



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI METOTLAR KULLANARAK KALİKS[4]AREN İLE MEMBRAN HAZIRLANMASI VE Cr(VI)'NIN ATIK SULARDAN UZAKLAŞTIRILMASI

İsmail KIRDI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ağustos-2012
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI METOTLAR KULLANARAK KALİKS[4]AREN İLE MEMBRAN HAZIRLANMASI VE Cr(VI)'NIN ATIK SULARDAN UZAKLAŞTIRILMASI

İsmail KIRDI

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Gülşin ARSLAN

2012, 92 Sayfa

Jüri
Yrd.Doç.Dr. Gülşin ARSLAN
Doç.Dr. Zafer YAZICIGİL
Doç.Dr. Mahmut KUŞ

Bu çalışmada, farklı metotlar kullanarak membran hazırlanması ve metallerin seçimli taşınmasında kullanılması amaçlanmıştır. Proje kapsamında fonksiyonel grup içeren kromat-seçici kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi sentezlenmiş ve daha sonra da bu bileşikle membranlar hazırlanmıştır. Atomik güç mikroskobu (AFM), taramalı elektron mikroskobu (SEM), infread spektroskopi (FT-IR) ve yüzey temas açılarının belirlenmesi ile elde edilen membranların yüzey karakterizasyonları yapılmıştır. Cr(VI) taşıması için öncelikle en uygun pH'nın belirlenmesi amacıyla sıvı-sıvı ekstraksiyon deneyleri yapılmıştır. Hazırlanan membranların analitik amaçlarla kullanılıp kullanılamayacağı ve çevre kirliliği açısından büyük önem taşıyan Cr(VI) iyonuna seçimli olup olmadığının araştırılmasında; besleme fazındaki Cr(VI) konsantrasyonu, besleme fazı pH'sı, membrandaki taşıyıcı (kaliksaren) konsantrasyonu, alıcı faz pH'nın etkisi incelemek üzere taşıma denemeleri yapılmıştır. Elde edilen optimum parametreler kullanılarak atık su numunesinden kromat uzaklaştırılması ve toksik diğer metallere; Cu(II), Ni(II), Cd(II) gibi metal iyonlarına karşı seçiciliği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Seçimli İyon Taşıma, Kaliksaren, Membran

ABSTRACT

MS THESIS

MEMBRANE PREPARATION WITH CALIX[4]ARENE BY USING THE DIFFERENT METHODS AND REMOVAL OF Cr(VI) FROM WASTE WATER

İsmail KIRDI

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY

Advisor: Asst.Prof.Dr. Gülşin ARSLAN

2012, 92 Pages

Jury
Asst.Prof.Dr. Gülşin ARSLAN
Assoc.Prof.Dr. Zafer YAZICIGİL
Assoc.Prof.Dr. Mahmut KUŞ

In this study, it was aimed to prepare different methot membrane preparation and to use them in the selective transport of metals. Within the scope of this project, Schiff base derivatives of chromate-selective calix[4]arenes Schiff base derivatives will be synthesized and then PIMs will be prepared with these compounds. Surface characterization of PIMs will be carried out by determination of atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FTIR) and surface contact angles,. Liquid-liquid extraction equipments will be performed in order to determine the optimum pH for the transport of Cr(VI). In the research for whether the prepared membranes will be used for the aim of analytical studies or not and whether they are selective for Cr(VI) ions which are important in terms of environmental pollution or not, transport experiments will be carried out to investigate the effect of the concentration of Cr(VI) in feed phase, pH of feed, the concentration of carrying substance (calixarene) in coating solution, pH of receiving phase. By using optimum parameters, removal of chromate ions from waste water sample and its selectivity against other toxic metal ions such as Cu(II), Ni(II), Cd(II) will be determined.

Keywords: Selective Ion Transport, Calixarene, Membrane

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım boyunca, danışmanlığımı üstlenen, bana bu konu üzerinde çalışma fırsatı sağlayan, çalışmamın her aşamasında yol gösterici ve destekleyici olan, emeğini hiçbir şekilde esirgemeyen Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Yard.Doç.Dr. Gülşin ARSLAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tezimdeki kaliks[4]arenin Schiff bazı türevini sentezleyen Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç.Dr. Aydan YILMAZ'a, Yüksek Lisans Öğrencisi Ural U. DEMİREL'e, membran karakterizasyon kısmında yardımlarını esirgemeyen Araş.Gör.Dr. Mustafa ÖZMEN'e, metal ölçümlerinde ve membran hazırlamada yardımlarını esirgemeyen Doktora Öğrencisi Uzman İlker AKIN'a ve Yüksek Lisans öğrenimim esnasında bana maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen Fen Fakültesi Dekanı Prof.Dr. Mustafa ERSÖZ'e ve yorumları ve eleştirileriyle bana destek veren Necmettin Erbakan Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Öğretim Üyesi Sayın Prof.Dr. Ali TOR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışmaya desteklerinden dolayı Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAP); 12201024 nolu proje ile desteklediğinden dolayı teşekkür ederim.

Beni yetiştiren, hayatsal sürecimde maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İsmail KIRDI
KONYA-2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Krom ve Özellikleri 2
1.1.1. Kromun çevrede ve sularda bulunan formları 3
1.1.2. Kromun Zararları Etkileri 4
1.1.3. Kromun Belirlenmesinde Kullanılan Metotlar 5
1.2. Membranlar 5
1.2.1. Sıvı Membranlar 8
1.2.1.1. Yığın sıvı membranlar 9
1.2.1.2. Emülsiyon sıvı membran 10
1.2.1.3. Destekli sıvı membran 12
1.2.1.4. Sıvı membran sistemlerinde transport mekanizmaları 13
1.2.1.5. Sıvı Membran Sistemlerinde Kullanılan Organik Çözücünün Seçimi 18
1.2.1.6. Sıvı Membran Proseslerinde Kullanılan Taşıyıcının Seçimi 19
1.2.1.7. Polimer içerikli membran(PIM) 19
1.3. Kaliksarenler 20
1.3.1. p-ter-Bütilkaliks[n]arenlerin Sentezi 22
1.3.2. Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması 23
1.3.3. Kaliksarenlerin *p*-pozisyonlarından fonksiyonlandırılması 23
1.3.4. Kaliksarenlerin Kullanım Alanları 24

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **27**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **40**

3.1. Kullanılan Cihazlar 40
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler 41
3.3. Metal Çözeltilerin Hazırlanması 42
3.4. İmin Grubu Bulunduran Kaliks[4]aren Schiff Bazı Türevinin Sentezlenmesi 42
3.5. Sentezlenen Bileşiğin Kimyasal Karekterizasyonu 42
3.6. Cr(VI) İyonu İçin Ekstraksiyon Sabitinin Belirlenmesi 43
3.7. Farklı Metotlar Kullanarak Membranların Hazırlanması 44
3.7.1. PIM'lerin hazırlanması 44
3.7.2. BLM'ın hazırlanması 44
3.7.3. SLM'ın hazırlanması 44
3.8. Membran Karakterizasyonu 45
3.9. Taşıma Çalışmaları 45

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 48

4.1. Fonksiyonel Gurup İçeren Kaliks[4]aren Schiff Bazı Türevinin Sentezlenmesi .48
4.3.Cr(VI) İyonu İçin Ekstraksiyon Sabitlerinin Belirlenmesi 48
4.4. Farklı Metotlar Kullanarak Membranların Hazırlanması 49
4.4.1. PIM'lerin hazırlanması.....49
4.4.2. BLM'nin Hazırlanması 49
4.4.3. SLM'lerin Hazırlanması.....49
4.5. PIM'lerin Karakterizasyonu.....50
4.6. Taşıma Çalışmaları 52
4.7. Cr(VI) Taşınımı İçin PIM'ların Kullanımı 57
4.7.1. Kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi konsantrasyonunun Cr(VI) taşımasına etkisi 57
4.7.2. Alıcı çözeltisinin Cr(VI) taşımasına pH'nın etkisi 58
4.7.3. Besleme çözeltisi Cr(VI) konsantrasyonunun taşımaya etkisi 59
4.8. Cr(VI) Taşınımı İçin BLM'ların Kullanımı.....64
4.8.1. Kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi konsantrasyonunun Cr(VI) taşımasına etkisi 64
4.8.2. Alıcı çözelti pH'sının Cr(VI) taşımasına etkisi 65
4.8.3. Besleme çözeltisi Cr(VI) konsantrasyonunun taşımaya etkisi 65
4.8.4. Besleme çözeltisi pH'sının Cr(VI) taşımasına etkisi.....67
4.8.5. Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) taşınmasına etkisi 68

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 69

5.1. Sonuçlar 69
5.2. Öneriler 70

KAYNAKLAR 71

EK 82

Sentezlenen Bileşiğe ait ^{1}H-NMR Spektrumu 82

ÖZGEÇMİŞ.....83

KISALTMALAR

BLM: Yığın Sıvı Membranlar
SLM: Destekli Sıvı Membranlar
ELM: Emülsiyon Sıvı Membranlar
PIM: Polimer İçeren Membranlar
ACM: Aktive Edilmiş Kompozit Membranlar
AFM Atomik Kuvvet Mikroskobu
SEM Taramalı Elektron Mikroskobu
AAS Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

1. GİRİŞ

Son yıllarda gelişen teknoloji ve artan nüfusla birlikte su ihtiyacına bağlı olarak sınırlı miktarda bulunan kaynakların tüketimi hızlanmış ve bu kaynakları kısmen de olsa geri kazanmak için konvansiyonel arıtım yöntemleri yetersiz kalmıştır. Sanayi ve arıtma teknolojilerinin bir çok alanında membranlar saflaştırma, konsantre hale getirme ve fraksiyonlara ayırma gibi üç farklı amaç için yaygın bir kullanıma sahiptirler. Membranlar kullanılarak yapılan ayırma işlemleri, destilasyon, adsorpsiyon, ekstraksiyon gibi geleneksel ayırma tekniklerine göre yüksek seçicilik, enerji tasarrufu ve modülerlik gibi birçok avantajlara sahiptirler. Bu avantajlarından dolayı, membranlar her geçen gün yeni uygulama alanları bulmaktadır. Çeşitli matriks ortamında türlerin ayrımının yapılabilmesi için; türe duyarlı ve seçici membranların hazırlanması ve yöntem geliştirilmesi oldukça önemli hale gelmiştir.

Ayırma işlemlerinde kullanılan desteklenmiş sıvı membranlar (SLM) temel olarak hidrofobik membran gözeneklerine tutturulmuş çözücüden oluşmaktadır. Çözücü, ayırmak istenilen hedef anyon ya da katyon ile bağ oluşturabilen bir taşıyıcı bileşik ihtiva etmektedir. SLM'lar bu şekilde sahip oldukları büyük yüzey alanı sayesinde hedef katyon veya anyonun aynı anda ekstraksiyonu ve alıcı faza alınmasını sağladıkları için son dönemde üzerinde çalışılan konularından biri haline gelmiştir. SLM'ların stabilizasyonu için membran destek maddesi gözeneklerinde jel oluşumu, taşıyıcı tabakasının ince polimerik yapı yüzeyinde tutturulması, taşıyıcı madde içerisinde değişik iyonofor grupların kullanılarak ekstraksiyon ve ayırma veriminin artırılması çalışmaları büyük önem kazanmıştır. Hem polar, hem de apolar özelliklere sahip ve uygun kaviteli olmaları nedeniyle makrosiklik bileşikler sınıfında yer alan kaliksarenler son yıllarda iyonofor olarak kullanılan bileşiklerdir. Bunun nedeni bu bileşiklerin diğer makrosiklik bileşiklere göre daha kolaylıkla ve yüksek verimle sentezlenebilmesi ve yine kolaylıkla modifiye edilerek kullanım amacına göre birçok farklı türevlerinin elde edilebilmesidir. Ayrıca kaliksarenlerin halkalı yapıda olması, genellikle suda çözünmemesi, asit ve bazlara karşı dayanıklı olması, kaliksarenlerin anyon, katyon ve nötral moleküller için uygun bir ekstraktant olma özelliği sağlamaktadır. Yaptığımız çalışmalar ve literatürdeki bilgiler doğrultusunda imin grubu bulunduran bileşiklerin (Schiff bazı türevi) kromat anyon taşımadaki rolünün büyük olduğu görülmektedir.

1.1. Krom ve Özellikleri

Krom 1797 yılında Sibirya'da bir maden yatağında Fransız kimyager Louis Nicolas Vauquelin tarafından bulunmuştur. Krom bileşiklerinin çok çeşitli renklerde olmasından dolayı Yunanca'da renkli anlamına gelen *"chroma"* ismi verilmiştir. Krom dünyada bulunan en yaygın elementlerden yirmi birinci ve en çok bulunan geçiş elementlerinden ise altıncıdır (Kıdıman, 2009; Mohan ve Pittman, 2006). Krom doğada kararlı halde bulanabilen dört izotopa sahiptir: ^{50}Cr, ^{52}Cr, ^{53}Cr ve ^{54}Cr'dir. Bunların doğada bulunma oranları sırasıyla, % 4,31, % 83,76, % 9,55 ve % 2,38 şeklindedir. Ayrıca kromun ^{48}Cr, ^{49}Cr, ^{51}Cr, ^{55}Cr ve ^{56}Cr şeklinde radyoaktif beş izotopu daha vardır. Bunların yarılanma ömürleri sırasıyla; 23 saat, 41,9 dakika, 2,7 gün, 3,5 dakika ve 5,9 dakikadır (De la Guardia ve Morales-Rubio 2003). Kromun bazı temel özellikleri ve fiziksel özellikleri Çizelge1.1 ve 1.2'de, genel görünümü Şekil 1.1'de verilmiştir.

Çizelge1.1. Kromun temel özellikleri

İsim, Sembol ve Atom numarası	Krom, $_{24}$Cr
Kimyasal Grup	Geçiş Metalleri
Grup, Periyot, Blok	6, 4, d
Atom ağırlığı	51,9961 g/mol
Elektron Konfigürasyonu	[Ar] $4s^1$ $3d^5$

Çizelge1.2. Kromun bazı fiziksel özellikleri

Faz	Katı
Yoğunluk(25^{O}C)	7,19 g/cm^3
Sıvının Yoğunluğu	6,3 g/cm^3
Erime Noktası	1907^{o}C (2180 K)
Kaynama Noktası	2671^{o}C (2944 K)
Ergime Isısı	21,0 kJ/mol
Buharlaşma Isısı	339,5 kJ/mol
Molar Isı Kapasitesi(25 ^{o}C)	23,35 J.mol^{-1}.K^{-1}



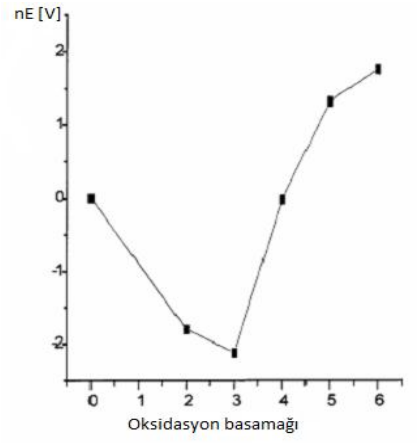
Şekil 1.1. Krom kristali (% 99,999 saflıkta) (Anonymous, 2010)

1.1.1. Kromun çevrede ve sularda bulunan formları

Krom 0 ile 6 arasında oksidasyon basamaklarına sahip birçok kimyasal formda bulanabilmektedir. Ancak doğada en kararlı olanı ve en çok bilineni +3 ve +6 değerlikli kromdur. Cr(IV) ve Cr(V), Cr(III) ve Cr(VI)'nın yükseltgenme veya indirgenme reaksiyonlarında sadece ara ürünler olarak bulunurlar.

Şekil 1.2'de gösterildiği gibi kromun en kararlı oksidasyon basamağı Cr(III)'tür. Cr(III)'ün daha düşük veya daha yüksek basamaklara dönüşmesi için oldukça büyük enerji gerekmektedir. Cr(III)/Cr(II) metal iyonu çiftinin standart potansiyelinin (E^0) negatif olması Cr(II)'nin Cr(III)'e kolayca yükseltgendiğini gösterir. Cr(II) türleri sadece ortamda yükseltgeyici bulunmadığı durumlarda kararlı olabilmektedir (Kotas ve Stasicka, 2000). Yine Şekil 1.2'de gösterildiği gibi Cr(VI), asidik çözeltilerde oldukça yüksek indirgenme-yükseltgenme potansiyeline sahiptir. Bu da Cr(VI)'nın elektron verici maddelerin varlığında çok güçlü yükseltgen ve kararsız olduğunu gösterir.

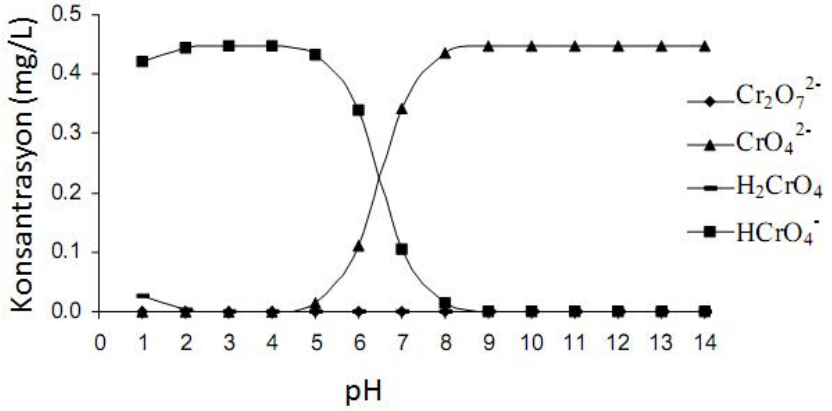
Cr(VI), hem ortamın pH'sına hem de ortamdaki Cr konsantrasyonuna bağlı olarak CrO_4^{2-}, $HCrO_4^-$ veya $Cr_2O_7^{2-}$ formlarında bulunabilir. Şekil 1.3'de pH'ya bağımlılığı gösterilmiştir. H_2CrO_4 güçlü bir asittir. pH>1olduğu zaman kromun protondan arındırılmış formları görülmektedir. pH>7 olduğunda çözeltide sadece CrO_4^{2-} iyonları görülmektedir. pH 1 ile 6 arasında ise $HCrO_4^-$ baskındır.



Şekil 1.2. Kromun asidik çözeltilerde Frost diyagramı (Kumral, 2007)

Cr(VI) bileşikleri oldukça çözünürdür ve bu yüzden çevrede oldukça hareketlidir. Fakat Cr(VI) elektron verici maddelerin varlığında kolayca Cr(III)'e indirgenir. Bu elektron vericiler organik madde veya indirgenmiş inorganik türler

olabilmektedir ve hem toprakta hem suda hem de atmosferde bolca bulunabilmektedirler (Kumral, 2007).



Şekil 1.3. Cr(VI)'nın pH'ya karşı fonksiyonu (İyonik şiddet: 0,01 M ve 1,0 mg/L Cr(VI)) (Kumral, 2007)

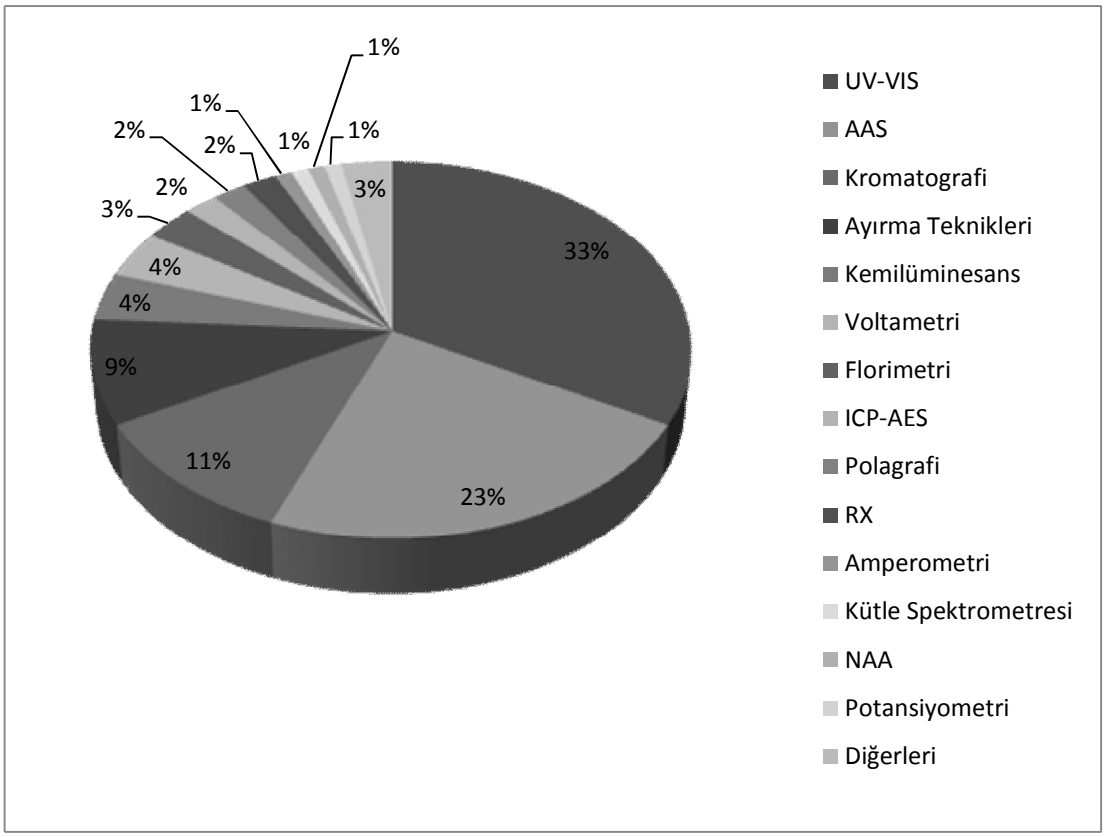
1.1.2. Kromun Zararları Etkileri

Kromun doğada en çok bulunabilen Cr(III) ve Cr(VI) formu birbirlerinden çok farklı etki gösterirler. Cr(III) canlı organizmalar için temel bir elementtir. Çalışmalarda, Cr(III) memeli canlıların normal glikoz, kolesterol ve doymuş yağ asidi metabolizmalarını devam ettirmeleri için eser miktarda da olsa gerekli olduğu gösterilmiştir. Ancak sınırı aşıldığında insan ve hayvan bedeninde negatif etkiye sebep olabilmektedir.

Cr(VI) ise yüksek oksidasyon potansiyelinden ve biyolojik membranların içerisine girme kabiliyetine sahip olmasından dolayı oldukça zehirli ve kanserojenik bir krom türüdür. Cr(VI)' ya aşırı maruz kalma ve soluma gibi durumlar; kroma bağlı ülser, deride deformasyon, akciğer kanseri gibi solunum yolları kanserlerine sebep olabilir. Cr(VI)'nın yutulmasının ise karaciğer, böbrek, dolaşım ve sinir sistemi dokularında ve kan organellerinde zararlı etkiler oluşturduğu ve mide kanserine sebep olduğu gözlenmiştir. Ayrıca Cr(VI)'nın DNA üzerinde mutajenik etkilerinin olduğu ve askorbik asit (C vitamini) metabolizmasında askorbat-Cr(III)-DNA çapraz bağlarına ve Cr(III)-DNA ikili bağlarına zarar verdiği gözlenmiştir (Eyüpoğlu, 2007).

1.1.3. Kromun Belirlenmesinde Kullanılan Metotlar

Cr(VI) ve/veya Cr(III)'ün belirlenmesi için uygulanan yöntemlerin hepsi Şekil 1.4'de özetlenmiştir. En sık kullanılan yöntemlerden biri alevli veya fırınlı olabilen atomik spektrometre teknikleridir ve yaklaşık % 23'tür. Diğer tekniklerden UV-VIS spektrometresi % 33 ve kromatografi teknikleri % 11 oranında kullanılmaktadır. Ayrıca iyi seçicilik, düşük belirleme limitleri ve hızlı numune analizi gibi avantajları olan ICP-OES tekniği de gerekli durumlarda kullanılmaktadır.



Şekil 1.4. Cr(VI) veya Cr(III)'ün belirlenmesinde uygulanan teknikler (Kumral, 2007; Marques, 2001)

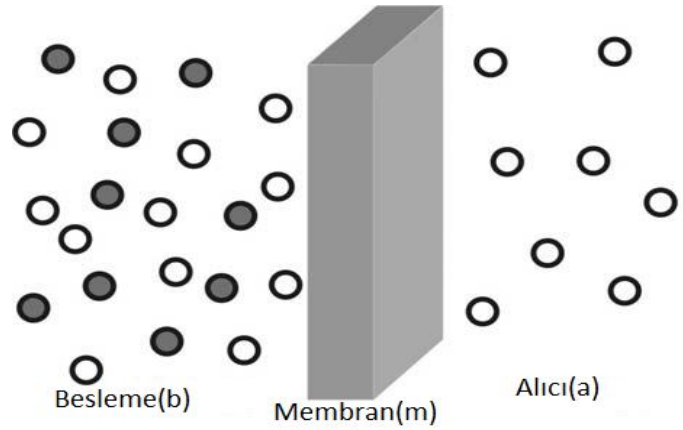
1.2. Membranlar

Membranlar en genel ifadeyle seçici bir bariyer veya ince bir elek olarak tarif edilir. Membranlarda ki bu seçicilik membran tabakasının, alıcı ve besleme fazlarının fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır (Mulder, 1996; Li, 2007; Kaya, 2007). Bu membranlar ile ayırma işlemi basınç, elektriksel potansiyel veya sıcaklık farkı gibi bir veya birden fazla etkenin birleşmesiyle gerçekleşmektedir (Saf, 2010).

Membranların kullanımı genellikle üç amaç içindir;

1. Saflaştırma işlemiyle bileşendeki safsızlıkları uzaklaştırmak.
2. Deriştirme işlemiyle düşük derişimli çözeltiden çözücüsü uzaklaştırılarak çözelti derişimini arttırmak.
3. Bileşenlerine ayırma işlemiyle iki veya daha fazla bileşenlere ayırmaktır (Kaya 2007).

Membranların genel gösterimi Şekil 1.5'de verilmiştir.



Şekil 1.5. Membranların genel şematik bir gösterimi (Saf, 2010)

Membran teknolojisinin diğer ayırma işlemlerine göre üstünlükleri şöyle sıralanabilir:

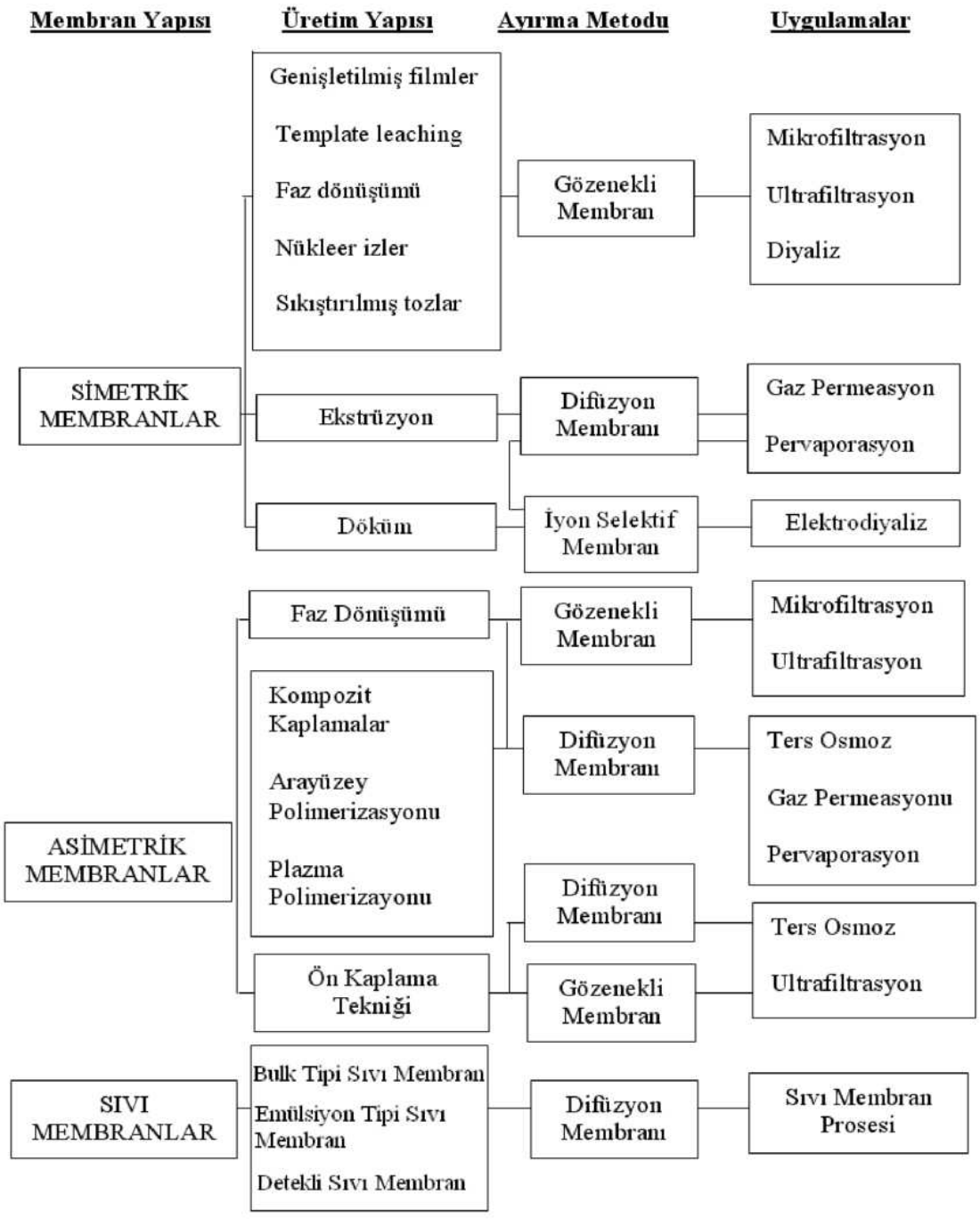
- Enerji tasarrufu sağlanır.
- Geleneksel ayırma araçlarıyla birlikte hibrid prosesler oluşturabilirler.
- Ayırma işleminde süreklilik vardır.
- Maliyeti gün geçtikçe düşmektedir.
- Kullanılan ekipmanların basitliği ve işletim kolaylığı vardır.

Ancak bazı durumlarda membran teknolojisinin dezavantajları da olabilmektedir. Bunlar;

- Membran yüzeyinde birikim olması,
- Membranların kısa ömürlü olmaları,
- Düşük seçicilik göstermesi olarak sıralanabilir (Kaya, 2007).

Membran sistemleri damıtma, adsorpsiyon, absorpsiyon, ekstraksiyon gibi geleneksel ayırma tekniklerine alternatif teşkil edebilen bir ayırma teknolojisidir. Şekil 1.6'da membran yapısı, membranların üretim ve ayırma metodu ile uygulamaları verilmiştir. Buna göre simetrik, asimetrik ve sıvı membranların hangi yöntemlerle imal

edildiği ayırma metodunda kullanılan membranın cinsi ve hangi membran prosesinde uygulanabilirliğinin olduğu görülmektedir (Sürücü, 2008).



Şekil 1.6. Membran çeşitleri ve ayrıma yöntemleri (Sürücü, 2008)

1.2.1. Sıvı Membranlar

Sıvı membranlar üzerine ilk araştırmalar Nernst ve Riesefelt tarafından 1902 yılında yayınlanmıştır. Onlardan önce Rosano sıvı membranlar üzerinde iyon aktarımını araştırmıştır. 1968'de Li, SMP (sıvı membran prosesi)'ni kalitatif olarak formüle etmiştir.

Sıvı membranlar son yıllarda özel kimyasal reaksiyonlarla yeni, seçici ve kararlı ayırma sistemleri geliştirmek amacıyla, önemle üzerinde çalışılan konular arasında bulunmaktadır. Sıvı membran proseslerinin esası şöyle açıklanabilir; iki homojen ve birbiri içinde tamamen karışabilen sıvıların (alıcı: (A) ve besleme: (B) çözeltileri), üçüncü bir sıvı ile ayrılmasıdır. Bu ayırıcı sıvı, diğer iki sıvı içinde çözünmeyen ve karışmayan bir sıvı olup, membran fazı (M) oluşturur.

