



T.C.  
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

*p*-NİTROFENOLÜN POLİMERİK YAPIDAKİ  
KALİKSAREN TÜREVİ KULLANILARAK  
ADSORPSİYON TEKNİĞİ İLE GİDERİMİ

Murat DOĞAN

YÜKSEK LİSANS

Kimya Anabilim Dalı

Aralık-2017  
KONYA  
Her Hakkı Saklıdır

## TEZ KABUL VE ONAYI

Murat DOĞAN tarafından hazırlanan “Polimerik Kaliksarenler Kullanılarak Sulu Çözeltilerden *p*-Nitrofenolün Giderimi” adlı tez çalışması 22.12.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

#### Başkan

Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK

#### Danışman

Prof. Dr. Mustafa TABAKCI

#### Üye

Doç. Dr. Hüseyin DEVECİ

### İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Ahmet COŞKUN  
FBE Müdürü

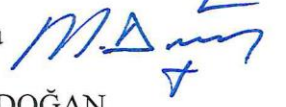
## TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza



Murat DOĞAN

Tarih: 22.12.2017

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS

#### *p*-NİTROFENOLÜN POLİMERİK YAPIDAKİ KALİKSAREN TÜREVİ KULLANILARAK ADSORPSİYON TEKNİĞİ İLE GİDERİMİ

Murat DOĞAN

Necmettin Erbakan Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa TABAKCI

2017, 69 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Mustafa TABAKCI  
Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK  
Doç. Dr. Hüseyin DEVECİ

Bu çalışma, polimerik yapıdaki kaliks[6]aren türevi kullanılarak, evsel ve sanayi atık suları ile çevreye yayılan, canlılar için zehirli etkiye sahip organik kirleticilerden olan *p*-nitrofenolün (PNF) sulu çözeltilerden adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılmasını içermektedir. Bunun için adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere monomerik yapıdaki *p-ter*-bütilkaliks[6]aren ve silika jel kullanılarak polimerik bir adsorban hazırlandı ve yapıları FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, elementel analiz, TGA, XRD ve SEM gibi yapı analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Çalışmalarda, öncelikle literatürde belirtilen metotlara göre *p-ter*-bütilkaliks[6]aren ve aktif silika jel başlangıç maddeleri olarak hazırlandı. Daha sonra hazırlanan aktif silika jel, kuru toluen içerisinde ve pridin katalizörlüğünde 3-glisidoksipropiltrimetoksisilan ile geri soğutucu altında kaynatılarak glisidoksipropil bağlı silika (GBS) (3) elde edildi. Son olarak yine kuru toluen içerisinde *p-ter*-bütilkaliks[6]aren, GBS ile tetrabütilamonyum bromür varlığında etkileştirilerek polimerik yapıda *p-ter*-bütil-kaliks[6]aren bağlı silika jel (K[6]BS) elde edildi.

Hazırlanan K[6]BS, PNF adsorpsiyon çalışmalarında adsorban olarak kullanılarak pH, etkileşim süresi, PNF başlangıç konsantrasyonu, adsorban miktarı ve sıcaklık gibi önemli adsorpsiyon parametreleri incelendi. Yapılan çalışmalar sonucunda pH, 5; temas süresi, 10 dk.; PNF başlangıç konsantrasyonu, 5.0x10<sup>-5</sup> M; adsorban miktarı, 0,025 g ve sıcaklık, 25°C parametreleri en uygun adsorpsiyon şartları olarak belirlendi. Ayrıca farklı PNF konsantrasyon çalışmaları sonucunda Langmuir, Freundlich, Dubinin Raduskevich, Temkin izotermleri değerlendirilerek adsorpsiyon mekanizması aydınlatılmaya çalışıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, kaliksaren, *p*-nitrofenol, organik kirlilik, silika jel.

## ABSTRACT

## MS THESIS

### REMOVAL OF *p*-NITROPHENOL WITH ADSORPTION TECHNIQUE USING A POLYMERIC CALIXARENE DERIVATIVE

Murat DOĞAN

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF  
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY  
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN CHEMISTRY

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa TABAKCI

2017, 69 Pages

#### Jury

Prof. Dr. Mustafa TABAKCI  
Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK  
Assoc. Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

This study describes using a polymeric calix[6]arene derivative as an adsorbent to remove toxic *p*-nitrophenol (PNF) from the aqueous medium *via* adsorption technique. For this purpose a calix[6]arene based polymeric adsorbent was prepared and its structure was elucidated by FTIR and <sup>1</sup>H NMR, elemental analysis, TGA, XRD and SEM.

In the synthesis part of this study, it was firstly performed the synthesis of *p*-*tert*-butylcalix[6]arene (**1**) and then it was immobilized onto 3-glycidoxypropyl bonded silica gel (GBS) to obtain *p*-*tert*-butylcalix[6]arene bonded silica gel (**C[6]BS**) as adsorbent material. GBS was prepared from the reaction 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane with activated silica gel.

**C[6]BS** adsorbent was used in the adsorption studies of PNP and it was examined some important adsorption parameters such as pH, contact time, initial concentration, and temperature of the adsorbent dosage. The results showed that high PNP adsorption was performed at pH 5, 25°C, 10 min for 5.0x10<sup>-5</sup> M of initial PNP concentration by 0.025 g of **C[6]BS**. Moreover, Langmuir and Freundlich isotherms were evaluated to clarify the adsorption mechanism.

**Keywords:** Adsorption, calixarene, *p*-nitrophenol, organic pollution, silica gel.

## ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Prof.Dr. Mustafa TABAKCI' nin danışmanlığında hazırlanarak Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Tez konusunun belirlenmesi, hazırlanması ve yürütülmesinde gösterdiği ilgi ve esirgemediği yardımlarından dolayı saygı değer hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa TABAKCI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımı gerçekleştirmem için bana laboratuvar imkânı sağlayan Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanlığına ve Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde görev yapan hocalarım ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde görev yapan hocalarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarında bana destek veren ve yardımlarını gördüğüm Arş. Gör. Farabi TEMEL'e, yüksek lisans öğrencisi arkadaşlarım Ayşe Gül TÜRE'ye ve Egemen ÖZÇELİK'e, Yüksek Lisans Öğrenimine başladığım, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı öğretim üyeleri Sayın Prof. Dr. Nureddin ÇOLAK ve Doç. Dr. Cemile ÖZDEMİR DİNÇ'e şükranlarımı sunarım.

Ayrıca tez çalışmam boyunca bana her zaman destek olan, çok değerli eşim Kibar DOĞAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Murat DOĞAN  
KONYA-2017

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Endüstriyel ve evsel atık sularda bulunan bazı organik kirleticiler.....	4
1.1.1. Fenoller ve türevler.....	4
1.1.2. Pestisitler.....	9
1.1.3. Deterjanlar.....	12
1.1.4. Uçucu organik bileşikler(UOB).....	13
1.1.5. Polisiklik aromatikler(PAH).....	15
1.1.6. Dezenfeksiyon sonucu oluşan organik maddeler.....	15
1.2. Kaliksarenler.....	16
1.2.1. Kaliksarenlerin isimlendirilmesi.....	18
1.2.2. Kaliksarenlerin konformasyonu.....	19
1.2.3. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması.....	22
1.3. Adsorpsiyon.....	23
1.3.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	23
1.3.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	24
1.3.3. İyonik adsorpsiyon.....	25
1.3.4. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler.....	26
1.3.5. Adsorpsiyon izotermi.....	27
1.3.5.1. Langmuir izoterm denklemi.....	29
1.3.5.2. Freundlich izoterm denklemi.....	30
1.3.5.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi.....	31
1.3.5.4. Temkin izotermi.....	32
1.3.6. Adsorpsiyon hızı.....	32

1.3.7. Karışımların adsorpsiyonu.....	33
1.3.8. Adsorpsiyon termodinamiği.....	33
1.3.9. Adsorpsiyon kinetiği.....	34
1.3.9.1. Pseudo birinci dereceden kinetik modeli.....	34
1.3.9.2. Pseudo ikinci dereceden kinetik modeli.....	35
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....</b>	<b>36</b>
2.1. Kaliksarenler ve Adsorpsiyon Çalışmaları.....	36
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>46</b>
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar.....	46
3.2. Kaliksaren Temelli Bileşiklerin Sentezi.....	46
3.2.1. <i>p-ter</i> -Bütikaliks[6]aren Sentezi(1).....	47
3.2.2. 3-Glisidoksi propil bağlı sabit fazın oluşturulması(2).....	47
3.2.3 1 ve 2 numaralı bileşiğin GBS üzerine immobilizasyonu.....	48
3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	48
3.3.1. Katı-sıvı (batch tipi) adsorpsiyon çalışmaları.....	48
3.3.2. pH'nın adsorpsiyon üzerine etkisi.....	49
3.3.3. Etkileşim süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi.....	49
3.3.4. Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi.....	49
3.3.5. Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi.....	50
3.3.6. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi.....	50
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>51</b>
4.1. Sentez.....	51
4.1.1. Polimerik kaliks[6]aren esaslı adsorbanlar için temel bileşiklerin sentezi.....	51
4.1.2. GBS-destekli kaliks[6]aren esaslı polimerlerin(K[6]BS) sentezi.....	52
4.2. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	55
4.2.1. Katı-sıvı (batch tipi) adsorpsiyon çalışmaları.....	55

4.2.1.1. pH'ın etkisi.....	55
4.2.1.2. Etkileşim süresinin etkisi.....	56
4.2.1.3. PNF başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	56
4.2.1.4. Adsorban miktarının etkisi.....	57
4.2.1.5. Sıcaklığın etkisi.....	58
4.2.2. Langmuir ve Freundlich İzotermi.....	60
4.2.3. Dubinin-Raduskevich İzotermi.....	62
4.2.4. Temkin İzotermi.....	62
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>64</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>65</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>69</b>

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Bazı fenol türevleri .....	2
Şekil 1.2. Fenolün fenolat anyonuna iyonlaşma reaksiyonu.....	7
Şekil 1.3. Fenol bileşiği.....	6
Şekil 1.4. Fenol türevlerinin kullanım alanları.....	9
Şekil 1.5. Temel UOB emisyonu kaynakları.....	14
Şekil 1.6. Kaliks[n]arenlerin isimlendirme şeması (üstte) ve kaliks[4]arenin moleküler modelinin kupaya benzeyen görünümü (altta) .....	17
Şekil 1.7. <i>p-ter</i> -Bütikaliks[6]arenin farklı gösterimleri.....	17
Şekil 1.8. Kaliks[4]aren, kaliks[6]aren ve kaliks[8]arenlerin yapıları ve numaralandırılması .....	18
Şekil 1.9. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılabilen kısımlarının gösterimi.....	19
Şekil 1.10. Fenolik birimlerin iki farklı yönlenmesi.....	19
Şekil 1.11. <i>p-ter</i> -bütikaliks[4]arenin dört farklı karakteristik konformasyonları ve <sup>1</sup> H NMR spektrumları...20	
Şekil 1.12. <i>p-t</i> -Bütikaliks[6]arenin dört farklı karakteristik konformasyonları.....	21
Şekil 1.13. Kaliksarenlerin fenolik OH üzerinden fonksiyonlandırılması.....	22
Şekil 1.14. Kaliksarenlerin <i>p</i> -pozisyonu üzerinden fonksiyonlandırılması.....	22
Şekil 1.15. Adsorplanan ve adsorplayan katı.....	23
Şekil 1.16. a) Adsorbsiyon-desorpsiyon, b) Fiziksel adsorpsiyon.....	24
Şekil 1.17. Sıcaklığa bağlı olarak fiziksel adsorpsiyonun değişim grafiği .....	24
Şekil 1.18. a) Kimyasal adsorpsiyon b) Sıcaklığa bağlı olarak kimyasal adsorpsiyonun değişim grafiği..	25
Şekil 1.19. Adsorpsiyon izotermelerinin altı adet karakteristik tipi.....	28
Şekil 2.1 Hidrosamik asit grubu ihtiva eden bir polimerik kaliks[6]aren türevi.....	36
Şekil 2.2. Silika-bağlı <i>p-ter</i> -bütikaliks[4]arenin fenol ile etkileşimi.....	36
Şekil 2.3. <i>o</i> -Vanilintiyosemikarbazon grubu ihtiva eden kaliks[4]aren reçinesi.....	37
Şekil 2.4. Kaliks[6]-1,4-crown-4 temelli ağ yapılı polimerler.....	37
Şekil 2.5. Kaliks[4]aren temelli polisiloksan reçinesi.....	38
Şekil 2.6. Merrifield reçinesi ile sentezlenen polimerik kaliks[4]aren.....	38
Şekil 2.7. Selüloz destekli polimerik kaliks[4]aren.....	39
Şekil 2.8. <i>p</i> -aminokaliks[4]aren ve kromat anyonlarının etkileşimi.....	39
Şekil 2.9. Merrifield reçinesi bağlı polimerik kaliks(aza)crown.....	40
Şekil 2.10. Amino propil silika jele immobilize edilmiş kaliks[4]aren.....	40
Şekil 2.11. Azo boya tutturulmuş kaliksaren.....	41
Şekil 2.12. Polipopilikaliks[6]aren.....	41
Şekil 2.13. DE-4 Reçinesi.....	42
Şekil 2.14. Kaliksaren bağlı Amberlit XAD reçinesinin RB-19 dye adsorbsiyon mekanizması.....	43
Şekil 2.15. Sodyum zeolit adsorbanının dozaj değişiminin fenol algılanması üzerine etkisi.....	44
Şekil 2.16. Aminopropil silika jele immobilize edilmiş kaliks[6]aren (C[6]APS).....	44
Şekil 2.17. <i>p-ter</i> -Bütikaliks[6]aren immobilize edilmiş silika reçinesi.....	45
Şekil 2.18. Kaliks[4]aren bağlı silikajel.....	45
Şekil 3.1. <i>p-ter</i> -Bütikaliks[6]arenin sentez reaksiyonu.....	47

Şekil 3.2. Aktif silika jel.....	47
Şekil 3.3. GBS sabit fazın oluşturulması.....	48
Şekil 3.4. <i>p-ter</i> -Bütikaliks[6]arenin GBS üzerine immobilizasyon reaksiyonu.....	48
Şekil 4.1. (a) <i>p-ter</i> -Bütikaliks[6]aren ve (b) <b>K[6]BS</b> 'nin SEM fotoğrafları.....	53
Şekil 4.2. Polimerik <b>K[6]BS</b> 'nin TGA ve DTG termogramı.....	53
Şekil 4.3. <b>K[6]BS</b> için XRD diyagramı.....	54
Şekil 4.4. 1, <b>K[6]BS</b> 'nin FTIR spektrumları.....	54
Şekil 4.5. Adsorpsiyon verimine pH'nın etkisi.....	56
Şekil 4.6. Adsorpsiyon verimine etkileşim süresinin etkisi.....	56
Şekil 4.7. Adsorpsiyon verimine konsantrasyonun etkisi.....	57
Şekil 4.8. Adsorpsiyon verimine adsorban miktarının etkisi.....	57
Şekil 4.9. Adsorpsiyon verimine sıcaklığın etkisi.....	58
Şekil 4.10. <b>K[6]BS</b> ile PNF adsorpsiyonu için $\ln K-1/T$ grafiği.....	59
Şekil 4.11. <b>K[6]BS</b> ile PNF sorpsiyonunun Langmuir izotermi.....	60
Şekil 4.12. <b>K[6]BS</b> ile PNF sorpsiyonunun Freundlich izotermi.....	61
Şekil 4.13. <b>K[6]BS</b> ile PNF adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich izotermi.....	62
Şekil 4.14. <b>K[6]BS</b> ile PNF adsorpsiyonunun Temkin izotermi.....	63

## ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1.1. Fenolün özellikleri.....	7
Çizelge 1.2. Sanayii atık sulardaki fenol miktarları.....	8
Çizelge 1.3. UOB grupları ve bu grupların örnekleri .....	14
Çizelge 1.4. Öncelikli kirlenici olarak değerlendirilen 16 polisiklik aromatik hidrokarbon bileşiği.....	15
Çizelge 1.5. Sularda referans bileşik olarak tanımlanan PAH.....	15
Çizelge 1.6. Kaliks[6]arenin Ar-CH <sub>2</sub> Ar protonlarının <sup>1</sup> H NMR spektrumları.....	21
Çizelge 1.7 Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması .....	26
Çizelge 4.1. K[6]BS Elementel analiz sonuçları (%).....	56
Çizelge 4.2. PNF adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	59
Çizelge 4.3. R <sub>L</sub> (dağılım sabiti) verileri.....	61



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

$^{\circ}\text{C}$	: Derece santigrat
$\text{\AA}$	: Armstrong
<b>nm</b>	: Nanometre
<b>T</b>	: Mutlak Sıcaklık
<b>C<sub>e</sub></b>	: Denge Konsantrasyonu

### Kısaltmalar

<b>ABS</b>	: Alkilbenzen Sülfanatlar
<b>LAS</b>	: Lineer Alkil Sülfanat
<b>STTP</b>	: Sodyum Tripolifosfat
<b>UOB</b>	: Uçucu Organik Bileşikler
<b>THM</b>	: Trihalometan
<b>DCM</b>	: Diklorometan
<b>PAH</b>	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
<b>IUPAC</b>	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
<b>PNF</b>	: <i>p</i> -Nitrofenol

## 1. GİRİŞ

Kimyasal bileşiklerin molekül yapılarının aydınlatılması için yapılan birçok çalışma sonucunda 1978 yılında Supramoleküler Kimya terimi ortaya çıkmış ve bu konuda daha sistemli çalışmalar hız kazanmıştır. Supramoleküler kimyada yaygın olarak kullanılan bileşik gruplarından crown (taç) eterler ve siklodekstrinler, sırasıyla birinci ve ikinci kuşak supramoleküller olarak tanımlanırken; benzer özelliklere sahip kaliksarenler de üçüncü kuşak supramoleküller şeklinde tanımlanmaktadır (Gutsche, 1989). Yapılarının aydınlatılmasından sonra birçok bilimsel çalışmaya konu olan kaliksaren bileşiklerinin, supramoleküler kimyanın en önemli çalışma alanlarından biri olmasının nedeni, bu bileşiklerin sentezinin kolay ve maliyetinin düşük olması yanısıra birçok kullanım alanına sahip olmalarıdır. Bu bileşikler temel organik kimya dışında da birçok ticari üründe kullanılarak patent çalışması yapılmıştır. Kaliksarenler, genellikle anyon ve katyon ekstraksiyonlarında faz-transfer katalizörü olarak, sıvı membran çalışmalarında, adsorpsiyon çalışmalarında, iyon seçici elektrot yapımında ve kromatografide kolon dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır (Gutsche, 2008).

Sanayi, endüstri, hayvancılık ve konutlarda kullanım sonucu oluşan sular, içerdikleri, sağlığa zararlı, biyolojik ve kimyasal maddelerden dolayı “atık su” olarak tanımlanmaktadır. Artan nüfus ve hızla artan tüketim sonucu günümüzde insanlar aşırı derecede atık su oluşmasına neden olmaktadır. Bu atık sulardaki özellikle organik kirleticiler ve ağır metaller canlılar üzerinde hayati sorunlara neden olmaktadır.

Endüstriyel ve evsel atıklarda fenol ve fenol türevlerine sıkça rastlanmaktadır. Özellikle kömür işletmelerinin kömür destilasyon ve organik sentez atıklarında, deri, kâğıt üretim tesisleri, reçine, pestisit, böcek öldürücü, boya, çözücü endüstrilerinin atık sularında, organik maddeler özellikle de fenol ve türevleri bol miktarda bulunmaktadır (Barın, 2006). Yeterli arıtma yapılmaması sonucu bu atık sular, tarım ve içme suyu havzalarına ulaşabilmektedir. Doğayı kirleten organik bileşiklerin çoğunun doğada uzun süre bozunmadan kalabilmesi, ciddi bir problem oluşturmaktadır. Fenol ve fenolik bileşikler, su kirliliği oluşturmada başta gelen organik bileşiklerdir (Sabio, 2006). Yüksek toksiteye, korrozif ve uyuşturucu özelliğe sahip bir madde olan fenol, endüstriyel atık ve içilebilir suda en sık karşılaşılan kirleticidir (Tewari, 2005). Düşük konsantrasyonları bile suyun kullanımı veya yeniden kullanımı açısından sorun oluşturmaktadır. İçme suyuna hoş olmayan bir tat ve koku veren fenoller aynı zamanda

sudaki farklı biyolojik olaylar üzerine de olumsuz etki yapabilirler. Petrokimya ve rafineri tesisleri, kömür fırınları, plastik endüstrisi, boya ve tekstil endüstrisi atık sularında organik maddeler, özellikle de fenol ve türevleri bol miktarda bulunduğundan bunların arıtımı için birçok çalışma yapılmaktadır.

*p*-Nitrofenolün göz, cilt ve solunum yolları rahatsızlıkları hatta iltihaba sebep olmasının yanında siyanoz, konfüzyon ve bilinç kaybına sebep olma potansiyeli de vardır (HHS,1992). Fenolik bileşikler, ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından biyo-akümülatif (biyo-biriktirici) ve toksik kimyasallar olarak belirtilmiştir (Li, 2009). Toksik kirleticilerin sadece suda yaşayan ekosistem için değil insan için de olumsuz etkileri vardır. Fenolik bileşikler petrokimya sanayi, sentetik kauçuk, plastik, kâğıt, petrol rafinerileri, fenolik reçine sanayi atık sularında farklı konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Fenoller düşük konsantrasyonlarda bile canlı organizmalar için zehirli etkilerinden dolayı zararlı kirleticiler olarak kabul edilir. Fenoller tarafından kirlenmiş sular, insanlarda protein dejenerasyonu, kusma, dokularda hasar, renkli idrar, merkezi sinir sistemi felci, böbrek, pankreas ve karaciğerde zararlara neden olmaktadır. Bu nedenle Dünya Sağlık Örgütü (WHO) sanayi atık suların da fenolik bileşiklerin giderilmesini tavsiye etmektedir (Kumar, 2010).

Fenolik bileşikleri atık sulardan giderme yöntemleri olarak; biyolojik arıtma, katalitik yükseltgeme, biyolojik indirgeme, elektrokimyasal oksidasyon, iyon değiştirme, çözücü ekstraksiyonu ve adsorpsiyon kullanılmaktadır. Bunlar arasında adsorpsiyon metodu, kullanılan en yaygın ve etkili bir metottur. Adsorban olarak hem doğal hem de sentetik maddeler hazırlanıp kullanılmaktadır. Adsorban olarak karbon, silika, cam tozu, polimerik reçineler, uçucu kül, turba, kaolinit ve zeolitler önerilmiştir (Abdelkreem, 2013). Adsorpsiyonda kullanılacak olan adsorbanın seçimi ve dozları gerek arıtma verimi gerekse maliyet açısından çok önemlidir. Bugüne kadar iyi sonuç alınan adsorpsiyon çalışmaların çoğu aktif karbon ile yapılan çalışmalardır. Aktif karbon adsorpsiyon çalışmalarından iyi sonuçlar alınmasına rağmen, aktif karbon büyük bir yüzey alanına sahip, elde edilmesi zahmetli ve pahalı bir adsorbandır. Bu yüzden atıksu arıtılmasında adsorpsiyon kapasitesi yüksek, ucuz ve kolay elde edilebilir alternatif adsorbanların araştırılmasına gidilmiştir (Dinçyürek, 2006).

Fenol ve fenolün klorlanmış formları pestisit olarak yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Fenol ve klorofenoller; klorofenol üretimi, kağıt ağartma, suların dezenfeksiyonu ve organik maddelerin yakılması sırasında oluşmaktadır (Puhakka ve ark., 1992).

Suyun içerisindeki çok az miktarda bulunan fenol konsantrasyonu bile suda yaşayan canlıları ve etrafındaki canlı çevreyi tehdit edmektedir. Özellikle fenol içeren atıksuların klorlanması, fenol bileşiklerini daha da toksik bir hale getirmektedir. Öyleki fenoldeki -OH grubu dezenfeksiyonda kullanılan klorun uygun ortam pH'sıyla halkanın orto, para ve meta pozisyonlarına klor girmesini tetikler. Böylece klorlanmış fenol bileşikleri oluşur ki, diğer tür klorlanmış humik maddelerin yanısıra bu madde de kanserojen etki yapar.

Fenolün bütün türevleri mikrop öldürücü olup, bu özellik halkada alkil grubu olduğu zaman daha da artar. Fenol bileşikleri homologlarının çoğu zehirli maddelerdir. Fenolün su kirliliği kontrol yönetmeliğine göre kanalizasyon sistemleri ile sonuçlanan atık su alt yapı tesislerinde 20 mg/L, deniz deşarjı ile sonuçlanan sistemlerde, 10 mg/L tolerans sınırı vardır.

Klorofenoller fenolden türemiş sentetik organik bileşiklerdir. Fenol halkasındaki hidrojenlerle klor atomunun yer değiştirmesiyle özellikle endüstriyel ve ticari süreçlerde, fenolün klorlanması ya da klorobenzenin hidrolizlenmesi sonucu oluşur. Pestisit, boya, solvent ve kağıt endüstrisi atıkları çevrede klorofenollerin kaynağı olarak ortaya çıkmaktadır.

Nitrofenoller, zayıf asidik olan fenollere göre daha asidik bileşiklerdir. Nitrofenoller zehirli oldukları için deri ile teması zararlıdır. Nitrofenoller, boya, ilaç ve fotoğraf kimyasallarında ara ürün olan aminofenollerin elde edilmesi için indirgenir. Nitrofenoller, boyalarda renklendirici, mantar öldürücü, ilaç sanayi ve kauçuk sanayiinde kullanılmaktadır. Bu bileşikler doğal su ortamında bulunup besin zincirine geçebilmektedir. Nitrofenollerin kanserojen ve mutajenik etkisi mevcuttur (Köroğlu, 2004; Pura, 1992).

Su ortamında, düşük derişimlerde bile fenol ve nitrofenoller mikroorganizmalar ve suda yaşayan canlılar için toksik etkiye sahiptir. Nitrofenolün toksisite derecesi, fenol molekülüne bağlanan nitro grubu sayısına bağlıdır (Podeh ve ark., 2000).

