

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BİZMUT, KOBALT VE İTRİYUM İYONLARININ ÇOK  
DAMLACIKLI SIVI MEMBRAN SİSTEMİ İLE  
EKSTRAKSİYONUN İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**VOLKAN DEMİREL**

**DENİZLİ, ARALIK - 2023**

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**



**BİZMUT, KOBALT VE İTRİYUM İYONLARININ ÇOK  
DAMLACIKLI SIVI MEMBRAN SİSTEMİ İLE  
EKSTRAKSİYONUN İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**VOLKAN DEMİREL**

**DENİZLİ, ARALIK - 2023**

**Bu tez çalışması Destekleyen kuruluşu buraya yazınız tarafından Proje numarasını buraya yazınız nolu proje ile desteklenmiştir.**

**Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.**

**Volkan DEMİREL**

## ÖZET

### **BİZMUT, KOBALT VE İTRİYUM İYONLARININ ÇOK DAMLACIKLI SIVI MEMBRAN SİSTEMİ İLE EKSTRAKSİYONUN İNCELENMESİ**

#### **DOKTORA TEZİ**

**VOLKAN DEMİREL**

**PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. RAMAZAN DONAT)**

**DENİZLİ, ARALIK - 2023**

Bu doktora tez çalışmasında sıvı membran ayırma teknolojilerinin bir alt yöntemi olan Çok Damlacıklı Sıvı Membran (ÇDSM) sistemi ile Co(II), Bi(III) ve Y(III) metal iyonlarının ekstraksiyonu incelenmiştir. Çalışmalarda bahsi geçen metallerin sentetik çözeltileri kullanılmış ve taşıyıcı ligand olarak D2EHPA kimyasalı ile deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Metal iyonlarının donör fazdan önce membran faza sonra da membran fazdan akseptör faza taşınmaları ile ilgili mekanizmalar incelenmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Sistem parametre değişkenleri olarak farklı taşıyıcı ligand konsantrasyonu, donör ve akseptör faz kimyasal yapıları ve sistem sıcaklığı değerleri ile çalışmalar gerçekleştirilmiş, elde edilen veriler ile konsantrasyon değişim grafikleri oluşturulmuş ve kinetik parametreler hesaplanarak özetlenmiştir. Bunun yanında Mo(VI), Ni(II), Fe(III) ve Mn(II) gibi metal iyonlarının donör fazda varlığında taşınım mekanizmasının nasıl etkilendiği incelenmiş ve raporlanmıştır. Çalışılan her üç metal için farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneysel verilerden yararlanılarak Arrhenius grafikleri oluşturulmuş ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

**ANAHTAR KELİMELEER: BİZMUT, KOBALT, İTRİYUM, SIVI  
MEMBRAN, EKSTRAKSİYON**

## **ABSTRACT**

### **EXTRACTION OF BISMUTH, COBALT, AND YTTRIUM IONS WITH MULTI-DROPLET LIQUID MEMBRANE SYSTEM**

**PH. D THESIS**

**VOLKAN DEMİREL**

**PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE**

**CHEMISTRY**

**(SUPERVISOR: DOÇ. DR. RAMAZAN DONAT)**

**DENİZLİ, DECEMBER 2023**

In this PhD thesis, the extraction of Co(II), Bi(III), and Y(III) metal ions was investigated using the Multiple Droplet Liquid Membrane (MDLM) system, which is a sub-method of liquid membrane separation technologies. Synthetic solutions of the mentioned metals were used in the studies, and experimental work was conducted using D2EHPA as the carrier agent. The mechanisms of metal ion transfer from the donor phase to the membrane phase and from the membrane phase to the receiving phase were examined, and the results were evaluated. Different carrier agent concentrations, chemical structures of the donor and receiving phases, and system temperature values were employed as system parameter variables in the studies. Concentration change graphs were generated using the obtained data, and kinetic parameters were calculated and summarized. Additionally, the effect of the presence of metal ions such as Mo(VI), Ni(II), Fe(III), and Mn(II) in the donor phase on the transport mechanism was investigated and reported. Arrhenius plots were created using the experimental data conducted at different temperatures for each of the three metals, and activation energies were calculated.

**KEYWORDS: COBALT, BISMUTH, YTTRIUM, LIQUID MEMBRANE,  
EXTRACTION**

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
ŞEKİL LİSTESİ .....	v
TABLO LİSTESİ .....	vii
RESİM LİSTESİ.....	ix
SEMBOL LİSTESİ .....	x
ÖNSÖZ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	3
2.1 Kobalt.....	3
2.1.1 Kobaltın Tarihçesi ve Genel Bilgiler .....	3
2.1.2 Kobaltın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	5
2.1.3 Kobaltın Kullanım Alanları .....	7
2.1.4 Kobalt Bileşikleri.....	10
2.1.5 Kobaltın Ayrıştırılması ve Geri Kazanımının Önemi .....	11
2.1.6 Kobalt'ın Ekstraksiyonuyla İlgili Araştırmalar.....	11
2.2 Bizmut.....	15
2.2.1 Bizmut'un Tarihçesi ve Genel Bilgiler.....	15
2.2.2 Bizmut'un Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	16
2.2.3 Bizmut'un Kullanım Alanları .....	17
2.2.4 Bizmut Bileşikleri.....	19
2.2.5 Bizmut'un Ayrıştırılması ve Geri Kazanımının Önemi .....	20
2.2.6 Bizmut'un Ekstraksiyonu İle İlgili Araştırmalar .....	22
2.3 İtiryum .....	25
2.3.1 İtiryum'un Tarihçesi ve Genel Bilgiler .....	25
2.3.2 İtiryum'un Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	25
2.3.3 İtiryum'un Kullanım Alanları.....	27
2.3.4 İtiryum Bileşikleri .....	28
2.3.5 İtiryum'un Ayrıştırılması ve Geri Kazanımının Önemi .....	31
2.3.6 İtiryum'un Ekstraksiyonu İle İlgili Araştırmalar.....	32
2.4 Sıvı Membran Sistemlerinde Ekstraksiyon İşlemleri .....	36
2.4.1 Terminoloji ve Sınıflama.....	40
Modül Tasarım Konfigürasyonuna Göre Sınıflama.....	40
2.4.1.1 Hacimli Sıvı Membranlar .....	41
2.4.1.2 Destekli veya Sabitlenmiş Sıvı Membranlar.....	43
2.4.1.3 Emülsiyon Sıvı Membranlar .....	47
2.4.2 Sıvı Membranlarda taşınım mekanizmaları .....	50
2.4.2.1 Basit Taşınım .....	50
2.4.2.2 Taşıyıcı Ligand Destekli Kolaylaştırılmış Taşınım .....	52
2.4.2.3 Kolaylaştırılmış Proton Taşıma (FPT) Reaksiyonu .....	53
2.4.2.4 Kolaylaştırılmış Taşıma Nükleofilik Katılma Reaksiyonu (NAR).....	54
2.4.2.5 Kolaylaştırılmış Taşıma Pi ( $\pi$ ) Kompleksleşme Reaksiyonu .....	56
2.4.2.6 Elektrokimyasal Reaksiyon Aracılığıyla Kolaylaştırılmış Taşıma .....	57
2.4.2.7 Eşzamanlı Karşı Taşıma veya Eştaşım.....	57

2.4.2.8 Aktif Taşınım .....	58
<b>3. YÖNTEM .....</b>	<b>60</b>
3.1 Materyal .....	60
3.1.1 Co(II) İyonlarının Ekstraksiyonunda Kullanılan Çözeltiler .....	60
3.1.2 Bi(III) İyonlarının Ekstraksiyonunda Kullanılan Çözeltiler .....	60
3.1.3 Y(III) Ekstraksiyonunda Kullanılan Çözeltiler .....	61
3.1.4 Diğer Metal İyonlarının Çözeltileri .....	62
3.2 Taşıyıcı Ligand Türlerinin Seçimi .....	63
3.2.1 Co(II) Ekstraksiyonu İçin Taşıyıcı Ligand Seçimi .....	63
3.2.2 Bi(III) Ekstraksiyonu İçin Taşıyıcı Ligand Seçimi .....	63
3.2.1 Y(III) Ekstraksiyonu İçin Taşıyıcı Ligand Seçimi .....	65
3.3 Kullanılan Cihazlar .....	65
3.4 Çok Damlacıklı Sıvı Membran Sistemi .....	67
3.5 ÇDSM Sistemi ile Taşınımı Araştırılan Metaller İçin Analiz Yöntemleri .....	68
3.5.1 Co(II) İyonlarının Spektrofotometrik Tayini .....	68
3.5.2 Bi(III) Ekstraksiyonu İçin Analiz Yöntemi .....	71
3.5.3 Y(III) Ekstraksiyonu İçin Analiz Yöntemi .....	72
3.6 Kinetik Hesaplamalar .....	73
<b>4. BULGULAR .....</b>	<b>76</b>
4.1 Co(II) İyonlarının Ekstraksiyonu .....	76
4.1.1 Taşıyıcı Ligand Konsantrasyonunun Co(II) İyonlarının Ekstraksiyon Mekanizması Üzerine Etkisi .....	76
4.1.2 Donör Faz pH Değerinin Co(II) İyonlarının Ekstraksiyon Mekanizmasına Üzerine Etkisi .....	80
4.1.3 Sistem Sıcaklığının Co(II) İyonlarının Ekstraksiyon Mekanizması Üzerine Etkisi .....	85
4.1.4 Donör Fazdan Co(II) İyonlarının Ekstraksiyonunda Farklı Metal İyonlarının Etkisi .....	89
4.2 Bi(III) İyonlarının Ekstraksiyonu .....	93
4.2.1 Taşıyıcı Ligand Konsantrasyonunun Bi(III) İyonlarının Ekstraksiyonuna Olan Etkisi .....	93
4.2.2 Akseptör Faz Konsantrasyonunun Bi(III) İyonlarının Ekstraksiyon Mekanizması Üzerine Etkisi .....	97
4.2.3 Sistem Sıcaklığının Bi(III) İyonlarının Ekstraksiyon Mekanizması Üzerine Etkisi .....	101
4.2.4 Donör Fazda Farklı Metal İyonlarının Varlığında Bi(III) İyonlarının Ekstraksiyon Mekanizması Üzerine Etkisi .....	106
4.3 Y(III) İyonlarının Ekstraksiyonu .....	108
4.3.1 Taşıyıcı Ligand Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Mekanizması Üzerine etkisi .....	108
4.3.2 Donör Faz pH Değerinin Y(III) İyonlarının Ekstraksiyon Mekanizmasına Üzerine Etkisi .....	113
4.3.3 Sistem Sıcaklığının Y(III) İyonlarının Ekstraksiyon Mekanizması Üzerine Etkisi .....	117
4.3.4 Donör Fazda Farklı Metal İyonlarının Varlığında Y(III) İyonlarının Ekstraksiyon Mekanizması Üzerine Etkisi .....	122
<b>5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER .....</b>	<b>125</b>
<b>6. KAYNAKLAR .....</b>	<b>146</b>
<b>7. ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>161</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

<b>Şekil 2.1:</b> Sıvı membran sistemlerinin üç konfigürasyonu: Hacimli sıvı membranlar (BLM), Destekli sıvı membranlar (immobilize) (SLM veya ILM) ve Emülsiyon (ELM) sıvı membranlar (Kislik 2009).....	41
<b>Şekil 2.2:</b> Hacimli sıvı membranlarda (BLM) taşınımı incelemek için kullanılan dört hücre tipi, A(Donör Faz), B(Sıvı Membran), C(akseptör faz) .....	42
<b>Şekil 2.3:</b> Destekli sıvı membran şeması. ....	45
<b>Şekil 2.4:</b> Destekli sıvı membran konfigürasyonları, a (Düz levha destekli sıvı membran), b (boş fiber destekli sıvı membran).....	46
<b>Şekil 2.5:</b> Sıvı membranlar aracılığıyla taşınım sistemlerinin şematik mekanizmaları. S, taşınacak madde; A, birlikte taşınan anyonlar; E sıvı membran, F besleme çözeltisi ve R akseptör çözelti. ....	51
<b>Şekil 3.1:</b> Bazı taşıyıcı ligandların molekül yapıları .....	64
<b>Şekil 3.2:</b> Metal iyonlarının taşıyıcı ligand ile reaksiyonu ve sıvı membran yapısı üzerinde taşınımı (M: metal iyonu) .....	65
<b>Şekil 3.3:</b> D2EHPA dimerik molekül yapısı.....	65
<b>Şekil 3.4:</b> ÇDSM düzeneği (M: Organik faz, D: Donör faz, A: Akseptör faz, P: Pompa, T: Termostat). ....	67
<b>Şekil 3.5:</b> Çözeltideki etil alkol oranına göre sınırlayıcı SCN konsantrasyon grafiği .....	69
<b>Şekil 3.6:</b> Farklı konsantrasyonlarda Co(II) çözeltileri ile 325 nm’de yapılan UV-VIS absorbans ölçüm kalibrasyon grafiği .....	71
<b>Şekil 3.7:</b> Farklı konsantrasyonlarda Bi(III) çözeltileri ile 455 nm’de yapılan UV-VIS absorbans ölçüm kalibrasyon grafiği .....	72
<b>Şekil 3.8:</b> Farklı konsantrasyonlarda Y(III) çözeltileri ile 655 nm’de yapılan UV-VIS absorbans ölçüm kalibrasyon grafiği .....	73
<b>Şekil 4.1:</b> Beş farklı D2EHPA derişimi ile her üç fazdaki Co(II) iyonları derişiminin zamanla değişim grafikleri. a) Donör faz b) Akseptör faz c) Membran fazı .....	78
<b>Şekil 4.2:</b> Beş farklı D2EHPA derişimi için zamana karşı $\ln(C_o/C_e)$ grafiği. ..	79
<b>Şekil 4.3:</b> Farklı donör faz pH seviyelerinde her üç fazdaki Co(II) iyonları derişiminin zamanla değişim grafikleri. a) Donör faz b) Akseptör faz c) Membran fazı .....	82
<b>Şekil 4.4:</b> Farklı donör faz pH değerleri için zamana karşı $\ln(C_o/C_e)$ grafiği... 83	
<b>Şekil 4.5:</b> Farklı sistem sıcaklıklarında her üç fazdaki Co(II) iyonları derişiminin zamanla değişim grafikleri. a) Donör faz b) Akseptör faz c) Membran fazı. ....	87
<b>Şekil 4.6:</b> Farklı sistem sıcaklıkları için zamana karşı $\ln(C_o/C_e)$ grafiği. ....	87
<b>Şekil 4.7:</b> Arrhenius denkleminin grafiksel gösterimi.....	88
<b>Şekil 4.8:</b> Farklı metal iyonlarının donör fazda varlığında her üç fazdaki Co(II) iyonları derişiminin zamanla değişim grafikleri, (a) Donör faz b) Akseptör faz c) Membran fazı. ....	91
<b>Şekil 4.9:</b> Donör fazda farklı metal iyonlarının varlığında zamana karşı $\ln(C_o/C_e)$ grafiği. ....	91

<b>Şekil 4.10:</b> Beş farklı D2EHPA derişimi ile her üç fazdaki Bi(III) iyonları derişiminin zamanla değişim grafikleri. a) Donör faz b) Akseptör faz c) Membran fazı .....	95
<b>Şekil 4.11:</b> Beş farklı D2EHPA derişimi için zamana karşı $\ln(C_o/C_e)$ grafiği. ....	96
<b>Şekil 4.12:</b> Farklı akseptör faz $H_2SO_4$ konsantrasyonlarında her üç fazdaki Co(II) iyonları derişiminin zamanla değişim grafikleri a) Donör faz b) Akseptör faz c) Membran fazı. ....	99
<b>Şekil 4.13:</b> Farklı akseptör faz $H_2SO_4$ konsantrasyonları için zamana karşı $\ln(C_o/C_e)$ grafiği. ....	100
<b>Şekil 4.14:</b> Farklı sistem sıcaklıklarında her üç fazdaki Bi(III) iyonları derişiminin zamanla değişim grafikleri. a) Donör faz b) Akseptör faz c) Membran faz. ....	103
<b>Şekil 4.15:</b> Farklı sistem sıcaklıkları için zamana karşı $\ln(C_o/C_e)$ grafiği. ....	104
<b>Şekil 4.16:</b> Arrhenius denkleminin grafiksel gösterimi. ....	105
<b>Şekil 4.17:</b> Farklı metal iyonlarının donör fazda varlığında her üç fazdaki Bi(III) iyonları derişiminin zamanla değişim grafikleri. a) Donör faz b) Akseptör faz c) Membran fazı. ....	106
<b>Şekil 4.18:</b> Farklı metal iyonlarının donör fazda varlığında zamana karşı $\ln(C_o/C_e)$ grafiği. ....	108
<b>Şekil 4.19:</b> Farklı taşıyıcı ligand konsantrasyonlarında her üç fazdaki Y(III) iyonları derişiminin zamanla değişim grafikleri. a) Donör faz b) Akseptör faz c) Membran fazı. ....	110
<b>Şekil 4.20:</b> Farklı taşıyıcı ligand konsantrasyonlarında zamana karşı $\ln(C_o/C)$ grafiği. ....	111
<b>Şekil 4.21:</b> Farklı donör faz pH değerlerinde her üç fazdaki Y(III) iyonları derişiminin zamanla değişim grafikleri. a) Donör faz b) Akseptör faz c) Membran fazı. ....	115
<b>Şekil 4.22:</b> Farklı donör faz pH değerlerinde zamana karşı $\ln(C_o/C)$ grafiği. ....	115
<b>Şekil 4.23:</b> Farklı sistem sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneyler için her üç fazdaki Y(III) iyonları derişiminin zamanla değişim grafikleri. a) Donör faz b) Akseptör faz c) Membran fazı. ....	119
<b>Şekil 4.24:</b> Farklı sistem sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneyler için zamana karşı $\ln(C_o/C)$ grafiği. ....	119
<b>Şekil 4.25:</b> Arrhenius denkleminin grafiksel gösterimi. ....	120
<b>Şekil 4.26:</b> Farklı metal iyonlarının donör fazla varlığında gerçekleştirilen deneyler için her üç fazdaki Y(III) iyonları derişiminin zamanla değişim grafikleri. a) Donör faz b) Akseptör faz c) Membran Fazı .....	124
<b>Şekil 4.27:</b> Farklı metal iyonlarının donör fazla varlığında gerçekleştirilen deneyler için zamana karşı $\ln(C_o/C)$ grafiği. ....	124

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 3.1:</b> Bazı taşıyıcı ligandların fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	64
<b>Tablo 3.2:</b> Değişen konsantrasyonlarda SCN ve alkol-su karışımları içinde kobalt tiyosiyinat kompleksinin bozunma dereceleri (Uri 1947)....	70
<b>Tablo 3.3:</b> Farklı konsantrasyonlarda Co(II) çözeltileri ile 325 nm’de yapılan UV-VIS absorbands ölçüm sonuçları .....	70
<b>Tablo 3.4:</b> Farklı konsantrasyonlarda Bi(III) çözeltileri ile 455 nm’de yapılan UV-VIS absorbands ölçüm sonuçları .....	71
<b>Tablo 3.5:</b> Farklı konsantrasyonlarda Y(III) çözeltileri ile 655 nm’de yapılan UV-Vis absorbands ölçüm sonuçları .....	73
<b>Tablo 4.1:</b> Beş farklı D2EHPA derişimi için donör, organik ve akseptör fazdaki Co(II) iyonları derişiminin zamanla değişimine ait veriler.	77
<b>Tablo 4.2:</b> Farklı D2EHPA konsantrasyonlarında Co(II) iyonlarının ekstraksiyonuna ait kinetik veriler .....	79
<b>Tablo 4.3:</b> Farklı donör faz pH seviyelerinde donör, organik ve akseptör fazdaki Co(II) iyonları derişiminin zamanla değişimine ait veriler.	81
<b>Tablo 4.4:</b> Farklı donör faz pH değerleri için Co(II) iyonlarının ekstraksiyonuna ait kinetik verileri. ....	83
<b>Tablo 4.5:</b> Farklı sistem sıcaklıklarında donör, organik ve akseptör fazdaki Co(II) iyonları derişiminin zamanla değişimine ait veriler. ....	86
<b>Tablo 4.6:</b> Farklı sistem sıcaklıkları için Co(II) iyonlarının ekstraksiyonuna ait kinetik verileri .....	88
<b>Tablo 4.7:</b> Farklı metal iyonlarının donör fazda varlığında organik ve akseptör fazdaki Co(II) iyonları derişiminin zamanla değişimine ait verileri. ....	90
<b>Tablo 4.8:</b> Beş farklı D2EHPA derişimi için donör, organik ve akseptör fazdaki Bi(III) iyonları derişiminin zamanla değişimine ait veriler. ....	94
<b>Tablo 4.9:</b> Farklı D2EHPA konsantrasyonlarında Bi(III) iyonlarının ekstraksiyonuna ait kinetik verileri. ....	96
<b>Tablo 4.10:</b> Farklı akseptör faz H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonlarında donör, organik ve akseptör fazdaki Bi(III) iyonları derişiminin zamanla değişimine ait veriler. ....	98
<b>Tablo 4.11:</b> Farklı akseptör faz H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonları için Bi(III) iyonlarının ekstraksiyonuna ait kinetik veriler.....	100
<b>Tablo 4.12:</b> Farklı sistem sıcaklıklarında donör, organik ve akseptör fazdaki Bi(III) iyonları derişiminin zamanla değişimine ait veriler. ....	102
<b>Tablo 4.13:</b> Farklı sistem sıcaklıkları için Bi(III) iyonlarının ekstraksiyonuna ait kinetik verileri. ....	104
<b>Tablo 4.14:</b> Donör fazda farklı metal iyonlarının varlığında organik ve akseptör fazdaki Bi(III) iyonları derişiminin zamanla değişimine ait veriler. ....	107
<b>Tablo 4.15:</b> Farklı taşıyıcı ligand konsantrasyonlarında donör, organik ve akseptör fazdaki Y(III) iyonları derişiminin zamanla değişimine ait veriler. ....	109

<b>Tablo 4.16:</b> Farklı taşıyıcı ligand konsantrasyonları için Y(III) iyonlarının ekstraksiyonuna ait kinetik verileri. ....	111
<b>Tablo 4.17:</b> Farklı donör faz pH değerlerinde donör, organik ve akseptör fazdaki Y(III) iyonları derişiminin zamanla değişimine ait verileri. ....	114
<b>Tablo 4.18:</b> Farklı donör faz pH değerleri için Y(III) iyonlarının ekstraksiyonuna ait kinetik verileri. ....	116
<b>Tablo 4.19:</b> Farklı sistem sıcaklıklarında geręekleřtirilen deneyler için donör, organik ve akseptör fazdaki Y(III) iyonları derişiminin zamanla değişimine ait verileri. ....	118
<b>Tablo 4.20:</b> Farklı sistem sıcaklıklarında geręekleřtirilen deneyler için Y(III) iyonlarının ekstraksiyonuna ait kinetik veriler. ....	120
<b>Tablo 4.21:</b> Donör fazda farklı metal iyonlarının varlığında geręekleřtirilen deneyler için donör, organik ve akseptör fazdaki Y(III) iyonları derişiminin zamanla değişimine ait veriler. ....	123

## RESİM LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Resim 3.1:</b> UV-VIS Spektrofotometri cihazı .....	66
<b>Resim 3.2:</b> Kreostat cihazı.....	66
<b>Resim 3.3:</b> Peristatik pompa cihazı. ....	66
<b>Resim 3.4:</b> pH metre cihazı. ....	66
<b>Resim 3.5:</b> Çok damlacıklı sıvı membran sistemi (ÇDSM).....	68

## SEMBOL LİSTESİ

<b>ÇDSM</b>	: Çok Damlacıklı Sıvı Membran Sistemi
<b>HFSLM</b>	: Delikli Lif Destekli Sıvı Membran
<b>LM</b>	: Sıvı Membran
<b>SX</b>	: Solvent Ekstraksiyonu
<b>ELM</b>	: Emülsiyon Sıvı Membran
<b>BLM</b>	: Hacimli Sıvı Membran
<b>SLM</b>	: Destekli Sıvı Membran
<b>B12</b>	: Kobalamin
<b>HNO<sub>3</sub></b>	: Nitrik asit
<b>HCl</b>	: Hidroklorik asit
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	: Sülfürik asit
<b>NH<sub>4</sub>SCN</b>	: Amonyum tiyosiyanat
<b>KSCN</b>	: Potasyum tiyosiyanat
<b>KIO<sub>3</sub></b>	: Potasyum iyodat
<b>NaOH</b>	: Sodyum Hidroksit
<b>H<sub>2</sub>O</b>	: Su
<b>CYANEX 272</b>	: Bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfinik asit
<b>CYANEX 301</b>	: 2,4,4-trimetilpentil ditiyofosfinik asit
<b>CYANEX 921</b>	: Trioktil fosfin oksit
<b>TEA</b>	: Trietanolamin
<b>SPAN 80</b>	: Sorbitan monooleat
<b>HEH(EHP)</b>	: 2-etilhegzilfosfonik asit mono-2-etilhegzil ester
<b>BEHPA</b>	: Bis(2-etilhegzil) fosfinik asit
<b>TIOA</b>	: tri-izooksitilamin
<b>D2EHPA</b>	: Di(2-etilhegzil) fosforik asit
<b>TBP</b>	: Tri-n-bütil-fosfat
<b>TOPO</b>	: Tri-n-oktilfosfin oksit
<b>TOA</b>	: Trioktil amin
<b>ARSENZO III</b> fenilarsenik asit]	: 1,8-dihidroksinaftalen-3,6-disülfonik asit-2,7-bis [(azo-2) -

## ÖNSÖZ

Doktora eğitimim ve tez çalışmalarım süresince bana her türlü desteği sunan, değerli deneyimleri ile yol gösteren ve rehberlik eden saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Razaman DONAT'a ve Pmukkale Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümüne sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarım esnasında işyerinin laboratuvar imkanlarını sınırsız şekilde kullanmama izin veren, çalışmalarımın ilerleyişinde bana motivasyon sağlayan ve hiçbir desteğini esirgemeyen değerli işverenim Beyza ÇAPUTÇU'ya teşekkürlerimi borç bilirim.

Hem ders hem de deneysel çalışmalarım sırasında onlarla geçireceğim zamandan taviz verdiğim halde hem eğitim hem iş hayatımda her zaman manevi desteklerini ve sevgilerini benden esirgemeyen sevgili eşim Aslı DEMİREL ve biricik oğlum Hasan Tuna DEMİREL'e teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca benden sevgisini ve fedâkarlıklarını esirgemeyen, eğitim hayatımın en büyük destekçisi, kariyer ve eğitimim için her türlü zorluğa katlanarak bana maddi manevi destek sağlayan sevgili annem Ayşe DEMİREL'e teşekkürlerimi sunarım.

Yeteneklerine ve zekasına her zaman hayran kaldığım, başarılarımı her zaman kutlayan ve benimle gurur duyan rahmetli babam Hasan DEMİREL'i burada rahmetle anmayı ve teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

# 1. GİRİŞ

Birçok metalin yaşam ve ekosistemler için doğru konsantrasyonlarda kullanımını oldukça önemlidir. Ancak bazı metal türlerinin kronik düşük maruziyeti çevresel ve sağlık üzerinde ciddi etkilere yol açabilmektedir (Othman ve diğ. 2004). Benzer şekilde, aynı metallerin aşırı miktarda zehirli (toksik) olabileceği bilinmektedir. Başlıca metal tehditleri kurşun, arsenik, kadmiyum ve civa gibi ağır metallerle ilişkilidir. Birçok organik kirleticinin aksine özellikle göl, körfez veya deniz tortularında ağır metaller çevre ortamında birikmektedir. Metaller aynı zamanda bir çevre bileşeninden diğerine taşınabilir, bu da sınırlama ve bertaraf sorununu karmaşık hale getirebilmektedir (Wang ve diğ. 2009).

Küresel olarak, hızla artan sanayileşme ve kentleşme, topraklarda daha yüksek konsantrasyonlarda ağır metallerin birikmesine neden olmaktadır. Yüksek düzeyde kirlenmiş topraklar, muhtemelen toprak verimliliği üzerindeki olumsuz metal etkileri nedeniyle diğer birçok toprak özelliğiyle birlikte tarıma uygun olmaktan çıkmıştır. Ayrıca, tarımsal ürünlere ağır metallerin alınması ve daha sonra kontamine edilmiş tarım ürünlerinin tüketilmesi, savunmasız insan sağlığı için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Bu nedenlerle, toprakların metal kirliliğiyle ilgili çeşitli yönlerine dikkat etmek için büyük bir çaba sarf edilmektedir. Ayrıca, bazı metallerin bakteri ve bitkiler için besin değeri de tartışma konusudur. Bu güncel tartışmaların, politikacılar ve halk tarafından çeşitli tarımsal ekosistemler ile insan sağlığı programı için metal toksisitesi yönetim seçeneklerini stratejik hale getirmeye yardımcı olabileceği düşünülmektedir (Zaidi ve diğ. 2012, Zhang ve Wang 2020).

Ağır metaller, çevre bozulması ve insan yaşam kalitesiyle yakından ilişkilidir ve bu nedenle dünya genelinde endişeye ol açmaktadır. Birçok ülke, ağır metal kirliliğini izlemek ve azaltmak için çeşitli antlaşmalar imzalamaktadır. Dahası, bu araştırma alanı, yaşam üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle giderek daha fazla bilimsel ilgi görmektedir; metallerin hayvan ve bitki hücrelerinde biriktiği ve ciddi olumsuz etkilere yol açtığı birçok araştırma sonucunda da kanıtlanmıştır (Vareda ve diğ. 2019). Ağır metallerin hava, su ve toprak aracılığıyla taşınması da araştırmaların önemli bir konusu olmuştur. Bazı durumlarda kirliliğin küresel ölçeğe ulaştığı tespit



edilmiştir. Başka bir ilgili araştırma konusu, metal kirliliğinin izlenmesi ve kritik seviyelerin ve yüklerin tahmin edilmesidir ve bu, Avrupa Birliği'nin Tehlikeli Maddeler Direktifi, ABD Çevre Koruma Ajansı, AB Hava Kalitesi Çerçeve Direktifi ve Dünya Sağlık Örgütü gibi kurumların ulusal ve uluslararası düzenlemelere gitmelerine neden olmaktadır (Wang ve diğ. 2009).

Çevre kirliliğine, özellikle de su kirliliğine yol açan ve endüstriyel uygulamalar açısından önemli bazı metallerin ve bileşiklerin uzaklaştırılması için çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Bu tekniklerin kullanıldığı ayırma ve saflaştırma proseslerinde, toksik metallerin seçimli olarak ayrılması ve uzaklaştırılması çok önemlidir (Durmaz ve diğ. 2016, Vardhan ve diğ. 2019).

Ağır metallerin ayırma-saflaştırma gereksinimlerine ek olarak ticari önemi olan ve kullandıkları alanlardan ya da kontamine şekilde doğaya karışmış olan metallerin ayrılması/saflaştırılması konusu da güncel araştırmaların en önemli konularındandır. Metallerin diğer safsızlıklardan arındırılarak tekrar kullanılabilir düzeyde toplanabilmesi ve ayrıştırılması birçok araştırmanın ana konusu haline gelmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Kobalt

#### 2.1.1 Kobaltın Tarihçesi ve Genel Bilgiler

Kobalt bileşikleri, camın renklendirilmesinde en az 4000 yıldır kullanılmaktadır, ancak 1914'e kadar neredeyse hiç kobalt metali üretilmemiştir (Nicholls 2013). Kobalt 1742 yılında İsveçli kimyager Brandt tarafından ilk kez izole edilmiş ve bir element olarak tanınmıştır (Hamilton 1994). Kobaltın metaller üzerine elektrokaplaması 19. yüzyılın ortalarında başlamıştır; 20. yüzyılın ilk on yılında kobaltın çeliklerde ve diğer alaşımlarda kullanışlılığı anlaşılmaya başlamıştır. 1917'de Honda, kobalt içeren manyetik çelik keşfini duyurmuş ve 1935'te Alnico serisi manyetik alaşımlar (Al, Ni, Fe ve Co) geliştirilmiştir (Nicholls 2013).

Kobaltın, Mısır ve Persya'da M.Ö. 2000 civarında seramik, mücevher ve cam için mavi renklendirici olarak kullanımı başlamıştır ve günümüzde kobalt, Danimarka porseleninde mavi sırn önemli bir bileşenidir. Leonardo Da Vinci, kobaltın parlak mavi pigmentini yağlı boya olarak kullanan ilk sanatçılardan biridir. Ming Hanedanı seramiklerinde ve 15. yüzyıldaki Venedik camlarında mavi pigmentin içinde kobalt bulunmasına rağmen, daha önceleri mavi pigmentin çoğunluğunu bakır oluşturmuştur. 1920'lerde, kobaltın tungsten karbidi sert bir maddeye bağlayabilme keşfi, bu sert metalin yüksek hızlı matkaplar ve kesici araçlar gibi çeşitli önemli endüstriyel uygulamalarda kullanılmasını başlatmıştır. Kobalt, 1930'larda geliştirilen ilk kalıcı manyetik alaşım olan alnico'nun bir bileşeniydi. Kobaltın kullanımı II. Dünya Savaşı'ndan bu yana hızla artmış ve 1980'lerin ortalarında en yüksek üretim seviyesine ulaşmıştır. 1980'lerde önemli güç ve boyut avantajlarına sahip nadir toprak kobalt miktatıslarının geliştirilmesi, elektrik ve elektronik cihazların küçültülmesine katkıda bulunmuştur (Barceloux ve Barceloux 1999, Hawkins 2001).

Kobalt, hayvan beslenmesinde önemli bir iz elementidir. Kobalt eksikliği olan otlaklarda otlayan geviş getiren hayvanlar, geri kalmış büyüme, iştah kaybı ve kansızlık gibi belirtiler gösterir. Bu belirtilerin hızlı bir şekilde iyileşmesi, hayvanlara

kobalt takviyeli bir diyet verilmesiyle gerçekleşir. Kobalt tuzları, hayvanlar için özellikle toksik kabul edilmez, ancak insanlarda yeterince büyük dozlarda kullanıldığında sindirim sistemi tahrişine ve bulantı, kusma ve ishale neden olabilir. Ancak, kobaltın küçük miktarları, kansızlık tedavisinde çok değerlidir. Karaciğerde 1926'da pernisiyöz anemi faktörünün keşfi, çok kısa bir süre sonra kobalt içerdiği gösterilen B12 vitamini keşfine yol açmıştır (Minot ve Murphy 1926, Nicholls 2013).

Vitamin B12, siyanokobalamin olarak adlandırılan bileşiktir, kobaltın +3 oksidasyon durumunu içerir. Porphyrine benzeyen bir yapıya sahiptir, ancak dört pirrol halkası yerine dört pirolin halkası bulunur. Kobalt atomu, beş azot atomu (dördü pirolin halkalarından ve biri benzimidazol halkasından) ve bir siyanür grubunun bir karbon atomu tarafından oktahedral olarak çevrilidir. Siyanür grubu başka anyonlarla da değiştirilebilir; örneğin, B12 vitamini hidroskobalamin ise, vitamin B12a'nın nitritkobalamin olduğu söylenebilir (Whipple ve diğ. 1920, Nicholls 2013).

Kobalt bileşiklerinin bazı antibiyotikler üzerinde sinerjetik etkileri de vardır. Özellikle penisilin üzerinde; büyük dozlarda penisilin kullanımı sadece sütte antibiyotik varlığına neden olduğunda, kobalt, memede iltihaplanma olan mastit (sığır meme iltihabı) tedavisinde penisilin'e eklenir (Nicholls 2013).

Kobalt, insan sağlığında hem faydalı hem de zararlı etkilere sahiptir (Paustenbach ve diğ. 2013). Kobalt, insan sağlığını korumak için önemli olan B12 vitamini içinde yer aldığından dolayı insanlar için faydalıdır. Kobalt (0.16-1.0 mg kobalt  $kg^{-1}$  vücut ağırlığı) özellikle hamile kadınlarda, anemi (normalden az sayıda kırmızı kan hücresi) tedavisinde kullanılmıştır çünkü kırmızı kan hücrelerinin üretimine neden olur. Kobalt ayrıca sağlıklı insanlarda kırmızı kan hücresi üretimini artırır, ancak sadece çok yüksek maruziyet seviyelerinde etkilidir. Kobalt aynı zamanda sığır ve koyun gibi çeşitli hayvanların sağlığı için de önemlidir. İnsanlar ve hayvanlar, çevrede normal olarak bulunan kobalt seviyelerine maruz kaldığında zarar görmez (Faroon ve Keith 2004, Osman ve diğ. 2021).

Ancak, vücuda fazla miktarda kobalt alındığında zararlı sağlık etkileri ortaya çıkabilir. Bir kişinin altı saat boyunca normalde havada bulunan konsantrasyonun yaklaşık 100.000 katı olan 0.038 mg kobalt  $m^{-3}$  oranında havayı soluduğu durumlarda solunum sorunları yaşanmıştır. İş yerinde 0.003 mg kobalt  $m^{-3}$ 'ye maruz kalan kişilerde astım, zatürre ve hırıltılı solunum gibi ciddi akciğer etkileri görülmüştür. İş yerinde

0.007 mg kobalt m<sup>-3</sup>'ye maruz kalan kişilerde ise kobalta karşı alerjiler gelişmiş ve bunun sonucunda astım ve cilt döküntüleri oluşmuştur. Bununla birlikte, genel halk ve işçiler bu etkilere neden olan aynı tür veya miktarda kobalt tozuna muhtemelen maruz kalmamaktadır (Faroon ve Keith 2004, Simonsen ve diğ. 2012).

### 2.1.2 Kobaltın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kobalt, demir ve nikel gibi özelliklere sahip doğal olarak bulunan bir elementtir. Atom numarası 27'dir. Kobaltın sadece bir stabil izotopu vardır ve bu izotopun atom ağırlığı 59'dur. Bir elementin içerdiği nötron sayısına bağlı olarak farklı ağırlıklara sahip birkaç farklı formu, yani izotopları olabilir. Dolayısıyla, bir elementin izotopları farklı atom ağırlıklarına (proton ve nötron sayısı) sahip olmasına rağmen, atom numarası (proton sayısı) aynı kalır. Bununla birlikte, kobalt-60 ve kobalt-57 olmak üzere birçok kararsız veya radyoaktif izotop vardır. Co-60 veya <sup>60</sup>Co ve Co-57 veya <sup>57</sup>Co olarak da yazılır ve kobalt altmış ve kobalt elli yedi olarak okunur. Kobaltın tüm izotopları kimyasal olarak aynı davranır ve dolayısıyla çevrede aynı kimyasal davranışa ve vücut üzerinde aynı kimyasal etkilere sahip olur. Ancak, izotopların farklı ağırlıkları vardır ve radyoaktif izotopların yarı ömürleri ve verdikleri radyasyonun doğası gibi farklı radyoaktif özellikleri bulunur. Bir kobalt izotopunun yarı ömrü, o izotopun yarıdan fazlasının radyasyon yayması ve farklı bir izotopa dönüşmesi için geçen süredir. Radyoaktif izotoplar, radyoaktif bozunma olarak adlandırılan bir süreçle sürekli olarak farklı izotoplara dönüşmektedir. Yeni izotop farklı bir element olabilir veya aynı element fakat farklı bir kütleyle sahip olabilir (Betteridge 1980, Faroon ve Keith 2004).

Kobalt periyodik tabloda demir ve nikel arasında yer almaktadır. Kobaltın yoğunluğu 8.85 gcm<sup>-3</sup>'dür ve bu, nikel (8.902) benzerdir. Kobalt ferromanyetiktir ve oda sıcaklığında başlangıç geçirgenliği 68, maksimum geçirgenliği 245 ve Curie sıcaklığı 1121°C (2050°F) olarak gözlenir, bu değer demirden (770°C veya 1418°F) veya nikelten (358°C veya 676°F) daha yüksektir. Diğer önemli fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir (Davis 2000):

- Erime noktası: 1493°C (2719°F)
- Kaynama noktası: 3100°C (5612°F)

- Isıl genleşme katsayısı: Oda sıcaklığında  $13.8 \mu\text{m m}^{-1}\text{K}^{-1}$
- Özgül ısı: Oda sıcaklığında  $0.414 \text{ kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$
- Termal iletkenlik: Oda sıcaklığında  $69.04 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$
- Elektrik iletkenliği:  $20^\circ\text{C}$ 'de (%27.6 IACS) ( $68^\circ\text{F}$ )
- Elektrik direnci:  $20^\circ\text{C}$ 'de  $52.5 \text{ n}\Omega \text{ m}$  ( $68^\circ\text{F}$ )
- Koersif kuvvet:  $8.9 \text{ Oe}$  ( $708 \text{ A m}^{-1}$ )
- Miknatıslanma doygunluğu:  $1.87 \text{ T}$  ( $18.7 \text{ kG}$ )
- Kalan manyetizasyon:  $0.49 \text{ T}$  ( $4900 \text{ G}$ ) (Davis 2000).

Kobalt doğada oldukça yaygın ancak dağılmış bir formda bulunur ve birçok kaya, kömür, toprak, bitki örtüsü ve manganez açısından zengin deniz altı yapılarında eser miktarlarda tespit edilebilir. Bununla birlikte kobalt kaynakları, genellikle daha bol veya daha değerli bakır ve nikel, ayrıca çinko, kurşun, platin grubu metaller ve diğer metallerin yan ürünü olarak ortaya çıkmaktadır (Davis 2000).

Kobalt doğal olarak kayalar, toprak, su, bitkiler ve hayvanlarda daha düşük miktarlarda bulunur. Kobalt ayrıca meteorlarda da bulunur. Elementel kobalt, sert, gümüşü gri bir metaldir. Bununla birlikte, kobalt genellikle oksijen, kükürt ve arsenik gibi diğer elementlerle birleşmiş halde çevrede bulunur. Bu "kimyasal bileşiklerin" küçük miktarları kayalarda, toprakta, bitkilerde ve hayvanlarda bulunabilir. Kobalt, çözülmüş veya iyonik formda hatta su içinde bile genellikle küçük miktarlarda bulunur (Faroon ve Keith 2004).

Kobalt, dünya kabuğunun yaklaşık %0.001'ini oluşturur. Geniş bir şekilde dağılır, ancak ticari olarak işletilebilen başlıca cevherler arsenitler, sülfürler ve oksitlerdir. Bu cevherler neredeyse her zaman diğer metallerin cevherleriyle ilişkilidir. Başlıca arsenitler arasında %28 kobalt içeren Smaltit ( $\text{CoAs}_2$ ) ve %21 kobalt içeren Skutterudit [ $(\text{Co}, \text{Ni}) \text{As}_3$ ] bulunur. Bazı sülfür cevherleri Carrolit ( $\text{CuS.Co}_2\text{S}_3$ ), Linneit ( $\text{Co}_3\text{S}_4$ ) ve Cattierit ( $\text{CoS}_2$ ) şeklindedir. Kobaltit (kobalt, arsenik ile kükürtten oluşan bir sülfür mineralidir) ise sülfürarsenit olan  $\text{CoAsS}$ 'dir ve genellikle %10 demir içerir. "Oksitlenmiş" kobalt mineralleri, oksitler olarak adlandırılan mineralleri içerir. Bunlar arasında kobalt içeren bir mangan ve demir oksit karışımı olan Asbolit, genellikle bakır içeren siyah bir hidratlı kobalt oksit olan Heterogenit ve yaklaşık formülü  $3\text{CoO.As}_2\text{O}_5.8\text{H}_2\text{O}$  olan kırmızı Eritrit bulunur (Nicholls 2013).

Kobalt üretimi genellikle bakır veya nikel üretimiyle ilişkili olduğundan, çıkarma prosedürleri kobaltın hangi metal ile ilişkili olduğuna göre değişir. Çıkarma süreci cevherden cevhere değişir ve aynı zamanda kullanılan çıkarma yöntemine bağlıdır. Kobaltın çıkarılması ve saflaştırılması için hidrometalurjik, pirometalurjik, buharlaştırma-metalurjik ve elektrolitik süreçler veya bu süreçlerin kombinasyonları kullanılır (Davis 2000, Kapusta 2006).

### 2.1.3 Kobaltın Kullanım Alanları

Kobalt, savunma endüstrilerindeki uygulamaları ve sanayileşmiş ülkelerin kobalt ithalatına olan bağımlılığı nedeniyle stratejik ve kritik bir metal olarak sınıflandırılmaktadır. Kobalt, ısıya dayanıklı süper alaşımlar, korozyona dayanıklı ve aşınmaya karşı dirençli alaşımlar, mıknatıslar, yüksek hızlı takım çelikleri ve sementeli karbürler üretmek için kullanılır. Bazı kobalt alaşımları ayrıca biyouyumludur, bu da onların ortopedik implantlar olarak kullanılmasına olanak sağlamıştır. Kobalt bileşikleri, petrol ve kimya endüstrileri için katalizörler, boya, vernik ve mürekkepler için kurutucu ligandlar, porselen emayeler için zemin kaplamaları, pigmentler, piller ve manyetik kayıt ortamları gibi metal dışı uygulamalar için de önemlidir (Coutsouradis ve Habraken 1983, Davis 2000, Dehaine ve diğ. 2021).

Kobaltın içerikli alaşımları genel olarak aşınmaya dayanıklı, korozyona dayanıklı ve yüksek sıcaklıklarda dahi dayanıklı olan alaşımlar olarak tanımlanabilir. Kobalt içerikli alaşımlarının en büyük kullanım alanı, aşınmaya dayanıklı bileşenlerin ve/veya uygulamaların olduğu alandır. Isıya dayanıklı uygulamalarda kobalt, kobalt içerikli ısıya dayanıklı alaşımlardan daha fazla kullanılan bir alaşım elementi olarak nikel bazlı alaşımlarda daha yaygın bir şekilde kullanılır (Davis 2000, Zaman ve diğ. 2017).

Alaşımların birçok özelliği, kobaltın kristalografi doğasından (özellikle strese tepkisi), krom, tungsten ve molibdenin katı çözelti güçlendirme etkilerinden, metal karbürlerin oluşumundan ve krom tarafından sağlanan korozyon direncinden kaynaklanır. Genel olarak, daha yumuşak ve dayanıklı bileşimler gaz türbini kanatçıkları gibi yüksek sıcaklık uygulamaları için kullanılırken, daha sert dereceler aşınma direnci için kullanılır (Klopp 1975, Davis 2000).

Nikel içerikli süper alaşımlarda kobalt genellikle %10-15 aralığında bulunur ve katı çözeltilerin güçlendirmesini sağlar. Aynı zamanda alüminyum ve titanyumun çözünürlüğünü azaltarak gamma prime ( $\gamma'$ ) fazının hacim kesitini artırır. Gamma prime fazı yüksek sıcaklıkta dayanıklılık ve kıvrılma direnci için gereklidir. Nikel içerikli süper alaşımlarda kobalt ayrıca tane sınırı karbür çökmesi eğilimini azaltarak, tane sınırlarında krom tükenmesini azaltır (Davis 2000).

Kobaltın nikel içerikli süper alaşımlardaki rolünü belirlemek amacıyla birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların amacı, çeşitli süper alaşımların özellikleri veya mikroyapısal özellikleri üzerinde kobaltın azaltılması veya yerine başka bir elementin konulmasının etkilerini belirlemektir (Li ve diğ. 1999, Davis 2000).

Kobalt ayrıca bazı demir içerikli süper alaşımlarda da önemli bir alaşım elementidir. Örneğin, Haynes 556 (UNS R30556) sülfür içeren ortamlarda yaygın olarak kullanılan katı çözeltili güçlendirilmiş Fe-Ni-Cr-Co alaşımıdır. Alaşımın sülfidasyon direnci, nispeten düşük nikel içeriği (%20) ile kobalt ilavesi (%18) ve yüksek krom seviyesi (%22) ile ilişkilidir (Davis 2000, Ojo-Kupoluyi ve diğ. 2017).

Kobaltın sementeli karbürlerde veya sert metallerde rolü, sert karbür partikülleri için duktıl metal bağlayıcılığı sağlamaktır. Kobalt, karbür partiküller için bir matris olarak kullanılır çünkü sıvı faz sinterleme sırasında kapiler etkisi sayesinde yüksek yoğunluklara ulaşılmasına izin verir (Davis 2000).

Manyetik malzemeler, yumuşak manyetik malzemeler ve kalıcı manyetik malzemeler olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Yumuşak manyetik malzemeler, manyetik bir alan uygulandığında kolaylıkla manyetize olan ve alan kaldırıldığında neredeyse manyetik olmayan bir duruma geri dönen ferromanyetik alaşımlardır. Bu tür alaşımlar yüksek manyetik geçirgenliğe, düşük koersif kuvvete ve düşük manyetik histerezis kaybına sahiptir. Kalıcı manyetik malzemeler ise dışarıdan uygulanan alanın kaldırılmasından sonra indüklenmiş manyetizmayı ve manyetik kutupları koruma yeteneği sayesinde kalıcı olarak manyetize olabilen ferromanyetik alaşımlardır. Bu tür alaşımlar yüksek koersif kuvvete sahiptir. Doğal olarak ferromanyetik olan kobalt, birkaç manyetik malzeme grubunda manyetiklenmeye karşı direnç sağlar (Davis 2000, Gul ve Maqsood 2008).

Düşük genleşme veya kontrol edilen genleşme alaşımları, boyutlarının sıcaklıkla önemli ölçüde değişmemesi olan malzemelerdir. En iyi bilinen düşük genleşme alaşımları arasında Invar (UNS K93603) olarak bilinen %64 Fe-%36 Ni alaşımları bulunmasına rağmen, Fe-Ni-Co, Fe-Co-Cr üçlü alaşımları ve kobalt içeren yüksek dayanımlı kontrol edilen genleşme alaşımları da ticari ve teknik olarak önemlidir (Davis 2000).

Kobalt, düşük alaşımlı çeliklere genellikle eklenen yaygın elementlerden biri değildir, çünkü doğrudan özelliklere etkisi genellikle daha ekonomik olan nikel veya molibden gibi diğer elementlerden elde edilen etkiden daha azdır. Ancak, kobalt bazı özel çeliklerin davranışını etkileyebilir (Davis 2000).

Kobalt içerikli kaplamaların en yaygın uygulaması kaynak veya termal püskürtme (plazma ark püskürtme veya yüksek hızlı oksiyakit toz püskürtme) yoluyla yapılan aşınmaya dayanıklı sertleştirme alaşımlarıdır. Örnekler arasında tungsten, molibden ve/veya nikel içeren kobalt-krom alaşımları olarak iyi bilinen Stellite ve Co-Mo-W-Si (Tribaloy) alaşımları bulunur (Davis 2000).

Kobalt belirgin bir katalitik aktiviteye sahiptir ve petrokimya ve plastik endüstrisinde yaygın olarak kullanılır. En yaygın kullanılan kobalt katalizörü alümina üzerine desteklenmiş kobalt ve molibden oksitlerinden oluşur. Bu, petrol besleme malzemelerinin hidrojen sülfürden arındırılması için kullanılır; sülfürden arındırma atmosfer kirliliğini azaltır ve reformasyon sürecinin sonraki aşamalarında kullanılan platin katalizörlerin zehirli etkisini önler. Kobaltın ikinci önemli kullanımı, tereftalik asit ve di-metiltereftalat üretimi için karışık kobalt asetat/manganez sodyum bromür katalizöründe gerçekleşir. Bu malzemeler, plastik şişeler için reçine üretiminde ve kayıt bantlarında kullanılan dayanıklı plastiklerin üretiminde kullanılır (Davis 2000).

Kobalt tuzları ve oksitleri, boya pigmentlerinin üretiminde önemli bir rol oynar ve diğer oksitler veya asidik radikallerle birleşerek geniş bir renk yelpazesi sunar (Davis 2000, Li ve diğ. 2016).

Kobaltın en hızlı büyüyen alanlarından biri, güç araçlarında, oyuncaklarda, elektrikli araçlarda, bilgisayarlarda, cep telefonlarında, kameralarda ve benzeri elektronik cihazlarda kullanılan şarj edilebilir pillerde kullanılmasıdır. Nikel-kadmiyum ve nikel-metal hidrit pillerde, kobalt oksit veya hidroksitinin ince tozları



pil performansını iyileştirmek için eklenir. Lityum iyon pillerde ise  $\text{LiCoO}_2$ , katotun (bir hücreye elektronların girdiği elektrot) ağırlığının %50'sini oluşturur (Davis 2000, Dokouzis ve diğ. 2020, Kumar ve Khandale 2022).

Kobalt modifiye demir oksit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) partikülleri, video kasetlerinde yaygın olarak kullanılan ana malzemedir. Yüksek koersiviteye sahip kobalt ince filmler ( $\text{CoNi}$ ,  $\text{CoP}$ ,  $\text{CoCr}$ ) ayrıca buharlaştırma ve püskürtme teknikleri kullanılarak, video ve ses kasetlerine ve disklerine biriktirilir (Davis 2000).

Kobaltın diğer elektronik kullanımları arasında yarıiletkenler, entegre devreler, güneş ışığı toplama sistemleri, gaz sensörleri, piezoelektrik transdüserler, çinko oksit varyatörler ve negatif sıcaklık katsayılı termistörler bulunur (Davis 2000).

#### **2.1.4 Kobalt Bileşikleri**

Kobalt (II) bileşikleri, kobaltın +2 oksidasyon durumunda bulunan bileşiklerdir ve genellikle kobalt (II) tuzları olarak adlandırılır. Bu bileşikler, kobalt iyonunun bir pozitif yük taşıdığı bileşiklerdir.

Kobalt (II) bileşiklerinin çeşitli kimyasal formülleri vardır ve farklı anyonlarla kombinasyonları bulunabilir. Bazı yaygın kobalt (II) bileşiklerine örnek olarak:

Kobalt (II) Klorür ( $\text{CoCl}_2$ ): Bu bileşik, kobalt (II) iyonunun klorür anyonu ile birleşmesiyle oluşur. Pembe renkte kristal yapıya sahiptir ve suda çözünür. Birçok endüstriyel uygulamada, elektro kaplama işlemlerinde ve laboratuvarlarda kullanılır.

Kobalt (II) Sülfat ( $\text{CoSO}_4$ ): Bu bileşik, kobalt (II) iyonunun sülfat anyonu ile birleşmesiyle oluşur. Kobalt (II) sülfat heptahidrat ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) formunda en yaygın olarak bulunur. Mavi renkte kristal yapısı vardır ve suda iyi çözünür. Tarımda, elektrokimyasal uygulamalarda ve kimyasal sentezlerde kullanılır.

Kobalt (II) Nitrat [ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ]: Bu bileşik, kobalt (II) iyonunun nitrat anyonu ile birleşmesiyle oluşur. Kırmızı veya pembe renkte kristal yapıya sahiptir ve suda kolayca çözünür. Kobalt (II) nitrat, metalürji, porselen boyama ve organik sentezler gibi çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılır (Mirzaei ve diğ. 2014).

Kobalt (II) bileşikleri, çeşitli endüstriyel, ticari ve laboratuvar uygulamalarında yaygın olarak kullanılır. Ayrıca, bazı kobalt (II) bileşikleri, katalizörler, pigmentler, manyetik malzemeler ve pil teknolojileri gibi alanlarda da önemli rol oynar. Ancak, bu bileşiklerin kullanımıyla ilgili güvenlik ve çevresel etkiler dikkate alınmalıdır. (Hayami ve diğ. 2011, Nicholls 2013).

### **2.1.5 Kobaltın Ayrıştırılması ve Geri Kazanımının Önemi**

Mineral kaynakların uzun vadeli olarak kullanılabilirliği, insan toplumunu, teknolojiyi, ekonomik faaliyetleri desteklemek ve antropojenik çevresel etkileri yönetmek için hayati öneme sahiptir (Fu ve diğ. 2020). Bu durumlar bakır veya demir gibi genellikle madenlerin birincil ürünü olmayan ancak birincil cevherlerin işlenmesi sırasında yan ürün olarak geri kazanılan metaller için giderek artmaktadır. Bu metaller, ekonomik ve teknolojik değere sahip olabilir. Bu kaynakların arz ve talebinin izlenmesi, küresel ekonomi, teknoloji ihtiyaçları ve çevre açısından önemli etkileri olan herhangi bir değişikliğin belirlenmesini sağlamak açısından önemlidir. Modern teknolojide giderek artan sıklıkta ve daha büyük miktarlarda kullanılan kobalt kurtarılabilir kaynak olarak adlandırılabilir (Campbell 2020). Kobalt, çoğunlukla bakır ve nikel cevherlerinin işlenmesi ve üretimi sırasında yan ürün olarak geri kazanılan bir metal olup, saf kobalt madenleri sayısı az ve genellikle küçüktür (Mudd ve diğ. 2013). Bu sebeplerden dolayı Kobalt geri kazanımında ekstraksiyon yöntemlerinin geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir.

### **2.1.6 Kobalt'ın Ekstraksiyonuyla İlgili Araştırmalar**

Mohamed ve diğ. (2013) nitrik asit çözeltisinden Kobalt'ın taşınımı için bir taşıyıcı olarak Cyanex 301 ve bir yüzey aktif madde olarak Span 80 içeren bir Sıvı Emülsiyon Membran sistemini kullanmışlardır. Farklı seyreltme maddeleri denenmiş ve kobalt ekstraksiyonunda en etkili seyreltme maddesi olarak sikloheksan'ı belirlemişlerdir. Kobaltın Sıvı Emülsiyon Membran aracılığıyla taşınımını etkileyen farklı faktörlerin etkilerini incelenmişlerdir (örneğin, harici fazın pH değeri, sıyırma iç fazının türü ve konsantrasyonu, denge süresi ve Cyanex 301 konsantrasyonu).

Yüzey aktif madde türlerinin ve konsantirasyonlarının emülsiyon stabilitesi üzerindeki etkisini de araştırmışlardır. %8 Cyanex 301 kullanarak, kobalt ekstraksiyonu için optimum koşulları şu şekilde özetlemişlerdir: donör faz olarak 3M HCl, yüzey aktif madde olarak %4 Span 80 ve hazırlanan 10 mL emülsiyon membranı ile reaktör tankında 5 dakika sonra nitrik asit çözeltisindeki 1  $\text{gmL}^{-1}$  kobaltın yaklaşık %96.86'sinin taşınımı sağlanmıştır.

Bukhari ve diğ. (2004), kobaltın SLM aracılığıyla taşınma davranışını incelemişlerdir. Bu çalışmada, trietanolamin (TEA) temelli bir taşıyıcı madde olarak kullanılan sikloheksanon çözücüsünde desteklenen polipropilen hidrofobik mikroporöz film üzerinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel değişkenler olarak Co(II) iyonları konsantirasyonu, donör faz olarak HCl ve membranda TEA konsantirasyonlarının etkisi araştırılmıştır. Ayrıca çözeltinin viskozitesi de incelenmiştir. Optimum akış değeri,  $3.75 \text{ molL}^{-1}$  TEA (membran fazında) için  $1 \text{ molL}^{-1}$  HCl donör faz ortamında  $8.19 \times 10^{-7} \text{ molm}^{-2}\text{s}^{-1}$  olarak bulunmuştur. TEA moleküllerinin kobalt iyonlarıyla  $\text{LH} \cdot \text{CoCl}_3$  ve  $(\text{LH})_2 \cdot \text{CoCl}_4$  şeklinde birleşimi, donör fazdaki HCl konsantirasyonuna bağlı olarak öncelikli olarak ilk formun yaklaşık %80 ve ikinci formun ise yaklaşık %20 katkı sağladığı bildirilmiştir.

Youn ve diğ. (1995), sülfat ortamında bir taşıyıcı madde olarak HEH (EHP) kullanarak, kobaltın geçirgenlik davranışını incelemiştir. Kobalt konsantirasyonunun geniş bir aralıkta değiştiği bir donör fazı için kobalt geçirgenliklerini analiz etmek için karşı iyonun transfer direncini dikkate alan matematiksel bir model geliştirilmiş ve modelin geçerliliği doğrulanmıştır.

Prakorn ve diğ. (2006) klorür ortamında HFSLM kullanarak di-(2-etilheksil) fosforik asit (D2EHPA) ile seyreltilmiş kerosen aracılığıyla Co(II) taşıma davranışını incelemiştir. Akış hızının, donör faz çözeltisinin pH'ının, taşıyıcı konsantirasyonunun ve metal iyonlarının konsantirasyonunun etkisi gibi çeşitli parametreleri araştırmışlardır. Çalışmalarında, seri modelde direnç önerilmiş ve farklı parametrelerin değişimiyle birlikte modelin geçerliliği doğrulanmıştır. Çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre, model Co(II) geçirgenliğinin tahmininde iyi bir potansiyele sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

Wang ve diğ. (2004), bis(2-etilheksil) fosfinik asit kullanarak, yaklaşık pH 6.00'lık asetik asit ortamında Co(II) iyonlarının taşınma davranışını araştırmışlardır.

Mikroporöz polipropilen membran çözücü olarak kullanılmıştır. Donör faz çözeltisindeki pH değeri, membranda BEHPA konsantrasyonu, deneysel sıcaklık ve donör faz çözeltisindeki Co(II) başlangıç konsantrasyonunun Co(II) taşıma hızı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Taşıma kinetik denklemi kütlenin yayılma yasası ve arayüz kimyasına dayanarak elde edilmiştir.

Mohapatra ve diğ. (1992), D2EHPA'yı kerosende hareketli taşıyıcı olarak kullanarak, katı bir SLM aracılığıyla  $\text{Co}^{2+}$ 'nın sulu sülfat çözeltisinden taşınım hızını incelemiştir. Araştırmacılar geçirgenliğin hidrodinamik koşullarını, Co(II) konsantrasyonu ( $0.17-4.25 \text{ molm}^{-3}$ ), donör faz çözeltisinde pH değerinin 3.5-6.0 aralığının ve membranda  $20-400 \text{ molm}^{-3}$  aralığında taşıyıcı konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak incelemiştir. Taşıyıcı doygunluğundan dolayı, Co(II) konsantrasyonunun yüksek veya  $\text{H}^+$  konsantrasyonunun düşük olduğu durumlarda geçirgenlik faktörünü gözlemlemiştir.

Lee ve diğ. (2005), karışık bir sülfat çözeltisinden kobalt ve nikelin ayrıştırılmasını HFSLM kullanarak araştırmıştır. Taşıyıcı olarak 2-Etilhekzilfosfonik asit mono-2 etilhekzil ester [HEH(EHP)] kullanılmış ve bu kimyasallar kerosende seyreltilmiştir. Kobaltın geçirgenlik hızı  $10^{-6}$  ila  $10^{-7} \text{ molm}^{-2}\text{s}^{-1}$  arasında değişmiş ve Co(II)/Ni(II) ayırma faktörü 10-220 olarak belirlenmiştir. Akseptör faz çözeltisinin dolaşımıyla, kobaltın on kat zenginleştirilmesi mümkün olmuş ve düşük konsantrasyonlu çözeltiden %95 saflıkta kobalt elde edilmiştir.

Juang ve diğ. (1993), bir taşıyıcı olarak kerosende çözünmüş D2EHPA içeren SLM'ler aracılığıyla sülfat çözeltisindeki Co(II)'nin Ni(II)'den ayrıştırılmasını araştırmışlardır. Kobalt iyonlarının membrana doğru ve membrandan dışarıya doğru sulu film difüzyonunu ve D2EHPA'nın ve metal komplekslerinin membran içindeki difüzyonunu dikkate alan geçirgenlik hızı denklemlerini türetmişlerdir. Metal iyonlarının kütle transfer katsayıları, bir geçirgenlik hücresini kullanılarak belirlenmiştir. Hesaplanan geçirgenlik hızlarının ölçülen değerlerle iyi bir uyum içinde olduğunu, Kobalt ve nikelin ayrıştırılmasında membran fazında difüzyon direncinin baskın olduğunda daha yüksek seçicilik edildiğini tespit etmişlerdir.

Yıldız ve diğ. (2015), destekli sıvı membranlar (SLM) kullanılarak, asidik ortamda bulunan kobalt ve nikelin eşmolar ve eş olmayan karışımlarını seçici olarak ayırma işleminde taşıyıcı ligand olarak Alamine 308'i (tri-izooksitilamin, TIOA)

kullanmışlardır. Kullandıkları sıvı membran sisteminde modifikatör olarak TBP ve seyreltici olarak kloroformu seçmişlerdir. Membran desteği olarak mikroporöz hidrofobik polipropilen Celgard 2500 kullanmışlardır. Donör faz çözeltisi pH değeri, modifikatör (TBP) konsantrasyonu, sıcaklık, karıştırma hızı, ekstraktan (Alamine 308) konsantrasyonu, ayırma çözeltisi tipi ve kompleksleştirici madde ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) konsantrasyonu gibi parametreler deneysel olarak incelenerek, optimum koşulları belirlemişlerdir. Kobaltın geçirgenlik katsayıları (P) ve başlangıç akılarını hesaplayarak, deneysel ölçümlerden kobaltın nikel üzerindeki ayırım faktörünü belirlemişlerdir.

