

**ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

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

Aydın ÇALKAP

KİMYA ANABİLİM DALI

**ÇANKIRI
2015**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Aydın ÇALKAP tarafından hazırlanan “ Vanadyumun Simetrik İmidazolyum Tuzları ile Solvent Ekstraksiyon Tekniği Kullanılarak Ekstraksiyonu ” adlı tez çalışması 07/07/2015 tarihinde aşığıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Volkan EYÜPOĞLU

Jüri Üyeleri

Başkan : 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 Tuğberk SANALP

Bilgisayar İşletmeni

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

VANADYUMUN SİMETRİK İMİDAZOLYUM TUZLARI İLE SOLVENT EKSTRAKSİYON TEKNİĞİ KULLANILARAK EKSTRAKSİYONU

Aydın ÇALKAP

Çankırı Karatekin Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Volkan EYÜPOĞLU

Çalışmada V(V) iyonunun 1,3-didodesil imidazolyum bromür ve 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür tuzlarının ekstraktant olarak solvent ekstraksiyon tekniğinde kullanılması ile asidik sulu çözeltilerden giderimi ve geri kazanımı incelenmiştir. V(V)'in ekstraksiyonuna ve sıyırılmasına etki eden besleme fazı pH'sı, ekstraktant konsantrasyonu, faz oranı, ekstraksiyon süresi, 4-(2-piridilazo) rezorsinol (PAR) konsantrasyonu, sıyırma çözeltilisi türü ve sıyırma çözeltilisi konsantrasyonu parametreleri belirli aralıklarda incelenerek optimize edilmiştir. Optimum şartlarda yabancı iyon etkisi ve başlangıç V(V) iyonu konsantrasyonunun etkisi çalışılan simetrik imidazolyum tuzları için incelenmiştir. Sonuç olarak 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür tuzunun daha hidrofobik olmasından dolayı 1,3-didodesil imidazolyum bromür tuzu ile karşılaştırıldığında daha ekstraktif olduğu tespit edilmiştir.

2015, 64 sayfa

ANAHTAR KELİMELEER: PAR, Vanadyum, iyonik sıvılar, simetrik imidazolyum tuzu.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

THE EXTRACTION of VANADIUM by SYMMETRIC IMIDAZOLIUM SALTS USING SOLVENT EXTRACTION TECHNIQUE

Aydın ÇALKAP

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

Supervisors: Yrd. Doç. Dr. Volkan EYÜPOĞLU

In this study, the removal and the recovery of the V(V) with 1,3-didodecyl imidazolium bromide and 1,3-ditetradecyl imidazolium bromide salts as extractants from acidic aqueous solutions were investigated. The parameters affecting the extraction and stripping of the V(V) which are feed phase pH, extractant concentration, phase ratio, extraction time interval, 4-(2-piridylazo) resorcinol (PAR) concentration, stripping phase type and concentration were optimized. In the optimum conditions, the effect of initial V(V) ion concentration and the effect of interferred ions were investigated. As a result, 1,3-ditetradecyl imidazolium bromide salt was identified as more extractive agent compared with 1,3-didodecyl imidazolium bromide salt due to its higher hydrophobicity.

2015, 64 pages

Key Words:PAR, Vanadium, ionic liquids, symatric 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 Civan SAĞSÖZ'e , 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.

Aydın ÇALKAP

Çankırı, Temmuz 2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
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 doğada bulunuşu	3
2.1.3. Vanadyum mineralleri.....	4
2.1.4. Vanadyumun elde ediliş.....	5
2.1.5. Vanadyumun kullanım alanları.....	6
2.1.6. Vanadyumun kimyasal reaksiyonları	7
2.1.7. Vanadyumun çevre ve canlı metabolizması üzerine etkisi.....	7
2.2. İyonik Sıvılar	8
2.2.1. İyonik sıvıların sentez mekanizmaları	10
2.2.2. İyonik sıvıların kullanım alanları.....	11
2.3. Solvent Ekstraksiyon Tekniği	12
2.3.1. Solvent ekstraksiyon tekniğinin temel prensipleri.....	13
2.3.2. Nernst dağılım kanunu	14
2.3.3. Gibbs faz kuralı.....	15
2.3.3.1. Dağılım kuralı(katsayısı)	16
2.3.3.2. Dağılım oranı	16
2.3.3.3. Ayırma faktörü	17
2.3.3.4. Yüzde ekstraksiyon	18
2.4. Literatür Taraması	19
3. MATERYAL METOT	22
3.1. Kimyasallar.....	22
3.2. Hazırlanan Çözeltiler.....	22
3.3. Solvent Ekstraksiyon Prosedürü	22
3.4. Kantitatif Analiz Yöntemi	23

3.5. Ekstraksiyon Esnasında Oluşan V(V)-PAR Komplekslerinin Stokiyometrilerinin Eğim Oranları Yöntemi ile İncelenmesi	27
4. SONUÇLAR	29
4.1. İyonik Sıvıların Sentezi.....	29
4.1.1. ¹H ve ¹³C NMR spektrumları	29
4.1.2. ATR-FTIR spektrumları	33
4.2. Sürenin V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi	35
4.3. Faz Oranının V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi	36
4.4. Sulu Faz PAR Konsantrasyonunun V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi	37
4.5. pH'nın V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi.....	38
4.6. İmidazolyum Tuzu konsantrasyonunun V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi	39
4.7. Optimum Ekstraksiyon Şartlarının Belirlenmesi	41
4.8. Optimum Şartlarda Farklı Başlangıç V(V) Konsantrasyonunun İncelenmesi	41
4.9. Optimum Şartlarda Yabancı İyon V(V) Ekstraksiyonuna Etkisi	42
4.10. Sıyırma Çözeltili Türünün V(V) Geri Kazanımına Etkisi.....	43
4.11. Sıyırma Çözeltili Türü Konsantrasyonunun V(V) Geri Kazanımına Etkisi..	45
5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	46
KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİŞ.....	57

SİMGELER DİZİNİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
C	Bileşen Sayısı
cP	Santi Puas
ICP-MS	İnduklenmiş Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi
mS	Mili Siemens
P	Faz Sayısı
V	Serbestlik Derecesi
İS	İyonik Sıvı
OSİS	Oda Sıcaklığındaki İyonik Sıvılar
% E	Yüzde Ekstraksiyon
SF	Ayırma Faktörü
L	Litre
mL	Mililitre
µg	mikrogram
g	Gram
d	Yoğunluk
dev	Devir
min.	Dakika
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
UV-VIS	Ultraviyole-Görünür Bölge
FTIR	Fourier Transform İnfrared Spectroscopy
PAR	4-(2-piridilazo) rezorsinol
AcO/AcONa	Asetik asit / Sodyum asetat
D	Dağılma Oranı
K _D	Dağılma Sabiti
nm	Nanometre
J	Joule
ppm	Milyonda bir kısım
m	Molalite
M	Molarite
C	Konsantrasyon(derişim)
cm	Santimetre

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Genel iyonik sıvı sentez mekanizması.....	10
Şekil 2.2 Simetrik imidazolyum tuzlarının sentez mekanizması.....	11
Şekil 2.3 Asimetrik iyonik sıvı sentez mekanizması.....	12
Şekil 3.1 V(V), PAR ve V(V)-PAR yapılarının UV-VIS kullanılarak spektral incelenmesi.....	24
Şekil 3.2 Sulu fazda V(V)'in kantitatif spektrofotometrik tayinine ait kalibrasyon grafiği.....	25
Şekil 3.3 541 nm'de Job yöntemi ile V(V)/PAR kompleksleşme oranının belirlenmesi.....	25
Şekil 3.4 Organik fazda oluşan IMVO ₂ PAR yapılarının UV-VIS kullanılarak spektral incelenmesi.....	26
Şekil 3.5 Organik fazda V(V)'in kantitatif spektrofotometrik tayinine ait kalibrasyon grafiği.....	27
Şekil 3.6 Log[IMBr]-LogD arasında çizilen grafik.....	28
Şekil 4.1 1,3-didodesil imidazolyum bromüre ait ¹ H NMR spektrumu.....	31
Şekil 4.2 1,3-didodesil imidazolyum bromüre ait ¹³ C NMR spektrumu.....	31
Şekil 4.3 1,3-ditetradesil imidazolyum bromüre ait ¹ H NMR spektrumu.....	32
Şekil 4.4 1,3-ditetradesil imidazolyum bromüre ait ¹³ C NMR spektrumu.....	33
Şekil 4.5 1,3-didodesil imidazolyum bromür ve 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür tuzlarının saf haldeki ve V(V) ekstraksiyonu sonrası FTIR spektrumları.....	34
Şekil 4.6 Sürenin V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi.....	35
Şekil 4.7 Faz Oranının V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi.....	37
Şekil 4.8 Sulu Faz PAR Konsantrasyonunun V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi.....	38
Şekil 4.9 pH'nın V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi.....	38
Şekil 4.10 İmidazolyum Tuzu konsantrasyonunun V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi.....	39
Şekil 4.11 Optimum şartlarda farklı başlangıç V(V) konsantrasyonunun incelenmesi.....	42
Şekil 4.12 Optimum şartlarda yabancı iyonun V(V) ekstraksiyonuna etkisi.....	43
Şekil 4.13 Sıyırma çözeltisi türünün V(V) geri kazanımına etkisi.....	44
Şekil 4.14 Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun V(V) geri kazanımına etkisi.....	45

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Vanadyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	3
Çizelge 4.1 Sürenin V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi.....	36
Çizelge 4.2 Faz Oranının V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi	37
Çizelge 4.3 Sulu Faz PAR Konsantrasyonunun V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi ..	38
Çizelge 4.4 pH'nın V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi.....	38
Çizelge 4.5 İmidazolyum Tuzu konsantrasyonunun V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi	41
Çizelge 4.6 Optimum şartlarda farklı başlangıç V(V) konsantrasyonunun incelenmesi	42
Çizelge 4.7 Optimum şartlarda yabancı iyonun V(V) ekstraksiyonuna etkisi.....	43
Çizelge 4.8 Sıyırma çözeltisi türünün V(V) geri kazanımına etkisi	44
Çizelge 4.9 Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun V(V) geri kazanımına etkisi.....	46

1. GİRİŞ

Vanadyum metali endüstrinin birçok alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle demir çelik endüstrisinde, kaplama sanayiinde özellikle titanyum kaplamada bağlayıcı olarak, boya sanayinde sabitleyici (fiksator) olarak, süper iletken mıknatısların yapımında ve daha birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı vanadyum elementinin değeri oldukça fazladır ve buna bağlı olarak endüstriyel atık çözeltilerde ve endüstriyel katı atıklarda yaygın olarak bulunmaktadır.

Günümüzde çevre bilinci hızla kirlenen çevre ve çevresel faktörlerden kaynaklanan hastalıklardan dolayı hızla gelişmektedir. Toksik maddelerin çevreye salınmadan geri kazanılmasını veya giderilmesi günümüzde çevre kirliliğini azaltıcı operasyonlar arasında ön sıralarda yer almaktadır. Solvent ekstraksiyon tekniği metallerin hidrometalurjik üretim proseslerinden onların atıklardan geri kazanılmasına kadar oldukça geniş bir spektrumda kullanılabilen bir ayırım, geri kazanım ve saflaştırma metodudur. Bu metodun dezavantajları ekstraksiyon ve sıyırma proseslerinin farklı iki basamakta yürütülüyor olması, kullanılan zararlı çözücü ve ekstraktif ajanlar olarak sıralanabilir.

Gerçekleştirilen çalışmada V(V) türünün ekstraksiyonu ve sıyırılması bir iyonik sıvı olan 1,3-didodesil ve 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür tuzlarının ekstraktif ajan (ekstraktant) olarak kullanımıyla incelenmiştir. Çalışmada V(V) türünün ekstraksiyonuna ve sıyırılmasına etki eden parametreleri çeşitli aralıklarda incelenmiş ve optimize edilmiştir. Optimum şartlarda yabancı iyon etkisi ve başlangıç V(V) iyonu konsantrasyonunun etkisi 1,3-didodesil ve 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür tuzları imidazolyum tuzları için incelenmiştir. Sonuç olarak 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür tuzu hem ekstraksiyon basamağında hem de sıyırma basamağında en etkin ekstraktant olarak tespit edilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Vanadyumun Özellikleri

Vanadyum periyodik cetvelin VB grubunda yer alan beyaz renkli, çok sert, katı ve gümüş gri görünümlü bir geçiş metalidir. Elektron konfigürasyonu: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$ şeklindedir. Vanadyum yapmış olduğu bileşiklerinde (+2, +3, +4 ve +5) değerliklerini alabilmektedir. Metalik vanadyum havada kararlıdır ve seyreltik asit veya bazların çoğundan etkilenmez. Vanadyumun yüksek ısı dayanımına sahip olması, bu metali alaşımların vazgeçilmez bir bileşeni haline getirmiştir. En önemli fiziksel özelliği mukavemet ve elastikiyetini uzun süre muhafaza etmesidir (Remya et al. 2006; Chaudry et al. 2007).

Vanadyum ilk kez 1801 yılında Meksika'nın Zimapán bölgesindeki kurşun madenlerinde bulunmuştur. Çok sert bir maden olmasına karşın, sıcaklık artışıyla birlikte havadaki oksijen ile oksitlenir ve böylece vanadyum anhidrit (V_2O_5) bileşiğini oluşturur. 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; denizhiyarı gibi bazı deniz canlılarının kanında demir yanında vanadyum da bulunmaktadır (Liu et al. 2015). Deniz suyunda da 100 m^3 su başına 0,0003 kg vanadyum bulunmaktadır (Lavilla et al. 2006; Ahn and Ahn 2008; Alibrahim et al. 2008; Lavilla et al. 2008).

2.1.1. Vanadyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Vanadyuma ait temel fiziksel ve kimyasal özellikler Çizelge 2.1' de verilmiştir.

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
Buharlaşma 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
Elektronegatiflik	1.63 (Pauling birimine göre)
	1.39 (Sanderson elektronegatifliğine göre)

2.1.2. Vanadyumun doğada bulunuşu

Vanadyum mineralleri doğada daha çok aşağıdaki cevherlerde bulunmaktadır;

- Likidmagmatik olarak titanomanyetit cevherlerinde
- Hidrotermal olarak Pb-Zn-Cu sülfid cevherlerinde
- Biyojen olarak oolitik demir yataklarında ve bitümlü şist cevherlerinde
- Sedimanter uranyum ve fosfat yataklarında
- Asfaltit ve bazı petrol yataklarında

Vanadyumun en önemli kaynağı olan titanomanyetit yataklarında V_2O_5 tenörü % 0,2-1,1 değerleri arasında bulunmaktadır (Thomas et al. 2003; Remya and Reddy 2004). Dünyada bulunan vanadyum baz rezervinin yaklaşık olarak 27 milyon ton olduğu ve bununla birlikte belirlenmiş vanadyum kaynaklarının 63 milyon tona ulaştığı bilinmektedir. 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. 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 (Wang et al. 2009).

2.1.3. Vanadyum mineralleri

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 dır. 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).

Günlük tüketilen mantar, deniz ürünleri, soya fasulyesi, bazı tahıllar, mısır gevreği maydanoz, yeşil fasulye, havuç, yulaf ve lahananın yanı sıra ayçiçeği, mısır, aspir ve zeytin yağı vanadyum bakımından oldukça zengin besinlerdir(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 toksikleri 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).

Vanadyum, insülin hormonunun bir fonksiyonu olan kaslara kan şekeri(glikoz) taşınması ile ilgili olarak da önemli bir görev yapmaktadır. Vanadyumunun kan şekeri düşürücü özelliğinin yanı sıra aynı zamanda kasların insüline karşı olan duyarlılığını artırdığı da görülür (Ozden et al. 2013; Soveid et al. 2013; Wang et al. 2014). 2. Tip diyabet hastalarının insüline karşı dirençlilik gibi sorunları olması nedeniyle vanadil sülfatın bu sorunun çözümü için reçeteli bir tedavi yolu olduğu bilinmektedir. Vanadyum kaslarda şeker emilimini artırdığından kaslar için de daha fazla enerjide depolama şeklidir. Bu vücudumuzun yağ kadar depolayabilecek glikozu olmadığı anlamına gelir. Sonuç olarak kas kütlelerinin damarlanmasını ve damarlardaki kan akış hızını artırabilir (Poucheret et al. 1998; Rehder 2001).

Vanadyum in vitro ve in vivo insüline benzer etki gösteren bir ajandır. Streptozotosin ile diyabet oluşturulması sıçanlarda vanadyum verilmiş hiperglisemiyi normal düzeye getirmekte, pankreasın beta hücrelerini iyileştirmekte ve salgı fonksiyonunu düzeltmektedir. Yakın zamanda vanadyumun diyabet tedavisinde farklı formlarda kullanımı ümit verici sonuçlar doğurmuştur (Soveid et al. 2013).

2.1.4. Vanadyumun elde edilişi

Vanadyumun temel mineralleri potasyum uranil vanadat $2K(UO_2)VO_4 \cdot 3H_2O$ ve vanadyum sülfürdür. Niobyum ve tantal içerikli mineraller de yüksek miktarda vanadyum bulundurur. Vanadyum mineralinin NaCl veya Na_2CO_3 ile $850^\circ C$ ' de reaksiyonu sonucunda elde edilen $NaVO_3$ bileşiği su içerisinde çözülmesi ve çözeltilinin kırmızı çökelek verene kadar asitlendirilmesi ile V_2O_5 oksidi elde edilir. Bu oksidin kalsiyum ile indirgenmesi ile element saf olarak elde edilir. Elementin sentezinde kullanılan diğer bir yöntem ise VCl_5 bileşiğinin hidrojen gazı veya magnezyum ile indirgenme reaksiyonudur (Sankegowda and Rekha 1987; Northrop et al. 1990; Remya and Reddy 2004; Hughes et al. 2009).

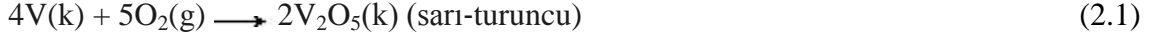
2.1.5. Vanadyumun kullanım alanları

Dünyada üretilen vanadyumun büyük bir çoğunluğu demir ve çelik alaşımları üretiminde kullanılmaktadır. Vanadyum paslanmaz çelik üretiminde önemli bir katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Yapı çelikleri % 0,03-0,2 değerleri arasında vanadyum içermektedir. 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).Vanadyum tuzları; fotoğrafçılıkta, boyar madde olarak seramik üretiminde ve renk verici madde olarak cam sanayinde kullanılmaktadır. Mürekkep yapımında kullanılan az miktardaki vanadyum bileşikleri mürekkebe çabuk kuruma özelliği verir. Ayrıca vanadyum süper iletken mıknatısların yapımında, çok dayanıklı ve uzun ömürlü alaşımların elde edilmesinde de kullanılmaktadır. Vanadyumlu alaşımlar kıyı ötesi petrol sondaj borularının yapımında kullanılmaktadır (Aydin et al. 2013). Vanadyumun gelişen son kullanım alanı ise gözlük camları 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).

2.1.6. Vanadyumun kimyasal reaksiyonları

Hava ile reaksiyonu; Vanadyum metali normal sıcaklıklarda havadan etkilenmez. Ortam sıcaklığına bağlı olarak oksijen ve azot ile reaksiyon verir.



