

T.C.
KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BİR İYONİK SIVI OLAN 4-METİL-N-TETRADESİLPİRİDİNYUM BROMÜR
TUZU KULLANILARAK Cu GERİ KAZANIM ÇALIŞMALARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hatice ÖNDER

OCAK - 2025

T.C.
KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BİR İYONİK SIVI OLAN 4-METİL-N-TETRADESİLPİRİDİNYUM
BROMÜR TUZU KULLANILARAK Cu GERİ KAZANIM ÇALIŞMALARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hatice ÖNDER

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Cemile ÖZCAN
Eş Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Nihat AKKURT

Ocak – 2025

“BİR İYONİK SIVI OLAN 4-METİL-N-TETRADESİLPİRİDİNYUM BROMÜR TUZU KULLANILARAK Cu GERİ KAZANIM ÇALIŞMALARI” adlı tez çalışması **Hatice ÖNDER** tarafından hazırlanmış olup, aşağıdaki jüri tarafından **OY BİRLİĞİ** ile Kırklareli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Cemile ÖZCAN
Kırklareli Üniversitesi

.....

Eş Danışmanı:

Dr. Öğr. Üyesi Nihat AKKURT
Kırklareli Üniversitesi

.....

Jüri Üyeleri:

Doç. Dr. Nurdan KURNAZ YETİM
Kırklareli Üniversitesi

.....

Prof. Dr. Dilek BAKIRCIOĞLU
Trakya Üniversitesi

.....

Tez Savunma Tarihi: 09/01/2025

.....
Doç. Dr. H. Hale KARAYER
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Kırkırelı Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez ve Proje Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum bilgileri, verileri ve dokümanları, değişik sonuç verebilecek şekilde araştırma araç gereçleri kullanmadan, işlem veya kayıt sonuçlarını değiştirmeden akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Hatice ÖNDER
09/01/2025

ÖZET

BİR İYONİK SIVI OLAN 4-METİL-N-TETRADESİLPİRİDİNYUM BROMÜR TUZU KULLANILARAK Cu GERİ KAZANIM ÇALIŞMALARI

Hatice ÖNDER

Yüksek Lisans Tezi

Kırklareli Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Danışman: Prof. Dr. Cemile ÖZCAN

Eş Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Nihat AKKURT

Ocak 2025, 70 sayfa

Bu çalışmada su örneklerinde bulunan bakır (Cu^{2+}) iyonunun seçici geri kazanımı için bir iyonik sıvı olan 4-Metil-*n*-tetradesilpiridinyum bromür tuzu kullanılarak metot geliştirilmiştir. Cu^{2+} tayini için alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanılmıştır. Geri kazanımda önemli parametrelerden olan elüsyon türü ve derişimi, pH, iyonik katı miktarı, ligand miktarı, yüzey aktif madde miktarı gibi parametreler ayrı ayrı incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir. Optimum koşullar: pH 6,5; elüsyon türü ve derişimi 1 M HCl; iyonik sıvı miktarı 75 mg; morin ligandı miktarı 1,25 mmolar; yüzey aktif madde miktarı 0,05 mL Triton X-100; süre 0,5 dk; başlangıç çözelti hacmi 20 mL olarak saptanmıştır. İyonik sıvı ile Cu^{2+} geri kazanımı optimizasyon koşulları belirlenirken %97-100 aralığında olduğu belirlenmiştir. Cu^{2+} için LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 2,3 $\mu\text{g/L}$ ve 7,7 $\mu\text{g/L}$ aralığında bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: 4-Metil-*n*-tetradesilpiridinyum bromür tuzu, İyonik sıvı, Cu, FAAS.

ABSTRACT

Cu RECOVERY STUDIES USING 4-METHYL-N-TETRADESYLPYRIDINIUM BROMIDE SALT, AN IONIC LIQUID

Hatice ONDER

MSc Thesis

Kirklareli University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Supervisor: Prof. Dr. Cemile ÖZCAN

Co-supervisor: Dr. Öğr. Üyesi Nihat AKKURT

January 2025, 70 pages

In this study, a method for the selective recovery of copper (Cu^{2+}) ion in water samples was developed using 4-Methyl-*n*-tetradecylpyridinium bromide salt, an ionic liquid. Flame atomic absorption spectrometry (FAAS) was used for Cu^{2+} determination. Optimum conditions were determined by analysing the parameters such as elution type and concentration, pH, ionic solid amount, ligand amount, surfactant amount which are important parameters in recovery. Optimum conditions: pH 6.5; elution type and concentration 1 M HCl; ionic liquid amount 75 mg; morin ligand amount 1.25 mmolar; surfactant amount 0.05 mL Triton X-100; time 0.5 min; initial solution volume 20 mL. Cu^{2+} recovery with ionic liquid was determined to be in the range of 97-100% while determining the optimisation conditions. LOD and LOQ values for Cu^{2+} were found in the range of 2.3 $\mu\text{g/L}$ and 7.7 $\mu\text{g/L}$, respectively.

Keywords: 4-Methyl-*n*-tetradecylpyridinium bromide salt, Ionic liquid, Cu, FAAS.

TEŞEKKÜR

Danışmanım olarak tez çalışmamın konusunu belirleyen, laboratuvarın tüm imkânlarını kullanmama olanak sağlayan ve gerçekleştirdiğim deneylerin her aşamasında bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, çalışmalarımın her aşamasında bana rehberlik eden ve beni yönlendiren, her konuda benden desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Cemile ÖZCAN' a çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca yardımlarını ve desteğini esirgemeyen, her zaman olumlu katkıları ile destek olan eş danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Nihat AKKURT' a ve eğitim sürem boyunca bana kattığı tüm değerler için Doç. Dr. Nurdan KURNAZ YETİM' e çok teşekkür ederim.

Ayrıca bu süreçte daima yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ÖNDER ve ÖZTÜRK ailelerime, ayrıca eşimin kardeşi Hatice ÖNDER'e çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca her daim yanımda olan, sabrından ödün vermeyen, destekleyici, özverili ve teşvik edici davranışlarını esirgemeyen eşim Volkan ÖNDER' e ayrıca Mayıs ayında ailemize katılacak olan, doğumunu heyecanla beklediğimiz minik oğluma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	İV
ABSTRACT	V
TEŞEKKÜR.....	VI
İÇİNDEKİLER.....	VII
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	IX
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	X
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XI
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. İyonik Sıvılar Hakkında Genel Bilgiler.....	3
2.2. İyonik Sıvıların Özellikleri.....	5
2.2.1. Alevlenebilirlik	6
2.2.2. Buhar basıncı	7
2.2.3. Erime noktası	9
2.2.4. Elektrokimyasal potansiyel penceresi.....	11
2.2.5. İletkenlik	12
2.2.6. Polarite	12
2.2.7. Termal kararlılık	13
2.2.8. Viskozite	14
2.2.9. Yoğunluk	15
2.2.10. Yüzey gerilimi	15
2.3. İyonik Sıvıların Uygulamaları.....	15
2.3.1. Elektrokimyasal uygulamalarda iyonik sıvılar	15
2.3.2. Katkı maddesi olarak iyonik sıvılar	16
2.3.3. Ekstraksiyon ve ayırma işlemlerinde iyonik sıvılar.....	17
2.3.4. Analitik uygulamalarda iyonik sıvılar	18
2.3.5. İleri malzemelerde iyonik sıvılar	20
2.3.6. Çevre korumada iyonik sıvılar.....	20
2.3.7. İyonik sıvı kristaller	21
2.4. Metallerin Kullanım Alanları	22
2.5. Çalışması Yapılan Cu Elementi ve Önemi	24

2.5.1. Bakır (Cu) metali	24
2.5.2. Metallerin gideriminde kullanılan yöntemler	25
2.6. Literatür Taraması.....	26
3. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEM.....	31
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler.....	31
3.2. Çözeltilerin Hazırlanması.....	32
3.3. 4-Metil- <i>n</i> -tetradesilpiridinyum bromür Bileşiğinin Sentezi.....	34
3.4. Adsorbsiyon Miktarını Etkileyen Faktörlerin Optimizasyonu.....	35
3.4.1 pH faktörün belirlenmesi	35
3.4.2. Elüent türü ve derişimi taraması	36
3.4.3. Morin ligand taraması	36
3.4.4. İyonik sıvı miktar taraması	36
3.4.5. Triton X-100 miktar taraması	37
3.4.6. Adsorplama süresi belirleme	37
3.4.7. Örnek çözelti hacim taraması	37
3.4.8. Elüsyon çözeltisi hacim taraması.....	38
3.4.9. Tekrarlanabilirlik	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	39
4.1. pH Taraması.....	39
4.2. Elüsyon Tür ve Derişim Taraması.....	40
4.3. Morin Ligand Miktar Taraması.....	42
4.4. İyonik Sıvı Miktar Taraması.....	42
4.5. Triton X-100 Miktar Taraması.....	43
4.6. Adsorplama Süre Taraması.....	44
4.7. Örnek Çözelti Hacim Taraması.....	45
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	47
KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ	57

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge 2.1. Anyon ve katyon içeriğine göre iyonik tuzların ve iyonik sıvıların erime sıcaklıkları.....	11
Çizelge 2.2. Atmosferik basınç altında [EMIM] bazlı iyonik sıvıların viskozite (η) değerleri	15
Çizelge 2.3. Metallerin insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri	23
Çizelge 2.4. Farklı alanlardaki metallerin kullanımı	24
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar ve markaları.....	31
Çizelge 3.2. Analizi yapılan Cu^{2+} iyonu için uygulanan FAAS parametreleri.....	32
Çizelge 3.3. pH 4-6 aralığında tampon çözelti hazırlığı.....	33
Çizelge 3.4. pH 6-7 aralığında tampon çözelti hazırlığı.....	34
Çizelge 4.1. Cu^{2+} 'nın geri kazanımında literatür karşılaştırması.....	46

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 2.1. Yaygın olarak kullanılan katyon, anyon ve alkil grupları	4
Şekil 2.2. İyonik sıvılarda yaygın olarak kullanılan organik katyonlar ve anyonlar	5
Şekil 2.3. Yanıcılığı araştırılan bazı iyonik sıvılar	7
Şekil 2.4. Enerjik iyonik sıvılar	7
Şekil 2.5. Protik ve aprotik iyonik sıvıların buharlaşmaları	8
Şekil 2.6. [EMIM ⁺][Cl ⁻] iyonik sıvısındaki hidrojen bağları.....	10
Şekil 2.7. Organik çözücülerin ve bu gruba dâhil edilen sekiz iyonik sıvının polariteleri	13
Şekil 2.8. İyonik sıvı kristallerin elektrokimyasal uygulamaları.....	16
Şekil 3.1. Cu kalibrasyon grafiği.....	32
Şekil 3.2. 4-Metil- <i>n</i> -tetradesilpiridinyum bromür bileşiğinin elde edilmesindeki reaksiyon şeması.....	34
Şekil 3.3. 4-Metil- <i>n</i> -tetradesilpiridinyum bromür bileşiğinin yapısı.....	34
Şekil 3.4. 4-Metil- <i>n</i> -tetradesilpiridinyum bromür bileşiğinin ¹ H-NMR spektroskopik yapısı.....	35
Şekil 4.1. Cu geri kazanımında pH değişim grafiği.....	40
Şekil 4.2. Morin ligandı ile 4-Metil- <i>n</i> -tetradesilpiridinyum bromür iyonik sıvısının etkileşimi.....	41
Şekil 4.3. Cu geri kazanımında elüent türü ve derişim değişimi (pH:6,5)	41
Şekil 4.4. Cu geri kazanımında morin ligandı miktarının etkisi (pH:6,5, elüent derişimi ve türü: 1 M HCl)	42
Şekil 4.5. Cu geri kazanımında iyonik sıvı miktarının etkisi (pH:6,5, elüent derişimi ve türü: 1 M HCl, morin ligandı miktarı: 1,25 mM)	43
Şekil 4.6. Cu geri kazanımında Triton X-100 miktarının etkisi (pH:6,5, elüent derişimi ve türü: 1 M HCl, morin ligandı miktarı: 1,25 mM, iyonik sıvı miktarı: 75 mg)	44
Şekil 4.7. Cu geri kazanımında adsorplama süresinin etkisi (pH:6,5, elüent derişimi ve türü: 1 M HCl, morin ligandı miktarı: 1,25 mM, iyonik sıvı miktarı: 75 mg, Triton X-100 miktarı: 0,05 mL)	45
Şekil 4.8. Cu geri kazanımında başlangıç hacmin etkisi (pH:6,5, elüent derişimi ve türü: 1 M HCl, morin ligandı miktarı: 1,25 mM, iyonik sıvı miktarı: 75 mg, Triton X-100 miktarı: 0,05 mL, adsorplama süresi: 0,5 dk).....	46

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

°C	Celsius derece
cP	Centipoise
dk	Dakika
g	Gram
K	Kelvin
mPa	Megapascal
µg	Mikrogram
µL	Mikrolitre
mg	Miligram
mL	Mililitre
mM	Milimolar
mS	Milisiemens
µL	Mikrolitre
M	Molar
Pa	Pascal
s	Saniye
cm	Santimetre

Kısaltmalar

Açıklamalar

FAAS	Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi
LOD	En düşük tespit limiti
LOQ	En düşük tespit edilecek minimum konsantrasyon
WHO	Dünya sağlık örgütü

ppm

mg/kg, mg/L, ug/mL, ug/g

ppb

μg/kg, μg/L



1. GİRİŞ

Canlı hayatının devamlılığı, birçok endüstriyel alandaki kimyasal ve fiziksel tepkimelerin gerçekleşme süreçlerinde ve bu süreçlerin sürdürülebilirliği için su önemli yere sahiptir. Beşeri faktörlerin de etkisi olmakla beraber teknolojik alandaki gelişmeler ve endüstriyel alandaki çalışmaların artmasıyla günümüzden 50 yıl öncesine göre metallerin sebep olduğu toksisite de hızla artış göstermektedir. Endüstriyel atık sularının çevreye yaydığı metaller (Hg, Cd, Pb, As, Cd, Cr, Cu vb.) sebebiyle su kaynakları yüksek oranda kirlenebilmektedir [1]. Metaller canlı vücudunda birikerek, deoksiribo nükleik asit (DNA), ribonükleik asit (RNA), enzim ve proteinlerin yapılarına katılma eğilimi gösterebilirler [2-3]. Örneğin Cu metali, bakterilerden bitkilere hatta memelilere kadar birçok organizmanın hücre büyümesi, farklılaşması ve hayatta kalması için gerekli olan oksidazlar, süperoksit, dismutazlar ve ferrokksidazlar gibi enzimlerin kofaktörü olarak görev yapar. Ancak yüksek miktarlarda birikimi bulantı, kusma, kanlı ishal, ateş, mide ağrısı, düşük tansiyon, anemi gibi rahatsızlıklara sebep olmakla beraber beyin, böbrek, karaciğer gibi organlara da zarar verebilmektedir. Canlı organizmalarda toksik etki yaparak zehirlenmelere hatta ölümlere neden olabilmektedir [4]. İçme sularındaki Cu miktarının genellikle 0,005 mg/L ile 30 mg/L arasında olması gerektiği belirtilir; bu aralık, suyun sağlık açısından güvenli olmasını sağlamak için önemlidir. EPA'ya göre içme sularında bakır derişimi 1 mg/L olarak kabul edilirken, WHO'ya göre ise 2 mg/L değeri kılavuz değeri olarak kabul edilmektedir.

İyonik sıvılar (IL'ler), düşük erime sıcaklığına sahip ve kararlı yapılı tuzlardır. İyonik sıvıları geleneksel organik çözücülerden ayıran en belirgin farklardan biri, insan ve çevre sağlığına zarar vermemeleridir. Bu özellikler, IL'leri araştırmacılar, çevreciler ve teknoloji uzmanları arasında daha popüler konuma getirmiştir. Özellikle, iyonik sıvı bazlı malzemeler, çevresel örneklerden metallerin ayrılması ve konsantre edilmesi gibi zorlukları aşmak için benzersiz avantajlar sunmaktadır.

Bu çalışmada su örneklerinde bulunan Cu^{2+} iyonunun seçici çöktürülmesi için bir iyonik sıvı olan 4-Metil-*n*-tetradesilpiridinyum bromür tuzu kullanılarak geri kazanım metodu geliştirilmiştir [5-7]. Piridinyum katyonu içeren piridinyum bazlı iyonik sıvı, daha yüksek

termal kararlılık, iyi çözünme yeteneği, daha yüksek iyonik iletkenlik, geniş elektrokimyasal pencere, yüksek polarite, ihmal edilebilir buhar basıncı, yanıcı ve uçucu olmama gibi özgün özellikleri sebebiyle tercih edilmektedir. Piridinyum bazlı iyonik sıvı, yeşil kimya uygulamalarında kullanılabilecek benzersiz özellikleri ile metallerin varlığından kaynaklanan kirliliği azaltmaya veya cevherlerde uygulanacak yeni süreçleri değerlendirmede ideal bir bileşiktir.



2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. İyonik Sıvılar Hakkında Genel Bilgiler

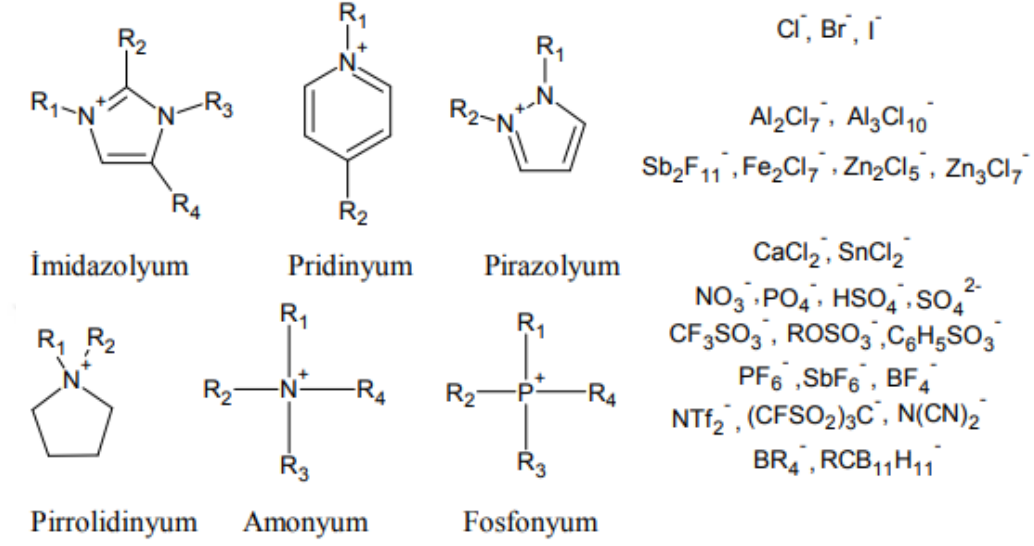
İyonik sıvılar oda sıcaklığında sıvı halde bulunan, erime sıcaklıkları yaklaşık 100 °C'nin altında olabilen hatta bazı durumlarda -96 °C'ye kadar düşebilen farklı çeşitleri bulunan tuzlardır. Bu özellikleri sebebiyle geleneksel organik reaksiyonlarda sıvı faz çözücüsü olarak kullanılabilirler. Geniş bir erime sıcaklığı aralığına sahip olan bu tuzların, 400 °C erime sıcaklığını aşabilen türevleri de mevcuttur [8].

