchi methodunun hızlı ve iyi optimize olduğu kanısına varılmıştır (Verdizade et al. 2011).

3. MATERYAL METOT

3.1. Kimyasallar

Yapmış olduğumuz çalışmada KOH, 1-H-imidazol, dodesil bromür, tetradecil bromür, aseton, n-heksan, dietil eter, kloroform herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan doğrudan kullanılmış olup Alfa Aesar ve Merck firmalarından satın alınmıştır.

Sıyırma çözeltilerin hazırlanmasında ve organik fazın hazırlanmasında V^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} ve Co^{2+} AAS standart metal çözeltileri, 4-2-piridilazo rezorsinol (PAR), AcONa/AcOH, NaOH, Na_2CO_3 , sitrik asit, kloroform gibi maddeler ise tekrar Merck firmasından satın alınmıştır, çalışmada herhangi bir saflaştırma yapılmadan uygulanmıştır.

3.2. Hazırlanan Çözeltiler

Yapmış olduğumuz çalışmada öncesinde organik faz olarak asimetric imidazolyum tuzlardan 0,00001-0,001 mol/L aralıklarla alınmış olup, kloroform ile çözeltileri hazırlanmıştır. V^{5+} içeren sulu fazlar ise farklı pH değerlerinde ve farklı PAR konsantrasyonlarında deneyimizin amacına göre deney öncesi hazırlanıp bekletilmeden kullanılmıştır. Deney öncesinde istemiş olduğumuz konsantrasyona denk gelem ve optimizasyon çalışmaları sürecinde 10 mg/L olan V^{5+} 1000 mg/L konsantrasyondaki AAS standart çözeltisinden alınarak aynı mol miktarına denk oranda taze hazırlanan 0,001 mol/L değerindeki PAR çözeltisinden de üzerine eklenmiştir. V^{5+} -PAR çözeltisinin pH değeri AcONa/AcOH tampon çözeltisi ile deney sırasında istemiş olduğumuz pH değerine göre deney aşamasında ayarlanmıştır.

3.3. Solvent Ekstraksiyon Prosedürü

Solvent ekstraksiyonu iki basamaktan oluşmaktadır. ilki metalin besleme fazından organik faza alınmasıdır. buna ekstraksiyon denir. İkincisi ise organik fazda bulunan

metalin sulu faza alınma işlemidir. Buna geri ekstraksiyon yani sıyırma denilmektedir.

Deneyimizde, hazırlamış olduğumuz besleme çözeltisi ve asimetrik imidazolyum içeren organik çözelti belirli hacimlerde alınmış ve ağzı kapaklı bir cam şişe içerisine şişeye doldurulma esnasında birbirleri karışmamasına ve şişenin titrememesine dikkat edilerek konulmuştur. Ardından içerisine manyetik balık atılarak, kontrollü karıştırma hızı (dev/d) ile belirlediğimiz süre sabiti ile manyetik karıştırıcıda çözeltimiz karıştırılmıştır. Karıştırma sonrasında birbiri içerisinde karışmış olan fazların dengeye ulaşması ve ayrılmaları için belli bir süre beklenmiş, sonrasında sulu fazdan 1 ml numune alınıp, çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak seyreltilerek UV-VIS ile kantitatif analizi yapılmıştır.

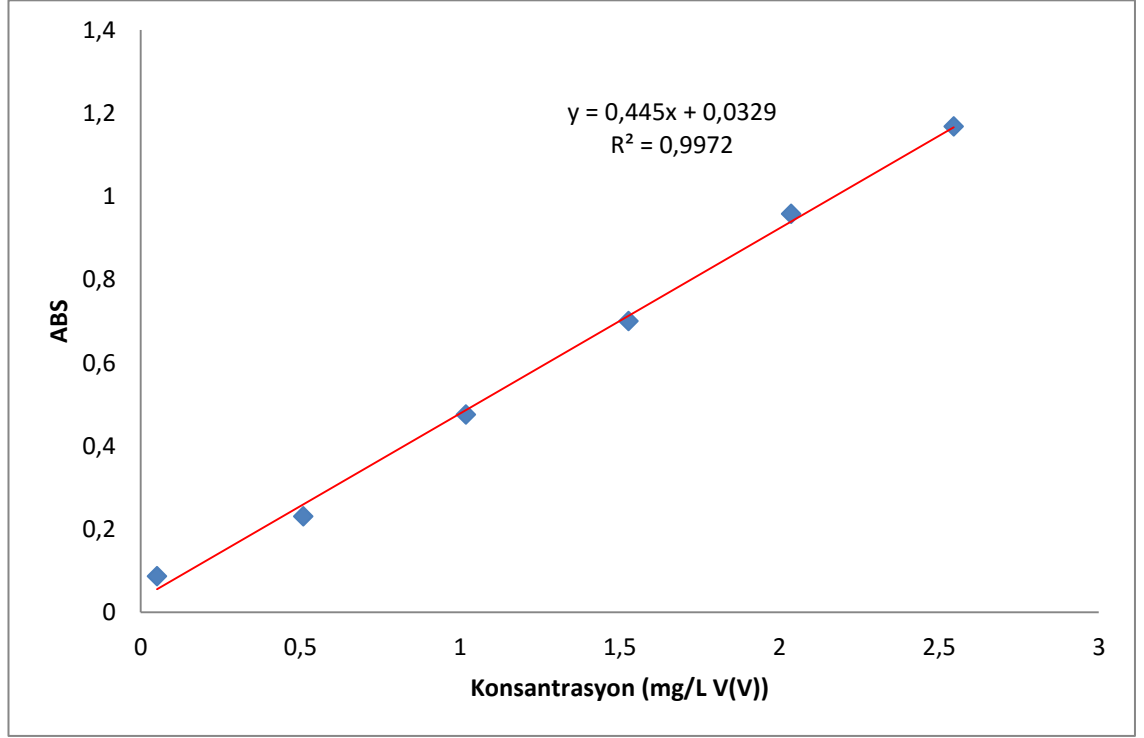
Sıyırma aşamasına geçilmeden önce optimum ekstraksiyon şartları bilinmesi gerekmektedir. Optimum şartların belirlenmesinden sonra belirlenen optimum ekstraksiyon şartlarında gerçekleştirilen ve 25 mg/L V^{5+} -PAR konsantrasyonuna sahip çözeltiler bir ekstraksiyon yapılmış ve deney sonunda vanadyumca doymuş bir organik çözelti hazırlanmıştır. Doymuş çözeltiler, ekstraksiyon aşamasındaki benzer bir prosedür ile vanadyumca doymuş organik faz üzerine sulu sıyırma çözeltilerinden belirli hacimde eklenerek organik fazdaki vanadyumun sulu faza geçmesini etkileyen parametreler kontrol edilmiştir. Bu süreci sonunda organik fazdan ayrılan V^{5+} -PAR'ın miktarını organik faz için geliştirilip kalibre edilen UV-VIS analizleri ile tespit edilmiştir.

3.4. Kantitatif Analiz Yöntemi

Çalışmamızda kantitatif vanadyum analizi spektrofotometrik olarak UV-VIS kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle V^{5+} -PAR kompleksinin absorpsiyon yaptığı ancak V^{5+} ve PAR'ın absorpsiyon yapmadığı dalga boyu bir seri farklı miktarda V^{5+} ve PAR içeren pH 4,5'deki çözeltiler hazırlanarak gerçekleştirilmiştir. En yüksek absorpsiyon 1:1 V^{5+} :PAR oranında hazırlanan çözelti ile elde edilmiştir. Elde edilen bu veriler ışığında, 1:1 V^{5+} :PAR oranında farklı konsantrasyon değerlerine sahip çözeltiler (1, 2, 3, 4, 5 mg/L) hazırlanmış, yapılan deneyler sonucunda elde edilen absorbans değerleri konsantrasyona karşı grafiğe

geçirilerek sulu fazda V^{5+} 'in kantitatif spektrofotometrik tayinine ait kalibrasyon grafiği Şekil 3.1'de görüldüğü gibi çizilmiştir. Grafiğe göre V^{5+} kantitatif analizi aşağıdaki denklem uyarınca hesaplanmıştır.

$$ABS=0,455C_{(V)} + 0,0329 \quad (1.8)$$

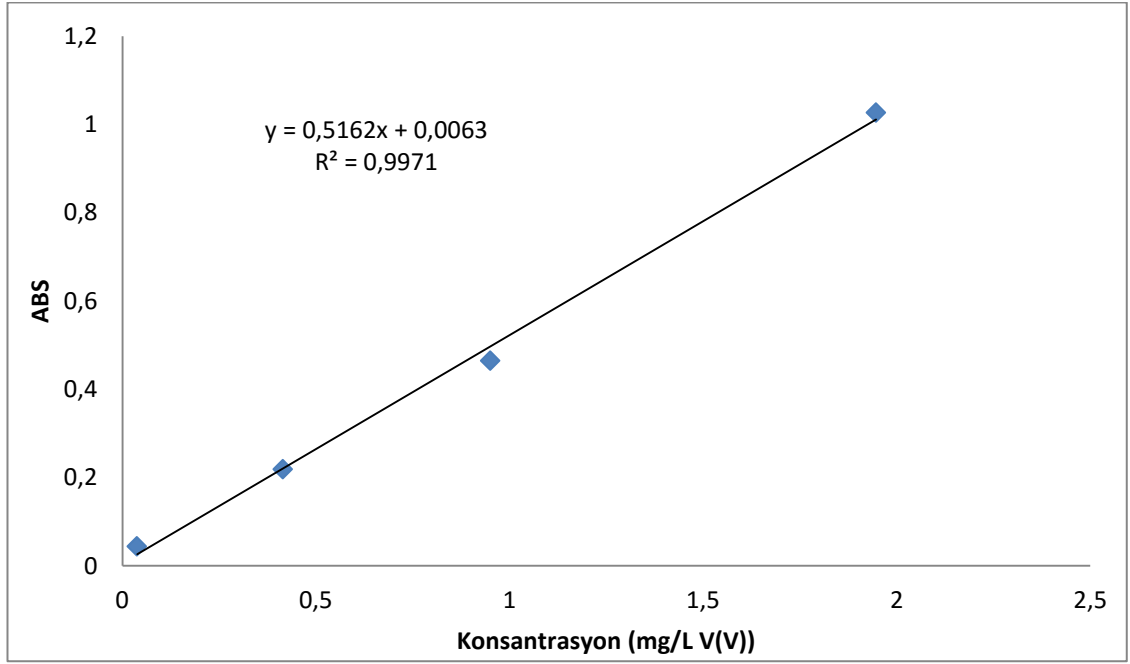


Şekil 3.1. Sulu fazda V^{5+} 'in kantitatif spektrofotometrik tayinine ait kalibrasyon grafiği

Çalışmada kantitatif asimetric imidazolyum tuzlarının (MDDIMBr ve MTDIMBr) analizi UV-VIS kullanılarak spektrofotometrik olarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle $IMVO_2PAR$ kompleksinin absorpsiyon yaptığı ancak $V^{5+}-PAR$ ve $IMBr$ organik fazın absorpsiyon yapmadığı dalga boyu bir seri farklı miktarda $V^{5+}-PAR$ ve $IMBr$ içeren pH 4,5'deki çözeltiler hazırlanarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu veriler ışığında, farklı konsantrasyon değerlerine sahip çözeltiler (0,1, 0,5, 1, 2 mg/L) hazırlanmış ve yapılan deneyler sonucunda elde edilen absorbans değerleri konsantrasyona karşı grafiğe geçirilerek organik fazda V^{5+} 'in kantitatif spektrofotometrik tayinine ait kalibrasyon grafiği Şekil 3.2'de görüldüğü gibi çizilmiştir. Grafiğe göre organik fazdaki V^{5+} 'in kantitatif analizi V^{5+} kantitatif analizi aşağıdaki denklem uyarınca hesaplanmıştır.

$$\text{ABS} = 0,5162C_{(V)} + 0,0063$$

(1.9)



Şekil 3.2. Organik fazda V⁵⁺'in kantitatif spektrofotometrik tayinine ait kalibrasyon grafiği