Swain ve diğ. (2007), ekstraktan olarak Cyanex 272 ve destekli sıvı membran sistemi kullanarak, Co(II) iyonlarının taşınımının incelenmesini gerçekleştirmişlerdir. Kobalt ekstraksiyonunu seyreltik sülfat çözeltisinden destekli sıvı membran (SLM) ve çözücü ekstraksiyon (SX) yöntemleriyle karşılaştırmışlardır. pH 6.00'da seyreltik sülfat çözeltisinden  $750 \text{ molm}^{-3}$  olarak kobaltın ekstraksiyonunu, Cyanex 272 kullanılarak da  $25 \text{ molm}^{-3}$  destekli sıvı membran ile gerçekleştirmişlerdir.

Verbeken ve diğ. (2009), destekli sıvı membran (SLM) sistemini, seyreltik çözeltilerden ve atık sularından metal giderme ve geri kazanma için alternatif bir teknik olarak kullanmışlardır. Araştırmacılar, pilot ölçekte sentetik bir  $\text{CoSO}_4$  çözeltisinden Co(II) giderilmesi incelemiştir. Başlangıçta Co(II) miktarının  $100\text{-}200 \text{ mgL}^{-1}$  aralığında olduğu bir çözelti kullanılmıştır. Kesikli denge deneyleri yapılarak, organik fazın bileşimi, donör faz pH'sı, sıyırma ligandının türü ve konsantrasyonu gibi değişkenler ile optimum şartları incelemiştir.

Zante ve diğ. (2020), tri (hekzil) tetradecil fosfonium klorür [ $\text{P}_{66614}$ ] [ $\text{Cl}$ ] adı verilen seyreltilmemiş hidrofobik iyonik sıvıyı taşıyıcı madde olarak kullanarak destekli sıvı membran sistemiyle Co(II) ekstraksiyon verimliliğini incelemiştir. Poliviniliden diflorür (PVDF) ise membran malzemesi olarak kullanılmıştır. Kobalt ekstraksiyonu için destekli iyonik sıvı membranının verimliliği, geleneksel statik mod emme deneyleri ile değerlendirilmiştir. Optimal koşullar altında (%86'ya kadar) kobaltın geri kazanımını sağlamışlardır.

Boukraa (2020), di(2-etilheksil) fosforik asit (D2EHPA)/kerosen ekstraktan sistemi kullanılarak, karışık sülfat çözeltisinden kobalt ve lityumun çözgen ekstraksiyon davranışını incelemiştir. Donör faz çözeltisinin pH değeri, ekstraktan

konsantirasyonu, kobalt ve lityum iyon konsantirasyonları gibi farklı işlem parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. En yüksek ayırım faktörü  $1.59 \text{ molL}^{-1}$  D2EHPA kullanılarak, pH 1.85'te karışık sülfat çözeltisinden elde edilmiştir. %93.9 kobalt ve %11.4 lityum,  $0.01 \text{ molL}^{-1}$  kobalt ve lityum sülfat çözeltisinden birlikte ekstrakte edilmiştir. D2EHPA ile kobalt-lityum ekstraksiyonun katyon değişimi mekanizması tarafından etkilendiğini tespit etmişlerdir.

## 2.2 Bizmut

### 2.2.1 Bizmut'un Tarihçesi ve Genel Bilgiler

Bizmut, diğer metallerle karşılaştırıldığında, Orta Çağ'da dahi bilim insanlarının dikkatini çeken kullanışlı bir ağır metaldir (Liu ve diğ. 2016). Bizmut bronz ve bizmut-kurşun alaşımlarının kullanımı Orta Çağ'da biliniyordu, ancak bizmut bileşiklerinin mide rahatsızlıkları, yaralar ve yaralarda ilaç olarak kullanılması nedeniyle bu metalin varlığı yüzyıllar önce fark edilmiştir. Bizmut ilk kez 15. yüzyılda bir metal olarak tanımlanmış, ancak J. Pott ve T. Bergman tarafından 18. yüzyılda daha kesin olarak karakterize edilmiştir (Ojebuoboh 1992, Sun ve Sadler 1997).

Bizmutun dünya kabuğundaki bulunma tahminleri önemli ölçüde farklılık gösterir, ancak genellikle  $0.1 \text{ mgL}^{-1}$  ile  $0.2 \text{ mgL}^{-1}$  arasında bir ortalama bulunma seviyesine sahiptir. Yaklaşık olarak gümüş ile yaklaşık olarak aynı düzeyde bolluğa sahiptir. Arsenik, antimon, selenyum ve tellür gibi diğer bazı az bulunan metal türlerinde olduğu gibi, bizmut da bakır ve kurşun gibi temel metallerin eritme ve rafinasyon işlemlerinde elde edilen işlem artıklarından geri kazanılmaktadır (Ojebuoboh 1992).

Periyodik tabloda, bizmut metaller ve ametaller arasındaki sınır bölgesinde bulunur. Bulduğu periyottan beklenildiği gibi, grubunun en güçlü metalik özelliklerine sahiptir, ancak düşük bir erime noktası ( $271^\circ\text{C}$ ) ile de karakterize edilir. Kimyasal özellikleri oldukça dikkat çekicidir (Ojebuoboh 1992). Bizmutun özel karakteri yalnızca son 25 yılda anlaşılmaya başlanmıştır. Bundan önceki yıllarda bu

element ile yapılan kimyasal çalışmalar çoğunlukla geleneksel anorganik yönlerde sınırlı kalmıştır. Bunlar arasında asit-baz ve katı hal kimyası ile ilgili çalışmalar yer almaktadır. Bu çalışmalara bazı basit koordinasyon bileşikleri ve organobizmut türleri ile nadir bulunan polikatyon ve polianyon içeren bileşiklerin ilk adımları da eklenmiştir (Kanatidis ve diğ. 2020).

Bizmut araştırmalarının bir diğer son derece önemli yönü ise bizmut ile üretilen yeni tip malzemelerdir. Bizmutun bir 6. periyot elementi olması talyum, kurşun ve polonyum gibi 6s-6p komşuları kadar özel olmasını sağlar, ancak aynı derecede toksik değildir. Bu nedenle, sürdürülebilir bileşikler ve malzemeler geliştirmek için mükemmel bir adaydır. Bu durum özellikle perovskit ile ilişkili fotovoltaik hücre malzemeleri için geçerlidir (Kharissova ve diğ. 2014, Kanatidis ve diğ. 2020).

### 2.2.2 Bizmut'un Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bizmut parlak, gümüş beyazı, ağır bir metal olup kaba taneler halinde kristalleşme eğilimindedir. Bizmut geri kazanımı için rafine edilen kurşun-bizmut alaşımlarında, bizmutun kaba taneleri ağırlıkça %20 Bi seviyelerinde görünmeye başlar. Metalik görünümüne rağmen, saf bizmut pembe ve kırmızı tonları ile karakterize edilir (Ojebuoboh 1992).

Bizmut, dış kenarında iç kenarlardan daha hızlı büyüdüğü için bizmut kristalinde bir spiral merdiven basamaklı yapı bulunur. Hava ile temas halinde bizmut oksitlenir, kristalin yüzeyinde farklı kalınlıklarda birikerek, oksit tabakalarını oluştururarak, farklı dalga boylarındaki ışığın farklı yansıma yoğunluklarına neden olur. Bu nedenle, bizmutun yüzeyi gökkuşağı renklerinde ve katman katman bir kristal yapıdadır (Liu ve diğ. 2016).

Bizmut aynı zamanda en diamanyetik doğal elementtir. Civa hariç tutulduğunda bizmutun termal iletkenliği en düşüktür seviyededir. Erime ve kaynama noktaları sırasıyla 271°C ve 1560°C'dir. Sıvı bizmutun yoğunluğu, katı bizmuttan daha yüksektir (Liu ve diğ. 2016) .

Bizmut'un bir zamanlar periyodik tablodaki en ağır kararlı element olduğuna inanılıyordu, ancak son zamanlarda hafif radyoaktif olduğu saptanmıştır (Yang ve Sun

2007). Yapılan çalışmalar  $^{209}\text{Bi}$ 'un aslında olağanüstü uzun bir yarı ömre sahip olan  $(1.9 (\pm 0.2) \times 10^{19}$  yıl)  $^{205}\text{Tl}$ 'e alfa bozunumu yoluyla bozunduğunu göstermiştir (De Marcillac ve diğ. 2003, Liu ve diğ. 2016).

Bir ağır metal elementi olarak bizmut periyodik tabloda altıncı periyodadır ve 5A grubuna aittir. Sembolü Bi olan bizmutun atom kütlesi  $208.98038 \text{ g mol}^{-1}$ 'dir. Bizmut, kurşun, kalay, tellür, antimon ve polonyum gibi periyodik tablodaki komşularına kıyasla çok daha düşük toksisiteye sahiptir (Liu ve diğ. 2016)

Bizmutun Bi(III) ve Bi(V) olmak üzere iki önemli oksidasyon durumu vardır; Bi(III) en yaygın ve kararlı form olup, sulu çözeltilerde kolayca hidrolize olabilir. Bi(III) nitritli sulu çözeltilişnin bileşenleri oldukça karmaşıktır; Bi(III) iyonu, pH'ya bağlı olarak hidrojen ve oksijen içeren  $\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_3^{6+}$ ,  $\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}_2^+$ ,  $\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$  ve  $\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})^-$  gibi bileşiklere hidrolize olur (Liu ve diğ. 2016).

Bi(III), hem oksijen hem de azot ligantlarına karşı güçlü bir çekim kuvveti gösterir. Bununla birlikte, sistein ve glutatyon gibi tiyol içeren ligantlarla temas ettiğinde, Bi (III), tiyolat bağlanması ( $-\text{SR}$ ) aracılığıyla kompleksler oluşturmayı tercih eder. Aminopolikarboksilat ve poli-aminopolikarboksilat ligantları ile bizmut komplekslerinin koordinasyon numarasının 3 ila 10 arasında değiştiği bildirilmiştir, bu da sözü geçen bileşiklerin piramit şeklinde (KN: 3) ve üç yüz merkezli üçgen prizma (KN: 9) gibi düzensiz yapılar olduğunu gösterir (Liu ve diğ. 2016).

### 2.2.3 Bizmut'un Kullanım Alanları

Bizmut'un diğer ağır metallere göre daha düşük toksisiteye sahip olması yanında tıbbi tedaviler, kozmetik ürünler, yarı iletkenler, metalurji ve alaşım endüstrileri, demir döküm, elektronik, yağlama yağları ve gresler, pigmentler, kontakt lens temizleme solüsyonu, nükleer reaktör soğutma sıvıları ve şeker artırımında da kullanımını sağlayan farklı özelliklere sahiptir (Hespanhol ve diğ. 2019, Liu ve diğ. 2016).

Daha önce belirtildiği gibi Bizmutun periyodik tablo'da en ağır radyoaktif olmayan metal olması ve neredeyse toksik olmaması, tıp ve sağlık alanında değeri olan birçok potansiyel varyantın geliştirilmesini motive eden dikkate değer bir gerçektir (Throat ve diğ. 2009, Kanatzidis ve diğ. 2020).



Bizmutun tıpta ilk kullanımı, 1786 yılında dispepsi tedavisinde bizmut kullanarak Louis Odier tarafından bildirilmiştir. Günümüzde bizmutun yapı ve mekanizması üzerine yapılan daha fazla araştırma ile birçok bizmut bileşiği sentezlenmiş ve birçok hastalığın tedavisinde yeni ilaçlar olarak geliştirilmiştir. Bu hastalıklar arasında frengi, hipertansiyon, enfeksiyonlar, cilt sorunları ve gastrointestinal bozukluklar bulunmaktadır (Bradley ve diğ. 1989, Yang ve diğ. 2015, Liu ve diğ. 2016.). Bizmut bileşikleri, frengi, kolit, kuartan sıtma, dispepsi, ishal ve peptik ülserler de dâhil olmak üzere birçok mikrobiyal enfeksiyonun tedavisinde yaygın olarak kullanılmıştır (Sun 2010, Liu ve diğ. 2016). Bizmut bileşikleri genellikle gastrointestinal bozuklukların tedavisinde de kullanılır (Briand ve Burford 1999). Bizmut bileşiklerinin başlıca antibakteriyel ligand olarak kullanım amacı, peptik ülserlere ve diğer gastrointestinal hastalıklara neden olabilen Gram-negatif bir bakteri olan *Helicobacter pylori* (H. Pylori)'yi ortadan kaldırmaktır. Bizmut içeren ilaçlar alındıktan sonra ülser kraterine koruyucu bir tabaka oluşabileceği ve H. Pylorinin yapışmasını inhibe edebileceği ve bağ dokusu proteinlerine ve enzimlere güçlü bir şekilde bağlanabileceği genellikle kabul edilmektedir. Bizmut içeren ilaç tedavilerinde genellikle antibiyotiklerle (amoksisilin, tetrasiklin, klaritromisin vb.) birleştirilen bizmut temelli üçlü veya dörtlü tedavi yöntemleri, H. Pylori enfeksiyonu tedavisinde iyi terapötik etki elde edilmesi için uygulanmaktadır (Liu ve diğ. 2016).

Bizmut oksiklorür ve bizmut vanadat gibi bazı bizmut bileşikleri, parlak yüzey özellikleri (ipeksi parlaklık, düşük emilim vb.) dikkate alınarak, oje, ruj, far ve saç boyası gibi çeşitli kozmetik ürünlerde de kullanılmaktadır. Örneğin, bizmut oksiklorür genellikle kozmetik ve kişisel bakım ürünlerinde gümüş bir parlaklık sağlamak için kullanılır (Liu ve diğ. 2016).

Bizmut modifiye edilmiş elektrotlar, düşük toksisiteye sahip olmaları ve civa gibi benzer elektrokimyasal performanslara sahip olmaları nedeniyle elektrokimyanın gelişimiyle birlikte elektroanaliz ve elektrokimyasal sensörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Liu ve diğ. 2016).

#### 2.2.4 Bizmut Bileşikleri

Bizmut trifluorür ( $\text{BiF}_3$ ) su içinde çözünmezken, konsantre hidroflorik asit içinde komplekslerinin (örneğin  $\text{H}_3(\text{BiF}_6)$ ) oluşumuyla çözünür. Bizmutla flor arasındaki tepkimeler, ısıtıldığında bile kolaylıkla gerçekleşmez; bu nedenle  $\text{BiF}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 'ün HF içindeki bir çözeltisinin buharlaştırılmasıyla elde edilir (Bhatki 1977).

Bizmut triklorür ( $\text{BiCl}_3$ ), su içinde çözünür ve hidroliziyle  $\text{BiOCl}$ 'ye dönüşür. Bu özellik, nitel analizde bizmut için bir test olarak kullanılır.  $\text{BiCl}_3$  alkol, aseton, metil siyanid ve nitrobenzen içinde çözünür. Hidroklorik asitteki bizmut triklorür çözeltisi, hipofosforik asit tarafından indirgenerek metalik bizmutun mat gri bir tozunu oluşturur (Bhatki 1977).

Bizmut tribromür ( $\text{BiBr}_3$ ), genel olarak klorüre benzer özelliklere sahiptir. Suyla temas ettiğinde  $\text{BiOBr}$  oluşur. Erime noktası  $217^\circ\text{C}$  ve kaynama noktası  $453^\circ\text{C}$ 'dir (Bhatki 1977).

Bizmut triiyodür ( $\text{BiI}_3$ ) kristalleri siyah veya koyu kahverenglidir. Bu bileşik,  $\text{BiCl}_3$  veya  $\text{BiBr}_3$ 'e kıyasla su içinde daha az çözünür.  $\text{BiI}_3$ , bizmut metalinin iyotla ısıtılmasıyla,  $\text{BiCl}_3$ 'ün içine KI çözeltisi eklenerek ve HCl ile doyurulmuş stannöz klorür içindeki iyot çözeltisine bizmut oksit eklenerek elde edilir (Bhatki 1977).

Bizmut nitrat [ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ], fazla miktarda suyla reaksiyona girerek, bizmut subnitrat [ $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ ] oluşturur:



Bizmut metali, trioksit veya karbonat üzerine nitrik asidin etkisiyle elde edilebilir (Bhatki 1977).

Bizmut oksit karbonat [ $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ ] $\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , karbonat veya bikarbonat çözeltilerinin bizmut nitratla reaksiyona girmesiyle çöktürülür.  $100^\circ\text{C}$ 'de suyunu kaybeder ve daha yüksek sıcaklıklarda karbondioksit açığa çıkarır (Bhatki 1977).

Bu bileşiğin dihidratı ve heptahidratı bilinmektedir. Oldukça yüksek bir sıcaklığa kadar ayrılmadan ısıtılabilir; ancak,  $400^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde temel tuzlara ve bizmut okside ayrışır. Yoğun sülfürik asitte bizmut trioksiti çözerek elde edilir. Çok hidroskopiktir ve seyreltme sonucunda çeşitli temel tuzları oluşturur (Bhatki 1977).

Bizmut trioksit ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), bizmutun tek iyi bilinen oksididir. Alkali içinde çözünmez olduğu için asidik bir karakteri yoktur. Bileşik asitlerde çözünür ve bizmut tuzları verir, bu da belirgin bazik özelliklere sahip olduğunu gösterir. Bizmut trioksit,  $1010^\circ\text{C}$ 'de süblimleşir ve  $1750^\circ\text{C}$ 'ye kadar kararlıdır.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , karbon veya hidrojenle ısıtıldığında kolayca metal forma indirgenir (Bhatki 1977).

Bizmut suboksit ( $\text{BiO}$ ), siyah bir tozdur. Trioksit, karbon monoksit ile indirgenildiğinde veya bizmut oksalat ısıtıldığında oluşur. Bazı araştırmacılar bunun Bi ve  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 'ün bir karışımı olduğunu düşünmektedir (Bhatki 1977).

Bizmutatlar, asidik çözeltilerde güçlü oksitleyici maddelerdir. Bu nedenle, analitik kimyada oksidasyon maddeleri olarak kullanılırlar. Bizmutatlar,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ve  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 'ün ısıtılmasıyla  $\text{NaBiO}_3$ 'ün elde edilmesi ve  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 'ün güçlü alkali çözeltilerinde klor veya diğer güçlü oksitleyici maddelerle muamele edilmesiyle oluşturulabilirler (Bhatki 1977).

Bizmut trisülfür, antimon trisülfürle izomorfik yapısı olan ve benzer bir yapıya sahip bir bileşiktir. Bizmut sülfür'ün ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) çözünürlüğü düşüktür. Sülfür olarak bizmutun çökeltimi, çok güçlü asidik çözeltilerden kesin bir şekilde gerçekleşir. Böylece bizmutun kadmiyumdan ayrılması sağlanabilir (Bhatki 1977).

Bizmut fosfat ( $\text{BiPO}_4$ ), beyaz, ağır ve kristal yapıya sahip bir çöktürdür. Su ve seyreltik nitrik asitte çözünmez. İgnisyon sırasında o kadar stabildir ki  $119^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde kurutulabilir ve ağırlığı  $961^\circ\text{C}$ 'de bile sabit kalır. Bizmut fosfatın bu özelliği,  $\text{BiPO}_4$  olarak makro miktarda bizmutun tayininde kullanılmıştır. Safsızlık oluşturan elementlerin olmadığı durumlarda, bizmut miktarları 500 mg'ye kadar %0.2 doğrulukla belirlenebilir (Bhatki 1977).

### **2.2.5 Bizmut'un Ayrıştırılması ve Geri Kazanımının Önemi**

Bizmut ve tuzlarının böbrek, karaciğer ve sinir sistemi üzerinde bazı zararlar yaratabileceğini bazı araştırmacılar tarafından keşfedilmiştir. Eğer ilaçlar veya ruj gibi bizmut içeren kozmetik ürünler sürekli olarak kullanılırsa, kişiler böbrek tübül dejenerasyonu nekrozu, üremi, kötü bellek veya diğer semptomlarla karşılaşabilirler. Bu durum, bizmutun motor nöronlar üzerinde olumsuz etkisi olan potansiyel

toksinlerden biri olarak kabul edilmesi gerektiği anlamına gelir. Bu nedenle, bizmutun tespiti için uygun ve etkili yöntemlerin geliştirilmesi büyük önem taşır. Bununla birlikte, bu zarar genellikle hafif düzeydedir ve pratik uygulama amaçları için diğer ağır metallere üstün özelliklerini zayıflatmaz (Liu ve diğ. 2016, Wang ve diğ. 2019).

Bizmut'un yetişkin bir kişi tarafından 15 g'a kadar tolere edilebilir olması nedeniyle toksik olmayan bir madde olarak kabul edilse de bizmuta uzun süreli maruz kalma veya kullanım insan vücudunda yan etkilere ve hatta toksisiteye neden olabilir. Bunlar arasında baş ağrısı, halsizlik, kafa karışıklığı, duruş dengesizliği, miyoklonus ve dil problemleri gibi etkiler yer alabilir (Liu ve diğ. 2016, Pelepenko ve diğ. 2022).

Bizmuta mesleki maruziyetten kaynaklanan nadir vakalar dışında, çoğu zehirlenme olayı genellikle bizmut içeren ilaçların sürekli veya aşırı dozda kullanımından kaynaklanır. Emilen bizmut böbrek, akciğer, dalak, karaciğer, beyin ve kaslarda birikebilirken, insan vücudundan idrar ve dışkı yoluyla safra ve bağırsak salgıları aracılığıyla atılır (Liu ve diğ. 2016).

Dikkatsizce bizmut içeren ilaçların kullanımından kaynaklanan birçok ensefalopati vakası bildirilmiştir. Bizmutun geriye doğru aksonal taşıma yoluyla merkezi sinir sistemine girebileceği ve bizmut birikiminin çoğunlukla beyincik, talamus ve neokortekste nöronlar ve gliya hücrelerinde olduğunun kanıtları vardır. Bunun yanı sıra, bizmut içeren ilaçların aşırı dozajı böbrek toksisitesine de neden olabilir, çünkü bizmut, proksimal tübüler epitel hücrelerinin zararına neden olarak hücre ölümüne yol açabilir. Ayrıca, disartri, testis makrofaj hasarı, şiddetli kafa karışıklığı, miyoklonus, ayakta durma veya yürümeyle koordinasyon eksikliği (astazi-abazi) ve dil sorunları gibi belirtilerin hepsi bizmut içeren ilaçlarla ilişkili bulunmuştur (Liu ve diğ. 2016).

Bazı araştırmalar sonucunda bizmut ile kirlenmiş suların ve doğal kaynakların insan sağlığına negatif etkilerinin bulunduğu aşikârdır. Fakat bunun yanında bizmut endüstriyel uygulamalar ve son kullanıcının tükettiği hem sağlık hem de günlük hayattaki malzemelerin işlevselliği açısından önemli bir elementtir.

Bizmut'a olan yüksek talebin yanında metalin Dünya'nın kabuğunda sınırlı dağılımı endüstriler için bir sorun oluşturmaktadır. Bizmut çoğunlukla kurşun, bakır, tungsten, kalay ve molibden gibi diğer metal cevherlerinin işlenmesi sırasında yan

ürün olarak elde edilir. Ayrıca, Çin ve Laos, işlenmiş bizmut ihracat pazarında egemen durumdadır; çünkü bu ülkeler dünyada tüketilen bizmutun sırasıyla %82'sini ve %12'sini üretmektedir. Bu nedenle, Brezilya, ABD gibi ülkeler de dâhil olmak üzere birçok ülke topraklarında bulunan bizmut miktarının az olması nedeniyle farklı ürünlerin üretimi için bizmutun ithalatına büyük ölçüde bağımlıdır. Bizmut eksikliğini aşmanın bir olası çözümü, evsel ve endüstriyel atıklar gibi ikincil kaynaklardan geri kazanmaktır, çünkü bizmut konsantrasyonu bu atıklarda genellikle doğada bulunanlardan çok daha yüksektir. Bununla birlikte, bu alternatif sürecin uygulanabilirliği, böyle ikincil kaynaklardan bizmutun artırılması için tekniklerin geliştirilmesini gerektirir (Hespanhol ve diğ. 2019).

Hem insan sağlığı açısından doğal kaynakların artırılması hem de bizmut'un kullanıldığı alanlardan geri kazanımı açısından, bu metalin ayrıştırma ve saflaştırma yöntemlerinin geliştirilmesi önem arz etmektedir.

### **2.2.6 Bizmut'un Ekstraksiyonu İle İlgili Araştırmalar**

Throat ve diğ. (2009) N-n-heksilanilin'i ksilen içindeki tiyosiyanat ve sülfürik asit ortamından Bi(III)'ün ekstraksiyon ayrımı için kullanmıştır. Bi(III), ksilen içindeki %1.5 N-n-heksilanilin ile 10 mL miktarında tamamen ekstrakte edilmiştir. Analiz yöntemi olarak numune organik fazdan (2x25 cm<sup>3</sup>) sodyum asetat tamponu ile geri çekilerek titrimetrik olarak tahmin edilmiştir. Metal iyonunun, asidin, reaktif konsantrasyonunun ve çeşitli yabancı iyonların etkisini incelemişlerdir. Bu yöntemin ilaç örneklerinin ve alaşımların analizi için uygun olduğu sonucuna varmışlardır.

Kokate ve diğ. (2010) hidroklorik ve hidrobromik asit ortamından kloroform içinde n-oktilanilin ile Bi(III)'ün sıvı-sıvı ekstraksiyonunu incelemiştir. Bizmut(III), 0.3 ila 0.5 M hidroklorik asit ve 0.04 ila 0.1 M hidrobromik asit ortamında kloroform içindeki %3'lük bir reaktifle 10 mL miktarında tamamen ekstrakte edilmiştir. Analizler organik fazdan 0.01 M asetat tamponuyla geri çekilerek kompleksometrik olarak gerçekleştirilmiştir. Optimum ekstraksiyon koşulları, asidite, n-oktilanilin konsantrasyonu, dengeleme süresi ve seyrelticilerin etkisi kritik bir şekilde incelenerek değerlendirilmiştir. Yöntem, birçok katyon ve anyondan etkilenmeme özelliğine sahiptir. Yöntemin civa(II), bizmut(III) ve çinko(II) veya kadmiyum(II)'nin

ardışık olarak ayrılmasına izin verdiği tespit edilmiştir. Ayrıca bu yöntem alaşım örneklerinden bizmut(III)'ün ayrılmasında başarıyla uygulanmıştır.

Benyahia ve diğ. (2014) organofosfor taşıyıcı olarak di(2-etilheksil) fosforik asit (D2EHPA) ile bizmut ekstraksiyonu çalışması gerçekleştirmiştir. Bir emülsiyon organofosforus sıvı membranı (EOgLM) kullanarak, işlem parametrelerinin optimizasyonu üzerine deneyler yürütmüşlerdir. Emülsiyon stabilitesi, TritonX-100'ün biyolojik olarak parçalanabilen bir yüzey aktif madde olarak kullanılmasıyla, bir diklorometan membranda elde edilmiştir. Asidik nitrat ortamından Bi(III) iyonlarının taşınması, ekstraksiyon verimliliği olarak değerlendirilmiş ve optimum koşullar farklı parametrelerin optimize edilmesi ile belirlenmiştir. D2EHPA/TritonX-100 oranı, başlangıç besleme fazı konsantrasyonu ve iç faz konsantrasyonu deneysel değişkenler olarak kullanılmıştır.

Hannel ve diğ. (2007) Perklorik asit ortamından bis(2-etilheksil) fosforik (HDEHP) ve 2-etilheksil-fenilfosfonik (HEH[Ph]P) asitlerinin o-ksilen içinde çözüldüğü durumda bizmut (III) ekstraksiyonunu 25-60°C sıcaklık aralığında incelemişlerdir. Ekstraksiyonları sulu perklorik asit konsantrasyonu ve organik faz ekstraktan konsantrasyonu fonksiyonu olarak araştırmışlardır. Bu sıcaklık aralığında ölçülen ekstraksiyon katsayılarından elde edilen entalpi, entropi ve serbest enerji değişimleri, ekstraksiyon süreci için hesaplanmıştır. HDEHP ile yapılan ekstraksiyonun entalpi değişimi ayrıca 25°C'de kalorimetrik ölçümle de incelenmiştir. Her iki ekstraktant ile bizmut'un ekstrakte edilebilirliğinin entalpi kontrollü olduğu belirlenmiştir.

Mokhtari ve Pourabdollah (2015) Di(2-etilheksil) fosforik asit taşıyıcı ligandı ile nitrat ortamında biyolojik olarak parçalanabilir yüzey aktif madde olan Triton X-100 kullanarak emülsiyon sıvı membran tekniği ile bizmut iyonlarının ekstraksiyonunu araştırmıştır. Di(2-etilheksil) fosforik asit kütle konsantrasyonunun Triton X-100'e oranı (1.0%:0.5%), seyreltici madde olarak (n-pentanol), akseptör faz çözültisi olarak (sülfürik asit, 0.5 mol·L<sup>-1</sup>), karıştırma hızı (1800 rpm) ve ekstraksiyon dengesi süresi (20 dakika), başlangıç besleme çözültisi bizmut konsantrasyonu (350 mg·L<sup>-1</sup>) ve iç akseptör fazının membran fazına olan hacim oranı (14) gibi deneysel parametreler değerlendirilmiş ve optimize edilmiştir. Kinetik ekstraksiyonun deneysel sonuçları bizmut iyonlarının %100 oranında ekstrakte edilebildiğini göstermektedir.

Reyes-Aguilera ve diğ. (2008) tri-n-oktilfosfin oksit'i (Cyanex 921) ekstraktant olarak kullanarak destekli sıvı membranlar (SLM) ile sentetik 2.00 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/0.5M HCl çözeltilerinden Bi (III) ekstraksiyonu üzerine çalışmışlardır. Bi (III) ile 2 molekül Cyanex 921'in BiCl<sub>3</sub>·2Cyanex 921'i oluşturmak üzere reaksiyona girdiği bulunmuştur. SLM sistemi ile Bi(III) geri kazanımında, ekstraksiyon verimini etkileyen parametreler değerlendirilmiştir. Bunlar arasında destek, besleme çözeltisi ve akseptör faz çözeltisi yapısı ile destekleyiciye emprenye edilen organik fazdaki ekstraktan konsantrasyonu bulunmaktadır. Sonuçlar, kerosen içinde çözünen Cyanex 921'in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamından Bi(III) ekstrakte edemediğini göstermektedir. Ayrıca, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> transferi gözlemlenmiştir. Donör faz çözeltisine maksimum 0.5M konsantrasyona kadar HCl ilavesi, Bi (III) ekstraksiyonunu artırmıştır. HCl konsantrasyonunun daha fazla artması, Bi(III) transferini azaltmıştır. Benzer şekilde, maksimum Bi(III) ekstraksiyonunu sağlayan SLM organik fazdaki Cyanex 921 konsantrasyonu 0.3 M olarak bulunmuştur. Akseptör faz çözeltileri olarak H<sub>2</sub>O ve 0.2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün performansı değerlendirilmiş ve yalnızca H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün Bi(III) transferine izin verdiği bulunmuştur.

Song ve diğ. (2013) asidik fosfor ekstraktanlarının, di(2-etilheksil) fosforik asit (D2EHPA) ve 2-etilheksilfosfonik asit mono-(2-etilheksil) ester (HEHEHP) ile bazı diğer ekstraktanlarla karıştırılmasıyla bizmutun çözücü ekstraksiyonunu incelenmiştir. Bu ekstraktanlar arasında sek-oktilfenoksiasetik asit (CA12), sek-nonilfenoksi asetik asit (CA100), 8-hidroksi kinolin (HQ) ve 2,20-bipiridil (bipy) bulunmaktadır. Nitrik asit ortamından bizmutun ekstraksiyon etkileri detaylı olarak incelenmiştir. Sonuçlar, HEHEHP + bipy dışındaki diğer karışım sistemlerinin bizmut üzerinde sinerjik etkilerinin olmadığını göstermektedir.

Yamini ve diğ. (2002) bis(2,4,4-trimetilpentil) ditiyofosfinik asit (Cyanex 301) kullanarak karbon tetraklorür hacimli membranı aracılığıyla bizmut iyonlarının taşınması için araştırma yürütmüştür. Akseptör fazda 5 M HNO<sub>3</sub> kullanılarak, 2 saatlik bir süre sonra sıvı membran üzerinden taşınan bizmut miktarı %94±2 olarak belirlenmiştir. Safsızlık içeren bir asidik çözeltiden bizmut taşınmanın seçiciliği ve verimliliği araştırılmıştır. Sonuçlar, test edilen çeşitli iyonların karışma etkisinin ihmal edilebilir olduğunu göstermektedir.

## 2.3 İtiryum

### 2.3.1 İtiryum'un Tarihçesi ve Genel Bilgiler

Lantanit elementlerinin atom numaraları 57 ile 71 arasında değişmektedir. Skandiyum (Sc) ve (Y) dâhil edildiğinde, toplamda 17 element nadir toprak elementleri (NTE) olarak adlandırılmaktadır. Nadir toprak elementlerinin bir karışımı, 1794 yılında J. Gadolin tarafından keşfedilmiş ve ytterbiyum bu karışımdan 1878 yılında Mariganac tarafından ayrıştırılmıştır. Son nadir toprak elementi prometyum (Pm) ise 1974 yılında bir nükleer reaksiyonla ayrıştırılmıştır. Bu nedenle, nadir toprak elementlerinin keşfinden tam 100 yılı aşkın bir süre geçmiştir. Geçen yüzyılın sonlarına doğru bilim insanları nadir toprak elementlerinin uygulamalarına odaklanmaya başlamışlardır. Manyetik, optik ve elektronik davranışlarıyla ilgili olarak, birçok ilginç ve önemli özellikleri bulunmaktadır. Bu nedenle, birçok ülke, prometyum (Pm) hariç, tüm nadir toprak elementlerini stratejik malzemeler olarak listelemektedir. Bu artan faaliyetlerin bir sonucu olarak, nadir toprak koordinasyon kimyası hızla gelişmiştir (Parker ve Baroch 1971, Huang 2010).

Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından tanımlanan şekliyle, nadir toprak elementleri (NTE), sırasıyla  $Z = 21, 39$  ve  $57-71$  olan elementleri içerir. Bu elementler skandiyum ve lantanitlerdir (Horovitz ve Birmingham 1999).

### 2.3.2 İtiryum'un Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Skandiyum ve İtiryumun kısmen dolu iç d kabukları mevcuttur ve dış elektron yapıları  $s^1$  veya  $s^2$ 'dir. Skandiyum, itiryum ve lantanumun elektronik yapıları (nadir gaz)  $nd(n+1)s$  şeklindedir ve sırasıyla skandiyum ve lantanum için  $n = 3, 4, 5$ 'tir. Hepsi üç değerlikli bir oksidasyon durumuna sahiptir, bu da üç değerlikli elektronların kaybından kaynaklanır ve iyi tanımlanmış bir katyonik sulu çözelti kimyasına sahiptir (Horovitz ve Birmingham 1999).

İtiryum, periyodik tablo'nun IIIA grubundaki bir elementtir ve genellikle La üzerine yerleştirilir. Bu elementin genellikle pratiklik nedenleriyle lantanitlerle birlikte



gruplandırıldığı görülür. İtiryum, lantanitlerle benzer indirgeme potansiyellerine sahip elektropozitif bir metaldir ( $E^{\circ} Y^{3+}/Y = -2.37$  V; sırasıyla La ve Lu için  $-2.37$  V ve  $-2.30$  V değerleri karşılaştırılabilir).  $Y^{3+}$  iyonlarının altı koordinasyonda sırasıyla  $0.900^{\circ}A$  iyonik yarıçapı vardır. İtiryum  $Ho^{3+}$  (yarıçap  $0.901^{\circ}A$ ) ile çok benzerdir; sadece boyut açısından bakıldığında, lantanitlere benzediği tahmin edilebilir ve bu beklenti büyük ölçüde uygulamada doğrulanır (Cotton 2006).

İtiryum, genellikle d-bloktaki benzerlerine kimyasal olarak pek benzemediği için nadir toprak elementi olarak kabul edilir. Özellikle, metal-karbon bağları oluşturabilir (çeşitli organoitiryum türleri bildirilmiştir), ancak kimyası en çok lantanit elementlerine benzer. Bu davranışın temel nedeni, lantanit serisindeki elementlerin (genel elektronik yapıları  $Xe 4f^m 5d^m 6s^2$ , burada  $n = 1-14$  ve  $m = 0-1$ ) 4f elektronları tarafından nükleer yükün yetersiz bir şekilde engellenmesi olarak adlandırılan lantanit daralması fenomenidir. Bu nedenle hem İtiryum hem de lantanitler geçiş metallerinin yaygın özelliklerini sergilemez; aslında, lantanitlerin kimyasal özelliklerine güçlü bir şekilde sahip olan İtiryum genellikle bu serinin bir üyesi olarak kabul edilir (Tickner ve diğ. 2020).

İtiryum ve bu serinin diğer üyeleri için geçerli olan bazı özellikler şunlardır:

- Genel reaktivite düzeyleri geçiş metallerinden daha yüksektir, bunun yerine 2A grubu elementlerine daha çok benzemektedirler. Geniş bir koordinasyon sayısı yelpazesi sergilerler.
- Kararsız iyonik kompleksler oluştururlar ve liganların kolayca değişimi eğilimindedir.
- Hidroksitleri nötr pH'da çözünmez.
- Koordinasyon özellikleri kristal alan etkileri yerine liganların sterik faktörlerine bağlıdır.
- Oksidasyon durumu olarak 3+ tercih ederler.
- Elektronegatifliği oldukça yüksek olan anyonik liganları tercih ederler (Tickner ve diğ. 2020).

Üç değerlikli İtiryum iyonunun ( $Y^{3+}$ ) yarıçapı  $Ho^{3+}$  ve  $Er^{3+}$  arasında ölçülen değerler arasındadır ve atom yarıçapı neodimyum ve samaryum arasında yer alır. Bu durum İtiryum'un kimyasal özelliklerinin lantanit elementlerine çok benzer olmasına neden olur. İtiryum, doğal minerallerde genellikle lantanit elementleriyle birlikte bulunur. İtiryumun kimyasal özellikleri, farklı sistemlerde daha hafif veya daha ağır lantanit elementlerine benzer olabilir ve bu durum bu sistemlerdeki kimyasal bağların kovalent karakterinin seviyesine bağlıdır (Huang 2010).

İtiryum kimyasal olarak aktif bir element olup, hava ile temas ettiğinde koruyucu bir oksit tabakası oluşturarak ilerideki oksidasyonu engeller. Suyu ve asitlere tepki verir, ancak alkali maddelerle tepkimeye girmez (Horovitz ve Birmingham 1999).

İtiryumun birkaç izotopu bulunur, en kararlı ve doğada en yaygın olanı itiryum-89'dur. Ayrıca, itiryum-90 gibi bazı radyoaktif izotopları da vardır ve belirli kanser türlerinin tedavisinde kullanılır (Horovitz ve Birmingham 1999).

Nadir toprak elementleri 15 lantanid, skandiyum ve itiryum dâhil olmak üzere 17 elementten oluşan bir gruptur. Nadir toprak elementlerinin (NTE) benzersiz manyetik, spektroskopik, katalitik ve hidrofobik özellikleri vardır. Bu nedenle, taşınabilir elektronik cihazlar, havacılık bileşenleri ve yenilenebilir enerji gibi birçok yüksek teknoloji ürününün üretiminde önemli bir role sahiptirler. Adlarına rağmen nadir değildirler ve en nadir olanları bile altından 200 kat daha bol miktarda bulunur. Bu elementlerle ilgili sorun, ekonomik çıkarım için uygun yüksek konsantrasyonlarda bulunmamalarıdır. Ayrıca, dünya genelinde sınırlı sayıda çıkarılabilir kaynakları bulunmaktadır (bunun %97'si Çin'dedir). Ayrıca, bir arada bulunurlar ve benzer fizikokimyasal özellikleri nedeniyle ayrı ayrı saflaştırma ve ayrıştırma işlemleri zorlu olabilir (Kim ve diğ. 2017).

### 2.3.3 İtiryum'un Kullanım Alanları

İtiryum, benzersiz özellikleri nedeniyle çeşitli endüstriyel uygulamalara sahiptir. Renkli televizyon ve floresan lambalarında fosfor bileşen olarak kullanılır. İtiryum-alüminyum-garnet (YAG), lazerlerde, özellikle lazer kesme ve kaynakta kullanılan sentetik bir kristaldir. İtiryum oksit, yüksek sıcaklıkta süperiletkenlerin

üretiminde bir katalizör olarak kullanılır (Horovitz ve Birmingham 1999, Seo ve Morimoto 2016).

İtriyum içerikli malzemelerin geniş uygulama alanı çeşitli tıbbi uygulamalara da yayılmıştır. 1960'lardan itibaren, lezyonları gidermek için itriyum katkılı lazerlerin ve radyoembolizasyon için  $^{90}\text{Y}$ -etiketli mikrosferlerin kullanıldığı raporlar bulunmaktadır. O zamandan beri, terapi için  $^{90}\text{Y}$  bazlı malzemelerin kullanımı artmıştır ve Cushing sendromu, akromegali, hemofili ve çeşitli kanser türlerinin tedavisinde klinik olarak kullanılmaktadır. Hızlı teknolojik ilerlemeler, farklı tıbbi teşhis ve tedavi yöntemlerinde kullanımına hız kazandırmıştır. Özellikle görüntüleme teknikleri, hastalığın erken evrelerinin tespiti veya erken tedavi yanıtının geliştirilmesine katkıda bulunmuştur. Işık yayan diyot ve diğer elektronik cihazlar için yaygın olarak kullanılmaktadır (Mueller-Mach ve diğ. 2005). İtriyum'un kimyasındaki gelişmeler, farklı görüntüleme modaliteleri için kontrast maddeleri veya radyokimyasallar ve diğer terapötik malzemelerin hazırlanmasıyla bu ilerlemeye önemli katkılar sağlamıştır. Aslında, görüntüleme ligandlarının veya terapötik maddelerin üretiminde itriyum kadar yaygın olarak kullanılan pek fazla element bulunmamaktadır (Tickner ve diğ. 2020).

Farklı izotopların varlığı sayesinde, itriyum ve kompleksleri farklı tıbbi metodolojilerde geniş bir teşhis ve tedavi uygulama yelpazesinde kullanılmaktadır.  $^{86}\text{Y}$  ve  $^{90}\text{Y}$  gibi itriyum izotoplarının çok yönlülüğü, son otuz yıl boyunca önemli araştırma çalışmaları ve bunun sonucunda yapılan raporlar sayesinde pozitron emisyon tomografisi (PET) ve radyoterapi gibi kullanımlara olanak sağlamıştır. Son zamanlarda,  $^{89}\text{Y}$  ve kompleksleri, HP-MRI adı verilen yeni bir alanda dikkate değer ilgi görmüş ve bu metodolojinin canlı organizmalarda gerçek zamanlı metabolizmayı izleme yeteneği kanıtlanmıştır. İtriyumun çeşitli tıbbi amaçlar için kullanılabilen farklı ligandların hazırlanması için mükemmel bir malzeme olduğunu kanıtlanmıştır (Tickner ve diğ. 2020).

### **2.3.4 İtriyum Bileşikleri**

İtriyum oksit yüksek bir refrakter malzeme olup, iyi bir kimyasal kararlılığa, yüksek bir direnç değerine ve yüksek bir bozulma dayanımına sahiptir. Teknolojik

açından büyük ilgi görmektedir. Seramik işleme (zirkonya stabilizasyonu) alanındaki iyi bilinen kullanımının yanı sıra,  $Y_2O_3$  ince film tabanı olarak umut verici bir malzemedir.  $Y_2O_3$  kristalleri, nadir toprak elementleriyle doping yapılarak, kullanılan lazerlerin ana maddesi olarak büyük ilgi görmüştür. Ayrıca, yüksek dielektrik sabiti ( $\epsilon_0 = 14-17$ ),  $Y_2O_3$ 'ü silikonun çok büyük ölçekli entegrasyon uygulamaları için olası bir aday yapmaktadır (Jollet ve diğ. 1990, Wang ve diğ. 2010, Dorman 2012).

İtriyum halojenürleri, itriyum oksit, itriyum hidroksit veya itriyum karbonatın ilgili hidrohalik asit çözeltisiyle reaksiyona sokulmasıyla elde edilebilir. İtriyum klorür ( $YCl_3$ ) ve itriyum bromür ( $YBr_3$ ) için, itriyum halür hidratı doymuş çözeltinin soğutulması veya ilgili hidrojen halidinin geçirilmesiyle çöktürülebilir. İtriyum halürleri, lantanit metal halürleri gibi, hidratın doğrudan ısıtılmasıyla elde edilemez, aksi takdirde itriyum oksihalürü (YOX) oluşur. Susuz bileşikler, hidratın bir hidrojen halür akımında ısıtılması veya amonyum halür ve sülfoksit ile işlenmesiyle elde edilebilir (Ilyukhin ve Petrosyants 2012).

İtriyum halojenürleri genellikle belirli bileşim ve geometriye sahip koordinasyon bileşiklerinin sentezinde başlangıç reaktifleri (öncüller) olarak kullanılır. Bu bileşikler homojen kataliz ve tıp alanında (manyetik rezonans görüntüleme, teşhis ve antitümör tedavisi için hazırlıklar) kullanılan ve özel optik özelliklere sahip bileşiklerin sentezinde kullanılır (Ilyukhin ve Petrosyants 2012) (Tong ve diğ. 2016).

Son yıllarda, itriyum ve nadir toprak halojenürlerinin çok dentat ligandlarla koordinasyon kimyası yoğun bir şekilde geliştirilmiştir, çünkü bu bileşikler, supramoleküler cihazlar, floresan sensörler veya lüminesans göstergeleri gibi genellikle tıp ve biyolojide kullanılan önemli malzemelerdir. Ayrıca manyetik rezonans görüntülemede kontrast ligandlar olarak da ilgi çekicidirler ve organik sentezde hafif reaktifler veya katalizörler olarak kullanılırlar. Bu pratik yönler, özelleştirilmiş yapısal ve elektronik özelliklere sahip koordinasyon küresi tasarımının tam kontrolü için detaylı yapısal çalışmalar gerektirir (Ilyukhin ve Petrosyants 2012).

Standart koşullarda iki adet itriyum hidrürü bilinmektedir,  $YH_2$  ve  $YH_3$  olarak adlandırılırlar (Kum ve diğ. 2011).  $YH_9$ , yüksek basınçlarda kararlı olan bir polihidridir ve 243 K'ne kadar olan sıcaklıklarda bir süperiletken olarak davranır.  $YH_9$ , üç itriyum atomunun dokuz hidrojen atomuyla bağlandığı bir bileşiği ifade eder.

Bu bileşik, itriyumun 3+ değerlik durumunda olduğu bir bileşiktir.  $YH_9$ , yüksek basınç altında ve düşük sıcaklıklarda elde edilebilir. Bu bileşik, düşük sıcaklıklarda süperiletkenlik özelliği gösterir, yani elektriği dirençsiz olarak iletebilir.  $YH_9$ 'nun süperiletkenlik özelliği, bu bileşiğin potansiyel olarak yüksek sıcaklık süperiletkenleri arasında yer alabileceğini göstermektedir. Süperiletkenler, elektrik direncinin olmadığı ve enerji kaybının minimal olduğu malzemelerdir. Bu özellikleri nedeniyle süperiletkenler, elektrik enerjisi iletiminde ve manyetik rezonans görüntüleme (MRI) gibi uygulamalarda kullanılan önemli malzemelerdir (Peng ve diğ. 2017).

İtriyum ve karbon,  $Y_2C_3$ ,  $YC_2$  gibi çeşitli bileşikler oluşturabilir. Bu bileşikler, malzeme biliminde, katalizlerde ve diğer endüstriyel uygulamalarda kullanılan malzemelerin sentezinde kullanılabilir. Özellikle,  $Y_2C_3$  gibi karbür bileşikleri yüksek sıcaklık dayanımı ve sertlik gibi özellikleri nedeniyle endüstriyel kaplamalarda veya aşınma direnci gerektiren uygulamalarda kullanılabilir (Zhou ve diğ. 1994) (Kosolapova 2012).

İtriyum silisitleri de çeşitli şekillerde mevcuttur, bunlara  $YSi_2$ ,  $Y_5Si_4$  ve  $YSi$  örnek verilebilir. İtriyum silisitleri, malzeme biliminde ve elektronik endüstrisinde kullanılan malzemelerin üretiminde önemli rol oynar. Bu bileşiklerin termal ve mekanik özellikleri, yarıiletken özellikleri ve kimyasal dayanıklılıkları nedeniyle çeşitli uygulamalara sahiptirler. Örneğin  $YSi_2$  yüksek sıcaklık dayanımı nedeniyle termoelektrik cihazlarda kullanılabilir. İtriyum silisitlerinin elektriksel iletkenlik özellikleri, yarıiletken cihazlarda ve mikroelektronik uygulamalarda da kullanılmalarını destekler. İtriyum silisitler, özellikle yarıiletken teknolojisi ve malzeme biliminde ilgi çeken bileşiklerdir ve farklı yapıları ve özellikleri nedeniyle geniş bir uygulama yelpazesine sahip olabilirler (Siegal ve diğ. 1989, Polotskaya ve Sidorko 1997).

İtriyum ve boron arasında altın  $YB_4$ , mavi  $YB_6$ , açık mavi  $YB_{12}$  gibi birçok renkli bileşik oluşabilir. Bu bileşikler metaliktir.  $YB_{66}$  ise bir yarıiletken olup, oda sıcaklığında direnç değeri  $10^6 \Omega \cdot cm$ 'dir. İtriyum ve boronun bu bileşiklerinin renkli olması, elektronik yapılarından kaynaklanır. Farklı boron ve itriyum atomlarının birleşmesiyle kristal yapılar oluşur ve bu yapılar farklı enerji seviyelerine sahip elektronların absorbe ettiği veya yaydığı farklı dalga boylarındaki ışığı yansıtır. Bu nedenle, farklı bileşikler farklı renklere sahip olabilir. Bu renkli bileşiklerin metalik veya yarıiletken özelliklere sahip olması, içerdikleri elementlerin elektriksel iletkenlik

özellikleriyle ilişkilidir. Metalik bileşikler, elektronları serbestçe taşıyabilen yapıya sahipken, yarıiletkenlerde elektron hareketi daha sınırlıdır ve elektrik iletkenliği daha düşüktür. Bu itriyum-boron bileşikleri malzeme biliminde ve elektronik endüstrisinde kullanılan ilgi çekici malzemelerdir. Özellikle yarıiletken özelliklere sahip bileşikler, yarıiletken cihazların ve elektronik bileşenlerin üretiminde önemli rol oynar. Direnç değeri  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  olan  $\text{YB}_{66}$ , yarıiletken uygulamalarda kullanılan bir bileşiktir ve elektriksel direnci kontrol edilen cihazlarda kullanılabilir (Johnson 1963, Oliver ve diğ. 1971, Inosov 2021).

Çoğu güçlü asit tuzları, su içinde çözünür.  $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  gibi bir bileşiğin içerisindeki itriyum iyonunun (0.900) iyonik yarıçapı, holmiyum  $[\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (0.901) ile benzerdir ve kolay hidrolize olan  $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 'den farklıdır. İtريyum karbonat ve itriyum oksalat, su içinde kısmen çözünürler, ancak asit içerisinde çözünürler. Isıtıldığında, bu bileşikler itriyum okside ayrışırlar (Horovitz 2012).

İtريyum format, itriyum asetat, itriyum propiyonat, itriyum butirat gibi organik asit tuzları bulunur. Bu tuzlar, karbonat veya oksitin ilgili asitte çözünmesi ile elde edilir. Ftalik asit veya trimellitik asit gibi aromatik polikarboksilatlar sert bir yapıya sahiptir ve birden fazla itriyum atomunu koordine ederek metal-organik bir çerçeve bileşiği oluşturabilirler (Thirumurugan ve Natarajan 2004, Grivel 2013).

### 2.3.5 İtريyum'un Ayrıştırılması ve Geri Kazanımının Önemi

Nadir toprak elementlerinin aranması, ayrıştırılması ve saflaştırılması oldukça zordur. Skandiyum ve itriyumun dışında, nadir toprak elementleri doğada "ağır" veya "hafif" nadir topraklarla zenginleşmiş jeolojik cevherlerde karışımlar halinde bulunurlar. 19. yüzyılın ilk yarısında nadir toprak elementleriyle yapılan araştırmalar genellikle seryum, lantan ve neodimyum (Mosander tarafından adlandırılan eski adıyla didimyum) gruplarıyla ilgileniyordu. 1864'e kadar, itriyum ile ilgili tek bir yayın bile bulunmamaktaydı. Nadir toprak elementlerinin emilim spektrumlarının keşfi, lantan ve fraksiyonlarının kimlik ve saflık doğrulamasında sınırlı bir uygulama sağlamıştır; ana kriter, atom ağırlığı belirlemesiydi. Bu kriter dahi büyük ölçüde farklılık gösteriyordu; örneğin, itriyum için iddia edilen atom ağırlığı 96 ile 103 arasında değişirken, bugün bu değer 88.90585'tir. Fizikçi Gustav Robert Kirchhoff (1824-

1887), geliştirilmiş spektrometrelerle birçok kimyasal elementi incelemiştir; 1859'da her birinin benzersiz bir spektruma sahip olduğunu keşfetmiştir (Horovitz ve Birmingham 1999).

İtriyum geniş kullanım alanları ve benzersiz özellikleri ile günümüzde endüstriyel önemi yüksek bir elementtir. Nadir toprak elementleri arasında olması nedeniyle kullanım alanlarından oluşan artıklardan ayrıştırılması ve saflaştırılması büyük önem taşımaktadır.

### 2.3.6 İtriyum'un Ekstraksiyonu İle İlgili Araştırmalar

Son yıllarda nadir toprak elementleri ve itriyum, AB topluluğunun Stratejik belgesinde “Kritik Hammaddeler” olarak rapor edilmektedir (Yan ve diğ. 2006). İtriyumun ayrıştırılması ve arıtılması zor bir işlemdir ve bunu gerçekleştirmek için çözücü ekstraksiyon tekniği kullanılır (Xu ve Yuan 1987).

Antico ve diğ. (1996), itriyum (III)'ün asidik sulu klorid çözeltiler ile di(2-etilheksil) fosforik asit (D2EHPA) içeren organik çözeltiler arasındaki dağılımı, sabit sulu iyon konsantrasyonu  $2.0 \text{ molL}^{-1}$  ve farklı metal konsantrasyon aralıklarında çeşitli kimyasal parametrelere bağlı olarak incelenmişlerdir. Düşük ve orta metal konsantrasyonu ( $1.50 \times 10^{-4}$ ,  $2.587 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$  veya  $13\text{-}2300 \text{ mgL}^{-1}$ ) için itriyum dağılımı, ekstraktan konsantrasyonuna ve sabit  $1.0 \text{ molL}^{-1} [\text{H}^+]$  değerine bağlı olarak incelenmiştir. Düşük metal konsantrasyonu için elde edilen sonuçları,  $\text{YA}_3.2\text{HA}$  ve  $\text{YA}_3.\text{HA}$  (HA, D2EHPA'yı ifade eder) olmak üzere iki organik metal türünün oluşumuyla açıklamışlardır.

Pirom ve diğ. (2018), İtriyum'un (Y) boş fiber destekli sıvı membran (HFSLM) sistemini kullanarak ekstraksiyonunu incelemiştir. Araştırmacılar taşıyıcı olarak di(2-etilheksil) fosforik asit (D2EHPA) kullanılarak PEHFSD sistemi ile Y(III) geri kazanımını araştırmışlardır. Donör fazdaki Y(III) başlangıç konsantrasyonu, besleme hızı, karıştırma hızı ve besleme/sıyırma hacim oranı gibi birkaç işlem parametresinin Y(III) ayrımı üzerindeki etkileri incelenmiştir. PEHFSD sistemi, ayırım performansı ve kararlılık açısından HFSLM sisteminin önüne geçmiştir.

Singh ve diğ. (2012) fosforik asit kullanarak, aynı anda itriyum ve uranyumun DNPPA+TOPO ve D2EHPA +TBP çözen sistemleri ile geri kazanıldığı bir yöntem geliştirmiştir. Yöntemde itriyum geri kazanımı için dört adım kullanılmıştır: (1) itriyumun iki organik sistem kullanılarak, uranyum ile birlikte ekstrakte edilmesi; (2) itriyumun yüklenmiş organik çözeltilerden seçici olarak ayrılması; (3) itriyumun çift sülfat tuzu çöktürme yöntemiyle çözeltiden geri kazanılması; (4) itriyumun çift sülfat tuzu oksalik asit ile çözülmesi ve çökelti oluşturularak saf itriyum ürünü elde edilmesi. Çalışmada farklı ayrıştırma çözeltileri ile yüklenmiş organik çözeltilerden itriyumun seçici olarak ayrılması test edilmiştir. 10% (w/v) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (30 ila %40) en tercih edilen koşullar olarak belirlenmiş, bu koşullarda itriyumun %95'ten fazlası geri kazanılmış ve itriyum ayrıştırma çözeltisindeki uranyum kaybı %0.2'den az olmuştur.

Zheng ve diğ. (2007), Nafthenik asit, Versatik asit ve D2EHPA taşıyıcı ligandlarını La, Dy, Yb ve Y elementlerinin ekstraksiyonu için incelemiştir. Deneysel çalışmalar 15°C'de Shellsol 2016 içinde yapılmıştır. Elde edilen veriler itriyum'un D2EHPA ile ağır nadir toprak elementleriyle benzer bir dağılım katsayısına sahip olduğunu göstermiş, ancak dağılım katsayısının karboksilik asit sistemlerinde (Versatik ve Nafthenik asit) hafif nadir toprak elementlerine benzer olduğunu bulmuşlardır. Bu durum karboksilik asitlerin İtريyumun ağır nadir toprak elementlerinden ayırmak için uygun olduğunu ve tüm nadir toprak elementleri içeren malzemelerden ayırmak için D2EHPA ile birlikte kullanılabileceğini göstermektedir.

Amiliana (2020), Di-(2-etilheksil) fosforik asit (D2EHPA) kullanılarak, Nd hidroksit konsantresinden itriyumun ekstraksiyonu üzerine bir çalışma gerçekleştirmiştir. Nd hidroksit konsantresi (Nd(OH)<sub>3</sub>, Yogyakarta Batan'daki Nadir Toprak Hidroksit (REOH) pilot tesisinde üretilen, itriyum (Y) gibi diğer nadir toprak metal elementlerini içeren bir üründür. Ekstraksiyon sürecinde, su fazı HNO<sub>3</sub> içeren Nd(OH)<sub>3</sub> konsantresi ve çözücü veya organik faz D2EHPA içeren kerosendir. Araştırma kapsamında incelenen parametreler HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu, kerosende D2EHPA konsantrasyonu ve karıştırma süresidir. Araştırmanın optimizasyon sürecinden elde edilen sonuçlar şu şekildedir: optimum HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu 1 M, kerosende D2EHPA konsantrasyonu %30 ve optimum karıştırma süresi 25 dakikadır.



Yoshizuka ve diğ. (1992), nitrat ortamından bis(2-etilheksil) fosforik asit (D2EHPA) kullanarak, holmiyum (III) ve itriyum (III) çözücü ekstraksiyonu üzerine bir kinetik çalışma gerçekleştirmişlerdir. Araştırmada boş lifli bir membran ekstraktörü kullanılmış, deneysel çalışmaları 303 K'de yürütmüşlerdir. Ayrıca, bu metallerin dağılım dengelemeleri D2EHPA ve metal komplekslerinin organik ve sulu fazlar arasındaki arayüzey adsorpsiyon dengelemelerini de incelenmişlerdir. Metallerin ( $M^{3+}$ ) D2EHPA (HR) ile  $MR_3.3HR$  olarak organik fazına ekstrakte edilmiştir. Ayrıca, dimerik D2EHPA'nın organik ve sulu fazlar arasındaki arayüzeyde adsorbe edilebildiği, ancak D2EHPA-metal komplekslerinin arayüzey etkinliklerinin ihmal edilebilir derecede küçük olduğunu tespit etmişlerdir.

Saratale ve diğ. (2020), sülfatla çözülmüş floresan lamba atık tozu tarafından çözülen orijinal liç çözeltisinden itriyumun izole edilmesi ve geri kazanılması için çözücü ekstraksiyon yöntemini kullanmışlardır. pH, denge süresi, ekstraktan konsantrasyonu ve organik/sulu faz oranı gibi işlem parametreleri, Versatic Acid 10, TOPO, D2EHPA ve Alamine 336 kullanılarak, sistemli bir şekilde araştırılmıştır. İtiryum ekstraksiyon kapasitelerini sırasıyla, D2EHPA>Versatic Acid 10>TOPO>Alamine 336 olarak gerçekleştirmiştir. Her bir ekstraktan ile itriyum arasındaki reaksiyon mekanizması, Versatic Acid 10, D2EHPA ve TOPO ile sırasıyla 1:3, 1:1 ve 1:2 konsantrasyon oranlarında kompleks bileşiklerin oluşumu olarak gösterilmiştir. D2EHPA kullanarak, denge pH ( $pH_{eq}$ ) değerleri aralığında itriyum ve kirlilik maddelerinin ekstraksiyon modu incelendiğinde, pH 2.02'nin (başlangıç pH 2.53) ekstraksiyon için en uygun olduğunu belirlemişlerdir. Orijinal liç çözeltisindeki demir, asitlik kontrol yöntemiyle tamamen ortadan kaldırılabilmiştir. Teorik karıştırıcı-settler plakalarının sayısı hesaplandığında, sadece iki plaka ile organik faz olarak %99'dan fazla itriyumun ekstrakte edildiği bir çalışma gerçekleştirilmiştir.

Innocenzi ve diğ. (2017) floresan lamba fosforlarının liç çözeltilerinden elde edilen asitli liç sıvısından itriyum ve kalsiyumun D2EHPA ve Cyanex 272 çözücü ekstraksiyonuyla ayrılması araştırmışlardır. Ön denemelerden D2EHPA'nın itriyumun ayrılması için Cyanex 272'den daha verimli olduğunu göstermişlerdir. Deneysel testler, itriyumun seçici olarak ayrılması ve geri kazanılması için incelenen parametreleri belirlemişlerdir. En iyi ayrılma oranları, 20%v/v D2EHPA içeren kerosenle (O/A = 1/1, oda sıcaklığı, 10 dakika temas süresi, pH 0.02) üç aşamalı karşı akım ekstraksiyonu ve karşı akımda 1.5 M sülfürik asitle (O/A = 1/1, oda sıcaklığı, 30

dakika temas süresi) yapılacak sıyırma adımını içermektedir. Liç çözeltilerinden elde edilen son geri kazanım yaklaşık %90 olmuş ve son ürünün saflığı, hidratlı itriyum oksalatı olarak %97.5 olmuştur. Ana kirleticiler kükürt (%1.28 ağırlıkça) yanında Si (%0.057 ağırlıkça), Zn (%0.015 ağırlıkça), Eu (%0.14 ağırlıkça) ve Fe (%0.02 ağırlıkça) gibi diğer elementlerin izleri olarak belirlenmiştir.

Mishra ve diğ. (2019) atık tüp lamba fosfor tozu liç sıvısından itriyum ve europiyumun çözücü ekstraksiyon ve kimyasal indirgeme yöntemiyle geri kazanılması üzerine çalışma gerçekleştirmişlerdir. Liç sıvısını oluşturmak için hidroklorik asit (2 molL<sup>-1</sup>) kullanılmıştır. Liç sıvısından Y(III) ve Eu(III) ayrımı, ekstraktan konsantrasyonu ve pH değişimi ile üç farklı tür ekstraktan kullanılarak gerçekleştirmişlerdir (asidik, nötr ve iyonik sıvı). En yüksek ayırım faktörü, 0.1 molL<sup>-1</sup> D2EHPA ile 2.56 pH değerinde elde edilmiştir ve değeri 60.6 olarak bulunmuştur.

Alizadeh ve diğ. (2021) alüminyum ve kalsiyum gibi safsızlıkların varlığında di-(2-etilheksil) fosforik asit (D2EHPA) kullanarak, bir nitrat ortamında lantan ve itriyumun seçici olarak ayrımını incelenmişlerdir. Merkezi bileşik tasarımı (CCD) kullanılmıştır ve incelenen faktörler arasında ekstraktan konsantrasyonu, pH, toplam safsızlık miktarının nadir toprak elementlerine olan konsantrasyon oranı ve bu üç faktörün etkileşimi yer almaktadır. Elde edilen termodinamik veriler ile, D2EHPA ekstraktıyla lantan ve itriyumun ekstraksiyonunun ekzotermik olduğunu tespit etmişlerdir. Her iki nadir toprak elementinin ekstraksiyonu da entropi azalmasıyla birlikte gerçekleşmiştir.  $\Delta S$ 'nin negatif büyüklüğü, itriyum ekstraksiyon reaksiyonunda La(III)'e göre daha güçlü D2EHPA-Y(III) kompleksleşmesini işaret etmektedir. Entropi azaldıkça ve entalpi arttıkça, ekstraksiyon süreci spontan olmaktan çıkmıştır. Önerilen akış şeması kullanılarak, lantan ve itriyum ürünleri > %90 saflıkta elde etmişlerdir.