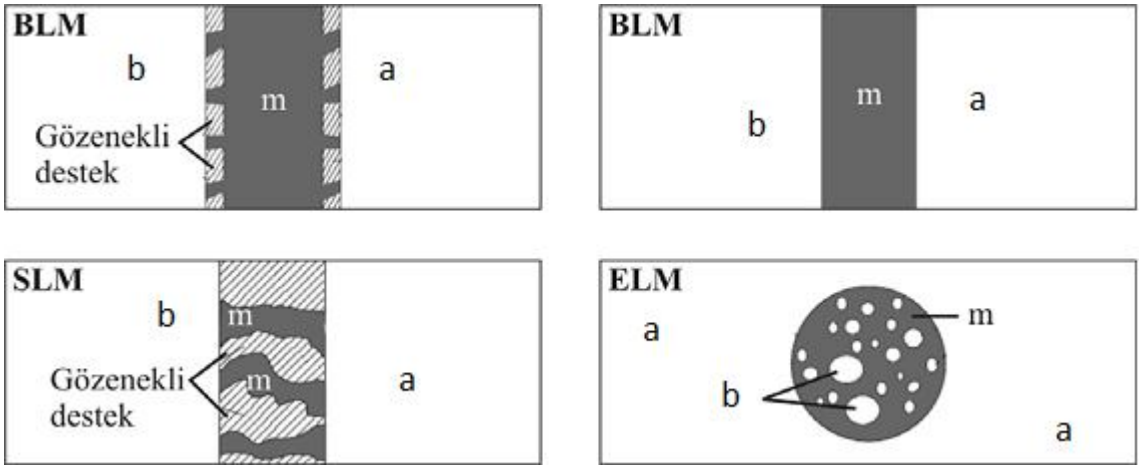
Birkaç farklı durum dışında alıcı ve besleme fazları sulu çözeltilerdir. Uygun termodinamik koşullarda besleme fazla organik faz arasında bir ara yüzey (B/M) oluşur. Bu ara yüzeyden bazı bileşenler besleme fazından membran faz içerisine transfer olur. Aynı zamanda membranın diğer tarafında ikinci bir organik faz ve alıcı faz ara yüzeyi (M/A) oluşur. Bu ara yüzeyde ise ilk taşınımının tersi olmaktadır. Yani B/M ara yüzeyinde besleme fazından organik faza geçen bileşenin, M/A ara yüzeyinde organik fazdan alıcı faza geçerek burada birikmesi sağlanmaktadır.

Sıvı membran prosesinde, sistemin bütün bileşenlerinin optimal duruma getirilmesi (alıcı ve besleme faz türleri ve derişimleri, sıcaklık, karıştırma hızları, taşıyıcı türü ve derişimi, pH gibi) madde taşınımında yüksek seçicilik seviyesine ulaşılmasını sağlar.

Membran olarak kullanılan organik sıvı, çözünmeyen, bozunmayan ve zararsız olmalıdır. Bu amaçla özel taşıyıcılar sentezlenmesi uygun olacaktır. Sıvı membran sistemleri özellikle; hidrokarbonların ayrılmasında, alkali ve toprak alkali metallerin ayrılmasında, eser elementler ve radyoaktif maddelerin tutulmasında, değerli metallerin kazanılmasında, toksik maddelerin giderilmesinde, biyoteknolojide ve tıbbi uygulamalarda kullanılabilir (Sürücü, 2008).

Yapılarına göre sıvı membranlar Şekil 1.7'de gösterildiği gibi BLM, SLM ve ELM olarak üç gruba ayrılmaktadırlar. Bazı kaynaklarda polimer içerikli membran, jel membran ve delikli lif destekli (HF-SLM) membranların bu gruplamaya dahil edildiği görülmektedir. Ancak ilk ikisi destekli sıvı membranın, üçüncüsü de hacimli sıvı

membranın kısmen değiştirilmiş şekli olduğundan ayrı bir gruplamaya ihtiyaç duyulmamıştır (Saf, 2010).



Şekil 1.7. Yapılarına göre membranlar (b: besleme fazı, a: alıcı faz, m: membran) (Saf, 2010)

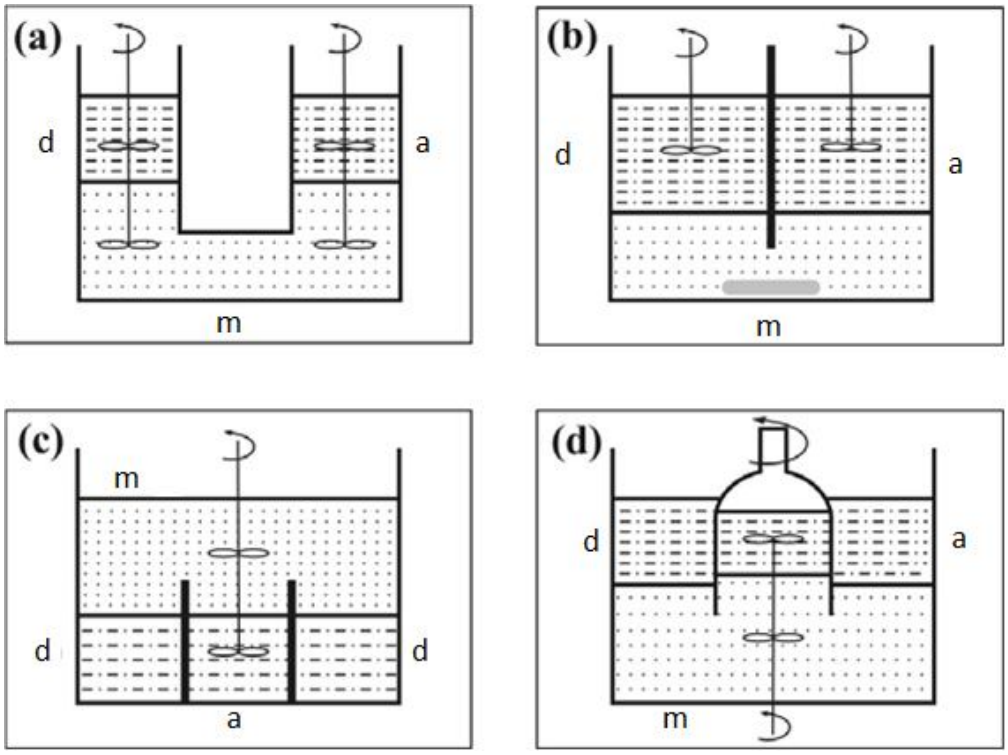
1.2.1.1. Yığın sıvı membranlar

Yığın sıvı membranlar besleme ve alıcı fazların su ile karışmayan organik bir faz ile ayrılmasıyla meydana gelmektedir. Fazlar sıvı membrandan besleme ve alıcı fazları ayıran mikro gözenekli destek maddesi ile veya mikro gözenekli destek maddesi olmaksızın ayrılabilmektedir.

Yığın sıvı membran çalışmalarında kullanılan düzeneklerin tasarlanması besleme, alıcı ve membran fazlarının yoğunlukları dikkate alınarak yapılır. Sıvı membran düzeneklerinden bazıları Şekil 1.8'de verilmiştir. Bu düzeneklerin en basit olanı Schulman köprüsü olarak isimlendirilenidir (Şekil 1.8a). Schulman köprüsü hariç bu düzeneklerde, besleme ve alıcı fazların karışmasını önleyen bir bariyer bulunur. Membran faz diğer iki sıvı faz ile temas halindedir ve bunlar arasındaki madde geçişini sağlar. Besleme ve alıcı fazların birbirine karışmasını sağlamayacak bir hızda belirli bir faz veya bütün fazlar karıştırılabilir. Sıvı membranlar ekstraksiyon ve geri ekstraksiyon işlemlerini tek kademede gerçekleştiren sistemlerdir.

Bu sistemler basit ve ucuz olması, kolay kontrol edilmesi nedeniyle laboratuvar çalışmalarında tercih edilmektedir. Bununla birlikte düşük arayüzeye sahip olması nedeniyle düşük transport hızına sahiptirler. Bu sistemlerde arayüzey alanının artırılması, membran kalınlığının azaltılması ve karıştırılmayla transport hızı

artırılabilir. Böylece çözünmüş madde konsantrasyonunda homojenlik sağlanır ve arayüz tabakaların kalınlığı en aza indirgenmiş olur.



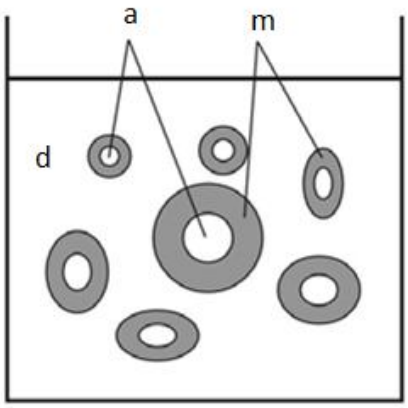
Şekil 1.8. Hacimli sıvı membran çalışmalarında kullanılan düzenekler (Saf, 2010)

1.2.1.2. Emülsiyon sıvı membran

Emülsiyon sıvı membranlar 1968 de Norman Li tarafından bulunmuş olup besleme fazı (dış faz), membran ve alıcı (iç faz) fazlardan meydana gelmektedir. Besleme fazı ekstrakte edilecek olan çözünmüş maddeyi içermektedir. Membran faz fiziksel olarak dış ve iç fazları ayırmakta olup emülsiyon kararlılığını sağlamak için yüzey aktif bir madde (sürfaktan) içermektedir. Membran faz, yayınların büyük çoğunluğunda su-yağ emülsiyonları şeklinde tanımlanmış olmasına rağmen ya sulu ya da organik çözeltiler olabilir. ELM sistemleri gerçekte çoklu emülsiyonlar olup, su-yağ-su (W/O/W) veya yağ-su-yağ (O/W/O) şeklinde tasarlanabilirler. W/O/W sisteminde iki sulu fazı ayıran ve taşıyıcıyı içeren yağ membran fazı oluştururken O/W/O sisteminde ise iki yağ fazı ayıran ve taşıyıcıyı içeren su membran fazı oluşturmaktadır (Şekil 1.9).

W/O/W çoklu emülsiyonunda, içerisinde küçük su küreciklerini içeren yağ kürecikleri su fazında dağılmış halde bulunur. O/W/O çoklu emülsiyonlarında ise,

içerisinde küçük yağ küreciklerini içeren su kürecikleri yağ fazında dağılmış halde bulunur.



Şekil 1.9. Emülsiyon sıvı membranın şematik gösterimi

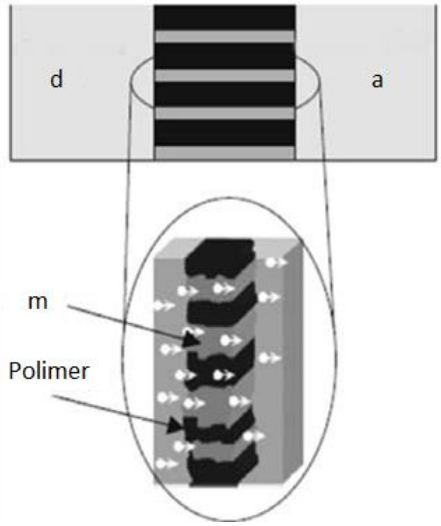
ELM çalışmalarında, emülsiyon kararlılığını sağlamak için çeşitli sürfaktanlar denenmiş ve bunlardan Span 80, ECA 4360 gibi birkaç tanesinin uygun olduğu belirlenmiştir. Sürfaktanlar genellikle organik bileşiklerdir ve hem hidrofobik gruba (kuyruk) hem de hidrofilik gruplara (kafa) sahiptirler. Bundan dolayı hem organik çözücülerde hem de suda çözünebilirler. Sürfaktanlar sıvı-sıvı ara yüzeyinde adsorbe edilerek su ve yağ arasındaki arayüzey gerilimini düşürürler. Yaygın olarak kullanılan sürfaktan türleri şunlardır; (Saf, 2010)

- Anyonik; Sodyum dodesil sülfat (SDS), amonyum lauril sülfat, yağ asidi tuzları
- Katyonik; Setil trimetilamonyum bromit (CTAB)
- Noniyonik; Alkil poli(etilen oksit), etilen oksit ve poli(propilen oksit), alkil poliglikozit
- Amfoterik; Dodesil betain, dodesil dimetilamin oksit, kokamidopropil betain, koko ampho glisinat

Emülsiyon sıvı membranlar bazı avantajlara ve dezavantajlara sahiptirler. Başlıca avantajları; büyük yüzey alanına sahip olmaları, hızlı ekstrakte olmaları, düşük konsantrasyonlu maddelerin geri kazanılabilmesi, düşük yatırım ve işletme maliyetlerine sahip olmalarıdır. Dezavantajları ise; membranın kırılması, membranın şişmesi ve özellikle membran kararlılığının tam olarak sağlanamaması nedeniyle kullanılan taşıyıcının arıtılmakta olan sıvıya geçmesidir.

1.2.1.3. Destekli sıvı membran

Mikro gözenekli polimer veya inorganik destek maddelerinin gözeneklerine membran fazı oluşturan ve içerisinde taşıyıcı bulunan sıvının kapiler kuvvetler ile emdirilmesiyle (veya sabitlenmesiyle) elde edilen membranlar destekli sıvı membranlar olarak tanımlanır. Sabitlenmiş sıvı, membran fazı oluşturur ve mikro gözenekli film ise membran faz için destek maddesi olarak görev yapar. Membran fazın emdirilmiş olduğu polimer destek maddesi besleme ve alıcı fazlar arasına yerleştirilerek, bu fazların birbirine karışması önlenmiş olur (Şekil 1.10).



Şekil 1.10. Destekli sıvı membranın şematik gösterimi (Saf, 2010; Kislik, 2010)

Diğer bütün membran proseslerinde olduğu gibi SLM proseslerinde de membran, transport ve ayırma verimliliğinde anahtar rol oynamaktadır. Geçirgenlik hızı ve ayırma verimliliği SLM'nin yapısında kullanılan destek maddesine, destek maddesinin gözenek şekli ve büyüklüğüne, taşıyıcıyı içeren sıvının türüne, membranın kararlılığına ve mekaniksel kararlılığına bağlıdır. Bu yüzden sıvı membran fazın sabitlenmesi amacıyla çeşitli polimerik ve inorganik mikro gözenekli destek maddeleri kullanılmıştır.

Metaller, metal oksitler ve zeolitler günümüzde halen inorganik membran destek maddeleri olarak oldukça önemli bir yere sahip olmalarına rağmen SLM'nin verimliliğini artırmak için yeni polimer madde arayışı devam etmektedir. İnorganik membranların genel avantajı mekaniksel kararlılığı, sıcak ortamdaki kararlılığı, kimyasal direnç ve sterilize olabilme özellikleridir. İnorganik destek maddelerinin bu

avantajlara sahip olmalarına rağmen SLM yapımı için bu membranların kullanımı ile ilgili çok fazla yayın bulunmamaktadır.

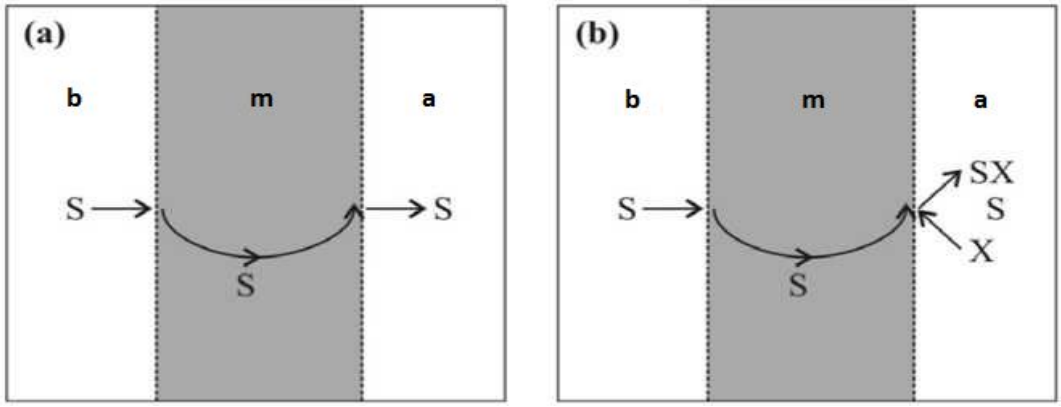
SLM'lerin avantajları az miktarda organik çözücü ve taşıyıcının kullanılması, bir basamakta kütle transferinin gerçekleşmesi, yüksek ayırma faktörüne ulaşılabilmesi, ayırma boyunca ekstrakte olan tür ve türlerin ayrılması ve düşük ayırma maliyetine sahip olmasıdır. Bununla birlikte SLM'lerin uygulamalarını kısıtlayan bazı problemler vardır. Esas problem destek maddesi içindeki sıvı membranın kararsızlığıdır. Yani, transport işlemi boyunca membran faz bileşenlerinin membrandan uzaklaşması olayıdır. Ancak uygun polimerik destek maddesinin seçimi, membran faz olarak kullanılan organik çözücü ve membran faz bileşenleri bu kararsızlığı önemli derecede azaltabilmektedir.

1.2.1.4. Sıvı membran sistemlerinde transport mekanizmaları

Sıvı membran sistemlerinde bir türün transportu organik membran fazda taşıyıcı kullanılmaksızın gerçekleştirilebilir. Ancak, taşıyıcı kullanıldığı zaman transport artmaktadır. Bu nedenle genellikle sıvı membranlarda transport için bir taşıyıcı kullanılması tercih edilmektedir. Bu taşıyıcı, bir türün transportu için genellikle seçici olmalı ve taşınacak tür ile organik membran faz içerisinde geri dönüşümlü bir reaksiyon vermelidir.

Sıvı membranda gerçekleşen transport mekenizmaları basit transport, kolaylaştırılmış transport, eşleşmiş transport ve aktif transport olmak üzere dört başlık altında incelenebilir. Bunlardan birincisinde transport taşıyıcısız gerçekleşirken diğerleri taşıyıcılı olarak gerçekleşmektedir (Mulder, 1996; Saf, 2010).

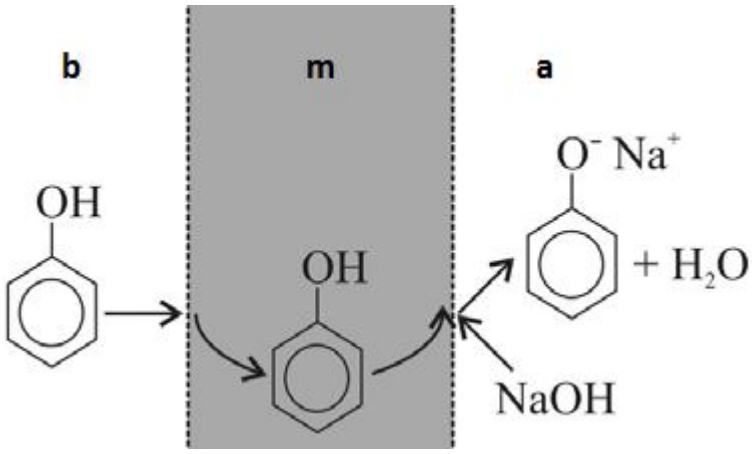
Basit transport: Basit transportta organik membran faz taşıyıcı içermez. Bu nedenle basit transportta herhangi bir türün transportunun gerçekleşmesi için organik çözücüde çözünebilmesi gerekmektedir. Aksi halde transport gerçekleşmez. Basit transport, Şekil 1.11'de görüldüğü gibi iki şekilde gerçekleşebilir. Şekil 1.11(a)'da transport olan S maddesi, membrandaki çözünürlüğünün bir sonucu olarak besleme fazdan (b) membran faza (m) ekstrakte olur ve buradan da alıcı faza (a) geri ekstrakte olur. Başlangıçta S maddesinin alıcı fazdaki konsantrasyonu sıfırken, daha sonra giderek bu değer artar. Membranın her iki tarafındaki konsantrasyonlar dengelenene kadar transport devam eder. Transport işleminin en basit hali olan bu mekanizma maddelerin geri kazanımına veya konsantre edilmesine izin vermemektedir.



Şekil 1.11. (a) Basit transport ve (b) Alıcı fazda kimyasal reaksiyonla gerçekleşen basit transport

Şekil 1.11(b)'de, transport olan S maddesi, membrandaki çözünürlük farkından dolayı besleme fazdan membran faza ekstrakte olur ve membrandan da X maddesini içeren alıcı faza geri ekstrakte olur. S molekülü alıcı fazdaki X maddesi ile tersinmez bir şekilde birleşir ve oluşan SX membran fazda çözünmez. Bu mekanizmada S çözünmüş maddesi konsantrasyon gradyanına karşılık besleme fazdan alıcı faza transport edilmiş olur. Şekil 1.11(a)'daki proses, membranın her iki tarafındaki konsantrasyonlar dengelenene kadar devam ederken Şekil 1.11(b)'deki prosesdeki mekanizmaya göre denge söz konusu değildir. Dolayısıyla maddelerin geri kazanımı veya konsantre edilmesi gerçekleştirilebilir.

Bu mekanizma ile zayıf organik asitler veya bazlar, fenoller, aminler, antibiyotikler gibi maddeler transfer edilebilir ve zenginleştirilebilir. Bu tür transporta atık sulardan fenolün uzaklaştırılması örneği verilebilir (Şekil 1.12). Konsantrasyon gradyanından dolayı fenol membran faz boyunca difüze olur ve NaOH içeren alıcı faza geçer. Burada NaOH ile tepkimeye girerek sodyum fenolatı oluşturur. Oluşan sodyum fenolat bileşikleri membran fazda çözünmediğinden sadece alıcı faz içerisinde bulunur. Bu transport olayındaki yürütücü kuvvet besleme ve alıcı fazları arasındaki fenol konsantrasyonu farkıdır.

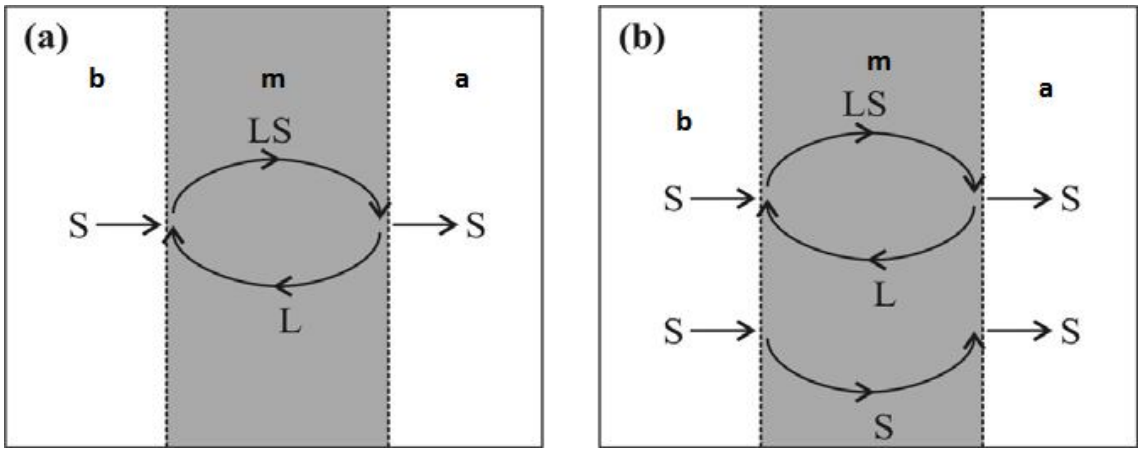


Şekil 1.12. Atık sulardan Fenolün uzaklaştırılması(Saf, 2010)

Kolaylaştırılmış transport*:* Kolaylaştırılmış transport terimi genellikle taşıyıcı maddeyi içeren sıvı membranlar için kullanılmaktadır. Bir S türünün transportunu kolaylaştırmak için bu maddeyle uygun kararlılıkta (geri dönüşümlü) etkileşen bir taşıyıcı (L), organik faza eklenir. Taşıyıcı madde taşınmak istenen madde ile seçici ve aynı zamanda hem madde akısını hem de seçiciliği iyileştirmek için geri dönüşümlü bir reaksiyon verir.

Basit transportta S türünün sıvı membranda çözünmesi şartı varken, kolaylaştırılmış transportta böyle bir şart yoktur. Kolaylaştırılmış transportta sıvı membranda S türünün çözünmemesine ve çözünmesine bağlı olarak iki mekanizma verilebilir. S türü sıvı membranda çözünmüyor ise transport sadece taşıyıcı vasıtasıyla gerçekleşir (Şekil 1.13(a)). S türü sıvı membranda çözünüyor ise transport hem taşıyıcılı hem de taşıyıcısız olarak gerçekleşir (Şekil 1.13(b)).

Taşıyıcı madde b/m arayüzeyinde taşınacak tür ile etkileşime girer ve taşınacak türün alıcı faz tarafına bırakılmasını sağlamak için membran boyunca difüzlenir. Taşınacak tür m/a arayüzeyinde alıcı faza bırakılır ve taşıyıcı besleme faz tarafına geri difüze olur. Böylece taşıyıcı, besleme fazdaki bir bileşenin alıcı faza seçimli olarak transportu için gidiş-geliş yapan bir madde olarak davranır. S türü sıvı membranda çözünüyor ise bu mekanizma ile birlikte basit transport mekanizmasına göre de transport işlemi gerçekleşir (Şekil 1.13(b)). Yani, iki mekanizma aynı anda meydana gelir.

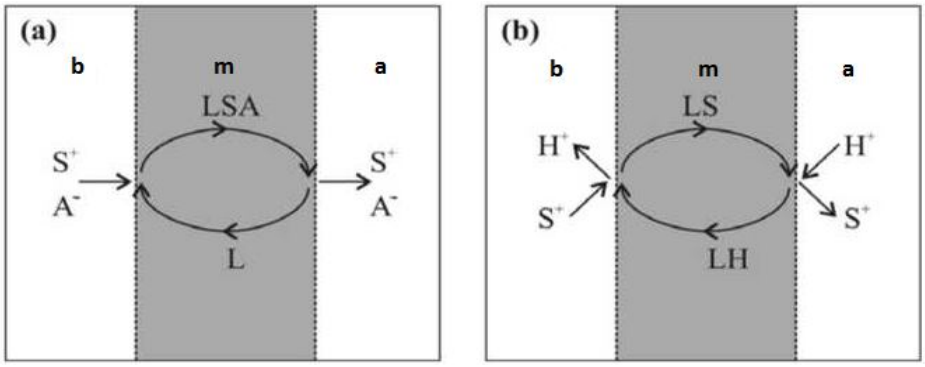


Şekil 1.13. Kolaylaştırılmış transport; (a) S türü membranda çözünmüyor ise (b) S türü membranda çözünüyor ise (Saf, 2010; Hassoune ve ark., 2006)

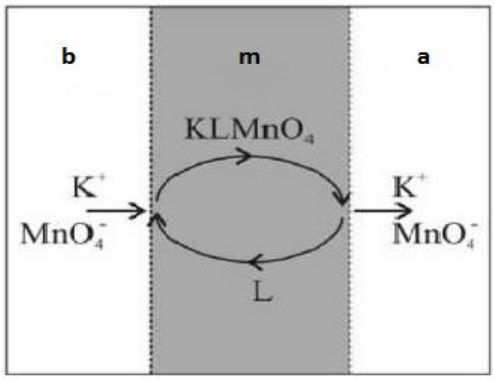
Metil klorat içeren sıvı membran ile şekerin kolaylaştırılmış transport mekanizması Şekil 1.13(a)'ya göre gerçekleşir. Şeker ve metil klorat molekülleri arasında b/m ara yüzeyinde kompleksleşme meydana gelir. Oluşan kompleks sıvı membran boyunca alıcı faz yönüne ilerler. Kompleks, m/a ara yüzeyinde bozularak şeker alıcı faza bırakılırken, metil klorat besleme faz tarafına difüzlenir. Böylece şeker bir fazdan diğer faza taşıyıcı kullanılarak transport edilmiş olur.

Eşleşmiş transport: Bir türün transportu diğer türün de transportuna bağlı ise buna eşleşmiş transport denir. Eşleşmiş transport türlerin aynı veya farklı yönde hareket edip etmediklerine göre eşleşmiş aynı yönlü transport ve eşleşmiş zıt yönlü transport olarak adlandırılmıştır.

Şekil 1.14(a)'da gösterilen eşleşmiş aynı yönlü transport mekanizmasında besleme fazda bulunan türün zıt yüklü başka bir tür ile birlikte eş zamanlı olarak alıcı faza transportu gerçekleşir. Tersiyer aminlerle dikromatın ve crown eterlerle alkali metal iyonlarının transportu eşleşmiş aynı yönlü transport mekanizmasına göre gerçekleşmektedir. Taşıyıcı olarak 18-crown-6 eter ile $KMnO_4$'ün transportu Şekil 1.14'teki mekanizmaya göre gerçekleşmektedir.

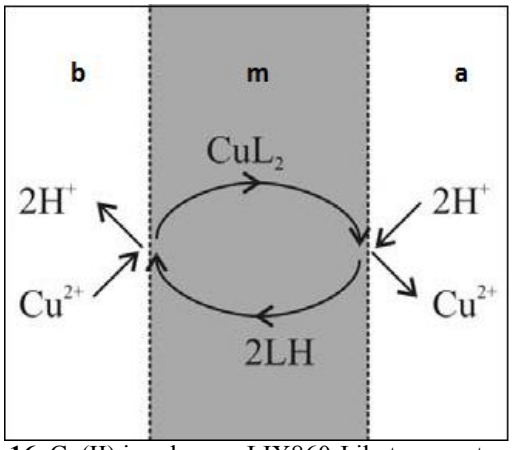


Şekil 1.14. Eşleşmiş transport; (a) aynı yönlü ve (b) zıt yönlü



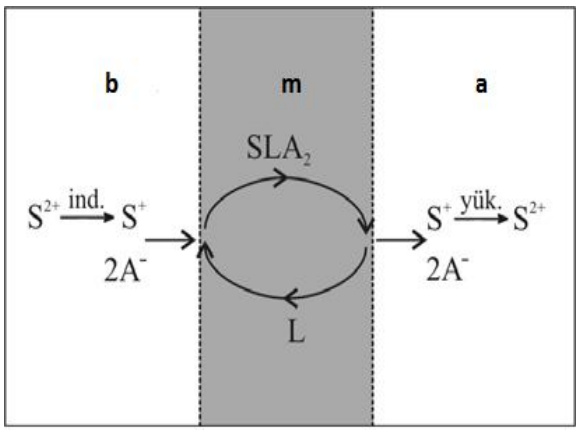
Şekil 1.15. KMnO4'ün 18-crown-6 eter ile transportu (Saf, 2010; Yoshihiro ve ark., 2003)

Şekil 1.14(b)'deki eşleşmiş zıt yönlü transport mekanizmasına göre, taşıyıcı taşınacak tür ile b/m ara yüzeyinde etkileşime girer ve taşınacak türün alıcı faz tarafına bırakılmasını sağlamak için membran boyunca difüzlenir. Taşınacak tür m/a ara yüzeyinde alıcı faza bırakılırken, alıcı fazdaki farklı bir türü alarak geri b/m ara yüzeyine difüzlenir. Böylece bir tür besleme fazdan alıcı faza transport olurken, diğer tür alıcı fazdan besleme faza transport olur. Bu şekilde gerçekleşen transporta LIX 860-I (HL) gibi asidik taşıyıcılar kullanılarak endüstriyel atıklardan bakırın uzaklaştırılması örneği verilebilir (Şekil 1.16). Şekil 1.16'da gösterildiği gibi Cu(II) iyonu HL ligandı ile b/m ara yüzeyinde reaksiyona girerek CuL_2 kompleksini oluştururken, besleme faza 2 adet proton bırakılır. Oluşan CuL_2 kompleksi membran faz boyunca difüzlenerek m/a ara yüzeyine geldiği zaman kompleks bozunarak, Cu(II) iyonları ile asidik alıcı fazdaki protonlar yer değiştirir. Sonra da ligand b/m ara yüzeyine geri difüzlenir. Böylece Cu(II) iyonları besleme fazdan alıcı faza transport olurken, H^+ iyonları alıcı fazdan besleme faza transport olur. Bunun sonucunda besleme ve alıcı ara yüzeyleri arasında oluşan bakır kompleksi konsantrasyonlarının farkı yüksek difüzyon hızı oluşmasını sağlar.