Fenolün geri kazanımı gerek suların arıtımı gerekse endüstrinin çeşitli kollarında kullanılan bir madde olarak, üretim ekonomisine yeniden kazandırılmasına rağmen bu oldukça pahalı bir işlemdir. Fenollü atıksuların arıtılması için çeşitli arıtma teknolojileri vardır ve çoğu zaman bu metotların uygulanması birbiri içine girmektedir. Hem fizikokimyasal hem de biyolojik arıtım yöntemleri endüstriyel ölçekli tesislerde başarıyla uygulanmakta ve oldukça iyi arıtım verimlerinin elde edildiği bildirilmektedir. Bu yöntemler; adsorpsiyon, oksidasyon, biyodisk sistem vs. yöntemleridir. Fenol için

birçok giderim yöntemi içerisinde biyolojik bozunma, kimyasal oksidasyon ve çözücüyle ayırma en çok başvurulan fenol giderim yöntemlerindedir (Juang ve ark.2004).

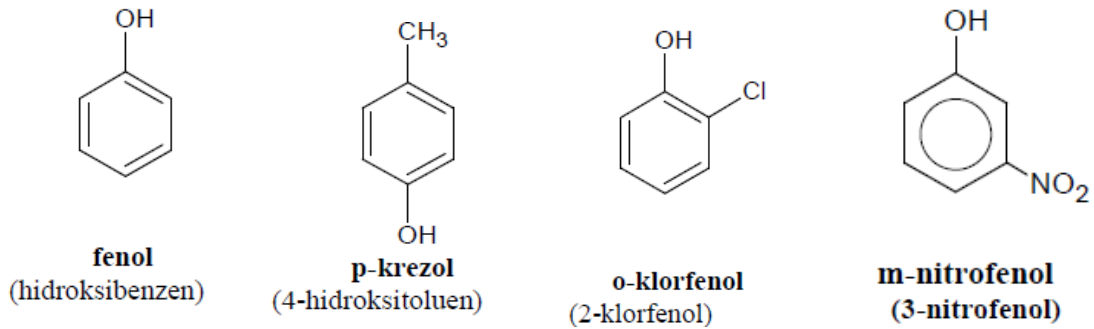
Bu çalışmada, önemli bir endüstriyel kirletici olarak tanımlanan fenolün adsorpsiyon yöntemiyle giderimi sağlanmıştır. Kimya mühendisliğinde çokça kullanılan adsorpsiyon yöntemi çeşitli parametreler yönünden ele alınarak, laboratuvar ortamında yapılan deneyler sonucunda elde edilen deney verileri yorumlanarak tartışılmıştır. Kaliksarenlerin farklı maddeler için etkili bir adsorban olmasından yola çıkarak polimerik yapıdaki kaliks[6]aren türevi kullanılarak *p*-nitrofenolün adsorpsiyon yoluyla giderilmesi önemli ölçüde sağlanmıştır.

## **1.1. Endüstriyel ve Evsel Atık Sularda Bulunan Organik Kirleticiler**

### **1.1.1. Fenoller ve türevleri**

Benzen (aromatik halka) hidrojenlerinden biri veya birkaçı yerine hidroksil (-OH) gruplarının bağlanması ile türeyen bileşiklere fenoller denir. Fenollerin yapısında hidroksil (-OH) grupları olmasına rağmen bunlar alkol değildir. Fenolik bileşikler bitkilerde çoğunlukla serbest halde bulunabilirler. Örneğin; kekik, karanfil ve anason belirli miktarda fenolik bileşik içeren bitkilerdir. Fenoller, zayıf asidik yapıda olan bileşiklerdir. Fenol, açık pembe ya da sarımsı renkte kristaller halinde bulunur. Su, alkol, kloroform, eter, gliserol ve uçucu yağlarda çözünür. Dâhilen alındığında çok tahriş edici zehirli etkisi vardır. Aynı zamanda buharı solunduğunda da toksik etki gösterir. Genellikle sulu çözeltileri antiseptik ve dezenfektan etki gösterir. Böcek ısırığı, güneş yanığı, tahriş olmuş deri bölümlerinde sızıyı yanmayı ve kaşıntıyı azaltıcı etki eder. Saf halde deriyle temas ederse tahriş edicidir. Gram (+) ve gram (-) bakterilere ve bazı mantarlara karşı etkili dezenfektandır. Fenik asit, fenil alkol, fenilik asit, izal gibi isimlerle de bilinen fenol, 15°C'in altında bir sıcaklıkta saklanmalı, ışık ve nemden korunmalıdır. Fenoller içerdikleri hidroksi (-OH) sayısına göre mono, di, tri ve polihidrik fenoller olarak sınıflandırılırlar. Genellikle türedikleri hidrokarbon adının sonuna -OH grubu sayısına göre -ol, -diol, -triol son eklerinin katılmasıyla adlandırılabilirler. Ancak, fenollerin çoğunun özel adları mevcuttur ve bu özel adlar daha yaygın olarak kullanılır. Toluenden türeyen monohidrik fenollere krezoller, ksilenenden türeyenlere de ksilenoller denir. Adlandırma yapılırken numaralandırmaya -

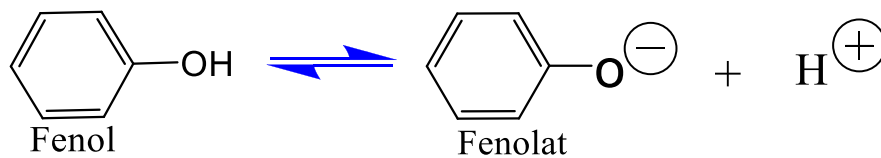
OH grubunun bağlı olduğu karbon atomundan başlanır. Aşağıda bazı fenollerin formülleri ve adları verilmiştir:



Şekil 1.1 Bazı fenol türevleri

Fenoller saf halde iken genellikle renksiz sıvı ve katıdır, fakat hava oksidasyonu nedeniyle zamanla kırmızı bir renk alırlar. Kaynama noktaları, benzer molekül ağırlıklı halkalı alkollerden daha yüksektir. Fenolün oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü 9 gram olup 65°C'm üstündeki sıcaklıklarda su ile her oranda karışır. Erime noktası 42°C'tır (MEB-MEGEP, 2011).

Benzen molekülünden bir hidrojen çıkarılmasıyla geriye kalan köke (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) "fenil" ismi verilir. Fenil kökü, alkil kökünün tersine asitleştirici gruptur. Girdiği molekülün asitlik özelliğini artırır. Bu bakımdan fenollerin bünyelerinde (-OH) grupları bulunmasına rağmen, asitlik özelliği gösterirler. Basit fenoller maden kömürü katranından elde edilirse de bugün ucuz olarak benzenden sentezlenmektedirler. Fenollerin değeri, moleküllerindeki (-OH) sayısına bağlıdır. Bir OH varsa 1, iki OH varsa 2 değerlidir. Fenol sıvı ve buhar halinde iken özel kokuya sahip zehirli bir maddedir. Fenollerin başlıca üç tipi bulunur; monohidroksifenoller, kresoller ve polihidroksifenoller (Saka 2007). Monohidroksifenoller, aromatik bileşikler arasında en önemli organikler olarak bilinir. Bu madde içerdiği (-OH) nedeniyle ilk bakışta alkol izlenimi verse de suda çok sınırlı olan (K<sub>a</sub>= 1,2.10<sup>-10</sup>) hidrolizi sırasında az miktarda H<sup>+</sup> ve fenolat köküne ayrışır ve bu nedenle zayıf bir asit gibi davranır. Şekilde 1.2'de fenolün fenolat köküne dönüşmesi görülmektedir.



Şekil 1.2 Fenolün fenolat anyonuna iyonlaşma reaksiyonu

Kresollerin, ortokresoller, metakresol ve parakresol olmak üzere 3 türü mevcuttur. Bazı kresollerin karışımı olan lizol, dezenfeksiyon maddesi olarak kullanılmaktadır. Polihidroksifenollerin de farklı şekilleri bulunmaktadır. Dihidroksifenoller, trihidroksife noller vs. Özellikle tabakhane atıksularında ve fotoğraf sanayi atıksularında bir trihidroksifenol olan pirogallol bulunur.

**Çizelge 1.1.** Fenol özellikleri(Aladağlı, 2014)

<b>Kimyasal formül</b>	<b>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH</b>
<b>Kütle</b>	94,11 gr/mol
<b>Sudaki çözünürlüğü</b>	9,8 gr/100 mL
<b>Yoğunluk</b>	1,07 g/cm <sup>3</sup>
<b>Erime noktası</b>	40,5°C
<b>Kaynama noktası</b>	181,7°C
<b>Asidite</b>	9,95
<b>Molekül tipi</b>	Düzlemsel
<b>Parlama noktası</b>	79°C
<b>Otomatik ateşleme</b>	715°C

Fenolün kimyasal özellikleri, hidroksil gurubuyla aromatik halkanın birbiri üzerindeki etkileriyle belirlenir. Elektronegatif fenil grubu hidroksil gruba bir miktar asitlik kazandırır (DPT 1991). Bu nedenle fenol, kuvvetli bazlar ile reaksiyona girerek fenoksitler, fenolatlar ve fenatları meydana getirir. Bu tuzların birçoğu, özellikle sodyum ve potasyum tuzları suda çözünür ve hepsi karbondioksit ortamında hızlı bozunarak fenolü meydana getirir. Fenoller yapı olarak alkollere benzemesine rağmen, onlardan çok daha kuvvetli asitlerdir (Gümü 2007; Günay 2010). Çizelge 1.1'de fenol bileşiğinin kimyasal ve fiziksel özellikleri görülmektedir.

Fenolün tanıma reaksiyonu, sulu çözeltisinin FeCl<sub>3</sub> ile mor renk vermesi şeklinde olur. Fenolün formaldehit ile polimerleşmesi sonucu plastik oluşur.

Fenoller, molekül yapıları bakımından alkollere benzese de kimyasal özellikleri bakımından alkol değildirler. Bunun en önemli göstergesi ise alkol molekülündeki hidroksil grubuna bağlı hidrojen atomunun asitliğinin fenol molekülündeki hidroksil grubuna bağlı hidrojen atomununkinden çok çok az olmasıdır. Bunun sebebi ise iyonlaşma reaksiyonunda da gösterildiği üzere; fenolat anyonundaki (-) yükün 1 oksijen ve 3'de halkanın değişik pozisyonlarında olmak üzere toplamda 4 farklı noktada

dağılmasından ileri gelmektedir. (-) yük dağılması fenolat anyonuna fazlaca kararlılık kazandırdığından  $H^+$  daha kolay ayrılır ve asitlik özelliği artar.

Fenol, plastik ve fenolik reçine endüstrisinde, ilaç, pestisit, patlayıcı üreticileri, orlon üretimi, azot işleme, tekstil fabrikaları, pigment boya, kauçuk, yağ rafinerileri, kağıt, deterjan ve naylon endüstrilerinde kullanılır.

Fenol, en çok fenolik reçine üretiminde, kauçuk işleme, izolasyon ve yüksek sürtünmeye dayanıklı malzemelerin imalatında ayrıca fenoller antibakteriyel olarak da kullanılır (Özen 2005). J. Lister, fenölü antiseptik olarak ilk kez 1865'te kullandı ve yaralı bir çocuğu ölümden kurtardı.

Fenoller protoplazmatik zehir olmalarından dolayı tüm canlı hücre türlerine zarar verirler. Fenollerin öldürücü dozları deri tarafından absorplanabilir. Fenölün varlığı (0.001-0.1mg/L) suda tat ve koku ile anlaşılabilir (Göçmen 1983).

Fenol içeren suların içilmesi şiddetli böbrek bozukluklarına, ağır sarsıntılara ve hatta ölümlere neden olabilir. Klor içeren fenollerin zehirli etkisi ise izomere bağlı olarak değişim gösterir. Klorlu fenollerin çoğu deride ve gözde oldukça yıpratıcı etkiye sahip olmakla beraber yine zehirleyici miktarları deri tarafından absorplanabilir (Dinçyürek 2006).

Fenole solunum yolu ve deri yolu ile yüksek dozlarda maruziyet halinde insanlarda deri, göz ve mukoz membranlarında tahriş edici edici etkisi yüksektir. İnsanlarda ağız yolu ile yüksek dozda (1 gram düzeyinde) fenol alınmasının çok ciddi toksik etkilere neden olabildiği (karaciğer, böbrek hasarı ve kalpte olumsuz etkiler biçiminde) ve hatta ölümcül etki gösterdiği bilinmektedir. Fenol ve türevleri kanserojen ve mutajenik etkiye sahiptirler. Çizelge 1.2.'de sanayii atık sulardaki fenol miktarları gösterilmiştir.

**Çizelge 1.2.** Sanayii atık sulardaki fenol miktarları (Türkoğlu, 2010)

Endüstriyel kaynak	Fenol derişimi, ppm (mg/L)
Petrol Rafinerisi	40-185
Petrokimya	200-1220
Tekstil	100-150
Deri	4.4-5.5
Pişirme fırınları (defenolizasyonsuz)	600-3900
Kömür dönüşümü	1700-7000
Çelik sanayi	5,6-9,1
Plastik sanayi	3-10
Şeker pancarı ve kağıt sanayi	22
Kereste sanayi	50-953
Fenolik reçine üretimi	1600
Fiberglass üretimi	40-2564
Boya sanayi	1,1

Toprakta 2-5 gün, suda 9 günden fazla kalabilen fenolün büyük miktarları havada, suda ve toprakta daha uzun süre kalabilir. Şekil 1.3'te fenolün endüstride kullanım alanları görülmektedir.

Fenol	Fenolik Reçineler	Kağıt sanayii Kauçuk işleme sanayii Kalıplama Tabaka haline getirilmiş reçineler Bağlayıcı olarak İzolasyon malzemesi olarak	
	Bisfenol A	Epoksi reçineler Polikarbonat reçineler Fenoksi reçineler Polisülfon reçineler Korozyona dayanıklı poliesterler	
	Klorofenoller	Boya sanayii İlaç sanayii	
	Sikloheksanon	Adipik asit Kaproaktom Çözücü olarak	
	Alkil fenoller	Fenolik reçineler Antioksidanlar Plastikleştiriciler	
	Oktil Fenoller	Yüzey aktif maddeler Antioksidanlar Yüzey aktif maddeler lastikleştiriciler	
	Dallanmış Nonil Fenol	Yüzey aktif maddeler Yağlama yağı katkıları Fenolik reçineler	
	Sodyum Fenat	Salisik asit → aspirin,boya,ilaç Anisol →insektisit, parfüm, çözücü	
	Pikrik Asit	Boya İlaç Patlayıcılar	
	2,4 Diklorofenosiasetikasit	Esterler Amin tuzları	Herbisitler
	Dallanmış Dodesilfenol	Yüzey aktif maddeler Yağlama yağı katkıları	
	Fenil Fosfatlar	Plastikleştiriciler Yüzey aktif maddeler	
	Anilin	Boya İlaç İzosiyanatlar Kauçuk sanayii	

Şekil 1.3. Fenol türevlerinin kullanım alanları (Öztürk 1994; Gümü 2007; Günay 2010).

### 1.1.2. Pestisitler

Hızla artan nüfusa sabit miktardaki tarım arazilerinden yiyecek temin etmek, birim araziden daha fazla ürün elde etmeyi zorunlu kılmıştır. Tarım yapılan alanlarda

bulunan pest denilen zararlılar (böcekler, mantarlar, kemirgenler, nematadlar ve akarlar vb.) topraktan yüksek verim almanın önündeki en büyük engel olarak karşımıza çıkmaktadır. Böcekler, mantarlar, kemirgenler, akarlar ve nematadlar gibi canlılar ya bitkilerin hastalanmasına neden olarak yetişmesine engel olmaktadır ya da elde edilen ürünleri tüketerek verimi düşürmektedir. Zamanla kimya biliminin de gelişmesi ile verimin düşmesini engellemek için pestisit adı verilen kimyasal maddeler zirai mücadele amacıyla tarımda yoğun bir şekilde kullanılmaya başlandı. Bugün yaklaşık 40000 ticari ilaç için 900 kadar aktif kimyasal pestisit kullanılmaktadır. EPA, 1960 ile 1980 yılları arasında pestisit kullanımının iki katına arttığını tahmin etmektedir. Halen dünyada yılda 1,8 milyar kilogram pestisit kullanılmaktadır. Tarımsal alanlara, orman veya bahçelere uygulanan pestisitler havaya, su ve toprağa, oradan da bu ortamlarda yaşayan diğer canlılara geçmekte ve dönüşüme uğramaktadır. Bir pestisitinin çevredeki hareketlerini onun kimyasal yapısı, fiziksel özellikleri, formülasyon tipi, uygulama şekli, iklim ve tarımsal koşullar gibi faktörler etkilemektedir. Pestisitler genellikle püskürtme yoluyla doğrudan bitkinin üzerine, tohuma ve toprağa uygulanır. Eğer uygulanan pestisit zaman içinde doğada çözünmüyorsa, önemli bir bölümünün toprakta kalması sonucunda çevre için büyük tehdit oluşturabilir.

İlaç kalıntıları içeren bitki ve toprakların su ile teması sonucunda pestisit kalıntıları toprağın alt katmanlarına oradan yeraltı sularına ulaşmaktadır. Yeraltı sularına ulaşan pestisit kalıntıları içme suları yoluyla insan sağlığını tehdit etmektedirler. Bunun dışında pestisitinin doğrudan suya karışması, ilaç atık ve artıklarının doğaya atılmaları, ambalaj malzemenin su kaynaklarında yıkanması sonucunda çevre sorunları yaşanabilmektedir. Böylece bu suların göl ve denizlere ulaşması sonucunda da balık ölümleri gerçekleşmektedir.

Toprak ve bitki uygulamalarından sonra toprak yüzeyinde kalan pestisitler, yağmur suları ile yüzey akışı şeklinde veya toprak içerisinde aşağıya doğru yıkanmak suretiyle taban suyu ve diğer su kaynaklarına ulaşabilirler. Eğim, bitki örtüsü, formülasyon, toprak tipi ve yağış miktarına bağlı olarak taşınan pestisitler, bu sularda balık ve diğer omurgasız su organizmalarının ölmesine; bu organizmalardaki pestisit kalıntısının insanların gıda zincirine girmesi ve bulaşmış suların içilmesiyle kronik zehirlenmenin oluşmasına neden olurlar.

Kullanılan pestisitlerin büyük kısmı uygulandıkları alanlardan başka yerlere gitmekte ya da taşınmaktadır. Örneğin; DDT'nin (kullanımı yasaklanmıştır) pestisit özelliğinin keşfinden bugüne kadar biyosfere yayılan miktarı 450.000 ton olarak

hesaplanmıştır. Bu ilaçların düşük seviyede bulaşması durumunda bile zararları oldukça fazladır.

Pestisitler insanlar için birçok sağlık problemi doğurabilmektedir. Bu etkiler basit cilt veya göz iritasyonu olabileceği gibi sinir sistemini etkileyici, üreme problemleri veya kanser gibi çok ciddi problemlere yol açabilmektedir. Son dönemlerde gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda, lösemi ve karaciğer kanserinin pestisit alımıyla doğrudan ilişkili olduğunu göstermiştir.

### 1.1.3. Deterjanlar

Gittikçe artan bir şekilde üretilip tüketilen deterjanların sularda yarattığı kirlenme, suların canlılar için ortaya çıkardığı olumsuz değişimlerle kendisini dolaylı da olsa hissettirecek boyutlara ulaşmış bulunmaktadır. Yapılan incelemelere göre kanalizasyon sistemleri ile alıcı ortama ulaşan fosforun %70 dolayındaki miktarı fosfatlı deterjanlardan ileri gelmektedir. Maalesef bu olguya karşılık, Türkiye'de üretilen deterjanlardaki fosfat oranı gereken miktarın çok üzerinde bulunmaktadır. Bilindiği gibi birçok Avrupa ülkesinde ve ABD'de fosfat yerine zararsız maddeler kullanılarak deterjanlar üretilmekte ve bu ülkelerde fosfat kullanılması yasaklanmış bulunmaktadır.

Toz deterjanların temel maddelerinden birisi olan sodyum polifosfatlar atık sularda yoğun olarak buldukları zaman ortamda bulunması muhtemel azot bileşiklerinin de yardımı ile gübre etkisi göstermektedir. Bu ise, göllerde ve akıntısı olmayan deniz sularında bitkisel hayatı sağlıklı bir şekilde körükleyerek alg ve yosunların büyük boyutlarda artmasına yani ötrofikasyona sebep olmaktadır. Deterjanların bir diğer etkisi ise, aktif maddelerin yıkama sularıyla karışıp seyrelmesinden sonra, doğal etkilere direnç göstererek parçalanmadan yapısını muhafaza etmesi nedeniyle oluşur.

Deterjanlarda ham madde olarak kullanılan alkilbenzen sülfanatlar (ABS)' in alıcı ortamlarda parçalanması çok zordur. Bu yüzden bazı ülkeler deterjan endüstrisinde ABS kullanımını durdurmuş ve onun yerine, aerobik koşullarda biyolojik olarak daha kolay ayrışabilen lineer alkil sülfanat (LAS) kullanmaya başlamışlardır. Ayrıca deterjanlardaki yüzey aktif madde etkinliğini artırmak amacıyla sodyum tripolifosfat (STPP) kullanılmakta olup, günümüzde artık kullanımında da çeşitli kısıtlamalar ve yasaklamalar söz konusudur. Çünkü STPP içerdiği yüksek düzeydeki P (fosfor) nedeni ile sularda alglerin hızlı bir şekilde artmasına ve dolayısıyla suda oksijen azalmasına

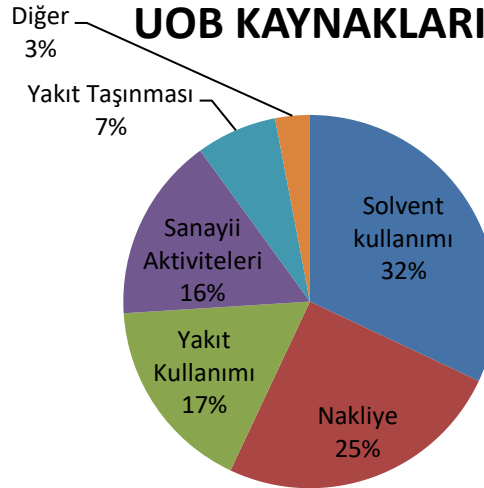
neden olmaktadır. Bu durumda suda yaşayan canlılar yok olup, ötrofikasyona neden olmaktadır.

#### 1.1.4. Uçucu organik bileşikler (UOB)

Günlük yaşantımızın birçok faaliyeti ve sanayii üretimi sırasında birçok UOB'lerin yaşam ortamımıza salınmasına sebep olmaktadır. UOB'lerin insan vücudu üzerinde ciddi sağlık sorunlarına neden oldukları bilinmektedir. Ancak, bu sorunların boyutu UOB konsantrasyonu, kaynağı ve tipine göre değişebilmektedir. UOB'lerin birçok hastalığa neden olduğu belirlenmiş ve ayrıca kanıtlanandan daha fazlasına sebebiyet verebileceği öngörülmektedir. Günümüzde, boya, yapıştırıcı, tutkal gibi solvent ve solvent bazlı maddeler içeren kimyasalların proseslerde kullanımı yaygın olduğu için, sanayi tesislerinden uzakta yaşayan insanlar bile UOB'nin tehlikeli etkilerine maruz kalmaktadırlar (Turkchemonline, 2013).

Düşük konsantrasyonlarda uyuşukluk, baş ağrısı ve yorgunluk gibi özellikle sinir sistemiyle ilgili şikâyetlere sebep olan uçucu organik bileşikler, maruziyetin kronik hale gelmesi ile kanserojenik etkiler göstermektedirler. Ayrıca düşük konsantrasyonlardaki UOB'lere sürekli maruziyet, solunum yolu hastalıklarına ve astıma sebep olmaktadır (Norback ve Ark., 1995). Benzen, toluen, etilbenzen, ksilen ve stiren yüksek toksisiteyi ile en zararlı UOB'ler olarak gruplandırılabilirler (Lee ve Ark., 2001). Aşağıda verilen Şekil 1.4'te, temel UOB emisyonu kaynakları verilmiştir. Bu grafikte de görülebileceği gibi, UOB emisyonuna neden olan kaynaklar arasında çözücü kullanımı ve sanayi aktiviteleri ilk sıralarda yer almaktadır. Çözücü ve çözücü bazlı maddeler sanayi tesislerinin temel hammaddelerinden birini oluşturmakla birlikte, ayrıca temel UOB emisyonu kaynaklarından biridir.

Atık sularda bulunan organik bileşiklerin çoğu uçucu organik bileşiklerdir. Bunların buhar basıncı yüksek olduğundan arıtma tesislerinde ve alıcı ortamlarda emisyonla koku ve toksit kirlenmeye sebep olurlar. Atık sulardan yayılabilecek muhtemel UOB'ler şöyle sınıflandırılabilirler; aromatik, klorlu, oksijenli ve alifatik hidrokarbonlar.



Şekil 1.4 Temel UOB emisyonu kaynakları(Turkchemonline, 2013)

Bulundurdıkları bileşiklere göre UOB'ler gruplandırılabilir. Bu gruplardan bazıları Çizelge 1.3'te özetlenmiştir.