Tri ve diğ. (2017) İtريyum (Y), disprozyum (Dy) ve gadolinyum'un (Gd) ayrı ayrı sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle senotim kumu işlenerek, elde edilen itriyum konsantrasyonundan ayrıştırılması üzerine çalışma gerçekleştirmişlerdir. Senotim kumu, başlıca itriyum içeren nadir toprak elementlerinin bir kaynağıdır. Ekstraksiyon işlemlerinde ekstraktant olarak tri butil fosfat (TBP) ve bis(2-etilheksil) fosfatı (D2EHPA) ve seyreltici olarak da keroseni kullanmışlardır. Y, Dy ve Gd'nin belirlenmesinde X-ışını floresansı kullanılmıştır. Y, Dy ve Gd'nin ayrıştırma

ekstraksiyon sürecini etkileyen değişkenler, besleme çözeltilisindeki nitrik asit konsantrasyonu, ekstraksiyon süresi, besleme ve organik faz oranı ile organik fazdaki çözücü konsantrasyonunu içermektedir. Deneylelerden en iyi sonuç, 0.5 M asiditeki besleme fazı, 15 dakika ekstraksiyon süresi, 250 rpm karıştırma hızı, kerosen seyrelticide %30 D2EHPA çözücü, su bazlı (FA): organik faz (FO) oranı = 1:1 koşullarında elde edilmiştir. Bu koşulda, Y-Dy ve Y-Gd için sırasıyla 22.576 ve 59.292 olan ayrışma faktörleri elde edilmiştir.

Basuki ve Pamungkas (2019) bis-2-etilhekzil fosforik asit (D2EHPA) ekstraktını kullanarak, itriyumun içerisinde dypronyum bulunan bir sıvı ekstraksiyon işlemi gerçekleştirmiştir. Bu çalışmanın amacı, membran emülsiyonu kullanan bir ayrıştırma işleminde optimum parametreleri belirlemektir. Sulu faz olarak,  $Y_2O_3$  ve  $Gd_2O_3$  içeren bir karışık çözelti kullanılmıştır. Bu çözelti içerisinde itriyumun konsantrasyonu  $10 \text{ gL}^{-1}$  ve gadolinyumun konsantrasyonu  $250 \text{ mgL}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Ekstraktan olarak D2EHPA kullanılmış ve kerosen ile seyreltilmiştir. Membran sıvısının emülsiyonunu oluşturmak için Span-80 kimyasalı kullanılmıştır. Sıvı membranın iç kısmında 0.20-0.50 M nitrik asit, dış kısmında ise 1-5 M nitrik asit kullanılmıştır. Çalışılan parametreler ekstraktan konsantrasyonu, karıştırma hızı, karıştırma süresi ve iç ve dış faz oranını içermektedir. D2EHPA ekstraktını kullanılara, emülsiyon membran ile gerçekleştirilen itriyumun ekstraksiyon sürecinin optimizasyon sonuçları: karıştırma hızı 8500 rpm, D2EHPA konsantrasyonu kerosen içinde %4.5, iç konsantrasyonu 0.45 M nitrik asit, dış konsantrasyonu 4 M nitrik asit, karıştırma süresi 10 dakika (sabit karıştırma hızı 500 rpm), iç ve dış faz oranı 1:1 olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında Y-Gd ayrışma faktörü (SF) değeri 7.57 olarak elde edilmiştir.

## 2.4 Sıvı Membran Sistemlerinde Ekstraksiyon İşlemleri

Membran, iki faz arasındaki yarı geçirgen bir bariyerdir (Kislik 2009). Membran yapı, birbiriyle karışabilen iki sıvıyı veya gazı ayıran ve her iki faz arasındaki kütle transferini kontrol eden ince bir gaz veya sıvı film tarafından oluşturulur (San Román ve diğ. 2010). Bu bariyer, moleküllerin hareketini çok spesifik bir şekilde kısıtlayabilir. Membran, yakın teması önlemek için fazlar arasında bir bariyer görevi görmelidir. Yarı geçirgen yapı, bir ayrılmanın gerçekleşmesini

sağlamak için esastır (Noble ve Way 1987). Bir karışımın bir bileşeni, membrandan başka bir karışım bileşeninden daha hızlı geçerse, bir ayırma gerçekleştirilebilir. Membran işlemlerinin temel özellikleri, onları endüstriyel üretim için ideal kılmaktadır. Bu sistemler kullanım ve işletim açısından basittirler, modülerdirler ve kolayca ölçeklendirilebilirler. Bunun yanında çevreye olumsuz etkileri oldukça düşüktür ve enerji tüketimi yönünden de avantajlıdırlar (Kislik 2009).

Membranlar yarı geçirgen faz ayırıcılar olarak ele alındığında polimer filmler olarak geleneksel membran anlayışı sınırları da içerecek şekilde genişletilebilir ve bu yapılar “Sıvı membranlar” (LM'ler) olarak tanımlanırlar. Sıvı membran sistemi, iki sıvı veya gaz fazı arasında yarı geçirgen bir bariyer görevi görerek, donör (besleme) ve akseptör (ürün) çözeltileri ile karışmayan bir sıvı içerir (Noble ve Way 1987, Bartsch ve Way 1996).

Sıvı membran sistemlerinde, donör (besleme) ve akseptör (ürün) fazları ile karışmayan sıvılar membran malzemesi olarak kullanılabilir. Farklı çözünenler, bir sıvı içinde farklı çözünürlüklere ve difüzyon katsayılarına sahip olacaktır. Geçirgenlik katsayısındaki farklılıklar, sabit itici güçte çözünen maddeler arasında bir ayırım oluşturur. Sıvılardaki difüzyon katsayıları tipik olarak polimerlerdekinden çok daha yüksek olduğundan, sıvı membranlarla daha büyük bir akı elde edilebilir (Bartsch ve Way 1996).

Ayırma işlemlerinde sıvı faz kullanımı, sıvıların katılara göre daha yüksek difüzyon katsayıları olması nedeniyle çözünen akıyı arttırabilir (Bartsch ve Way 1996). Emülsiyon sıvı membran'larda (ELM'lerde), akseptör sulu fazı içeren yağ damlacıkları, besleme sulu fazında dağılır. Yağ damlacıklarının içindeki akseptör fazın toplam hacmi, kaynak fazından en az on kat daha küçük olmalıdır. Sonuç olarak, ortaya çıkan sistem, bir su/yağ/su ikili emülsiyonudur. Yağ/su/yağ sistemleri de mümkündür. ELM süreçlerinin en büyük avantajlarından biri çok büyük yüzey alanı/hacim oranına sahip olmalarıdır (San Román ve diğ. 2010). Sıvı membrana uçucu olmayan bir kompleks oluşturucu madde eklenerek ayırma işleminin etkinliği geliştirilebilir. Bu taşıyıcı molekül, çözünen madde ile seçici ve geri dönüşümlü olarak reaksiyona girebilir. Bu tersinir reaksiyon, çözünen madde akışını ve aynı zamanda seçiciliği geliştirmenin bir yolunu sağlar. Bu gelişmiş taşıma için iki temel mekanizma vardır (Bartsch ve Way 1996).

Sıvı membran sistemleri, analitik, inorganik ve organik kimya gibi alanlardaki araştırmacılar tarafından kapsamlı bir şekilde incelenmektedir. Bu disiplinlerdeki araştırma ve geliştirme faaliyetleri, gaz ayırma, değerli veya toksik metallerin geri kazanılması, organik bileşiklerin uzaklaştırılması, algılama cihazlarının geliştirilmesi ve fermantasyon ürünlerinin ve diğer bazı biyolojik sistemlerin geri kazanılması gibi sıvı membran teknolojisinin çeşitli uygulamalarını içerir (Kislik 2010).

Ayırma ve dönüştürme ünitelerine uygun çeşitli membran operasyonlarını birleştiren yüksek derecede entegre membran prosesleri, elde edilebilecek sinerjik etkiler nedeniyle çok caziptir. Pratik olarak, endüstrinin tüm alanlarında membran ayırma işlemlerinin birçok avantajı vardır (Drioli ve Romano 2001, Parhi 2013).

Endüstriyel ölçekte tuzdan arındırma ve hidrokarbonların ayrılması için emülsiyon sıvı membran sistemlerinin (EML'ler) kullanımının patentinin Li tarafından 1960 yılında alınmasıyla sıvı membran teknolojisinin geliştirilmesinde yeni bir dönem başlamıştır (Araki ve Tsukube 1990).

Destekli sıvı membranların (SLM) endüstriyel uygulamaları için potansiyel ilk olarak 1967'de Ward ve Robb tarafından rapor edilmiştir. Gözenekli selüloz asetat filmle desteklenen sulu bikarbonat-karbonat çözeltisi zarının CO<sub>2</sub> tarafından O<sub>2</sub>'ye göre daha geçirgen olduğu tespit edilmiştir (Araki ve Tsukube 1990).

SLM teknolojisi, ELM sistemlerindeki emülsiyon kararlılığı sorunlarını çözmüştür. Aktif bir kompleks oluşturucu (taşıyıcı) içeren organik sıvının, gözenekli bir yapı veya katı bir zar (polimerik veya inorganik zarlar) içinde uygun bir seyreltici içinde immobilizasyonu, pratik kullanım için fiziksel stabilite sağlayabilmektedir (Kemperman ve diğ. 1996, Kentish ve Stevens 2001).

Sıvı membran (LM) taşıma terimi, sürekli çalışan bir cihazda sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLX) ve membran ayrımını içeren işlemlerden oluşur. Kaynak (besleme) ve alma (sıyırma) fazları olmak üzere iki sulu çözelti (veya gaz) arasında su ile karışmayan, durgun veya akan bir ekstraksiyon reaktif çözeltisi kullanır (Kislik 2009). Membran ayırma işlemlerinin genelinde membran, her biri statik veya hareketli olabilen karışabilen veya karışmayan iki sıvı fazını arasında yer alır. Çoğunlukla iki akışkan da sıvıdır, bunlardan biri sıvı numunedir (genellikle besleme veya donör solüsyonu olarak anılır), diğer sıvı ise akseptör veya sıyırma çözeltisi olarak

adlandırılır (Kolev 2005). Genellikle, membran fazı organiktir, ancak ters konfigürasyon da kullanılabilir. Taşıyıcı (SLM'de olduğu gibi) veya bariyer (birçok BLM teknolojisinde olduğu gibi) olarak polimerik veya inorganik bir mikro gözenekli destek (membran) kullanılabilir veya ELM ve katmanlı olarak BLM'de olduğu gibi kullanılmayabilir (Kislik 2009).

Sıvı membranlar, belirli çözünen maddeleri hem seçici olarak ayırabildikleri hem de konsantre edebildikleri için önemli düzeyde ayırma potansiyeline sahiptirler. Başka bir deyişle, belirli bir çözüneni düşük konsantrasyonlu bir bölgeden yüksek konsantrasyonlu bir bölgeye taşıyabilirler. Üstelik bu ayrımlar sadece birkaç dakika sürebilecek kadar hızlı olabilmektedir. Ayrıca katı iyon değiştirici reçinelere göre çok daha yüksek taşınım kapasitesi sağlayabilmektedirler (Cussler ve Evans 1974). LM'lerin bir diğer önemi, özellikle çözünen madde konsantrasyonlarının son derece düşük olduğu ve büyük hacimli çözeltilerin herhangi bir ikincil atık oluşturmadan işlenmesi gereken durumlarda verimli şekilde kullanılabilmesidir (Sastre ve diğ. 1998, Fortunato ve diğ. 2004).

Sıvı membranlarda bir çözünenin taşınması için yaygın olarak kabul edilen mekanizma çözelti difüzyonudur. Çözünen türler, sıvı membran içinde çözünür ve empoze edilen bir konsantrasyon gradyanı nedeniyle membran boyunca yayılır (Malik ve diğ. 2011). Farklı çözünen maddeler, bir LM'da farklı çözünürlüklere ve difüzyon katsayılarına sahiptir. LM boyunca taşınımın verimliliği ve seçiciliği, sıvı zarda bir mobil kompleks oluşturma maddesinin (taşıyıcı) mevcudiyeti ile belirgin bir şekilde artırılabilir. Membran fazındaki taşıyıcı, bir kompleks oluşturmak için istenen çözünen madde ile hızlı ve geri dönüşümlü olarak reaksiyona girer. Bu işlem, kolaylaştırılmış veya taşıyıcı aracılı sıvı membran ayırımı olarak bilinir. Birçok LM taşıma durumunda, kolaylaştırılmış taşıma, LM yoluyla farklı iyonların karşı veya birlikte taşınmasını birleştirme ile gerçekleştirilebilir. Bağlanma etkisi, çözünen maddenin fazlar arası taşınmasına olanak sağlar (Kislik 2009).

Sıvı membranlar, hızın ve seçiciliğin çok önemli olduğu ayrımlar için cazip yöntemlerdir. En büyük kullanım potansiyelleri değerli metallerin ve farmasötiklerin ayrılmasında mevcuttur (Cussler ve Evans 1974). LM teknikleri, filtrelenmiş ve atık suların metal geri kazanımı, doğal suların değerli ve stratejik metallerin çıkarılması ve nükleer ve benzeri endüstriler tarafından üretilen büyük hacimli zehirli ve tehlikeli

atıkların arıtılması gibi işlemler için ayırma biliminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Amini ve diğ. 2018). Sıvı membranların yakın gelecekte bilim ve teknolojide lider bir rol oynaması beklenmektedir ve bu metot ile ileri işlevler geliştirmek için sürekli çalışmalar yürütülmektedir. Son zamanlarda, sıvı membran sistemleri, yüksek özgülükleri, yoğunlukları ve üretkenliklerinin yanı sıra düşük emisyonları ve enerji kullanımı gibi özellikleri nedeniyle temiz bir teknoloji olarak önerilmektedir (Sastre ve diğ. 1998)

#### **2.4.1 Terminoloji ve Sınıflama**

Sıvı membran ayırma işlemlerinin sınıflandırılmaları birkaç farklı şekilde yapılmaktadır. Bunlar;

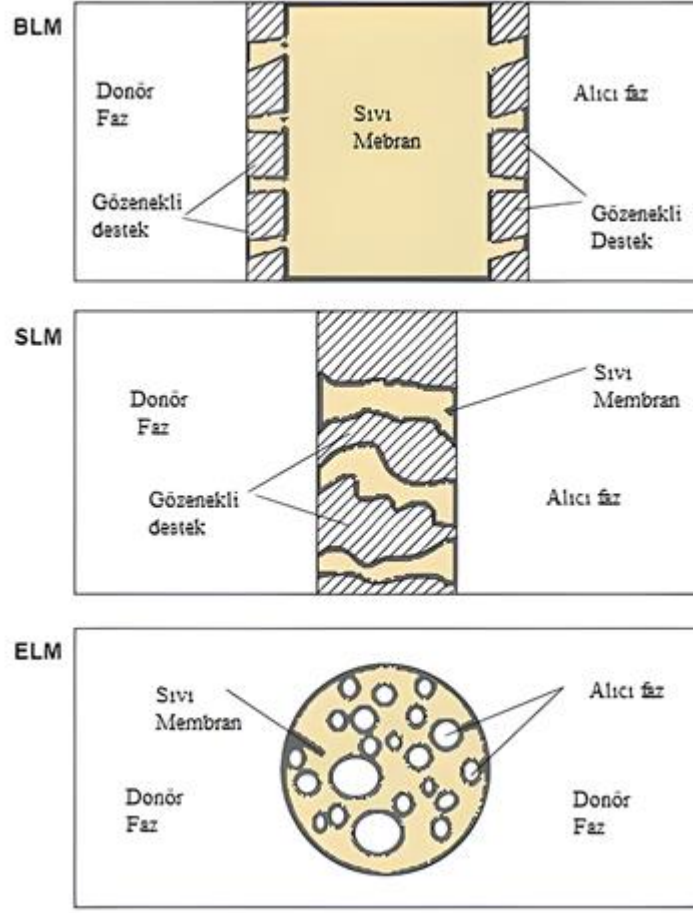
- Modül tasarım konfigürasyonlarına göre,
- Taşıma mekanizmalarına göre,
- Uygulamalara göre,
- Taşıyıcı tipine göre ve
- Membran destek tipine göre (Kislik 2009).

Bu çalışmanın yöntemi göz önüne alınarak bir sonraki sonraki bölümde modül tasarım konfigürasyonlarına göre sınıflama açıklanacaktır.

#### **Modül Tasarım Konfigürasyonuna Göre Sınıflama**

Konfigürasyon tanımına göre, genellikle üç grup sıvı membran dikkate alınır. Bunlar; (Şekil 2.1):

- Hacimli sıvı membranlar(BLM),
- Destekli veya sabitlenmiş (SLM veya ILM) ve
- Emülsiyon (ELM) sıvı membran sistemleridir



**Şekil 2.1:** Sıvı membran sistemlerinin üç konfigürasyonu: Hacimli sıvı membranlar (BLM), Destekli sıvı membranlar (immobilize) (SLM veya ILM) ve Emülsiyon (ELM) sıvı membranlar (Kislik 2009).

Bazı araştırmacılar, bu tanımlara polimerik inklüzyon membranları, jel membranlar, çift modül içi boş fiber membranları da eklemektedir, ancak ilk iki tip SLM'nin modifikasyonları ve üçüncüsü BLM'nin modifikasyonudur (Kislik 2009, Ghoshal ve Saha 2015).

#### 2.4.1.1 Hacimli Sıvı Membranlar

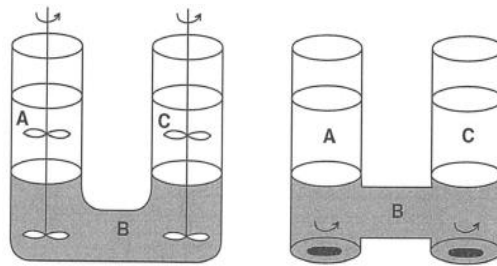
Hacimli sıvı membran (BLM), yığın halindeki sulu bir besleme ve yığın halindeki organik, suyla karışmayan sıvı fazla ayrılmış akseptör fazlardan oluşur (Eljaddi ve diğ. 2017). Fazlar, besleme ve alma fazlarını LM'den ayıran mikro gözenekli desteklerle ayırıyor olabilir veya modül konfigürasyonu mikro gözenekli destekler (katmanlı BLM) olmadan da sağlanabilir. LM konusu üzerine çalışan birçok



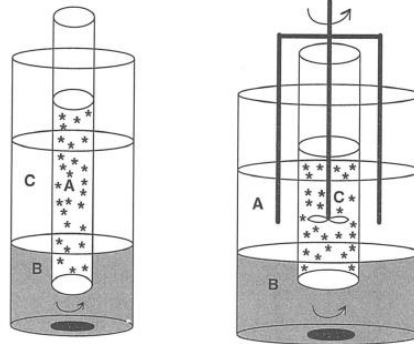
araştırmacı yalnızca katmanlı BLM'yi değerlendirmiş ve pratik uygulama için bir potansiyel olarak taşıma ve seçicilik verimsizliğini tespit etmiştir. Son dönemlerde geliştirilen ve test edilen daha birçok farklı teknolojinin BLM grubuna dâhil edilmesi gerekmektedir. Bunlar, hibrit sıvı membran (HLM), içi boş elyaf sıvı membran (HFCLM), pertraksiyon, (HFLM), alçaltıcı sıvı membranlar (FLM), membran bazlı ekstraksiyon ve sıyırma, çok membranlı hibrit sistem (MHS) ve membran kontaktör sistemleri gibi benzer BLM sistemleridir. Tüm bu sistemler, membran bazlı dağılmayan (organik reaktifin sulu besleme ve sıyırma çözeltileri ile karışmasını engelleme aracı olarak) seçiciliğe dayalıdır (Kislik 2009).

Şekil 2.2'de BLM taşıma deneylerinde kullanılan dört farklı düzenek gösterilmektedir. Üstteki ikisi U-tüpü hücreleridir ve alttaki ikisi "kabuk içinde tüp" hücreleridir. Yığın sıvı membran taşıma sistemleri modülerlik ve basitlik avantajına sahiptir. Ancak membranın kalınlığından dolayı taşınan tür miktarı çok düşük olabilmektedir. Bu nedenle, hacimli sıvı membran taşıma sistemleri, taşıma mekanizmaları çalışmalarında ve taşıyıcı yapının taşıma verimliliği ve seçiciliği üzerindeki etkisinin değerlendirilmesinde kullanılır, ancak pratik uygulama potansiyeli çok düşüktür (Bartsch ve Way 1996).

#### U-tüpü hücreler



#### Kabuk içinde tüp hücreler



**Şekil 2.2:** Hacimli sıvı membranlarda (BLM) taşınımı incelemek için kullanılan dört hücre tipi, A(Donör Faz), B(Sıvı Membran), C(akseptör faz), (Bartsch ve Way 1996).

BLM'nin ana kullanımı, ilgilenilen çözünenin ayrılmasını ortaya çıkarmak için çeşitli taşıyıcıların laboratuvar ölçeğindeki performansını test etmektir. Bu uygulamalar analitik ayırmalardan önce de kullanılabilir. BLM'de kullanılan taşıyıcılar, kompleks oluşturma özelliğine sahip iyi bilinen bir gravimetrik reaktif veya kompleks oluşturma yeteneğinin test edilmesi veya ayırma için bir taşıyıcı olarak kullanımının değerlendirilmesi gereken yeni sentezlenmiş bir organik bileşik olabilir (Ramkumar ve Chandramouleswaran 2015, Nezhadali ve diğ. 2019).

#### **2.4.1.2 Destekli veya Sabitlenmiş Sıvı Membranlar**

İnce mikro gözenekli bir katı desteğin gözeneklerine emdirilmiş (veya sabitlenmiş) sıvı, destekli bir sıvı membran (SLM veya ILM) olarak tanımlanır (Kislik 2009). Destekli sıvı membranlarda organik faz, gözenekli bir polimerin gözeneklerinde hareketsiz hale getirilir. Polimerik destek genellikle bir levha veya içi boş elyaf veya tüp biçimindeki ultra veya mikro gözenekli membranlardan oluşur. Polimer, daha sonra sıvı membran üretmek için gözeneklere göç eden organik özütleyici veya seyrelticiye daldırılır. Bu daha sonra sulu besleme ve sıyırma çözeltileri arasında fiziksel bir bariyer oluşturur, örneğin sıyırma çözeltisi lümeden aşağı akar ve besleme içi boş bir fiberin dışından geçer (Aguilar ve Cortina 2008, Parhi 2013).

SLM sistemleri, membran fazının (sıvı) mikro gözenekli polimerik veya inorganik filmin gözeneklerinde kılcal kuvvetler tarafından tutulduğu üç fazlı sıvı membran sistemlerinden biridir. Genellikle SLM'ler, iki sulu çözeltiyi ayıran polimerik bir zar içinde immobilize edilmiş hidrofobik organik çözücüye dayanır (Kislik 2009). Uygun bir seyreltici içinde aktif bir kompleks oluşturucu madde (taşıyıcı) içeren bir organik sıvı, kılcal hareketle gözenekli bir polimerik katı desteğin gözeneklerine emprenye edilebilir. Bu membran solventi su ile karışmamalıdır. Membran, sulu bir kaynak ve akseptör faz ile doldurulmuş iki hücre arasında sıkıştırılır (Sastre ve diğ. 1998, Lozano ve diğ. 2011). Bazı durumlarda düzenlemeler zıttır ve iki susuz fazı ayıran destekteki gözenekler su ile emprenye edilir. Bir SLM ayrıca, taşınan maddelere karşı geçirgen ve genellikle seçici olmayan iki gözeneksiz film arasındaki membran fazını hareketsiz hale getirerek de oluşturulabilir. İkincisi çok daha kararlıdır, ancak gözeneksiz katmanın daha yüksek kütle transfer direnci nedeniyle

daha az uygundur, çünkü sıvılardaki difüzyon katsayısı (D) değeri, katı polimer membranlardakinden en az üç veya dört kat daha yüksektir (Kislik 2009, Jönsson ve Mathiasson 1992).

Destekli sıvı membranlar (SLM'ler) hidrofobik, gözenekli bir plastik levha veya içi boş fiberden (genellikle polipropilen veya polisülfon) oluşur. Gözenekler, taşıyıcının çözündüğü organik bir çözücü ile doldurulur. Bu zar, sulu kaynağı ve akseptör fazları ayırır. Sıvı içeren gözenekler, hedef türlerin çözülmüş taşıyıcı yoluyla taşınmasına izin verirken, plastik tabaka sıvı zar için destek sunar. Gözenek boyutları genellikle 0.02 ile 1.0 mikron arasında değişir (Bartsch ve Way 1996).

SLM sistemlerindeki en büyük sorun, suyun nispeten yüksek uçuculuğa sahip olması ve bu tür membranların kararlı olmamasıdır, ancak bu sorun, bir membran fazı olarak iyonik sıvılar (IL'ler) kullanılarak çözülebilir (Kislik 2009, Wang ve diğ. 2016).

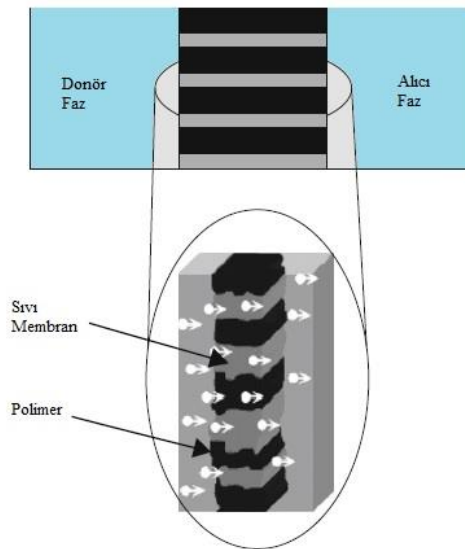
SLM farklı geometrilere üretilir. Düz sac yapıda SLM araştırmalar için kullanışlıdır, ancak yüzey alanı/hacim oranları endüstriyel uygulamalar için çok düşüktür. Spiral sargılı ve içi boş fiber SLM'ler, LM modüllerinden çok daha yüksek yüzey alanlarına sahiptir (sırasıyla 103 ve 104 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>). SLM teknolojisinin en büyük dezavantajı taşıyıcının kimyasal kararlılığı ve gözenekli desteğin mekanik kararlılığıdır (Kislik 2009).

SLM sistemleriyle ilgili olarak, kararlılık parametrelerini iyileştirmek amacıyla geliştirilen nispeten yeni LM teknolojileri mevcuttur (Kislik 2009). SL membranının ana dezavantajı, membran sıvı fazının akseptör ve besleme çözeltilerine yavaşça sızması ve böylece ömrünün kısılmasıdır. Membran sıvı fazının kaybını bir polimer jelle dönüştürerek yavaşlatmak için girişimlerde bulunulmuştur. Karşılık gelen SL membranı, jelleşmiş SL membranı olarak bilinir (Kolev 2005). Jel LM'lar dışında, iyon değişim membranları, şişmiş polimerik membranlar ve polimerik inklüzyon membranları diğer geliştirilmiş konfigürasyonlardır. Bu tür membranlar, ince, esnek ve kararlı bir film (kendi kendine) oluşturmak için polimer, genellikle selüloz triasetat (CTA) veya polivinil klorür (PVC) ve plastikleştirici (yüksek viskozite ile karakterize edilen çözücü) çözeltilisinin dökülerek (destekleyici PIM) veya bir SLM'nin PVC gözeneklerinde sıvı faz jelleşmesi ile oluşturulur. Tüm bu teknolojiler, SLM'lerin modifikasyonları olarak kabul edilmektedir (Kislik 2009, Kocherginsky ve diğ. 2007).

Metaller ve organik bileşiklerin ayrılması ve stereoisomerlerin çözülmesi dâhil olmak üzere artan sayıda ayırma problemini çözmek için SLM sistemi kullanılmaktadır. Bazı kararlılık ve ömür sorunlarına rağmen çeşitli konfigürasyonlarda SLM'lerin benzersiz esnekliği ve hazırlanma kolaylığı, bunların seçici ve verimli ayırma yöntemlerinin gerekli olduğu birçok, bazen hidrometalurji, biyoteknoloji, atık su arıtımı, sera gazlarının yakalanması, analitik ve çevre kimyası ve ilaç endüstrisi gibi çok farklı alanlarda uygulanmasına neden olmuştur (Kislik 2009).

Sıvı membran ayırma yöntemi, solvent ekstraksiyonu ve sıyırma işlemlerini (yeniden ekstraksiyon) tek bir adımda birleştirir. Büyük enerji tasarrufu potansiyeli, düşük sermaye ve işletme maliyeti ve küçük miktarlarda membran fazı nedeniyle pahalı ekstraktların kullanılması olasılığı, SLM'leri özel ilgiyi hak eden bir alan haline getirmiştir (Kislik 2009).

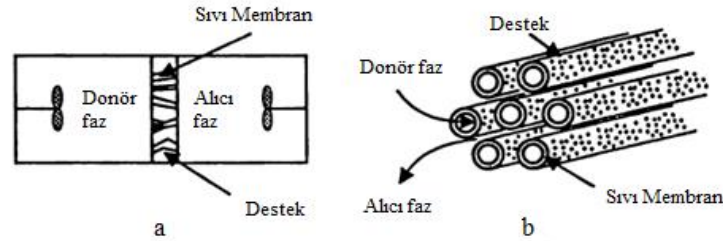
SLM ayırma işlemlerinin ilkeleri ve uygulamaları birkaç kez incelenmiş ve revize edilmiştir (Eyal ve Bressler 1993). Kısaca, bir SLM sisteminde bir organik çözücü, gözenekli bir polimerin veya inorganik destek malzemesinin gözeneklerinde kılcal kuvvetlerle sabitlenir ve iki sulu çözeltiyi ayırır: donör (verici) ve akseptör (sıyırma) fazı (Şekil 2.3). Bileşikler, sulu numune besleme fazından membran fazı boyunca yayılan destek içinde hareketsiz hale getirilmiş bir organik çözücüye ayrılır ve daha sonra, membranın diğer tarafına, sıyırma fazına sürekli olarak geri çıkarılır. İtici güç, fazlar arasındaki bileşiklerin konsantrasyonundaki farktır (Kislik 2009).



Şekil 2.3: Destekli sıvı membran şeması (Kislik 2009).

Bir SLM genellikle hidrofobik bir mikro filtrasyon membranının gözeneklerine sabitlenmiş organik bir çözücünden oluşur. Çoğu durumda, organik çözücü, seçiciliği artıran, ayrılmış karışımdaki (besleme çözeltisi) bileşenlerden birini seçici olarak bağlayabilen bir taşıyıcı içerir. Bir itici güç olarak kimyasal potansiyel gradyanı altında sıvı zarlardan kütle taşınması için genel terim geçirgenliktir. Sıvı beslemeden (verici çözelti) gelen permeantlar, gözeneksiz, polimerik veya sıvı bir zar fazından taşınır ve başka bir sıvı faza ayrıştırılır (Kislik 2009).

Destekli bir sıvı membran, gözenekli bir hidrofobik polimer tabanlı destek içinde sabitlenmiş bir organik taşıyıcı solüsyondan oluşur. Sıklıkla kullanılan iki konfigürasyon Şekil 2.4'de gösterilmektedir. Düz levha destekli sıvı membran, sulu bir kaynak veya bir akseptör faz ile doldurulmuş iki hücre arasında sıkıştırılır (Şekil 2.4a). Basitliği, az miktarda çözücü ve taşıyıcı gerektirmesi ve iyi tanımlanmış difüzyon katmanı (membran kalınlığı) sayesinde mekanik çalışmalar için uygun bir sistemdir. Şekil 2.4b'de gösterilen içi boş fiber destekli sıvı membran, silindirik bir geometriye sahiptir. Organik taşıyıcı solüsyonun immobilize edildiği birkaç yüz içi boş fiberden oluşur. İçi boş elyaf konfigürasyonu, geniş değişim yüzeyi ve uzun süreli kararlılığı nedeniyle endüstriyel uygulama için en uygun olanıdır (Bartsch ve Way 1996).



**Şekil 2.4:** Destekli sıvı membran konfigürasyonları, a (Düz levha destekli sıvı membran), b (boş fiber destekli sıvı membran) (Bartsch ve Way 1996).

SLM membran, analitik ayırmada en sık kullanılan sıvı membran türüdür (Kolev 2005). Düzlemsel veya düz geometri, özellikle laboratuvar amaçları için çok kullanışlıdır; bununla birlikte, endüstriyel amaçlar için, yüzey alanının hacme oranı çok düşük olduğu için düzlemsel bir geometri çok etkili değildir. Son zamanlarda, yüksek yüzey alanı/hacim oranı sağlayan içi boş fiber ve spiral sarımlı modüller gibi membran kontaktörlerin kullanımına dayalı ayırma teknolojisi, akademik merakın ötesinde gelişerek, ticari uygulama alanlarında da kullanılmıştır (San Román ve diğ. 2010).

İçi boş elyaf destekli sıvı membran yapılarında gözenek membranı organik bir çözücü ile emprenye edilir ve besleme ve sıyırma fazları elyafın dışına akar. Besleme solüsyonu ile membran arasındaki ara yüzde çözünen organik faza ekstrakte edilir; daha sonra kendi başına ve/veya karmaşık bir biçimde membranın akan sıyırma fazıyla temas ettiği diğer tarafına yayılır. Bu sıyırma fazı-organik faz (sıvı membran) ara yüzünde çözünen madde sıyırma fazına geri ekstrakte edilir. HFSLM'nin düşük sermaye, işletme ve enerji maliyetleri, düşük hacimli organik faz, birim hacim başına yüksek kütle transfer alanı gibi birçok avantajı vardır. Sayısız avantajına rağmen, bu teknoloji endüstriyel ölçekte benimsenmemiştir. Bunun en önemli nedenleri, (i) organik faz (veya özütleyici) kaybı; (ii) sulu fazın gözenekleri doldurmasının bir sonucu olarak destek gözeneklerinin kademeli olarak ıslanması ve (iii) sıvı akışının yarattığı yüksek diferansiyel basınç nedeniyle sıvı-sıvı ara yüzünün yer değiştirmesi olarak özetlenebilir. (San Román ve diğ. 2010).

#### **2.4.1.3 Emülsiyon Sıvı Membranlar**

Sıvı membran (LM) ayırma teknikleri çeşitli ayırma işlemlerini gerçekleştirmek için potansiyel olarak güçlü yöntemlerdir. Geleneksel proseslerle karşılaştırıldığında, emülsiyon sıvı membran (ELM) ve sıvı yüzey aktif membran (LSM) prosesleri, basit bir düzende olma, yüksek verimlilik, tek aşamada ekstraksiyon ve sıyırma, daha geniş ara yüz alanı, sürekli çalışma kapsamı gibi bazı önemli özelliklere sahiptirler (Buddin ve diğ. 2022). ELM tekniği, geleneksel yöntemlerin daha düşük ayırma verimliliği sağladığı atık sudan farklı metal iyonlarının ve hidrokarbonların geri kazanılması ve uzaklaştırılması için de büyük bir potansiyele sahiptir. (Kislik 2009, Chakraborty ve diğ. 2010).

Emülsiyon sıvı membranı (ELM), 1968'de Li tarafından icat edilmiştir (Li 1968). Akseptör faz karışmayan bir sıvı membranda emülsifiye edilir. Emülsiyon daha sonra besleme solüsyonunda dağıtılır ve beslemeden iç akseptör faza kütle transferi gerçekleşir. Yayınların çoğunda yağda su emülsiyonlarını tanımlamasına rağmen, sıvı membranlar sulu veya organik çözeltiler olabilir (Kislik 2009).

Emülsiyon sıvı membran (ELM), kütle transferi için yüksek arayüz alanı, seçimli veya toplu olarak çıkarma ve konsantre etme yeteneği nedeniyle metaller,

zayıf asitler/bazlar, inorganik türler ve hidrokarbonlar gibi kirleticilerin ayrılması için umut verici bir tekniktir. ELM işleminde hem ekstraksiyon hem de sıyırma tek aşamada birleştirilir, bu da çözünenin eş zamanlı saflaştırılmasını ve konsantre halde elde edilmesini sağlar (Cahn ve Li 1974, Kumar ve diğ. 2019).

ELM sistemlerinde birleştirici ekipmanın hacminde önemli bir tasarruf sağlanabilmektedir, genellikle konvansiyonel solvent ekstraksiyon işlemlerinde gerçekleştirilen ekstraksiyon ve sıyırma işlemlerinde zorunlu olan ayrı kontaktörlere ELM sistemlerinde ihtiyaç duyulmaz. Bu yönleri ile maliyet açısından ELM işlemi, solvent ekstraksiyonundan %40'a kadar daha düşük maliyetle gerçekleştirilebilir (Frankenfeld ve diğ. 1981).

ELM süreci genellikle üç adımdan oluşur. İlk adım, emülsiyonun membran fazı ile yağda su (W/O) gibi iç fazın karıştırılmasıyla hazırlandığı, suyun ince damlacıklar veya parçacıklar halinde yağa dağıtıldığı emülsiyon hazırlamadır. İkinci adım, emülsiyon ve metal atık içeren sürekli faz arasındaki ara yüzey teması yoluyla bir besleme fazından bir akseptör faza membran fazı aracılığıyla çözünenin nüfuz etmesidir. Üçüncü adım, emülsiyonun ve dış fazların çökeltilmesi ve ardından membran fazının geri kazanılması için emülsiyondan arındırma işlemidir (Ahmad ve diğ. 2011).

Tekniğin kullanımında ELM karıştırmalı bir tank reaktöründe sürekli bir fazda dağıtılır ve sıvı membran fazı iki karışabilir fazı ayırır. Çalkalama altında, ELM fazı tipik çapları 100 µm ile 1 mm olan küresel emülsiyon küreciklerine ayrılır. Her globül, çapı 1 ila 3 µm olan tipik bir boyuta sahip kapsüllenmiş iç veya akseptör fazın birçok damlacığını içerir. Birçok emülsiyon globülünün oluşumu, çok hızlı kütle transferi için 1000 ila 10<sup>6</sup> m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup> gibi büyük yüzey alanı/hacim oranları üretir. Bu dağılık emülsiyon konfigürasyonu nedeniyle, ELM'ler veya sıvı yüzey aktif madde membranları genellikle çift emülsiyonlar olarak anılır (Bartsch ve Way 1996).

Emülsiyonda, organik çözücü faz hedef bileşiklerin besleme çözeltisinden ayrılması için yüksek afinitesi olan çözücü veya taşıyıcı molekül içerir. Hedef bileşikler, çözücü ve hedef türler arasındaki afiniteden dolayı organik fazına bölünür. Bu bölünme süreci, istenen bileşiklerin besleme çözeltisinden ayrılmasını ve çıkarılmasını sağlar. ELM'ler ile diğer iki membran ayırma yöntemine göre çok daha yüksek kütle transfer alanı elde edebilir (Kislik 2009).

Çift emülsiyon formundaki sistemler harici bir sulu fazda dağılmış yağ içinde su emülsiyonu ve bir dış organik fazda dağılmış su içinde yağ emülsiyonu olmak üzere iki tip olabilirler. Su içinde yağ (W/O/W) tipindeki membran fazı, sulu fazları ayıran karışmayan yağ fazıdır, O/W/O tipinde ise iki organik fazı ayıran karışmayan su fazıdır ve membran görevi görür. Bu nedenle, sıvı zar, bir veya daha fazla bileşenin içinden dış fazdan iç damlacıklara ve bunun tersine seçici olarak aktarılmasına izin vermek ve dış ve iç fazların karışmasını önlemek gibi ikili bir amaca hizmet eder (Kislik 2009).

ELM'lerle ilgili en büyük sorun emülsiyon kararlılığıdır. Emülsiyon, istenen türler iç akseptör faza taşınırken karıştırılarak oluşturulan sıvı hareketine dayanacak şekilde formüle edilmelidir. Bunun yanında konsantre iç fazı geri kazanmak ve emülsiyonu geri dönüştürmek ve yeniden formüle etmek için emülsiyon kolayca homojenize olmalıdır. Etkili bir işlem gerçekleştirilebilmesi için bahsedilen iki faktör dikkatlice dengelenmelidir. Ayrıca, emülsiyonun iç fazında yüksek metal iyonu konsantrasyonu olduğunda büyük ozmotik basınç farklılıklarıyla karşılaşılır. Bu, ozmotik şişme olarak bilinen bir süreçte seyreltik besleme çözeltisinden konsantre iç faza su taşınmasına yol açabilir. Ozmotik şişme, emülsiyon damlalarının yırtılmasına neden olabilir ve ayrılma kaybolur (Bartsch ve Way 1996).

ELM teknolojisi için henüz ticari olarak kullanılmamış çeşitli potansiyel uygulamalar vardır. Bunlar arasında atık su arıtımı, metal iyonlarının uzaklaştırılması ve geri kazanılması, biyokimyasal işleme, petrol ve gaz üretimi için bir parçalayıcı sıvı yer alır (Bartsch ve Way 1996).

Bu teknik, ekstraksiyon ve sıyırma gibi geleneksel ayırma ünitesi operasyonlarını son derece hızlı ayırma ve yüksek seçicilik sağlayabilen tek bir işlemde birleştirmiştir. Emülsiyon sıvı membran (ELM) proses teknolojisi, atık su arıtımı, biyoteknoloji ve hidrometalurji dâhil olmak üzere çok çeşitli uygulamalar için organik maddelerden metal iyonlarına kadar çok çeşitli çözünenleri ayırma yeteneğine sahiptir (Bartsch ve Way 1996).

ELM sistemlerinin ekstraksiyon verimliliği ve performansını etkileyen birkaç faktör bulunmaktadır:

1. Emülsiyon Stabilitesi: Emülsiyonun stabilitesi, verimli ekstraksiyonun sürdürülmesi için önemlidir. Emülsiyon damlacıklarının birleşmesini veya faz



ayrılmasını önlemek için uygun yüzey aktif maddelerin veya emülsifiyerlerin seçimi ve optimizasyonu gereklidir.

2. Organik Çözücü Seçimi: Organik çözücü seçimi, spesifik ekstraksiyon gereksinimlerine bağlıdır. Hedef bileşiklere yüksek afinitesi olmalı ve besleme çözeltisiyle karışmamalıdır.

3. Ekstraktan veya Taşıyıcı Seçimi: Ekstraktan veya taşıyıcı molekül, hedef bileşikler için yüksek seçiciliğe ve afiniteye sahip olmalıdır. Bu özellikler ELM sisteminin verimli çalışmasını sağlar.

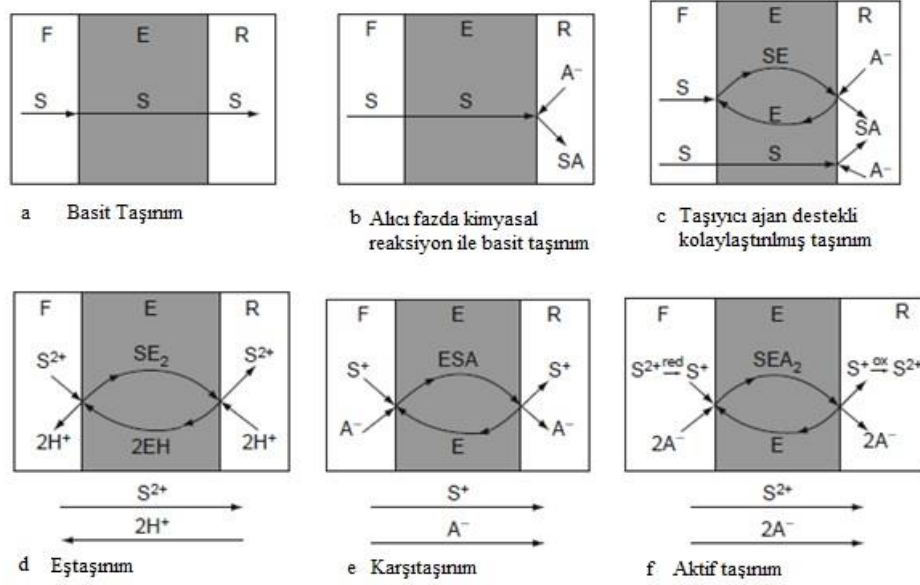
4. Besleme Çözeltisinin pH ve Bileşimi: Besleme çözeltisinin pH ve bileşimi, ekstraksiyon verimliliğini önemli ölçüde etkileyebilir. Bu parametrelerin optimize edilmesi, ELM sisteminin seçiciliğini ve ekstraksiyon kapasitesini artırabilir.

#### **2.4.2 Sıvı Membranlarda taşınım mekanizmaları**

Taşıma mekanizmalarına göre, sıvı membran teknikleri altı temel taşıma mekanizmasına ayrılabilir. Bu mekanizmalar, Şekil 2.5'de şematik olarak gösterilmiştir.

##### **2.4.2.1 Basit Taşınım**

Basit taşınım, bir çözünen maddenin yüksek konsantrasyonlu bir alandan düşük konsantrasyonlu bir alana bir konsantrasyon gradyanı yoluyla hareketini ifade eder. Sıvı membranlar, bir kaynak faz (çözünenin bulunduğu yer) ile bir akseptör faz (çözünenin taşınmasının istendiği yer) arasında bir bariyer görevi görür. Basit taşınım, çözünen moleküllerin bu iki faz arasında hareketini sağlar. Şekil 2.5a'da basit taşınım sistemi özetlenmiştir (Kislik 2009).



**Şekil 2.5:** Sıvı membranlar aracılığıyla taşınım sistemlerinin şematik mekanizmaları. S, taşınacak madde; A, birlikte taşınan anyonlar; E sıvı membran, F besleme çözeltisi ve R akseptör çözelti (Kislik 2009).

"Akseptör fazda kimyasal reaksiyon ile gerçekleşen basit taşınım" sıvı membran sistemlerindeki bir taşıma mekanizmasını tanımlar. Bu mekanizmada, bir çözeltiden diğerine madde taşınması gerçekleşirken, aynı zamanda kimyasal bir reaksiyon da meydana gelir. Alıcı fazdaki kimyasal reaksiyon, taşınan maddenin dönüşümünü veya ayrışmasını sağlar. Bu mekanizma, özellikle analitlerin tayininde ve ayırma işlemlerinde kullanılır. Bu tip taşınımın şematik gösterimi Şekil 2.5b'de verilmiştir.

Basit taşınım ilkesi, konsantrasyon gradyanına dayanır. Çözünen moleküller, termal hareketlerinden dolayı yüksek konsantrasyonlu bölgelerden düşük konsantrasyonlu bölgelere rastgele dağılırlar. Sonuç olarak, çözünen moleküller daha yoğun bölgelerden daha seyrek bölgelere yayılır. Böylece, çözünen moleküller, membranın kaynak fazdan akseptör faza geçişine izin verdiği bir difüzyon gradyanı boyunca hareket eder (Neplenbroek 1958, Özparlak 2014).

Basit taşınım oranı çeşitli faktörlere bağlıdır. Bunlar, çözünen molekülün boyutunu, polaritesini ve çözünürlüğünün yanı sıra membranın özelliklerini (geçirgenlik, kalınlık, yapı) ve kaynak ve akseptör fazlar arasındaki konsantrasyon

farkını içerir. Ek olarak, sıcaklık, basınç ve solvent özellikleri gibi çalışma koşulları da basit taşınım oranını etkileyebilir.

Çeşitli sıvı membran ayırma tekniklerinde basit taşınım kullanılır. Örneğin, sıvı membran ekstraksiyonunda, çözünen moleküller kaynak fazda çözünür, sıvı membran boyunca yayılır ve sonunda akseptör fazda çözünür. Benzer şekilde, sıvı membran pervaporasyonunda, bir sıvı membranın bir çözücünün kaynak fazdan akseptör faza geçmesine izin verdiği bir difüzyon işlemi gerçekleşir (Diaconu ve diğ. 2016).

Basit taşınım, basitlik, enerji verimliliği ve genellikle düşük maliyet gibi avantajlar sunar. Bununla birlikte, bazı durumlarda, çözünen türler arasında yüksek derecede bir ayırım sağlamadığından, tek başına basit taşınım ile seçicilik sorunları ortaya çıkabilir. Bu gibi durumlarda, sıvı membran ayırmalarında seçiciliği artırmak için kolaylaştırılmış taşınım veya iyon değişimi gibi ek mekanizmalar dâhil edilebilir (Bartsch ve Way 1996).

#### **2.4.2.2 Taşıyıcı Ligand Destekli Kolaylaştırılmış Taşınım**

Sıvı membranlardan taşıyıcı ligand destekli kolaylaştırılmış taşıma, supramoleküler kimyanın önemli uygulamalarından biridir. Taşınım işlemleri ardı ardına gerçekleşen kompleksleşme ve difüzyon ile tarif edilebilir. Besleme tarafında sıvı membranda çözünen bir taşıyıcı LM arayüzünde etkileşime geçerek hedef madde ile kimyasal olarak reaksiyona girer ve kompleks oluşturur. Kompleks molekülü içeren LM fazı akseptör faz arayüzünde tekrar reaksiyona girerek, akseptör faz içerisine hedef maddeyi serbest bırakır (Visser ve diğ.1994, Kislik 2009). Taşınım mekanizmasının şematik gösterimi Şekil 2.5c’de verilmiştir.

Taşıyıcı ligand destekli taşıma, membrane ayırma işlemlerini hızlandırır (Rea ve diğ. 2019). Bu işlem gerçekleşirken aynı zamanda basit taşıma da gerçekleşebilir. Nötr moleküllerin, anyonların, katyonların veya zitteriyonik türlerin seçici taşınması için taşıyıcılar, son yirmi yılda yoğun bir gelişme göstermiştir (Kislik 2009).

Kolaylaştırılmış taşıma yönteminde, (aynı zamanda yönlendirilmiş taşıma olarak da bilinir) membran fazında organik bir çözücü içinde çözülmüş bir taşıyıcı

bulunur, substratın membran fazı boyunca transferi, aşağıdaki adımlarla çift katman modeline göre gerçekleşir;

- 1- Substratın (S) kaynak fazının durgun tabakasında difüzyonu.
- 2- Kaynak ve membran fazı arasındaki ilk arayüzde taşıyıcı (C) ile substrat arasındaki reaksiyonun gerçekleşmesi,
- 3- Taşıyıcı-substrat (C-S) birliğinin membran fazında 2. membran arayüzüne difüzyonu.
- 4- Birliğin çözülmesi ve taşıyıcının yeniden oluşumu.
- 5- Substratın akseptör fazında difüzyonu (Eljaddi ve diğ. 2017).

Taşıyıcı, transfer hızını artırarak membranda kimyasal bileşiğin çözünürlüğünü artırdığı için bir katalizör olarak işlev görür. Malzeme transferi işlemi, besleme fazı ve alma fazı arasındaki konsantrasyon gradyanının sıfır olduğu noktada durur (Eljaddi ve diğ. 2017).

Kolaylaştırılmış taşınım teorileri hem molekülleri hem de iyonları içeren daha geniş bir istenen geçirgenlik aralığında uygulanabilir. Bu teoriler genellikle dört farklı tersinir reaksiyon tipine odaklanır (Farrukh ve diğ. 2023).

#### **2.4.2.3 Kolaylaştırılmış Proton Taşıma (FPT) Reaksiyonu**

FPT tersinir bir reaksiyondur ve Brønsted-Lowry teorisi ile açıklanabilmektedir. Bu teoriye göre, bir asit bir proton ( $H^+$ ) serbest bırakmak için ayrılan bir tür iken, bir baz protonu ( $H^+$ ) kabul eden bir tür olarak tanımlanır. Bununla birlikte, bir reaksiyonda asit, başka bir reaksiyonda baz görevi görebiliyor ise bu grup maddelere (örneğin su) amfoterik denir. Brønsted-Lowry kavramı, proton transferini açıklamada faydalıdır ve sulu olmayan bir fazda tersinir bir reaksiyona uygulanabilir (Brown ve diğ. 2002, Li ve diğ. 2015).

Bu reaksiyon, proton ( $H^+$ ) ve Brønsted asidite ve bazlığına sahip küçük moleküllerin [örneğin karbondioksit ( $CO_2$ ), amonyak ( $NH_3$ ), hidrojen sülfür ( $H_2S$ ) vb.] taşınımını kolaylaştırır. FPT reaksiyonu, seçici taşıma için membran taşıyıcı ve istenen

geçirgen madde arasında çok adımlı bir süreçtir. Bu nedenle, geçici bağın bozulması sonucu taşıyıcıdan geçirgen maddeyi serbest bırakarak geri dönüşümlü reaksiyonun döngüsünün tamamlanması gerekmektedir. Bu tür bir kolaylaştırılmış taşıma sürecinde, asit-baz denge sürecinin hem ileri hem de geri tepkimesi proton mediasyonunda yer alır. Proton transfer reaksiyonu genellikle aşağıdaki kimyasal denklemle temsil edilebilir (Brown ve diğ. 2002, Li ve diğ. 2015).



Yukarıdaki denge reaksiyonunda, HX ve B<sup>-</sup> Brønsted asit ve baz çiftidir. Denklemde, bir protonun (H<sup>+</sup>) Brønsted asit (HX) üzerinden uzaklaştırılmasıyla birlikte konjugasyonlu bir baz (X<sup>-</sup>) oluşur. Benzer şekilde, bir protonun (H<sup>+</sup>) Brønsted bazına (B<sup>-</sup>) eklenmesiyle birlikte bir konjugasyonlu asit (BH) oluşur (Brown ve diğ. 2002, Li ve diğ. 2015).

Proton değişim membranlarında, en yaygın olarak kullanılan membran materyalleri sülfonik (-SO<sub>3</sub>H) veya fosforik (-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>) asidik fonksiyonel gruplara sahiptir. Bu gruplar, proton transferini kolaylaştırmak için bir Brønsted bazına (örneğin, amin veya azol grubu) ihtiyaç duyar. Genel olarak, su hem taşıt hem de proton atlama mekanizmasında önemli bir proton taşıyıcısı olarak işlev görür. Aynı zamanda, bir asit ile bir baz arasında proton taşıma köprüsü olarak da işlev yapar, bu durumda serbest yol mesafesi, asit-baz reaksiyonunda protonu veren ve alan grupları arasındaki mesafeyi aşar. Başka bir özellik ise, asidik grupların çözülmesine yardımcı olması ve başarılı bir proton transfer süreci için hidrojen bağı ağı oluşturmasıdır. Bazı proton değişim membranı (PEM) malzemeleri polibenzimidazol (PBI) gibi bazik fonksiyonel gruplar içerir. Özellikle azol gruplarına sahip olan bu malzemeler, yüksek sıcaklık ve düşük nem koşullarında çalışan yakıt hücresi membranları için gereken susuz koşullarda da işlev görebilir (Brown ve diğ. 2002, Li ve diğ. 2015).

#### **2.4.2.4 Kolaylaştırılmış Taşıma Nükleofilik Katılma Reaksiyonu (NAR)**

Nükleofilik katılma reaksiyonu (NAR), bir nükleofilin, çift veya üçlü bağa sahip elektron eksikliği olan bir tür (elektrofil) ile tepkimesi sonucunda sigma bağının olduğu bir kimyasal katılma reaksiyonu türüdür. Bu tür reaksiyonlar genellikle çift bağa sahip karbon atomunda (örneğin C=O) meydana gelir. Bu reaksiyonda, elektron

bulutu oksijen atomuna doğru yer değiştirilir, bu da pozitif yüklü karbon atomunun nükleofilik bir ajan (örneğin hidroksil (OH<sup>-</sup>) veya amino grubu) tarafından tepkimeye girme kabiliyetini artırır. Bu şekilde, NAR küçük moleküllerin (örneğin karbondioksit (CO<sub>2</sub>) gaz molekülleri) taşınımını kolaylaştırır (Ullrich ve Mewshaw 2007).

Genellikle, aminler CO<sub>2</sub> seçici FTM'nin geliştirilmesinde sık kullanılan taşıyıcı maddelerdir. Bu aminler Lewis bazı olarak hareket eder ve membran materyallerinin polimer zincirlerine kovalent olarak bağlanabilir. CO<sub>2</sub> molekülleri, elektron eksikliği olan bir karbon merkezine sahip olduklarından dolayı bir elektrofil olarak reaktiviteye sahiptir. Bu nedenle, CO<sub>2</sub> molekülleri, Lewis bazı ile tepkimeye girerek NAR sürecini gerçekleştirebilen Lewis asidi olarak işlev görür (Han ve Ho 2020).

Örneğin, primer aminler CO<sub>2</sub> ile tepkimeye girdiğinde aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi bir zwitteriyon oluşur (Han ve Ho 2020).



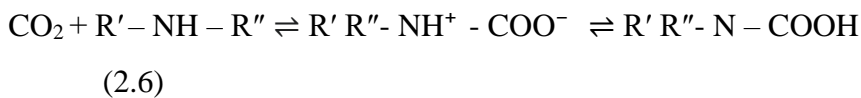
Ardından, zwitteriyonda hızlı bir şekilde aramoleküler proton transferi gerçekleşir ve asidik bir protona sahip olan karbamat asidinin oluşmasına neden olur (Han ve Ho 2020).

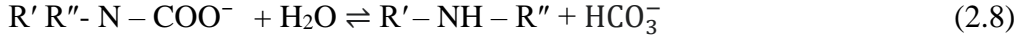


Bu karbamatik asit, başka bir amin tarafından kolaylıkla deprotonlanarak karbamat ve amonyum iyonları oluşturur (Han ve Ho 2020).



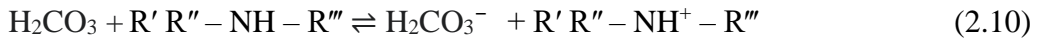
Bu durum, bir CO<sub>2</sub> molekülü için CO<sub>2</sub> taşıma süreci için iki mol primer aminin gerektiğini göstermektedir. Karbamat, özellikle pH düşük olduğunda, bikarbonat ve serbest bir amin oluşturmak için daha fazla hidrolize uğrayabilir. Bununla birlikte, karbamatların iyi stabilitesi nedeniyle, hidroliz reaksiyonu bu süreçte tercih edilmez. Karbamatın stabilitesi genellikle bir hacimli bileşen tarafından çevrelenen C-N bağının dönme kısıtlaması ile artırılır, bu da karbamatın hidrolizini engeller (Danckwerts 1979, Han ve Ho 2020).





Son adımda, karbamatin hidrolizi, büyük R' ve R'' gruplarının varlığından dolayı steri engelleme tarafından genellikle engellenir. Yukarıdaki mekanizmaya göre, bir CO<sub>2</sub> molekülünün transferi için yalnızca bir mol ikincil amin gereklidir, bu da CO<sub>2</sub> transferi için daha yüksek kapasiteye yol açar. Bununla birlikte, steri engelli amin de dikkate alınmalıdır çünkü dönme kısıtlaması ve çarpışma yönelimi nedeniyle CO<sub>2</sub> alımını yavaşlatır (Han ve Ho 2020, Danckwerts 1979).

Üçüncül amin ise, aktif bir protona (H<sup>+</sup>) sahip olmadığından zwitteriyon ve karbamat iyonunun oluşmasını engeller. Bu nedenle, üçüncül amin NAR sürecine katılamaz. Bunun yerine, su (H<sub>2</sub>O) başlangıçta CO<sub>2</sub> ile tepkimeye girerek karbonik asit (H<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) oluşturur ve ardından üçüncül amin grubuyla tepkimeye girer (Han ve Ho 2020, Danckwerts 1979).



Bu durumda, bir CO<sub>2</sub> molekülünün taşınması için bir mol üçüncül amin gereklidir. Ancak, karbonik asidin yavaş oluşumu nedeniyle, üçüncül amin sürecinin genel reaksiyon kinetiği birincil veya ikincil aminlere göre daha yavaştır (Danckwerts 1979, Han ve Ho 2020).

#### 2.4.2.5 Kolaylaştırılmış Taşıma Pi (π) Kompleksleşme Reaksiyonu

Bu tür kolaylaştırılmış taşıma, metal iyonu ile elektron zengini (π) sistem arasındaki çekim nedeniyle oluşan Pi (π) etkileşim bağına bağlıdır. CO<sub>2</sub> molekülü için, C ve O atomlarını birbirine bağlayan asimetrik çift bağa sahip bir kimyasal yapı bulunur. Elektron bulutunun O atomlarına doğru kayması sonucunda pozitif yüklü C atomları ve negatif yüklü O atomları ortaya çıkar. Bu, CO<sub>2</sub> molekülünün Pi (π) kompleksleşme reaksiyonu yapabilmesini sağlar ve metal iyonları ile bir π bağı oluşturur (Wang ve diğ. 2016, Luna-Triguero 2020).

#### 2.4.2.6 Elektrokimyasal Reaksiyon Aracılığıyla Kolaylaştırılmış Taşıma

CO<sub>2</sub> moleküllerinin kolaylaştırılmış taşınması, elektrokimyasal reaksiyon aracılığıyla da gerçekleştirilebilir. Eğer membran malzemeleri hem elektronları hem de iyonları iletebilme özelliklerine sahipse, genellikle membranın her iki tarafında da gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon süreci, CO<sub>2</sub> moleküllerinin kolaylaştırılmış taşınmasını başlatmak için kullanılabilir. Bu tür membranlar genellikle sürekli bir şekilde yüksek sıcaklıkta (örneğin 600°C'nin üzerinde) çalışır. Oksijen Taşıma Membranları (OTM'ler) bu tür membranların en iyi örneğidir, çünkü saf O<sub>2</sub> gazı ve sentez gazının ticari üretimi için tasarlanmışlardır. OTM'lerin başlıca avantajı, dâhili hızlı oksit iyonu ve elektron tabanlı kolaylaştırılmış taşıma sayesinde yüksek O<sub>2</sub> akış hızıdır, bu da önemli ölçüde daha basit ve enerji verimli bir reaktör tasarımına yol açar (Zhang ve diğ. 2012, Wei ve diğ. 2013, Li ve diğ. 2015).

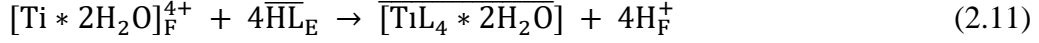
#### 2.4.2.7 Eşzamanlı Karşı Taşıma veya Eştaşıma

Eştaşıma mekanizmasında iki ayrı sıvı membran arasında bir bağlantı kurulur ve bu membranlardan biri "karşı akım" olarak işlev görür. Taşınacak madde, bir membrandan diğerine doğru karşı akım şeklinde hareket ederken, aynı zamanda karşı membranda bir karşı akım meydana gelir. Bu bağlantı sayesinde, taşınan madde daha etkili bir şekilde geçirgenlik bariyerini aşabilir ve taşıma verimliliği artar. Eştaşıma mekanizması, sıvı membran sistemlerinde taşıma hızını ve seçiciliğini iyileştirmek için kullanılır. Bu taşınım yönteminin şematik gösterimi Şekil 2.5d'de verilmiştir.

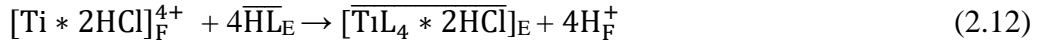
Karşıtaşıma mekanizmasında taşınacak madde ve bir taşıyıcı madde birlikte kullanılır. Taşıyıcı madde, taşınacak maddeyle bir kompleks oluşturur ve bu kompleksin membran boyunca taşınmasını sağlar. Taşınacak madde ve taşıyıcı madde arasındaki bu iş birliği sayesinde, taşınacak madde daha etkili bir şekilde membranı geçebilir. Bu taşınım mekanizmasının şematik gösterimi Şekil 2.5e'de yer almaktadır. Karşıtaşıma mekanizması, taşınacak maddenin seçiciliğini ve verimliliğini artırmak için kullanılır. Taşıyıcı madde, taşınacak maddenin membran geçirgenliğini artırır ve taşıma hızını artırır. Bu mekanizma, sıvı membran sistemlerinde gaz ve iyon taşınmasında yaygın olarak kullanılır. Aynı zamanda, ilaç taşıma ve ayırma işlemlerinde de etkili bir şekilde kullanılabilir.



Eştaşımaya ve karşıtaşımaya örnekleri olarak, düşük asiditeye (pH=1) sahip besleme çözeltilerinden titanyum(IV)'ün ve yüksek asiditeye ( $[H^+]=7 \text{ molL}^{-1}$ ) sahip besleme çözeltilerinden titanyum(IV)'ün HLM sistemini kullanarak, taşınması gösterilebilir. Di-(2-etilheksil) fosforik asit (DEHPA) taşıyıcı, düşük asidite (pH bölgesinde) besleme tarafında Ti(IV) iyonu ile kompleks oluşturur (Kislik 2009).



Yüksek ( $>7 \text{ mol/kg}$ ) asidite koşullarında:



ve düşük asidite (pH bölgesinde) koşullarında tersinir reaksiyonlar akseptör tarafında gerçekleşir:



Yüksek asiditede



Titanyum taşınımı için gerekli olan enerji, protonların ters yönde, akseptör fazdan besleme çözeltilerine olan taşınımıyla beraber elde edilir. İkinci durumda (yüksek besleme asiditesi),  $Cl^-$  anyonu Ti(IV) katyonu ile aynı yönde taşınır. Her iki durumda da, titanyum, protonlar ve klor anyonunun akıları stokiyometrik olarak birbirine bağlıdır. Genellikle, çiftleştirilmiş transport, kolaylaştırılmış taşınım ile birleştirilerek kullanılır (Kislik 2009).