4. SONUÇLAR

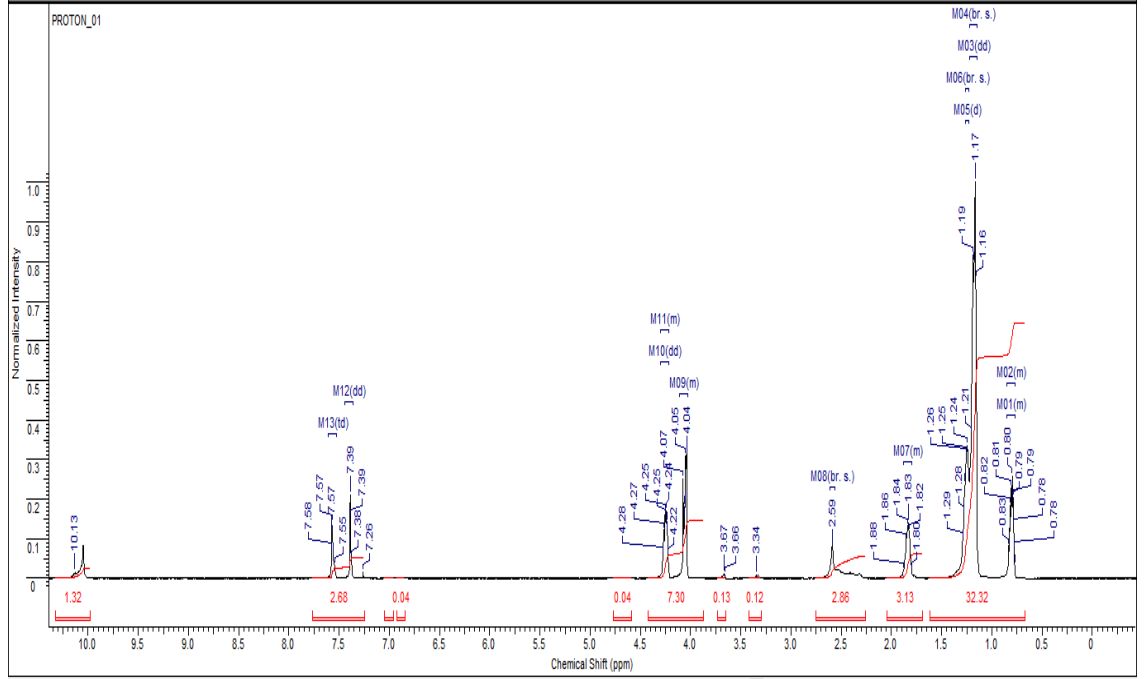
4.1. İyonik Sıvıların Sentezi

12 ve 14 karbonlu asimetrik imidazolyum bromür tuzları; 3-dodesil 1-metil imidazolyum bromür : MDDIMBr ve 1-metil 3-tetradesil imidazolyum bromür: MTDIMBr olarak ifade edilmiştir. Elde edilen asimetrik yapılı beyaz renkli katı tuzun moleküler karakterizasyonu ve ^1H , ^{13}C NMR ve ATR-FTIR spektrumları incelenerek gerçekleştirilmiştir.

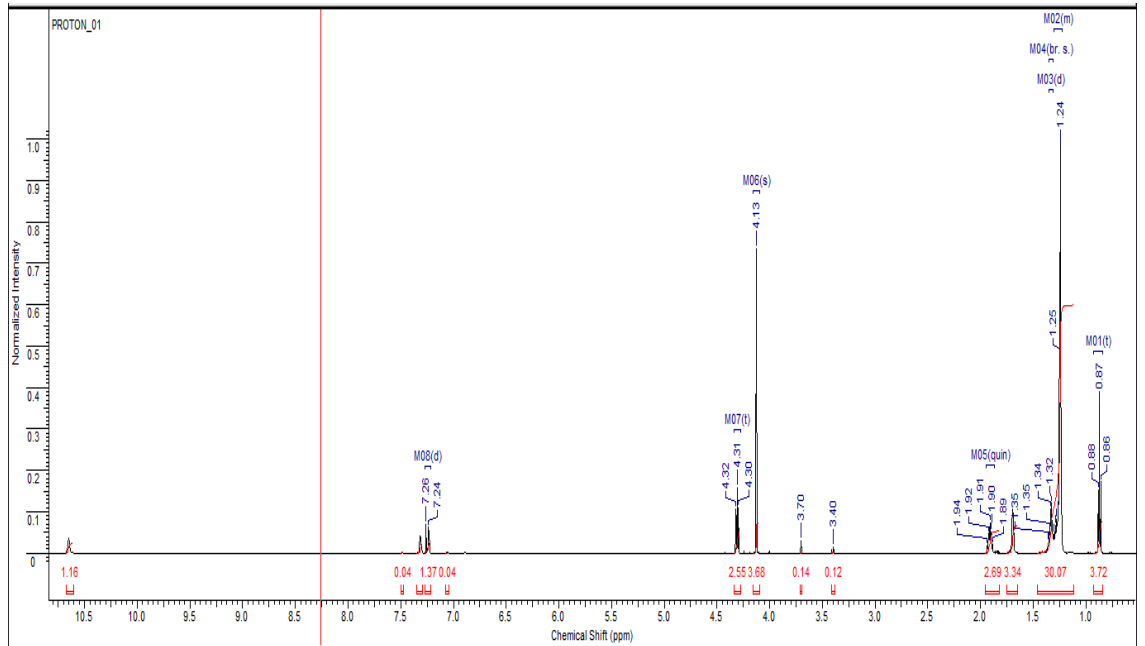
4.1.1. ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Sentrezlenen asimetrik imidazolyum tuzlarının moleküler karakterizasyonu için ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları incelenmiştir. Buna göre MDDIMBr tuzunun ^1H NMR spectrumunun incelendiğinde 10,13 ppm değerindeki pik tuz piki olarak adlandırılır ve reaksiyon sonucunda tuz oluşumunun gerçekleştiğinin ispatı olarak kabul edilir. Buna paralel olarak molekülde olması beklenen 28 tane H atomuna ait pikler 0,5 ile 4,5 ppm, imidazol halkasının sırt karbonları üzerindeki hidrojenlere ait pikler ise 7,26-7,56 ppm arasında tespit edilmiş olup pik oranı bu bölgedeki piklerin toplam alanının toplam pik alanına oranlanması ile tespit edilmiştir. MDDIMBr tuzunun ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 4.1 ve Şekil 4.3’de verilmiştir.

Benzer şekilde MTDIMBr tuzunun ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 4.2 ve Şekil 4.4’de verilmiştir. MTDIMBr tuzunun ^1H NMR spectrumunun incelendiğinde tuz piki 10,8 ppm de gözlenmiştir. Buna paralel olarak molekülde olması beklenen 33 tane Hidrojen atomuna ait pikler 0,5 ile 4,5 ppm, imidazol halkasının sırt karbonları üzerindeki hidrojenlere ait pikler ise 7,24-7,56 ppm arasında tespit edilmiştir. Pik oranı bu bölgedeki piklerin toplam alanının toplam pik alanına oranlanması ile tespit edilmiştir. olup pik oranı bu bölgedeki piklerin toplam alanının toplam pik alanına oranlanması ile tespit edilmiştir.



Şekil 4.1. MDDIMBr'ye ait ^1H NMR spektrumu

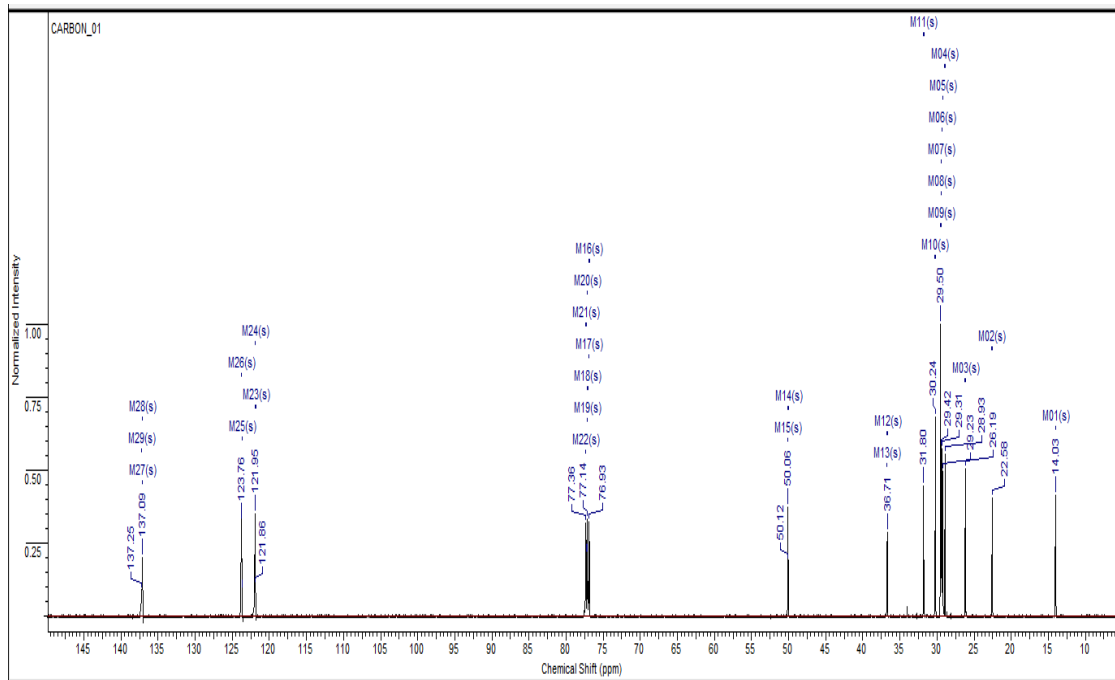


Şekil 4.2. MTDIMBr'ye ait ^1H NMR spektrumu

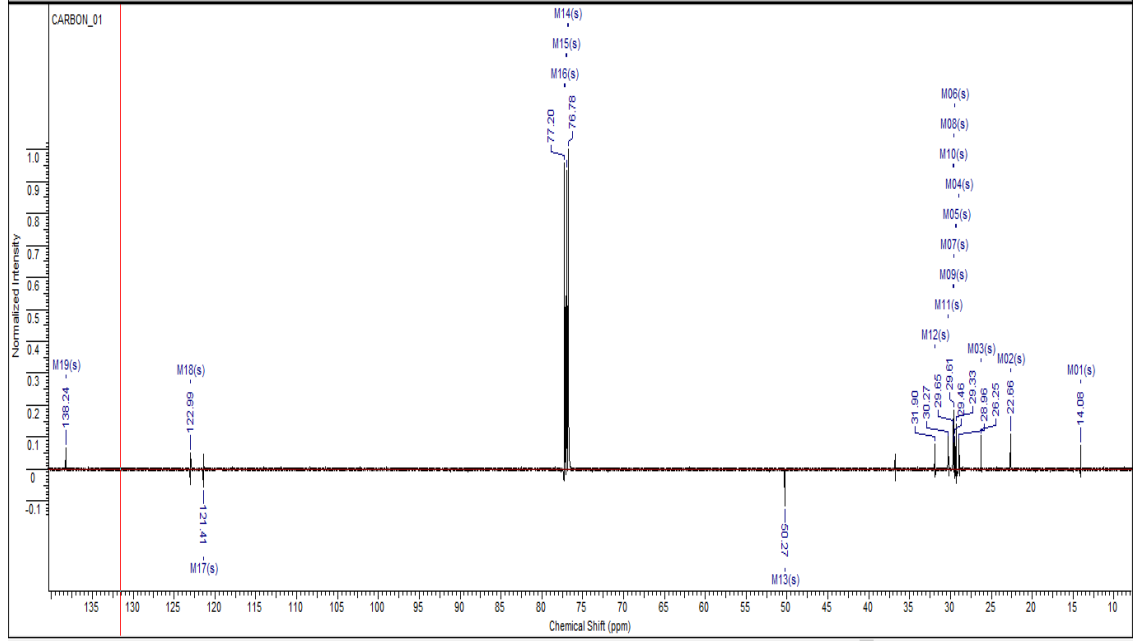
MDDIMBr tuzuna ait karbon pikleri ^{13}C spektrumları incelendiğinde de açıkça görülmektedir. Buna göre 13 tane alifatik karbona ait pikler 0-75 ppm aralığında, imidazolyum halkasına N üzerinden benzilik pozisyonda bağlanan C atomları ise 50,12 ppm, aromatik karbonlara ait karbon piklerinin ise 123,76-121,95 ppm aralığında olduğu gözlenmiştir. Asidik protona ait karbonun pikinin 137,09 ppm değerlerinde

olması maddenin tuza dönüştüğünü göstermektedir. Bununla birlikte zemin çizgisine yakın gözlenen C pikleri ise reaksiyona girmeden kalan 1-metil imidazol bileşiğine ait olduğu düşünülmektedir.