Şekil 1.16. Cu(II) iyonlarının LIX860-I ile transportu

Aktif transport: Şekil 1.17'de gösterilen aktif transport yükseltgenme indirgenme, katalitik reaksiyonlar ve membran ara yüzeylerinde gerçekleşen biyokimyasal dönüşümler ile meydana gelir. Bu transportta başka türler taşınmadığı için oldukça seçicidir. Aktif transportta sıvı membranda gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar çoğunlukla tersinmezdir. Örnek olarak, bakırın transportunda taşıyıcı olarak tiyoeter ve pikrat anyonların transportunda taşıyıcı olarak ferrosenin kullanılması verilebilir (Kislik, 2010).



Şekil 1.17. Aktif transport (Saf, 2010; Kislik 2010)

1.2.1.5. Sıvı Membran Sistemlerinde Kullanılan Organik Çözücünün Seçimi

Organik çözücünün (membran sıvısı) seçimi sistemin çalışması ve verimi açısından oldukça önemlidir. Organik sıvı hem taşıyıcı, hem de taşıyıcı kompleksi için yeterli çözücülükte olmalıdır. Ayrıca çalışma sıcaklığında buharlaşması da istenmeyen

bir özelliktir. Diğer önemli faktör organik sıvının viskozitesidir. Taşıyıcı konsantrasyonunun artması durumunda ters bir etki oluşur, artan taşıyıcı konsantrasyonu viskoziteyi arttıracağından, difüzyon sabitini düşürür. Bir başka sorun ise, sıvı filmin zamanla kararlılığını (stabilitesini) kaybetmesidir.

Organik fazın kararlılığı, membran fazın jel hale getirilmesiyle arttırılabilir. Böylece sıvı film daha az genişleme özelliğine sahip olur. Bir sıvı ile karıştırıldığında difüzyon sabiti, bir jel yapısında daha az olmasına rağmen tabakanın kararlılığını arttırır. Ayrıca seçilen membran solventinin dielektrik sabiti, yoğunluğu, polarlığı, yapısal farklılıklar veya karbon zincirinin uzunluğu taşınım verimliliğini ve taşınım kararlılığını etkileyen önemli unsurlardandır. Membran meteryalinin sulu faza geçerek hem membranın verimini azaltması hem de arıtımı yapılan sulu faza zarar vermesi mümkündür. Bu yüzden membran solventinin suda çözünürlüğü çok düşük olmalıdır. Aynı zamanda kullanılan taşıyıcı için iyi bir çözücü olmalı, ancak taşıyıcı ile kimyasal bir tepkimeye girmemelidir (Sürücü, 2008).

1.2.1.6. Sıvı Membran Proseslerinde Kullanılan Taşıyıcının Seçimi

Sıvı membranlarda taşınımı sağlamak için membran faz içerisine uygun bir kompleksleştirici madde eklenmelidir. Taşıyıcının seçimi uygun yapılırsa, bir madde için çok yüksek seçicilikler elde edilebilir. İstenilen bir ayırma için uygun bir taşıyıcının seçilmesi ayırma proseslerine özgü birçok faktöre bağlıdır. Bu faktörler, yapılmış olan bazı modelleme çalışmalarının yardımıyla tahmin edilebilir.

Ayrıca sistemdeki fizikokimyasal şartlar ve taşıyıcının yapısıyla (bağlı fonksiyonel grupların tipi, bağlanma durumu, zincir yapısı ve kompleks oluştururken yaptığı bağ türleri gibi) ilgili bazı özellikler belirleyici olabilir. Seçiciliği arttırmak için yeni taşıyıcıların geliştirilmesi de mümkündür (Sürücü, 2008).

1.2.1.7. Polimer içerikli membran(PIM)

Geçmişten günümüze uygulanan membran sistemlerinde maksimum kararlılıkta ve seçicilikte membranlar elde edilmek istenmiştir. Bunun için de yüksek kararlılık ve seçiciliğe sahip olan PIM geliştirilmiş ve birçok çalışmada kullanılmıştır (Nghiem ve ark., 2006). PIM çeşitli kimyasal sensörlerde, iyonların kolaylaştırılmış transportuna dayalı ayırma işlemlerinde (Arous ve ark., 2004) inorganik katyon ve anyonlar ile nötral

ve yüklü metal komplekslerin ve organik anyonların ayrılmasında kullanılmıştır. Polimer içerikli membranlar şu özelliklere sahiptir;

1. Yüksek seçicilik ve kararlılığa sahiptirler (Gardner ve ark., 2004).
2. SLM'ye göre membran ekstraksiyon prosesi boyunca taşıyıcı kaybı önemsenmeyecek kadar azdır (Tayeb ve ark., 2005).
3. Bu membranlar plastikleşmiş polimer destek maddesi içerisinde taşıyıcının fiziksel olarak sabitlenmesiyle hazırlanır ve özellikleri plastikleştirici, taşıyıcı ve destek maddesinin uygun seçimi ile ayarlanabilir. Bu yüzden bu membranlar özel uygulamalar için özel olarak hazırlanabilir (Sodaye ve ark., 2007).
4. Polimer içerikli membranlar çoğunlukla pahalı, oldukça uçucu ve kolay alev alabilen özellikteki çözücülerin aşırı miktarda kullanıldığı geleneksel çözücü ekstraksiyonuna alternatif sağlamaktadır (Nghiem ve ark., 2006). Ayrıca, PIM'de hem ekstraksiyon hem de geri ekstraksiyon eş zamanlı olarak gerçekleşmektedir. Bu işlem seçiciliği ve ayırma oranını arttırmaktadır ve endüstriyel ayırma proseslerinin karışıklığını azaltmaktadır.
5. PIM'in mekaniksel özellikleri filtrasyon membranlarınkine benzerdir. Bu da filtrasyon membranları ile gerçekleştirilmiş teknolojik ilerlemelerin PIM içinde geniş ölçekli pratik uygulamalarda kullanılabileceği anlamına gelmektedir (Nghiem ve ark., 2006).

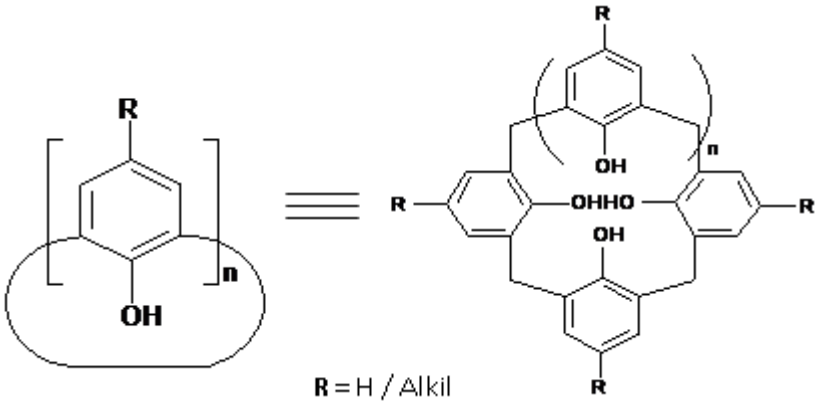
Sonuç olarak, PIM temelli sistemler uygulama kolaylığı, zararlı kimyasalların minimum kullanımı ve istenilen seçicilik ve ayırma etkinliğini sağlamak için membran bileşiminin ayarlayabilmesi gibi birçok avantaja sahiptirler. PIM polimer destek maddesi, taşıyıcı ve plastikleştiriciden oluşur. Bu bileşimin organik bir çözücüde çözülerek kalıba dökülmesiyle homojen ve ince bir film şeklinde membran elde edilir. PIM'in özelliği bu bileşenlere bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Arslan ve ark., 2009; Tor ve ark., 2009; Saf, 2010).

1.3. Kaliksarenler

Kaliksarenler, ilk kez 1872 yılında Johann Friedrich Wilhelm Adolph von Baeyer tarafından sentezlenmiş, fakat yapısı aydınlatılamamıştır. Yirminci yüzyılda Leo Hendrick Baekeland, fenol ile sulu formaldehiti reaksiyona sokarak katı, esnek bir reçine elde etmiş ve bu ürün daha sonra "bakalit" adı altında ticari başarı sağlamıştır. Bu

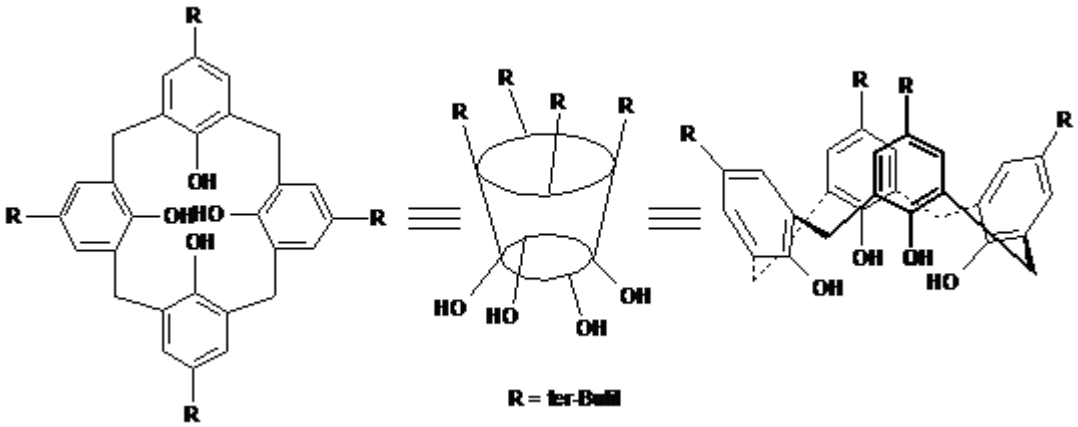
gelişmelerden sonra bu bileşiklerin yapısının aydınlatılması ve izole edilmesi üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Zinke ve Ziegler isimli bilim adamları *p*-sübstitüe fenoller ile formaldehiti reaksiyona sokarak elde ettikleri bu ürünün halkalı tetramer olduğunu iddia etmişlerdir. 1980'lerde David Gutsche ve grubu halkalı yapıda 4, 5, 6, 7 ve 8 fenolik birimden oluşan kaliksarenleri sentezlemiş ve bu bileşikleri ayrı ayrı izole etmeyi başarmışlardır. Bu bileşiklerden tetramer, hekzamer ve oktamer yüksek verimlerle elde edilirken, pentamer ve heptamer oldukça düşük oranda elde edilmiştir.

p-Sübstitüe fenol ile formaldehitin bazik ortamdaki kondensasyon reaksiyonundan elde edilen kaliks[n]arenler (Şekil 1.18), makrosiklik bileşiklerin son yıllardaki en popüler bileşiklerindendir. Burada "n" kaliksarendeki fenolik birimlerin sayısını ifade eder. Kaliksarenler, halkalı yapıda olması, kolaylıkla türevlendirilebilmesi ve farklı büyüklükte molekül boşluğu oluşturabilmesi sebebiyle katyon, anyon ve nötral moleküller için iyi birer taşıyıcıdırlar (reseptördürler) (Sap, 2009).



Şekil 1.18. Kaliks[n]arenler (Sap, 2009)

Günümüzde farklı sayıda aromatik birimden oluşan (3-20) kaliksarenler sentezlenebilmektedir. Fakat bunlardan en çok sentezlenen türevi kaliks[4]arenlerdir (Şekil 1.19).

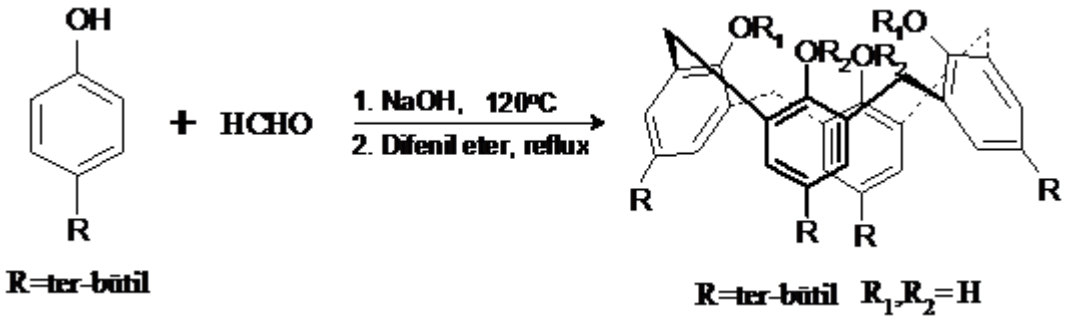


Şekil 1.19. *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin farklı gösterilişleri

1.3.1. p-ter-Bütilkaliks[n]arenlerin Sentezi

p-ter-Bütilkaliks[4]arenlerin sentezi (Şekil 1.20) için *p-ter*-bütilfenol, %37'lik formaldehit ve fenole göre 0,045 eşdeğer oranında sodyum hidroksitten oluşan karışım 110-120^{o}C da 2 saat ısıtıldıktan sonra, oluşan koyu, jelimsi ürün içerisine difenil eter ilave edilerek 2 saat daha karıştırılarak kaynatılır. Daha sonra soğutulan reaksiyon karışımı üzerine etil asetat ilave edilir ve ilk saflaştırma işlemi gerçekleştirilir. Oluşan çökelti süzülür ve sonra da toluenden kristallendirilerek %50 verimle parlak, beyaz ürün elde edilir. Oluşan rombik kristallerin erime noktası 342-344^{o}C dur.

Sentezde kullanılan bazın miktarı yaklaşık 0,03-0,04 eşdeğer oranında olması gerekmektedir. Bazın azlığı verimi azaltırken, fazlası halkalı tetramer miktarı azaltarak sıfıra kadar düşürmüştür. Baz miktarı daha da fazla alınacak olursa, halkalı hekzamer elde edilmektedir.



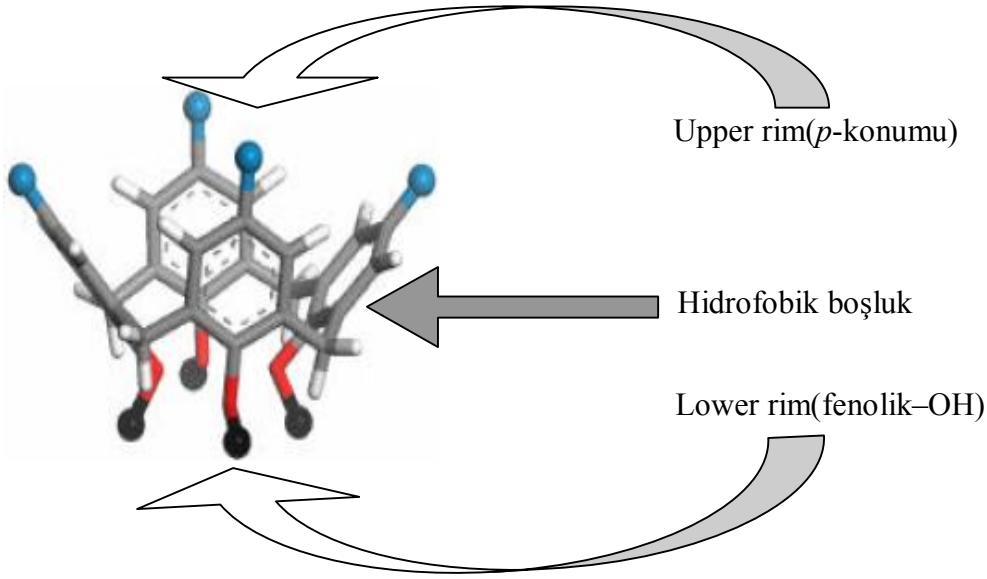
Şekil 1.20. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin sentezi

1.3.2. Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması

p-ter-bütilkaliks[4]arenin birçok organik çözücüdeki çözünürlüğü azdır. Bu nedenle kaliksarenlerin fonksiyonlandırıldıkları zaman hem çözünürlükleri hem de özellikleri ve uygulama alanları artar. Kaliksarenler iki farklı bölgeden fonksiyonlandırılabilir. Bu bölgeler, *''lower rim''* olarak adlandırılan fenolik –OH gruplarının bulunduğu kısım ve *''upper rim''* olarak adlandırılan aril halkalarının para pozisyonudur (Şekil 1.21).

1.3.3. Kaliksarenlerin *p*-pozisyonlarından fonksiyonlandırılması

Kaliks[4]arenlerin sentezinde de bahsedildiği gibi p-pozisyonunda *ter*-bütil gruplarının dışında farklı sübstütientler kullanıldığı zaman reaksiyon çok basamakta gerçekleşir. Bu yolla verim düşüktür, ayrıca uzun bir yol alması sebebiyle tercih edilmemektedir. *p-ter*-bütilfenol kullanıldığında ise, yüksek verimle iyon yapılarak kolaylıkla uzaklaştırılabilir. Daha sonra *p*-pozisyonuna elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonu ile yeni gruplar bağlanabilir. Bu iki basamak tek bir reaksiyonla da gerçekleşebilir.



Şekil 1.21. Kaliksaren bölgelerinin tanımlanması

p-ter-Bütilkaliks[4]arenin Friedel-Crafts reaksiyonu ile dealkilleme işleminden *p*-H-kaliks[4]aren elde edilir.(Şekil 1.22.) *p*-H-kaliks[4]aren değişik *p*-sübstitüentlerle

elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonuna göre etkileştirilerek *p*-sübstitüe kaliks[4]aren elde edilir (YOL A). *p*-H-Kaliks[4]arenin formaldehit ve dimetil amin ile (Mannich reaksiyonu) reaksiyonundan *p*-aminometilkaliks[4]aren oluşur. Sonra bu bileşik metiliyodür ile etkileştirilerek kuaterner amonyum bileşiği elde edilir (YOL B). Amonyum tuzuna nüklefil katılması sonucunda *p*-Nü-metilkaliks[4]aren elde edilir. *p*-H-Kaliks[4]aren alkil bromür ile bazik ortamda etkileştirildiğinde tetraallil eteri verir. Oluşan ürün Claisen düzenlenmesi ile *p*-allil kaliks[4]arene dönüşür (YOL C).

1.3.4. Kaliksarenlerin Kullanım Alanları

1.3.4.1. Molekül / iyon taşıyıcı olarak kaliksarenlerin kullanımı

Kaliksarenler, yapıları farklı konuk moleküllerin yerleşebileceği boşluklara sahip olduğundan, hem katı fazda hem de çözeltide katyon, anyon ve nötral bileşiklerle kompleks yapma özelliğine sahiptir. Bu nedenle molekül ve iyon taşıyıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Şekil 1.23'de bu bileşiklerin *endo*- ve *ekzo*-tipindeki kompleksleri görülmektedir.

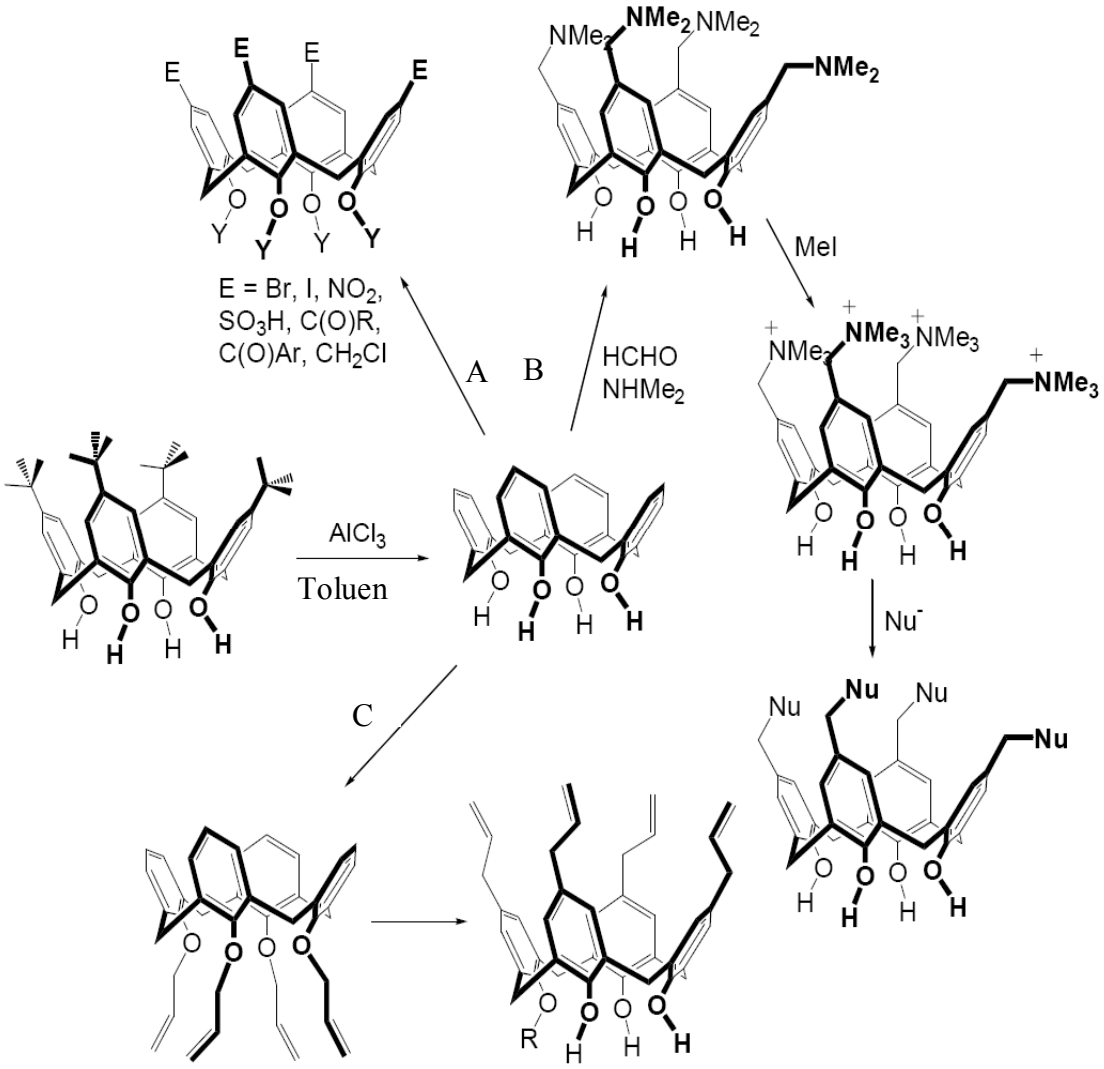
Kompleks kararlılığı ve seçiciliğinin sağlanması için halka boşluğunun metal katyonunu taşıyabilecek yeterli büyüklükte olması gerekir ve ligantta yeterli sayıda dönor atom bulunmalıdır. Kompleks oluşumu şöyle gerçekleşir;

a) Donör atomlar, koordinasyon küresine denk, uygun pozisyonda sınırlı esneklikleri ile kaliksaren molekülü tarafından tutunurlar.

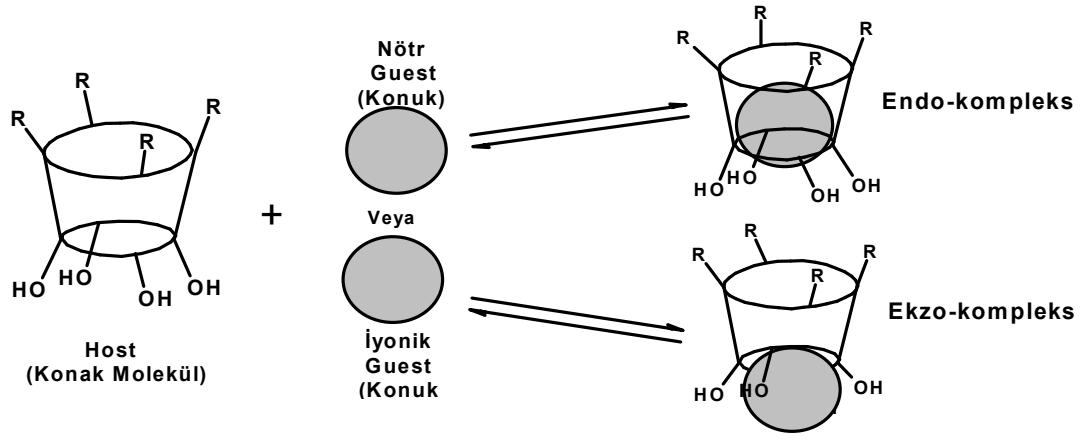
b) Kaliksarenlerde görülen klasik kompleksleşme mekanizması, şelat ve donör grupların iyon değişimi ile veya iyon çifti oluşturarak bir molekül içinde birleştirilmesidir.

c) Kaliksaren molekülü üzerine değişik şelat grupları bağlamak mümkündür. Böylece şelat ve makrosiklik etki birleştirilmiş olur. Ancak şelat grupları ligandın esnekliğini arttırır ve bu da seçiciliği azaltabilir.

d) Alkil grupları, kristalize membran fazlardan kaçınmak ve yüksek hidrofobiklik için fenil halkalarına bağlanabilir.



Şekil 1.22. Kaliksarenlerin *p*-pozisyonu üzerinden fonksiyonlandırılması

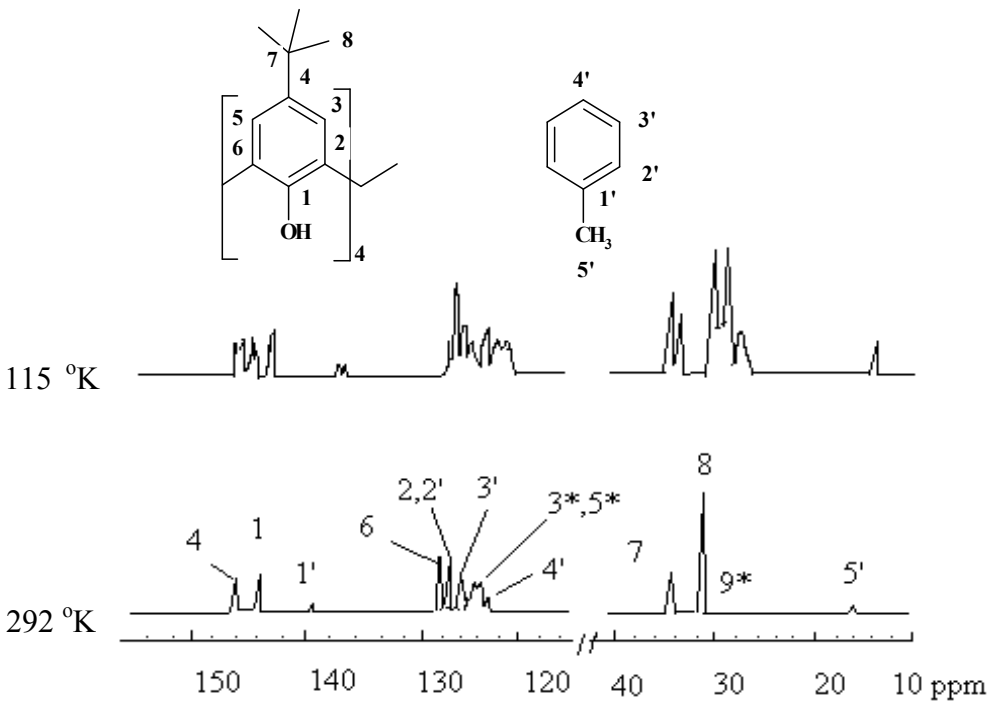


Şekil 1.21. Kaliksarenlerin oluşturduğu kompleks yapıları

p-ter-Bütilkaliks[4]aren kloroform, toluen, benzen, ksilen, anisol veya piridin gibi moleküller ile moleküler kompleks vermektedir. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin toluenle yaptığı kompleksin X-Ray kristalografik analizi sonucunda, toluenin *p-ter*-bütilkaliks[4]aren molekülünün boşluk kısmında tutunduğu gözlenmiştir.

p-ter-Bütil kaliks[4]aren ile toluen arasındaki kompleksleşme, katı faz ^{13}C-NMR spektrumu ile de gözlenebilir. Şekil 1.22'de bu kompleks yapıya ait 292 ve 115 ^{o}K de alınan spektrumlar görülmektedir.

292 ^{o}K kaliksaren ve toluen molekülüne ait olan bütün atomlar singlet pik verirken 115 ^{o}K de bu pikler dublete yarılmaktadır. Bu durum, toluenin kaliksaren molekülünün boşluğuna girmesi ile birlikte bütün atomların simetrisinin ve elektronik çevrelerinin değişmesi ile açıklanabilir (Sap, 2009).



Şekil 1.22. *p-ter*-bütil kaliks[4]aren ve toluen molekülü arasındaki kompleksin farklı sıcaklıklardaki katı faz ^{13}C-NMR spektrumu

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Günümüzde endüstriyel atık suların arıtılmasında kullanılan klasik arıtma teknolojilerinin artan çıkış suyu kalitesi ihtiyacını karşılamadaki yetersizliği, yeni teknolojilerin araştırılmasını zorunlu kılmıştır. Çevresel ortamdaki ağır metallerin canlı türler üzerine olumsuz etki yaptığı bilinmektedir. Bu nedenle su ve atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması, özellikle çevre ve halk sağlığı açısından önem arz etmektedir (Yıldız, 1995). Sulu ortamlardan ağır metal uzaklaştırılmasının genel olarak iki ana nedeni bulunmaktadır. Bunlardan birincisi toksitenin azaltılması, diğeri ise ekonomik değeri olan metallerin geri kazanılmasıdır (Akmil, 1999). Sularda ağır metal kirliliğinin azaltılması için kullanılan arıtma prosesleri, membran proseslerin yanı sıra, kimyasal çöktürme, elektrodepozisyon, çözücü ekstraksiyonu, iyon değiştirme, aktif karbon adsorpsiyonu ve biyolojik metotlardır (Banerjee ve ark., 2003). Ağır metal iyonlarının su ortamından uzaklaştırılmasında kullanılan klasik arıtma tekniği, metal iyonunun kimyasal olarak çökebilen bir bileşiği şekline dönüştürülerek su ortamından uzaklaştırılması esasına dayanmaktadır. Genellikle iyon değişimi, aktif karbon adsorpsiyonu vb. ikincil bir arıtma prosesine ihtiyaç duyan bu teknikte, kimyasal yöntemlerle çöktürülen ağır metal iyonlarının geri kazanımı mümkün olmayıp oluşan çamurun bertarafıda diğer bir problem olarak ortaya çıkmaktadır (Akmil, 1999; Manahan, 2000). Ağır metal giderim tekniklerindeki temel kısıtlamalar, metal iyonlarının iz seviyelere düşürülmesindeki düşük verimlilik veya yüksek maliyet olmaktadır. Söz konusu arıtma alternatifleri içerisinde adsorpsiyon prosesi, ağır metallerin düşük seviyelere kadar gideriminde düşük maliyetli ve etkili bir proses olarak kullanılmaktadır (Banerjee ve ark., 2003; Arslan, 2004; Pehlivan ve Arslan, 2007; 2008). Ancak adsorpsiyon yavaş bir proses olup prosesin etkinliği denge ile sınırlıdır. Ayrıca, sorbentin yeterince rejenere edilememesi halinde; sorbentin bertarafıda problem oluşturmaktadır (Purkait ve ark., 2004).

İyon değiştirme metodu önemi kabul edilmiş bir geri kazanım metodudur. Cr(VI)'nın seçici olarak geri kazanılmasında hem zayıf hem de kuvvetli bazların iyon değiştirici reçinelerle (Amberlite IRA-94 or IRA-402) birlikte kullanıldıkları belirtilmiştir (Ellis ve Kunin, 1977). Bununla beraber geleneksel iyon değiştiricilerin yüksek reçine değişim maliyeti, yarı yığınlanmış işlem güçlüğü ve ayrılan maddenin yıkama ve ayırma basamaklarında reçine tarafından tekrar absorplanması gibi birçok dezavantajı vardır (Göde ve Pehlivan, 2005). Cr(VI)'nın geri kazanım akımında

toplanması, arzulanandan sıklıkla daha azdır. Çünkü proses yüklenen reçinenin kapasitesiyle sınırlandırılmıştır. Sonuç olarak; elektrokaplama banyosunda öncelikli dönüşümün başlaması için evaporasyon gibi ek bir basamak, ürün kazanım akımındaki Cr(VI) konsantrasyonunu artırmak için gerekli olabilmektdir. Vakum ve atmosferik buharlaşmanın her ikisi de kaplama sanayinde atık suların Cr(VI)'ı konsantre etmek için evaporasyon metodu kullanılmaktadır. Atmosferik buharlaştırma ile 480 g/L kadar yüksek konsantrasyonlara ulaşım başarılmıştır. Düşük maliyet ve yatırımların hızlı bir şekilde geri dönmesi bu tekniğin avantajlarından bazılarıdır. Bununla beraber enerji ve işletim maliyetlerinin yüksek olması, ortam nemine bağlı olarak geri kazanım oranındaki değişmeler dezavantajları arasında sayılabilir (Sıttıg, 1978).