#### 2.4.2.8 Aktif Taşınım

Aktif taşınım (Şekil 2.5f), oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları, katalitik reaksiyonlar ve membran arayüzlerinde biyokimyasal dönüşümlerle desteklenir. Genellikle son derece seçicidir: bu tür bir taşıma sırasında başka türden maddeler taşınmaz (Kislik 2009).

Birçok durumda, aktif taşımadaki sıvı membranlardaki kimyasal reaksiyonlar geri dönüşümsüz olabilir. Örnek olarak, tiyoeterin bakır taşınması ve ferrosenin pikrat anyonlarını taşıması gösterilebilir (Kislik 2009).

Aktif taşıma, düşük konsantrasyonlu bir bölgeden yüksek konsantrasyonlu bir bölgeye moleküllerin taşınmasını gerektiren bir süreçtir. Bu nedenle, aktif taşımada, yüklü veya yüksüz substratları termodinamik kuvvetlerine karşı taşımak için başka bir anlık süreçle bağlantı kurulmalıdır. Bazı yapay membranlar aktif taşıma için kullanılır. Örneğin, sentetik polimer membranlar aracılığıyla metal iyonlarının aktif taşınması kullanılabilir. Alkali ve alkali toprak metal iyonlarının aktif taşınması için 2,3-epitiyopropil metakrilat ve 2-akrilamid-2-metil propan sülfonik asit kopolimerlerinden yapılan katyon değişim membranları ve glikolik asit, fenilalanin ve lizin amino asitlerinin aktif taşınması için bazı kopolimer membranlar hidroklorik asit kullanılarak akseptör çözüm olarak kullanılır. Bu amaçla, glisin ve su osmotik basınçla membrana aktarılır ve daha sonra glisin, membrandaki sülfonik asit gruplarından salınan H<sup>+</sup> ile protonlanır. Daha sonra, protonlanmış glisin, daha küçük elektriksel potansiyel farkına bakılmaksızın sülfonik asit grupları aracılığıyla membranın diğer tarafına taşınır. Amino asitlerin taşınması, membranların kompozisyonuna ve amino asitlerin yapısına bağlıdır (Demirel 2007).

Aktif taşıma işlevine sahip bir membran, eluat içindeki uranyum iyonlarını UO<sub>2</sub><sup>+2</sup> geri kazanabilir. Uranyum iyonları, sülfürik asit içinde sülfat iyonlarıyla anyon kompleksleri oluşturur ve karbonat çözeltisi akseptör çözüm olarak kullanılarak tersine konsantrasyon gradyanına karşı bir sıvı membran aracılığıyla üçüncül amin ile taşınabilir. Polimerik anyon değişim membranları da sülfürik asit eluatından alkali toprak metal iyonları veya bakır iyonları içeren uranyum iyonlarını seçici olarak taşıyabilir (Demirel 2007).

### 3. YÖNTEM

#### 3.1 Materyal

##### 3.1.1 Co(II) İyonlarının Ekstraksiyonunda Kullanılan Çözeltiler

*Standart stok Co(II) çözeltisi;* Analitik saflıktaki kobalt (II) nitrat hegzahidrat tuzundan  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  (Merck) 0.406 g tartılarak saf suda çözülmüş daha sonra 250 mL'ye tamamlanmıştır. 250  $\text{mgL}^{-1}$ 'lik stok çözeltisi hazırlanmıştır. Deneysel aşamada stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanan sulu donör faz kısmının pH'ı çalışma yöntemine göre ayarlanarak kullanılmıştır.

*D2EHPA (Di(2-etilhegzil)fosforik asit) çözeltisi;* Taşıyıcı ligand olarak seçilen D2EHPA  $((\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PO}_2\text{H})$  (Merck) kimyasalının 0.061, 0.045, 0.030, 0.023 ve 0.015  $\text{molL}^{-1}$  çözeltileri kerosen içinde çözülerek hazırlanmış, çözeltiler farklı deney setleri için organik faz olarak kullanılmıştır.

*Stok KSCN (Potasyum tiosiyanat) çözeltisi;* UV-VIS ölçümlerinde Co(II) ile renkli kompleks oluşturan %5'lik KSCN çözeltisi, 12.5 g KSCN'nin (Merck) ağırlıkça %50/50 v/v etil alkol-Saf su karışımında çözülmesi ve 250 mL çözelti oluşturulması şeklinde hazırlanmıştır.

*Stok Nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ) çözeltisi;* Çalışmada akseptör faz olarak kullanılan nitrik asit çözeltisi 0.50  $\text{molL}^{-1}$ 'lik hazırlanmıştır. Yoğunluğu  $1.39 \text{ gcm}^{-3}$  olan kütleye %65'lik nitrik asitten (Merck) 17.3 mL alınarak 500 mL'ye saf su ile tamamlanması ile çözelti hazırlanmıştır. Deneysel çalışmada stok çözeltilerden seyreltme yoluyla 0.03  $\text{molL}^{-1}$ 'lik akseptör faz oluşturulmuştur.

##### 3.1.2 Bi(III) İyonlarının Ekstraksiyonunda Kullanılan Çözeltiler

*Standart stok Bi(III) çözeltisi;* Analitik saflıktaki bizmut (III) nitrat penta hidrat tuzundan  $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$  (Sigma Aldrich) 0.580 g tartılarak, saf suda çözülmüş daha sonra 250 mL'ye tamamlanmıştır. 250  $\text{mgL}^{-1}$ 'lik stok çözeltisi

hazırlanmıştır. Deneysel aşamada stok çözeltiden seyreltilerek hazırlanan sulu donör faz kısmının pH'ı çalışma yöntemine göre ayarlanarak kullanılmıştır. Çözelti pH'ının ayarlanmasında derişik HNO<sub>3</sub> kullanılmıştır.

*D2EHPA (Di(2-etilhegzil) fosforik asit) çözeltisi;* Taşıyıcı ligand olarak seçilen D2EHPA [(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>H] kimyasalının 0.008, 0.015, 0.023, 0.038 ve 0.045 molL<sup>-1</sup> çözeltileri kerosen içinde çözümlenerek hazırlanmış, çözeltiler farklı deney setleri için organik faz olarak kullanılmıştır.

*Stok Sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) çözeltisi;* Çalışmada akseptör faz olarak kullanılan Sülfürik Asit çözeltisi 1 molL<sup>-1</sup>'lik hazırlanmıştır. Yoğunluğu 1.84 gcm<sup>-3</sup> olan kütlece %98'lik sülfürik asitten (Merck) 27.8 mL alınarak 500 mL'ye saf su ile tamamlanarak çözelti hazırlanmıştır. Deneysel çalışmada stok çözeltiden seyreltme yoluyla akseptör faz oluşturulmuştur.

*Stok KIO<sub>3</sub> (Potasyum iyodat) çözeltisi;* UV-VIS ölçümlerinde Bi(III) ile renkli kompleks oluşturan %10'luk KIO<sub>3</sub> çözeltisi, 25 g KIO<sub>3</sub>'ın (Sigma-Aldrich) saf su içinde çözülmesi ve 250 mL'ye tamamlanması ile hazırlanmıştır.

### 3.1.3 Y(III) Ekstraksiyonunda Kullanılan Çözeltiler

*Standart stok Y(III) çözeltisi;* Analitik saflıktaki itriyum (III) oksit (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Sigma Aldrich), 0.632 g tartılarak, 2.5 mL sıcak HCl çözeltisi içerisinde çözülmüştür. Daha sonra saf su ile 250 mL'ye tamamlanmıştır. 1000 mgL<sup>-1</sup>'lik stok çözeltisi hazırlanmıştır. Deneysel aşamada stok çözeltiden seyreltilerek hazırlanan sulu donör faz kısmının pH'ı çalışma yöntemine göre ayarlanarak, kullanılmıştır. Çözelti pH'ının ayarlanmasında derişik HCl kullanılmıştır.

*D2EHPA (Di(2-etilhegzil) fosforik asit) çözeltisi;* Taşıyıcı ligand olarak seçilen D2EHPA ((C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>H) kimyasalının 0.003, 0.0045, 0.0060 ve 0.0075 molL<sup>-1</sup> çözeltileri kerosen içinde çözümlenerek hazırlanmış, çözeltiler farklı deney setleri için organik faz olarak kullanılmıştır.

*Stok Hidroklorik asit (HCl) çözeltisi;* Çalışmada akseptör faz olarak kullanılan Hidroklorik Asit çözeltisi 1.0 molL<sup>-1</sup>'lik hazırlanmıştır. Yoğunluğu 1.18 gcm<sup>-3</sup> olan kütlece %37'lik hidroklorik asitten (Merck) 41.6 mL alınmış ve 500 mL'ye saf su ile

tamamlanarak çözelti hazırlanmıştır. Deneysel çalışmada stok çözülden seyreltme yoluyla akseptör faz oluşturulmuştur.

*Stok Sodyum Format Tampon çözeltisi;* pH 3.5 için 28 g NaOH (Merck) ve 60 mL %99 Formik asit (BASF) içinde çözülmüştür. Çözelti saf su ile 1000 mL'ye tamamlanmıştır.

*Stok Arsenozo III çözeltisi;* UV-VIS ölçümlerinde Y(III) ile renkli kompleks oluşturan %0.05'lik Arsenozo III çözeltisi, 50 mg Arsenozo III reaktifinin (Merck) saf su içinde çözülmesi ve 100 mL'ye tamamlanması ile hazırlanmıştır.

### 3.1.4 Diğer Metal İyonlarının Çözeltileri

Çalışan üç farklı metal iyonlarının yanında değişen konsantrasyonlarda çalışılan diğer metal iyonlarının çözeltilerinin hazırlanışı aşağıda verilmiştir.

*Standart stok Fe (III) çözeltisi;* Seçimli Co(II) ekstraksiyonunun araştırılması için donör fazda farklı metal iyonu olarak Fe(III) kullanılmıştır. Analitik saflıktaki demir(III) klorür nonahidrat  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$  tuzundan 0.9025 g alınmış ve saf su içinde çözülerek, 250 mL'ye tamamlanmıştır, 500  $\text{mgL}^{-1}$ 'lik çözelti hazırlanmıştır. Deneysel çalışmadan stok çözülden seyreltme yapılarak ilerlenmiştir.

*Standart stok Mo(VI) çözeltisi;* Seçimli Co(II) ekstraksiyonunun araştırılması için donör fazda farklı metal iyonu olarak Mo(VI) kullanılmıştır Analitik saflıktaki amonyum molibdat tetra hidrat'dan  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  (Merck) 0.805 g tartılarak, saf suda çözülmüştür. Çözelti 250 mL'ye tamamlanarak, 250  $\text{mgL}^{-1}$ 'lik stok çözelti hazırlanmıştır. Deneysel çalışmadan stok çözülden seyreltme yapılarak ilerlenmiştir.

*Standart stok Mn(II) çözeltisi;* Seçimli Co(II) ekstraksiyonunun araştırılması için donör fazda farklı metal iyonu olarak Mn(II) kullanılmıştır. Analitik saflıktaki mangan(II) sülfat mono hidrat ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (Merck) 0.1923 g tartılarak, saf suda çözülmüştür. Çözelti 250 mL'ye tamamlanarak, 250  $\text{mgL}^{-1}$ 'lik stok çözelti hazırlanmıştır. Deneysel çalışmadan stok çözülden seyreltme yapılarak ilerlenmiştir.

*Standart stok Ni(II) çözeltisi;* Seçimli Co(II) ekstraksiyonunun araştırılması için donör fazda farklı metal iyonu olarak Ni(II) kullanılmıştır Analitik saflıktaki

amonyum nikel sülfat hegzahidrat'dan  $[(NiSO_4).6H_2O]$  (Merck) 1.12 g tartılarak saf suda çözülmüştür. Çözelti 250 mL'ye tamamlanarak,  $250 \text{ mgL}^{-1}$ 'lik stok çözelti hazırlanmıştır. Deneysel çalışmadan stok çözültiden seyreltme yapılarak ilerlenmiştir.

### 3.2 Taşıyıcı Ligand Türlerinin Seçimi

#### 3.2.1 Co(II) Ekstraksiyonu İçin Taşıyıcı Ligand Seçimi

Kobalt ekstraksiyon çalışmalarında birçok taşıyıcı ligand ile yapılan çalışma literatürde geçmektedir. Bunlardan bazıları; di(2-etilhekzil) fosforik asit (D2EHPA), 2-etilhekzil fosfonik asit (PC88A), bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfinik asit (Cyanex 272), 2-etilhekzil fosfonik asit mono 2-etilhekzil esteri (EHPNA), sodyum di(2-etilhekzil) fosfat (D2EHPNa), tribütil fosfat (TBP), dört trialkil fosfin oksiti karışımı (Cyanex 923), trioktilfosfin oksit (TOPO), Alamin 336, Cyanex 272, Cyanex 301, Cyanex 302, TOA'dır (Swain ve diğ. 2015). Bazı taşıyıcı ligandların kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir. Özellikleri belirtilen kimyasalların molekül yapıları Şekil 3.1'de verilmiştir.

Donör fazdan akseptör faza Co(II) iyonlarının ekstraksiyon ön çalışma denemelerinde çok sayıda taşıyıcı ligand (TBP, D2EHPA(Di(2-etilhekzil) fosforik asit, bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfinik asit (Cyanex 272), Aliquat 336, TOPO) ile çalışılmıştır. Bu çalışmalar kesikli olarak yapılmıştır. Farklı tür ve derişimli taşıyıcı ligand içeren organik faz hazırlanarak  $100 \text{ mgL}^{-1}$  Co(II) çözeltilerinden organik faza taşınımı denemeleri sonucunda, en uygun ligand olarak D2EHPA seçilmiştir.

D2EHPA'nın metal iyonunu bağlaması ve asidik toplayıcı fazda tekrar bırakmasına ait şema Şekil 3.2'de verilmiştir.

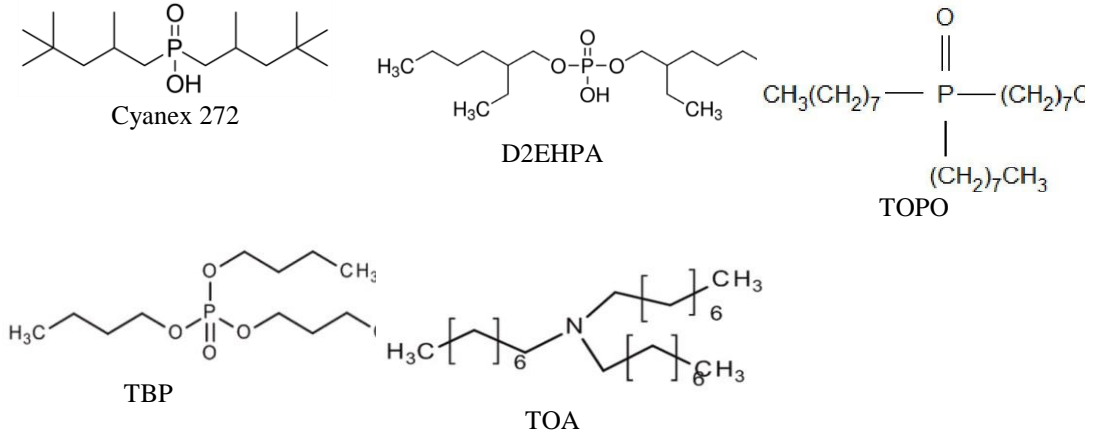
#### 3.2.2 Bi(III) Ekstraksiyonu İçin Taşıyıcı Ligand Seçimi

Literatür araştırması sonucunda Bi(III) ekstraksiyon çalışmalarında TBP, di-(1-metil-heptil)metil fosfonat (P350), di-(2-etilhekzil) 2-etilhekzil fosfonat (DEHEHP) çözeltileri, Cyanex 923 ve Cyanex 925, Tris(2-etilhekzil)fosfat (TEHP),

di-2-etilhekzilfosforik asit (D2EHPA), di-2,4,4-trimetilpentilfosfinik asit (Cyanex 272), (2,4,4-trimetilpentil) monotiyo fosfinik asit (Cyanex 302) gibi taşıyıcı ligandların kullanıldığı görülmüştür (Deqian 2017).

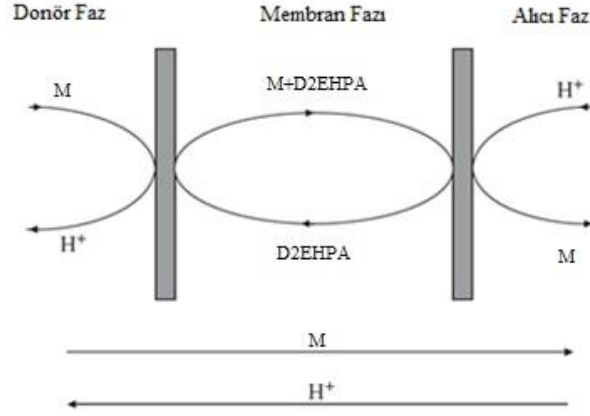
**Tablo 3.1:** Bazı taşıyıcı ligandların fiziksel ve kimyasal özellikleri

Taşıyıcı Ligand	D <sub>2</sub> EHPA	TOPO	TBP	TOA	Cyanex 272
Molekül Formülü	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> O <sub>4</sub> P	[CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> ] <sub>3</sub> PO	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	[CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> ] <sub>3</sub> N	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub> P
Molekül Kütlesi (gmol <sup>-1</sup> )	322.42	386.63	266.31	353.68	290.42
Erime Noktası (°C)	34	50-52	-79	-39	<-32 °C
Kaynama Noktası (°C)	164-168 (0.7mmHg)	201-202 (2 mmHg)	289	365-367°C	417.1±14.0 °C
Çözünürlük	182 mgL <sup>-1</sup>	Çözünmez	60 gL <sup>-1</sup>	-	16 mgL <sup>-1</sup>
Yoğunluk (gmL <sup>-1</sup> )	0.965 (25°C)	0.88	0.979 (25°C)	0.809 (25°C)	0.916 (25°C)

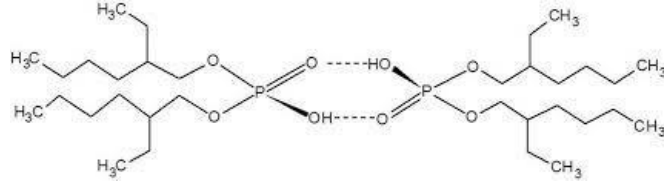


**Şekil 3.6:** Bazı taşıyıcı ligandların molekül yapıları

Donör fazdan akseptör faza Bi(III) iyonlarının ekstraksiyon ön çalışma denemelerinde bazı taşıyıcı ligandlar (TBP, D2EHPA(Di(2-etilhekzil) fosforik asit, bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfinik asit (Cyanex 272), Tris(2-etilhekzil)fosfat (TEHP), 2-etilhekzil fosfonat (DEHEHP)) ile çalışılmıştır. Bu çalışmalar kesikli olarak yapılmıştır. Farklı tür ve derişimli taşıyıcı ligand içeren organik faz hazırlanarak 100 mgL<sup>-1</sup> Bi(III) çözeltilerinden organik faza taşınımı denemeleri sonucunda, en uygun ligand olarak D2EHPA seçilmiştir. Şekil3.3’de D2EHPA reaktifinin dimerik molekül yapısı verilmiştir.



**Şekil 3.7:** Metal iyonlarının taşıyıcı ligand ile reaksiyonu ve sıvı membran yapısı üzerinde taşınımı (M: metal iyonu)



**Şekil 3.8:** D2EHPA dimerik molekül yapısı

### 3.2.1 Y(III) Ekstraksiyonu İçin Taşıyıcı Ligand Seçimi

Literatürde Y(III) metali ekstraksiyonu için HDEHP, TOPO, D2EHPA ve PC88A, TBP, N,N-dioktildiglikol amik asit (DODGAA) gibi taşıyıcı liganların kullanımı raporlanmıştır (Innocenzi ve diğ. 2014).

Uygulanan kesikli taşınım denemeleri çalışmalarında bazı taşıyıcı liganlar (HDEHP, TOPO, D2EHPA, PC88A ve TBP) kullanılmış ve en uygun sonuçların D2EHPA taşıyıcı ligandı ile sağlandığı görülmüştür. Çalışmalara bu taşıyıcı ligand ile devam edilmiştir.

### 3.3 Kullanılan Cihazlar

ÇDSM sistemimizdeki donör ve akseptör fazdaki metal iyonlarının derişimlerini spektrofotometrik olarak belirlemede Shimadzu 1201V model spektrofotometre (Resim 3.1) kullanılmıştır.





**Resim 3.9:** UV-VIS Spektrofotometri cihazı

Circu-WCR-P8 model kriyostat cihazı (Resim 3.2) ile sistemin sıcaklığı organik fazın donör ve akseptör fazdan akışını ve basıncını sağlamak için BT30-2J marka peristatik pompa (Resim 3.3), çözeltilerin pH değerlerinin ve oluşabilecek pH değişikliğinin tespiti için WTW marka Microprocessor pH metre (Resim 3.4) kullanılmıştır.



**Resim 3.10:** Kriyostat cihazı.



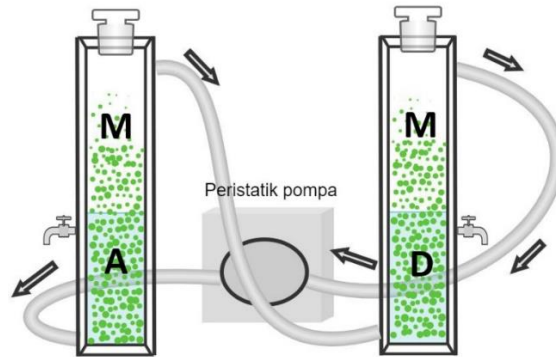
**Resim 3.11:** Peristatik pompa cihazı.



**Resim 3.12:** pH metre cihazı.

### 3.4 Çok Damlacıklı Sıvı Membran Sistemi

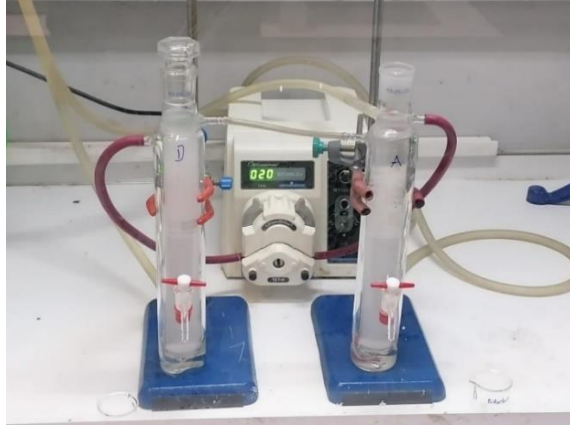
Deneysel çalışmalarda kullanılan ve Hacimli Sıvı Membranlar grubunun bir alt üyesi olan sistem Şekil 3.4’de gösterilmektedir. Söz konu sistem Pamukkale Üniversitesi Fen Fakültesi laboratuvarlarında öğretim üyeleri Prof. Dr. Halil Çetişli ve Doç. Dr. Ramazan Donat tarafından geliştirilmiştir. Sistemde hem su hem organik fazı bir arada içeren iki reaktör bulunmaktadır. Reaktörlerin birindeki su fazı ekstraksiyonu gerçekleştirilecek olan metal iyonlarını içerirken aynı reaktörde yoğunluğu sudan daha düşük olan organik faz bulunur. Organik faz taşınması hedeflenen metal iyonu ile kompleks oluşturabilen bir taşıyıcı ligand ihtiva eder. Diğer reaktörün su fazı ise organik fazdaki taşıyıcı ligand ile kompleks oluşturan metal iyonun sıyrılması için uygun kimyasal yapıya sahip akseptör fazı içerir. Akseptör faz reaktöründe de donör faz içerisinde bulunan organik faz bulur ve organik faz bir peristatik pompa yardımı ile sürekli olarak sistemde devir daim ettirilir. Her iki reaktörün alt kısmından beslenen organik faz gözenekli sert cam yapı sayesinde damlacıklar halinde su fazına salınır ve sıvıların yoğunluk farkı nedeniyle damlacıklar sürekli olarak reaktörün üst kısmına yönelir.



Şekil 3.13: ÇDSM düzeneği (M: Organik faz, D: Donör faz, A: Akseptör faz, P: Pompa, T: Termostat).

Sistemin istenen sabit sıcaklıklarda çalışması için reaktörler ısı ceketini ile donatılmıştır. Isı ceketini çeperlerinden bir kreostat cihazı yardımı ile sabit sıcaklıktaki su devir daim ettirilir. Sistem üzerinde peristatik pompa organik fazın aynı ve hedeflenen hızlarda sistem üzerinde devir daimini sağlar. Organik faz iki reaktörde de damlacıklar halinde hareket ederken damlacık-su fazı arayüzünde gerçekleşen reaksiyonlar sayesinde metal iyonları taşıyıcı ligand ile geri ve ileri reaksiyonları yönetilir.

Her iki reaktörün su fazına bağlı musluklar sayesinde önceden belirlenen zaman aralıklarında numuneler alınarak taşınım oranlarının belirlenmesi için analitik yöntemler kullanılır. Sistem geliştiricileri tarafından Çok Damlacıklı Sıvı Membran Sistemi (ÇDSM) olarak adlandırılmıştır. Sistemin fotoğraflı gösterimi Resim 3.5’te, verilmiştir.

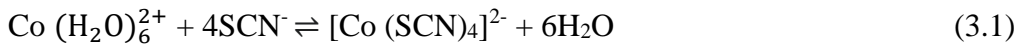


**Resim 3.14:** Çok damlacıklı sıvı membran sistemi (ÇDSM).

### 3.5 ÇDSM Sistemi ile Taşınımı Araştırılan Metaller İçin Analiz Yöntemleri

#### 3.5.1 Co(II) İyonlarının Spektrofotometrik Tayini

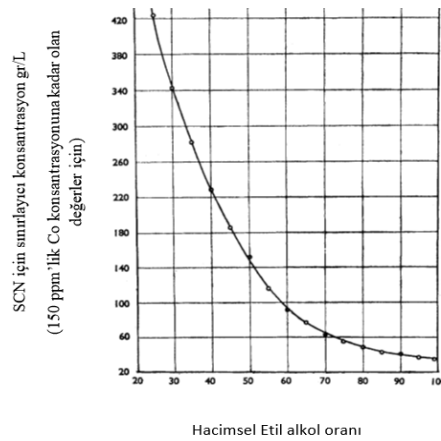
Co(II) ekstraksiyonu deneysel çalışmalarında UV-Vis ölçümlerini gerçekleştirebilmek için renkli kompleks oluşturmak için literatür araştırması yapıldı. Deneysel çalışmada Co(II) iyonlarının analizlerinde “Vogel reaksiyonu” olarak bilinen yöntem kullanılmıştır. Vogel reaksiyonuna göre Co(II) tuzları, tiyosiyanat iyonları ile reaksiyona girerek, suda çözünür kompleksler oluştururlar ve oluşan kompleksler sulu Co iyonları ile aynı renk yapısına sahiptir. Çözelti üzerine etil alkol veya aseton gibi organik bir çözücünün eklenmesi mavi renk oluşumuna neden olur. Oluşan renk kobaltın spektrofotometrik olarak tayini için önemlidir (De Vries 1949).



Reaksiyonuna göre oluşan tetratiyosyanokobalt da mavi renktedir. Tiyosyanat Kobalt oranı arttırıldığında ya da alkol su oranı arttırıldığında daha koyu renk elde edilir (De Vries 1949).

Norbert Uri'nin 1947'de yaptığı çalışma kobaltın analiz edilmesinde oldukça yol gösterici bir çalışmadır. Bu çalışmada farklı amonyum tiyosiyanat ve etil alkol konsantrasyonlarındaki çözeltilerde  $2.5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$  kobalt nitrat davranışı (tükenişi) incelenmiştir. Sabit bir kobalt konsantrasyonunda ölçülen tükenme hem amonyum tiyosiyanat hem de etil alkol konsantrasyonlarına bağlıdır, ancak sabit alkol içeriğinde, tiyosiyanat konsantrasyonu artarsa, belirli bir sınırlayıcı konsantrasyona ulaşılır ki bunun ötesinde kompleksin bozunması ihmal edilebilir seviyededir. Bu sınırlayıcı konsantrasyonda, kompleksin oluşumunun pratik olarak tamamlanmış olduğu varsayılmıştır. Ayrıca sınırlayıcı tiyosiyanat konsantrasyonunda ve bu konsantrasyonun üzerinde (bu sınırlayıcı değer alkol konsantrasyonu ile değişmektedir), kompleksin bozunması 570 m $\mu$  incelendiğinde, bozunmanın ancak  $0.0025 \text{ molL}^{-1}$  yani  $147.4 \text{ mgL}^{-1}$  kobalt kullanıldığında bozunmayla doğrudan orantılı olduğu tespit edilmiştir. Bunun üzerindeki konsantrasyonlarda doğru orantı ile değişen bir durum gözlenememektedir. Çözeltideki etil alkol oranına göre SCN konsantrasyonunun sınırlayıcı değerleri Şekil 3.5'de verilmiştir (Uri 1947).

Tablo 3.2'de hacimsel etil alkol oranına göre değişen SCN konsantrasyonlarında kompleks oluşum stabilitesi ile ilgili bilgiler yer almaktadır. Literatürde geçen bu bilgiler ve tablolar ışığında  $2.0 \text{ molL}^{-1}$ 'lık SCN konsantrasyonunda %50 etil alkol içeren çözelti sistemi ile kompleks oluşturma işleminin yapılmasına karar verilmiştir.



Şekil 3.15: Çözeltideki etil alkol oranına göre sınırlayıcı SCN konsantrasyon grafiği (Uri 1947).

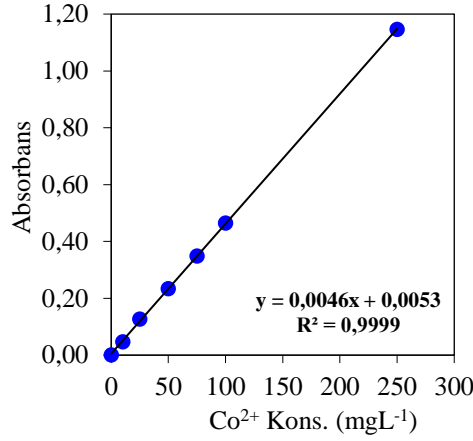
**Tablo 3.2:** Değişen konsantrasyonlarda SCN ve alkol-su karışımları içinde kobalt tiosiyonat kompleksinin bozunma dereceleri (Uri 1947).

SCN Molaritesi	Hacimsel Etil Alkol Oranı %										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	99
5.0	85.2	71.5	43.5	0							
4.0	89.6	78.7	55.4	10.5	0						
3.0	95.2	87.6	66.2	23.2	0						
2.0	100	95.5	83.0	55.8	12.7	0					
1.5		100	91.0	74.5	26.2	12.5	0				
1.0		100	96.5	86.9	55.7	33.4	3.6	0			
0.75			100	92.5	72.5	46.4	12.5	4.5	0	0	
0.50			100	96.5	84.2	66.2	29.8	14.3	8.9	3.6	0
0.20				100	100	92.0	66.2	52.5	33.3	13.2	7.1
0.10						100	90.2	64.3	45.0	24.3	16.5
0.05							100	90.0	75.2	58.3	33.0
0.02								100	97.5	88.3	70.5

Renkli kompleks ile yapılan ön denemelerde UV ölçümü 325 nm ve 617 nm’de yapılmış, en yüksek absorbands değerlerinin 325nm de sağlandığı tespit edilmiştir. Bu dalga boyunda 10, 25, 50, 75 ve 100 mgL<sup>-1</sup>’lik Co(II) çözeltileri ile kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur ve bu grafik deneysel çalışmalarda miktar tayininde kullanılmıştır. Tablo 3.3’de kalibrasyon çalışmasında kullanılan çözeltilerin konsantrasyonları ve bunların UV-VIS cihazında okunan absorbands değerleri yer almaktadır. Bu değerler kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 3.6’da verilmiştir.

**Tablo 3.3:** Farklı konsantrasyonlarda Co(II) çözeltileri ile 325 nm’de yapılan UV-VIS absorbands ölçüm sonuçları

Derişim (mgL <sup>-1</sup> )	Absorbans
0	0
10	0.047
25	0.127
50	0.234
75	0.349
100	0.465
250	1.146



**Şekil 3.16:** Farklı konsantrasyonlarda Co(II) çözeltileri ile 325 nm’de yapılan UV-VIS absorbans ölçüm kalibrasyon grafiği

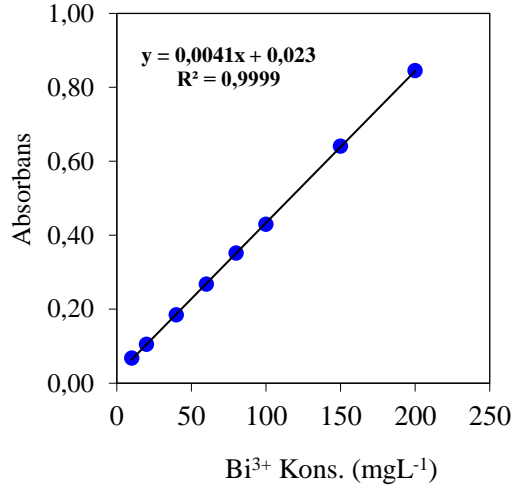
### 3.5.2 Bi(III) Ekstraksiyonu İçin Analiz Yöntemi

Literatür taraması sonucunda Bi(III) elementinin UV-Vis spektroskopik incelenmesinde iyodin metodunun etkin olarak kullanıldığı tespit edilmiştir. Sülfürik asit içerisinde eser miktarda Bizmut bulunan çözeltiliye potasyum iyodat çözeltisi eklenirse iyodobizmut (III) iyonları oluşur ve bu bileşik çözeltiliye sarı renk verir. Renk yoğunluğu, potasyum iyodürün yaklaşık %1'e kadar artan iyotit konsantrasyonu ile artar ve daha sonra neredeyse sabit kalır. %10'luk iyodat çözeltisi ile renkli kompleksin en yüksek absorbans verimi olarak 460 nm civarında UV-VIS ölçümleri yapılır (Jeffery ve diğ. 1989).

455nm’de 10, 20, 40, 60, 80, 100, 150 ve 200 mgL<sup>-1</sup>’lik Bi(III) çözeltileri ile kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur ve bu grafik deneysel çalışmalarda miktar tayininde kullanılmıştır. Tablo 3.4’de kalibrasyon çalışmasında kullanılan çözeltilerin konsantrasyonları ve bunların UV-VIS cihazında okunan absorbans değerleri yer almaktadır. Bu değerler kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 3.7’de verilmiştir.

**Tablo 3.4:** Farklı konsantrasyonlarda Bi(III) çözeltileri ile 455 nm’de yapılan UV-VIS absorbans ölçüm sonuçları

Derişim (mgL <sup>-1</sup> )	Absorbans
0	0
10	0.068
20	0.105
40	0.185
60	0.268
80	0.352
100	0.430
150	0.641
200	0.845



**Şekil 3.17:** Farklı konsantrasyonlarda Bi(III) çözeltileri ile 455 nm’de yapılan UV-VIS absorbans ölçüm kalibrasyon grafiği

### 3.5.3 Y(III) Ekstraksiyonu İçin Analiz Yöntemi

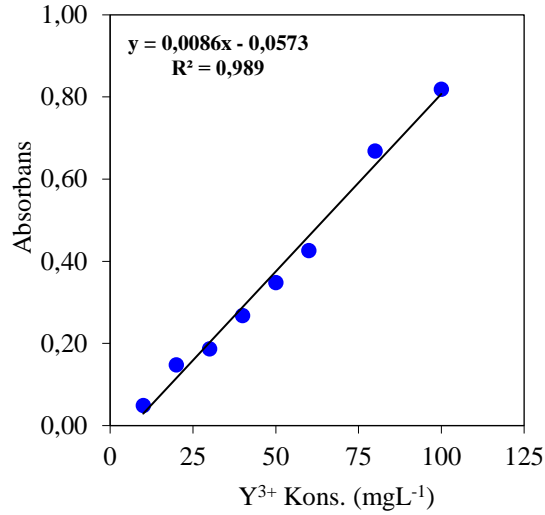
Arsenazo III yöntemi hem toplam nadir toprak elementlerini hem de bireysel lantanitleri ve itriyumu belirlemek için kullanılabilir. 8-hidroksiakinolin yöntemi, diğer tüm nadir toprak elementlerinin varlığında seryumun belirlenmesini sağlar (Marczenko ve Balcerzak 2000).

Zayıf asidik ortamda, lantanitler ve itriyum Arsenazo III ile reaksiyona girerek, nadir toprak elementlerinin toplamını veya bu gruptan herhangi bir elementi belirlemek için duyarlı bir yöntemin temelini oluşturan renkli kompleksler oluştururlar. Zayıf asidik çözeltide, reaktif morumsu bir renge sahiptir ve nadir toprak elementleriyle olan kompleksleri yeşildir (Marczenko ve Balcerzak 2000).

655nm’de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80 ve 100 mgL<sup>-1</sup>’lik Y(III) çözeltileri ile kalibrasyon grafiği oluşturulmuş ve bu grafik deneysel çalışmalarda miktar tayininde kullanılmıştır. Tablo 3.5’de kalibrasyon çalışmasında kullanılan çözeltilerin konsantrasyonları ve bunların UV-VIS cihazında okunan absorbans değerleri yer almaktadır. Bu değerler kullanılarak, elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 3.8’de verilmiştir.

**Tablo 3.5:** Farklı konsantrasyonlarda Y(III) çözeltileri ile 655 nm’de yapılan UV-Vis absorpsiyon ölçüm sonuçları

Derişim (mgL <sup>-1</sup> )	Absorbans
0	0
10	0.049
20	0.148
30	0.187
40	0.268
50	0.348
60	0.426
80	0.669
100	0.819



**Şekil 3.18:** Farklı konsantrasyonlarda Y(III) çözeltileri ile 655 nm’de yapılan UV-VIS absorpsiyon ölçüm kalibrasyon grafiği

### 3.6 Kinetik Hesaplamalar

Her fazdaki reaktif madde derişimlerinin zamanla değişimi grafiksel olarak tanımlanıp söz konusu grafikler incelendiğinde, reaksiyonların art arda gerçekleşen 1. Mertebe reaksiyonlar olduğu sonucuna varılmaktadır.



Burada,  $R_d$ ,  $R_m$  ve  $R_a$  sırasıyla donör, membran ve akseptör fazlardaki metal iyonu konsantrasyonlarıdır. Ekstraksiyon ve yeniden ekstraksiyonun hız sabitleri ise sırasıyla  $k_1$  ve  $k_2$ 'dir.

DeneySEL çalışmalardan elde edilen donör faz konsantrasyon verileri kullanılarak,  $\ln(C_0/C_e)$  değerine karşılık zaman grafikleri oluşturulmuştur. Burada  $C_0$  deneyde kullanılan donör fazdaki başlangıç metal iyonu derişimi,  $C_e$  ise herhangi bir zamanda alınan numunede tespit edilen metal iyonu derişimini ifade etmektedir. Grafikteki eğrinin eğimi  $k_1$  reaksiyon hız sabitini vermektedir. Her deney için donör,



membrane ve akseptör fazdaki metal iyonu derişimleri kullanılarak, zamana karşı konsantirasyon değişimi grafikleri oluşturulmuştur. Deneysel veriler kullanılarak  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $R_m^{max}$  (membrane fazındaki en yüksek metal konsantirasyonu) ve  $t_m^{max}$  (membrane fazdaki en yüksek metal konsantirasyonun görüldüğü süre) hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda kullanılan denklemler altta verilmiştir;

$$t_m^{max} = \frac{\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)}{k_1 - k_2} \quad (3.3)$$

Maksimum  $R_m^{max}$  değeri;

$$R_m^{max} = C_o \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}} \quad (3.4)$$

Denklem (3.3) ve (3.4) ün birleştirilmesi ile  $k_2$  değeri elde edilir.

$$k_2 = \frac{-\ln(R_m^{max})}{t_m^{max}} \quad (3.5)$$

$J_d^{max}$  ve  $J_a^{max}$  (sırasıyla donör ve akseptör fazlardaki akı (flux) değerleri  $k_1$  ve  $k_2$  verileri kullanılarak, alttaki gibi hesaplanmıştır,

$$\left[\frac{dR_d}{dt}\right]_{max} = -k_1 \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_1}{k_1 - k_2}} = J_d^{max} \quad (3.6)$$

$$\left[\frac{dR_{dm}}{dt}\right]_{max} = 0 \quad (3.7)$$

$$\left[\frac{dR_a}{dt}\right]_{max} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}} = J_a^{max} \quad (3.8)$$

$$-\left[\frac{dR_d}{dt}\right]_{max} = +\left[\frac{dR_a}{dt}\right]_{max} \Rightarrow -J_d^{max} = +J_a^{max} \quad (3.9)$$

Arrhenius denklemi, farklı sıcaklıklarda  $k_1$  ve  $k_2$  aracılığıyla aktivasyon enerjisi değerlerini hesaplamak için kullanılmıştır.

$$\ln(J) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.10)$$

Transport süreci, metal iyon konsantirasyonunda birinci derece reaksiyon olarak tanımlanabilir.

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_e}\right) = kt \quad (3.11)$$

Burada,  $t$  (dakika) belirli bir zamanda besleme fazındaki metal iyon konsantrasyonunu temsil ederken,  $C_o$  donör fazdaki metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonunu,  $C_e$  donör fazındaki metal iyon konsantrasyonunu,  $k$  ise hız sabitini (dakika<sup>-1</sup>) ifade etmektedir.

## 4. BULGULAR

### 4.1 Co(II) İyonlarının Ekstraksiyonu

#### 4.1.1 Taşıyıcı Ligand Konsantrasyonunun Co(II) İyonlarının Ekstraksiyon Mekanizması Üzerine Etkisi

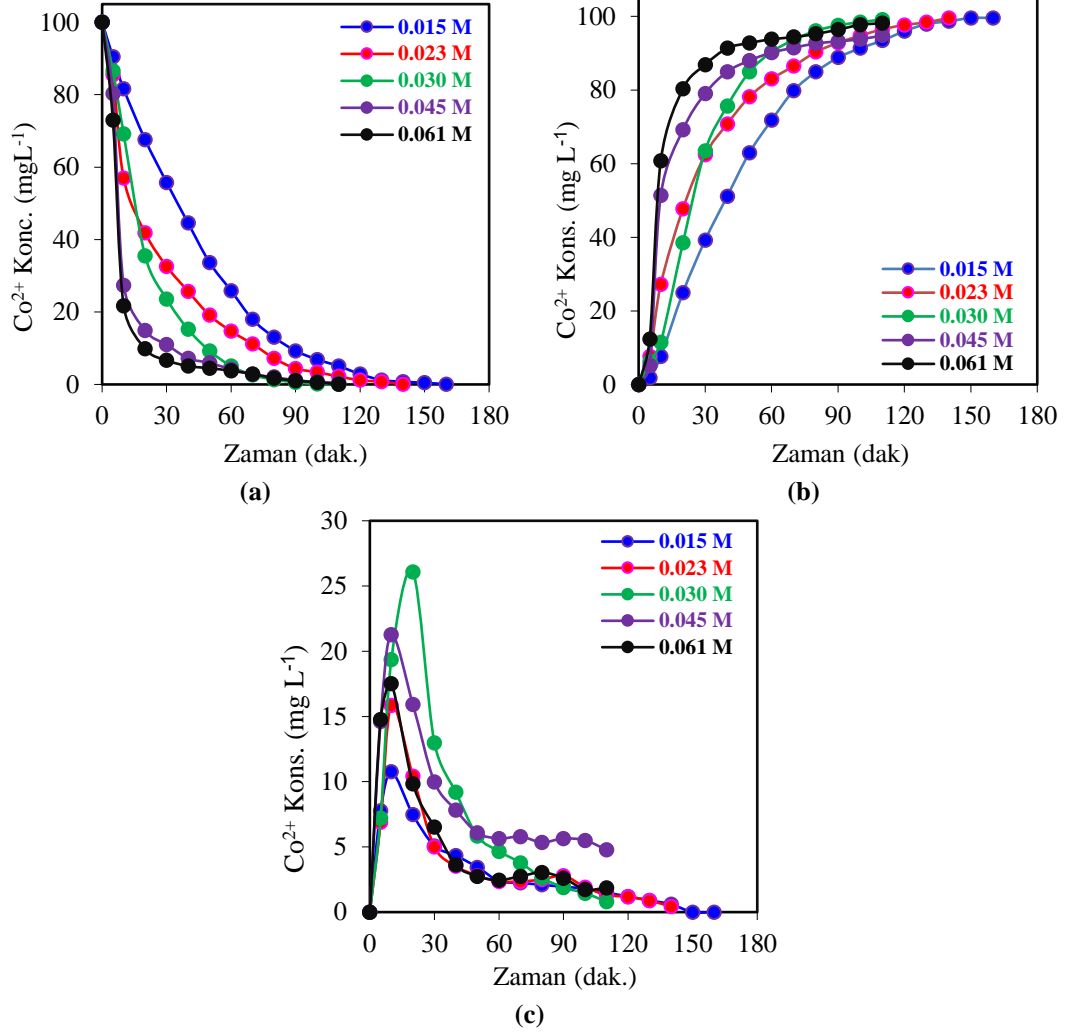
Deneysel çalışmada ilk olarak taşıyıcı ligand olarak seçilen D2EHPA kimyasalının organik fazdaki derişiminin taşınım mekanizmasına etkisi araştırılmıştır. Donör faz  $100 \text{ mgL}^{-1}$  toplam  $100 \text{ mL}$ 'lik bir çözelti olup, donör faz pH değeri  $\text{HNO}_3$  ile 5.20 olarak ayarlanarak kullanılmıştır. Akseptör faz olarak,  $0.03 \text{ molL}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  çözeltisi kullanılmıştır. Organik faz olarak kerosen içinde  $0.061$ ,  $0.045$ ,  $0.030$ ,  $0.023$  ve  $0.015 \text{ molL}^{-1}$  çözeltiler hazırlanıp 5 setten oluşan deney sistemi kullanılmıştır. Reaktör sıcaklıkları kriostat cihazı ile  $298.15 \text{ K}$ 'de sabit tutulmuştur. Organik faz aktarım hızı peristatik pompa ile  $20 \text{ rpm}$  olarak tüm deneyler gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmadan elde edilen veriler Tablo 4.1'de özetlenmiştir. Şekil 4.1'de ise Co(II) iyonları derişimlerinin her faz için ayrı ayrı zamana karşı değışim grafikleri verilmiştir. Tablo 4.1'deki verilere göre azalan D2EHPA konsantrasyonu ile birlikte donör fazdan akseptör faza Co(II) iyonlarının taşınım yüzdeleri sırasıyla %99.57, %99.41, %99.13, %99.56 ve %99.55 olarak saptanmıştır. Tüm deneylerde %99'un üzerinde taşınım başarılı şekilde sağlanmıştır. Taşınım oranlarının %99'un üzerinde sağlandığı sürelerle baktığımızda organik fazda azalan D2EHPA konsantrasyonu ile birlikte taşınım süresinin uzadığı görülmektedir.  $0.023 \text{ molL}^{-1}$  D2EHPA kullanılan deneydeki kinetik verilerin tutarlılığının yüksek olduğu, çalışma süresi ve kullanılan kimyasal miktarı da düşünülerek, işlemin ekonomisine uygun olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu reaktif konsantrasyonunda, Co(II) iyonlarının donör fazındaki konsantrasyonun azalması, akseptör fazdaki Co(II) miktarının düzenli olarak arttığı bir davranış sergilemiştir. Taşıyıcı ligandın  $0.015 \text{ molL}^{-1}$  konsantrasyonunda da aynı durum gözlemlendi, ancak tepkime süresi  $0.023 \text{ molL}^{-1}$  taşıyıcı ligand konsantrasyonunu içeren deneyden göre daha uzundur. Daha yüksek taşıyıcı ligand konsantrasyonuna sahip diğer deneylerde, Co(II) iyonlarının donör

fazından organik faza taşınma hızı daha yüksekti, ancak organik fazdan akseptör fazına taşıma daha yavaş gerçekleşti ve organik fazda kobalt taşıyıcı ligand kompleksinin biriktiği gözlenmiştir. Bu sonuç çeşitli etkilerle ilişkilendirilebilir. En muhtemel etki, metal iyonunun akseptör fazda serbest bırakılmasından sonra boş bir taşıyıcı ligand molekülüne bağlanması olabilir. Elbette, pH etkisi, metal iyonunun akseptör fazda salınımı için baskındır, ancak moleküler düzeyde organik faz kabarcıklarındaki aşırı miktarda taşıyıcı, Co(II) iyonlarının organik fazdan akseptör fazına geçmesini sürekli olarak engelleyerek metal iyonları ile tekrar tekrar kompleks oluşturabilir.

**Tablo 4.6:** Beş farklı D2EHPA derişimi için donör, organik ve akseptör fazdaki Co(II) iyonları derişiminin zamanla değışimine ait veriler.

0.061 molL <sup>-1</sup> D2EHPA				0.045 molL <sup>-1</sup> D2EHPA				0.030 molL <sup>-1</sup> D2EHPA			
t	D	O	A	t	D	O	A	t	D	O	A
(dak)	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(dak)	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(dak)	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )
0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00
5	72.94	24.17	2.89	5	82.10	12.72	5.18	5	86.54	7.22	6.24
10	21.71	11.72	66.57	10	27.96	19.53	52.51	10	69.18	19.36	11.47
20	9.84	9.84	80.32	20	15.24	14.05	70.71	20	35.46	26.08	38.46
30	6.66	6.51	86.83	30	11.24	7.99	80.77	30	23.59	12.99	63.43
40	5.07	3.62	91.32	40	7.40	5.77	86.83	40	15.20	9.19	75.62
50	4.49	2.75	92.76	50	6.07	3.99	89.94	50	9.26	5.83	84.91
60	3.76	2.46	93.78	60	4.29	3.55	92.16	60	5.07	4.66	90.28
70	2.89	2.75	94.36	70	2.81	3.70	93.49	70	2.60	3.78	93.61
80	1.74	3.04	95.22	80	2.07	3.25	94.67	80	1.30	2.62	96.08
90	1.01	2.60	96.38	90	1.18	2.81	96.01	90	0.58	1.89	97.53
100	0.58	1.74	97.68	100	0.74	1.92	97.34	100	0.14	1.45	98.40
110	0.01	0.42	99.57	110	0.44	0.15	99.41	110	0.07	0.80	99.13
0.023 molL <sup>-1</sup> D2EHPA				0.015 molL <sup>-1</sup> D2EHPA							
t	D	O	A	t	D	O	A				
(dak)	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(dak)	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )				
0	100.00	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00				
5	85.46	6.90	7.64	5	90.43	7.77	1.79				
10	56.98	15.86	27.17	10	81.61	10.76	7.62				
20	41.85	10.43	47.72	20	67.56	7.47	24.96				
30	32.60	4.99	62.41	30	55.75	5.08	39.16				
40	25.70	3.52	70.78	40	44.54	4.33	51.12				
50	19.09	2.79	78.12	50	33.63	3.44	62.93				
60	14.68	2.35	82.97	60	25.86	2.39	71.75				
70	11.16	2.35	86.49	70	17.94	2.24	79.82				
80	7.20	2.50	90.31	80	13.00	2.09	84.90				
90	4.41	2.79	92.80	90	9.27	1.94	88.79				
100	3.38	1.91	94.71	100	6.88	1.79	91.33				
110	2.20	1.32	96.48	110	5.08	1.49	93.42				
120	1.17	1.17	97.65	120	2.84	1.20	95.96				
130	0.73	0.88	98.38	130	1.20	0.90	97.91				
140	0.01	0.43	99.56	140	0.75	0.60	98.65				
				150	0.60	0.45	98.95				
				160	0.07	0.37	99.55				

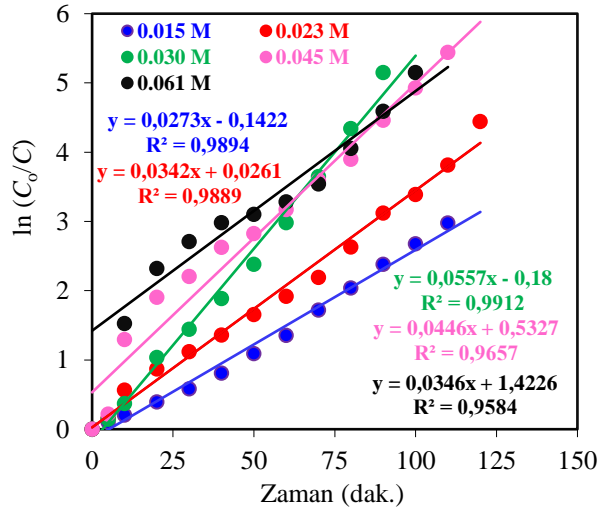


**Şekil 4.19:** Beş farklı D2EHPA derişimi ile her üç fazdaki Co(II) iyonları derişiminin zamanla değişim grafikleri. a) Donör faz b) Akseptör faz c) Membran fazı

Taşıyıcı ligand konsantrasyonlarına göre taşıma sürelerini karşılaştırdığımızda, sürelerin 110 ile 160 dakika arasında değiştii ve D2EHPA konsantrasyonunun artmasıyla taşıma sürelerinin taşıyıcı konsantrasyonu 0.030 molL<sup>-1</sup>'ye kadar azaldığı görülmektedir. Bu konsantrasyon, taşıyıcı ligandın üst doyma seviyesi olarak kabul edilebilir. Leon ve Guzman (2005), benzer şekilde Co(II) iyonlarının toplu sıvı membran sistemiyle ekstraksiyonu üzerine bir çalışma yapmışlardır ve çözücü olarak kerosende D2EHPA kullanmışlardır. Bu araştırmacılar, membran fazındaki taşıyıcı ligand konsantrasyonunun artmasıyla donör fazdan organik faza geçiş sabitinin yükseldiğini, ancak organik fazdan akseptör faza geçiş sabitinin sabit bir değere düştüğünü gözlemlemişlerdir. Ayrıca, karşı iyon konsantrasyonunun hem donör fazdan taşınım hem de akseptör fazdaki sıyırma sabitleri ile doğrudan orantılı olduğunu bulmuşlardır. Diğer bulguları ise taşıyıcı veya

karşı iyon konsantrasyonundaki artışın, sıvı membran üzerinden  $\text{Co}^{2+}$  maksimum akışında önemli bir artışa yol açtığıdır.

Beş farklı taşıyıcı ligand ile Co(II) iyonlarının donör fazdan organik faza ekstraksiyonuna ait zamana karşı  $\ln C_0/C_e$  değerleri Şekil 4.2’de ve kinetik hesaplamalara ilişkin verilerse Tablo 4.2’de verilmiştir. Hesaplanan kinetik verilere göre membran fazındaki taşıyıcı ligand konsantrasyonunun artışı ile beraber  $0.030 \text{ molL}^{-1}$  seviyesinde kadar  $k_1$  reaksiyon hız sabitinin arttığı görülmektedir. Bu konsantrasyon uygulanan işlem için doyum konsantrasyonu olarak tanımlanabilir. Şekil 4.2’den grafik üzerinde gösterilen  $R^2$  değerlerinin bire yakın olması elde edilen verilerin birbirine uyumunu göstermektedir. Deneysel veriler ile hesaplanan  $k_2$ ,  $t_m^{\text{maks}}$ ,  $R_m^{\text{maks}}$ ,  $J_a^{\text{mak}}$  ve  $J_d^{\text{mak}}$  değerlerindeki artış ya da azalışın düzensiz olması Co(II) iyonlarının taşıyıcı liganda bağlanmasındaki uygun seviye taşıyıcı ligand/serbest metal iyonu dengesinin sağlanamamasına bağlanabilir.



Şekil 4.20: Beş farklı D2EHPA derişimi için zamana karşı  $\ln(C_0/C_e)$  grafiği.

Tablo 4.7: Farklı D2EHPA konsantrasyonlarında Co(II) iyonlarının ekstraksiyonuna ait kinetik veriler

D2EHPA ( $\text{molL}^{-1}$ )	$k_1 \cdot 10^2$ ( $\text{dak}^{-1}$ )	$k_2 \cdot 10^2$ ( $\text{dak}^{-1}$ )	$t_m^{\text{max}}$ ( $\text{dak}$ )	$R_m^{\text{max}}$ ( $\text{mgL}^{-1}$ )	$J_d^{\text{max}} \cdot 10^2$ ( $\text{dak}$ )	$J_a^{\text{max}} \cdot 10^2$ ( $\text{dak}$ )
0.061	3.46	28.40	5.00	24.17	-2.58	2.58
0.045	4.46	9.50	15.00	24.00	-2.29	2.29
0.030	5.57	6.90	16.00	33.00	-2.28	2.28
0.023	3.54	12.70	13.90	17.00	-2.16	2.16
0.015	2.86	17.70	12.00	13.00	-1.99	1.99

Leon ve diğ. (2005) kerosen içindeki taşıyıcı ligand olarak di-2-etilhekzil fosforik asit (D2EHPA) kullanılarak, Co(II) taşınımı üzerine taşıyıcı konsantirasyonunun etkisini araştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre kobalt taşınımı üzerinde taşıyıcı ligand konsantirasyonunun etkisi %1 ila %6 arasında değişen konsantirasyonlarda incelenmiştir. Membran faz içindeki taşıyıcı konsantirasyonunun artması, sıvı membran üzerinden kobaltın daha hızlı ve etkili bir şekilde taşınmasına ve akseptör fazda daha yüksek kobalt geri kazanımına neden olmuştur. Membran fazı içindeki taşıyıcı konsantirasyonunun %1'den %6'ya çıkarılmasıyla yaklaşık %30'luk bir Co(II) geri kazanım artışını gözlemlemişlerdir.

Devi ve diğ. (1998) sülfat çözeltiler içerisinde bulunan 0.01 M kobalt ve nikel iyonlarının ayrıştırılması ve geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. D2EHPA, PC 88A ve Cyanex 272'nin sodyum tuzları, kerosen içinde çözülerek organik faz oluşturulmuştur. Metal iyonlarının ekstraksiyon yüzdesi, denge pH değeri arttıkça arttığını tespit etmişlerdir.

Bu araştırmacıların bulduğu sonuçlar, ÇDSM sistemi ile gerçekleştirdiğimiz ekstraksiyon çalışmasının sonuçları ile tutarlı olduğu görülmektedir.

#### **4.1.2 Donör Faz pH Değerinin Co(II) İyonlarının Ekstraksiyon Mekanizmasına Üzerine Etkisi**

ÇDSM sisteminde donör faz pH'sının  $Co^{2+}$  iyon taşıma kinetiği üzerindeki etkisi bir dizi deney kullanılarak incelenmiştir. Kullanılan pH değerleri sırasıyla 4.00, 5.25, 6.00 ve 7.00'dir. Deneyler sırasında diğer faktörler sabit tutulmuştur. D2EHPA konsantirasyonu kerosende  $0.023 \text{ molL}^{-1}$ , donör, akseptör ve organik fazlar ise her biri 100'er mL'dir. Donör faz  $Co^{2+}$  başlangıç konsantirasyonu  $100 \text{ mgL}^{-1}$  olarak kullanılmıştır. Akseptör faz  $0.03 \text{ M HNO}_3$  ve pompa hızı 20 rpm olarak kullanılmıştır. Deneysel çalışmadan elde edilen veriler Tablo 4.3'de her bir faz için zamanla konsantirasyon değişimleri ise Şekil 4.3'de verilmiştir. Grafikler, donör faz pH'sının fazlar arasındaki  $Co^{2+}$  iyon taşınmasına doğrudan etkisi olduğunu göstermektedir. Donör faz pH seviyesinin artması, iyonların fazlar arasında hızlı taşınmasını sağlarken, diğer yandan pH 6.00'nin üzerinde organik fazda birikme artmakta ve fazlar arası transfer sınırlı kalmaktadır.

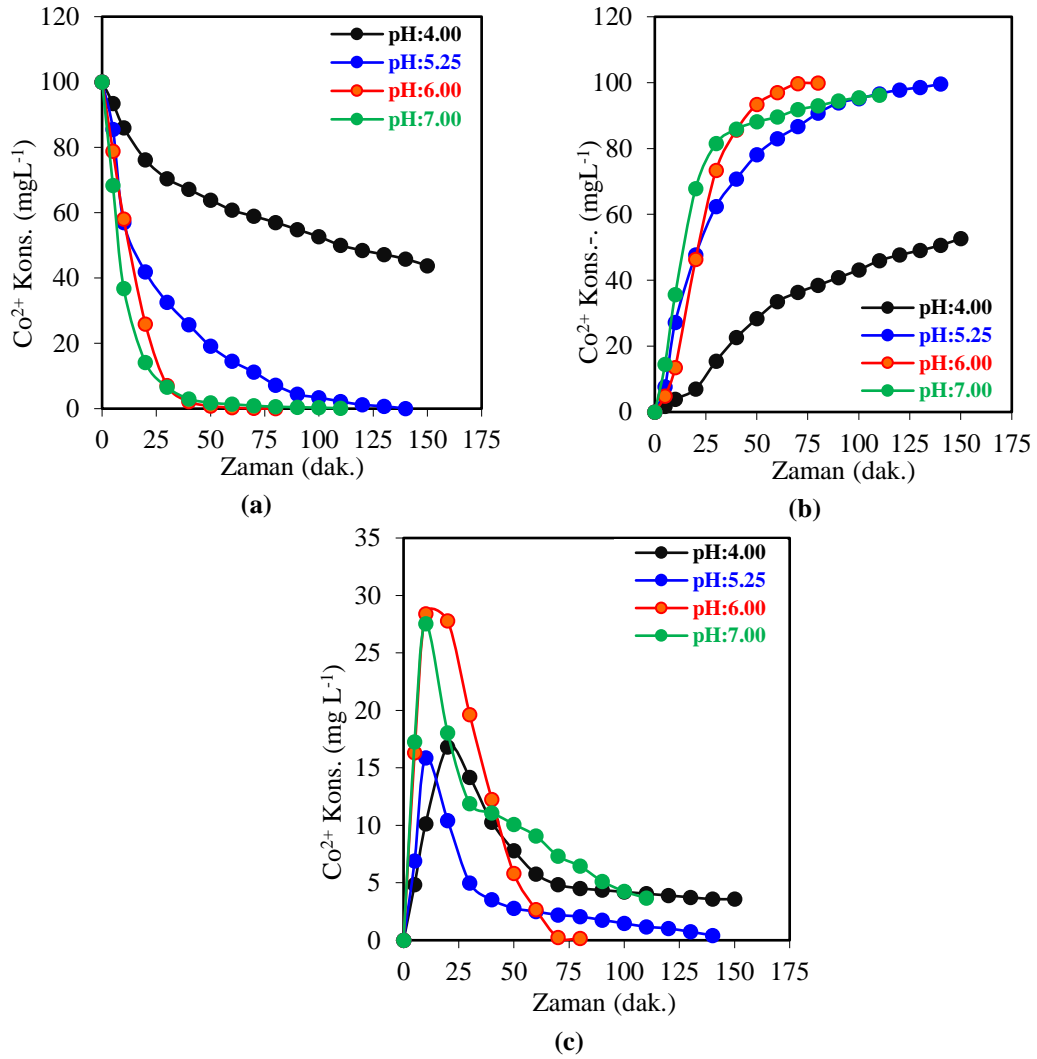
**Tablo 4.8:** Farklı donör faz pH seviyelerinde donör, organik ve akseptör fazdaki Co(II) iyonları derişiminin zamanla değişimine ait veriler.

