TC

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANA BİLİM DALI

BAZI KALİKSAREN TÜREVLERİNİN ATIK MADENİ YAĞLARIN GERİ KAZANIMINDA KULLANIMI

MUSTAFA AŞİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANA BİLİM DALI

KONYA-2009

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI KALİKSAREN TÜREVLERİNİN ATIK MADENİ YAĞLARIN GERİ KAZANIMINDA KULLANIMI

MUSTAFA AŞİR

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ufuk SancarVURAL

2009, Sayfa: 70

Jüri : Yrd. Doç. Dr. Ufuk Sancar VURAL

Yrd. Doç. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK

Yrd. Doç. Dr. Ziya Erdem KOÇ

Bu çalışmada, öncelikle kaliksarenler sentezlenerek, kaliksarenler hidroksil gruplarından (upper rim) fonksiyonlandırılarak, yeni türevler sentezlendi. Elde edilen makromoleküler bileşikler, otomotiv servislerinden alınan atık yağlar, tekstil ve metal endüstrisinden elde edilen atık yağlar ile muamele edilerek, atık yağlar içerisindeki metalik safsızlıkların giderilmesinde etkinliği araştırıldı.

Ayrıca kontamine olmuş organik safsızlıkların da moleküler kompleksler halinde uzaklaştırılması amaçlandı.

Anahtar kelimeler: Kaliks[4]aren türevleri, Atık madeni yağ, Metal kompleksi.

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

THE USE OF SOME CALIXARENE DERIVATIVES IN RECYCLING OF USED MINERAL OILS

MUSTAFA AŞİR

Selcuk University

Institue of Science and Technology

Advisor: Assoc. Prof. Dr.Ufuk Sancar VURAL

2009, Page:70

Jurry : Assoc. Prof. Dr. Ufuk Sancar VURAL

Assoc. Prof. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK

Assoc. Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ

In this study, new calixarene derivatives have been synthesized by functionalized from hydroxy groups of calixarenes. Obtained makromolecules compounds have been treated with waste oil which receives from automotive services and derivated from the textile and metal industries and effectness of their have been investigated to take of metalic impurities in waste oil.

Also contaminated organic impurities are intended to remove as molecular complex.

Key Words: Calix[4]aren derivatives, Waste mineral oil, Metal complex.

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Ufuk Sancar VURAL'ın danışmanlığında hazırlanarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

İlk olarak tez konumun seçiminde, hazırlanmasında ve yürütülmesinde bana destek veren, beni yönlendiren, engin bilgisini ve görüşlerini eksik etmeyen saygı değer hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ufuk Sancar VURAL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca bana laboratuvar imkanı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ, Yrd. Doç. Dr. Ahmet KOÇAK ve Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde görev yapan çok değerli hocalarıma teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen Mustafa KUL, Serkan SAYIN ve benden manevi desteğini esirgemeyen çok değerli ailem ve yakınlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mustafa AŞİR
Konya - 2009

İÇİNDEKİLER

ÖZET......i

ABSTRACT.....ii

ÖNSÖZ.....iii

İÇİNDEKİLER.....iv

TABLOLAR LİSTESİ…….vii

ŞEKİLLER LİSTESİ…….… viii

1. GİRİŞ……...……..……1

1.1.Kaliksarenler……...3

1.1.1. Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi…….....4

1.1.2.Kaliksarenlerin Reaksiyon Mekanizması……..6

1.1.3.Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılmaları……...8

1.1.4. Kaliksarenlerin Enzim Mimik Olarak Kullanılmaları……10

1.1.5.Molekül veya İyon Taşıyıcı Kaliksarenler…….11

1.1.6. Kaliksarenlerin Anyon Kompleksleri……11

1.1.7. Kaliksarenlerin Polimerleşmesi……...……...……12

1.1.8. Kaliksarenlerin Bazı Özellikleri……...…..…....13

1.1.9. Çevresel Atıklardan Ağır ve Değerli Metallerin Geri Kazanılmasında Kaliksarenlerin Kullanılmı……..……12

1.2. Atık Madeni Yağlar……..……16

1.2.1. Yağlar…….....…16

1.2.2. Madeni Yağların Elde Edilişi…….……....17

1.2.3. Madeni Yağların Sınıflandırılması……..……...17

1.2.4. Atık Madeni Yağ Oluşumu……...…….19

1.2.5. Atık Madeni Yağların Zararları ve Dikkat Edilecek Hususlar……...……20

1.2.6. Atık Madeni Yağların Geri Kazanımı ve Bertarafı……23

1.2.6.1. Geri Kazanım Metodları……..24

1.2.6.2. Atık Yağların İlave Yakıt Olarak Kullanılması……26

1.2.6.3. Atık Madeni Yağların Bertarafı……...……26

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI……..….28

2.1. Literatür Araştırması……..……..……28

2.2. Çalışmanın Amacı…….……..…….43

3. MATERYAL VE METOD……...…..44

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar…..……..……44

3.2. Çıkış Maddelerinin Sentezi…….....44

3.2.1. 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren Sentezi……44

3.2.2. Kaliks[4]aren Sentezi……...……..……..…….45

DENEYSEL KISIM…….……..47

4.1. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-bromoetoksi)-tetra-tert-bütilkaliks[4]aren sentezi ……..……..47

4.2. 27-Dihidroksi-26,28-bis(2-benzimidazoltiyaetoksi)-5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren sentezi (1)……..48

4.3. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-karboksipropiltiyaetoksi)-5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren sentezi (2)……..49

4.4. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-hidroksietiltiyaetoksi)-5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren sentezi (3)……..50

4.5. Destilasyon/Asit-Kil Yöntemi (Şahit Deneyi)…….51

4.6. Asit-Aktif Bentonitin Atık Madeni Yağa Uygulanması……..51

4.7. Asit-Aktif Bentonit ve Kaliksaren Türevi Karışımının Atık Madeni Yağa Uygulanması……...51

5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA……...52

5.1. Atık Yağların Bilinen Yömtemler ile Geri Kazanımı…….…….52

5.2. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-benzimidazoltiyaetoksi)-5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren sentezi……...55

5.3. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-karboksipropiltiyaetoksi)-5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren sentezi……56

5.4. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-hidroksietiltiyaetoksi)-5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren sentezi……57

5.5. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-bromoetoksi)-tetra-tert-bütilkaliks[4]aren sentezi…….…58

6. ÖNERİLER……...……..……..60

7. KAYNAKLAR……...……..61

ÖZGEÇMİŞ…….....70

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. 280 ve 288 nm dalga boyunda bazı *p-tert*-bütikaliksarenlerin absorbsiyon katsayıları.……..……...14

Tablo 1.2. Atık yağdaki kirleticilerin sınır değerleri……..27

Tablo 5.1. Servis yağının analiz sonuçları……...……...……52

Tablo 5.2 Destilasyon sonrası analiz sonuçları……..…….53

Tablo 5.3 Şahit numune + %5 asit-aktif bentonit ile analiz sonuçları……54

Tablo 5.4 A Servisinden Alınan Atık Yağ İçin (Şahit numune + %5 asit-aktif bentonit + sentez bileşiği) ile analiz sonuçları……54

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Kaliksaren bazlı bifonksiyonel reseptör……...1

Şekil 1.2. *p-tert*-bütilkaliks[n]arenlerin yapıları……..3

Şekil 1.3. Kaliks[4]arenin farklı şekilde gösterimi……...……4

Şekil 1.4. Kaliks[4]aren ve kaliks[6]arenlerin yapıları ve numaralandırılması……5

Şekil 1.5. Hidroksimetil fenol oluşumu……6

Şekil 1.6. Diarilmetil oluşumu……..6

Şekil 1.7. *p-tert*-bütilkaliks[4]aren sentezi……7

Şekil 1.8. Kaliksarenlerin fenolik oksijen ve *p*-köşelerinin gösterimi……..8

Şekil 1.9. *p-tert*-bütilkaliksarenlerin fonksiyonlandırılması……9

Şekil 1.10. Kaliks[n]aren ester ve keton türevleri……...10

Şekil 1.11. Kaliksaren bazlı bifonksiyonel reseptör……...15

Şekil 2.1. Kromoiyonofor……...28

Şekil 2.2. Gümüş iyon seçici elektrotlarda kullanılan ligantların yapıları……..29

Şekil 2.3. Kromoforik, amfilik [(4-alkilfenil)azo]-sübstitüe kaliksaren……30

Şekil 2.4. Kaliksaren türevleri……31

Şekil 2.5. Azokaliks[4]aren amid ve esterlerinin sentetik yaklaşımı……..31

Şekil 2.6. Azo bileşiklerinin hazırlanışı……..32

Şekil 2.7. Kaliks[4]aren'in azo türevleri……33

Şekil 2.8. *o-, m-, p*-sübstitüe'li azokaliks[6]aren türevleri……33

Şekil 2.9. Heterilazokaliks[4]aren türevleri……34

Şekil 2.10. Heterilazokaliks[6]aren türevleri……..35

Şekil 2.11. İyonoforun kimyasal yapısı……..36

Şekil 2.12. Gümüş iyon seçici elektrotlarda kullanılan iyonofor 1,2 nin yapıları…..36

Şekil 2.13. Kaliksaren türevleri……..37

Şekil 2.14. Kaliksaren türevleri 1,2,3,4,……38

Şekil 2.15. Kaliksaren türevleri……..39

Şekil 3.2.1. *p-tert*-bütilkaliks[4]aren sentezi……..45

Şekil 3.2.2. Kaliks[4]aren sentezi……...46

Şekil 4.1. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-bromoetoksi)-tetra-tert-bütilkaliks[4]aren sentezi…….47

Şekil 4.2. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-benzimidazoltiyaetoksi)-5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren sentezi…….48

Şekil 4.3. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-karboksipropiltiyaetoksi)-5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren sentezi…….49

Şekil 4.4. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-hidroksietiltiyaetoksi)-5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren sentezi……50

Şekil 5.1. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-benzimidazoltiyaetoksi)-5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren bileşiğinin IR Spektrumu……56

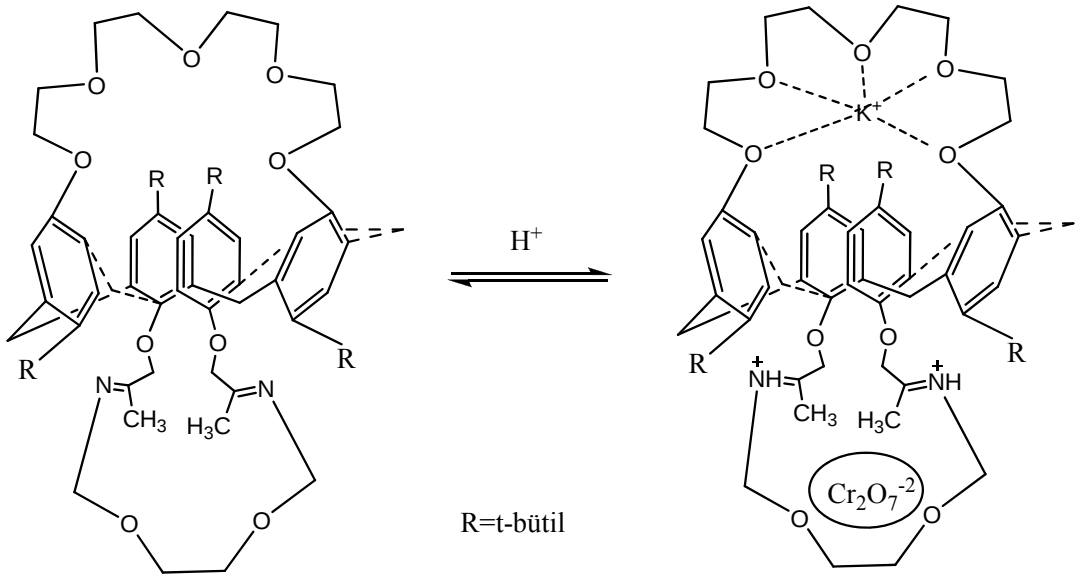
Şekil 5.2. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-karboksipropiltiyaetoksi)-5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren bileşiğinin IR Spektrumu……57

Şekil 5.3. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-hidroksietiltiyaetoksi)-5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren bileşiğinin IR Spektrumu……...58

Şekil 5.4. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-bromoetoksi)-tetra-tert-bütilkaliks[4]aren bileşiğinin IR Spektrumu……59

1.GİRİŞ

Su ve toprağı barındırdığı kirleticilerden arındırmak için genelde makrosiklik bileşikler kullanılır. En yaygın metot çözücü ekstraksiyonu olmasına rağmen; aktif karbon absorbsiyonu, iyon değiştirici reçinelerin kullanımı ve çöktürme gibi metotlar da kullanılmaktadır. Kaliksarene çeşitli fonksiyonel grupların bağlanması ile elde edilen farklı kaliksaren türevleri ile metallerin kompleksleşmesi ve kaliksaren boşluğunda tutulmaları ile metal ligand etkileşimi sağlanır (Memon 2001).



Şekil 1.1. Kaliksaren bazlı bifonksiyonel reseptör.

Böylece atık madeni yağlardaki ağır metaller fonksiyonlandırılmış kaliksarenler ile metal kompleksi yapabilmektedirler.

Atık madeni yağların kapasitesinde; deterjanlar, fosfat gibi kirleticilerin yanı sıra kullanıldığı yere bağlı olarak değişen miktarlarda kurşun, çinko, baryum,

kadmiyum, civa, krom, arsenik ve vanadyum gibi ağır metaller içerebilir, atık madeni yağların, içerdikleri ağır metaller ve bozunmuş kimyasal yapıları nedeniyle biyolojik arıtma tekniği ile faaliyet gösteren evsel atıksu arıtma tesislerinde arıtmak zordur. Bu tip atıklar için kimyasal arıtmanın yanı sıra biyolojik arıtma teknikleri de kullanılmalıdır.

Atık madeni yağlar ekotoksik özelliğe sahiptir. Doğaya gelişigüzel atıldığında kalıcı ekolojik zararlara neden olur. Su, toprak ve hava kirliliğine yol açarak çevreye ve insan sağlığına zarar verir.

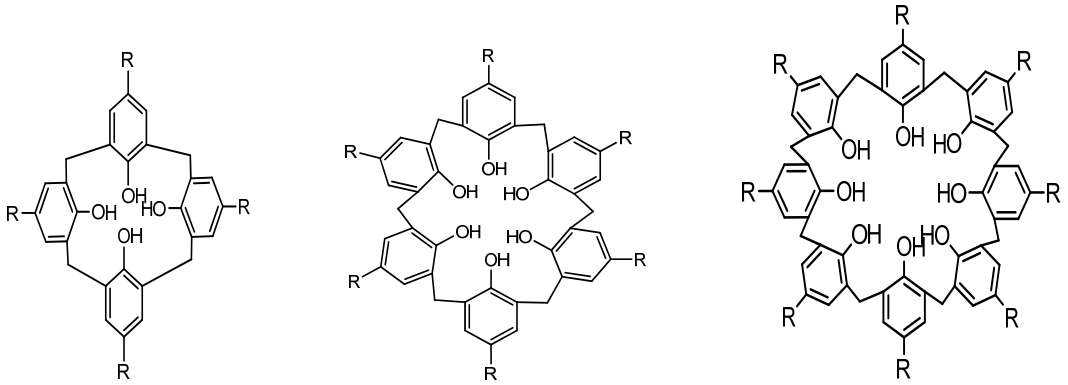
Su yollarına dökülen atık yağlar, suyun üzerinde güneş ışığını engelleyen bir tabaka oluşturarak, fotosentezi azaltır ve oksijen döngüsünü bozan ve yağı besin kaynağı olarak kullanan mikroorganizmaların üremesini ve büyümesini sağlayan oksijen geri beslemesini önler. Buna bağlı olarak su ortamındaki besin zincirinde yer alan balıkların, kabukluların ve diğer mikroorganizmaların ihtiyacı olan oksijen tüketilir. Çöp depolama alanında oluşan sızıntı suyunda yoğun bir kirlilik yükü oluşturur, sızıntı suyunun arıtımını daha da güçleştirir. Kanalizasyon borusunda dökülürse kanalizasyon borularını ve fosseptik çukurları tahrip eder. Toprağa dökülen atık yağlar, bitkileri tahrip eder, toprak ürünlerinin azalmasına neden olur. Kullanılmış yağ yüksek miktarda kurşun, arsenik, kadmiyum, krom gibi ağır metaller içerebilir ve toprakta birikebilir. Bitkiler, yüksek konsantrasyondaki ağır metalleri absorbe ederler. Bitkiler atık yağda kirlenmiş toprakta gelişemezler. Topraktaki besin zincirinde birikerek insanların zehirlenmesine dahi neden olur.