Benzer şekilde ^{13}C spektrumları incelendiğinde MTDIMBr tuzuna ait karbon pikleri de açıkça görülmektedir. Buna göre 15 tane alifatik karbona ait pikler 0-75 ppm aralığında, imidazolyum halkasına benzilik pozisyonda bağlanan C atomları ise 50,27 ppm, aromatik karbonlara ait karbon piklerinin ise 122,49-121,41 ppm aralığında olduğu gözlenmiştir. Asidik protona ait karbonun pikinin 138,24 ppm değerlerinde olması maddenin tuza dönüştüğünü göstermektedir. Bununla birlikte zemin çizgisine yakın gözlenen C pikleri ise reaksiyona girmeden kalan 1-H imidazolyum bileşiğine aittir. Bu nedenle sentezlenen bileşik az da olsa safsızlık içermektedir. Ancak ^1H NMR spektrumuna bakıldığında maddenin yeterli düzeyde temiz olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.3. MDDIMBr'ye ait ^{13}C NMR spektrumu



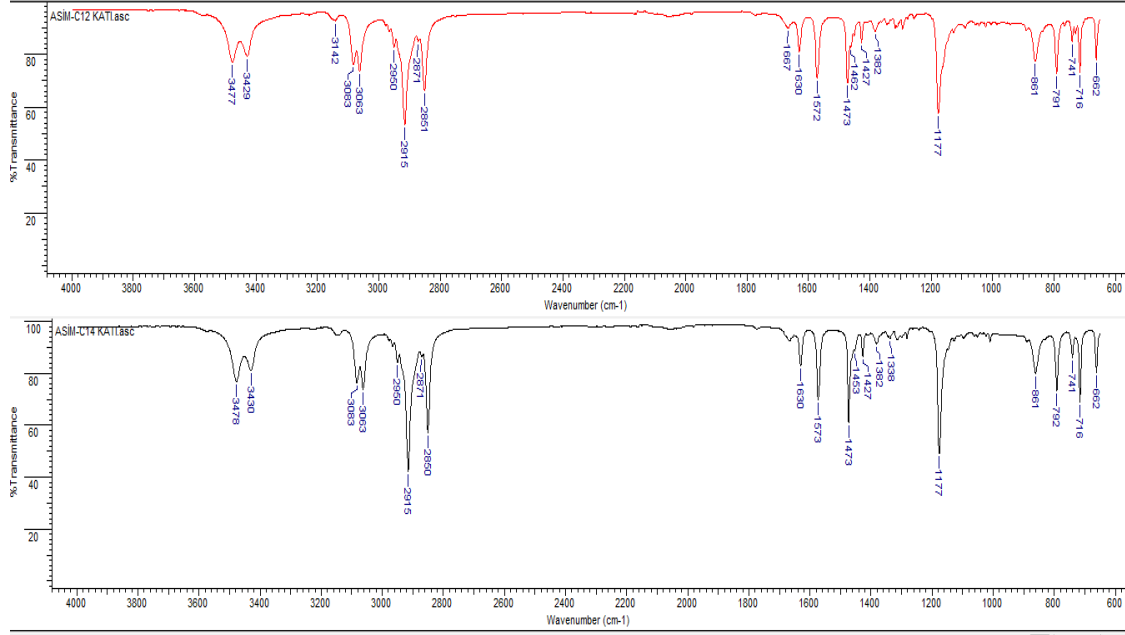
Şekil 4.4. MTDIMBr'ye ait ^{13}C NMR spektrumu

4.1.2. ATR-FTIR Spektrumları

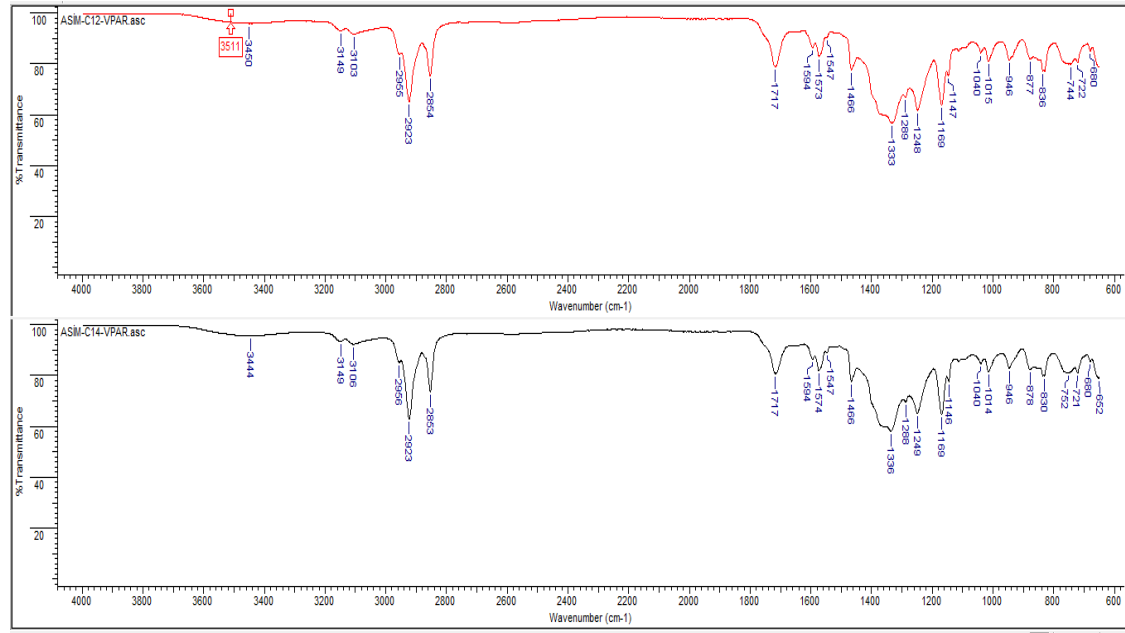
Sentezlenen asimetrik imidazolyum bromür tuzlarının saf hallerine ve V-PAR kompleksi ile ekstraksiyon işlemi sonrasında ait ATR-FTIR spektrumları aşağıda Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir. Buna göre MDDIMBr ve MTDIMBr tuzlarının benzer FTIR spektrumları gösterdikleri gözlenmiştir. Özellikle 1573 ve 1572 cm^{-1} 'de gözlenen pikler C-N titreşimlerine aittir.

Buna ek olarak ekstraksiyon işlemi sonrasında organik fazdan alınarak yapılan spektral incelemede imidazolyum bromür bileşiğindeki C-N ve -C-N-C- piklerinin şiddetlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Özellikle 3420-3477 cm^{-1} 'de gözlemlenen piklerin ekstraksiyon sonrasında kaydolduğu tespit edilmiştir. Buna ek olarak ekstraksiyon sonrasında alınan spektrumda PAR ve V^{5+} 'e ait piklerin de spektrumdaki varlıkları gözlenmiştir. Özellikle PAR molekülüne ait N=N piki 1333-1336 cm^{-1} 'de, aromatik bölgedeki karbonlara ait C=C piki 1572 cm^{-1} 'de ve C-O-H pikleri 1248-1249 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bununla beraber 946 cm^{-1} 'de gözlenen V=O pikine ve 1717 cm^{-1} civarında gözlemlenen yayvan pikin ise V-PAR-IM kompleksine ait olduğu düşünülmektedir. Zira bu pik ne saf imidazolyum tuzlarının spektrumlarında ne de PAR bileşiğine ait spesifik pikler arasında yer almaktadır. Sonuç olarak FTIR analizi ile

diyebiliriz ki; gerçekleştirilen ekstraksiyon işleminde IMVO₂PAR komplekslerinin oluşumları spektral olarak doğrulanmıştır.



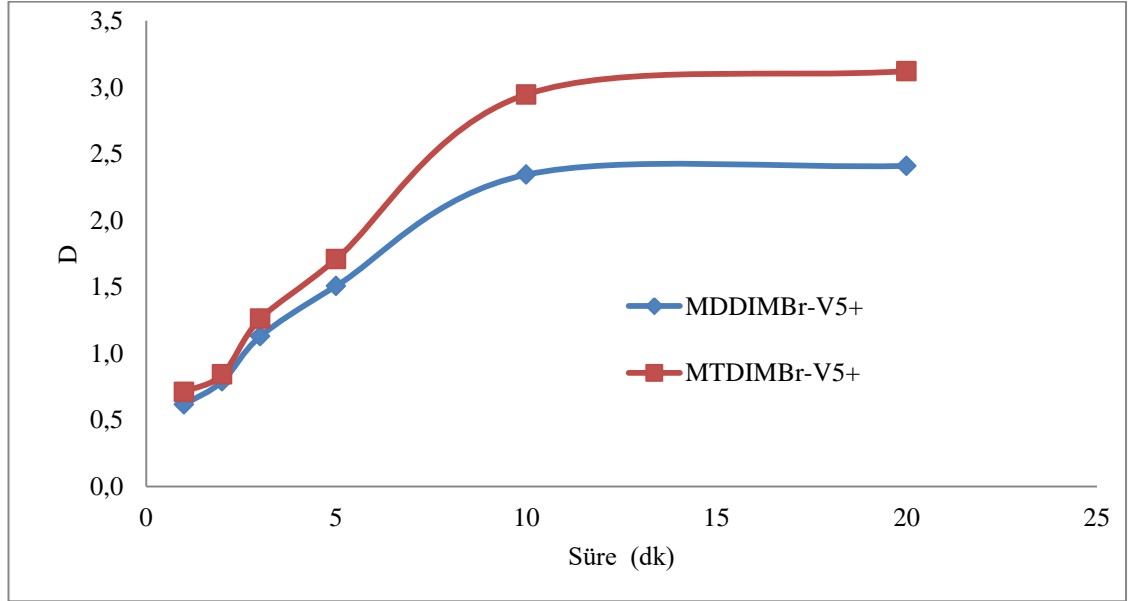
Şekil 4.5. MDDIMBr ve MTDIMBr tuzlarının saf haldeki FTIR spektrumları



Şekil 4.6 MDDIMBr ve MTDIMBr tuzlarının V⁵⁺ ekstraksiyonu sonrası FTIR spektrumları

4.2. Sürenin V^{5+} Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi

Çalışmamızda, pH'ı 4,5 olan 2×10^{-4} M V^{5+} - 2×10^{-4} M PAR içeren sulu çözelti ile kloroform içerisinde çözündürülmüş 1×10^{-4} M MDDIMBr ve MTDIMBr çözeltileri 1:2 faz oranında karıştırılarak ekstraksiyon işlemi farklı sürelerde denenmiştir. Buna göre vanadyumun ekstraksiyonunun dağılım katsayısının 1-10 d arasındaki ekstraksiyon sürelerinde bir artış gösterdiği, 10-20 d arasında gerçekleştirilen deneylerde ise V^{5+} ekstraksiyonunda önemli bir artışın olmadığı hatta az bir miktar azalmanın olduğu tespit edilmiştir. MTDIMBr'nin dağılım katsayı değeri maksimum 3,12' ye MDDIMBr'nin ise 2,41'e ulaşmıştır. Çalışmada MTDIMBr tuzunun daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.7 ve Çizelge 4.1'de verilmiştir.