Donör faz pH 7.00				Donör faz pH 6.00			
t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )	t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )
0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00
5	75.68	9.91	14.41	5	89.64	5.49	4.87
10	19.97	43.54	36.49	10	65.93	23.70	10.36
20	2.10	24.32	73.57	20	25.90	25.75	48.35
30	2.40	14.26	83.33	30	7.06	16.48	76.45
40	2.25	13.51	84.23	40	2.20	9.11	88.70
50	2.25	11.56	86.19	50	0.47	3.14	96.39
60	2.10	10.96	86.94	60	0.16	0.94	98.90
70	2.55	9.16	88.29	70	0.08	0.24	99.69
80	1.95	9.01	89.04	80	0.03	0.13	99.84
90	1.65	7.96	90.39	90			
100	0.75	7.51	91.74	100			
110	0.15	6.01	93.84	110			
Donör faz pH 5.25				Donör faz pH 4.00			
t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )	t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )
0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00
5	85.46	6.90	7.64	5	93.46	4.83	1.71
10	56.98	15.86	27.17	10	85.98	10.12	3.89
20	41.85	10.43	47.72	20	76.17	16.82	7.01
30	32.60	4.99	62.41	30	70.40	14.17	15.42
40	25.70	3.52	70.78	40	67.13	10.28	22.59
50	19.09	2.79	78.12	50	63.86	7.79	28.35
60	14.68	2.35	82.97	60	60.75	5.76	33.49
70	11.16	2.35	86.49	70	58.88	4.83	36.29
80	7.20	2.50	90.31	80	57.01	4.52	38.47
90	4.41	2.79	92.80	90	54.83	4.21	40.97
100	3.38	1.91	94.71	100	52.65	4.52	42.83
110	2.20	1.32	96.48	110	50.00	4.05	45.95
120	1.17	1.17	97.65	120	48.44	3.89	47.66
130	0.73	0.88	98.38	130	47.20	3.74	49.07
140	0.01	0.43	99.56	140	45.79	3.58	50.62
				150	43.77	3.58	52.65

Donör faz pH değeri, deneysel sonuçlara göre reaksiyon hızı üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir.  $\ln(C_0/C_e)$  zaman grafiği (Şekil 4.4) incelendiğinde, farklı pH değerleri için tüm veri setlerinin artan eğimli düz çizgiler olduğu görölmektedir. pH 4.00'de donör fazdaki reaksiyon çok yavaştı ve akseptör fazda da reaksiyon benzer şekilde

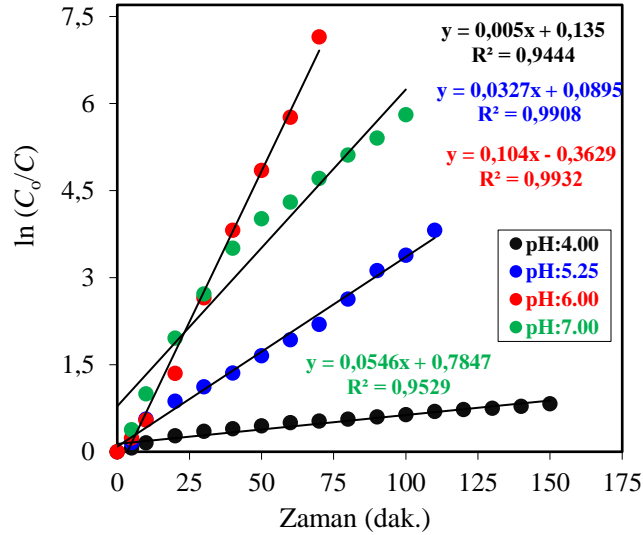


yavaş ilerlemiştir. Bu durum, donör fazdaki hidrojen iyonlarının yoğunluğunun yüksek olmasıyla açıklanabilir ve bu yoğunluk, taşıyıcı ligand ile  $\text{Co}^{2+}$  iyonları arasındaki reaksiyonu engelleyebilir.



**Şekil 4.21:** Farklı donör faz pH seviyelerinde her üç fazdaki  $\text{Co}(\text{II})$  iyonları derişiminin zamanla değişim grafikleri. a) Donör faz b) Akseptör faz c) Membran fazı

Farklı donör faz pH değerlerinde geręekleřtirilen  $\text{Co}(\text{II})$  iyonlarının donör fazdan organik faza ekstraksiyonuna ait zamana karşı  $\ln C_o/C_e$  grafiği Şekil 4.4'de ve kinetik hesaplamalara ilişkin verilerse Tablo 4.4'de verilmiştir. Tüm veriler göz önüne alınarak pH değerinin artması, donör fazdan organik faza daha yüksek bir taşıma hızına neden olduğu sonucuna varılabilir. Şekil 4.4'de gösterildiği gibi, tüm deneyler için  $R^2$  değerleri 0.95'ten büyüktür, tek istisna pH:4.00 için  $R^2$  değerleridir. pH: 4.00'de reaksiyon diğer deneylerde olduğu gibi ilerlemediği için bu tutarsızlık oluşmuştur.



Şekil 4.22: Farklı donör faz pH değerleri için zamana karşı  $\ln(C_0/C_e)$  grafiği.

Tablo 4.9: Farklı donör faz pH değerleri için Co(II) iyonlarının ekstraksiyonuna ait kinetik verileri.

Donör faz pH	$k_1 \cdot 10^2$ (dak <sup>-1</sup> )	$k_2 \cdot 10^2$ (dak <sup>-1</sup> )	$t_m^{max.}$ (dak)	$R_m^{max.}$ (mg L <sup>-1</sup> )	$J_d^{max.} \cdot 10^2$ (dak)	$J_a^{max.} \cdot 10^2$ (dak)
4.00	0.50	6.06	44.85	6.59	-0.40	0.40
5.25	3.30	11.07	15.58	17.83	-1.97	1.97
6.00	10.40	13.86	8.30	31.65	-4.39	4.39
7.00	5.60	6.94	16.01	32.92	-2.28	2.28

Şekil 4.3'de yer alan verilere göre, donör faz pH'sı 7.00 olan deney seti en yüksek taşıma hızına sahiptir. Huang ve Tsai (1990), Co<sup>2+</sup> iyonlarının ekstraksiyonu ile ilgili olarak bir sıvı membran tekniği kullanmıştır ve D2EHPA'yı kerosende çözülmüş bir taşıyıcı ligand olarak kullanmıştır. Elde ettikleri verilere göre artan taşıyıcı ligand konsantrasyonu taşınım hızını arttırmaktadır.

Deneysel sonuçlara göre, besleme fazındaki pH değeri arttıkça taşıma hızı artmıştır. pH değerleri azaldıkça taşıma hızı yavaşlamış ve minimum taşıma hızı pH 4.00'de gözlenmiştir. pH 5.25 ve 6.00'da taşıma yüzdesi %99.5'in üzerindedir. Bu durumda Co<sup>2+</sup> iyonlarının başarıyla bir reaktörden diğerine taşındığını göstermektedir. pH: 7.00 ve pH: 4.00 için taşıma gerçekleşmiştir. Ancak orta düzeyde bir reaksiyon süresinden sonra organik fazda serbest bırakılamayan yüksek miktarda Co<sup>2+</sup> iyonları kalmıştır.

Tablo 4.4'de özetlenen kinetik parametrelerin değerlendirilmesi sonucunda  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $t_m^{maks.}$  ve  $R_m^{maks.}$  değerlerinde düzgün artışlar ve azalmalar görülmektedir. Donör faz

pH'si arttıkça  $k_1$  değerleri de artmıştır. Ayrıca pH 6.00 ve 7.00'de  $\text{Co}^{2+}$  iyon birikimi organik fazda çok yüksektir. Sıvı membran fazında bu kadar yüksek bir ekstraktan konsantrasyonu istikrarlı ve kontrol edilebilir reaksiyon koşullarının elde edilmesi için olumsuz bir durumdur. Sonuçlar en güvenilir kinetik faktörlerin donör fazının pH 5.25 değerinden elde edilebileceğini göstermiştir.

Leon ve diğ. (2005), kerosen içindeki taşıyıcı ligand olarak di-2-etilhekzil fosforik asit (D2EHPA) ve akseptör fazda karşı iyon olarak sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) kullanılarak,  $\text{Co(II)}$  iyonlarının taşınımı üzerine taşıyıcı ve karşı iyon konsantrasyonlarının etkisine ait kinetik bir çalışma yapmışlardır. Akseptör fazdaki karşı iyon ( $\text{H}^+$ ) konsantrasyonunun etkisi sülfürik asit konsantrasyonu 0.05 ila 1.0  $\text{molL}^{-1}$  aralığında değişen konsantrasyonlarda incelemiştir. Ürün fazındaki asitlik kobalt taşınımının etkinliğini ve hızını artırdığını tespit etmişlerdir. Karşı iyon konsantrasyonunun 0.1  $\text{molL}^{-1}$ 'den 2.0  $\text{molL}^{-1}$ 'ye çıkarılmasıyla ürün fazında  $\text{Co(II)}$  iyonlarının geri kazanımında yaklaşık %40'lık bir artışa neden olduğunu bulmuşlardır.

Torkaman ve diğ. (2017), sülfürik asit içeren çözeltilerden kobaltın giderilmesi ve geri kazanılması için pilot ölçekli Oldshue-Rushton ekstraksiyon kolonu ile araştırma gerçekleştirmişlerdir. Deneylerde D2EHPA ve TBP konsantrasyonu başlangıç sulu çözeltileri pH'ı ve çözücü solventin  $\text{Co(II)}$  ekstraksiyonu üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Sürekli deneylerde ise rotor hızını dağılmış ve sürekli faz hızları gibi değişkenlerin tutma miktarını, ortalama damla boyutlarını, ekstraksiyon ve geri çekme verimlilikleri üzerindeki etkilerini incelemiştir. D2EHPA taşıyıcı ligandının 0.5  $\text{molL}^{-1}$  konsantrasyonda kullanıldığı deney setinde pH 0'dan pH 7.5'e kadar seri deneyler gerçekleştirmişler ve bu deneylerde ancak pH 4 değerinden yüksek pH değerlerinde ekstraksiyon verimliliğinde dikkate değer bir artış olduğu en yüksek ekstraksiyon verimlerininse pH 6 ve üzerinde sağlandığını tespit etmişlerdir. Artan pH değeri ile birlikte ekstraksiyon verimliliğinin de arttığını raporlamışlardır.

Bu araştırmalardan elde edilen sonuçlara göre ÇDSM sistemi ile gerçekleştirdiğimiz incelemelerin sonuçları ile tutarlı olduğunu göstermektedir.

### 4.1.3 Sistem Sıcaklığının Co(II) İyonlarının Ekstraksiyon Mekanizması Üzerine Etkisi

ÇDSM sistemi kullanılarak,  $\text{Co}^{2+}$  ekstraksiyonu üzerinde sıcaklığın etkisini incelemek için diğer parametreleri sabit tutarak, dört farklı sıcaklıkta deneyler yapılmıştır. Yapılan deneylerde donör, akseptör ve organik fazların hacimleri 100 mL, taşıyıcı ligand D2EHPA konsantrasyonu  $0.023 \text{ molL}^{-1}$  ve pompa hızı 20 rpm olarak kullanılmıştır. Donör faz pH değeri 5.25 ve akseptör faz konsantrasyonu  $0.03 \text{ molL}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  olarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Dört farklı sıcaklık (293.15, 298.15, 303.15 ve 308.15 K) için organik ve sulu fazlardaki  $\text{Co}^{2+}$  iyonlarının konsantrasyon değişimi zamanla değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen veriler Tablo 4.5'te verilmiştir. Her faz için konsantrasyon-zaman grafikleri çizilmiş ve Şekil 4.5'de gösterilmiştir. Toplanan verilere göre en yüksek taşıma hızı 308.15 K'de elde edilmiştir. Sistem sıcaklığı düşerken taşıma hızı da yavaşlamıştır. Tüm deneylerin taşıma yüzdesi %97.5'in üzerindedir. Bu durumda da  $\text{Co}^{2+}$  iyonlarının başarılı bir şekilde bir reaktörden diğerine taşındığını göstermektedir.

Tüm diğer parametreleri sabit tutarken reaktör sıcaklık seviyesini değiştirerek kinetik eğrileri ve elde edilen verilerden  $\ln(C_o/C_e)$  değerlerinin zamana karşı grafiği Şekil 4.6'da verilmiştir. Elde edilen verilere göre her bir deney için veri noktaları birleştirildiğinde lineer bir doğru elde edilmiştir. Bu durum reaksiyonların birinci dereceden olduğunu kanıtlamaktadır. Sıcaklığın artmasıyla her bir düz çizginin eğimi de yükselmiştir. En küçük kareler yöntemiyle hesaplanan  $R^2$  değerleri 1.00'e çok yakın olup, bu da deneylerden elde edilen verilerin birbirleriyle uyumlu olduğunu göstermektedir.

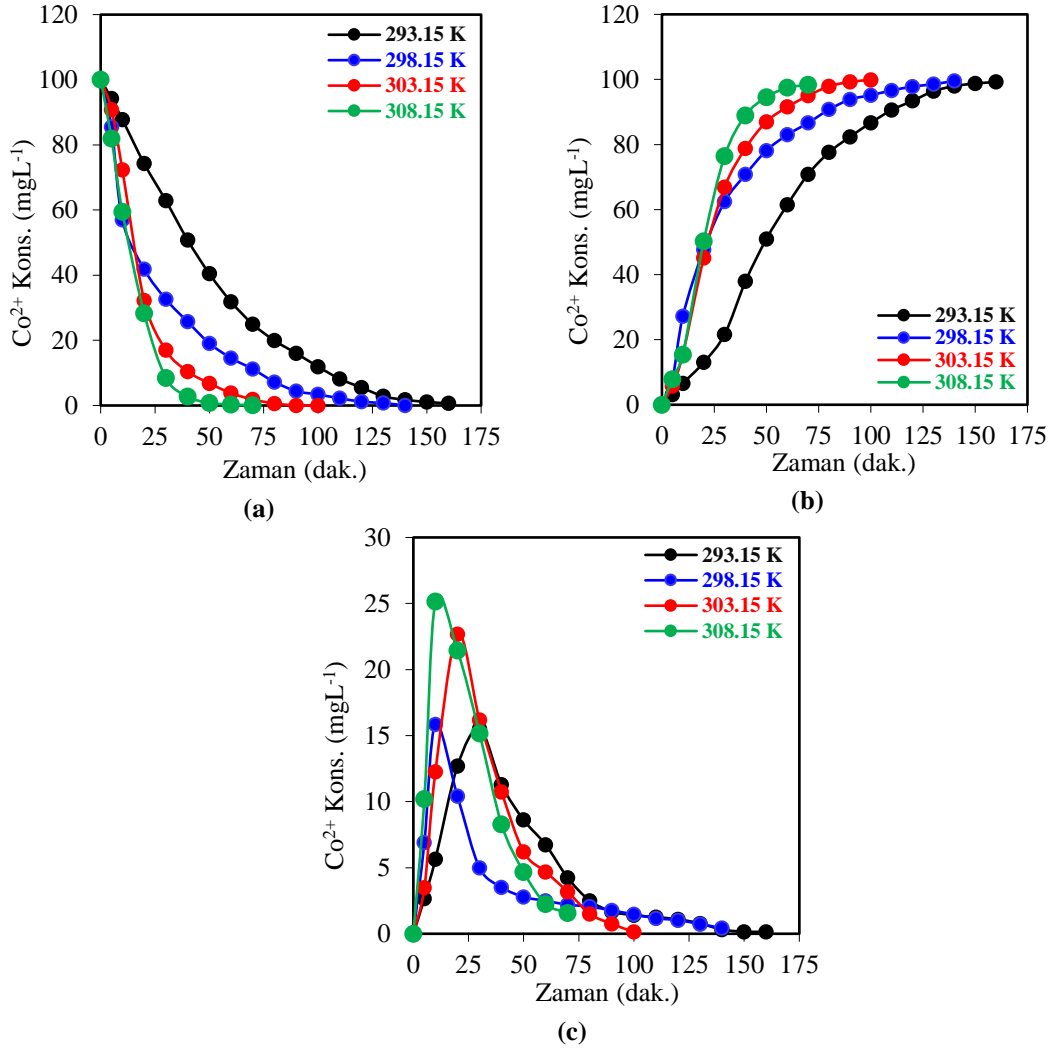
Tablo 4.7'de, ÇDSM sisteminin etkinliği üzerindeki sıcaklık etkisinin kinetik parametreleri özetlenmiştir.  $k_1$  değerleri 293.15 K'den 308.15 K'e doğru artan bir eğilim göstermektedir.  $k_2$  değerlerini karşılaştırdığımızda en yüksek değer 308.15 K sıcaklıkta elde edilmiştir. Ayrıca bu sıcaklıkta  $k_1$ ,  $R_m^{\max}$ ,  $J_d^{\max}$  ve  $J_a^{\max}$  değerleri, taşıyıcı ligandın etkili taşıma ve rejenerasyon sürecini kolaylaştırmak için çok iyi bir aralıkta yer almaktadır.

**Tablo 4.10:** Farklı sistem sıcaklıklarında donör, organik ve akseptör fazdaki Co(II) iyonları derişiminin zamanla değişimine ait veriler.

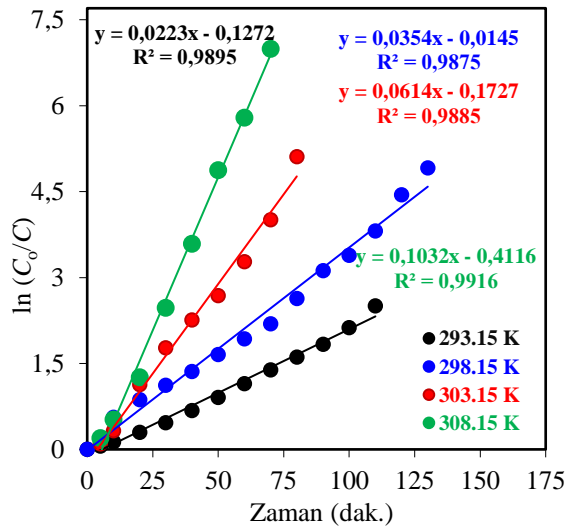
308.15 K sistem sıcaklığı				303.15 K sistem sıcaklığı			
T (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )	t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )
0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00
5	86.52	5.51	7.96	5	91.07	3.18	5.75
10	64.01	17.00	18.99	10	78.97	5.60	15.43
20	28.33	19.30	52.37	20	33.74	21.18	45.08
30	8.42	15.31	76.26	30	16.94	14.67	68.38
40	2.76	5.36	91.88	40	10.44	10.74	78.82
50	0.77	3.52	95.71	60	3.78	4.69	91.53
60	0.31	1.07	98.62	80	0.61	1.51	97.88
70	0.09	0.37	99.54	100	0.01	0.14	99.85
298.15 K sistem sıcaklığı				293.15 K sistem sıcaklığı			
t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )	t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )
0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00
5	85.46	6.90	7.64	5	94.20	2.66	3.13
10	56.98	15.86	27.17	10	87.77	3.13	9.09
20	41.85	10.43	47.72	20	74.29	4.55	21.16
30	32.60	4.99	62.41	30	62.85	6.11	31.03
40	25.70	3.52	70.78	40	50.78	7.21	42.01
50	19.09	2.79	78.12	50	40.44	8.62	50.94
60	14.68	2.35	82.97	60	31.82	6.90	61.29
70	11.16	2.35	86.49	70	24.92	4.23	70.85
80	7.20	2.50	90.31	80	19.91	1.10	79.00
100	3.38	1.91	94.71	100	11.91	2.04	86.05
110	2.20	1.32	96.48	120	5.49	2.98	91.54
120	1.17	1.17	97.65	140	1.72	2.35	95.92
140	0.01	0.43	99.56	160	0.63	1.72	97.65

Ekstraksiyon sistemlerinde metal iyonlarının taşınması konusunda aktivasyon enerjisi önemli bir unsurdur. ÇDSM tekniği aracılığıyla taşıma hızı ve sıcaklık arasındaki ilişki (3.10) denklemini kullanarak belirlenmiştir. Arrhenius denklemini kullanılarak, farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerden sisteme ait aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır (Şekil 4.7). ÇDSM sistemi aracılığıyla ilk Co<sup>2+</sup> akışına karşılık gelen her bir değerin noktaları düz bir çizgi ile birleştirilmiştir. İstatistiksel verilerden elde edilen denklemin anlamlı olduğunu göstermektedir; korelasyon katsayısı  $R^2$  0.9904'e eşittir ve sıcaklık değişiklikleri ile  $-\ln(J_a^{\max})$  arasındaki ilişkinin anlamlılığını gösterir. Hesaplanan aktivasyon enerjisi  $E_a$ : 13.80 kcal mol<sup>-1</sup>'dir. Aktivasyon enerjisi düzeyinin 10 kcal/mol'den büyük olması nedeniyle. Co<sup>2+</sup> iyonlarının D2EHPA içeren organik

faza ÇDSM aracılığıyla taşınmasının kimyasal kontrollü reaksiyon olduğu söylenebilir.



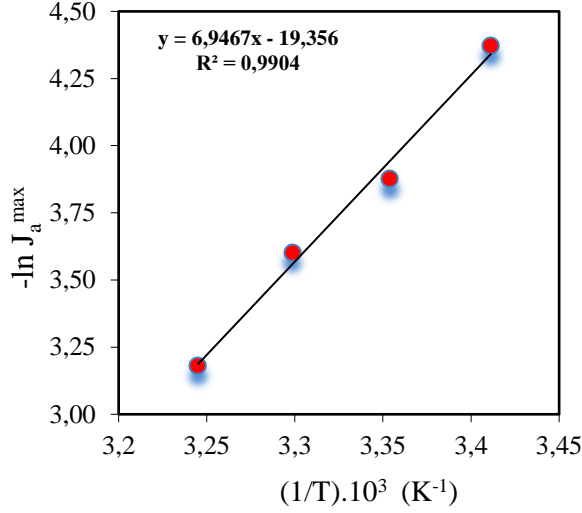
Şekil 4.23: Farklı sistem sıcaklıklarında her üç fazdaki Co(II) iyonları derişiminin zamanla değişim grafikleri. a) Donör faz b) Akseptör faz c) Membran fazı.



Şekil 4.24: Farklı sistem sıcaklıkları için zamana karşı ln(C<sub>0</sub>/C<sub>e</sub>) grafiği.

**Tablo 4.11:** Farklı sistem sıcaklıkları için Co(II) iyonlarının ekstraksiyonuna ait kinetik verileri

Sıcaklık (K)	$k_1 \cdot 10^2$ (dak <sup>-1</sup> )	$k_2 \cdot 10^2$ (dak <sup>-1</sup> )	$t_m^{max}$ (dak)	$R_m^{max}$ (mg L <sup>-1</sup> )	$J_d^{max} \cdot 10^2$ (dak)	$J_a^{max} \cdot 10^2$ (dak)
293.15	2.23	6.32	25.46	19.98	-1.26	1.26
298.15	3.54	11.08	15.15	18.71	-2.07	2.07
303.15	6.14	9.19	13.22	29.66	-2.73	2.73
308.15	10.32	12.42	8.82	33.44	-4.15	4.15

**Şekil 4.25:** Arrhenius denkleminin grafiksel gösterimi.

Bu araştırmada sunulan aktivasyon enerjisinin değerlendirilmesi, diğer araştırmacılar tarafından tanımlanan belirli metodolojik sorunları dikkate alarak yapılabilir. İlk olarak, deneysel çalışmaların yapıldığı ortamlar karşılaştırılmaz. İkinci olarak, kimyasal özellikleri (asidik, nötral ve bazik ekstraktörler) ve oluşturdukları komplekslerin türü (şelat kompleksleri, iyon çiftleri veya adüktler) açısından büyük farklılıklar gösteren ekstraktörleri karşılaştırmak zordur. Bu düşünce tarzı, birçok yazarın sunumlarıyla uyumludur ve 10 kcal mol<sup>-1</sup> veya daha büyük aktivasyon enerjilerinin taşıma tarafından kontrol edilen bir kimyasal reaksiyonu işaret edebileceği hipotezini ortaya atmışlardır (Lazorova ve Boyadziev 1993, Michel ve diğ. 2013).

Darvishi ve diğ. (2005), yaptıkları çalışmada, kobalt ve nikelin ekstraksiyonunda, Cyanex 272, Cyanex 302 ve D2EHPA taşıyıcı ligandlarının farklı oranlarda karışımlarını kullanarak, bu karışımların en etkin çalıştığı mekanizmaları ve ekstraksiyon çalışmasına sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. Elde edilen bulgulara göre hem kobalt hem nikelin ekstraksiyon reaksiyonları endotermik olarak gerçekleşmekle beraber kobaltın ekstraksiyonu daha endotermik olduğunu tespit etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada 25, 49 ve 60°C'lik sıcaklıkları kullanmışlar sıcaklık

arttıkça ekstraksiyon verimliliğinin arttığını bulmuşlardır. Bu sonuç da ÇDSM sistemi ile gerçekleştirdiğimiz araştırmanın sonucu ile tutarlıdır.

#### 4.1.4 Donör Fazdan Co(II) İyonlarının Ekstraksiyonunda Farklı Metal İyonlarının Etkisi

Farklı metal iyonlarının donör fazda bulunmasının ekstraksiyon sistemini nasıl etkilediğini izlenmesi amacıyla bir seri deney gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler esnasında donör fazda  $100 \text{ mgL}^{-1}$  Co(II) iyonlarına ek olarak donör fazda her bir deneyde  $50 \text{ mgL}^{-1}$  olmak üzere Ni(II), Fe(III), Mo(VI) ve Mn(II) metal iyonları kullanılmıştır. Son deney seti olarak da bahsi geçen her metal iyonunun hepsinden  $50$ 'şer  $\text{mgL}^{-1}$  olacak şekilde donör faza ilave edilerek, çalışma gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında diğer tüm faktörler sabit tutulmuştur. Her fazın hacmi  $100 \text{ mL}$ , D2EHPA konsantrasyonu  $0.023 \text{ molL}^{-1}$ , akseptör faz için konsantrasyonu  $0.03 \text{ molL}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  ve donör fazın pH değeri  $5.25$ , pompa hızı  $20 \text{ rpm}$  ve son olarak sistem sıcaklığı  $25^\circ\text{C}$  olacak şekilde sabit tutulmuştur. Deneyler sonucunda elde edilen sayısal veriler Tablo 4.7'de, elde edilen deneysel verilerin grafiksel özeti Şekil 4.8'de verilmiştir.

Tüm deneylerde donör fazdan organik faza geçiş yüzdeleri dikkate alındığında Co(II) iyonları, Fe(III) iyonlarının varlığı dışında %99'un üzerinde başarıyla taşınmıştır.

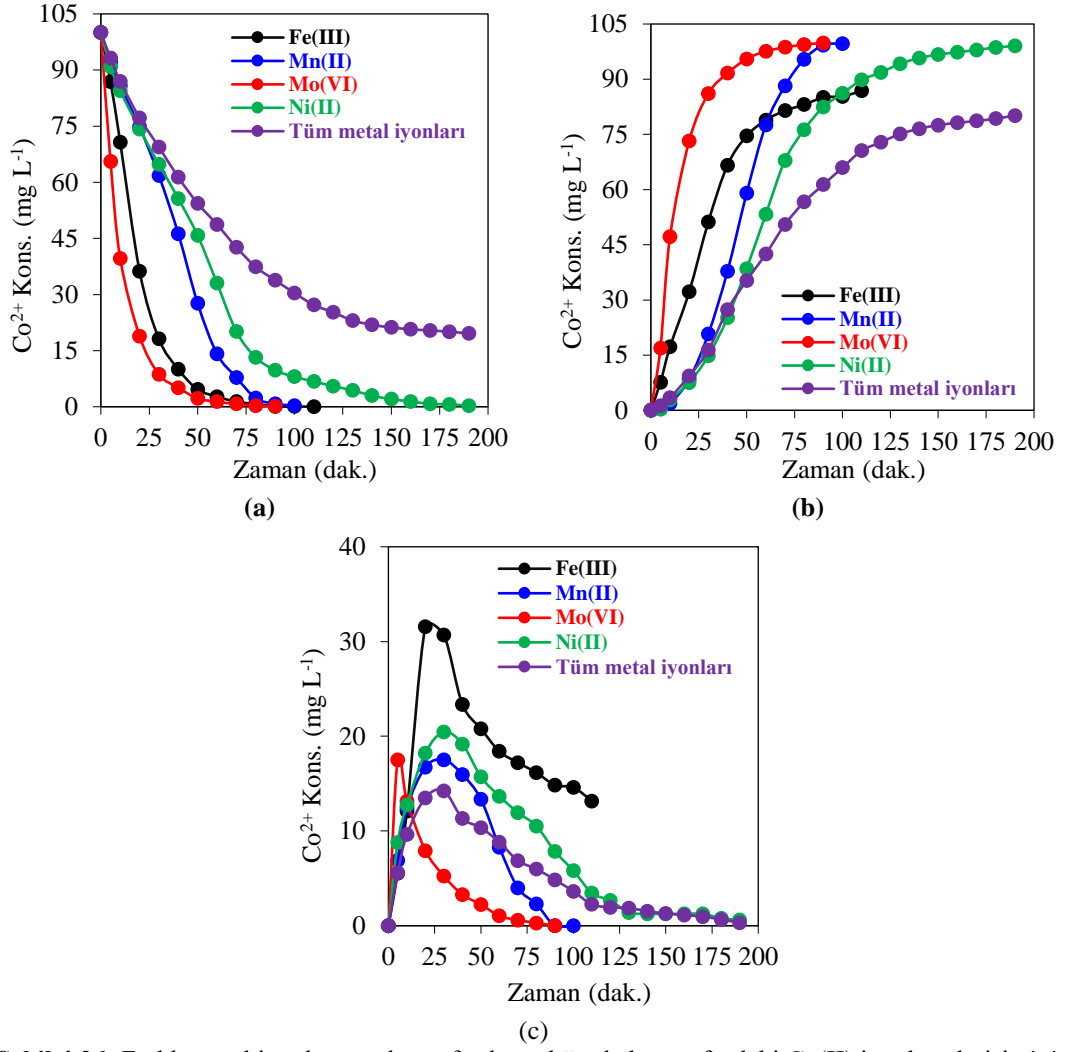
Zamana karşı  $\ln(C_o/C_e)$  çizilerek elde edilen grafik Şekil 4.9'da verilmiştir. Tüm  $R^2$  değerlerinin 1'e çok yakın olması, tutarlı sonuçlar elde edildiğinin göstergesidir. En hızlı reaksiyon Mo(VI) varlığında, en yavaş reaksiyon ise Mn(II) iyonlarının varlığında elde edilmiştir.

Fe(III) iyonlarının bulunduğu ortam haricinde diğer metallerin ekstraksiyon verimliliğini etkilemediği tespit edilmiştir. Fe(III) iyonlarının varlığında da taşınım %85 dolaylarında gerçekleşmiş olup, daha uzun deneysel çalışmalarla taşınımın daha yüksek oranlarda gerçekleşebileceği öngörülmüştür.

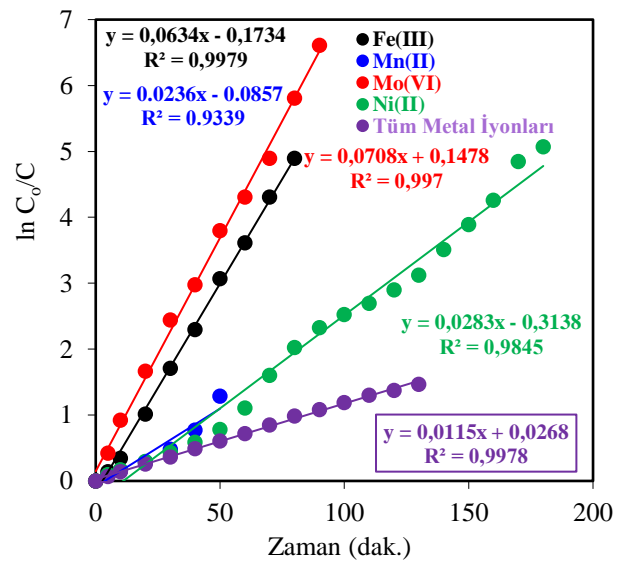


**Tablo 4.12:** Farklı metal iyonlarının donör fazda varlığında organik ve akseptör fazdaki Co(II) iyonları derişiminin zamanla değişimine ait verileri.

50 mgL <sup>-1</sup> Fe(III)				50 mgL <sup>-1</sup> Mn (II)				50 mgL <sup>-1</sup> Mo (VI)			
t	D	O	A	t	D	O	A	t	D	O	A
(dak)	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(dak)	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(dak)	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )
0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00
5	86.83	5.54	7.63	5	92.17	6.91	0.92	5	65.57	17.51	16.92
10	70.66	12.13	17.22	10	85.71	12.44	1.84	10	39.67	13.17	47.16
20	36.23	31.59	32.19	20	74.81	16.74	8.45	20	18.86	7.93	73.20
30	18.11	30.69	51.20	30	61.75	17.51	20.74	30	8.68	5.24	86.08
40	10.03	23.35	66.62	40	46.24	15.98	37.79	40	5.09	3.29	91.62
50	4.64	20.81	74.55	50	27.65	13.36	58.99	50	2.25	2.25	95.51
60	2.69	18.41	78.89	60	14.13	8.29	77.57	60	1.35	1.05	97.60
70	1.35	17.22	81.44	70	7.83	3.99	88.17	70	0.75	0.60	98.65
80	0.75	16.17	83.08	80	2.30	2.30	95.39	80	0.30	0.30	99.40
90	0.12	14.85	85.03	90	0.77	0.00	99.23	90	0.13	0.01	99.85
100	0.07	14.60	85.33	100	0.31	0.00	99.69				
110	0.01	13.17	86.83								
50 mgL <sup>-1</sup> Ni(II)				50'şer mgL <sup>-1</sup> Ni, Mn, Mo ve Fe							
t	D	O	A	t	D	O	A				
(dak)	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(dak)	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )				
0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00				
5	90.88	8.81	0.31	5	93.20	5.58	1.21				
10	84.43	12.74	2.83	10	86.97	9.63	3.40				
20	74.21	18.24	7.55	20	77.18	13.51	9.30				
30	64.78	20.44	14.78	30	69.42	14.24	16.34				
40	55.66	19.18	25.16	40	61.33	11.33	27.35				
50	45.75	15.72	38.52	50	54.37	10.36	35.28				
60	33.02	13.68	53.30	60	48.71	8.82	42.48				
70	20.13	11.95	67.92	70	42.64	6.88	50.49				
80	13.21	10.53	76.26	80	37.38	5.99	56.63				
90	9.75	7.86	82.39	90	33.82	4.85	61.33				
100	8.02	5.82	86.16	100	30.42	3.64	65.94				
110	6.76	3.46	89.78	110	27.18	2.27	70.55				
120	5.50	2.67	91.82	120	25.24	1.94	72.82				
130	4.40	1.42	94.18	130	23.06	1.86	75.08				
140	2.99	1.26	95.75	140	21.93	1.54	76.54				
150	2.04	1.26	96.70	150	21.20	1.29	77.51				
160	1.42	1.26	97.33	160	20.71	1.13	78.16				
170	0.79	1.26	97.96	170	20.39	0.97	78.64				
180	0.63	0.79	98.58	180	20.06	0.65	79.29				
190	0.31	0.63	99.06	190	19.58	0.32	80.10				



Şekil 4.26: Farklı metal iyonlarının donör fazda varlığında her üç fazdaki Co(II) iyonları derişiminin zamanla değişim grafikleri, (a) Donör faz b) Akseptör faz c) Membran fazı.



Şekil 4.27: Donör fazda farklı metal iyonlarının varlığında zamana karşı  $\ln(C_o/C_c)$  grafiği.

Cheng (2000), Kobalt ve nikel içeren bir çözeltiden doğrudan solvent ekstraksiyonu yoluyla geri kazanılması konusunu araştırmıştır. Direkt solvent ekstraksiyon yaklaşımında, çinko, kalsiyum, bakır ve özellikle manganın kobalt ve nikelden ayrılması son derece önemli olduğunu vurgulamıştır. Belirtilen safsızlıkların kobalt ve nikelden ayrılmasının temellerini araştırmak için bir dizi karıştırma testi gerçekleştirmiştir. Bu testlerde di-2-etilheksil fosforik asit (D2EHPA)'i kerosen içinde çözerek deneyler gerçekleştirmiştir. D2EHPA'nın kerosende kobalt ve nikel'den manganın ayrıştırılmasında sıcaklık ve pH'dan etkilendiğini tespit etmiştir. 23°C'de gerçekleştirilen deneylerde, pH 3.0'de manganın kobalt ve nikel'den daha iyi ayrıştırıldığını tespit etmiştir.

ÇDSM sisteminde yaptığımız çalışmalarda ise pH 4.00'ün altında kobalt iyonlarının taşınımının çok yavaş olduğu, D2EHPA taşıyıcı ligandı ile donör fazda taşınım için yeterli reaksiyonların gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Cheng (2000) bulguları bu açıdan bakıldığında yaptığımız çalışma ile uyumludur. pH 5.25'te gerçekleştirdiğimiz seçimli taşınım deneylerinde kobaltın mangan taşınımından etkilenmediği tespit edilmiştir.

Huynh ve diğ. (2003), yaptıkları araştırmada Bis(2-etilheksil)fosforik asit (D2EHPA)'nın taşıyıcı ligand olarak kullanıldığı ve destek olarak kapok lifinden yapılmış ticari bir yağ emici lif (SIF) kullanılarak Bi(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) metal iyonlarını tekli metal nitrat çözeltilerinden ayrıştırılma yeteneğini değerlendirmişlerdir. Bu sistemde ayrıca destek olarak XAD7HP'yi kullanan D2EHPA emprenye reçinesi (SIR) ve D2EHPA'nın bir apolar organik çözücüde çözüldüğü çözücü ekstraksiyonu (SX) ile karşılaştırmışlardır. SIF tarafından %50 metal uzaklaştırma için pH<sub>50</sub> değerlerinin Fe(III)<Bi(III)<Zn(II)<Pb(II)<Cd(II)<Cu(II)<Co(II)<Ni(II) sırasıyla arttığını tespit etmişlerdir. Sonuçlara göre Ni(II) ve Co(II) metal iyonları için pH<sub>50</sub> değeri 2.5-4 arasındadır ancak Ni(II) için pH<sub>50</sub> değeri Co(II) pH<sub>50</sub> değerinden daha yüksektir.

ÇDSM sistemi ile yaptığımız seçimli ekstraksiyon çalışmalarında pH 5.25 değeri kullanılmıştır. Ni(II) iyonlarının kullanıldığı deneyde diğer deneylere göre oldukça uzun bir ekstraksiyon süresi elde edilmiştir. Bu durum Huynh ve diğ. (2003) tarafından yapılan çalışma sonuçları ile uyumludur. pH 5.25 değerinde Ni(II) iyonları Co(II) iyonlarından öncelikli olarak akseptör faza taşındığı yorumu yapılabilir.

## 4.2 Bi (III) İyonlarının Ekstraksiyonu

### 4.2.1 Taşıyıcı Ligand Konsantrasyonunun Bi(III) İyonlarının Ekstraksiyonuna Olan Etkisi

Deneysel çalışmada ilk olarak taşıyıcı ligand olarak seçilen D2EHPA kimyasalının organik fazdaki derişiminin taşınım mekanizmasına etkisi araştırılmıştır. Donör faz  $100 \text{ mgL}^{-1}$  toplam  $100 \text{ mL}$ 'lik bir çözeltilerdir. Donör faz  $0.04 \text{ molL}^{-1} \text{ HNO}_3$  içerisinde çözülmüş Bi(III) tuzundan oluşmaktadır. Akseptör faz olarak  $0.5 \text{ molL}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  çözeltilisi kullanılmıştır. Organik faz olarak kerosen içinde  $0.008$ ,  $0.015$ ,  $0.023$ ,  $0.038$  ve  $0.045 \text{ molL}^{-1}$  çözeltiler hazırlanıp, 5 setten oluşan deney sistemi kullanılmıştır. Reaktör sıcaklıkları kriostat cihazı ile  $298.15 \text{ K}$ 'de sabit tutulmuştur. Organik faz aktarım hızı peristatik pompa ile  $20 \text{ rpm}$  olarak sabitlenmiş ve tüm deneyler bu parametrelerde gerçekleştirilmiştir.

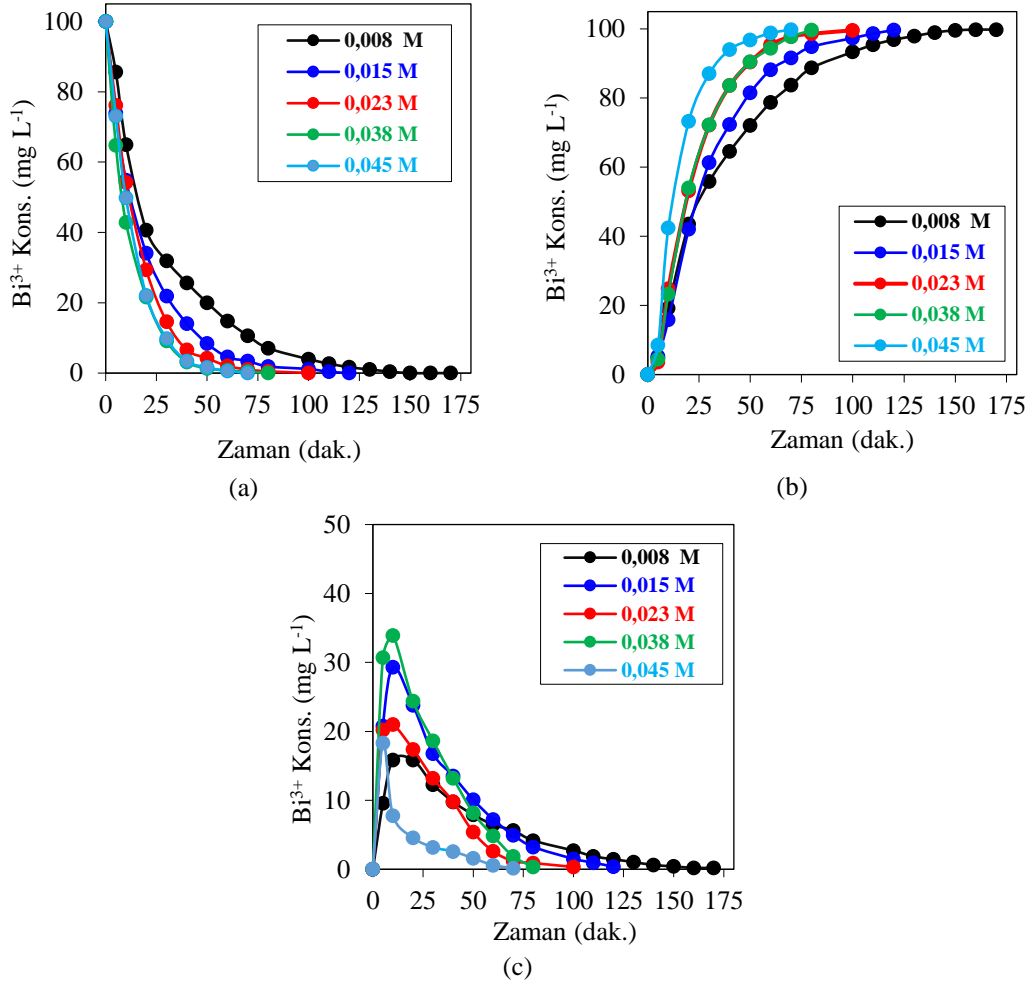
Deneysel çalışmadan elde edilen veriler Tablo 4.8'de ve Şekil 4.10'da ise Bi(III) iyonları derişimlerinin her faz için ayrı ayrı zamana karşı değişim grafikleri verilmiştir. Tablo 4.8'deki verilere göre azalan D2EHPA konsantrasyonu ile birlikte donör fazdan akseptör faza Bi (III) iyonlarının taşınım yüzdeleri sırasıyla %99.79, %99.62, %99.60, %99.63 ve %99.80 olarak hesaplanmıştır. Tüm deneylerde %99'un üzerinde taşınım başarılı şekilde sağlanmıştır. Taşınım oranlarının %99'un üzerinde sağlandığı sürelele baktığımızda organik fazda azalan D2EHPA konsantrasyonu ile birlikte taşınım süresinin uzadığı görülmektedir.

$0.015 \text{ molL}^{-1}$  D2EHPA kullanılan deneydeki kinetik verilerin tutarlılığının yüksek olduğu, çalışma süresi ve kullanılan kimyasal miktarı da düşünülerek işlemin ekonomisine uygun olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu reaktif konsantrasyonunda Bi(III) iyonlarının donör fazındaki konsantrasyonun azalması, akseptör fazdaki Bi(III) miktarının düzenli olarak arttığı bulunmuştur Taşıyıcı ligandın  $0.008 \text{ molL}^{-1}$  konsantrasyonunda da aynı durum gözlenmiş, ancak tepkime süresi  $0.015 \text{ molL}^{-1}$  taşıyıcı ligand konsantrasyonunu içeren deneye göre daha uzun sürede gerçekleşmiştir. Ligand konsantrasyonuna sahip diğer deneylerde Bi(III) iyonlarının donör fazdan organik faza taşınma hızı daha yüksek olduğu bulunmuş, ancak organik fazdan akseptör faza taşıma daha yavaş gerçekleştiği ve organik fazda birikmenin

olduğu gözlenmiştir. Bu sonucun sebebi metal iyonunun akseptör fazda serbest bırakılmasından sonra boş bir taşıyıcı ligand molekülüne bağlanması olabilir. Moleküler düzeyde organik faz damlacıklarının aşırı miktarda taşıyıcı içermesi ve organik faz içinde taşıyıcı ligand ve metal iyonlarını bağlama reaksiyonlarının sürekli gerçekleşmesiyle, Bi(III) iyonlarının organik fazdan akseptör fazına geçmesini engelleyebilir.

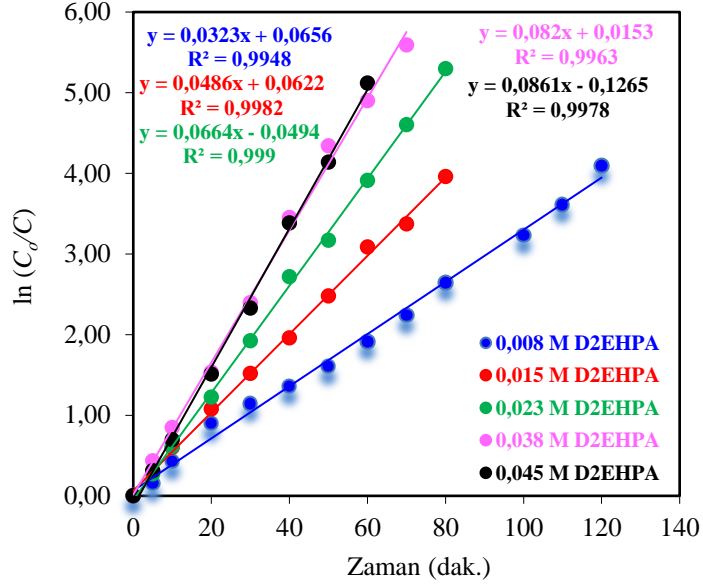
**Tablo 4.13:** Beş farklı D2EHPA derişimi için donör, organik ve akseptör fazdaki Bi(III) iyonları derişiminin zamanla değişimine ait veriler.

0.045 molL <sup>-1</sup> D2EHPA				0.038 molL <sup>-1</sup> D2EHPA				0.023 molL <sup>-1</sup> D2EHPA			
t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )	t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )	t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )
0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00
5	73.11	18.33	8.57	5	64.80	30.73	4.47	5	76.20	20.20	3.60
10	49.80	7.77	42.43	10	42.83	33.89	23.28	10	54.20	21.00	24.80
20	22.11	4.58	73.31	20	21.60	24.39	54.00	20	29.40	17.40	53.20
30	9.76	3.19	87.05	30	9.12	18.62	72.25	30	14.60	13.20	72.20
40	3.39	2.59	94.02	40	3.17	13.22	83.61	40	6.60	9.80	83.60
50	1.59	1.59	96.81	50	1.30	8.19	90.50	60	2.00	2.60	95.40
60	0.60	0.60	98.80	60	0.74	4.84	94.41	80	0.50	0.90	98.60
70	0.04	0.16	99.80	80	0.02	0.35	99.63	100	0.06	0.34	99.60
0.015 molL <sup>-1</sup> D2EHPA				0.008 molL <sup>-1</sup> D2EHPA							
t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )	t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )				
0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00				
5	73.90	20.76	5.33	5	85.63	9.58	4.79				
10	54.86	29.33	15.81	10	65.00	15.83	19.17				
20	34.10	23.81	42.10	20	40.63	15.83	43.54				
30	21.90	16.76	61.33	30	31.88	12.29	55.83				
40	14.10	13.52	72.38	40	25.63	9.79	64.58				
50	8.38	10.10	81.52	60	14.79	6.46	78.75				
60	4.57	7.24	88.19	80	7.08	4.17	88.75				
70	3.43	4.95	91.62	100	3.96	2.71	93.33				
80	1.90	3.24	94.86	120	1.67	1.46	96.88				
100	1.14	1.52	97.33	140	0.42	0.62	98.96				
110	0.38	0.95	98.67	160	0.00	0.21	99.79				
120	0.00	0.38	99.62	170	0.00	0.21	99.79				



**Şekil 4.28:** Beş farklı D2EHPA derişimi ile her üç fazdaki Bi(III) iyonları derişiminin zamanla değişim grafikleri. a) Donör faz b) Akseptör faz c) Membran fazı

Taşıyıcı ligand konsantirasyonlarına göre taşıma sürelerini karşılaştırdığımızda, ekstraksiyon sürelerin 70 ile 170 dakika arasında değiştii ve D2EHPA konsantirasyonunun artmasıyla taşıma sürelerinin sürekli olarak azaldığı görülmektedir. Beş farklı taşıyıcı ligand ile Bi(III) iyonlarının donör fazdan organik faza ekstraksiyonuna ait zamana karşı  $\ln C_0/C_e$  değerleri Şekil 4.11’de ve kinetik hesaplamalara ilişkin verilerse Tablo 4.9’da verilmiştir. Hesaplanan kinetik verilere göre membran fazındaki taşıyıcı ligand konsantirasyonunun artışı ile beraber  $k_1$  reaksiyon hız sabitinin de arttığı görülmektedir. Aynı zamanda  $k_2$  hız sabiti de artan D2EHPA konsantirasyonu ile birlikte düzenli olarak artmaktadır. Şekil 4.11’den grafik üzerinde gösterilen  $R^2$  değerlerinin bire yakın olması elde edilen verilerin birbirine uyumunu göstermektedir.



Şekil 4.29: Beş farklı D2EHPA derişimi için zamana karşı  $\ln(C_0/C_e)$  grafiği.

Tablo 4.14: Farklı D2EHPA konsantrasyonlarında Bi(III) iyonlarının ekstraksiyonuna ait kinetik verileri.

D2EHPA (mol L <sup>-1</sup> )	$k_1 \cdot 10^2$ (dak <sup>-1</sup> )	$k_2 \cdot 10^2$ (dak <sup>-1</sup> )	$t_m^{max}$ (dak)	$R_m^{max}$ (mg L <sup>-1</sup> )	$J_a^{max} \cdot 10^2$ (dak)	$J_d^{max} \cdot 10^2$ (dak)
0.008	3.23	10.09	16.60	18.72	1.89	-1.89
0.015	4.86	6.70	17.41	31.13	2.09	-2.09
0.023	6.64	7.96	13.74	33.52	2.67	-2.67
0.038	8.20	6.51	13.66	41.11	2.68	-2.68
0.045	8.61	23.11	6.81	20.73	4.79	-4.79

Deneysel veriler ile hesaplanan  $t_B^{maks}$  değerlerinin artan taşıyıcı ligand konsantrasyonu ile birlikte düzenli olarak düştüğü söylenebilir.  $R_B^{maks}$  değerlerindeki artış ya da azalışın düzensiz olması Bi(III) iyonlarının taşıyıcı liganda bağlanmasındaki uygun seviye taşıyıcı ligand/serbest metal iyonu dengesinin sağlanamamasına bağlanabilir. İyon akışını ifade eden  $J_a^{mak}$  ve  $J_d^{mak}$  değerlerinde ise düzenli bir artış görülmektedir.

Benyahia ve diğ. (2014) yılında yaptıkları çalışmada, organofosfor taşıyıcı olarak di(2-etilhekzil) fosforik asit (D2EHPA) ile bizmut ekstraksiyonunu Box-Behnken tasarımına (BBD) göre gerçekleştirmişlerdir. Asidik nitrat ortamından Bi(III) iyonlarının taşınmasını analitik olarak değerlendirmişler ve optimum koşullardan başlangıçta tek bir parametreyi optimize ederek taşınımı belirlemişlerdir. Elde edilen verilere göre taşıyıcı ligand olarak kullanılan D2EHPA kimyasalının konsantrasyonunun artması ile birlikte ekstraksiyon veriminin de arttığını tespit

etmişlerdir. Bu sonuçlara göre ÇDSM sistemi ile gerçekleştirdiğimiz deneysel işlemler ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Abdel-Fadeel ve diğ. (2018) sulardaki ve yol kenarı topraklardaki çok düşük miktarda bizmutun tespiti ve geri kazanılması için yeni bir mikro hacimli spektrofotometrik yöntemi kullanmışlardır. Yöntemin esası  $[BiI_4]^-$  ve trioctylamine  $[TOA]^+$  arasında sulu fazda bir iyonik çiftin oluşumu ve bu iyonik kompleksin Triton X-100 kullanılarak, bulut nokta ekstraksiyon tekniği (CPE) ile tanımlanmasına dayanmaktadır. Geliştirilen yöntemin performans verimliliği üzerinde farklı empirik parametrelerin (örneğin, sulu fazın pH'sı, yüzey aktif madde konsantrasyonu, denge süresi ve sıcaklık) etkisini incelemişler ve optimize etmişlerdir. Farklı taşıyıcı ligand konsantrasyonlarının ekstraksiyon verimliliğine olan etkisinin araştırılması kapsamında organik faza eklenen TOA miktarı 0 ile 1.8 mL'lik arasında kimyasal oranlarını kullanmışlardır. 0'dan 1.0 mL'ye kadar olan TOA miktarlarında artan taşıyıcı ligand konsantrasyonu ile birlikte ekstraksiyon veriminin düzenli arttığı, 1.0 mL'nin üzerindeki TOA konsantrasyonlarında ise kayda değer bir değişim olmadığını tespit etmişlerdir. ÇDSM sisteminde D2EHPA taşıyıcı ligandı kullanarak, yaptığımız deneylerde de benzer şekilde artan taşıyıcı ligand konsantrasyonu ile birlikte düzenli bir ekstraksiyon hızı artışı tespit edilmiş olup, elde ettiğimiz verilerin söz konusu çalışma ile tutarlı olduğunu kanıtlamaktadır. ÇDSM sisteminde daha düşük miktarlarda taşıyıcı ligand konsantrasyonları ile hızlı ve etkili şekilde taşınımın sağlandığı açıktır. Sistem ekonomisi açısından bakıldığında ÇDSM sistemi muadili olan diğer ekstraksiyon sistemlerinden daha hızlı ve verimli sonuçların elde edilmesini sağlamaktadır.

#### **4.2.2 Akseptör Faz Konsantrasyonunun Bi(III) İyonlarının Ekstraksiyon Mekanizması Üzerine Etkisi**

ÇDSM sisteminde akseptör faz  $H_2SO_4$  konsantrasyonunun Bi(III) iyon taşıma kinetiği üzerindeki etkisi bir dizi yapılan deneylerle incelenmiştir. Kullanılan akseptör fazda Sülfürik asidin konsantrasyonları sırasıyla 0.1, 0.3, 0.5 ve 0.7 molL<sup>-1</sup> olarak kullanılmıştır. Deneyler sırasında diğer faktörler sabit tutulmuştur. Sabit tutulan faktörler sırasıyla D2EHPA konsantrasyonu kerosende 0.015 molL<sup>-1</sup>, donör, akseptör ve organik fazlar ise her biri 100'er mL olup, donör faz Bi(III) iyonlarının başlangıç

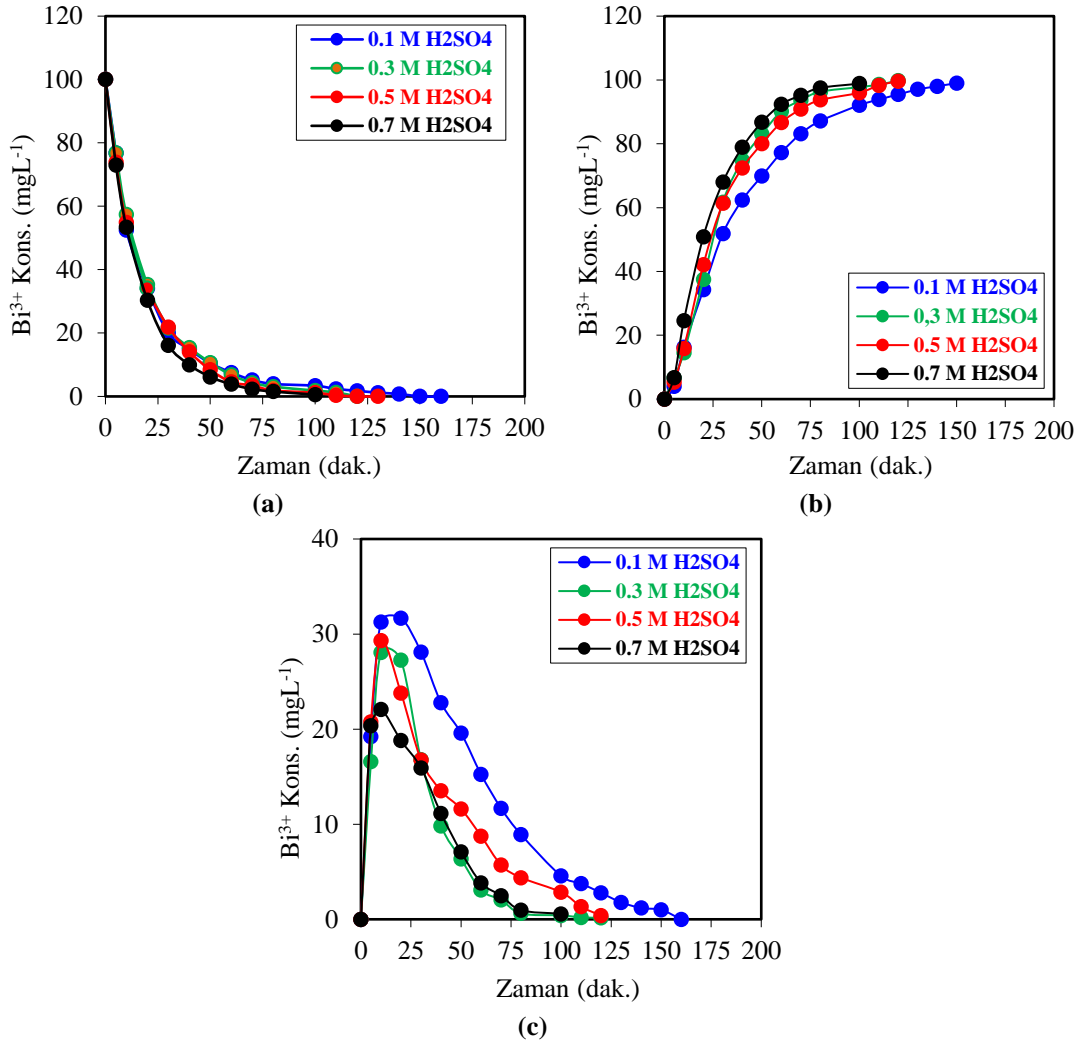


konsantrasyonu 100 mgL<sup>-1</sup> donör faz 0.04 mgL<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> ve pompa hızı 20 rpm olarak kullanılmıştır.

Deneyel çalışmadan elde edilen verilen Tablo 4.10'da özetlenmiştir Her bir faz için zamanla konsantrasyon değişimleri. Şekil 4.12'de verilmiştir. Grafiklerden elde edilen bulgular akseptör faz asit konsantrasyonunun fazlar arasındaki Bi (III) iyon taşınmasına doğrudan etkisi olduğunu göstermektedir. Akseptör faz asit konsantrasyon seviyesinin artması iyonların fazlar arasında hızlı taşınmasını sağlamıştır. Tablo 1'deki verilere göre azalan akseptör faz asit konsantrasyonu ile birlikte donör fazdan akseptör faza Bi(III) iyonlarının taşınım yüzdeleri sırasıyla %98.85, %99.62, %99.80 ve %99.01 oranlarına sahiptir. Tüm deneylerde %98'in üzerinde taşınım başarılı şekilde sağlanmıştır.

**Tablo 4.15:** Farklı akseptör faz H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonlarında donör, organik ve akseptör fazdaki Bi(III) iyonları derişiminin zamanla değişimine ait veriler.

Akseptör faz 0.7 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				Akseptör faz 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )	t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )
0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00
5	72.94	20.35	6.72	5	73.90	20.76	5.33
10	53.36	22.07	24.57	10	54.86	29.33	15.81
20	30.33	18.81	50.86	20	34.10	23.81	42.10
30	16.12	15.93	67.95	30	21.90	16.76	61.33
40	9.98	11.13	78.89	40	14.10	13.52	72.38
50	6.14	7.10	86.76	60	4.57	7.24	88.19
60	3.84	3.84	92.32	80	1.90	3.24	94.86
80	1.54	0.96	97.50	100	1.14	1.52	97.33
100	0.58	0.58	98.85	120	0.00	0.38	99.62
Akseptör faz 0.3 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				Akseptör faz 0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )	t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )
0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00
5	76.84	16.60	6.56	5	76.83	19.21	3.96
10	57.38	28.07	14.55	10	52.48	31.29	16.24
20	35.25	27.25	37.50	20	34.06	31.68	34.26
30	21.52	16.80	61.68	30	20.00	28.12	51.88
40	15.37	9.84	74.80	40	14.85	22.77	62.38
50	10.66	6.35	82.99	60	7.52	15.25	77.23
60	6.76	3.07	90.16	80	3.96	8.91	87.13
70	4.30	2.05	93.65	100	3.37	4.55	92.08
80	3.07	0.61	96.31	120	1.78	2.77	95.45
100	1.23	0.20	98.57	140	0.79	1.19	98.02
110	0.04	0.16	99.80	150	0.00	0.99	99.01



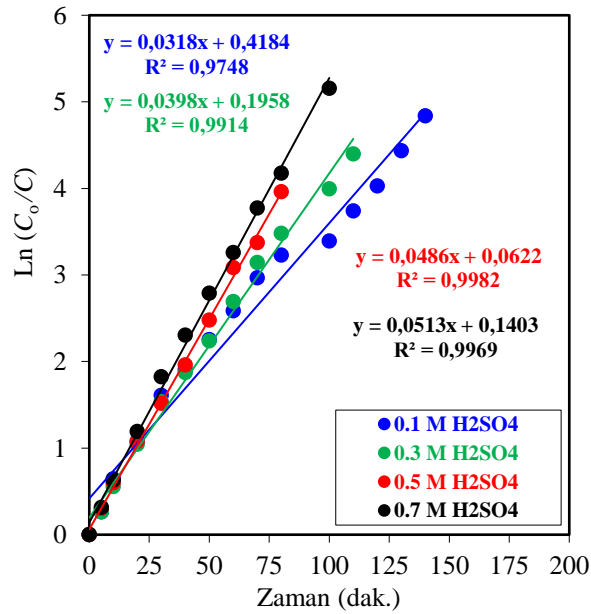
**Şekil 4.30:** Farklı akseptör faz H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonlarında her üç fazdaki Co(II) iyonları derişiminin zamanla değışim grafikleri a) Donör faz b) Akseptör faz c) Membran fazı.

Akseptör faz asit konsantrasyonu taşınım mekanizması üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir.  $\ln(C_o/C_e)$  zaman grafiği (Şekil 4.13) incelendiğinde farklı akseptör faz asit konsantrasyon seviyeleri için tüm veri setlerinin artan eğimli düz çizgiler olduğu görölmektedir. Denenen tüm konsantrasyon seviyelerinde taşınım makul sürelerde ve yüksek oranda gerçekteşmiştir. Bu durum akseptör fazdaki hidrojen iyonlarının yoğunluğunun yüksek olmasıyla açıklanabilir ve bu yoğunluk taşıyıcı ligandan Bi(III) iyonları ayrılmasının asit yoğunluğu ile kolaylaştığı sonucunun çıkarılmasını sağlayabilir.

Farklı akseptör faz asit konsantrasyonu değerlerinde gerçekteşirilen Bi(III) iyonlarının donör fazdan organik faza ekstraksiyonuna ait zamana karşı  $\ln C_o/C_e$  grafiği Şekil 4.13'de ve kinetik hesaplamalara ilişkin veriler ise Tablo 4.11'de verilmiştir. Tüm veriler göz önüne alınarak, akseptör faz asit konsantrasyonunun

artmasının akseptör fazdaki reaksiyonu hızlandırarak daha yüksek bir taşıma hızına neden olduğu sonucuna varılabilir. Şekil 4.13’de gösterildiği gibi tüm deneyler için  $R^2$  değerleri 0.97’den büyüktür ve bu da deneylerin yüksek tutarlılıkla gerçekleştirildiğine kanıttır.

DeneySEL sonuçlara göre akseptör fazdaki asidin konsantrasyonu arttıkça taşıma hızı artmıştır. Asit konsantrasyonu azaldıkça taşıma hızı yavaşlamış ve minimum taşıma hızı  $0.10 \text{ molL}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  kullanılan deneyde gözlenmiştir. Tablo 4.11’de özetlenen kinetik parametrelerin değerlendirilmesi sonucunda  $k_1$ ,  $k_2$ , değerlerinde ve  $t_m^{\text{maks.}}$  düzenli artışlar ve azalmalar görülmektedir. Akseptör faz asiditesi arttıkça  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri de artmıştır. Sonuçlar en güvenilir kinetik faktörlerin akseptör fazının  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  içerdiği deneyler sonucunda elde edilebileceğini göstermiştir.



Şekil 4.31: Farklı akseptör faz  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konsantrasyonları için zamana karşı  $\ln(C_0/C_e)$  grafiği.