Atık yağların, kontrolsüz ortamlarda yakılması insan sağlığı açısından ciddi zararlara neden olan kükürt, klorür ve ağır metaller vb. kirleticilerin oluşmasına sebep olur.

1.1. Kaliksaren

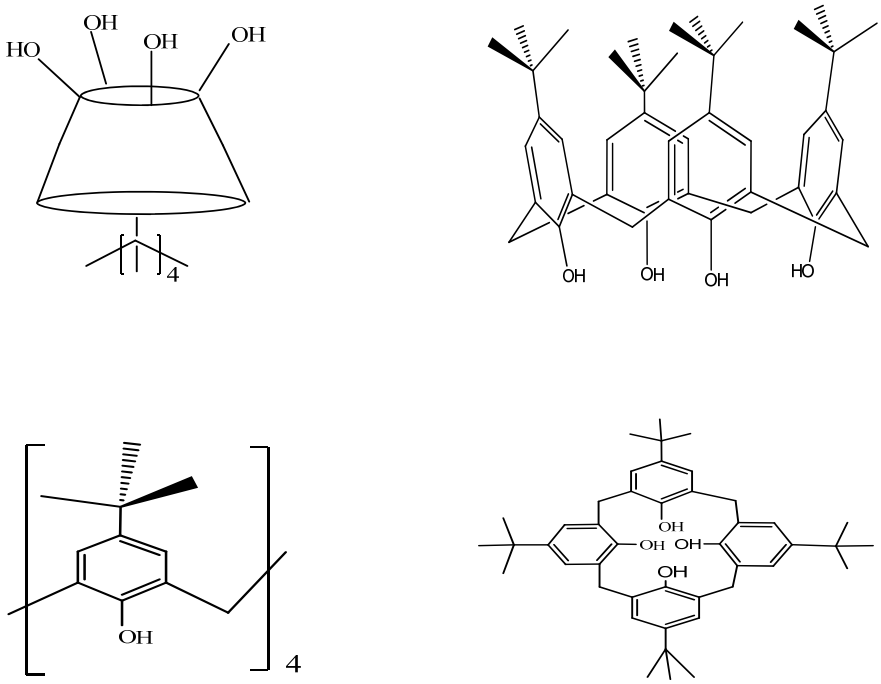
1900’ lü yılların başında Leo Hendrick Baekeland fenol-formaldehit reaksiyonu sonucu bakalit olarak bilinen plastiği elde etmeyi başarmıştır. Bu plastiğin; polimerik yapıda, çok sert, yüksek molekül ağırlığına sahip olması ve suda çözünmemesi, araştırmacıların dikkatini bu moleküller üzerine çekmeyi başarmıştır. Bir başka araştırmada Zinke bakalitteki zincir uzamasını durdurmak amacıyla, para sübstitüe fenol ile formaldehiti reaksiyona sokarak elde ettiği ürünün, halkalı, tetrametrik yapıda olduğunu ve saf olarak elde ettiğini açıklamıştır (Zinke 1944). Cornfort ve arkadaşları daha sonrada Gutsche ve arkadaşları Zinke’nin elde ettiği ürünlerin saf tetrametrik olmayıp, bir ürün karışımı olduğunu açıklamışlardır (Cornfort 1955, Gutsche 1978).

Gutsche ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda; *p-tert*-bütil fenol ile formaldehitin kondensasyon reaksiyonu sonucunda tetramer, hekzamer ve oktomeri (Şekil 1.2, 1.3) ayrı ayrı yüksek verimle, saf olarak elde etmeyi başarmıştır (Gutsche 1990).



p-alkil-kaliks[4]aren p-alkil-kaliks[6]aren p-alkil-kaliks[8]aren

Şekil 1.2. *p-tert*-bütilkaliks[n]arenlerin yapıları

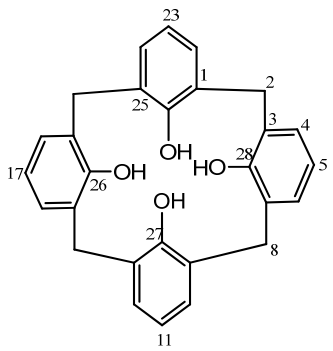


Şekil 1.3. Kaliks[4]arenin farklı şekilde gösterimi

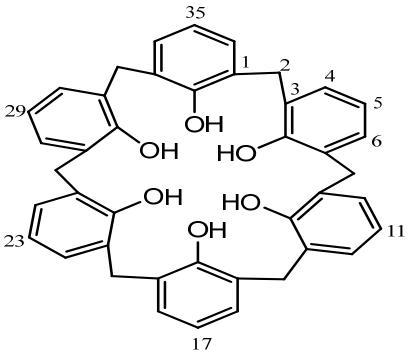
1.1.1 Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi

Kaliksarenler üzerine çalışma yapan her grup önceleri kaliksarenleri farklı şekilde isimlendirmiş daha sonraki yıllarda ortak bir isimlendirmeyi benimsemişlerdir. Kaliksarenleri ilk sentezleyen Zinke ve çalışma grubu bu bileşikleri "Halkalı çok çekirdekli metilen fenol bileşikleri" şeklinde isimlendirmiştir. Hayes ve Hunter ise hidroksimetil grupları bulunduran fenol-formaldehit oligomerlerini açıklamak için "Tetrahidroksi siklotetra-m-benzilen" olarak, Conforth ve grubu ise "Siklotetra nükleer novalak" olarak, Patrick ve Egan ise köprülü aromatik bileşiklerin isimlendirmesine benzeterek "Metasiklofanlar" olarak isimlendirmişlerdir.

Sistematik adlandırmaya göre halkalı tetramer "Pentacyclo [19.3.1.^{3,7}1.^{9,13}1.^{15,19}1] octacosa-1-(25),3,5,7-(28),9,11,13-(27),15,17,19-(26) 21,23-dodecaene-25,26,27,28-tetrol" olarak isimlendirmektedir (Gutsche 1989). IUPAC kongresinde David Gutsche kaliksarenlere daha kısa olan yeni bir isimlendirme önermiş ve bu isimlendirme kabul edilmiştir. Buna göre p-tert-butil fenol ve formaldehitten oluşmuş siklik tetramer olan kaliksaren 5,11,17,23-tetra-tert-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren şeklinde isimlendirilir. Aynı şekilde altı üyeli siklik hekzamer 5,11,17,23,29,35-hekza-tert-butil-37,38,39,40,41,42-hekzahidroksikaliks[6]aren olarak isimlendirilir.



25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren



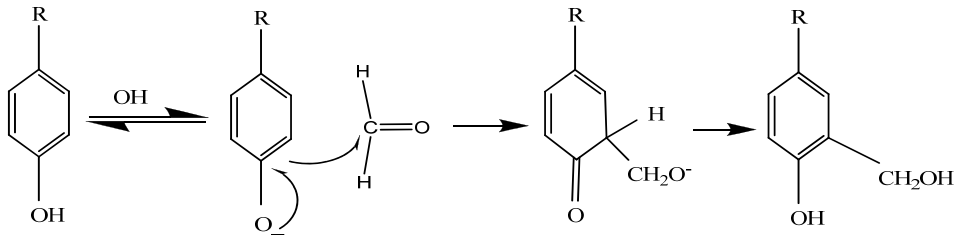
37,38,39,40,41,42-hekzahidroksikaliks[6]aren

Şekil 1.4. Kaliks[4]aren ve kaliks[6]arenlerin yapıları ve numaralandırılması

Buna göre kaliks[n]aren terimi Yunanca da "chalice" taç, vazo yada büyük ağızlı bardak anlamına gelen "kaliks" ve organik kimyadaki aromatik halkayı ifade eden "aren" ve fenolik birimlerin miktarını ifade eden "n" sayılarının birleşmesinden oluşmaktadır. Bu nedenle son yıllarda bu bileşiklerin isimlendirilmesinde fenolün sübstitüe kısmı ile fenolik birimin miktarını ifade eden daha kısa isimlendirme kullanılır. Buna göre *p-tert*-butilfenol ve formaldehitten oluşmuş dört üyeli bir siklik tetramer *p-tert*-butilkaliks[4]aren olarak isimlendirilir.

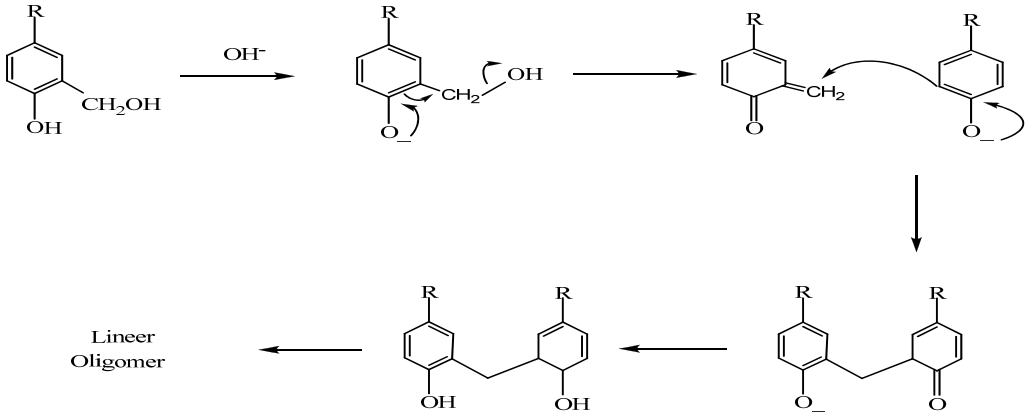
1.1.2. Kaliksarenlerin Reaksiyon Mekanizması

Fenol ile formaldehit'in bazik ortamdaki kondensasyon reaksiyonunda; *p*-sübstitüe fenol bazik ortamda bir proton kaybederek nükleofilik özellik gösteren, fenoksit iyonuna dönüşür ve formaldehit ile kolaylıkla reaksiyona girerler. Uygun koşullarda reaksiyon bu basamakta durdurularak ürünler izole edilebilir (Şekil 1.5) (Gutsche 1989).



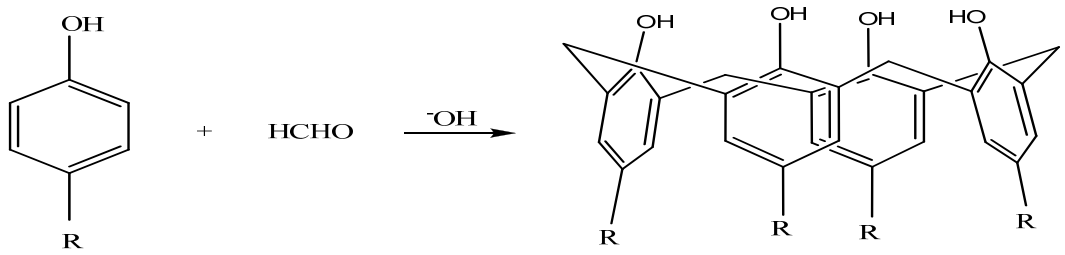
Şekil 1.5. Hidroksimetil fenol oluşumu

Hidroksi metilasyon işleminden sonra, reaksiyonda; hidroksimetil fenol, bazik ortamda *o*-kinon metile fenoksit iyonunun atağı ile reaksiyona devam ederek lineer oligomerleri oluşturur (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Diarilmetil oluşumu

p-tert-Bütilkaliks[4]arenin sentezi yıllarca bir bilinmeyen olarak kalmıştır. Değişik sıcaklıklarda, farklı katalizör miktarları altında dikkatli bir şekilde incelenmesiyle yeterli güvenilirlikte elde edilmesini sağlamak için önemli gelişmeler ortaya konulmuştur (Gutsche 1990). *p-tert*-Bütilkaliks[4]aren'in sentez yöntemi Gutsche tarafından geliştirilmiştir. Bu metoda göre *p-tert*-bütilfenol, formaldehit ve fenole bağlı olarak 0,045 eşdeğer orana karşılık gelen miktarda sodyum hidroksit karışımı önce 2 saat 110-120°C'de ısıtıldıktan sonra oluşan ürün daha sonra 2 saat difenil eterle geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon karışımı soğutulur, ham ürün süzülerek ayrılır ve toluende kristallendirilir.



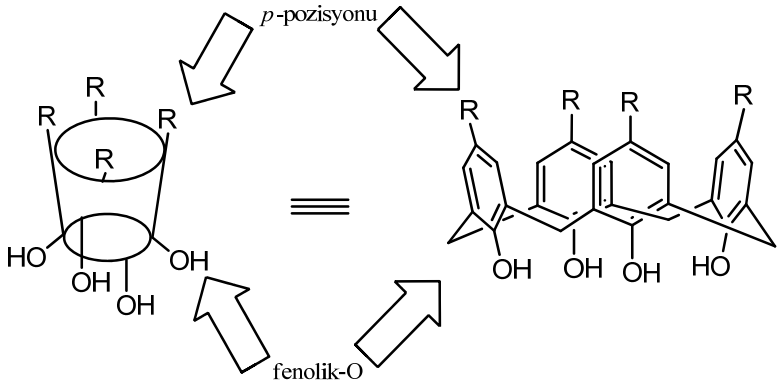
R=tert-bütil

Şekil 1.7. *p-tert*-bütilkaliks[4]aren sentezi

Gutsche kaliksarenleri tek basamakta sentezlemek için p-pozisyonunda değişik fonksiyonel grup bulunduran fenolleri 1A grubu metallerinin hidroksitleriyle etkileştirdiğinde, bu fenollerden sadece *p-tert*-bütilfenol'den saf ürünler izole edilebileceğini bunun dışındaki fenoller kullanıldığında ise birden fazla ürün veya reçinemsi ürünler oluştuğunu gözlemiştir. Bu fenolün kullanılmasının diğer önemli bir avantajı ise tert-butil gruplarının kolaylıkla dealkilleme yapılarak kaliksarenden kolaylıkla ayrılabilmesidir (Gutsche 1986[a], 1986[b]).