Su ile reaksiyonu; Vanadyum metalinin yüzeyi ince bir tabaka halinde oksit ile kaplandığı için normal koşullar altında su ile reaksiyon vermez.

Halojenler ile reaksiyonu; Vanadyum metalinin flor ile yaptığı reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Bazlar ile reaksiyonu; Vanadyum metali eritilmiş alkali çözeltilere karşı dirençlidir, reaksiyon vermez.

2.1.7. Vanadyumun çevre ve canlı metabolizması üzerine etkisi

Vanadyum bileşikleri canlı vücuduna solunumla ve ağızdan olmak üzere 2 şekilde alınır. Solunumla alınan 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 metabolizmasında görev alır. 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 malzemeyle karşılaşabilirler. 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. Periyodik muayenelerde solunum sistemi ve cilt bulgularına dikkat edilmelidir. İdrar vanadyum düzeyi vanadyum pentaoksit maruziyetinin göstergesidir. Ortam havasında 0,1 – 0,9 mg/m³ vanadyum maruziyeti olanların idrarında 47 mg/L vanadyuma rastlanır (Ruivo et al. 2010; Crans et al. 2011).

Vanadyum oksitlerinin buhar, toz ve dumanları; gözyaşı salgısında artma, burun akıntısı ve kanaması, inatçı öksürük, balgam ve göğüs ağrısı yaptığına rastlanmıştır. Vanadyum duyarlılığı olanlarda düşük maruziyet düzeylerinde öksürük ve bronkospazmla birlikte allerjik astım görülebilir. Maruziyet yoğunluğu arttıkça halsizlik, yorgunluk, baş ağrısı, ateş, bulantı da gözlemlenmiştir (Gummow et al. 2005; Fortoul et al. 2014; Gruzewska et al. 2014).

2.2. İyonik Sıvılar

Bir anyon ve katyondan oluşan, erime noktası 100°C sıcaklıktan düşük olan “İyonik” yapılı maddelere iyonik sıvı (İS)’ ler denir. İS’ ler bir anlamda düşük erime noktalı tuzlardır. 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 sıcaklığına yakın sıcaklıklarda sıvı halde bulunan iyonik yapılı bileşiklere ise oda sıcaklığında iyonik sıvı (OSİS) denir. Tüm iyonik bileşikler gibi İS'ler de bir anyon ve bir katyondan oluşurlar. İyonik sıvılarda sofratuz NaCl gibi bir anyon ve bir katyon çiftinden oluşmuştur ancak anyon ve katyonlar NaCl'deki atomik iyonlar değil, bunun yerine asimetrik yapıda moleküler iyonlardır. Bu nedenle, iyonlar kolayca bir araya gelip kristal bir yapı oluşturamadıklarından erime noktaları daha düşük sıcaklıklara kayar. İlk iyonik sıvı Paul Walden tarafından 1914'de keşfedilmiş olan ethylammonium nitrat olarak bilinmektedir (Buszewski and Studzińska 2008).

İyonik sıvıların öne çıkan en önemli özelliği ihmal edilebilir düzeyde buhar basıncına sahip olmalarıdır. İyonik sıvıların buhar basıncının düşük olması atmosfere salınımının çok az olacağı anlamına gelmekte ve iyonik sıvıların "yeşil kimya" konsepti için iyi bir çözücü olarak görülmesine neden olmuştur. İyonik sıvıların bu özelliğinin yanı sıra termal dayanıklılığı, geniş elektrokimyasal aralığa sahip olması ve anyon katyon alternatiflerinin neredeyse sınırsız olması, istenilen özelliklere sahip iyonik sıvıların sentezlenebilmesine olanak sağlamıştır. Bu açıdan bakıldığında iyonik sıvıların amaca dönük olarak ve kolayca dizayn edilebilir sentezlenebilir çözücüler olduğu görülmektedir (Pandey 2006; Fan et al. 2011b; Sharma and Mahajan 2014).

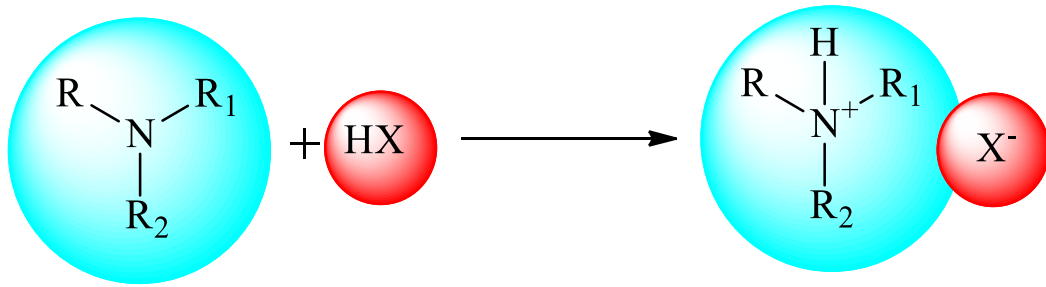
İyonik sıvıların yoğunluğu genellikle 1,2-1,5 g/ml arasında değişir. İyonik sıvıların viskozitesi suyun karakteristik viskozitesinden (0,89 cP 250 °C'de) oldukça yüksektir. İyonik sıvıların viskozitesi genellikle 30-50 cP arasında değişmektedir. İyonik sıvıların iletkenliği 0,1-18 mS.cm⁻¹ aralığında değişmektedir. İyonik sıvılar oldukça düşük buhar basıncına sahiptirler ve 200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda termal olarak kararlıdır. Yanıcı değildirler, korozyon oluşturmazlar. İyonik sıvıların geniş bir sıcaklık aralığında sıvı olmaları ve yüksek mol kütleleri nedeniyle buhar basınçlarının düşük olması yapılan uygulamaların buhar basıncı etkisi altında kalmadan verimli bir şekilde yapılmalarını sağlarlar (Pham et al. 2010; Fischer et al. 2011).

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).

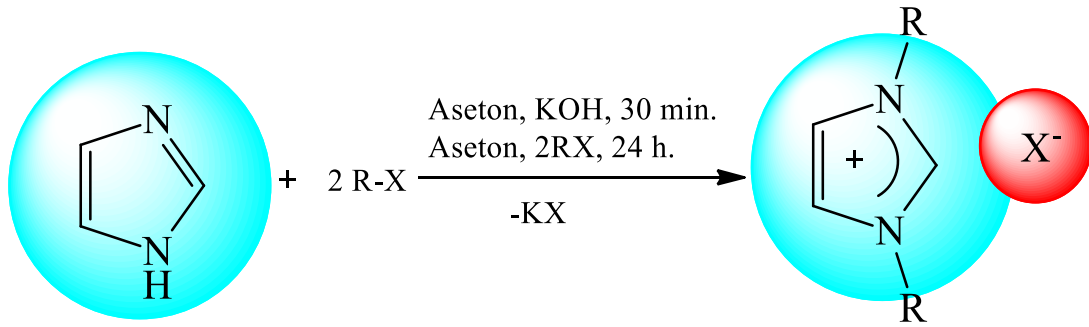
2.2.1. İyonik sıvıların sentez mekanizmaları

Tuzlardan bahsettiğimize göre iyonik sıvıların akla ilk gelebilecek sentez yöntemlerinden birisi nötrleşme tarzı tepkimelerdir. Özellikle Amin türevi bazların HBr, HAcO, HMeSO₄ gibi asitlerle etkileştirilmeleri sonucu ilgili amonyum tuzları oluşur. Eğer amin bileşiğinde uzun zincirli alkil(R) grupları veya büyük hacimli dallanmış yapılar varsa oluşan tuzun erime noktası düşük olacağından iyonik sıvı olarak nitelendirilebilir (Zhu et al. 2011).



Şekil 2.1 Genel iyonik sıvı sentez mekanizması

İmidazolyum tuzları ise simetrik ve asimetric olmalarına göre farklı yöntemlerle sentezlenir (Zhu et al. 2011). Hazırladığımız tezde kullanılan simetrik imidazolyum tuzlarına ait sentez mekanizmaları aşağıda Şekil 2.2’de verilmiştir. Buna göre 1-H-imidazol (1H-imidazol) bileşiği aseton içerisinde çözündürülerek yaklaşık 30 min. boyunca KOH ile muamele edilerek hidrojenin uzaklaşması sağlanır. Daha sonra eşdeğer 2 R-X bileşiği ortama eklenerek 24 saat boyunca reflüks edilir. Reaksiyon sonunda oluşan simetrik imidazolyum halojenür tuzu heksan ile yıkanıp, vakumda kurutularak temizlenir.



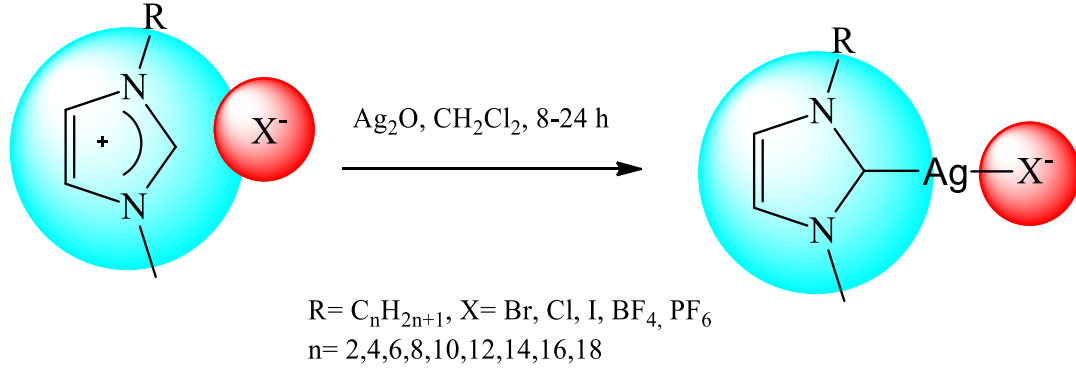
Şekil 2.2 Simetrik imidazolyum tuzlarının sentez mekanizması

2.2.2. İyonik sıvıların kullanım alanları

İyonik sıvıların benzersiz ve kendine özgü fiziksel ve kimyasal özelliklerinden 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). İyonik sıvıların kromatografide de değişik amaçlar için kullanım alanları mevcuttur. Gaz kromatografisinde duran faz bileşeni, likit kromatografisinde hareketli faz bileşeni olarak kullanılmaktadır (Mandal et al. 2014). Kapiler elektrofezde hareket eden elektrolit ve nano materyallerin sentezi için kalıp yapıcı madde, ayrıca surfaktant, dağıtıcı (dispersant) madde gibi birçok kullanım alanları bulunmaktadır.

Aseton, diklormetan ve su gibi çözücüler moleküler yapıya sahipken iyonik sıvılar pozitif ve negatif yüklü iyonların zayıf bağlanmasından meydana gelirler ve oldukça polar çözücülerdir. Bundan dolayı hem iyonik hem de organik maddelerin büyük kısmı için iyi bir çözücüdür. Örneğin yağ, protein, yüzey aktif madde, polisakkarit, plastik ve tuz gibi iyonik maddeleri kolayca çözebilirler (Marciniak 2010).

Özellikle karben kökenli iyonik sıvılar olan imidazolyum ve pirazolyum tuzları geçiş metalleri ile etkileştirilerek çeşitli geçiş metal-karben kompleksleri oluşturulmaktadır. Bunlar başta kataliz olmak üzere anti-tümör, anti-mikrobiyal ve benzeri amaçlar için de kullanılabilir (Zhu et al. 2011). Şekil 2.3’de imidazolyum tuzu ile Ag arasında oluşan kompleksin reaksiyon mekanizması verilmiştir.



Şekil 2.3 Asimetrik iyonik sıvı sentez mekanizması

2.3. Solvent Ekstraksiyon Tekniği

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, iki veya daha fazla bileşen içeren bir sıvı karışımın uygun bir çözücü ile muamele edilerek bileşenlerinin birbirinden ayrılmasının sağlandığı bir ayırma işlemidir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunun gerçekleşebilmesi için;

- a) Ayrılması istenen karışımdaki bileşenler çözücü içinde seçimli olarak dağılmalıdır.
- b) Karışım ve çözücü fazları birbiri içinde çözünmemeli heterojen bir karışım oluşturmalıdır.

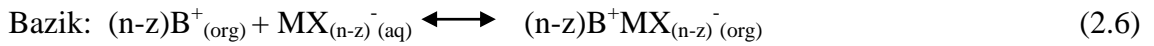
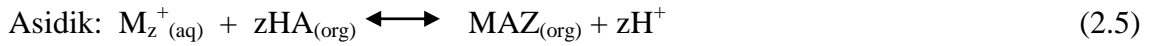
Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, çözelti komponentlerinin (bileşenlerinin) iki faz arasında dağılımı ile ayrılmasının gerçekleştiği bir işlemdir. Çözünen bir madde A, önce iki sıvıdan birinde çözülür, daha sonra karışım iyice karıştırılarak fazların birbiri arasında dağılması sağlanır. Bu dağılım dengeye ulaştığı zaman sulu fazda A maddesinin organik fazdaki derişimi $[A]_{org}$ 'nin sulu fazdaki derişimine $[A]_{sulu}$ oranı dağılım denge sabitini K_d verir (Kagawa et al. 2009; Nogueira et al. 2009; Sun et al. 2010). Dağılım oranı ise herhangi bir anda organik fazdaki A maddesinin toplam analitik derişiminin sulu fazdaki toplam analitik derişime oranıdır.

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

Solvent ekstraksiyon prosesinin temel bileşenleri sırasıyla; ekstraktant, organik çözücü, sulu çözelti ve eğer üçlü faz oluşumu gözlenirse faz kırıncıdır. Solvent ekstraksiyon

teknikinde kullanılan ekstraktant türü ve metal iyonları arasında gerçekleşen temel reaksiyonlar aşağıda genel olarak ifade edilmektedir (Sahu et al. 2004; Lee et al. 2008).

Solvent ekstraksiyon teknikinde ekstraktantın asidik, bazik, nötral veya şelatlaştırıcı karakterde olması durumuna göre sulu faz ile organik faz ara yüzeyinde gerçekleşecek reaksiyonlar farklılaşmaktadır. Ekstraktantın karakterine göre sulu fazdan ekstrakte edilen metal veya organik bileşenler de farklılık göstermektedir. Örneğin, asidik ekstraktantlar anyonik karakterde olup sulu fazdaki katyonik türleri ekstrakte etmektedir. Ters durumda ise bazik ekstraktantlar katyonik karakterdedir ve sulu fazdaki anyonik metal komplekslerini ekstrakte etmede kullanılırlar (Nghiem et al. 2006).



2.3.1. Solvent ekstraksiyon tekniğinin temel prensipleri

Solvent ekstraksiyon tekniği, bileşenlerin kaynama noktasında bozunduğu veya azeotrop oluşturduğu durumlarda ekonomik olmayan destilasyon ve buharlaştırma işlemleri yerine kullanılan bir tekniktir. Solvent ekstraksiyon teknikinde organik faz, metal ya da metalleri seçici olarak ekstrakte etmek için bir ekstraktant içerir. Bununla birlikte ayrılmak istenen bileşen konsantrasyonunun düşük olduğu durumlarda direkt ayırma metotları yerine kullanılabilir. Sıvı-sıvı ekstraksiyon proseslerinde sisteme katılan organik çözücü, ayrılmak istenen karışımın çözücüsünden farklı kimyasal özelliklere sahip olduğu için destilasyon işleminin aksine fazlar arasında ciddi dağılım farkı söz konusudur ve ayırma işlemi yüksek verimle gerçekleştirilir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, solvent seçimi konusunda olanak sağladığı için ayırma işleminin yapılacağı sıcaklıkta seçilebilir. Çözücü ekstraksiyon tekniği basitliği, hızlılığı, çevreci oluşu ve geniş uygulama alanlarında uygulanabilir olması nedenleriyle ayırma teknikleri

arasında önemli bir yere sahiptir. Özellikle metal iyonlarının ayrılmasına dayanan endüstrilerde ve hidrometalurjik metal üretim tesislerinde, arıtma ve geri dönüşüm gibi birçok alanda uygulamalarına rastlanmaktadır (Donegan 2006; Reddy et al. 2009).

2.3.2. Nernst dağılım kanunu

Bu kanuna göre birbiri içinde çözünmeyen ya da çok az çözünen iki sıvıya bunların her ikisinde de çözünen bir madde ilave edilir ve karıştırılırsa, çözünen madde iki sıvı fazda dağılmaya uğrar. Çözünen madde her iki sıvıda da aynı moleküler halde ise belli bir dengeye ulaştıktan sonra maddenin her iki sıvıdaki konsantrasyonları C_1 ve C_2 ise, ilave edilen üçüncü bileşenin iki sıvı fazdaki konsantrasyon oranı sabit sıcaklıkta sabittir. Birbirleriyle karışmayan iki çözücü içinde, çözünen bir maddenin belli bir sıcaklıkta çözünürlüğe bağlı olarak bu iki fazdaki dağılımı, yani konsantrasyonları oranı sabittir ve

$$D = \frac{C_1}{C_2} \quad (2.8)$$

yazılabilir.

Orantı sabiti D 'ye dağılma katsayısı denir. Bu bağıntı sıvı-sıvı ekstraksiyonunun dayandığı temel prensibi oluşturur.

Bir maddenin bir çözücüdeki serbest enerjisi termodinamik olarak aşağıdaki ifade ile verilebilir;

$$F = F' + 2.303RT \log a \quad (2.9)$$

Burada F ; a aktifliğine sahip çözünen maddenin serbest enerji büyüklüğü, F' ise aktifliği 1 molal olan çözünen maddenin molal serbest enerji büyüklüğünü ifade etmektedir (<http://kimyasaldeneyler.blogspot.com.tr/2012/11/bir-maddenin-iki-cozucu-arasinda-daglm.html>, 2015).

2.3.3. Gibbs faz kuralı

Bir sistemin parçası olan ve sistemin diğer parçalarından kesin bir sınırla ayrılmış olan bölüme faz denir. Faz kuralı, içinde reaksiyon gerçekleşmeyen kapalı bir sistemin denge halini koruyabilmesi için bilinmesi gereken bağımsız değişken sayısını ifade eder. Çözücü ekstraksiyonunda, faz sınırları boyunca maddenin davranışını bir ayırma prensibi olarak faz dağılımı kuralı ile açıklar. Bütün faz dağılımları için Gibbs'in klasik faz kuralı geçerlidir. Bu faz kuralı denge halindeki gaz, sıvı ve katı sistemlere basınç, sıcaklık ve konsantrasyon gibi serbest değişkenlerin etkisi ile ilgilidir. Faz kuralı eşitliği, sistemin tanımlanabilmesi için gerekli değişken sayısının belirlenmesinde kullanılan bir araçtır. Bu kural bir faz diyagramında o fazın kaç değişik bileşenle kontrol edilebileceğini gösteren bir kuraldır. Bu kuram aşağıdaki denklem ile genel olarak ifade edilebilir.

$$V = C - P + 2 \quad (2.10)$$

Bu formülde P faz sayısı, V serbestlik derecesi, C bileşen sayısı; 2 ise basınç ve sıcaklığın değişken olduğunu gösteren bir sayıdır.

Bileşen sayısı: Dengeye bulunan bir sistem bileşiminde kimyasal formül ya da denklem şeklinde gösterilebilen, kimyaca bağımsız maddelerin sayısıdır.

Serbestlik derecesi: Sistemin tanımlanabilmesi için gerekli olan değişken sayısıdır. Bu değişkenler basınç, sıcaklık, konsantrasyon, kırılma indisi ve viskozite gibi özelliklerdir.