Tablo 4.16: Farklı akseptör faz  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konsantrasyonları için Bi(III) iyonlarının ekstraksiyonuna ait kinetik veriler

Akseptör faz Kons. $\text{molL}^{-1}$	$k_1 \cdot 10^2$ ( $\text{dak}^{-1}$ )	$k_2 \cdot 10^2$ ( $\text{dak}^{-1}$ )	$t_m^{\text{max.}}$ ( $\text{dak}$ )	$R_m^{\text{max.}}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$J_d^{\text{max.}} \cdot 10^2$ ( $\text{dak}$ )	$J_a^{\text{max.}} \cdot 10^2$ ( $\text{dak}$ )
0.1	3.18	4.04	27.84	32.49	-1.31	1.31
0.3	3.98	6.33	19.74	28.64	-1.81	1.81
0.5	4.86	6.70	17.44	31.05	-2.08	2.08
0.7	5.13	10.10	13.63	25.24	-2.55	2.55

Madaeni ve Zand (2005) gerçekleştirdikleri çalışmada, farklı akseptör faz asit çeşitleri ve konsantrasyonlarının Bi(III) ekstraksiyon verimliliği üzerine etkilerini incelemişlerdir. SLM sistemi ile gerçekleştirilen çalışmada Cyanex 301 taşıyıcı ligand olarak kullanılmıştır. Elde edilen verilere göre akseptör fazda artan H<sup>+</sup> iyonları konsantrasyonları ile birlikte Bi(III) iyonlarının taşınımında kayda değer bir artış olduğunu tespit etmişlerdir. Elde edilen bulgular ÇDSM sistemi ile gerçekleştirdiğimiz çalışmalar ile uyumludur.

Mokhtari ve Pourabdollah (2015) Triton X-100'ü biyolojik olarak parçalanabilir yüzey aktif madde olarak kullanıldığı emülsiyon sıvı membran sistemi ile di(2-etilheksil)fosforik asidin taşıyıcı ligand olarak görev aldığı nitrattan bizmut iyonlarının ekstraksiyonunu seçici ve verimli bir şekilde gerçekleştirilmesi için çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmanın yenilikçi noktaları, bizmut iyonlarının seçici ve etkili bir şekilde taşınımı için emülsiyon sıvı membran uygulama parametrelerinin optimize edilmesidir. Yaptıkları deneysel çalışmalarda akseptör faz asit konsantrasyonunun etkilerini de incelemişlerdir. Elde ettikleri verilere göre akseptör faz asit konsantrasyonundaki artış ekstraksiyon verimliliğinin de artışı ile sonuçlanmıştır. Bu bulgular ÇDSM sistemi ile gerçekleştirdiğimiz deneysel çalışma verileri ile uyumludur.

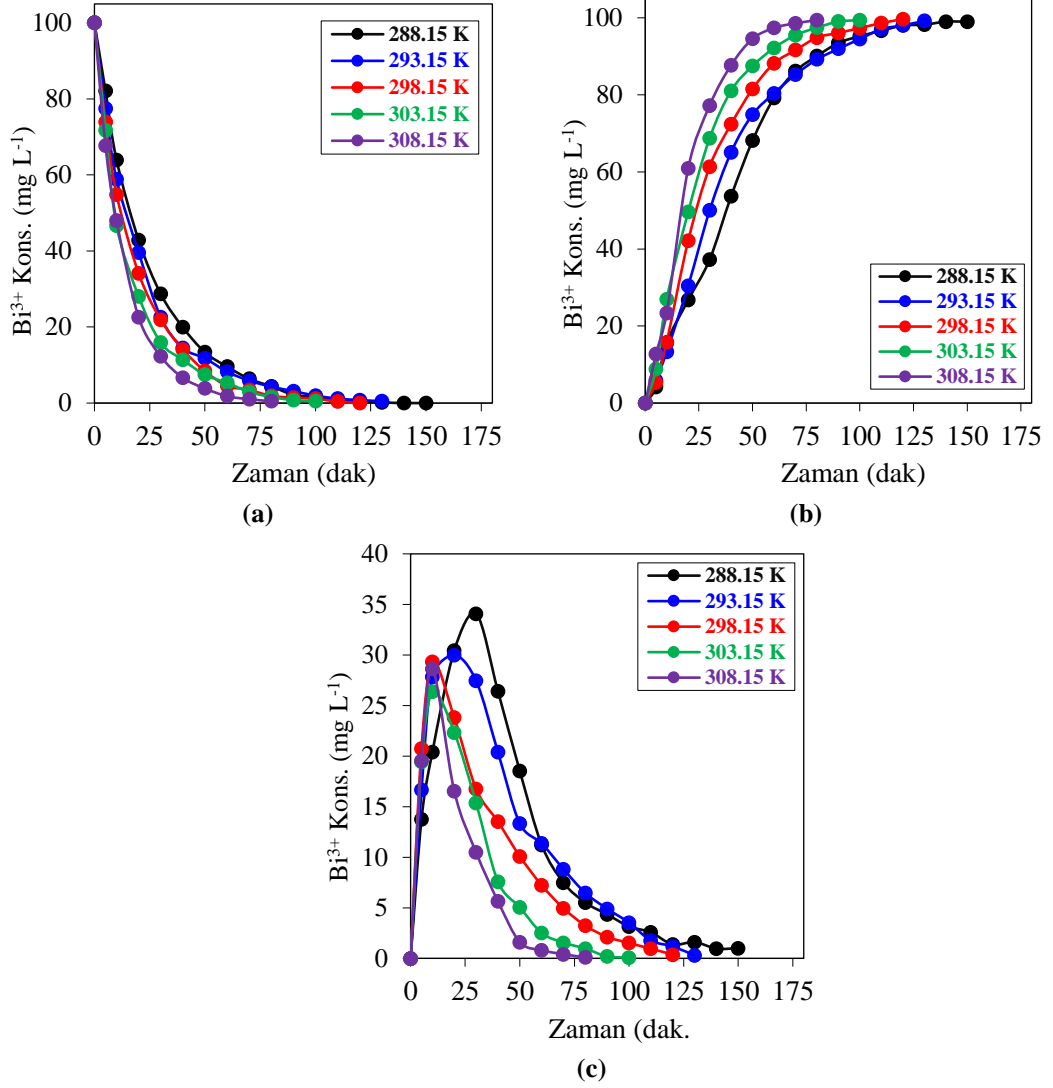
#### **4.2.3 Sistem Sıcaklığının Bi(III) İyonlarının Ekstraksiyon Mekanizması Üzerine Etkisi**

ÇDSM sistemi kullanılarak, Bi(III) ekstraksiyonu üzerinde sıcaklığın etkisini incelemek için diğer parametreleri sabit tutarak, beş farklı sıcaklıkta deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde donör, akseptör ve organik fazların her biri 100 mL, taşıyıcı ligand D2EHPA konsantrasyonu 0.015 molL<sup>-1</sup> ve pompa hızı 20 rpm olarak ayarlanmıştır. Donör faz 0.04 molL<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> ve akseptör faz 0.5 molL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> olarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Beş farklı sıcaklık (288.15, 293.15, 298.15, 303.15 ve 308.15 K) için organik ve sulu fazlardaki Bi(III) iyonlarının konsantrasyon değişimi zamana karşı değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen veriler Tablo 4.12'de verilmiştir. Her faz için konsantrasyon-zaman grafikleri çizilmiştir ve Şekil 4.14'de gösterilmiştir. Toplanan verilere göre, en yüksek taşıma hızı 308.15 K'de elde edilmiştir. Sıcaklığı düşerken taşıma hızı da yavaşlamıştır. Tüm deneylerin taşıma

yüzdesi %99'un üzerinde olup, Bi(III) iyonlarının başarılı bir şekilde bir reaktörden diğerine taşındığını göstermektedir.

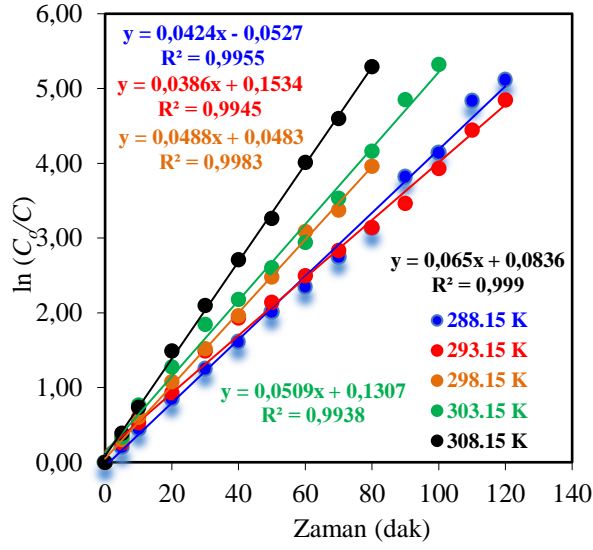
**Tablo 4.17:** Farklı sistem sıcaklıklarında donör, organik ve akseptör fazdaki Bi(III) iyonları derişiminin zamanla değişimine ait veriler.

308.15 K sistem sıcaklığı				303.15 K sistem sıcaklığı				298.15 K sistem sıcaklığı			
T	D	O	A	t	D	O	A	t	D	O	A
(dak)	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(dak)	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(dak)	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )
0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00
5	67.74	19.56	12.70	5	71.76	19.45	8.79	5	73.90	20.76	5.33
10	47.98	28.63	23.39	10	46.67	26.38	26.95	10	54.86	29.33	15.81
20	22.58	16.53	60.89	20	28.04	22.35	49.61	20	34.10	23.81	42.10
30	12.30	10.48	77.22	30	15.88	15.37	68.75	30	21.90	16.76	61.33
40	6.65	5.65	87.70	40	11.37	7.57	81.05	40	14.10	13.52	72.38
50	3.83	1.61	94.56	50	7.45	5.05	87.50	50	8.38	10.10	81.52
60	1.81	0.81	97.38	60	5.29	2.52	92.19	60	4.57	7.24	88.19
70	1.01	0.40	98.59	70	2.94	1.55	95.51	70	3.43	4.95	91.62
80	0.50	0.10	99.40	80	1.57	0.97	97.46	80	1.90	3.24	94.86
				90	0.78	0.19	99.02	90	1.42	2.12	96.10
				100	0.49	0.10	99.41	100	1.14	1.52	97.33
								110	0.38	0.95	98.67
								120	0.00	0.38	99.62
293.15 K sistem sıcaklığı				288.15 K sistem sıcaklığı							
t	D	O	A	t	D	O	A				
(dak)	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(dak)	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )				
0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00				
5	77.45	16.67	5.88	5	82.07	13.77	4.16				
10	58.82	27.84	13.33	10	63.94	20.41	15.64				
20	39.61	30.00	30.39	20	42.83	30.44	26.73				
30	22.55	27.45	50.00	30	28.69	34.09	37.23				
40	14.51	20.39	65.10	40	19.92	26.42	53.66				
50	11.76	13.33	74.90	50	13.35	18.53	68.12				
60	8.24	11.37	80.39	60	9.56	11.23	79.21				
70	5.88	8.82	85.29	70	6.37	7.49	86.14				
80	4.31	6.47	89.22	80	4.38	5.52	90.10				
90	3.14	4.90	91.96	90	2.19	4.34	93.47				
100	1.96	3.53	94.51	100	1.59	3.16	95.25				
110	1.18	1.76	97.06	110	0.80	2.57	96.63				
120	0.78	1.18	98.04	120	0.60	1.38	98.02				
130	0.49	0.29	99.22	130	0.18	1.60	98.22				
				140	0.02	0.97	99.01				
				150	0.00	0.99	99.01				



**Şekil 4.32:** Farklı sistem sıcaklıklarında her üç fazdaki Bi(III) iyonları derişiminin zamanla değişim grafikleri. a) Donör faz b) Akseptör faz c) Membran faz.

Tüm diğer parametreleri sabit tutarken reaktör sıcaklık seviyesini değiştirerek kinetik verileri değerlendirmek amacıyla  $\ln(C_0/C_e)$  değerlerinin zamana karşı grafiği (Şekil 4.15) çizilmiştir. Elde edilen verilere göre, her bir deney için veri noktaları birleştireildiğinde lineer bir doğru elde edilmiş olup, ekstraksiyon işleminin birinci dereceden olduğunu kanıtlamaktadır. Sıcaklığın artmasıyla her bir doğrunun eğimi de yükselmiştir. En küçük kareler yöntemiyle hesaplanan  $R^2$  değerleri 1.00'e çok yakın olup, deneylerden elde edilen verilerin yüksek tutarlılıkta olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.33: Farklı sistem sıcaklıkları için zamana karşı  $\ln(C_o/C_e)$  grafiği.

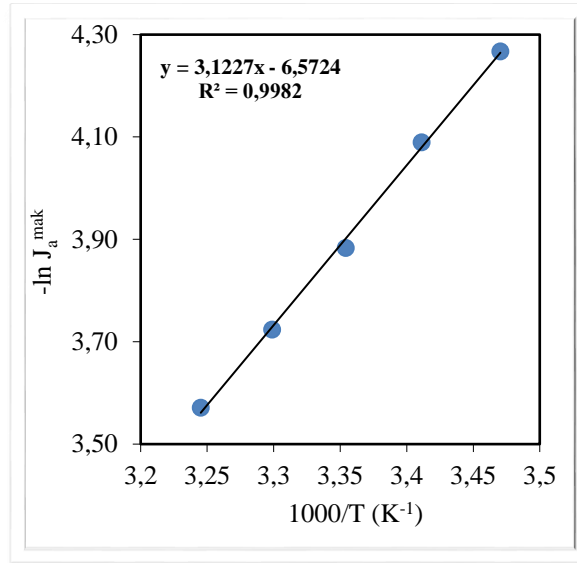
Tablo 4.13'de, ÇDSM sisteminin etkinliği üzerindeki sıcaklık etkisinin kinetik parametreleri özetlenmiştir.  $k_1$  değerleri 288.15 K'den 308.15 K'e doğru artan bir eğilim göstermektedir.  $k_2$  değerlerini karşılaştırdığımızda, en yüksek değer 308.15 K sıcaklıkta elde edilmiştir. Bu değerler de sıcaklık artışı ile birlikte düzenli olarak artmaktadır. Ayrıca bu sıcaklıkta  $t_m^{max.}$  değerlerine baktığımızda artan sıcaklıkla birlikte organik fazda metal iyonu birikiminin en fazla olduğu sürenin kısaldığı görülmektedir. Bu da her iki reaktördeki reaksiyonların sıcaklığa bağlı olarak hızlandığını kanıtlamaktadır.  $J_d^{max}$  ve  $J_a^{max}$  değerleri de artan sıcaklık ile birlikte mutlak değer olarak düzenli bir artış sergilemektedir. Ayrıca iki değer de bütün sıcaklıklarda mutlak değer olarak birbirine eşittir. Buradan düzenli bir transport gerçekleştiğini ve transportun artan sıcaklıkla birlikte hızlandığı sonuçları çıkartılabilir.

**Tablo 4.18:** Farklı sistem sıcaklıkları için Bi(III) iyonlarının ekstraksiyonuna ait kinetik verileri.

Sıcaklık (K)	$k_1 \cdot 10^2$ (dak <sup>-1</sup> )	$k_2 \cdot 10^2$ (dak <sup>-1</sup> )	$t_m^{max.}$ (dak)	$R_m^{max.}$ (mg L <sup>-1</sup> )	$J_d^{max.} \cdot 10^2$ (dak)	$J_a^{max.} \cdot 10^2$ (dak)
288.15	4.24	3.45	26.09	40.63	-1.40	1.40
293.15	3.90	5.48	21.64	30.58	-1.67	1.67
298.15	4.88	6.70	17.41	31.13	-2.09	2.09
303.15	5.09	9.09	14.59	37.78	-2.41	2.41
308.15	6.50	9.17	12.89	30.68	-2.81	2.81

Ekstraksiyon sistemlerinde metal iyonlarının taşınması konusunda aktivasyon enerjisi önemli bir parametredir. Arrhenius denklemi kullanılarak, aktivasyon

enerjisinin hesaplanma yapılmıştır (Şekil 4.16). ÇDSM sistemi aracılığıyla ilk Bi(III) akışına karşılık gelen her bir değerin noktaları lineer çizgi ile birleştirilmiştir. Düz çizginin eğimi kullanılarak aktivasyon enerjisi 3.124 olarak hesaplanmıştır ve bu değer istatistiksel olarak anlamlıdır. Hesaplanan aktivasyon enerjisi  $E_a$ : 6.14 kcalmol<sup>-1</sup>'dir. Bu çok düşük aktivasyon enerjisi düzeyi, Bi(III) iyonlarının D2EHPA içeren organik faza ÇDSM aracılığıyla taşınmasının difüzyon kontrollü reaksiyon olduğunu göstermektedir.



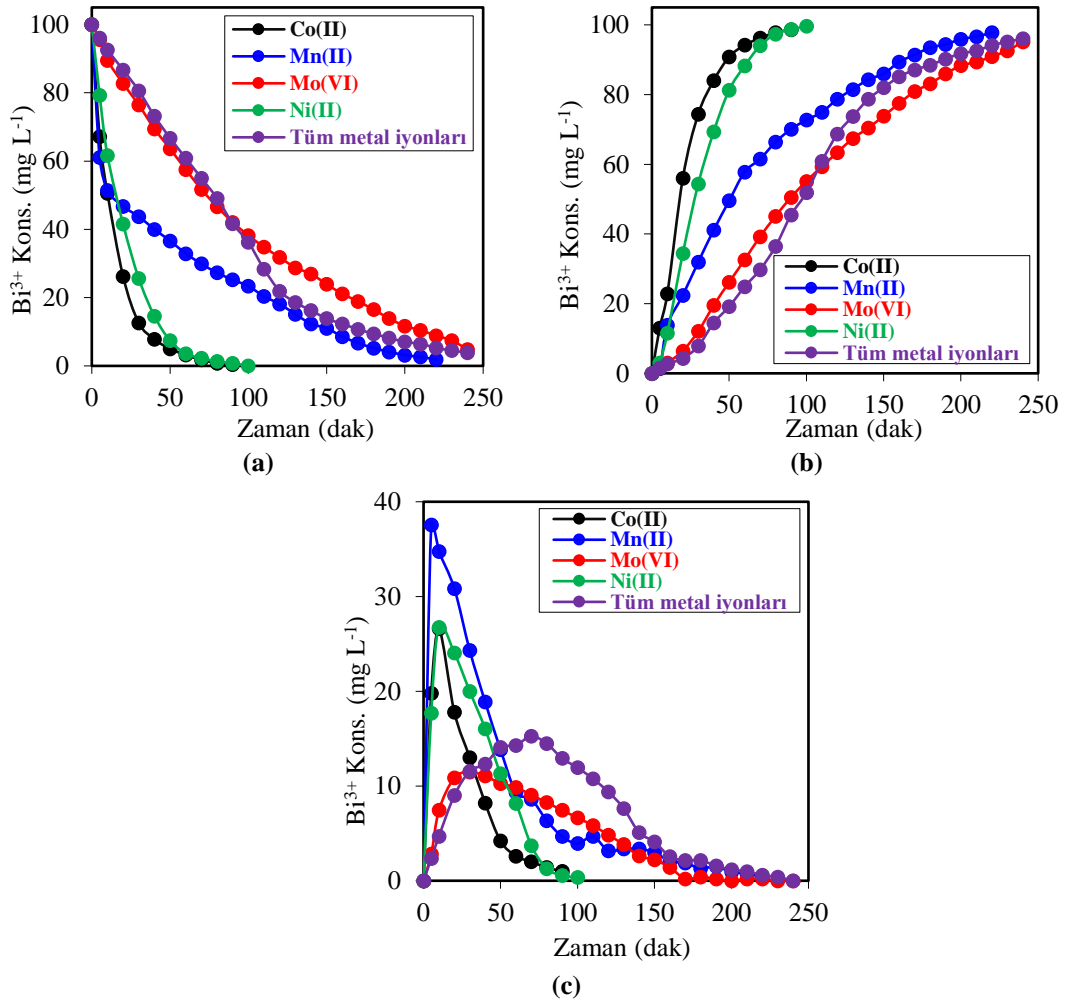
Şekil 4.34: Arrhenius denkleminin grafiksel gösterimi.

Abdel-Fadeel ve diğ. (2018) bizmutun ekstraksiyonu ile ilgili yaptıkları çalışmada yöntemin performans verimliliği üzerinde farklı parametrelerin (örneğin sulu fazın pH'ı, yüzey aktif madde konsantrasyonu, denge süresi ve sıcaklık) etkisi incelenmiş ve optimize edilmiştir. Farklı sistem sıcaklıklarının ekstraksiyon verimliliğine etkisinin incelenmesi aşamasında 40-80°C arası sıcaklıklar üzerinde durulmuştur. Elde edilen verilere göre artan sıcaklıkla birlikte ekstraksiyon verimliliği artmaktadır. Bu bulgular ÇDSM sistemi ile gerçekleştirdiğimiz çalışmalar ile tutarlıdır.



#### 4.2.4 Donör Fazda Farklı Metal İyonlarının Varlığında Bi(III) İyonlarının Ekstraksiyon Mekanizması Üzerine Etkisi

Farklı metal iyonlarının donör fazda bulunmasının ekstraksiyon sistemini nasıl etkilediğini incelenmesi amacıyla bir seri deney gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler esnasında donör fazda  $100 \text{ mgL}^{-1}$  Bi(III) iyonlarına ek olarak, donör fazda her bir deneyde  $50 \text{ mgL}^{-1}$  olmak üzere Ni(II), Co(II), Mo(VI) ve Mn(II) metal iyonları kullanılmıştır. Son deney seti olarak bahsi geçen her metal iyonunun hepsinden  $50$ 'şer  $\text{mgL}^{-1}$  olacak şekilde donör faza ilave edilerek, çalışma gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında diğer tüm faktörler her fazın  $100 \text{ mL}$  hacmi,  $0.015 \text{ molL}^{-1}$  D2EHPA konsantrasyonu, akseptör faz için  $0.5 \text{ molL}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  konsantrasyonu ve donör faz için  $0.04 \text{ molL}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ ,  $20 \text{ rpm}$  pompa hızı ve son olarak  $25^\circ\text{C}$  sistem sıcaklığı sabit tutulmuştur. Deneyler sonucunda elde edilen sayısal veriler Tablo 4.14'de verilmiştir. Elde edilen deneysel verilerin grafiksel özeti Şekil 4.17'de verilmiştir.



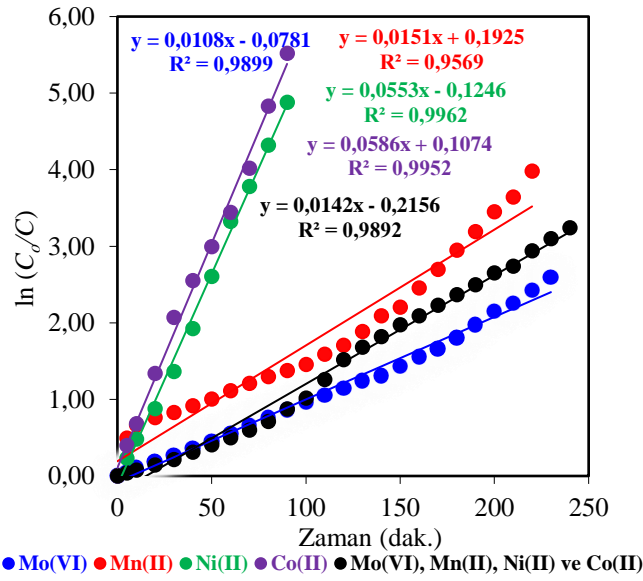
Şekil 4.35: Farklı metal iyonlarının donör fazda varlığında her üç fazdaki Bi(III) iyonları derişiminin zamanla değişim grafikleri. a) Donör faz b) Akseptör faz c) Membran fazı.

**Tablo 4.19:** Donör fazda farklı metal iyonlarının varlığında organik ve akseptör fazdaki Bi(III) iyonları derişiminin zamanla değişimine ait veriler.

50 mgL <sup>-1</sup> Mo (IV)				50 mgL <sup>-1</sup> Mn (II)				50'şer mgL <sup>-1</sup> Ni. Mn. Mo. Co			
t	D	O	A	t	D	O	A	t	D	O	A
(dak)	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(dak)	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(dak)	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )
0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00
5	95.57	2.82	1.61	5	61.12	37.57	1.31	5	96.09	2.35	1.57
10	89.54	7.44	3.02	10	51.40	34.77	13.83	10	92.56	4.70	2.74
20	82.70	10.87	6.44	20	46.73	30.84	22.43	20	86.69	9.00	4.31
30	76.46	11.47	12.07	30	43.74	24.30	31.96	30	80.63	11.55	7.83
40	69.42	11.07	19.52	40	40.00	18.88	41.12	40	73.19	12.33	14.48
50	63.58	10.26	26.16	50	36.64	13.83	49.53	50	66.73	14.09	19.18
60	57.55	9.86	32.60	60	32.90	9.35	57.76	60	60.86	14.29	24.85
70	51.71	9.05	39.24	70	29.91	8.60	61.50	70	54.99	15.26	29.75
80	46.68	8.25	45.07	80	27.29	6.36	66.36	80	49.12	14.48	36.40
90	42.05	7.44	50.50	90	25.23	4.67	70.09	90	41.68	12.92	45.40
100	38.23	6.64	55.13	100	23.36	3.93	72.71	100	36.20	11.94	51.86
110	34.81	5.84	59.36	110	20.37	4.67	74.95	110	28.38	10.76	60.86
120	31.79	4.83	63.38	120	18.13	3.18	78.69	120	21.92	9.39	68.69
130	28.77	3.82	67.40	130	15.14	3.36	81.50	130	18.59	7.63	73.78
140	26.96	2.62	70.42	140	12.34	3.36	84.30	140	16.24	5.09	78.67
150	23.94	2.21	73.84	150	11.03	2.99	85.98	150	13.89	4.11	82.00
160	21.13	1.41	77.46	160	8.60	2.06	89.35	160	12.33	2.54	85.13
170	18.91	0.20	80.89	170	6.73	1.87	91.40	170	10.76	2.15	87.08
180	16.50	0.40	83.10	180	5.23	1.31	93.46	180	9.39	2.15	88.45
190	13.88	0.20	85.92	190	4.11	1.50	94.39	190	8.22	1.57	90.22
200	11.67	0.00	88.33	200	3.18	0.93	95.89	200	7.05	1.17	91.78
210	10.46	0.20	89.34	210	2.62	0.75	96.64	210	6.46	0.98	92.56
220	8.85	0.20	90.95	220	1.87	0.37	97.76	220	5.28	0.59	94.13
230	7.44	0.00	92.56					230	4.50	0.39	95.11
240	4.83	0.00	95.17					240	3.91	0.00	96.09
50 mgL <sup>-1</sup> Co (II)				50 mgL <sup>-1</sup> Ni (II)							
t	D	O	A	t	D	O	A				
(dak)	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(dak)	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )				
0	100	0.00	0.00	0	100	0.00	0.00				
5	67.20	19.80	13.00	5	79.32	17.69	2.99				
10	50.60	26.60	22.80	10	61.67	26.74	11.59				
20	26.20	17.80	56.00	20	41.56	24.05	34.39				
30	12.60	13.00	74.40	30	25.62	19.99	54.39				
40	7.80	8.20	84.00	40	14.61	16.04	69.35				
50	5.00	4.20	90.80	50	7.40	11.29	81.31				
60	3.20	2.60	94.20	60	3.61	8.17	88.22				
70	1.80	2.00	96.20	70	2.28	3.70	94.02				
80	0.80	1.40	97.80	80	1.33	1.29	97.38				
90	0.40	1.00	98.60	90	0.76	0.55	98.69				
100				100	0.02	0.35	99.63				

Tüm deneylerde donör fazdan organik faza geçiş yüzdeleri dikkate alındığında Bi(III) iyonlarının %95'in üzerinde başarıyla taşındığı görülmektedir.

Zamana karşı  $\ln(C_o/C_e)$  çizilerek elde edilen grafik Şekil 4.18'de verilmiştir. Tüm  $R^2$  değerlerinin 1.0'e çok yakın olması, tutarlı sonuçlar elde edildiğinin göstergesidir. En hızlı reaksiyon Co (II) varlığında ve Ni(II) iyonlarının varlığında elde edilmiştir. En yavaş taşınım ise donör fazda Mo(IV) varlığında gerçekleşmiştir. Mn(II) iyonlarının donör fazda bulunduğu reaksiyonda da yavaş bir reaksiyon izlenmiştir.



Şekil 4.36: Farklı metal iyonlarının donör fazda varlığında zamana karşı  $\ln(C_o/C_e)$  grafiği.

### 4.3 Y(III) İyonlarının Ekstraksiyonu

#### 4.3.1 Taşıyıcı Ligand Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Mekanizması Üzerine etkisi

Deneyisel çalışmada ilk olarak taşıyıcı ligand olarak seçilen D2EHPA kimyasalının organik fazdaki derişiminin taşınım mekanizmasına etkisi araştırılmıştır. Donör faz  $60 \text{ mgL}^{-1}$  toplam  $100 \text{ mL}$ 'lik bir çözeltisi deneyisel çalışmalarda kullanılmıştır. Donör faz  $0.04 \text{ molL}^{-1}$  HCl içerisinde çözünmüş Y(III) tuzundan oluşmaktadır. Akseptör faz olarak  $0.5 \text{ molL}^{-1}$  HCl çözeltisi kullanılmıştır. Organik faz olarak kerosen içinde  $0.0030$ ,  $0.0045$ ,  $0.0060$  ve  $0.0075 \text{ molL}^{-1}$  çözeltileri hazırlanıp,

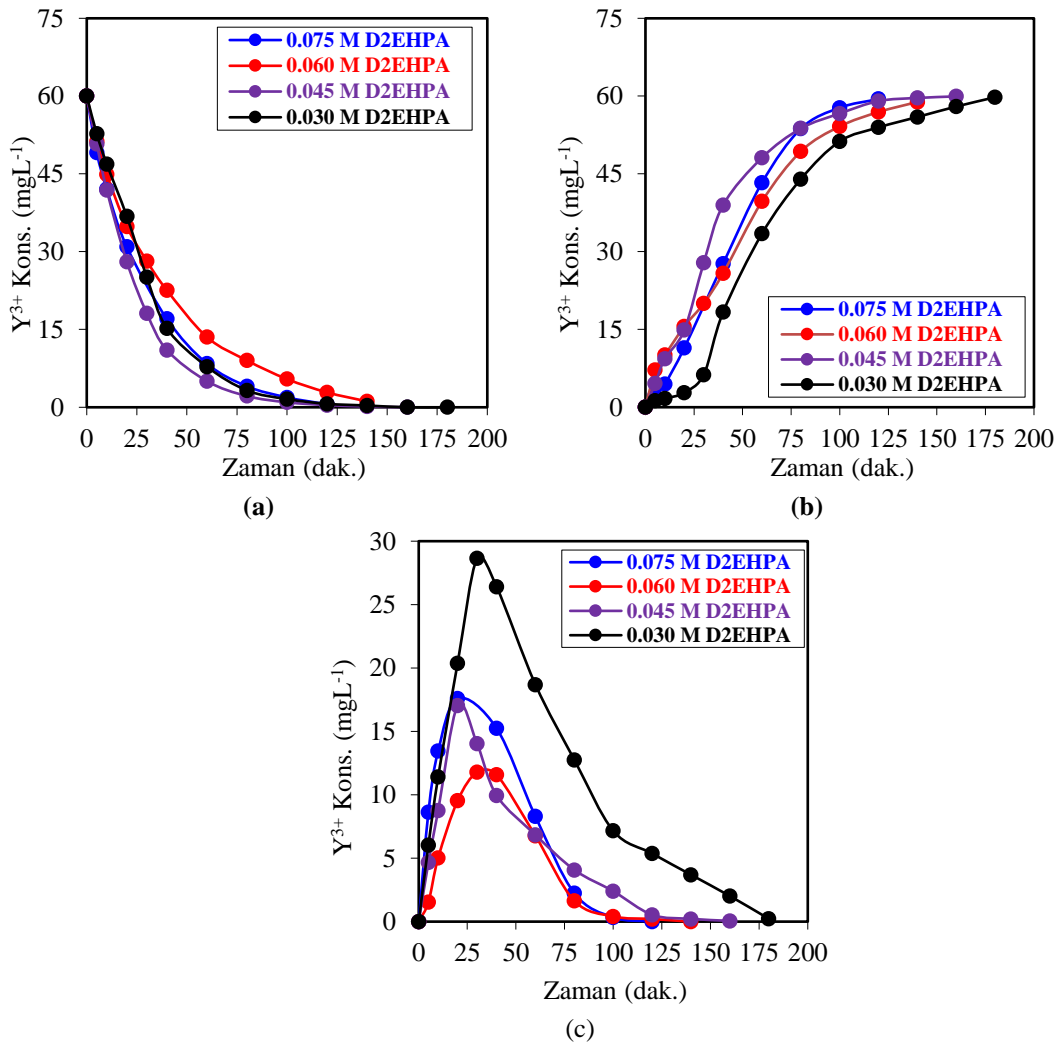
dört setten oluşan deney sistemi kullanılmıştır. Reaktör sıcaklıkları kriostat cihazı ile 298.15 K’de sabit tutulmuştur. Organik faz aktarım hızı peristatik pompa ile 20 rpm olarak tüm deneyler gerçekleştirilmiştir.

DeneySEL çalışmadan elde edilen veriler Tablo 4.15’de özetlenmiştir. Şekil 4.19’da ise Y(III) iyonları derişimlerinin her faz için ayrı ayrı zamana karşı değışim grafikleri verilmiştir.

**Tablo 4.20:** Farklı taşıyıcı ligand konsantrasyonlarında donör, organik ve akseptör fazdaki Y(III) iyonları derişiminin zamanla değışimine ait veriler.

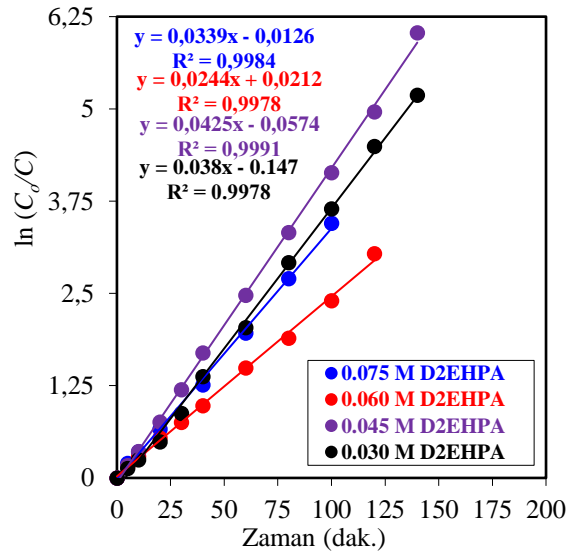
0.0075 molL <sup>-1</sup> D2EHPA				0.0060 molL <sup>-1</sup> D2EHPA			
t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )	t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )
0	60.00	0.00	0.00	0	60.00	0.00	0.00
5	49.12	8.64	2.24	5	51.28	1.54	7.18
10	42.06	13.46	4.49	10	44.92	5.03	10.05
20	30.95	17.61	11.44	20	34.87	9.54	15.59
30	24.01	18.77	17.22	30	28.21	11.79	20.00
40	17.05	15.25	27.70	40	22.56	11.59	25.85
60	8.41	8.30	43.29	60	13.54	6.77	39.69
80	4.04	2.24	53.72	80	9.03	1.64	49.33
100	1.91	0.34	57.76	100	5.44	0.41	54.15
120	0.56	0.00	59.44	120	2.87	0.21	56.92
				140	1.13	0.00	58.87
0.0045 molL <sup>-1</sup> D2EHPA				0.0030 molL <sup>-1</sup> D2EHPA			
t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )	t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )
0	60.00	0.00	0.00	0	60.00	0.00	0.00
5	50.76	4.68	4.56	5	52.72	6.04	1.23
10	41.88	8.76	9.36	10	46.90	11.42	1.68
20	28.08	17.04	14.88	20	36.83	20.37	2.80
30	18.12	14.04	27.84	30	25.07	28.66	6.27
40	11.04	9.96	39.00	40	15.22	26.42	18.36
60	5.04	6.84	48.12	60	7.84	18.69	33.47
80	2.16	4.08	53.76	80	3.25	12.76	43.99
100	0.96	2.40	56.64	100	1.57	7.16	51.27
120	0.42	0.54	59.04	120	0.67	5.37	53.96
140	0.14	0.22	59.64	140	0.34	3.69	55.97
160	0.00	0.06	59.94	160	0.00	2.01	57.99
				180	0.00	0.22	59.78

Tablo 4.15'deki verilere göre azalan D2EHPA konsantrasyonu ile birlikte donör fazdan akseptör faza Y(III) iyonlarının taşınım yüzdeleri sırasıyla %99.07, %98.12, %99.90 ve %99.63 oranlarına sahiptir. Tüm deneylerde %98'in üzerinde taşınım başarılı şekilde sağlanmıştır. Taşınım oranlarının %98'un üzerinde sağlandığı sürelerle baktığımızda organik fazda azalan D2EHPA konsantrasyonu ile birlikte taşınım süresinin uzadığı görülmektedir. 0.0075 molL<sup>-1</sup> D2EHPA kullanılan deneydeki kinetik verilerin tutarlılığının yüksek olduğu, çalışma süresi ve kullanılan kimyasal miktarı da düşünülerek işlem ekonomisine uygun olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu reaktif konsantrasyonunda, Y(III) iyonlarının donör fazındaki konsantrasyonun azalması, akseptör fazdaki Y(III) miktarının düzenli olarak arttığı bir davranış sergilemiştir. Taşıyıcı ligandın daha düşük olduğu konsantrasyonlarda da aynı trend gözlemlendi ancak tepkime süresi 0.0075 molL<sup>-1</sup> taşıyıcı ligand konsantrasyonunu içeren deneye göre daha uzundur.



**Şekil 4.37:** Farklı taşıyıcı ligand konsantrasyonlarında her üç fazdaki Y(III) iyonları derişiminin zamanla değişim grafikleri. a) Donör faz b) Akseptör faz c) Membran fazı.

Taşıyıcı ligand konsantrasyonlarına göre taşıma sürelerini karşılaştırdığımızda sürelerin 120 ile 180 dakika arasında değiştiği ve D2EHPA konsantrasyonunun artmasıyla taşıma sürelerinin sürekli olarak azaldığı görülmektedir. Dört farklı taşıyıcı ligand ile Y(III) iyonlarının donör fazdan organik faza ekstraksiyonuna ait zamana karşı  $\ln(C_o/C_e)$  değerleri Şekil 4.20’de ve kinetik hesaplamalara ilişkin verilerse Tablo 4.16’da verilmiştir. Hesaplanan kinetik verilere göre membran fazındaki taşıyıcı ligand konsantrasyonunun artışı ile beraber kinetik verilerde düzenli bir artış ya da azalış tespit edilememiştir. Bu durumun temel sebebi kullanılan taşıyıcı ligand konsantrasyonunun çok düşük olması ve bu düşük konsantrasyonlu kimyasal ile belirli sürelerde yapılan örneklemler ile yapılan analizlerin yeterince hassas yapılamamış olması olabilir. Buna rağmen deneylerin tamamlanma süreleri göz önüne alındığında taşıyıcı ligand konsantrasyonunun taşınım mekanizması üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Şekil 4.20’den grafik üzerinde gösterilen  $R^2$  değerlerinin bire yakın olması elde edilen verilerin birbirine uyumunu göstermektedir.



Şekil 4.38: Farklı taşıyıcı ligand konsantrasyonlarında zamana karşı  $\ln(C_o/C)$  grafiği.

Tablo 4.21: Farklı taşıyıcı ligand konsantrasyonları için Y(III) iyonlarının ekstraksiyonuna ait kinetik verileri.

Taşıyıcı ligand kons. $\text{molL}^{-1}$	$k_1 \times 10^2$ (dak <sup>-1</sup> )	$k_2 \times 10^2$ (dak <sup>-1</sup> )	$t_m^{\text{max}}$ (dak)	$R_m^{\text{max}}$ (mg L <sup>-1</sup> )	$J_a^{\text{max}} \times 10^2$ (dak)	$J_d^{\text{max}} \times 10^2$ (dak)
0.0075	3.39	4.80	24.57	18.29	1.47	-1.47
0.0060	2.44	6.00	25.30	13.18	1.32	-1.32
0.0045	4.25	6.30	19.19	17.89	1.88	-1.88
0.0030	3.81	2.50	30.00	28	1.13	-1.13

Chitra ve diğ. (1997) 2-etilheksil-fosfonik asit mono-2-etilheksil ester (PC-88A. EHPNA) asidik bir ekstraktör kullanarak, ekstraksiyon ve geri kazanım işlemlerinden oluşan bir itriyum ekstraksiyon çalışması gerçekleştirmiştir. Taşıyıcı ligand olarak kullanılan EHPNA konsantrasyonunun geniş bir aralıktaki değişiminin itriyum iyonunun akısı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Elde ettikleri bulgulara göre artan taşıyıcı ligand konsantrasyonu ile birlikte ekstraksiyon hızının arttığını tespit etmişlerdir. Elde edilen bu bilgiler ÇDSM sistemi ile gerçekleştirdiğimiz çalışma sonuçları ile uyumludur.

Gaikwad ve Rajput (2010) PC-88A kimyasalını taşıyıcı ligand olarak kullanarak, sıvı membran sisteminde itriyum metal iyonlarının ekstraksiyonu üzerinde çalışma gerçekleştirmişlerdir. Deneysel değişkenler olarak donör faz pH değeri, taşıyıcı ligand konsantrasyonu ve akseptör fazdaki asit konsantrasyonu gibi parametreleri farklı değerlerde kullanarak sonuçları değerlendirmişlerdir. Değişen miktarlarda taşıyıcı ligand kullandıkları deneylerin sonucunda artan taşıyıcı ligand konsantrasyonunun ileri ve geri ekstraksiyon reaksiyonlarının daha verimli ve hızlı gerçekleşmesini sağladığını belirlemişlerdir. Bu sonuç, ÇDSM sistemi gerçekleştirdiğimiz farklı D2EHPA taşıyıcı ligand konsantrasyonu deneylerinin sonuçlarını desteklemektedir.

Kunthakudee ve diğ. (2016) hollow fiber destekli sıvı membran kullanarak, itriyum iyonlarının diğer nadir toprak elementlerinden seçici olarak ayrılması üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Taşıyıcı ligand olarak Cyanex 272 akseptör faz olarak nitrik asit çözeltisi kullanmışlardır. İtiryum diğer nadir toprak elementlerine kıyasla seçimli olarak ekstrakte edilmiştir. Besleme çözeltisinin pH ve akış hızı ile Cyanex 272'nin konsantrasyonu deneylerdeki faktörler olarak değerlendirilmiştir. Cyanex 272 konsantrasyonunu 0.2 ile 0.6 molL<sup>-1</sup> arasında değişen değerlerde kullanarak, deneysel çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Sonuçlara göre taşıyıcı ligand konsantrasyonunun artmasının ekstraksiyon verimliliğini arttırdığını tespit etmişlerdir. Elde ettikleri bu veri ÇDSM sistemi ile gerçekleştirdiğimiz deneysel sonuçlar ile uyumludur.

### 4.3.2 Donör Faz pH Değerinin Y(III) İyonlarının Ekstraksiyon Mekanizmasına Üzerine Etkisi

ÇDSM sisteminde donör faz pH değerinin Y(III) iyon taşıma kinetiği üzerindeki etkisi bir dizi deney kullanılarak, incelenmiştir. Kullanılan donör faz pH değerleri sırasıyla 1.5, 2.0, 2.5, 3.5 ve 4.5'dir. Deneyler sırasında diğer faktörler sabit tutulmuştur. D2EHPA konsantrasyonu kerosende  $0.0075 \text{ molL}^{-1}$ , donör, akseptör ve organik fazlar ise her biri 100'er mL olarak kullanılmıştır. Donör faz Y(III) başlangıç konsantrasyonu  $60 \text{ mgL}^{-1}$  olarak alınmıştır. Akseptör faz  $0.5 \text{ molL}^{-1}$  HCl ve pompa hızı 20 rpm olarak kullanılmıştır.

Deneyel çalışmadan elde edilen verilen Tablo 4.17'da özetlenmiştir Her bir faz için zamanla konsantrasyon değişimleri Şekil 4.21'de verilmiştir. Grafiklerden elde edilen bulgulara göre donör faz asit konsantrasyonunun fazlar arasındaki Y(III) iyonlarının taşınmasına doğrudan etkisi olduğunu göstermektedir. Donör faz pH değerinin artması iyonların fazlar arasında hızlı taşınmasını sağlamıştır. Tablo 4.17'deki verilere göre artan donör faz asit konsantrasyonu ile birlikte donör fazdan akseptör faza Y(III) iyonlarının taşınım yüzdeleri sırasıyla %99.65, %99.07, %99.00, %99.45 ve %98.87 oranlarına sahiptir. Y(III) iyonlarının tüm deneylerde geri alım verimleri %98'in üzerinde olup, başarılı bir şekilde akseptör faza taşınım sağlanmıştır.

Donör faz asit konsantrasyonu taşınım mekanizması üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir.  $\ln(C_0/C_e)$  zaman grafiği (Şekil 4.22) incelendiğinde farklı donör faz pH değerleri için tüm veri setlerinin artan eğimli düz çizgiler olduğu görülmektedir. Denenen tüm konsantrasyon seviyelerinde taşınım makul sürelerde ve yüksek oranda gerçekleşmiştir.

Farklı donör faz pH değerlerinde gerçekleştirilen Y(III) iyonlarının donör fazdan organik faza ekstraksiyonuna ait zamana karşı  $\ln(C_0/C)$  grafiği Şekil 4.22'de ve kinetik hesaplamalara ilişkin verilerse Tablo 4.18'de verilmiştir. Tüm veriler göz önüne alınarak, donör faz pH değerinin artmasının donör fazdaki reaksiyonu hızlandırarak daha yüksek bir taşıma hızına neden olduğu sonucuna varılabilir. Şekil 4.22'de gösterildiği gibi tüm deneyler için  $R^2$  değerleri 1'e çok yakındır.



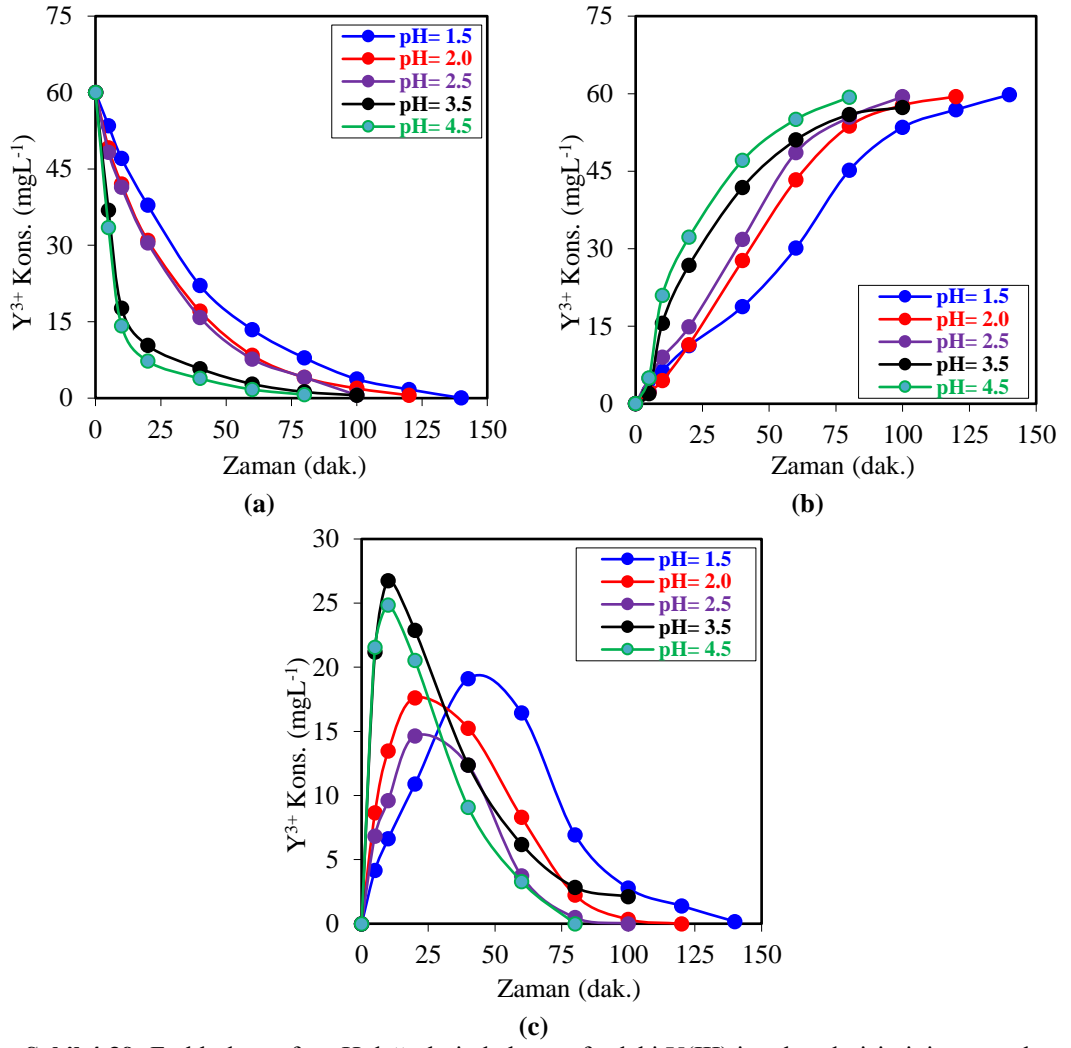
**Tablo 4.22:** Farklı donör faz pH değerlerinde donör, organik ve akseptör fazdaki Y(III) iyonları derişiminin zamanla değişimine ait verileri.

Donör faz pH 1.5				Donör faz pH 2.0				Donör faz pH 2.5			
t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )	t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )	t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )
0	60.00	0.00	0.00	0	60.00	0.00	0.00	0	60.00	0.00	0.00
5	53.49	4.16	2.35	5	49.12	8.64	2.24	5	48.24	6.84	4.92
10	47.08	6.62	6.30	10	42.06	13.46	4.49	10	41.40	9.60	9.00
20	37.90	10.89	11.21	20	30.95	17.61	11.44	20	30.48	14.64	14.88
40	22.10	19.11	18.79	40	17.05	15.25	27.70	40	15.84	12.36	31.80
60	13.45	16.44	30.11	60	8.41	8.30	43.29	60	7.68	3.72	48.60
80	7.90	6.94	45.16	80	4.04	2.24	53.72	80	4.08	0.48	55.44
100	3.74	2.78	53.49	100	1.91	0.34	57.76	100	0.60	0.00	59.40
120	1.71	1.39	56.90	120	0.56	0.00	59.44				
140	0.04	0.17	59.79								

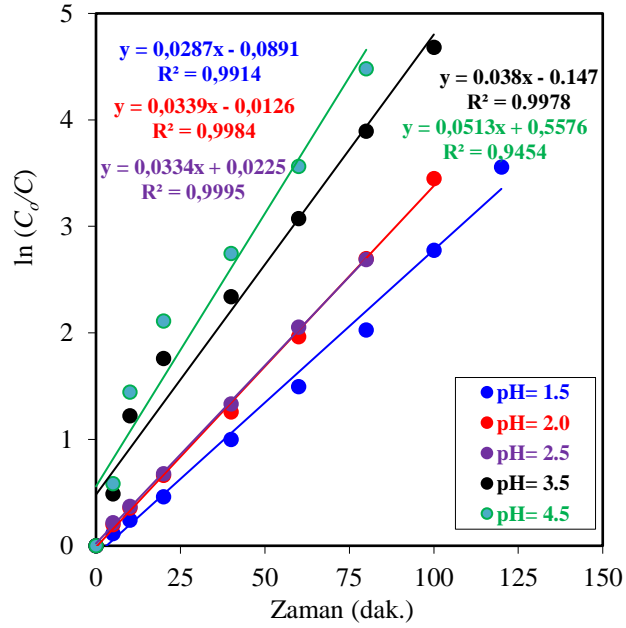
  

Donör faz pH 3.5				Donör faz pH 4.5			
t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )	t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )
0	60.00	0.00	0.00	0	60.00	0.00	0.00
5	36.89	21.11	2.00	5	33.46	21.55	4.99
10	17.67	26.11	16.22	10	14.18	24.84	20.98
20	10.33	21.78	27.89	20	7.26	20.53	32.21
40	5.78	10.67	43.56	40	3.86	9.07	47.07
60	2.78	4.11	53.11	60	1.70	3.29	55.01
80	1.22	0.56	58.22	80	0.68	0.00	59.32
100	0.31	0.02	59.67				

Deneysel sonuçlara göre. donör fazdaki asidite azaldıkça taşıma hızı artmıştır. Asit konsantrasyonu arttıkça taşıma hızı yavaşlamış ve minimum taşıma hızı pH 1.5 kullanılan deneyde gözlenmiştir. Tablo 4.18’de özetlenen kinetik parametrelerin değerlendirilmesi sonucunda.  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $R_m^{max}$ . ve  $t_m^{maks}$ . değerlerinde düzenli artışlar ve azalmalar görülmektedir. Donör faz asiditesi azaldıkça  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri de artmıştır. Sonuçlar en güvenilir kinetik faktörlerin akseptör fazının pH 2.0 içerdiği deneyler sonucunda elde edilebileceğini göstermiştir.



Şekil 4.39: Farklı donör faz pH değerlerinde her üç fazdaki Y(III) iyonları derişiminin zamanla değışim grafikleri. a) Donör faz b) Akseptör faz c) Membran fazı.



Şekil 4.40: Farklı donör faz pH değerlerinde zamana karşı ln(C<sub>0</sub>/C) grafiği.

**Tablo 4.23:** Farklı donör faz pH değerleri için Y(III) iyonlarının ekstraksiyonuna ait kinetik verileri.

Donör faz pH	$k_1 \cdot 10^2$ (dak <sup>-1</sup> )	$k_2 \cdot 10^2$ (dak <sup>-1</sup> )	$t_m^{max}$ (dak)	$R_m^{max}$ (mg L <sup>-1</sup> )	$J_a^{max} \cdot 10^2$ (dak)	$J_d^{max} \cdot 10^2$ (dak)
1.5	2.87	3.10	32.77	21.48	1.12	-1.12
2.0	3.39	4.80	24.57	18.29	1.47	-1.47
2.5	3.34	6.30	21.39	15.50	1.64	-1.64
3.5	3.80	3.90	18.00	30.00	1.50	-1.50
4.5	5.13	8.80	10.00	24.84	2.42	-2.42

Chitra ve diğ. (1997) gerçekleştirdikleri çalışmada itriyum metal iyonlarını sıvı membran sistemi üzerinde taşınımında EHPNA taşıyıcı ligandını kullanarak, ekstraksiyon mekanizmasına etki eden faktörleri incelemişlerdir. İnceledikleri değişkenlerden biri de farklı donör faz pH seviyelerinin ekstraksiyon verimliliği üzerine etkileridir. Donör fazın pH değerinin ekstraksiyon çalışmalarında önemli bir değişken olduğunu tespit etmişlerdir. Donör fazın başlangıç pH'sının 1.0'den 6.5'e artmasının akıyı arttırdığını bildirmişlerdir. Elde ettikleri verilere göre daha düşük pH değerlerinde, iyon taşıma hızının azaldığını görmüşlerdir. Yüksek pH değerlerinde ise itriyumun çöktüğünü raporlamışlardır. Bununla birlikte pH aralığı 3.5-6.5'in ekstraksiyon çalışmaları için uygun olduğu yorumunda bulunmuşlardır. ÇDSM sisteminde gerçekleştirdiğimiz çalışma da ise benzer bir sonuç gözlenmiş olup, artan donör faz pH değeri ile birlikte ekstraksiyon hızının arttığı tespit edilmiştir.

Davarkhah ve diğ. (2018) yaptıkları çalışmada 2-Tenoyltrifloroaseton kimyasalını bir sıvı membran sistemi kullanarak, sulu ortamdan itriyumun taşınması incelemişlerdir. Donör fazda n-propilamin (PA) kullanımıyla, itriyum iyonlarının taşınmasının arttığını gözlemişlerdir. Ekstraksiyon ve geri kazanım koşullarının incelenmesi için farklı deney parametreleri kullanarak sonuçlarını raporlamışlardır. Elde ettikleri deneysel verilere göre donör fazın pH'sının 5.4'e kadar artmasıyla itriyum iyonlarının donör fazdan membran fazına taşınmasının ve akseptör fazına salınmasının arttığını tespit etmişlerdir. Daha yüksek pH değerlerinde itriyum taşınımının neredeyse sabit kaldığını bildirmişlerdir. Raporlanan bu bulgular ÇDSM sistemi ile gerçekleştirdiğimiz deneysel çalışmaların sonuçları ile uyumludur.

Gaikwad ve Rajput (2010) Y(III) metal iyonlarının iki aşamalı işleme yani donör fazdan membran fazına ve membran fazdan akseptör faza taşınmasını liflerle desteklenmiş sıvı membran kullanarak incelemişlerdir. Liflerle desteklenmiş sıvı membran farklı konsantrasyonlarda taşıyıcı ile empenye edilmiştir. İncelenen

deneysel değişkenleri Y(III) iyonlarının konsantirasyonu, donör fazın pH değeri, membran fazındaki PC-88A konsantirasyonu, akseptör fazdaki asit konsantirasyonu ve karıştırma hızı olarak belirlemişlerdir. Yaptıkları çalışmada farklı pH değerlerinde itriyum iyonu donör çözeltisinin pH değeri 1.0 ila 6.5 aralığında değiştirilmiştir. Elde edilen deneysel verilere göre artan pH değeri ile birlikte ekstraksiyon verimliliğinin arttığı tespit edilmiştir. Elde edilen bu bilgi ÇDSM sistemi ile gerçekleştirdiğimiz farklı donör faz pH değerlerinde ekstraksiyon sonuçlarını desteklemektedir.

Kunthakudee ve diğ. (2016) kullandıkları sıvı membran sisteminde Cyanex 272 taşıyıcı ligandını kullanarak, itriyum metali iyonlarının taşınımı üzerine bir araştırma gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları deneysel çalışmalarda donör faz pH değeri, taşıyıcı ligand konsantirasyonu ve akış hızı değişkenlerini kullanarak, bu değişkenlerin taşınım mekanizması üzerinde etkilerini raporlamışlardır. Elde ettikleri bulgulara göre donör faz çözeltisinin pH değeri arttığında veya hidrojen iyonlarının konsantirasyonu azaldığında donör ve geri alım çözeltileri arasındaki hidrojen iyonları konsantirasyon gradyanının arttığını bu nedenle de daha fazla itriyum iyonunun membran fazına ekstrakte edilebildiğini ve akseptör çözeltiliye taşındığını belirtmişlerdir. Ancak düşük hidrojen konsantirasyonu nadir toprak iyonlarının çökmesine neden olabilmektedir. Deneysel sonuçlara göre donör fazın artan pH değeri ile birlikte ekstraksiyon verimliliği artmıştır. Raporladıkları bu bulgu ÇDSM sistemi ile elde ettiğimiz sonuçları desteklemektedir.

### **4.3.3 Sistem Sıcaklığının Y(III) İyonlarının Ekstraksiyon Mekanizması Üzerine Etkisi**

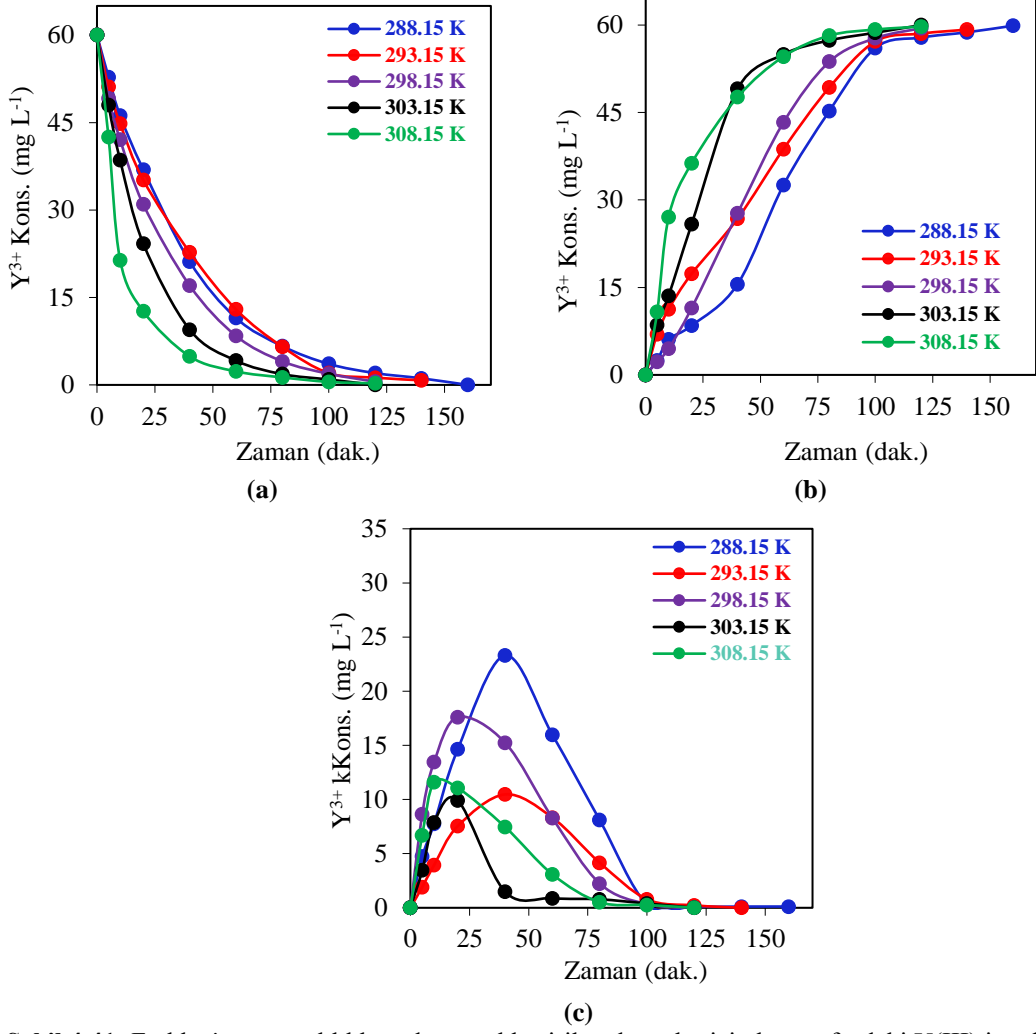
ÇDSM sistemi kullanılarak, Y(III) ekstraksiyonu üzerinde sıcaklığın etkisini incelemek için diğer parametreleri sabit tutarak, beş farklı sıcaklıkta deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde donör, akseptör ve organik fazlar her biri 100 mL, taşıyıcı ligand D2EHPA konsantirasyonu  $0.0075 \text{ molL}^{-1}$  ve pompa hızı 20 rpm olarak ayarlanmıştır. Donör fazın konsantirasyonu  $0.04 \text{ molL}^{-1}$  HCl, akseptör fazın ise  $0.50 \text{ molL}^{-1}$  HCl olarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Beş farklı sıcaklık (288.15, 293.15, 298.15, 303.15 ve 308.15 K) için organik ve sulu fazlardaki Y(III) iyonlarının konsantirasyon değişimi zamana karşı değerlendirilmiştir.

Deneyisel çalışmalardan elde edilen veriler Tablo 4.19’da verilmiştir. Her faz için konsantrasyon-zaman grafikleri çizilmiştir ve Şekil 4.23’de gösterilmiştir. Toplanan verilere göre ekstraksiyon işlemlerinin tamamlanma süreleri karşılaştırıldığında 298.15 K’in üzerindeki sıcaklıklarda kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Ancak kinetik veriler göze alındığında sistem sıcaklığı düşerken taşıma hızı da yavaşlamıştır. Tüm deneylerin taşıma yüzdesi %98’in üzerinde olup, Y(III) iyonlarının başarılı bir şekilde bir reaktörden diğerine taşındığını (geri alındığını) göstermektedir.

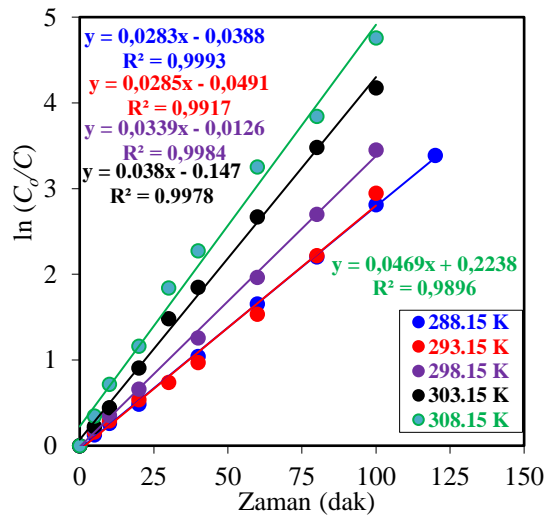
**Tablo 4.24:** Farklı sistem sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneyler için donör, organik ve akseptör fazdaki Y(III) iyonları derişiminin zamanla değişimine ait verileri.