İyonik sıvıların önemli bir özelliği de, buhar basınçlarının son derece düşük hatta ölçülemeyecek düzeyde olmasıdır. Buharlaşma eğilimleri düşük olduğundan, geleneksel uçucu organik çözücülere kıyasla çevreye zarar verme potansiyeli düşük, daha sürdürülebilir ve çevrecidirler. Bu özellikleri sebebiyle 'yeşil çözücü' olarak adlandırılırlar [9]. İyonik sıvıların çevreye dost olduğu düşünülse de, toksik etkileri tam olarak bilinmemektedir. İyonik sıvılar; tuzların, yağların, proteinlerin, aminoasitlerin, yüzey aktif maddelerin, şekerlerin, polisakkaritlerin, ham petrolün, mürekkeplerin, plastiklerin ve hatta DNA dâhil olmak üzere çok çeşitli maddelerin çözünmesinde rol alabilmektedir. Birçok farklı organik, inorganik ve organometalik bileşiği çözebilme kabiliyetine sahip olmaları, iyonik sıvıların su ve organik çözücülere göre avantajlı çözücü olma özelliği kazanmasını sağlamıştır [10].

İyonik sıvılar uçuculukları düşük, yanıcı olmayan ve yüksek sıcaklıklara karşı kararlı olan çözücülerdir. Bu özellikleri sayesinde geleneksel çözücülerin yerine umut verici alternatifler olarak kullanılabilmektedirler [11].

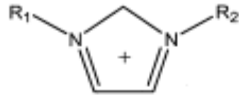
Genellikle büyük bir organik katyon ve daha küçük bir inorganik veya organik anyondan oluşurlar. Erime sıcaklığı düşük olan 1-alkil-3-etilimidazolyum, N-alkilpiridinyum, tetraalkilamonyum veya tetraalkilfosfonyum katyonlarının, hekzaflorofosfat, tetrafloroborat, triflorometilsülfonat, trifloroetanoat, etanoat, nitrat ve halojenür gibi organik veya inorganik anyonlarının birleşmesiyle oluşabilecek farklı tuz çeşitleri Şekil 2.1'de verilmiştir. İyonik sıvıların bu oluşum dizaynı, farklı renk ve büyüklükteki lego parçalarının birleştirilmesi gibi düşünülebilmektedir. Farklı anyon ve katyon

kombinasyonlarıyla çeşitlilik sağlanılabilir. Örneğin üç tane farklı alkil grubu, üç anyon ve üç katyonun farklı kombine edilmesiyle 27 farklı iyonik sıvı oluşabilir ve herbiri kendine özgü fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir [8].

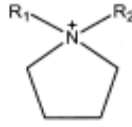


Şekil 2.1. Yaygın olarak kullanılan katyon, anyon ve alkil grupları [12]

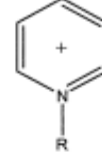
Kasyon



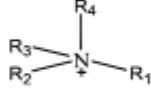
imidazolyum



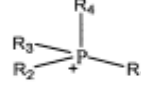
pirolidinyum



piridinyum

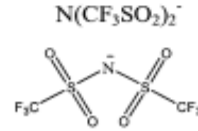
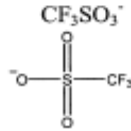
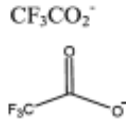


tetraalkilamonyum



tetraalkilfosfonyum

Anyon



Şekil 2.2. İyonik sıvılarda yaygın olarak kullanılan organik katyonlar ve anyonlar [13]

Kimyasal davranışlarına göre iyonik sıvılar iki gruba ayrılır: aprotik ve protik iyonik sıvılar. Aprotik iyonik sıvılar aynı zamanda “klasik” veya “geleneksel” iyonik sıvılar olarak da kabul edilir. Çünkü yapısal oluşumları imidazolyum veya piridinyum gibi büyük hacimli organik katyonlar ile Cl⁻, Br⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, vb. gibi çeşitli anyonların bir araya gelmesi temeline dayanır. Protik iyonik sıvılar ise genellikle bir organik baz ile bir asidin nötralleşme reaksiyonu sonucunda veya başka bir ifade ile bir Bronsted asitten bir Bronsted baza proton transferi yoluyla hazırlanmaktadır [14].

2.2. İyonik Sıvıların Özellikleri

İyonik sıvılar, ihmal edilebilir buhar basıncı, geniş spektral şeffaflık ile birlikte iyi çözme özellikleri, termal olarak kararlı olmaları, ayarlanabilir viskoziteleri, su ve organik çözücülerle homojen karışabilme gibi özelliklere sahiptirler [15].

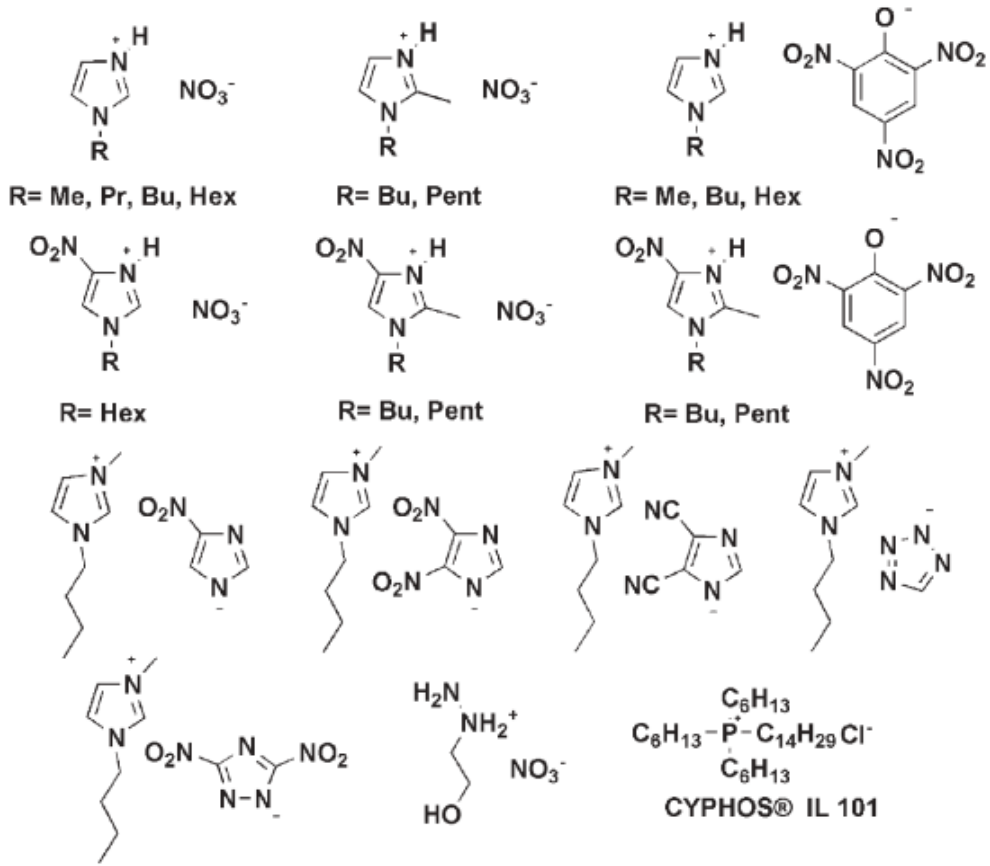
İyonik sıvıların çok farklı türevlerinin bulunması ve çok geniş uygulama alanlarının olması nedeniyle fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında genellemeler yapmak oldukça zordur. Ancak en belirgin özellikleri aşağıda verilen maddelerde belirtilmektedir.

2.2.1. Alevlenebilirlik

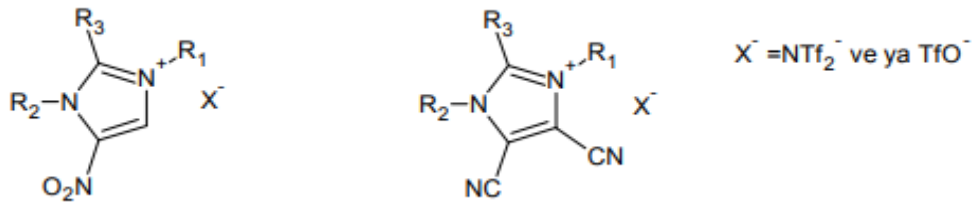
İyonik sıvıların yüksek sıcaklıklarda buharlaşmamaları ve alevlenebilir özelliklerinin olmaması, geleneksel organik çözücü sistemlerine alternatif olmasını ve çevre dostu çözücüler olarak kabul görmesini sağlamıştır. Ayrıca iyonik sıvıların bu özelliği güvenlik açısından avantaj sağlamaktadır. Alevlenebilir özelliklerinin olmaması, buhar basınçlarının düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak bu özelliklere sahip olmaları iyonik sıvıların yanma tepkimesi vermediği anlamına gelmez. Organik maddeler gibi oksijen içeriklerinin ve bozunma ürünlerinin doğası gereği iyonik sıvılar da yanıcı özelliğe sahiptirler [16].

Bazı iyonik sıvıların uygun oksitleyicilerle temas ettiğinde kendiliğinden hipergolik reaksiyonlara giren yakıtlar gibi davrandığı keşfedilmiştir (Hipergol, İkinci Dünya Savaşı sırasında dışarıdan bir kıvılcım olmadan kendiliğinden tutuşabilme olgusunu, yani bir kimyasal maddenin (yakıt), başka bir kimyasal ile (oksitleyici) temas ettiğinde kendiliğinden reaksiyona girmesini tanımlamak için ifade edilmiş bir terimdir.) [17].

Örneğin, hidrazin ve hidrazin türevlerinden ve oksitleyici olarak azot oksit ailesinden oluşan hipergolik sistemlerin bulunduğu roket yakıtları yerine, çevre dostu ve düşük buhar toksisite, yüksek yoğunluk, uzun süreli depolanabilirlik ve mükemmel performansı bir arada sunabilecek alternatif oksitleyici ve yakıt örneği kabul edilen iyonik sıvılar tercih edilmektedir. Özellikle de daha fazla enerji açığa çıkarabildiği için yapısında siyanür veya nitro grubu bulunduran iyonik sıvıların kullanılması önerilmektedir [16,18]. Yanma özelliğinin araştırılması yapılan bazı iyonik sıvılar Şekil 2.3-2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.3. Yanıcılığı araştırılan bazı iyonik sıvılar [16]



Şekil 2.4. Enerjik iyonik sıvılar [19]

2.2.2. Buhar basıncı

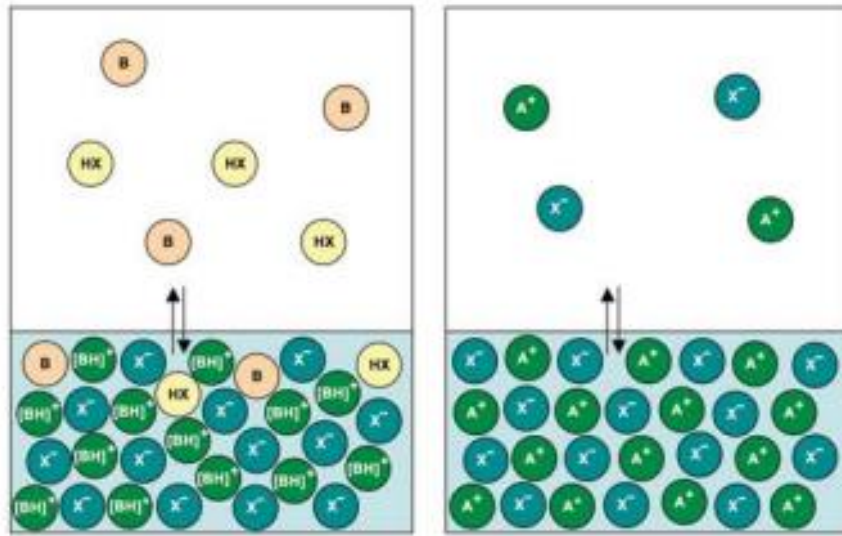
İyonik sıvılar, oluşumlarında sadece anyon ve katyon içeren maddeleri temsil ettiğinden uçucu olmayan maddeler olarak düşünülmektedir. İyonik sıvıların buhar basınçları çok düşük olduğundan kaynama noktaları da oldukça yüksektir [20]. Örneğin, toluen bileşiği için 446 K sıcaklıktaki buhar basıncının değeri 447,366 Pa iken $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ iyonik

sıvısı için 0,0067 Pa değerindedir [21]. 288,15 K’de 1-butil-3-metylimidazoliyum hekzaflorofosfat [bmim][PF₆] ise 288,15 K’de 10-11 Pa buhar basıncına sahiptir.

Birçok iyonik sıvı düşük basınç altında çok yavaş bir destilasyon hızı (<0.01gh⁻¹) ile ayrışabilmektedir. Yaygın olarak kullanılan aprotik iyonik sıvıların bazı türevleri 200-300 °C sıcaklıkta ve düşük basınçta damıtılabilmektedir. Bazı iyonik sıvılar, kimyasal yapılarının kararlılığı sayesinde önemli bir ayrışma olmadan buharlaştırılıp yeniden yoğunlaştırılabilmektedir. Bu özellikleriyle iyonik sıvılar, geleneksel iyonik çözücülere göre farklılık göstermektedirler. Bu farklılığın temel sebebi, moleküller arası çekim kuvvetleri yani iyonik yapının doğasıyla açıklanabilir. Protik ve aprotik iyonik sıvıların buharlaşma şekilleri farklıdır. Protik iyonik sıvılar kendi içinde,



şeklinde denge halindedir. Aprotik iyonik sıvılar ise iyonlar halinde buharlaşırlar. Bu nedenle protik iyonik sıvıların yüksek sıcaklıklarda buhar basıncı, aprotik iyonik sıvılara göre daha fazladır (protik, asidik hidrojene sahip olan; aprotik, asidik hidrojene sahip olmayan) [20]. Protik ve aprotik iyonik sıvıların buharlaşmaları Şekil 2.5’te verilmiştir.

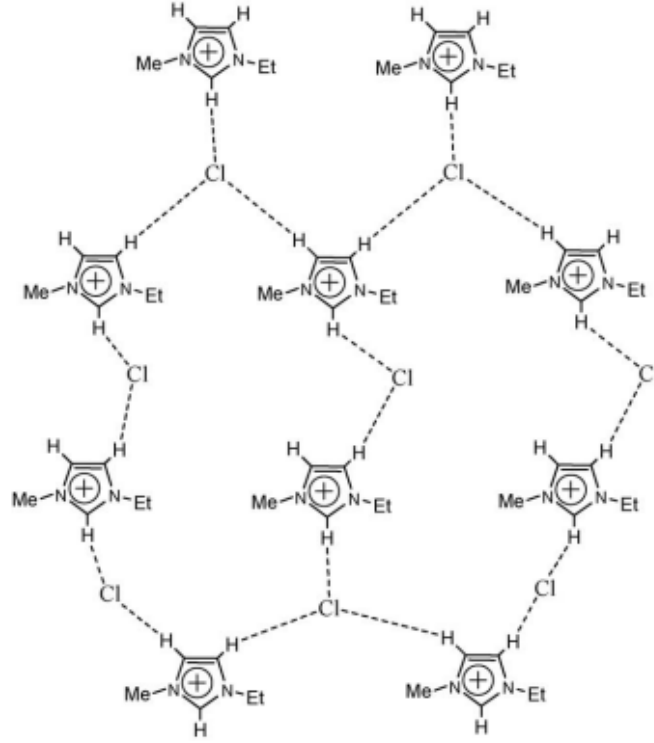


Şekil 2.5. Protik ve aprotik iyonik sıvıların buharlaşmaları [20]

2.2.3. Erime noktası

İyonik sıvıların tamamının oda sıcaklığında yani 25 °C sıcaklıkta belirli erime sıcaklıklarına sahip olmadığı bilinmektedir. Bazı iyonik sıvılar ısıtıldığında aşamalı olarak izotropik (düzensiz) sıvılara dönüşebilen sıvı kristaller oluştururken, bazıları ise soğutulduğunda kristalleşmezler ancak bir cam tabaka oluştururlar [22].

İnorganik iyonik tuzlara özgü tanecikler arası güçlü elektrostatik etkileşimler erime noktalarının yüksek olmasına sebep olmaktadır. Organik bileşiklerin ise erime ve kaynama noktaları ikili etkileşimlere ve kristal yapı içerisindeki atomların düzenlenmelerine bağlıdır. Organik bileşiklerin molekülleri arasında, dipol-dipol etkileşimleri ve hidrojen bağları gibi zayıf kuvvetler bulunmaktadır. İyonik sıvılarda ise moleküller arası etkileşim türü olarak genellikle hidrojen bağı bulunmaktadır. İyonik sıvılar organik bir katyon ve bir de organik veya inorganik anyondan oluştuğundan katyonun oldukça asimetrik yapısı, anyonların birbirine yakın olarak istiflenmesini zorlaştırarak, kafes örgü enerjisini azaltıcı yönde etki etmektedir. Bu durum iyonik sıvıların kristalleşmesini engellemektedir. Bu nedenlerle iyonik sıvıların erime noktası diğer tuzlara göre daha düşüktür ve genellikle oda sıcaklığının altındadır [12]. [EMIM⁺][Cl⁻] iyonik sıvısındaki moleküller arası zayıf etkileşim olan hidrojen bağları Şekil 2.6’da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. $[EMIM^+][Cl^-]$ iyonik sıvısındaki hidrojen bağları [12]

İyonik sıvıların erime sıcaklığını iyon boyutu ve şekli de önemli ölçüde etkilemektedir. İmidazolyum katyonu gibi düzlemsel iyonlar, yüklerini daha geniş bir alana dağıttıkları için düzenli bir yapı oluşturmaları zorlaşır ve bu durum erime sıcaklıklarının düşmesine neden olur. Örneğin, 1-etil-3-metilimidazolyum klorür ($[emim][Cl]$) 87 °C’de erimektedir. Ayrıca anyonlar da erime noktasını belirlemede etkindir. Örneğin, $[emim][nitrat]$ ve $[emim][BF_4]$ sırasıyla 38 °C ve 15 °C erime sıcaklığına sahiptir. TFSI anyonu gibi daha büyük hacimli anyon içeren iyonik sıvıların erime noktalarının çok daha düşük olduğu belirlenmiştir. Örneğin, $[EMIM][TFSI]$ ’nin erime sıcaklığı şaşırtıcı derecede düşüktür. Çizelge 2.1’de en çok kullanılan EMIM (etil metil imidazolyum) katyonu içeren iyonik sıvı tuzlarının erime sıcaklıkları sodyum, sezyum ve tetrapropilamonyum klorür tuzlarıyla karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. İyonlar üzerindeki alkil zincirlerinin geometrik düzeni ve hareketi, iyonik sıvıların erime sıcaklığını düşürmede diğer bir faktördür. Daha uzun alkil zincirlerine sahip iyon içeren iyonik sıvıların erime noktaları daha düşüktür [23].

Çizelge 2.1. Anyon ve katyon içeriğine göre iyonik tuzların ve iyonik sıvıların erime sıcaklıkları [23]

Katyon	Anyon	T _m / °C
Na ⁺	Cl ⁻	801
Cs ⁺	Cl ⁻	645
(Pr) ₄ N ⁺	Cl ⁻	241
[EMIM] ⁺	Cl ⁻	87
[EMIM] ⁺	NO ₃ ⁻	38
[EMIM] ⁺	BF ₄ ⁻	15
[EMIM] ⁺	NTf ₂ ⁻	-3

2.2.4. Elektrokimyasal potansiyel penceresi

Bir çözücünün elektrokimyasal potansiyel penceresi, onun oksidatif ve redüktif kararlılığına bağlıdır ve bu durum elektrokimyasal çalışmalar için önemli bir parametredir. İyonik sıvıların potansiyel penceresi ise katyonun indirgenmeye ve anyonun oksidasyona karşı gösterdiği dirençle belirlenir. Ancak iyonik sıvıların içerdiği safsızlıklar, elektrokimyasal potansiyel penceresinin genişliğini ve stabilitesini etkileyerek, anodik ve katodik potansiyel sınırlarını değiştirebilir. İyonik sıvıların elektrokimyasal oksidasyonunun ve indirgenmesinin genellikle geri dönüşümü oldukça zordur ve potansiyel sınırı elektrot malzemesi ile ilişkilidir. İyonik sıvıların elektrokimyasal potansiyel pencere aralığı klasik organik çözücülerle benzerlik göstermesine rağmen sulu elektrolitlere göre çok geniştir. Örneğin, kuaterner amonyum tuzları, imidazolyum tuzlarına göre indirgenmeye karşı daha kararlıdır [24].