Eğer basınç ve sıcaklık sabit ise denklem aşağıdaki şekli alır;

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

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).

2.3.3.1 Dağılma kuralı (katsayısı)

Sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniğinde ayrılması istenen maddenin organik ve sulu fazdaki miktarları pratik uygulamalarda çok önemlidir. Bu kural yalnızca saf çözücülerde geçerlidir. Bu kural, birbiriyle karışmayan iki çözücü ve iki faz arasında dağılan çözünen maddenin denge derişimleri oranını ve çözünen maddenin derişimleri oranının toplam derişimden bağımsız olduğunu ve sabit olduğunu gösterir. Her bir fazda dengede olan şartların termodinamik açıdan incelenmesi dağılma kuralının niteliğini anlamada önemli bir uygulamadır. İlk defa 1872 yılında Berthelot ve Jungfleish tarafından ifade edilmiş ve 1891 yılında Nerst tarafından ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Dağılma kanunu, iki karışmayan çözücü arasında bir çözünen maddenin sabit sıcaklıkta dağıldığında sistem dengeye geldiği zaman iki fazda aynı molekül ağırlıklı çözünen maddenin derişimlerinin oranının sabit olacağını gösterir. 1 ve 2 çözücüleri arasında dağılan A çözüneni için (Jung et al. 2008; Murena and Gioia 2009).



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

Yazılabilir; burada K_D , dağılma sabitidir ve toplam derişimden bağımsızdır. Dağılma katsayısı değerinin 1'den büyük olması genellikle tercih edilir. Büyük dağılma katsayısı değerleri solvent geri kazanımını kolaylaştırır. Bu durumda çözücü ihtiyacı ve ekstraksiyon maliyeti azalır. Dağılma kanunu literatürde kullanılan bir yöntemdir.

2.3.3.2 Dağılma oranı

Dağılma oranı her bir fazdaki türlerin toplamını içeren bir orandır, sabit değildir ve birbiri ile karışmayan iki çözücü arasında dağılan çözünenin analitik derişimleri oranıdır. Dağılma katsayısı tek bir türün dağılımıdır ve bir sabittir, dağılma oranı ise her bir fazdaki türlerin toplamını içeren bir orandır ve sabit değildir. Dağılma oranı ayrıışmayan maddeler için dağılma katsayısı ile aynı değere sahiptir. Bu her bir fazda aynı bileşenin bütün türlerini içeren stokiyometrik bir orandır (Jung et al. 2008; Murena and Gioia 2009).

Fazlarda bulunan bileşenler ve fazlar arasında dağılan türler arasındaki kimyasal etkileşmeler, dağılmayı ve dağılan türlerin derişimini etkileyebilir. Fazlar arasında ilgili bileşenin bütün ya da stokiyometrik dağılımı ekstraksiyon işlemi için önem arz etmektedir. Dağılma oranı D , her bir fazda aynı bileşenin bütün türlerini içeren stokiyometrik bir orandır.

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

D değeri, A maddesinin birbiriyle karışmayan iki çözücüdeki analitik konsantrasyonlarının oranına eşittir. A maddesinin her iki fazdaki konsantrasyonu değişmiyorsa, başka bir tabir ile her iki fazdaki kimyasal potansiyelleri birbirine eşit ise D değeri K_D değerine eşittir. Buna durum matematiksel olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

$$D = \frac{A_{\text{org}}}{A_{\text{aq}}} = K_D \quad (2.15)$$

Ancak söz konusu madde fazlardan birinde iyonlaşırsa, D sabiti K_d sabitinden farklı değer alır. Sulu faz ve organik faz içinde aynı türün değişik formları mevcut ise, her bir fazda bu türü içeren türlerin derişimlerinin toplamalarının oranı olarak dağılma oranı verilir.

2.3.3.3 Ayırma faktörü

Ayırma faktörü, ekstrakte edilecek maddelerin organik ve sulu fazlar arasındaki dağılımlarının oranına bağımlı bir niceliktir. Basit ekstraksiyon işlemlerinde bir solventin ekstraksiyon prosesine uygun olup olmadığını gösteren en önemli özelliktir. Bir solventin ayrılmak istenen maddeyi ekstrakte edebilme kapasitesini gösterir. Başarılı bir ayırma için seçicilik 1'den büyük olmalıdır. Solvent ekstraksiyonunda kullanılan çözücünün besleme çözeltisinden bir maddeyi diğerine tercih ederek çözmesi esastır. Bu durum metallerin ekstraksiyonuna uygulanırsa; iki metalin birbirlerine göre ekstrakte edilebilirliklerinin farklı olmasından dolayı, bu metallerin birbirlerinden ayrılabilirliğinin ölçütü olan temel bir niceliktir ve prosesin seçiciliğini gösterir (Jung et al. 2008; Murena and Gioia 2009).

$$SF = \frac{D_2}{D_1}$$

(2.16)

2.3.3.4 Yüzde ekstraksiyon

Solvent ekstraksiyon yönteminde elde edilen verilerin analitik olarak hesaplanmasında yüzde ekstraksiyon birimi de kullanılmaktadır. Ekstraksiyon tekniğinde analitik verileri veren yüzde ekstraksiyon terimi bu yöntem için nicel olarak verilerin elde edildiği bir değerdir.

$$E \% = \frac{V_{ilk} - V_{son}}{V_{ilk}} \times 100$$

(2.17)

Bu nicelikle dağılma oranı arasında şöyle ilişki kurulur,

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

(2.18)

V_o ve V_s sırasıyla organik ve sulu fazların hacmini gösterir. Organik ve sulu fazın hacimleri eşit olduğunda payda $D+1$ şeklini alır. Ekstraksiyon verimi %100'e yaklaştığı zaman dağılma oranı sonsuza yaklaşır(Jung et al. 2008; Murena and Gioia 2009).

2.4. Literatür Taraması

İmidazolyum tuzları ve bunların kullanımı ile gerçekleştirilen ekstraksiyon, ayırma veya giderim temelli çalışmalara ait literatür özeti son beş yıl için aşağıda kronolojik olarak verilmiştir;

Taş kömüründen vanadyum çıkarma işlemi; su, liç prosesinin ardından mikrodalga destekli sülfatlaştırma kavurma ile araştırılmıştır. Sonuçlar, bu işlemin taş kömüründen vanadyum çıkarılması için etkin bir metot olduğunu göstermektedir. Mikrodalga destekli sülfasyon kavurma işlemi vanadyum oksitleri ile sülfürik asit reaksiyonunu teşvik eder ve kızartma süresi azalır. Optimum koşullara (sıcaklık kavurma 200 A °C, 75A, 1 saat boyunca ° C ve 1,5 ml / g bir sıvı / katı oranı 10A ° C / dakika, % 25 sülfürik asit ilave, su süzdürme ısıtma oranı), süzülme oranı altında vanadyum %92,6 verime ulaştığı gözlenir (Wang, 2015).

Saien ve Asadabadi tarafından 2014 yılında gerçekleştirilen çalışmada tuz giderimi etkisi üç farklı imidazolyum türevi iyonik sıvı kullanılarak adsorpsiyon ve miselleşme türü prosesler için çalışılmıştır. Çalışmada sulu fazda bulunan anyon türü ve imidazolyum tuzu dal uzunluğu temel parametreler olarak çalışılmıştır. Kritik misel konsantrasyonu ve imidazolyum tuzu dal uzunluğu arasında ters orantılı bir ilişki olduğu ve dal uzunluğunun artması ile tuz giderimi veriminin arttığı tespit edilmiştir(Saien and Asadabadi 2014).

Han ve ark. tarafından 2014 yılında gerçekleştirilen başka bir çalışmada ise potasyum tartarat ve imidazolyum tuzu ikili sisteminin sıvı-sıvı dengesi ve ekstraksiyon kapasitesi belirlenmiştir. Üç farklı moleküler yapıdaki imidazolyum tuzu çalışmada kullanılmış ve moleküler yapının özellikle de alkil uzunluğunun ekstraksiyon kapasitesi ve faz dengeleri üzerine etkin olduğu tespit edilmiştir. Özellikle çift sayıda karbon atomu içeren alkil gruplarına sahip imidazolyum tuzlarının (n=6 ve 4) etkinliğinin tek sayıda karbon atomu içeren tuzdan (n=7) olması çalışmada elde edilen önemli sonuçlardandır (Han et al. 2014).

Wlazla ve Marciniak tarafından 2014 yılında gerçekleştirilen çalışmada iyonik sıvılar: (4- (2-metoksietil) -4-methylmorpholinium trifluorotris (perfloroetil) fosfat, ethyldimethyl- (2-metoksietil) amonyum trifluorotris (perfloroetil) fosfat ve 1- (2-hidroksietil) -3-metil-imidazolyum trifluorotris (perfloroetil) fosfat ve heptan / benzotiyofen karışımının ayrılması araştırılmıştır. Çalışmada heptan, benzotiyofen ve iyonik sıvı içeren üçlü sıvı-sıvı dengeleri üç sistem T = 308.15 K de tespit edilmiştir. Bütün sistemler heptan, iyonik sıvı ve düşük çözünürlükteki benzotiyofen için yüksek çözünürlük göstermiştir (Wlazlo and Marciniak 2014).

Mondal ve ark. tarafından 2013 yılında gerçekleştirilen çalışmada vanadyumun sulu çözelti ortamından pseudo-emulsion based hollow-fiber with strip dispersion (yalancı emülsiyon temelli delikli fiber sıyırma dağılımı) tekniği ile ekstraksiyonu incelenmiştir. Çalışmada yalancı emülsiyon HCl (sıyırma fazı) dispersiyonu ile organik faz içerisinde hazırlanmıştır. Çalışmada organik çözücü olarak kerosen, ekstraktant olarak ticari olarak kullanılan Aliquat 336 ve 1-dekanol kullanılmıştır. 60 min. içerisinde Aliquat 336 konsantrasyonu 0,025 M ve besleme fazı pH'sı 5 iken vanadyum ekstraksiyonu % 99 olarak tespit edilmiştir. Oysa besleme çözeltisi HCl iken yani düşük pH değerlerinde ekstraksiyon değeri % 85 olarak tespit edilmiştir (Mondal et al. 2013).

Liu ve ark. tarafından 2012 yılında yapılan çalışmada vanadyumun diyabet hastaları için önemli bir ajan olduğunu ve diyabet için insülin görevi gördüğünü incelenmiştir. Serebrovasküler hastalık için bir risk faktörü olduğunu gösteren artık önemli epidemiyolojik kanıtlar vardır. Diyabetik sıçanlarda fokal serebral iskemi gelen vanadyum tarafından koruma bu yazıda incelenmiştir. Streptozotosin ile oluşturulmuş diyabeti olan sıçanlarda içme suyunda 0.6 mg/ml sodyum ortovanadat verilerek 4 hafta takip edilerek orta serebral arter oklüzyonuna tabi tutulmuş ve vanadyumun insülinin etkisini taklit ederek streptozotosinle indüklenmiş diyabetik sıçanlarda beyin hasarını azalttığını göstermiştir (Liu et al. 2012).

Groysman ve arkadaşları tarafından 2011 yılında yapılan çalışmada dinitrojen bağlamak için karmaşık ilk tris (alkoksit) V (III) kullanıldı. Dinitrojen bağlamak için kullanılan V (TD) (3), THF yüksek reaktif V vermektedir. (TD) (3) parçası, gelen THF'nin çıkarılmasından [V (TD) (3)] (2) (u-N- (2)) katı halde dinitrojen kolayca karmaşık

dağılması üzerine serbest bırakılır. Yapısal ve DFT çalışmaları, N- (2) vanadyum tris bağlı (alkoksit) platformu önemli aktivasyonu ile tutarlı olduğunu göstermiştir (Groisman et al. 2011).

3. MATERYAL METOT

3.1. Kimyasallar

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler simetrik imidazolyum tuzu sentezi ve ekstraksiyon sürecinde kullanılan kimyasallar olmak üzere iki kısımda incelenebilir. 1-H-imidazol, dodesil bromür, tetradecil bromür, aseton, KOH, n-heksan, dietil eter, kloroform Merck ve Alfa Aesar firmalarından satın alındı ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan doğrudan kullanılmıştır.

Solvent ekstraksiyon işlemleri esnasında metal içeren ve metalin organik fazdan geri kazanılması için kullanılan sıyırma çözeltilerin hazırlanmasında ve organik fazın hazırlanmasında V(V), Cr(VI), Ni(II) ve Co(II) AAS standart metal çözeltileri, 4-(2-piridilazo rezorsinol (PAR), AcONa/AcOH, NaOH, Na₂CO₃, sitrik asit, kloroform sırasıyla Merck firmasından temin edilmiş ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan doğrudan kullanılmıştır.

3.2. Hazırlanan Çözeltiler

Çalışmada organik faz olarak simetrik imidazolyum tuzlarının (1,3-Didodesil-IMBr ve 1,3-Ditetradecil-IMBr) 0,00001-0,001 mol/L konsantrasyon aralığında kloroform içerisindeki çözeltileri hazırlanmıştır. Vanadyum içeren sulu besleme fazları farklı pH değerlerinde ve farklı PAR konsantrasyonlarında hazırlanmıştır. Bu amaçla istenilen konsantrasyon değerine denk gelen (optimizasyon çalışmaları boyunca 10 mg/L) V(V) 1000 mg/L konsantrasyondaki AAS standart çözeltisinden alınır ve eşdeğer mol miktarına denk gelecek oranda taze hazırlanan 0,001 mol/L PAR çözeltisinden de üzerine eklenmiştir. V(V)-PAR karışımının pH'sı AcONa/AcOH tamponu ile istenilen pH değerine ayarlanmıştır.

3.3. Solvent Ekstraksiyon Prosedürü

Ekstraksiyon prosesi temel olarak iki basamaktan oluşmaktadır. İlk basamak metalin sulu fazdan (besleme fazı) organik faza alınması (ekstraksiyon), ikinci basamak ise organik faza alınan metalin sulu faza (sıyırma fazı) geri ekstraksiyonu (sıyırma)

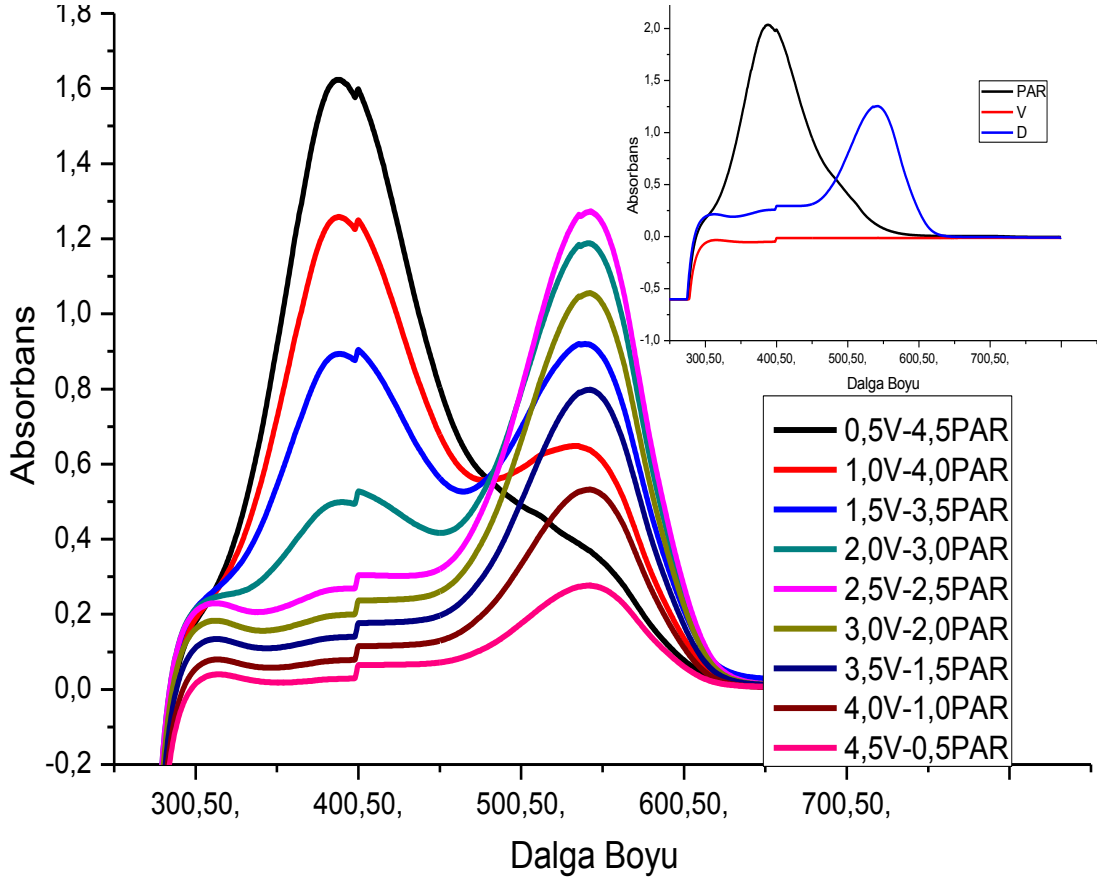
olarak bilinmektedir. Hazırlanan besleme çözeltisi ve simetrik imidazolyum içeren organik çözelti belirli hacimlerde alınarak ağzı kapaklı bir cam şişe içerisine şişeye doldurma esnasında birbirleri karışmamasına ve şişenin çalkalanmamasına dikkat edilerek konulur. İçerisine atılan manyetik balık yardımıyla fazlar karıştırma hızı (dev/min.) kontrollü olarak belirlenen süre zarfında manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Birbirleri ile karışan fazların faz ayırımının tamamıyla gerçekleşmesi için bir süre beklenir. Sonrasında sulu fazdan 1 ml numune alınıp seyreltilerek UV-VIS ile kantitatif analizi yapılır ve % E değerleri hesaplanmıştır.

Sıyırma aşamasına geçilmeden önce ekstraksiyon basamağı optimum şartlarının belirlenmiş olması gerekmektedir. Belirlenen optimum ekstraksiyon şartlarında gerçekleştirilen 50 mg/L V(V)-PAR konsantrasyonuna sahip çözeltiler bir ekstraksiyon yapılmış ve deney sonunda vanadyumca doymuş bir organik çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra ekstraksiyon aşamasındakine benzer bir prosedür ile vanadyumca doymuş organik faz üzerine sulu sıyırma çözeltilerinden belirli hacimde eklenerek organik fazdaki vanadyumun sulu faza geçmesini etkileyen parametreler optimize edilmiştir. Sıyırma süreci sonunda organik fazdan ayrılan V(V)-PAR kompleksi miktar tayini organik faz için geliştirilip kalibre edilen UV-VIS analizleri ile tespit edilmiştir.