Çizelge 1.3. UOB grupları ve bu grupların örnekleri (Aladağlı, 2014)

Bileşen Sınıfı	Örnekler
Alifatikler	Alkanlar, hidrokarbonlar
Aromatikler	Benzen, etilbenzen, toluen, ksilen
Halojenli Türler	Trikloroeten, trikloroetan, vinil klorür, metil klorür, tetrakloroetilen, kloroform, karbontetraklorür
Oksijen İçeren Türler	Formaldehit, aseton, çeşitli alkoller, eterler, aminler

### 1.1.5. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH)

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar, bilinen bütün çevresel olaylardaki başlıca organik kirleticilerdendir ve geniş bir çevreye dağılmış olmalarından dolayı oldukça önemlidirler. Bu bileşiklerin fazlalığı çevresel kaygılara neden olmaktadır PAH'lar doğal ya da insan kaynaklı olarak organik bileşiklerin eksik yanması sonucu oluşurlar. Doğal şekilde, orman yangınları veya volkanik patlamalarla oluşur. İnsan kaynaklı oluşumları ise endüstriyel kaynaklar, motorlu taşıtlar ve sigara ile olmaktadır. Sigara ile ortaya çıkan PAH miktarı diğerlerine göre az olmasına rağmen insan sağlığı açısından en fazla tehdit oluşturan kaynaklar arasındadır (Vardar ve ark., 2004).

Zehirli ve çeşitli kanserlere yol açtığı bilinen bu bileşikler, çözünürlükleri çok yüksek olmamakla beraber, partiküler maddelerin üzerinde kolayca adsorblanabilmeleri nedeniyle, askıda katı maddenin yüksek olduğu sularda yüksek derişimlere erişebilmektedirler. Çizelge 1.4.'te en önemli polisiklik aromatik hidrokarbonlar verilmiştir.

**Çizelge 1.4.** Öncelikli kirletici olarak değerlendirilen 16 polisiklik aromatik hidrokarbon bileşiği (Alver 2012).

Naftalin (Np)	Asenaftelen (Anp)
Asenaften (Ane)	Floren (Flr)
Fenantren (Phe)	Antrasen (An)
Floranten (Flu)	Piren (Py)
Benzo[a]antrasen (BaA)	Krisen (Chr)
Benzo[b]floranten (BbF)	Benzo[k]floranten (BkF)
Benzo[a]piren (BaP)	Dibenzo[a,h]antrasen (DahA)
İndeno[1,2,3-cd]piren(IcdP)	Benzo[g,h,i]perilen (BghiPy)'dir.

#### 1.1.6. Dezenfeksiyon sonucu oluşan organik maddeler

İçme suyu kaynakları, özellikle de yüzey suları antropojenik ve doğal kökenli organik maddeler içermektedirler. Suda bulunan organik maddelerin, içme suyu arıtma tesislerinde dezenfeksiyon amaçlı kullanılan klor ile reaksiyona girdikleri ve başlıca trihalometan (THM) olarak adlandırılan klorlu yan ürünlerin oluşmasına neden oldukları 1970'lerden bu yana bilinmektedir. THM'ler kanserojen olup, Amerika Birleşik Devletleri ve Avrupa ülkelerinin İçme suyu yönetmeliklerinde sınırlanması gereken maddeler olarak yer almaktadırlar.

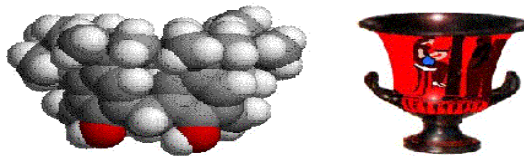
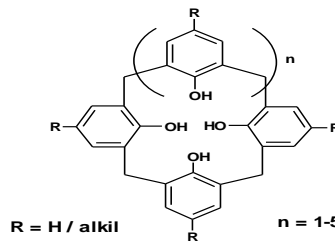
Literatürde, uygulanan klor miktarının, suda bulunan organik madde miktarına oranının, oluşan yan ürünlerin türlerini belirleyen en önemli faktör olduğu belirtilmektedir. Örneğin, düşük klor dozlarında, fenol suya tat veren klorofenole çevrilirken, yüksek dozlarda tatsız klorlu kinonlara çevrilmektedir.

Bahsedilen kirleticilerin çevreden uzaklaştırılması konusunda literatürde bir çokfarklı yapıda sentetik yada yarı sentetik malzemeler kullanılmaktadır. Bu çalışmada adsorbent olarak supramoleküler malzemelerden olan kendisine has 3 boyutlu yapıya sahip ve birçok uygulamada kullanılabilmeye elverişli olan kaliksaren türevidir.

## 1.2. Kaliksarenler

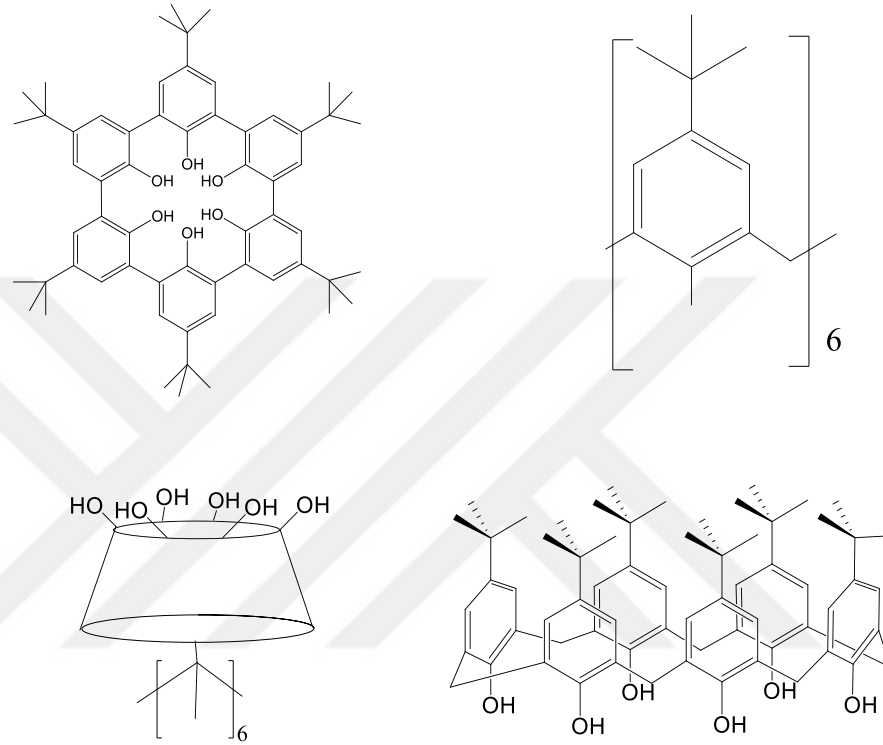
Kaliksarenler, fenol ve formaldehitin bazik ortamda kondensasyonu ile elde edilen makrosiklik bileşiklerdir. Metilen köprüleri ile birbirine bağlanan fenolik birimler hidrofobik bir boşluk oluşturmaktadır. Kaliksarenler; farklı işlevsel grupların kolayca takılarak fonksiyonlandırılabilmesinden dolayı, 1. ve 2. kuşak supramoleküller olan taç eterler ve siklodekstrinlere oranla daha fazla ilgi çekmiş 3. kuşak supramoleküllerdir (Ahmet ve Yıldırım, 2014).

Uygun baz ve uygun koşullarda fenol ve formaldehitin tepkimesi sonucu istenilen boyutlarda halkalı oligomerik yapıda kaliks[n]aren ( $n=4,6,8\dots$ ) sentezlemek mümkündür. Fenol-formaldehit reaksiyonlarını ticari anlamda değerlendirmiş olan Leo Bakeland, ısıdan etkilenmeyen fiziksel, kimyasal ve elektrik özellikleri bakımından üstün olan “bakalit” adını verdiği reçinelerinin üretiminin patentini almıştır (Bakeland 1908). İlk geniş çaptaki sentetik plastik üretiminin temelini oluşturan bu buluşun yapısal özellikleri uzun bir süre aydınlatılamamıştır. 1970’lerde C. David Gutsche’nin öncülüğünü yaptığı çalışma ise, fenol-formaldehit ürünlerinin kimyası üzerindeki ilginin yenilenmesine yol açmış ve böyle ürünler kaliksarenler (calixarenes) olarak isimlendirilmiştir (Gutsche 1981). Farklı molekül büyüklüğünde sentezlenmiş olan kaliksarenlerde ‘calix’ kelimesi Yunanca ‘vazo’ anlamına gelirken ‘arene’ kelimesi ise aromatik halkaların varlığına işaret etmektedir. Şekil 1.6.’da kaliksarenlerin farklı gösterimleri çizilmiştir. Kaliks (calix) ve aren(arene) arasında parantez içindeki rakam ise molekül boşluğunu oluşturan metilen köprüleriyle birbirine bağlı fenolik birimlerin sayısını göstermektedir.



**Şekil 1.6.** Kaliks[n]arenlerin isimlendirme şeması (üstte) ve kaliks[4]arenin moleküler modelinin kupaya benzeyen görünümü (altta) (Tabakcı, 2006)

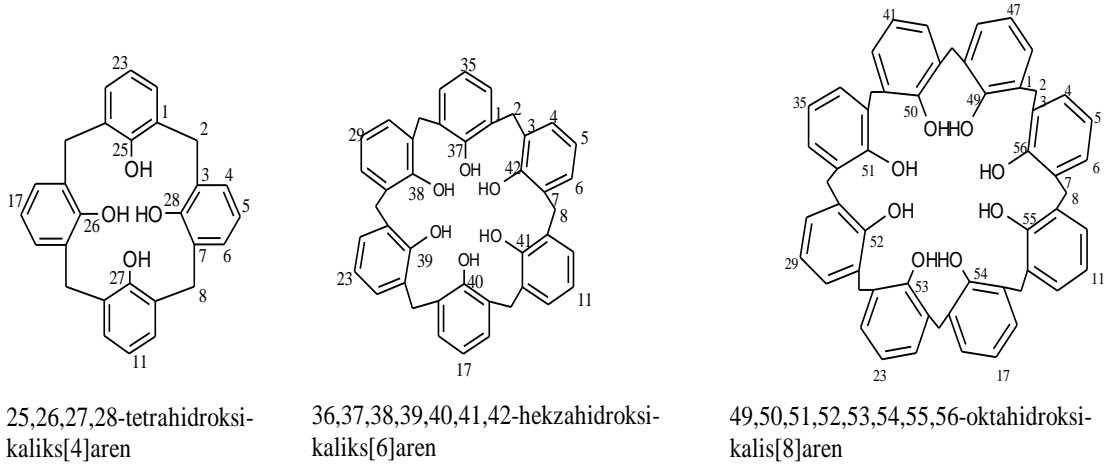
Kaliksarenlerin supramoleküler kimyada önemli bir yere sahip olmaları basitçe sentezlenebilen kaliks[n]aren molekülleri ile değişik fonksiyonel grupların kolaylıkla etkileştirilebilmelerinden ileri gelir. Temelde host-guest (konak-konakçı) etkileşimlerini benimseyen bu moleküller etkileşeceği molekülün türüne göre istenilen şekilde fonksiyonlandırılabilme olanağına sahiptirler. Şekil 1.7'de ise kaliks[6]arenin farklı yapıdaki gösterimleri verilmiştir.



Şekil 1.7. *p-ter*-Bütikaliks[6]arenin farklı gösterilişleri

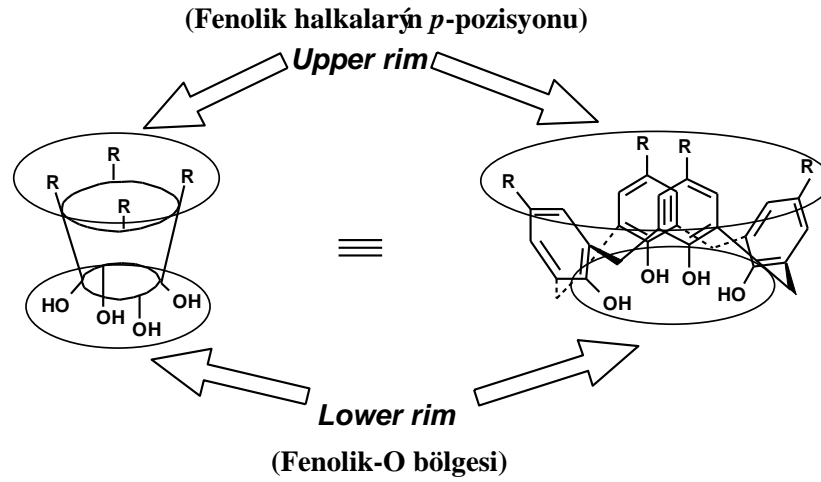
### 1.2.1. Kaliksarenlerin isimlendirilmesi

Kaliksarenler, fenol ve formaldehitlerin farklı koşullarda kondensasyonu ile oluşur. 1970'li yıllarda supramoleküler kimyada popüler olarak yerini alan kaliksarenler, Gutsche tarafından Yunanca'da "vazo" anlamına gelen "calix" kelimesi ile adlandırılmıştır. Kaliks ve aren kelimeleri içerisindeki *p*-substituent konumundaki fenol sayısına göre numaralandırılır. Örneğin halkalı tetramer yapıda bulunan *p-ter*-bütıl fenol, *p-ter*-bütılkaliks[4]aren olarak adlandırılır. Yıllar içerisinde bu şekildeki makrosiklik yapılar kısaca "kaliksarenler" olarak adlandırılmışlardır. Terminolojiye göre ise *p-ter*-bütılkaliks[4]aren; 5,11,17,23-tetra-*ter*-bütılkaliks[4]aren-25,26,27,28-tetrol olarak adlandırılmıştır (Şekil 1.8).



Şekil 1.8. Kaliks[4]aren, kaliks[6]aren ve kaliks[8]arenlerin yapıları ve numaralandırılması.

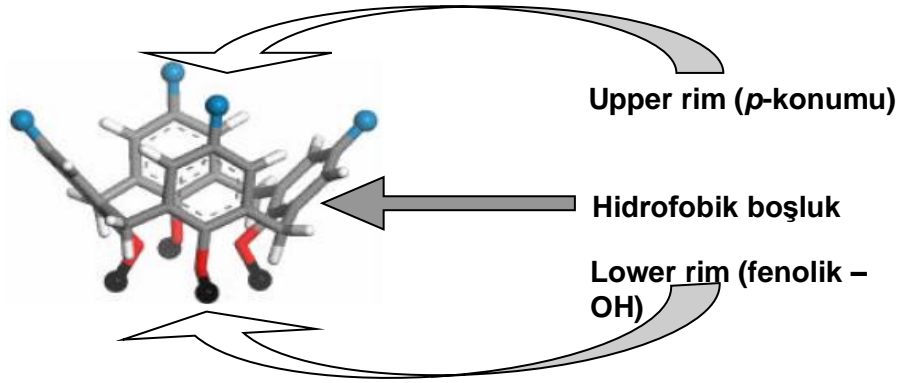
Kaliksarenler, OH grupları içeren fenolik kısım ve aromatik halkanın para pozisyonu ile ayrılır. Şekil 1.9.'da gösterildiği gibi üzerlerinde polar (*lower-rim*, fenolik-O) hem de apolar (*upper-rim*, *p*-pozisyonu) özellikleri taşıyan boşluklu bir yapıya sahiptirler (Tabakcı, 2006).



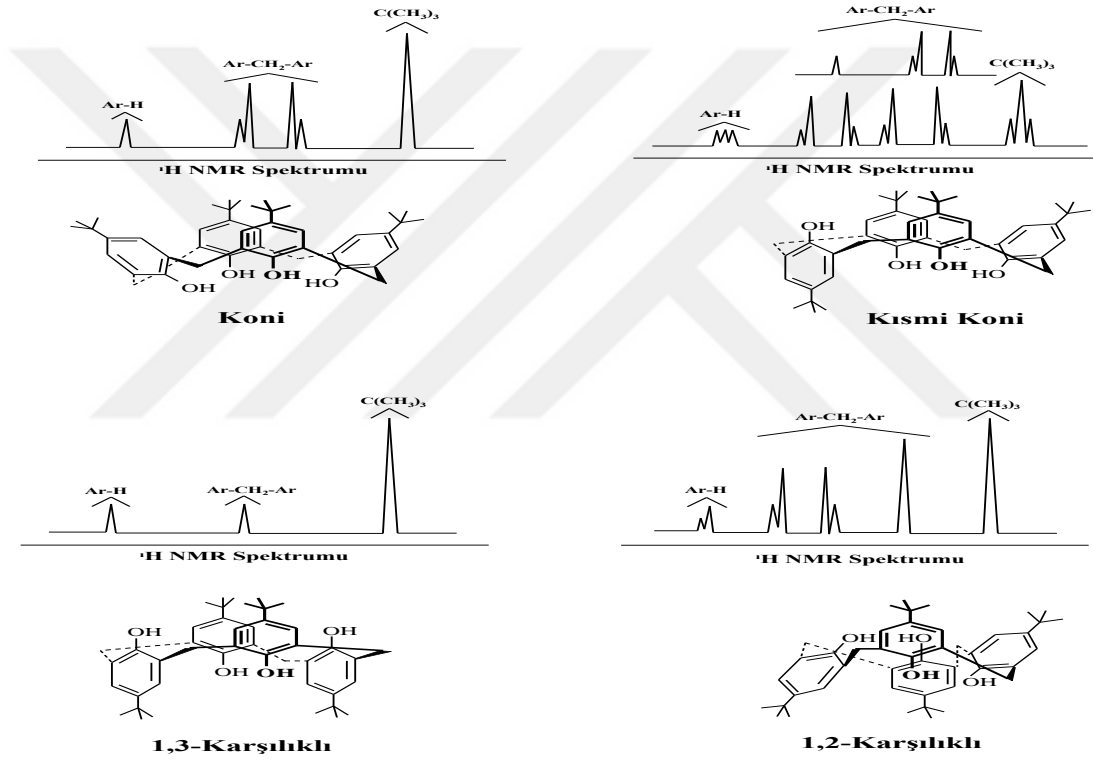
Şekil 1.9. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılabilen kısımlarının gösterimi

### 1.2.2. Kaliksarenlerin konformasyonu

Kaliksarenler, fenolik birimler ve metilen köprülerinden oluştuğu için iki farklı yönelme hareketi yapabilirler. Birincisi fenolik birimlerin oksijenli kısmının, ikincisi ise *p*-süstitüentli kısmının halkaya doğru yönelmeleridir. Şekil 1.10'da görüldüğü gibi *p*-ter-bütıl gruplarının bulunduğu kısım "*upper rim*" veya "*wide rim*", dört hidroksil grubunun bulunduğu kısım "*lower rim*" veya "*narrow rim*" olarak adlandırılır.



Şekil 1.10. Fenolik birimlerin iki farklı yönlenmesi



Şekil 1.11. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin dört farklı karakteristik konformasyonları ve  $^1\text{H}$  NMR spektrumları (Aladağlı, 2014)

Kaliks[4]arenlerde *p-ter*-bütıl gruplarının *upper rime* doğru hareketi zordur, fakat diğer büyük kaliksarenlerde bu mümkündür. Bu sebeple kaliksarenlerin farklı konformasyonları *lower rim* dönmesinden kaynaklanmaktadır. Metilen köprüleriyle belirlenen ve orta düzleme yakın bölgede aşağı ya da yukarı doğru aril gruplarının yönlenmesi gerçekleşir (Conforth, 1955). Kaliks[4]aren dört farklı konformasyona sahiptir. Birincisi, tüm aril gruplarının *syn* olduğu yapı, ikincisi üç aril grubunun *syn* birinin *anti* olduğu yapı, üçüncüsü iki komşu aril grubunun *syn* diğer iki aril grubunun

*anti* olduğu yapı ve dördüncüsü, komşu olmayan iki aril grubunun *syn* diğer iki aril grubunun *anti* olduğu konformasyon şekilleridir. Daha sonra Gutsche bunları, Şekil 1.11'de görüldüğü gibi sırasıyla koni, kısmi koni, 1,2-karşılıklı ve 1,3-karşılıklı konformasyonlar olarak isimlendirmiştir. Çizelge 1.6.'da kaliks[4]arenin Ar-CH<sub>2</sub>-Ar protonlarının <sup>1</sup>H NMR spektrumları gösterilmiştir.

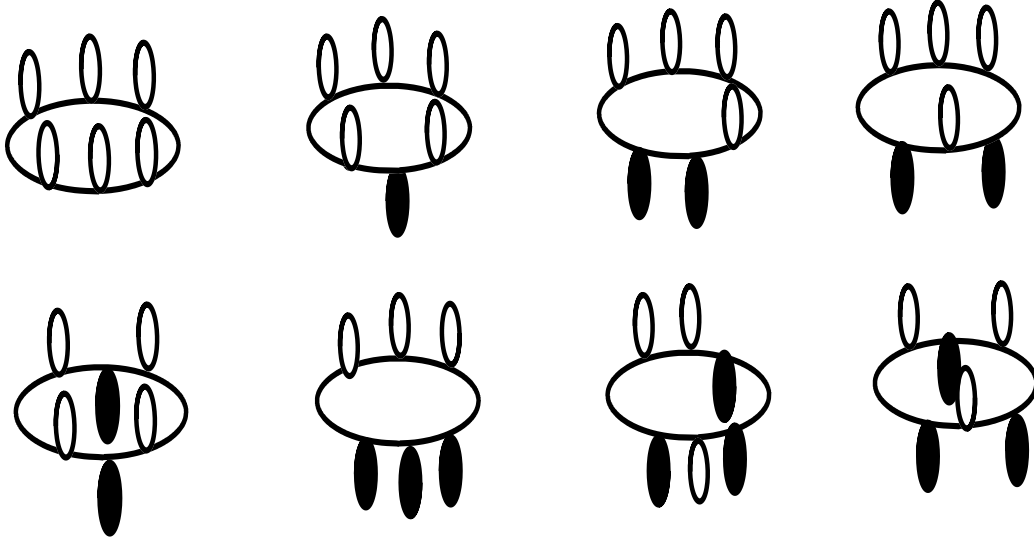
**Çizelge 1.6.** Kaliks[4]arenin Ar-CH<sub>2</sub>Ar protonlarının <sup>1</sup>H NMR spektrumları(Aladağlı, 2014)

Konformasyon	<sup>1</sup> H NMR Spektrumu
<b>Koni</b>	Bir çift dublet
<b>Kısmi Koni</b>	İki çift dublet (1:1) veya bir çift dublet ve bir singlet (1:1)
<b>1,2-Karşılıklı</b>	Bir singlet ve iki dublet (1:1)
<b>1,3-Karşılıklı</b>	Bir singlet

Kaliksarenlerde halka sayısı artışı ile konformasyon sayısında artmaktadır. Kaliks[4]aren ve kaliks[5]aren dört farklı konformasyona sahip iken kaliks[6]aren bileşiği sekiz, kaliks[8]aren onaltı farklı konformasyona sahiptir. Sıcaklığa bağlı H-NMR ölçümlerinde apolar çözücü içerisindeki kaliks[6]arenin, kaliks[4]aren veya kaliks[8]arenden daha esnek olduğu görülmüştür. Siklik hekzamerin metilen rezonansları zarf şeklindeki sekiz pikten oluşmaktadır (4,47 - 4,33 - 4,19 - 4,03 - 3,90 - 3,65 - 3,53 - 3,31). Bu pikler üç çift dubletin üst üste binmesinden kaynaklanmaktadır. Bununla beraber kaliks[6]arenin düşük sıcaklıklardaki spektrumlarında oldukça karışık olduğu gözlenmiştir (Gutsche, 1989).

Kaliksaren bileşiğinde konformasyonun kararlılığını molekülüçi hidrojen bağlarının durumu belirlemektedir (Gutsche, 1985). Kaliks[6]aren bileşiğinin konformasyonel özellikleri, moleküler mekanik yöntemi kullanılarak incelenmiş. Kaliks[6]arenin en kararlı konformasyonu metilen köprüsü boşluğundan dolayı koni konformasyonudur çünkü kaliks[6]aren iskeleti 6 hidrojen bağı tarafından dairesel olarak sıkıştırılmıştır (Şekil 1.12.).

Gutsche ve arkadaşları tarafından <sup>1</sup>H NMR ile yapılan ölçümlerde kısmi koni konformasyonu esnek olduğu belirlenmiştir.(Gutsche, 1985). Yapılan ölçümlerde karşılaştırmalı olarak kararlı konformasyondan esnek konformasyona doğru sıralama; koni (sıkışık: en kararlı) > kısmi-koni > koni (kanatlı) ≈ 1,2 karşılıklı ≈ 1,2,3 karşılıklı >1,4 karşılıklı > 1,3 karşılıklı > 1,3,5 karşılıklı olarak belirlenmiştir (Kim, 2009).