Elektrodiyaliz metodunda krom atık çözeltileri; sırasıyla bir seri anyon ve katyon seçici membrandan geçerken kat ettiği yol boyunca üzerine bir elektrik alan uygulanır. Böylece anyon ve katyonlar elektrik alanda, yarı geçirgen membran yardımıyla ayırma hücrelerinde toplanır. Yüksek seçiciliğine rağmen bu metot büyük ölçeklerde kullanımının sınırlı olması ve diğer metotlardan daha pahalı olmasından dolayı daha az tercih edilmektedir. Ancak laboratuar deneylerinde yüksek seçicilik ve kazanım ile birlikte yoğun Cr(VI) akışı elde edilebilmektedir (Eisenmann, 1979).

Solvent ekstraksiyon metodu atık sulardan metallerin geri kazanılmasında kullanıldığı kadar hidrometalurjik proseslerde metallerin geriye kazanılmasında da önemlidir. Bu proses iki basamaklı bir denge prosesidir. Burada bileşenlerden birisi mevcut sulu fazdan organik faza geçer. Sonrasında fazlar ayrılır ve yüklenmiş organik faz bir sulu sıyırma çözeltisi ile temas ettirilirken metal organik fazdan sıyırma çözeltisine geçer. Organik faz, bünyesinde kompleks oluşturma veya metalin çözünebilirlik fonksiyonlarını ve besleme çözeltisinden metalin kurtarılmasını sağlayan ekstraktant molekülünü barındırır. Ekstraksiyon veya yükleme reaksiyonu çok basittir ve aşağıdaki eşitlikte sergilenmektedir.

$$M + Eorg \rightarrow MEorg$$

Burada M; metal, E; ekstraktant molekülünü temsil etmektedir. Ekstraktant molekülünün seçimi, ekstraksiyonun seçiciliğinde istenilen etkinin sağlanmasında anahtar konumundadır. Ekstraktant molekülü; ucuz olmalı, sudaki çözünürlüğü düşük olmalı, çevrimde uzun süre kimyasal stabilitesini korumalı, sulu fazlar ile emülsiyon oluşturmamalı, metal yüklenme kapasitesi yüksek olmalı, kolay karıştırılmalı ve metali bünyesine kolayca almalı, uçuculuğu, tutuşabilirliği ve zehir etkisi düşük olmalı, metali

kolayca salıvermeli gibi birçok özelliğe sahip olması gerekmektedir (Ritcey ve Ashbrook, 1979).

Membran prosesler, ileri su ve atıksu arıtım sistemleri grubunda yer almaktadır. Teknolojik olarak bu prosesler, istenilen çıkış suyu kalitesini sağlamakla birlikte; farklı ayırma prensipleri ve mekanizmalarına sahip çok sayıda membran prosesin geliştirilmesi ve bunların partiküllerden moleküllere kadar çok sayıda maddenin su ortamından ayrılmasında çok özel problemlere çözümler getirmesi nedeniyle, günümüzde su ve atıksu arıtımı konusunda çok önemli bir konuma gelmiş bulunmaktadır. 30-40 yıl öncesine kadar membran prosesler, su ve atıksuların arıtılmasında önemli bir uygulama alanına sahip değil iken; günümüzde, değişik kirleticiler için farklı membran prosesleri uygulanmakta, bu proseslerin uygulama alanlarının geliştirilmesi çalışmaları halen devam etmektedir. Bu prosesler, katı-sıvı ayırımında ve organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde oldukça etkili bir şekilde işletilebilmektedir (Zhou ve Smith, 2002).

Krom iyonunun sulu ortamlardan membran prosesler kullanılarak uzaklaştırılmasında, yaygın olarak, ters osmoz (RO), nanofiltrasyon (NF), elektrodiyaliz (ED) ve misel büyütmeli ultrafiltrasyon (MBUF) prosesleri kullanılmakta; ancak mikrofiltrasyon (MF) ve ultrafiltrasyon (UF) membranlar ile ağır metallerin su ortamından giderimi sağlanamamaktadır (Yurlova ve ark., 2002; Mavrov ve ark., 2004). Son yıllarda yapılan çalışmalarda, düşük basınç seviyelerinde işletilebilmeleri sebebiyle kolaylık ve ekonomiklik sağlayan MF ve UF proseslerinin, geleneksel arıtma prosesleri ile birleştirilerek hibrit uygulamalar şeklinde atıksulardan çözünmüş maddelerin ve safsızlıkların gideriminde uygulanabilecekleri görülmüştür. Bu hibrit proseslerden dikkat çekici olanlarının başında MF/UF-sorbent prosesi gelmektedir (Ritcheie ve Bhattacharyya, 2002; Danış, 2005; Akmil ve ark., 2006). Bu sistem, sorpsiyon ve membran arıtma proseslerinin yararlı yönlerini birleştiren hibrit bir sistemdir. Bu sistemde yeterli temas süreleri sağlanmakta ve sorpsiyonla giderime ilave olarak MF prosesinde ilave giderim verimi elde edilmek suretiyle sinerji oluşturulmaktadır (Zhou ve Smith, 2002; Akmil ve ark., 2006). NF ve RO proseslerde görülen başlıca problemler, membrandaki kirlenme ve düşük membran geçirgenliğidir. Teknolojik açıdan her ne kadar geniş uygulama alanları söz konusu ise de, yüksek enerji ve basınç gerektirmeleri dolayısıyla bu prosesler, çoğunlukla ekonomik olmaktan uzak kalmaktadır. Zira, yüksek miktarlarda arıtılmış atıksu eldesi amaçlandığında, membranların daha sık periyotlarda temizlenmesi sebebiyle daha fazla işletme

maliyetleri ortaya çıkmaktadır. Bu noktada da, daha uzun süreli işletme sağlayabilmek amacıyla, çinko gibi toksik metallerin seçici adsorbanlarla hızlı reaksiyon kinetikleri çerçevesinde bağlanarak arıtılması yöntemine gidilmektedir (Mavrov ve ark., 2004; Lazarıdis ve ark., 2004). RO ve NF proseslerinin yanı sıra sulardan ağır metal gideriminde kullanılan bir diğer teknoloji, özellikle son 15 yılda gelişme göstermiş olmakla birlikte son yıllarda uygulanan misel büyütmeli ultrafiltrasyon (MBUF, (Micellar Enhanced Ultrafiltration) tekniğidir. Bu teknikle, metal iyonlarının polar baş gruplarına elektrostatik olarak bağlanmaları gerçekleştirilerek, ultrafiltrasyon basınç aralığında su ortamından uzaklaştırılmaları sağlanmaktadır (Fillipi ve ark., 1999; Yurlova ve ark., 2002; Tung ve ark., 2002; Korzystka ve ark., 2003; Yoon ve ark., 2003). RO prosesinde, bir besleme akıntısından su seçici olarak, basınç altında yarı geçirgen bir zardan geçmeye zorlanır. Atık olarak çamur üretilmemesi ve iyon değişim metodundan daha düşük maliyetle yüksek geri kazanım elde edilmesi bu metodun avantajlarıdır. Buna rağmen metal ayırımındaki düşük seçicilik ve zar ömrünün yeterince istenen seviyede olmaması dezavantajları arasında yer almaktadır (Chian ve Fang, 1976).

Membranın kesin tanımını vermek zor olmakla birlikte, genel bir tanım: iki faz arasındaki seçici bariyer olarak verilebilir. “Seçici” terimi membran veya membran prosesine has bir terimdir (Mulder, 1996). Membranların belirli maddeler için seçicilik göstermesi yapay membranların kullanılabilirliği konusunun gündeme gelmesine sebep olmuştur. Son yıllarda, destilasyon, adsorpsiyon, ekstraksiyon gibi klasik ayırma metotlarına göre verimlerinin ve ekonomik avantajlarının yüksek olmasının yanında, değerli metallerin kazanımı, zehirli son ürünlerin (metaller ve organik moleküller gibi) ayrılması gibi bilim ve teknolojide önemli olan alanlarda getirdiği avantajlar nedeniyle membran sistemlerinin kullanımını artırmıştır (Gürel ve Büyükgüngör, 2006). Sıvı membranlar, su ve atık suların arıtılmasında, değerli metallerin geri kazanımı ve zenginleştirilmesinde, ilaç ve biyoteknolojik üretim proseslerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Naim ve Monir, 2002; Pal ve ark., 2002). Sıvı membran proseslerinin en önemli avantajları arasında yüksek seçicilik (Franken, 1996), yüksek zenginleştirme (Breembroek ve ark., 2002), ölçeklendirme kolaylığı (Tutkun ve Kumbasar, 1992), düşük yatırım ve işletme maliyeti (Draxler ve ark., 1988) sayılabilir. Sıvı membranlar, yığın sıvı membranlar (Bulk Liquid Membran, BLM), destekli sıvı membranlar (Supported Liquid Membrane, SLM), emülsiyon sıvı membranlar (Emulsion Liquid Membrane, ELM), polimer içeren membranlar (Polymer Inclusion Membrane, PIM) ve

aktive edilmiş kompozit membranlar (Activated Composite Membrane, ACM) olarak tasarlanabilmektedir (Ersöz, 2007).

Genellikle, yığın sıvı membran ile yapılan çalışmalar yalnızca laboratuvar ölçeğinde gerçekleşmektedir (Ersöz, 2007). Bu tür membranlar, alkali metal iyonlarının taşınmasında yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen (Izatt ve ark., 1984; Izatt ve ark., 1986), diğer metal iyonlarının ayrılmasında veya geri kazanımında daha az kullanılmışlardır. Sıvı membranlar, özellikle mikro gözeneklerinde çözücü ile birlikte bir taşıyıcı molekül içeren destekli sıvı membranlar, ile yapılan ayırma veya taşıma işlemlerinde karşılaşılan en önemli problem, taşıma işlemi sırasında destek membranın yapısından çözücü ile birlikte taşıyıcının kaybolması yani destekli sıvı membranların kararlılığının oldukça az olmasıdır. Bu problemi çözmek amacıyla, son yıllarda taşıyıcı molekülün bir polimer matriksinin bünyesine yerleştirilmesiyle elde edilen polimer içeren membranlar (PIM) kullanılmaya başlanmıştır. PIM'ların taşıma işleminde kullanımı destekli sıvı membranlara kıyasla uzun süre kararlı halde kalması, taşımayı yüksek seçicilikte hızlı bir şekilde sağlaması, kullanım ve hazırlama kolaylığına sahip olması gibi avantajları vardır. Bu membranlar, bir plastikleştirici ve organik taşıyıcının polimer matriksi içinde homojen bir şekilde dağıtılmasıyla hazırlanmaktadır. PIM'lar, metal iyonlarının ve küçük organik bileşiklerinin taşınmasında kullanılmıştır (Ersöz, 2007, Tor ve ark., 2009).

Sanayileşmeyle birlikte çevre kirliliği önemli bir sorun haline gelmiştir. Çevresel problemlerin giderek artması nedeniyle son yıllarda ağır metallerin ve bunların oluşturdukları anyonların seçici tayini önem kazanmıştır. Özellikle toprak ve sulara karışan fabrika atıkları toksik metal ve radyoaktif elementler içermektedir. Bunlardan biri oksianyonlar olup çevre kirliliği açısından önemli sorun teşkil eden kimyasallardır. Bunlar arasında kromat (CrO_4^{2-}), dikromat ($Cr_2O_7^{2-}$), fosfat (PO_4^{3-}), nitrit (NO_2^-), nitrat (NO_3^-), selenat (SeO_4^{2-}), arsenat (AsO_4^{2-}), en yaygın olanlarıdır. Özellikle kromun yarattığı kirlilik önemli bir sorundur. Cr(III)'ün eser miktarları (günlük 50-200 μg) memelilerdeki glikoz ve lipit metabolizması için gereklidir (Manahan, 1992). Oysa Cr(VI) ve bunun indirgenmesi ile oluşabilen Cr(IV) ve Cr(V) insanlar ve hayvanlar için mutajenik, genotoksik ve kanserojen etkiye sahiptirler (Roundhill ve Koch, 2002). Cr(VI), küçük çaplı olduğundan, hücre membranından kolaylıkla geçerek, hücre içinde indirgenme yaparak DNA'ya zarar verebilen Cr(V) ve Cr(IV) gibi değişik ara ürünler üretirler. Ayrıca Cr(VI)'nın son hücre içi indirgenme ürünü olan Cr(III) aminoasit nükleotit kompleksleri oluşturabilir (Roundhill, 2001). Cr(VI) içeren kromat ve

dikromat anyonlarının yüksek toksikliğe sahip olmaları; toprak ve suda sanayi atığı olarak bulunmaları bu iyonları önemli kirleticiler haline getirir (Burrows, 1983, Wittbrodt ve Palmer, 1995). Dolayısı ile Cr(VI) türlerinin seçimli ayrımı önemlidir.

Supramoleküler bileşikler, taç eterler, siklodekstrinler ve kaliksaren bileşikleri olup, bu bileşikler kimyasal sensör ve iyon seçimli elektrot yapımında kullanılabilmektedir (Finklea ve ark., 1996). Son yıllarda sentez metodolojisinde kimyasal modifikasyon tekniklerinin gelişmesi ile birlikte farklı fonksiyonel gruplara sahip kaliksaren bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşikler, kompleks kimyasında (Beer ve ark., 1996; Zanotti-Gerosa ve ark., 1996), moleküler katalizde (Beer ve ark., 1995; Cacciapaglia ve ark., 1992), analitik ayırmada (Nijenhuis ve ark., 1991) ve kimyasal sensör (Nijenhuis ve ark., 1991; Careri ve ark., 1993) yapımında kullanılmıştır.

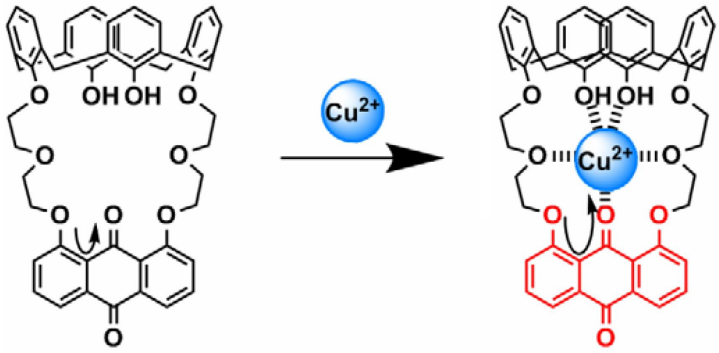
Kaliksarenlerdeki sübstitüentler ve tekrarlanan grupların sayısı değiştirilerek çok çeşitli özelliklerde kaliksarenler elde edilebilmekte ve bunlar pek çok tür ile kompleks bileşikler oluşturabilmektedirler. Analitik amaçlarla en uygun olanlarının dört tekrarlanabilir gruplu olan kaliks[4]arenler ve daha az olmakla birlikte kaliks[6]arenler olduğu bilinmektedir (Duhart ve ark., 2001, Benosmanea ve ark., 2009, Ulewicz ve ark., 2007). Çok çeşitli türevleri hazırlanabileceği ve üç boyutlu simetriye sahip oldukları için kaliksarenlere ilgi hızla büyümektedir. McKervey ve ark., (1988), alt tabana (R' grupları yerine) katyon kompleksleştirici gruplar bağlanmış olan kaliksarenlerin iyon-seçici elektrot (ISE) yapımında iyonofor olarak kullanılabileceğini söylemişlerdir (Cadogan ve ark., 1990; Cuningham ve ark., 1993; Casabo ve ark., 1998, Lu ve ark., 2002; Kuruoğlu ve ark., 2003; Demirel ve ark., 2004). Beer ve ark., (1998) ise, anyon-seçici kaliksarenlerin sentezini araştırmışlar ve ilginç bazı sonuçlar yayınlamışlardır. Genel olarak da, anyon kompleksleşmesi ve anyonlara duyarlı iyonoforların tasarımı katyonlara duyarlı iyonoforlarla ilgili olanlardan daha az gelişmiştir. Bu da anyon-seçici membranların gelişimi için daha çok araştırma yapılması gerektiğini düşündürmektedir. Katyonlar ile ilgili çalışmalar hızlı bir şekilde gelişmiştir ve günümüzde de katyonlar için birçok nötral taşıyıcı iyonoforlar mevcuttur. Anyonlar için sentetik iyonoforların sentezi daha az gelişmiştir. Bu durum anyonlar ve katyonlar arasındaki bazı önemli farklılıklardan kaynaklanır (Atwood ve Steed, 1997): Anyonlar katyonlara göre daha büyüktür ve bu yüzden çok daha büyük bağlanma merkezli iyonoforlar (makrosiklik bileşikler) gerektirirler. Anyonlar farklı şekillere sahiptirler ve aynı büyüklükteki katyonlardan daha kuvvetli hidratize olurlar, bu yüzden organik çözücüler ile

çözünmeleri genellikle daha az tercih edilir. Bazı anyonlar sadece dar bir pH aralığında ortamda bulunabilirler.

Sgarlata ve ark., (2009), katyonik bir kaliks[4]aren türevi kullanarak hem alifatik hem de aromatik karboksilat ve sülfonat anyonlarının sulu çözeltide kompleksleşmesini incelemişlerdir. Sonuç olarak bu anyonların kaliksaren ile elektrostatik ve hidrofobik etkileşimler sonucunda kararlı kompleksler oluşturduğunu ve ayrıca sülfonat ile kompleksleşmede pH'ın değişmesiyle kaliksaren bileşiğinin hareketliliğinin de değişmesinin, kompleks kararlılığını etkilediğini gözlemişlerdir.

Zielenkiewicz ve ark. (2006), kaliks[4]aren bis-hidroksimetilfosföz asit ile metanol içerisinde bazı amino asitlerle kompleksleşmesini ^{1}H NMR ve UV metotları kullanarak incelemişlerdir. Sonuçda kompleksleşme, kaliksarenin negatif yüklü fosforil grubu ile alkil yan zincirleri hidrofobik etkileşimle kaliksaren boşluğu içerisinde kalan NH_3^+ grubu arasındaki doğrudan elektrostatik etkileşim ile meydana gelmiştir. Ayrıca komplekleşmede alifatik amino asidin yan zincirinin büyüklüğünün de etkili olduğu görülmüştür.

Kim ve ark. (2009), farklı yapıda 9,10-antrakinon grubu taşıyan kromojenik kaliks[4]aren sensörleri sentezlemişler ve bunların Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Ag^+, Cd^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+} ve Cu^{2+} gibi birçok katyona karşı ilgilerini UV-vis spektroskopisi ile incelemişlerdir. Sonuç olarak asetonitril içerisinde bu bileşiklerin Cu^{2+} iyonu ile 1:1 kompleks yaptığı ve 450 nm de yeni bir absorbsiyon bandı göstererek sarıdan kırmızıya bir renk değişimi olduğu gözlenmiştir (Şekil 2.1.).

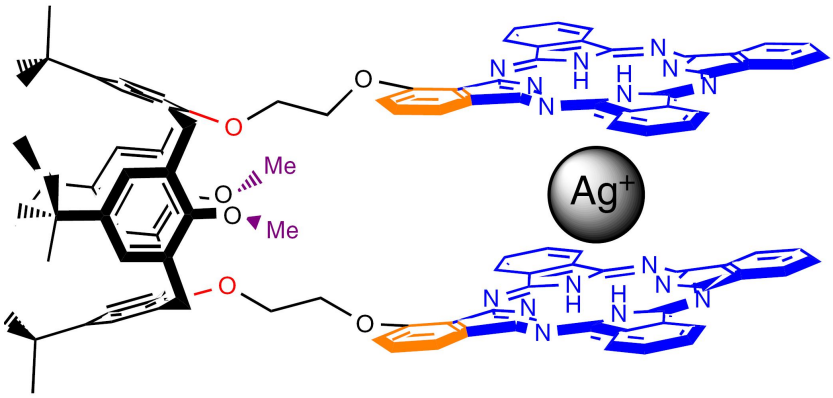


Şekil 2.1. Farklı yapıda 9,10-antrakinon grubu taşıyan kromojenik kaliks[4]aren sensörlerin Cu^{2+} iyonu ile 1:1 kompleksi

Ester, asit veya amit grubu taşıyan kaliksaren türevleri karbonil gruplarının polarlığından dolayı toprak alkali metaller ile kompleks yapma özelliğine sahiptirler. Joseph ve ark. (2008), lower rim bölgesinde bis-{N-(2,20-dipiridilamid)} grubu taşıyan

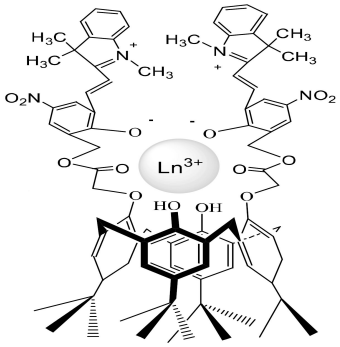
diamit türevlerini sentezlemişler ve X-ray kristalografisi ile yapısını aydınlatmışlardır. Yapılan floresans spektroskopi çalışmaları, bu bileşiğin Zn^{2+} için "*switch-on*", Ni^{2+} için "*switch-off*" floresansa sahip ve 1:1 kompleks yapan seçimli bir kompleksant olduğunu ortaya çıkarmıştır.

O'Malley ve ark. (2007), fitalosiyanin grupları taşıyan *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin bir di-metoksi türevini sentezlemişler ve yaptıkları deneyler (^{1}H NMR, UV-visible) sonucunda bu bileşiğin Ag^+ iyonu için sensör özelliğine sahip olduğunu ortaya çıkarmışlardır (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Ag^+ iyonu için iyonofor kalik[4]saren türevi

Liu ve ark. (2006), iki spirobenzopiran grubu taşıyan bir kaliksaren türevi sentezlemişler ve bu bileşiğin Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} ve Zn^{2+} ile birlikte Ln^{3+} iyonlarının kompleksleşme çalışmalarını ^{1}H NMR ve UV-visible spektroskopileriyle gerçekleştirmişlerdir. Kompleksleşmeler, gözle görülebilecek çözelti renkleri oluşturmuş ve sonuç olarak lantanit iyonları için bu bileşiğin bir kimyasal sensör olabileceği görülmüştür(Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. İki spirobenzopiran grubu taşıyan bir kaliksaren türevinin Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} ve Zn^{2+} ile birlikte Ln^{3+} iyonlarının kompleksleşme çalışmaları

Lee ve ark. (2006), bir kumarin bağlı yeni 1,3-kaliks[4]aren amit türevi sentezleyerek sensör çalışmalarında kullanmışlardır. Florür anyonu için UV-vis kompleksleşme çalışmaları sonucunda hidrojen bağları ve sonra da NH-amit gruplarının proton bırakması sonucu bu bileşiğin absorbsiyon spektrumunda kırmızıya kayma gözlenmiş ve böylece florür anyonu için sensör özelliğine sahip olduğu ortaya çıkmıştır.

p-Pozisyonunda veya fenolik-O'de hidrofilik sübstitüent bulunduran kaliksaren türevleri sulu fazda tabaka oluşturma özelliğine sahiptir. Bu tür bileşikler çapraz-bağlanma reaksiyonları sonucu tek ve çok tabakalı olarak kararlı hale getirilip (Markowitz 1988, 1989) Langmuir-Blodgett tekniği kullanılarak uygun taşıyıcılara dönüştürülebilmektedir (Brake 1993, Conner 1993). Ayrıca, kaliksaren çok tabakalı polimerik taşıyıcı materyallere dönüştürülüp membranlar elde edilmektedir. Bu membranların gaz geçirgenliği, moleküler gözeneklerine göre ayarlanabilmektedir (Sap, 2009; Brake, 1993; Conner, 1993).

Kaliks[n]aren fosfin oksitler ilk defa 1995 yılında lantanit ve aktinitleri nükleer atıklardan ekstrakte etmek için katyon reseptör olarak kullanılmıştır. Daha sonra kaliks[4]aren türevi Ca^{+2}, kaliks[6]aren türevi ise Pb^{+2} iyonu için iyon selektif elektrot olarak kullanılmıştır. Yilmaz ve ark. (2008), yaptıkları çalışmada *p-ter*-bütilkaliks[4]aren dioksaoktilamit türevini krom(VI) iyonlarının taşınması için sıvı membran olarak kullanmışlardır. Yapılan kinetik çalışmalar, bu bileşiğin krom(VI) anyonları için iyi bir taşıyıcı olduğunu göstermiştir. Okunola ve ark., (2007) farklı yapıda ve konformasyonlardaki kaliks[4]aren amit türevlerini lipit membranlarda taşıyıcı olarak kullanmışlar ve taşıma özelliklerini detaylı olarak incelemişlerdir. Liu ve ark. (2007), bazı kaliks[4]-aza-crown türevlerini pH duyarlı polimerik iyon seçimli elektrotlarda kullanmışlardır. Yapılan deneysel çalışmalar, bu kaliksaren bazlı elektrotların alkali metal iyonları üzerinden H^+ iyonları için yüksek seçimlilik gösterdiğini ortaya çıkarmıştır.

Kaliksarenler de Cr(VI) için ekstrakte edici olarak kullanılmaktadır ve bunların aminlere göre bazı üstünlükleri de vardır. Bu üstünlüklerden ilki kaliksarenlerin aromatik çekirdek yapısının yükseltgenmeye karşı kararlı olması ve diğeri ise hem oksianyon ile birleşme için hem de katyonlara bağlanmak için kaliksarenlere uygun fonksiyonel gruplar ilave edilebilmesidir. Dikromat gibi oksianyonların kaliksarenin sübstütienleri ile birleşmesi, aminlerde olduğu gibi oksianyonun çevresindeki bir veya daha çok oksijen atomu ile kaliksaren arasında oluşan hidrojen bağı yolu ile olmaktadır (Vicens ve Böhmer, 1991, Gutsche, 1998, Asfari ve ark., 2001). Literatürde, aminoalkil,

piridin, amit ve nitril fonksiyonel grupları içeren ve bir taç eter ile birleştirilmiş kaliks[4]arenlerin, Cr(VI)'nın sulu ortamdan organik faza ekstrakte edilmesinde ligand olarak kullanıldığı rapor edilmektedir (Memon ve ark., 2004).

Daha önceki yıllarda, makrosiklik ligandların kompozit membran ile beraber alkali metal iyonlarının tayini için sensör olarak kullanılması araştırılmıştır (Careri ve ark., 1993; O'neill ve ark., 1998). Memon ve ark. (2003) tarafından çeşitli kaliks[4]aren türevlerinin çeşitli metal ve dikromat anyonuna karşı ekstraksiyon özellikleri incelenmiştir. Yine, Memon ve ark., (2004) polimerik kaliks[4]aren'in dinitril ve diamino türevlerini sentezleyerek $Cr_2O_7^{2-}$ anyonuna karşı eksktraksiyon özelliklerini incelemişlerdir. Ayrıca, kaliksaren türevleri, yığın sıvı membranlar ve destekli sıvı membranlar ile farklı metallerin taşınmasında kullanılmıştır. Alpoğuz ve ark., (2002), iki farklı kaliks[4]aren nitril türevlerini farklı çözücülerde (diklorometan, kloroform ve karbon tetraklorür) çözerek yığın sıvı membranlar hazırlamışlar ve bu membranlar ile Hg^{2+}, Pb^{2+} ve Na^{+} iyonlarının taşınmasını incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar, denenen solventlerin taşıma verimliliğinin diklorometan>kloroform> karbontetraklorür şeklinde sıralandığını göstermiştir. Ayrıca, her iki tür kaliksaren türevi ile Hg^{2+}'nin, Pb^{2+} ve Na^{+} iyonlarına karşı daha verimli bir şekilde taşındığı ifade edilmiştir. Alpoğuz ve ark., (2010), p-Tersiyer-Butilkaliks[4]aren amin türevleri ile yaptıkları bir başka yığın sıvı membran çalışmalarında Cr(VI) taşınmasını incelemişlerdir. Ramkumar ve ark. (2002), farklı kaliksarenlerin kloroformlu çözeltilerini yığın sıvı membranda kullanmışlar ve UO^{2+} iyonlarının taşınmasını incelemişlerdir. Bu çalışmada, kaliksaren çözeltilerine tri-*n*-oktilfosfin oksit ilavesinin UO^{2+} iyonlarının taşınmasını olumlu yönde artırdığı ifade edilmiştir. Ayrıca, Th(IV) dışındaki diğer iyonların, UO^{2+} iyonlarının taşınması üzerine herhangi bir etkisinin olmadığı, Th(IV) iyonunun etkisinin ise EDTA ile maskeleme yapılarak minimuma indirilebildiği belirtilmiştir. Alpoğuz ve ark. (2005), iki farklı kaliks[4]aren türevini Celgard 2400 ve Celgard 2500 destek membranlarına emdirerek destekli sıvı membran hazırlamışlar ve bu membranları Hg^{2+} taşımasında kullanmışlardır. Söz konusu membranlar ile Hg^{2+} taşıması üzerine, çözücü türlerinin ve diğer anyonların etkisi geçirgenlik katsayısına göre incelenmiştir. Çalışma sonucunda, en yüksek geçirgenliğin 2-nitrofenil oktileter (NPOE) çözücüsünün kullanıldığı durumda elde edildiği ve çözücü etkisinin NPOE>kloroform>ksilen şeklinde sıralandığı belirtilmiştir. Ayrıca, destekli sıvı membran ile taşıma veriminin, taşıyıcının tür ve özelliklerine de bağlı olduğu belirtilmiştir. Yılmaz ve ark. (2008), *p-tert*-butilkaliks[4]aren dioksaoktilamid türevini yığın sıvı membranda Cr(VI) taşıyıcısı

olarak kullanmışlardır. Besleme ve alıcı çözelti pH'ları, Cr(VI) ve taşıyıcı konsantrasyonunun etkisi, çözücü türü, karıştırma hızı ve sıcaklık gibi faktörlerin taşımaya olan etkisi incelenmiştir. Kinetik parametreleri hesaplanarak, taşımanın birinci mertebeden reaksiyona göre gerçekleştiği belirtilmiştir. Destekli sıvı membranların kullanım süresinin az olması probleminin çözümü için, membran yüzeyinin PVC-jel oluşturma tekniği ile kaplanması ve böylece membran kararlılığının artırılması Kemperman ve ark. (1997) tarafından incelenmiştir. Bunun yanında, membran kararlılığının artırılması için katyonik ve anyonik grupların kovalent bağ ile polimerik destek maddesinin yapısına eklenmesi (Lacan ve ark., 1995), ara yüzey polimerizasyon tekniği ile ince poliamid'in destek maddesi üzerine emdirilmesi (Wang ve ark., 1998) gibi çalışmalar yapılmıştır.

Özellikle günümüzde doğal kaynakların hızlı bir şekilde tüketilmesi ve alıcı ortamlara kirletici olarak deşarj edilmeleri gelecek için büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Bu tehdidin bu sistemler (PIM) ile çözümü oldukça yerinde olacaktır. Daha önce yaptığımız çalışmalar ve literatürdeki veriler doğrultusunda *di(2-etilhekzil)fosforik asit (DEHPA)* ve *Cyanex-923* gibi ticari olarak kullanılan taşıyıcılar ile PIM hazırlamanın etkinliliği görülmüştür (Kebiche-Sendhadji ve ark., 2008; Tor ve ark., 2009). Sıvı membranlar spesifik türlerin su ortamından uzaklaştırılması, değerli olanlarının geri kazanılması amacıyla kullanılan ve oldukça yüksek verimler sunan arıtım teknolojileridir. Arslan ve ark., 2009a Non-woven fabrik ticari destek membran üzerine döndürerek kaplama yaptıkları polisülfon tabaka yüzeyine arayüzey polimerizasyonu ile *di(2-etilhekzil)fosforik asit* (DEHPA) immobilize ederek hazırladıkları aktive edilmiş kompozit membran (ACM) ile Cr(III)'e karşı seçimli taşınım yaptığını görmüşlerdir. Bir başka çalışmada ise Arslan ve ark., 2009b, arayüzey polimerizasyonu ile polisülfon destek üzerine Cyanex 923'ün immobilizasyonu ile hazırladıkları ACM'ler ile Cr(VI)'nın seçimli taşınımını gerçekleştirmişlerdir. Destekli sıvı membranların (SLM) yerine uzun süreli ayırım proseslerinde etkin kullanıma sahip olduğunu ve hazırlanan ACM'lerin tekrarlanabilir etkin taşınım yapabildiğini göstermişlerdir. Daha sonraki çalışmalarında Tor ve ark., 2009; *di(2-etilhekzil)fosforik asit* (DEHPA) kullanarak hazırladıkları polimer içeren membran (PIM) ile Cr(III) taşınımını gerçekleştirmişlerdir. Hazırlanan PIM'lar aynı deney şartlarında destekli sıvı membran (SLM) ve aktive edilmiş kompozit membranlara (ACM) göre Cr(III) akışı daha düşük olmuştur. Ancak, PIM'ların taşıma işleminde kullanımı destekli sıvı membranlara kıyasla uzun süre

kararlı halde kalması, taşımayı yüksek seçicilikte hızlı bir şekilde sağlaması, kullanım ve hazırlama kolaylığına sahip olması gibi avantajları olduğu görülmüştür.