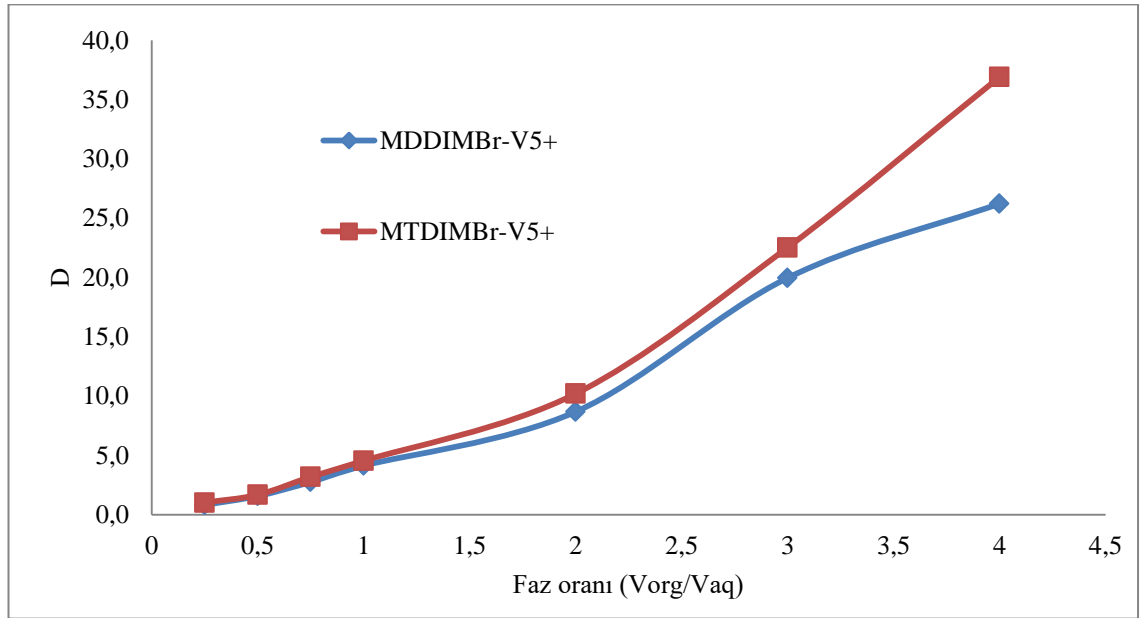
Şekil 4.7. Sürenin V^{5+} iyonunun fazlar arasındaki dağılımı üzerine etkisi

Çizelge 4.1. Sürenin V^{5+} Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi

	Süre(min)	D	% E		D	% E
	$MDDIMBr-V^{5+}$	1	0,62		23,54	$MTDIMBr-V^{5+}$
	2	0,79	28,33		0,84	29,63
	3	1,13	36,06		1,26	38,66
	5	1,51	42,98		1,71	46,09
	10	2,34	53,95		2,95	59,56
	20	2,41	54,64		3,12	60,95

4.3. Faz Oranının V⁵⁺ Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi

Çalışmamızda, farklı faz oranlarında (V_{org}/V_{aq}) karıştırılarak ekstraksiyon işlemi denenmiştir. Buna göre vanadyumun ekstraksiyonunda (V_{org}/V_{aq}) oranı artışı ile gerçekleştirilen deneylerde V⁵⁺ ekstraksiyonunun dağılım katsayısının önemli bir artışın olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada MDDIMBr ve MTDIMBr tuzlarının 3'e paralel bir şekilde ekstraktif oldukları, 3 ile 4 arasında MDDIMBr tuzunda azalma tespit edilmiştir. MTDIMBr'nin faz oranı 4'de 26,22 olarak, MDDIMBr'nin ise 36,90 olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.8 ve Çizelge 4.2'de verilmiştir.



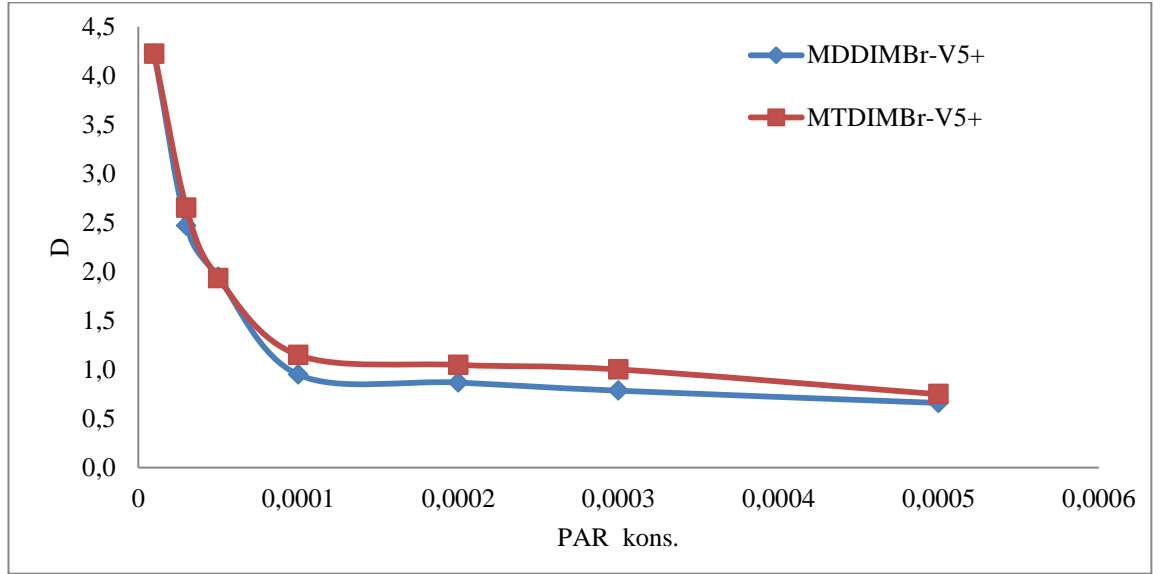
Şekil 4.8. Faz Oranının V⁵⁺ iyonunun fazlar arasındaki dağılımı üzerine etkisi

Çizelge 4.2. Faz Oranının V⁵⁺ Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi

	Faz Oranı (V_{org}/V_{aq})	D	% E		D	% E
		4	26,22		86,76	
MDDIMBr-V ⁵⁺	2	19,96	83,31	MTDIMBr-V ⁵⁺	22,53	84,92
	1,333	8,68	68,47		10,20	71,84
	1	4,14	50,87		4,56	53,24
	0,75	2,76	40,86		3,20	44,43
	0,5	1,58	28,34		1,68	29,63
	0,25	0,83	17,24		1,02	20,40

4.4. Sulu Faz PAR Konsantrasyonunun V^{5+} Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi

Çalışmamızda, farklı PAR içeren sulu çözelti ile kloroform içerisinde çözüldürülmüş 1×10^{-4} M MDDIMBr ve MTDIMBr çözeltileri 1:2 faz oranında 2 d süre ile karıştırılarak ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. Buna göre PAR konsantrasyonunun artışı ile V^{5+} ekstraksiyonunun dağılım katsayısında 0.0001 PAR konsantrasyonuna kadar azaldığı daha 0.0001 ile 0.0003 arasında sabitlenmeye başladığı ve 0.0003 PAR konsantrasyonundan sonra MTDIMBr tuzunda belirgin olmak üzere tekrar azalmaya devam ettiği tespit edilmiştir. Çalışmada MTDIMBr tuzunun dağılım katsayısının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.9 ve Çizelge 4.3’de verilmiştir.



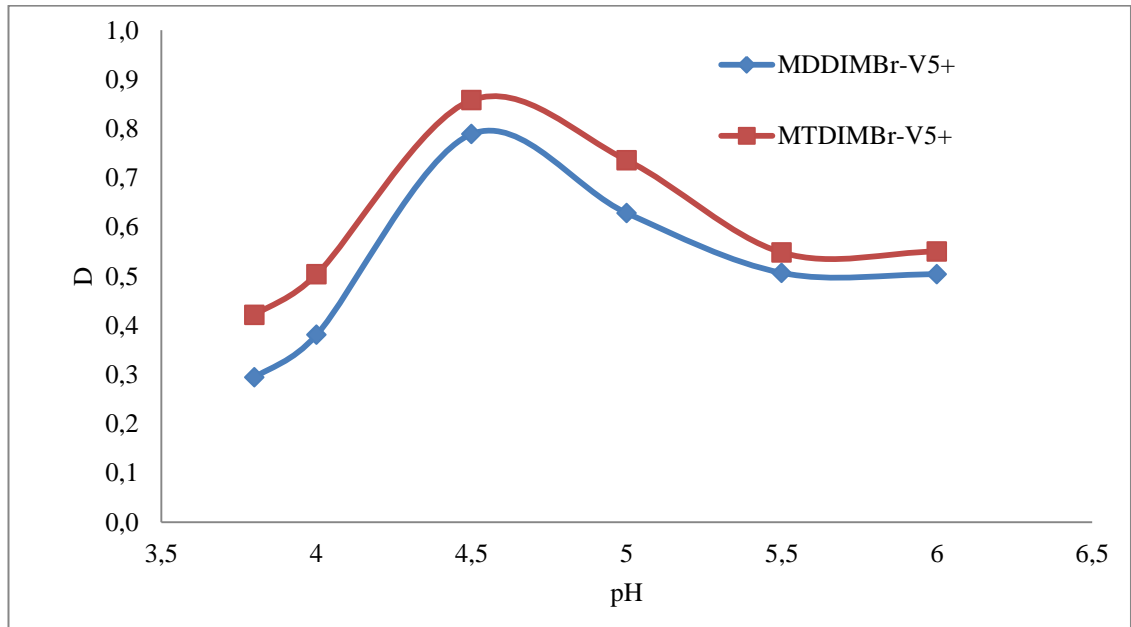
Şekil 4.9. Sulu Faz PAR Konsantrasyonunun V^{5+} iyonunun fazlar arasındaki dağılımı üzerine etkisi

Çizelge 4.3. Sulu Faz PAR Konsantrasyonunun V^{5+} Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi

	PAR Kons.	D	% E		D	% E
	<i>MDDIMBr-V⁵⁺</i>	0,00001	4,22		67,86	<i>MTDIMBr-V⁵⁺</i>
0,00003		2,47	55,24	2,65	57,01	
0,00005		1,95	49,32	1,93	49,14	
0,0001		0,95	32,16	1,15	36,47	
0,0002		0,87	30,28	1,05	34,39	
0,0003		0,79	28,19	1,00	33,37	
0,0005		0,66	24,81	0,75	27,24	

4.5. pH'nın V^{5+} Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi

Çalışmamızda, 2×10^{-4} M V^{5+} - 2×10^{-4} M PAR içeren sulu çözelti ile kloroform içerisinde çözüldürülmüş 1×10^{-4} M MDDIMBr ve MTDIMBr çözeltileri 1:2 faz oranında karıştırılarak ekstraksiyon işlemi 2 d sürelerle farklı pH da denenmiştir. Buna göre V^{5+} ekstraksiyonunun dağılım katsayısının pH= 4,5 değerine kadar artış gösterdiği, pH 4,5-4,7 değeri aralığından sonra azalmanın olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada MDDIMBr ve MTDIMBr tuzlarının değişen pH'a karşı benzer davranış gösterdiği ve MTDIMBr tuzunun daha ekstraktif olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.10 ve Çizelge 4.4'de verilmiştir.



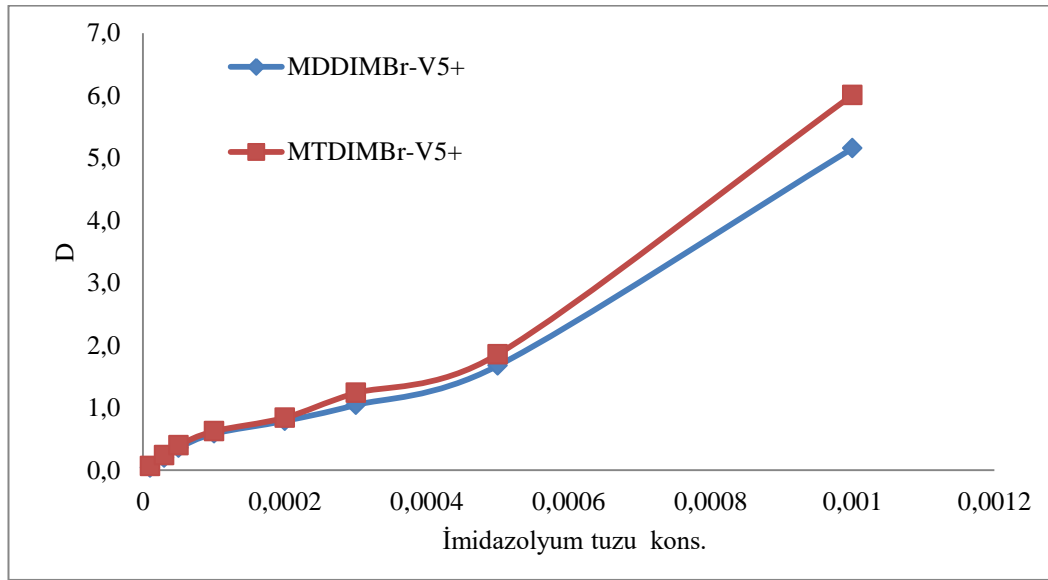
Şekil 4.10. pH'nın V^{5+} iyonunun fazlar arasındaki dağılımı üzerine etkisi

Çizelge 4.4. pH'nın V^{5+} Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi

	pH	D	% E		D	% E
	<i>MDDIMBr-V⁵⁺</i>	3,8	0,29		12,82	<i>MTDIMBr-V⁵⁺</i>
4		0,38	15,99	0,50	20,11	
4,5		0,79	28,29	0,86	30,02	
5		0,63	23,90	0,74	26,89	
5,5		0,51	20,21	0,55	21,51	
6		0,50	20,12	0,55	21,57	

4.6. İmidazolyum Tuzu konsantrasyonunun V^{5+} Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi