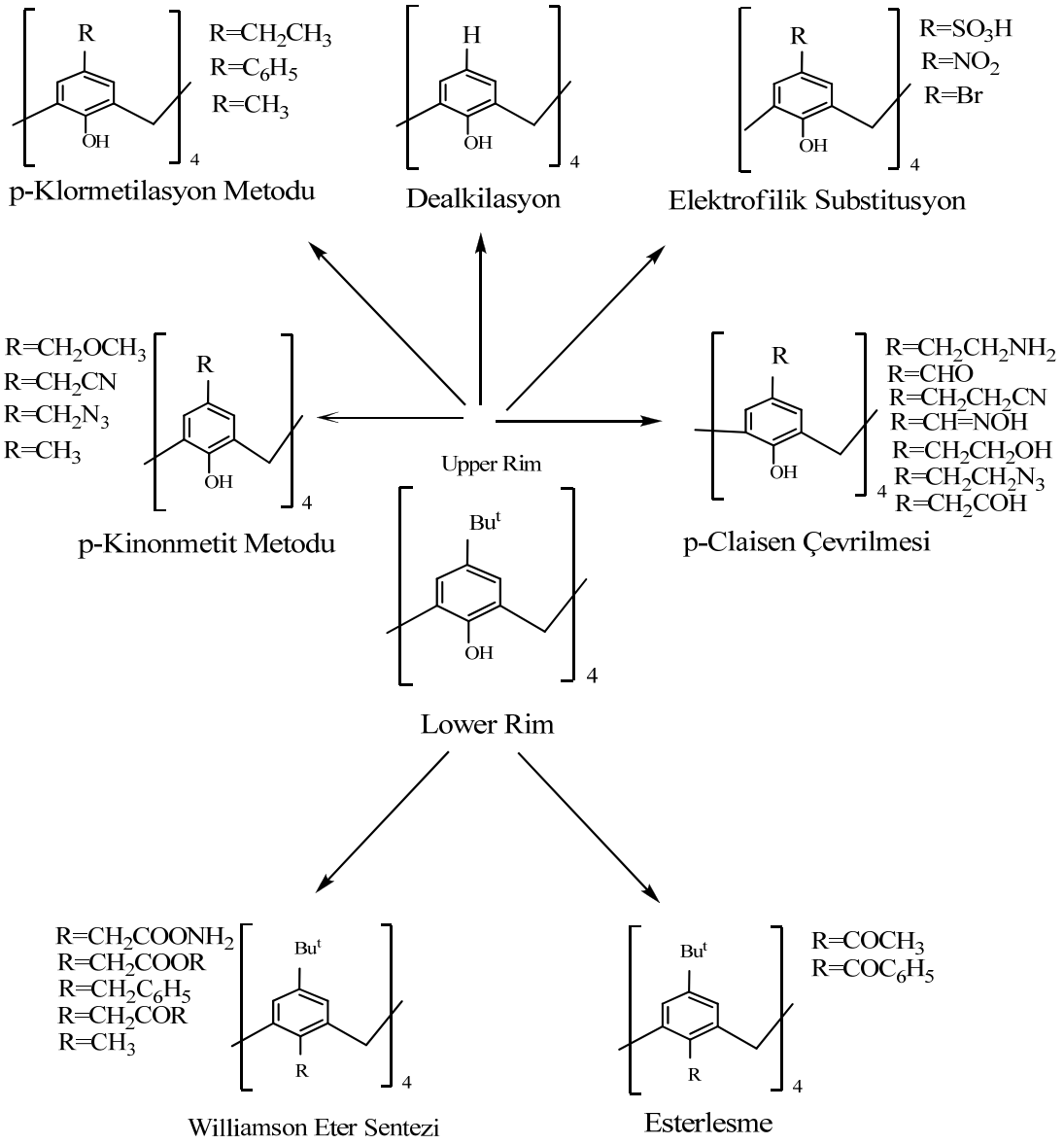
1.1.3. Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılmaları

Kaliks[n]arenlerin koni şekilleri fenolik bir metasiklofan yapılarında olduklarından, bunların üst kenarları (upper-rim) aromatik halkanın para pozisyonlarını, alt kenarları (lower-rim) ise fenolik oksijen atomlarının olduğu yerlerdir. Bu sınıf bileşiklerin her iki kenarına değişik fonksiyonel grupların bağlanması ile türevlendirilebilir.



Şekil 1.8. Kaliksarenlerin fenolik oksijen ve *p*-köşelerinin gösterimi

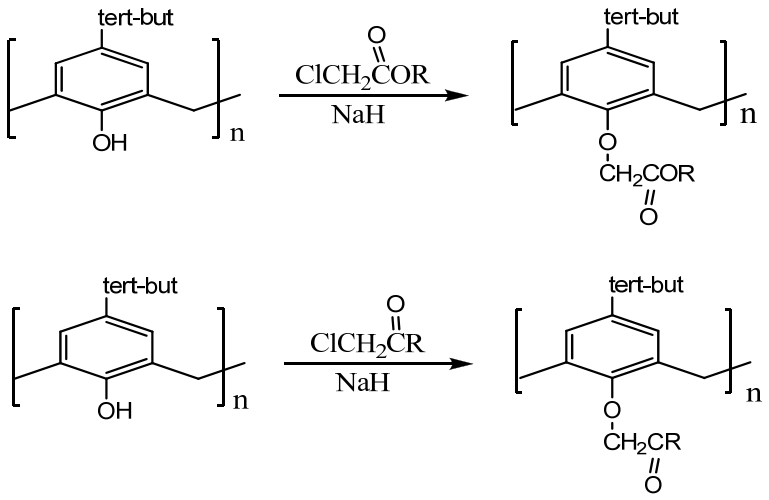
Kaliksarenlerin fenolik hidroksil gruplarına, ester ve eter grupları kolaylıkla bağlanabilir. Oluşan yeni kaliksaren türevlerinin çıkış maddelerine göre daha düşük erime noktasına sahip olması sebebiyle üzerlerindeki çalışma artmıştır. Ayrıca hareketli konformasyonları olan kaliksarenler, bu grupların takılmasıyla kolaylıkla hareketsiz yapılar oluşur.



Şekil 1.9. *p-tert*-bütilkaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

Kaliksarenlerin eter türevleri genellikle NaH katalizörlüğünde THF-DMF çözücüsü içerisinde alkil halojenürler ile etkileştirilerek elde edilmektedir. Bu metotla kaliksarenlerin metil, etil, allil ve benzil eterleri yüksek verimle elde edilebilmektedir (Gutsche 1983, 1983[b]). Kaliksarenlere oksijen üzerinden keton ve

ester gruplarının bağlanmasıda NaH kullanılarak gerçekleştirilir (Gutsche1983[b], 1985).



Şekil 1.10. Kaliks[n]aren ester ve keton türevleri

1.1.4. Kaliksarenlerin Enzim Mimik Olarak Kullanılmaları

Kaliksarenler uygun bir metotla fonksiyonlandırılarak, potansiyel enzim mimik özelliği kazandırılabilir. Bu fikir, Gutsche tarafından 1970 'lerde ileriye sürülmüştür (Gutsche 1983). Enzim mimik yapısının temel fikri, enzimin aktif bölgesini kaliksaren bazlı sentetik bir model yapmaktır. Bu durumda enzim, diğer fonksiyonel gruplarla beraber bağlanan substratlar için bir boşluk içerecektir. Böylece substratlarla etkileşim, katalitik olarak substratların ürünlere dönüşmesini sağlayacaktır (Breslow 1995).

Kaliksaren bazlı enzim mimik reaksiyonlarından birisi Shinkai vd. (1986) tarafından gerçekleştirilen *p*-sulfonatokaliks[6]aren'in katalizlediği *N*-benzil-1,4-dihidronikotinamid'in hidrasyonudur. Daha sonra Gutsche vd. (1988) aynı reaksiyonu, *p*-(karboksietil)kaliks[n]arenleri (n=4-8) katalizör olarak kullanarak incelemişlerdir.

1.1.5. Molekül veya İyon Taşıyıcı Kaliksarenler

Kaliksarenler farklı konformasyonlara ve crown eterlerde olduğu gibi halkalı yapı ve özellikle sepet gibi boşluklara sahip olduklarından bir çok organik bileşiklerle veya iyonlarla kompleks yapabilme özelliğine sahiptirler. Bu bileşiklerin kompleksleri endo- ve ekzo-kompleks şeklindedir.

Bunlardan *p-tert*-bütilkaliks[4]aren kloroform, toluen, benzen, ksilen, anisol veya piridin ile, *p-tert*-bütilkaliks[6]aren kloroform veya metanol ile, *p-tert*-bütilkaliks[8]aren kloroform molekülleri ile moleküler kompleks vermektedir. *p-tert*-bütilkaliks[8]aren kloroformu, atmosfer basıncında ve oda sıcaklığında tekrar geri bırakırken kaliks[6]aren 1 mmHg basınç, 257°C sıcaklık ve 6 gün içinde bırakmaktadır (Gutsche 1983, Gutsche ve Bauer 1985).

p-tert-Bütilkaliks[4]arenin toluenle yaptığı kompleksin x-ray kristalografik analiz sonucunda, toluen molekülünün *p-tert*-bütilkaliks[4]aren molekülünün boşluk kısmında tutunduğu gözlenlenmiştir (Andretti 1979).

1.1.6. Kaliksarenlerin Anyon Kompleksleri

Katyon kompleksleşmesi ile karşılaştırıldığında kaliksarenlerle az sayıda anyon kompleksleşme çalışmaları yapılmıştır (Yordanov 1999). Kaliks[4]arenin alkilamonyum türevinin protonlanmış formunu kromat ve dikromat anyonlarının sulu fazdan kloroform fazına taşınmasında etkili olduğunu göstermişlerdir.

Tabakçı vd. (2003) sentezledikleri *p-tert*-butilkaliks[4]arenin diasitklorür türevi ile izosiyaniti etkileştirerek elde ettikleri bu bileşikle dikromat anyonunun kompleksleşmesini incelemişlerdi.

1.1.7. Kaliksarenlerin Polimerleşmesi

Monomerik kaliksarenlerin kompleksleşme çalışmalarına gösterilen ilgiye nazaran kaliksaren içeren polimerler üzerinde yapılan çalışmalar oldukça azdır. Bu tip polimerler kimyasal sensör, iyon seçici elektrot, membran ve antioksidant katkı maddelerinin yapımında kullanılabilmektedir. Kim ve grubu (1999) kaliks[4]aren birimlerini 4,4'-oksidiftalimit ve 4,4'-oksidifenilen diamin ile kopolimerleştirerek polimerik yapıdaki iyonoforları elde etmişler ve bu polimerlerle nötral moleküllerin, metal iyonlarının ekstraksiyonunda, polimerik membran ve sensörlerin yapımında kullanmayı amaçlamışlardır.

Yılmaz (1999), yapısında birden fazla *p-tert*-bütilkaliks[4]aren triketon bulunduran bir yapı elde edebilmek için epiklorhidrin oligomeri ile 25,27-diasetonitriloksi-5,11,17,23-tetra-tert-bütil-26,28-dihidroksikalis[4]areni etkileştirmiş ve elde ettikleri bileşiği klor aseton ile etkileştirerek triketo grupları taşıyan kaliksaren türevlerini elde etmişlerdir. Sonuçta bu polimerik kaliks[4]arenin Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Ag^{+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} ve Cd^{2+} içeren sulu bir çözeltiden Li^{+} iyonunu seçici olarak taşıdığını tespit etmiştir. Deligöz ve Yılmaz (1994, 1996) bir çalışmalarında, 25,26,27-tribenzoiloksi-28-hidroksikaliks[4]aren ile epiklorhidrin oligomerinden ve klorometillenmiş polistiren ile 25,26,27-tribenzoiloksi-28-hidroksikaliks[4]aren'den Fe^{3+} iyonoforu olan polimerik kaliksarenler sentezlemişlerdir.

Parzuchowski ve grubu (1999), polimerleşmeye uygun gruplar taşıyan kaliks[4]aren tetraester iyonoforları sentezlemiş ve üzerinde bir veya iki tane metakrilat grubu taşıyan monomerleri metilmetakrilat ile kopolimerleştirerek beş dişli kaliksaren üniteleri taşıyan lineer ve çapraz bağlı polimerleri elde etmişlerdir. Bu yeni polimerik kaliksarenler membran uygulamalarında kullanılmış ve katyonlardan özellikle Na^{+} katyonunu seçici olarak tutulduğu gösterilmiştir.

1.1.8. Kaliksarenlerin Bazı Özellikleri

Kaliksarenlerin erime noktaları molekül büyüklükleri ile doğru orantılı olarak artar. Erime noktaları *p-tert*-bütilkaliks[4]aren'in 342-344°C, *p-tert*-bütilkalika[6]aren'in 380-381°C, *p-tert*-bütilkaliks[8]aren'in 411-412°C dir.

Bazı kaliksarenler kloroform, piridin gibi çözücülerde yeterli miktarda çözünebilmelerine rağmen, kaliksarenlerin organik çözücülerdeki çözünürlükleri azdır. Ester, sülfonat, amino gibi suda çözünürlüğü arttırıcı fonksiyonel grupların kaliksaren yapısına katılması ile suda çözünürlükleri arttırılabilir.

Kaliksarenlerin spektroskopik özellikleri incelendiğinde 280 nm civarında absorban olduğu gözlenir. IR spektrumlarında parmak izi bölgesinde verdikleri pikler aynıdır. Fenolik –OH gruplarına ait pikler ise 3150-3300 cm^{-1} de görülür ancak; molekülde meydana gelen molekül içi hidrojen bağlarından dolayı pikler yayvandır.

X-ray kristalografisi, kaliksaren yapısının kesin ispatını sağlar. Bunun ilk örneği 1979'da İtalya Parma Üniversitesi'ndeki Andretti ve arkadaşları tarafından yayınlanan kaliks[4]aren'in tek kristal verileri ile ortaya çıkmıştır (Andretti 1979). Ayrıca; floresans spektroskopisi de kaliksarenlerin kompleksleşme ve kaliksaren komplekslerinin mikro-çevrelerini anlamada kullanışlı bir araç olmuştur.

Yukarıda da vurgulandığı gibi kaliksarenlerin yapılarının tespitinde oldukça yaygın kullanılan bir yöntemde ^{1}H-NMR'dır. ^{1}H-NMR değerlerine bakıldığında; fenolik –OH grubuna ait 10 ppm'de bulunması gereken pikin molekül içi hidrojen bağlarının, perdeleme etkisi sebebi ile aşağı alana kaydığı ve singlet bir pik verdiği gözlenir. Metilen köprülerinin pikleri konformasyona göre değişmekle birlikte 3.0-4.5 ppm aralığındadır. Tert-bütil grupları yüksek sıcaklıklarda singlet pik verirken düşük sıcaklıklarda 2 tane dublet pik verirler. Bu durum kaliksarenlerin sıcaklık değişmesi ile konformasyonlarının değiştiğini gösterir (Gutsche 1989).

Siklik yada lineer fenol formaldehit oligomerleri absorbsiyon oranı, kaliksarendeki halka sayısı ile değişmekle birlikte maksimum absorbsiyonu 280-288 nm'de verirler (Gutsche 1989) (Tablo 1.1)

Tablo 1.1. 280 ve 288 nm dalga boyunda bazı *p-tert*-bütikaliksarenlerin absorbsiyon katsayıları.

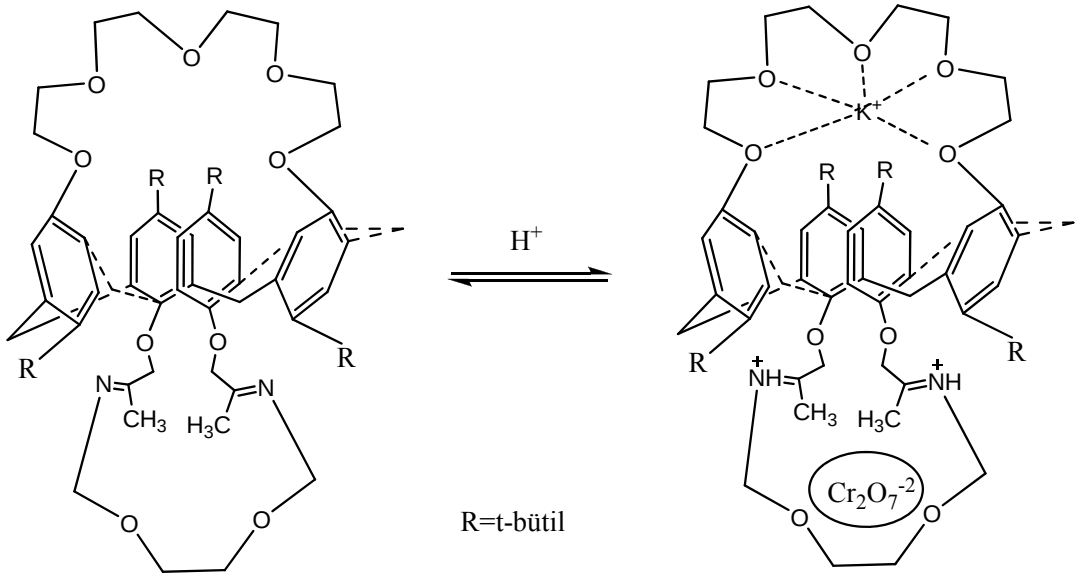
Halka sayısı	280 nm	288 nm	Çözücü
4	9800	7700	$CHCl_3$
5	15500	17040	$CHCl_3$
6	23100	32000	$CHCl_3$

Kaliksarenlerin molekül ağırlıklarının tayininde kütle spektrofotometresinden de yararlanılır. Kütle spektrofotometresinde siklik tetrametrik yapı için m/e oranı 656 da, siklik hegzamerik yapıda 648 de, siklik oktomerik yapıda ise 1872 ve 936 da sinyal gözlenir, bu da oktomerik yapının iki eşit iyona parçalandığını göstermektedir (Gutsche 1990).