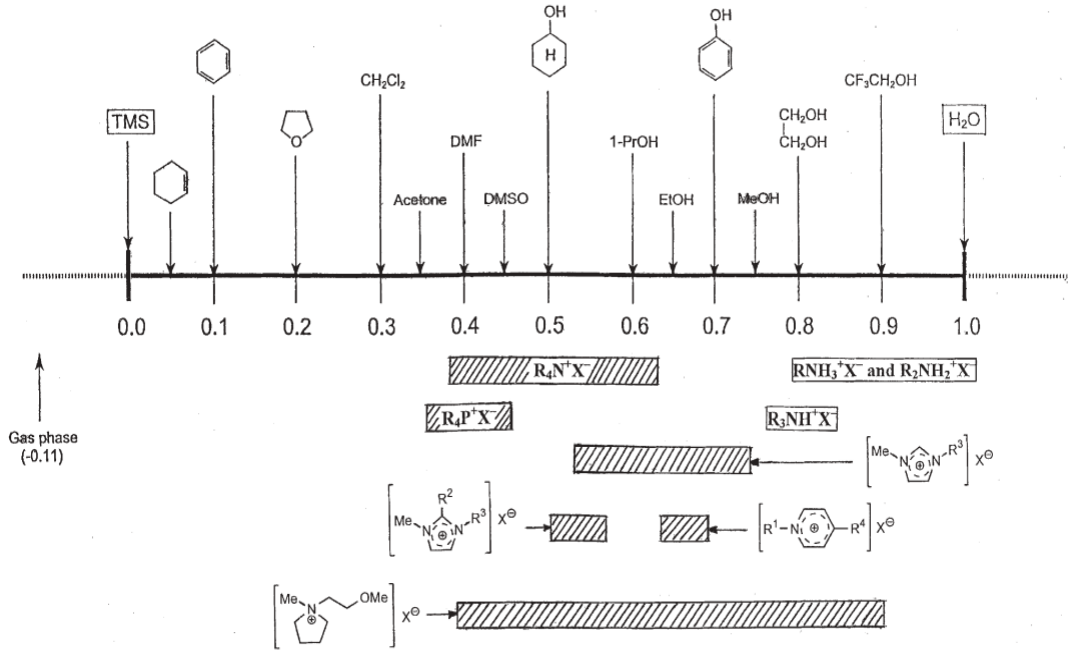
2.2.5. İletkenlik

İyonik sıvılar elektrokimyasal mekanizmalarda hem çözücü, hem de elektrolit olarak görev alabilirler. İletkenlikleri 25 °C sıcaklıklarda 0,1 ile 20 mS/cm arasında geniş bir değer aralığına sahiptir. Genel olarak imidazolyum içeren iyonik sıvıların iletkenliği, kuaterner amonyum içerenlere göre daha yüksektir. İletkenliklerini, molekül ağırlığı, ortam sıcaklığı, viskozite, yoğunluk, iyon boyutu, anyonik yük delokalizasyonu ve iyon hareketliği gibi faktörler etkileyebilmektedir [25].

2.2.6. Polarite

Polarite, çözücünün kimyasal reaksiyonlardaki etkinliğini belirleyerek, hangi maddeleri çözebileceğini ve reaksiyon hızını nasıl etkileyeceğini belirlemede önemli bir parametredir. İyonik sıvılarda bulunan güçlü iyon-iyon etkileşimleri, H-bağları ve/veya elektrostatik etkileşimler ile bağlanmış anyon ve katyonlar kararlı bir düzende üç boyutlu süper moleküler polimerik ağlar oluşturmaktadır. İyonik sıvılar moleküler çözücülerle karşılaştırıldığında, çözücü parametrelerinin kendine özgü bileşimlere sahip polar yapıları olduğu kabul edilmektedir [26].

Çözünmede etkin güç olarak da kabul edilen polarite, yapılarda değişkenlik gösterebilir. Azot içeren alifatik iyonik sıvılar, aromatik iyonik sıvılara göre daha polardır. Alkil gruplarının sayısı arttıkça iyonik sıvıların polaritesi de düşmektedir. İmidazolyum ve pirrolidinyum tuzları, piridinyum tuzlarına göre daha geniş polarite aralığı sunmaktadır [12]. Bazı organik çözücülerin ve bu gruba dâhil edilen bazı iyonik sıvıların polariteleri Şekil 2.7’de verilmiştir.



Şekil 2.7. Organik çözücülerin ve bu gruba dâhil edilen sekiz iyonik sıvının polariteleri [27]

2.2.7. Termal kararlılık

İyonik sıvıların termal açıdan bozunmaya başlama sıcaklığı $>350\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Bu da iyonik sıvıların termal olarak yüksek kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir [12]. İyonik sıvılar sadece yüklü taneciklerden oluştuğundan, iyonlarını buharlaştırabilmek için belirli miktarda bir enerjiye gereksinim duyulmaktadır. Bu enerji, iyon çiftlerinin bir arada kalmasını sağlayan elektrostatik etkileşimlerden daha büyüktür. İyonlar, iyonik kristallere benzer şekilde tuzların kafes enerjisini en düşük seviyeye çeken bir sözde kafes tarafından stabilize edilir. Buna göre, sıvı molekülü gaz haline geçebilmesi için gerekli olan buharlaşma kuvveti, bir anyon ile bir katyon arasındaki elektrostatik etkileşimlere göre çok daha büyüktür. İyonik sıvıların termal kararlılıkları, olağanüstü büyük stabilizasyondan kaynaklanır [23]. Ancak daha düşük sıcaklıklarda ayrışabilen iyonik sıvılar da bulunmaktadır. İçeriğinde fosfor ihtiva eden iyonik sıvıların termal açıdan kararlılıkları, azot bulunduranlara göre çok daha düşüktür. Örneğin, fosfor içeren iyonik sıvılar tek basamakta tamamen uçucu ürünlere ayrışırken, azot içeren iyonik sıvılar tamamen ayrışamaz ve kalıntı oluşturur [28].

2.2.8. Viskozite

İyonik sıvıların akmaya karşı gösterdikleri istemsizlik yani viskoziteleri mühendislik açısından, difüzyon gibi taşıma özelliklerini etkileyebilmekte ve katalitik uygulamalarda sorun yaratabilmektedir. Ayrıca viskozite karıştırma, pompalama işlemlerinde önemli bir etki göstermektedir. İyonik sıvıların viskozitesini belirlemede Coulomb kuvvetleri önemli etkiye sahipken, Van der Waals etkileşimleri ile hidrojen bağlarının da etkisi bulunmaktadır. İyonik sıvıların viskozitesi, geleneksel organik çözücüler ile kıyaslandığında iki üç kat daha yüksek değere sahiptir. İyonik sıvıların 20-25 °C sıcaklıktaki viskozite değerleri 66-110 cP arasında değişebilmektedir. Daha düşük viskoziteye sahip iyonik sıvıların tasarlanması için çalışmalar hala devam etmektedir [29].

İyonik sıvıları oluşturan anyonların yapısal özellikleri de viskozitelerini etkilemektedir. Anyonun yapısındaki güçlü bir yük delokalizasyonu, hidrojen bağına dayalı moleküler etkileşimlerin zayıflamasına neden olarak iyonik sıvıların viskozluğunu düşürücü etki yapmaktadır. Örneğin [EMIM] bazlı iyonik sıvılar incelendiğinde viskozitelerinde $[\text{EtSO}_4]^-$ anyonundan $[\text{NTf}_2]^-$ anyonuna ve $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ anyonuna doğru bir düşüş gözlenmiştir. İyonik sıvılar içerisinde $[\text{EtSO}_4]^-$ anyonu içerenler, molekülleri hidrojen bağları ile bir arada tutulduğundan en yüksek viskoziteye sahiptirler. $[\text{NTf}_2]^-$ içeren iyonik sıvılarda ise daha düşük viskozite görülür. Çünkü $[\text{NTf}_2]^-$ anyonunun orta mol kütlesine ve yük delokalizasyonuna sahip olması viskoziteyi düşürmektedir. $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ içerenler ise $[\text{NTf}_2]^-$ içerenlere kıyasla daha düşük viskoziteye sahiptirler. Viskozitelerindeki düşüş molekül boyutu ve düşük molekül ağırlığı ile açıklanabilir [29]. [EMIM] içeren bazı iyonik sıvıların atmosfer basıncı altında viskozite değerleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Atmosferik basınç altında [EMIM] bazlı iyonik sıvıların viskozite (η) değerleri [29]

Sıcaklık	[EMIM][EtSO ₄]	[EMIM][NTf ₂]	[EMIM][N(CN) ₂]
T / K	η / mPa · s	η / mPa · s	η / mPa · s
273,15	458,3	99,2	52,1
278,15	315,9	75,7	-
283,15	224,0	60,1	33,8
293,15	125,4	38,6	22,8
303,15	77,8	27,1	15,4

2.2.9. Yoğunluk

İyonik sıvıların yoğunluk değerleri, genellikle 1-1,6 g/cm³ aralığında değişkenlik göstermektedir. İyonik sıvıların yoğunlukları su ve organik çözücülere kıyasla daha yüksektir [12].

2.2.10. Yüzey gerilimi

İyonik sıvılar için yüzey gerilimleri, polar çözücü olan suya (73 mN/m) kıyasla daha düşük bir değerde olsa da, geleneksel çözücülerinkinden (örneğin hekzan, 18 mN/m) biraz daha yüksek değere sahiptir. Anyonun türü ve boyutu iyonik sıvıların yüzey gerilimi üzerinde en büyük etkiye sahiptir. Anyonun boyutu arttıkça azalır: [BF₄]⁻>[PF₆]⁻>[CF₃SO₃]⁻>[TFSI]⁻ Katyonun etkisi gözlemlenebilir ancak oldukça küçüktür. Katyondaki alkil sübstitüentinin uzaması yüzey gerilimini düşürür [30].

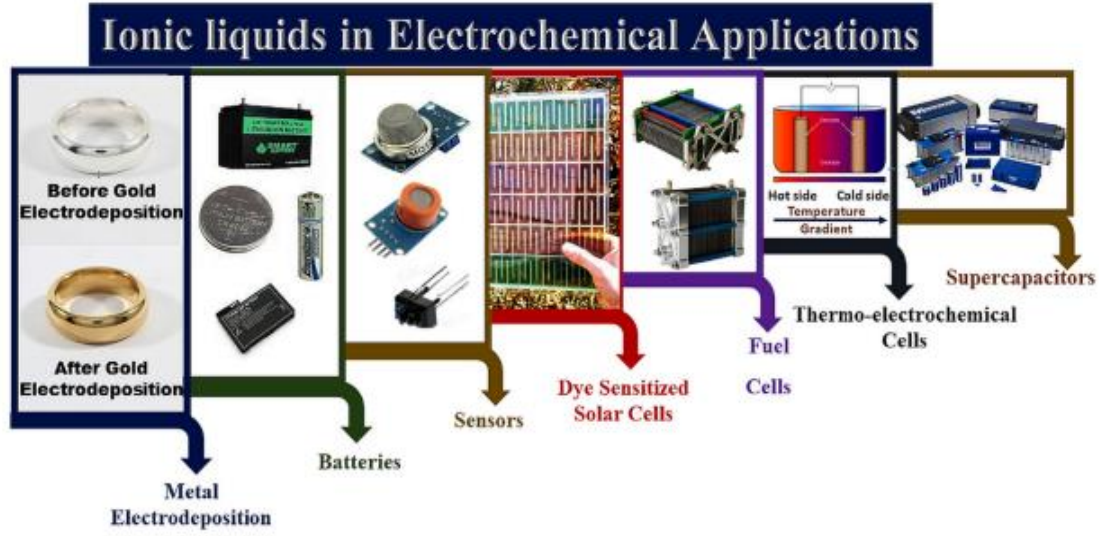
2.3. İyonik Sıvıların Uygulamaları

İyonik sıvıların uygulama alanları maddeler halinde belirtilmiştir.

2.3.1. Elektrokimyasal uygulamalarda iyonik sıvılar

İyonik sıvılar, uçucu olmama ve yüksek iyon iletkenliği gibi özgün özellikleri nedeniyle elektrokimya alanında büyük ilgi görmektedir. Bu temel özelliklerinden dolayı Şekil 2.8’de gösterildiği gibi metal elektrodpozisyonunda (kaplamacılığında) ve piller, sensörler, boyaya duyarlı güneş pilleri, yakıt hücreleri, termo-elektrokimyasal hücreler,

süper kapasitörler gibi çeşitli enerji depolama cihazlarında kullanılabilecek güvenli elektrolitler olarak kabul edilmiştir [31].



Şekil 2.8. İyonik sıvıların elektrokimyasal uygulamaları [31]

2.3.2. Katkı maddesi olarak iyonik sıvılar

İyonik sıvılar, yağlama maddesi olarak kullanılabilmekte, fakat maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle saf yağlayıcılar olarak kullanımları sınırlıdır. Ancak aşınmayı, sürtünmeyi ve oksidasyona karşı direncini düşürerek geleneksel yağların yağlama performansını iyileştirmek amacıyla katkı maddesi olarak kullanılabilirler [32].

Çeşitli işlemlerde kullanılan metallerin su varlığında meydana gelebilecek oksidasyonlarını engelleyerek, metallerin korozyonunu kontrol etmek için korozyon önleyiciler olarak görev yapabilirler [33].

İyonik sıvıların yapılarına uzun alkil zincirleri ilave edilerek yüzey aktif madde olarak kullanılabilirler. Teorik olarak mevcut 10 iyonik sıvı arasında, baş gruplarında dört karbon atomundan daha uzun alkil zincirine sahip olanlar (örneğin, piridinyum, imidazolyum, pirolidinyum, morfolinyum) yüzey aktif davranışları açısından incelenmiş ve yüzey aktiflikleri yüksek olan iyonik sıvılar olarak kabul edilmiştir [34].

Bir malzemenin esnek, bükülebilir ve daha yumuşak olmasına veya plastiklik derecesinin artmasına katkıda bulunan maddeler olarak kabul edilebilirler. Saf selüloz, bazı polimerler, nişasta gibi malzemeler için de plastikleştirici olarak kullanılabilirler [35].

Şeyl (Shale=kil) oluşumlarındaki kil şişmesi, petrol ve gaz sondajı esnasında su bazlı sondaj sıvıları nedeniyle ortaya çıkan önemli bir zorluktur. Kil mineralleri su ile temas ettiğinde şişer, bu da sondaj sürecinde tıkanmalara, sıvı ve verim kaybına yol açar [36]. Örneğin, farklı alkil zincirlerine sahip imidazolyum iyonik sıvılar, montmorillonitin (MMT'nin) su ile etkileşimini azaltarak şişmesini engellemek amacıyla kullanılabilirler [37].

2.3.3. Ekstraksiyon ve ayırma işlemlerinde iyonik sıvılar

Ekstraksiyon ve ayırma işlemleri, analitik numunenin karmaşıklığını azaltmak için bilimin her alanında gereklidir [14]. Karışımlardaki farklı bileşenlerin çeşitli çözücüler içerisinde farklı çözünürlük özelliklerine göre dağılması ve bileşenlerine ayrılması olarak kabul edilebilir. Geleneksel ekstraksiyon ve ayırma yöntemleri uzun işlem süreleri, düşük verimlilik ve fazla organik çözücü kullanımı gibi dezavantajlara sahiptir. Bu sebeple daha verimli, hızlı ve çevreci alternatif yöntemlere ihtiyaç vardır [38].

Mikro-ekstraksiyon: Ekstraksiyon fazının numune hacmine göre çok küçük olduğu ekstraksiyon tekniği mikroekstraksiyon olarak adlandırılır. İyonik sıvılar sıvı formlarının yanı sıra immobilize formlarıyla da çeşitli mikroekstraksiyon tekniklerinde başarıyla kullanılmıştır [39]. Örneğin, 1-bütıl-3-metilimidazolyum bis(triflorometilsülfo nil)imid ve tri-heksiltetradesilfosfonyum klorür gibi iyonik sıvılar kullanarak kobalt (II), mangan (II), nikel (II) and lityum (I) iyonları gibi kıymetli metallerin geri kazanımı sağlanmıştır [40].

Biyokütle ekstraksiyonu: İyonik sıvılar biyokütle ekstraksiyonu için etkili ve seçici çözücülerdir. *Talaromyces amestolkiae* mantarından elde edilen doğal kırmızı renklendiricilerin hücre içinden etkili olarak geri kazanılmasında çözücü olarak imidazolyum bazlı iyonik sıvılar, özellikle de 1-alkıl-3-metilimidazolyum klorür ([Cnmim]Cl) iyonik sıvı sulu çözeltisi kullanılır [41].

Selülozik yapıların çözünmesi: İyonik sıvılar, biyoyakıt üretiminde odu ve selüloz gibi biyolojik materyallerin çözünmesinde gösterdikleri yüksek etkinlik ile 'yeşil' çözücüler olarak büyük potansiyel taşımaktadırlar. Bitki biyokütlesinden selüloz ve lignin gibi bileşenleri ayırmak için 1-bütıl-3-metilimidazolyum asetat ([bmim]OAc) ve 1-bütıl-3-metilimidazolyum metil sülfat ([bmim]MeSO₄) iyonik sıvıları kullanılmıştır [42]. Ayrıca ligninin ahşaptan seçici olarak ekstraksiyonu için protik iyonik sıvı 1-metilimidazolyum

klorürün de etkili bir şekilde kullanılması önerilmiştir. İyonik sıvılar, selüloz, lignin ve lignoselüloz gibi biyolojik kaynakların çözünmesi ve işlenmesinde kullanılarak fosil kaynaklara olan bağımlılığın azaltılmasında etkili bir yol sunar [43].

Su arıtım teknolojileri: İyonik sıvılar, sudan çeşitli bileşenleri arındırma yeteneğine sahip olduğundan su arıtma teknolojilerinde etkin bir şekilde kullanılabilir [44]. Endüstriyel alandaki çalışmalarda fenol içeren bileşikler suların yaygın kirleticileridir. İmidazol bazlı iyonik sıvılar, fenoller için iyi bir arındırıcıdır [45].

İleri düzey petrol geri kazanımı: Petrolü rezervuar gözeneklerine hapseden kapiller kuvvetlerin azaltılması amfifilik bileşiklerin eklenmesiyle sağlanmaktadır. Amfifilik bileşikler, geleneksel yüzey aktif madde veya yüzey aktif iyonik sıvı olabilir. Yüzey aktif iyonik sıvılar geleneksel yüzey aktif maddelere göre geniş sıcaklık aralığında sıvı yapıda olmaları, daha yüksek viskoziteye sahip olmaları ve çok kararlı yapılar oluşturmaları gibi sayısız avantajları nedeniyle, gelişmiş petrol geri kazanım tekniklerinde yüzey aktif maddelerin yerine kullanılmaktadır [46-47].

2.3.4. Analitik uygulamalarda iyonik sıvılar

Analitik uygulamalar, maddenin yapısı ve bileşimi hakkında bilgi edinmekle ilgilenen tüm süreçleri içerir. İyonik sıvılar, gaz kromatografisi, kütle spektroskopisi ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi gibi analitik uygulamalarda kullanılmaktadır.