Disiklohekzan-18-crown-6 ile emülsiyon sıvı membran (ELM) hazırlanarak Zn(II) aşırısında Cd(II) için ve Hg(II) için seçimli çalışmalar yapılmıştır (Izatt ve ark., 1986). Cho ve ark., (1991, 1995) diazo-18-crown-6 (DA18C6) ile hazırladıkları ELM ile 0.4 M'lık SCN^- sulu çözeltisinde Cd^{+2} taşımınını gerçekleştirmişlerdir. Dadfarnia ve Shamsipur, (1992) DA18C6 ve palmitik asit ile yığın sıvı membran (BLM) hazırlayarak %1'lik Cd(II) ve Zn(II) taşınımını gerçekleştirmişlerdir. Selüloz triasetat içeren PIM dibenzo-18-crown-6, hekzathia-18-crown-6, diaza-18-crown-6 ve hekzaaza-18-crown-6 ile Gherrou ve ark., (2001, 2004, 2005) araştırmalar yapmışlardır. 18-crown-6'nın Pb(II), Cd(II) ve Zn(II)'ya oldukça seçimlilik sağlamıştır.

Kaliks-crown eterler ile metal iyonlarının seçimli ayırımı ile birkaç yayın mevcuttur. Kim ve ark., (2001) alkali metal katyonlar için kaliks crown eterleri PIM ve SLM çalışmıştır. Diğer alkali metal katyonları yanında sezyum katyonuna karşı kaliks-crown-6'nın seçimli olduğunu göstermiştir. Hazırlanan PIM'lar SLM'lere göre daha hızlı transport yapmıştır. Levitskaia ve ark., (2002) iyon taşıyıcı olarak kaliks[4]aren-crown-6 ve kaliks[4]arenbiscrown-6 ile sezyum iyonlarını taşımayı başarmıştır. Ulewicz ve ark., (2005) iyon taşıyıcı olarak kaliks[4]-crown-6'nın türevleri ile PIM hazırlayarak, sulu nitrat çözeltilerinden Zn(II), Cd(II) ve Pb(II)'nun yarışmalı taşınımını araştırmışlardır. Kaliks[4]-crown-6 molekülüne bağlanan (-OH, -OMe) gruplarının PIM boyunca Zn(II), Cd(II) ve Pb(II)'nun taşınımında etkili ve seçimli olduğu bulunmuştur. Bu seçimlilik Pb(II)/Zn(II) ve Cd(II)/Zn(II) nun alıcı fazdaki nitrik asit konsantrasyonu artmasıyla azaldığı tespit edilmiştir. Metal iyonlarının taşınımındaki seçimlilik membran içindeki taşıyıcı konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak çalışılmalıdır. Ulewicz ve Walkowiak, (2006) yaptıkları çalışmada iyon transferinin etkili ve seçimli olabilmesinde iyonize olabilen eter türevlerinin membran yapısına modifikasyonunun olması gerektiğini savunmuşlardır. Destek olarak selüloz triasetat, plastikleştirici olarak o-nitrofenil pentil eter ve iyon taşıyıcı olarak proton iyonlaştırabilen lariat eter türevleri içeren PIM'leri alıcı konsantrasyonu 0.001 M nitrat çözeltisinden Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) yarışmalı taşınımını çalışmışlardır. Membran içerisindeki taşıyıcı konsantrasyonunun artmasıyla Pb(II)/Zn(II) ve Cd(II)/Zn(II) seçimlilik etkisi azalmıştır. Sgarlata ve ark., (2008) polimer içeren membranlarla (PIM) ağır metal ayırımı adlı makalede taşıyıcı olarak kaliks[4]aren kullanılarak yüksek seçimlilikte Hg(II) taşınımı yapılmıştır. Besleme çözeltisi asidik Cd(II), Hg(II) ve Pb(II)'ın $NaNO_3$ konsantrasyonu

yüksek çözeltisi içinde iken, alıcı faz olarak EDTA içeren çözelti kullanılmıştır. Alıcı faz içerisinde EDTA membrandan metalleri ayırmak için kullanılmıştır.

Önerilen projede ise; farklı makrosiklik yapıdaki kaliks[4]arenlerin Schiff bazı türevleri sentezlenecek ve bir plastikleştirici [2-nitrofeniloktileter (2-NPOE)] ile organik taşıyıcının [kaliks[4]arenlerin Schiff bazı türevlerinin] polimer matriksi içinde [sellüloz triasetat (CTA)] homojen bir şekilde dağıtılmasıyla PIM'lar hazırlanacaktır. Literatür araştırmasından da görüldüğü gibi kullanım ve hazırlama kolaylığına sahip olması, taşıma işleminde kullanımı destekli sıvı membranlara kıyasla uzun süre kararlı halde kalması, taşımayı yüksek seçicilikte hızlı bir şekilde sağlamasından dolayı PIM hazırlamak avantajlı olduğu görülmektedir. Taşıyıcı olarak kaliks[4]arenlerin Schiff bazı türevleri ile Cr(VI) için seçimli olabilen PIM'lar literatüre göre daha önce hazırlanmamıştır. Aynı zamanda hazırlanan PIM'lar ile yapılan çalışmalar laboratuvar ölçeğinde kalınmıştır, pilot sistemde literatüre göre daha önce çalışılmamıştır. Sunulan çalışma ile hazırlanan PIM'lar laboratuvar ölçeğinden pilot sisteme uygulama imkanı bulacaktır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihazlar

Tez çalışması süresince kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan cihazlar ve kullanım amacı

Adı / Modeli	**Kullanım Amacı**
Contra AA 300 alevli atomik absorpsiyon spektrometresi / Analytic Jena	Metallerin tayin edilmesi amacıyla kullanılmıştır.
Manyetik karıştırıcı/WiseStir	Çözelti hazırlama ve pH ayarlama sırasında karıştırma amaçlı kullanılmıştır.
pH metre / Thermo Orion 420A+ marka cam elektrot	Deneylerde kullanılan çözeltinin pH ölçümleri için kullanılmıştır.
Deiyonize ultra-saf su cihazı / Elga	Saf su elde etmek için kullanılmıştır.
Analitik terazi / ANT marka	Tartımlar 0,0001 g duyarlıktaki analitik terazide yapılmıştır.
Mikropipet / Brand marka	100-1000 µL ve 10-100 µL ayarlanabilen mikropipetler, çözelti hazırlama ve aktarma işlemlerinde kullanılmıştır.
Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) / Nanosurf Easy Scan ve Veeco diCaliber	AFM ile membranların yüzey yapıları görüntülenmiştir.
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) / ZEISS EVO-LS10 (ZEISS)	SEM ile membranların yüzey yapıları görüntülenmiştir.
Infread Spektroskopi / Perkin Elmer 100 FT-IR, ATR	FT-IR ile membranların yüzey yapıları belirlenmiştir.
Yüzey temas açısı / CAM 200(KSV Instrument)	Membranların hidrofilik bir yüzeye sahip olup olmadıkları su ile temas açılarının ölçülmesi ile tesbit edilecektir.
Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) (Varian 400 mHz, ABD)	Sentezlenen maddenin karakterizasyonu yapılmıştır.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

PIM yapımında çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kullanılan Kimyasal Maddeler	**Temin Edildiği Firma**	**Saflık Derecesi**
Potasyum klorür (KCl)	Merck	Pure
Sodyum hidroksit (NaOH)	Merck	Pellets pure
Selüloz triasetat (CTA)	Merck	Pure
2-nitrofenil oktil eter ($C_{11}H_{15}NO_3$)	Fluka	Selectophore
Hidroklorik asit (HCl)	Merck	%37
Diklormetan	Merck	Pure
Potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$)	Merck	Pure
Kadmiyum nitrat tetrahidrat ($Cd(NO_3)_2.4\ H_2O$)	Sigma-Aldrich	Pure
Bakır (II) nitrat trihidrat ($Cu(NO_3)_2.3H_2O$)	Merck	Pure
Nikel nitrat hekzahidrat ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$)	Merck	Pure
Nitrik Asit	Merck	%65
Asetonitril	Merck	%99,9
Metil iyodür	Merck	Pure
Hekzametiltetraamin	Merck	Pure
Trifloroasetikasit	Merck	Pure
Siklopentilamin	Merck	Pure

3.3. Metal Çözeltilerin Hazırlanması

Taşıma denemelerinde kullanmak üzere Cr(VI) iyonunun çeşitli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerden bilinen miktarlarda iyon içeren numuneler hazırlanmıştır. Kullanılan Cr(VI) stok çözeltisi derişimi 1.10^{-4} M olacak şekilde hazırlanmıştır. Katılardan gerekli miktarlarda alınıp az miktar suda çözüldükten sonra 1 mL derişik HNO_3 (%65'lik) ilave edilmiştir. Daha sonra son hacim 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler kullanılıncaya kadar +4ºC'de buzdolabında saklanmıştır. Ara stok çözeltileri, bu stok çözeltilerden hazırlanarak elde edilmiştir.

3.4. İmin Grubu Bulunduran Kaliks[4]aren Schiff Bazı Türevinin Sentezlenmesi

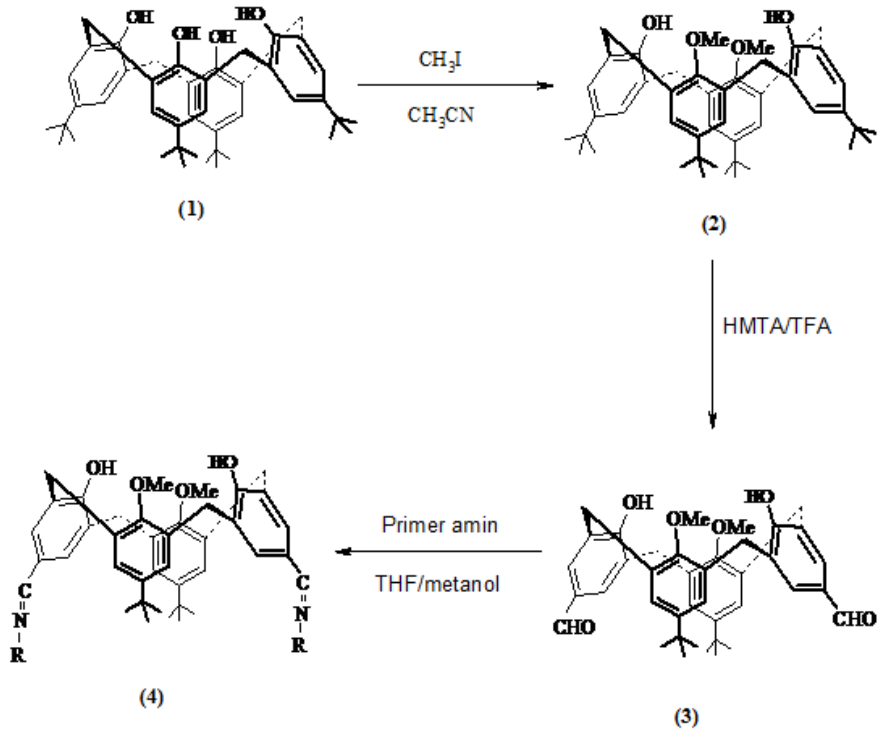
Yaptığımız çalışmalar ve literatürdeki bilgiler doğrultusunda imin grubu bulunduran bileşiklerin kromat anyon taşımadaki rolünün büyük olduğu görülmektedir. Sentez çalışmalarında, Doç.Dr. Aydan YILMAZ ve Yüksek Lisans Öğrencisi Ural U. DEMİREL tarafından literatürde (Gutsche ve Iqbal, 1990) belirtilen metoda göre 5,11,17,23-tetra-*ter*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren **(1)** sentezlendikten sonra, bu bileşik asetonitrilin çözücü olduğu ortamda metil iyodür ile tepkimeye sokularak *p*-*ter*-bütilkaliks[4]arenin dimetoksi türevi **(2)** sentezlenecektir (Collins ve ark., 1991). Daha sonra kaliksarenin *p*-dialdehit türevini oluşturmak amacıyla elde edilen bileşik **(2)**, hekzametilentetraamin ve triflorasetik asit ile etkileştirilerek 5,17,di-*ter*-bütil-11,23-diformil-26,28-dimetoksikaliks[4]aren-25,27-diol **(3)** sentezlenecektir. Daha sonra **3** numaralı bileşik uygun primer aminle (siklopentilamin) tepkimeye sokularak p-*ter*-bütilkaliks[4]arenin imin türevlerine **(4)** dönüştürülecektir (**Şekil 3.1.**).

3.5. Sentezlenen Bileşiğin Kimyasal Karekterizasyonu

Hazırlanan kaliksarenlerin karakterizasyonunda; Elemental Analiz (Perkin Elmer Model 240, ABD), Infread Spektroskopi (Perkin Elmer 100 FT-IR, ATR, ABD), Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) (Varian 400 mHz, ABD) ile ölçülecektir.

3.6. Cr(VI) İyonu İçin Ekstraksiyon Sabitinin Belirlenmesi

Membran yapısında taşıyıcı tabaka olarak kullanılacak ekstraktantların (sentezlenmiş kaliksaren türevi) Cr(VI) iyonu için ekstraksiyon sabitinin belirlenmesi için yapılacaktır. Kaliksarenlerin farklı pH'larda Cr(VI) iyonu gibi metaller için ekstraksiyon yüzdesi sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile tespit edilecektir. Ekstraksiyon çalışmaları, eşit hacimde (10'ar mL) su fazı ve organik fazın 200 rpm hızda 1 saat süre ile yatay çalkalayıcıda birbiri ile temas ettirilmesi ile gerçekleştirilecektir. Su fazı, sırasıyla 10^{-3} M metal iyonu ihtiva edecek şekilde hazırlanacaktır. Organik faz ise farklı konsantrasyonlarda hazırlanacak (0,1 M gibi) kaliksaren içeren karbon tetraklorür, kloroform ve diklorometan gibi farklı çözücülere karşı denemeler yapılacaktır. Denemelerde su fazının pH değeri ayarlanacaktır. Söz konusu metaller için ekstraksiyon yüzdesi, ekstraksiyon öncesi ve sonrasında su fazındaki metal konsantrasyonu Sürekli Işın Kaynaklı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (Continum Source Atomic Absorption Spektroscopi) (Contr AA 300, Analytik Jena) ile tayini sonucunda belirlenecektir.



Şekil 3.1. Kaliksaren ve Schiff bazı türevlerinin sentez şeması [R: siklopentilamin]

3.7. Farklı Metotlar Kullanarak Membranların Hazırlanması

3.7.1. PIM'lerin hazırlanması

PIM (Polimer İçeren Membran)'lar, bir plastikleştirici ve organik taşıyıcının polimer matriksi içinde homojen bir şekilde dağıtılmasıyla hazırlanmaktadır. Belirlenen ekstraktantların (kaliksarenlerin) farklı konsantrasyonlarına sahip polimer tabakasının içinde homojen şekilde çözülmesi ile PIM'lar hazırlanacaktır (Kebiche-Senhadji ve ark., 2008).

200 mg sellüloz triasetat (CTA) 20 mL diklorometan ile oda sıcaklığında çözünür. 0,3 mL 2-nitrofeniloktileter (2-NPOE) 5mL diklorometanda çözüldükten sonra ilave edilir. Homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra taşıyıcı kaliksarenler bu çözeltinin içine ilave edilerek 30 dakika homojen bir çözelti elde edinceye kadar karıştırılır. 5 mm'lik petri kaplarına dökülerek, çözücünün buharlaşması için 1-2 gün bekletilecektir. Soğuk su içine daldırılarak petri kabından membranın ayrılması sağlanır. 2 saat su içinde bırakılarak membran yüzeyindeki kalabilecek atık çözücü temizlenir ve memran taşıma denemeleri için su içinde saklanır (Tor ve ark., 2009; Yılmaz ve ark., 2011).

3.7.2. BLM'ın hazırlanması

Taşıma denemelerinde kullanılacak olan sıvı membran için taşıyıcı madde 50 mL diklormetanda çözülecek ve Şekil 3.3.'de şematik olarak gösterilen düzeneğe alınacaktır. Organik faz sulu fazdan daha yoğun olduğu için, 40'ar mL'lik besleme ve alıcı fazlar üst tarafta organik membran fazı ise alt kısımda olacaktır. Bu sayede membran fazı hem besleme hem de alıcı fazla temas halinde olacaktır.

3.7.3. SLM'ın hazırlanması

Ticari bir destek membran kullanarak (Celgard 2500) taşıyıcının (kaliks[4]aren) organik çözücülerde çözülerek 24 saat emdirilmesi ile hazırlanacaktır. Kullanılmadan önce 10 dakika organik çözücüleri membran yüzeyinden temizlemek amacıyla suda bekletilecektir (Arslan ve ark.,2009; Tor ve ark., 2009).

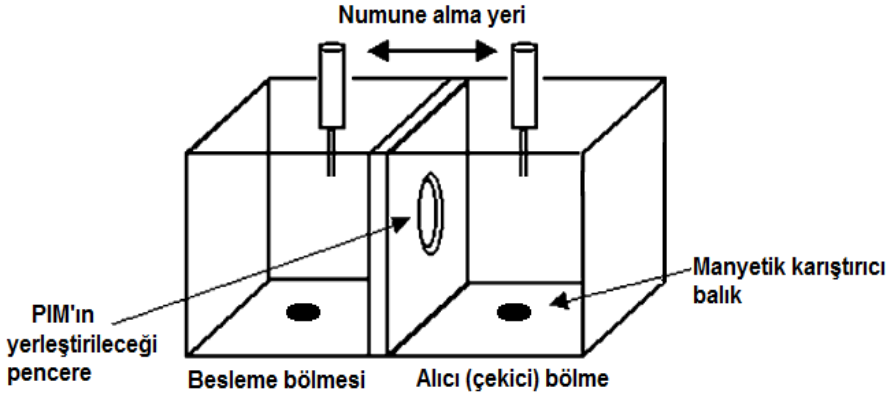
3.8. Membran Karakterizasyonu

Hazırlanan PIM'ların yüzey karakterizasyonları FTIR, AFM kullanılarak ve yüzey temas açılarının ölçümü yapılarak gerçekleştirilecektir. AFM ile membranların yüzey yapıları, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Veeco diCaliber model cihaz ile tapping modda 2 kHz tarama hızında silikon nitril uçlar ile incelenecektir. Ayrıca Taramalı Elektron mikroskobu (SEM) ZEISS EVO/ LS10 model cihaz ile membranların yüzey yapıları belirlenecektir. PIM yüzeylerinin Infread Spektroskopi, Perkin Elmer 100 FT-IR, ATR cihaz kullanılarak elde edilecektir. Elde edilen membranların hidrofilik bir yüzeye sahip olup olmadıkları su ile temas açılarının ölçülmesi ile tespit edilecektir. Hazırlanan membranların temas açıları mikro-damla metodu kullanılarak 4 μL'lik su damlası, 10 μL'lik şırınga yardımı ile membran yüzeyine bırakılmış ve temas açısı CAM 200 (KSV Instrument) model cihaz ile belirlenecektir.

3.9. Taşıma Çalışmaları

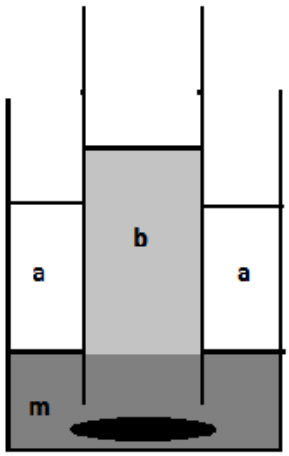
Daha önceki taşıma çalışmalarında kullandığımız literatüre göre planlanan düzenek PIM için (Arslan ve ark., 2009a, 2009b; Tor ve ark., 2009) Şekil 3.2.'deki gibi Cr(VI) taşıma deneylerinde kullanılacaktır. Düzenek 40 mL kapasiteli teflondan imal edilen birbirinden ayrılabilir-takılabilir iki bölmeden oluşmaktadır. Bölmelerden bir tanesi Cr(VI) çözeltisinin bulunacağı besleme bölmesi, diğeri ise Cr(VI)'yı membran yapısından çekecek çözeltinin (alıcı çözeltisi: metal taşımalarında genellikle değişik konsantrasyonlarda HCl kullanılmaktadır) bulunduğu çekici yada alıcı faz bölmesidir. Düzenekte, besleme ve alıcı bölmeler arasına PIM'ın yerleştirileceği bir pencere bulunmaktadır. Hazırlanan membranların çapıda dikkate alınarak, pencerenin çapının ≈3 cm olması planlanmıştır. Membran uygun contalar yardımıyla iki bölme arasına yerleştirildikten sonra vidalar yardımıyla besleme ve alıcı bölmeleri birbirine tutturulacak ve bu şekilde sızdırma olmayacaktır. Düzenekte, her iki bölmenin üzerinde, numune alımı ve pH ölçüm yeri bulunmaktadır. Düzenek manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilerek, deneylerde hem besleme çözeltisinin hem de alıcı çözeltinin homojen bir şekilde karışması sağlanacaktır. PIM için; taşıma denemelerinde hem besleme çözeltisi hem de alıcı çözelti 200 rpm sabit hızda karıştırılacaktır. Her 30 dakikada hem besleme

hem de alıcı çözeltilerinden 1 mL'lik numuneler alınarak ve Contr AA 300 model (Analytikjena) atomik absorpsiyon spektrometresinde ölçümler yapılacaktır. Diğer metallerin taşımaya etkisini incelemek için yapılan denemeler, Cu(II), Ni(II), Cd(II) gibi metallere karşı seçimli tayinleri yine aynı AAS sisteminde gerçekleştirilecektir.



Şekil 3.2. Taşıma deneylerinde kullanılacak düzenek

BLM için; taşıma denemeleri Şekil 3.3.'de silindirik 5 cm cam hücre içine 3 cm'lik cam boru yerleştirilerek (iki sulu fazı cam boru ile ayırarak) standart yığın sıvı membran düzeneği kullanılacaktır (Tor ve ark., 2009).



Şekil. 3.3. Yığın sıvı membranlarda kullanılacak düzenek (m: membran fazı; a:alıcı fazı; b: besleme fazı)

Geçirgenlik katsayısı (*P*), incelenen parametrelerin (Kaliksaren konsantrasyonu, Cr(VI) konsantrasyonu ve HCl konsantrasyonu) taşıma üzerine olan etkisini belirlemek için hesaplanacaktır (Danesi, 1984).

$$P = \frac{dC}{C} \cdot \frac{1}{dt} \cdot \frac{V}{A} \qquad (1)$$

Eşitlik (1)'in integrali alınarak Eşitlik (2) elde edilmiştir.

$$\ln \frac{C_o}{C_t} = \frac{A}{V} \cdot P \cdot t \qquad (2)$$

Burada, *P*, geçirgenlik katsayısı (m/s), C_o ve C_t başlangıçta ve *t* anında besleme çözeltisindeki Cr(VI) konsantrasyonu, *A* membran yüzey alanı (cm^2), *V* ise çözelti hacmi (mL)'dir.

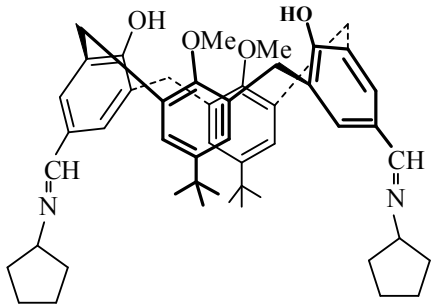
3.10. Membranların Atık Su Numunesine Uygulanabilirliliği

Gerçek su numunesi olarak; Konya organize atık suyunun membranlara uygulanıp uygulanmadığı araştırılacaktır. Atık su örneğinin kimyasal karakterizasyonları yapılarak, hazırlanan membranlara uygulanacaktır. Böylece doğal sularda bulunması muhtemel NO_3^-, CO_3^{2-}, Cl^-, F^-, gibi anyonların Ca^{2+}, Mg^{2+} gibi katyonlar ve ağır metallerin kromat giderilebilme performansına etkileri incelenecektir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Fonksiyonel Gurup İçeren Kaliks[4]aren Schiff Bazı Türevinin Sentezlenmesi

Şekil 3.1.'de verildiği gibi kaliks[4]aren Schiff bazı türevi sentezlenmiştir. Şekil 3.1.'de (3) numaralı bileşik 5,17,Di-*ter*-bütil-11,23-diformil-26,28-dimetoksikaliks[4]aren-25,27-diol sentezlendikten sonra siklopentil amin ile etkinleştirilerek Şekil 4.1.'de yapısı görülmekte olan bileşik sentezlenmiştir.



Şekil 4.1. Kaliks[4]aren Schiff bazı türevi

4.2. Sentezlenen Bileşiğin Karekterizasyonu

Bileşik %75 verimle elde edildi. E.n: 254-258 ^{o}C . IR(KBr): 1638 cm^{-1}(C=N). ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 0,97 (s, 18H, Bu^{t}), 1,58-1,92 (m, 16H, -CH_2CH_2 CH_2CH_2 -), 3,44 (d, 4H, *J*=13,3Hz, ArCH_2Ar), 3,64-3,76(m, 2H, -N-CH), 3,95 (s, 6H, OCH_3), 4,25 (d, 4H, *J*=13,3Hz, ArCH_2Ar), 6,83 (s, 4H, ArH), 7,26 (s, 4H, ArH), 7,69 (s, 2H, OH), 8,16 (s, 2H, -N=CH). Anal. Hesaplanan: $C_{50}H_{62}O_4N_2$: C, 79,57; H, 8,22; N, 3,71 %. Bulunan: C, 79,25; H, 8,10; N, 3,52 %. Sentezlenen Bileşiğe ait ^{1}H-NMR Spektrumu EK olarak verilmiştir.

4.3.Cr(VI) İyonu İçin Ekstraksiyon Sabitlerinin Belirlenmesi

Dikromat anyon tayinleri için organik bileşiğin (1x10^{-3} M) diklormetandaki çözeltisi hazırlandı. $Na_2Cr_2O_7$ (1x10^{-4} M) 'ın sulu çözeltileri sırasıyla pH=1,5; 2,5; 3,5 ve 4,5 (0,01 M KOH / HCl ile ayarlanarak) 'ta hazırlanmıştır. Bu çalışmada sentezlenen

bileşik ile $Na_2Cr_2O_7$ arasında yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışması sonuçları Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Bileşik ile dikromat iyonlarının ekstraksiyon (%) değerleri

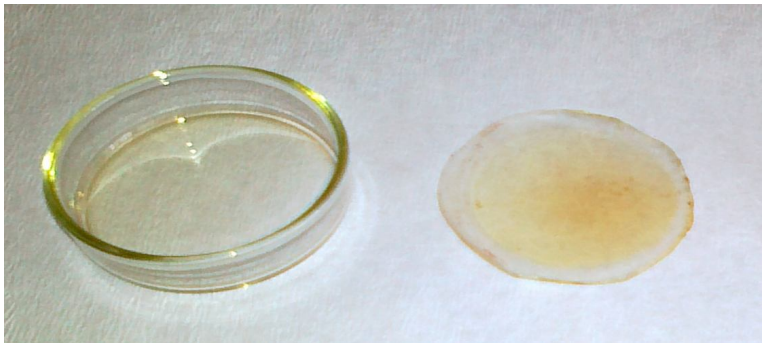
pH	1,5	2,5	3,5	4,5
% Ekstraksiyon	86,28	44,91	0,00	0,00

Sulu faz, [metal dikromat] = $1x10^{-4}$ M; organik faz, [ligand]= $1x10^{-3}$ M 25^0C'de 1 saat.
%E=[Başlangıçtaki sulu fazdaki dikromat anyon konsantrasyonu – ekstraksiyon sonunda sulu fazdaki dikromat anyon konsantrasyonu / Başlangıçta sulu fazdaki dikromat anyon konsantrasyonu] ×100

4.4. Farklı Metotlar Kullanarak Membranların Hazırlanması

4.4.1. PIM'lerin hazırlanması

Şekil 4.2.'de hazırlanan PIM'lerin genel bir görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.2. Hazırlanan PIM'ların genel görüntüsü

4.4.2. BLM'nin Hazırlanması

Şekil 3.3.'de BLM için hazırlanan düzenek kullanılacaktır.

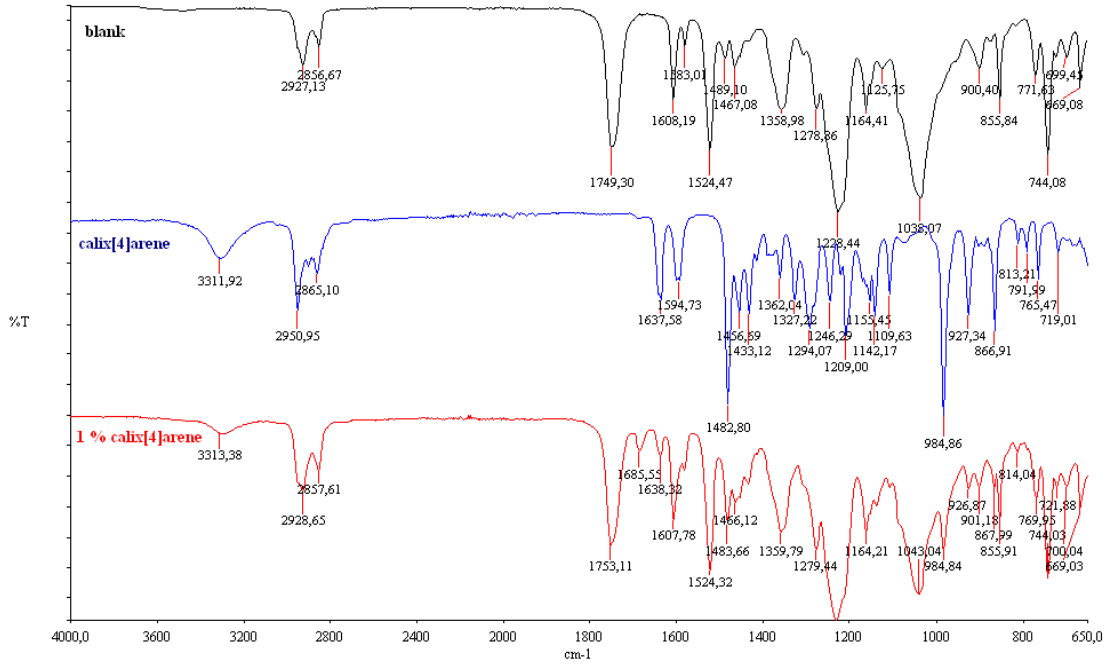
4.4.3. SLM'lerin Hazırlanması

Ticari bir destek membran kullanarak (Celgard 2500) taşıyıcının (kaliks[4]aren) organik çözücülerde çözülerek 24 saat emdirilmesi ile hazırlanmıştır. Ancak, membran hazırlama işlemleri sırasındaki "*çözücü-kaliksaren*" ve "*çözücü-destekli sıvı membran*" arasındaki etkileşimlerden dolayı istenilen SLM'ler elde edilememiştir.

4.5. PIM'lerin Karakterizasyonu

Hazırlanan PIM'lerin karakterizasyonları FTIR, AFM, SEM kullanılarak ve yüzey temas açılarının ölçümü yapılarak gerçekleştirilmiştir.