1.1.9. Çevresel Atıklardan Ağır ve Değerli Metallerin Geri Kazanılmasında Kaliksarenlerin Kullanılmı

Su ve toprağı barındırdığı kirleticilerden arındırmak için genelde makrosiklik bileşikler kullanılır. En yaygın metot çözücü ekstraksiyonu olmasına rağmen; aktif karbon absorbsiyonu, iyon değiştirici reçinelerin kullanımı ve çöktürme gibi metotlar da kullanılmaktadır. Çözücü ekstraksiyonu metodunda organik faz olarak genelde kaliksarenleri iyi çözen CH_2Cl_2 ve $CHCl_3$ kullanılır. Ekstraksiyonda ki diğer faz yani metallerin bulunduğu faz sudur. Sulu fazda metaller, metal tuzları halinde bulunur. Kaliksarene çeşitli fonksiyonel grupların bağlanması ile elde edilen farklı kaliksaren türevleri ile metallerin kompleksleşmesi ve kaliksaren boşluğunda tutulmaları ile metal ligand etkileşimi sağlanır. Kaliksarenlere crown, azocrown yada biscrown gibi halkalar bağlanarak boşluk sayısında artış sağlanır ve sulu fazda tuz halinde bulunan metal ile anyon

farklı boşluklarda tutulabilir (Şekil 1.10). Böylece hem metal, hemde anyon ekstraksiyonu sağlanmış olur (Memon 2001).



Şekil 1.11. Kaliksaren bazlı bifonksiyonel reseptör.

1.2. Atık Madeni Yağlar

Çevre ve insan sağlığına zarar vermeden geçici depolanmasını, taşınmasını, bertaraf edilmesini, Atık yağların yönetiminde gerekli teknik ve idari standartların oluşturulmasını, Geçici depolama ve geri kazanım tesislerinin kurulması ve bu tesislerin çevreyle uyumlu yönetimi için buna yönelik prensip, politika ve programların belirlenmesi için hukuki ve teknik esasların düzenlenmesini, sağlamaktır.

Atık Yağın genel tanımı: Kullanılmış taşıt yağları (benzinli motor, dizel motor, şanzıman ve diferansiyel, transmisyon, iki zamanlı motor, hidrolik fren, antifiriz, gres ve diğer özel taşıt yağları); endüstriyel yağları, (hidrolik sistem, türbin ve kompresör, kızak, açık-kapalı dişli, sirkülasyon, metal kesme ve işleme, metal çekme, tekstil, ısıl işlem, ısı transfer, izolasyon ve koruyucu, pas ve korozyon, izolasyon, trafo, kalıp, buhar silindir, pnömatik sistem koruyucu, gıda ve ilaç endüstrisi, genel amaçlı, kağıt makinesi, yatak ve diğer özel endüstriyel yağları ve endüstriyel gresleri) özel müstahzarları (kalınlaştırıcı, koruyucu, temizleyici ve benzeri) ve kontamine olmuş yağ ürünlerini, ifade eder.

1.2.1. Yağlar

Yağlar, en basit ifadeyle organik asitlerle alkollerin yaptıkları esterlerdir. Suda ayrı faz yapmaları ve organik çözücülerde çözünmeleri ile tanınmaktadırlar. İki katı cismi birbirinden ayırmak, sürtünmeyi en aza indirmek ve parçaların kolay hareketini sağlamak amacıyla madeni yağlar kullanılır. Bu maddelerin yaptığı göreve ise yağlama adı verilir. Yağlar elde ediliş şekline göre iki ana gruba ayrılır.

Tabii Yağlar

a. Madeni Yağlar
b. Bitkisel Yağlar
c. Hayvansal Yağlar

Sentetik Yağlar: Kimyasal yolla elde edilen yağlardır. Doğal yapıya sahip diğer yağların görev yapamayacakları hallerde yağlamayı yapabilmek gayesiyle yapılır ve kullanılır.

Mineral esaslı yağlar ile fatty yağlar dediğimiz hayvani ve nebati yağlar arasındaki fark, hayvani ve nebati yağların yapılarında bir hidrojen köprüsünün bulunmasıdır.

1.2.2. Madeni Yağların Elde Edilişi

Ham petrolün rafinerilerde işlenmesi ile elde edilen ürünlerinden biri olan mineral yağlar, tekrar özel işlemlerden geçirilerek, madeni yağların ham maddesi olan baz yağlar elde edilir. Bu yağlar, viskozitelerine göre sınıflandırılır. Tüm madeni yağları, doğrudan elde etmek mümkün değildir. Madeni yağlar, değişik viskoziteli baz yağlara, üründen beklenen özelliklere göre seçilen, çeşitli katkı maddelerinin karıştırılmasıyla elde edilir.

Piyasada çeşitli marka ve cinslerde madeni yağ satılmaktadır. Ancak tüm madeni yağların hammaddesi aynı olduğuna göre, bu yağlar arasındaki fark nedir? Bunun iki nedeni vardır:

1. Kullanılan baz yağların kimyasal özelliklerinin farklı olması
2. Kullanılan katıkların cinsi ve miktarının farklı olmasıdır.

1.2.3. Madeni Yağların Sınıflandırılması

Madeni yağlar; motor yağları (benzinli motor, dizel motor, şanzıman ve diferansiyel, transmisyon, iki zamanlı motor, hidrolik fren, antifiriz, gres ve diğer özel taşıt yağları), endüstriyel yağlar (hidrolik sistem, türbin ve kompresör, kızak, açık-kapalı dişli, sirkülasyon, metal kesme ve işleme, metal çekme, tekstil, ısıl işlem, ısı transfer, izolasyon ve koruyucu, pas ve korozyon, izolasyon, trafo, kalıp, buhar silindir, pnömatik sistem koruyucu, gıda ve ilaç endüstrisi, genel amaçlı, kağıt

makinesi, yatak ve diğer özel endüstriyel yağları ve endüstriyel gresleri), özel müstahzarlar (kalınlaştırıcı, koruyucu, temizleyici ve benzeri), kontamine olmuş yağ ürünleridir.

Mineral baz yağlar, kimyasal yapıları bakımından üç büyük gruba ayrılırlar:

1. Alifatikler (a-Parafinik, b-Naftanik)
2. Aromatikler
3. Alifatik ve Aromatik

Yağların endüstri standartlarından geçmelerinde baz yağ seçimi son derece önemlidir. Kimyasal bakımdan oldukça farklı özelliklere sahip bu baz yağlardan üretilen madeni yağlar farklı özellikler göstermektedir. Bu nedenle madeni yağlarda standart ve performansın gerektirdiği baz yağlar ve sentetikler kullanılmalıdır.

Sentetik Yağlar; Mineral esaslı baz yağların özellikleri, ham petrolün özellikleri ile sınırlıdır. Ayrıca; son yıllarda dünyadaki ham petrol üretiminin azalması ile petrol fiyatlarında görülen hızlı artışlar, günümüzün gelişen teknolojisi sonucu daha zor şartlarda çalışabilecek yağlara gereksinim duyulması nedeniyle sentetik yağlayıcıların kullanılması ile ilgili çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır.

Sentetik yağlar petrol esaslı olmayan kimyasal sentez yöntemleriyle elde edilir. Kimyasal proseste sentetik yapıyı meydana getirecek hidrokarbon moleküller boyut ve şekil bakımından birbirinin benzeri olacak biçimde tasarlanır. Sentetik yağlar özenle düzenlenmiş bu yapısı sayesinde düşük sürtünme, düşük sıcaklık, en az aşınma, enerji (yakıt) tasarrufu gibi birçok üstün özelliklere sahiptir. Çok düşük sıcaklıkta kolay akar, çok yüksek sıcaklıkta incelmez. Yüksek oksidasyon ve ısıl mukavemeti sayesinde kullanım ömrünü uzatır. Laboratuar ortamında farklı bir teknoloji ile üretilen sentetik yağlar, mineral yağlara oranla daha yüksek ve daha düşük sıcaklıklar ile yüksek basınca karşı dayanıklıdır. Sentetik yağlar da, kullanılan sentetik baz yağın tipine göre adlandırılır.

Başlıca sentetik baz yağlar: polialfaolefin (PAO), alkali aromatik, polybutenes, alifatik diester, polyester, polyalkene glycol, phosphate ester'leridir.

Sentetik yağların hammaddesi olan sentetik baz yağ, ileri teknoloji ile yoğun işlemlerden geçerek üretildiği için maliyeti yüksektir. Bu nedenle sentetik yağlar mineral yağlara göre daha pahalıdır.

Atık yağlar Çevre ve Orman Bakanlığınca yayınlanan yönetmelikte üç kategoride sınıflandırılmıştır (Tehlikeli Atık Yönetmeliği, 2008):

1. Kategori Atık Yağ: Bu kategoride yer alan atık yağlardaki PCB, toplam halojen ve ağır metal gibi kirleticiler sınır değerlerin altındadır. Bu kategorideki atık yağların öncelikle **rejenerasyon** ve **rafinasyon** yolu ile geri kazanımlarının sağlanması gerekmektedir. Bu kategorideki yağlar yönetmeliğin ilgili maddesinde belirtilen koşullara bağlı olarak enerji geri kazanımı amacıyla kullanılabilir.

2. Kategori Atık Yağ: Bu kategorideki atık yağlar Bakanlıktan lisans almış tesislerde enerji geri kazanımı amacıyla kullanıma uygun atık yağlardır. Ancak klorür, toplam halojen (2000 ppm) ve PCB (50 ppm) parametrelerini aşmayan endüstriyel atık yağların **rejenerasyon** ve **rafinasyon** yoluyla geri kazanımı amacıyla kullanılır.

3. Kategori Atık Yağ: Bu kategoride yer alan atık yağlardaki ağır metaller sınır değerlerin üzerindedir. Klorür ile toplam halojenler 2000 ppm'in, PCB ise 50 ppm'in üzerindedir. Rejenerasyon ve rafinasyona uygun olmayan, yakıt olarak kullanılması insan ve çevre sağlığı açısından risk yaratan ve lisanslı tehlikeli atık yakma tesislerinde yakılarak zararsız hale getirilmesi gereken atık yağlardır. Bunlar geri dönüşümde kullanılmaz.

1.2.4. Atık Madeni Yağ Oluşumu

Herhangi bir madeni yağ veya herhangi sentetik yağ sanayide veya sanayi dışı alanlarda özellikle yağlama amacı ile belli bir süre kullanım sonucu kimyasal ve fiziksel olarak kirlenir ve orijinal özelliğini kaybeder. Yağ, içindeki katkı maddelerinin kırılması, normal kullanım esnasında kir, metal sürtünmeleri, su veya kimyasallarla karışarak kirlenir ve rengi koyulaşarak kullanılamaz duruma gelir. Yağ zamanla uzun kullanımdan dolayı iyi performans göstermez. Dolayısıyla motorun daha iyi iş yapabilmesi için kullanılmış yağ, yeni yağla değiştirilir.

Türkiye'de Yıllık Bazda Madeni Yağ Üretimi ve Oluşan Atık Yağ Miktarları

Toplam Madeni Yağ Üretimi :500.000 Ton/Yıl
Motor Yağı Üretimi :270.000 Ton/Yıl
Endüstriyel Yağ Üretimi : 230.000 Ton/Yıl
Tahmini Atık Yağ Üretimi : 250.000 Ton /Yıl
Toplanan Atık Yağ Miktarı : 10-15. 000 Ton /Yıl
Kayıp / Yasa Dışı İmha : > 230.000 Ton /Yıl (230.000Ton'dan Fazla)

1.2.5. Atık Madeni Yağların Zararları ve Dikkat Edilecek Hususlar

Teknik önlemler alınmadığı taktirde uzun süre atık madeni yağa maruz kalanlarda şu belirtiler ortaya çıkmıştır; nefes darlığı, ciltte kanser, ciltte pigmentlerin bozukluğu (renk gitmesi), egzamatik sorunlar, deride ve yağ bezlerinde çürükler, araç sürücülerinde sinir sisteminde titreme, baş ağrısı, yağ ve benzinle 5-35 yıl arası çalışanlarda akciğer ve bronşlarda dinlenmeyi önleyici olumsuzluklar, ağır metallerden kaynaklanan unutkanlık, görme bozukluğu, kanserojen etki, ayak tabanında siğiller, anemi, solunum yolarında tahriş gözde tahriş yapar.

Çalışma ortamında yağ emisyonu limiti 5 mg/m³ geçmemelidir.

Atık yağlar ekotoksik özelliğe sahiptir. Bulunduğu ortamı kirletir. Ortamda yaşayan canlılara zarar verir. Bu yüzden toprağa ve suya atılmamalıdır. Sobalar, küçük fırınlar, gibi yerlerde yakılması yasaktır. Çünkü atık yağın içindeki ağır metal ve klor bileşimleri atık hava ile birlikte atmosfere salınarak havayı kirletir ve insan sağlığına zarar verir. Bir litre yağ, 1000 ton suyu kullanılmaz, 5000 ton suyu içilmez duruma getirir. Bir litre kullanılmış motor yağı ise 800.000 ton içme suyunu kullanılmaz hale getirir.

Atık yağlarla ilgili uyarılar:

Almış olduğunuz ürün, kullanım süresi dolup, atık yağ haline geldiğinde insan ve çevre sağlığının korunması amacıyla en yakınınızda bulunan atık yağ geçici depolama, geri kazanım veya bertaraf tesisine teslim edilmesi gerekmektedir. Bu

amaçla; Atık yağ temiz, boş ve ağzı sıkı şekilde kapatılabilir, geniş ağızlı olmayan, sızdırmaz, yere dökülmesine neden olmayacak bir kaba, mümkünse kendi orijinal kabına koyunuz. Atık yağa kesinlikle benzin, fuel oil, deterjan, boya, çözücü, antifriz veya mazot gibi başka sıvı karıştırmayınız, kesinlikle toprağa, suya, kanalizasyon sistemine, çöp konteynerine v.b. ortama dökmeyiniz, soba ve kazanlarda yakmayınız. Yağ filtresini plastik, yırtık olmayan ve yırtılmaya ve delinmeye dayanıklı polietilen plastik bir torbaya koyunuz. Atık yağı ve yağ filtresini gelişigüzel herhangi bir yere bırakmayınız, bu kapları çocuklardan uzak tutunuz ve 24 saat içinde en yakın atık yağ geçici depolama, geri kazanım veya nihai bertaraf tesisinde sorumlu operatöre ücretsiz olarak teslim ediniz. Çocuklardan uzak tutunuz.