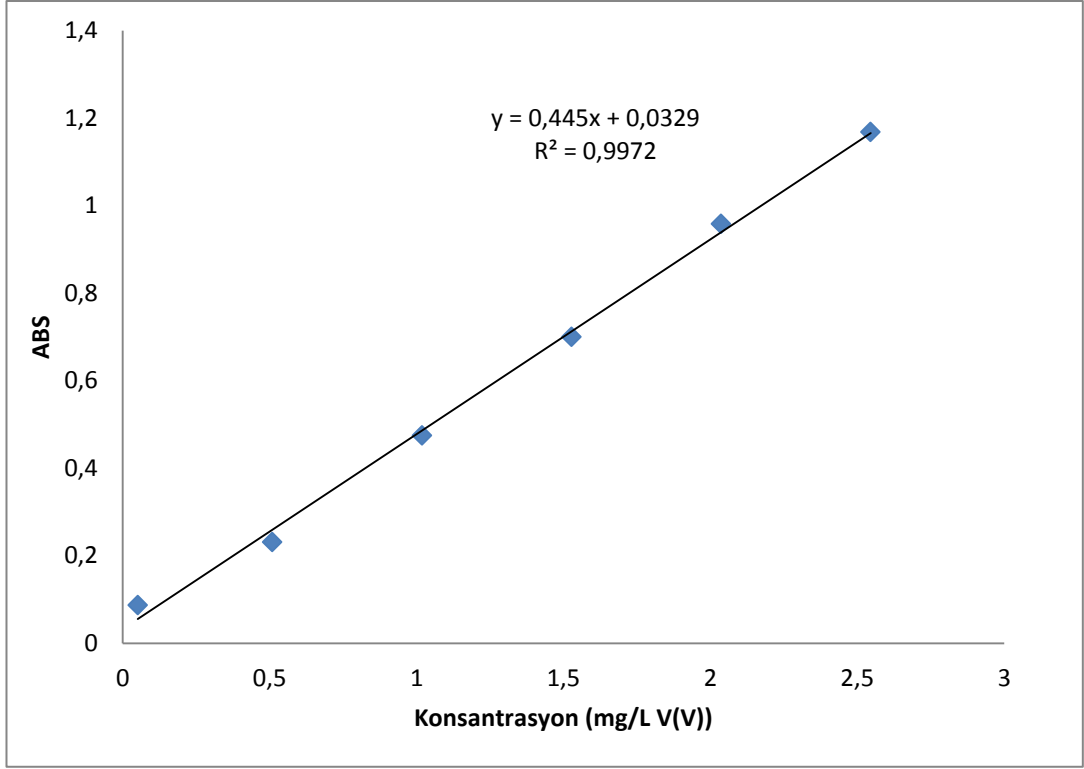
3.4. Kantitatif Analiz Yöntemi

Çalışmada kantitatif vanadyum analizi UV-VIS kullanılarak spektrofotometrik olarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle V(V)-PAR kompleksinin absorpsiyon yaptığı ancak V(V) ve PAR'ın absorpsiyon yapmadığı dalga boyu bir seri farklı miktarda V(V) ve PAR içeren pH 4,5'deki çözeltiler hazırlanarak gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 3.1 'de gösterilmiştir. Buna göre V(V)-PAR kompleksinin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu 541 nm olarak belirlenmiştir. Aynı zamanda en yüksek absorpsiyon 1:1 V(V):PAR oranında hazırlanan çözelti ile elde edilmiştir. Elde edilen bu veriler ışığında, 1:1 V(V):PAR oranında farklı konsantrasyon değerlerine sahip çözeltiler (1, 2, 3, 4, 5 mg/L) hazırlanmış ve 541 nm dalga boyunda absorbansları tespit edilmiştir. Elde edilen absorbans değerleri konsantrasyona karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği Şekil 3.2'de verilmiştir. Benzer bir doğrulama Job yöntemi kullanılarak da gerçekleştirilmiş ve Şekil 3.3'de

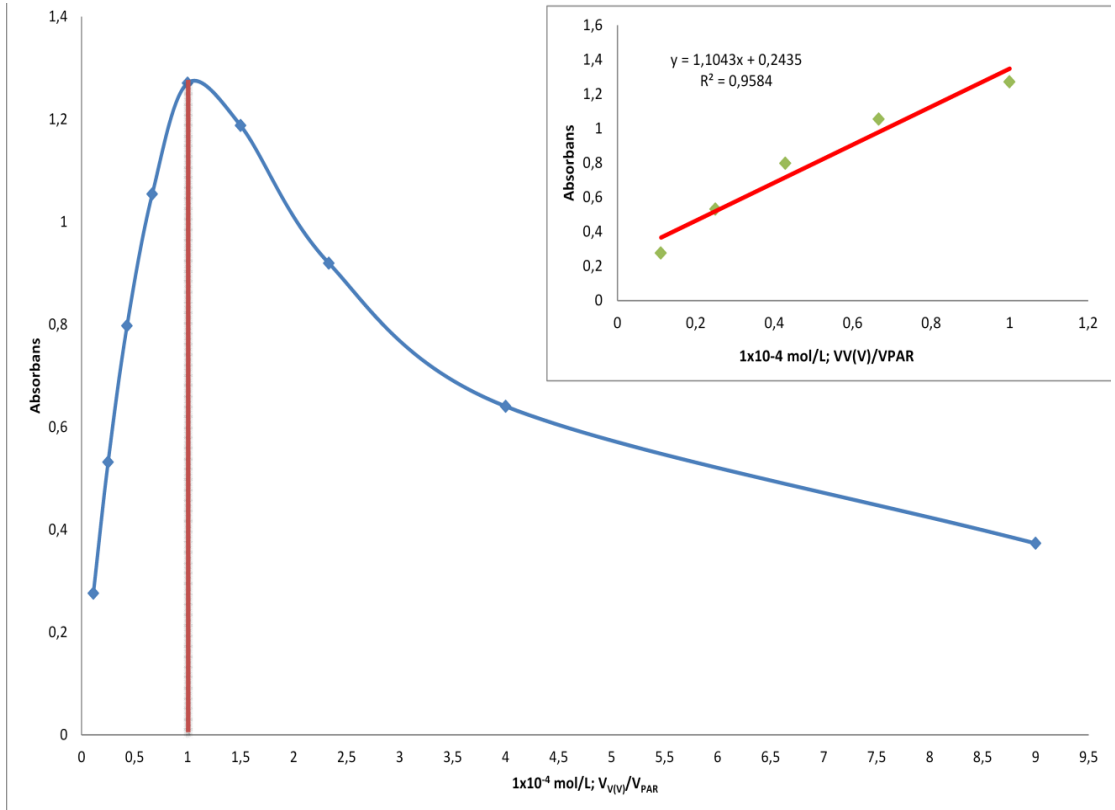
verilmiştir. Buna göre 541 nm’de değişken V(V)/PAR hacim oranına karşı çizilen grafiğin eğimi 1,1043 olarak tespit edilmiştir. Yaklaşık 1,00 olarak kabul edilen bu değer V(V)/PAR kompleksleşme oranının 1:1 olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 3.1 V(V), PAR ve V(V)-PAR yapılarının UV-VIS kullanılarak spektral incelenmesi.

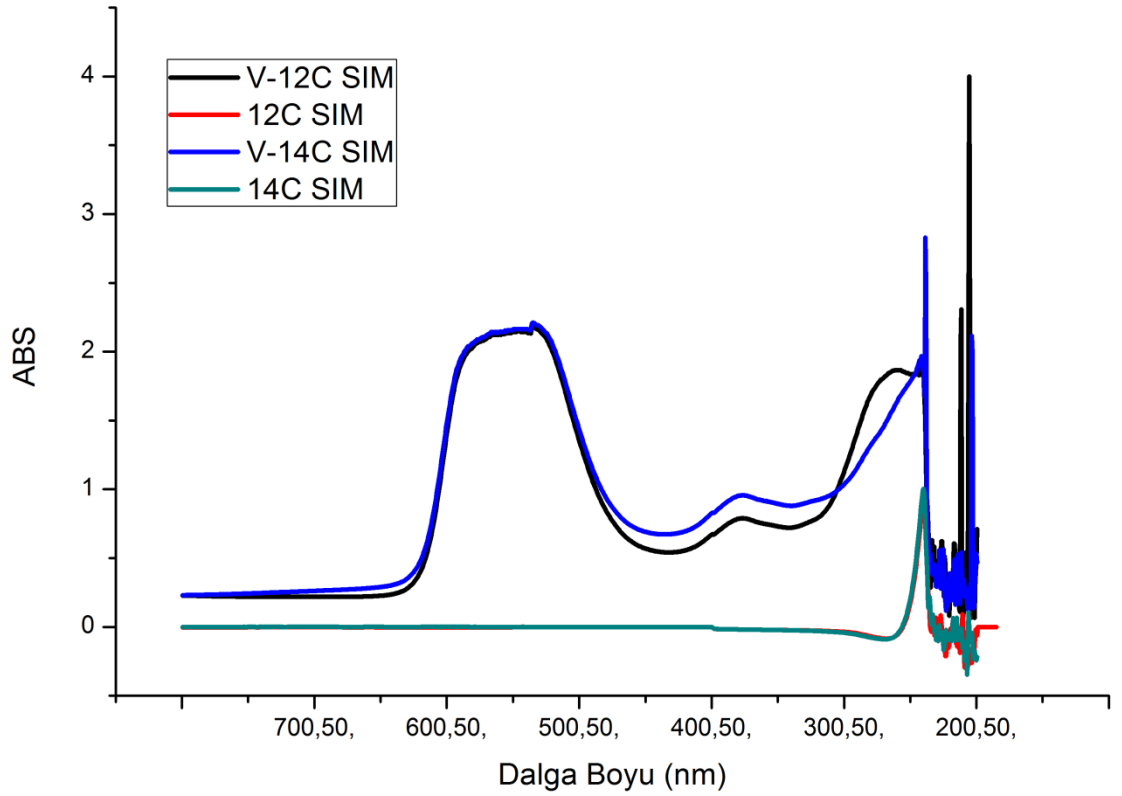


Şekil 3.2 Sulu fazda V(V)'in kantitatif spektrofotometrik tayinine ait kalibrasyon grafiği

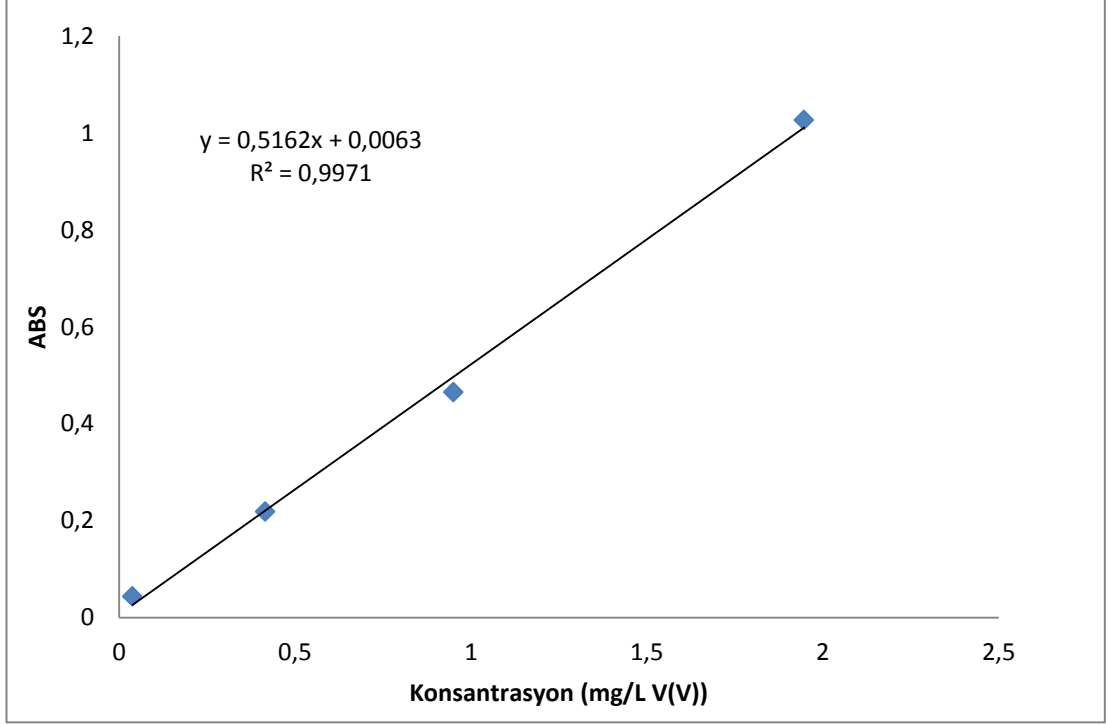


Şekil 3.3 541 nm'de Job yöntemi ile V(V)/PAR kompleksleşme oranının belirlenmesi

Çalışmada kantitatif simetrik imidazolyum tuzlarının (1,3-didodesil-IMBr ve 1,3-ditetradesil-IMBr) analizi UV-VIS kullanılarak spektrofotometrik olarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle IMVO₂PAR kompleksinin absorpsiyon yaptığı ancak V(V)-PAR ve IMBr organik fazın absorpsiyon yapmadığı dalga boyu bir seri farklı miktarda V(V)-PAR ve IMBr içeren çözeltiler hazırlanarak gerçekleştirilen optimum şartlardaki ekstraksiyon işlemleri ile hazırlanmış ve sonuçlar Şekil 3.4 'de gösterilmiştir. Buna göre organik fazda oluşan IMVO₂PAR kompleksinin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu 536 nm olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu veriler ışığında, farklı konsantrasyon değerlerine sahip çözeltiler (0.1, 0.5, 1, 2 mg/L) hazırlanmış ve 536 nm dalga boyunda absorpsanları tespit edilmiştir. Elde edilen absorpsan değerleri konsantrasyona karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği Şekil 3.5'de görüldüğü gibi çizilmiştir.



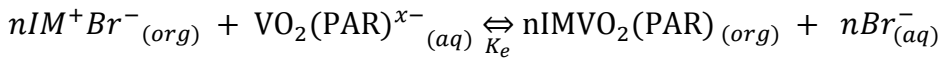
Şekil 3.4 Organik fazda oluşan IMVO₂PAR yapılarının UV-VIS kullanılarak spektral incelenmesi.



Şekil 3.5 Organik fazda V(V)'in kantitatif spektrofotometrik tayinine ait kalibrasyon grafiği

3.5. Ekstraksiyon Esnasında Oluşan V(V)-PAR Komplekslerinin Stokiyometrilerinin Eğim Oranları Yöntemi ile İncelenmesi

Asidik şartlarda V(V) genellikle VO_2^+ formunda bulunur (Elizalde et al. 2008). PAR üzerinde iki tane asidik hidrojen barındıran bir bileşiktir ve asidik sulu çözelti ortamlarında bu iki hidrojenini vererek “2-” değerlilik alır. VO_2^+ 'ın PAR ile yaptığı ve yukarıda stokiyometrisi açıklanan 1:1 kompleks de bu nedenle “1-” yüklü olacaktır. Katyonik bir ekstraktant olarak davranan imidazolyum tuzu ile V(V) kompleksi arasında gerçekleşen ekstraksiyon reaksiyonu aşağıdaki gibidir (Zhu et al. 2007; Lertlapwasin et al. 2010).



(3.1)

Yazılan denge reaksiyonuna göre, ekstraksiyon reaksiyonuna ait denge denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$K_e = \frac{[\text{IMVO}_2(\text{PAR})]_{(\text{org})}^n [\text{Br}^-]_{(\text{aq})}^n}{[\text{IM}^+\text{Br}^-]_{(\text{org})}^n [\text{VO}_2(\text{PAR})^{x-}]_{(\text{aq})}} \quad (3.2)$$

Yazılan denge denkleminde organik fazdaki vanadyum türleri konsantrasyonunun sulu fazdaki vanadyum türleri konsantrasyonuna oranı dağılım katsayısı olarak adlandırılacağından; aşağıdaki düzenleme yapılabilir.

$$K_e = \mathbf{D}_{V(V)} \frac{[\text{Br}^-]_{(\text{aq})}^n}{[\text{IM}^+\text{Br}^-]_{(\text{org})}^n} \rightarrow \left(\mathbf{D}_{V(V)} = \frac{[\text{IMVO}_2(\text{PAR})]_{(\text{org})}^n}{[\text{VO}_2(\text{PAR})^{x-}]_{(\text{aq})}} \right) \quad (3.3)$$

Her iki tarafın logaritması alınır; denklem ($y=ax+b$) şeklindeki bir doğru denklemine benzer.

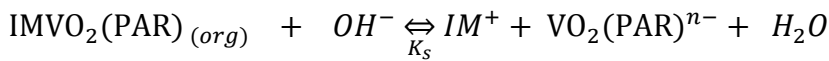
$$\log K_e = \log \mathbf{D}_{V(V)} + n \log \frac{[\text{Br}^-]_{(\text{aq})}}{[\text{IM}^+\text{Br}^-]_{(\text{org})}} \quad (3.4)$$

$$\log K_e = \log \mathbf{D}_{V(V)} + n(\log [\text{Br}^-]_{(\text{aq})} - \log [\text{IM}^+\text{Br}^-]_{(\text{org})}) \quad (3.5)$$

$$\log \mathbf{D}_{V(V)} = \left(\frac{\log K_e - n \log [\text{Br}^-]_{(\text{org})}}{b} \right) + n \log [\text{IM}^+\text{Br}^-]_{(\text{org})} \quad (3.6)$$

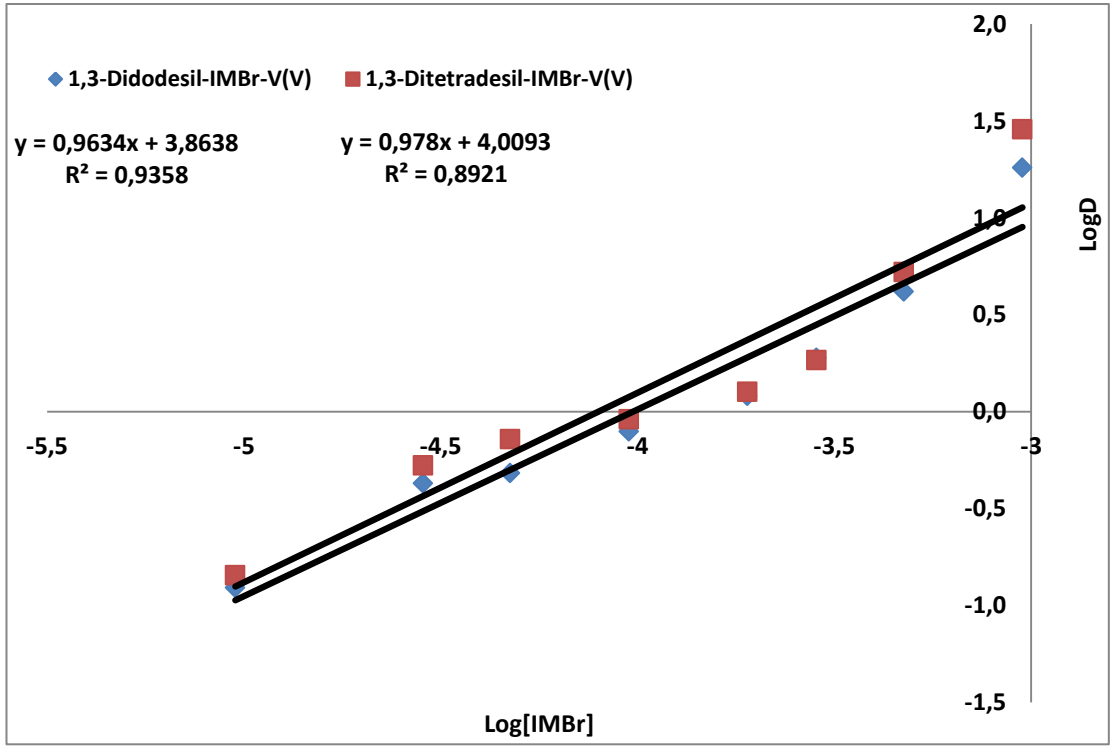
$$\log \mathbf{D}_{V(V)} = n \log [\text{IM}^+\text{Br}^-]_{(\text{org})} + b \quad (3.7)$$

Benzer şekilde organik fazdan vanadyum türlerinin sulu faz çekilmesi bazik ortamda gerçekleştirilir ve ilgili reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir.