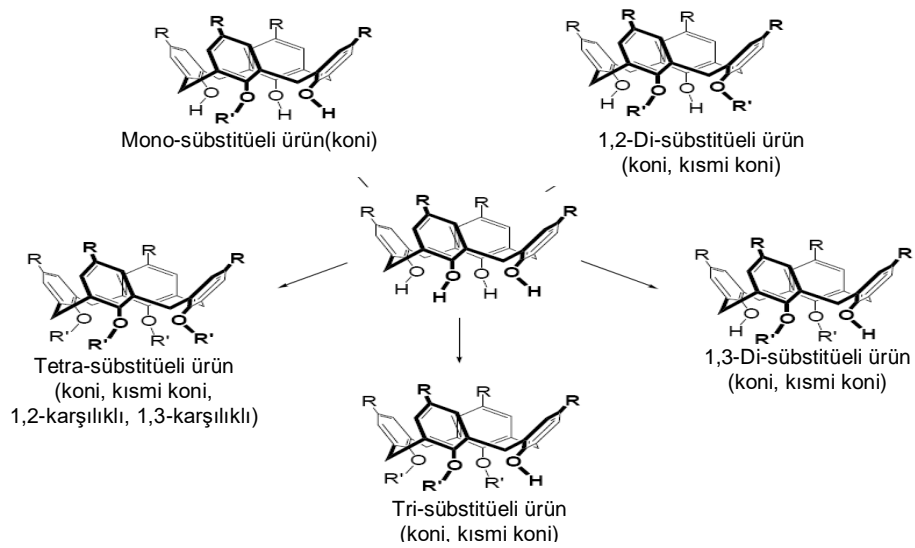


Şekil 1.12. *p-ter*-Bütilkaliks[6]arenin sekiz farklı karakteristik konformasyonları

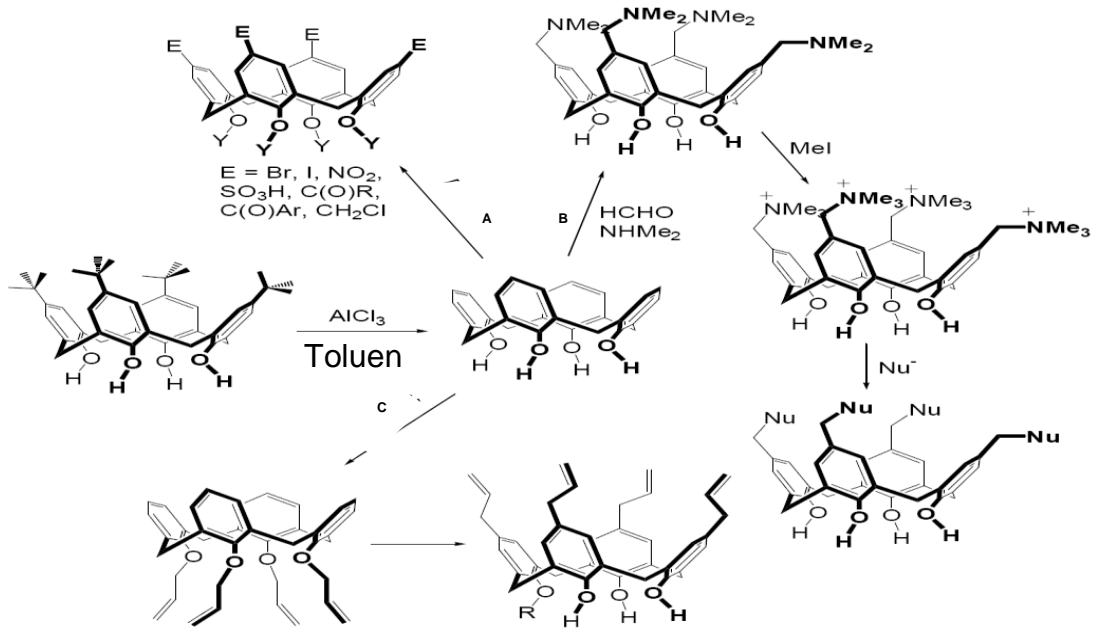
### 1.2.3. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

Fonksiyonel gruplar bağlanarak, kaliksarenlerin farklı fonksiyonel türevlere dönüştürülmesi ile organik çözücülerdeki çözünürlüğü az olan kaliksarenlerin hem çözünürlüğünü hemde uygulama alanlarını artırmaktır.

Kaliksarenler, “*lower rim*” olarak adlandırılan fenolik –OH gruplarının bulunduğu kısım ve “*upper rim*” olarak adlandırılan aril halkalarının para pozisyonunda olmak üzere iki şekilde fonksiyonlandırılabilir (Şekil 1.13 ve 1.14).



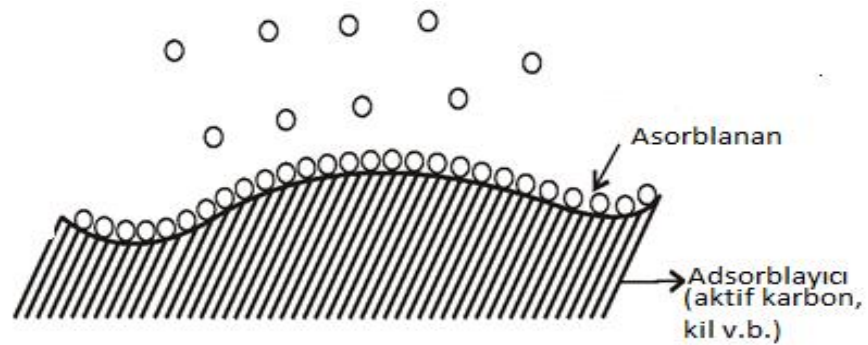
Şekil 1.13. Kaliksarenlerin fenolik OH üzerinden fonksiyonlandırılması



Şekil 1.14. Kaliksarenlerin *p*-pozisyonu üzerinden fonksiyonlandırılması

### 1.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, iki faz arasındaki yüzeyde veya ara yüzeyde belirli bileşenlerin tutunduğu proses olarak tanımlanır. Bu fazlar, sıvı-sıvı, sıvı-katı, gaz-sıvı, gaz-katı olabilir. Adsorplayıcı faz, adsorban olarak adlandırılırken, adsorplanan faz ise adsorbat olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon kısaca yüzeye tutunma olarak da tanımlanabilir ( Şekil 1.15 ).



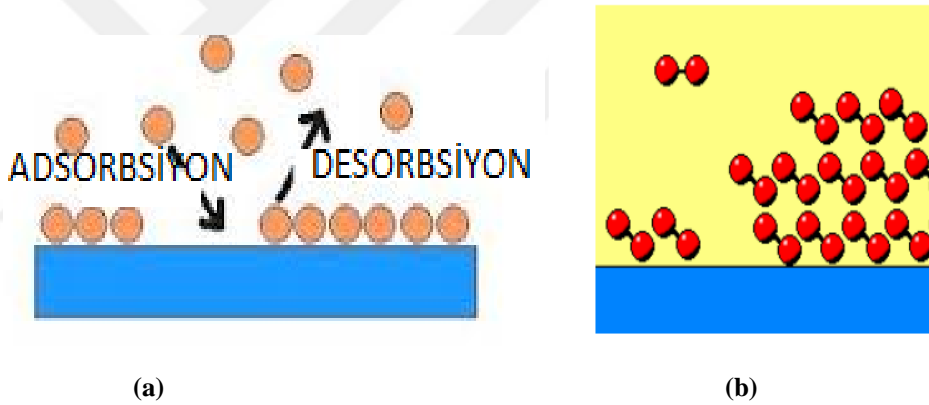
Şekil 1.15. Adsorplanan ve adsorplayan katı

Atık sulardan bazı maddeleri uzaklaştırmak için adsorpsiyon, atık sudan ayrıştırılmak istenen maddeleri tutabilecek özellik gösteren adsorban denilen maddelerin kullanılmasıdır. Burada kullanılacak adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimin derecesi adsorpsiyonun verimini belirler. Adsorpsiyon olayı, çözülmüş parçacıklar ile adsorblayıcı madde arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç

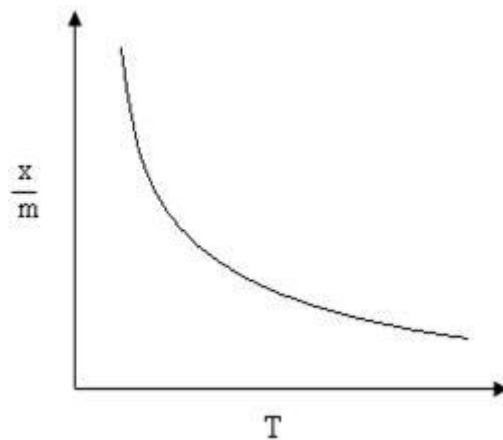
değişik şekilde gerçekleşir. Bu yüzey olayı, çözünenin adsorbente elektriksel çekilmesinden, Vander Waals çekiminden ya da kimyasal yapıdan kaynaklanır. Bu nedenle, çözünmüş parçacıklar ile adsorplanan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç değişik adsorpsiyon tanımlanmaktadır.

### 1.3.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, tanecikler ile yüzey arasında Van Der Waals çekim kuvvetlerinin etkisi ile meydana gelir. Çekim kuvvetleri düşük olduğundan adsorbe olan taneciklerin katı yüzeyinde belirli bir yeri yoktur ve desorpsiyon olayı da çok çabuk gerçekleşir (Şekil 1.16.a). Adsorplanan tanecikler birden çok tabaka halinde bulunabilir ve olayın kinetiği genellikle hızlıdır (Şekil 1.16.b). Fiziksel adsorpsiyonda sıcaklık arttıkça verim düşer (Şekil 1.17).



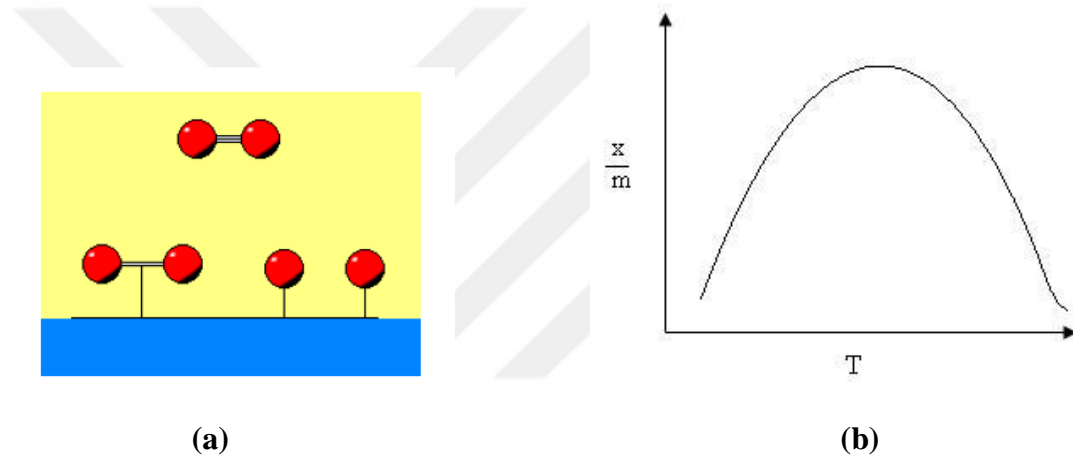
Şekil 1.16. a) Adsorpsiyon-desorpsiyon, b) Fiziksel adsorpsiyon



Şekil 1.17. Sıcaklığa bağlı olarak fiziksel adsorpsiyonun değişim grafiği (Learning, 2009)

### 1.3.2. Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon)

Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur (kimyasal bileşiklerin oluşumu). Yani adsorbat ile adsorbent arasında kimyasal reaksiyon oluşması, elektron alış verişi olması sonucunda meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyonda genellikle adsorban yüzeyinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşur (Şekil 1.18a) ve moleküller fiziksel adsorpsiyonda olduğu gibi hareket halinde değildir. Mono moleküler bir tabaka, adsorban yüzeyine kimyasal olarak bağlandığındaki adsorbent miktarı, adsorplama kapasitesi olarak adlandırılır. Sıcaklık artışı ile adsorbsiyon arasındaki ilişki Şekil 1.18.b gösterildiği gibidir.



Şekil 1.18. a) Kimyasal adsorpsiyon, b) Sıcaklığa bağlı olarak kimyasal adsorpsiyonun değişim grafiği (Learning, 2009).

### 1.3.3. İyonik adsorpsiyon

Adsorbat ile adsorbant moleküllerinin elektrostatik kuvvetler ile birbirini çekmesi sonucu iyonik adsorpsiyon oluşur. İyonik adsorbsiyon olayında elektrik yükü fazla olan ve iyon çapı küçük olan iyonlar daha kolay tutunabilirler. Yüzeye tutulan iyonlara eş yüklü başka iyonların, aynı anda yüzeyi terk etmesi olayına iyon değişimi adı verilir. Pek çok farklı özelliklerine rağmen çoğu durumda fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayrım yapılamaz, kimi kez birlikte veya art arda oluşurlar. Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya art arda görülür. Çizelge 1.7.'de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırması yapılmıştır.

Çizelge 1.7. Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Özellik	Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Sıcaklık	Düşük sıcaklıklarda	Genellikle yüksek sıcaklıklarda
Adsorplayan-adsorplanan ilişkisi	Herhangi bir adsorplayan adsorplanan ikilisi arasında yürüyebilir. Olay ikilinin türüne bağlı değildir.	Adsorplayan-adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgi gerekir.
Etkin kuvvetler	Van der Waals	Kimyasal bağ
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Tersinirlik	Tersinir	Tersinmez
Desorpsiyon	Kolay	Güç
Yüzeyin örtülmesi	Tek ya da çok tabakalı	Tek tabakalı
Enerji	Adsorpsiyon için gerekli enerji 20-40 kJ/mol	Adsorpsiyon için gerekli enerji 40-400 kJ/mol

### 1.3.4. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

**Sıcaklık:** Adsorpsiyon işlemi genellikle ısıveren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir. Fakat tepkimelerin ekzotermik veya endotermik olmasına göre adsorpsiyonda sıcaklığın etkisi değişiklik gösterebilir.

**pH:** Çözeltinin pH değeri hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonunu azaltma eğilimindedir. Yani pH değeri adsorpsiyon için çok belirleyicidir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

**Yüzey alanı:** Adsorpsiyon bir yüzeye tutunma işlemi olduğundan, yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Adsorplayıcının parçacık boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır (Humphrey ve Milis 1973, Aksu 1988). Adsorplayıcı maddenin yüzey boyutlarının yanında üzerinde bulunan fonksiyonel gruplar da adsorpsiyonu doğrudan etkiler (Karaman, 2010).

**Temas süresi:** Adsorpsiyonun temas süresiyle ilişkisi incelendiğinde, başlangıçta giderme veriminde bir artış görülmektedir. Bu artış başlangıçtaki yüksek yüzey alanından kaynaklanır. Temas süresinin artmasıyla beraber yüzey alanı azaldıkça metal absorblama oranı da düşmeye başlamaktadır. Yüzey alanının azalmasıyla beraber adsorbanda doygunluk değerinin başlamasıyla beraber adsorpsiyon içe tutulma ile

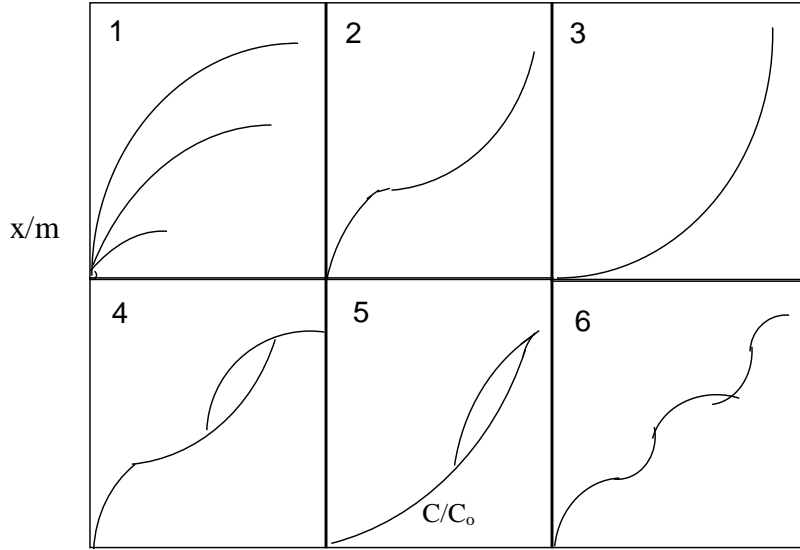
gerçekleşir ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle artan temas süresi adsorpsiyon verimini düşürür.

**Adsorbanın iyon yükü:** Adsorban yüzeyi ile adsorplanacak madde aynı iyon yüküne sahipse elektrostatik itme kuvveti oluşacağından birbirlerini iterek adsorpsiyonu olumsuz yönde etkileyecektir. Fakat iyon değiştirme adsorpsiyonunda olduğu gibi zıt yüklere sahip olduklarında adsorpsiyonun gerçekleşmesine bir katkı sağlayarak iyon değişiminin meydana gelmesini sağlarlar.

**Adsorban ve adsorbat maddelerin özellikleri:** Sudaki çözünürlüğü büyük olan maddenin, çözünürlüğü küçük olan maddeye göre adsorpsiyonu azdır. Yani sudaki çözünürlük ile adsorpsiyon arasında ters orantı vardır.

### 1.3.5. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon, adsorbent yüzeyinde biriken madde derişimi ve çözültide kalan madde derişimi arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta dengede çözültide kalan çözünen derişimine (veya basıncına) karşı adsorbent birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarının derişimi, izlenerek adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiğidir. Bir adsorpsiyonun karakteristiği en iyi şekilde izotermiyle anlaşılabilir, ama izotermiyle adsorpsiyon hızı hakkında bilgi edinilemez. Ayrıca bir adsorplayıcının yüzey alanı ve gözenekliliğini anlama açısından adsorpsiyon izotermiyle yararlanır. Adsorpsiyon işlemi sırasında sistem dengeye geldiği anda, adsorban maddenin birim kütlesinin adsorpladığı madde miktarı, sıcaklık, derişim, basınç veya denge basıncının bir fonksiyonudur. Adsorban tarafından tutulan maddenin miktarı, tutulan maddenin konsantrasyonunun (C) ve sıcaklığın (T) birer fonksiyonudur. Genellikle tutulan maddenin büyüklüğü sabit bir sıcaklıkta konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak belirlenir ve sonuç, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Deneysel izoterm verilerini tanımlamak için çok sık kullanılan denklemler Freundlich, Langmuir ve Brunauer-Emmet-Teller (BET) tarafından geliştirilmiştir. Freundlich ve Langmuir tarafından geliştirilen izotermi atıksu arıtımında aktif karbon, reçine uygulanmalarında çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 1.19.'da şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrileri, yapılan değişik deneyler sonucundan çıkarılmıştır (Aladağlı, 2014). C/Co bağıl denge derişimini, x/m birim adsorplayıcı başına adsorplanan bileşen miktarını göstermektedir.



Şekil 1.19. Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi

Tip-1 izotermi, Lagmuir izotermidir. Çok ince gözenekli yapıda olan bir katıdaki fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon izotermi yaklaşık bu biçimdedir.

Tip II eğrisi, birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi olarak görülür.

Tip III eğrisi, birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha düşük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi olarak görülür. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

Tip IV eğrisi, birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi olarak görülür.

Tip V eğrisi, birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha düşük olan kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi olarak görülür. Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tip eğrilere benzemektedir.

Tip VI eğrisi, basamaklı adsorpsiyon izotermi olarak görülür. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi de bu tip eğrilere benzemektedir (Yıldız, 2004).

Adsorpsiyon izoterm denklemlerinin bazıları aşağıda sıralanmaktadır (Aladağlı, 2014).

- Langmuir izoterm denklemleri
- Freundlich izoterm denklemleri

- Brunauer–Emmett–Teller (BET) izoterm denklemi
- Dubinin–Radushkevich–Kagener (DRK) izoterm denklemi
- Polonyi denklemi
- Sylgin-frumkin denklemi
- Hill denklemi
- Temkin denklemi
- Fowler denklemi
- Harkins-Jura(HJ) denklemi

### 1.3.5.1. Langmuir izoterm denklemi

Langmuir izotermi adsorbentin yüzeyinde alıcı noktaların olduğunu kabul eder. Burada her alıcı noktanın sadece bir molekül adsorplama yapacağı kabul edilmiştir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur. Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorbat moleküllerine karşı esit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşim içinde olmaz. Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutunmanın fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermilere göre daha iyi açıklamaktadır.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır (Beyhan, 2003).

Bu izoterme göre;

- Tek tabaka adsorpsiyon gerçekleşir.
- Adsorplayıcı yüzey homojendir.
- Adsorplanmış moleküller arasında artık her hangi bir etkileşim yoktur.

Langmuir denklemi aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (1.1)$$

Denklemdaki  $K_L$  ve  $a_L$  sabitleri Langmuir denkleminin izoterm sabitleridir. Denklem 1.1 lineer hale getirildiğinde şu denklem elde edilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e \quad (1.2)$$

$C_e$ : Adsorpsiyon sonucu çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

$q_e$ : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$K_L$ : Langmuir denge sabiti (L/g)

$a_L$ : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan izoterm sabiti (L/mg).

$C_e/q_e$  nin  $C_e$  ye karşı grafiği çizildiğinde, doğrusal olan grafiğin eğimi  $a_L/K_L$  yi ve y eksenini kestiği nokta da  $1/K_L$  yi verir.  $K_L/a_L$  oranı, teorik olarak tek tabaka doygunluk kapasitesi  $Q_0$ 'ı verir (Aladağlı, 2014).

### 1.3.5.2. Freundlich izoterm denklemleri

Bu tip izotermde, belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı önce basınçla (veya derişimle) hızla artmakta ve daha sonra katı yüzeyinin gaz molekülleri ile doymasıyla daha yavaş bir artış göstermektedir. Freundlich izotermi, suda ve atık suyun işlenmesinde kullanılan adsorbanların adsorpsiyon karakteristiklerini tanımlamak için sıkça kullanılmaktadır (Orbak,2009). Freundlich izotermi, heterojen yüzeyde meydana gelen fiziksel ve tersinir olabilen bir adsorbsiyona işaret eder. Freundlich eşitliği aşağıda gösterilmiştir.

$$q_{denge} = k(C_{denge})^{1/n} \quad (1.3)$$

Bu eşitlik orta ve düşük derişim aralığında yaygın olarak kullanılmaktadır. Deneysel çalışmalara dayanılarak türetilen Freundlich denkleminin doğal logaritması grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun kayma ve eğiminden k ve n sabitleri bulunur.

$$\ln q_{denge} = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_{denge} \quad (1.4)$$

$q$  : Adsorplanmış faz içinde adsorplanan maddenin denge derişimi (mg/g)

$C_{denge}$ : Dengede sıvı fazdaki madde derişimi (mg/L)

$k$  (sabit) : Freundlich sabiti, adsorbent kapasitesinin bir ölçüsüdür

$n$  (sabit): Freundlich sabiti, adsorpsiyon yoğunluğunu (şiddetini) belirtir (Aladağlı, 2014). Burada  $k$  değerinin büyük olması, adsorpsiyon izoterminin daha yüksekten seyretmesi ile,  $n$ 'nin büyük olması ise izotermin düşük denge konsantrasyonunda keskin köşe yapması ile sonuçlanır.  $k$  ve  $n$  değerlerinin büyük olması, adsorbanın, adsorpsiyona eğilimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir (Güzel, 1991; Cooney, 1998).

### 1.3.5.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

D-R adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon enerjisini hesaplamak için kullanılır. D-R adsorpsiyon izotermi, Freundlich adsorpsiyon izoterminin eğiminden adsorpsiyon enerjisi bulunur. Ayrıca bulunan bu enerji değerleri, adsorpsiyonun mekanizması hakkında bilgi verir. D-R adsorpsiyon izotermi, 1 mol iyonun, çözüldüğü ortamdan adsorbant tarafından adsorplanması sırasında açığa çıkan enerji olarak tanımlanır. Freundlich adsorpsiyon izoterminin bir alternatiftir. İlk defa Polanyi tarafından ileri sürülmüştür. Daha sonra Dubinin-Raushkevich tarafından, adsorpsiyon potansiyeli  $A$  ile uyumlu olan ampirik bir eşitlik geliştirilmiştir (Dada, 2012).

D-R izotermi, heterojen yüzeyler ve sabit olmayan sorpsiyon potansiyeli üzerinden de yaklaştığı için, Langmuir izoterminden daha kapsamlı bir yaklaşım sergiler.

D-R izotermi;

$$\ln q = \ln q_m - k \varepsilon^2 \quad (1.5)$$

denklemler ile ifade edilir. Bu denklemlerde;

$\varepsilon$  : Polanyi potansiyeli :  $RT \ln(1+1/C)$

$q$ : Adsorbanın birim ağırlığınca tutulan adsorbat miktarı (mol/g)

$q_m$ : Adsorbanın maksimum kapasitesi (mol/g)

$C$ : Adsorbat denge konsantrasyonu (mol/L)

$k$ : D-R izotermi sabiti

$R$ : Evrensel gaz sabiti ( $8,314 \cdot 10^{-3}$  kJ/(mol.K))

$T$ : Sıcaklık (K)

$\ln q - \varepsilon^2$  grafiğinin eğiminden  $k$  ve  $q_m$  değerleri hesaplanabilir. D-R izoterminden elde edilen “ $k$ ” değerleri kullanılarak ortalama adsorpsiyon enerjisi ( $E$ ),

$$E = (-2k)^{-1/2} \quad (1.6)$$

formülünden hesaplanabilir. E değerinin 8-16 kJmol<sup>-1</sup> değerleri arasında yer alması, adsorpsiyonun ağırlıklı olarak iyon değişimi mekanizması üzerinden gerçekleştiği anlamına gelir. E değerinin 8 kJmol<sup>-1</sup>'den daha düşük olması durumunda, tutulmanın mekanizması fiziksel etkileşmeler ile açıklanabilir. E değerinin 16 kJmol<sup>-1</sup>'den daha büyük olması durumunda, tutulmanın mekanizması kimyasal etkileşmeler ile açıklanabilir.

#### 1.3.5.4. Temkin İzotermi

Temkin adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon ısı ve adsorplayıcı - adsorplanan arasındaki etkileşimler hakkında bilgi verir ve şöyle ifade edilir.

$$q_e = B \ln(K) + B \ln(Ce) \quad (1.7)$$

Eşitlikteki RT/b yerine B yazılır ve K ile B Temkin sabitleri olarak adlandırılır. Burada R; gaz sabiti (J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>), T; ortamın sıcaklığıdır (K) (Duman, 2012).

#### 1.3.6. Adsorpsiyon hızı

Adsorpsiyon, adsorbanın fiziksel yapısına (gözenekli-düz) bağlı olarak iki aşamalı bir olay olarak incelenebilir; 1. aşama adsorplanacak moleküllerin adsorban tarafından etrafındaki film tabakasına doğru taşınımı ve 2. aşama eğer adsorban gözenekli bir yapıya sahipse moleküllerin gözeneklere difüzyonu şeklinde gerçekleşir.

Adsorban gözenekli bir yapıya sahip değil ise birkaç dakika gibi bir süre içinde adsorpsiyon dengeye ulaşabilir. Adsorbanın gözenekli olması dengenin daha yavaş kurulmasına yol açar. Adsorbatın gözenekler içine nüfuz etmesi hızı sınırlandırır. Adsorpsiyon hızı çözelti içine hareket eden veya yayılan moleküllerin hızına veya film tabakası ve gözenekteki kullanılabilir alanlara ulaşabilen moleküllerin hızına bağlıdır.