Yağ Kullanımında Dikkat Edilecek Konular:

Endüstriyel uygulamlarda ve araç servis ve tamir istasyonlarında yağ kullanımı, taşınması ve depolanmasında hem işçi sağlığı ve güvenliği açısından hem de çevrenin korunması açısından dikkatli olmak gerekmektedir. Yağlar amacına uygun kullanıldığı ve sürece madeni yağlar insan sağlığına zarar vermezler ve tehlike düzeyi son derece azdır.

Yağların kullanılmasında dikkat edilecek en önemli konu deriye ve göze temasını önlemek ve yağ buharlarını solumamaktır. Bunun için gerekli kişisel koruyucu donanımlar kullanılmalı ve ekipmanlar üzerinde gerekli kapak, muhafaza ve siperlikler yapılmalıdır. Yağı rahatlıkla uygulayabilmek için yağdanlık, gresörlük gibi ekipmanlar sürekli el altında bulundurulmalıdır.

Çalışanların temizlik için kullanabilecekleri uygun sabunlar temin edilmelidir. İş elbiseleri düzenli olarak temizlenmeli ve yağlı bez, üstübü vb. Elbise ceplerinde taşınmamalıdır.

Yağlar kullanım esnasında daima temiz ve sağlam kaplarda tutulmalıdır. Yağ dağıtım vanalarının altında güvenlik tepsileri veya hazneleri bulundurulmalıdır.

Yere dökülen yağlar iş kazalarına neden olabilir. Bu nedenle yağ hemen temizlenmeli ve ortamın kaygan olmadığından emin olunmalıdır.

Boş yağ ambalajları yağ saklama dışında farklı amaçlarla kullanılmamalıdır.

Yağlar, Güvenlik Bilgi Formlarında belirtilen koşullarda saklanmalıdır. Depolamada çok yüksek sıcaklıktan korunmalıdırlar. Eğer yer müsait ise yatay

olarak saklamak en doğrusudur. Bu durumda yağ kapakları 3 veya 9 gösterir konumda olmalıdır. Variller dikey olarak depolandığında ise paletler üzerinde ve daima başaşağı olmalıdır. Açıkta depolanan variller korozyona karşı kontrol edilmelidir.

Depolama alanlarında yangına karşı güvenlik önlemleri alınmalıdır ve uygulanmalıdır.

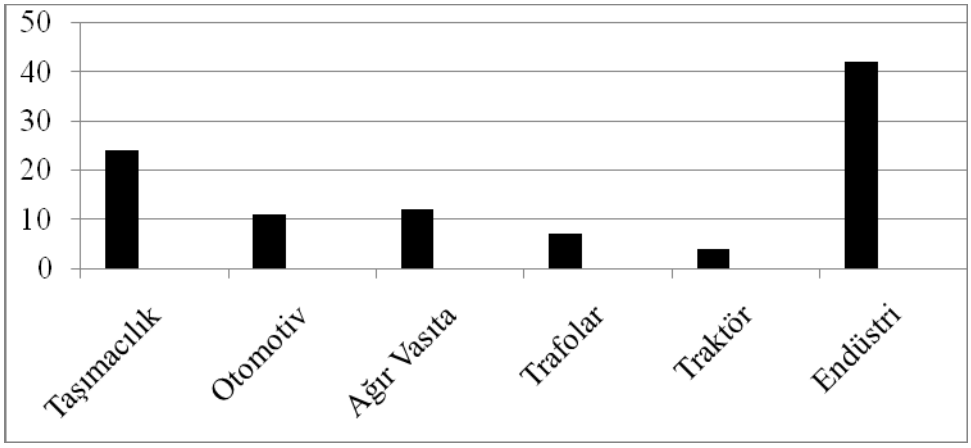
Yağlı üstübü, bez vb. toplanan kaplar daima kapalı tutulmalı ve sönmüş dahi olsa içine sigara izmariti atılmamalıdır.

Atık Yağların Çevresel Etkileri:

Atık yağlar ekotoksik özelliğe sahiptir; bulunduğu ortamı kirletir, ortamda yaşayan canlılara zara verir. Atık su kirliliğinin %25 oranında kaynağını, kullanılmış bitkisel ve hayvansal yağlar oluşturmaktadır. Arıtılmayan atık suların içindeki bitkisel ve hayvansal atık yağlar; denizlere, göllere ve akarsulara döküldüğü zaman o suyun kirlenmesi ve sudaki oksijenin azalması sonucu; ortamdaki, başta balıklar olmak üzere diğer canlılar üzerinde büyük tahribata yol açar. Küçük fırınlarda yakılması, içindeki ağır metal ve klor bileşimleri atık hava ile birlikte atmosfere salınarak havayı kirletir ve insan sağlığına zarar verir. Bu nedenle bu işlem yasaklanmıştır. Kullanılmış yağlar lavaboya döküldüğü zaman dren sistemine sıvanır, kanalizasyon borusu içindeki atıkların yapışmasına ve zamanla borunun daralmasına neden olur. Kanalizasyona dökülen atık yağlar diğer atıkları tutar ve kanalizasyon sisteminin kullanılmaz hale gelmesine sebep olurlar. Böylece atık su arıtma tesislerine zarar verir ve işletme maliyetini artırır. ABD'de yapılan bir araştırmaya göre lavaboya dökülen atık yağların kanalizasyon sistemlerinin %40 oranında tıkanmasına sebep olduğu bildirilmiştir. Evsel atık sular genel olarak biyolojik olarak arıtılırlar. Evsel atık su içinde bulunan yağları biyolojik olarak arıtmak zordur. Çünkü biyolojik arıtmada faaliyet gösteren bakteriler yağ ve gresle kaplanarak aktiviteleri engellenir. Bu nedenle atık yağlar atık suyun KOI ve BOI'sinde ciddi artışlara neden olur. Yağ ve gresler, anaerobik parçalanmaya karşı dirençlidirler. Çamur içerisinde bulunduklarında, çürütücülerde aşırı köpüklenme olmasına neden olabilir, filtrenin gözeneklerini tıkayabilir ve çamurun arazide gübre olarak kullanılmasını bozabilirler.

1.2.6. Atık Madeni Yağların Geri Kazanımı ve Bertarafı

Madeni yağlar kullanım amacına bağlı olarak çeşitli katkı maddeleri ile muamele edilerek piyasada tüketilmektedir. Madeni yağların kullanımı sonucu gerek bu katkı maddelerinden dolayı ve gerekse yağın yüksek ısıda işlem görmesi nedeniyle oluşan safsızlıklardan dolayı geri kazanım işlemlerinde bu safsızlıkların giderilmesi gerekmektedir. Yağ katkı maddeleri genel olarak; Antioksidant (yükseltgenme önleyici), Dispersing (homojenasyon), Antiwear (aşınma önleyici), Antirust (pas önleyici), Detergents (köpük kesici), Extreme pressure (yüksek basınç) şeklinde süksinimidler, aminler, poliüre, fosfatlar, fosfonatlar, naftenatlar, sülfonatlar, şeklinde çeşitli kükürt, kurşun, çinko, sodium, silisyum v.b. organometalik bileşiklerden oluşmaktadır. Atık madeni yağlar genel olarak otomotiv, tarım endüstrisi, makina sanayi, tekstil endüstrisi ve enerji dağıtım ağından elde edilmektedir. Gelişmiş ülkelerde atık yağ kaynakları aşağıda grafiksel olarak gösterilmiştir.



Çizelge 1.1. Atık yağın kaynaklara göre dağılımı,

Atık yağların kimyasal içerikleri; alüminyum, diklordiflormetan, benzen, antimon, triklortrifloretan, toluen, arsenik, 1,1,1-trikloretan, ksilen, baryum, trikloretilen, benz(a)anthracene, kadmiyum, tetrakloretilen, benzo(a)pirien, kalsiyum, toplam klor, naptalin, krom, poliklorlu bifeniller, diğer PAH'lar, kobalt, kükürt, bakır, azot, kurşun, magnezyum, manganez, civa, nikel, fosfor, silikon, çinko.

1.2.6.1 Geri Kazanım Metodları

Geri kazanım yöntemlerinin hemen hemen hepsinde toplanan atık yağlarla ilgili çeşitli ön işlemler mevcuttur. Bazı proseslerde ön işlem uygulanmadan doğrudan geri kazanım tercih edilmektedir. Bu işlemler kısaca şöyle özetlenebilir:

1. Ön İşlem

Ön işlem dinlendirme, safsızlıkların filtrasyonu ve dehidratasyon işlemlerinden oluşmaktadır. Bu kademede atık yağın toplanması sırasında yağa karışabilecek olan fiziksel safsızlıklar ve yağda mevcut %3-4 civarında su uzaklaştırılmaktadır. Ön işlem uygulanması daha sonraki kademelerde geri dönüşüm verimini artırmaktadır.

2. Ayırma İşlemi

Yağ katkı maddeleri, vakslar, karbon v.b. kimyasal safsızlıkların giderilmesi işlemidir.

a) Fizikokimyasal Ayırma İşlemi
   - Sülfirik asit yöntemi
   - Termal yöntem
   - Kimyasal ajan uygulanması

b) Fiziksel Ayırma İşlemleri
   - Destilasyon
   - Deasfalting (Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu)
   - Ultrafiltrasyon
   - Santrifüj

3. Son Kademe

Renk açma kademesi olarak uygulanmaktadır. Kil muamelesi, Katalitik hidrojenasyon; Rafinasyon ve rejenerasyon işlemleriyle atık yağların geri kazanımı sağlanmaktadır.

Rafinasyon: Bu işlemde destilasyon veya asit-kil rafinasyonu ile atık yağ geri kazanılır. Destilasyon işlemi, çöktürme, ısıtma, vakum, filtrasyon ve santrifüj aşamalarını içerir. Atık yağ, çöktürme tankında büyük partiküller çöktürülerek giderilir. Daha sonra yağ ısıtılır ve su, uçucu hidrokarbonlar ve askıda katı maddeler vakumlu filtre ile giderilir. Nötralizasyon ve demulfizasyondan sonra atık yağ 150°C' de ısıtılır. Filtrasyondan geçen partiküller santrifüj edilerek %90 oranında ürün elde edilir. Asit-kil rafineri işleminde ise yağ içindeki kirletici ve bozunma maddelerini gidermek için konsantre sülfürik asit karıştırılır. Bu işlem sonucunda çözünür olmayan kükürt içeren bileşikler oluşur ve reaktör tabanında çöker. Ürün daha sonra kireç veya kostik soda ile nötralize edilir. Rengini ağartmak için kil filtrasyonuna tabi tutulur ve son vakum destilasyonla atık yağın rafinasyonu tamamlanır.

Rejenerasyon: Bu işlem sonucu ise atık yağlardan her türlü kirletici, oksidan ürünleri, partiküller giderilerek ulusal veya uluslar arası standart ve şartnameler ile kullanım amacına uygun orijinal yağ elde edilir.

1.2.6.2. Atık Yağların İlave Yakıt Olarak Kullanılması

Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği'nde verilmiş olan I. Kategori ve II. Kategori atık yağlar ile I. Kategori yağların geri kazanımı işlemleri sonucunda standartlara uygun olmayan ürünler çimento fabrikaları, alçı fabrikaları, kireç fabrikaları, kil kurutma fırınları, demir-çelik yüksek fırınları, enerji santralleri ile atık yakma tesislerinde mevcut yakıta ilave olarak kullanılabilir. Bu amaçla, Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği'ne göre Çevre ve Orman Bakanlığından lisans alınması zorunludur.

Yağ oda sıcaklığında yüksek viskoziteye sahip, yüksek miktarda karbon ve hidrojen içeren, suyla karışmayan ancak diğer yağlarla kolayca karışabilen maddelerdir. Yağlar yiyecek, yakıt, boya, makina sanayi dahil bir çok değişik amaçlarla kullanılırlar.

1.2.6.3. Atık Madeni Yağların Bertarafı

Endüstride ve diğer alanlarda yağ kullanımı çok yaygındır. Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği'nde verilen atık yağ tanımına bakıldığında da tekstil, metal işleme, ekipman yağlama ile endüstrinin tüm sektörlerinde ve araç motorlarında kullanıldığını anlamak mümkündür. Yönetmeliğe göre: Atık yağ: Kullanılmış taşıt yağları ve endüstriyel yağları (hidrolik sistem, türbin ve kompresör, kızak, dişli, sirkülasyon, metal kesme, çekme ve işleme, tekstil, ısıl işlem, ısı transfer, izolasyon ve koruyucu, pas ve korozyon, trafo, kalıp, pnömatik sistem koruyucu, gıda ve ilaç endüstrisi, genel amaçlı, kağıt makinesi, yatak ve diğer endüstriyel yağ ve gresleri) şeklinde tanımlanmaktadır. Tüketim miktarlarına bakıldığında yağın büyük bir bölümünün araçlarda ve endüstriyel proseslerde kullanldığını göstermektedir.

Tablo 1.2. Atık yağdaki kirleticilerin sınır değerleri

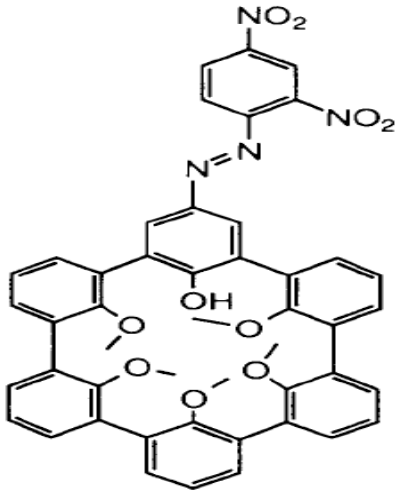
Kirleticiler	**MüsadeEdilen Sınır Değerleri (I.Kategori Atık Yağ)**	**MüsadeEdilen Sınır Değerleri (II.Kategori Atık Yağ)**	**MüsadeEdilen Sınır Değerleri (III.Kategori Atık Yağ)**
Arsenik	< 5 ppm	Max. 5ppm	> 5 ppm
Kadmiyum	< 2 ppm	Max. 2ppm	> 2 ppm
Krom	< 10 ppm	Max. 10ppm	> 10 ppm
Klorür	Max.200ppm	Max. 2000ppm	> 2000 ppm
Kurşun	< 100 ppm	Max. 100 ppm	> 100 ppm
Toplam Halojenler	Max.200ppm	Max.2000 ppm	> 2000 ppm
Poliklorlubifeniller (PCB)[(1)]	Max. 10ppm	Max. 50 ppm	> 50 ppm
Parlama Noktası	Min. 38 °C	Min. 38 °C	-

(1) PCB ölçümleri Bakanlığın uygun bulması halinde sektörel bazda yapılabilir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Literatür Araştırması

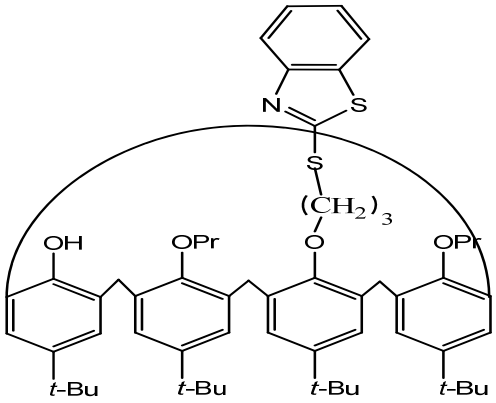
Hayashıta ve ark (1998), sulu fazda alkali metal iyonları için seçimli yeni bir yaklaşım tanımlamışlardır. Bu yaklaşımda kromoiyonoforların dizaynı crown eterlere dayandığını belirtmişlerdir.