(3.8)

Yukarıda yazılan denklemler ışığında değişken imidazolyum tuzu konsantrasyonuna karşı $\mathbf{D}_{V(V)}$ arasında çizilen grafiğin eğimi bize “n” değerini verir. Bu amaçla çizilen grafik Şekil 3.6’da verilmiştir. Buna göre “n” değeri grafikten 1’e yaklaşık olarak bulunmuştur.



Şekil 3.6 Log[IMBr]-LogD arasında çizilen grafik

4. SONUÇLAR

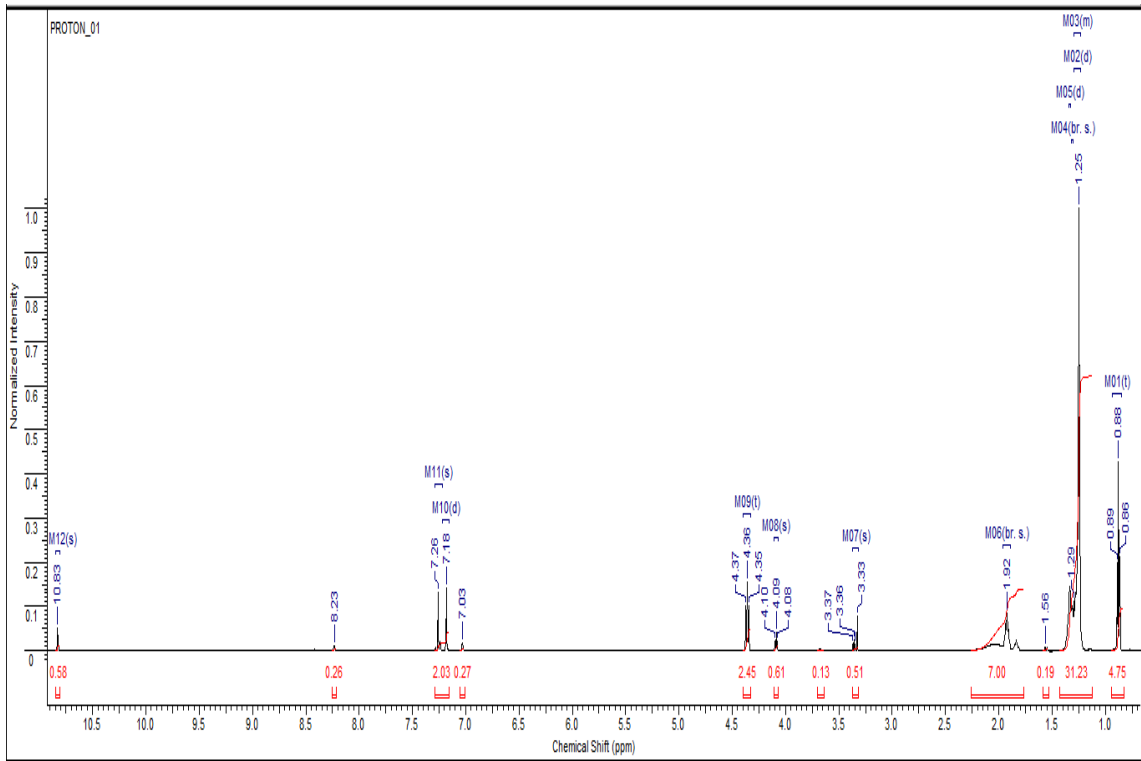
4.1. İyonik Sıvıların Sentezi

1,3-didodesil ve 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür tuzları sentezi bölüm 2.2.1'de belirtilen yöntemle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katı tuzun ve ^1H ve ^{13}C NMR analizi ve ATR-FTIR spektrumları ile karakterize edilmiştir.

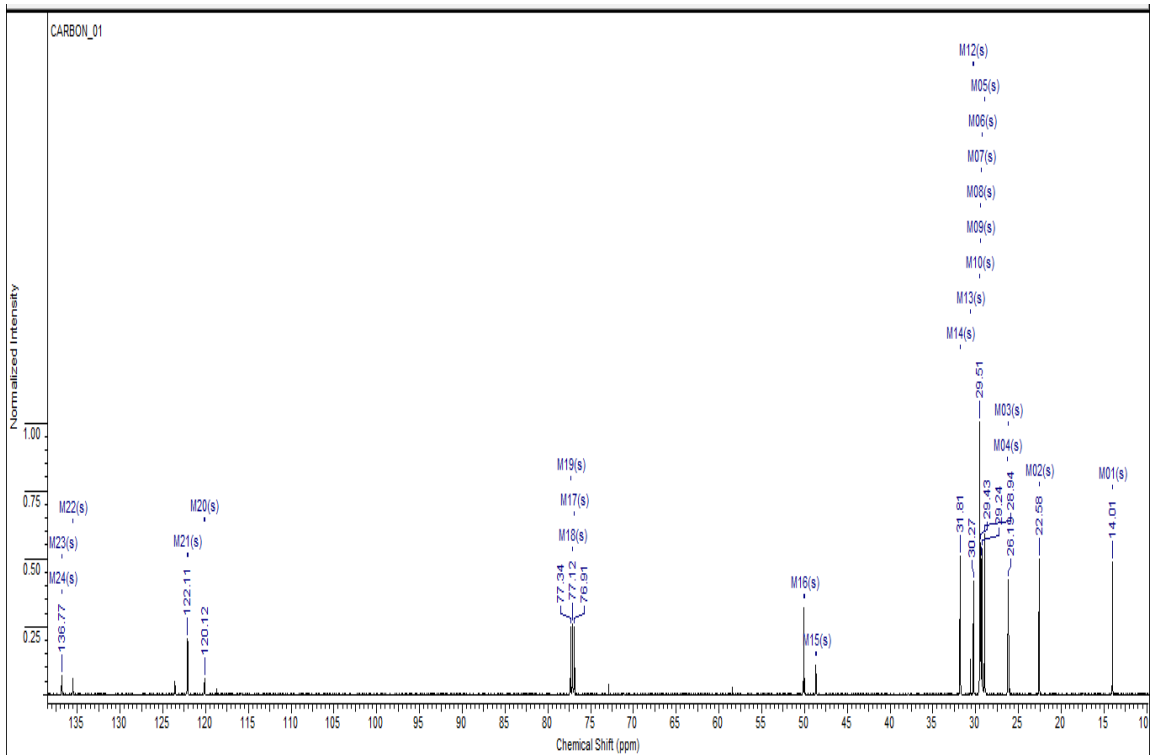
4.1.1. ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Sentezlenen simetrik imidazolyum tuzlarının moleküler karakterizasyonu için ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları incelenmiştir. Buna göre 1,3-didodesil imidazolyum bromür tuzunun ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de, 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür tuzunun ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de verilmiştir. 1,3-didodesil imidazolyum bromür tuzunun ^1H NMR spektrumu incelendiğinde 10,8 ppm değerindeki pik tuz piki olarak adlandırılır ve reaksiyon sonucunda tuz oluşumunun gerçekleştiğinin ispatı olarak kabul edilir. Buna paralel olarak molekülde olması beklenen 50 tane H atomuna ait pikler 0,5 ile 4,5 ppm arasında tespit edilmiş olup pik oranı bu bölgedeki piklerin toplam alanının toplam pik alanına oranlanması ile tespit edilmiştir.

^{13}C spektrumları incelendiğinde 1,3-didodesil imidazolyum bromür tuzuna ait karbon pikleri de açıkça görülmektedir. Buna göre 24 tane alifatik karbona ait pikler 0-75 ppm aralığında, imidazolyum halkasına benzilik pozisyonda bağlanan C atomları ise 50,05-48,65 ppm, aromatik karbonlara ait karbon piklerinin ise 122,10-120,11 ppm aralığında olduğu gözlenmiştir. Asidik protona ait karbonun pikinin 136,81 ppm değerlerinde olması maddenin tuza dönüştüğünü göstermektedir. Bununla birlikte zemin çizgisine yakın gözlenen C pikleri ise reaksiyona girmeden kalan 1-H imidazolyum bileşiğine ait olduğu düşünülmektedir. Bu açıdan bakıldığında sentezlenen bileşiğin az da olsa safsızlık içerdiği söylenebilir. Ancak ^1H NMR spektrumuna bakıldığında maddenin ekstraksiyon amaçlı kullanım için yeterli düzeyde temiz olduğu belirlenmiştir.



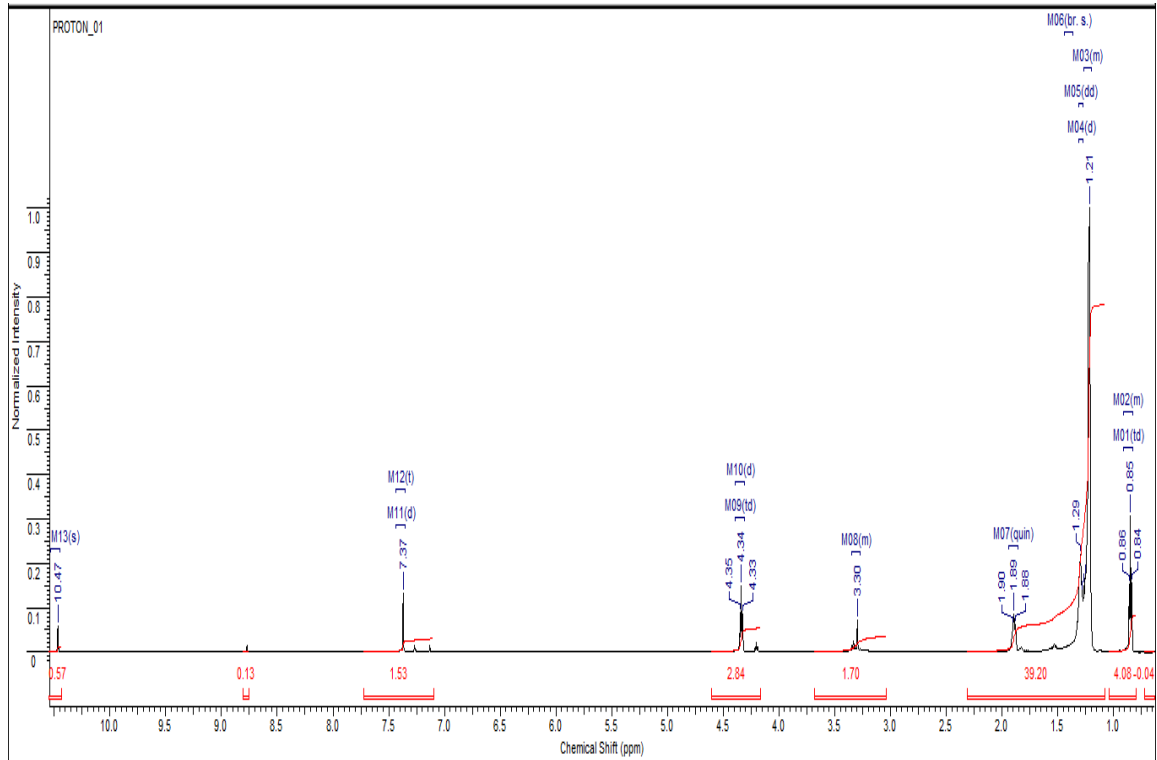
Şekil 4.1 1,3-didodesil imidazolyum bromüre ait ^1H NMR spektrumu



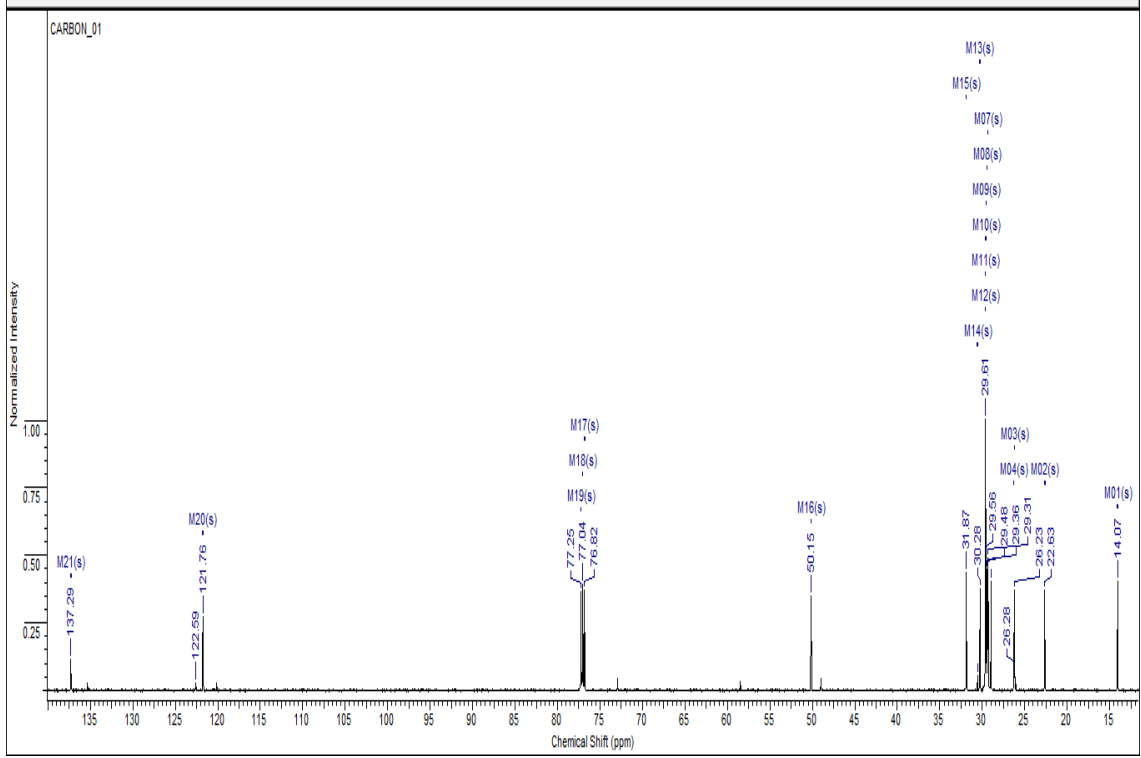
Şekil 4.2 1,3-didodesil imidazolyum bromüre ait ^{13}C NMR spektrumu

Benzer şekilde 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür tuzunun ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de verilmiştir. 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür tuzunun ^1H NMR spektrumu incelendiğinde tuz piki 10,5 ppm de gözlenmiştir. Molekülde bulunması beklenen 58 tane H atomuna ait pikler 0,5 ile 4,5 ppm arasında tespit edilmiş olup pik oranı bu bölgedeki piklerin toplam alanının toplam pik alanına oranlanması ile tespit edilmiştir.

Benzer şekilde ^{13}C spektrumları incelendiğinde 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür tuzuna ait karbon pikleri de açıkça görülmektedir. Buna göre 28 tane alifatik karbona ait pikler 0-75 ppm aralığında, imidazolyum halkasına benzilik pozisyonda bağlanan C atomları ise 50,11-48,9 ppm, aromatik karbonlara ait karbon piklerinin ise 121,9-121,8 ppm aralığında olduğu gözlenmiştir. Asidik protona ait karbonun pikinin 137,9 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 1,3-ditetradesil imidazolyum bromüre ait ^1H NMR spektrumu



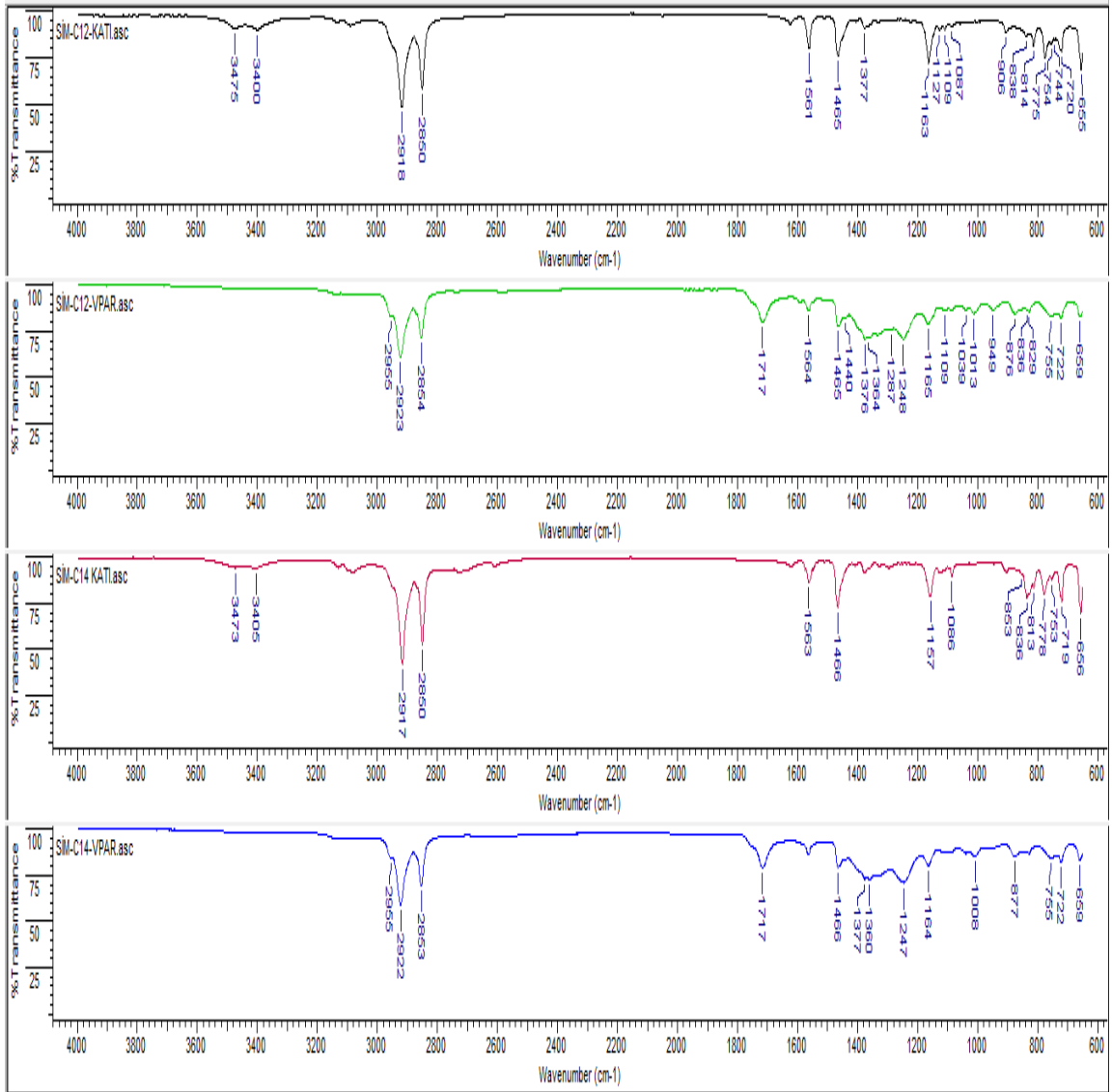
Şekil 4.4 1,3-ditetradecil imidazolyum bromüre ait ^{13}C NMR spektrumu

4.1.2. ATR-FTIR Spektrumları

Sentezlenen simetrik imidazolyum bromür tuzlarının saf hallerine ve V-PAR kompleksi ile ekstraksiyon işlemi sonrasında ait ATR-FTIR spektrumları aşağıda Şekil 4.5’de verilmiştir. Buna göre 1,3-didodesil ve 1,3-ditetradecil imidazolyum bromür tuzlarının benzer FTIR spektrumları gösterdikleri gözlenmiştir. Özellikle 1563 ve 1561 cm^{-1} ’de gözlenen pikler C-N titreşimlerine aittir. Aynı zamanda 1466 ve 1465 cm^{-1} ’de gözlenen pikler de simetrik –C-N-C- piklerine aittir. Yaklaşık olarak 2850 - 2920 cm^{-1} ’de gözlenen şiddetli pikler –CH, –CH₂ ve –CH₃’e aittir. Bu spektrumlar ışığında 1,3-didodesil ve 1,3-ditetradecil imidazolyum bromür tuzlarına ait bütün fonksiyonel grupların spektral analizleri doğrulanmıştır.