#### 1.3.7. Karışımların adsorpsiyonu

Atıksular birçok adsorbatı bünyelerinde bulundururlar. Çok bileşenli bir

çözeltideki herhangi bir bileşenin adsorplanmasında zamanla bir azalma olacağı halde, adsorbanın toplam adsorplama yeteneği, tek bileşiğin adsorplamasından çok daha büyük olabilir. Karışım haldeki adsorbatlar eğer rekabet şeklinde adsorbe oluyorsa, adsorpsiyon, adsorbe olan moleküllerin büyüklüğüne, bunların adsorbe olabilirlik eğilimlerine ve yine bunların nisbi konsantrasyonlarına bağlıdır.

### 1.3.8. Adsorpsiyon termodinamiği

Sıcaklık değişimi olarak tercüme edilse de termodinamik, bir kimyasal ya da fiziksel işlem sırasında reaksiyon şartları ile sistemin entalpi, entropi, iç enerji, ve serbest enerji arasındaki dönüşüm ve değişimleri inceler. Tabiattaki en önemli olgulardan birisi de tüm değişme ve dönüşümlere eşlik eden enerjidir. Özellikle kimyasal reaksiyonlara eşlik eden termal olayların ve reaksiyona giren maddelerin enerji özelliklerinin, entropi ve entalpinin incelenmesi reaksiyonların istemliliği hakkında genel bir kriter ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur (Duman, 2012).

Bir maddenin yapısında depoladığı her türlü enerjinin toplamına “ısı kapsamı” ya da “entalpi” denir ve  $\Delta H^\circ$  ile simgelenir. Bir sistemdeki düzensizlik entropi ile ifade edilir ve  $\Delta S^\circ$  ile ifade edilir. Denge halinin ve istemliliğin derecesini ifade etmek için kullanılan en uygun termodinamik hal fonksiyonu serbest enerji olarak kabul edilir.

Bir sistem genel olarak düzensizliğe ve düşük enerjiye eğilimlidir. Bundan dolayı negatif  $\Delta H^\circ$  (ısı açığa çıkar) ve pozitif  $\Delta S^\circ$  (entropi artar) değerine sahip bir reaksiyon, ürünlerinin oluşumu yönünde ilerler.  $\Delta H^\circ$  değeri pozitif ve  $\Delta S^\circ$  değeri pozitif ise, reaksiyon istemlidir.  $\Delta H^\circ$  değeri pozitif ve  $\Delta S^\circ$  değeri negatif ise reaksiyon istemsizdir.

Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun kendiliğinden olabilmesi için Denklem 1.8'deki  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta G^\circ$  değerlerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (1.8)$$

$\Delta G^\circ$  : Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

$\Delta H^\circ$  : Entalpi değişimi (kJ/mol)

$\Delta S^\circ$  : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için aşağıdaki denklem kullanılır.

$$K_d = q_e/C_e \quad (1.9)$$

Bu denklemde,

$K_d$  : Adsorpsiyon denge sabiti

$q_e$  : Adsorbantın birim kütlede tutulan madde miktarı (mg/g)

$C_e$  : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)'dur.

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan  $K_d$  aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun standart Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (1.10)$$

Aşağıdaki son eşitlik (Van't Hoff) kullanılarak,  $\Delta H^\circ$ 'a geçilebilir.

$$d \ln K_d / dT = \Delta H^\circ / RT^2 \quad (1.11)$$

$\Delta H^\circ$ 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik,  $\Delta G^\circ$ 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Yani adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir.  $\Delta S^\circ$ 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir (Şahan, 2007).

### 1.3.9. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır.

#### 1.3.9.1. Pseudo birinci dereceden kinetik modeli

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.12)$$

Başlangıç koşulları uygulanarak integrasyon sonrası eşitlik aşağıdaki gibi olur;

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1.13)$$

$k_{1,ad}$  : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti ( $\text{dak}^{-1}$ )

$k_{2,ad}$ : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ( $\text{g/mg.dak}$ )

$k$ : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ( $\text{g/mg.dak}$ )

$q_e$ : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı ( $\text{mg/g}$ )

$q_t$ : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı ( $\text{mg/g}$ ).

$\log(q_e - q_t)$ 'nin  $t$  ye karşı çizilen grafiğindeki eğim ve kesişim değeri,  $q_e$  ve  $k_1$  değerlerini belirlemek için kullanılmıştır (Duman, 2012).

### 1.3.9.2.Pseudo ikinci dereceden kinetik modeli

Pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon hız eşitliği aşağıdaki eşitlikteki gibi ifade edilir;

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.14)$$

İntegrasyon sonrası bu eşitlik;

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (1.15)$$

halini alır.

İntegre edilmiş olan bu eşitlikteki  $k_2$ ; Pseudo ikinci dereceden hız sabitidir ( $\text{g/mg.min}$ ).

Eşitlik (1.15)'in lineer duruma getirilmesi ile, (1.16) ve (1.17) eşitlikleri elde edilir.

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.16)$$

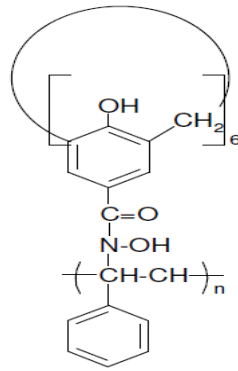
$$h = k_2 q_e^2 \quad (1.17)$$

$h$ : başlangıç sorpsiyon hızını ifade etmektedir ( $\text{mg/g.dak}$ )

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

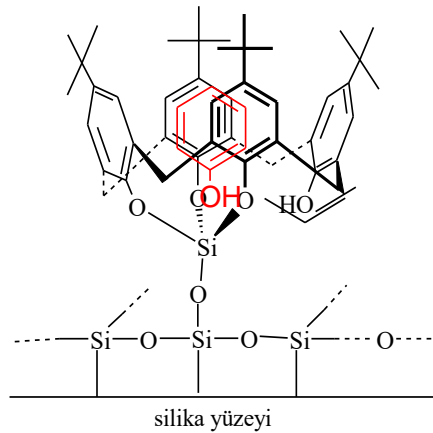
### 2.1. Kaliksarenler ve Adsorpsiyon Çalışmaları

Trivedi ve ark. yapısında hidrosamik asit grubu ihtiva eden yeni bir polimerik kaliks[6]aren türevi sentezlemişler ve bu elde edilen reçinenin (Şekil 2.1.) bazı fizikokimyasal özelliklerini tayin ettikten sonra  $U^{6+}$ ,  $Th^{6+}$  ve  $Ce^{4+}$  için adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir (Trivedi, 2002).



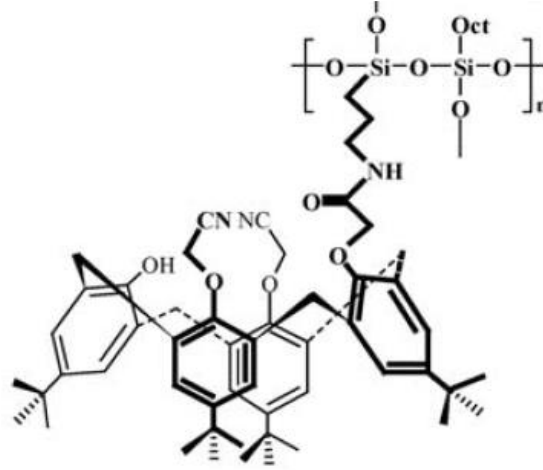
Şekil 2.1 Hidrosamik asit grubu ihtiva eden bir polimerik kaliks[6]aren türevi

Katz ve ark. *p-ter*-bütilkaliks[4]areni silika yüzeyine bağlamayı başarmışlar ve termal desorpsiyon spektroskopisi ile bu elde ettikleri silika temelli kaliksaren polimerinin (Şekil 2.2) fenolü sulu fazda adsorpladığını ve bu adsorpsiyonun tersinir olduğunu gözlemişlerdir (Katz, 2002).



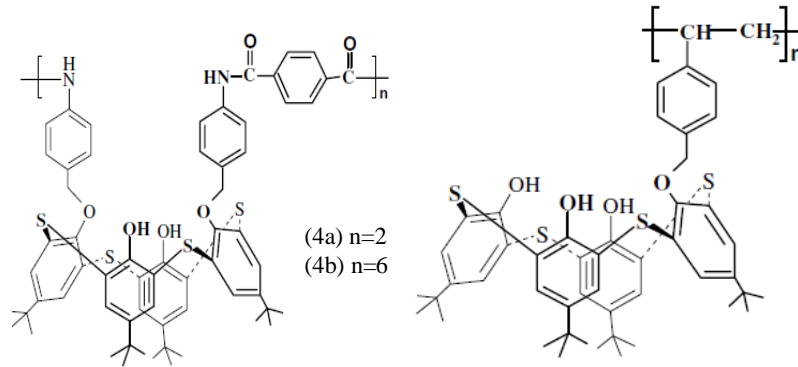
Şekil 2.2. Silika-bağlı *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin fenol ile etkileşimi





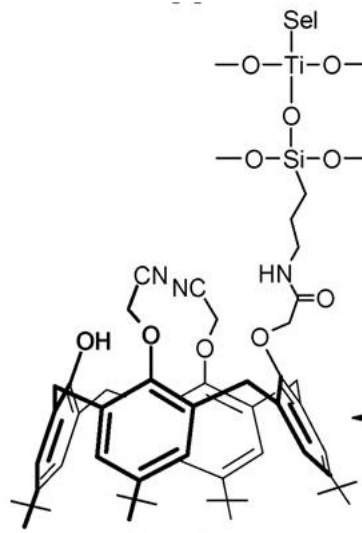
Şekil 2.5. Kaliks[4]aren temelli polisiloksan reçinesi

Tabakci ve ark. (2006), tereftalid diklorür ile 5,11,17,23-tetra-*ter*-bütil-25,27-bis [(4-amino benziloksi)-26,28-dihidroksi]tiyakaliks-[4]arenin (Şekil 3.26) ve 5,11,17,23-tetra-*ter*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksitiyakaliks-[4]arenin ile Merrifield reçinesinin etkileştirilmesi sonucu iki farklı polimerik tiyakaliks[4]aren türevini (Şekil 2.6) sentezlemişlerdir. Daha sonra bu polimeri alkali ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ve  $\text{Cs}^+$ ) geçiş metal ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$ ) katyonlarını sulu ortamdan giderme çalışmalarında kullanmışlardır (Tabakci, 2006b).



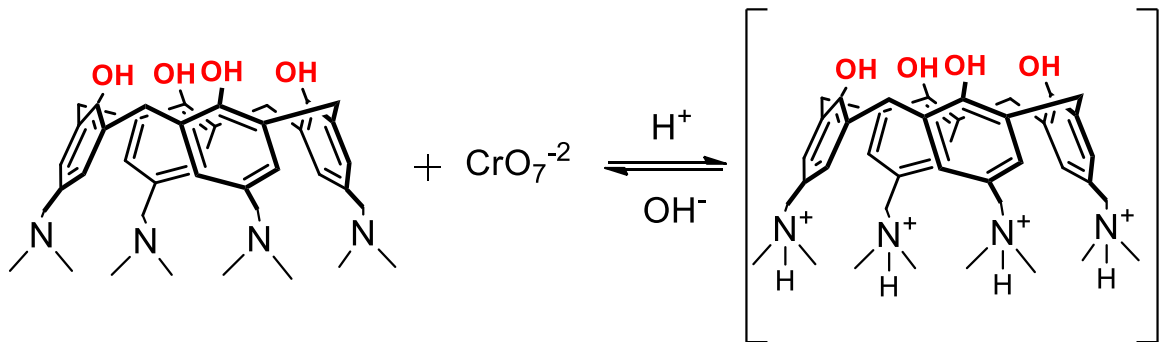
Şekil 2.6. Merrifield reçinesi ile sentezlenen polimerik kaliks[4]aren

Tabakci ve ark. (2007.a), sentezlemiş oldukları selüloz destekli bir polimerik kaliks[4]aren bileşiğini adsorpsiyon çalışmasında ağır metal katyonları ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$ ) ve dikromat anyonunu sorplamak için kullanmışlardır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Selüloz destekli polimerik kaliks[4]aren

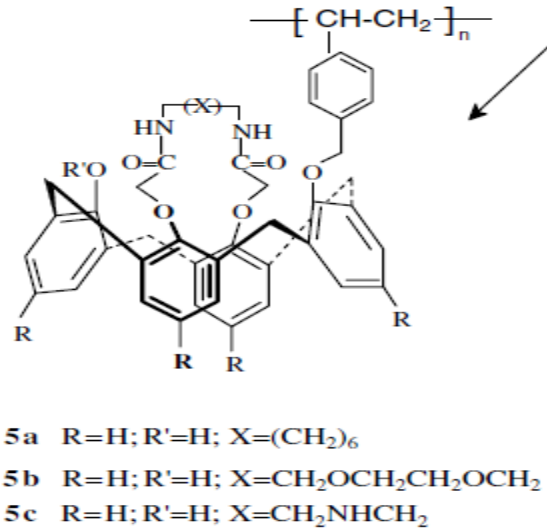
Tabakci ve ark. (2007), polimerik yapıda kaliks[n]aren ( $n = 4$  ve  $6$ ) türevlerini sentezlemiş, bazı toksik metal kationlarının ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$ ) ve dikromat anyonunun ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) sorpsiyon çalışmalarında sorbent olarak kullanılmasını ve ayrıca suda çözünen kaliks[n]aren ( $n= 4$  ve  $6$ ) türevlerinin sentezlenerek Şekil 2.8. 'de gösterildiği gibi dikromat anyonunun nanofiltrasyon-kompleksleşme yoluyla giderilmesi çalışmalarında ligand olarak kullanılmasını açıklamışlardır. Bu amaçla sorpsiyon çalışmalarında kullanmak üzere kaliks[n]aren bazlı polimerik yapıda kaliks[4]aren türevleri hazırlanırken, nanofiltrasyon-kompleksleşme çalışmalarında kullanmak için ise suda çözünen kaliks[n]aren bileşiklerini sentezlenmiştir (Tabakci ve ark., 2007b).



Şekil 2.8. *p*-Aminokaliks[4]aren ve kromat anyonlarının etkileşimi

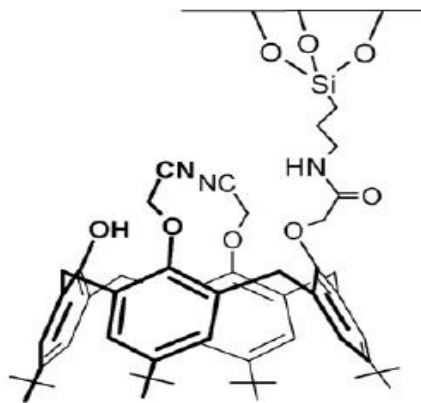
Akkuş ve ark. (2008), bir kaliks(aza)crown bileşiğini Merrifield reçinesine bağlayarak elde ettikleri polimerik kaliksareni alkali ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) ve geçiş metal kationlarının ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$ ) sulu ortamdan giderilmesinde

kullanmışlardır. Sonuç olarak kullanılan metal katyonlarından  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  katyonlarının daha iyi taşındığını gözlemlemişlerdir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Merrifield reçinesi bağlı polimerik kaliks(aza)crown

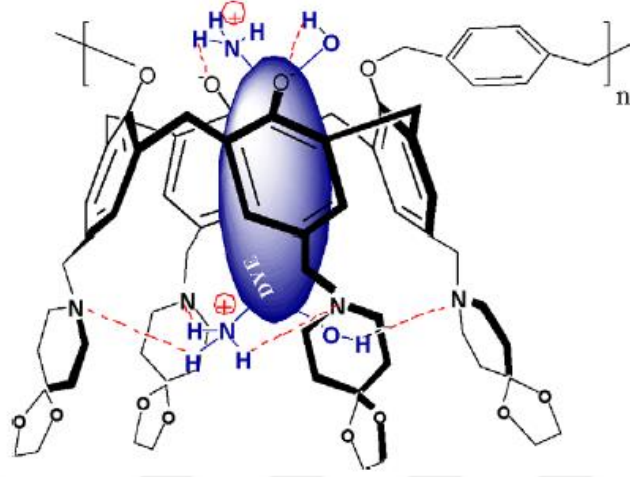
Tabakci ve ark. (2008), aminopropil silika jeli kaliks[4]arene immobilize edip, yeni bir polimer (Şekil 2.10) sentezlemişler ve sentez ürünü polimeri, sulu ortamdaki  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının kesikli ve kolon çalışmaları ile giderimini araştırmışlardır. Amit, nitril ve amin fonksiyonel grupları ihtiva eden kaliks[4]aren polimerik türevinin  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının gideriminde oldukça başarılı bir adsorban olduğu görülmüştür (Tabakci ve Yılmaz, 2008).



Şekil 2.10. Amino propil silika jele immobilize edilmiş kaliks[4]aren

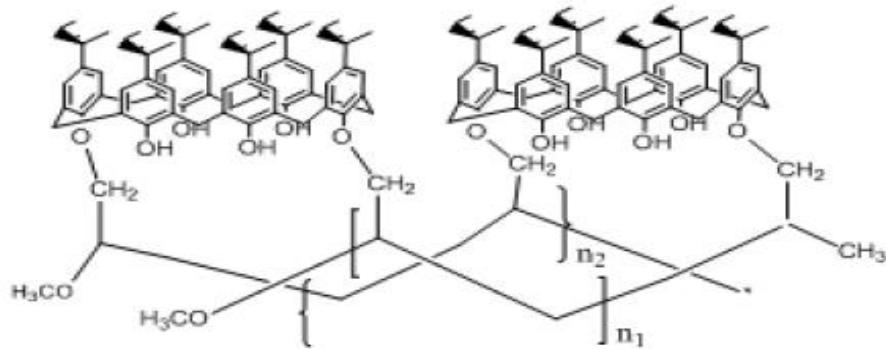
Akceylan ve ark. (2009), 5,11,17,23-tetrakis-[(1,4-dioksa-8-azospiro-[4.5]dekanil)metil]-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren türevli bir polimerik yapı

hazırlayarak bu polimeri sulu ortamlardan azo boyalar ve aromatik aminlerin uzaklaştırılmasında kullanmışlardır (Şekil 2.11).



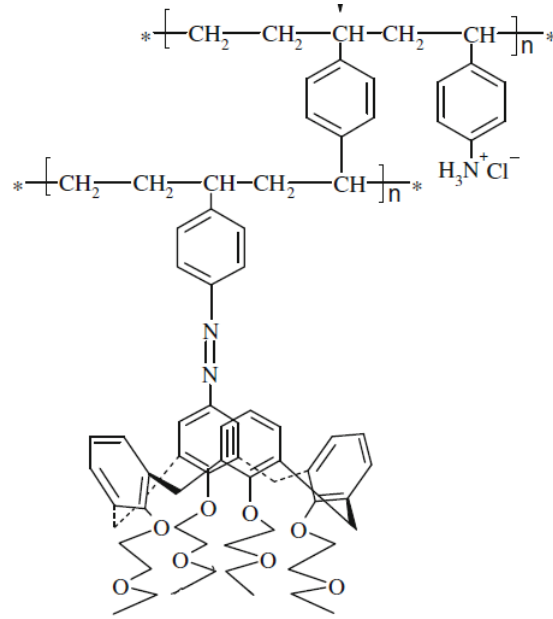
Şekil 2.11. Azo boya tutturulmuş kaliksaren

Susy ve ark. (2011) *p-ter*-bütilkaliks[6]areni sentezleyip polimerizasyonla polimerik yapıda bir polipropilkaliks[6]aren ( Şekil.2.12 ) elde ederek bu polimeri  $Cr^{3+}$  ağır metal iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonu çalışmalarında adsorban olarak kullanmışlardır.



Şekil 2.12. .Polipopilkaliks[6]aren

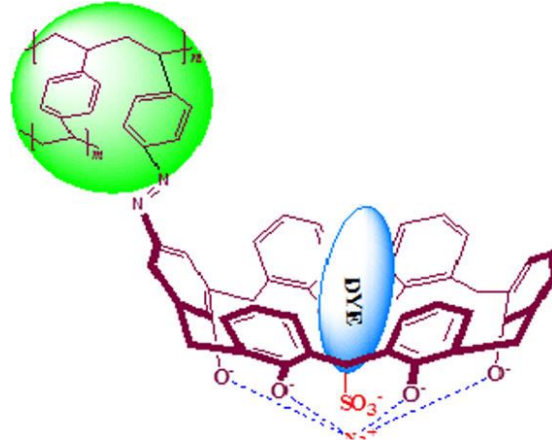
Qureshi va ark. (2012),  $Ar^{3+}$  iyonunun sulu ortamdaki adsorpsiyonu için *p-ter*-bütilkaliks[4]aren ile fonksiyonel madde DE-4 reçinesinden polimerik yapı (Şekil 2.13) sentezlemişlerdir. Adsorpsiyon çalışmalarında %88 oranında bir verim elde etmişlerdir.



Şekil 2.13. DE-4 Reçinesi

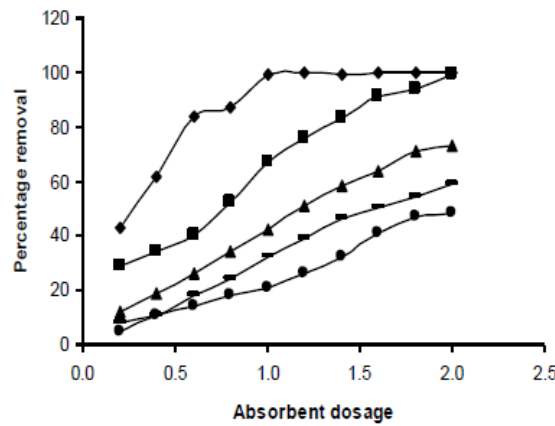
Zhang ve ark. (2012), *p-ter*-bütil-25,27-dihidroksi-26,28-di(etoksikarbonil metoksi)kaliks[4]aren ve mono-6-etilen-diamino-6-deoksi- $\beta$ -CD bileşikleri ile suda çözünmeyen ve adsorpsiyon kapasitesi bulunan yeni bir bileşik sentezlemiştir (Şekil.14). Sentezledikleri bu suda çözünmeyen adsorplayıcı maddenin, sıcaklık, pH ve başlangıç konsantrasyonu parametreleri ile atık sulardaki metilen mavisinin giderilmesini incelemiştir. Çalışmalar sonucunda metilen mavisinin %92 olan başlangıç konsantrasyonu %58'e düşürülmüştür. Bu çalışma Freundlich adsorpsiyon izotermi ile de açıklanmıştır (Zhang ve ark., 2012).

Bhatti ve ark. Amberlit XAD reçinesine kaliks[6]aren bağlayarak (Şekil 2.14) antrakinon esaslı reaktif mavi 19 (RB-19) boyasının sulu ortamlardan uzaklaştırılması araştırmışlardır. pH, adsorbent dozajı, elektrolit konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık parametrelerin RB-19 boyasının reçineye adsorbe edilmesindeki etkisini görmek üzere deneyler gerçekleştirilmiştir. Sonuçlardan, RB-19 boyasının adsorpsiyon oranının elektrolit konsantrasyonuna ve çözeltisinin pH'sına büyük ölçüde bağlı olduğu ve maksimum adsorpsiyonun pH 9'da sağlandığı görülmüştür. Termodinamik değerlendirmeler, adsorpsiyon işleminin endotermik ve istemli olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon izotermine, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izoterm modeline uygun olduğu görülmüştür (Bhatti, 2013).



Şekil 2.14. Kaliksaren bağlı Amberlit XAD reçinesinin RB-19 dye ile etkileşimi.

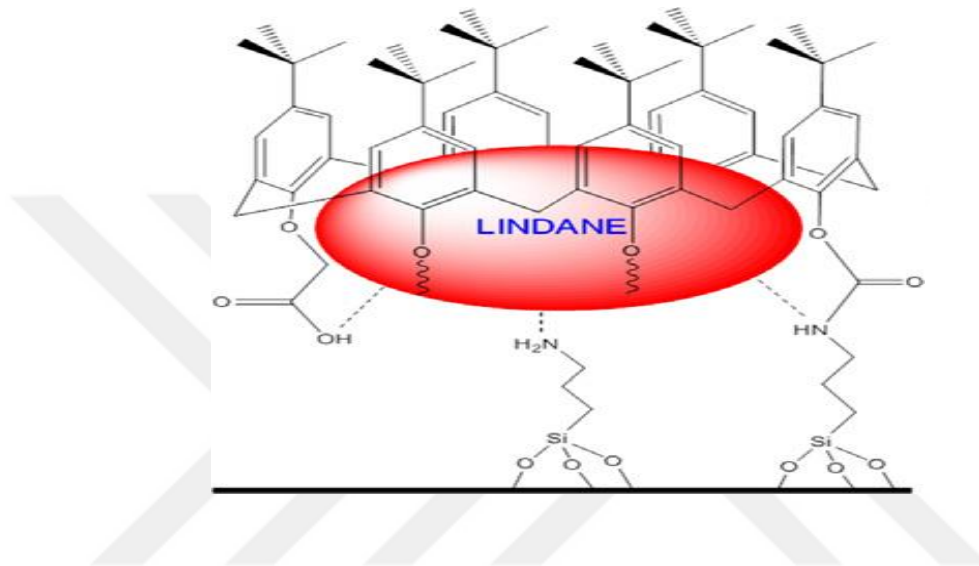
Saravanakumar ve Kumar (2013), yaptıkları çalışmada, önemli bir kirletici olan fenolün, endüstriyel atık sulardan gideriminde sodyum zeolit adsorplayıcı özelliğini araştırmışlardır. pH= 3 ve pH= 6 arasında, temas süresi, adsorban ve adsorbatın farklı miktarları denenerek en yüksek adsorplama kapasitesi araştırılmıştır (Şekil 2.15). Bu verilerle Langmuir ve Freundlich izotermi çizilmiş, Langmuir izotermine elverişli bir adsorpsiyon modeli ortaya konulmuştur. Sonuçlar, sodyum zeolit düşük maliyetli bir alternatif olabileceğini göstermiştir.