Şekil 2.1. Kromoiyonofor

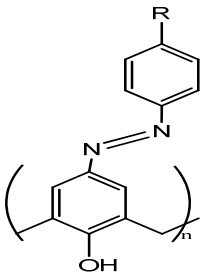
Chen ve ark (2001); gümüş iyon seçimli elektrotlar (ISEs) yumuşatılmış polimer membranlar içine nötral taşıyıcı olarak benzotiazolil birimleri ile sübstitüe olmuş 4 yeni kaliks[4]aren türevleri hazırladılar. Gümüş iyon seçici elektrotların uygulama, yapı ve karakteristik özelliği araştırıldı. En iyi sonuçları bir yapıştırıcı olarak dibütilfosfat (DBP) ile bis(2-benzotiazolil) grupları içeren (ligant 1,2) membranlar ile elde ettiler. Elektrotlar, alkali, toprak alkali ve bazı geçiş metal iyonlarına karşı mükemmel seçicilik ve benzotiazolil grupları içeren kaliks[4]aren türevlerine duyarlı elektrotlar için Ag^{+} iyonuna geniş bir konsantrasyon oranı

üzerinde (5.10^{-6}-1.10^{-1} M) iyi bir Nernstial yanıtı verdiğini ifade ettiler. Elektrot Ag^{+} ile Cl^{-} iyonlarının titrasyonunda indikatör elektrot olarak kullanmışlardır.



Şekil 2.2. Gümüş iyon seçici elektrotlarda kullanılan ligantların yapıları.

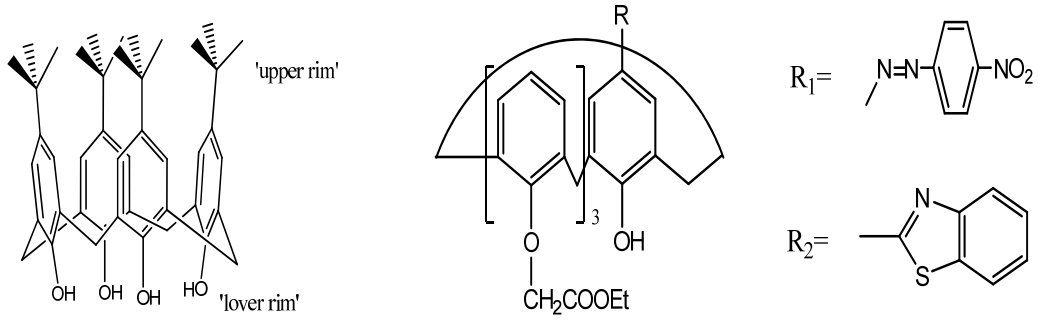
Tyson ve ark (1997); kromoforik, amfilik [(4-alkilfenil)azo]-sübstitüe kaliksaren'leri 1-4, bir Langmuir boyunca hava-su ara fazında kararlı monolayerler elde etmişlerdir. Monolayer alanları ve basınç özellikleri elektrot konsantrasyonu ve pH'nın değiştirilmesiyle ayarlandı. Ph 8.2 de yada daha yüksek pH'da kaliksarendeki polar grupların hidrolizinden deprotonlanmasıyla moleküler alanlar daha da genişletildi ve filmlerdeki basınç alanlarını arttırmışlardır. Benzer etkiler elektrot konsantrayonu arttırılmasıyla da sonuçlandığını açıkladılar. Hava-su ara yüzeyinde [(4-alkilfenil)azo]-sübstitüe kaliksarenlerin monolayer üstüne konukların etkisi de araştırıldı. Tetrakis[(4-oktilfenil)azo]kaliks[4]aren'in alanları tetrametilamonyum iyodür veya *N*,*N*,*N*-trimetil-*N*-(2-naftil)amonyumiyodür için hiçbir değişiklik gözlenmezken *N*,*N*,*N*-trimetilamonyumiyodür'ün varlığında azalma olduğunu tespit ettiler. Amfilik kaliksaren'ler ve amonyum konukları arasındaki etkileşme de tartışıldığını belirtmiştir.



	n	R
1	4	bütil
2	4	oktil
3	6	bütil
4	6	oktil

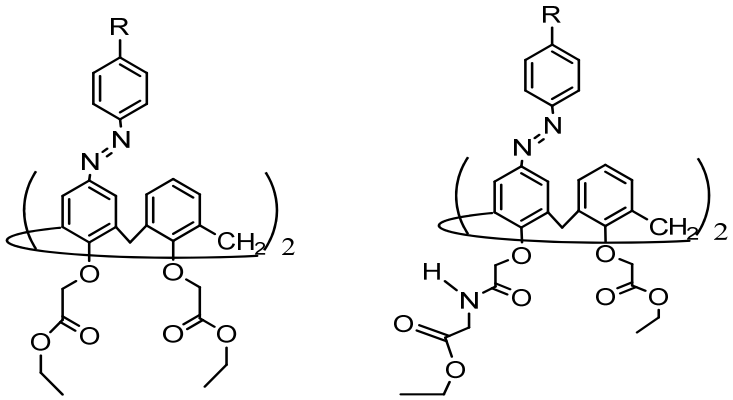
Şekil 2.3. Kromoforik, amfilik [(4-alkilfenil)azo]-sübstitüe kaliksaren

Ludwig (2000); 1940'larda keşfedilen yaygın adı kaliks[n]aren olan [1_n]metasiklofan'ların molekül biçiminden dolayı, 1980'den beri kimyanın bütün alanlarında dikkat çekici bir bileşik olmuş ve birkaç kitap ile yaygınlaşmıştır (Gutsche 1989,1998, Vicens 1991, 1994, Wipff 1994, Gokel 1996, Reinhoudt 1996, Lumetta 1999). Kaliksarenlerin sentezi, özellikleri ve uygulanabilirliği hakkında 50'yi aşkın rewiev hazırlanmış, bunların çoğu (Gutsche 1989) da belirtilen şekilsel özellikleri ve organik sentezine dayandığını belirtmiştir. Kaliksarenlerin rewiev'lerinde analitik kimyanın ilgilendiği kısım resorcin[n] kaliksaren (yada kaliks[n]resorcarenes), potansiyometrik sensörler içeren kalikspiroller (Diamond 1994,1996, Lockhart 1996, Fluka 1996), kromo ve floroforlar (Pietraszkiewicz 1996, Hayashita 1996), moleküler switch (Shinkai 1996), çözeltideki metal kompleksi (Ludwig 1995, Mckervey 1996, Ikeda 1997, Yordanov 1998), redoks özellikleri (Beer 1999) ve anyon bağlanması ile ilgili olduğunu belirtmiştir. Diğer rewiev'ler termodinamik yaklaşım (de Namor 1998), organometalik bileşikler (Floriani 1999), P içeren kaliksarenler (Aleksiuk 1994, Antipin 1998, Wieser-Jeunesse 1998) ve hemde moleküler dinamik modelleşme (Varnek 1996, Thondor 1994, Lauterbach 1999) ile ilgilidir. Kaliksarenler her yıl 200'ü aşkın yayın ile canlı kalmaktadır. Bu yüzden bu makalede, analitiksel yaklaşımlar için kullanılan moleküller tanıma ve iyon geçişine dayanan membran sistemlerini ve çözücü ekstraksiyonu, kompleksleşme üzerine sonuçların seçildiğini göstermişlerdir.



Şekil 2.4. Kaliksaren türevleri

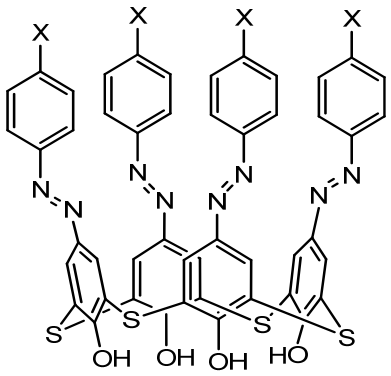
Halouani ve ark (2002); orijinal azo-kaliks[4]aren'ler, ester ve amid gruplarının her ikisininde bileşiminden hazırlamıştır. Altı bis(fenilazo)-*o*-sübstitüe kaliksaren türevleri tamamen izole ve karakterize etmiş ve NMR analizleri bu bileşiklerin oda sıcaklığındaki çözeltide koni konformasyonda olduğunu göstermiştir.



R=H R=NO_2

Şekil 2.5. Azokaliks[4]aren amid ve esterlerinin sentetik yaklaşımı.

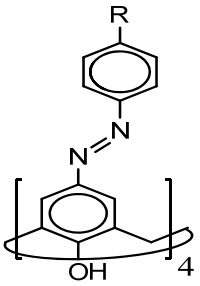
Stibor ve ark (2002); kaliks[4]aren'in upper rim'den amino gruplarını bağlamak için yaygın bir metot olan nitrolama ve nitro türevlerin indirgenmesi tiakaliksaren serilerinde bu işlemi yapmanın imkansız olduğunu belirtmiştir. Çünkü nitrolama basamağı boyunca sülfür köprüleri kolay oksidasyona uğrar ve diğer taraftan tiakaliks[4]aren tetra sübstitüe olmuş azo türevleri içeren yapılar için yüksek verimle diazonyum tuzları ile kolayca etkileşeceğini ifade etmiştir. Bu bileşikler daha sonra upper rim'inden amino sübstitüe olmuş tiakaliksaren'lere indirgenebildiğini belirtmiştir.



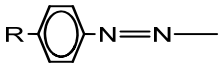
X=H X=Bu^t

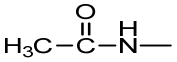
Şekil 2.6. Azo bileşiklerinin hazırlanışı

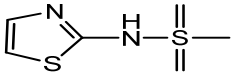
Deligöz ve ark (2002); beş yeni bileşik *p*-(4-*n*-bütil-fenilazo)kaliks[4] aren, *p*-(4-fenilazofenilazo)kaliks[4]aren, *p*-(4-asetanilidazo)kaliks[4]aren, *p*-(*N*^{t}-2-tiazol-2-ilsülfonilazo)kaliks[4]aren ve *p*-(2-tiazolazo)kaliks[4]aren aromatik aminlerin diazo yöntemi ile kaliksarenlerden sentezlemiştir. Bileşiklerin yapılarının açıklanmasında elemental analiz, UV-vis, IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrum verilerinden yararlanmıştır.



(1): R= CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-

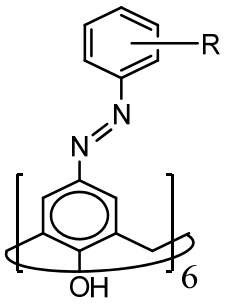
(2): R= 

(3): R= 

(4): R= 

Şekil 2.7. Kaliks[4]aren'in azo türevleri

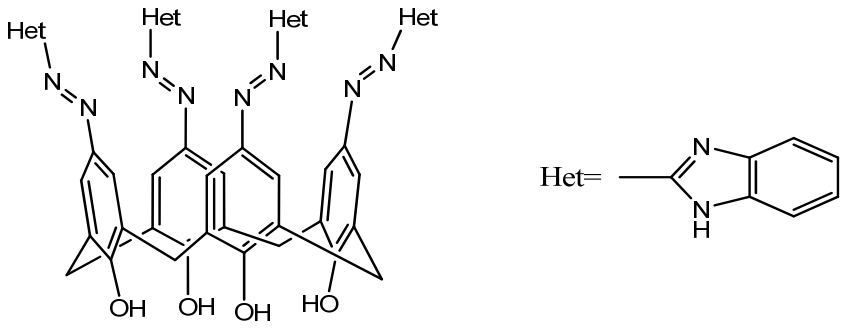
Deligöz ve ark (2004); 12 yeni azokaliks[6]aren'leri (1-12) diazolama reaksiyonu ile kaliks[6]aren'e *o-*, *m-*, p-kloroanilin, *o-*, *m-*, *p*-nitroanilin, *o-*, *m-*, *p*-toluidin, *m-*, *p*-anisidin bağlanması ile sentezledi. Hazırlanan bileşikler UV-vis, FT-IR ve ^{1}H-NMR spektroskopik tekniklerin yanı sıra elemental analiz ile karakterize etti. Farklı pH'ların etkisi ve onların *o-*, *m-*, *p-* pozisyonlarında elektron alıcı ve elektron verici gruplar ile sübstitüe olmuş azokaliksaren'lerin absorbsiyon yetenekleri araştırdı. Gözlenen sonuçlar sübstitüe olmamış azokaliks[6]aren'ler ile karşılaştırma yaptı. Boyaların görünür maksimum absorbsiyondaki konsantrasyon etkisini bulmuştur.



(1): R= *o*-Cl
(2): R= *m*-Cl
(3): R= *p*-Cl
(4): R= *o*-NO_2
(5): R= *m*-NO_2
(6): R=*p*-NO_2
(7): R= o-CH_3
(8): R= *m*-CH_3
(9): R= *p*-CH_3
(10): R= *m*-OCH_3
(11): R=*p*-OCH_3
(12): R= H

Şekil 2.8. *o-*, *m-*, *p*-sübstitüe'li azokaliks[6]aren türevleri

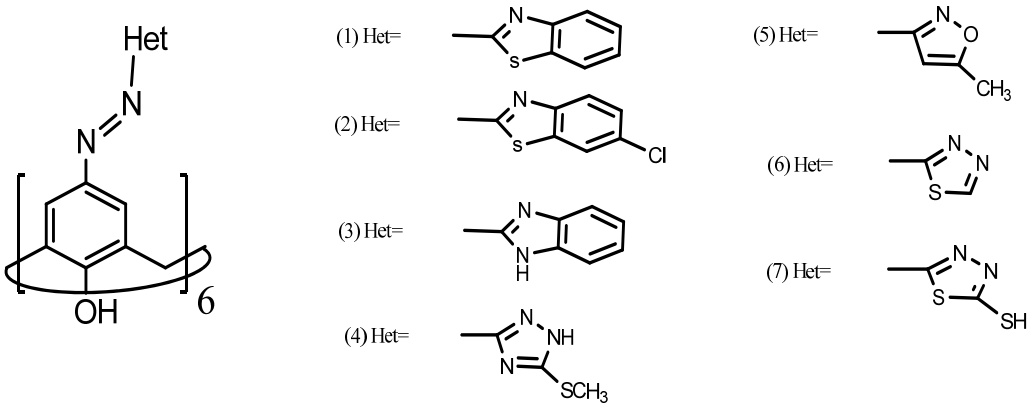
Deligöz ve ark (2004); bazı yeni heterilazokaliks[4]aren boyaların sentezi nitrosil sülürik asit kullanımıyla altı heterosiklik aminlerin azolanması yoluyla elde etmiştir. Boyaların absorbsiyon spektromları tartışıldı. Değişik pH'ların ve azokaliksarenlerin çözücü içindeki absorbsiyon kabiliyetlerinin bu iki etkiden dolayı absorbsiyonun değişip değişmediği araştırıldı. Heterilazokaliks[4]aren DMF ve DMSO içinden yaygın anyonlar için asidik çözünme ile hızlıca geçiş olduğunu belirtmiştir. Boyaların maksimum absorbsiyonu karboksilik amin içeren boyalar ile karşılaştırılmasında büyük bir batokromik etkinin olduğunu görmüştür. Boyaların rengi heterosiklik halkaların ve sübstitüentlerin beklenildiği gibi bir etki yaratıp yaratmadığı tartışıldı. Boyaların maksimum görünebilen absorbsiyon etkisine konsantrasyonun etkisininde olduğunu da bildirdi.