Membranların FT-IR spektrumları benzer yapılar içerdiği için benzer görünümlüdür (Şekil 4.3.). Kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi ve %0,5'lik kaliks[4]arenin Schiff bazı türevini içeren PIM'in IR spektrumları karşılaştırıldığında kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi ve hazırlanan PIM (3313 cm^{-1}), karakteristik OH^- adsorpsiyon piki membran içinde görülmektedir.



Şekil 4.3. (CTA) Blank membran, **(kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi)** taşıyıcı maddenin, **(% 1'lik kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi)** kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi ile hazırlanan PIM yüzeylerine ait FT-IR spektrumları

Blank membrana ait FT-IR spektrumunda 1749 cm^{-1} C=O grubuna ait titreşim piki görülmektedir. 1228 ve 1038 cm^{-1}'deki bantlar C-O tekli bağların gerilmesine ait piklerdir. 2857 ve 2927 cm^{-1} C-H bağlarına ait bantlar 1359, 1467 ve 1524 cm^{-1} sırasıyla C-N, $-CH_3$ ve NO_2 gruplarına ait bantlardır.

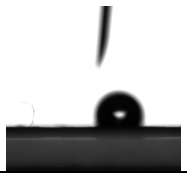
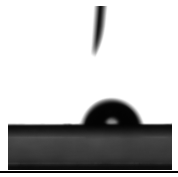
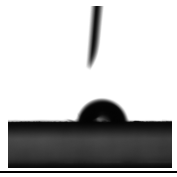
Kaliksarenlerin IR spektrumları incelendiğinde ise parmak izi bölgeleri (900-1500 cm^{-1}) aynıdır. Ayrıca fenolik –OH gruplarına ait 3312-3313 cm^{-1} de titreşim bandı gözlenir. Kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi ile hazırlanan PIM'in 866 ve 765 cm^{-1} piki PIM içindeki C-H titreşimlerine aittir, ki bu pik belirli (1638, 1595, 1483, 1456 cm^{-1}) ve

(866, 765 cm^{-1}) kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi içindeki değişimleri göstermektedir. 1638 cm^{-1} pik kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi içindeki kompleksin C=N pikine aittir. Sap, 2009'daki tez çalışmasında siklohekzilamin ile hazırlanan 9 no'lu bileşikle uyum halindedir.

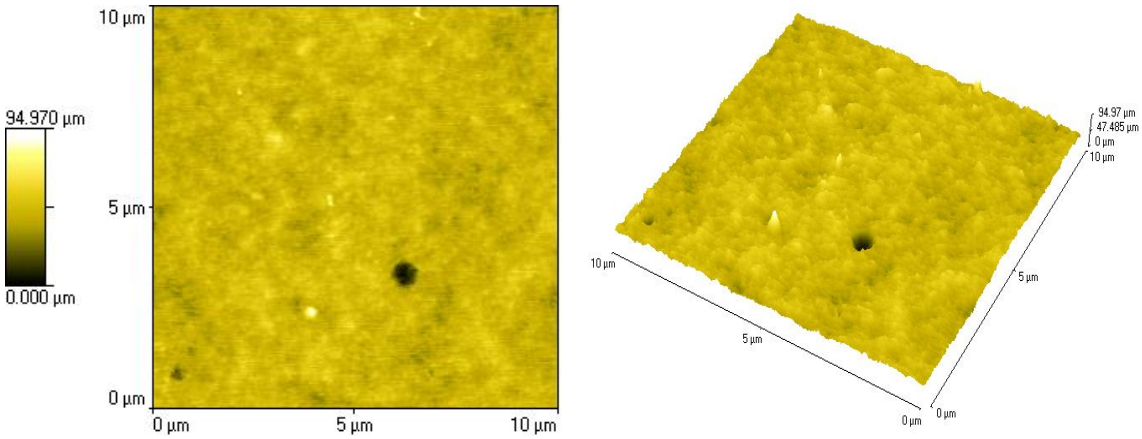
Hazırlanan blank membranın yüzey yapılarına ait AFM ve SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.4. ve Şekil 4.6.; hazırlanan PIM'lerin yüzey yapılarına ait AFM ve SEM görüntüleri ise Şekil 4.5. ve Şekil 4.7.'de verilmiştir. Blank membrana göre kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi içeren PIM'lerin yüzeyindeki boşlukların dolduğu, yüzeylerdeki ortalama kabartı (roughness) yüksekliklerinin azalmasından da anlaşılmaktadır (Şekil 4.5.). Bu değerler, blank membran için ortalama 0,0183 µm iken % 0,5'lık kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi ile hazırlanan PIM için ortalama 0,0671 µm olarak tespit edilmiştir. Yine blank membranın yüzeyindeki boşlukların kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi ile kaplanması sonucu dolduğu ve PIM'lerin daha kompakt bir yüzeye sahip olduğu SEM görüntülerinde de anlaşılmaktadır (Şekil 4.7.).

Elde edilen membranların hidrofilik bir yüzeye sahip olup olmadıkları su ile temas açılarının ölçülmesi ile tespit edilecektir (Yılmaz ve ark., 2011; Tor ve ark., 2009). Yüzey temas açıları ile ilgili sonuçlar Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı konsantrasyonlarda kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi ile hazırlanan PIM'lerin yüzey temas açıları ve ölçüm görüntüleri

Membran	Blank	% 0,5'lik	% 1,0'lik	% 2,0'lik	% 4,0'lik
Yüzey temas açısı (°), (*n*=4)	57,4 ±1,0	100,2 ±0,6	61,9 ±1,3	68,0 ±1,6	78,4 ±0,3
Ölçüm görüntüleri					

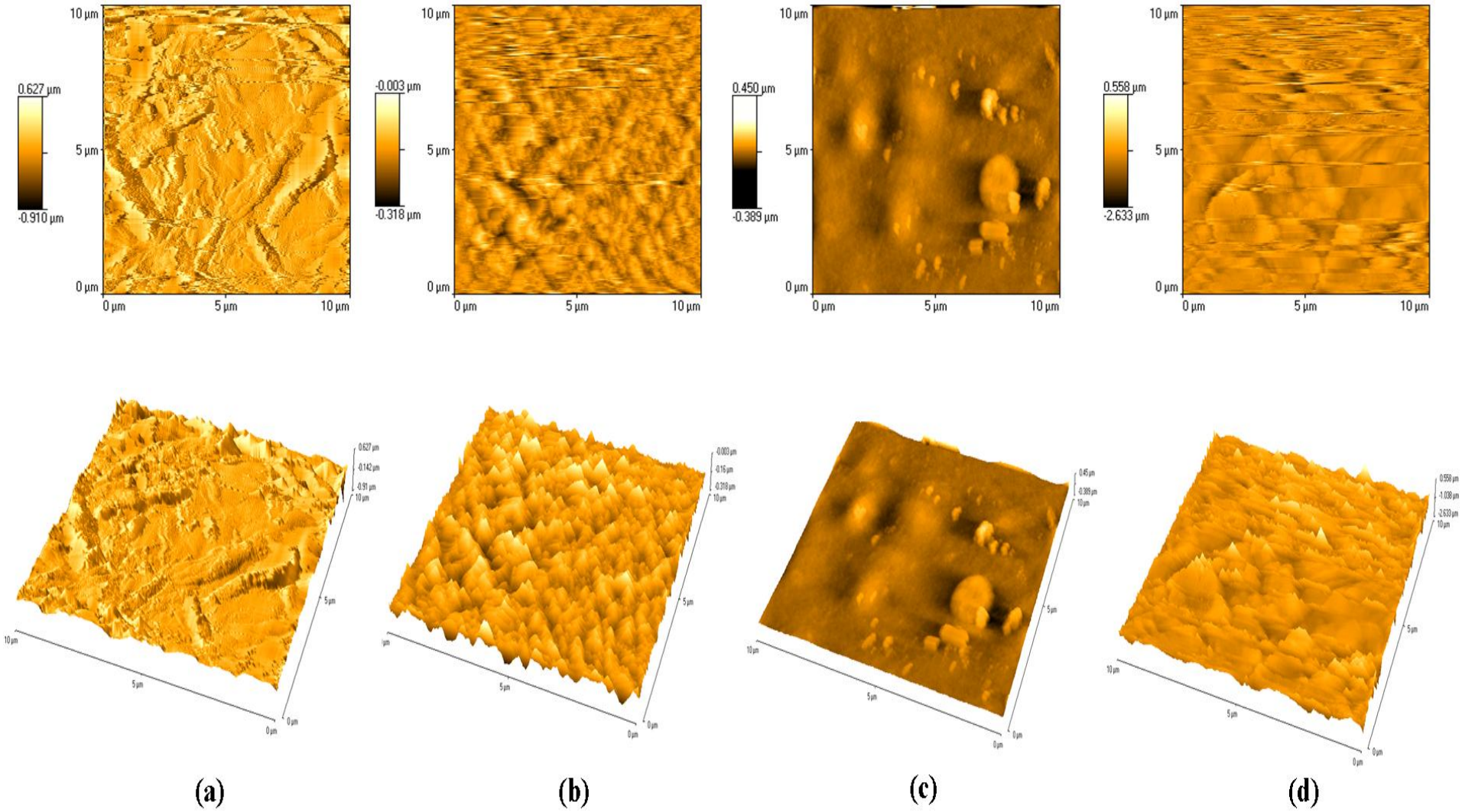
Çizelge 4.2.'den de görüleceği gibi, kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi içermeyen blank membranın yüzey teması acısı kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi içeren membranlara göre daha büyüktür. Ayrıca, hazırlanan PIM ile kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi yüzeye kaplandıkça yüzey teması azalmakta, yani yüzey daha hidrofilik bir yapıya kavuşmaktadır. Elde edilen sonuçlar, Tor ve ark. (2009)'ın ve Yılmaz ve ark. (2011)'ın yapmış oldukları çalışma ile uyumludur.



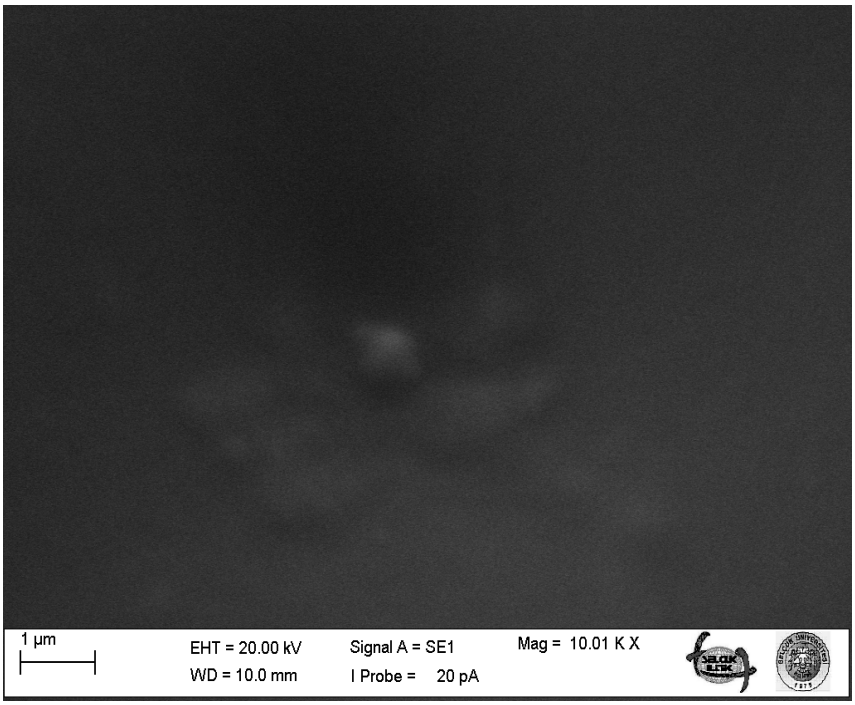
Şekil 4.4. Blank membran için PIM yüzeylerine ait AFM görüntüsü

4.6. Taşıma Çalışmaları

Cr(VI) taşıma deneylerinde kullanılan düzeneklerin Şekil 4.8.'de genel bir görüntüsü verilmiştir. PIM için (Şekil 4.8.a); Düzenek 40 mL kapasiteli teflondan imal edilen birbirinden ayrılabilir-takılabilir iki bölmeden oluşmaktadır. Bölmelerden bir tanesi Cr(VI) çözeltisinin bulunacağı besleme bölmesi, diğeri ise Cr(VI)'yı membran yapısından çekecek çözeltinin bulunduğu çekici ya da alıcı faz bölmesidir. Düzenekte, besleme ve alıcı bölmeler arasına PIM'ın yerleştirileceği bir pencere bulunmaktadır. Hazırlanan membranların çaplarını da dikkate alınarak, pencerenin çapının 3 cm olması planlanmıştır. Membran uygun contalar yardımıyla iki bölme arasına yerleştirildikten sonra vidalar yardımıyla besleme ve alıcı bölmeleri birbirine tutturulacak ve bu şekilde sızdırma olmayacaktır. Düzenekte, her iki bölmenin üzerinde, numune alımı ve pH ölçüm yeri bulunmaktadır. Düzenekte manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilerek, deneylerde hem besleme çözeltisinin hem de alıcı çözeltisinin homojen bir şekilde karışması sağlanacaktır.



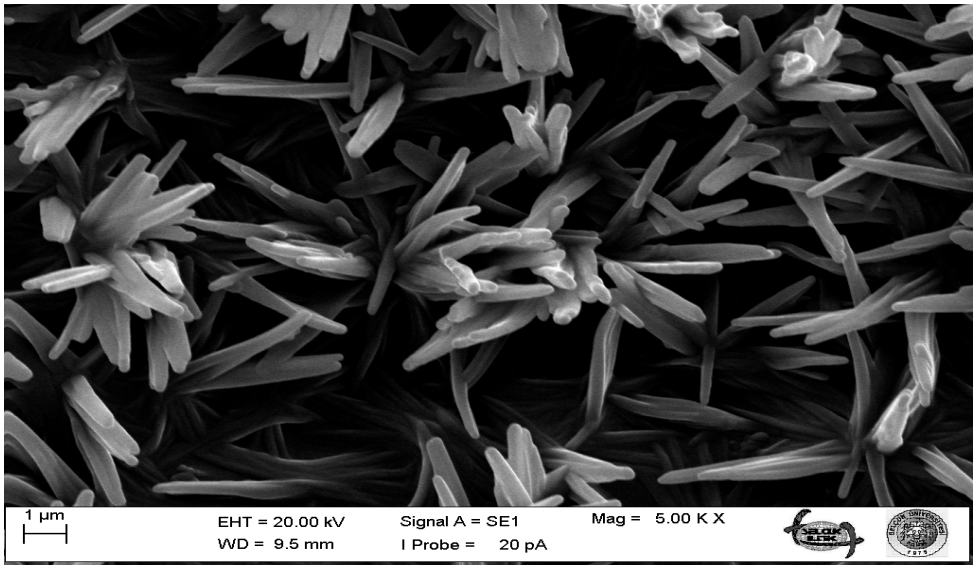
Şekil 4.5. (a) % 0,5; (b) 1,0; (c) 2,0 ve (d) 4,0'lük Kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi ile hazırlanan PIM yüzeylerine ait AFM görüntüleri



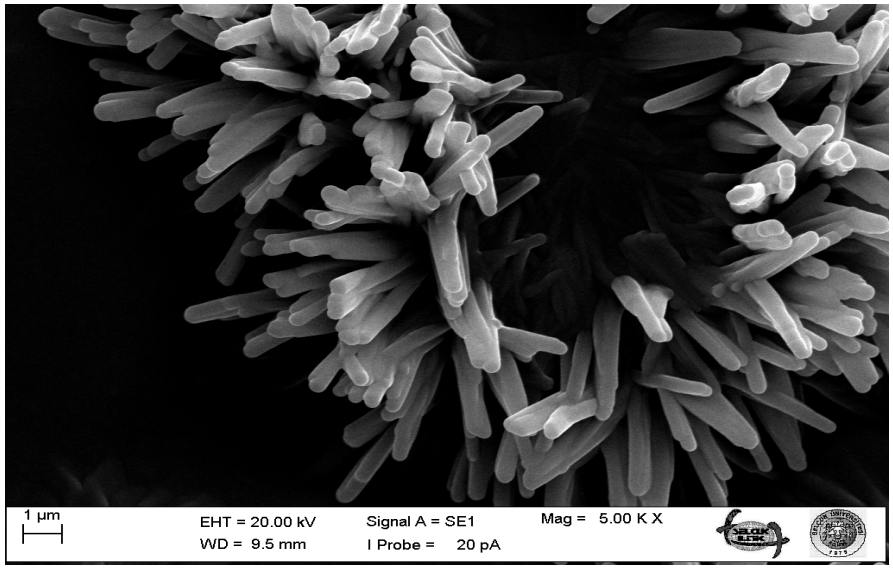
Şekil 4.6. PIM için hazırlanan blank membrana ait SEM görüntüsü

BLM için (Şekil 4.8.b); Düzenek 150 mL kapasiteli camdan imal edilen kap içine orta boşluğuna gelecek şekilde spora silindirik 3 cm'lik cam boru yerleştirilmiştir. Cam kabın içine yerleştirilen 50 mL'lik membran fazı ile silindirik cam borunun teması sağlanacak şekilde manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmelidir. Silindirik cam borunun içi besleme fazı; dış kısmı ise alıcı fazı olacak şekilde sıvı yüzeylerini bozmadan aynı anda 40 mL ilave edilecek şekilde ki düzenek hazırlanmıştır. Deneylerde memran fazının hem besleme çözeltisi hem de alıcı çözelti ile teması sağlanacaktır.

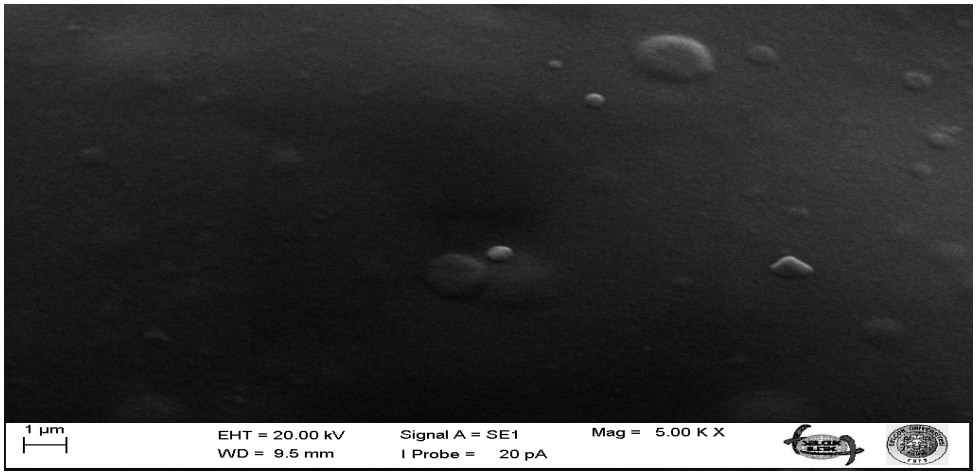
Taşıma denemelerinden belli zaman aralıklarında hem besleme hem de alıcı çözeltilerden belli hacimlerde numuneler alınarak ve Sürekli Işın Kaynaklı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (Continum Source Atomik Absorption Spektroscopi) (Contr AA 300, Analytik Jena) ile metal ölçümleri yapılacaktır. Diğer metallerin taşımaya etkisini incelemek için yapılan denemeler, Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) gibi metallere karşı seçimli tayinleri yine aynı AAS sisteminde gerçekleştirilecektir.



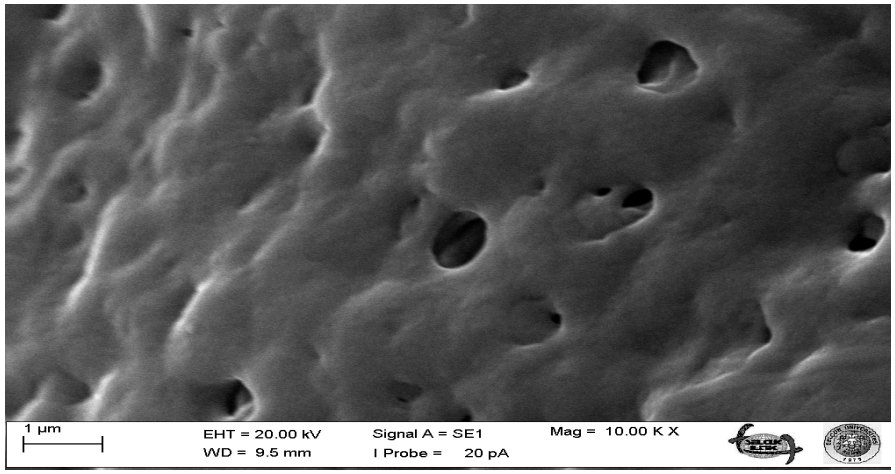
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.7. (a) % 0,5; (b) % 1,0; (c) % 2,0; (d) % 4,0'lık kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi ile hazırlanan PIM yüzeylerine ait SEM görüntüleri



(a) **(b)**

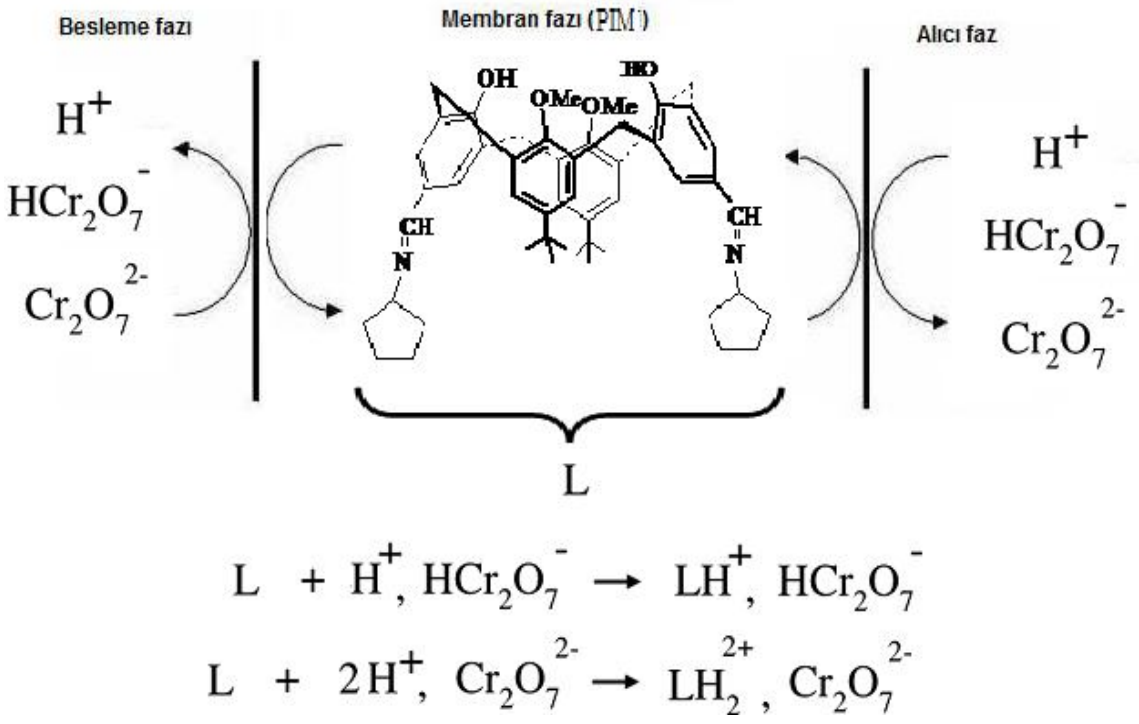
Şekil 4.8. Taşıma deneylerinde kullanılacak düzenekler (a) PIM ; (b) BLM

Hazırlanan membranların Cr(VI)'u taşıma mekanizması genel olarak Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Taşıma mekanizması başlıca üç aşamadan oluşmaktadır; (*i*) besleme çözeltisi membran ara yüzeyinde Cr(VI)- kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi kompleks oluşumu, (*ii*) Cr(VI)- kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi kompleksinin membran içinde difüzyonu ve (*iii*) kompleksin membran-alıcı çözelti ara yüzeyinde bozulması (de-kompleks oluşumu) ve Cr(VI)'un alıcı faza geçmesi'dir (Mulder, 1996; Alpoğuz ve ark., 2010).

Tarif edilen taşıma mekanizması, "kolaylaştırılmış taşıma (facilitated transport)" olarak adlandırılmaktadır. Taşımada yürütücü kuvvet genel olarak besleme ve alıcı çözeltilerindeki H_3O^+ konsantrasyonu farkıdır (Gherrou ve ark., 2002; Gardner ve ark., 2006; Tor ve ark., 2009; Alpoğuz ve ark., 2010; Yılmaz ve ark., 2010).

Şekil 4.9.'da Cr(VI)'nın taşınımı için önerilen mekanizmada kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi asidik ortamda düşük pH'larda Cr(VI)'yı taşıyabilmektedir. Kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi yüksek pH'larda ise Cr(VI)'yı serbest bırakmaktadır. Buyüzden Cr(VI) iyonlarının etkili taşınımı için alıcı fazın pH'sı besleme fazın pH'sından daha yüksek olmalıdır (Tor ve ark., 2009; Alpoğuz ve ark., 2010; Yılmaz ve ark., 2010; Ediz ve ark., 2004; Tabakçı ve ark., 2003; Memon ve ark., 2004). Bilindiği

gibi, kromat iyonları sulu fazda farklı iyonik formlarda bulunabilir ($HCrO_4^-$, CrO_4^{-2}, $Cr_2O_7^{-2}$, $HCr_2O_7^-$). Cr(VI)'nın düşük konsantrasyonlarda asidik sulu çözeltilerde $Cr_2O_7^{-2}$ iyonunun $HCr_2O_7^-$ dönüşmesine rağmen kuvvetli asidik çözeltilerde başlıca CrO_4^{-2} iyonları bulunur. Bu yüzden çalışmamızda Cr(VI) iyonları asidik sulu çözeltilerde düşük konsantrasyonlarda $HCrO_4^-/Cr_2O_7^{-2}$ var olacaktır. Ekstraksiyonun kompleks oranı 1:1 olduğu düşünülmektedir (Yılmaz ve ark., 2009; Alpoğuz ve ark., 2010).



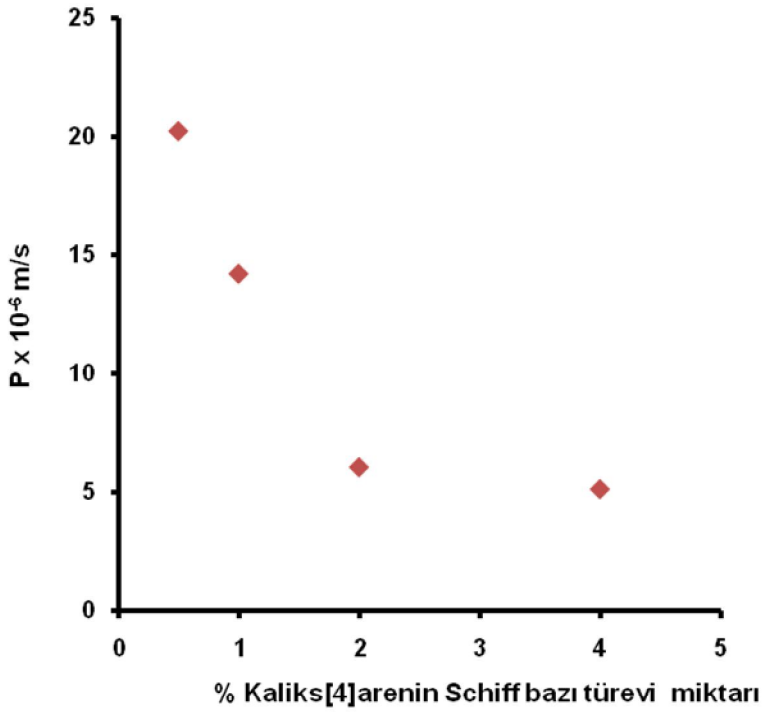
Şekil 4.9. Cr(VI)'nun kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi içeren membranlar ile taşıma mekanizması

4.7. Cr(VI) Taşınımı İçin PIM'ların Kullanımı

4.7.1. Kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi konsantrasyonunun Cr(VI) taşımasına etkisi

Taşıyıcı konsantrasyonu, metal taşımada etkili olan parametrelerden bir tanesidir ve genellikle taşıyıcı konsantrasyonunun artması ile taşımanın da artması beklenir (Gumi ve ark., 2000; Tor ve ark., 2009; Yılmaz ve ark., 2011). Farklı konsantrasyonlarda (% 0,5; 1,0; 2,0 ve 4,0) kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi ile

PIM'ler hazırlanmış kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi konsantrasyonunun Cr(VI) taşımasına olan etkisini incelemek için taşıma denemeleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Şekil 4.10.'de ve Çizelge 4.3.'de gösterilmiştir. Taşıyıcı konsantrasyonunun artmasıyla birlikte taşımanın ve geçirgenliğin azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum taşımayı olumsuz yönde etkileyebilmektedir, benzer sonuç, Gumi ve ark., (2000) tarafından Pb(II) ve Cd(II)'nin DEHPA içeren ACM ile taşıma denemeleri sonucunda da elde edilmiştir. Yapısında kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi bulunmayan membran (blank membran) kullanılarak da yapılan taşıma deneylerinde; blank membran ile Cr(VI) taşımasının gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Bu sonuç, taşıma işleminin membran yapısındaki kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi tarafından gerçekleştirildiğinin de bir göstergesidir.



Şekil 4.10. Kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi konsantrasyonunun geçirgenlik üzerine etkisi, (Besleme çözeltisi: $1x10^{-4}$ M Cr(VI); besleme çözeltisinin pH 2,13; Alıcı çözeltisinin pH 4,80; besleme ve alıcının iyonik şiddeti 0,1 M KCl ile ayarlanmıştır).

4.7.2. Alıcı çözeltisinin Cr(VI) taşımasına pH'nın etkisi

Literatüre göre metallerin seçimli olarak taşınmasında alıcı çözelti olarak genellikle HCl kullanılmıştır (Gumi ve ark., 2000). Alıcı çözeltisinin Cr(VI) taşımasına pH'nın etkisi Şekil 4.11.'de verilmiştir. Şekil 4.11.'dan de görüleceği gibi, alıcı

çözeltisinin pH'sı arttıkça Cr(VI) taşıması ve geçirgenlik artmaktadır (Çizelge 4.3). Elde edilen sonuç, literatürdeki önceki çalışmalarımızla da uyumludur (Arslan ve ark., 2009).

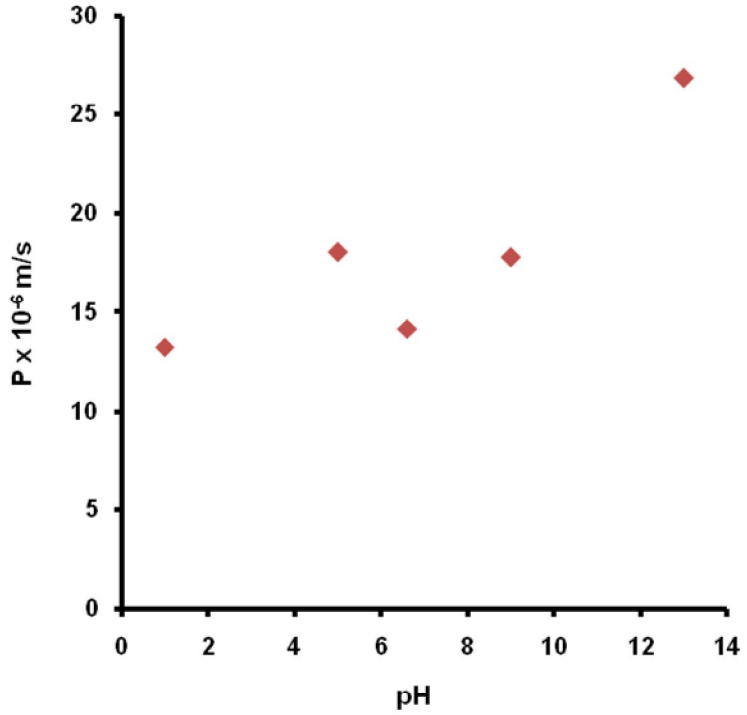
4.7.3. Besleme çözeltisi Cr(VI) konsantrasyonunun taşımaya etkisi

Besleme çözeltisindeki Cr(VI) konsantrasyonunun taşımaya olan etkisini incelemek için sırasıyla $1x10^{-5}$, $5x10^{-5}$, $1x10^{-4}$, $5x10^{-4}$ ve $1x10^{-3}$ M Cr(VI), besleme çözeltisi olarak alınmış ve taşıma denemeleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.12.'de gösterilmiştir. Besleme çözeltisindeki Cr(VI) konsantrasyonu arttıkça taşımanın ve geçirgenliğin arttığı tespit edilmiştir. Cr(VI) konsantrasyonu arttıkça besleme çözeltisi-PIM yüzeyindeki Cr(VI)- kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi kompleks oluşumu artacaktır. Buna bağlı olarak, alıcı çözeltiye taşınacak olan Cr(VI)'nin de artması beklenmektedir.