Şekil 2.15. Sodyum zeolit adsorbanının dozaj değişiminin fenol algılanması üzerine etkisi

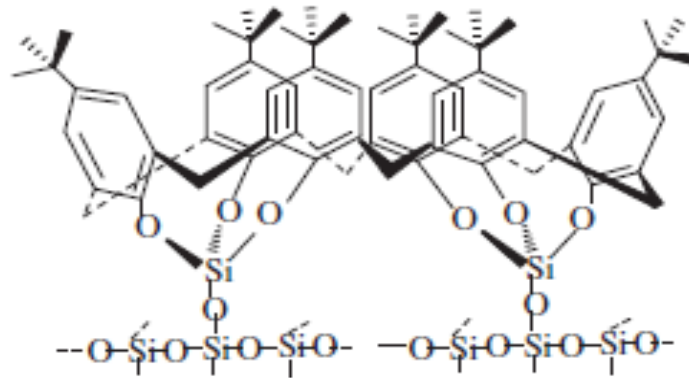
Tor ve ark.(2013), kaliks[6]areni aminopropil silika jele (C[6]APS) immobilize ederek sulu ortamlardan lindanın batch tipi adsorpsiyonunu incelemiştir. C[6]APS, N,N, 3-diizopropil karbodiimid ortamında, *p-ter*-butilkaliks[6]arenin heksakarboksilat türevi ve aminopropil silika jeli etkileştirilerek sentezlenmiştir (Şekil 2.16). Adsorpsiyon çalışması, çözelti pH'sı, temas süresi, başlangıç lindan konsantrasyonu, C[6]APS miktarı ve çözeltinin iyonik kuvveti gibi parametreler ile detaylı olarak çalışılmıştır.

Ayrıca doğal su örneklerinin C[6]APS'nin sorpsiyon verimliliği üzerindeki matris etkisi de araştırılmıştır. Çalışmalar sonucunda 2-8 gibi geniş bir pH aralığında azami lindan giderimi sağlanmış, adsorpsiyonun 2 saatte dengeye ulaştığı görülmüştür. Sorpsiyonun hem Langmuir hem de Freundlich izotherm modellerine uygun olduğu gözlenmiştir. Çözeltilerin iyonik kuvvetinin artması, sorpsiyon verimliliğini arttırmış ve doğal su numunelerinin matrisinin lindan adsorpsiyonu üzerinde hiçbir etkiye sahip olmadığı görülmüştür (Tor, 2013).



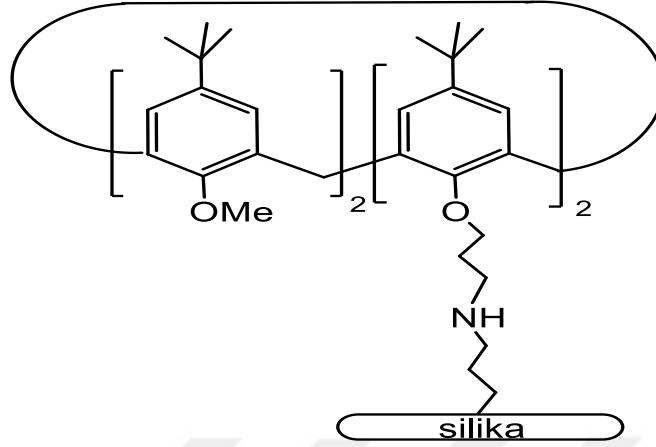
Şekil 2.16. Aminopropil silika jele immobilize edilmiş kaliks[6]aren (C[6]APS)

Kamboh ve ark. (2014), *p-ter*-bütilkaliks[6]areni silika yüzeyine immobilize ederek elde ettikleri polimeri (Şekil 2.17) siyah azo boyanın (DB-38 dye) sulu ortamdan adsorpsiyonu çalışmalarında başarılı sonuçlar elde etmişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucu pH 9.0 da %91 verim ile DB-38 giderimi sağlanmıştır.



Şekil 2.17. *p-ter*-Bütilkaliks[6]aren immobilize edilmiş silika polimeri

Aladağlı ve ark. (2014), kaliks[4]aren temelli aminopropil silika jel (APS) bağlı bir polimer sentezleyerek (Şekil 2.18) *p*-nitrofenolün sulu ortamda adsorpsiyon yolu ile giderimi çalışmalarında adsorbent olarak kullanmışlardır.



Şekil 2.18. Kaliks[4]aren bağlı silikajel

Yapılan çalışmalarda görüldüğü üzere polimerik yapıdaki kaliksarenler, çeşitli iyon ve moleküllerin taşınması ve adsorpsiyonunda etkili yapılar olmuşlardır. Yapılan çalışmalar değerlendirilmiş ve bu çalışmada bir polimerik kaliks[6]aren türevi hazırlanarak zehirli organik kirleticilerden biri olan *p*-nitrofenol (PNF)'ün sulu ortamdan adsorpsiyon yoluyla yüksek verimlerde giderilmesi amaçlanmıştır.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

Erime noktası tayinleri, Büchi B-540 marka erime noktası tayin cihazı ile yapıldı.  $^1\text{H}$  NMR spektrumları  $\text{CDCl}_3$  içinde 400 MHz Varian 6105 spektrofotometreleri ile alındı ve standart olarak TMS kullanıldı.  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ) ppm cinsinden belirtildi. FTIR spektrumları KBr diskleri halinde Perkin Elmer 100 FTIR spektrofotometresinden alındı. XRD analizi Bruker (Massachusetts, USA) X-Işını Difraktometresi ile yapıldı. Taramalı elektron mikroskop (SEM) resimleri Zeiss LS-10 cihazı ile alındı. TGA analizlerinde 3-15 mg örnekler alındı ve Seteram thermogravimetric analyzer cihazı ile  $10^\circ\text{C}/\text{dak}$  ısıtma hızı ile oda sıcaklığından  $900^\circ\text{C}$  e kadar sıcaklık aralığında ve  $20\text{ mL}/\text{dak}$  akış hızı ile argon atmosferi altında analiz edildi. Elementel analiz tayinleri, Leco CHNS-932 cihazı ile yapıldı. Çözeltilerinin pH ayarlamaları için Orion 420A pH metresi kullanıldı. Tüm ölçümler en az 3 kez tekrarlandı. İnce tabaka kromatografisi, silika jel ( $\text{SiO}_2$ , Merck 60 F<sub>254</sub>) ile kaplanmış alüminyum plakalar kullanarak yapıldı.

Deneylerde kullanılan maddeler analitik saflıkta olup, Merck ya da Sigma-Aldrich firmasından alındı. Tüm sulu çözeltiler, Millipore Milli-Q Plus su arıtma cihazıyla saflaştırılan saf su ile hazırlandı.

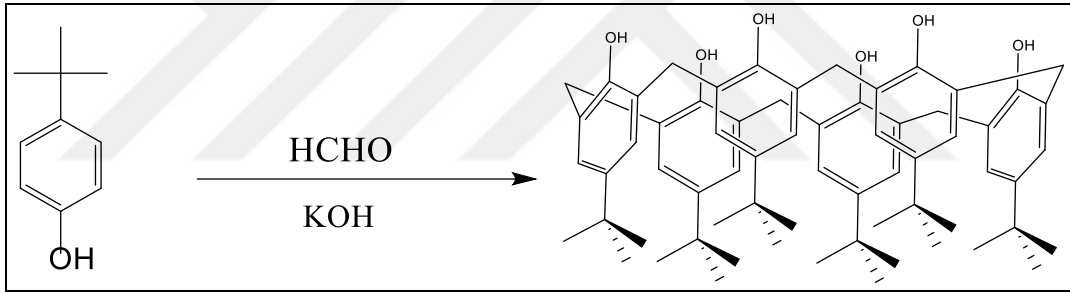
İnce tabaka kromatografisi, silika jel ( $\text{SiO}_2$ , Merck 60 F<sub>254</sub>) ile kaplanmış alüminyum plakalar kullanarak yapıldı. Deneylerde kullanılan maddeler analitik saflıkta olup, Merck ya da Sigma-Aldrich firmasından alındı. Tüm sulu çözeltiler, Millipore Milli-Q Plus su arıtma cihazıyla saflaştırılan saf su ile hazırlandı.

#### 3.2. Kaliks[6]aren Temelli Adsorbanın Sentezi

Bu çalışmada literatürdeki metotlara göre; önce silika jel yüzeyi aktif hale getirildi ve bu aktif silika jel, 3-glisidoksipropiltrimetoksisilan ile fonksiyonel hale getirildikten sonra bu fonksiyonel silika yüzeyine, diğer taraftan sentezlenen *p-ter*-bütikaliks[6]aren bileşiği bağlanarak polimerik yapıda bir adsorban hazırlandı. İlgili sentez prosedürleri aşağıda verildi.

### 3.2.1 *p-ter*-Bütikaliks[6]aren Sentezi (1)

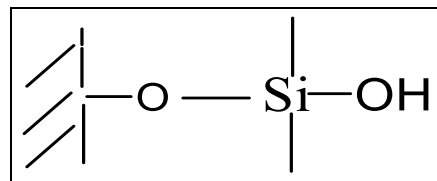
1 L'lik bir balona *p-ter*-bütifenol (50 g; 0,34 mol), formaldehit (%37; 67,5 mL; 0,9 mol) ve KOH (7,5 g; 0,114 mol) eklenir. Reaksiyon karışımı 2 saat süre ile ısıtılır. Bu süre sonunda yaklaşık 45 mL su toplanır. Limon sarısı renkli karışım altın sarısı rengini alır. Karışım soğuduktan sonra üzerine 500 mL ksilen eklenip, 3 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılır. Bu esnada reaksiyon karışımı sarıdan turuncuya döner. Daha sonra karışım oda sıcaklığına soğutulur ve oluşan madde süzülür. Ürün 1,25 L kloroform da çözülür (hepsi çözünmez). 400 mL, 1,0 M HCl ile etkileştirilir. Organik faz ayrılır, 125 mL kalıncaya kadar distile edilir. Daha sonra üzerine sıcak aseton (500 mL) dökülerek soğumaya bırakılır. Oluşan beyaz çökelek süzülerek alınır ve *p-ter*-bütikaliks[6]aren (Şekil 3.1), %88 (45-49 g) verimle elde edilir. Erime noktası: 371°C (Lit., 372-374°C) (Gutsche 1990). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 1,29 (s, 54H, *ter*-büt); 3,90 (d, 12H, ArCH<sub>2</sub>Ar); 7,16 (s, 12H, ArH); 10,42 (s, 6H, OH).



Şekil 3.1. *p-ter*-Bütikaliks[6]arenin sentez reaksiyonu.

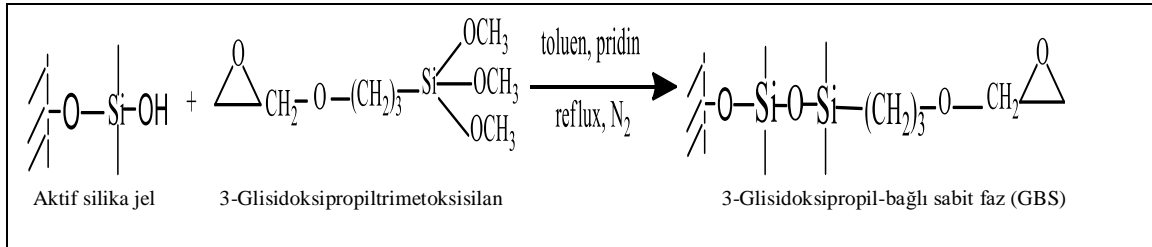
### 3.2.2. 3-Glisidoksipropil bağlı sabit fazın (GBS) oluşturulması (2)

10 g silika, 6 M HCl ile 8 saat geri soğutucu altında kaynatılır, silika jel süzülür, asitliği gidinceye kadar saf su ile yıkandıktan sonra 120°C'da etüvde 12 saat boyunca kurutulur ve beyaz renkli toz halinde aktif silika jel (Şekil 3.2) elde edilir (Goswami ve ark., 2002).



Şekil 3.2. Aktif silika jel

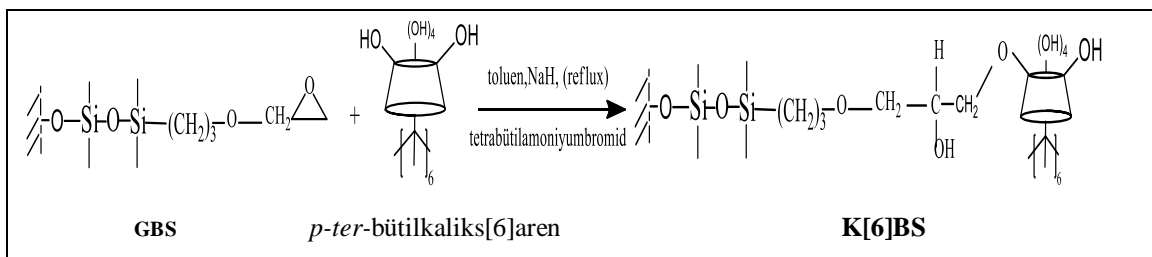
3 mL 3-glisidoksipropiltrimetoksisilan ve 2,9 g aktif silika jel, yeni distile edilmiş 50 mL kuru toluen içerisinde 0,06 mL pridin katalizörlüğünde 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra toluen ve aseton ile yıkandı. Kurutulduktan sonra 3,6 g 3-glisidoksipropil bağlı silika jel (GBS) elde edildi (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. GBS sabit fazın oluşturulması

### 3.2.3. *p-ter*-Bütikaliks[6]arenin GBS üzerine immobilizasyonu

1,0 g *p-ter*-bütikaliks[6]aren ile 0,1 g NaH, 50 mL kuru toluen içerisinde 80°C da 30 dakika ısıtıldıktan sonra 3,0 g GBS ve 0,5 g tetrabütülamonyumbromür (TBAB) reaksiyon karışımına hızlıca ilave edilip 24 saat geri soğutucu altında karıştırılır. Son karışım, süzülükten sonra sırası ile toluen, aseton, saf su, dimetilformamid ve aseton ile yıkanır. Kurutulduktan sonra 3,6 g *p-ter*-bütikaliks[6]aren bağlı silika (**K[6]BS**) elde edilir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. *p-ter*-Bütikaliks[6]arenin GBS üzerine immobilizasyon reaksiyonu.

## 3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

### 3.3.1. Katı-sıvı (batch tipi) adsorpsiyon çalışmaları

Katı-sıvı adsorpsiyon çalışmaları aşağıdaki gibi gerçekleştirildi:

- Adsorbandan 0,025 g alınarak ağzı kapaklı erlenlere konur.

- Üzerine 10 mL  $5.0 \times 10^{-5}$  M *p*-nitrofenol (PNF) çözeltisinden ilave edilir.
- Daha sonra bu çözeltiler  $25^{\circ}\text{C}$ 'da 1 saat süreyle etkileştirilir.
- Bu süre sonunda karışım santrifüj edilerek sulu kısım ayrılır.
- Çözeltilerin adsorpsiyon sonrası konsantrasyonları UV-visible spektrofotometresi ile tayin edilir.
- Adsorpsiyon yüzdesi (% Ads.), aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$\% \text{Ads.} = \frac{A_o - A}{A_o} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada;

$A_o$  = Başlangıçta sulu fazdaki PNF konsantrasyonunu

$A$  = Adsorpsiyondan sonra sulu fazdaki PNF konsantrasyonunu tanımlar.

### 3.3.2. Çözelti pH'sının adsorpsiyon üzerine etkisi

Bu deneyde, değişen pH'larda PNF çözeltilerinin adsorpsiyonu incelendi. Bunun için  $5.0 \times 10^{-5}$  M PNF stok çözeltisinden değerleri 2,0; 4,0; 5,0; 6,0; 8,0 ve 10,0 olmak üzere farklı pH değerlerine sahip PNF çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltiler  $25^{\circ}\text{C}$ 'da 0,025 g hazırlanan adsorban (**K[6]BS**) ile etkileştirildi ve % Ads. değerleri belirlendi.

### 3.3.3. Etkileşim süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi

Bu deneyde, etkileşim süresinin PNF adsorpsiyonu üzerine etkisi incelendi. Bu amaçla 0,025 **K[6]BS**,  $25^{\circ}\text{C}$  da 10 mL  $5.0 \times 10^{-5}$  M PNF (pH= 5) çözeltisi ile farklı sürelerde (30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dk) etkileştirildi ve % Ads. değerleri belirlendi.

### 3.3.4. Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi

Bu deneyde, 0,025 g **K[6]BS**, üzerine 10 mL  $2,5 \times 10^{-5}$ ;  $5,0 \times 10^{-5}$ ;  $7,5 \times 10^{-5}$  ve  $10 \times 10^{-5}$  M PNF (pH= 5) çözeltilerinden alınarak  $25^{\circ}\text{C}$  da 1 saat süreyle etkileştirildi ve % Ads. değerleri belirlendi.

### 3.3.5. Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi

Bu deneyde, 0,015; 0,025; 0,050; 0,075 ve 0,100 g olarak tartılan farklı miktardaki **K[6]BS**, üzerine  $5,0 \times 10^{-5}$  M PNF (pH= 5) çözeltisinden 10 mL alınarak 25°C'da bir saat süreyle etkileştirildi ve % Ads. değerleri belirlendi.

### 3.3.6. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi

0,025 g **K[6]BS**, üzerine  $5,0 \times 10^{-5}$  M PNF (pH=5) çözeltisinden eklenerek hazırlanan karışımlar farklı sıcaklıklarda (25°C, 35°C, 45°C ve 55°C) 1 saat süreyle etkileştirildi ve uygun adsorpsiyon sıcaklığı belirlendi.

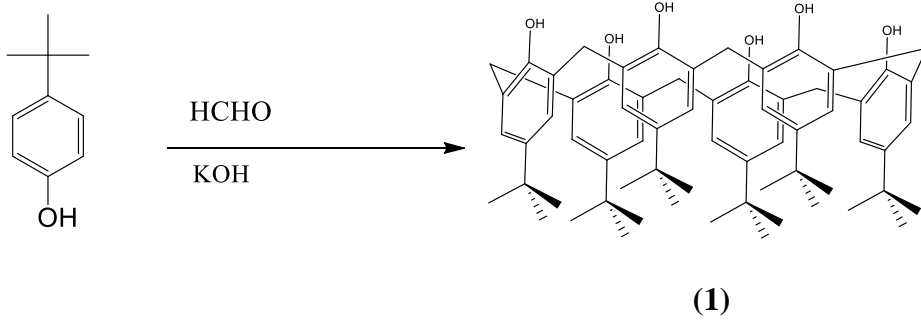
## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Sentez

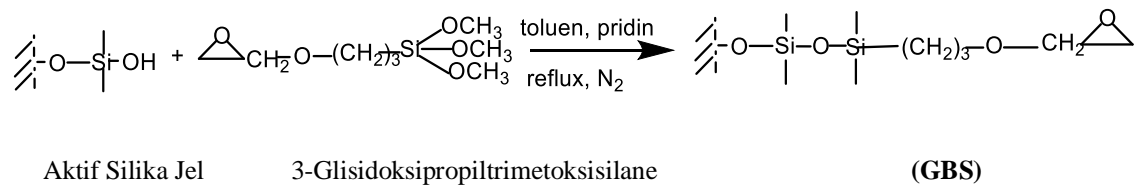
Supramoleküler kimyada makrosiklik bileşiklerin, yaygın kullanım alanlarının olması sebebiyle, önemi her geçen gün artmaktadır. Bu bileşikler içerisinde de son yıllarda en çok kullanılan bileşik sınıfı kaliksarenlerdir. Çünkü bu bileşikler diğerlerine göre daha kolay ve daha yüksek verimle sentezlenebilmekte, ayrıca daha kolay modifiye edilebilmektedirler. Bu çalışma da amaç, polimerik yapıda kaliks[6]aren içerikli bir adsorban hazırlayarak bu adsorbanı önemli organik kirleticilerden biri olan PNF'nin sulu ortamdan adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesi çalışmalarında kullanmaktır.

#### 4.1.1. Polimerik kaliks[6]aren esaslı adsorban için temel bileşiklerin sentezi

Öncelikle *p-ter*-bütilkaliks[6]aren (1) literatür metoduna göre sentezlenerek yapısı  $^1\text{H}$  NMR ile doğrulandı. Daha sonra immobilizasyon için aktif silika jel bilinen yöntemlere göre hazırlandı.

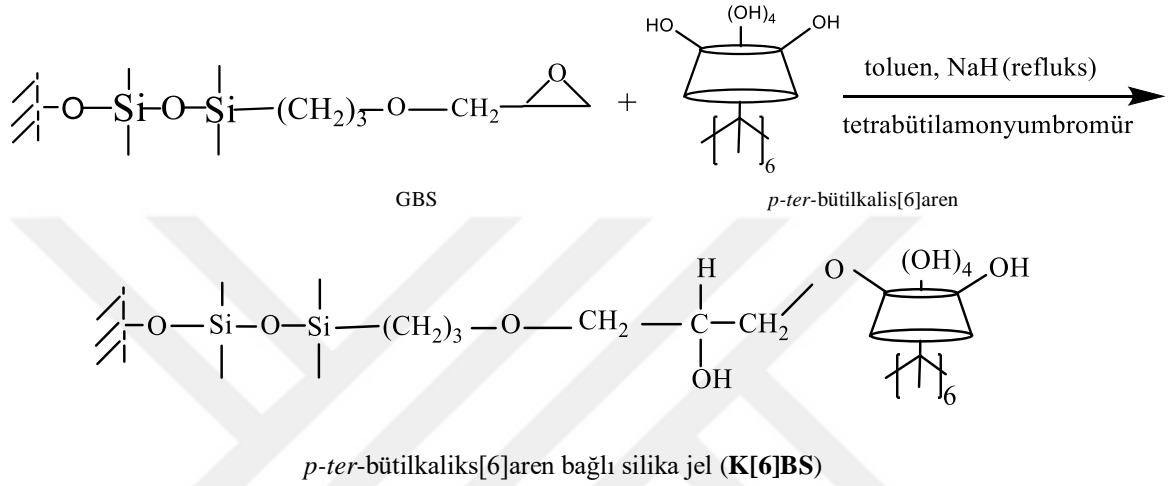


Aktif silika jeli fonksiyonel hale getirmek için ise literatür (Lai ve ark. 2004) 3-glisidoksipropiltrimetoksisilane ve aktif silika jel kuru toluen içerisinde pridin katalizörlüğünde kaynatılıp 3-glycidoxypropyl bağlı silika (GBS) elde edildi.



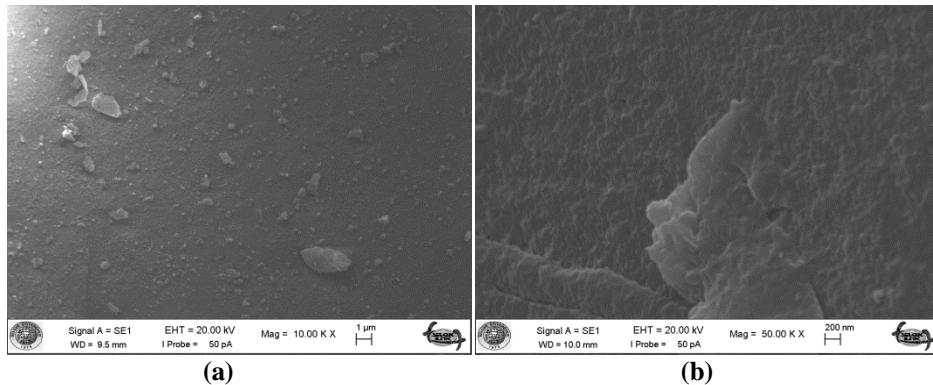
#### 4.1.2. GBS-destekli kaliks[6]aren esaslı polimerlerin(K[6]BS) sentezi

Polimerik yapıda *p-ter*-bütilkaliks[6]aren bağlı silika jel (**K[6]BS**) elde etmek için ayrı ayrı kaliks[6]aren ile NaH kuru toluen içinde ısıtıldıktan 3-glisidoksipropil bağlı silika (GBS) ilave edilip tetrabütilamonyumbromür katalizörlüğünde karışım kaynatıldı. Kaynatıldıktan sonra karışım yıkanıp kuruldu *p-ter*-bütilkaliks[6]aren bağlı silika (**K[6]BS**) elde edildi.



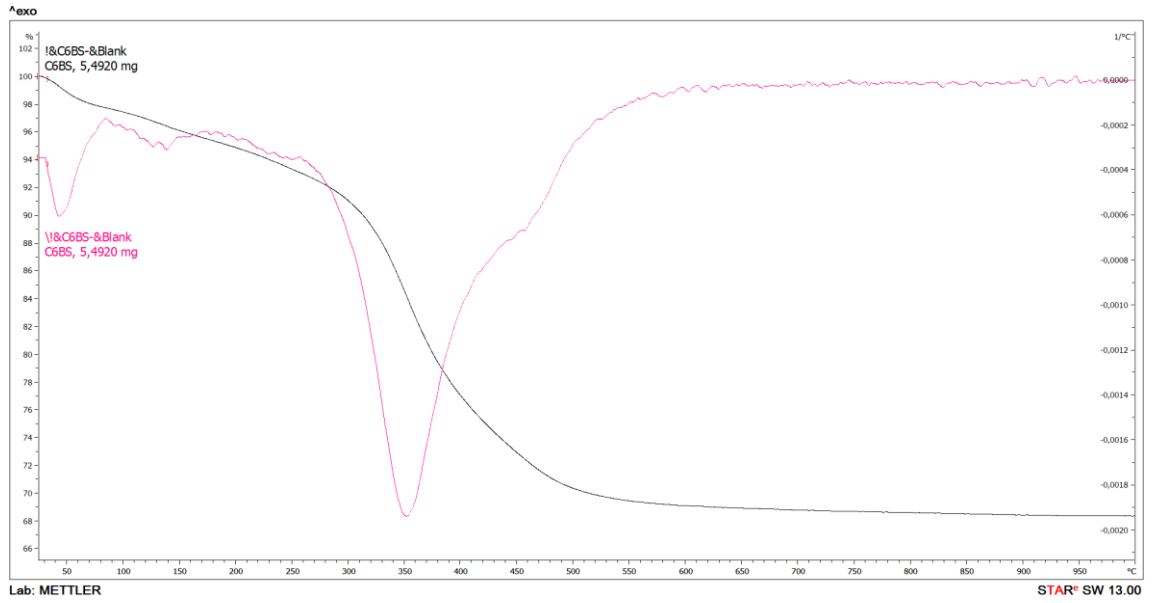
Elde edilen *p-ter*-bütilkaliks[6]aren bileşiğini polimerik bir desteğe immobilize etmek için literatüre göre 3-glisidoksipropil bağlı bir sabit faz (GBS) (Li ve ark., 2004) hazırlandı. Daha sonra bu sabit faz üzerine *p-ter*-bütilkaliks[6]aren bileşiğinin NaH ve toluen ortamında uygun bir şekilde immobilizasyonu gerçekleştirildi. Böylece GBS-destekli *p-ter*-bütilkaliks[6]aren içerikli bir adsorban (**K[6]BS**) hazırlanmış oldu.