Gaz kromatografisi kolonları: Gaz kromatografisi (GC), bir numune karışımındaki çeşitli kimyasal bileşenleri ayırmak ve analiz etmek için kullanılan analitik bir tekniktir. İyonik sıvılar, benzersiz özellikleri nedeniyle gaz kromatografisi kolonlarında sabit faz olarak kullanılabilir. Geleneksel kolonlara kıyasla daha iyi seçicilik sunan iyonik sıvı kolonların karmaşık örneklerde bulunan çeşitli analitlerin analizi ve ayrıştırılması için yüksek sıcaklıklarda su ve oksijen varlığında kararlı olduğu belirlenmiştir [48]. Kendine özgü seçicilikleri ve yüksek inertlikleri nedeniyle, iyonik sıvı bazlı kolonlar doğal ürün alanında tek ve çok boyutlu gaz kromatografisi ve preparatif gaz kromatografisinde çeşitli uygulamalarda kullanılmış ve sulu çözeltilerde dâhil olmak üzere karmaşık örneklerin kapsamlı analizine ve zorlu bileşik çiftlerinin ayrılmasına yardımcı olmuştur. İyonik sıvı tabanlı kolonların gıda ve doğal ürünlerin elde edilmesinde de geniş bir uygulama yelpazesinde kullanıma sahip olup, yakın gelecekte de rutin kullanım için umut vermektedirler [49].

Geleneksel sıvı sabit fazlar kullanılarak ayrılması zor olan fenol, kateşol ve hidrokinon içeren kompleks karışımların ayrılması için yüksek termal kararlılıkları nedeniyle dikatyonik kinolinyum iyonik sıvıları kullanılmıştır. Kinolinyum IL'ler ile GC'de kullanılan diğer IL'ler arasındaki önemli yapısal fark, katyonun yoğunlaşmış bir aromatik yapı içeriyor olmasıdır [50]. Kromatografik sabit faz olarak triheksil(tetradesil)fosfonyum klorür [P666(14)][Cl], kullanılmış ve bu fazın performansı çeşitli test karışımlarında bulunan çeşitli analitlerin tatmin edici bir şekilde ayrılmasını sağlamıştır [51].

Kütle spektrometrisi (MS) için matriksler: Kütle spektrometrisi (MS), biyomoleküller, fosfolipitler, proteinler gibi karmaşık yapıları moleküllerin kimyasal bileşimlerini belirlemek ve analiz etmek için yararlanılan etkili bir tekniktir. Kütle spektroskopisinde kullanılan matrikslerde iyon oluşumuna katkıda bulunan iyonik sıvılar kullanılabilir. Kütle spektrometrisi için geleneksel olarak kullanılan matriksler, daha fazla ölçüm süresi sınırlamasına sahip düşük moleküler ağırlıklı kritikal bileşiklerdir. Bu nedenle iyonik sıvı matriksleri, kütle spektrometrisi gibi analiz tekniklerinde yüksek hassasiyet, çözünürlük ve ürün oluşumunu artırmak amacıyla etkili bir alternatif olarak kullanılabilir [52]. Örneğin, beyin dokusunda bulunan gangliosidlerin büyük bir hassasiyetle doğrudan tespiti için iyonik sıvı matriksi kullanılmıştır [53].

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) için sabit faz: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), kompleks karışımlardaki bileşenlerin ayrılmasını sağlamak için kullanılan yüksek hassasiyete sahip bir analiz yöntemidir. İyonik sıvı ile modifiye edilmiş ambalaj malzemeleri, yüksek performanslı sıvı kromatografisinin sabit fazları olarak kullanılmaktadır. Monodispers (homojen boyutlu) gözenekli polimerik iyonik sıvı mikroküreleri, HPLC sistemlerinde çeşitli bileşiklerin başarılı bir şekilde ayrılmasında sabit faz olarak kullanılmaktadır. Bu mikroküreler, ters faz sıvı kromatografisi (RP-LC) modunda benzen ve türevlerini, hidrofilik etkileşim kromatografisi (HILIC) modunda ise nükleositler ve alkaloidler gibi hidrofilik bileşenleri ayırmada etkili olmuştur [54]. Daha yüksek ayırma performansı ile çeşitli numune türlerinin ayrılması için kullanılabilecek çok modlu alıkoyma özelliklerine sahip imidazolyum iyonik sıvı fonksiyonlu poli(kinin)-modifiye silika sabit fazı sentezlenmiştir [55]. Gözenekli silika üzerine bağlanmış imidazolyum iyonik sıvılardan türetilmiş karbon noktaları sentezlenmiş ve bazların, nükleozitlerin, amino asitlerin, sakkaritlerin ve ginsenositlerin ayrılmasında mükemmel verimlilik sağlanmıştır. Metilimidazol ile modifiye edilmiş silika ve aminopropil ile

modifiye edilmiş silikaya kıyasla gözenekli silikalarda daha iyi hidrofilik kromatografik performans gözlemlenmiştir [56].

2.3.5. İleri malzemelerde iyonik sıvılar

Önemli ölçüde geliştirilmiş ve geleneksel malzemelere göre birçok avantaj sağlayan, yeni özellikler sergileyen herhangi bir malzeme ileri malzeme olarak kabul edilebilir. İyonik sıvılar aşağıda açıklandığı gibi sıvı kristallerin, yapay kasların ve termal enerji depolama cihazlarının performansını artırmada önemli etkiye sahip olduğundan gelişmiş malzemeler alanında sınıflandırılmaktadır.

Sıvı kristaller: Geleneksel sıvılar ile katı kristaller arasında özelliklere sahip özel maddelerdir. Sıvı gibi akışkanlık gösterirken, belirli bir dereceye kadar katı kristallerde olduğu gibi düzenli bir yapıya sahiptirler. Bu kristaller, sıvı kristal ekranlar, elektro-optik cihazlar gibi çeşitli alanlarda uygulanabilir.

Yapay kaslar: Yapay kaslar veya aktüatörler, sertliklerini değiştirebilen, sıcaklık, basınç veya voltaj değişikliğinde uyarana yanıt olarak kasılma veya genişleme geçirebilen doğal kasları taklit edebilen malzemelerdir. İyonik polimer metal kompozitler (IPMC'ler), biyolojik sistemlerden ilham alarak yumuşak robotik teknolojisinde aktüatörler ve sensörler geliştirmek için büyük bir potansiyel sunmaktadır. Sulu ortamlarda kullanıma uygunlukları, düşük voltajlarda (<5 V) çalışabilmeleri, büyük deformasyon kapasitesine sahip olmaları ve minyatürleştirme kapasiteleri, onları biyomimetik yumuşak robotik sistemlerde kullanılmak üzere tasarlanmış eşsiz adaylar haline getirmektedir [57].

Termal enerji depolama cihazları: Büyük miktarda ısı enerjisini depolayabilen ve gerektiğinde kullanılmasını sağlayan sistemler termal enerji depolama cihazları olarak nitelendirilir. Depolanan enerji, ısıtma veya soğutma uygulamalarının yanı sıra binalarda ve endüstriyel süreçlerde kullanılabilen güç üretim sistemlerinde de kullanılabilir. Bazı iyonik sıvılar birleşme esnasında gizli yüksek füzyon ısı salınımı yaparlar. Bu özellikleri sağlayan iyonik sıvılar da termal enerji depolama için potansiyel adaylar haline gelmektedirler [58].

2.3.6. Çevre korumada iyonik sıvılar

İyonik sıvılar, çevrenin çeşitli tehlikeli gazlardan korunmasına, hava kirliliğinin ve küresel ısınmanın azaltılmasına yol açan çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır.

Karbon yakalama: Farklı sektörlerden, otomobillerden ve diğer kaynaklardan salınan karbondioksit (CO_2), küresel ısınmaya neden olmaktadır. Bu sebeple, atmosferdeki karbondioksiti etkili bir yolla yakalayıp, depolayarak kullanılabilir hale getiren gelişmiş bir teknolojiye ihtiyaç duyulmaktadır. Örneğin, biyoyumlu kolin bazlı amino asit iyonik sıvıları, yani kolinyum glisinat, kolinyum alaninat ve kolinyum valinat çeşitli sıcaklıklarda ve 4 bar'a kadar basınçlarda kuvars kristal mikrobals kullanılarak karbondioksit gazının sorpsiyonunda yüksek performans göstermektedir [59].

Nükleer atıkların arıtılması: Nükleer enerji üretimi, nükleer araştırma, nadir toprak madenciliği vb. birçok faaliyet esnasında meydana gelen nükleer atıkların tehlikeli özellikleri nedeniyle bertaraf edilmesi son derece hassas bir işlemdir. Nükleer atıklar, solvent ekstraksiyonu ile iyonik sıvıların özütleyici olarak kullanılmasıyla arıtılabilir. Oda sıcaklığındaki iyonik sıvılar nadir toprak elementlerinin, lantanitlerin ve aktinitlerin geri kazanımı için ekstraksiyon ortamı olarak kullanılabilir [60].

Yakıt arıtma: Fosil yakıt sektörlerinden salınan sülfür ve nitrojen bileşiklerinin sebep olduğu atmosferik kirliliği azaltmak için koruma ve denetim önlemleri alınmalıdır. İyonik sıvılarda katyonların kükürt giderme verimliliği anyonlarına kıyasla daha yüksektir [61].

Yeşil uygulamalar: Biyoyakıt eldesinde selüloz ve odun gibi maddelerin çözünmesini sağlamada çevre dostu yeşil çözücüler kullanılmaktadır [62]. İlaç çözünürlüğü ve geçirgenliği artırmakla beraber ilaç nano taşıyıcılarının kontrollü olarak hazırlanmasında ortam veya fonksiyonel ajan olarak da kullanılabilirler [63]. Ayrıca iyonik sıvıların termoplastik nişasta, kompozit filmler, katı polimer elektrolitler, nanopartiküller ve ilaç taşıyıcıları gibi çeşitli nişasta bazlı malzemeler geliştirmek amacıyla nişastanın çözünmesi, plastikleştirilmesi ve türevlendirilmesi için sentetik polimerlere kıyasla daha ideal ortamlar olduğu da düşünülmektedir [64].

2.3.7. İyonik sıvı kristaller

İyonik sıvı kristaller (ILC'ler), sıvı kristaller (LC'ler) ve iyonik sıvılar (IL'ler) arasındaki özelliklerin birleştirilmesiyle ortaya çıkan bir hibrit materyal sınıfıdır. Bu bileşiklerin özel özellikleri, hem sıvı kristallerin (örneğin, anizotropik yapıları, akışkanlıkları ve kendi kendine birleşme özellikleri) hem de iyonik sıvıların (iyonik karakterleri, dinamik fiziksel ve kimyasal yapıları) birleşiminden kaynaklanır. ILC'ler genellikle kovalent bağlar ile

birbirine bağılı bulunmayan anyonları ve katyonları içerir. Bu moleküller, iyonik sıvılarda yaygın olan anyonlara ve katyonlara dayalı bu bileşiklere uzun alkil zincirleri eklenerek tasarlanır. Bu tasarım, ILC'lere özgün özellikler kazandırır. Böylece hem sıvı kristallerin düzenli yapısal özelliklerini hem de iyonik sıvıların yüksek iyonik iletkenlik gibi özelliklerini bir arada bulundurur [65].

Özet olarak iyonik sıvı kristaller, sadece anyon ve katyonlardan oluşan, hem sıvı hem de kristal özellik gösteren özel malzemelerdir. İlk ILC'ler 1938 yılında keşfedilmiş olsada, sahip oldukları eşsiz özellikler son yıllarda iyonik sıvılara olan ilginin artmasını sağlamıştır. Termotropik ILC'ler, sıvı kristallerin dinamik moleküler düzeni, kendi kendine bir araya gelme yeteneği ve anizotropik fiziksel özellikler gibi karakteristik özellikleri ile iyonik sıvıların iyonik iletkenlik ve ayarlama gibi avantajlarını bir arada taşıyan büyüleyici malzemelerdir [67].

2.4. Metallerin Kullanım Alanları

Metaller, işlevleri ve kimyasal özellikleri bakımından çeşitlilik gösteren heterojen bir element grubudur. Periyodik tablodaki geçiş elementleri sınıfına aittirler. Atom numaraları 92 ile 222 arasında olup, özgül ağırlıkları 5 g/cm^3 'ten fazla olan elementlerdir [68,69]. Metaller, çeşitli endüstri alanlarında ihtiyaç doğrultusunda geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Bunlardan bazıları aşağıdaki gibi sıralanabilir [70,71].

- Demir-çelik sanayisi,
- Porselen ve cam üretimi,
- Pil ve batarya üretimi,
- Fotoğrafçılık endüstrisi,
- Otomotiv teknolojisi,
- Kurşun üretim prosesleri,
- Alaşım üretimi,
- Katalizörler.

Ancak yaşamsal öneme sahip olanlarının da belirli derişimlerde canlı vücudunda bulunmaları metabolik olaylar için önem arz etmektedir. Dolayısıyla da bunların besin yolu ile düzenli olarak alınması gerekir. Örneğin Cu, insan ve hayvan vücudunda kırmızı kan hücrelerinin üretilmesinde, yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarında önemli

etkiye sahiptir [72]. Bazı metallerin insan sağılığı üzerindeki olumsuz etkileri Çizelge 2.3'te belirtilmiştir.

Metaller çevre kirliliğindeki büyük etkenlerden biridir. Farklı kaynaklar ile atmosfere salınan metaller toprağı, sulara ve yeraltı sularına karışarak ekolojik denge üzerinde olumsuz etkileri de yadsınamaz. Farklı endüstriyel faaliyetlerden atmosfere yayılan bazı metallerin kullanım alanları aşağıdaki Çizelge 2.4'te belirtilmiştir [4].

Çizelge 2.3. Metallerin insan sağılığı üzerindeki olumsuz etkileri [73]

Metaller	Sistem/Organ	Metal Etkisi
Hg, Pb	Merkezi Sinir Sistemi	Beyinde hasar ve sinir sistemi fonksiyonlarında azalama
Cd	Böbrek	Glomerüler yapıların hasarı
Hg	Üretim Sistemleri	Düşük gebelik
Pd, Cd	Kan dolaşımı	Kan hücrelerinin üretiminin azalması /Anemi
Cd, Hg, Zn, Cu	Sinir Sistemi	Anfizem/Hücre aralarındaki lifli bağ dokunun artması /Bronşit /Solunum yolları iltihabı /Akut zehirlenmeler
Hg, Cu	Beyin	Deformasyon /Şekil bozukluğu
Cd	Akciğer	Köyü huylu tümör /Neoplazm
Cd, Se, Zn	İskelet	Osteomalazi /Dişlerde çürüme /Kas ağrıları
Cd	Kromozom	Kromozomal bozukluklar

Çizelge 2.4. Farklı alanlardaki metallerin kullanımı [4,74]

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor Alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik Sanayi	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

2.5. Çalışması Yapılan Cu Elementi ve Önemi

Bu bölümde, Cu^{2+} iyonunun doğada bulunuşu, kullanım alanları, canlı organizmalar üzerindeki etkisi, kimyasal yapısı ve uzaklaştırma yolları gibi konularda genel bilgiler verilmiştir.

2.5.1. Bakır (Cu) metali

Periyodik sistemde 1B grubu geçiş metalleri içerisinde bulunan, atom numarası 29 olan ve doğada yaygın olarak bir elementtir. Bakır, M.Ö. 8000 yılından bu yana varlığı kabul edilmiş, kırmızı renkli, kolaylıkla işlenebilen bir metaldir [75].

Cu, bakterilerden bitkilere ve memelilere kadar organizmalarda hücre büyümesi, farklılaşması ve hayatta kalması için kritik olan çok çeşitli enzimler için temel bir kofaktördür. Ayrıca bakırın biyokimyasal katalitik güç sağlayan redoks kimyası, hücrel toksin olarak potansiyelinin de temelini oluşturur [76].

Cu, besin maddeleriyle, içme suları ile veya solunum yolu ile vücuda alınabilir. Vücutta Cu^{1+} ve Cu^{2+} iyonik formlarında bulunabilir. Yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinde kolaylıkla elektron alıp-verbildiği için önemli bir elementtir.

Cu, beyin, böbrek, karaciğer gibi organlara zarar verebilmektedir. Fark edilmeden yiyecek ve içeceklere karışması ile veya direkt olarak vücuda alınması sonucu toksik etki yaparak zehirlenmelere sebep olabilir. Hatta alınan doz miktarına bağlı olarak koma veya ölümler gerçekleşebilir [4].

İçme sularındaki Cu derişimi ABD Çevre Koruma Ajansı (US-EPA), 1991 yılında 1,3 mg/L olarak kabul etmiş olmasına rağmen, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) şu anda 2 mg/L değerini referans değer olarak almaktadır [77-78].

2.5.2. Metallerin gideriminde kullanılan yöntemler

İnsan sağlığı ve suda yaşayan canlıların yaşamsal fonksiyonları için gerekli ve toksik olan metallerin arındırılmasında birçok metot kullanılmaktadır. Fotokataliz, koagülasyon, filtrasyon, ters ozmos, iyon değişimi ve adsorpsiyon en yaygın olarak kullanılan metotlardır [79].

Fotokataliz, diğer arındırma yöntemlerine göre oldukça gelişmiş bir oksidasyon işlemidir. TiO_2 (titanyum oksit), ZnO (çinko oksit), CeO_2 (sezyum oksit), CdS (kadmiyum sülfür), ZnS (çinko sülfür) gibi fotokatalitik aktiviteleri bilinen yarı iletken maddeler kullanılarak fotokatalitik işlemler gerçekleştirilir [80-81].

Koagülasyon, duyarlı pH ortamında topak oluşumunu sağlayıcı maddelerin suya ilave edilmesi ile kolloid yapılı veya askıda kalan maddeler ile bir araya gelerek yüzdürülmesi ile ayrılmasını kapsar [82].

Filtrasyon yöntemi, kolloid yapılı maddelerin sulu ortamdan uzaklaştırılarak su arındırma işlemlerinde kullanılır. Arıtma işlemleri esnasında açığa çıkan kil, kolloid yapılı maddeleri veya çökeltileri, çeşitli mikroorganizmaları, suyun sertliğini gidermede yararlanılan kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) ve magnezyum hidroksit ($Mg(OH)_2$) gibi çökeltilerinin uzaklaştırılmasında yararlanılmaktadır [83].

Ters osmoz, basınç uygulayarak itme kuvvetinin etkisi ve yarı geçirgen bir (zar) membran yardımı ile su içerisinde mevcut istenmeyen zararlı bileşenlerin filtrelenerek ayrıştırılmasıyla içme suyu hatta saf su elde edilmesinde kullanılan bir teknolojidir. Deniz suyunun arıtılıp tatlı su elde edilmesinde, endüstriyel tesislerde açığa çıkan suların arıtımında, içme suyu arıtımı gibi çeşitli amaçlar ile faydalanılmaktadır [84].

İyon değişimi ile ayırma işlemi, ayırmanın yapılacağı ortamda bulunan anyon ve kation iyonlarının çözeltiden iyonik yükler bulunduran metal iyonları ile elektrostatik etkileşimler yardımıyla adsorbe edilip, fonksiyonel grup halinde katıya tutunup ayrılması temeline dayanmaktadır [85].

Adsorpsiyon, herhangi bir sıvı faz içerisinde konumlanmış atom, yüklü tanecik ya da moleküler yapıların diğer bir katı fazın yüzeyinde güçlü veya zayıf etkileşimler ile toplanması veya tutunması ile derişimlerinde farklılıklarının meydana gelmesi olarak ifade edilebilir. Hava ortamında veya su içerisinde bulunan organik ve kimyasal kirleticilerin aktif karbon gibi katı yüzeyinde adsorplanması ile havanın ve suyun arındırılmasında sıklıkla yararlanılan bir uygulamadır [86]. Adsorpsiyon işleminde adsorplanan türlere adsorban, yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen yani yüzeye tutunan maddeye ise adsorbent adı verilir [87]. Adsorpsiyon tür olarak üçe ayrılır: Fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iyonik adsorpsiyon.

- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış maddeler adsorban yüzeyine zayıf Van der Waals zayıf etkileşimleri ve fiziksel etkileşimler ile tutunur. Mol başına 810 kcal kadar düşük adsorpsiyon ısı ile gerçekleşir. İki yönlü tersinir denge söz konusudur. Basınç faktörünün azaltılması veya ısının yükseltilmesi ile fiziksel adsorpsiyon azalacağından geri dönüşüm sağlanabilir. Adsorplanmış tabaka birden fazla moleköl kalınlığına sahiptir [87].
- Kimyasal adsorpsiyonda, adsorban ve adsorbent arasında kimyasal etkileşimler ile tutunma söz konusudur. Hatta yüksek sıcaklıklarda tek yönlü gerçekleşebilen etkileşimler tek tabaka şeklinde de olabilir [88].
- İyonik adsorpsiyon, zıt elektriksel yüklere sahip olan adsorplanan ile adsorplayan yüzey arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleri ile oluşmaktadır. Çapı küçük olan ve elektriksel iyon yükü büyük olan iyonlar daha yüksek verimle adsorplanır [89].

2.6. Literatür Taraması

Wang ve arkadaşları (1998) serum içerisinde bulunan Cu^{2+} miktarını belirlemek amacıyla özel iki fazlı sıvı ekstraksiyon sistemini geliştirmiştir. Bu sistem, izopropil alkol (IPA), amonyum sülfat, amonyum tiyosiyaniür $[\text{IPA}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{NH}_4\text{SCN}]$ kullanılarak hazırlanmıştır. Çalışmada eklenen reaktifler sırasıyla; 4 mL IPA, 6 M 1 mL sülfirik asit, 2,5 M 1 mL amonyum tiyosiyaniür ve 5 g amonyum sülfattır. Bu bileşenlerin bir araya getirilmesi ile Cu^{2+} iyonlarının çözelti fazından ayrılarak ikili faz sistemine geçişi kolaylaştırılmış ve Cu^{2+} iyonunun nicel olarak ekstrakte edilerek geri kazanımı sağlanmıştır. Cu^{2+} geri kazanımında grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) kullanılmış ve geliştirilen bu yöntem ile oldukça hassas ölçümler yapılmıştır. Geliştirilen yöntemin LOD değeri 0,98 $\mu\text{g/L}$ olarak belirlenmiştir [90].

Dong ve arkadaşları (2009) 1-bütıl-3-metil imidazolyum hidrojen sülfat iyonik sıvısını kullanarak kalkopirit konsantresinin linç işleminde sıcaklık, iyonik sıvı konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Çözeltide bulunan iyonik sıvı derişiminin %10'dan %100'e arttırılması ile Cu liç veriminin de %52'den %88'e kadar arttığı belirlenmiştir. Aynı zamanda Cu ekstraksiyonunda 70 °C sıcaklık altında verimin oldukça düşük, 70-90 °C sıcaklık aralığında ise verimin de arttığı belirtilmiştir [91].

Lertlapwasin ve arkadaşları (2010) 1-bütıl-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik sıvısından yararlanarak sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile sulu ortamda bulunan Ni^{2+} , Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının karakterizasyonunu araştırmışlardır. 1-bütıl-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik sıvısı, 2-aminotiyofenol ligandı ile kompleksleştirilerek optimum koşullar belirlenmeye çalışılmıştır. pH optimizasyonunda Ni^{2+} ekstraksiyonu için 4-6 ve Pb^{2+} için 5 olarak, Cu^{2+} ekstraksiyonu için ise çözeltinin pH'sinden bağımsız olduğu bulunmuştur. Ni^{2+} , Cu^{2+} ve Pb^{2+} için optimum ekstraksiyon süreleri ise sırasıyla 120, 10 ve yaklaşık 30 dk olarak belirlenmiştir [92].

Rios ve arkadaşları (2012) imidazolyum ve amonyum bazlı iyonik sıvıları kullanarak HCl içeren sulu ortamdan Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının ekstraksiyonu üzerinde çalışmalar yapmıştır. Zenginleştirilmesi hedeflenen metal iyonlarının sıvı-sıvı ekstraksiyonu için iyonik sıvı bileşimi, metal iyonlarının derişimleri, sulu ortamdaki HCl derişimi gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Metiltrioktilamonyum klorür ($[MTOA^+][Cl^-]$) iyonik sıvısı kullanılarak sulu çözeltilerden Zn^{2+} , Cd^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının neredeyse tamamı uzaklaştırılmıştır. 1-metil-3-oktilimidazolyum tetrafloroborat ($[omim^+][BF_4^-]$) iyonik sıvısı ile Zn^{2+} ve Cd^{2+} 'nın ve Fe^{3+} ve Cu^{2+} 'ya göre seçici olarak ayrıldığı tespit edilmiştir. Ekstraksiyon işleminde 0,1; 1; 3 ve 5 M derişimli HCl ile çalışmalar yapılmıştır. HCl çözeltisinin derişiminin ekstraksiyon verimini önemli oranda etkilediği ve HCl derişimi arttıkça da verimin arttığı belirlenmiştir [93].

Rajabi ve arkadaşları (2014) çevresel su örneklerinde ihtiva eden Cu^{2+} , Co^{2+} ve Zn^{2+} gibi metal iyonlarının hassas olarak tespit edilmesi ve zenginleştirilmesi amacıyla ultrason destekli iyonik sıvı bazlı dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiş ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile analiz çalışmaları yapmışlardır. Zenginleştirme işleminde ekstraksiyon ve dağıtıcı çözücü ile birlikte; kompleks yapıcı madde konsantrasyonu, çözeltinin pH'si, tuzlama etkisi ve ekstraksiyon süresi gibi

parametrelerin optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Ekstraksiyon çözücüsü olarak 90 mg 1-heksil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat, dağıtıcı olarak 220 µL aseton, kompleks yapımında 0,04 M N,N'-bis(2-salisilaldiminato)-1,8-diamino-3,6-dioksaoktan ligandı, ortam pH'si 6,5 ve ekstraksiyon süresi 2 dk olarak optimizasyon koşulları belirlenmiştir. LOD aralığı 1,9-4,4 µg/L, doğrusal ölçüm aralığı 6-500 µg/L, ön deriştirme faktörü 50, zenginleştirme faktör aralığı 48-56 ve tüketim indeksinin 0,18-0,21 aralığında olduğu tespit edilmiştir [94].

Çetin tarafından (2014) gerçekleştirilen çalışmada çeşitli su örneklerinde bulunan Cu^{2+} iyonlarının zenginleştirilmesinde Kromo azurol S (CAS) ile doyurulmuş Amberlit XAD-1180 reçinesi kolon dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Analitik parametreler optimize edilmiş ve FAAS'de analizi gerçekleştirilmiştir. Cu^{2+} için parametre optimum koşulları; 50 mg kolon dolgu maddesi, ekstraksiyon süresi 3,5 dk, pH 6, elüent türü 1 M HNO_3 , örnek akış hızı 5,6 mL/dk, örnek miktarı 18 mL olarak belirlenmiştir. LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 1 ve 3,4 µg/L ve zenginleştirme faktörü 56 olarak bulunmuştur [95].

Rüşen ve Topçu (2017) 1-etil-3-metil-imidazolyum hidrojen sülfat (EmimHSO_4) iyonik sıvısını kullanarak anot çamurundan Cu geri kazanım verimliliğini ve geri kazanımı etkileyen çözücü konsantrasyonu, sıcaklık, süre gibi parametrelerin etkisini belirlemede Taguchi metodunu kullanarak, AAS ile analiz işlemleri gerçekleştirmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda Cu geri kazanımı için optimum koşullar; %60 iyonik sıvı konsantrasyonu, 95 °C sıcaklık, 2 sa süre ve katı/sıvı oranı 1/20 olarak belirlenmiştir. %50,16 oranında Cu geri kazanımı sağlanmıştır [96].

Aksoy (2017) yaptığı çalışmada, çeşitli su örneklerinde bulunan Cu^{2+} , Pb^{2+} , Au^{2+} ve Pd^{2+} zenginleştirilmesinde, ekstraksiyon çözücüsü olarak 1-hekzilpiridinyum hekzaflorofosfat iyonik sıvısı kullanarak dağıtıcı sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon yöntemi geliştirmiştir. Asetonitril, iyonik sıvıyı çözdüğünden dağıtıcı çözücü olarak kullanılmıştır. Örnek çözeltisinin pH'si, ditizon ligand miktarı, iyonik sıvı miktarı, örnek hacim miktarı gibi parametrelerin optimizasyonu yapılarak, FAAS ile tayin edilmiştir. pH 4, 0,25 mg ditizon ligandı, asetonitril dispersif çözücüsü, 70 mg 1-hekzilpiridinyum hekzaflorofosfat iyonik sıvısı, ekstraksiyon süresi 1 dk, 8 mL örnek hacim optimum koşulları ile çalışılmıştır. Gözlenebilme sınırı Cu^{2+} için 2,22 µg/L, Pb^{2+} için 2,48 µg/L, Au^{2+} için 3,21 µg/L, ve Pd^{2+} için 2,65 µg/L olarak bulunmuştur. %97 üzerinde geri kazanım sağlanmıştır [97].

Bostancı tarafından (2018) yapılan çalışmada, su örneklerinde bulunan eser miktardaki Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ve Co^{2+} metal iyonlarının seçici ekstraksiyonu için ikili sıvı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirilerek, FAAS’de analizleri gerçekleştirmiştir. Sıvı ikili faz sistemi, anyonu bromür olan üç farklı katyonik gruba sahip fosforyum, amonyum ve imidazolyum iyonik sıvıları ve inorganik tuz olarak dipotasyum hidrojen fosfat tuzu kullanılarak hazırlanmıştır. Cu^{2+} zenginleştirmesinde pH 7, 0,0005 M 8-hidroksikinolin (8-HQ) ligandı, 1 g K_2HPO_4 tuzu, 75 mg iyonik sıvı, faz oluşumuna katkı için Triton X-100 yüzey aktif maddesi için optimum miktar 100 mg olarak belirlenmiştir. LOD ve LOQ değerleri çalışılan metal iyonları için sırasıyla 11-17 ppb ve 44-54 ppb aralığında bulunmuştur. Geri kazanımın %85’in üzerinde olduğu belirlenmiştir [98].





3. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler

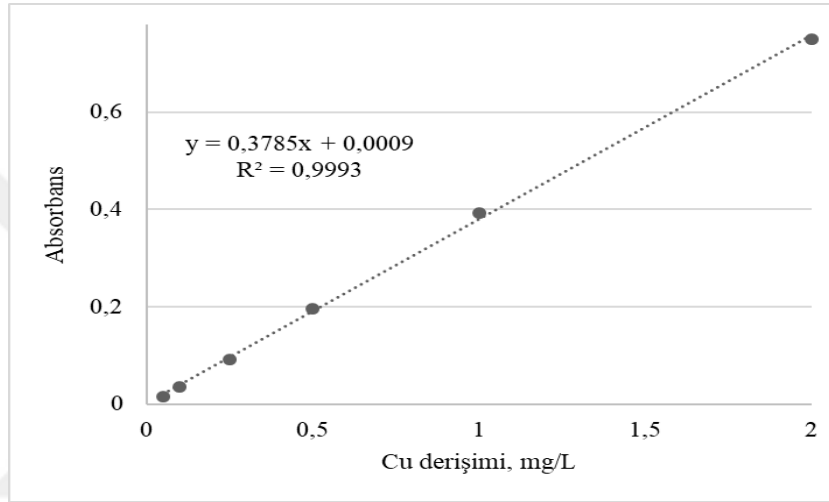
Metal iyonlarının analizi için alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS, Agilent marka 200 Series AA: 240FS Modeli) kullanılmıştır. pH ölçümleri, WTW marka pH 7310 pH metre ile ayarlanmıştır. Deneysel çalışmalarda hazırlanan numunelerin homojen karışımını sağlamak için WiseMix-VM-10 marka vortex, Faz ayrımını sağlamak için Bandelin marka ultrasonik su banyosu ile bearaber Hettich-Zentrifugen marka Universal 320R model santrifüj kullanılmıştır. Standart çözeltilerin alınmasında Isolab marka ayarlanabilir hacimli mikropipet (10-100 µL) kullanılmıştır. Ultra saf su eldesi için Elga marka Purelab Option-Q model ultra saf su cihazından, hassas ölçümlerin yapılabilmesi için Radwag marka (As 60/220 R2 model) analitik hassas teraziden yararlanılmıştır. Bunların yanı sıra beher, balon joje, baget, cam balon, damlalık, falkon, pipet, piset, spatül, mezür gibi sarf malzemeler de kullanılmıştır. Kullanılan diğer kimyasallar ve markaları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar ve markaları

Kimyasal	Marka
Standartlar 1000 ppm Certipure	MERCK
Cu 1000 ppm Standart	MERCK
NaOH	PANREAC QUIMICA SA
HCl (%37, d=1,19g/mL) EMSURE	MERCK
HNO ₃ %65 EMSURE	SİGMA- ALDRICH
KH ₂ PO ₄	MERCK
CH ₃ COOH (%95, d=05 g/mL)	MERCK
CH ₃ COONa	MERCK
Morin	MERCK
Triton X-100	MERCK

3.2. Çözeltilerin Hazırlanması

50 mg/L Stok Standart Hazırlama: NIST Cu standardı (1000 mg/L'lik) stok çözeltiden 50 mg/L'lik ara stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bu ara stok çözeltiden de 0,01-5 mg/L (0,01; 0,25; 0,05; 0,1; 0,5; 1; 2; 3 ve 5 mg/L) derişim aralığında standartlar hazırlanmıştır. Optimizasyon çalışmalarında ve deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere Cu^{2+} iyonu standartları analize kadar buzdolabında +4 °C derecede saklanmıştır. Yukarıda belirtilen şartlarda hazırlanan Cu standart çözeltisinin kalibrasyon grafiğı Şekil 3.1'de ve Cu^{2+} iyonunun geri kazanımında uygulanan FAAS parametreleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Cu^{2+} kalibrasyon grafiğı

0,01-5 mg/L aralığındaki derişimlerindeki Cu^{2+} standart çözeltilerine karşı, absorbans değerlerinin yer aldığı kalibrasyon grafiğı Şekil 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Analizi yapılan Cu^{2+} iyonu için uygulanan FAAS parametreleri

FAAS parametreleri	Cu^{2+}
Lamba akımı (mA)	4,0
Stil genişliğı (nm)	0,5
Dalga boyu (nm)	324,8
Hava akış hızı (mL/min)	13,5
Asetilen akış hızı (mL/min)	2,0

Morin Çözeltisi: 0,05 M (mol/L) 50 mL morin ($C_{15}H_{10}O_6$) hazırlanması: 0,80 g morin tartılarak 50 mL'lik balon jöjeye konulup, hacim çizgisine kadar metanol (CH_3OH) eklenerek 0,05 M 50 mL morin çözeltisi hazırlanmıştır.

0,1 M 1000 mL sodyum asetat (CH_3COONa) hazırlanması: 8,20 g sodyum asetat tartılarak 1000 mL'lik balon jöjeye konulup, hacmi 1000 mL olacak şekilde hacim çizgisine kadar saf su ilave edilerek hazırlanmıştır.

0,2 M 1000 mL potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4) hazırlanması: 27,2 g potasyum dihidrojen fosfat tartılarak 1000 mL'lik balon jöjeye konulup, hacmi 1000 mL olacak şekilde hacim çizgisine kadar saf su ilave edilerek hazırlanmıştır.

0,2 M 1000 mL sodyum hidroksit ($NaOH$) hazırlanması: 8 g sodyum hidroksit tartılarak, 1000 mL lik balon jöjeye konulup, hacmi 1000 mL olacak şekilde hacim çizgisine saf su ilave edilerek hazırlanmıştır.

0,1 M 1000 mL asetik asit (CH_3COOH) hazırlanması: 1000 mL'lik balon jöjeye 5,72 mL asetik asit alınıp, hacim çizgisine kadar saf su ilave edilerek hazırlanmıştır.

1 M 1000 mL hidroklorik asit (HCl) hazırlanması: 1000 mL'lik balon jöjeye 82,8981 mL hidroklorik asit alınıp, hacim çizgisine kadar saf su ilave edilerek hazırlanmıştır.

3 M 50 mL nitrik asit (HNO_3) hazırlanması: 50 mL lik balon jöjeye 18,38 mL %65'lik HNO_3 alınıp, hacim çizgisine kadar saf su ilave edilmiştir.

Tampon çözeltilerin hazırlanması: 1000 mL pH 4; 4,5; 5; 5,5; 6; 6,5 ve 7 tampon çözeltileri hazırlanmıştır. Her bir pH tamponu için kullanılan kimyasal maddelerin türü ve miktarı Çizelge 3.3 ve 3.4'te belirtilmiştir.

Çizelge 3.3. pH 4-6 aralığında tampon çözelti hazırlığı

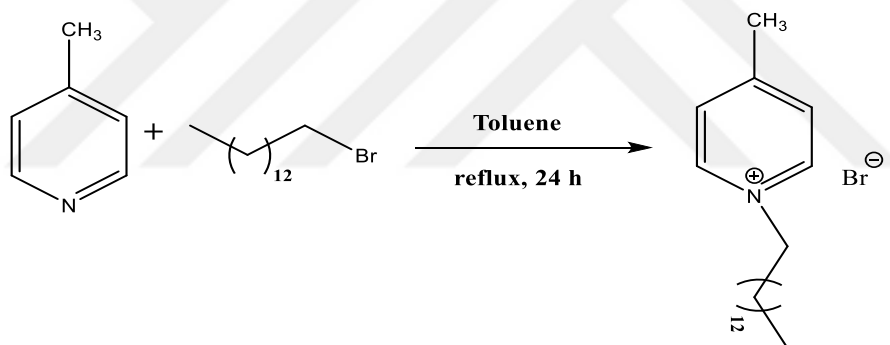
pH	0,1 M CH_3COOH hacmi (mL)	0,1 M CH_3COONa hacmi (mL)
4	847	153
4,5	602	398
5	357	643
5,5	204,6	795,4
6	52,2	947,8

Çizelge 3.4. pH 6-7 aralığında tampon çözelti hazırlığı

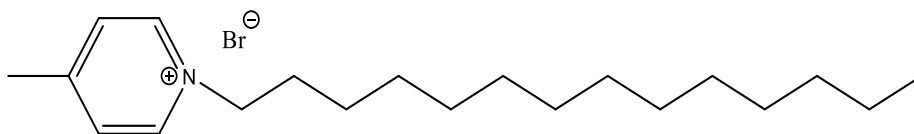
pH	0,2 M NaOH hacmi (mL)	0,2 M KH ₂ PO ₄ hacmi (mL)
6	28,5	971,5
6,5	76	924
7	148,15	851,85

3.3. 4-Metil-*n*-tetradesilpiridinyum bromür Bileşiğinin Sentezi

4-Metil-*n*-tetradesilpiridinyum bromür bileşiğinin sentezi için, 4-metilpiridinyum ve ilgili 1-tetradesil bromür, toluen çözücüsü içerisinde çözülüp, geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldıktan sonra reaksiyon sonlandırılmıştır. Reaksiyon oda sıcaklığına getirildikten sonra, döner buharlaştırıcı yardımı ile toluen çözücüsü uçurulmuştur. Ham ürün eter ile yıkandıktan sonra final ürünü katı halde, açık sarı renkli olarak, %95 verimle elde edilmiştir [5,99]. 4-Metil-*n*-tetradesilpiridinyum bromür bileşiğinin elde edilmesine ait reaksiyon şeması Şekil 3.2’de ve Şekil 3.3’te ise bileşiğin yapısı verilmiştir.