Çalışmamızda, pH'ı 4,5 olan 2×10^{-4} M V^{5+} - 2×10^{-4} M PAR içeren sulu çözelti ile kloroform içerisinde çözündürülmüş farklı konsantrasyonlarda hazırlanan MDDIMBr ve MTDIMBr çözeltileri 1:2 faz oranında karıştırılarak ekstraksiyon işlemi 2 d süre ile denenmiştir. Buna göre V^{5+} ekstraksiyonunun dağılım katsayısının imidazolyum tuz konsantrasyon miktarının artışı ile birlikte artış gösterdiği tespit edilmiştir. Çalışmada MTDIMBr tuzunun konsantrasyonu 0.0002 den sonra MDDIMBr tuzuna göre dağılım katsayısında artış olduğu ve buna dayanarak daha ekstraktif olduğu tespiti yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.11 ve Çizelge 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.11. İmidazolyum tuzu konsantrasyonunun V^{5+} iyonunun fazlar arasındaki dağılımı üzerine etkisi

Çizelge 4.5. İmidazolyum Tuzu konsantrasyonunun V^{5+} Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi

	İmidazolyum Tuz Kons.	D	% E		D	% E
	$MDDIMBr-V^{5+}$	0,00001	0,04		2,02	$MTDIMBr-V^{5+}$
	0,00003	0,20	9,11		0,24	10,66
	0,00005	0,36	15,15		0,40	16,71
	0,0001	0,59	22,67		0,62	23,79
	0,0002	0,79	28,33		0,84	29,63
	0,0003	1,05	34,34		1,24	38,22
	0,0005	1,67	45,57		1,86	48,15
	0,001	5,16	72,05		6,01	75,03

4.7. Optimum Ekstraksiyon Şartlarının Belirlenmesi

Yapılan çalışma parametreleri neticesinde V^{5+} ekstraksiyonunun optimum şartlarda ekstrakte edildiği parametreler aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

pH= 4,5

Süre: 10 d

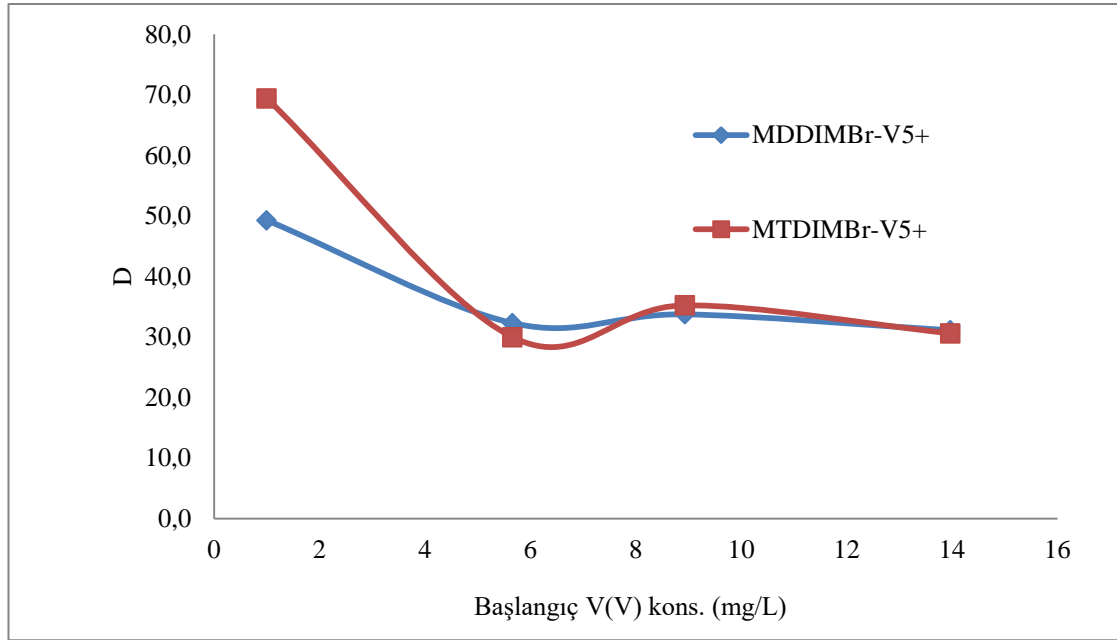
Faz Oranı(V_{org}/V_{aq}): 4/2

PAR Konsantrasyonu: 2×10^{-4} M

İmidazolyum Tuz Konsantrasyonu: 1×10^{-3} M

4.8. Optimum Şartlarda Farklı Başlangıç V^{5+} Konsantrasyonunun İncelenmesi

Optimum ekstraksiyon şartlarında, başlangıç V^{5+} konsantrasyonu değiştirilerek gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlara göre 1 mg/L konsantrasyonda hazırlanmış vanadyum ekstraksiyonunun dağılım katsayısına bakıldığında MTDIMBr tuzunun dağılım katsayısının 69,43 olduğu, MDDIMBr tuzunun ise 49,28 olduğu tespit edilmiştir. 5,66 mg/L konsantrasyonda hazırlanmış vanadyum ekstraksiyonunun dağılım katsayısına bakıldığında MTDIMBr tuzunun dağılım katsayısının 29,98 olduğu, MDDIMBr tuzunun ise 32,30 olduğu tespit edilmiştir. 8,934 ile 13,971 mg/L konsantrasyonda hazırlanmış V^{5+} ekstraksiyonunun dağılım katsayılarında fazla bir fark olmamakla birlikte uzun alkil zincirine sahip imidazolyum tuzunun daha fazla ekstrakte edildiği tespit edilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.12 ve Çizelge 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.12. Optimum şartlarda farklı başlangıç V^{5+} iyonunun fazlar arasındaki dağılımı üzerine etkisi

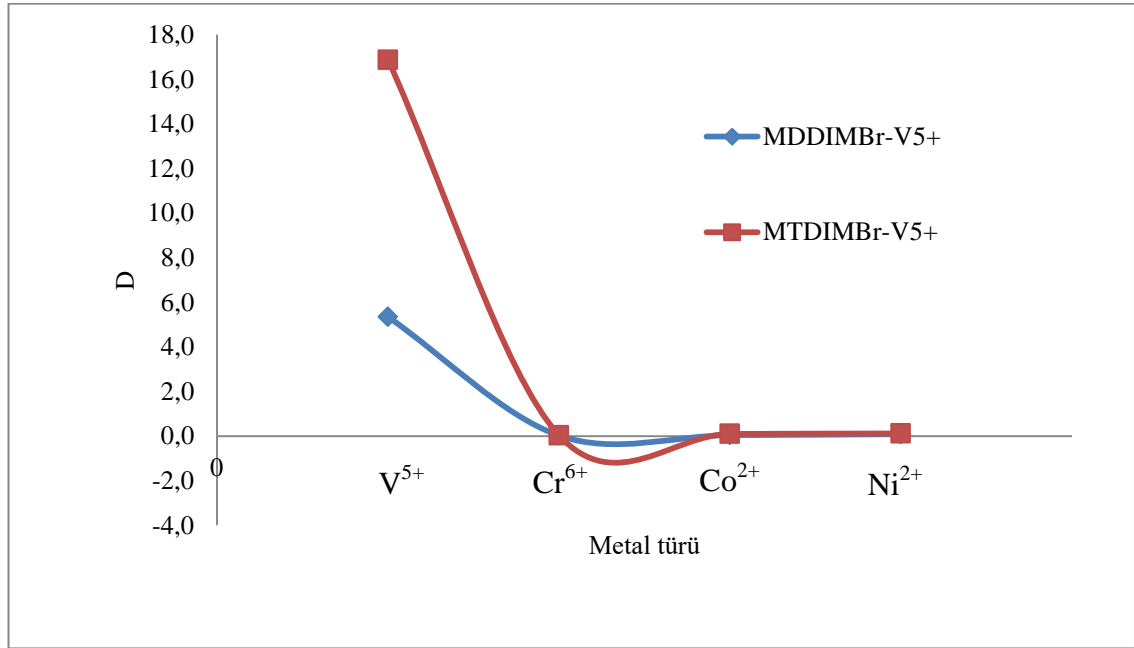
Çizelge 4.6. Optimum şartlarda farklı başlangıç V^{5+} konsantrasyonunun incelenmesi

	Başlangıç V^{5+} kons. (mg/L)	D	% E		D	% E
	<i>MDDIMBr-V⁵⁺</i>	1	49,28		96,10	<i>MTDIMBr-V⁵⁺</i>
	5,66	32,30	97,15		29,98	96,94
	8,934	33,74	95,68		35,23	95,85
	13,971	31,11	92,71		30,60	92,60

4.9. Optimum Şartlarda Yabancı İyon V^{5+} Ekstraksiyonuna Etkisi

V^{5+} ekstraksiyonunun farklı iyonların varlığında incelenmesi bir diğer parametre olarak ele alınmalıdır. Burada amaç vanadyumun doğada ve endüstride genellikle birlikte buldukları, Cr^{6+} , Ni^{2+} ve Co^{2+} metalleri ile hazırlanan başlangıç çözeltilerinden V^{5+} konsantrasyonu incelenmesi ve buna göre hangi yabancı iyon ile verimli olduğunun tespit edilmesidir. Buna sebeple V^{5+} 'in diğer metallerden ayrılabilirliğinin bir ölçütü olan ayırma faktörleri de Çizelge 4.7'de verilmiştir. Buna göre vanadyum diğer metal iyonlarının varlığında da yüksek verim ve yüksek ayırma faktörleri ile ekstrakte edildiği tespit edilmiştir. Cr^{6+} , Ni^{2+} ve Co^{2+} metalleri ile

hazırlanan başlangıç çözeltilerinden V^{5+} konsantrasyonu incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.13 verilmiştir.



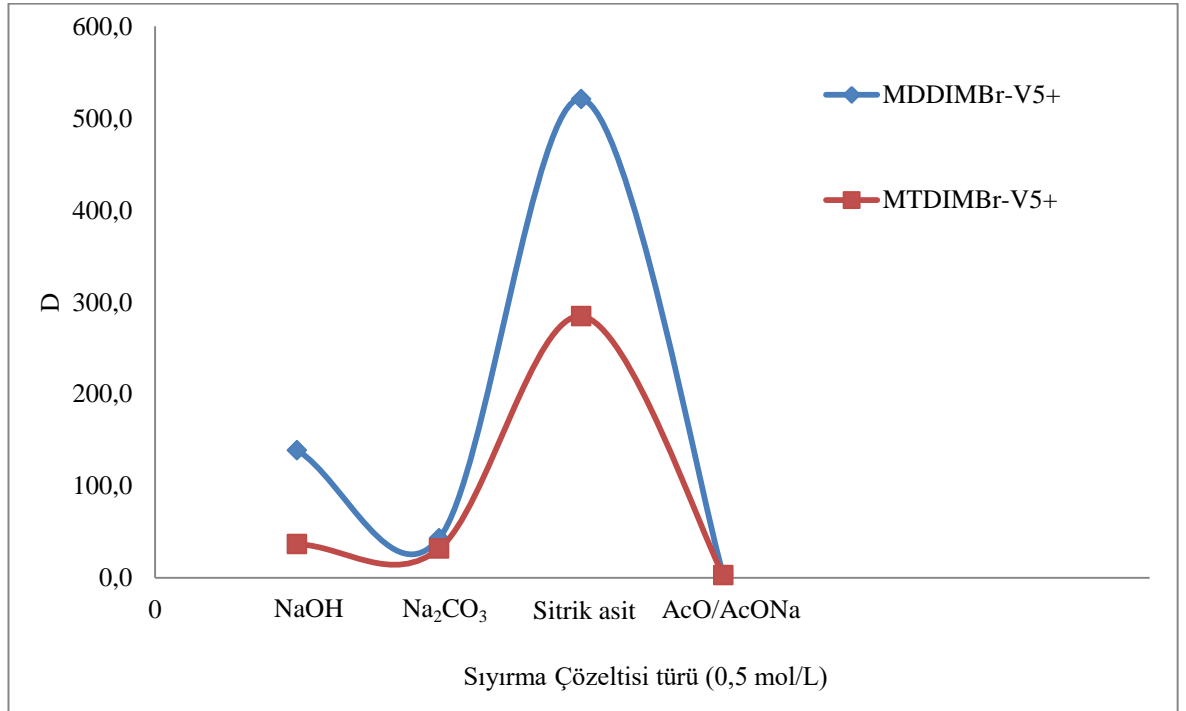
Şekil 4.13. Optimum şartlarda yabancı iyonun V^{5+} iyonunun fazlar arasındaki dağılımı üzerine etkisi

Çizelge 4.7. Optimum şartlarda yabancı iyonun V^{5+} ekstraksiyonuna etkisi

Metal türü	$MDDIMBr-V^{5+}$ D	$MTDIMBr-V^{5+}$ D
V^{5+}	5,34	16,87
Cr^{6+}	0,02	0,03
Co^{2+}	0,04	0,10
Ni^{2+}	0,09	0,12
Ayrırma faktörleri ($\beta = D_{V^{5+}}/D_M$)		
$\beta_{V^{5+}/Cr^{6+}}$	219	510
$\beta_{V^{5+}/Co^{2+}}$	130	177
$\beta_{V^{5+}/Ni^{2+}}$	60	145

4.10. Sıyırma Çözeltisi Türünün V^{5+} Geri Kazanımına Etkisi

Sıyırma çözelti türü olarak hazırlanan 0,5 mol / L NaOH, Na_2CO_3 , sitrik asit ve pH= 4,5 ile hazırlanan AcO/AcONa tampon çözelti türlerinden optimum ekstraksiyon şartlarında bahsedilen şekilde hazırlanan pH'ı 4,5 olan 2×10^{-4} M V^{5+} - 2×10^{-4} M PAR içeren sulu çözelti ile kloroform içerisinde çözündürülmüş 1×10^{-4} M MDDIMBr ve MTDIMBr çözeltileri 1:2 faz oranında karıştırılarak ekstraksiyon 10 d sürede denenmiştir. Buna göre vanadyum geri kazanımında sıyırma çözelti türü NaOH ve sitrik asitin etkili olduğu tespit edilmiştir. Sitrik asitin NaOH'tan daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.14 ve Çizelge 4.8'de verilmiştir.