Hazırlanan adsorban **K[6]BS**'nin yüzey yapısını incelemek amacıyla SEM fotoğrafı alındı ve Şekil 4.1'de gösterildi. **K[6]BS**'nin SEM görüntüleri, sırasıyla *p-ter*-bütilkaliks[6]aren bileşiğinin görüntüleri ile kıyaslandığında gözenek sayısının ve boşluk hacminin daha da arttığı ve daha homojen bir yüzey oluştuğu görülmektedir.

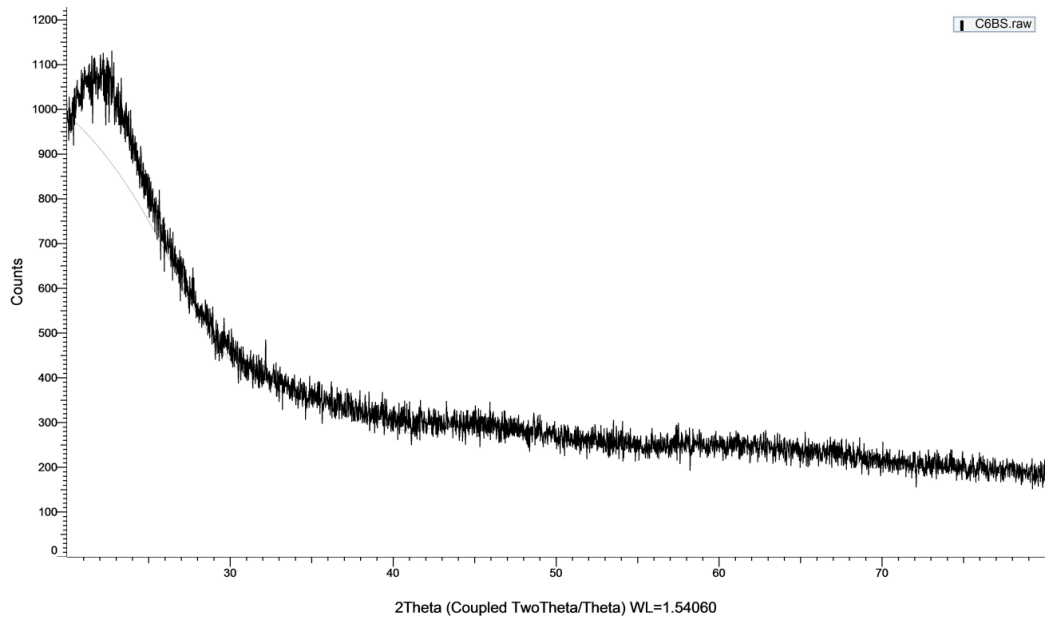


Şekil 4.1. (a) *p-ter*-Bütilkaliks[6]aren ve (b) **K[6]BS**'nin SEM fotoğrafları

**K[6]BS'nin eşzamanlı TGA ve DTG termogramı Şekil 4.2'de verilmiştir. Buna göre 3 ana bölgede ağırlık kaybının meydana geldiği ve %68'lik kısmının bu sıcaklık aralığında bozunmadan kaldığı anlaşılmaktadır. 250°C kadar meydana gelen yaklaşık %2'lik ağırlık kaybının yapıdaki su moleküllerine ait olduğu söylenebilir. Yaklaşık olarak 250°C'dan 350°C'a kadar olan bölgede meydana gelen ağırlık kaybının %30 civarında olduğu gözlemlendi. Bu bölgedeki ağırlık kaybının yapıdaki organik gruplara ait olduğu ve daha yüksek sıcaklıklarda ısıtıldığında kalan kısmın ise silika birimlerine ait olduğu sonucuna varılmıştır.**



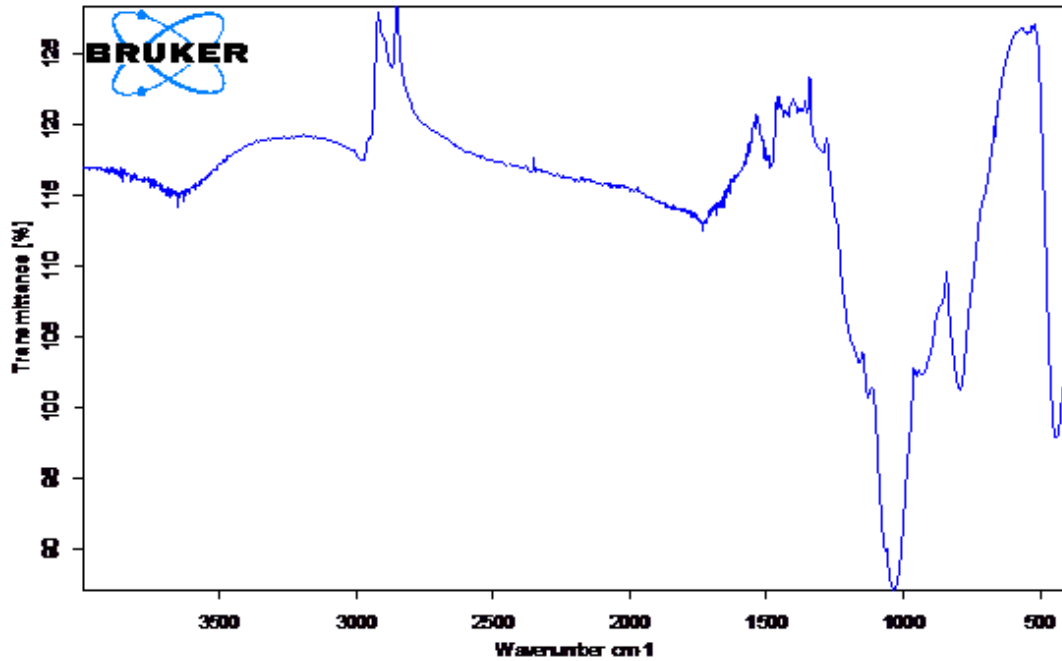
**Şekil 4.2. Polimerik K[6]BS'nin TGA ve DTG termogramı**



**Şekil 4.3. K[6]BS için XRD diyagramı**

**K[6]BS**'nin toz X-Ray Difraksiyon modeli Şekil 4.3'te verilmiştir. Buna göre,  $2\theta=20-22^\circ$  aralığına merkezlenmiş geniş yoğunluk aralığı, polimerin yapısındaki amorf silikadan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır (Taghvaei-Ganjali ve ark., 2012).

**K[6]BS**'nin ayrıca FTIR spektrumu alınmış ve Şekil 4.4'te verilmiştir. FTIR spektrumundan  $1035\text{ cm}^{-1}$  deki Si-O- bağlarına ait ve  $3600\text{ cm}^{-1}$  deki O-H bağına ait bantlar bağlanmanın gerçekleştiğini doğrulamıştır.



Şekil 4.4. **K[6]BS**'nin FTIR spektrumları

Polimerik **K[6]BS**'nin elementel analiz sonuçlarından (Çizelge 4.1) C ve H içeriklerinin belirli bir oranda bulunuyor olması sonucu bağlanmanın gerçekleştiği anlaşılmıştır. Ayrıca **K[6]BS**'nin kaliks[4]aren içeriği  $0.212\text{ mmol/g}$  olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.1. **K[6]BS**'nin elementel analiz sonuçları (%).

Adsorban	C	H	Bağlanma miktarı (mmol/g)
<b>K[6]BS</b>	15,74	2,96	0,212

<sup>a</sup> Bağlanma miktarları (mmol/g) C içeriklerine göre hesaplandı.

## 4.2. Adsorpsiyon Çalışmaları

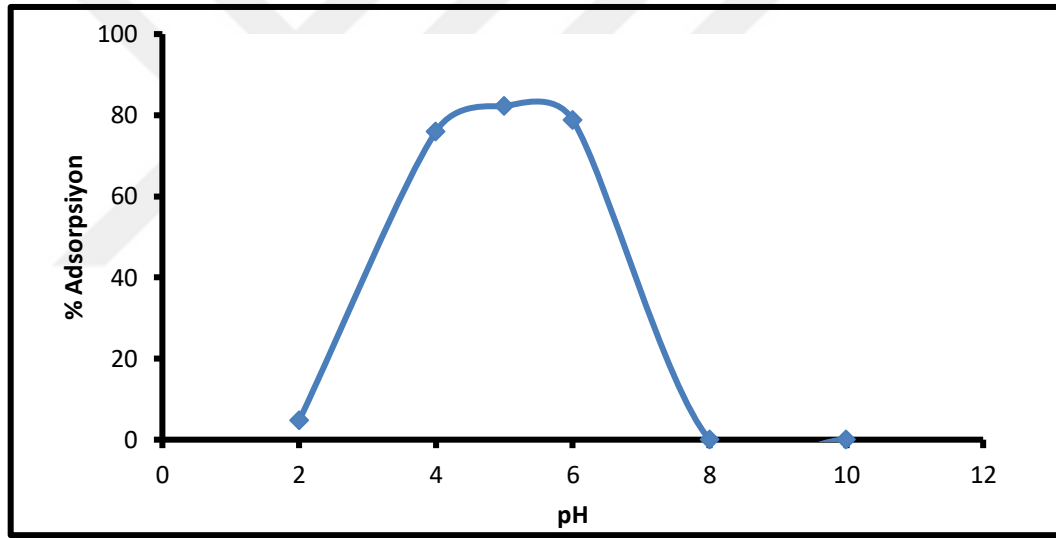
Hazırlanan **K[6]BS**, adsorban olarak kullanılarak önemli çevre kirleticilerden olan PNF'nin katı-sıvı (batch tipi) adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi.

#### 4.2.1. Katı-sıvı (batch tipi) adsorpsiyon çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları kapsamında  $5,0 \times 10^{-5}$  M'lık PNF çözeltisi hazırlandı ve 0,025 g adsorbanla etkileştirilerek pH, etkileşim süresi, konsantrasyon, adsorban miktarı ve sıcaklık gibi önemli adsorpsiyon parametreleri incelendi. Ayrıca adsorpsiyonunun doğasını aydınlatmak amacıyla Freundlich ve Langmuir izotermi değerlendirildi.

##### 4.2.1.1. pH'nın etkisi

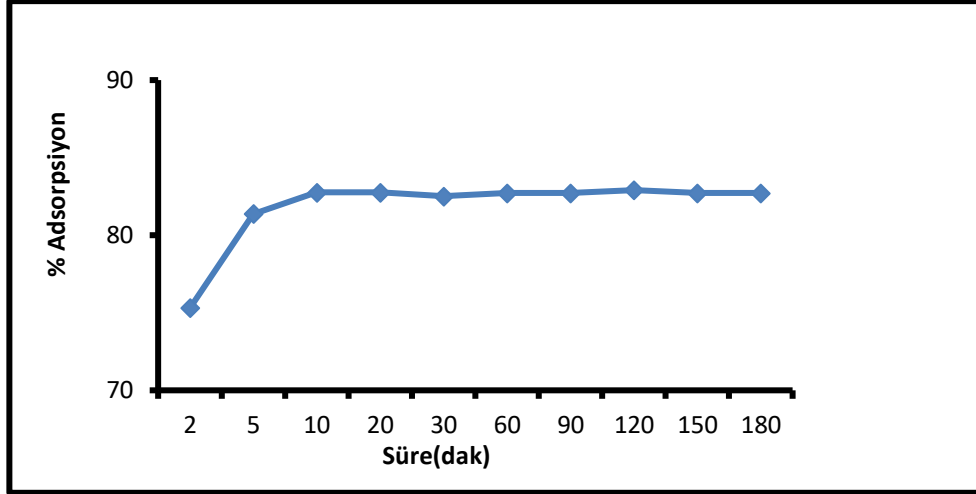
Farklı pH'lardaki (2,0; 4,0; 6,0; 8,0 ve 10)  $5,0 \times 10^{-5}$  M'lık PNF çözeltileri 0,025 g K[6]BS ile 25°C'da 1 saat etkileştirilerek PNF adsorpsiyon değerleri hesaplandı. Sonuçlardan en uygun pH'nın 5,0 olduğu görüldü (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Adsorpsiyon verimine pH'nın etkisi

##### 4.2.1.2. Etkileşim süresinin etkisi

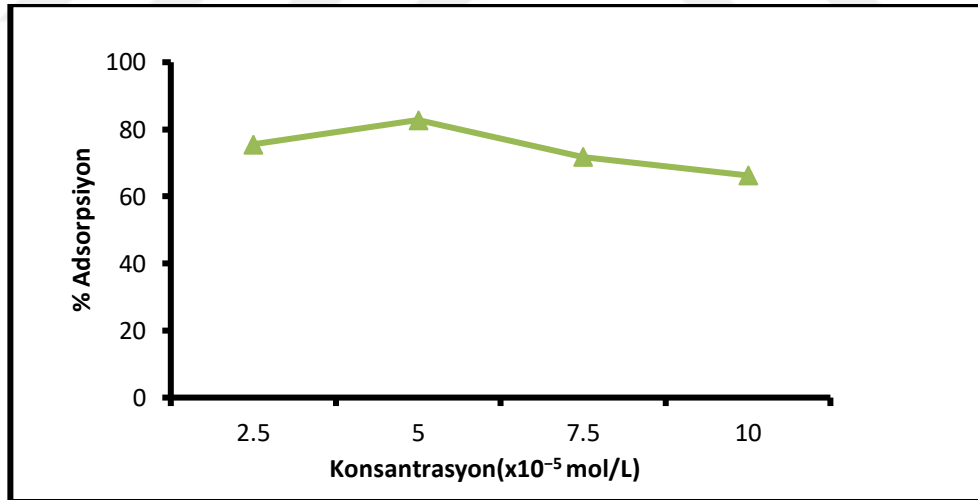
pH 5,0 da  $5,0 \times 10^{-5}$  M'lık PNF çözeltileri 0,025 g K[6]BS ile 25°C'da farklı sürelerde (2, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dk.) etkileştirilerek PNF adsorpsiyon değerleri hesaplandı. Sonuçlardan 10. dakikadan sonra adsorpsiyon veriminin sabit bir değerde kaldığı görüldü (Şekil 4.6). Buna göre uygun etkileşim süresi 10 dk. olarak belirlendi.



Şekil 4.6. Adsorpsiyon verimine etkileşim süresinin etkisi

#### 4.2.1.3. PNF başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Farklı konsantrasyonlardaki ( $2,5 \times 10^{-5}$ ;  $5,0 \times 10^{-5}$ ;  $7,5 \times 10^{-5}$  ve  $10 \times 10^{-5}$  M) PNF çözeltileri (pH= 5,0), 0,025 g **K[6]BS** ile 25°C da 10 dk. etkileştirilerek PNF adsorpsiyon değerleri hesaplandı. Sonuçlardan en uygun PNF başlangıç konsantrasyon değerinin  $5,0 \times 10^{-5}$  M olduğu görüldü (Şekil 4.7).

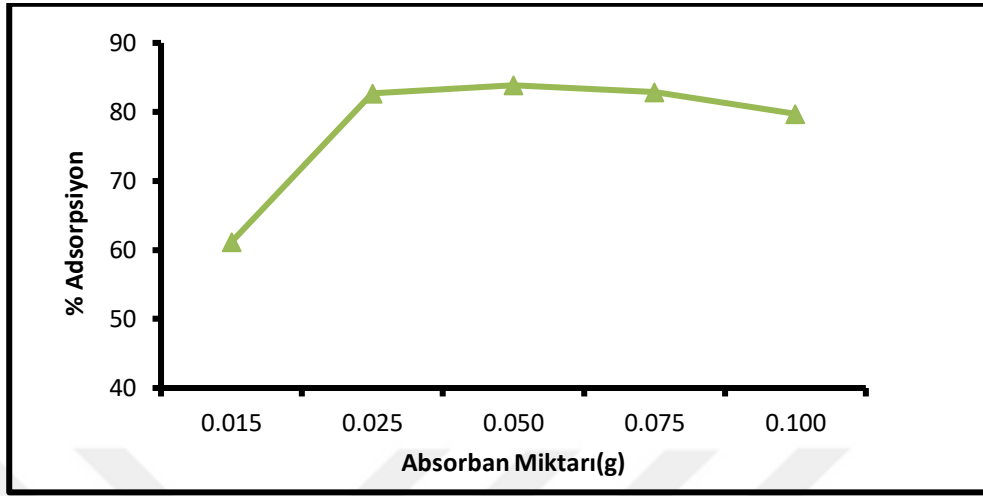


Şekil 4.7. Adsorpsiyon verimine konsantrasyonunun etkisi

#### 4.2.1.4. Adsorban miktarının etkisi

Farklı miktarlardaki (0,015, 0,025, 0,050, 0,075 ve 1,0 g) **K[6]BS**,  $5,0 \times 10^{-5}$  M PNF çözeltileri (pH= 5,0) ile 25°C da 1 saat etkileştirilerek PNF adsorpsiyon değerleri hesaplandı. Sonuçlardan 0,025 g adsorban miktarından sonra adsorpsiyon veriminin

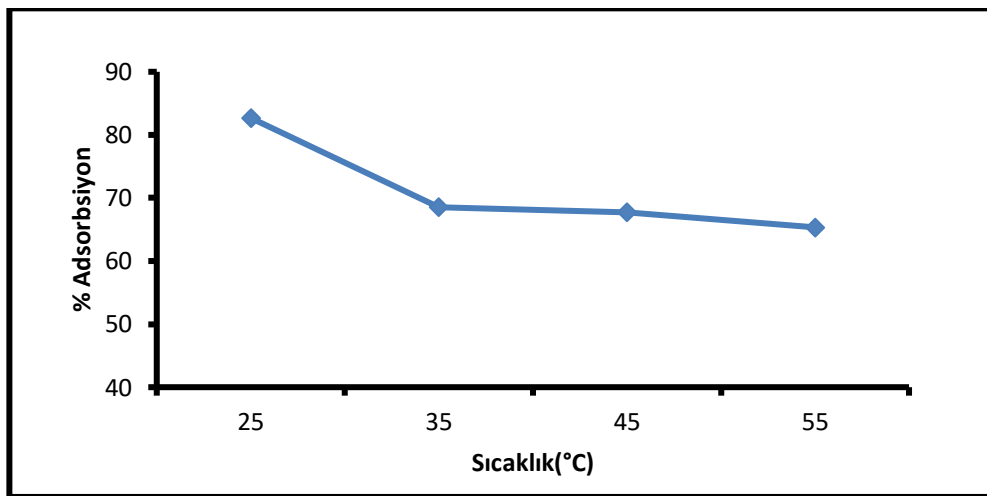
sabit bir değerde kaldığı görüldü (Şekil 5.8). Buna göre uygun adsorban miktarı 0,025 g olarak belirlendi (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. Adsorpsiyon verimine adsorban miktarının etkisi

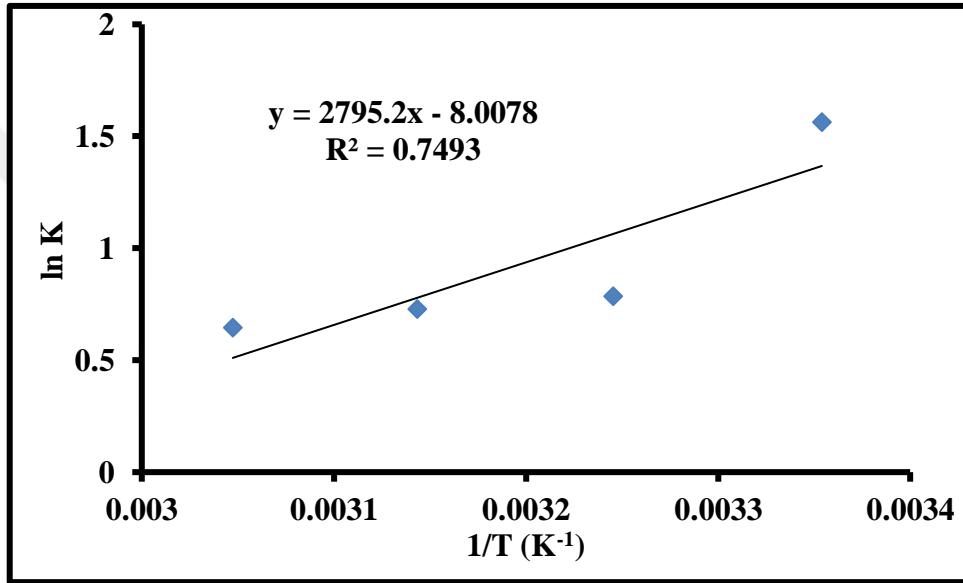
#### 4.2.1.5. Sıcaklığın etkisi

K[6]BS (0,025 g), PNF çözeltileri ( $5,0 \times 10^{-5}$  M, pH= 5,0) ile farklı sıcaklıklarda (25, 35, 45 ve 55°C) 1 saat etkileştirilerek PNF adsorpsiyon değerleri hesaplandı. Sonuçlardan 25°C'dan sonra adsorpsiyon veriminin de önemli bir düşüş görüldüğü sonucu uygun sıcaklık değeri 25°C olarak belirlendi (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Adsorpsiyon verimine sıcaklığın etkisi

Elde edilen verilerden adsorpsiyon işleminin termodinamik özellikleriyle ilgili elde edilen verilerden  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta G^0$  değerleri hesaplandı (Çizelge 4.2). Bu amaca yönelik olarak deneysel verilerden, farklı sıcaklıklar için hesaplanan dağılma katsayısı ( $\ln K$ ) değerleri  $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.10). Elde edilen doğrunun eğiminden  $\Delta H^0$ , kesim noktasından ise  $\Delta S^0$  değerleri elde edildi. Daha sonra  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$  eşitliği kullanılarak ta her bir sıcaklıktaki  $\Delta G^0$  değerleri hesaplandı. Elde edilen grafikten de anlaşılacağı gibi adsorban üzerinde PNF için dağılma katsayısı değerleri sıcaklıkla artmıştır.



Şekil 4.10. K[6]BS ile PNF adsorpsiyonu için  $\ln K-1/T$  grafiği

Çizelge 4.2. PNF adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

$\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	T (K)	$\Delta G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
-23,24	-0,066	298	-11,83
		308	-5,61
		318	-5,47
		328	-5,19

Çizelge 4.2'de  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  ve  $\Delta G^0$  değerleri negatiftir.

\* $\Delta G^0$  değerlerinin negatif çıkması adsorpsiyonun istemli olarak gerçekleştiğini.

\* $\Delta S^0$  değerinin negatif çıkması adsorpsiyonla entropinin azaldığını ve katı-çözelti ara yüzeyindeki raslantısallığın azaldığını

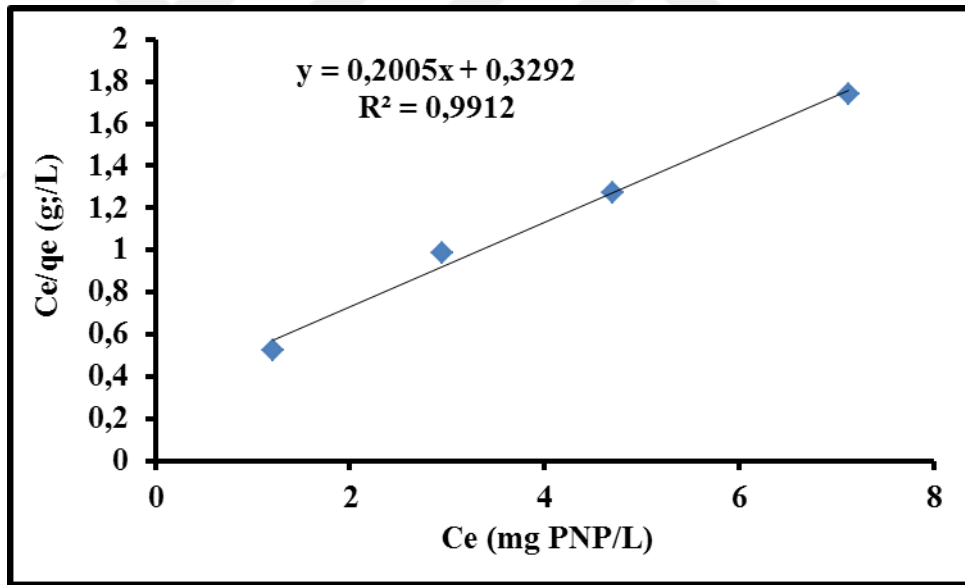
\* $\Delta H^\circ$  değerinin negatif olması ise PNP adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir.

\*Gaz ya da sıvı ortamda daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak genellikle daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi  $\Delta S^\circ$  daima negatiftir.

#### 4.2.2. Langmuir ve Freundlich İzotermi

Farklı PNF başlangıç konsantrasyon çalışması sonuçlarından faydalanılarak Langmuir ve Freundlich izotermi çizildi ve Şekil 4.11 ve 4.12’te gösterildi.