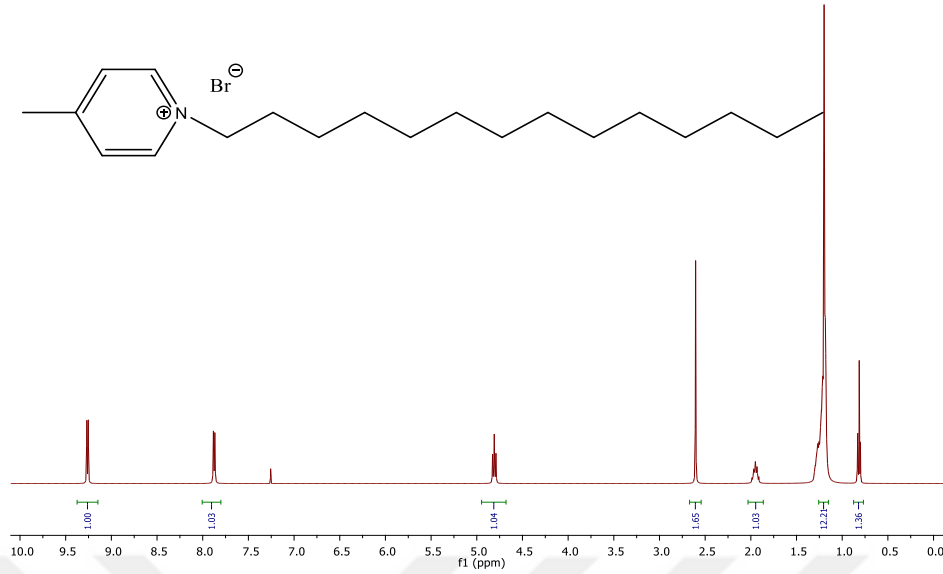
Şekil 3.2. 4-Metil-*n*-tetradesilpiridinyum bromür bileşiğinin elde edilmesindeki reaksiyon şeması [5,99]



Şekil 3.3. 4-Metil-*n*-tetradesilpiridinyum bromür bileşiğinin yapısı

Bileşiğin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır [5].

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.26 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H), 7.87 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H), 4.81 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.60 (s, 3H), 2.09 – 1.85 (m, 2H), 1.43 – 1.11 (m, 22H), 0.81 (t, *J* = 5.9 Hz, 3H).



Şekil 3.4. İyonik sıvı bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu [5]

3.4. Adsorbsiyon Miktarını Etkileyen Faktörlerin Optimizasyonu

İyonik sıvı ile Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyon çalışmasında önemli parametreler yani optimum koşullar belirlenirken uygulanan prosedür aşağıda sırasıyla sunulmuştur.

Genel prosedürde 50 mL'lik falkonda 50 mg/L Cu^{2+} iyonu çözeltisinden 0,1 mL, 0,05 M Morin ligandı çözeltisi ve 0,075 mL Triton X-100 çözeltisi, 25 mg iyonik sıvı (4-Metil-*n*-tetradesilpiridinyum bromür ($\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{BrN}$)) kullanılarak pH metre ile asitliği ayarlanmıştır. Başlangıç hacmi 20 mL, 4-7 pH aralığındaki tampon çözeltiler ile hazırlanan numuneler 30 s vorteks ile karıştırılıp ultrasonik banyoda 10 dk adsorpsiyona tabii tutulmuştur. Ardından santrifüjlenmiş ve dekante edilmiştir. Santrifüj tüpündeki kalıntı uygun elüsyon çözeltisi (pH taramasında 5 mL 1 M HCl kullanılmıştır) ile elüe edilmiş ve hem elüsyon hem de dekante edilen çözeltiler FAAS'de okunmuştur.

3.4.1 pH faktörün belirlenmesi

Optimum pH değeri belirlenirken 4; 4,5; 5; 5,5; 6; 6,5; 7 pH'de etkin olan ve Çizelge 3.3 ve 3.4'te belirtilen tampon çözeltiler kullanılmıştır. pH taramasında; 25 mg iyonik sıvı (4-Metil-*n*-tetradesilpiridinyum bromür ($\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{BrN}$)), 0,05 M morin ligandı, 0,075 mL Triton X-100 çözeltisi, 50 mg/L Cu^{2+} iyonu çözeltisinden 0,1 mL ve 4-7 pH aralığındaki tampon çözeltiler eklenerek 20 mL'lik hacimde çalışmalar yapılmıştır. Falkondaki karışım çözeltiler 30 s vorteks ile karıştırıldıktan sonra 10 dk ultrasonik banyoda

bekletilmiş ve 10 dk 6000 rpm’de santrifüjlenmiştir. Kalıntı faz ve sıvı faz (dekante) birbirinden ayrılıp ilk süzöntüler FAAS’de okunması için ayrı falkonlarda analize kadar 4 °C’de bekletilmiştir. Kalıntı üzerine 5 mL 1 M HCl çözeltisi ile elüe edilmiştir. İlk sıvı (dekante edilen) ve son sıvı (elüe edilen) FAAS’de okunmuştur. Elde edilen sonuçlar “BULGULAR VE TARTIŞMA” bölümünde verilmiştir.

3.4.2. Elüent türü ve derişimi taraması

Elüent türü ve derişimi belirlenirken 5 mL 1 M CH₃COOH; 0,1 M HCl; 0,5 M HCl; 1 M HCl; 0,1 M HNO₃; 1 M HNO₃ ve 3 M HNO₃ ile çalışılmıştır. Bölüm 3.4’te anlatılan genel prosedür uygulanarak belirlenmiş olan optimum pH değerinde (6,5 pH) elüent türü ve derişim taraması yapılmıştır. Aynı metot ile çöktürülen numuneden elde edilen katılar üzerine 5 mL elüsyön çözeltileri ayrı ayrı ilave edilerek elüe edilmiştir. Dekante edilen ve elüe edilen sıvılar FAAS’de okunmuştur. Elde edilen sonuçlar “BULGULAR VE TARTIŞMA” bölümünde verilmiştir.

3.4.3. Morin ligand taraması

Morin ligand miktarını belirlerken 0,05 M’lik çözeltiden 0,05-2 mL (0,05; 0,1; 0,25; 0,50; 0,75; 1; 1,5; 2) aralığında çalışma yapılmıştır. Deneysel prosedürde optimum pH (6,5 pH) ve elüet türü-derişimi (1 M HCl) belirlenmiştir. Aynı metot ile 30 s vortekslenen ve 10 dk ultrasonik banyoda bekletilen çözelti katı ve sıvı faz olarak ayrılmıştır. Elde edilen kalıntılar 5 mL 1 M HCl elüsyön çözeltisi ile elüe edilmiştir. Dekante edilen ve elüe edilen sıvılar FAAS’de okunmuştur. Elde edilen sonuçlar “BULGULAR VE TARTIŞMA” bölümünde verilmiştir.

3.4.4. İyonik sıvı miktar taraması

4-Metil-*n*-tetradesilpiridinyum bromür (C₂₀H₃₆BrN) miktarı belirlenirken 5, 10, 25, 50, 75 ve 100 mg ile optimum iyonik sıvı miktarı ile çalışılmıştır. Deneysel prosedürde optimum pH (6,5 pH), elüet türü-derişimi (1 M HCl) ve morin ligandı (0,05 M 0,5 mL) belirlenmiştir. Aynı metot ile 30 s vortekslenen ve 10 dk ultrasonik banyoda bekletilen çözelti santrifüjlenerek katı ve sıvı faz birbirinden ayrılmıştır. Sıvı faz FAAS’de okunmak üzere ayrılmıştır. Elde edilen kalıntı ise 5 mL 1 M HCl elüsyön çözeltisi ile elüe edilmiştir. Dekante edilen ve elüe edilen sıvılar FAAS’de okunmuştur. Elde edilen sonuçlar “BULGULAR VE TARTIŞMA” bölümünde verilmiştir.

3.4.5. Triton X-100 miktar taraması

Triton X-100 yüzey aktif maddesinin miktarı belirlenirken 0,01; 0,025; 0,050; 0,075 ve 0,1 mL hacimlerdeki optimum Triton X-100 miktarları ile çalışılmıştır. Triton X-100 viskozitesi yüksek, nötr karakterli yüzey aktif maddedir. Triton X-100 taraması sonuçları “BULGULAR VE TARTIŞMA” bölümünde verilmiştir.

3.4.6. Adsorplama süresi belirleme

Adsorplama süresi belirlenirken ultrasonik banyoda 0; 0,5; 1; 2; 5; 10; 20; 30 ve 60 dakikalarda çalışmalar yapılmıştır. Deneysel prosedürde optimum pH (6,5 pH), elüet türü-derişimi (1 M HCl), morin ligandı (0,05 M 0,5 mL), iyonik sıvı (75 mg), Triton X-100 (0,05 mL) belirlenmiştir. Aynı metot ile 30 s vortekslenen çözeltiler 0; 0,5; 1; 2; 5; 10; 20; 30 ve 60 dk ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Yukarıdaki prosedür uygulanarak dekante ve elüe edilen sıvılar FAAS’de okunmuş ve sonuçlar “BULGULAR VE TARTIŞMA” bölümünde verilmiştir.

3.4.7. Örnek çözelti hacim taraması

İlk hacim belirlenirken 5, 10, 20, 25, 50 ve 100 mL ile çalışılmıştır. 50 mg/L (ppm) ’lik metal (Cu^{2+}) standart stok çözeltisinden mikropipet ile 100 μL alınmıştır. Belirlenen optimum koşullarda hazırlanan model çözelti üzerine genel prosedür uygulanarak optimum başlangıç hacmi belirlenmiştir (optimum koşul olarak pH 6,5; 0,05 M 0,5 mL morin ligandı; 75 mg iyonik sıvı ($\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{BrN}$) ve 0,05 mL Triton X-100 ilave edilerek optimum süre olarak 30 s vortekslenme-30 s ultrasonik banyoda bekletme). Numuneler 10 dk 6000 rpm’de santrifüjlenmiş ve kalıntı ve sıvı kısım ayrılıp, her bir kalıntı üzerine ayrı ayrı 5 mL 1 M HCl elüent ilave edilmiştir. Tekrar 30 s vortekslenip, 10 dk santrifüjlenmiştir. Dekantasyon ve elüsyon çözeltileri için FAAS’de Cu^{2+} iyonu okuması yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar “BULGULAR VE TARTIŞMA” bölümünde verilmiştir.

3.4.8. Elüsyon çözeltisi hacim taraması

Elüent hacmi belirlenirken 1; 2,5; 5 ve 10 mL 1 M HCl çözeltileri kullanılmıştır. Optimum koşul olarak pH 6,5; 0,05 M 0,5 mL morin ligandı; 75 mg iyonik sıvı ($C_{20}H_{36}BrN$), 0,05 mL Triton X-100 ilave edilerek 30 s vorteksleme, optimum süre olarak 30 s ultrasonik banyoda bekletme ve başlangıç çözelti hacmi 20 mL olarak belirlenmişti. Elde edilen sonuçlar “BULGULAR VE TARTIŞMA” bölümünde verilmiştir.

3.4.9. Tekrarlanabilirlik

Optimizasyon koşulları aşama aşama belirlenerek, elde edilen süzüntülerdeki Cu^{2+} iyonunun FAAS’de analizleri yapılmıştır.



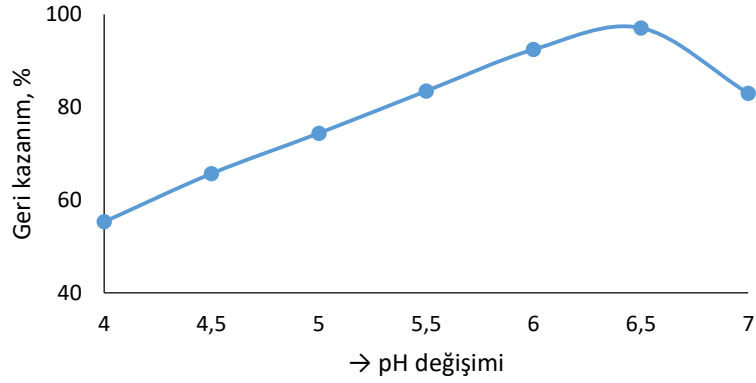
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışma bir iyonik sıvı olan 4-Metil-*n*-tetradesilpiridinyum bromür tuzu ile Cu²⁺ iyonunun geri kazanımı için metot gelişme ve FAAS ile analizini yapmak amacıyla yapılmıştır.

Katı faz ekstraksiyonda önemli parametrelerden olan elüsyon türü ve derişimi, pH, iyonik katı miktarı, ligand miktarı, yüzey aktif madde miktarı, gibi parametreler ayrı ayrı incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir ve sonuçlar Şekil 4.1-4.8 arasında verilmiştir.

4.1. pH Taraması

Zenginleştirme çalışmasında optimum koşullar belirlenirken ilk ve en önemli parametre pH taramasıdır. Çünkü zenginleştirme işlemlerinde istenilen metalin geri kazanım etkinliği, pH'ye bağlı olarak değişmektedir. pH taramasında, farklı pH değerlerinde yapılan analizlerin hangi pH aralığında en verimli sonucu verdiğini anlamamızı sağlar. Bazı kimyasallar sadece belirli pH değerlerinde aktif hale gelir. Bu nedenle, pH taraması, Cu iyonunun geri kazanımında kullanılan kimyasalların doğru şekilde çalışabilmesi için hangi pH aralığının gerekli olduğunu belirlemeye yardımcı olmamızı sağlar. Sonuç olarak, pH taraması zenginleştirme sürecinde verimin artırılabilmesi için en önemli parametrelerden biridir. Uygun pH belirlenirken pH 4; 4,5; 5; 5,5; 6; 6,5 ve 7 tamponları ile çalışılmıştır. Cu²⁺ için elde edilen geri kazanım grafiği Şekil 4.1'de verilmiştir.

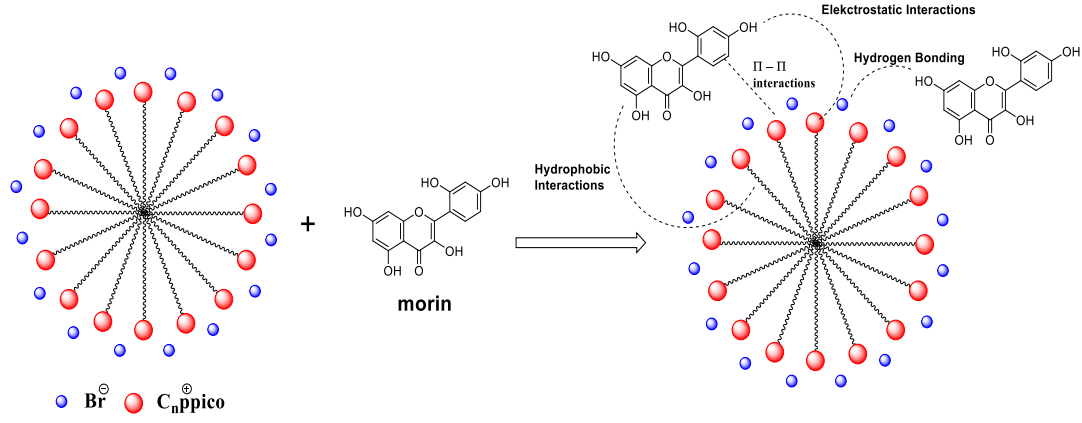


Şekil 4.1. Cu geri kazanımında pH değışim grafiği

Şekil 4.1’de pH 6,5 değesinde geri kazanım yüzdesi %97,1 olduğu belirlenmiştir.

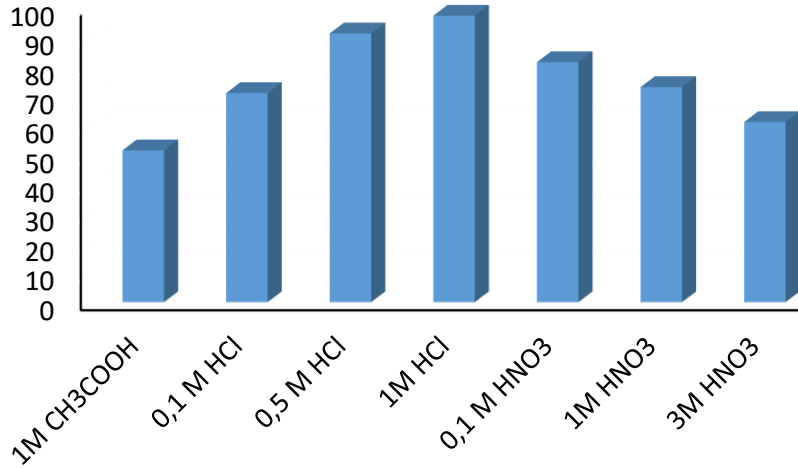
4.2. Elüsyon Tür ve Derişim Taraması

Optimum koşullar belirlenirken pH faktörü kadar elüent türü ve derişimi de önemli parametlerden bir diğedir. Çünkü zenginleştirme işleminde geri kazanım etkinliği elüsyon türü ve derişimine bağlı olarak değışkenlik gösterir. Uygun elüsyon türü ve derişimi belirlenirken 1 M CH_3COOH , 0,1 M HCl , 0,5 M HCl , 1 M HCl , 0,1 M HNO_3 , 1 M HNO_3 ve 3 M HNO_3 çözeltileri ile çalışılmıştır. CH_3COOH karboksilli zayıf bir asit olduğundan morin ligandı ile iyonik sıvı arasında oluşıan kompleksi parçalamada yeterli etki gösterememiş ve elde edilen geri kazanım oldukça düşük sonuçlanmıştır. Kuvvetli asit olan HNO_3 ve HCl elüentlerinde ise geri kazanım daha yüksektir. Ancak kuvvetli bir asit olan HNO_3 elüentinin yükseltgeme özelliğine sahip olması, derişim artışıyla beraber geri kazanımın düşmesine sebep olmuştur. Kuvvetli bir asit olan HCl elüenti ise morin ligandı ile iyonik sıvı arasında oluşıan kompleksi protonlayarak parçalamış ve asidik koşulda kompleksteki Cu metalinin serbest hale geçmesini sağlayarak 0,1; 0,5 ve 1 M derişimlerinde yüksek geri kazanım sağlamada olumlu sonuçlar vermiştir. Şekil 4.2’de morin ligandı ile iyonik sıvı arasında meydana gelen kompleks oluşumu görülmektedir.



Şekil 4.2. Morin ligandı ile 4-Metil-*n*-tetradesilpiridinyum bromür iyonik sıvısının etkileşimi

Elüent türü olarak Cu²⁺ iyonu için elde edilen maksimum geri kazanım 1 M HCl elüenti ile sağlanmış ve elde edilen elüent türü ve derişimi grafiğı Şekil 4.3'te verilmiştir.

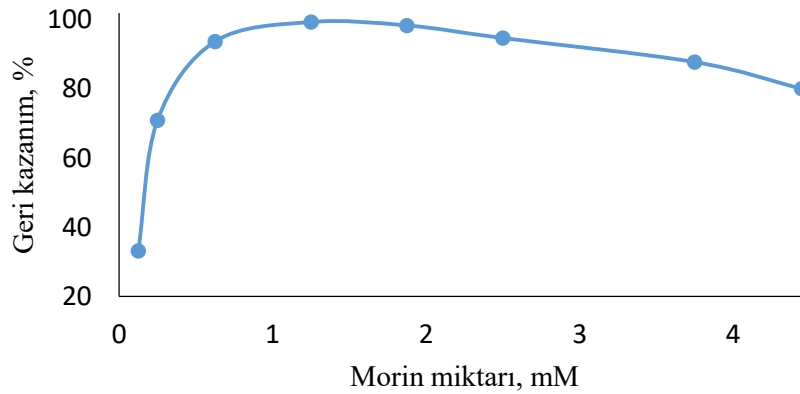


Şekil 4.3. Cu geri kazanımında elüent türü ve derişim değışimi (pH:6,5)

Şekil 4.3'te pH 6,5 değıerinde 1 M HCl elüenti ile geri kazanım %97,2 olduğı tespit edilmiş ve optimum elüent türü ve derişimi 1 M HCl olarak belirlenmiştir.