Çizelge 4.3. Kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi içeren PIM ile Cr(VI) taşıması için geçirgenlik değerleri

Taşıyıcı (kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi) konsantrasyonu	Alıcı çözeltinin pH'sı	Besleme çözeltisi Cr(VI) konsantrasyonu	P x 10^{-6}, m/s
% 0,5	4,80	$1x10^{-4}$ M pH 2,13	20,20±1,02
% 1,0			14,20±0,88
% 2,0			6,05±0,53
% 4,0			5,13±0,52
% 0,5	1,02	$1x10^{-4}$ M pH 2,13	13,24±0,15
	5,00		17,99±1,11
	6,60		14,14±0,94
	9,00		17,77±0,56
	13,01		26,82±1,62
% 0,5	4,80	$1x10^{-5}$ M pH 2,00	5,59±0,15
		$5x10^{-5}$ M pH 2,04	2,25±0,18
		$1x10^{-4}$ M pH 2,13	20,20±1,02
		$5x10^{-4}$ M pH 2,08	2,95±0,19
		$1x10^{-3}$ M pH 2,02	3,58±0,23

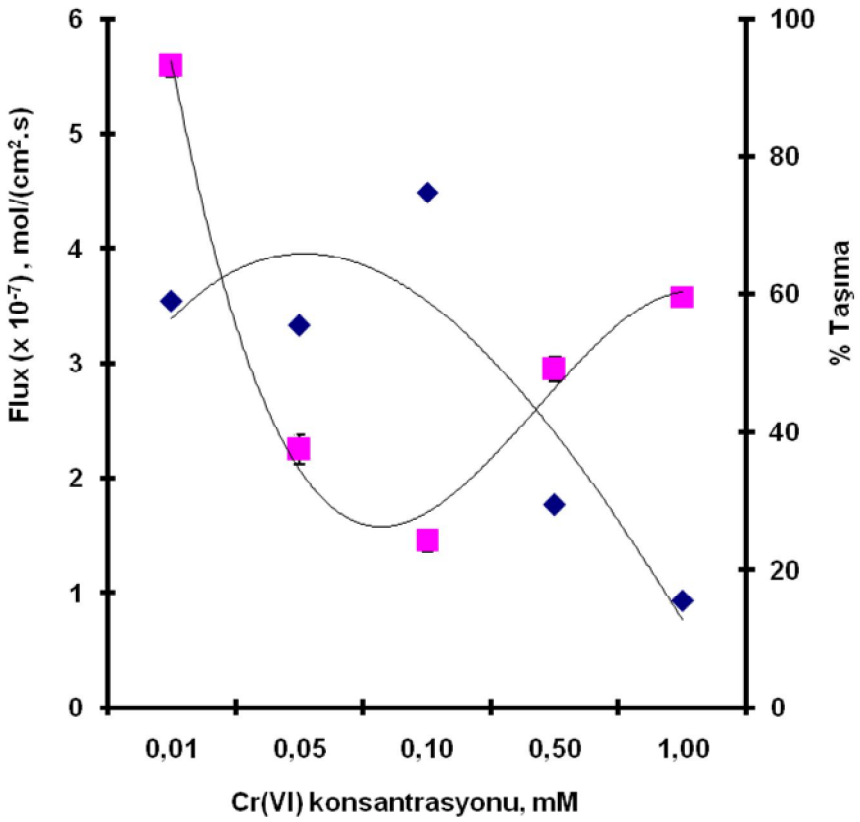
Cyanex 921 içeren SLM'leri kullanarak Bizmut ayırmak için yapılan çalışmada besleme faz konsantrasyonu arttıkça taşıma yüzdesinin azaldığını Reyes-Aquilera ve ark. (2008) göstermiştir. Benzer sonuç Ergun ve ark. 2008 ve Arslan ve ark. (2009)'da yaptıkları çalışmalarda rapor etmişlerdir.



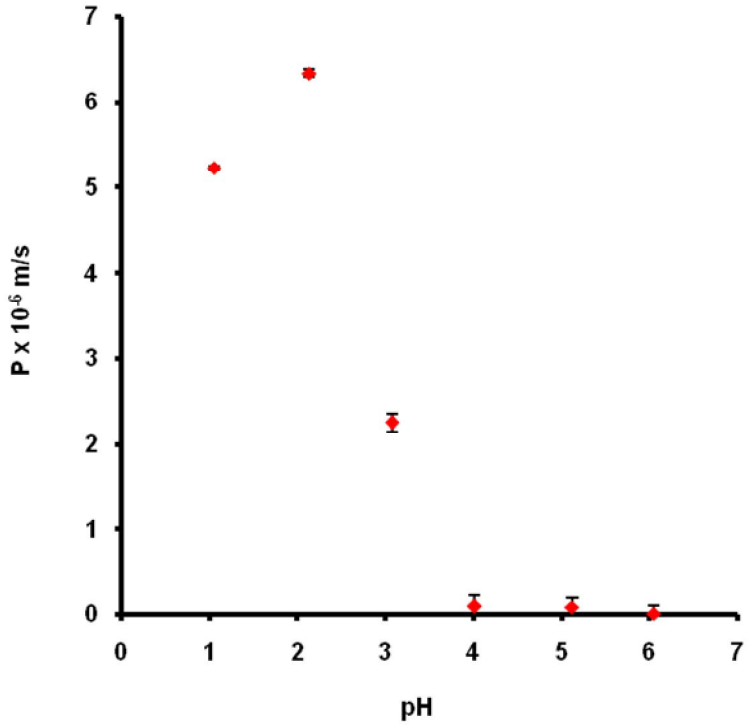
Şekil 4.11. Alıcı çözelti pH'sının geçirgenlik üzerine etkisi, (Besleme çözeltisi: $1x10^{-4}$ M Cr(VI), besleme çözeltisinin pH 2,13, besleme ve alıcının iyonik şiddeti 0,1 M KCl ile ayarlanmıştır).

4.7.4. Besleme çözeltisi pH'sının Cr(VI) taşımasına etkisi

Besleme çözeltisi pH'sının Cr(VI) taşımasına etkisini incelemek amacıyla pH değeri, 1,05; 2,13; 3,07; 4,01; 5,12 ve 6,05'e ayarlanarak taşıma denemeleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.13. ve Çizelge 4.4.'te gösterilmiştir.



Şekil 4.12. Cr(VI) konsantrasyonunun geçirgenlik üzerine etkisi, (Alıcı çözeltisi: pH'sı 4,80; besleme ve alıcının iyonik şiddeti 0,1 M KCl ile ayarlanmıştır).



Şekil 4.13. Besleme çözeltisi pH'sının geçirgenlik üzerine etkisi (Besleme $1x10^{-4}$ M Cr(VI); alıcı pH 4,80; membran %0,5'lik kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi ile hazırlanan PIM, besleme ve alıcı çözeltilerinin 0,1 M KCl ile iyonik şiddet ayarlanmıştır.

Şekil 4.13.'den de görüleceği gibi en yüksek taşıma, besleme çözeltisi pH'sının artmasıyla taşıma azalmış 2,13'de maksimum değere ulaşmıştır. Cyanex 923 kullanarak atık sulardan Cr(VI) taşınımı yapılan Agrawalve ve ark. (2003) ve Arslan ve ark. (2009) çalışmalarıyla uyumludur.

Çizelge 4.4. Kaliks[4]arenin Schiff bazı türevini içeren PIM ile Cr(VI) taşıması için geçirgenlik değerleri

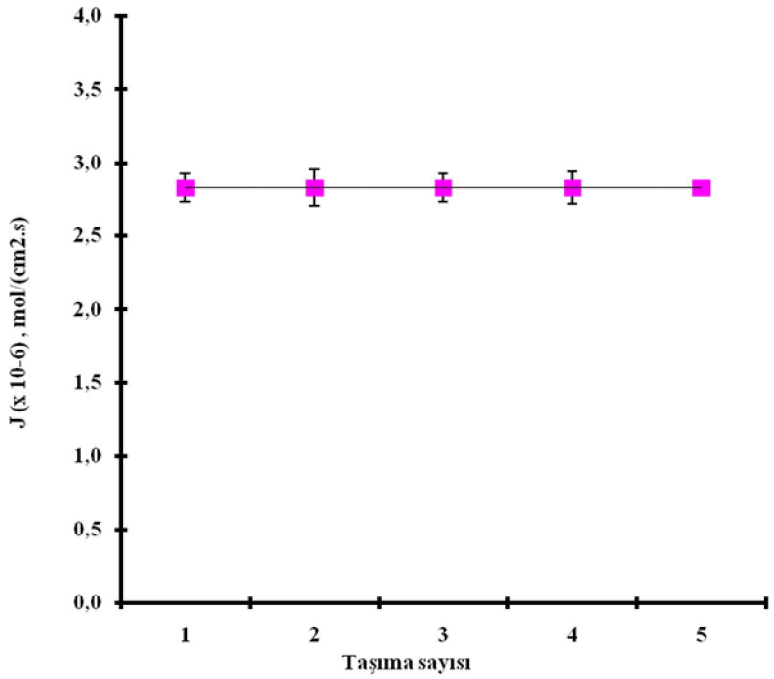
Konsantrasyonu $1x10^{-4}$ M Cr(VI) besleme çözeltisinin pH'sı	Alıcı çözeltisinin pH'sı	Taşıyıcı (Kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi) konsantrasyonu	P x 10^{-6}, m/s
1,05	4,80	% 0,5	5,22±0,11
2,13			6,34±0,14
3,07			2,25±0,12
4,01			0,09±0,10
5,12			0,08±0,11
6,05			0,01±0,08

4.7.5. Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) taşınmasına etkisi

Cu(II), Ni(II) ve Cd(II)'un Cr(VI) taşımasına etkisini incelemek amacıyla hazırlanan PIM'ler ile Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) çözeltileri ($1x10^{-4}$ M, pH 2,13) besleme çözeltisi olarak ilave edilmiştir. Besleme çözeltisinde metal iyonlarının karışımı 24 saat sonunda Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonları için taşımanın olmadığı gözlenmiştir. Besleme çözeltisi için Cr(VI) taşınmasına bir engel taşıdığı tespit edilmemiştir.

4.7.6. Kaliks[4]arenin Schiff bazı türevini içeren PIM'in kararlılığı

Hazırlanan PIM'lerin kararlılığını belirlemek için, deney düzeneğindeki membran değiştirilmeden, atık su örneği besleme çözeltisi olarak kullanılarak, yalnızca besleme ve alıcı çözeltileri değiştirilmiş ve taşıma denemeleri devam ettirilmiştir. 5 deneme sonucunda (her deneme 24 saat sürmüştür) hazırlanan PIM'lerin kararlılığında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 4.14). Başka bir ifadeyle, hazırlanan PIM'in uzun sureli Cr(VI) taşıma işlemlerinde kullanılabileceği tespit edilmiştir.



Şekil 4.14. Kararlılık denemesi (Besleme Gerçek numune; pH 2,00, Alıcının pH'sı 5,03 ve her iki taraf 0,1 M KCl ile iyonik şiddeti ayarlanmıştır, % 0,5'lık Kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi ile hazırlanan PIM, her bir taşıma süresi 24 saattir).

4.7.7. PIM'lerin atık su numunesine uygulanabilirliliği

Hazırlanan PIM'lerin gerçek su numunelerinde uygulanıp uygulanmadığı araştırmak amacıyla; Konya organize atık suyu numune olarak alınmıştır. Bu suyun kimyasal karakterizasyonu Çizelge 4.5.'de verilmiştir. Gerek kararlılık çalışması, gerek Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) taşınmasına ait çalışmalar, PIM'lerin atık su için kullanılabileceğini göstermiştir. Yapılan çalışmada Cr(VI)'nın % 57'si taşınabilmiş, Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonları için taşımanın olmadığı gözlenmiştir.

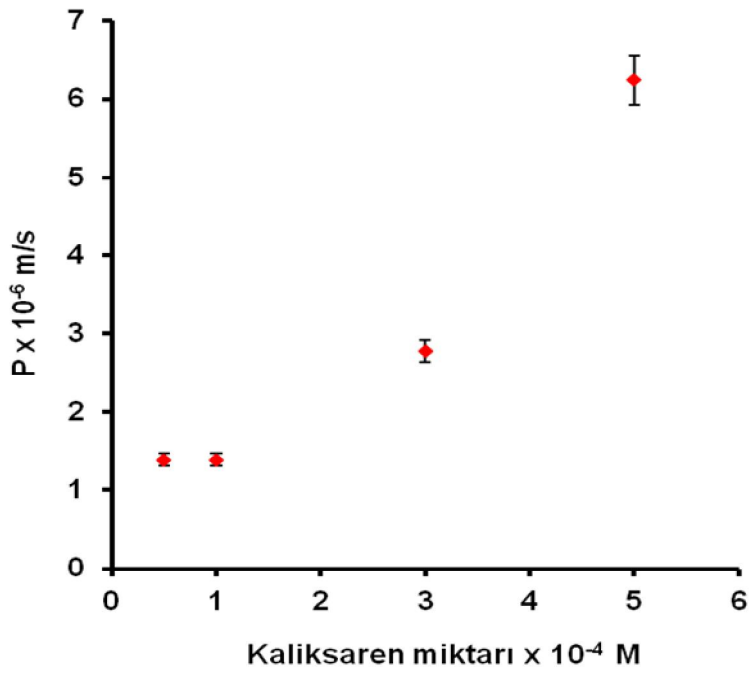
Çizelge 4.5. Atık Suyun Kimyasal Karakterizasyonu

Ölçülen metal	**Metal içeriği, mg/L**
Ni	1,55
Cd	0,19
Cu	76,00
Cr	7542,00

4.8. Cr(VI) Taşınımı İçin BLM'ların Kullanımı

4.8.1. Kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi konsantrasyonunun Cr(VI) taşımasına etkisi

Farklı konsantrasyonlarda ($0,5x10^{-4}$ M; $1,0x10^{-4}$ M; $3,0x10^{-4}$ M ve $5,0x10^{-4}$ M) kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi ile BLM'ler hazırlanmış kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi konsantrasyonunun Cr(VI) taşımasına olan etkisini incelemek için taşıma denemeleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Şekil 4.15.'de ve Çizelge 4.6.'da gösterilmiştir. Taşıyıcı konsantrasyonunun artmasıyla birlikte taşımanın ve geçirgenliğin, PIM'dekinin aksine arttığı tespit edilmiştir. Bu durum taşımada etkin madde miktarının fazla olmasıyla ilgilidir. Besleme fazı ile membran faz arasındaki arayüzeyde taşıyıcı dağıtılmaz ise taşıma konsantrasyonları düşük olur. Bu yüzden, yüksek taşıyıcı konsantrasyonlarında yüksek akı değerlerinde çalışılmalıdır (He, 2000; Alpoğuz ve ark., 2010). Yapısında kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi bulunmayan membran hazırlanarak da yapılan taşıma deneylerinde; blank membran ile Cr(VI) taşımasının gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Bu sonuç, taşıma işleminin membran yapısındaki kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi tarafından gerçekleştirildiğinin de bir göstergesidir.



Şekil 4.15. Kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi konsantrasyonunun geçirgenlik üzerine etkisi, (Besleme çözeltisi: $6x10^{-4}$ M Cr(VI); besleme çözeltisinin pH 2,00; Alıcı çözeltisinin pH 5,01; besleme ve alıcının iyonik şiddeti 0,1 M KCl ile ayarlanmıştır).

Çizelge 4.6. Kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi içeren BLM ile Cr(VI) taşıması için geçirgenlik değerleri

Kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi konsantrasyonu	Alıcı çözeltinin pH'sı	Besleme çözeltisi Cr(VI) konsantrasyonu	P x 10^{-5}, m/s
$0,5x10^{-4}$ M	5,01	$6x10^{-4}$ M pH 2,00	1,39±0,08
$1,0x10^{-4}$ M			1,39±0,08
$3,0x10^{-4}$ M			2,77±0,13
$5,0x10^{-4}$ M			6,24±0,15
$5,0x10^{-4}$ M	3,11	$6x10^{-4}$ M pH 1,96	1,39±0,08
	3,99		1,39±0,08
	5,03		6,93±0,14
	5,98		2,77±0,12
$5,0x10^{-4}$ M	5,22	$2x10^{-4}$M pH 2,34	7,33±0,17
		$6x10^{-4}$ M pH 2,27	6,93±0,16
		$1x10^{-3}$ M pH 2,23	3,93±0,12
		$2x10^{-3}$ M pH 2,19	1,03±0,06

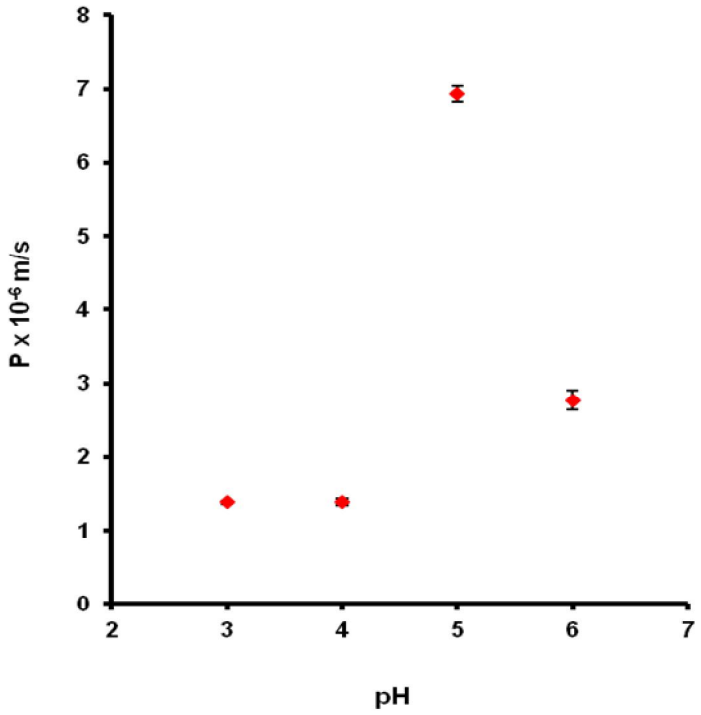
4.8.2. Alıcı çözelti pH'sının Cr(VI) taşımasına etkisi

Literatüre göre Cr(VI)'nın seçimli olarak taşınmasında alıcı çözelti olarak genellikle pH 5,0'e ayarlanmıştır (Alpoğuz ve ark., 2010; Ediz ve ark., 2004; Tabakçı ve ark., 2003; Arslan ve ark., 2009). Alıcı çözeltisinin Cr(VI) taşımasına pH'nın etkisi Şekil 4.16.'de verilmiştir. Şekil 4.16.'dan de görüleceği gibi, alıcı çözeltisinin pH'sı arttıkça Cr(VI) taşıması ve geçirgenlik artmaktadır (Çizelge 4.6).

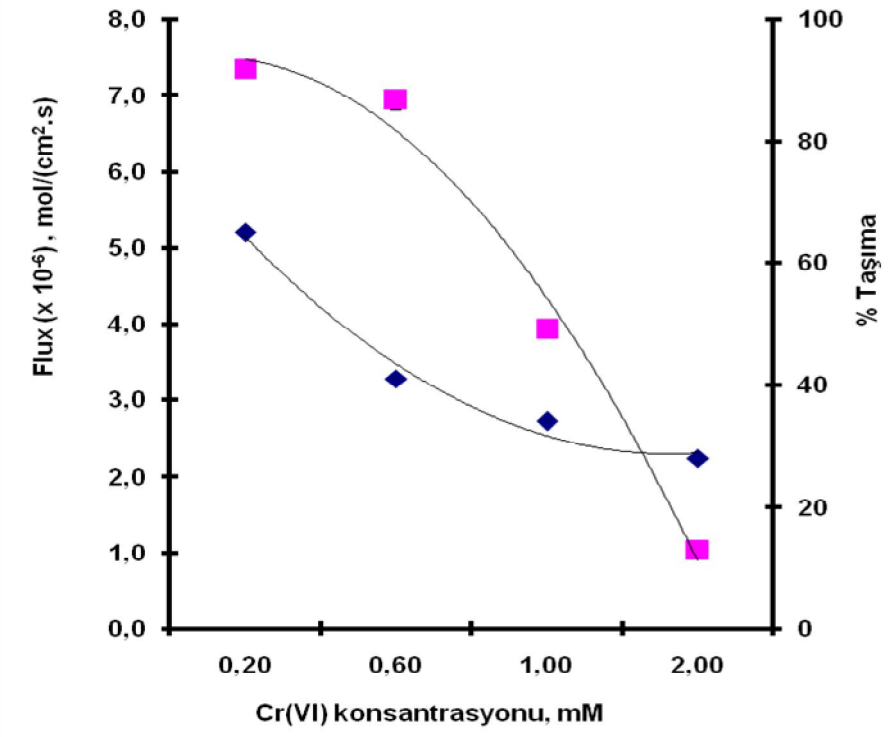
4.8.3. Besleme çözeltisi Cr(VI) konsantrasyonunun taşımaya etkisi

Besleme çözeltisindeki Cr(VI) konsantrasyonunun taşımaya olan etkisini incelemek için sırasıyla $2x10^{-4}$, $6x10^{-4}$, $2x10^{-3}$ M Cr(VI), besleme çözeltisi olarak alınmış ve taşıma denemeleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.17.'de gösterilmiştir. Besleme çözeltisindeki Cr(VI) konsantrasyonu arttıkça taşımanın ve geçirgenliğin arttığı tespit edilmiştir. Cr(VI) konsantrasyonu arttıkça besleme çözeltisi-BLM yüzeyindeki Cr(VI)-kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi kompleks oluşumu

artacaktır. Buna bağlı olarak, alıcı çözeltiye taşınacak olan Cr(VI)'nin de artması beklenmektedir (Alpoğuz ve ark., 2010).



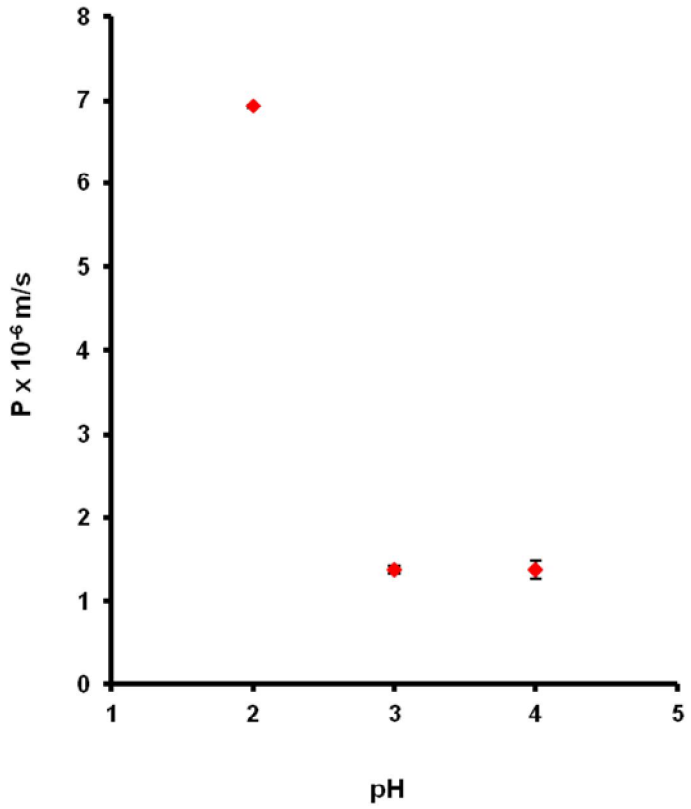
Şekil 4.16. Farklı pH'ların geçirgenlik üzerine etkisi, (Besleme çözeltisi: $6x10^{-4}$ M Cr(VI), besleme çözeltisinin pH 1,96, besleme ve alıcının iyonik şiddeti 0,1 M KCl ile ayarlanmıştır).



Şekil 4.17. Farklı konsantrasyonların geçirgenlik üzerine etkisi, (Alıcı çözeltisi: pH'sı 5,22, besleme ve alıcının iyonik şiddeti 0,1 M KCl ile ayarlanmıştır).

4.8.4. Besleme çözeltisi pH'sının Cr(VI) taşımasına etkisi

Besleme çözeltisi pH'sının Cr(VI) taşımasına etkisini incelemek amacıyla pH değeri, 2,00; 3,03; 4,01'e ayarlanarak taşıma denemeleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.18. ve Çizelge 4.7.'te gösterilmiştir.



Şekil 4.18. Besleme çözeltisi pH'sının geçirgenlik üzerine etkisi (Besleme $6x10^{-4}$ M Cr(VI), alıcı pH 4,80, membran $5,0x10^{-4}$ M kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi ile hazırlanan BLM, besleme ve alıcı çözeltilerinin 0,1 M KCl ile iyonik şiddet ayarlanıştır.

Şekil 4.18.'den de görüleceği gibi en yüksek taşıma, besleme çözeltisi pH'sının artmasıyla taşıma azalmış 2,13'de maksimum değere ulaşmıştır. Daha yüksek pH'larda besleme çözeltisi ile membran arayüzeyinde kaliks[4]arene ait aminlerin tamamlanmamış protonlanması sebebiyle muhtemel Cr(VI) taşıma oranında azalma olur. Böylece, diğer deneyler için pH'nın 2,00 seçilmiştir. Besleme fazının pH'sı 2,00 olduğunda, besleme ve membran fazı arayüzeyinde en iyi komplekleşme olur (Alpoğuz ve ark., 2010).

Çizelge 4.7. Kaliks[4]arenin Schiff bazı türevini içeren PIM ile Cr(VI) taşıması için geçirgenlik değerleri

Konsantrasyonu $6x10^{-4}$ M Cr(VI) besleme çözeltisinin pH'sı	Alıcı çözeltisinin pH'sı	Taşıyıcı (Kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi) konsantrasyonu	P x 10^{-6}, m/s
2,00	5,22	$5x10^{-4}$ M	6,930007
3,03			1,386001
4,01			1,386001

4.8.5. Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) taşınmasına etkisi

Cu(II), Ni(II) ve Cd(II)'un Cr(VI) taşımasına etkisini incelemek amacıyla hazırlanan BLM'ler ile Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) çözeltileri ($6x10^{-4}$ M, pH 2,13) besleme çözeltisi olarak ilave edilmiştir. Besleme çözeltisinde metal iyonlarının karışımı 24 saat sonunda Ni(II)'nin % 4,72 ve Cd(II)'nin % 5,33'nün taşındığı ve Cu(II) iyonları için taşımanın olmadığı gözlenmiştir. Besleme çözeltisi için Cr(VI) taşınmasına bir engel taşıdığı tespit edilmemiştir.

4.8.6. BLM'lerin atık su numunesine uygulanabilirliliği

Hazırlanan BLM'lerin gerçek su numunelerinde uygulanıp uygulanmadığı araştırmak amacıyla; Konya organize atık suyu numune olarak alınmıştır. Bu suyun kimyasal karakterizasyonu Çizelge 4.5.'de verilmiştir. Yapılan çalışmada Cr(VI)'nın % 41'i taşınabilmiş, % 4,72 Ni(II), % 5,33 Cd(II) ve Cu(II) iyonları için taşımanın olmadığı gözlenmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Çalışmada kaliks[4]arenin Schiff bazı türevini içeren membranların hazırlanmasında taşıyıcı olarak kullanılması amaçlanmış ve Doç.Dr. Aydan YILMAZ ve Yüksek Lisans Öğrencisi Ural U. DEMİREL tarafından sentezlenen kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi farklı metotlar kullanarak membranlar hazırlamaya çalışılmıştır. PIM ve BLM'ler hazırlanabildiği halde çözücü uyumsuzluğu nedeniyle SLM'ler hazırlanamamıştır.

Kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi kullanılarak hazırlanan PIM ile Cr(VI) taşıması çalışmalarından elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

i. Cr(VI) ve kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi arasındaki reaksiyon 1:1 oranında gerçekleşmektedir.

ii. Taşıyıcı (kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi) konsantrasyonu arttıkça (% 0,5'a kadar) Cr(VI) taşıması da artmaktadır (% 75,00). % 0,5'dan daha yüksek kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi konsantrasyonunda Cr(VI) taşıması azalmaktadır. Bunun sebebi taşıyıcının yüzeye birikmesiyle açıklanabilir, SEM ve AFM görüntüleride taşıyıcının yüzeye biriktiğini göstermektedir.

iii. Besleme çözeltisi Cr(VI) konsantrasyonu ($1x10^{-4}$ M) ve alıcı çözeltinin pH'sı (pH 4,80) arttıkça taşıma artmaktadır.

iv. Maksimum Cr(VI) taşıması besleme çözeltisi pH'sının 2,13 olduğu durumda elde edilmiştir.

v. Cr(VI)'nin taşınması sırasında Cu(II), Ni(II) ve Cd(II)'un etkili olmadığı görülmüştür.

vi. Hazırlanan PIM uzun süreli atık sudan Cr(VI) taşıma işlemlerinde verimli bir şekilde kullanılabilir.

Kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi kullanılarak hazırlanan BLM ile Cr(VI) taşıması çalışmalarından elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

i. Cr(VI) ve kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi arasındaki reaksiyon 1:1 oranında gerçekleşmektedir.

ii. Taşıyıcı (kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi) konsantrasyonu arttıkça ($5x10^{-4}$ M'a kadar) Cr(VI) taşıması da artmaktadır (% 41,00).

iii. Besleme çözeltisi Cr(VI) konsantrasyonu ($5x10^{-4}$ M) ve alıcı çözeltinin pH'sı (pH 5,13) arttıkça taşıma artmaktadır.

iv. Maksimum Cr(VI) taşıması besleme çözeltisi pH'sının 2,19 olduğu durumda elde edilmiştir.

v. Cr(VI)'nin taşınması sırasında sonunda Ni(II)'nin % 4,72 ve Cd(II)'nin % 5,33'nün taşındığı ve Cu(II) iyonları için etkili olmadığı görülmüştür.

vi. Hazırlanan BLM atık sudan Cr(VI) taşıma işlemlerinde verimli bir şekilde kullanılabilir.

5.2. Öneriler

Son yıllarda gelişen teknoloji ve artan nüfusla birlikte ortaya çıkan kirliliğin yanı sıra doğal kaynaklarında hızlı bir şekilde sarf edilmesi gelecekte ortaya çıkabilecek çevre problemleridir. Bu yüzden hem ekonomik açıdan uygun olan hem de mevcut kaynakların tükenmesine imkan vermeyecek sistemlerin geliştirilmesi gereklidir. Membranlar günümüzde saflaştırma, konsantre hale getirme ve fraksiyonlara ayırma gibi üç farklı amaç için sanayi ve arıtma teknolojilerinin bir çok kolunda yaygın bir kullanıma sahiptirler; polimerik, cam, metal ve sıvı materyallerden hazırlanmaktadırlar.. Bu çalışmada, kaliks[4]arenin Schiff bazı türevi ile hazırlanan PIM ve BLM'lerin atık su ortamından Cr(VI) uzaklaştırılması için yeni bir membran olarak hazırlanmıştır. Atık sulardan Cr(VI) giderilmesinde alternatif bir yöntem olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Akmil, B.C., Aydiner, C., Kara, S., Keskinler, B., 2006, Removal of CrO_4 anions from waters using surfactant enhanced hybrid PAC/MF process, *Separation and Purification Technology*, 48, 270–280.

Akmil, C., 1999, Yüzey aktif madde dispersiyonlarının aktif karbon adsorpsiyonu ile desteklenmiş çapraz akış mikrofiltrasyonu, Doktora Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Erzurum.