Şekil 2.9. Heterilazokaliks[4]aren türevleri

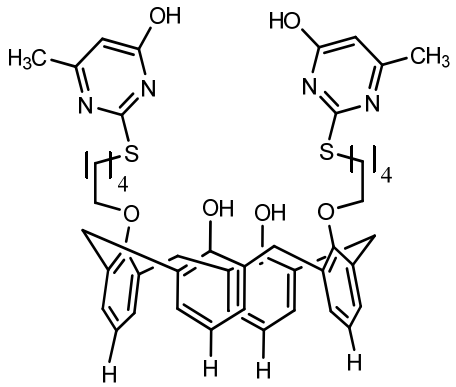
Deligöz ve ark (2004); yedi yeni heterilazokaliks[6]aren boyaların sentezi kaliks[6]aren ile etkileşen, nitrosil sülfürik asit kullanımıyla yedi farklı heterosiklik aminlerin diazolaması yapmıştır. Heterilazokaliks[6]aren boyaları elemental analizin yanı sıra FT-IR ve NMR spektroskopik yöntemler ilede karakterize etti. Boyaların absorbsiyon spektrumu azokaliksarenlerin çözeltideki absorbsiyon kabiliyetleri ve pH değişmesiyle olan etkisi tartışıldı. Hazırlanan boyaların maksimum absorbsiyonu karboksilik amin içeren boya birimleri ile karşılaştırılmasından büyük batokromik etkinin olduğunu gördüler. Azokaliksaren boyaların rengi heterosiklik halkanın ve

sübstitüentlerin beklenildiği gibi bir etki yaratıp yaratmadığı araştırıldı. Boyaların görünür maksimum absorbsiyonu üzerine konsantrasyonun etkisi bildirildi.



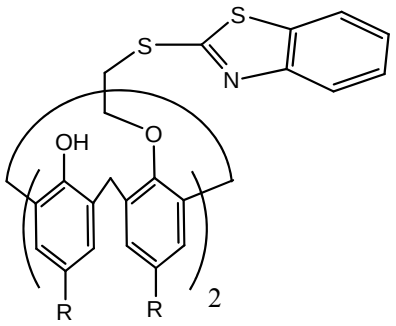
Şekil 2.10. Heterilazokaliks[6]aren türevleri

Lu ve ark (2004); yeni bir katı haldeki gümüş iyon seçimli elektrot PVC, 25,27-dihidroksi-26,28-bis[5-(4-metil-6-hidroksipurimidin)tiaamiloksi] kaliks[4]aren, dioktilftalat ve sodyum tetrafenilborat içeren THF çözeltisi ile bir cam karbon elektrotun yüzeyine doğrudan yüklenerek hazırladı. Elektrotun tepkisi, 5.10^{-8}-1.10^{-1} mol.dm^{-3} den Ag^{+} iyonu konsantrasyonu üzerinde ve 1.10^{-8} mol dm^{-3} de bir tespit sınırını aşkın 61.4 mV.decade^{-1} de iyi bir lineer Nernstial eğrisi verdiğini gördü. Gümüş iyonu için %95 e varan yanıt zamanı 1.10^{-1} mol.dm^{-3} den 1.10^{-6} mol.dm^{-3} konsantrasyon oranı 5 ve 10 arasında olduğunu, elektrotun 3-7 nin pH oranı içinde kullanımının uygun olduğunu tespit etti.



Şekil 2.11. İyonoforun kimyasal yapısı

Chen ve ark (2000); gümüş iyon seçimli elektrotları, 2-hidroksi ve 2-benzotiazoliltiyoetoksi grupları ile fonksiyonlanmış 2 kaliks[4]aren türevlerine dayanan polimerik membranlar ile hazırladı. Bütün elektrotlar, 5. 10^{-6}- 10^{-1} M oranındaki Ag^{+} iyonu için aktivitesi 58 MV $decade^{-1}$ den iyi bir Nernstain yanıtı verdi, ayrıca tespit etme sınırı $10^{-5.8}$ M'a ulaştı ve alkali, toprak alkali ve bazı geçiş metal iyonlarına karşı yüksek seçimlilik sergilediğini belirtmiştir. Elektrot Ag^{+} ile Cl^{-} iyonlarının titrasyonunda indikatör elektrot kullanmıştır.

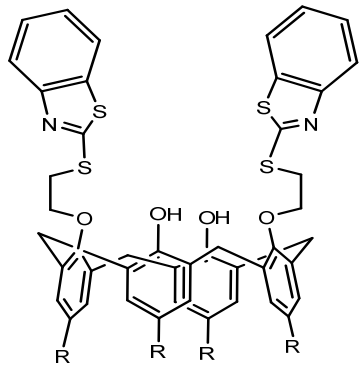


1 R=Bu^{t}

2 R=H

Şekil 2.12. Gümüş iyon seçici elektrotlarda kullanılan iyonofor 1,2 nin yapıları.

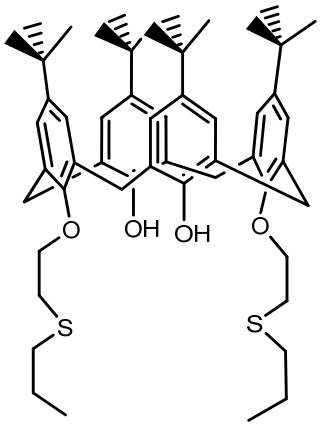
Zeng ve ark (2002); benzotiazolil ve kaliks[4]aril grupları arasında farklı uzunluktaki bağlar ile fonksiyonlandırılmış benzotiazoliltiaalkoksikaliks[4]arenin bir serisini sentezlediler ve iyon seçici elektrotların üretiminde 2 benzotiazolil grubu koordine davranışları arasındaki farklılıklar karakterize ettiler. (ISEs) bazlı bu kaliks[4]aren'ler çok zayıf bir engele sahip olan Hg^{+2} hariç ($\log_{Ag,M}^{pot} \leq -2.5$) diğer katyonların çoğuna karşı Ag^{+} iyonu mükemmel bir seçimlilik gösterdiğini belirtmiştir ($\log_{Ag,M}^{pot} \leq -4.0$). Onların mekanizması ve seçimlilik şeklini de araştırmıştır.



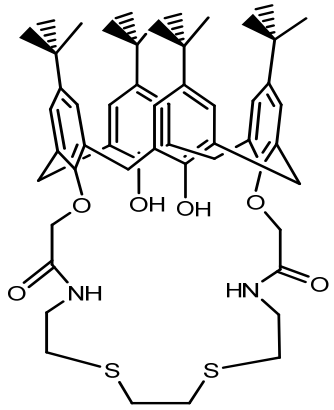
R=H n=1
R=t-Bu n=1
R=H n=2
R=t-Bu n=2
R=t-Bu n=3
R=t-Bu n=5

Şekil 2.13. Kaliksaren türevleri

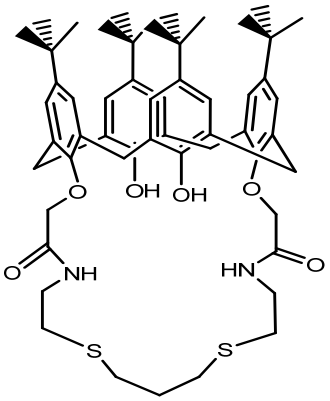
Xıe ve ark (2001); lover-rim'de N yada S atomları içeren kaliks[4]aren türevlerinin bir serisi OH gruplarının eterleşmesiyle sentezleyerek onların metal iyon ekstraksiyon kabiliyetleri araştırdılar. Bu yeni reseptörler ile Ag^{+} iyonu için diğer iyonların üzerinde seçimlilik gösterdiği tespit edildi. Bu ligandlar arasında iki doğrusal ligand içeren kaliks[4]podand Ag+ ile kaliks[4]crown dan daha iyi bağlanma yeteneği olduğunu belirtmiştir.



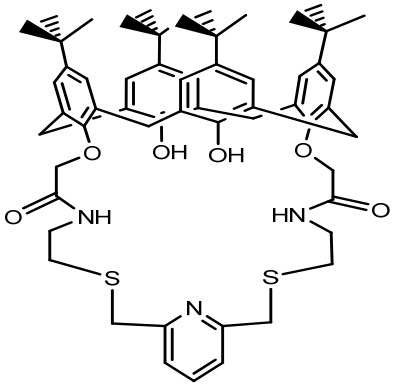
(1)



(2)



(3)

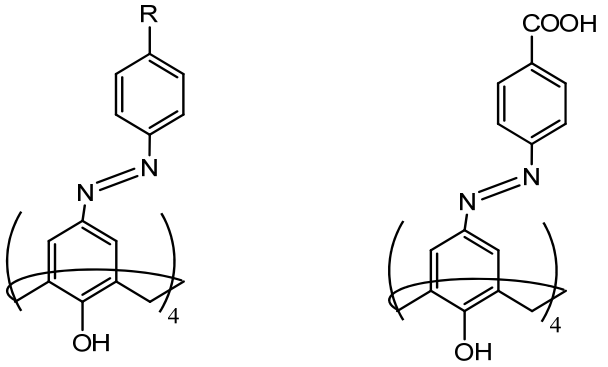


(4)

Şekil 2.14. Kaliksaren türevleri 1, 2, 3, 4,

Tyson ve ark (1997); *N,N,N*-trimetilarilamonyumiyodür ve benzen ile suda çözünen tetrakis(4-karboksifenilazo)kaliks[4]aren'in etkileşmesi, amfilik analogların bir serisinin monolayere dağılma etkisi ile küp biçimli hidrofobik boşluğun bağlanan özellikleri üstünde anilinyum tuzlarının etkisini ilişkilendirmek için araştırma yaptılar. Ancak çoklu bağlanma *N,N,N*-trimetilanilinyum iyodür ve benzen için tespit ettiler. Tetrakis(4-karboksifenilazo)kaliks[4]aren ile *N,N,N*-trimetil-*N*-(2-naftil) amonyum iyodür'ün NMR titreşimleri, K_1=8024 M^{-1} ve K_2=3134 M^{-1}

konsantrasyonunda bağlanmasıyla kaliksarenlerin boşluğundaki kompleksleşmenin 2:1 olduğunu belirtmişlerdir.



1, R= ^{n}bütil 2, R= ^{n}oktil

Şekil 2.15. Kaliksaren türevleri

Gammoun ve ark (2007); yaptıkları çalışmalarda motor yağları, yağ atıklarından kromun ve sulardaki hidrokarbonların uzaklaştırılmasıyla ilgili çalışmaları anlatılmaktadır. Atıklardaki hidrokarbon miktarının bulunmasında FT-NIR metodunu kullandılar ve enaz miktardaki parçayla ilişkili olan çoklu bir kalibrasyonda verilen bilgilerle ilişkilendirdiler. Düşük yoğunluktaki suların yüzeyi üzerinde biriken atık granüller, yağ filmleri ve hidrokarbonları uzaklaştırıldılar. Endüstrilerdeki atıkların yüksek bir absorbsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edildi. Bu biriken atıklar çoğu kez yağlar içindeki ağırlıkları artabilir yada hidrokarbonların absorbsiyon miktarının arttığını bildirdiler (biriken kromun her gramı, 6.5-7.6 g yağdan ve 6.3 g karbondan oluşur). Suları kirleten maddeleri uzaklaştırma etkisi araştırdılar. Kirleticilerin absorbsiyonunun bir quasi-instantaneous süreci olduğunu belirtmişlerdir.

Zaykina ve Zaykin (2002); yaptıkları çalışmada ağır ham yağlardan üretilen yağlayıcı maddeler için radyasyon metotlarının potansiyeli ve kullanılan yağ ürünlerinin rejenerasyonu araştırdılar.

Ali ve Abbas (2006); vanadyum ve nikel ile metallerin etkileşme miktarını içeren ham yağ çeşitlerinin çok yaygın olarak bulunduğunu söylemişlerdir. Genellikle onlar bir yağ çözücüsü formundadır ve yağ atık fraksiyonlarında oluşan konsantrasyonunda olan birikme süreci ile ilişkilidir. Petroldeki metallerin azalma etkileri çoğu kez bilinir. Metaller sadece kontamine metal şelatlar değildir, aynı zamanda zehirlenmeye, aşındırma ekipmanlarına ve katalistlerin hata yapmasına bağlı olduğunu bildirmişlerdir. Metaller hemde mikron oranında partikül emülsiyonu oluşturur. Bu makalenin ağır yağlardan metallerin uzaklaştırılması için metotların tartışılmasını içerdiğini, ayrıca bu metot fiziksel, kimyasal ve katalitik etkileşme sürecini içerdiğini belirtmişlerdir.

Rauckytea ve ark (2006); yaptıkları çalışmada denenen toksik motor yağlarında kullanılan toksik bir metalin çalışma sonuçlarını araştırmışlardır. Test sonuçları onların bir toksik atık olarak belirlenmiş konsantrasyon seviyesinin yağ örneklerinde kurşun miktarının 5 ppm'i aştığını belirtmişlerdir. Kontamine olmuş örneklerde kurşunun, baryumun ve kromun yüksek konsantrasyon içerdiği bulunduğu fakat elde edilen test sonuçları limitin aşağı konsantrasyonda olduğunu göstermiştir. Kullanılan yağlarda benzen, etil benzen, ksilen ve naftalinin toplam miktarıda tahmin etmiş ve kontaminasyon için önemli bir faktör olmadığını bildirmişlerdir.

Hamad ve ark (2005); yeni hidrokarbon solventlerinde kullanılan solvent ekstraksiyon prosedürü, yağlayıcı maddelerde kullanılan yağların etkileşmesinde kullanmışlardır. Kullanılan solventler petrol gaz (LPG) kondanse edilmiş, stabilize olmuş kondanse gazlar sıvılaştırıldı. Demulsifier, etkileşme süresinin ilerlemesi için kullanmışlardır. Ekstraksiyon süresince kullanılan stabilize olmuş kondanseler kullanılan yağın etkileşmesinin çıkarılması ile karşılaştırma yapmak için karakteristik özellik gösterdi. Süreç, %0.106 da yağlayıcı maddelerin asfaltan miktarını azaltabilir, külleşme içeriğini %0.108 azaltabilir ve kontamine olmuş metallerin çok düşük seviyesi ile %0.315 karbon sonuçlarını azaltabileceğini belirtmişlerdir. Yağ verimini %79 bulmuşlar ve etkileşmede kullanılan yağ, yağlayıcı maddelerde baz olarak tekrar kullanmışlardır. Bu çalışmanın dezavantajının ise yüksek sıcaklıklarda solventin geri dönüşümü olduğunu belirttiler.

Bhaskar ve ark (2004); otomobil endüstrisindeki yağlayıcı atık maddelerin geri dönüşümünün yakılması için en iyi alternatif olduğunu bulmuşlardır. Silika, alümina, silika-alümina destekle demiroksit (%10 Fe) katalizleri ıslak aşılanma yöntemi ile hazırlandı. Atık yağlayıcı maddeyi atık yağ içine desülfirasyon için kullandılar. Sülfürün uzaklaştırılması Fe/SiO_2-Al_2O_3<Fe/Al_2O_3<Fe/SiO_2 sırası ile artış gösterir ve bu Fe/SiO_2 katalistindeki Fe_2O_3'in daha küçük kristal boyutunun (7.4 nm) varlığından dolayı oladuğunu belirtmişlerdir. X-ray defraksiyon sonuçları kullanılan katalistte demirsülfitin varlığını belirtmiştir. Termal iletken bulucu ile gaz kromotografisi gaz ürünlerinde H_2S ün varlığını doğruladı. Buna ek olarak Fe/SiO_2 katalisti atık yağdaki yağlayıcı maddede daha büyük hidrokarbonların (C_{40}) varlığı ile daha düşük hidrokarbonların oluşumunda kolaylık sağladığını bildirmişlerdir.

Khelifı ve ark (2006); rejenerasyon, kullanılmış yağların idare edilmesinde en etkili yöntem olduğunu, yağın temizlenmesi ucuz ve çevreyi korumaya yardımcı olduğu belirtmişlerdir. Bu süreçte tekrar kullanım potansiyelini belirten tekniksel bir yenilenebilir kaynak prosedürünü içerir. Yağ kullanımıyla alakalı çeşitli prosedürler vardır. Seçici bir rejenerasyon teknolojisi için kullanılan yağda anahtar kriter çapraz eşleşmeyi içerir. Bu yüzden harcanan yağ rejenerasyonunun ilk protipi (SPORE), bu fikri destekleyen alet, kullanılabilir teknolojiler için tasarımcı-yapıcılara yardım için keşfedildi ve yağ rejenerasyonunda kullanılmasını tercih etmişlerdir. Analiz tekniksel, ekonomiksel ve çevrasel kriterlere bağlıdır. Bu kriterler özellikle bir yağ rejenerasyon projesinde kullanımı için onlarla bağlantılı önemi bulmada yardım sağlamıştır. Çoklu kritere dayalı fikir analizi (MCDA) PROMETHEE II kullanan işlemsel sürecinin çekirdeği olduğunu bildirmişlerdir.