308.15 K sistem sıcaklığı				303.15 K sistem sıcaklığı				298.15 K sistem sıcaklığı			
t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )	t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )	t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )
0	60.00	0.00	0.00	0	60.00	0.00	0.00	0	60.00	0.00	0.00
5	42.49	6.70	10.82	5	48.00	3.46	8.54	5	49.12	8.64	2.24
10	21.37	11.59	27.04	10	38.54	7.88	13.58	10	42.06	13.46	4.49
20	12.62	11.07	36.31	20	24.23	9.93	25.84	20	30.95	17.61	11.44
40	4.89	7.47	47.64	40	9.46	1.49	49.05	40	17.05	15.25	27.70
60	2.32	3.09	54.59	60	4.15	0.88	54.96	60	8.41	8.30	43.29
80	1.29	0.52	58.20	80	1.85	0.78	57.37	80	4.04	2.24	53.72
100	0.52	0.26	59.23	100	0.92	0.39	58.69	100	1.91	0.34	57.76
120	0.26	0.00	59.74	120	0.00	0.00	60.00	120	0.56	0.00	59.44
293.15 K sistem sıcaklığı				288.15 K sistem sıcaklığı							
t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )	t (dak)	D (mgL <sup>-1</sup> )	O (mgL <sup>-1</sup> )	A (mgL <sup>-1</sup> )				
0	60.00	0.00	0.00	0	60.00	0.00	0.00				
5	51.11	1.91	6.98	5	52.80	4.73	2.48				
10	44.80	3.94	11.26	10	46.15	7.77	6.08				
20	35.12	7.54	17.34	20	36.92	14.63	8.44				
40	22.74	10.47	26.79	40	21.16	23.30	15.53				
60	12.95	8.33	38.72	60	11.48	15.98	32.53				
80	6.53	4.17	49.31	80	6.64	8.11	45.25				
100	2.03	0.79	57.19	100	3.60	0.34	56.06				
120	1.24	0.23	58.54	120	2.03	0.11	57.86				
140	0.79	0.00	59.21	140	1.13	0.11	58.76				
				160	0.00	0.11	59.89				

Tüm diğer parametreleri sabit tutarken reaktör sıcaklık seviyesini değiştirerek, kinetik verileri değerlendirmek amacıyla  $\ln(C_0/C)$  değerlerinin zamana karşı grafiği (Şekil 4.24) çizilmiştir. Elde edilen verilere göre her bir deney için veri noktaları birleştirildiğinde lineer bir doğru elde edilmiştir.



Şekil 4.41: Farklı sistem sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneyler için her üç fazdaki  $Y(III)$  iyonları derişiminin zamanla değişim grafikleri. a) Donör faz b) Akseptör faz c) Membran fazı.

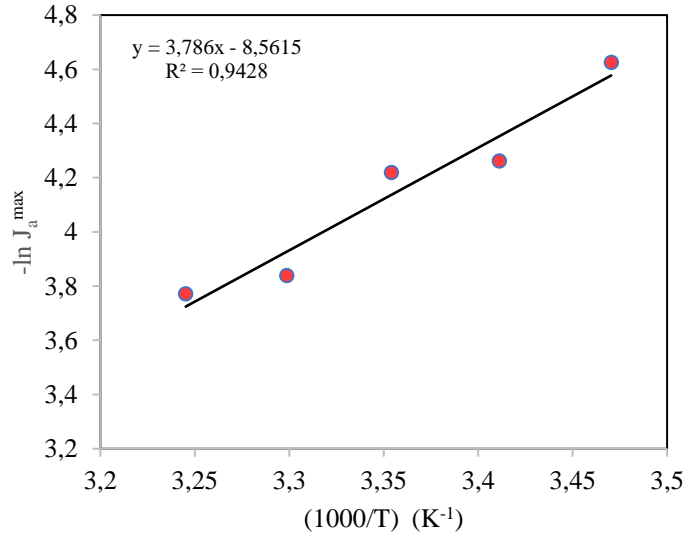


Şekil 4.42: Farklı sistem sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneyler için zamana karşı  $\ln(C_0/C)$  grafiği.

Tablo 4.20'de ÇDSM sisteminin etkinliği üzerindeki sıcaklık etkisinin kinetik parametreleri özetlenmiştir.  $k_1$  değerleri 288.15 K'den 308.15 K'e doğru artan bir eğilim göstermektedir.  $k_2$  değerlerini karşılaştırdığımızda en yüksek değer 308.15 K yapılan sıcaklıkta elde edilmiştir. Bu değerler de sıcaklık artışı ile birlikte düzenli olarak artmaktadır. Ayrıca bu sıcaklıkta  $t_m^{max}$  değerlerine baktığımızda artan sıcaklıkla birlikte organik fazda metal iyonu birikiminin en fazla olduğu sürenin kısaldığı görülmektedir. Bu da her iki reaktördeki reaksiyonların sıcaklığa bağlı olarak hızlandığını kanıtlamaktadır.  $J_d^{max}$  ve  $J_a^{max}$  değerleri de artan sıcaklık ile birlikte mutlak değer olarak düzenli bir artış sergilemektedir. Ayrıca iki değer de bütün sıcaklıklarda mutlak değer olarak birbirine eşittir. Buradan düzenli bir ekstraksiyonun gerçekleştiğini ve taşınımın artan sıcaklıkla birlikte hızlandığı sonuçları çıkartılabilir.

**Tablo 4.25:** Farklı sistem sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneyler için Y(III) iyonlarının ekstraksiyonuna ait kinetik veriler.

Sistem sıcaklığı °C	$k_1 \times 10^2$ (dak <sup>-1</sup> )	$k_2 \times 10^2$ (dak <sup>-1</sup> )	$t_m^{max}$ (dak)	$R_m^{max}$ (mg L <sup>-1</sup> )	$J_a^{max} \times 10^2$ (dak)	$J_d^{max} \times 10^2$ (dak)
288.15	2.83	2.50	37.51	23.41	0.98	-0.98
293.15	2.85	4.60	26.90	20.10	1.41	-1.41
298.15	3.39	4.80	24.57	18.29	1.47	-1.47
303.15	3.80	8.90	17.66	12.51	2.15	-2.15
308.15	4.69	9.50	17.06	11.85	2.30	-2.30



**Şekil 4.43:** Arrhenius denkleminin grafiksel gösterimi.

Farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler ile ilgili Arrhenius denklemini kullanılarak, aktivasyon enerjisinin hesaplaması yapılmıştır (Şekil 4.25). ÇDSM sistemi aracılığıyla ilk Y(III) akışına karşılık gelen her bir değerlerin noktaları düz bir çizgi ile

birleştirilmiştir. Elde edilen denklemin anlamlı olduğunu göstermektedir; korelasyon katsayısı  $R^2$ , 0.9428'e eşittir ve sıcaklık değişiklikleri ile  $-\ln(J_a^{\max})$  arasındaki ilişkinin anlamlılığını gösterir. Düz çizginin eğimiyle aktivasyon enerjisi 3.786 olarak hesaplanmıştır ve bu değer istatistiksel olarak anlamlıdır. Hesaplanan aktivasyon enerjisi  $E_a$ : 7.523 kcalmol<sup>-1</sup>'dir. Bu çok düşük aktivasyon enerjisi düzeyi, Y(III) iyonlarının D2EHPA içeren organik faza ÇDSM aracılığıyla taşınmasının kinetik kontrollü olarak reaksiyon tarafından kontrol edildiğini göstermektedir. Bulunan aktivasyon enerji değeri 10 kcalmol<sup>-1</sup>'den küçük olduğu için Y(III) iyonlarının taşınma reaksiyonu difüzyon kontrollü olarak gerçekleşmektedir (Lazorova ve Boyadziev 1993, Michel ve diğ. 2013).

Davarkhah ve diğ. (2018) sıvı membran sisteminde itriyum ekstraksiyon mekanizmasını araştırmak için 2-Tenoyltrifloroaseton kimyasalını taşıyıcı ligand olarak kullanmış ve farklı deneysel parametrelerinin değişiminin taşınım mekanizması üzerine etkilerini incelemiştir. Deneysel değişken olarak kullandıkları parametrelerden biri de sıcaklıktır. 6-25°C arasında araştırmalar yapıp, sonuçlarını raporlamışlardır. Elde ettikleri bulgulara göre belirtilen sıcaklık aralığında artan sıcaklıkla birlikte taşınma yüzdesinin de arttığını tespit etmişlerdir. Bu bulgular ÇDSM sistemi ile gerçekleştirdiğimiz deneysel veriler ve sonuçlar ile tutarlıdır.

Hu ve diğ. (2021) üç piridin karboksilik asit iyonik kimyasalını sentezlenmiş ve itriyum'un ekstraksiyonunda kullanılmışlardır. Sulu fazın asitliği, ekstraksiyon süresi, taşıyıcı ligand konsantrasyonu, sıcaklık ve iyonik sıvıların alkil zincir uzunluğunun itriyum'un ekstraksiyonu üzerindeki etkilerini sistematik olarak araştırmışlardır. Elde ettikleri deneysel sonuçlara göre 298.15 K ila 333.15 K arasında farklı sıcaklık değerlerinde yaptıkları deneylerde itriyum ekstraksiyon verimliliğinin sıcaklık arttıkça arttığını ve ekstraksiyon sürecinin endotermik olduğunu tespit etmişlerdir. Raporladıkları bu yorum ile ÇDSM sistemi ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirdiğimiz itriyum metal iyonu ekstraksiyon deneylerinin sonuçları uyumludur.



#### 4.3.4 Donör Fazda Farklı Metal İyonlarının Varlığında Y(III) İyonlarının Ekstraksiyon Mekanizması Üzerine Etkisi

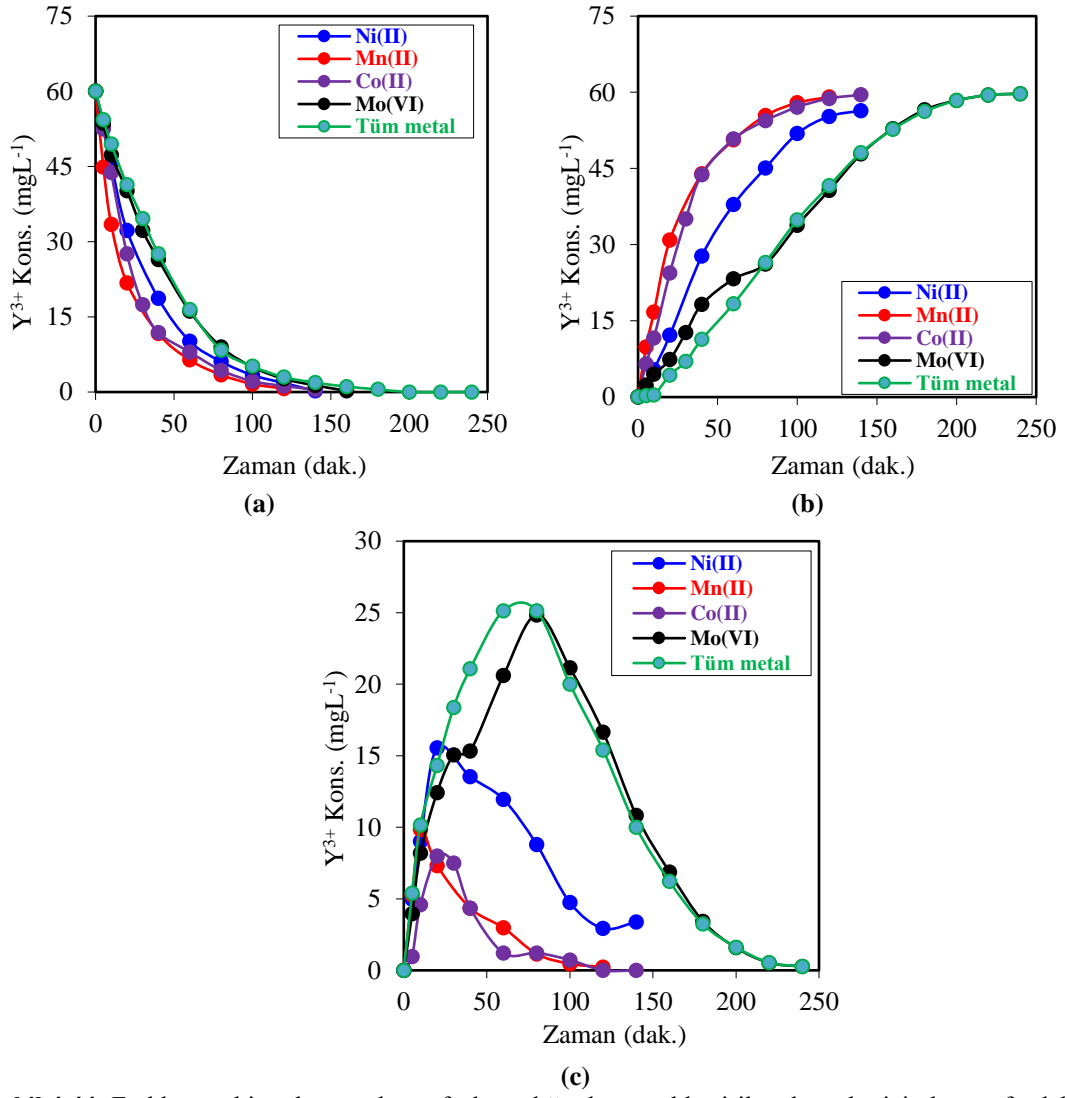
Farklı metal iyonlarının donör fazda bulunmasının ekstraksiyon sistemini nasıl etkilediğini incelenmesi amacıyla bir seri deney gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler esnasında donör fazda  $60 \text{ mgL}^{-1}$  Y(III) iyonlarına ek olarak, donör fazda her bir deneyde  $50 \text{ mgL}^{-1}$  olmak üzere Ni(II), Co(II), Mo(VI) ve Mn(II) metal iyonları kullanılmıştır. Son deney seti olarak bahsi geçen her metal iyonlarının hepsinden  $50$ 'şer  $\text{mgL}^{-1}$  olacak şekilde donör faza ilave edilerek çalışma gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında diğer tüm faktörler sabit tutulmuştur. Her fazın hacmi  $100 \text{ mL}$ , D2EHPA konsantrasyonu  $0.0075 \text{ molL}^{-1}$ , akseptör fazın konsantrasyonu  $0.5 \text{ molL}^{-1}$  HCl, donör faz konsantrasyonu için  $0.04 \text{ molL}^{-1}$  HCl, peristatik pompa hızı  $20 \text{ rpm}$  ve son olarak sistem sıcaklığı  $25^\circ\text{C}$  sabit tutularak deneysel işlemler gerçekleştirilmiştir.

Deneyler çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Tablo 4.21'de verilmiştir. Elde edilen deneysel verilerin grafiksel özeti Şekil 4.26'da verilmiştir. Tüm deneylerde donör fazdan organik faza geçiş yüzdeleri dikkate alındığında Y(III) iyonlarının %98'in üzerinde başarıyla taşındığı görülmektedir.

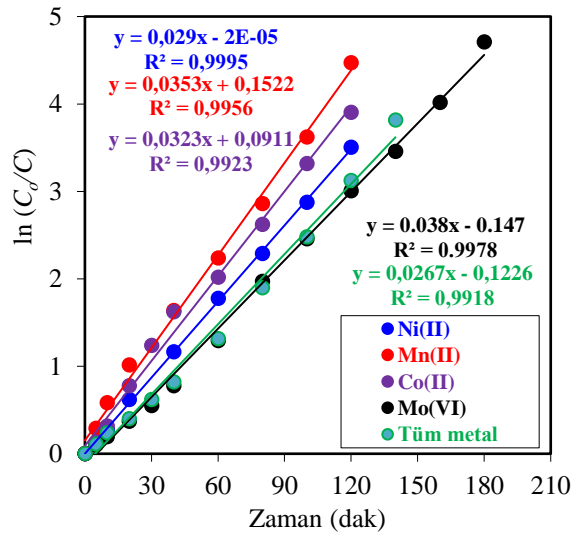
Zamana karşı  $\ln(C_0/C)$  çizilerek elde edilen grafik Şekil 4.27'de verilmiştir. Tüm  $R^2$  değerlerinin 1'e çok yakın olması tutarlı sonuçlar elde edildiğinin göstergesidir. En hızlı reaksiyon Mn(II) varlığında ve Co(II) iyonlarının varlığında elde edilmiştir. En yavaş taşınım ise donör fazda Mo(IV) varlığında gerçekleşmiştir. Tüm bu veriler değerlendirildiğinde ÇDSM sistemi ile Y(III) ekstraksiyonunun tamamen seçimli olmadığı söylenebilir.

**Tablo 4.26:** Donör fazda farklı metal iyonlarının varlığında gerçekleştirilen deneyler için donör, organik ve akseptör fazdaki Y(III) iyonları derişiminin zamanla değişimine ait veriler.

50 mgL <sup>-1</sup> Ni (II)				50 mgL <sup>-1</sup> Mn (II)				50 mgL <sup>-1</sup> Co(II)			
t	D	O	A	t	D	O	A	t	D	O	A
(dak)	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(dak)	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(dak)	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )
0	60.00	0.00	0.00	0	60.00	0.00	0.00	0	60.00	0.00	0.00
5	53.23	4.96	1.80	5	44.89	5.27	9.85	5	52.50	0.97	6.53
10	45.56	9.02	5.41	10	33.44	9.85	16.72	10	43.79	4.60	11.61
20	32.26	15.56	12.18	20	21.76	7.33	30.92	20	27.58	7.98	24.44
40	18.72	13.53	27.74	40	11.68	4.35	43.97	40	11.85	4.35	43.79
60	10.15	11.95	37.89	60	6.41	2.98	50.61	60	7.98	1.21	50.81
80	6.09	8.80	45.11	80	3.44	1.15	55.42	80	4.35	1.21	54.44
100	3.38	4.74	51.88	100	1.60	0.46	57.94	100	2.18	0.73	57.10
120	1.80	2.93	55.26	120	0.69	0.23	59.08	120	1.21	0.00	58.79
140	0.23	3.38	56.39					140	0.48	0.00	59.52
50 mgL <sup>-1</sup> Mo (IV)				50'şer mgL <sup>-1</sup> Ni, Mn, Mo ve Co							
t	D	O	A	t	D	O	A				
(dak)	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(dak)	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )	(mgL <sup>-1</sup> )				
0	60.00	0.00	0.00	0	60.00	0.00	0.00				
5	53.66	3.96	2.38	5	54.32	5.41	0.27				
10	47.31	8.19	4.49	10	49.46	10.16	0.38				
20	40.18	12.42	7.40	20	41.35	14.32	4.32				
40	26.43	15.33	18.24	40	27.57	21.08	11.35				
60	16.12	20.62	23.26	60	16.49	25.14	18.38				
80	8.99	24.85	26.17	80	8.38	25.14	26.49				
100	5.02	21.15	33.83	100	5.14	20.00	34.86				
120	2.64	16.65	40.70	120	2.97	15.41	41.62				
140	1.32	10.84	47.84	140	1.89	10.00	48.11				
160	0.26	6.87	52.86	160	1.08	6.22	52.70				
180	0.00	3.44	56.56	180	0.54	3.24	56.22				
200	0.00	1.59	58.41	200	0.00	1.62	58.38				
220	0.00	0.53	59.47	220	0.00	0.54	59.46				
240	0.00	0.26	59.74	240	0.00	0.27	59.73				



Şekil 4.44: Farklı metal iyonlarının donör fazla varlığında gerçekleştirilen deneyler için her üç fazdaki  $Y(III)$  iyonları derişiminin zamanla değişim grafikleri. a) Donör faz b) Akseptör faz c) Membran fazı.



Şekil 4.45: Farklı metal iyonlarının donör fazla varlığında gerçekleştirilen deneyler için zamana karşı  $\ln(C_0/C)$  grafiği.

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu doktora tezi çalışmasında sıvı membran ayırma istemlerinden “hacimli sıvı membran sistemleri” ile büyük benzerlik gösteren ve Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvarlarında tasarlanan “Çok Damlacıklı Sıvı Membran Sistemi” (ÇDSM) kullanılarak, Co(II), Bi(III) ve nadir toprak elementlerinden olan Y(III) metal iyonlarının sulu bir donör fazdan, ligand taşıyıcısı ile organik faza, organik fazdan tekrar akseptör faza taşınmasıyla ilgili deneysel çalışmalar yapılmış ve elde edilen verilerden bu metal iyonlarının taşınım mekanizmasına ait bulgular değerlendirilmiştir. Deneyler esnasında donör ve akseptör faz içerikleri ve pH değerleri, sistem sıcaklığı, taşıyıcı ligand konsantrasyonu ve türü gibi parametreler kullanılarak, ekstraksiyon mekanizmalarının bu değişkenlerden ne yönde etkilendiği izlenmiş ve raporlanmıştır.

Sıvı membran ayırma sistemlerinin metal iyonlarının ayrılması ve arıtılması alanında kullanımı araştırmacılar tarafından oldukça ilgi gören bir çalışma alanıdır. Bu ilginin temel sebepleri metallerin kullanıldıktan sonra geri kazanımı ve bu metallerle kirlenmiş atıkların arıtılması konuları olarak açıklanabilir. Literatürde farklı ekstraksiyon düzenekleri ile gerçekleştirilmiş çok sayıda çalışmada bu tip ayırma sistemleri hakkında inceleme ve ayırma düzeneklerindeki değişkenlerin ayırma mekanizmasına etkileri üzerine bilgiler içermektedir. Bu bilgiler incelendiğinde özellikle taşıyıcı ligand destekli taşınım mekanizmalarının etkinliğinin aşikar olduğu görülmektedir. ÇDSM sistemimizde Bi(III), Co(II) ve Y(III) metal iyonlarının taşınım çalışmalarının hazırlık aşaması olarak yapılan literatür taramasında farklı taşıyıcı liganların bu metallerin ekstraksiyonunda kullanıldığı tespit edilmiştir. Her bir metal iyonu için en etkin taşıyıcı ligandın belirlenmesi için kesikli deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler esnasında TBP (Tribütil fosfat), TOPO (Tri-n-oktilfosfin oksit), TOA (Trioktil amin), D2EHPA (Di(2-etilhegzil) fosforik asit), Aliquat 336 (Trikapril metil amonyum klorür), Cyanex 301 (2.4.4-trimetilpentil ditiyofosfinik asit), Cyanex 302 (Bis(2.4.4-trimetilpentil) mono-tiyofosfinik asit) ve Cyanex 272 (Bis(trimetilpentil) fosfinik asit) gibi ligandlar denenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda her üç metal iyonunda da D2EHPA kimyasalının en yüksek oranda taşınımı hem donör fazdan organik faza hem de organik fazdan akseptör faza

sağladığı tespit edilmiştir. Sürekli ekstraksiyon çalışmalarında bu taşıyıcı ligand ile her üç metal iyonlarının ekstraksiyon çalışmaları sürdürülmüştür.

Pamukkale Üniversitesi laboratuvarlarında geliştirilen ÇDSM sisteminin yapısı sayesinde metal iyonlarının ekstraksiyonu ve geri alımı için etkili olan parametrelerinin etkin şekilde incelenmesine uygun bir sistem olduğu görülmüştür. Her iki reaktörün alt kısmında bulunan ince gözenekli cam yapı sayesinde peristatik pompa ile sistemde sürekli devir daim ettirilen organik fazın çok sayıda damlacık oluşturarak yoğunluk farkından dolayı damlacıkların sulu donör faz ve akseptör fazın üst kısmına hareketine olanak sağlamaktadır. Sistemde gözenek numarası olarak 0.0 olan gözenekli cam filtre kullanılmıştır. Cam filtrenin gözenek numarasının büyümesi gözenek boyutu ile ters orantılı olup, daha küçük gözenekler sayesinde damlacık boyutları da daha küçük olacak şekilde işlemler gerçekleştirilebilmektedir. Damlacık boyutunun küçük olması da temas yüzeyini arttıracığından dolayı bu değişken sistem üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Öte yandan çok küçük damlacıkların oluşturulması sulu faz organik faz ara yüzünde köpük oluşumuna neden olabilmektedir, oluşan köpüğün organik faz ile birlikte diğer reaktöre taşınımı düzeneğin etkinliğini ve deney stabilitesini bozacağından dolayı köpük oluşumu ÇDSM sisteminde istenmeyen bir durumdur. Bu sebeplerden dolayı 0.0 numaralı gözenekli yapı uygun bir değer olarak seçilmiş ve kullanılmıştır. Çok sayıda damlacığın hem sulu fazlar içinde hareketi hem de sulu faz ve organik faz ayırım noktalarında oluşturduğu geniş ara yüzeyler sayesinde kimyasallar arasında reaksiyonların hızlı ve etkin şekilde gerçekleşmesine olanak sağlanmaktadır. Çalışmamızda ekonomik olması suyla ve diğer kullanılan kimyasallarla olan kaynama noktası farkı sayesinde distilasyon ile rejenere edilebilmesi özellikleri nedeni ile “kerosen” kimyasalı organik faz ortamı olarak kullanılmış, taşıyıcı ligand olarak seçilmiş olan D2EHPA kimyasalı kerosen içinde çözülerek sisteme yüklenmiştir.

Sıvı membran sistemlerinde donör faz ve akseptör fazın  $H^+$  iyonları derişimi ve  $H^+$  iyonlarının kaynağı olan asidik yapı sistem mekanizması için önemli bir etkidir. Donör fazdaki  $H^+$  iyonları derişimi akseptör fazdan daha düşük olmalıdır. Düşük  $H^+$  iyonları derişiminin olduğu sulu fazda (donör faz) taşıyıcı ligand metal iyonunu kendine bağlayabilmekte, yüksek  $H^+$  iyonları derişiminin bulunduğu sulu fazdan (akseptör faz) organik faz damlacıkları ile birlikte geçen metal iyonu bağlı

taşıyıcı ligand üzerine bağlı bulunan metal iyonlarını sulu faza bırakmaktadır. Literatürden edinilen bilgiler ve sürekli ekstraksiyon çalışmalarının ön denemeleri ile elde edilen deneyimler ışığında uygun  $H^+$  iyonları kaynakları belirlenmiş ve farklı bu iyonların farklı konsantrasyonlarının etkileri incelenmiştir. Genel olarak özetlemek gerekirse Co(II) ekstraksiyon çalışmalarında donör fazda ve akseptör fazda hedef asidite değerlerini sağlamak için  $HNO_3$  kullanılmıştır. Bi(III) ekstraksiyon çalışmalarında donör fazda  $HNO_3$ , akseptör fazda  $H_2SO_4$  çözeltisi  $H^+$  iyonu kaynağı olarak kullanılmıştır. Y(III) çalışmalarında ise donör fazda ve akseptör fazda asidik ortamın gücünü ayarlamak için HCl asit çözeltisi kullanılmıştır. Asidik ortam gücü ve asit çeşidi belirlenirken literatürdeki benzer çalışmalar baz alınmış ve sürekli ekstraksiyon çalışmaları gerçekleştirilerek, en uygun asidik yapılar belirlenerek ilerlenmiştir. Her fazdaki  $H^+$  iyon derişiminin reaksiyon mekanizmasına ve hızına etkileri seri deneylerle incelenmiş ve bu değişimler kinetik hesaplamalarla birlikte yorumlanmıştır. Bu hesaplamalara ve sonuçlara dair sayısal veriler, bu bölümün ilerleyen kısımlarında özetlenmiştir.

Taşıyıcı ligand ve metal iyonu arasında gerçekleşen ileri ve geri reaksiyonlar yaptığımız incelemelerin temelini oluşturmaktadır. Kurulmuş olan sistem bahsi geçen reaksiyonların verimli ve birbirinden yalıtılmış şekilde gerçekleşmesini en iyi sağlayacak şekilde dizayn edilmiş ve çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı ligand hassas şekilde kerosen içinde çözülerek, sisteme ilave edilmiş ve taşınım mekanizması düzenli alınan numuneler ile takip edilmiştir. Taşıyıcı ligand miktarının değişiminde taşınım mekanizmasının nasıl değiştiğine dair sürekli ekstraksiyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ve tartışmalar bu bölümün ilerleyen kısımlarında verilmiştir.

DeneySEL çalışmaların gerçekleştiği reaktörlerin sıcaklığı reaksiyon mekanizmaları üzerinde büyük etkiye sahiptir. Sıcaklık etkisinin düzenli izlenebilmesi ve incelenbilmesi için kullanılmış olan ÇDSM reaktörleri ısı ceketleri ile donatılmış ve sürekli sabit sıcaklıkta suyun devir daimi kreostat cihazı ile sağlanan bir sistem oluşturulmuştur. Genel olarak tüm deneylerde artan sıcaklık (taşınımın %98'in üzerinde sağlandığı seri deneyler incelendiğinde) reaksiyon hızında artışa sebep olmuştur. Bu da ard arda gerçekleşen reaksiyonların endotermik olduğunu ve sıcaklıkla birlikte artan sıvı molekül hızları sayesinde daha fazla etkin molekül çarpışmasının sağlanarak, reaksiyonların hızlandığı sonuçlarına varmamızı

sağlamıştır. Her üç metal iyonu için diğer değişkenler sabit tutularak farklı sıcaklıklarda gözlenen verilerin kinetik sonuçları ve numerik verileri bu bölümün ilerleyen kısımlarında özetlenmiştir.

Yaptığımız ekstraksiyon çalışmalarının nihai amacı metal iyonlarının sulu bir fazdan diğer bir sulu faza ( $H^+$  iyonları dışında farklı bir bileşen ve iyon içermeyen bir akseptör faz) yüksek oranlarda aktarımıdır. Bu deneyler gerçekte doğal alanlarda bulunan ve farklı maddeler içeren atık veya sulu ya da katı kütlelerin içerisinde hedef materyalin özütlenmesine temel oluşturacak laboratuvar düzeyinde çalışmalardır. Çalışmalardan elde edilecek çıktıların gerçek hayatta kullanımı düşünüldüğünde sadece hedef maddeyi içeren donör fazdan, bu maddeyi başka bir su fazına taşıma konusu çalıştığımız sistemin etkinliğini değerlendirme açısından yeterli değildir. Çalışmanın bir ileri safhası olarak belirlenen en uygun sıcaklık, donör faz/akseptör faz derişimleri ve taşıyıcı ligand konsantrasyonu gibi verileri kullanılarak, donör faza farklı metal iyonları eklenmiş ve oluşturduğumuz sistemin bu şartlarda ne kadar verimli çalıştığı izlenmiştir. Bu amaçla Co(II) ekstraksiyonunun seçimli olup olmadığının tespiti için donör faza Mo(VI), Fe(III), Mn(II) ve Ni(II) metal iyonları hepsi tek tek ve sonunda hepsi beraber eklenerek, seri deneyler gerçekleştirilmiştir. Bi(III) seçimli ekstraksiyon çalışmalarında ise donör faza Mo(VI), Co(II), Mn(II) ve Ni(II) metal iyonları hepsi tek tek ve sonunda hepsi beraber eklenerek seri deneyler gerçekleştirilmiştir. Y(III) metal iyonlarının seçimli ekstraksiyon incelemesinde ise yine donör faza Mo(VI), Bi(III), Mn(II) ve Ni(II) metal iyonları hepsi tek tek ve sonunda hepsi beraber eklenerek seri deneyler gerçekleştirilmiş, her bir çalışmadan elde edilen veriler ve kinetik sonuçlar yorumlanmıştır. Seçimli ekstraksiyon çalışmalarının verileri bu bölümün ilerleyen safhalarında özetlenmiş ve yorumlanmıştır.

Co(II) iyonlarının taşınım mekanizmasının farklı taşıyıcı ligand konsantrasyonlarında incelenmesi kapsamında organik faz olarak kerosen içinde 0.061, 0.045, 0.030, 0.023 ve 0.015 molL<sup>-1</sup> çözeltiler hazırlanıp, 5 setten oluşan deney sistemi planlanmış ve uygulanmıştır. Deneyler esnasında diğer tüm değişkenler sabit tutulmuştur. Her bir taşıyıcı faz konsantrasyonu için taşınım yüzdeleri sırasıyla %99.57, %99.41, %99.13, %99.56 ve %99.55 olarak tespit edilmiştir. Ekstraksiyon çalışmalarının süre değişimi olarak ise sırasıyla 110, 110, 110, 140 ve 160'ar dakikalık sürelerde çalışmalar tamamlanmıştır. Taşıyıcı ligand konsantrasyonu azaldıkça

taşınımın %99'lar mertebesinde geri alım verimleri de uzamıştır. Ancak taşınım süresi olarak 0.061, 0.045 ve 0.030 molL<sup>-1</sup> taşıyıcı ligand konsantrasyonu kullanılan deneylerde 110'ar dakikalık süreler gözlemlenmiştir. Bu üç deneyde donör fazdan organik faza metal iyonu geçişinde belirgin bir fark vardır ve taşıyıcı ligand konsantrasyonu arttıkça organik faza geçişin arttığı gözlemlenmiştir. 0.061 ve 0.045 molL<sup>-1</sup> taşıyıcı ligand konsantrasyonu kullanılan deneylerde daha onuncu dakikada metal iyonlarının %50'den fazlası akseptör faza taşınmıştır. Fakat bahsi geçen üç konsantrasyon için fazlar arası metal iyon transferi altmışıncı dakikadan sonra yavaşlamış ve aynı seviyelere gelmiştir. 0.023 ve 0.015 molL<sup>-1</sup> taşıyıcı ligand konsantrasyonu kullanılan deney verilerine baktığımızda ise bu deneylerde taşınım nispeten daha yavaştır. Bu deney setlerinden elde edilen verileri değerlendirerek, çalışmaların devamı için en uygun taşıyıcı ligand konsantrasyonuna karar verirken baktığımız en önemli üç kriter sistem ekonomisi için en düşük taşıyıcı ligand konsantrasyonu kullanımı, yine sistem ekonomisi için ideal ortalama bir sürede maksimum taşınım seviyelerinin sağlanması ve anlamlı kinetik verilerin hesaplanabildiği deney verilerinin elde edilebiliyor oluşudur. Bu üç kriteri de sağlayan deney seti olarak 0.023 molL<sup>-1</sup> taşıyıcı ligand konsantrasyonu kullanılan deney parametreleri en uygun miktar olarak seçilmiştir. Her bir deneyden elde edilen  $k_1$  değerleri  $2.73 \times 10^2$  ile  $5.57 \times 10^2$  arasında değişmektedir.  $k_1$  değerlerindeki artış 0.015 molL<sup>-1</sup> taşıyıcı ligand konsantrasyonu kullanılan deneyden 0.030 molL<sup>-1</sup> taşıyıcı ligand konsantrasyonu kullanılan deneye kadar düzenli olarak artmıştır. Bundan sonraki artan konsantrasyon değerleri için  $k_1$  değerlerinde düzenli düşüş gözlenmektedir.  $k_2$  değerlerinde ise  $k_1$  değerleri ile uyumlu ama ters yönde bir değişim gözlenmiştir. Yani  $k_2$  değerleri 0.015 molL<sup>-1</sup> taşıyıcı ligand konsantrasyonu kullanılan deneyden 0.030 molL<sup>-1</sup> taşıyıcı ligand konsantrasyonu kullanılan deneye kadar düzenli düşüş göstermiş, artan konsantrasyonla beraber de artışa geçmiştir. Özellikle yüksek konsantrasyon taşıyıcı ligand kullanılan deneylerde gözlemlenen bu durum taşıyıcı ligand moleküllerinin ortamda fazlaca ve kompleks oluşturmamış şekilde bulunuyor oluşu ve bir kompleks tarafından serbest bırakılan metal iyonunun ortamda serbest bulunan diğer ligand molekülü tarafından bağlanması olarak açıklanabilir.  $t_m^{max}$ . ve  $R_m^{max}$ . Değerleri dikkate alındığında reaksiyon hız katsayılarıyla uyumlu bir şekilde artış ve azalış eğilimleri tespit edilmiştir. İyon akışı hakkında önemli bir veri olan  $J_d^{max}$  ve  $J_a^{max}$  değerleri birbiriyle uyumludur ve taşıyıcı ligand konsantrasyonu arttıkça bu değerlerin mutlak değer olarak arttığı söylenebilir.



Zamana karşı  $\ln(C_0/C)$  grafiklerinde ise  $0.015 \text{ molL}^{-1}$ 'den  $0.030 \text{ molL}^{-1}$  taşıyıcı ligand konsantrasyonuna kadar artan bir eğimde düz çizgi halinde grafiksel yapı elde edilmiştir. Düz çizgi şeklindeki eğim çizgileri reaksiyonların art arda gerçekleşen birinci mertebeden reaksiyonlar olduğunu kanıtlamaktadır.  $0.030 \text{ molL}^{-1}$ 'den yüksek konsantrasyonlardaki deneylerden elde edilen verilerle çizilen zamana karşı  $\ln(C_0/C)$  grafiklerinde ise  $R^2$  değerleri  $0.98$ 'in altında olup eğimlerdeki artış açık şekilde gözlenememektedir. Bu durumun temel sebebi hızlı gerçekleşen reaksiyonlar olmaları ve kullandığımız numune alım ve analiz yönteminin farklı fazlardaki metal iyonu konsantrasyonlarını düzenli artış ve azalışlar olarak izlememiz için yeterli hassasiyette olmayışından kaynaklanabilmektedir.

Co(II) iyonlarının taşınım mekanizmasının farklı donör faz pH değerlerinde incelenmesi kapsamında donör faz pH değerleri olarak  $4.00$ ,  $5.25$ ,  $6.00$  ve  $7.00$  değerlerinde donör faz çözeltileri hazırlanmış ve 4 setten oluşan deney sistemi uygulanmıştır. Deneyler esnasında diğer tüm değişkenler sabit tutulmuştur. Her bir donör faz pH değeri için taşınım yüzdeleri sırasıyla  $\%52.65$ ,  $\%99.56$ ,  $\%99.84$  ve  $\%93.84$  olarak tespit edilmiştir. Ekstraksiyon çalışmalarının süre değişimi olarak ise sırasıyla  $110$ ,  $80$ ,  $140$  ve  $150$ 'şer dakikalık sürelerde çalışmalar tamamlanmıştır. Taşınım yüzdeleri ve süreler göz önüne alındığında donör faz pH seviyesinin taşınım mekanizması üzerinde hassas ve çok önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. pH  $5.25$  ve pH  $6.00$  arasında çok yüksek bir taşınım oranı kolaylıkla sağlanıyorken bu değerlerden düşük ve yüksek pH değerlerinde taşınım hızı ve reaksiyon düzeni bozulmuştur. pH  $5.25$  ve pH  $6.00$  verileri karşılaştırıldığında pH  $6$ 'da oldukça hızlı ve yüksek oranda bir taşınım gözlenmiştir. pH  $6.00$  değerinde  $\%75$  üzeri taşınım sadece  $30$  dak içerisinde sağlanmış, bu seviyede bir taşınım pH  $5.25$ 'te ellinci dakikaya yakın bir sürede elde edilmiştir. pH  $7$ 'deki verilere baktığımızda ise ilk  $30$  dakikada  $\%80$ 'in üzerinde bir taşınım gözlenmiştir. Buna rağmen  $110$ 'uncu dakikada dahi taşınım  $\%93$  mertebesinde kalmıştır. Buradan donör fazdaki düşük metal iyonu konsantrasyonu değerlerinde düşük  $H^+$  iyonu bulunan ortamdan ileri kompleks oluşumu reaksiyonunun yavaşladığı sonucuna varılabilir. pH  $4.00$  mertebelerindeki donör faz yapısında ise  $150$  dakikalık deney sonucunda ancak  $\%52$  seviyelerinde taşınım sağlanabilmiştir. Tüm bu sonuçlar ele alındığında kinetik verilerin tutarlı hesaplanabilmesi ve işlemin izlenebilirliğinin yüksek seviyede tutulabilmesi için pH  $5.25$  seviyesinin en uygun donör faz pH seviyesi olduğu sonucuna varılabilir. Kinetik hesaplamalar dikkate

alındığındaysa  $k_1$  ileri reaksiyon hız sabitinin  $0.5 \times 10^2$  ile  $10.4 \times 10^2$  aralığında değiştiği görülmektedir.  $k_1$  değeri pH 4.00 değerinden pH 6.00 değerine kadar düzenli artış göstermiştir. pH 7.00 değerindeki deneyde ise  $k_1$  değeri düşüş eğilimi göstermiştir.  $k_2$  ise  $6.06 \times 10^2 \text{ dak}^{-1}$  ile  $13.86 \times 10^2 \text{ dak}^{-1}$  arasında değişen değerlere sahiptir.  $k_2$  değeri de  $k_1$  değeri gibi pH 4.00'ten pH 6.00' ya kadar artış göstermiş, pH 7.00 seviyesinde ise düşüş eğilimine geçmiştir.  $t_m^{max}$  değişimini dikkate aldığımızda ise pH 4.00'de organik fazda maksimum metal iyonu konsantrasyonuna 44.85 dakika gibi çok uzun bir sürede ulaşıldığı tespit edilmiştir. Bu sürede dahi  $6.59 \text{ mgL}^{-1}$ 'lik,  $R_m^{max}$ . (maksimum organik faz metal iyonu konsantrasyonu) değeri ile pH 4.00 deneyi diğer deneylerden çok daha düşük bir maksimum konsantrasyon seviyesi vermiştir. Tüm deneylerdeki  $t_m^{max}$  değerleri karşılaştırıldığında düzenli bir artış ya da azalış ile karşılaşılammıştır. Buna rağmen organik fazda kompleks birikimi hakkında ipucu veren  $R_m^{max}$ . değerleri pH 4.00'ten pH 7.00'ye kadar düzenli olarak artmıştır. Buradan organik fazda birikim ve akseptör fazdaki metal iyonu geri salınım reaksiyonlarının en uygun seviyede gerçekleştiği donör faz pH değerinin yine pH 5.25 olduğu sonucuna varılabilir. Metal iyonlarının fazlar arası akışı konusunda bilgi sağlayan  $J_d^{max}$  ve  $J_a^{max}$  değerleri mutlak değer olarak birbirlerine eşit olarak ve tutarlı elde edilmiştir. Bu değerlerde pH 6.00'ya kadar düzenli bir artış izlenmiş, ancak pH 7.00'de bir düşüş izlenmiştir. Zamana karşı  $\ln(C_0/C)$  grafiklerinde ise pH 4.00, pH 5.25 ve pH 6.00 deneyleri için artan eğimli düz çizgisel grafikler elde edilmiştir. pH 7'de ise eğim artışı bozulmuş ve noktasal verilerin doğrusallığı bozulmuştur. İlk üç pH değeri deneysel verilerinin tutarlı ve izlenebilirliği yüksek deneyler oldukları söylenebilir.

Co(II) iyonlarının taşınım mekanizmasının farklı sistem sıcaklıklarında incelenmesi kapsamında sistem sıcaklığı değerleri olarak 308.15, 303.15, 298.15 ve 293.15 K değerlerinde sistem sıcaklıkları ile 4 setten oluşan deney sistemi planlanıp ve uygulanmıştır. Deneyler esnasında diğer tüm değişkenler sabit tutulmuştur. Her sistem sıcaklığı değeri için geri alım yüzdeleri sırasıyla %99.54, %99.85, %99.56 ve %97.65 olarak tespit edilmiştir. Ekstraksiyon çalışmalarının süre değişimi olarak ise sırasıyla 70, 100, 140 ve 160'şar dakikalık sürelerde çalışmalar tamamlanmıştır. Taşınım yüzdeleri ve süreler göz önüne alındığında sistem sıcaklığının taşınım mekanizması üzerinde çok önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. 298.15 K ve üzeri sistem sıcaklıklarında çok yüksek bir taşınım oranı kolaylıkla sağlanırken 293.15 K'lik sistem sıcaklığında yapılan çalışmada taşınım süresi uzamış ve 160

dakikalık deney sonucunda taşınım %97.65 mertebesinde kalmıştır. 308.15 K sıcaklığında gerçekleştirilen deneyde sadece 20 dakikada donör fazda bulunan metal iyonlarının %75'inden fazlası organik faza geçmiş, donör fazdaki metal iyonlarının %50'sinden fazlasının akseptör faza transferi gerçekleşmiştir. Yine 20 dakikalık süre göz önüne alındığından 303.15 K sıcaklıkta gerçekleştiren deneyde bu süre sonunda donör fazdan organik faza metal iyonu transferi %65'in üzerinde gerçekleşmiş, donör fazdaki tüm metal iyonlarının %45'i akseptör faza transfer olmuştur. Çalışmanın diğer değişkenlerinin incelendiği 298.15 K değerindeki sistem sıcaklığında gerçekleştirilen deneyde ise daha yavaş bir taşınım 140 dakikada tamamlanan bir deney süreci söz konusudur. 293.15 K sistem sıcaklığında aktarım yavaşlamış, 20'inci dakikada donör fazdan organik faza metal iyonu transferi %25 seviyesinde kalmıştır. Aynı süre zarfında tüm metal iyonlarının sadece %20'si akseptör faza transfer edilebilmiştir. Bu sıcaklıkta gerçekleştirilen deney süreci 160 dakika olarak diğer deneylere göre çok daha uzun tutulmasına rağmen donör fazdaki metal iyonlarının ancak %97.65'i akseptör faza transfer edilebilmiştir. Bu gözlemler sistem sıcaklığının reaksiyon mekanizması üzerinde büyük etkisi olduğunu kanıtlamaktadır. Sıcaklık arttıkça sıvı molekül reaktifleri arasında etkin çarpışma sayısı artmış, ard arda gerçekleşen ileri ve geri reaksiyonlar hızlanmıştır. Kinetik hesaplamalar dikkate alındığıdaysa  $k_1$  ileri reaksiyon hız sabitinin  $2.23 \times 10^2$  ile  $10.32 \times 10^2$  aralığında değiştiği görülmektedir.  $k_1$  değeri artan sıcaklık ile birlikte düzenli artış göstermiştir.  $k_2$  ise  $6.32 \times 10^2 \text{ dak}^{-1}$  ile  $12.42 \times 10^2 \text{ dak}^{-1}$  arasında değişen değerlere sahiptir. Kinetik hesaplamalar sonucunda elde edilen  $k_2$  değeri de  $k_1$  değeri gibi düzenli bir artış göstermese de aslında beklenen durum  $k_2$  değerinin de artan sıcaklık ile birlikte düzenli bir artış göstermesidir. Yapılan deneylerdeki hata payları ve analiz yönteminin hassasiyeti böylesi bir eğilimin belirlenemeyişine neden olmuş olabilir.  $t_m^{max}$  değişimini dikkate aldığımızda ise artan sıcaklık ile birlikte organik fazda maksimum konsantrasyona ulaşma süresinin kısalacağını göstermektedir. Kinetik hesaplamalardan elde edilen  $R_m^{max}$  değerleri ise artan sıcaklıkla birlikte düzenli bir artış sergilemiş olup, sadece 293.15 K'den 298.15 K'e geçişte çok küçük bir sapma tespit edilmiştir. Metal iyonlarının fazlar arası akışı konusunda bilgi sağlayan  $J_d^{max}$  ve  $J_a^{max}$  değerleri mutlak değer olarak birbirlerine eşit olarak ve tutarlı olarak elde edilmiştir. Bu değerlerde de artan sıcaklık ile birlikte mutlak değer olarak düzenli bir artış izlenmiştir.  $\ln(C_0/C)$  değerlerinin zamana karşı grafiği incelendiğinde ise tüm deneysel veriler kendi içinde düz çizgi şeklinde bir grafik sağlamıştır. Bu durum

reaksiyonların art arda gerçekleşen birinci merteye reaksiyon mekanizmasına uyduğunu kanıtlamaktadır. Artan sistem sıcaklığı ile birlikte elde edilen eğrilerin eğimleri artmıştır. Her eğri denkleminde hesaplanan  $R^2$  değerleri ise 1'e çok yakın olup, bu durum da deneysel verilerin tutarlı şekilde toplandığını göstermektedir. Arrhenius denkleminin grafiksel gösterimi için oluşturulmuş olan  $-\ln(J_a^{\max})$ 'ye karşı  $(1/T) \cdot 10^3$  ( $K^{-1}$ ) grafiğinden elde edilen  $R^2$  değeri de 1'e çok yakın olup deneysel çalışmalardan elde edilen verilerin tutarlılığına bir göstergedir. Grafikten elde edilen veriler aracılığı ile hesaplanmış olan aktivasyon enerjisi  $13.80 \text{ kcal mol}^{-1}$ 'dir. Bu değer  $10.00 \text{ kcal mol}^{-1}$ 'den büyük olduğu için art arda gerçekleşen reaksiyonların kimyasal kontrollü olduğu sonucuna varılabilir.

Co(II) iyonlarının donör fazda farklı metal iyonlarının varlığında ekstraksiyon çalışmaları gerçekleştirilerek taşınımın seçimli olup olmadığı araştırılmıştır. Seçimliliğin araştırılması için donör faza Fe(III), Mn(II), Mo(IV) ve Ni(II) iyonları ayrı ayrı ilave edilerek dört deney seti oluşturulmuştur. Bahsi geçen metallerin hepsinin birlikte donör faza ilave edilmesi ile de 5'inci bir deney seti oluşturularak, ekstraksiyon işlemleri yapılmıştır. Deneyler esnasında diğer tüm değişkenler sabit tutulmuştur. Her farklı metal iyonun varlığı için taşınım yüzdeleri sırasıyla %86.83, %99.69, %99.85 ve %99.06 olarak tespit edilmiştir. Bütün metal iyonlarının aynı anda donör fazda bulunduğu son deney setinde ise ancak %80.10'luk bir taşınım yüzdesi sağlanabilmiştir. Ekstraksiyon çalışmalarının süre değişimi olarak ise sırasıyla 110, 100, 90 ve 190'ar dakikalık sürelerde çalışmalar tamamlanmıştır. Tüm metal iyonlarının aynı anda donör fazda bulunduğu deney seti içinse yine 190 dakikalık bir deney süresi kullanılmıştır. Fe(III) iyonlarının donör fazda bulunduğu deneyde taşınım %86.63 seviyesinde kalmış olmasına rağmen daha uzun çalışma sürelerinde daha yüksek taşınımın sağlanabileceği öngörülmektedir. Donör fazda Mn(II) ve Mo(IV) iyonlarının bulunduğu deney setlerinde %99 üzerinde taşınım makul sürelerde sağlanmış olup, bu metal iyonlarının varlığında taşınımın seçimli olarak gerçekleştiği söylenebilir. Donör faz ortamında Ni(II) iyonlarının varlığında ise deney süresi oldukça uzamış, 190 dakikalık sürede deney tamamlanmıştır. Uzayan deney süresi kullanılan sistem parametrelerinde Co(II) iyonları ile birlikte Ni(II) iyonlarının da akseptör faza taşınmış olabileceği ve Ni(II) iyonları tarafından işgal edilen taşıyıcı ligand molekülleri yüzünden taşınımın yavaşladığı sonucuna varılabilir. Öte yandan benzer bir davranış tüm metal iyonlarının hep birlikte donör fazda varlığında da

izlenmiş olup, benzer bir yorumla taşınımın yavaşlaması açıklanabilir. Sonuç olarak farklı iyonların bulunduğu ortamlarda kullandığımız sistemin seçimli ekstraksiyon sağlamadığı yorumu yapılabilir. Buna rağmen Co(II) iyonlarının donör fazdaki azalışından yola çıkılarak, hazırlanan zamana karşı  $\ln(C_0/C)$  grafiğinde elde edilen eğri çizgilerinin hepsinin doğrusal olduğu belirlenmiş olup, tüm eğrilerdeki  $R^2$  değerleri 1'e çok yakındır. Bu grafikteki en küçük eğri eğimi tüm metal iyonlarının donör fazda aynı anda bulunduğu deneyde elde edilirken, en büyük eğim ise sadece Mo(VI) iyonlarının reaksiyon ortamında bulunduğu deney verileri ile elde edilmiştir. Donör fazda Co(II) iyonları ile birlikte sadece Mo(VI) iyonlarının bulunduğu deney verileri incelendiğinde ilk 20 dakikada Co(II) iyonlarının organik faza geçişi %80'in üzerinde olduğu ve bunun yanında donör fazdaki tüm Co(II) iyonlarının %70'den fazlasının akseptör faza taşındığı gözlenmektedir. Bu denli hızlı gerçekleşen bir reaksiyon sisteminde zamana karşı  $\ln(C_0/C)$  grafiğinde en büyük eğim değerinin elde ediliyor oluşu gayet tutarlı bir veri seti elde edildiğinin göstergesidir.

Bi(III) iyonlarının taşınım mekanizmasının farklı taşıyıcı ligand konsantrasyonlarında incelenmesi kapsamında organik faz olarak kerosen içinde 0.008, 0.015, 0.023, 0.038 ve 0.045 molL<sup>-1</sup> çözeltiler hazırlanıp, 5 setten oluşan deney sistemi planlanmış ve uygulanmıştır. Deneyler esnasında diğer tüm değişkenler sabit tutulmuştur. Her bir taşıyıcı faz konsantrasyonu için taşınım yüzdeleri sırasıyla %99.79, %99.62, %99.60, %99.63 ve %99.80 olarak tespit edilmiştir. Ekstraksiyon çalışmalarının süre değişimi olarak ise sırasıyla 170,120, 100, 80 ve 70'er dakikalık sürelerde çalışmalar tamamlanmıştır. Taşıyıcı ligand konsantrasyonu azaldıkça taşınımın %99'lar mertebesinde tamamlanma süresi de uzamıştır. 0.023, 0.038 ve 0.045 molL<sup>-1</sup> taşıyıcı ligand konsantrasyonu kullanılan deneylerde diğer iki deney setine göre donör fazdan organik faza metal iyonu geçişinde belirgin bir fark vardır ve taşıyıcı ligand konsantrasyonu arttıkça organik faza geçişin arttığı gözlemlenmiştir. Bu yüksek taşıyıcı ligand konsantrasyonu içeren üç deneyde daha 10'uncu dakikada metal iyonlarının %45'den fazlası organik faza taşınmıştır. 0.008 ve 0.015 molL<sup>-1</sup> taşıyıcı ligand konsantrasyonu kullanılan deney verilerine baktığımızda ise bu deneylerde taşınım nispeten daha yavaştır. Tüm deney setlerinden elde edilen verileri değerlendirerek, çalışmaların devamı için en uygun taşıyıcı ligand konsantrasyonuna karar verirken baktığımız en önemli üç kriter sistem ekonomisi için en düşük taşıyıcı ligand konsantrasyonu kullanımı, yine sistem ekonomisi için ideal ortalama bir sürede

maksimum taşınım seviyelerinin sağlanması ve anlamlı kinetik verilerin hesaplanabildiği deney verilerinin elde edilebiliyor oluşudur. Bu üç kriteri de sağlayan deney seti olarak  $0.015 \text{ molL}^{-1}$  taşıyıcı ligand konsantrasyonu kullanılan deney parametreleri en uygun ayarlar olarak seçilmiştir. Her bir deneyden elde edilen  $k_1$  değerleri  $3.23 \times 10^2 \text{ dak}^{-1}$  ile  $8.61 \times 10^2 \text{ dak}^{-1}$  arasında değişmektedir.  $k_1$  değerleri artan taşıyıcı ligand konsantrasyonu ile birlikte düzenli olarak artmıştır.  $k_2$  değerlerinde ise  $k_1$  değerleri ile uyumlu bir değişim gözlenememiştir. Yani  $k_2$  değerleri  $6.51 \times 10^2 \text{ dak}^{-1}$  ile  $23.11 \times 10^2 \text{ dak}^{-1}$  arasında değişmekle beraber en yüksek  $k_2$  değeri beklenildiği üzere en yüksek taşıyıcı ligand konsantrasyonu kullanılan değerde gözlenmiştir ancak en düşük  $k_2$  değeri  $0.038 \text{ molL}^{-1}$  taşıyıcı ligand konsantrasyonu kullanılan deneyde gözlemlenmiştir.  $t_m^{max}$  değerlerine baktığımızda organik fazda maksimum konsantrasyonun görüldüğü sürelerin artan taşıyıcı ligand konsantrasyonu ile beraber düzenli olarak azaldığı söylenebilir. Sadece  $0.008$  ve  $0.015 \text{ molL}^{-1}$ 'lik taşıyıcı ligand konsantrasyonuna sahip deneylerde bir sapma olmakla beraber bu deneylerde tespit edilen  $t_m^{max}$  süreleri birbirine çok yakındır.  $R_m^{max}$  değerleri dikkate alındığında reaksiyon hız katsayılarıyla uyumlu bir şekilde artış ve azalış eğilimleri tespit edilememiştir. İyon akışı hakkında önemli bir veri olarak bulunabilecek  $J_d^{max}$  ve  $J_a^{max}$  değerleri birbiriyle uyumludur taşıyıcı ligand konsantrasyonu arttıkça bu değerlerin mutlak değer olarak düzenli şekilde arttığı tespit edilmiştir. Zamana karşı  $\ln C_0/C$  grafiklerinde taşıyıcı ligand konsantrasyonu artışıyla birlikte kadar artan bir eğimde düz çizgi halinde grafiksel yapı elde edilmiştir. Düz çizgi şeklindeki eğim çizgileri reaksiyonların art arda gerçekleşen birinci mertebeden reaksiyonlar olduğunu kanıtlamaktadır. Tüm deneylerden elde edilen verilerle çizilen zamana karşı  $\ln C_0/C$  grafiklerinde ise  $R^2$  değerleri  $0.99$ 'un üzerinde olup eğimlerdeki artış açık şekilde gözlenememektedir. Bu durumun toplanan deneysel verilerin tutarlı olduğunu göstermektedir.

Bi(III) iyonlarının taşınım mekanizmasının farklı akseptör faz konsantrasyonlarında incelenmesi kapsamında akseptör faz  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konsantrasyonları  $0.1$ ,  $0.3$ ,  $0.5$  ve  $0.7 \text{ M}$  olarak akseptör faz çözeltileri hazırlanmış ve 4 setten oluşan deney sistemi planlanıp ve uygulanmıştır. Deneyler esnasında diğer tüm değişkenler sabit tutulmuştur. Her bir akseptör faz konsantrasyon değeri için taşınım yüzdeleri sırasıyla  $\%99.01$ ,  $\%99.80$ ,  $\%99.62$  ve  $\%98.85$  olarak tespit edilmiştir. Ekstraksiyon çalışmalarının süre değişimi olarak sırasıyla  $150$ ,  $110$ ,  $120$  ve  $100$ 'er dakikalık

sürelerde çalışmalar tamamlanmıştır. Taşınım yüzdeleri ve süreler göz önüne alındığında akseptör faz konsantrasyon seviyesinin taşınım mekanizması üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir.  $0.3 \text{ molL}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  üzerindeki konsantrasyonlarında çok yüksek bir taşınım oranı kolaylıkla sağlanırken bu değerlerden düşük konsantrasyonlarda taşınım hızı oldukça yavaşlamaktadır. İlk 40 dakikalık deney sürelerinde tüm deneylerde donör fazdan organik faza metal iyonları geçiş oranları birbirine çok yakındır. Ancak  $0.7 \text{ molL}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  ve  $0.5 \text{ molL}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  verileri incelendiğinde bu deneylerde donör fazdan organik faza metal iyonu geçişinin diğer iki deneye göre hızlanmış. Tüm deneylerde donör faz asidik güçleri eşit olmasına rağmen 40 dakikalık deney süresi sonrasında oluşan farklılık akseptör fazda taşıyıcı ligandın daha kolay metal iyonlarını bırakıyor oluşu ve daha yüksek kompleks yapmamış taşıyıcı ligand molekülünün organik faz yardımıyla donör faza geri dönüşüdür. Akseptör fazlardaki metal iyonu konsantrasyonları değişimleri dört deney için de karşılaştırıldığında ise daha 20'inci dakikada deneyler arasında akseptör faz metal iyonu konsantrasyonu açısından ciddi bir fark oluşmaya başladığı görülmektedir. Bu sonuçlara göre akseptör fazda  $\text{H}^+$  iyonları derişimi arttıkça kompleks halindeki ligand metal iyonu molekülü, metal iyonunu akseptör faza daha büyük oranda bırakabilmektedir. Tüm bu sonuçlar ele alındığında kinetik verilerin tutarlı hesaplanabilmesi ve işlemin izlenebilirliğinin yüksek seviyede tutulabilmesi için akseptör faz  $0.5 \text{ molL}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  konsantrasyon seviyesinin en uygun akseptör faz içeriği olduğu sonucuna varılabilir. Kinetik hesaplamalar dikkate alındığıdaysa  $k_1$  ileri reaksiyon hız sabitinin  $3.18 \times 10^2 \text{ dak}^{-1}$  ile  $5.13 \times 10^2 \text{ dak}^{-1}$  aralığında değiştiği görülmektedir.  $k_1$  değeri artan akseptör faz  $\text{H}^+$  iyonları konsantrasyonları ile birlikte düzenli artış göstermiştir.  $k_2$  ise  $4.04 \times 10^2 \text{ dak}^{-1}$  ile  $10.10 \times 10^2 \text{ dak}^{-1}$  arasında değişen değerlere sahiptir.  $k_2$  değeri de  $k_1$  değeri gibi artan akseptör faz  $\text{H}^+$  iyonları konsantrasyonları ile birlikte artış göstermiştir.  $t_m^{\max}$  değişimini dikkate aldığımızda ise artan akseptör faz konsantrasyonu ile birlikte organik fazdaki maksimum metal iyonu konsantrasyonunun görüldüğü sürenin kısaldığı açık şekilde görülmektedir.  $R_m^{\max}$ . (maksimum organik faz metal iyonu konsantrasyonu) değeri için ise bundan önce bahsedilen düzende bir artış ya da azalıştan bahsetmek mümkün olmamakla beraber beklenildiği üzere en düşük maksimum organik faz metal iyonu konsantrasyon değeri en yüksek akseptör faz  $\text{H}^+$  iyonları içeren deney seti olan  $0.7 \text{ molL}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 'lük değerde görülmüştür. Metal iyonlarının fazlar arası akışı konusunda bilgi sağlayan  $J_d^{\max}$  ve  $J_a^{\max}$  değerleri mutlak değer olarak birbirlerine eşit

olarak ve turarlı şekilde elde edilmiştir. Bu değerlerde artan akseptör faz konsantrasyonu ile birlikte düzenli bir artış göstermiştir.  $\ln(C_0/C)$  değerlerinin zamana karşı grafiği incelendiğinde ise tüm deneysel veriler kendi içinde düz çizgi şeklinde bir grafik sağlamıştır. Bu durum reaksiyonların ard arda gerçekleşen birinci mertbe reaksiyon mekanizmasına uyduğunu kanıtlamaktadır. Artan akseptör faz konsantrasyonu ile birlikte elde edilen eğrilerin eğimleri artmıştır. Her eğri denkleminde hesaplanan  $R^2$  değerleri ise 1'e çok yakın olup, deneysel verilerin birbiri ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

Bi(III) iyonlarının taşınım mekanizmasının farklı sistem sıcaklıklarında incelenmesi kapsamında sistem sıcaklığı değerleri olarak 308.15 K, 303.15 K, 298.15 K, 293.15 K ve 288.15 K değerlerinde sistem sıcaklıkları ile beş setten oluşan deneysel çalışmalar yapılmıştır. Deneysel esnasında diğer tüm değişkenler sabit tutulmuştur. Her sistem sıcaklığı değeri için taşınım yüzdeleri sırasıyla %99.40, %99.41, %99.62, %99.22 ve %99.01 olarak tespit edilmiştir. Tüm deneylerde %99 üzerinde yüksek oranlı metal iyonu taşınımı başarılı şekilde sağlanmıştır. Ekstraksiyon çalışmalarının süre değişimi olarak ise sırasıyla 80, 100, 120, 130 ve 150'şer dakikalık sürelerde çalışmalar tamamlanmıştır. Taşınım yüzdeleri ve süreler göz önüne alındığında sistem sıcaklığının taşınım mekanizması üzerinde çok önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Artan sistem sıcaklığı ile birlikte maksimum taşınımın sağlandığı deney süreleri düzenli şekilde azalmıştır. 308.15 K sıcaklığında gerçekleştirilen deneyde sadece 20 dakikada donör fazda bulunan metal iyonlarının %75'inden fazlası organik faza geçmiş. donör fazdaki metal iyonlarının %60'inden fazlasının akseptör faza transferi gerçekleşmiştir. Yine 20 dakikalık süre göz önüne alındığında 303.15 K sıcaklıkta gerçekleştiren deneyde bu süre sonunda donör fazdan organik faza metal iyonu transferi %70'in üzerinde seyretmiş. donör fazdaki tüm metal iyonlarının %50'sinden fazlası akseptör faza transfer olmuştur. Çalışmanın diğer değişkenlerinin incelendiği 298.15 K değerindeki sistem sıcaklığında gerçekleştirilen deneyde ise daha yavaş bir taşınım ile 120 dakikada tamamlanan bir deney süreci söz konusudur. 288.15 K sistem sıcaklığında aktarım daha da yavaşlamış, 20'inci dakikada donör fazdan organik faza metal iyonu transferi %37 civarında kalmıştır. Aynı süre zarfında tüm metal iyonlarının sadece %26.73'ü akseptör faza transfer edilebilmiştir. Bu sıcaklıkta gerçekleştirilen deney süreci 150 dakika olarak diğer deneylere göre çok daha uzun sürede donör fazdaki metal iyonlarını akseptör faza transfer edilebilmiştir. Bu



gözlemler sistem sıcaklığının reaksiyon mekanizması üzerinde büyük etkisi olduğunu kanıtlamaktadır. Sıcaklık arttıkça sıvı molekül reaktifleri arasında etkin çarpışma sayısı artmış, art arda gerçekleşen ileri ve geri reaksiyonlar hızlanmıştır. Kinetik hesaplamalar dikkate alındığındaysa  $k_1$  ileri reaksiyon hız sabitinin  $3.90 \times 10^2 \text{ dak}^{-1}$  ile  $6.50 \times 10^2 \text{ dak}^{-1}$  aralığında değiştiği görülmektedir.  $k_1$  değeri artan sıcaklık ile birlikte düzenli artış göstermiştir. Sadece 293.15 K sistem sıcaklığı kullanılan deneyde bir sapma gözlenmiştir. Yapılan deneylerdeki hata payları ve analiz yönteminin hassasiyeti böylesi bir eğilimin sapmaya neden olmuş olabilir.  $k_2$  ise  $3.45 \times 10^2 \text{ dak}^{-1}$  ile  $12.42 \times 10^2 \text{ dak}^{-1}$  arasında değişen değerlere sahiptir. Kinetik hesaplamalar sonucunda elde edilen  $k_2$  artan sistem sıcaklığı ile birlikte düzenli bir artış göstermiştir.  $t_m^{max}$  değişimini dikkate aldığımızda ise artan sıcaklık ile birlikte organik fazda maksimum konsantrasyona ulaşma süresinin kısaldığını açık şekilde görülmektedir. Kinetik hesaplamalardan elde edilen  $R_m^{max}$  değerleri ise artan sıcaklıkla birlikte düzenli bir artış ya da azalış tespit edilememiştir. Buna rağmen en yüksek organik faz metal iyonu konsantrasyonu birikimi beklenildiği üzere kullanılan en düşük sıcaklık olan 288.15 K değerinde gözlemlenmiştir. Düşük sıcaklık seviyelerinde molekül hareketleri yavaşladığından ileri ve geri reaksiyonların yavaşlaması beklenen bir durumdur. Metal iyonlarının fazlar arası akışı konusunda bilgi sağlayan  $J_d^{max}$  ve  $J_a^{max}$  değerleri mutlak değer olarak birbirlerine eşit olarak ve tutarlı olarak elde edilmiştir. Bu değerlerde de artan sıcaklık ile birlikte mutlak değer olarak düzenli bir artış izlenmiştir.  $\ln(C_0/C)$  değerlerinin zamana karşı grafiği incelendiğinde ise tüm deneysel veriler kendi içinde düz çizgi şeklinde bir grafik sağlamıştır. Artan sistem sıcaklığı ile birlikte elde edilen eğrilerin eğimleri artmıştır. Her eğri denkleminde hesaplanan  $R^2$  değerleri ise 0.99'dan büyük olup, deneysel verilerin tutarlı şekilde toplandığını göstermektedir. Arrhenius denkleminin grafiksel gösterimi için oluşturulmuş olan  $-\ln(J_a^{max})'$  ye karşı  $1/T) \cdot 10^3 \text{ (K}^{-1})$  grafiğinden elde edilen  $R^2$  değeri de 1'e çok yakındır. Grafikten elde edilen veriler aracılığı ile hesaplanmış olan aktivasyon enerjisi  $6.14 \text{ kcal mol}^{-1}$ 'dir. Bu değer  $10.00 \text{ kcal mol}^{-1}$  'den küçük olduğu için art arda gerçekleşen reaksiyonların difüzyon kontrollü olduğu sonucuna varılabilir.