Alpoğuz, H.K., Memon S., Ersöz M., Yılmaz M., 2002, Transport of Hg^{2+} through bulk liquid membrane using a bis-calix[4]arene nitrile derivative as carrier: kinetic analysis, *New J. Chem*., 26, 477 – 480.

Alpoğuz, H.K., Kaya, A., Karakuş, M., 2005, Mechanism and Kinetics of Copper(II) Transport through a Liquid Membrane Containing a Dithiophosphonate Derivative as Carrier, *Turk. J. Chem*., 29, 345-353.

Alpoğuz, H.K., Kaya, A., Tabakci, B., Yilmaz, A., 2010, Facilitated Transport of Cr (VI) through a Bulk Liquid membrane Containing *p-Tert*-Butylcalix[4]arene Amine Derivative as a Carrier, *Separation Science and Technology*, 45, 1121-1129.

Anonymous, 2010, Chromium crystals and 1cm3 cube.jpg, http://tr.wikipedia.org/w/index.php?title=Dosya:Chromium_crystals_and_1cm3_cube.jpg&filetimestamp=201004272241[Ziyaret tarihi: 18.06.2012]

Arous, O., Kerdjoudj, H., Seta, P., 2004, Comparison of carrier-facilitated silver (I) and copper (II) ions transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane, *Journal of Membrane Science,* 241 (2),177–185.

Arslan, G., 2004, Bazı Polimerik Sorbentlerin Toksik Metaller ile Sorpsiyon, İyon Değiştirme ve Şelatlaşma Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Arslan, G., Tor, A., Çengeloğlu, Y., Ersöz, M., 2009a, Facilitated transport of Cr(III) through activated composite membrane containing di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA) as carrier agent, *Journal of Hazardous Materials,* 165, 729-735.

Arslan G., Tor, A., Muslu, H., Özmen, M., Akın, İ., Çengeloğlu, Y., Ersöz, M., 2009b, Facilitated transport of Cr(VI) through a novel activated composite membrane containing Cyanex 923 as a carrier, *Journal of Membrane Science,* 337, 224-231.

Atwood, J.L., Steed, J.W., 1997, Supramolecular Chemistry of Anions, *Wiley-VCH, 148,* New York.

Asfari Z., Böhmer V., Harrowfield, M**.** McB., Vicens, J., 2001, Kluwer Academic Publishers Dordrecht.

Banerjee, S.S., Jayaram, R.V. ve Joshi, M.V., 2003, Removal of nickel (II) and zinc (II) from wastewater using fly ash and impregnated fly ash, *Sep. Sci. Technol.*, 38(5), 1015–1032.

Beer, P.D., Drew, M.G.B., Leeson, P.B., Ogden, M.I., 1995, Versatile cation complexation by a calix[4]arene tetraamide(l)-synthesis and crystal-structure of [ml][clo4](2)center-dotnmecn (M=Fe-II, Ni-II, Cu-II, Zn-II or Pb-II), *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, 8, 1273-1283.

Beer P.D., Drew, M.G.B., Kan, M., Leeson, P.B., Ogden, M.I., Williams, G., 1996, Lanthanide structures, coordination, and extraction investigations of a 1,3-bis(diethyl amide)-substituted calix[4]arene ligand, *Inorganic Chemistry,* 35(8), 2202-2211.

Beer, P. D., Gale, P. A., Chen, Z., Drew, M. G. B. ve Heath, J. A., 1998, Lower-rim Ferrocenyl Substitued Calixarenes: New Electrochemical Sensors for Anions. *Polyhedron*, 17(4); 405-412.

Brake, M., Böhmer V., Krämer P., Vogt W., Wortmann R., O-Alkylated p-Nitrocalix[4]arenes, Syntheses, LB-Monolayers and NLO-Properties, *Supramol. Chem.,* 2:65-70, (1993).

Breembroek, G.R.M., Witkamp, G.J., Van Rosmalen, G.M., 2000, Design and testing of an emulsion liquid membrane pilot plant, *Separation Science and Technology*, 35(10), 1539-1571.

Benosmanea, N., Safouane M. H., Maamar H., Baya, B., 2009, Selective transport of metal ions across polymer inclusion membranes (PIMs) containing calix[4]resorcinarenes, *Separation and Purification Technology,* 65, 211–219.

Bohmer V., 1995, Calixarenes, Macrocycles with (almost) unlimited possibilities, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 34, 713-745.

Burrows, D., 1983. Chromium: Metabolism and Toxicity. *CRC Press*, Boca Raton.

Cacciapaglia, R., Casnati, A., Mandolini, L., Ungaro, R., 1992, Remarkable metal-ion catalysis of methanolysis of o,o'-oxybis(ethyleneoxyethylene)-tert-butylcalix[4]arene monoacetate, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 18, 1291-1293.

Careri, M., Casnati, A., Guarinoni, A., Mangia, A., Mori, G., Pochini, A., Ungaro, R., 1993, Study of the behavior of calix[4]arene-based sodium-selective electrodes by means of ANOVA, *Analytical Chemistry*, 65(21), 3156-3160.

Cadogan, A., Diamond, D., Smyth, M.R., Svehla, G., McKervey, M. A. Seward, E.M., Harris, S.J., 1990, Caesium-Selective Poly(vinyl chloride) Membrane Electrodes Based on Calix[6]arene esters. *Analyst*, 115(9), 1207.

Casabo, J., Perez-Jimenez, C., Escriche, L., 1998, Poly(vinyl chloride) Membrane Cesium-Selective Electrodes Based on Doubly Crowned 1,3-calix[4]arenes. *Anal. Chim. Acta,* 37, 155-162.

Chian, E. S. K., Fang, H. H. P., 1976, RO treatment of power plant cooling tower blowdown for reuse, *Water - 1975*, AIChE Symp. Ser. 71:82-86.

Cho, M.H., Chun, H.S., Kim, J.H., Rhree, Ch.H., Kim, S.J., 1991, Study on separation of heavy metal ions in a natural macrocycle-mediated emulsion liquid membrane system, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 12, 474 – 477.

Cho, M.H., Shin, S.Ch., 1995, Studies on the macrocycle-mediated transport of divalent metals ions in a supported liquid membrane system, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 16, 33 – 36.

Collins, E. M., McKervey, M. A., Madigan, E., Moran, M. B., Owens, M., Ferguson G., Harris, S. J., 1991, "Chemically Modified Calix[4]arenes. Regioselective Synthesis of 1,3-(distal) Derivatives and Related Compounds. X-ray Crystal Structure of a Diphenoldinitrile", *J. Chem. Soc*., Perkin Trans. I, 3137.

Cuningham, K., Svehla, G., Harris, S. J. and McKervey, M. A., 1993, Sodium-Selective Membrane Electrode Based on *p-tert*-butylcalix[4]arene Methoxyethylester. *Analyst*, 118; 341-345.

Conner, M., Janout V., Kudelka I., Dedek P., Zhu J., Regen S. L., Perforated Monolayers-Fabrication Of Calix[6]arene-Based Composite Membranes That Function As Molecular-Sieves, *Langmuir,* 9: 2389-2397, (1993).

Dadfarnia, S., Shamsipur, M., 1992, Highty selective membrane transport of zinc(2+) ion by a cooperative carrier composed of 1,10-diaza-18-crown-6 and palmitic acid, *Bull. Chem. Soc. Jpn*., 65, 2779 – 2783.

Danesi, P.R., 1984, Separation of metal species by supported liquid membranes, S*eparation Science and Technology*, 19, 857-894.

Danış, U., 2005, Chromate removal from water using red mud and crossflow microfiltration, *Desalination*, 181, 135-143.

De la Guardia, M. ve Morales-Rubio, A., 2003, Sample Preparation of Trace Element Analysis", *Elsevier*, Netherlands, Bölüm 35, 1115.

Demirel, A., Doğan, A., Canel, E., Memon, S., Yılmaz, M. ve Kılıç, E., 2004, Hydrogen Ion-Selective Poly(vinyl chloride) Membrane Electrode Based on a *p-tert*-butylcalix[4]arene-oxacrown-4, *Talanta*, 62; 123-129.

Duhart, J.F., Dozol A., Rouquette A., Deratani A., 2001, Selective removal of cesium from model nuclear waste solutions using a solid membrane composed of an unsymmetrical calix[4]arenebiscrown-6 bonded to an immobilized polysiloxane backbone, *Journal of Membrane Science,* 185, 145–155.

Draxler, J., Furst W., Marr R., 1988, Separation of metal species by emulsion liquid membranes, *Journal of Membrane Science*, 38, 281-293.

Ediz, O., Tabakci, M., Memon, S., Yilmaz, M., Roundhill, D.M., 2004, A convenient approach towards the synthesis of a ‘‘proton switchable’’ chromium(VI) extractant based on calix[4]arene, *Supramol. Chem.,* 199–204.

Eisenmann, J.L., 1979, Membrane processes for metal recovery from electroplating rinse water, Proceedings, *2nd Conf. on Advanced Pollution Control for the Metal Finishing Industry*, Cincinnati, Ohio, EPA-600/8-79-014.

Ellis, M.J., Kunnin, R., 1977, New technology for the recovery of chromates from cooling tower blowdown, Proceedings, *37th Int. Water Conf*., Pittsburgh.

Ergun, E., Tor, A., Cengeloglu, Y., Kocak, I., 2008, Electrodialytic removal of fluoride from water: Effects of process parameters and accompanying anions, *Separation and Purification Technology*, 64(2), 147-153.

Ersöz, M., 2007, Transport of mercury through liquid membranes containing calixarene carriers, *Advances in Colloid and Interface Science*, 134-135, 96-104.

Eyüpoğlu, V., 2007, Seyreltik Sulu Çözeltilerden Destekli Sıvı Membran Prosesi ile Kromun Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Sakarya, 21-22.

Fillipi, B.R., Brant, L.W., Scamehorn, J.F., Christian, S.D., 1999, Use of micellar-enhanced ultrafiltration at low surfactant concentrations and with anionic–nonionic surfactant mixtures, *J. Colloid and Interface Sci.*, 213, 68–80.

Finklea, H.O., in: Bard A.J., Rubinstein I. (Eds.), 1996, Electroanalytical Chemistry, *Marcel Dekker*, New York, 19, 121.

Franken, T., 1996, Liquid membranes-academic exercise or industrial separation process, *Membrane Technology*, 85, 6-10.

Gardner, J.S., Walker, J.O., Lamb, J.D., 2004, Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes, *Journal of Membrane Science*, 229 (1/2), 87–93.

Gherrou, A., Kerdjoudj, H., Molinari, R., Drioli, E., 2001, Facilitated transport of Ag(I), Cu(II) and Zn(II) ions by using DB18C6 and DA18C6 as carriers: Interface behavior on the ion transport, *Sep. Sci. Technol.* 36, 2289-2304.

Gherrou, A., Kerdjoudj, H., Molinari, R., Seta, P., Drioli, E., 2004, Fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver(I), copper(II) and gold(III) ions transport, *J. Membr. Sci.*, 228, 194-157.

Gherrou, A., Kerdjoudj, H., Molinari, R., Seta, P., 2005, Preparation and characterization of polymeric plasticized membranes (PPM) embedding a crown

ether carrier application to copper ions transport, *Material Sci. Eng.*, C25, 436-443.

Gürel, L., Büyükgüngör, H., 2006, Liquid membranes in advanced treatment, *Sigma, Journal of Engineering and Natural Sciences*, 2, 30-44.

Gütsche, C.D., Iqbal, M., 1990, "p-*tert*-Butylcalix[4]arene", *Org.Synth*. 68, 234-237.

Gode, F., Pehlivan, E., 2005, Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins, *Journal of Hazardous Materials*, 119 (1-3), 175-182.

Hassoune, H., Rhlalou, T., Frouji, M.A., Chappey, C., Verchère, J.F., 2006, Application of supported liquid membranes containing methyl cholate in cyclohexane for the carrier-mediated transport of sugars, *Desalination*, 189, 31-42.

He, D.S.M., 2000, Kinetics of cadmium(II) transport through a liquid membrane containing tricapryl amine in xylene. Sep. Sci.Technol., 35: 1573–1585.

Izatt, R.M., Haws, R.M., Lamb J.D., Dearden D.V., Brown P.R., McBride D.W., 1984, *Journal of Membrane Science*, 20, 273-84.

Izatt, R.M., Clark, G.A., 1986, Bradshaw J.S., Lamb J.D., Christensen J.J., *Separation and Purification Methods,*15, 21-72.

Joseph, R., Ramanujam, B., Pal, H., Rao, C. P., 2008, Lower rim 1,3-di-amide-derivative of calix[4]arene possessing bis-{N-(2,20-dipyridylamide)} pendants: a dual fluorescence sensor for Zn^{2+} and Ni^{2+}, *Tetrahedron Letters,* 49: 6257–6261.

Kaya, A. 2007, Ağır Metallerin Sulu Çözeltilerden Polimer Membranlar ve Polimer Adsorplayıcılar Kullanılarak Ayrılması, Yüksek Lisans Tezi, *Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Afyon, 3-4.

Kebiche-Senhadji, O., Mansouri, L., Tingry, S., Seta, P., Benamor, M., 2008, Facilitated Cd(II) transport across CTA polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) and cation (DE2HPA) metal carriers, *J. Membr. Sci*. 310, 438–445.

Kemperman, A.J.B., Rolevink, H.H.M., van den Boomgaard, Th., Strathmann, H., 1997, Hollow-fiber-supported liquid membranes with improved stability for nitrate removal, *Separation and Purification Technology,* 12, 119-134.

Kıdıman, F. B. 2009, Düşük Tenörlü Krom Cevherlerinin Zenginleştirilmesinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 3.

Kim, J.K., Kim, J.S., Shil, Y.G., Lee, K.W., Oh, W.Z., 2001, Selective extraction of cesium ion with calix[4]arene crown ether through thin sheet supported liquid membranes, *J. Membr. Sci.*, 187, 3-11.

Kim, H. J., Kim, S. H., Kim, J. H., Anh, L. N., Lee, J. H., Lee, C. H., Kim, J.S., 2009, ICT-based Cu(II)-sensing 9,10-anthraquinonecalix[4]crown, *Tetrahedron Letters*, 50: 2782–2786.

Kislik, V.S. (ed.), 2010, Liquid membranes, Principles & Application in Chemical Separations & Wastewater Treatment, *Elsevier*, The Netherlands.

Korzystka, B., Adamczak, H., Sobczynska, A. and Szymanowski, J., 2003, Ultrafiltration characteristics of colloid solutions containing oxyethylated methyl dodecanoate, hexadecyltrimethylammonium bromide and selected phenols as pollutants, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 212, 175–183.

Kotas, J. ve Stasicka, Z., 2000, Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation, *Environmental Pollution,* 107, 263-283.

Kumral, E., 2007, Speciation of Chromium in Waters Via Sol-Gel Preconcentration Prior to Atomic Spectrometric Determination, Yüksek Lisans Tezi, *İzmir Institute of Technology,* İzmir, 1-13.

Kuruoğlu, D., Canel, E., Memon, S., Yılmaz, M., Kılıç, E., 2003, Hydrogen Ion-Selective Poly(vinyl chloride) Membrane Electrode Based on a Calix[4]arene, *Anal. Sci.,* 19; 217-221.

Lacan, P., Guizard, C., Le Gall, P., Wettling, D., Cot, L., 1995, Facilitated transport of ions through fixed-site carrier membranes derived from hybrid organic-inorganic materials, *Journal of Membrane Science,* 100, 99-109.

Lazaridis, N.K., Blöcher, C., Dorda, J. and Matis, K.A., 2004, A hybrid MF process based on flotation, *J. Membrane Sci.*, 228, 83–88.

Lee, S. H., Kim, H. J., Lee, Y. O., Vicens, b. J., Kima, J. S., 2006, Fluoride sensing with a PCT-based calix[4]arene, *Tetrahedron Letters,* 47:4373–4376.

Levitskaia, T.G., Lamb, J.D., Fox, K.L., Moyer, B.A., 2002, Selective carrier-mediated cesium transport through polymer inclusion membranes by calix[4]arene-crown-6 carriers from complex aqueous mixtures, *Radiochimica Acta*, 90, 43-52.

Li, K., 2007, Ceramic Membranes for Separation and Reaction, *John Wiley & Sons Ltd*, England, 1-2.

Li, N. N., 1968, Separating hydrocarbons with liquid membranes, *US Patent,* 3,410,794.

Liu, Z., Jiang, L., Liang, Z., Gaoa Y., 2006, A selective colorimetric chemosensor for lanthanide ions, *Tetrahedron*, 62:3214–3220.

Liu, X. J., Peng B., Liu F., QinaY., 2007, Potentiometric liquid membrane pH sensors based on calix[4]-aza-crowns, *Sensors and Actuators B*, 125, 656–663.

Lu, J., Chen, R., He, X., 2002, A Lead Ion-Selective Electrode Based on a Calixarene Carboxyphenyl Azo Derivative, *J. Electroanal. Chem.,* 528; 33-38.

Manahan, S. E., 1992, Toxicological Chemistry, *Lewis Publishers*, an Import of CRC Press, 449, Boca Raton.

Manahan, S.E., 2000, Environmental Chemistry, *Lewis Publishers*. Boca Raton.

Markowitz, M. A., Bielski R., Regen S. L., Perforated Monolayers - Porous and Cohesive Monolayers From Mercurated Calix[6]arenes, *J. Am. Chem. Soc,* 110:7545, (1988).

Markowitz, M. A., Janout V., Castner D. G., Regen S.L., Perforated Monolayers Design and Synthesis of Porous and Cohesive Monolayers fom Mercurated Calix[n]arenes, *J. Am. Chem. Soc.,* 111:8192, (1989).

Marqués, M. J., Morales-Rubio, A., Salvador, A. and de la Guardia, M., 2001. Chromium speciation using activated alumina microcolumns and sequential injection analysis-flame atomic absorption spectrometry, *Talanta,* 53, 1229–1239.

Mavrov, V., Erwe, T., Chmiel, H., 2004, Selective Separation Of Heavy Metals From Industrial Wastewater Streams By Means Of Heavy Metal Bonding Agents, *Water, Air, And Soil Pollution: Focus,* 4, 147–155.

McKervey, M. A., Diamond, D., Svehla, G., Seward, E., 1988, A Sodium Ion-Selective Electrode Based on Methyl-p-t-Butyl Calix[4]aryl Acetate as the Ionophore, *Anal. Chim. Acta,* 204; 223-231.

Memon, S., Akceylan, E., Sap, B., Tabakci, M., Roundhill, D. M., Yilmaz, M., 2003, Polymer Supported Calix[4]Arene Derivatives for the Extraction of Metals and Dichromate Anions, *Journal of Polymers and the Environment,* 11, 67-74.

Memon, S., Roundhill, D.M., Yılmaz, M., 2004, Remediation and Liquid- Liquid Phase Transfer Extraction of Chromium(VI), A Review*, Collect. Czech.Chem. Commun.,* 69; 1231-1250.

Mohan, D. ve Pittman, Jr. C. U., 2006, Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, *Journal of Hazardous Materials,* B137, 762–811.

Mulder, M., 1996, Basic Principles of membrane technology, *Kluwer Academic Publisher*, Netherlands.

Naim, M. M., Monir A.A., 2002, Desalination using supported liquid membranes, *Desalination*, 153, 361-369.

Nghiem, L.D., Mornane, P., Potter, I.D., Perera, J.M., Cattrall, R.W., Kolev, S.D., 2006, Review-Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs), *Journal of Membrane Science*, 281, 7-41.

Nijenhuis, W. F., Buitenhuis, E. G., Dejong, F., Sudholter, E. J. R., Reinhoudt, D. N., 1991, Calixcrowns as selective potassium cation carriers in supported liquid membranes, Journal of the American Chemical Society, 113, 7963-7968.

Okunola, O. A., Seganish, J. L., Salimian, K. J., Zavalij, P. Y., Davis, J. T., 2007, Membrane-active calixarenes: toward 'gating' transmembrane anion transport, *Tetrahedron,* 63, 10743–10750.

O'Malley, S., Schazmann, B., Diamond, D., Nolan, K., 2007, Preparation and sensor evaluation of a Pacman phthalocyanine, *Tetrahedron Letters,* 48:9003–9007.

O'Neill, P.M., Bray, P.G., Hawley, S.R., Ward, S.A., Park, B.K., 1998, 4-Aminoquinolines—Past, present, and future; A chemical perspective Review Article, *Pharmacology & Therapeutics*, 77(1), 29-58.

Pal, P., Datta, S., Bhattacharya, P., 2002, Multi-enzyme immobilization in eco-friendly emulsion liquid membrane reactor- a new approach to membrane formulation, *Separation and Purification Technology*, 27, 145-154.

Pehlivan, E., Arslan, G., 2007, Removal of metal ions using lignite in aqueous solution—Low cost biosorbents, *Fuel Processing Technology*, 88, 99–106.

Purkait, M.K., DasGupta, S., De, S., 2004, Removal of dye from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration and recovery of surfactant, *Sep. Purif. Technol.*, 37, 81–92.

Ramkumar, J., Nayak, S. K., Maiti, B., 2002, Transport of uranyl ion across a bulk liquid membrane using calixarene and synergistic agents as carriers, *Journal of Membrane Science*, 196, 203–210.

Ritcey, G. M., Ashbrook, A.W., 1979, Solvent extraction. Principles ana Applications to Process Metallurgy. Part II, Elsevier, Amsterdam.

Ritcheie, S. M. C., Bhattacharyya D., 2002, Membrane-based hybrid processes for high water recovery and selective inorganic pollutant separation, *Journal of Hazardous Materials,* 92, 21–32.

Roundhill, D.M., 2001, Extraction of Metals from Soils and Waters, *Kluwer Academic/Plenum Publishers*, New York.

Roundhill, D. M., Koch, H. F., 2002, Fundamentals and Applications of Anion Seperations. *Chem. Soc. Rev.*, 31; 60.

Saf, A. Ö., 2010, Kromat İyonlarının Transportunun Tiyadiazin Türevi İçeren Polimer İçerikli Membranlar ile İncelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Konya, 4-42

Sap, A., 2009, Kaliks[4]aren Bazlı Dikromat Anyon Reseptörlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Konya, 1-20.

Sittig, M., 1978, Electroplating and Related Metal Finishing: Pollutant and Toxic Materials Control, Noyes *Data Corporation,* U.S.

Sgarlata, C., Arena, G., Longo, E., Zhang, D., Yang, Y., Bartsch, R.A., 2008, Heavy metal separation with polymer inclusion membranes, *Journal of Membrane Science*, 323, 444–451.

Sgarlata, C., Bonaccorso, C., Gulino, F. G., Zito, V., Arena, G., Sciotto, D., 2009, Inclusion of aromatic and aliphatic anions into a cationic water-soluble calix[4]arene at different pH values, *Tetrahedron Letters,* 50:1610–1613.

Sodaye, S., Suresh, G., Pandey, A.K., Goswami, A., 2007, Determination and theoretical evaluation of selectivity coefficients of monovalent anions in anionexchange polymer inclusion membrane, *Journal of Membrane Science*, 295, 108–113.

Sürücü, A., 2008, Sulu Çözeltilerden Destekli Sıvı Membranlarla Kobalt ve Nikel'in Ayrılması, Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Sakarya, 27-53.

Tabakci, M., Memon, S., Yilmaz, M., Roundhill, D. M., 2003, Synthesis and extraction studied of a versatile calix[4]arene-based ''proton switchable extractant'' for toxic metal and dichromate anions, *J.Inclus. Phenom. Macro. Chem.,* 45, 265–270.

Tayeb, R., Fontas, C., Dhahbi, M., Tingry, S., Seta, P., 2005, Cd(II) transport across supported liquid membranes (SLM) and polymeric plasticized membranes (PPM) mediated by Lasalocid A, *Separation and Purification Technology*, 42 (2), 189–193.

Tor A., Arslan, G., Muslu, H.,, Çeliktaş, A., Çengeloğlu, Y., Ersöz, M., 2009, Facilitated transport of Cr(III) through polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA), *Journal of Membrane Scienc,* 329, 169-174.

Tung, C.C., Yang, Y.M., Chang, C.H., Maa, J.R., 2002, Removal of copper ions and dissolved phenol from water using micellar-enhanced ultrafiltration with mixed surfactants, *Waste Management*, 22, 695–701.

Tutkun, O., Kumbasar, R.A., 1992, Metal iyonlarının sıvı membranlarla ayrılması ve zenginleştirilmesi, *Türk Devletleri Arasında I. İlmi İşbirliği Konferansı*, Lefkose, KKTC, 577-587.

Ulewicz, M., Bochenska, M., Lesinska, U., Walkowiak, W., 2005, Studies on removal of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions in polymer inclusion membrane transport with calix[4]-crown-6 derivatives, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 38, 107-116.

Ulewicz, M., Walkowiak, W., 2006, Removal of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) Using Polymer Inclusion Membrane Transport with Proton Ionizable Db-16-C-5 Crown Ethers, *Physicochemical Problems of Mineral Processing,* 40, 185-194.

Ulewicz, M., Lesinska, U., Bochenska, M., Walkowiak, W., 2007, Facilitated transport of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions through polymer inclusion membranes with calix[4]-crown-6 derivatives, *Separation and Purification Technology* 54, 299–305.

Yıldız, E., 1995, Çapraz akış ultrafiltrasyon tekniği ile içme sularından nitrit ve nitrat uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.

Yılmaz, A., Tabakci, B., Akceylan E., Yilmaz M., 2007, Synthesis and dichromate anion extraction ability of p-tertbutylcalix[4]arene diamide derivatives with different binding sites, *Tetrahedron,* 63:5000–5005.

Yılmaz, A., Kaya, A., Alpoguz, H. K., Ersöz M., Yilmaz M., 2008, Kinetic analysis of chromium(VI) ions transport through a bulk liquid membrane containing *p-tert*-butylcalix[4]arene dioxaoctylamide derivative, *Separation and Purification Technology,* 59:1–8.

Yılmaz, A., Tabakci, B., Tabakci M., 2009, New diamino derivatives of p-tert-butylcalix[4]arene for oxyanion recognition: synthesis and complexation studies, *Supramol. Chem*., 21: 435-441.

Yılmaz, A., Memon, S., Yilmaz, M., 2002, Synthesis and Study of Allosteric Effects on Extraction Behaviour of Novel Calixarene-based Dichromate Anion Receptors, *Tetrahedron*., 58, 7735-7740.

Yılmaz, A., 2011, Dietilditiyokarbamet ile membran hazırlama ve metal taşıma için kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Yoon, J., Yoon, Y., Amy, G., Cho, J., Foss, D., Kim, T.H., 2003, Use of surfactant modified ultrafiltration for perchlorate removal, *Water Research*, 37(9), 2001–2012.

Yoshihiro, K., Usami, J., Katsuta, S., Takeda, Y., 2003, Solvent extraction of permanganates (Na, K) by 18-crown-6 ether from water into 1,2-dichloroethane: elucidation of an extraction equilibrium based on component equilibria, *Talanta*, 59, 1213-1218.

Yurlova, L., Kryvoruchko, A., Kornilovich B., 2002, Removal of Ni(II) ions from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration, Desalination, 144(1-3), 255–260.

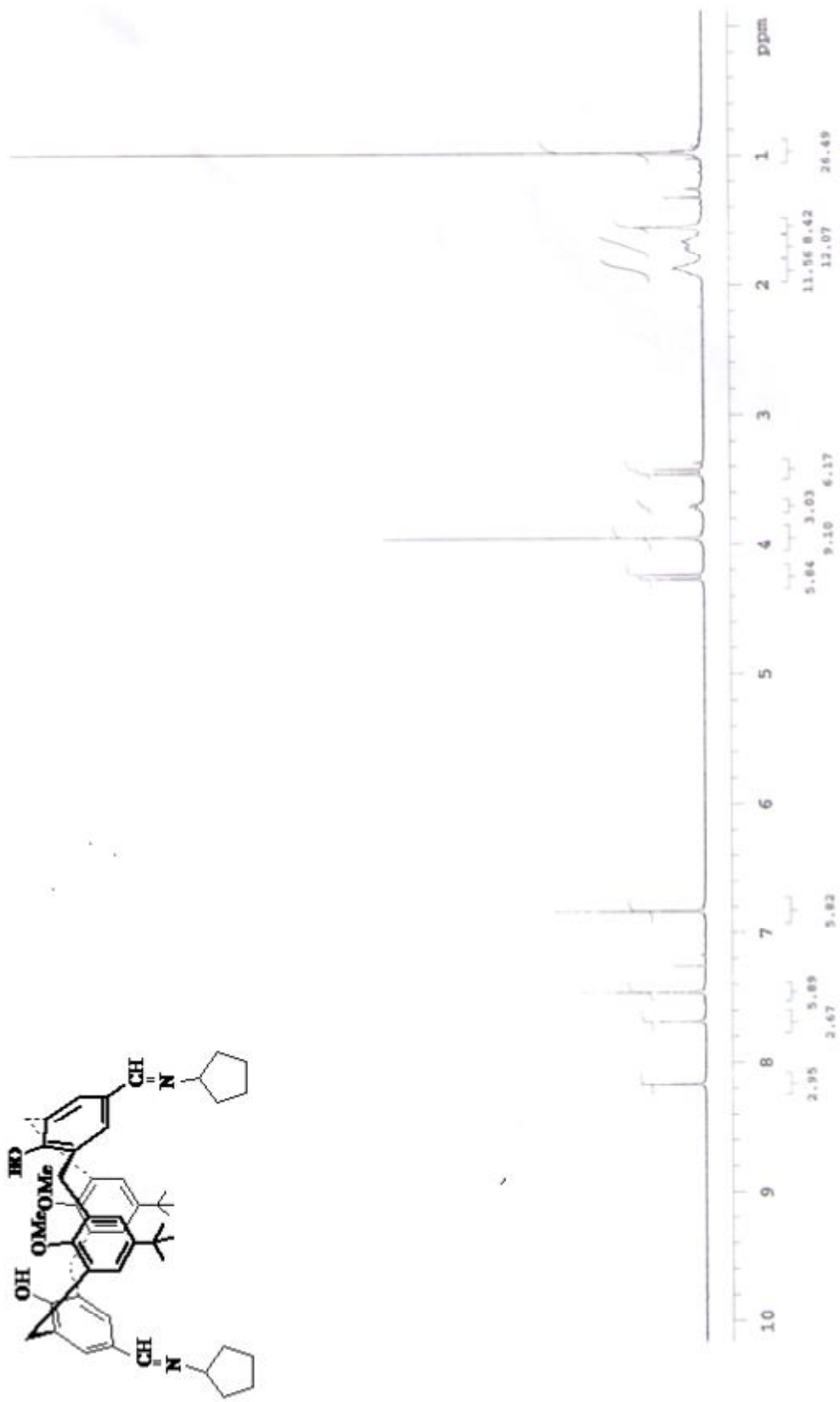
Zanotti-Gerosa, A., Solari E., Giannini L., Floriani C., ChiesiVilla A., Rizzoli C., 1996, Selfassembling of p-tert-butylcalix[4]arene into supramolecular structures using transitionmetal derivatization, *Chemical Communications,* 2, 119-120.

Zhou, H., Smith, D.W., 2002, Advanced technologies in water and wastewater treatment, J. Environ. Eng. Sci., 1, 247–264.

Zielenkiewicz, W., Marcinowicz, A., Ski, J. P., Cherenok, S., Kalchenko, V., 2006, Calorimetric, NMR, and UV Investigations of Aliphatic L-Amino Acids, *J. Incl.Phenom. and Macrocyclic Chem*., 55:11-19.

Wittbrodt, P.R., Palmer, C.D., 1995, Reduction of Cr(VI) in the presence of excess soil Fulvic-Acid, *Environmental Science and Technology*, 29, 255-263.

EK



Sentezlenen Bileşiğe ait ^{1}H-NMR Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : İsmail KIRDI
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Meram 26.07.1988
Telefon : 0506 5664326
Faks :
e-mail : ikirdi@gmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Muhittin Güzelkılınç Lisesi	2005
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya	2010
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü	Devam ediyor
Doktora	:	-	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER

İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

Kırdı, İ., Arslan, G., Tor, A., Ersöz, M., "Ticari Cyanex-923 ile Polimer İçeren Membran (PIM) Hazırlama ve Cr(VI)'nın İyon Taşıma Özelliklerinin Belirlenmesi", 25. Ulusal Kimya Kongresi, **poster sunum**, AP-O76, 27.06-02.07.2010, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.