Buna ek olarak ekstraksiyon işlemi sonrasında organik fazdan alınarak yapılan spektral incelemede imidazolyum bromür bileşiğindeki C-N ve –C-N-C- piklerinin şiddetlerinin azaldığı buna mukabil PAR ve V(V)’e ait piklerin de spektrumdaki varlıkları gözlenmiştir. Özellikle PAR molekülüne ait N=N piki 1360 - 1377 cm^{-1} ’de, aromatik bölgedeki karbonlara ait C=C piki 1564 cm^{-1} ’de ve C-OH pikleri 1247 - 1248 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Bununla beraber 949 ve 955 cm^{-1} ’de gözlenen V=O pikine ve gözlenen

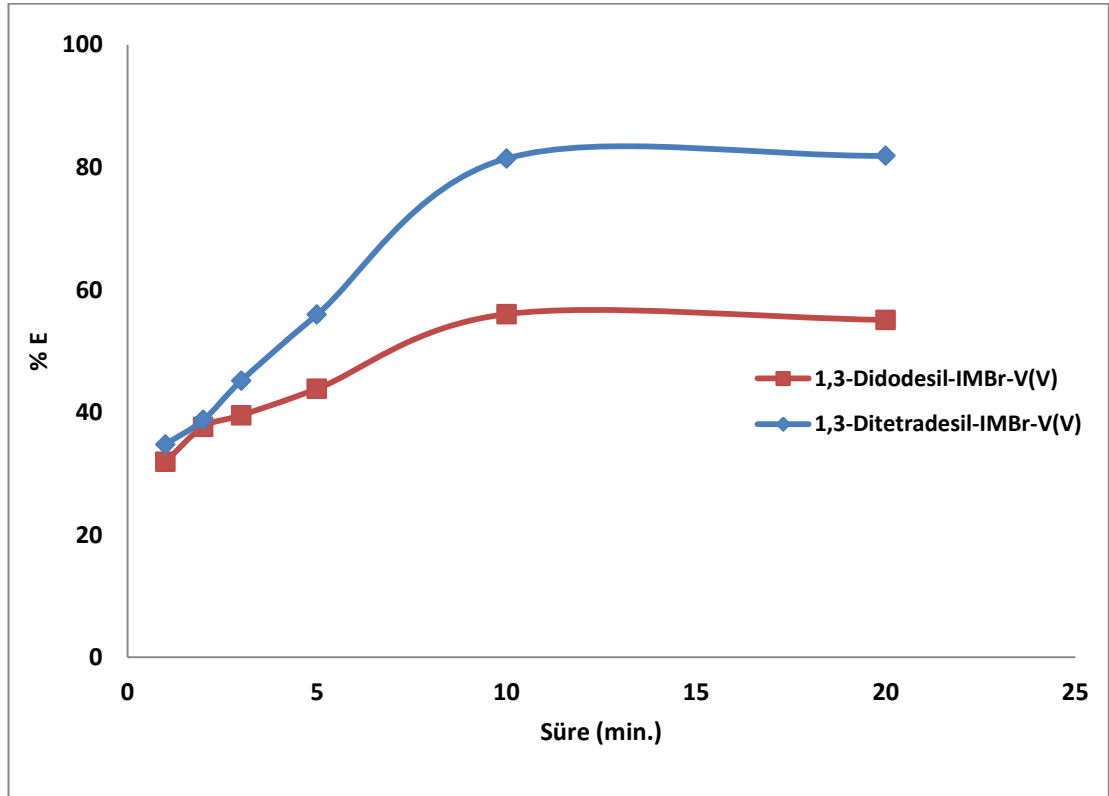
1717 cm^{-1} civarında gözlemlenen yayvan pikin ise V-PAR-IM kompleksine ait olduğu düşünülmektedir. Zira bu pik ne saf imidazolyum tuzlarının spektrumlarında ne de PAR bileşiğine ait spesifik pikler arasında yer almaktadır. Böylece sonuç olarak diyebiliriz ki gerçekleştirilen FTIR analizi ile IMVO₂PAR komplekslerinin oluşumları doğrulanmıştır.



Şekil. 4.5 1,3-didodesil imidazolyum bromür ve 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür tuzlarının saf haldeki ve V(V) ekstraksiyonu sonrası FTIR spektrumları

4.2. Sürenin V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi

Yukarıda bahsedilen şekilde hazırlanan pH'ı 4,5 olan 2×10^{-4} M V(V)- 2×10^{-4} M PAR içeren sulu çözelti ile kloroform içerisinde çözüldürülmüş 1×10^{-4} M 1,3-didodesil imidazolyum bromür ve 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür çözeltileri 1:2 faz oranında karıştırılarak ekstraksiyon işlemi farklı sürelerde denenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.6 ve Çizelge 4.1'de verilmiştir. Buna göre vanadyumun ekstraksiyonunun 1-10 min. arasındaki ekstraksiyon sürelerinde doğrusal bir artış gösterdiği, 10-20 min. arasında gerçekleştirilen deneylerde ise V(V) ekstraksiyonunda önemli bir artışın olmadığı hatta az bir miktar azalmanın olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür tuzunun daha ekstraktif olduğu tespit edilmiştir.



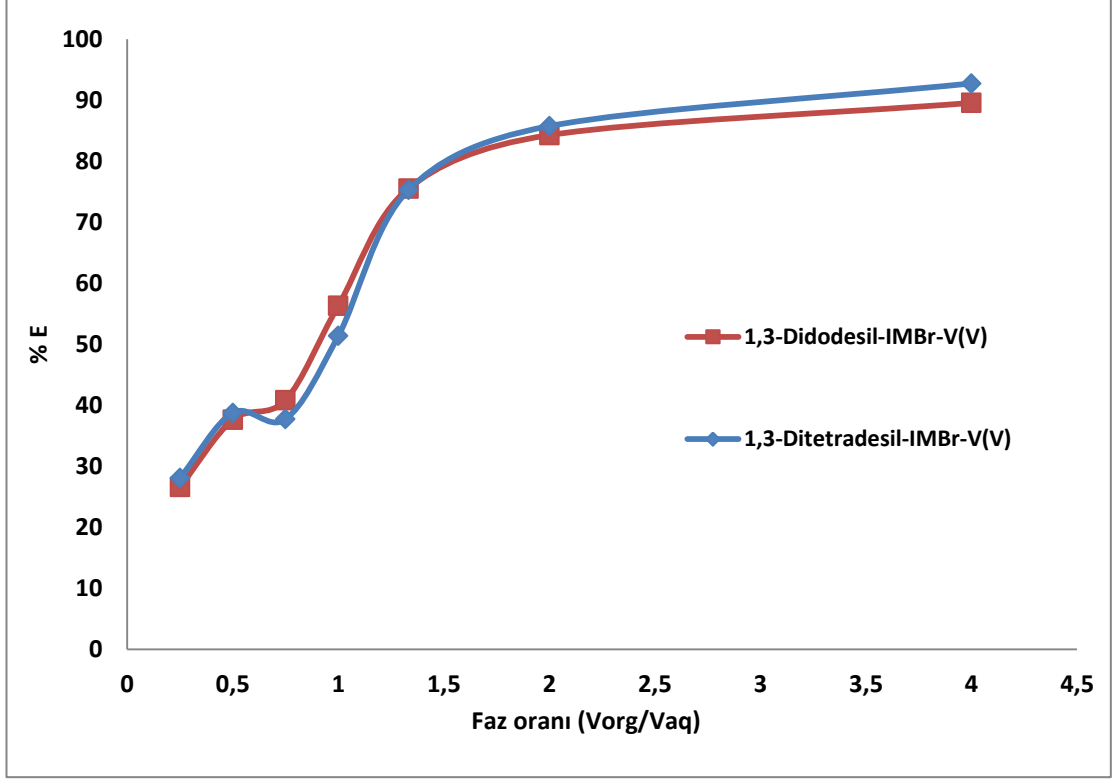
Şekil 4.6 Sürenin V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi

Çizelge 4.1 Sürenin V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi

Süre(min.)		D	% E		D	% E
1	<i>1,3-Didodesil-IMBr-V(V)</i>	0,94	31,92	<i>1,3-Ditetradesil-IMBr-V(V)</i>	1,07	34,77
2		1,21	37,62		1,26	38,74
3		1,31	39,52		1,65	45,14
5		1,56	43,84		2,54	55,94
10		2,55	56,02		8,77	81,42
20		2,45	55,07		9,02	81,86

4.3. Faz Oranının V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi

Yukarıda bahsedilen şekilde hazırlanan pH'ı 4,5 olan 2×10^{-4} M V(V)- 2×10^{-4} M PAR içeren sulu çözelti ile kloroform içerisinde çözüldürülmüş 1×10^{-4} M 1,3-didodesil imidazolyum bromür ve 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür çözeltileri 2 min. süre ile farklı faz oranlarında (V_{org}/V_{aq}) karıştırılarak ekstraksiyon işlemi denenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.7 ve Çizelge 4.2'de verilmiştir. Buna göre vanadyumun ekstraksiyonunda (V_{org}/V_{aq}) oranı artışı ile gerçekleştirilen deneylerde V(V) ekstraksiyonunun önemli bir artışın olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada 1,3-didodesil ve 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür tuzlarının ekstraktif davranışlarının paralel oldukları tespit edilmiştir.



Şekil 4.7 Faz Oranının V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi

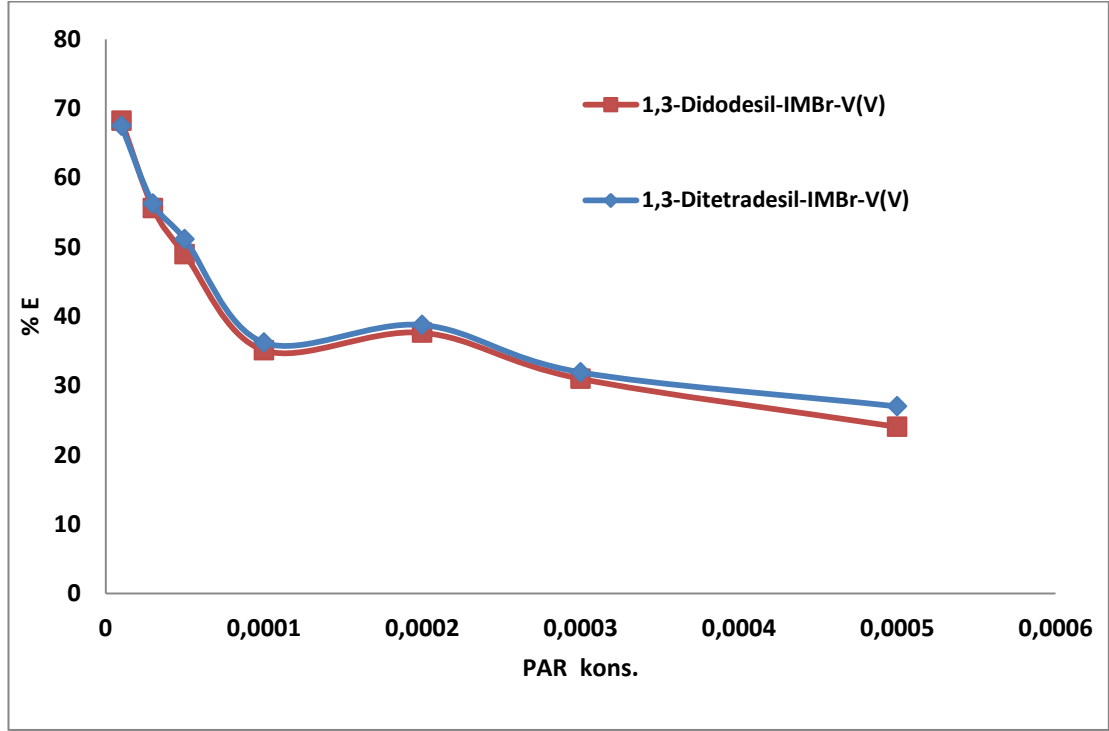
Çizelge 4.2 Faz Oranının V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi

Faz Oranı(V_{org}/V_{aq})	<i>1,3-Didodesil-IMBr-V(V)</i>	D	% E	<i>1,3-Ditetradesil-IMBr-V(V)</i>	D	% E
4		34,26	89,55		51,12	92,74
2		21,43	84,27		24,06	85,75
1,333		12,34	75,52		12,19	75,29
1		5,16	56,31		4,22	51,36
0,75		2,76	40,85		2,42	37,71
0,5		2,41	37,62		2,53	38,75
0,25		1,45	26,60		1,56	28,07

4.4. Sulu Faz PAR Konsantrasyonunun V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi

Yukarıda bahsedilen şekilde hazırlanan pH'ı 4,5 olan 2×10^{-4} M V(V) ile farklı PAR içeren sulu çözelti ile kloroform içerisinde çözüldürülmüş 1×10^{-4} M 1,3-didodesil imidazolyum bromür ve 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür çözeltileri 1:2 faz

oranında 2 min. süre ile karıştırılarak ekstraksiyon işlemi denenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.8 ve Çizelge 4.3’de verilmiştir. Buna göre PAR konsantrasyonunun artışı ile V(V) ekstraksiyonunun belirli bir değere kadar azaldığı daha sonra artış gösterdiği ve tekrar belirli bir değerden sonra azalmaya devam ettiği tespit edilmiştir. Çalışmada 1,3-didodesil ve 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür tuzlarının birbirine paralel bir ekstraktif davranış sergilediği tespit edilmiştir.



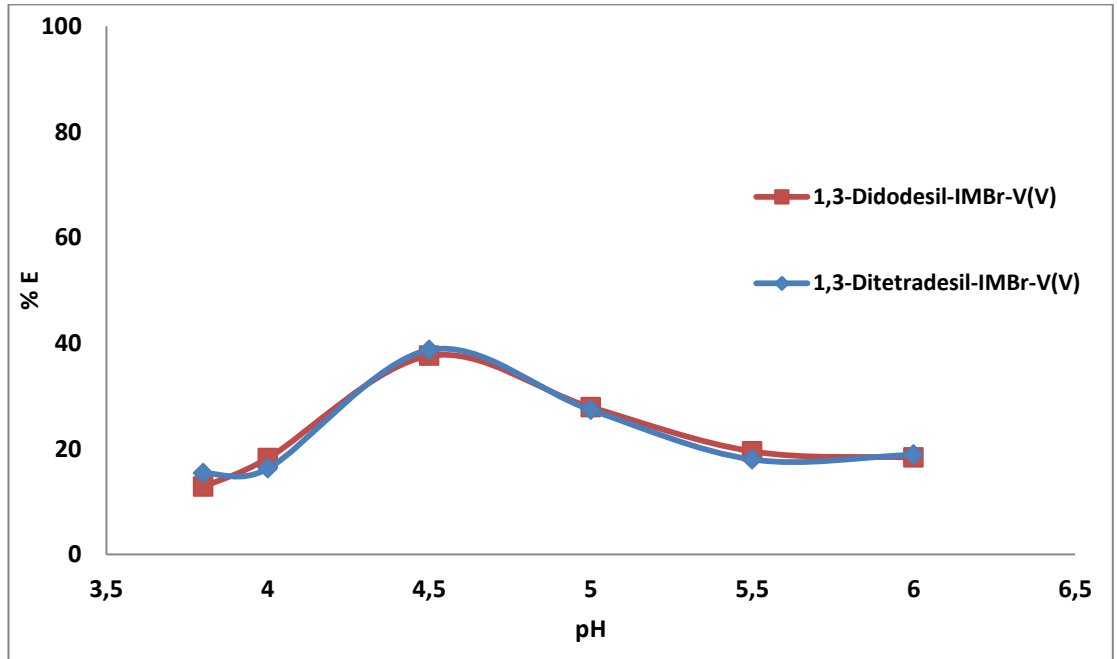
Şekil 4.8 Sulu Faz PAR Konsantrasyonunun V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi

Çizelge 4.3 Sulu Faz PAR Konsantrasyonunun V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi

PAR Konsantrasyonu	1,3-Didodesil-IMBr- V(V)	D	% E	1,3-Ditetradesil-IMBr- V(V)	D	% E
0,0001		4,30	68,24		4,15	67,49
0,0003		2,50	55,59		2,57	56,24
0,0005		1,92	48,94		2,09	51,13
0,0001		1,08	35,08		1,13	36,20
0,0002		1,21	37,62		1,26	38,74
0,0003		1,98	49,81		2,13	51,59
0,0005		0,63	24,04		0,74	26,99

4.5. pH'nın V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi

Yukarıda bahsedilen şekilde hazırlanan 2×10^{-4} M V(V)- 2×10^{-4} M PAR içeren sulu çözelti ile kloroform içerisinde çözündürülmüş 1×10^{-4} M 1,3-didodesil imidazolyum bromür ve 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür çözeltileri 1:2 faz oranında karıştırılarak ekstraksiyon işlemi 2 min. süre ile farklı pH' de denenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.9 ve Çizelge 4.4'de verilmiştir. Buna göre vanadyumun ekstraksiyonunun pH= 4,5 değerine kadar artış gösterdiği, pH 4,5 değerinden sonra azalmanın olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada 1,3-didodesil ve 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür tuzlarının değişen pH'a karşı benzer davranış gösterdiği tespit edilmiştir.