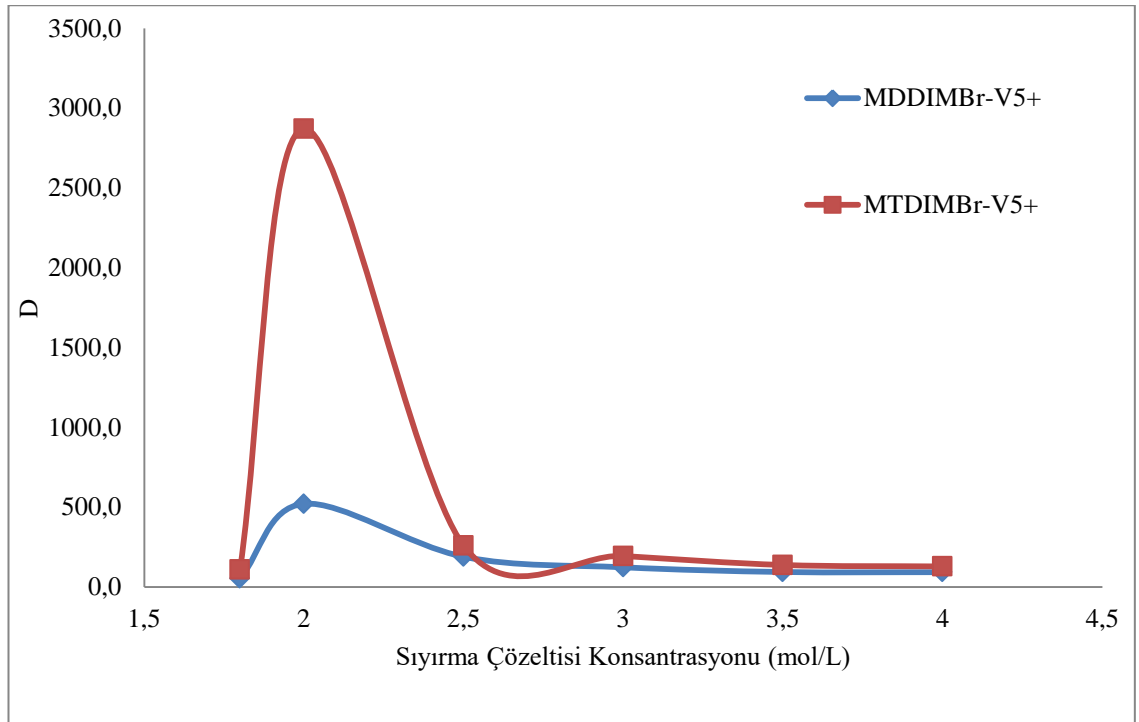
Şekil 4.14. Sıyırma çözeltisi türünün V^{5+} geri kazanımında fazlar arasındaki dağılımı üzerine etkisi

Çizelge 4.8. Sıyırma çözeltisi türünün V^{5+} geri kazanımına etkisi

	Sıyırma Çözelti Türü	D	% E		D	% E
	$MDDIMBr-V^{5+}$	NaOH	138,98		98,58	$MTDIMBr-V^{5+}$
	Na_2CO_3	43,14	95,57		31,79	94,10
	Sitrik asit	520,80	99,62		284,67	99,30
	AcO/AcONa	3,02	60,16		3,01	60,19

4.11. Sıyırma Çözeltisi Türü Konsantrasyonunun V^{5+} Geri Kazanımına Etkisi

Çalışmamızda pH'ı 4,5 olan 2×10^{-4} M V^{5+} - 2×10^{-4} M PAR içeren sulu çözelti ile kloroform içerisinde çözündürülmüş 1×10^{-4} M MDDIMBr ve MTDIMBr çözeltileri 1:2 faz oranında karıştırılmış 10 d süre ile denenmiştir. Buna göre V^{5+} geri kazanımı için kullanılan sitrik asit çözeltisinin konsantrasyonunun artışı ile geri kazanımın çalışılan belirli değerler aralığında artış gösterdiği, 2 mol/L'de MTDIMBr tuzunun belirgin bir pik yaptığı görülmekte olup, MDDIMBr tuzunda 2 mol/L'de dağılma katsayısında belirgin bir artış olduğu tespit edilmiştir. 2 ile 2,5 mol/L aralığında ise belirgin bir azalmanın görüldüğü ve 2,5 mg/L'den sonra çok az miktarda azalarak devam ettiği gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmada sitrik asit sıyırma çözelti türü konsantrasyonunun artışı ile V^{5+} -PAR kompleksinin MTDIMBr tuzundan daha fazla sıyırıldığı görülmüştür. Sonuçlar Şekil 4.15 ve Çizelge 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.15. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun V^{5+} geri kazanımında fazlar arasındaki dağılımı üzerine etkisi

Çizelge 4.9. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun V^{5+} geri kazanımına etkisi

	Sıyırma Çözelti Türü Kons.	D	% E		D	% E
	$MDDIMBr-V^{5+}$	1,8	53,48		96,40	$MTDIMBr-V^{5+}$
	2	520,80	99,62		2871,33	99,93
	2,5	189,11	98,95		259,21	99,23
	3	123,09	98,40		193,91	98,98
	3,5	93,56	97,91		137,60	98,57
	4	92,51	97,88		128,61	98,47

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

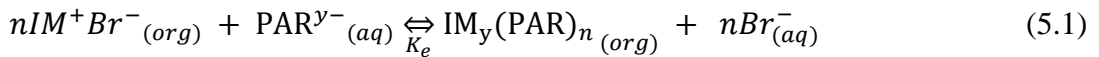
Yapmış olduğumuz çalışmada MDDIMBr ve MTDIMBr olarak adlandırdığımız ve asimetrik yapıya sahip tuzlar öncelikle sentezleniş ve NMR ve FTIR teknikleri ile spektral olarak karakterize edilmiştir. Sonrasında bu tuzlar ile vanadyum'un ekstraksiyonu ve geri kazanımı incelenmiş ve bu ekstraksiyona etki eden, süre, tuz konsantrasyonu, pH, faz oranı, organik çözücü türü, PAR konsantrasyonu gibi faktörler incelenmiştir. Tespit edilen optimum ekstraksiyon koşullarda farklı başlangıç vanadyum konsantrasyonlarına sahip besleme çözeltileri hazırlanarak yöntemin ekstraksiyon kapasitesi bulunmuştur. Ardından tespit edilen optimum şartlarda vanadyum içeren ve yabancı iyonların bulunduğu çözelti ortamında bu yöntemin ne kadar seçici olduğu incelenmiştir. Yapılan deneylerin ardından, organik faza ekstrakte edilen V^{5+} 'in sulu faza tekrar geçirilmesi yani sıyırılması incelenmiş ve buna etki eden sıyırma çözeltilisinin türü ve konsantrasyonunun vanadyumun geri kazanım sürecine etkisi incelenmiştir.

İlk olarak incelemiş olduğumuz süre parametresinin V^{5+} 'in üzerine etkisinde, vanadyumun ekstraksiyonunun dağılım katsayısının 1 ile 10 d arasındaki ekstraksiyon sürelerinde bir artış gösterdiği, 10-20 d arasında gerçekleştirilen deneylerde ise V^{5+} ekstraksiyonunda önemli bir artışın olmadığı hatta az bir miktar azalmanın olduğu tespit edilmiştir. Bu süre aralığında dağılım katsayılarında benzer değerler gözlenmekte olduğunu görmekteyiz ve bu bize 10 d'lik mulamele süresinde çözeltiler arasında dengenin kurulduğunu göstermektedir. MTDIMBr'nin dağılım katsayı değeri maksimum 3,12' ye MDDIMBr'nin ise 2.41'e ulaşmıştır. Çalışmada MTDIMBr tuzunun daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Literatürde de tuzların çözünürlüklerine, viskozitelerine, polaritelerine bağlı olarak değişebilen benzer dengeye ulaşma sürelerinin tespit edildiği gözlenmiştir (Guibal et al. 2003; Elizalde et al. 2008; El-Nadi et al. 2009).

Çalışmada faz oranı (V_{org}/V_{aq}) incelendiğinde faz oranının artması ile vanadyum ekstraksiyonu dağılım katsayı verilerinde belirgin bir artış gözlenmektedir. Çalışmada MDDIMBr ve MTDIMBr tuzlarının dağılım katsayılarının, faz oranı 3'e kadar paralel bir şekilde artış göstermekle birlikte 3 ile 4 arasında MDDIMBr tuzunun V^{5+} ekstraksiyonunda bir azalma tespit edilmiştir. Faz oranı 4 alınarak

gerçekleştirilen deneylerde ise MTDIMBr'nin 26,22, MDDIMBr'nin ise 36,90 olduğu tespit edilmiştir. Faz oranı organik faz hacminin artışına bağlı olarak artmaktadır. Bu sebeple karışımdaki hacim oranlarını değiştireceğinden fazların birbirlerine olan dağılımını da doğrudan etkileyecektir. Fakat fazların birbirleri içerisinde dağılımına etki eden tek faktör faz oranı değildir. Organik çözücünün viskozitesi, dielektrik sabiti, iletkenliği, yoğunluğu gibi faktörlerde fazların birbirleri içerisindeki dağılımına etki eden faktörler olarak bilinmektedir (Jayadas and Reddy 2002; Wang et al. 2009).

Deneyde kullanmış olduğumuz V^{5+} sulu fazda VO_2^+ olarak bulunmaktadır. Sulu fazda katyonik ekstraktant gibi davranan asimetrik yapıya sahip MDDIMBr ve MTDIMBr tuzlarımızın VO_2^+ halinde sulu fazda bulunan vanadyumu direkt olarak ekstrakte etmesi bu sebeple mümkün değildir. Bunun için V^{5+} 'in sulu fazdaki VO_2^+ hali ile sulu fazda anyonik olarak boyar madde olan ve iki asidik proton barındıran PAR bileşiği deneyde kompleks hale getirilmiştir (Fan et al. 2011). PAR konsantrasyonunun artışı ile V^{5+} ekstraksiyonunun dağılım katsayısında 0.0001 PAR konsantrasyonuna kadar azaldığı daha 0.0001 ile 0.0003 arasında sabitlenmeye başladığı ve 0.0003 PAR konsantrasyonundan sonra MTDIMBr tuzunda belirgin olmak üzere tekrar azalmaya devam ettiği tespit edilmiştir. Çalışmada MTDIMBr tuzunun dağılım katsayısının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum PAR'ın aşırı kullanımında MDDIMBr ve MTDIMBr tuzlarının aynı zamanda PAR'ı da taşıdıkları sonucunu göstermektedir. Bu reaksiyonu denklem 5.1'deki ekstraksiyon reaksiyonu ile gösterebiliriz.



Bu nedenle sulu fazda bulunan V^{5+} ile anyonik kompleksleştirici olan PAR'ın ekivalent miktarda olması gerekmekte ve fazlasından kaçınılması gerekmektedir sonucuna ulaşılabilmektedir.