4.3. Morin Ligand Miktar Taraması

Zenginleştirme işleminde optimum koşullardan bir diğeri de morin ligandının miktarının belirlenmesidir. Morin ligandı, Cu^{2+} iyonu ile kompleks oluşumunda etkin olarak görev alır. Bu nedenle morin miktarına bağlı olarak Cu^{2+} geri kazanımı farklılık göstermektedir. Uygun morin miktarı belirlenirken 0,05 M 0,5; 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1; 1,5 ve 2 mL morin ligandı ile çalışılmıştır. Morin ligand miktarına bağlı Cu^{2+} geri kazanım grafiği Şekil 4.4'te verilmiştir.

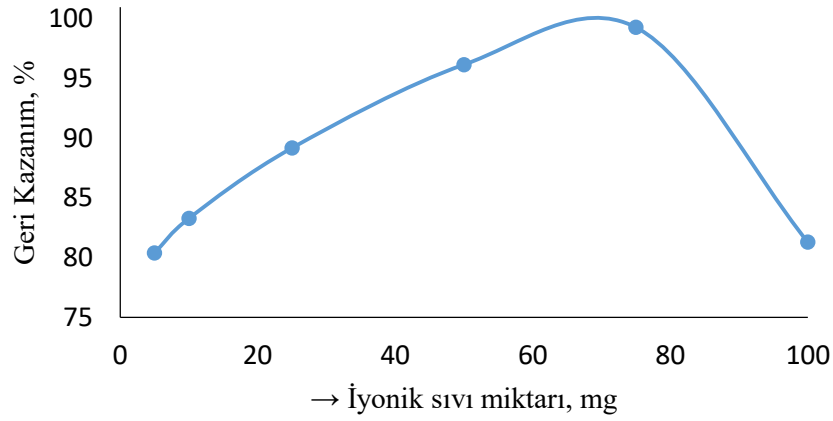


Şekil 4.4. Cu geri kazanımında morin ligandı miktarının etkisi (pH:6,5, elüent derişimi ve türü: 1 M HCl)

Şekil 4.4'te pH 6,5 değerinde 1 M HCl elüenti ile 1,25 mM (0,5 M 0,5 mL) morin ligandı ile Cu^{2+} geri kazanımı %99,4 olduğu bulunmuş ve böylece optimum morin ligandı miktarı 1,25 mM olarak belirlenmiştir.

4.4. İyonik Sıvı Miktar Taraması

Zenginleştirme çalışmasında optimum koşullar belirlenirken önemli parametrelerden bir diğeri de iyonik sıvı miktarının belirlenmesidir. Çünkü zenginleştirme işleminde istenilen metalin geri kazanım oranını, iyonik sıvı miktarı da önemli ölçüde etkilemektedir. Uygun iyonik sıvı miktarı belirlenirken; 5, 10, 25, 50, 75 ve 100 mg iyonik sıvı ile çalışılmıştır. İyonik sıvı miktarına bağlı Cu^{2+} geri kazanım grafiği Şekil 4.5'te verilmiştir.

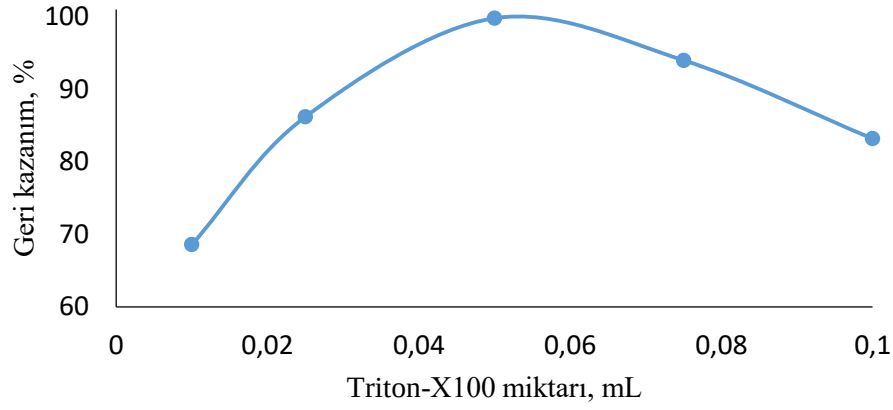


Şekil 4.5. Cu geri kazanımında iyonik sıvı miktarının etkisi (pH:6,5, elüent derişimi ve türü: 1 M HCl, morin ligandı miktarı: 1,25 mM)

Şekil 4.5'te pH 6,5 değerinde 1 M HCl elüenti ile 1,25 mM (0,5 M 0,5 mL) morin ligandı ve 75 mg iyonik sıvıda maksimum Cu^{2+} geri kazanımının %99,3 olduğu belirlenmiş ve diğer parametrelerde de iyonik sıvı miktarı 75 mg olarak alınmıştır.

4.5. Triton X-100 Miktar Taraması

Optimum koşulların belirlenmesinde önemli parametrelerden bir diğeri de Triton X-100 miktarıdır. Triton X-100 yüzey aktif bir madde (surfactant) dir. Yüzey aktif maddeler suda veya sulu bir çözelti ortamında çözündüğünde yüzey gerilimini etkileyen (genellikle yüzey gerilimini azaltan) kimyasallardır. Triton X-100 yüzey aktif maddesinin yük bakımından nötr olması, yüzeyde daha nötr bir yapı oluşturarak elektrostatik yük dengesini korur ve ölçüm hassasiyetini artırır. Ayrıca nötr yapıda olması karışımın homojen olmasını sağlayarak, analitik ölçümlerde daha tutarlı bir matriks oluşturmasını sağlar. Bu nedenlerle Triton X-100 optimum miktarının belirlenmesi çalışma açısından önemlidir. Triton X-100 optimum miktarı belirlenirken 0,01; 0,025; 0,05; 0,075 ve 0,1 mL Triton X-100 ile çalışılmıştır. Triton X-100 miktarına bağlı olarak Cu^{2+} iyonu için elde edilen geri kazanım grafiğı Şekil 4.6'da verilmiştir.

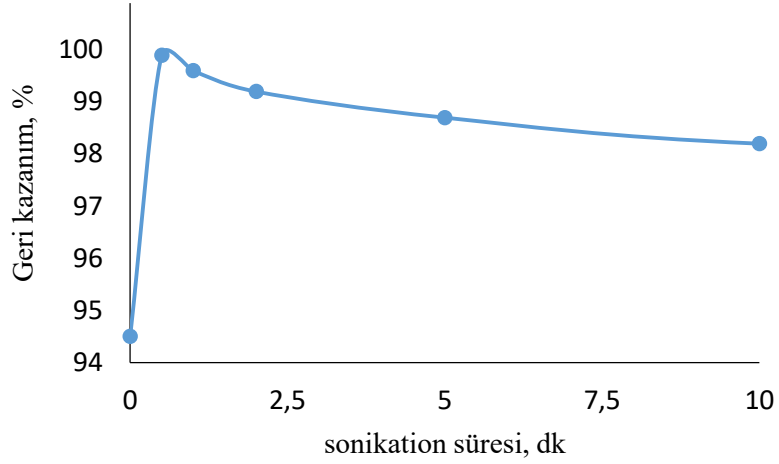


Şekil 4.6. Cu geri kazanımında Triton X-100 miktarının etkisi (pH:6,5, elüent derişimi ve türü: 1 M HCl, morin ligandı miktarı: 1,25 mM, iyonik sıvı miktarı: 75 mg)

Şekil 4.6'da pH 6,5 değerinde 1 M HCl elüenti ile 1,25 mM morin ligandı ile 75 mg iyonik sıvı ve 0,05 mL Triton X-100 kullanılarak Cu^{2+} maksimum geri kazanımının %99,8 olduğu bulunmuştur.

4.6. Adsorplama Süre Taraması

Zenginleştirme çalışmasında optimum koşullar belirlenirken önemli parametrelerden bir diğeri de adsorplama süresidir. Adsorplama süresi Cu^{2+} geri kazanımında etkilidir. Optimize adsorpsiyon süresi belirlenirken 0; 0,5; 1; 2; 5; 10; 20; 30 ve 60 dk'lık sürelerde çalışılmıştır. 0-10 dk aralığında gerçekleşen adsorpsiyon sürelerindeki Cu geri kazanım % verileri Şekil 4.7'de verilmiştir.

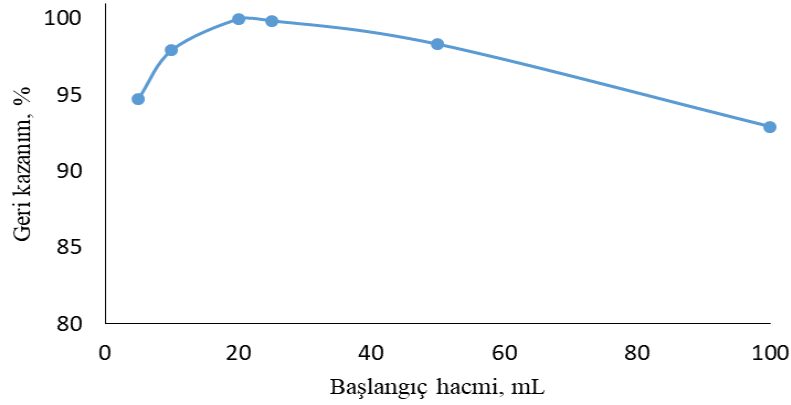


Şekil 4.7. Cu geri kazanımında adsorplama süresinin etkisi (pH:6,5, elüent derişimi ve türü: 1 M HCl, morin ligandı miktarı: 1,25 mM, iyonik sıvı miktarı: 75 mg, Triton X-100 miktarı: 0,05 mL)

Şekil 4.7 incelendiğinde ultrasonik banyoda adsorplama süresinin geri kazanım oranını yüksek oranda etkilediği görülmektedir. Adsoplama süresi 0,5 dk'da elde edilen Cu geri kazanımı %99,9 olduğu tespit edilmiştir. Sürenin artmasıyla geri kazanım yüzde veriminde az da olsa düşüş meydana gelmektedir. Optimum adsorpsiyon süresi 0,5 dk olarak belirlenmiştir.

4.7. Örnek Çözelti Hacim Taraması

Örnek çözelti başlangıç hacmi belirlenirken 5, 10, 20, 25, 50 ve 100 mL hacimler ile çalışmalar yapılmıştır. 5-100 mL arasında yapılan ilk hacim taramalarında Cu^{2+} için geri kazanım % oranları Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. Cu geri kazanımında başlangıç hacmin etkisi (pH:6,5, elüent derişimi ve türü: 1 M HCl, morin ligandı miktarı: 1,25 mM, iyonik sıvı miktarı: 75 mg, Triton X-100 miktarı: 0,05 mL, adsorplama süresi: 0,5 dk)

Şekil 4.8 incelendiğinde başlangıç hacim miktarlarının da geri kazanım % değerlerini etkilediği görülmektedir. 20 mL ilk hacimde Cu^{2+} geri kazanımının %99,9 olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.1. Cu^{2+} 'nın geri kazanımında literatür karşılaştırması

Geri kazanımda kullanılan malzeme (GKKM) veya kimyasal	Analit	GKKM miktarı (mg)	Ekstraksiyon süresi (dk)	pH	LOD ($\mu\text{g/L}$)	Metot	Kaynak
1-heksil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat CAS ile doyurulmuş Amberlit XAD-1180 reçinesi	Cu^{2+}	100	2	7	1,9	AAS	[94]
1-heksilpiridinyum hekzaflorofosfat	Cu^{2+}	70	1	4	2,22	FAAS	[97]
1-benzil-3-metilimidazolyum klorür iyonik sıvısı	Cu^{2+}	75	-	7	11-17(ppb)	AAS	[98]
4-Metil-n-tetradesilpiridinyum bromür	Cu^{2+}	75	0,5	6,5	2,3	FAAS	Bu çalışmada

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bakır elementi metallerin içinde birçok biyolojik fonksiyonu olan vazgeçilmez bir elementtir fakat çok fazla birikimi de zararlı olabilmektedir. Madencilik, metal ve elektrik, imalat, tarım ve ev pestisitleri ve mantar ilaçları, apre ve deri işleme aşamalarında kullanılan Cu elementi sağlık açısından da fazlalığı halinde hemodiyaliz (böbrek hasarı), bulantı, kusma, kanlı ishal, ateş, mide ağrısı, düşük tansiyon, anemi rahatsızlıklarına sebebiyet verdiği bilinmektedir. İçme sularında Cu miktarı $\leq 0,005$ ve 30 mg/L arasındadır. EPA'ya göre içme sularında bakır derişimi 1 mg/L olarak kabul edilirken, WHO'ya göre ise 2 mg/L değerini kılavuz değer olarak kabul edilmektedir.

İyonik sıvılar düşük erime noktasına sahip kararlı tuzlardır. Son on yılda, IL'ler reaksiyon ortamından kristal mühendisliğine ve sürdürülebilir kirleticilerin ayrıştırılmasına kadar geniş bir alana yayılmıştır. IL'lerin uyarıcı doğası, onları araştırmacılar, çevreciler ve teknoloji uzmanları arasında daha popüler hale getirmiştir. Özellikle, IL bazlı malzemeler, doğal sulardan ayırma ve ön konsantrasyon dahil olmak üzere çevresel örneklerden metallerin çıkarılmasıyla ilgili temel sorunların üstesinden gelmek için benzersiz özelliklere sahiptir. Bu çalışmada Cu^{2+} iyonunun geri kazanımı için bir iyonik sıvı olan 4-Metil-*n*-tetradesilpiridinyum bromür tuzu ile bir geri kazanım metodu geliştirilmiştir [5-7]. Piridinyum bazlı iyonik sıvı, piridinyum katyonu içeren bir iyonik sıvıdır. Piridinyum bazlı iyonik sıvı, daha yüksek termal kararlılık, iyi çözünme kabiliyeti, daha yüksek iyonik iletkenlik, geniş bir elektrokimyasal potansiyel penceresi, yüksek polarite, ihmal edilebilir buhar basıncı, yanıcı olmama ve uçucu olmama gibi büyüleyici özellikleri nedeniyle tercih edilen ve yeşil kimya uygulamalarda kullanılabilecek benzersiz özellikleri olan, metal kirliliğini azaltmaya yönelik yeni süreçleri denemek için ideal bir bileşiktir.

Bu çalışmada Cu^{2+} iyonunun geri kazanımı için 4-Metil-*n*-tetradesilpiridinyum bromür tuzu kullanılarak optimum koşullar belirlenmiş ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile analizi yapılmıştır. Bunun için, önemli parametrelerden olan elüsyon türü ve derişimi, pH, iyonik katı miktarı, ligand miktarı, yüzey aktif madde miktarı gibi parametreler ayrı ayrı incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir. Optimum koşullar:

pH 6,5; elüsyon türü ve derişimi 1 M HCl; iyonik sıvı miktarı 75 mg; morin ligandı miktarı 1,25 mmolar; yüzey aktif madde miktarı 0,05 mL; süre 0,5 dk; başlangıç çözelti hacmi 20 mL'dir. İyonik sıvı ile Cu²⁺ geri kazanımı optimizasyon koşullar belirlenirken %97-100 aralığında olduğu belirlenmiştir. Cu için LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 2,3 ug/L ve 7,7 ug/L aralığında bulunmuştur.

Literatürle kıyaslandığında cihaz koşulları bakımından Rajabi ve arkadaşları tarafından (2014) yapılan çalışma ile aynı pH değerinde optimum koşul belirlenmişken, Bostancı (2018)'nin yapmış olduğu çalışmadan ise düşük pH değeri belirlenmiştir. Bu farkın nedeni farklı iyonik sıvı kullanımı ile açıklanabilir. Yapılan literatür kıyaslamasında farklı iyonik sıvıların kullanıldığı çalışmaların bulunduğu ve aynı pH değerleri, yüksek ve düşük pH değerleri optimum parametre olarak bulunduğu belirlenmiştir. pH değerinin çalışmalara göre farklılık göstermesinin en önemli nedeni kullanılan iyonik sıvıların ortam sıcaklık ve pH değişimlerine karşı daha dayanıklı olması, böylece çöktürme reaksiyonlarının daha geniş bir sıcaklık ve pH aralığında yapılabilmesi olarak açıklanabilir. Ayrıca çalışmalardaki ekstraksiyon süreleri incelendiğinde 2 dk ve 2 saatlik süreler arasında maksimum geri kazanım sağlandığı, bizim çalışmamızda ise 0,5 dk gibi kısa bir sürede %99'un üzerinde bir geri kazanım sağlandığı bulunmuştur.

Sonuç olarak; bu çalışmada, 4-Metil-*n*-tetradesilpiridinyum bromür tuzu kullanarak Cu²⁺ iyonunun geri kazanımını başarıyla optimize etmiş ve kısa süreli bir işlemle yüksek verimlilik elde edilmiştir. Ayrıca, farklı iyonik sıvıların kullanımıyla pH değerindeki değişimlerin geri kazanım verimliliği üzerinde önemli etkiler yarattığı gözlemlenmiştir. Bu yöntem, çevresel kirleticilerin giderilmesi ve metal geri kazanımı alanlarında sürdürülebilir ve etkili bir alternatif yöntem olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] **Gao, H., Xiu, M. Q., Wang, M. Y., Zhan, B. Y., Deng, X., Xu, Y., Liu, G.** (2019). Systematic investigation on the adsorption performance and mechanism of MnO₂/TA nanoflowers for Cu (II) removal from aqueous solution. *ChemistrySelect*, 4(11), 3247-3258.
- [2] **Gilbert, J. ve Wisner, J.** (2010). Mattel, lead paint, and magnets: Ethics and supply chain management. *Ethics & Behavior*, 20(1), 33-46.[3]
- [3] **Chakraborty, R., Asthana, A., Singh, A. K., Jain, B., Susan, A. B. H.** (2022). Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(2), 342-379.
- [4] **Seven, T., Can, B., Darende, B. N., Ocak, S.** (2018). Hava ve toprakta ağır metal kirliliği. *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi*, 1(2), 91-103.
- [5] **Üner, O., ve Akkurt, N.** (2022). Micellization and thermodynamics study of n-alkyl-4-methylpyridinium bromides in water and mixed water–ethanol media. *Journal of Molecular Liquids*, 352, 118765.
- [6] **Türker, A. R.** (2012). SEP PURIF REV, 41(3), 169-206.
- [7] **Khan, W. A., Arain, M. B., Soylak, M.** (2020). Food Chem Toxicol, 145, 111704.
- [8] **Seddon, K. R., Stark, A., Torres, M. J.** (2000). Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure and applied chemistry*, 72(12), 2275-2287.
- [9] **Zhao, H., Xia, S., Ma, P.** (2005). Use of ionic liquids as ‘green’ solvents for extractions. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 80(10), 1089-1096.
- [10] **Renner, R.** (2001). Ionic liquids: an industrial cleanup solution. *Environmental science & technology*, 35(19), 410A-413A.
- [11] **Huddleston, J.G., Visser, A.E., Reichert, W.M., Willauer, H.D., Broker, G.A., Rogers, R.D.** (2001). Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry*, 3(4), 156–164.
- [12] **Olivier-Bourbigou, H., Magna, L., Morvan, D.** (2010). Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications, *Applied Catalysis A: General*, 373(1-2), 1-56.
- [13] **Sun, P., ve Armstrong, D. W.** (2010). Ionic liquids in analytical chemistry. *Analytica chimica acta*, 661(1), 1-16.
- [14] **Mai, N. L., Ahn, K., Koo, Y.M.** (2014). Methods for recovery of ionic liquids—A review. *Process Biochemistry*, 49(5), 872–881.