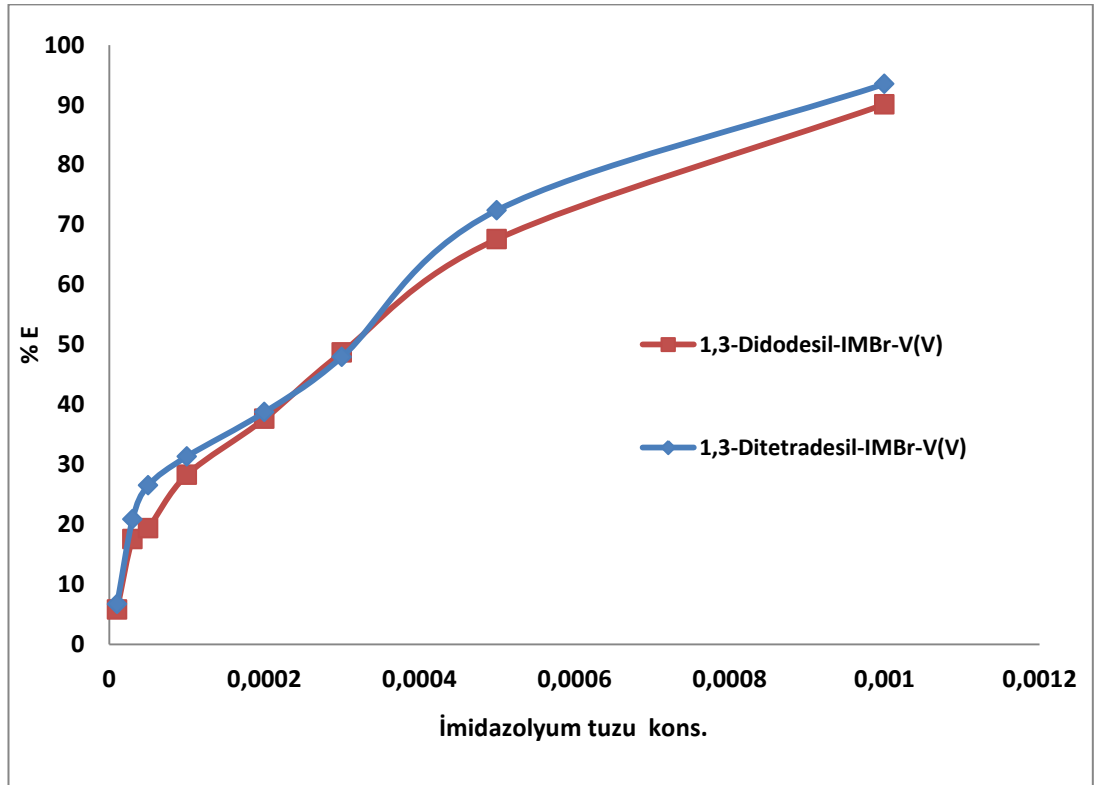
Şekil 4.9 pH'nın V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi

Çizelge 4.4 pH'nın V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi

pH		D	% E		D	% E
3,8	<i>1,3-Didodesil-IMBr-V(V)</i>	0,29	12,82	<i>1,3-Ditetradesil-IMBr-V(V)</i>	0,36	15,36
4		0,45	18,26		0,39	16,28
4,5		1,21	37,62		1,26	38,74
5		0,77	27,90		0,75	27,38
5,5		0,49	19,54		0,44	18
6		0,45	18,35		0,47	18,89

4.6. İmidazolyum Tuzu konsantrasyonunun V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi

Yukarıda bahsedilen şekilde hazırlanan pH'ı 4,5 olan 2×10^{-4} M V(V)- 2×10^{-4} M PAR içeren sulu çözelti ile kloroform içerisinde çözüldürülmüş farklı konsantrasyonlarda hazırlanan 1,3-didodesil imidazolyum bromür ve 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür çözeltileri 1:2 faz oranında karıştırılarak ekstraksiyon işlemi 2 min. süre ile denenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.10 ve Çizelge 4.5'de verilmiştir. Buna göre vanadyumun ekstraksiyonunun imidazolyum tuz konsantrasyon miktarının artışı ile birlikte artış gösterdiği tespit edilmiştir. Çalışmada 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür tuzunun daha ekstraktif olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.10 İmidazolyum Tuzu konsantrasyonunun V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi

Çizelge 4.5 İmidazolyum Tuzu konsantrasyonunun V(V) Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi

İmidazolyum Tuz Konsantrasyonu		D	% E		D	% E
0,00001	<i>1,3-Didodesil-IMBr-V(V)</i>	0,12	5,82	<i>1,3-Ditetradecil-IMBr-V(V)</i>	0,14	6,69
0,00003		0,43	17,57		0,53	20,87
0,00005		0,48	19,39		0,72	26,50
0,0001		0,79	28,29		0,91	31,35
0,0002		1,21	37,62		1,26	38,74
0,0003		1,90	48,68		1,84	47,95
0,0005		4,17	67,60		5,25	72,42
0,001		18,18	90,09		28,70	93,49

4.7. Optimum Ekstraksiyon Şartlarının Belirlenmesi

Yapılan çalışma parametreleri sonucunda V(V) ekstraksiyonunun optimum şartlarda ekstrakte edildiği parametreler belirlendi.

pH= 4,5

Süre: 10 min.

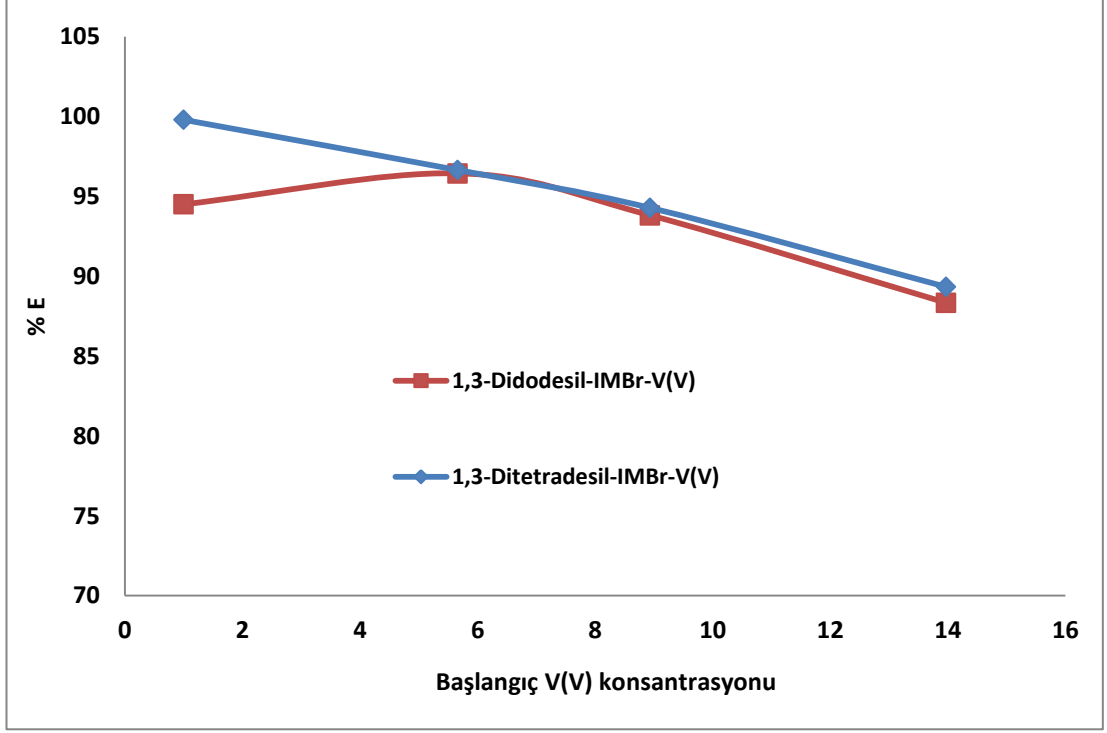
Faz Oranı (V_{org}/V_{aq}): 4/2

PAR Konsantrasyonu: 2×10^{-4} M

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

4.8. Optimum Şartlarda Farklı Başlangıç V(V) Konsantrasyonunun İncelenmesi

Yukarıda belirlenen optimum ekstraksiyon şartlarında, başlangıç V(V) konsantrasyonu değiştirilerek gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar Şekil 4.11 ve Çizelge 4.6'da verilmiştir. Buna göre vanadyum ekstraksiyonunun daha uzun alkil zincirine sahip imidazolyum tuzu ile daha etkili bir şekilde asidik sulu çözeltilerden ekstrakte edildiği tespit edilmiştir. Bununla beraber sulu çözeltideki V(V) konsantrasyonunun artması ile ekstraksiyon verimlerinde yaklaşık %10 luk bir azalma olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.11 Optimum şartlarda farklı başlangıç V(V) konsantrasyonunun incelenmesi

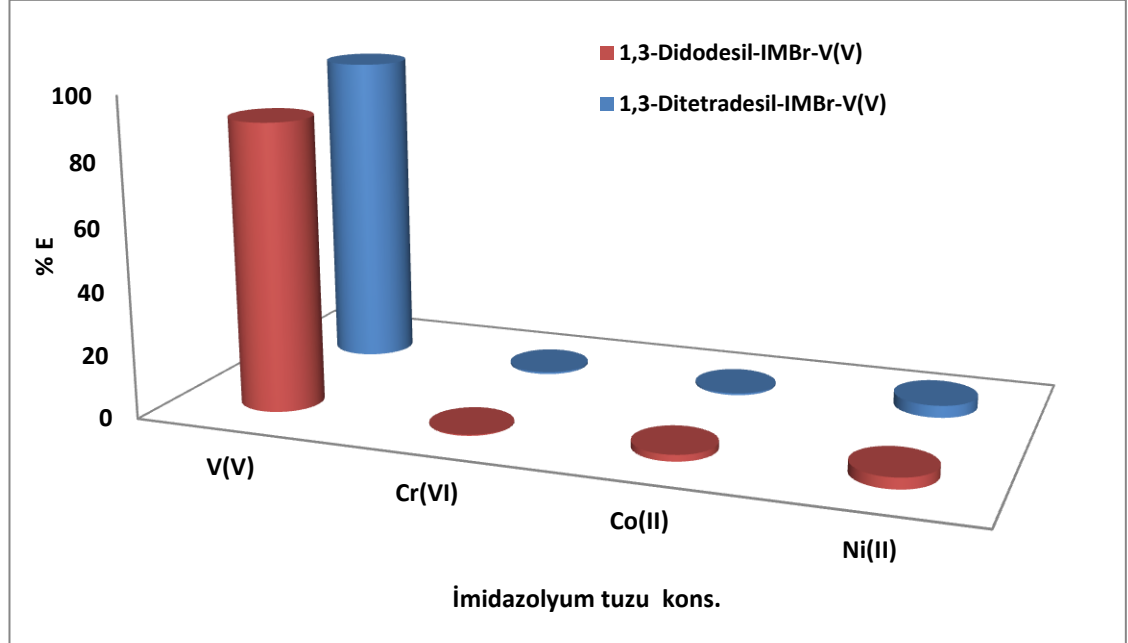
Çizelge 4.6 Optimum şartlarda farklı başlangıç V(V) konsantrasyonunun incelenmesi

Başlangıç V(V) konsantrasyonu (mg/L)	1,3-Didodesil-IMBr-V(V)	D	% E	1,3-Ditetradesil-IMBr-V(V)	D	% E
0,00001		34,36	94,50		81,33	99,79
0,00003	25,48	96,44	27,18	96,65		
0,00005	22,96	93,81	24,99	94,28		
0,0001	18,70	88,34	20,63	89,33		

4.9. Optimum Şartlarda Yabancı İyon V(V) Ekstraksiyonuna Etkisi

Bir başka deneysel parametre de optimum ekstraksiyon şartlarında V(V) ekstraksiyonunun farklı iyonların varlığında gerçekleştirilmesidir. Bu amaçla vanadyumun doğada ve endüstriyel amaçlı kullanımlarda genellikle birlikte buldukları, Cr(VI), Co(II) ve Ni(II) metalleri ile hazırlanan başlangıç çözeltilerinden V(V) konsantrasyonu incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.12'de verilmiştir. Buna paralel olarak V(V)'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.



Şekil 4.12 Optimum şartlarda yabancı iyonun V(V) ekstraksiyonuna etkisi

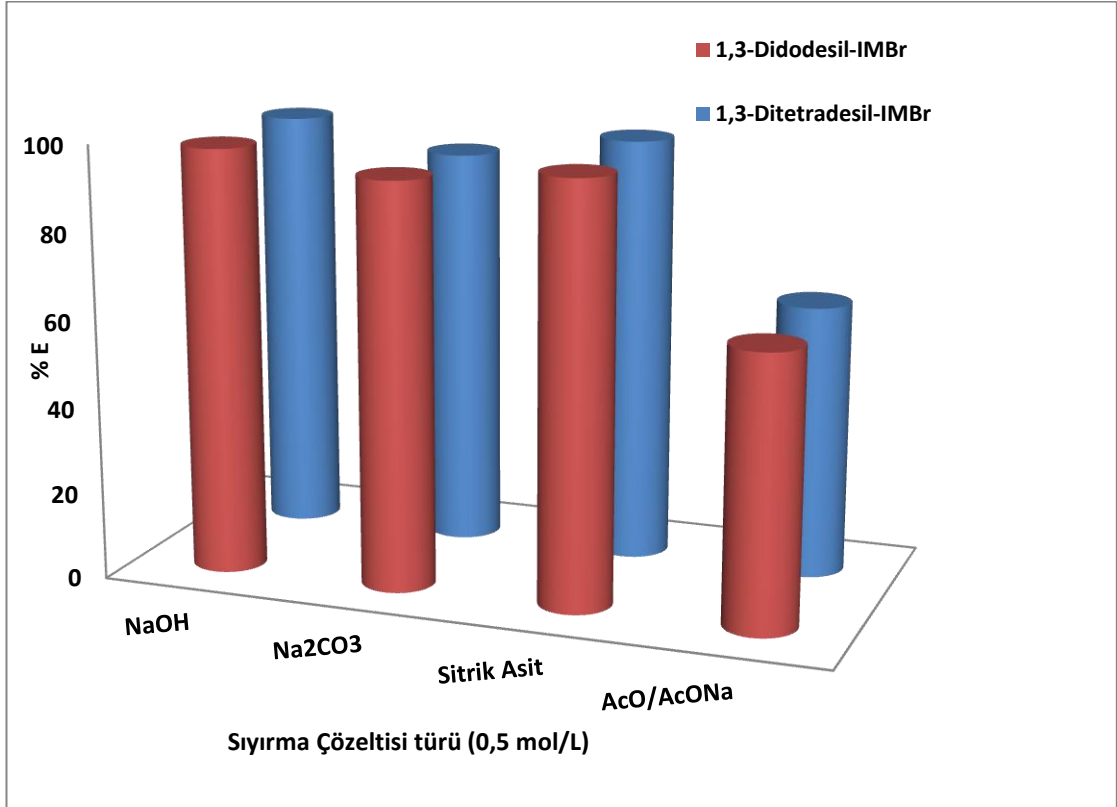
Çizelge 4.7 Optimum şartlarda yabancı iyonun V(V) ekstraksiyonuna etkisi

Metal türü	1,3-Didodesil- IMBr-V(V)	D	1,3-Ditetradecil- IMBr-V(V)	D
V(V)		90,83		99,09
Cr(VI)		0,34		0,61
Co(II)		2,09		0,58
Ni(II)		3,54		3,88
Ayırma faktörleri ($\beta = D_{V(V)}/D_M$)				
$\beta_{V(V)/Cr(VI)}$		2862		17642
$\beta_{V(V)/Co(II)}$		464		18843
$\beta_{V(V)/Ni(II)}$		270		2697

4.10. Sıyırma Çözeltisi Türünün V(V) Geri Kazanımına Etkisi

Sıyırma çözelti türü olarak hazırlanan 0,5 mol / L NaOH, Na₂CO₃, 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(V)- 2×10^{-4} M PAR içeren sulu çözelti ile kloroform içerisinde çözüldürülmüş 1×10^{-4} M 1,3-didodesil imidazolyum bromür ve 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür çözeltileri 1:2 faz oranında karıştırılarak ekstraksiyon 10 min. sürede denenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.13 ve Çizelge 4.8'de verilmiştir. Buna göre vanadyum geri kazanımında sıyırma çözelti türü NaOH'in daha etkili olduğu tespit edilmiştir.



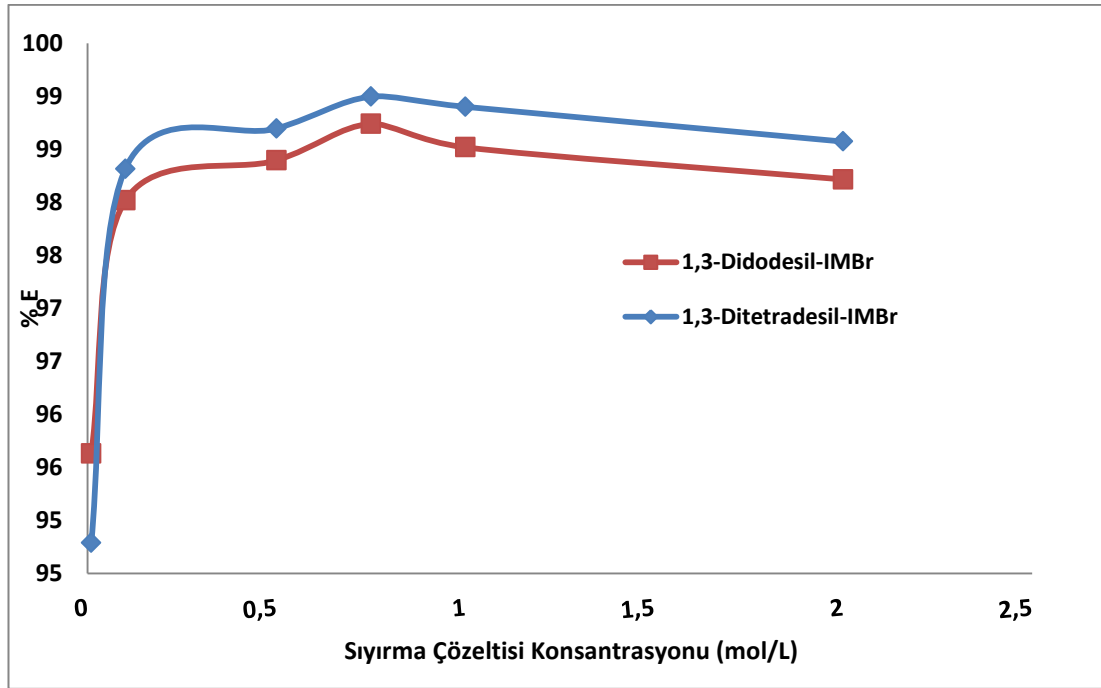
Şekil 4.13 Sıyırma çözeltisi türünün V(V) geri kazanımına etkisi

Çizelge 4.8 Sıyırma çözeltisi türünün V(V) geri kazanımına etkisi

Sıyırma Çözelti Türü		D	% E		D	% E
NaOH	1,3-Didodesil-IMBr- V(V)	122,80	98,40	1,3-Ditetradesil-IMBr- V(V)	156,89	98,70
Na ₂ CO ₃		31,29	93,99		25,50	92,47
Sitrik Asit		70,71	97,25		113,17	98,20
AcO/AcONa		3,43	63,17		3,61	63,09

4.11. Sıyırma Çözeltisi Türü Konsantrasyonunun V(V) Geri Kazanımına Etkisi

Yukarıda bahsedilen şekilde hazırlanan pH'ı 4,5 olan 2×10^{-4} M V(V)- 2×10^{-4} M PAR içeren sulu çözelti ile kloroform içerisinde çözündürülmüş 1×10^{-4} M 1,3-didodesil imidazolyum bromür ve 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür çözeltileri 1:2 faz oranında karıştırılarak ekstraksiyon işlemi 10 min. süre ile denenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.14 ve Çizelge 4.9'da verilmiştir. Buna göre vanadyum(V) geri kazanımı için kullanılan NaOH çözeltisinin konsantrasyonunun artışı ile geri kazanımın çalışılan belirli değerler aralığında artış gösterdiği, konsantrasyon artışı ile artışın belirli bir değerden sonra çok az miktarda azaldığı görülmüştür. Yapılan çalışmada NaOH sıyırma çözelti türü konsantrasyonunun artışı ile V(V)-PAR kompleksinin 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür tuzundan daha fazla sıyrıldığı görülmüştür.