Deneyde incelediğimiz diğer bir parametre olan pH, sulu fazda oluşan metaller ve türlerinde ve metal-ligand bileşimlerinin sitokiyometrik olarak belirlenmesi için oldukça önemlidir (Chakravarty and Mishra 1992; Gavazov et al. 2000; Vichapong

et al. 2011). Çalışmada, V^{5+} 'in ekstraksiyonunun dağılım katsayısının pH= 4,5 değerine kadar artış gösterdiği, pH 4,5-4.7 değeri aralığından sonra azalmanın olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada MDDIMBr ve MTDIMBr tuzlarının değişen pH'a karşı benzer davranış gösterdiği ve MTDIMBr tuzunun daha ekstraktif olduğu tespit edilmiştir. V^{5+} 'in sulu fazdaki halinin (VO_2^+) diğer bir çalışma olan ve Lazano ve Juan tarafından yapılan çalışmada pH'ya bağlı olarak vanadyum'un türlerinin ne şekilde değiştiği incelenmiştir. Yapılan çalışmaya göre pH 4,5'e kadar VO_2^+ sulu çözeltide görülmekte, bu değerden daha yüksek veya düşük pH'larda ise vanadyumun farklı türlemeleri (V^{4+}) gözlenmiştir (Lozano and Juan 2001). Yapılan bu çalışmaya göre elde ettiğimiz sonuçlar, literatürle uyum içerisinde olduğumuzu göstermektedir.

Organik fazda bulunan ekstraktant bileşiklerinin (imidazolyum bromür tuzlarının) konsantrasyonu arttıkça, V^{5+} dağılım katsayılarının da dengeye artması doğal bir durumdur. Tabii bu durum literatüre göre, ekstraktantın molekül yapısının ve fizikokimyasal özelliklerinin büyük önem arz ettiği noktasında bizi bilgilendirmektedir (Kasikov et al. 2013; Kumar et al. 2014; Wang et al. 2015). Çalışmada, vanadyumun ekstraksiyonunun dağılım katsayısının imidazolyum tuz konsantrasyon miktarının artışı ile birlikte artış gösterdiği tespit edilmiştir. MTDIMBr tuzunun konsantrasyonu 0.0002 den sonra MDDIMBr tuzuna göre dağılım katsayısında artış olduğu ve dağılım katsayısı 6,01'e kadar ulaştığı gözlemlenmiştir. MDDIMBr tuzunun ise maksimum 5,16'ya kadar ulaştığı ve buna dayanarak MTDIMBr tuzunun MDDIMBr tuzuna göre daha ekstraktif olduğu tespit edilmiştir. .

Yapmış olduğumuz çalışmalar sonucunda optimum ekstraksiyon parametreleri Bölüm 4.7'de belirtildiği gibi, pH 4,5, süre 10 d, faz oranı (V_{org}/V_{aq}) 4/2, PAR konsantrasyonu 2×10^{-4} M, imidazolyum tuz konsantrasyonu ise 1×10^{-3} M olarak tespit edilmiştir. Belirlemiş olduğumuz bu şartlar kullanılarak, farklı başlangıç V^{5+} konsantrasyonları, yabancı iyonun V^{5+} ekstraksiyonuna etkisi, sıyırma çözelti türünün V^{5+} 'in geri kazanımına etkisi ve sıyırma çözelti türü konsantrasyonunun V^{5+} 'in geri kazanımına etkisi incelenmiştir.

Bölüm 4.7’de belirtilen şartlar altında başlangıç V^{5+} konsantrasyonunu 1 mg/L, 5,66 mg/L, 8,934 mg/L ve 13,971 mg/L olarak alarak deney sonucundaki dağılım katsayıları irdelenmiştir. Buna göre, 1 mg/L konsantrasyonda hazırlanmış besleme çözeltisinden vanadyum ekstraksiyonunun dağılım katsayısına bakıldığında MTDIMBr tuzunun dağılım katsayısının 69,43 olduğu, MDDIMBr tuzunun ise 49,28 olduğu tespit edilmiştir. 5,66 mg/L konsantrasyonda hazırlanmış besleme çözeltisinden vanadyum ekstraksiyonunun dağılım katsayısına bakıldığında MTDIMBr tuzunun dağılım katsayısının 29,98 olduğu, MDDIMBr tuzunun ise 32,30 olduğu tespit edilmiştir. 8,934 ile 13,971 mg/L konsantrasyonda hazırlanmış besleme çözeltisinden vanadyum ekstraksiyonunun dağılım katsayılarında ise fazla bir fark olmamakla birlikte uzun alkil zincirine sahip imidazolyum tuzunun daha ekstraktif olduğu tespit edilmiştir. Organik fazda bulunan tuzun konsantrasyonu sabit olduğundan dolayı sulu fazdaki V^{5+} ’in artırılması ile dağılım katsayısının belirli bir maksimum değere ulaştıktan sonra artmayacağı düşünülebilir. Bu sonuçlar aynı zamanda geliştirilen prosesin ekstraksiyon kapasitesini de vermektedir.

Optimum şartlar altında yabancı iyonun V^{5+} ekstraksiyonuna etkisini incelediğimizde, V^{5+} ’in farklı iyonların bulunduğu çözeltilerde diğer metallere göre yüksek ekstraksiyon verimine sahip olduğu tespiti yapılabilmektedir. Sonuçlar bize MTDIMBr’nin MDDIMBr’ye göre yaklaşık 3 kat daha fazla verimle V^{5+} ’i ekstrakte ettiğini göstermektedir. Fakat diğer metallerde bu değerler 0,12’yi geçmemiştir. Çalışma neticesinde V^{5+} ’dan sonra en fazla Cr(VI), Co(II) ve Ni(II) metallere en fazla Ni(II) metalinden ayrılabilmediğini göstermektedir. V^{5+} -PAR kompleksinin anyonik doğasından dolayı sulu çözelti içerisindeki anyonik türler ile yarışmalı ekstraksiyon yaptığı düşünülebilir. Vanadyumun doğada ve sanayide birlikte bulunduğu ağır metaller ile girişim yapıp yapmaması ise prosesin seçiciliğini belirlemede vazgeçilmez bir basamaktır (Takaya 2000; Li et al. 2011).

Sıyırma çözeltisi türünün V^{5+} geri kazanımına etkisini incelediğimizde sitrik asit çözeltisinin MTDIMBr ve MDDIMBr tuzlarında Na_2CO_3 , NaOH ve AcO / AcONa tamponlarına göre geri kazanım yönünden daha etkin bir çözelti türü olduğu tespiti yapılmıştır. Yapılan çalışmada kullanılan NaOH’nda sitrik asit gibi vanadyumun geri kazanımında oldukça etkili olduğu gözlenmiştir. Ancak sitrik asit ile daha yüksek verim elde edilmesi sitrik asitin sıyırma amaçlı kullanımı için uygun

görülmüştür. Bir zayıf asit olan sitrik asitin organik fazda oluşan V^{5+} -PAR-IM tuzunun anyonu ile yer değiştirme reaksiyonu üzerinden reaksiyona girerek aslında organik fazda yeni bir iyonik sıvının oluşturduğu düşünülebilir (Takaya 2000; Filik et al. 2008). Bu yer değiştirme reaksiyonunun kinetiğinin baz ile nötralizasyon kinetiğinden daha hızlı olduğu da çalışmada elde edilen önemli sonuçlar arasındadır.

Sıyırma çözelti türü konsantrasyonunun V^{5+} geri kazanımına etkisi incelendiğinde ise geri kazanım için kullanılan sitrik asit çözeltisinin konsantrasyonunun artışı incelenmiş, buna göre V^{5+} geri kazanımı için kullanılan sitrik asit çözeltisinin konsantrasyonunun artışı ile geri kazanımın çalışılan belirli değerler aralığında artış gösterdiği, 2 mol/L'de MTDIMBr tuzunun belirgin bir pik yaptığı görülmekte olup, MDDIMBr tuzu için bu değer çok belirgin bir artışa sebep olmadığı tespit edilmiştir. 2 ile 2,5 mol/L aralığında ise belirgin bir azalmanın görüldüğü ve 2,5 mg/L'den sonra çok az miktarda azalarak devam ettiği gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmada sitrik asit sıyırma çözelti türü konsantrasyonunun artışı ile V^{5+} -PAR kompleksinin MTDIMBr tuzundan daha fazla sıyrıldığı görülmüştür. Bu durumun artan konsantrasyona bağlı sulu çözeltideki iyonik aktivitenin artması ve kimyasal potansiyeller arasındaki farkın da buna paralel artması gösterilebilir (Anjaneyulu et al. 1990; Takaya 2000; Li et al. 2011).

Sonuç olarak asimetric yapıya sahip MDDIMBr ve MTDIMBr tuzları kullanılarak deneysel olarak optimize ettiğimiz solvent ekstraksiyon tekniği ile V^{5+} ekstraksiyonuna ve sıyrılmasına yönelik yaptığımız çalışmalar sonucunda olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bu tez ile asimetric imidazolyum temelli iyonik sıvıların ekstraktif amaçlı kullanımlarına yeni bir boyut kazandırılmıştır. Ancak bilinmelidir ki, iyonik sıvılar çok çeşitli ve geniş bir aileye sahiptirler. Bu nedenle daha farklı iyonik sıvıların kullanılması ile çevre dostu, daha ekstraktif ve daha ekonomik yöntemlerin gelecekte literatüre kazandırılacağı kanaatindeyiz.

KAYNAKLAR

- Ahn, J.G., and Ahn, J.W. (2008). The Optimum Condition Analysis of Vanadium Solvent Extraction by Alamine336 from the Synthetic Vanadium Sulfate Solution. *J Korean Inst Met Ma* 46, 823-829.
- Alibrahim, M., Shlewit, H., and Alike, S. (2008). Solvent extraction of Vanadium (IV) with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid and tributyl phosphate. *Period Polytech-Chem* 52, 29-33.
- Aparicio, S., Atilhan, M., and Karadas, F. (2010). Thermophysical Properties of Pure Ionic Liquids: Review of Present Situation. *Ind Eng Chem Res* 49, 9580-9595.
- Aydin, I., Aydin, F., and Hamamci, C. (2013). Vanadium fractions determination in asphaltite combustion waste using sequential extraction with ICP-OES. *Microchem J* 108, 64-67.
- Baran, R., Onfroy, T., Grzybek, T., and Dzwigaj, S. (2013). Influence of the nature and environment of vanadium in VSiBEA zeolite on selective catalytic reduction of NO with ammonia. *Appl Catal B-Environ* 136, 186-192.
- Buszewski, B., and Studzińska, S. (2008). A Review of Ionic Liquids in Chromatographic and Electromigration Techniques. *Chromatographia* 68, 1-10.
- Chaudry, M.A., Bukhari, N., Mazhar, M., and Tazeen, F. (2007). Vanadium(V) ions transport through tri-n-octyl amine cyclohexane supported liquid membranes. *Separation and Purification Technology* 54, 227-233.
- Crans, D.C., Trujillo, A.M., Pharazyn, P.S., and Cohen, M.D. (2011). How environment affects drug activity: Localization, compartmentalization and reactions of a vanadium insulin-enhancing compound, dipicolinatooxovanadium(V). *Coordin Chem Rev* 255, 2178-2192.
- Donegan, S. (2006). Direct solvent extraction of nickel at Bulong operations. *Miner Eng* 19, 1234-1245.
- Elizalde, M.P., Pavon, E.G., Almela, A., and Menoyo, B. (2008). Vanadium extraction from phosphoric acid solutions by LIX 860-I. Application to industrial phosphoric acid. *Solvent Extr Ion Exc* 26, 180-191.
- Fan, J., Fan, Y.C., Zhang, S.L., and Wang, J.J. (2011). Extraction of Azo Dyes from Aqueous Solutions with Room Temperature Ionic Liquids. *Sep Sci Technol* 46, 1172-1177.
- Fischer, L., Falta, T., Koellensperger, G., Stojanovic, A., Kogelnig, D., Galanski, M., Krachler, R., Keppler, B.K., and Hann, S. (2011). Ionic liquids for extraction of metals and metal containing compounds from communal and industrial waste water. *Water research* 45, 4601-4614.
- Fortoul, T.I., Rojas-Lemus, M., Rodriguez-Lara, V., Gonzalez-Villalva, A., Ustarroz-Cano, M., Cano-Gutierrez, G., Gonzalez-Rendon, S.E., Montano, L.F., and Altamirano-Lozano, M. (2014). Overview of environmental and occupational vanadium exposure and associated health outcomes: An article based on a presentation at the 8th International Symposium on Vanadium Chemistry, Biological Chemistry, and Toxicology, Washington DC, August 15-18, 2012. *J Immunotoxicol* 11, 13-18.
- Gruzewska, K., Michno, A., Pawelczyk, T., and Bielarczyk, H. (2014). Essentiality and Toxicity of Vanadium Supplements in Health and Pathology. *J Physiol Pharmacol* 65, 603-611.
- Gummow, B., Botha, C.J., Noordhuizen, J.P.T.M., and Heesterbeek, J.A.P. (2005). The public health implications of farming cattle in areas with high background concentrations of vanadium. *Prev Vet Med* 72, 281-290.
- Han, J., Wang, Y., Chen, C., Kang, W., Liu, Y., Xu, K., and Ni, L. (2014). (Liquid+liquid) equilibria and extraction capacity of (imidazolium ionic liquids+potassium tartrate) aqueous two-phase systems. *Journal of Molecular Liquids* 193, 23-28.
- Hernandez, H., and Rodriguez, R. (2012). Geochemical evidence for the origin of vanadium in an urban environment. *Environ Monit Assess* 184, 5327-5342.