- [15] **Domanska, U. ve Rekawek, A.** (2009). Extraction of metal ions from aqueous solutions using imidazolium based ionic liquids, *Journal of Solution Chemistry*, 38, 739-751.
- [16] **Smiglak, M., Reicher, W.M., Holbrey, J.D., Wilkes, J.S., Sun, L., Thrasher J.S., et al.** (2006). Combustible ionic liquids by design: is laboratory safety another ionic liquid myth? *Chemical Communications*, (24), 2554–2556.
- [17] **Zhang, Y., Gao, H., Joo, Y.H., Shreeve, J.M.** (2011). Ionic Liquids as Hypergolic Fuels. *Angewandte Chemie Uluslararası Baskısı*, 50(41), 9554–9562.
- [18] **Schneider, S., Hawkins, T., Rosander, M., Vaghjiani, G., Chambreau, S., Drake, G.** (2008). Ionic liquids as hypergolic fuels, *Energy Fuels*, 22, 2871-2872.
- [19] **Yıldız M.** (2010). *Floresans Grup İçeren İyonik Sıvıların Sentezleri*. (Yüksek lisans tezi). Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [20] **Earle, M. J., Esperanca, J. M. S. S., Gilea, M. A., Canongia Lopes, J. N., Rebelo L. P. N., Magee J. W., et al.** (2006). The distillation and volatility of ionic liquids, *Nature*, 439(7078), 831- 834.
- [21] **Zaitsau, D. H., Kabo, G. J., Strechan, A. A., Paulechka, Y. U., Tschersich, A., Verevkin, S. P., Heintz, A.** (2006). Experimental Vapor Pressures of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides and a Correlation Scheme for Estimation of Vaporization Enthalpies of Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(22), 7303–7306.
- [22] **Marcus, Y.** (2016). Room Temperature Ionic Liquids. *Ionic Liquid Properties*, 123-220.
- [23] **Ohno, H.** (2006). Functional Design of Ionic Liquids. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 79(11), 1665–1680.
- [24] **Liu, H., Liu, Y., Li, J.** (2010). Ionic liquids in surface electrochemistry, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(8), 1685-1697.
- [25] **Hapiot, P. ve Lagrost, C.** (2008). Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids. *Chemical Reviews*, 108(7), 2238–2264.
- [26] **Chiappe, C., Malvaldi, M. Pomelli, C. S.** (2009). Ionic liquids: Solvation ability and polarity. *Pure and Applied Chemistry*, 81(4), 767–776.
- [27] **Reichardt, C.** (2005). Polarity of ionic liquids determined empirically by means of solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes. *Green Chemistry*, 7(5), 339.
- [28] **Bhatt, A. I., Bond, A. M., MacFarlane, D. R., Zhang, J., Scott, J. L., Strauss, C. R., ... Kalcheva, S. V.** (2006). A critical assessment of electrochemistry in a distillable room temperature ionic liquid, DIMCARB. *Green Chemistry*, 8(2), 161-171.
- [29] **Fröba, A. P., Kremer, H., Leipertz, A.** (2008). Density, Refractive Index, Interfacial Tension, and Viscosity of Ionic Liquids [EMIM][EtSO₄], [EMIM][NTf₂], [EMIM][N(CN)₂], and [OMA][NTf₂] in Dependence on Temperature at Atmospheric Pressure. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(39), 12420–12430.
- [30] **Mackay, D., Shiu, W. Y., Lee, S. C.** (2006). *Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*. CRC press.

- [31] **Kaur, G., Kumar, H., Singla, M.** (2022). Diverse applications of ionic liquids: A comprehensive review. *Journal of Molecular Liquids*, 351, 118556.
- [32] **Fan, M., Jin, Y., Han, Y., Ma, L., Li, W., Lu, Y., Zhou, F., Liu, W.** (2021). The effect of chemical structure on the tribological performance of perfluorosulfonate ILs as lubricants for Ti-6Al-4V tribopairs. *Journal of Molecular Liquids*, 321, 114286.
- [33] **Yadav, M., Behera, D., Kumar, S., Sinha, R. R.** (2013). Experimental and Quantum Chemical Studies on the Corrosion Inhibition Performance of Benzimidazole Derivatives for Mild Steel in HCl. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(19), 6318–6328.
- [34] **Jain, M., Marfatia, A., Imam, N., Ray, D., Aswal, V. K., Patel, N. Y., Raval, H. R., Kailasa, S., M., Malek, N. I.** (2021). Ionic liquid-based catanionic vesicles: A de novo system to judiciously improve the solubility, stability and antimicrobial activity of curcumin. *Journal of Molecular Liquids*, 341, 117396. doi:10.1016/j.molliq.2021.117396
- [35] **Li, L., Zhang, Y., Sun, Y., Sun, S., Shen, G., Zhao, P., ... Zhou, H.** (2020). Manufacturing of Pure Cellulose Films by Recycling Ionic Liquids as Plasticizers. *Green Chemistry*.
- [36] **Rahman, M. T., Negash, B. M., Moniruzzaman, M., Quainoo, A. K., Bavoh, C. B., Padmanabhan, E.** (2020). An Overview on the Potential Application of Ionic Liquids in Shale Stabilization Processes. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 103480.
- [37] **He, Y., Zhou, L., Gou, S., Yu, J., Gao, Q., Pu, S., ... Wu, Y.** (2020). Synergy of imidazolium ionic liquids and flexible anionic polymer for controlling facilely montmorillonite swelling in water. *Journal of Molecular Liquids*, 114261.
- [38] **Priyanka, V. P., Gardas, R. L.** (2020). Mono-and di-cationic ionic liquids based aqueous biphasic systems for the extraction of diclofenac sodium. *Separation and Purification Technology*, 234, 116048.
- [39] **Marcinkowska, R., Konieczna, K., Marcinkowski, Ł., Namieśnik, J., Kłoskowski, A.** (2019). Application of ionic liquids in microextraction techniques: Current trends and future perspectives. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 119, 115614.
- [40] **Zante, G., Braun, A., Masmoudi, A., Barillon, R., Trébouet, D., Boltoeva, M.** (2020). Solvent extraction fractionation of manganese, cobalt, nickel and lithium using ionic liquids and deep eutectic solvents. *Minerals Engineering*, 156, 106512.
- [41] **de Oliveira, F., Hirai, P. R., Teixeira, M. F. S., Pereira, J. F., Santos-Ebinuma, V. C.** (2021). Talaromyces amestolkiae cell disruption and colorant extraction using imidazolium-based ionic liquids. *Separation and Purification Technology*, 257, 117759.
- [42] **Belesov, A. V., Ladesov, A. V., Pikovskoi, I. I., Faleva, A. V., Kosyakov, D. S.** (2020). Characterization of ionic liquid lignins isolated from spruce wood with 1-butyl-3-methylimidazolium acetate and methyl sulfate and their binary mixtures with DMSO. *Molecules*, 25(11), 2479.

- [43] **Ovejero-Pérez, A., Rigual, V., Domínguez, J. C., Alonso, M. V., Oliet, M., Rodríguez, F.** (2020). Acidic depolymerization vs ionic liquid solubilization in lignin extraction from eucalyptus wood using the protic ionic liquid 1-methylimidazolium chloride. *International journal of biological macromolecules*, 157, 461-469.
- [44] **Isosaari, P., Srivastava, V., Sillanpää, M.** (2019). Ionic liquid-based water treatment technologies for organic pollutants: Current status and future prospects of ionic liquid mediated technologies. *Science of the Total Environment*, 690, 604-619.
- [45] **Egorov, V. M., Smirnova, S. V., Pletnev, I. V.** (2008). Highly efficient extraction of phenols and aromatic amines into novel ionic liquids incorporating quaternary ammonium cation. *Separation and Purification Technology*, 63(3), 710-715.
- [46] **Rodríguez-Escontrela, I., Rodríguez-Palmeiro, I., Rodríguez, O., Arce, A., Soto, A.** (2016). Characterization and phase behavior of the surfactant ionic liquid tributylmethylphosphonium dodecylsulfate for enhanced oil recovery. *Fluid Phase Equilibria*, 417, 87-95.
- [47] **Zhao, Y., Chen, Z., Yang, F., Zhen, Y.** (2020). Ionic liquid: A promising material for petroleum production and processing. *Current Organic Chemistry*, 24(15), 1763-1774.
- [48] **Talebi, M., Patil, R. A., Armstrong, D. W.** (2020). Gas chromatography columns using ionic liquids as stationary phase. *Commercial Applications of Ionic Liquids*, 131-165.
- [49] **Cagliero, C. ve Bicchì, C.** (2020). Ionic liquids as gas chromatographic stationary phases: how can they change food and natural product analyses? *Analytical and bioanalytical chemistry*, 412, 17-25.
- [50] **Shashkov, M. V., Sidelnikov, V. N., Bratchikova, A. A., Nikolaeva, O. A.** (2020). New dicationic quinolinium ionic liquids for capillary gas chromatography. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 94, 1494-1502.
- [51] **Cagliero, C., Mazzucotelli, M., Rubiolo, P., Marengo, A., Galli, S., Anderson, J. L., ... Bicchì, C.** (2020). Can the selectivity of phosphonium based ionic liquids be exploited as stationary phase for routine gas chromatography? A case study: The use of trihexyl (tetradecyl) phosphonium chloride in the flavor, fragrance and natural product fields. *Journal of Chromatography A*, 1619, 460969.
- [52] **Tholey, A., ve Heinze, E.** (2006). Ionic (liquid) matrices for matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry—applications and perspectives. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 386, 24-37.
- [53] **Chan, K., Lanthier, P., Liu, X., Sandhu, J. K., Stanimirovic, D., Li, J.** (2009). MALDI mass spectrometry imaging of gangliosides in mouse brain using ionic liquid matrix. *Analytica chimica acta*, 639(1-2), 57-61.
- [54] **Peng, Q., Wu, Y., Cong, H., Shen, Y., Mahmood, K., Yu, B.** (2020). Preparation of monodisperse porous polymeric ionic liquid microspheres and their application as stationary phases for HPLC. *Talanta*, 208, 120462.

- [55] **Zhou, H., Chen, J., Li, H., Quan, K., Zhang, Y., Qiu, H.** (2020). Imidazolium ionic liquid-enhanced poly (quinine)-modified silica as a new multi-mode chromatographic stationary phase for separation of achiral and chiral compounds. *Talanta*, 211, 120743.
- [56] **Song, L., Zhang, H., Chen, J., Li, Z., Guan, M., Qiu, H.** (2020). Imidazolium ionic liquids-derived carbon dots-modified silica stationary phase for hydrophilic interaction chromatography. *Talanta*, 209, 120518.
- [57] **Minaian, N., Olsen, Z. J., Kim, K. J.** (2021). Ionic Polymer-Metal Composite (IPMC) artificial muscles in underwater environments: review of actuation, sensing, controls, and applications to soft robotics. *Bioinspired Sensing, Actuation, and Control in Underwater Soft Robotic Systems*, 117-139.
- [58] **Shi, H., Zhang, X., Sundmacher, K., Zhou, T.** (2021). Model-based optimal design of phase change ionic liquids for efficient thermal energy storage. *Green Energy & Environment*, 6(3), 392-404.
- [59] **Noorani, N., Mehrdad, A.** (2021). Experimental and theoretical study of CO₂ sorption in biocompatible and biodegradable cholinium-based ionic liquids. *Separation and Purification Technology*, 254, 117609.
- [60] **Iqbal, M., Waheed, K., Rahat, S. B., Mehmood, T., Lee, M. S.** (2020). An overview of molecular extractants in room temperature ionic liquids and task specific ionic liquids for the partitioning of actinides/lanthanides. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 325, 1-31.
- [61] **Butt, H. S., Lethesh, K. C., Fiksdahl, A.** (2020). Fuel oil desulfurization with dual functionalized imidazolium based ionic liquids. *Separation and Purification Technology*, 248, 116959.
- [62] **Xie, W. ve Wang, H.** (2020). Synthesis of heterogenized polyoxometalate-based ionic liquids with Brønsted-Lewis acid sites: A magnetically recyclable catalyst for biodiesel production from low-quality oils. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 87, 162-172.
- [63] **Huang, W., Wu, X., Qi, J., Zhu, Q., Wu, W., Lu, Y., Chen, Z.** (2020). Ionic liquids: green and tailor-made solvents in drug delivery. *Drug Discovery Today*, 25(5), 901-908.
- [64] **Ren, F., Wang, J., Xie, F., Zan, K., Wang, S., Wang, S.** (2020). Applications of ionic liquids in starch chemistry: A review. *Green Chemistry*, 22(7), 2162-2183.
- [65] **Salikolimi, K., Sudhakar, A. A., & Ishida, Y.** (2020). Functional ionic liquid crystals. *Langmuir*, 36(40), 11702-11731.
- [66] **Knight, G. A. ve Shaw, B. D.** (1938). 121. Long-chain alkylpyridines and their derivatives. New examples of liquid crystals. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 682-683.
- [67] **Goossens, K., Lava, K., Bielawski, C. W., & Binnemans, K.** (2016). Ionic liquid crystals: versatile materials. *Chemical reviews*, 116(8), 4643-4807.
- [68] **Leonard, S. S., Harris, G. K., Shi, X.** (2004). Metal-induced oxidative stress and signal transduction. *Free Radical Biology and Medicine*, 37(12), 1921–1942.

- [69] **Santamaria, A. B.** (2008). Manganese exposure, essentiality & toxicity. *Indian Journal of Medical Research*, 128(4), 484-500.
- [70] **Duman, O.** (2012). *Doğal nano killer ile atıksulardan Zn^{+2} ve Pb^{+2} ağır metallerinin giderilmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [71] **Boğa, A.** (2007). Ağır metallerin özellikleri ve etki yolları. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 16(3), 218-234.
- [72] **Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A. B., Cansaran-Duman, D., Aras, S.** (2012). Biyosorpsiyon, Adsorpsiyon, Fitoremediasyon Yöntemleri ve Uygulamaları. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69(4), 235-253.
- [73] **Akpınar Ş.** (2020). *Su döngüsü içerisindeki bazı kirleticilerin tespit edilmesi ve biyomembran ile giderimi* (Yüksek lisans tezi). Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.
- [74] **Özkan G.** (2009). *Endüstriyel Bölge Komşuluğunda Kıyısız Kırsal Alandaki Hava Kalitesi: Muallimköy’de Partikül Maddede ve Topraktaki Ağır Metal Kirliliği* (Yüksek lisans tezi). GYTE, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [75] **Ethem, M. Y.** (1974). Bakırın Özellikleri, Alaşımları ve Minarelleri. *Scientific Mining Journal*, 13(2), 3-7.
- [76] **Samanovic, M. I., Ding, C., Thiele, D. J., Darwin, K. H.** (2012). Copper in microbial pathogenesis: meddling with the metal. *Cell host & microbe*, 11(2), 106-115.
- [77] **United States. Environmental Protection Agency. Office of Emergency, & Remedial Response.** (1989). Risk assessment guidance for superfund. Office of Emergency and Remedial Response, US Environmental Protection Agency.
- [78] **World Health Organization.** (2004). Manganese in drinking-water: background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality (No. WHO/SDE/WSH/03.04/104). World Health Organization.
- [79] **Saleh, T. A., Mustaqeem, M., Khaled, M.** (2022). Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 17, 100617.
- [80] **Barakat, M. A.** (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian journal of chemistry*, 4(4), 361-377.
- [81] **Daghrir, R., Drogui, P., Robert, D.** (2013). Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(10), 3581-3599.
- [82] **Ødegaard, H., Barlindhaug, J., Bøhleng, E., Æsøy, A.** (1996, September). Wastewater Treatment and Resources Reuse Based on Pre-Precipitation, Biofilm Reactors and Thermal Sludge Hydrolysis. In *Chemical Water and Wastewater Treatment IV: Proceedings of the 7th Gothenburg Symposium 1996, September 23–25, 1996, Edinburgh, Scotland* (pp. 339-351). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

- [83] **Yildiz, B. S.** (2012). Water and wastewater treatment: Biological processes. In *Metropolitan Sustainability* (pp. 406-428). Woodhead Publishing.
- [84] **Uğurlu, M.** (2005). Removal of some inorganic compounds from paper mill effluents by the electrocoagulation method.
- [85] **Deniz C.** (2010). *Ağır metal ve renk içeren atıksuların gideriminin adsorpsiyon/biyosorpsiyon yöntemleriyle araştırılması* (Yüksek lisans tezi). Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- [86] **Özdemir Y.** (2005). *Katyonik boyar maddelerin sepiyolit yüzeyinde adsorpsiyonu ve adsorpsiyon kinetiği* (Yüksek lisans tezi), Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [87] **Öztürk M.** (2014). *Kitosanların metal adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi* (Yüksek lisans tezi). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [88] **Varlıklöz H.** (2018). *Adsorpsiyon denge ve kinetik çalışmalarında adsorbent olarak kayısı çekirdeğinin kullanılabilirliği* (Yüksek lisans tezi). İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [89] **Şenyuva E. A.** (2013). *Nanogözenekli kompozitler ile sudan krom (VI) iyonunun uzaklaştırılması* (Yüksek lisans tezi). TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [90] **Wang, Z. H., Zeng, Y., Ma, H. M., & Liang, S. C.** (1998). Two-phase aqueous extraction of copper (II) and its application to speciation analysis of serum copper. *Microchemical journal*, 60(2), 143-152.
- [91] **Dong, T., Hua, Y., Zhang, Q., & Zhou, D.** (2009). Leaching of chalcopyrite with Brønsted acidic ionic liquid. *Hydrometallurgy*, 99(1-2), 33-38.
- [92] **Lertlapwasin, R., Bhawawet, N., Imyim, A., & Fuangswasdi, S.** (2010). Ionic liquid extraction of heavy metal ions by 2-aminothiophenol in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and their association constants. *Separation and Purification Technology*, 72(1), 70-76.
- [93] **de los Rios, A. P., Hernández-Fernández, F. J., Alguacil, F. J., Lozano, L. J., Ginestá, A., García-Díaz, I., ... & Godínez, C.** (2012). On the use of imidazolium and ammonium-based ionic liquids as green solvents for the selective recovery of Zn (II), Cd (II), Cu (II) and Fe (III) from hydrochloride aqueous solutions. *Separation and purification technology*, 97, 150-157.
- [94] **Rajabi, M., Asemipour, S., Barfi, B., Jamali, M. R., & Behzad, M.** (2014). Ultrasound-assisted ionic liquid based dispersive liquid-liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry of cobalt, copper, and zinc in environmental water samples. *Journal of Molecular Liquids*, 194, 166-171.
- [95] **Çetin T.** (2014). *Çeşitli örneklerde FI-AAS ile zenginleştirme sonrası bakır, gümüş ve palladyumun tayinleri* (Doktora tezi). Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [96] **Rüşen, A., ve Topçu, M. A.** (2017). EmimHSO₄ (1-Etil-3-Metil-İmidazolyum Hidrojen Sülfat) İyonik Sıvısının Anot Çamurundan Bakır Geri Kazanımı Üzerine Etkisi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17(2), 696-703.

- [97] **Aksoy B.** (2017). *İyonik sıvı temelli dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi ile bakır, kurşun, altın, palladyum deriştirilmesi* (Yüksek lisans tezi). Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- [98] **Bostancı, K.** (2018). *İyonik sıvı kullanılarak sulu çözeltiden bazı metallerin ekstraksiyonu* (Yüksek lisans tezi). Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- [99] **Viscardi, G., Quagliotto, P., Barolo, C., Savarino, P., Barni, E., & Fisicaro, E.** (2000). Synthesis and surface and antimicrobial properties of novel cationic surfactants. *The Journal of organic chemistry*, 65(24), 8197-8203.