Şekil 4.11’deki Langmuir izoterminden polimerin adsorpsiyon kapasitesi  $q_0 = 0,036$  mmol PNF/g adsorban,  $b = 84,72$  L/mmol olarak hesaplandı. Burada  $b$  değerinin büyük olması, bize adsorplayıcının adsorplama yeteneğinin, düşük konsantrasyon aralığında iyi olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.11. K[6]BS ile PNF adsorpsiyonunun Langmuir izotermi

Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz  $R_L$  (dağılma) sabiti aşağıdaki gibi hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. Burada  $R_L$  değerinin  $1 > R_L > 0$  aralığında bir değer (0,99) olarak bulunması adsorpsiyonun Langmuir’e elverişli olduğunu göstermektedir.

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (4.1)$$

Eşitlikte;

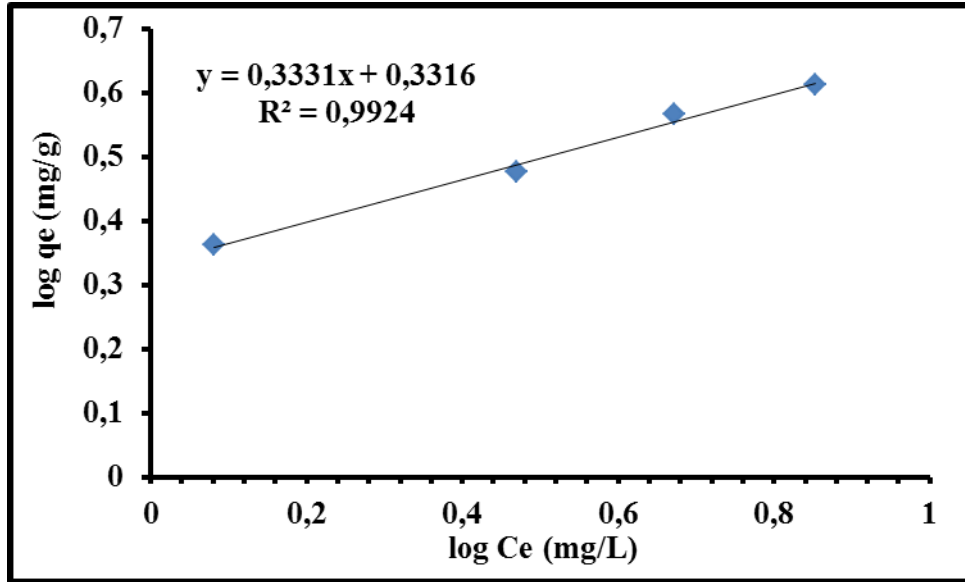
b ( $a_L$ ): Langmuir sabitini,

$C_0$ : Maddenin çözültideki başlangıç derişimini ifade etmektedir.

**Çizelge 4.3.**  $R_L$  (dağılım sabiti) verileri

$R_L$ Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli Olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$1 > R_L > 0$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

Şekil 4.12'deki Freundlich izoterminden  $k = 2145,85$  ve  $n = 3,002$  olarak hesaplandı. Freundlich izoterminin doğrusallığa yaklaşması, adsorpsiyonun Freundlich izotermine de uyduğunu göstermektedir. Her iki izoterm kıyaslandığında ( $R^2$  değerleri) ise adsorpsiyonun Langmuir izotermine daha uygun olduğu sonucuna varıldı.

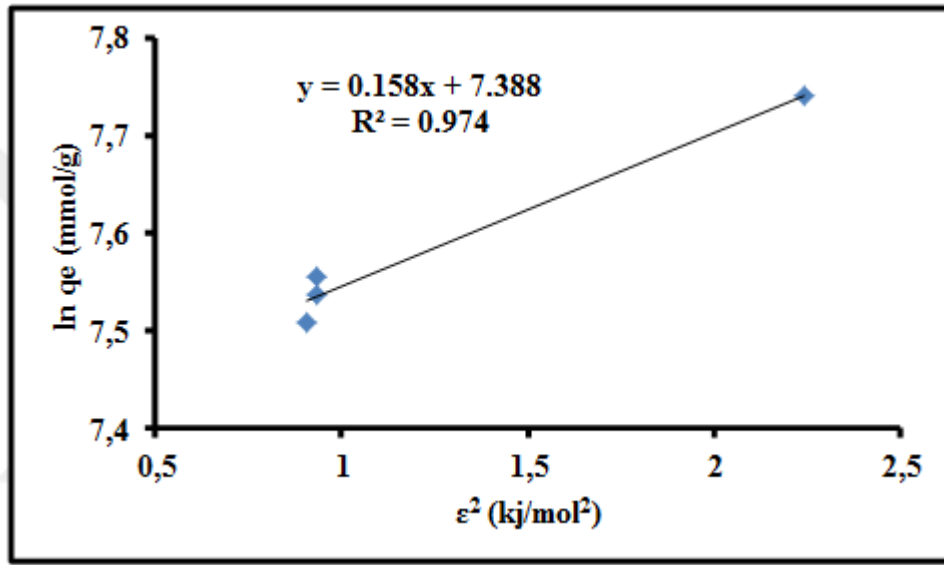


**Şekil 4.12.** K[6]BS ile PNF adsorpsiyonunun Freundlich izotermi

Sonuç olarak bu izotermelerden adsorpsiyonun hem Langmuir hem de Freundlich'e uygun gerçekleştiği ancak Langmuir'e daha uyumlu olduğu ve adsorpsiyonda kimyasal etkileşimlerin de etkili olduğu sonucuna varıldı.

#### 4.2.3. Dubinin-Radushkevich İzotermi

K[6]BS ile PNF arasındaki adsorpsiyonun kimyasal, fiziksel ve iyonik olup olmadığı Dubinin-Radushkevich izotermi çizilerek aydınlatılmaya çalışıldı.



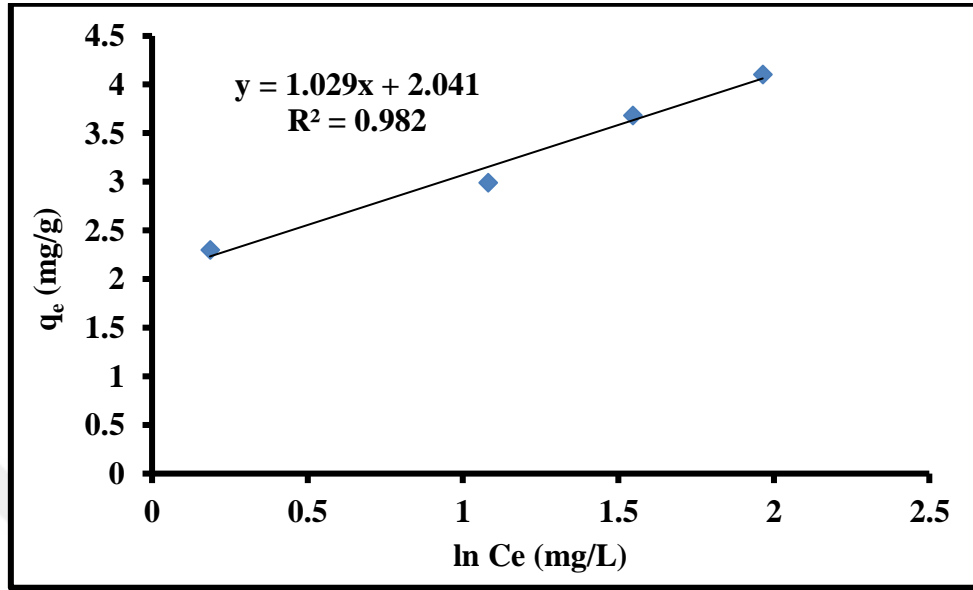
Şekil 4.13. K[6]BS ile PNF adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich izotermi

Şekil 4.13'te Dubinin-Radushkevich denklemi ile elde edilen grafik gösterilmektedir. Enerji (E) değeri grafikteki eğimden  $1,78 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak hesaplandı. E değerinin  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$  değerinden küçük olması adsorpsiyonun ağırlıklı olarak fiziksel etkileşim ile yürüdüğünü gösterdi.

#### 4.2.4. Temkin İzotermi

Temkin izotermi, adsorpsiyon bölgelerinin dolmasıyla adsorpsiyon enerjisinin azalmasını değerlendirir. Adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşim sebebiyle tüm adsorpsiyon ısı içerik artışıyla birlikte lineer olarak artmaktadır. İzotermi  $K$  sabiti adsorpsiyon prosesine sıcaklığın etkisini göstermektedir. Sıcaklık arttığında  $K$  değerinin

azalmış olması, reaksiyonun ekzotermik olduğuna işaret etmektedir (Şekil 4.14.). Bu sonuç adsorpsiyona sıcaklığın etkisi üzerine yapılan çalışma ile uyumlu olmuştur.



Şekil 4.14.K[6]BS ile PNF adsorpsiyonunun Temkin izotermi

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Bu çalışmada öncelikle *p-ter*-bütikaliks[6]aren, glisidoksipropil bağlı silika jel sabit yüzeyine bağlanarak bir polimerik kaliks[6]aren (**K[6]BS**) hazırlandı.
- FTIR, <sup>1</sup>H NMR, element analiz, TGA, SEM ve XRD gibi yapı analiz teknikleri kullanılarak elde edilen hem monomerik hem de polimerik yapılar aydınlatıldı.
- **K[6]BS**, *p*-nitrofenol (PNF)'ün batch tipi adsorpsiyon çalışmalarında adsorban olarak kullanıldı.
- **K[6]BS** ile PNF'nin adsorpsiyonu oldukça yüksek oranda ve hızla gerçekleşti.
- Yapılan çalışmalar sonucunda pH değeri, 5; etkileşim süresi, 10 dakika; PNF başlangıç konsantrasyonu,  $5.0 \times 10^{-5}$  M; adsorban miktarı, 0,025 g; sıcaklık, 25°C olarak verimli adsorpsiyon parametreleri olarak belirlendi.
- Farklı konsantrasyon çalışmalarından elde edilen değerlerden Freundlich ve Langmuir izotermi çizildi ve adsorpsiyon mekanizması değerlendirildi. Bu izotermilerden adsorpsiyonun hem Langmuir hem de Freundlich'e uygun gerçekleştiği, ancak Langmuir'e daha uyumlu olduğu ve adsorpsiyonda kimyasal etkileşimlerin de etkili olduğu sonucuna varıldı. Ayrıca hazırlanan kaliks[6]aren içerikli adsorbanın Langmuir adsorpsiyon kapasitesi 0,036 mmol/g olarak hesaplandı.
- Sonuç olarak bu çalışmada adsorpsiyon metoduyla, hazırlanan *p-ter*-bütikaliks[6]aren bağlı adsorban kullanılarak toksik PNF'nin sulu çözeltilerden hızlı ve yüksek verimle giderilmesi başarıldı. Bu sonuca göre hem hazırlanan kaliks[6]aren içerikli adsorban hem de kullanılan metotlar, toksik PNF'nin giderilmesi veya geri kazanılması amacıyla yapılacak olan bilimsel çalışmalara ve endüstriyel proseslere katkıda bulunacaktır.

## 6. KAYNAKLAR

- Abdelkreem, M. 2013. Adsorption of Phenol from Industrial Wastewater Using Olive. *APCBEE Procedia* 5, 349-357.
- Ahmet, A. ve Yıldırım, Y., 2014, *Organik kimya: yaşamın kalbi*, Bilim.
- Akceylan, E. ve ark., 2009 Removal efficiency of a calix[4]arene- based polymer for water-soluble carcinogenic direct azo dyes and aromatic amines. *Journal of Hazardous Materials* 162 : 960–966.
- Akkuş, G.U.,Erol,D.2008 “Nitril Grubu Taşıyan Kaliks[4]aren ve Polimer Destekli Türevinin Sentezi ve Civa Tasıma Özelliklerinin Karşılaştırılması” *Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 12-1 (2008),1-8
- Aladağlı, V., 2014, Kaliksarenler Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Bazı Organik Kirleticilerin Uzaklaştırılması, *Yüksek Lisans*, Selçuk Üniversitesi, Konya, 88.
- Aladağlı,V.,Farabi Temel, Mustafa Tabakcı, “Aminopropil silikajel immobilize kaliks[4]aren (K[4]APS) Kullanılarak *p*-nitrofenolün sulu çözeltilerden giderimi” *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi A-Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik*, Cilt:16, Sayı:2-2015
- Aladağlı,V., 2014, Kaliksarenler Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Bazı Organik Kirleticilerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans, *Selçuk Üniversitesi*, Konya, 88.
- Alver E, Demirci A, Özçimder M. 2012, “Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar ve Sağlığa Etkileri”, *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 3 (1): 45-52 (2012)
- Baekeland, L. H., 1908, “Method of Making Insoluble Products of Phenol and Formaldehyde” *U. S. Patent* Number(s) 942, 699.
- Barın,A.Y., 2006. Fenolün sulu ortamlarda kuagülasyon yöntemi ile uzaklaştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Beyhan, M. 2003. Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler İle Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması. Yıldız Teknik Üniversitesi,*Doktora*, s. 16-17.
- Bhatti, A. A. 2013. Synthesis of Calix[6]arene based XAD-4 Material for the Removal of Reactive Blue 19 from Aqueous Environments. *Journal Applied Polymer Science*, 776-785.
- Conforth, J.W., Hart, P.D., Nicholls, G.A., Rees, R.J.W., Stock, J.A. 1955. Antituberculous Effects Of Certain Surface-Active Polyoxyethylene Ethers. *British Journal of Pharmacology*10(1): 73-88.
- Cooney, D. O., 1998, *Adsorption Design for Wastewater Treatment*, Taylor & Francis.
- Dada A. O., O., A. P., Olatunya, A. M., Dada, O., 2012, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn<sup>2+</sup>

Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk, *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3 (1), 38-45.

- DPT 1991 T.C. Basbakanlık Devlet Planlama Teskilatı, 1991, Müstesarlık Arastırma Grubu Baskanlığı, Kimyasal Madde Arastırma Grubu Baskanlığı, Kimyasal Madde Arastırması, "Aseton ve Fenol", No.42, Tümes, Ankara.1991
- Dinçyürek Ö., 2006. "Termik Santral UçucuKül Tiplerinin Atıksulardaki Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi İle Giderim Etkinliklerinin Karşılaştırılması".*Y.Lisans tezi*, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.2006
- Duman, O., 2012, Doğal Nano Killer ile Atıksulardan Zn<sup>+2</sup> ve Pb<sup>+2</sup> Ağır Metallerinin Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 25.2012.
- Goswami,A. And Ajai K. Singh. 2002 , "Silica gel functionalized with resacetophenone : synthesis of a new chelating matrix and its application as metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination"*Analytica Chimica Acta* Vol. 454, 229-240
- Göçmen, A., 1983. Haliç Sularında Fenoller, Eser Elementler, Sülfür Asidi ve oksitlenebilirlik değerlerinin incelenmesi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.1983
- Gupta, V.K., Gupta M. and Sharma S., 2001. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud-an aluminium industry waste. *Water Research*, 35 (5), 1125-1134.
- Gutsche, C. D.; Dhawan, B.; No, K. H.; Muthukrishnan, R., 1981, " Calixarenes. 4. The Synthesis, Characterization and Properties of the Calixarenes from p- tert-Butylphenol", *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 3782-92. Idem, *ibid.*, 1984, 106, 1891.
- Gutsche, C.D.,1985. *American Chemistry Society*,107,6052
- Gutsche, C.D., 1989: Monograph in Supramolecular Chemistry: Calixarenes; *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, London. 1989.
- Gutsche, C.D., Dhawan, B., Leonis, M., Stewart, D. 1990. para-tert-Butylcalix[6]arene. *Organic Syntheses* 68: 238-242.
- Gutsche, C. D., 2008, "Calixarenes an Introduction", Second Edition, The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Cambridge.
- Gümü D. , 2007. Elektrokimyasal oksidasyon yöntemi ile fenol ve 4 klorofenol giderimi.*Y.Lisans Tezi*, 19 Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.2007
- Günay, N., 2010. Döner biyodisk reaktörde fenol giderimi.*Yüksek Lisans Tezi* Fen Bilimleri Ens., Çevre Müh., Anabilim Dalı, Erzurum.2010

- Güzel, F., 1991, Badem ve Fındık Kabuklarından Çeşitli Hazırlama Kosullarında Aktif Karbon Üretimi ve Bunların Adsorpsiyon Karakteristiklerinin Belirlenmesi, *Dicle Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı*. Diyarbakır.1991
- HHS, 1992. “Toxicological Profile For Nitrophenols: 2-Nitrophenol , 4-Nitrophenols” . Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). *Public Health Service, U.S. Department of Health And Human Services* ,Atlanta, GA. 1990.
- Jain, V.K., Pandya, R.A., Pillai, S.G., Agrawal, Y.K., Shrivastav, P.S., 2004 “Application of Chelate Forming Calix[4]arene-o-vanilinthiosemicarbazone Resin to the Separation, Preconcentration and Trace Determination of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) in Natural Water Samples”, *Microchim. Acta*, 147, 253-264.2004.
- Juang, R., Lin, S. and Tsao, K., 2004. Sorption of phenols from water in column systems using surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science* 269, 46-52. 2004.
- Kamboh, M.A, Bhatti, A.A., Solangi, I.B., S.T.H. Sherazi, Memon, S. 2014. *Arabian Journal Of Chemistry* (2014) 7, 125-131
- Karaman, İ., 2010, Soma Linyitinin Fiziksel Aktivasyonu ve Aktiflenmiş Ürüne Boyarmadde Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans, *Ankara Üniversitesi*, Ankara, 122. 2010.
- Katz, A., Costa, P.D., Lam, A.C.P., Notestein, J.M., 2002, “The First Single-Step Immobilization of Calix[4]arene onto the Surface of Silica”, *Chem. Mater.*, 14, 3364-3368.
- Kim, 2009, Kim, K. Choe, J. “DFT Conformational Study of Calix[6]arene: Hydrogen Bond” *Bull. Korean Chem. Soc.* 2009, Vol. 30, 837.
- Köroğlu, F.N., 2004. Nitrofenollerin iyonik ve iyonik olmayan organobentonitlere adsorpsiyon ve desorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.2004.
- Kumar, N.S. Min K. 2010, “Removal Of Phenolic Compounds From Aqueous Solutions By Biosorption Onto Acacia Leucocephala Bark Powder :Equilibrium And Kinetic Studies” *J. Chil. Chem. Soc.*, 56, No: 1 (2011)
- Lai-Sheng Li., Shi-Lu Da., Yu-Qi Feng, Min Lui “Preparation and characterization of a p-tert-butyl-calix[6]-1,4-benzocrown-4-bonded silica gel stationary phase for liquid chromatography” *Journal Of Chromatography A*, 1040 (2004)53-61
- Learning, C., 2009, Adsorption.
- Lee SC, Lam S, Fai HK. Characterization of UOBs, ozone, and PM10 emissions from office equipment in an environmental chamber. *Build. Environ.* 36:837-842, 2001.
- Li, J.-M., Meng, X.-G., Hu, C.-W., Du, J., 2009, “Adsorption of phenol, p-chlorophenol and p-nitrophenol onto functional chitosan”, *Bioresour. Technol.*, 100, 1168-1173.

- Ma, S.Y., Li, Z.H., and Liu, RZ., 2000. Studies on the structure of *N*-protonated porphyrin. Part II. The effects of the substituting groups *m*-(*p*- carboxylatophenyl) and *m*-(*p*-nitrophenyl). *Journal of Molecular Structure*. Vol.528. 121-134.
- MEB-MEGEP, 2011, Aromatik Bileşikler, *Ankara*, MEB, p. 34.
- Norback D, Bjornsson E, Janson C, Widstrom J, Boman G. Asthma and the indoor environment:the significance of emission of formaldehyde and volatile organic compounds from newly painted indoor surfaces. *Occupational and Environmental Medicine*. 52(69): 388-395, 1995.
- Orbak, İ. 2009. Aktif Karbon İle Bazı Çevre Kirleticilerin Giderilmesi. *Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul*. 69.
- Özen, A., 2005. Fenolün ozonla giderimi ve ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğine etkisi. *Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum*.2005
- Öztürk, F., 1994. Fotodegradasyon ile lineer alkil benzen sülfonat (LAB) ve fenol giderimi. *Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun*.
- Podeh, M., Bhattacharya, S., and Qu, M., 2000. Effects of nitrophenols on acetate utilizing methanogenic systems. *Water Research*. Vol. 29. 391-399.
- Puhakka, J., and Jarvinen, K., 1992. Aerobic fluidized-bed treatment of polychlorinated phenolic wood preservative constituents. *Water Research*. Vol. 26. Issue 6 765-770.
- Pura, S., 1992. Nitrofenollerin killer üzerindeki adsorpsiyonunun incelenmesi, İstanbul, Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, *Fiziksel Kimya Programı, İstanbul*.
- Qureshi, I., Memon, S., “Synthesis and application of calixarene-based functional material for arsenic removal from water” *Appl Water Sci* (2012) 2:177–186 DOI 10.1007/s13201-012-0035-4
- Sabio, E., Zamora, F., Ganan, J., Gonzalez-Garcia, C. M., Gonzalez J. F. 2006, “Adsorption of p-nitrophenol on activated carbon fixed-bed”, *Water Res.*, 40, 3053-3060.
- Saravanakumar, K.,Kumar, A. 2013. Removal of phenol from aqueous solution by adsorption using zeolite.*African Journal of Agricultural* 8(23):2965-2969
- Susy Yunita Prabawati ,Jumina , Sri Juari Santosa, and Mustofa.2010. “Synthesis of polypropylcalix[6]arene from p-t-butylphenol as adsorbent for Cr(III) metal ion” *Indo.J.Chem.*,2011,11(1),37-42
- Şahan, A., 2007, Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Giderimin İncelenmesi, Yüksek Lisans, *Çukurova Üniversitesi, Adana*, 79.
- Tabakci, M., Mustafa Ersöz, Mustafa Yılmaz. 2006A A Calix[4]arene-Containing Polysiloxane Resin for Removal of Heavy Metals and Dichromate Anion. *Journal of Macromolecular Science* 43:57–69.

- Tabakci, A. Dincer Beduk, Mustafa Tabakci, Mustafa Yilmaz. 2006B Synthesis and binding properties of two polymeric thiacalix[4]arenes. *Reactive & Functional Polymers* 66:379–386.
- Tabakci, M., Erdemir, S. ve Yilmaz, M., 2007a, Removal of Dichromate Anions with Nanofiltration-Complexation by using Amino Calix[4]arene Derivative, *Separation Science and Technology*, 42 (15), 3321-3331.
- Tabakci, M., Serkan Erdemir, Mustafa Yilmaz. 2007b Preparation, characterization of cellulose-grafted with calix[4]arene polymers for the adsorption of heavy metals and dichromate anions. *Journal of Hazardous Materials* 148: 428–435.
- Tabakci , M., Mustafa Yilmaz. 2008 Sorption characteristics of Cu(II) ions onto silica gel-immobilized calix[4]arene polymer in aqueous solutions: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials* 151:331–338.
- Tewari, B. B., Boodhoo, M., 2005, “Removal of *p*-aminophenol and *p*-nitrophenol from aqueous solution through adsorption on antimony, cadmium, and zirconium ferrocyanides”, *J. Colloid Interface Sci.*, 289, 328-332.
- Trivedi, U.V. , Menon, S.K., Agrawal, Y.K., 2002 “Polymer supported calix[6]arene hydroxamic acid, a novel chelating resin” *React. Funct. Polym.*,50,205-216.
- Turkchemonline, 2013, Uçucu Organik Bileşikler End. Tesislerin Ortak Problemi, <http://www.turkchemonline.com/Haber/Ucucu-Organik-Bilesikler-End-Tesisleri-Ortak-Probl.html>: [17.07.2017].
- Türkoğlu, S., 2010, Sudaki Fenolik Kirleticilerin Farklı Adsorplayıcılara Adsorplayıcılara Adsorpsiyonu ve Katının Mikrodalga Rejenerasyonu, *Ankara Üniversitesi*, Ankara, 118.
- Tor, A., 2013 ,Aydın,M.E.,Aydın,S.,Tabakcı,M.,Bedük,F. “Removal of lindane from an aqueous solution by using aminopropylsilica gel-immobilized calix[6]arene” *Journal of Hazardous Materials* 262 (2013) 656– 663
- Vardar, N., Tasdemir, Y., Odabası, M., Noll, K.2004. Characterization of Atmospheric Concentrations and Partitioning of PAHs in the Chicago Atmosphere. *Science of the Total Environment*, 327, 163–174.
- Yang, F., Guo, H., Cai, X., Chen, X., 2005 “Syntheses and Adsorption Properties of Novel Calixarene Polymers: Calix[6]-1,4-crown-4-based Netty Polymers”, *React. Funct. Polym.* 64, 163–168.
- Yıldız, N., 2004, Süperkritik Akışkan Ortamında Adsorbantların Rejenerasyonu, *Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri*, Ankara, 95.
- Zhang, A., Hu, Q. ve Chai, Z., 2010, Synthesis of a Novel Macroporous Silica-Calix[4]arene-Crown Polymeric Composite and Its Adsorption for Alkali Metals and Alkaline-Earth Metals, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (5), 2047-2054.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Murat DOĞAN  
**Uyruğu** : T.C.  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Adıyaman-1978  
**Telefon** : 0505 8150776  
**Faks** :  
**e-mail** : dogan.murat@hotmail.com

### EĞİTİM

Derece	Adı,	İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Adıyaman Lisesi(YDA) Lisesi	Merkez Adıyaman	1995
Üniversite	: Atatürk Üniversitesi Ağrı Eğitim Fak. Kimya Bölümü	Merkez Ağrı	2000
Yüksek Lisans :			
Doktora :			

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2002-	MEB (TAŞRA) Meram/Ahmet Azmi Makbule Elberk Ortaokulu	Öğretmenlik

### UZMANLIK ALANI

### YABANCI DİLLER

İngilizce: -Upper intermediate

### BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

### YAYINLAR

“Silika jel Destekli Kaliks[6]aren (SDK[6]) Molekülünün Sulu Çözeltilerde *p*-Nitrofenol Adsorpsiyonu” 12.Ulusal Kimya Kongresi, İzmir, Türkiye, 2016.