- Hughes, J.M., Wise, W.S., Gunter, M.E., Morton, J.P., and Rakovan, J. (2009). LASALIT, Na₂Mg₂(V₁₀O₂₈)center dot 20H(2)O, A NEW DECAVANADATE MINERAL SPECIES FROM THE VANADIUM QUEEN MINE, LA SAL DISTRICT, UTAH: DESCRIPTION, ATOMIC ARRANGEMENT, AND RELATIONSHIP TO THE PASCOITE GROUP OF MINERALS (vol 46, pg 1365, 2008). *Can Mineral* 47, 206-206.
- Jung, M.J., Venkateswaran, P., and Lee, Y.S. (2008). Solvent extraction of nickel(II) ions from aqueous solutions using triethylamine as extractant. *J Ind Eng Chem* 14, 110-115.
- Kagawa, T., Ohno, M., Seki, T., and Chikama, K. (2009). Online determination of copper in aluminum alloy by microchip solvent extraction using isotope dilution ICP-MS method. *Talanta* 79, 1001-1005.
- Lavilla, I., Vilas, P., and Bendicho, C. (2008). Fast determination of arsenic, selenium, nickel and vanadium in fish and shellfish by electrothermal atomic absorption spectrometry following ultrasound-assisted extraction. *Food Chem* 106, 403-409.
- Lavilla, I., Vilas, P., Millos, J., and Bendicho, C. (2006). Development of an ultrasound-assisted extraction method for biomonitoring of vanadium and nickel in the coastal environment under the influence of the Prestige fuel spill (North east Atlantic Ocean). *Anal Chim Acta* 577, 119-125.
- Lee, J.c., Zhu, T., Jha, M.K., Kim, S.k., Yoo, K.k., and Jeong, J. (2008). Solvent extraction of Cu(I) from waste etch chloride solution using tri-butyl phosphate (TBP) diluted in 1-octanol. *Separation and Purification Technology* 62, 596-601.
- Lertlapwasin, R., Bhawawet, N., Imyim, A., and Fuangswasdi, S. (2010). Ionic liquid extraction of heavy metal ions by 2-aminothiophenol in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and their association constants. *Sep Purif Technol* 72, 70-76.
- Liu, Y., Zhou, Q., Xu, J., Xue, Y., Liu, X., Wang, J., and Xue, C. (2015). Assessment of total and organic vanadium levels and their bioaccumulation in edible sea cucumbers: tissues distribution, inter-species-specific, locational differences and seasonal variations. *Environmental geochemistry and health*.
- Lozano, L.J., and Juan, D. (2001). Solvent extraction of polyvanadates from sulphate solutions by PRIMENE 81R. Its application to the recovery of vanadium from spent sulphuric acid catalysts leaching solutions. *Solvent Extr Ion Exc* 19, 659-676.
- Mandal, B., Barman, M.K., and Srivastava, B. (2014). Extraction Chromatographic Method of Preconcentration, Estimation and Concomitant Separation of Vanadium (IV) with Silica Gel-Versatic 10 Composite. *J Chromatogr Sci* 52, 1135-1144.
- Mondal, A., Ghosh, S., Bhowal, A., and Datta, S. (2013). Vanadium Extraction using Pseudo-Emulsion Based Hollow-Fiber with Strip Dispersion Technique. *Sep Sci Technol* 48, 877-883.
- Murena, F., and Gioia, F. (2009). Solvent extraction of chlorinated compounds from soils and hydrodechlorination of the extract phase. *Journal of hazardous materials* 162, 661-667.
- Nogueira, C.A., Oliveira, P.C., and Pedrosa, F.M. (2009). Separation of Cadmium, Cobalt, and Nickel by Solvent Extraction using the Nickel Salts of the Extractants. *Solvent Extr Ion Exc* 27, 295-311.
- Northrop, H.R., Goldhaber, M.B., Landis, G.P., Unruh, J.W., Reynolds, R.L., Campbell, J.A., Wanty, R.B., Grauch, R.I., Whitney, G., and Rye, R.O. (1990). Genesis of the Tabular-Type Vanadium-Uranium Deposits of the Henry Basin, Utah .1. Geochemical and Mineralogical Evidence for the Sources of the Ore-Forming Fluids .2. Mechanisms of Ore and Gangue Mineral Formation at the Interface between Brine and Meteoric Water .3. Evidence from the Mineralogy and Geochemistry of Clay-Minerals. *Econ Geol Bull Soc* 85, 215-269.
- Ozden, T.Y., Can, A., Tunalı, S., Kurt, O., Ozsoy, N., Akev, N., and Yanardag, R. (2013). Vanadium and experimental diabetes. *Febs J* 280, 293-293.

- Pandey, S. (2006). Analytical applications of room-temperature ionic liquids: a review of recent efforts. *Anal Chim Acta* 556, 38-45.
- Pham, T.P., Cho, C.W., and Yun, Y.S. (2010). Environmental fate and toxicity of ionic liquids: a review. *Water research* 44, 352-372.
- Poucheret, P., Verma, S., Grynepas, M.D., and McNeill, J.H. (1998). Vanadium and diabetes. *Mol Cell Biochem* 188, 73-80.
- Reddy, B.R., Venkateswara Rao, S., and Park, K.H. (2009). Solvent extraction separation and recovery of cobalt and nickel from sulphate medium using mixtures of TOPS 99 and TIBPS extractants. *Miner Eng* 22, 500-505.
- Rehder, D. (2001). Vanadium against diabetes. *Nachr Chem* 49, 1325-1325.
- Remya, P.N., Ambili Raj, D.B., and Reddy, M.L.P. (2006). Para-substituted 1-Phenyl-3-methyl-4-aryloxy-5-pyrazolones as Selective Extractants for Vanadium(V) from Acidic Chloride Solutions. *Solvent Extr Ion Exc* 24, 877-892.
- Remya, P.N., and Reddy, M.L. (2004). Solvent extraction separation of titanium(IV) vanadium(V) and iron(III) from simulated waste chloride liquors of titanium minerals processing industry by the trialkylphosphine oxide Cyanex 923. *J Chem Technol Biot* 79, 734-741.
- Ruivo, P., Alves-Pereira, I., and Ferreira, R. (2010). Metals, environment and life - interference of vanadium in living systems and their contextualization in teaching experimental sciences. *Toxicol Lett* 196, S350-S350.
- Sahu, S.K., Agrawal, A., Pandey, B.D., and Kumar, V. (2004). Recovery of copper, nickel and cobalt from the leach liquor of a sulphide concentrate by solvent extraction. *Minerals Engineering* 17, 949-951.
- Saien, J., and Asadabadi, S. (2014). Salting out effects on adsorption and micellization of three imidazolium-based ionic liquids at liquid-liquid interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 444, 138-143.
- Sankegowda, H., and Rekha, G.K. (1987). 3-Dimethylsulphamido-10-[3-(4-Methanesulphonylpiperazino)Propyl]Phenothiazine Methanesulfonate as New Reagent for Spectrophotometric Determination of Vanadium(V) - Analysis of Vanadium Steels and Minerals. *J Indian Chem Soc* 64, 623-624.
- Sharma, R., and Mahajan, R.K. (2014). Influence of various additives on the physicochemical properties of imidazolium based ionic liquids: a comprehensive review. *RSC Advances* 4, 748.
- Shubin, A.A., Lapina, O.B., Bosch, E., Spengler, J., and Knozinger, H. (1999). Effect of milling of V₂O₅ on the local environment of vanadium as studied by solid-state V-51 NMR and complementary methods. *Journal of Physical Chemistry B* 103, 3138-3144.
- Simpson, C.L., and Pierpont, C.G. (1992). Complexes of Vanadium(III) and Vanadium(IV) Containing Bipyridine and Tetrachlorocatecholate Ligands - Insights into the Tunicate Vanadium(III) Coordination Environment. *Inorg Chem* 31, 4308-4313.
- Soveid, M., Dehghani, G.A., and Omrani, G.R. (2013). Long-term Efficacy and Safety of Vanadium in the Treatment of Type 1 Diabetes. *Arch Iran Med* 16, 408-411.
- Sun, X., Ji, Y., Hu, F., He, B., Chen, J., and Li, D. (2010). The inner synergistic effect of bifunctional ionic liquid extractant for solvent extraction. *Talanta* 81, 1877-1883.
- Thomas, J., Surender, G.D., and Reddy, M.L.P. (2003). Solvent extraction separation of vanadium(V) from multimetal chloride solutions using tributylphosphate. *Sep Sci Technol* 38, 3761-3774.

- Tsuboi, I., Tamaki, M., Ingham, J., and Kunugita, E. (1987). Recovery of Vanadium from Oil-Fired Boiler Slag by Direct Leaching and Subsequent Solvent-Extraction. *J Chem Eng Jpn* 20, 505-510.
- Wang, M.Y., Zhang, G.Q., Wang, X.W., and Zhang, J.L. (2009). Solvent extraction of vanadium from sulfuric acid solution. *Rare Metals* 28, 209-211.
- Wang, X., Sun, T.P., Liu, J., Shan, Z.L., Jin, Y.L., Chen, S.J., Bao, W., Hu, F.B., and Liu, L.G. (2014). Inverse Association of Plasma Vanadium Levels With Newly Diagnosed Type 2 Diabetes in a Chinese Population. *Am J Epidemiol* 180, 378-384.
- Wever, R., and van der Horst, M.A. (2013). The role of vanadium haloperoxidases in the formation of volatile brominated compounds and their impact on the environment. *Dalton T* 42, 11778-11786.
- Xiang, J., Chen, R., Wu, F., Li, L., Chen, S., and Zou, Q. (2011). Physicochemical properties of new amide-based protic ionic liquids and their use as materials for anhydrous proton conductors. *Electrochimica Acta* 56, 7503-7509.
- Zeng, L., and Cheng, C.Y. (2010). Recovery of molybdenum and vanadium from synthetic sulphuric acid leach solutions of spent hydrodesulphurisation catalysts using solvent extraction. *Hydrometallurgy* 101, 141-147.
- Zeng, X., Wang, F., Zhang, H.F., Cui, L.J., Yu, J., and Xu, G.W. (2015). Extraction of vanadium from stone coal by roasting in a fluidized bed reactor. *Fuel* 142, 180-188.
- Zhao, J.M., Hu, Q.Y., Li, Y.B., and Liu, H.Z. (2015). Efficient separation of vanadium from chromium by a novel ionic liquid-based synergistic extraction strategy. *Chem Eng J* 264, 487-496.
- Zhu, J.Q., Chen, J., Li, C.Y., and Fei, W.Y. (2007). Centrifugal extraction for separation of ethylbenzene and octane using 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid as extractant. *Sep Purif Technol* 56, 237-240.
- Zhu, L., Liu, Y., Chen, J., and Liu, W. (2011). Extraction of scandium(III) using ionic liquids functionalized solvent impregnated resins. *Journal of Applied Polymer Science* 120, 3284-3290.
- Zhu, Z.W., Pranolo, Y., and Cheng, C.Y. (2013). Uranium Solvent Extraction and Separation From Vanadium in Alkaline Solutions. *Sep Sci Technol* 48, 1402-1408.
- <http://kimyasaldeneyler.blogspot.com.tr/2012/11/bir-maddenin-iki-cozucu-arasnda-daglm.html>, 2015.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Civan SAĞSÖZ
Doğum Yeri : İstanbul
Doğum Tarihi : 17 / 10 / 1985
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
Adres : Toki Blokları B1-3 D:20 Korgun/ ÇANKIRI
Tel : 0507 961 74 13
E-posta : civansagsoz@hotmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Atılım Lisesi 2000-2003
Lisans : Kocaeli Ün. Çevre Mühendisliği Bölümü 2005-2009
Yüksek Lisans : ÇKÜ FBE Kimya Anabilim Dalı 2012-2015

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

2008- 2009 SAS GRUP – Yönetici
2010- 2011 ABS Su Arıtım Sistemleri – Çevre Mühendisi
2011- ÇDD Çevre Denetim Dan. Tic. Ltd. Şti – Yönetici/ Çevre Müh./ İSG Uzmanı
2015- Hizmet Atık A.Ş. - Çevre Mühendisi/ İSG Uzmanı