Şekil 4.14 Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun V(V) geri kazanımına etkisi

Çizelge 4.9 Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun V(V) geri kazanımına etkisi

Sıyırma Çözelti Türü Kons.		D	% E		D	% E
0,01	<i>1,3-Diiododesil-IMBr-V(V)</i>	43,76	95,63	<i>1,3-Ditetradesil-IMBr-V(V)</i>	37,71	94,79
0,1		98,94	98,02		121,01	98,32
0,5		122,80	98,40		156,89	98,70
0,75		156,89	98,74		204,75	99,00
1		133,12	98,52		186,57	98,90
2		110,16	98,22		143,18	98,57

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

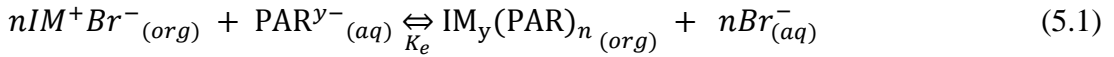
Yapılan çalışmada V(V)'in simetrik imidazolyum tuzları ile ekstraksiyonu incelenerek ekstraksiyona etki eden pH, süre, imidazolyum tuz konsantrasyonu, faz oranı(V_{org}/V_{aq}), organik çözücü türü, kompleksleştirici (PAR) konsantrasyonu gibi parametreler incelenmiş ve V(V)'in hangi sulu ve organik çözelti şartlarında daha iyi ekstrakte edildiği tespit edilmiştir. Optimum şartlar belirlendikten sonra; farklı V(V) başlangıç konsantrasyonundaki çözeltilerden V(V) ekstraksiyonu incelenerek yöntemin kapasitesi belirlenmiştir. Optimum ekstraksiyon şartlarında yabancı iyon bulunan çözelti ortamında yapılan deneylerle ise yöntemin seçiciliği incelenmiştir. Sonrasında organik faza ekstrakte edilen V(V)'in sulu faza sıyrılmasına etki eden sıyırma çözelti türünün ve konsantrasyonunun V(V) geri kazanımına etkisi incelenmiştir. Böylece çalışmada V(V)'in geri kazanımının bütün nüansları aydınlatılmıştır. Ekstraksiyon sırasında hem sulu fazda hem de organik fazda oluşan V(V) komplekslerinin stokiyometrilere spektrofotometrik olarak incelenmiştir. Ekstraksiyon esnasında sulu faz - organik faz ara yüzeyinde oluşan V(V)PAR-İM kompleksinin stokiyometrisi eğim oranları yöntemiyle incelenmiştir.

V(V) ekstraksiyonuna ekstraksiyon sürenin etkisini incelediğimizde, sürenin artışı ile birlikte V(V) ekstraksiyonunun arttığını fakat belli bir süreden sonra ekstraksiyonun sabit kaldığı gözlenmiştir. Bu durum çalışılan şartlarda kullanılan iyonik sıvı bazlı ekstraktantlar ile V(V) ekstraksiyonunun 10. dakikadan sonra dengeye ulaştığı anlamına gelir. Ancak ekstraksiyonun dengeye gelmesi için 20 dakika beklediğimizde V(V) ekstraksiyon veriminde hafif bir düşüş olduğu görülmüştür. Benzer dengeye ulaşma süreleri literatürde tespit edilmiştir (Guibal et al. 2003; Elizalde et al. 2008; El-Nadi et al. 2009).

Çalışmada faz oranı (V_{org}/V_{aq})'nın artması ile V(V) ekstraksiyonunda belirgin bir artışın olduğu görülmüştür. Faz oranının artması beraberinde organik faz hacminin artmasını ve sulu faz hacminin buna paralel olarak azalmasına bağlıdır. Bu durum sıvı sıvı karışımındaki hacim oranlarını değiştireceğinden fazların birbirleri arasındaki dağılımına da doğrudan etki etmektedir. Fazların birbiri içerisinde dağılımını etkileyen tek parametre tabii ki faz oranı değildir. Kullanılan organik çözücünün ve ekstraktif ajanın viskozitesi, dielektrik sabiti, iletkenliği, yoğunluğu da

oldukça etkindir(Jayadas and Reddy 2002; Wang et al. 2009). Kullanılan 1,3-didodesil ve 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür tuzları ile yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar birbirine göre paralellik arz etmektedir. Buna karşın 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür tuzu ile elde edilen V(V) ekstraksiyon verimleri daha yüksek bulunmuştur.

Sulu fazda V(V) türleri VO₂⁺ halinden bulunur. Bu türün sulu fazdan katyonik bir ekstraktant gibi davranan simetrik imidazolyum bromür tuzları ile ekstraksiyonu mümkün değildir. Bu nedenle V(V) sulu fazda anyonik bir boyar madde olan ve üzerinde iki asidik proton barındıran PAR bileşiği ile kompleksleştirilmiştir (Fan et al. 2011). PAR'ın düşük konsantrasyonlarına V(V) ekstraksiyon verimlerinin 1,3-didodesil ve 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür tuzları yüksek ve paralel bir seyir izlediği gözlemlenmiştir. Yüksek konsantrasyonlarda ise V(V) ekstraksiyonunun azaldığı gözlemlenmiştir. PAR'ın aşırı kullanımında imidazolyum bromür tuzları denklem 3.1'deki ekstraksiyon reaksiyonuna benzer bir reaksiyonu PAR için de gösterecektir.



Bu durum ekstraktant olarak kullanılan imidazolyum bromür tuzlarının taşıma kapasitelerinin bir bölümünü de PAR taşımak için kullanacakları anlamına gelmektedir. Bu durum dengede taşınan anyonik türlerin sayısını artırdığından V(V) için denge şartlarını da değiştirecektir ve nitekim de gerçekleştirilen deneylerde benzer bir sonuçla karşılaşmıştır. Bu nedenle sulu fazda V(V)'in anyonik PAR komplekslerine dönüşmesi için kullanılacak PAR miktarının ekivalent miktarda olmasının ve fazlasından kaçınılmasının denge şartlarının kontrol altında tutulması için oldukça elzem olduğu sonucuna varılmıştır.

pH sulu fazda oluşacak metal türlerinin kontrolünde ve eğer oluşturulacaksa metal-ligand bileşimlerinin stokiyometrilerinin belirlenmesinde oldukça önemli bir parametredir (Chakravarty and Mishra 1992; Gavazov et al. 2000; Vichapong et al. 2011). Çalışmada optimum pH 4,5 olarak tespit edilmiş bunun altındaki ve üstündeki pH'larda V(V) ekstraksiyonunun her iki imidazolyum bromür tuzu ile de düşük

olarak tespit edilmiştir. VO_2^+ türü yapılan çalışmada V(V)'in katyonik ekstraktantlar ile ekstraksiyonunda sulu ortamda bulunması elzem olan türdür. Lazano ve Juan tarafından yapılan çalışmada pH'ya bağımlı olarak vanadyum türlerinin sulu çözelti ortamında nasıl değiştiği irdelenmiştir (Lozano and Juan 2001). Bu çalışmaya göre pH 4,5'e kadar VO_2^+ sulu çözelti ortamında gözlenmektedir. Bu değerden daha yüksek veya düşük pH'larda ise nötral türleşmeler veya vanadyumun farklı türleşmeleri V^{4+} gibi gözlenmiştir. Bu açıdan bakıldığında elde edilen sonuçların literatürle uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Organik fazda ekstraktant olarak kullanılan bileşiğin konsantrasyonu arttıkça genellikle ekstraksiyon yüzdesi de bir dengeye kadar artar. Bu durum denge koşullarına ulaşmanın bir sonucudur. Burada ekstraktant reaktifin moleküler yapısının ve tabii ki buna bağlı olarak maddenin fizikokimyasal özelliklerinin de büyük önem arz ettiği literatürden bilinmektedir (Kasikov et al. 2013; Kumar et al. 2014; Wang et al. 2015). Çalışılan iyonik sıvıların konsantrasyon artışına karşı davranışları genel olarak paraleldir. Buna karşın 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür tuzunun daha hidrofobik bir yapıya sahip olması nedeniyle V(V) organik faza çekmede daha etkili olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmalardan sonucunda V(V) ekstraksiyonuna etki eden parametreler incelenmiş ve optimum ekstraksiyon şartları belirlenerek Bölüm 4.7'de belirtilmiştir. Belirlenen optimum şartlarda farklı başlangıç V(V) konsantrasyonları, yabancı iyonun V(V) ekstraksiyonuna etkisi, sıyırma çözelti türünün V(V) geri kazanımına etkisi ve sıyırma çözelti türü konsantrasyonunun V(V) geri kazanımına etkisi incelenmiştir.

Belirlenen optimum ekstraksiyon şartlarında başlangıç V(V) konsantrasyonunun artırılması ile birlikte sulu çözeltideki V(V) miktarının artması ile oluşan faz oranı (V_{org}/V_{aq}) azalacağından ve sulu faz hacmi artacağından, Çizelge 4.2' de de açıklanan faz oranının V(V) ekstraksiyonu üzerine etkisi incelendiğinde faz oranı azalışı ile birlikte ekstraksiyonun azaldığı görülmüştür. Bu durum sıvı sıvı karışımındaki hacim oranlarını değiştireceğinden fazların birbirleri arasındaki dağılımına da doğrudan etki etmektedir. Başlangıç V(V) konsantrasyonunun artırılması ile daha uzun alkil zincirine sahip imidazolyum tuzu ile daha etkili

ekstrakte edildiği tespit edilmiştir. Şekil 3.1’de V(V)-PAR yapılarının UV-VIS kullanılarak spektral incelenmesi ve Şekil 3.3’de 541 nm’de Job yöntemi ile V(V)/PAR kompleksleşme oranının belirlenmesinde oranın (1:1) şeklinde olduğu gösterilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda V-PAR kompleksinin (1:1) oranında daha verimli ve spektrofotometrik tayinlerinin olduğu tespit edilmiştir (Stefanova et al. 2015).

Optimum şartlar belirlendikten sonra yabancı iyonun V(V) ekstraksiyonuna etkisi incelendiğinde V(V)’in farklı iyonların varlığında diğer metallere yüksek verim ve yüksek ayırma faktörü ile ekstrakte edildiği 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür tuzunda diğer metallere ayrılabilirliğinin 1,3-didodesil imidazolyum bromür tuzuna göre %10 daha fazla olduğu tespit edilmiştir. V(V)’in Cr(VI), Co(II) ve Ni(II) metallere en fazla Cr(VI) metalinden ayrılabilirdiğini göstermektedir. 2007 yılında Cheng ve Kong tarafından yapılan çalışmada V(V)’in Fe(III), Cu(II), Ni(II) ve Co(II) den vanadyum(V) chromophore reaktif 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol (5-Br-PADAP) hidrojen peroksit varlığında ile reaksiyon temel alır. Seçicilik EDTA kullanarak bir maskeleyici ajanı olarak yükseltilmiştir. Vanadyum cevheri örneklerinde % 0,76 - 0,20 arasındaki göreceli bir sapma (MSB) ile tespit edildi ve vanadyum taşıyan kömür cevherlerinin belirlenmesi için başarıyla uygulanmıştır (Cheng and Kong 2007).

Sıyırma çözelti türünün V(V) geri kazanımına etkisi incelendiğinde NaOH çözelti türünün 1,3-didodesil ve 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür tuzları için Na_2CO_3 , sitrik asit ve AcO / AcONa tamponu ile karşılaştırıldığında sıyırma yönünden daha etkin bir çözelti türü olduğu tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada kullanılan sitrik asitin de NaOH gibi vanadyumun geri kazanımında oldukça etkili olduğu gözlemlenmiştir. Ancak NaOH ile daha yüksek verim elde edilmesi NaOH’in sıyırma amaçlı kullanımı için uygun görülmüştür. Aynı zamanda baz temelli bir sıyırma ajanının bazik bir ekstraktant olarak davranan simetrik imidazolyum bromür tuzları için daha uygun olması tezi literatür ile de uyumludur (Eyupoglu and Polat 2015).

Sıyırma çözelti türü konsantrasyonunun V(V) geri kazanımına etkisi incelendiğinde ise geri kazanım için kullanılan NaOH çözeltisinin konsantrasyonunun artışı ile V(V) geri kazanımının çalışılan aralıklarda artış gösterdiği daha sonra doygunluğa ulaştığı

ve konsantrasyon artışının devam etmesi ile birlikte çok az miktarda azalma olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmada sıyırma çözelti türü konsantrasyonunun artışı ile V(V)- PAR kompleksinin 1,3-ditetradesil imidazolyum bromür tuzundan daha fazla sıyrıldığı tespit edilmiştir. 2008 yılında Ahn ve Ahn tarafından yapılan çalışmada Solvent ekstraksiyon işlemi ile vanadyumun geri kazanılması amacıyla ekstraktant olarak bir tersiyer amin türevi olan ticari Alamine336 kullanarak bir çalışma yapılmıştır. Başlangıç çözeltisi pH'ı ve sülfat iyon konsantrasyonu gibi ekstraksiyon ve amonyak konsantrasyonu gibi sıyırma çözeltisine ait deneysel şartların etkileri vanadyum ekstraksiyonu üzerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen amonyak konsantrasyonunun sıyırma üzerine etkisi ile ilgili sonuçların elde ettiğimiz sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmüştür (Ahn and Ahn 2008).

Sonuç olarak simetrik imidazolyum tuzlarının solvent ekstraksiyon tekniği ile V(V) ekstraksiyonu ve sıyırılmasına dönük yapılan çalışmada olumlu ve oldukça yüksek verimlere haiz sonuçlar elde edilmiştir. Bu tez ile imidazolyum temelli iyonik sıvıların ekstraktif amaçla kullanımlarına bir boyut kazandırılmıştır. Ancak bilindiği üzere iyonik sıvılar oldukça geniş bir kimyasal bileşik ailesidirler ve dolayısıyla daha farklı iyonik sıvılar kullanılarak da literatüre yeni, çevre ile dost ve ekonomik ekstraktif ajanlar kazandırmak mümkün olacağı 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.
- Chakravarty, S., and Mishra, R.K. 1992. Extraction-Spectrophotometric Determination of Cadmium with N-Hydroxy-N,N'-Diphenylbenzamidine and 4-(2-Pyridylazo)Resorcinol. *Anal Sci* 8; 609-612.
- 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.
- Cheng, X.Z., and Kong, Y. 2007. Spectrophotometric determination of vanadium in carbonaceous shales (stone coal ores) using 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol. *Geostand Geoanal Res* 31; 353-359.
- 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, dipicolinatoxovanadium(V). *Coordin Chem Rev* 255; 2178-2192.
- Donegan, S. 2006. Direct solvent extraction of nickel at Bulong operations. *Miner Eng* 19; 1234-1245.
- El-Nadi, Y.A., Awwad, N.S., and Nayl, A.A. 2009. A comparative study of vanadium extraction by Aliquat-336 from acidic and alkaline media with application to spent catalyst. *Int J Miner Process* 92; 115-120.
- 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.
- Eyupoglu, V., and Polat, E. 2015. Evaluation of Cd(II) transport with imidazolium bromides bearing butyl and isobutyl groups as extractants from acidic iodide solutions by liquid-liquid solvent extraction. *Fluid Phase Equilibria* 394; 46-60.
- Fan, J., Fan, Y., Zhang, S., and Wang, J. 2011a. Extraction of Azo Dyes from Aqueous Solutions with Room Temperature Ionic Liquids. *Sep Sci Technol* 46; 1172-1177.
- Fan, J., Fan, Y.C., Zhang, S.L., and Wang, J.J. 2011b. Extraction of Azo Dyes from Aqueous Solutions with Room Temperature Ionic Liquids. *Separation Science and Technology* 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.
- Gavazov, K., Simeonova, Z., and Alexandrov, A. 2000. Extraction spectrophotometric determination of vanadium in natural waters and aluminium alloys using pyridyl azo resorcinol (PAR) and iodo-nitro-tetrazolium chloride (INT). *Talanta* 52; 539-544.
- Groysman, S., Villagran, D., Freedman, D.E., and Nocera, D.G. 2011. Dinitrogen binding at vanadium in a tris(alkoxide) ligand environment. *Chem Commun* 47; 10242-10244.
- 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.
- Guibal, E., Guzman, J., Navarro, R., and Revilla, J. 2003. Vanadium extraction from fly ash - Preliminary study of leaching, solvent extraction, and sorption on chitosan. *Sep Sci Technol* 38; 2881-2899.
- 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.
- Jayadas, S., and Reddy, M.L. 2002. Solvent extraction separation of vanadium(V) from multivalent metal chloride solutions using 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester. *J Chem Technol Biot* 77; 1149-1156.
- 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.
- Kasikov, A.G., Petrov, V.N., and Petrova, A.M. 2013. Extraction of vanadium(V) from acid solutions with octyl alcohol isomers. *Russ J Appl Chem* 86; 355-359.
- Kumar, J.R., Shin, S.M., Yoon, H.S., Nam, C.W., Chung, K.W., Lee, J.Y., and Park, J.T. 2014. Separation and Recovery of Vanadium from Synthetic Leach Liquor Solutions Containing Iron, Calcium, Sodium, Aluminum, and Manganese by the Solvent Extraction Technique. *Sep Sci Technol* 49; 819-828.

- 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.
- Marciniak, A. 2010. Influence of cation and anion structure of the ionic liquid on extraction processes based on activity coefficients at infinite dilution. A review. *Fluid Phase Equilibria* 294; 213-233.
- 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.
- Nghiem, L., Mornane, P., Potter, I., Perera, J., Cattrall, R., and Kolev, S. 2006. Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *Journal of Membrane Science* 281; 7-41.
- 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., Tunali, 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-aryl-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.
- 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.
- Stefanova, T.S., Simitchiev, K.K., and Gavazov, K.B. 2015. Liquid-liquid extraction and cloud point extraction for spectrophotometric determination of vanadium using 4-(2-pyridylazo)resorcinol. *Chem Pap* 69; 495-503.
- 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.
- Vichapong, J., Burakham, R., Srijaranai, S., and Grudpan, K. 2011. Room temperature imidazolium ionic liquid: A solvent for extraction of carbamates prior to liquid chromatographic analysis. *Talanta* 84; 1253-1258.
- Wang, M.Y., Xian, P.F., Wang, X.W., and Li, B.W. 2015. Extraction of Vanadium from Stone Coal by Microwave Assisted Sulfation Roasting. *Jom-Us* 67; 369-374.
- 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 transactions* 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 : Aydın ÇALKAP
Doğum Yeri : Çorum / Merkez
Doğum Tarihi : 05 / 07 / 1984
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce
Adres : Cami Mahallesi Adliye Lojmanları No:3 Eldivan/ÇANKIRI
Tel : 531 398 49 00
E-posta : fifty_corum@hotmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise	: Çorum Cumhuriyet Lisesi	1999-2002
Lisans	: Samsun O.M.Ü. Kimya Bölümü	2004-2008
Yüksek Lisans	: ÇKÜ FBE Kimya Anabilim Dalı	2012-2015

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

05.08.2010 tarihinden itibaren devlet memuru olarak görev yapmaktayım.