Bi (III) iyonlarının donör fazda farklı metal iyonlarının varlığında ekstraksiyon çalışmaları gerçekleştirilerek, taşınımın seçimli olup olmadığı araştırılmıştır. Seçimliliğin araştırılması için donör faza Mo(IV), Mn (II), Co(II), ve Ni (II) iyonları ayrı ayrı ilave edilerek, dört deney seti oluşturulmuştur. Bahsi geçen metallerin

hepsinin birlikte donör faza ilave edilmesi ile de beşinci bir deney seti oluşturularak veriler toplanmıştır. Deneyler esnasında diğer tüm değişkenlerde sabit tutulmuştur. Her farklı metal iyonun varlığı için taşınım yüzdeleri sırasıyla %95.17, %97.76, %98.60 ve %99.63 olarak tespit edilmiştir. Bütün metal iyonlarının aynı anda donör fazda bulunduğu son deney setinde ise ancak %96.09'luk bir taşınım yüzdesi sağlanabilmiştir. Ekstraksiyon çalışmalarının süre değişimi olarak sırasıyla 240, 220, 90 ve 100'er dakikalık sürelerde çalışmalar tamamlanmıştır. Tüm metal iyonlarının aynı anda donör fazda bulunduğu deney seti içinse yine 240 dakikalık bir deney süresi elde edilmiştir. Mo(VI) iyonlarının donör fazda bulunduğu deneyde taşınım %95.17 seviyesinde kalmış olmasına rağmen daha uzun çalışma sürelerinde daha yüksek taşınımın sağlanabileceği öngörülmektedir. Donör fazda Co(II) ve Ni(II) iyonlarının bulunduğu deney setlerinde %98 üzerinde taşınım makul sürelerde sağlanmış olup, bu metal iyonlarının varlığında taşınımın seçimli olarak gerçekleştiği söylenebilir. Donör faz ortamında Mn(II) iyonlarının varlığında ise deney süresi oldukça uzamış 220 dakikalık sürede deney tamamlanmıştır. Uzayan deney süresi kullanılan sistem parametrelerinde Bi(III) iyonları ile birlikte Mn(II) iyonlarının da akseptör faza taşınmış olabileceği ve Mn(II) iyonları tarafından işgal edilen taşıyıcı ligand molekülleri yüzünden taşınımın yavaşladığı sonucuna varılabilir. Benzer bir yorum Mo(VI) iyonları kullanılan deney sistemi için de yapılabilir. Öte yandan donör fazda tüm metal iyonlarının hep birlikte varlığında ise uzun bir reaksiyon süresi izlenmiş olup Bi(III) iyonları ile birlikte diğer metal iyonlarının akseptör faza taşınımı bu duruma sebep gösterilebilir. Sonuç olarak, farklı iyonların bulunduğu ortamlarda kullandığımız sistemin seçimli ekstraksiyon sağlamadığı yorumu yapılabilir. Buna rağmen Bi(III) iyonlarının donör fazdaki azalışından yola çıkılarak, hazırlanan zamana karşı  $\ln(C_0/C)$  grafiğinde elde edilen eğri çizgilerinin hepsinin doğrusal olduğu belirlenmiş olup tüm eğrilerdeki  $R^2$  değerleri 0.95'ten büyüktür. Bu grafikteki en küçük eğri eğimi tüm metal iyonlarının donör fazda aynı anda bulunduğu deneyde elde edilirken, en büyük eğim ise sadece Ni(II) iyonlarının reaksiyon ortamında bulunduğu deney verileri ile elde edilmiştir. Donör fazda Bi(III) iyonları ile birlikte sadece Co(II) iyonlarının bulunduğu deney verileri incelendiğinde ilk 20 dakikada Bi(III) iyonlarının organik faza geçişi %80'e yakın olduğu ve bunun yanında donör fazdaki tüm Bi(III) iyonlarının %55'den fazlasının akseptör faza taşındığı gözlenmektedir. Bu denli hızlı gerçekleşen bir reaksiyon sisteminde zamana karşı  $\ln(C_0/C)$  grafiğinde en büyük eğim değerinin elde ediliyor oluşu gayet tutarlı bir veri seti elde edildiğine kanıttır.

Y(III) iyonlarının taşınım mekanizmasının farklı taşıyıcı ligand konsantrasyonlarında incelenmesi kapsamında organik faz olarak kerosen içinde 0.0030, 0.0045 0.0060 ve 0.0075 molL<sup>-1</sup> çözeltiler hazırlanıp beş setten oluşan deney sistemi planlanmış ve uygulanmıştır. Deneyler esnasında diğer tüm değişkenler sabit tutulmuştur. Her bir taşıyıcı faz konsantrasyonu için taşınım yüzdeleri sırasıyla %99.07, %98.12, %99.90 ve %99.63 olarak tespit edilmiştir. Ekstraksiyon çalışmalarının süre değişimi olarak ise sırasıyla 180, 160, 140 ve 120'şer dakikalık sürelerde çalışmalar tamamlanmıştır. Taşıyıcı ligand konsantrasyonu azaldıkça taşınımın %98 mertebesi üzerinde tamamlanma süresi de uzamıştır. 0.075 molL<sup>-1</sup> taşıyıcı ligand konsantrasyonu kullanılan deneyde diğer deney setlerine göre donör fazdan organik faza metal iyonu geçişinde belirgin bir fark vardır ve taşıyıcı ligand konsantrasyonu arttıkça organik faza geçişin arttığı gözlemlenmiştir. 0.075 molL<sup>-1</sup> taşıyıcı ligand konsantrasyonu kullanılan deneyde yirminci dakikada Y(III) metal iyonlarının %50'ye yakını organik faza geçerken daha düşük taşıyıcı ligand konsantrasyonu içeren üç deneyde yirminci dakikada metal iyonlarının %45'den azı organik faza taşınmıştır. 0.0030 ve 0.0045 molL<sup>-1</sup> taşıyıcı ligand konsantrasyonu kullanılan deney verilerine baktığımızda ise bu deneylerde taşınım nispeten daha yavaştır. Sistemin ekonomik olması için ideal ortalama bir sürede maksimum taşınım seviyelerinin sağlanması ve anlamlı kinetik verilerin hesaplanabildiği deney verilerinin elde edilebiliyor oluşudur. Bu üç kriteri de sağlayan deney seti olarak, 0.0075 molL<sup>-1</sup> taşıyıcı ligand konsantrasyonu kullanılan deney parametreleri en uygun ayarlar olarak seçilmiştir. Her bir deneyden elde edilen  $k_1$  değerleri  $2.44 \times 10^2$  dak<sup>-1</sup> ile  $4.25 \times 10^2$  dak<sup>-1</sup> arasında değişmektedir.  $k_1$  değerlerinin değişiminde artan taşıyıcı ligand konsantrasyonu ile birlikte düzenli değişim gözlemlenmemiştir. Bu durumun temel sebebi analiz yönteminin hassasiyeti ve kullanılan taşıyıcı ligand miktarlarının çok düşük oluşu olabilir.  $k_2$  değerlerinde ise artan taşıyıcı ligand konsantrasyonu ile birlikte düzenli bir artış olduğu söylenebilir. Sadece 0.0045 ve 0.0060 molL<sup>-1</sup> taşıyıcı ligand kullanılan deneylerde  $k_2$  değerlerinde bir düzensizlik olduğu söylenebilir ancak bu değerler de birbirine çok yakındır.  $k_2$  değerleri  $2.50 \times 10^2$  dak<sup>-1</sup> ile  $4.80 \times 10^2$  dak<sup>-1</sup> arasında değişmekle beraber en yüksek  $k_2$  değeri beklenildiği üzere en yüksek taşıyıcı ligand konsantrasyonu kullanılan değerde gözlenmiştir. En düşük  $k_2$  değeri ise 0.0030 molL<sup>-1</sup> taşıyıcı ligand konsantrasyonu kullanılan deneyde gözlemlenmiştir.  $t_m^{max}$  değerlerine baktığımızda organik fazda maksimum konsantrasyonun görüldüğü sürelerin artan konsantrasyonla beraber düzenli olarak

azaldığı söylenebilir. Sadece 0.0045 ve 0.0060 molL<sup>-1</sup>'lik taşıyıcı ligand konsantrasyonuna sahip deneylerde bir sapma olmakla beraber bu deneylerde tespit edilen  $t_m^{max}$  süreleri birbirine oldukça yakındır.  $R_m^{max}$  değerleri dikkate alındığında reaksiyon hız katsayılarıyla uyumlu bir şekilde artış ve azalış eğilimleri tespit edilememiştir. İyon akışı hakkında önemli bir veri olarak değerlendirilebilecek,  $J_d^{max}$  ve  $J_a^{max}$  değerleri birbiriyle uyumludur taşıyıcı ligand konsantrasyonu arttıkça bu değerlerin mutlak değer olarak düzenli şekilde arttığı tespit edilmiştir. Bu değerlerde de yine 0.0045 ve 0.0060 molL<sup>-1</sup> taşıyıcı ligand kullanılan değerlerde bir sapma söz konusudur. Zamana karşı  $\ln C_o/C$  grafiklerinde düz çizgi halinde grafiksel yapı elde edilmiştir. Düz çizgi şeklindeki eğim çizgileri reaksiyonların art arda gerçekleşen birinci mertebeden reaksiyonlar olduğunu kanıtlamaktadır. Tüm deneylerden elde edilen verilerle çizilen zamana karşı  $\ln C_o/C$  grafiklerinde ise  $R^2$  değerleri 0.99'un üzerinde olup eğimlerdeki artış değerlerinde değişen taşıyıcı ligand konsantrasyonu bağlı düzenli bir değişim tespit edilememiştir.

Y(III) iyonlarının taşınım mekanizmasının farklı donör faz pH seviyelerinde incelenmesi kapsamında donör faz pH değerleri 1.5, 2.0, 2.5 3.5 ve 4.5 olarak çözeltiler hazırlanarak deneysel çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalar esnasında diğer tüm değişkenler sabit tutulmuştur. Her bir donör faz pH değeri için taşınım yüzdeleri sırasıyla %99.65, %99.07, %99.00, %99.45 ve %98.87 olarak tespit edilmiştir. Ekstraksiyon çalışmalarının süre değişimi olarak ise sırasıyla 140, 120, 100 100 ve 80'er dakikalık sürelerde çalışmalar tamamlanmıştır. Taşınım yüzdeleri ve süreler göz önüne alındığında donör faz asit konsantrasyon seviyesinin taşınım mekanizması üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Tüm pH seviyelerinde Y(III) metal iyonu taşınımları yüksek verimlilikte gerçekleştirilmiş olup, artan donör faz pH seviyesi ile birlikte taşınım süresinin kısaldığı belirlenmiştir. pH değerinin 4.5 olduğu deneyde ilk 5 dakikada dahi metal iyonlarının %45'den fazla organik faza geçmiştir. pH 3.5 da da ilk 5 dakikada donör faz organik faz arasında yüksek oranda bir taşınım izlenirken, %50'ye yakın metal iyonunun donör fazdan organik faza geçiş süreleri pH düştükçe artmış ve pH 1.5'da bu süre 30 dakika civarında bir sürede gerçekleşmiştir. pH 2.0 ve üzeri değerlerde 80'inci dakikada %88 in üzerinde Y(III) metal iyonunun akseptör faza geçişi sağlanmıştır. Bu durum yüksek oranda donör faz-membran faz arası metal iyonu transferinin akseptör faz kısmında da reaksiyonu hızlandırdığını, metal iyonuna bağlı taşıyıcı ligand konsantrasyonu akseptör fazda arttıkça aktarımın

hızlandığı söylenebilir. Bu sonuçlara göre donör fazda H<sup>+</sup> iyonları derişimi azaldıkça kompleks halindeki ligand metal iyonu molekölü derişiminin hızla arttığını ve metal iyonlarının akseptör faza daha büyük oranda bırakılabildiğini göstermektedir. Tüm bu sonuçlara göre kinetik verilerin tutarlı hesaplanabilmesi ve işlemin izlenebilirliğinin yüksek seviyede tutulabilmesi için donör faz pH değerinin 2.0 seviyesinin olarak en uygun donör faz içeriği olduğu sonucuna varılabilir. Kinetik hesaplamalar dikkate alındığında  $k_1$  ileri reaksiyon hız sabitinin  $2.97 \times 10^2 \text{ dak}^{-1}$  ile  $5.13 \times 10^2 \text{ dak}^{-1}$  aralığında değiştii görölmektedir.  $k_1$  değeri azalan donör faz H<sup>+</sup> iyonları konsantrasyonları ile birlikte düzenli artış göstermiştir.  $k_2$  ise  $3.10 \times 10^2 \text{ dak}^{-1}$  ile  $8.80 \times 10^2 \text{ dak}^{-1}$  arasında değişen değerlere sahiptir.  $k_2$  değeri de  $k_1$  değeri gibi azalan donör faz H<sup>+</sup> iyonları konsantrasyonları ile birlikte artış göstermiştir.  $t_m^{max}$  değişimini dikkate aldığımızda ise azalan H<sup>+</sup> iyonları donör faz konsantrasyonu ile birlikte organik fazdaki maksimum metal iyonu konsantrasyonunun görüldüğü sürenin kısaldığı açık şekilde görölmektedir.  $R_m^{max}$  değeri için ise bundan önce bahsedilen düzende bir artış ya da azalıştan bahsetmek mümkün değildir. Metal iyonlarının fazlar arası akışı konusunda bilgi sağlayan  $J_d^{max}$  ve  $J_a^{max}$  değerleri mutlak değer olarak birbirlerine eşit olarak ve tutarlı şekilde elde edilmiştir. Bu değerlerde azalan donör faz H<sup>+</sup> iyonları konsantrasyonu ile birlikte düzenli bir artış göstermiştir. Sadece pH 2.5 ve 3.5 arasında bir düzensizlik tespit edilmiştir.  $\ln(C_0/C)$  değerlerinin zamana karşı grafiği incelendiğinde ise tüm deneysel veriler kendi içinde lineer bir grafik sağlamıştır. Bu durum reaksiyonların art arda gerçekleşen birinci mertebe reaksiyon mekanizmasına uyduğunu kanıtlamaktadır. Artan donör faz pH değerleri ile birlikte elde edilen eğrilerin eğimleri artmıştır. Her eğri denkleminde hesaplanan R<sup>2</sup> değerleri ise 1'e çok yakın olup, deneysel verilerin tutarlı şekilde elde edildiğini göstermektedir.

Y(III) iyonlarının taşınım mekanizmasının farklı sistem sıcaklıklarında incelenmesi kapsamında sistem sıcaklığı değerleri olarak 308.15 K, 303.15 K, 298.15 K, 293.15 K ve 288.15K değerlerinde sistem sıcaklıkları ile beş setten oluşan deney sistemi planlanıp ve uygulanmıştır. Deneyler esnasında diğer tüm değişkenler sabit tutulmuştur. Her sistem sıcaklığı değeri için taşınım yüzdeleri sırasıyla %99.57, %100, %99.07, %98.68 ve %99.82 olarak tespit edilmiştir. Tüm deneylerde %98 üzerinde yüksek oranlı metal iyonu taşınımı başarılı şekilde sağlanmıştır. Ekstraksiyon çalışmalarının süre değişimi olarak ise sırasıyla 120, 120, 120, 140 ve 160'şar dakikalık sürelerde çalışmalar tamamlanmıştır. Artan sistem sıcaklığı ile birlikte

taşınım hızının arttığı sonucuna benzer sürelerdeki taşınım oranları karşılaştırıldığında varılabilmektedir. 308.15 K sıcaklığında gerçekleştirilen deneyde sadece 10 dakikada donör fazda bulunan metal iyonlarının %60'ından fazlası organik faza geçmiş, donör fazdaki metal iyonlarının %45'inden fazlasının akseptör faza transferi gerçekleşmiştir. Yine 20 dakikalık süre göz önüne alındığında 303.15 K sıcaklıkta gerçekleştirilen deneyde bu süre sonunda donör fazdan organik faza metal iyonu transferi %60'a yakın oranda gerçekleşmiş, donör fazdaki tüm metal iyonlarının %40'undan fazlası akseptör faza transfer olmuştur. Çalışmanın diğer değişkenleri incelendiğinde, 298.15 K değerindeki sistem sıcaklığında daha yüksek sıcaklıklarla eşit deney süreleri görülmesine rağmen deney başlangıcındaki ve ortasındaki deney süreleri ve bu sürelerdeki taşınım miktarları göz önüne alındığında eşit sürelerde daha düşük donör faz-membran fazı arası metal iyonu transferi gerçekleştiği belirlenmiştir. 288.15 K sistem sıcaklığında aktarım yavaşlamış, 20'inci dakikada donör fazdan organik faza metal iyonu transferi %40 civarında kalmıştır. Aynı süre zarfında tüm metal iyonlarının sadece %28.9'u akseptör faza transfer edilebilmiştir. Bu sıcaklıkta gerçekleştirilen deney süreci 160 dakika olarak diğer deneylere göre çok daha uzun sürede donör fazdaki metal iyonlarını akseptör faza transfer edilebilmiştir. Bu gözlemler sistem sıcaklığının reaksiyon mekanizması üzerinde büyük etkisi olduğunu kanıtlamaktadır. Kinetik hesaplamalar dikkate alındığında  $k_1$  ileri reaksiyon hız sabitinin  $2.83 \times 10^2 \text{ dak}^{-1}$  ile  $4.51 \times 10^2 \text{ dak}^{-1}$  aralığında değiştiği görülmektedir.  $k_1$  değeri artan sıcaklık ile birlikte düzenli artış göstermiştir.  $k_2$  ise  $2.50 \times 10^2 \text{ dak}^{-1}$  ile  $9.50 \times 10^2 \text{ dak}^{-1}$  arasında değişen değerlere sahiptir. Kinetik hesaplamalar sonucunda elde edilen  $k_2$  artan sistem sıcaklığı ile birlikte düzenli bir artış göstermiştir.  $t_m^{max}$  değişimini dikkate aldığımızda ise artan sıcaklık ile birlikte organik fazda maksimum konsantrasyona ulaşma süresinin kısaldığını açık şekilde görülmektedir. Kinetik hesaplamalardan elde edilen  $R_m^{max}$  değerleri yine organik fazda maksimum konsantrasyonlar ulaşma süreleri gibi artan sıcaklıkla birlikte düzenli bir azalış göstermiştir. Düşük sıcaklık seviyelerinde molekül hareketleri yavaşladığından ileri ve geri reaksiyonların yavaşlaması beklenen bir durumdur. Metal iyonlarının fazlar arası akışı konusunda bilgi sağlayan  $J_d^{max}$  ve  $J_a^{max}$  değerleri mutlak değer olarak birbirlerine eşit olarak ve tutarlı olarak elde edilmiştir. Bu değerlerde de artan sıcaklık ile birlikte mutlak değer olarak düzenli bir artış izlenmiştir.  $\ln(C_0/C)$  değerlerinin zamana karşı grafiği incelendiğinde ise tüm deneysel veriler kendi içinde doğrusal çizgi şeklinde bir grafik sağlamıştır. Artan sistem sıcaklığı ile birlikte elde edilen

eğrilerin eğimleri artmıştır. Sadece 288.15 ve 293.15 K'de yapılan deneylerin grafiksel verilerinde bir sapma tespit edilmiştir. Her eğri denkleminde hesaplanan  $R^2$  değerleri 1'e çok yakındır. Arrhenius denkleminin grafiksel gösterimi için oluşturulmuş olan  $-\ln(J_a^{\max})$ 'ye karşı  $(1/T) \cdot 10^3$  ( $K^{-1}$ ) grafiğinden elde edilen  $R^2$  değeri 0.9428 olarak belirlenmiştir. Grafikten elde edilen veriler aracılığı ile hesaplanmış olan aktivasyon enerjisi  $7.523 \text{ kcal mol}^{-1}$ 'dir. Bu değer  $10.00 \text{ kcal mol}^{-1}$  'den küçük olduğu için art arda gerçekleşen reaksiyonların difüzyon kontrollü olduğu sonucuna varılabilir.

Y(III) iyonlarının donör fazda farklı metal iyonlarının varlığında ekstraksiyon çalışmaları gerçekleştirilerek, taşınımın seçimli olup olmadığı araştırılmıştır. Seçimliliğin araştırılması için donör faza Ni(II), Mn(II), Co(II) ve Mo(VI) iyonları ayrı ayrı ilave edilerek dört deney seti oluşturulmuştur. Bahsi geçen metallerin hepsinin birlikte donör faza ilave edilmesi ile de 5'inci bir deney seti oluşturularak veriler toplanmıştır. Her farklı metal iyonun varlığı için taşınım yüzdeleri sırasıyla %93.98, %98.47, %99.20 ve %99.57 olarak tespit edilmiştir. Bütün metal iyonlarının aynı anda donör fazda bulunduğu son deney setinde ise ancak %99.55'lik bir taşınım yüzdesi sağlanabilmiştir. Ekstraksiyon çalışmalarının süre değişimi olarak ise sırasıyla 140, 120, 140 ve 240'er dakikalık sürelerde çalışmalar tamamlanmıştır. Tüm metal iyonlarının aynı anda donör fazda bulunduğu deney seti içinse yine 240 dakikalık bir deney süresi kullanılmıştır. Ni(II) iyonlarının donör fazda bulunduğu deneyde taşınım %93.98 seviyesinde kalmış olmasına rağmen daha uzun çalışma sürelerinde daha yüksek taşınımın sağlanabileceği öngörülmektedir. Donör fazda Co(II) ve Mn(II) iyonlarının bulunduğu deney setlerinde %98 üzerinde taşınım makul sürelerde sağlanmış olup bu metal iyonlarının varlığında taşınımın seçimli olarak gerçekleştiği söylenebilir. Donör faz ortamında Mo(VI) iyonlarının varlığında ise deney süresi oldukça uzamış 240 dakikalık sürede deney tamamlanmıştır. Uzayan deney süresi kullanılan sistem parametrelerinde Y(III) iyonları ile birlikte Mo(VI) iyonlarının da akseptör faza taşınmış olabileceği ve Mo(VI) iyonları tarafından işgal edilen taşıyıcı ligand molekülleri yüzünden taşınımın yavaşladığı sonucuna varılabilir. Benzer bir yorum Ni(II) iyonları kullanılan deney sistemi için de yapılabilir. Öte yandan tüm metal iyonlarının hep birlikte donör fazda varlığında uzun bir reaksiyon süresi izlenmiş olup, Y(III) iyonları ile birlikte diğer metal iyonlarının akseptör faza taşınımı bu duruma sebep gösterilebilir. Sonuç olarak farklı iyonların bulunduğu ortamlarda kullandığımız sistemin tamamen seçimli ekstraksiyon sağlamadığı yorumu yapılabilir.

Buna rağmen Y(III) iyonlarının donör fazdaki azalışından yola çıkılarak, hazırlanan zamana karşı  $\ln(C_0/C)$  grafiğinde elde edilen eğri çizgilerinin hepsinin doğrusal olduğu belirlenmiş olup tüm eğrilerdeki  $R^2$  değerleri 0.99'dan büyüktür. Bu grafikteki en küçük eğri eğimi tüm metal iyonlarının donör fazda aynı anda bulunduğu deneyde elde edilirken, en büyük eğim ise sadece Mn(II) iyonlarının reaksiyon ortamında bulunduğu deney verileri ile elde edilmiştir. Donör fazda Y(III) iyonları ile birlikte sadece Mn(II) iyonlarının bulunduğu deney verileri incelendiğinde ilk 20 dakikada Y(III) iyonlarının organik faza geçişi %65'e yakın olduğu ve bunun yanında donör fazdaki tüm Y(III) iyonlarının %50'den fazlasının akseptör faza taşındığı gözlenmektedir. Bu denli hızlı gerçekleşen bir reaksiyon sisteminde zamana karşı  $\ln(C_0/C)$  grafiğinde en büyük eğim değerinin elde ediliyor oluşu gayet tutarlı bir veri seti elde edildiğinin göstergesidir.

Sonuç olarak; D2EHPA ligandının Co(II), Bi (III) ve Y(III) iyonlarının taşınım ve geri kazanımında etkili bir taşıyıcı ligand olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte metal iyonlarının ayrılması ve saflaştırılması işlemlerinde ÇDSM yönteminin ekonomik, modüler ve basit bir sistem olduğu, bunun yanında düşük konsantrasyon değerlerindeki taşıyıcı ligand ile kısa sürede ekstraksiyon işlemlerinde kullanılabilir bir sistem olduğu belirlenmiştir. Günden güne artan doğal kaynak ve metal kullanımlarından dolayı doğaya karışan atıkların arıtılmasında ve ekonomik değeri olan metallerin saflaştırılarak toplanmasında ekstraksiyon sistemlerinin önemi tartışılmazdır. Bu çalışma endüstriyel arıtım ve geri kazanım çalışmalarına temel oluşturabilecek nitelikte veriler içermekte olup, etkin bir ayırıştırma-geri kazanım metodu olarak ÇDSM sisteminin önemini vurgulanmasına yönelik bir kaynak oluşturmuştur.



## 6. KAYNAKLAR

Abdel-Fadeel, M.A., Al-Saidi, H.M., El-Bindary, A.A., El-Sonbati, A.Z. and Alharthi, S.S., “Cloud point extraction–Microvolume spectrophotometry for extraction and determination of bizmuth in waters and roadside soil”, *Journal of Molecular Liquids*, 249, 963-969, (2018).

Aguilar, M. and Cortina, J.L. (eds.), *Solvent extraction and liquid membranes: fundamentals and applications in new materials*, Boca Raton: CRC Press, (2008)

Ahmad, A.L., Kusumastuti, A., Derek, C.J.C. and Ooi, B.S., “Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization”, *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 870-882, (2011).

Alizadeh, S., Abdollahy, M., Darban, A.K. and Mohseni, M., “Thermodynamics of the Selective Separation of La (III) and Y (III) from Nitrate Medium by D2EHPA in the Presence of Al (III) and Ca (II) Impurities”, *Mining, Metallurgy & Exploration*, 38(5), 2255-2270, (2021).

Amiliana, R.A., “Extraction of Yttrium from Nd Hydroxide concentrate by using D2EHPA” In *Journal of Physics: Conference Series*, 1436(1), 012002, (2020).

Amini, M., Rahbar-Kelishami, A., Alipour, M. and Vahidi, O.,” Supported liquid membrane in metal ion separation: An overview”, *Journal of Membrane Science and Research*, 4(3), 121-135, (2018).

Antico, E., Masana, A., Hidalgo, M., Salvado, V., Iglesias, M. and Valiente, M., “Solvent extraction of yttrium from chloride media by di (2-ethylhexyl) phosphoric acid in kerosene. Speciation studies and gel formation” *Analytica Chimica Acta*, 327(3), 267-276, (1996).

Araki, T. and Tsukube, H., *Liquid membranes: chemical applications.*, CRC press, (1990).

Barceloux, D.G. and Barceloux, D., “Cobalt”, *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 37(2), 201-216, (1999).

Bartsch, R.A. and Way, J.D., “Chemical separations with liquid membranes: an overview”, ACS Publications, (1996).

Basuki, K.T. and Pamungkas, N.S., “Separation factor of Y/Dy emulsion on membrane process using nitric acid and D2EHPA solvent”, *Indonesian Journal of Chemistry*, 19(4), 865-872, (2019).

Benyahia, N., Belkhouche, N. and Jönsson, J.Å., “A comparative study of experimental optimization and response surface methodology of Bi (III) extraction by emulsion organophosphorus liquid membrane” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(3), 1756-1766, (2014).

Betteridge, W., “The properties of metallic cobalt”, *Progress in Materials Science*, 24, 51-142, (1980).

Boukraa, Y., “Extraction of cobalt and lithium from sulfate solution using di (2-ethylhexyl) phosphoric acid/kerosene mixed extractant” *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 94, 1136-1142, (2020).

Bradley, B., Singleton, M. and Po, A.L.W., “Bismuth toxicity—a reassessment. *Journal of clinical pharmacy and therapeutics*, 14(6), pp.423-441, (1989).

Briand, G.G. and Burford, N., “Bismuth compounds and preparations with biological or medicinal relevance”, *Chemical reviews*, 99(9), 2601-2658, (1999).

Brown, T.L., LeMay, H.E. and Bursten, B.E., *Chemistry: the central science*, Pearson Educación, (2002).

Bukhari, N., Chaudry, M. A. and Mazhar, M., “Cobalt (II) Transport through Triethanolamine–Cyclohexanone Supported Liquid Membranes,” *J. Membr. Sci.*, 234(1-2), 157-165, (2004).

Cahn, R.P. and Li, N.N., “Separation of phenol from waste water by the liquid membrane technique”, *Separation Science*, 9(6), 505-519, (1974).

Campbell, G.A., “The cobalt market revisited”, *Mineral Economics*, 33(1-2), 21-28, (2020).

Chakraborty, M., Bhattacharya, C. and Datta, S., “Emulsion liquid membranes: Definitions and classification, theories, module design, applications, new directions and perspectives In *Liquid Membranes*, Elsevier, 141-199. (2010).

Cheng, C.Y., “Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA”, *Hydrometallurgy*, 56(3), 369-386, (2000).

Chitra, K.R., Gaikwad, A.G., Surender, G.D. and Damodaran, A.D., “Studies on complexation and ion transport mechanism of yttrium in a liquid membrane system”, *Hydrometallurgy*, 44(3), 377-394, (1997).

Cotton, S., *Lanthanide and Actinide Chemistry*, West Sussex: John Wiley & Sons, 107-136, (2006).

Coutsouradis, D. and Habraken, L., “Metallurgical applications of cobalt: a critical overview” *JOM*, 35, 40-47, (1983).

Cussler, E.L. and Evans, D.F., "How to design liquid membrane separations", *Separation and Purification Methods*, 3(2), 399-421, (1974).

Danckwerts, P.V., "The reaction of CO<sub>2</sub> with ethanolamines", *Chemical Engineering Science*, 34(4), 443-446, (1979).

Darvishi, D., Haghshenas, D.F., Alamdari, E.K., Sadrnezhad, S.K. and Halali, M., "Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA", *Hydrometallurgy*, 77(3-4), 227-238, (2005).

Davarkhah, R., Farahmand Asl, E., Samadfam, M., Tavasoli, M., Zaheri, P. and Shamsipur, M., "Selective separation of yttrium (III) through a liquid membrane system using 2-thenoyltrifluoroacetone as an extractant carrier", *Chemical Papers*, 72, 1487-1497, (2018).

Davis, J.R. ed., *Nickel, cobalt, and their alloys*, ASM international, (2000)

De Marcillac, P., Coron, N., Dambier, G., Leblanc, J. and Moalic, J.P., "Experimental detection of  $\alpha$ -particles from the radioactive decay of natural bismuth", *Nature*, 422(6934), 876-878, (2003).

De Vries, C.G., 1949. "A Study of the Vogel Reaction for the Determination of Cobalt", Doctoral dissertation, Louisiana State University, Baton Rouge, (1949).

Dehaine, Q., Tijsseling, L.T., Glass, H.J., Törmänen, T. and Butcher, A.R., "Geometallurgy of cobalt ores: A review" *Minerals Engineering*, 160, 106656, (2021).

Demirel, Y., *Nonequilibrium thermodynamics: transport and rate processes in physical, chemical and biological systems*. Elsevier, (2007).

Deqian, L.I., "A review on yttrium solvent extraction chemistry and separation process", *Journal of Rare Earths*, 35(2), 07-119, (2017).

Devi, N.B., Nathsarma, K.C. and Chakravorty, V., "Separation and recovery of cobalt (II) and nickel (II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272", *Hydrometallurgy*, 49(1-2), 47-61, (1998).

Diaconu, I., Ruse, E., Aboul-Enein, H.Y. and Bunaciu, A.A., "Analytical applications of transport through bulk liquid membranes", *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 46(4), 332-341, (2016).

Dokouzis, A., Bella, F., Theodosiou, K., Gerbaldi, C. and Leftheriotis, G., "Photoelectrochromic devices with cobalt redox electrolytes", *Materials today energy*, 15, 100365, (2020).

Dorman, J.A., "Engineering Rare Earth Ion Doped Metal Oxide Core-Shell Nanostructures" University of California, Los Angeles, (2012).

Drioli, E. and Romano, M., “Progress and new perspectives on integrated membrane operations for sustainable industrial growth” *Industrial & engineering chemistry research*, 40(5), 1277-1300, (2001).

Durmaz, Ö., Donat, R., Cetişli, H., “Transportation of Pb(II) ions with D2EHPA as Carrier by MDLM System”, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 5, 47-56, (2016).

Eljaddi, T., Laurent, L. and Miloudi, H., “Review on mechanism of facilitated transport on liquid membranes”, *Journal of Membrane Science and Research*, 3(3), 199-208, (2017).

Eyal, A.M. and Bressler, E., “Industrial separation of carboxylic and amino acids by liquid membranes: Applicability, process considerations, and potential advantage”, *Biotechnology and bioengineering*, 41(3), 287-295, (1993).

Faroon, O. and Keith, S., *Toxicological profile for cobalt*, U.S. department of health and human services: Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (2004).

Farrukh, S., Fan, X., Matsuura, T. and Karim, S.S. (eds)., *Facilitated Transport Membranes (FTMs) for CO<sub>2</sub> Capture: Overview and Future Trends*, Switzerland: Springer, (2023).

Fortunato, R., Afonso, C.A., Reis, M.A.M. and Crespo, J.G., “Supported liquid membranes using ionic liquids: study of stability and transport mechanisms”, *Journal of Membrane Science*, 242(1-2), 197-209 (2004).

Frankenfeld, J.W., Cahn, R.P. and Li, N.N., “Extraction of copper by liquid membranes”, *Separation Science and Technology*, 16(4), 385-402, (1981).

Gaikwad, A.G. and Rajput, A.M., “Transport of yttrium metal ions through fibers supported liquid membrane solvent extraction”, *Journal of Rare Earths*, 28(1), 1-6, (2010).

Ghoshal, A.K. and Saha, P., “Liquid–membrane filters”, *In Progress in Filtration and Separation*, Academic Press ,155-205, (2015).

Grivel, J.C., “Thermal decomposition of yttrium (III) propionate and butyrate” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 185-192, (2013).

Gul, I.H. and Maqsood, A., “Structural, magnetic and electrical properties of cobalt ferrites prepared by the sol–gel route” *Journal of Alloys and Compounds*, 465(1-2), 227-231, (2008).

Hamilton, E.I., “The geobiochemistry of cobalt”, *Science of the total environment*, 150(1-3), 7-39, (1994).

Han, Y. and Ho, W.W., “Recent advances in polymeric facilitated transport membranes for carbon dioxide separation and hydrogen purification”, *Journal of Polymer Science*, 58(18), 2435-2449, (2020).

Hannel, T.S., Otu, E.O. and Jensen, M.P., “Thermochemistry of the Extraction of Bismuth (III) with Bis (2- ethylhexyl) Phosphoric and 2- Ethylhexyl-phenylphosphonic Acids”, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 25(2), 241-256, (2007).

Hayami, S., Komatsu, Y., Shimizu, T., Kamihata, H. and Lee, Y.H., “Spin-crossover in cobalt (II) compounds containing terpyridine and its derivatives”, *Coordination Chemistry Reviews*, 255(17-18), pp.1981-1990, (2011).

Hawkins, M., “Why we need cobalt”, *Applied Earth Science*, 110(2), pp.66-70, (2001)

Hespanhol, M.C., Patrício, P.R., da Silva, L.H., Vargas, S.J., Rezende, T. and Campos, R.A., “A sustainable methodology to extract bismuth from secondary sources”, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 30, 2376-2385, (2019).

Horovitz, C.T., *Biochemistry of scandium and yttrium, Part 1: physical and chemical fundamentals*, Springer Science & Business Media, (2012).

Hu, K., Gao, H., Nie, Y., Dong, H., Yan, J., Zhang, X. and Li, F., “Efficient selective separation of yttrium from holmium and erbium using carboxyl functionalized ionic liquids”, *Separation and Purification Technology*, 269, 118774, (2021).

Huang, C., *Rare Earth Coordination Chemistry Fundamentals and Applications*, Singapore: JohnWiley & Sons (Asia) Pte Ltd,1-26, (2010).

Horovitz, C. T. Birmingham. S. D., *Biochemistry of Scandium and Yttrium, Part 1: Physical and Chemical Fundamentals*, New York: Springer Science+Business Media, 1-19, (1999).

Huang, T., Tsai, H., “Separation of Cobalt and Nickel Ions in Sulfate Solutions by Liquid-Liquid Extraction and Supported Liquid Membrane with Di(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid Dissolved in Kerosene”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 24(1), 126-132, (1990).

Huynh, H.T. and Tanaka, M., “Removal of Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn from an aqueous nitrate medium with bis (2-ethylhexyl) phosphoric acid impregnated kapok fiber”, *Industrial & engineering chemistry research*, 42(17), 4050-4054, (2003).

Fu, X., Beatty, D.N., Gaustad, G.G., Ceder, G., Roth, R., Kirchain, R.E., Bustamante, M., Babbitt, C. and Olivetti, E.A., “Perspectives on cobalt supply through 2030 in the face of changing demand”, *Environmental science & technology*, 54(5), 2985-2993, (2020).

- Ilyukhin, A.B. and Petrosyants, S.P., “Structural diversity of yttrium (III) halide complexes”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 57, 1653-1681, (2012).
- Innocenzi, V., De Michelis, I., Ferella, F. and Vegliò, F., “Secondary yttrium from spent fluorescent lamps: recovery by leaching and solvent extraction”, *International Journal of Mineral Processing*, 168, 87-94, (2017).
- Innocenzi, V., De Michelis, I., Kopacek, B. and Vegliò, F., “Yttrium recovery from primary and secondary sources: A review of main hydrometallurgical processes”, *Waste management*, 34(7), 1237-1250, (2014).
- Inosov, D.S. ed., “Rare-earth borides”, CRC Press, (2021)
- Jeffery G.H., Bassett J., Mendham J., Denney R.C., *Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, New York: Longman Group, 684-685, (1989).
- Johnson, R.W., “Use of Induction Heating for Floating Zone Melting above 2000° C”, *Journal of Applied Physics*, 34(2), 352-355, (1963).
- Jollet, F., Noguera, C., Thromat, N., Gautier, M. and Duraud, J.P., “Electronic structure of yttrium oxide” *Physical Review B*, 42, 7587, (1990).
- Jönsson, J.Å. and Mathiasson, L., “Supported liquid membrane techniques for sample preparation and enrichment in environmental and biological analysis” *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 11(3), 106-114, (1992).
- Juang, R. S., “Modelling of the Competitive Permeation of Cobalt and Nickel in a Di(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid Supported Liquid Membrane Process,” *J. Membr. Sci.*, 85(2) 157- 166, (1993).
- Kanatizidis, M., Sun, H. and Dehnen, S., “Bismuth-The magic element”, *Inorganic chemistry*, 59(6), 3341-3343, (2020).
- Kapusta, J.P., “Cobalt production and markets: A brief overview” *Jom*, 58(10), 33, (2006).
- Kemperman, A.J., Bargeman, D., Van Den Boomgaard, T. and Strathmann, H., “Stability of supported liquid membranes: state of the art”, *Separation science and technology*, 31(20), pp.2733-2762 (1996).
- Kentish, S.E. and Stevens, G.W., 2001. “Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams”, *Chemical Engineering Journal*, 84(2), 149-159, (2001)
- Kharissova, O.V., Kopnin, E.M., Maltsev, V.V., Leonyuk, N.I., León-Rossano, L.M., Pinus, I.Y. and Kharisov, B.I., “Recent advances on bismuth-based 2223 and 2212 superconductors: synthesis, chemical properties, and principal applications”, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 39(4), 253-276, (2014).

Kim, H., Alam, S., Neelameggham, N. R., Harald, O., Ouchi, T., Guan, X. (Eds), *Rare Metal Technology*, Switzerland: Springer International Publishing AG, (2017).

Kislik, Vladimir S., (ed.), *Liquid membranes: principles and applications in chemical separations and wastewater treatment*, Oxford: Elsevier, (2009).

Klopp, W.D., "A review of chromium, molybdenum, and tungsten alloys", *Journal of the Less Common Metals*, 42(3), 261-278, (1975).

Kocherginsky, N.M., Yang, Q. and Seelam, L., "Recent advances in supported liquid membrane technology", *Separation and Purification technology*, 53(2), 71-177, (2007).

Kokate, S.J., Shelar, Y.S., Aher, H.R. and Kuchekar, S.R., "Liquid-liquid extraction and recovery of bismuth (III) from hydrochloric acid media using n-octylaniline in chloroform", *Bulg Chem Commun*, 42(2), 107-112 (2010).

Kolev, S. D., "Membrane Techniques / Liquid Membranes", Elsevier, 531-538, (2005).

Kosolapova, T.Y., "Carbides: properties, production, and applications", Springer Science & Business Media, (2012).

Kumar, A., Thakur, A. and Panesar, P.S., "Recent developments on sustainable solvents for emulsion liquid membrane processes", *Journal of Cleaner Production*, 240, 118250, (2019).

Kumar, R.V. and Khandale, A.P., "A review on recent progress and selection of cobalt-based cathode materials for low temperature-solid oxide fuel cells", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 156, 111985, (2022).

Kunthakudee, N., Sunsandee, N., Pancharoen, U. and Ramakul, P., "Separation of yttrium from rare earth using hollow fiber-supported liquid membrane: factorial design analysis", *Desalination and Water Treatment*, 57(9), 3985-3994, (2016).

Lazorova Z, Boyadziev, L., "Kinetics aspects of copper (II) transport across liquid membrane containing LIX-860 as a carrier" *Journal of Membrane Science*, 78, 239-245, (1993).

Lee, J. C., Jeong, J., Chung, K. S. and Kobayashi, M., "Active Facilitated Transport and Separation of Co in Co-Ni Sulfate Solution by Hollow Fiber Supported Liquid Membrane Containing HEH(EHP)," *Sep. Sci. Technol.*, 39(7), 1519-1533, (2005).

Leon, G., Guzman, M.A., "Kinetic Study of the Effect of Carrier and Stripping Agent Concentrations on the Facilitated Transport of Cobalt Through Bulk Liquid Membranes" *Desalination*, 184, 79-87, (2005).

Li, J., Medina, E.A., Stalick, J.K., Sleight, A.W. and Subramanian, M.A., “Colored oxides with hibonite structure: A potential route to non-cobalt blue pigments” *Progress in Solid State Chemistry*, 44(4), 107-122, (2016).

Li, N.N., *Separating hydrocarbons with liquid membranes*, Exxon Research and Engineering Co U.S. Patent 3,410,794, (1968).

Li, Y., Wang, S., He, G., Wu, H., Pan, F., Jiang, Z., “Facilitated transport of small molecules and ions for energy-efficient Membranes”, *Chem Soc Rev* 44(1),103–118, (2015).

Li, Y.D., Li, L.Q., Liao, H.W. and Wang, H.R., “Preparation of pure nickel, cobalt, nickel–cobalt and nickel–copper alloys by hydrothermal reduction”, *Journal of Materials Chemistry*, 9(10), 2675-2677, (1999).

Liu, X., Xiao, M., Xu, L., Miao, Y. and Ouyang, R., “Characteristics, applications and determination of bismuth”, *Journal of Nanoscience and nanotechnology*, 16(7), 6679-6689, (2016).

Lozano, L.J., Godínez, C., De Los Rios, A.P., Hernández-Fernández, F.J., Sánchez-Segado, S. and Alguacil, F.J., “Recent advances in supported ionic liquid membrane technology”, *Journal of Membrane Science*, 376(1-2), 1-14, (2011)

Luna-Triguero, A., Sławek, A., Sánchez-de-Armas, R., Gutiérrez-Sevillano, J.J., Ania, C.O., Parra, J.B., Vicent-Luna, J.M. and Calero, S., “ $\pi$ -Complexation for olefin/paraffin separation using aluminosilicates”, *Chemical Engineering Journal*, 380, 122482, (2020).

Madaeni, S.S. and Zand, H.K., “Selective transport of bismuth ions through supported liquid membrane”, *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry- Plant Equipment- Process Engineering- Biotechnology*, 28(8), 892-898, (2005).

Malik, M.A., Hashim, M.A. and Nabi, F., “Ionic liquids in supported liquid membrane technology”, *Chemical Engineering Journal*, 171(1), 242-254, (2011).

Michel M, Chimuka L, Kowalkowski T, Cukrowska EM, Buszewski B. “Prediction of extraction efficiency in supported liquid membrane with a stagnant acceptor phase by means of artificial neural network”, *Journal of Separation Science*, 36(5), 986-991, (2013).

Minot, G.R. and Murphy, W.P., “Treatment of pernicious anemia by a special diet”, *Journal of the American Medical Association*, 87(7), 470-476, (1926).



Mirzaei, A.A., Arsalanfar, M., Bozorgzadeh, H.R. and Samimi, A., "A review of Fischer-Tropsch synthesis on the cobalt based catalysts", *Physical Chemistry Research*, 2(2), pp.179-201, (2014).

Mishra, B.B., Devi, N. and Sarangi, K., "Yttrium and europium recycling from phosphor powder of waste tube light by combined route of hydrometallurgy and chemical reduction", *Minerals Engineering*, 136, 43-49, (2019).

Mohapatra, R., Kanungo, S. B. and Sarma, P. V. R. B., "Kinetics of the Transport of Co (II) from Aqueous Sulfate Solution through a Supported Liquid Membrane Containing Di(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid in Kerosene," *Sep. Sci. Technol.*, 27(6), 765-781, (1992).

Mokhtari, B. and Pourabdollah, K., "Emulsion liquid membrane for selective extraction of Bi (III)", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23(4), 641-645, (2015).

Mohamed, Y. T., Hussin, L. S., Gad, H. H., Daifullah, A. M., & Abo-El-Enein, S. A., "Membrane stability and removal of cobalt from waste solution using liquid emulsion membrane", *Journal of Membrane and Separation Technology*, 2(1), 102, (2013).

Mudd, G.M., Weng, Z., Jowitt, S.M., Turnbull, I.D. and Graedel, T.E., "Quantifying the recoverable resources of by-product metals: The case of cobalt", *Ore Geology Reviews*, 55, 87-98, (2013).

Mueller-Mach, R., Mueller, G., Krames, M. R., Höpfe, H. A., Stadler, F., Schnick, W., "Highly efficient all-nitride phosphor-converted white light emitting diode", *Phys. Status solidi*, 202, 1727-1732, (2005).

Neplenbroek, A. M., "Stability of supported liquid membranes", Ph. D Thesis, University of Twente, Enschede, (1958).

Nezhadali, A., Mohammadi, R. and Mojarrab, M., "An overview on pollutants removal from aqueous solutions via bulk liquid membranes (BLMs): Parameters that influence the effectiveness, selectivity and transport kinetic", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103339, (2019).

Nicholls, D., *The chemistry of iron, cobalt and nickel: comprehensive inorganic chemistry*, Elsevier, (2013).

Noble, R.D. and Way, J.D., *Liquid membranes: theory and applications*, Washington: American Chemical Society, (1987).

Oliver, D.W. and Brower, G.D., "Growth of single crystal YB66 from the melt", *Journal of Crystal Growth*, 11, 185-190, (1971).

Ojebuoboh, F.K., “Bismuth—Production, properties, and applications”, *JOM*, 44, 46-49, (1992).

Ojo-Kupoluyi, O.J., Tahir, S.M., Baharudin, B.T.H.T., Azmah Hanim, M.A. and Anuar, M.S., “Mechanical properties of WC-based hardmetals bonded with iron alloys—a review”, *Materials Science and Technology*, 33(5), 507-517, (2017).

Osman, D., Cooke, A., Young, T.R., Deery, E., Robinson, N.J. and Warren, M.J., “The requirement for cobalt in vitamin B12: A paradigm for protein metalation”, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Molecular Cell Research*, 1868(1), p.118896, (2021).

Othman, N., Goto, M. and Mat, H., “Liquid membrane technology for precious metals recovery from industrial waste”, In *Regional symposium on Membrane Science and Technology*, 21-25, (2004).

Özparlak, N., “Bazı organik asitlerin sulu çözeltilerinden amin içeren yağın sıvı membranlara ayrılmasının incelenmesi”, *İstanbul Üniversitesi, İstanbul*, (2014).

Parhi, P.K., “Supported liquid membrane principle and its practices: A short review”, *Journal of Chemistry*, 2013, (2013).

Parker, J.G. and Baroch, C.T., “The rare-earth elements, yttrium, and thorium: a materials survey (Vol. 8476)”, *US Bureau of Mines*, (1971).

Paustenbach, D.J., Tvermoes, B.E., Unice, K.M., Finley, B.L. and Kerger, B.D., “A review of the health hazards posed by cobalt”, *Critical reviews in toxicology*, 43(4), 316-362, (2013).

Pelepenko, L.E., Janini, A.C.P., Gomes, B.P., de-Jesus-Soares, A. and Marciano, M.A., “Effects of Bismuth Exposure on the Human Kidney—A Systematic Review” *Antibiotics*, 11(12), 1741, (2022).

Peng, F., Sun, Y., Pickard, C.J., Needs, R.J., Wu, Q. and Ma, Y., “Hydrogen clathrate structures in rare earth hydrides at high pressures: possible route to room-temperature superconductivity”, *Physical review letters*, 119, 107001, (2017).

Pirom, T., Arponwichanop, A., Pancharoen, U., Yonezawa, T. and Kheawhom, S., “Yttrium (III) recovery with D2EHPA in pseudo-emulsion hollow fiber strip dispersion system”, *Scientific Reports*, 8(1), 7627, (2018).

Polotskaya, R.I. and Sidorko, V.R., “Thermodynamic properties of yttrium silicide”, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 36(5-6), pp.315-319, (1997).

- Prakorn, R., Eakkapit, S., Milan, H. and Ura, P., "Permeation Study on the Hollow-Fiber Supported Liquid Membrane for the Extraction of Cobalt (II)," *Korean J. Chem. Eng.*, 23(1), 117-123, (2006).
- Ramkumar, J. and Chandramouleeswaran, S., "A perceptive on bulk liquid membrane: a brief review", *Indian J. Adv. Chem. Sci.*, 3(4), pp.293-298, (2015).
- Rea, R., De Angelis, M.G. and Baschetti, M.G., "Models for facilitated transport membranes: a review", *Membranes*, 9(2), 26, (2019).
- Reyes-Aguilera, J.A., Gonzalez, M.P., Navarro, R., Saucedo, T.I. and Avila-Rodriguez, M., "Supported liquid membranes (SLM) for recovery of bismuth from aqueous solutions" *Journal of membrane science*, 310(1-2), 13-19, (2008).
- San Román, M.F., Bringas, E., Ibañez, R. and Ortiz, I., "Liquid membrane technology: fundamentals and review of its applications", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85(1), 2-10, (2010).
- Saratale, G.D., Kim, H.Y., Saratale, R.G. and Kim, D.S., "Liquid-liquid extraction of yttrium from the sulfate leach liquor of waste fluorescent lamp powder: Process parameters and analysis", *Minerals Engineering*, 152, 106341, (2020).
- Sastre, A.M., Kumar, A., Shukla, J.P. and Singh, R.K., "Improved techniques in liquid membrane separations: an overview", *Separation and Purification Methods*, 27(2), 213-298, (1998).
- Seo, Y. and Morimoto, S., "Domestic yttrium consumption trends in Japan", *Journal of Industrial Ecology*, 20(5), 1064-1071, (2016).
- Shah Buddin, M.M.H., Ahmad, A.L., Abd Khalil, A.T. and Puasa, S.W., "A review of demulsification technique and mechanism for emulsion liquid membrane applications", *Journal of Dispersion Science and Technology*, 43(6), 910-927 (2022).
- Siegal, M.P., Kaatz, F.H., Graham, W.R., Santiago, J.J. and Van der Spiegel, J., "Formation of epitaxial yttrium silicide on (111) silicon" *Journal of applied physics*, 66, 2999-3006, (1989).
- Simonsen, L.O., Harbak, H. and Bennekou, P., "Cobalt metabolism and toxicology—a brief update", *Science of the Total Environment*, 432, 210-215, (2012).
- Singh, D.K., Anitha, M., Yadav, K.K., Kotekar, M.K., Vijayalakshmi, R. and Singh, H., "Simultaneous recovery of yttrium and uranium using D2EHPA–TBP and DNPPA–TOPO from phosphoric acid", *Desalination and Water Treatment*, 38(1-3), 292-300 (2012).
- Song, N., Li, W. and Jia, Q., "Solvent extraction of bismuth with 2-ethylhexylphosphonic acid mono-(2-ethylhexyl) ester and 2, 2'-bipyridyl" *Separation and Purification Technology*, 104, 64-67, (2013).

Sun, H., Li, H. and Sadler, P.J., “The biological and medicinal chemistry of bismuth”, *Chemische Berichte*, 130(6), 669-681, (1997).

Sun, H. ed., “Biological chemistry of arsenic, antimony and bismuth”, John Wiley & Sons., (2010),

Swain, B., Cho, S.S., Lee, G.H., Lee, C.G. and Uhm, S., “Extraction/separation of cobalt by solvent extraction: a review”, *Applied Chemistry for Engineering*, 26(6), 631-639, (2015)

Swain, B., Jeong, J., Lee, J. C. and Lee, G. H., “Extraction of Co (II) by Supported Liquid Membrane and Solvent Extraction Using Cyanex 272 as an Extractant: A Comparison Study,” *J. Memb. Sci.*, 288(1-2), 139-148, (2007).

Tickner, B. J., Stasiuk, G. J., Duckett, S. B. and Angelovski, G., “The use of yttrium in medical imaging and therapy: historical background and future perspectives”, *Chem. Soc. Rev*, 49, 6169—6185, (2020).

Thirumurugan, A. and Natarajan, S., “Synthesis, structure and luminescent properties of yttrium benzene dicarboxylates with one-and three-dimensional structure”, *Dalton Transactions*, 18, 2923-2928, (2004).

Throat, R.B., Burungale, A.S. and Patil, N.K., “Liquid-liquid extraction and separation of bismuth (III) with N-n-hexylaniline”, *Rasayan J Chem*, 2, 1-8, (2009).

Tong, A.K., Kao, Y.H., Too, C.W., Chin, K.F., Ng, D.C. and Chow, P.K., “Yttrium-90 hepatic radioembolization: clinical review and current techniques in interventional radiology and personalized dosimetry”, *The British Journal of Radiology*, 89(1062), 20150943, (2016).

Torkaman, R., Asadollahzadeh, M., Torab-Mostaedi, M. and Maragheh, M.G., “Reactive extraction of cobalt sulfate solution with D2EHPA/TBP extractants in the pilot plant Oldshue–Rushton column” *Chemical Engineering Research and Design*, 120, 58-68, (2017).

Tri, H., Bambang, E.H.B. and Sri, S., “Extraction of Y, Dy, Gd from yttrium concentrate by TBP and D2EHPA solvent”, *Jurnal Iptek Nuklir Ganendra*, 20(1), 49-55, (2017).

Ullrich, J.W. and Mewshaw, R.E., *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, John Wiley & Sons, Inc., (2007).

Uri, N., “The stability of the cobaltous thiocyanate complex in ethyl alcohol-water mixtures and the photometric determination of cobalt” *Analyst*, 72(860), 478-481, (1947).

Vardhan, K.H., Kumar, P.S. and Panda, R.C., “A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives”, *Journal of Molecular Liquids*, 290, p.111197, (2019).

Vareda, J.P., Valente, A.J. and Durães, L., “Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review”, *Journal of environmental management*, 246, 101-118, (2019).

Verbeken, K., Vanheule, B., Pinoy, L. and Verhaege, M., “Cobalt Removal from Waste-water by Means of Supported Liquid Membranes,” *J. Chemical Technology and Biotechnology*, 84(5), 711-715, (2009).

Visser, H.C., Reinhoudt, D.N. and de Jong, F., “Carrier-mediated transport through liquid membranes. *Chemical Society Reviews*, 23(2), 75-81, (1994).

Wang, L.K., Chen, J.P., Hung, Y. Shammass, N.K., (eds.) *Heavy metals in the environment*, Boca Raton: Taylor & Francis, (2009).

Wang, C., Shi, Z. H. Yao, B. H. and Wang, L., “Transport of Cobalt (II) by Supported Liquid Membrane Using bis (2-Ethylhexyl) Phosphinic Acid as a Mobile Carrier,” *Chinese J. Appl. Chem.*, 21(11), 1127, (2004).

Wang, J., Luo, J., Feng, S., Li, H., Wan, Y. and Zhang, X., “Recent development of ionic liquid Membranes” *Green Energy & Environment*, 1(1), 43-61, (2016).

Wang, R., Li, H. and Sun, H., “Bismuth: environmental pollution and health effects”, *Encyclopedia of environmental health*, 415, (2019).

Wang, S., Liu, Y., Zhang, M., Shi, D., Li, Y., Peng, D., He, G., Wu, H., Chen, J. and Jiang, Z., “Comparison of facilitated transport behavior and separation properties of membranes with imidazole groups and zinc ions as CO<sub>2</sub> carriers”, *Journal of Membrane Science*, 505, 44-52, (2016).

Wang, Z., Xu, H., Zhang, Z., Wang, S., Ding, L., Zeng, Q., Yang, L., Pei, T., Liang, X., Gao, M. and Peng, L.M., “Growth and performance of yttrium oxide as an ideal high- $\kappa$  gate dielectric for carbon-based electronics”, *Nano letters*, 10(6), pp.2024-2030, (2010).

Wei, Y., Yang, W., Caro, J. and Wang, H., “Dense ceramic oxygen permeable membranes and catalytic membrane reactors” *Chemical Engineering Journal*, 220, 185-203, (2013).

Whipple, G.H., Robscheit, F.S. and Hooper, C.W., “Blood regeneration following simple anemia: IV. Influence of meat, liver and various extractives, alone or combined

with standard diets”, American Journal of Physiology-Legacy Content, 53(2), 236-262, (1920).

Xu, G. X., and Ch Y. Yuan., "Solvent extraction of rare earths." Science Publication, 1991, (1987).

Yamini, Y., Chaloosi, M. and Ebrahimzadeh, H., “Highly selective and efficient transport of bismuth in bulk liquid membranes containing Cyanex 301”, Separation and purification technology, 28(1), 43-51, (2002).

Yan, C.H., Jia, J.T., Liao, C.S., Wu, S., Xu, G.X., “Rare earth separation in China”, Tsinghua Sci. Technol. 11, 241–247 (2006).

Yang, N. and Sun, H., “Biocoordination chemistry of bismuth: Recent advances”, Coordination chemistry reviews, 251(17-20), 2354-2366, (2007).

Yang, Y., Ouyang, R., Xu, L., Guo, N., Li, W., Feng, K., Ouyang, L., Yang, Z., Zhou, S. and Miao, Y., “Bismuth complexes: synthesis and applications in biomedicine”, Journal of Coordination Chemistry, 68(3), 379-397, (2015).

Youn, I. J., Lee, Y., Jeong, J. and Lee, W. H., “Analysis of Permeation Rate of Cobalt Ions across a Supported Liquid Membrane Containing HEH (EHP),” J. Membr. Sci., 100(2), 69-75, (1995).

Yıldız, Y., Manzak, A. and Tutkun, O., “Synergistic extraction of cobalt and nickel ions by supported liquid membranes with a mixture of TIOA and TBP,” Desalination and Water Treatment, 53(5), 1246-1253, (2015).

Yoshizuka, K., Sakamoto, Y., Baba, Y., Inoue, K. and Nakashio, F., “Solvent extraction of holmium and yttrium with bis (2-ethylhexyl) phosphoric acid”, Industrial & engineering chemistry research, 31(5), 1372-1378, (1992).

Zaman, H.A., Sharif, S., Kim, D.W., Idris, M.H., Suhaimi, M.A. and Tumurkhuyag, Z.J.P.M., “Machinability of cobalt-based and cobalt chromium molybdenum alloys-a review”, Procedia Manufacturing, 11, 563-570, (2017).

Zaidi, A., Wani, P.A. and Khan, M.S., “*Toxicity of heavy metals to legumes and bioremediation*”, Dordrecht: Springer, (2012).

Zante, G., Boltoeva, M., Masmoudi, A., Barillon, R. and Trébouet, D., “Selective separation of cobalt and nickel using a stable supported ionic liquid membrane” Separation and Purification Technology, 252, 117477, (2020).

Zhang, L., Xu, N., Li, X., Wang, S., Huang, K., Harris, W.H. and Chiu, W.K., “High CO<sub>2</sub> permeation flux enabled by highly interconnected three-dimensional ionic channels in selective CO<sub>2</sub> separation membranes”, Energy & Environmental Science, 5(8), 8310-8317, (2012).

Zhang, Q. and Wang, C., “Natural and human factors affect the distribution of soil heavy metal pollution: a review”, *Water, air, & soil pollution*, 231, 1-13, (2020).

Zheng, D., Gray, N.B. and Stevens, G.W., “Comparison of naphthenic acid, versatic acid and D2EHPA for the separation of rare earths”, *Solvent extraction and ion exchange*, 9(1), 85-102, (2007).

Zhou, D., Seraphin, S. and Wang, S., “Single- walled carbon nanotubes growing radially from YC<sub>2</sub> particles” *Applied physics letters*, 65,1593-1595, (1994).