Lazaro ve ark (2000); bir kenar skala piroliz biriminde endüstriyel atık yağların prolizsiz süreci sırasında birkaç katı sorbentin davranışı araştırdılar. Atık yağlardaki ve orijinal sorbentlerdeki V, Ni, Pb, Cd, Cu ve Cr'un konsantrasyonları ölçtü. Kireç taşı, ticari aktif karbonlaştırıcı, Samca karbonlaştırıcı, aktive edilmiş Samca karbonlaştırıcı ve eskişehir taşı katı sorbentler olarak kullandılar. Atık yağlarda kurşunun %100 ü kireçtaşı üzerinde tutulmuş olabileceğini belirttiler. Hem metallerin hemde sorbentlerin davranışını ve spesifik yüzey alanlarının etkisinin yanı sıra metallerin ve sorbentlerin kimyasal doğasını tartıştılar. Sıvı fraksiyonların değerli endüstriyel ürünlerinde de sonuçlandığını açıkladılar.

Rincon ve ark (2007); sıvı ve süperkritik etan, yağlayıcı maddelerin kullanımının dönüştürülmesi için bir solvent olarak kullandılar. Bu çalışmadaki amaçları, yeni yağlayıcı maddelerin oluşumu için uygun bazlı yağları ayırmada en iyi sürecin şartları bildirilmektedir. Ayırmadaki verim ve yüzdelere basıncın (40-145 kg/cm^2) ve sıcaklılığın (25-95°C) etkisini araştırdılar. Basınç oranının metalik bileşiklerin taşınması üzerine yapılmış analize hiçbir etkinin görülmediği bulundu. Ancak ekstraksiyon yüzdesine etki etti (basınçla artar) ve oksidasyon ürünlerinin ayrılmasınada etkisinin olduğu bulundu (düşük basınçta daha çok verimle uzaklaştırıldı). Ekstraksiyon yüzdesini veren bir basınçta sıcaklığın, bir sıvı olarak uzun süre kullanılan etanın farklılaşmasından etkilenmediği bulundu. Ancak süperkritik etanla sıcaklığın artışına bağlı olarak azaldığı tespit edildi. Beklendiği gibi gaz etan baz yağın hepsini çözmediğini belirttiler. Diğer taraftan eşit basınçta metalik ve oksidasyon bileşiklerin uzaklaştırılmasında artan sıcaklıkla azaldığı tespit ettiler.

Inagaki ve ark (2000); pullanmış grafit içine ağır yağların sorbentinin dönüştürülmesinde oda sıcaklığında ılımlı şartlar altında süzme ile yapılabileceğini belirtmişlerdir. Ancak pullaşmış grafitin sorbsiyon kapasitesini tekrar kullanım ile önemli derecede azalttığı bulundu. Ağır yağlar suyun içine dökülmüş ve pullaşmış grafitin kullanımı ile dönüştürülmüş, ağır yağlar moleküler ağırlığında ve kimyasal konstitüsyonunda orjinalden farklılık göstermektedir. Ağır yağlar içeren suların ölçülmesinde ve dönüştürülmesinde pullaşmış grafit yağ sorbsiyonu için önceliği bulundu. Bu yüzden pullaşmış grafitin dönüştürülmesinde sorbsiyon kapasitesi önemli derecede azaltmasına rağmen kullanılan pullaşmış grafitin dönüştürülmesinden sonra ağır yağların tekrar kullanımı için bir problem teşkil etmeyeceği sonucuna vardılar.

Lukic ve ark (2006); üç aşamada karıştırma-ayarlama operasyonu yoluyla *N*-metil-2-prolidon (NMP) ile ekstraksiyon, izole olan atık mineral yağların tekrar dönüştürülmesi için mümkün süreçle proseslerde çalıştılar. Takip eden ekstraksiyon süreci parametreleri onların optimum değerlerini: NMP de yardımcı çözücü olarak suyun miktarını, ekstraksiyon sıcaklığı ve çözücü yağ oranı tahmin etmek için sistematik olarak araştırdılar. Süreç parametreleri ve sonuçlanan yağın kimyasal bileşenleri elektriksel özelliğini etkilediği bulundu ve tekrar rafinelenmiş yağların

oksidasyon stabilitesini etkilediği bulundu. Aromatikliğin, parafiniğin ve polisiklik aromatik hidrokarbonların miktarlarını infrared spektrumu ve HPLC kullanılarak buldular. Atık ve ön rafinelenmiş yağların diğer kimyasal ve elektriksel özellikleri IEC, ISO ve ASTM standartlarına göre tahmin edildi. NMP ekstraksiyon kullanımı, atık mineraller için arıtılan izolasyonu yapılmış yağlar için yeterli bir metot olduğunu buldular. Ilımlı ekstraksiyon sıcaklığı NMP içindeki %1 su ve düşük bir solvent yağ oranı (0.5) optimum süreç parametresi olduğu bulunduğunu açıklamışlardır.

2.2. Çalışmanın Amacı

Çeşitli tiyo grupları içeren fonksiyonel gruplar ile kaliksarenlerin türevleri sentezlenerek, atık madeni yağlar içerisindeki kurşun, çinko v.b. metalik iyonların uzaklaştırılmasında kullanımı araştırıldı**.**

Bu çalışmada, öncelikle kaliksarenler sentezlenerek, kaliksarenler hidroksil gruplarından (lower rim) fonksiyonlandırılarak, yeni türevler sentezlenecektir. Elde edilen makromoleküler bileşikler, otomotiv servislerinden alınan atık yağlar, tekstil ve metal endüstrisinden elde edilen atık yağlar ile muamele edilerek, atık yağlar içerisindeki metalik safsızlıkların giderilmesinde etkinliği araştırılacaktır. Ayrıca kontamine olmuş organik safsızlıkların da moleküler kompleksler halinde uzaklaştırılması araştırıldı.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Sentezlerde kullanılan materyaller, Merck firması tarafından temin edilmiş olup, %98 saflıktadır. Bentonit (asit-aktif bentonit, kil) ağartma tesisinden alınmıştır. Tekrar saflaştırmaya gerek duyulmamıştır. Kullanılan su laboratuarımızda iki kez destile edilmiştir. Kullanılan atık madeni yağ Konya'nın çeşitli otomotiv servislerinden temin edilmiştir.

IR Spektrofotometresi: Pye Unicam SP 1025 (Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA).

Oswald Vizkozimetresi: 6m Madeni Yağ Geri Dönüşüm Tesisi (KONYA).

Densimeter: Anton Paar DMA-40

ICP-MS PERKIN ELMER 2100 DV

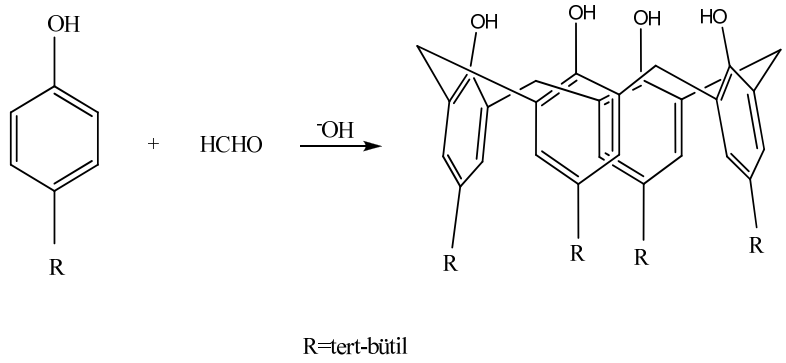
Analitik terazi, mekanik karıştırıcı, ısıtıcılı manyetik katıştırıcı, etüv, vakumlu etüv, sıcaklık kontrollü su banyosu ve cam malzeme olarak reaktör kabı, üç boyunlu balon, büret, balon jojeler, erlenler, beherler, huniler, termometre kullanıldı.

3.2. Çıkış Maddelerinin Sentezi

3.2.1. 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren Sentezi

1 lt'lik üçboyunlu balon içine 100 g (0.665 mol) *p-tert*-bütil fenol, 62 mL (0.83 mol) %37 lik formaldehit ve 1.2 g (0.03 mol) NaOH ilave edilerek, 110-120°C sıcaklıkta 2 saat ısıtıldı. Reaksiyon karışımı; önce vizkoz haldeyken, daha sonra berraklaştı, bir süre daha ısıtıldığında portakal sarısına, ardından sarı bir kütleye dönüştü. Karışım sarı bir kütleye döndükten sonra balon soğutuldu, içindeki kütle

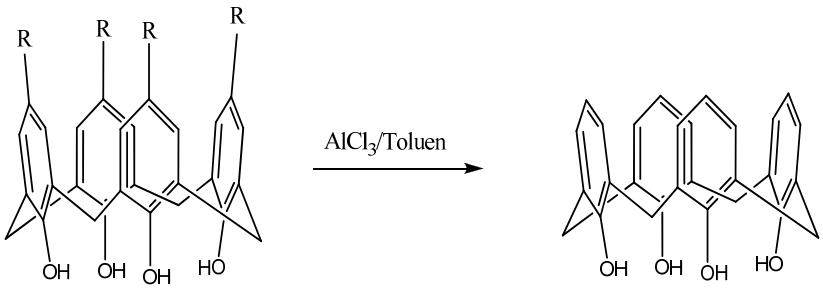
küçük parçalara bölünerek 800-1000 mL lik ılık difenileter ile süspanse edilerek 1 saat karıştırıldı. Daha sonra karışım karıştırıcı takılmış 3 lt'lik balona alınarak geri soğutucu altında 1.5-2 saat azot atmosferinde kaynatıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 1.5 lt etilasetat ilave edilerek 15-30 dakika karıştırılıp süzüldü, süzüntü bir kez 100 mL etilasetat ile, iki kez 200 mL asetik asit ve son olarak da 100 mL su ile yıkandıktan sonra beyaz toz halindeki ürün toluen'de kristallendirildi (Şekil 3.2.1.). Verim 66 g (%61); en:340°C (lit. 344-346°C).



Şekil 3.2.1. *p-tert*-bütilkaliks[4]aren sentezi

3.2.2. Kaliks[4]aren Sentezi

500 mL lik balona 13.3 g (0.02 mol) *p-tert*-bütilkaliks[4]aren (665 g/mol), 9.02 g (0.096 mol) fenol ve 1 g (0.015 mol) $AlCl_3$, 125 mL toluen içinde inert atmosfer ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırılır. Karışıma yavaş yavaş 0.2 N, 250 mL HCl asit ilave edilerek organik faz ayrılır. Toluen'in bir kısmı distillendikten sonra metil alkol ilave edilerek çöktürülür. Çökelek süzülerek kurutulduktan sonra 7.54 g ham ürün, önce CH_3OH-$CHCl_3$ de daha sonra da asetonda kristallendirilir(Şekil 3.2.2.). Verim:6.77 g (%78); en:312 °C (lit.313-315°C)



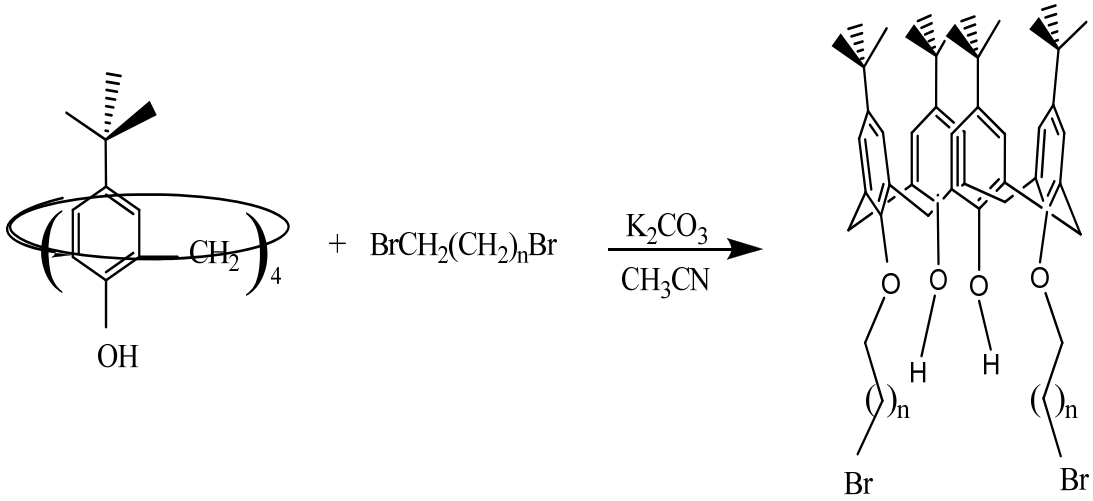
R= tert-Bütil

Şekil 3.2.2. Kaliks[4]aren sentezi

4. DENEYSEL KISIM

4.1. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-bromoetoksi)-tetra-tert-bütilkaliks[4]aren sentezi

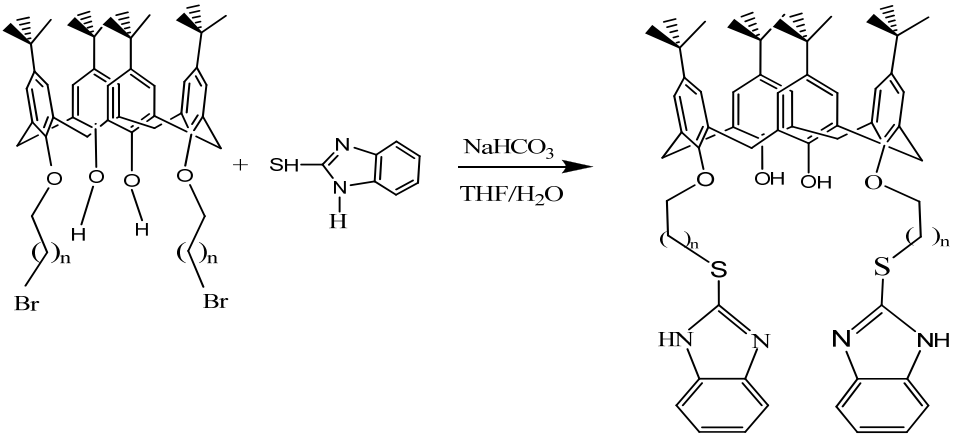
1 litrelik balon içine 30 mmol *p-tert*-bütilkaliks[4]aren, 58.75 mmol K_2CO_3, 100 mL 0.85 mol bis(2-bromoetil)eter ve 500 mL asetonitril 50°C geri soğutucu altında 36 saat kaynatıldı. Daha sonra çözücü vakumlu evaparatörde balonda 50 mL kalana kadar buharlaştırıldı. Emülsiyon 0.1 M 100 mL HCl, 200 mL su ile yıkandı ve süzüldü. Çökelti 80°C'de 5 saat kurutuldu. Daha sonra CH_2Cl_2 ve CH_3OH de kristallendirildi. H NMR: 7.58 (s, 2H), 7.07 (d, 4H, J=7.4 Hz), 6.88 (d, 4H, J=7.4 Hz), 6.71 (t, 2H, J=7.4 Hz), 6.68 (t, 2H, J=7.4 Hz), 4.35 (t, 4H, J=6.0 Hz), 4.34 (d, 4H, J=12.9 Hz), 3.90 (t, 4H, J=6.0 Hz), 3.41 (d, 4H, J=12.9 Hz), EN 270 °C, %57 (Zeng 2002). Verim %59.



Şekil 4.1. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-bromoetoksi)-tetra-tert-bütilkaliks[4]aren sentezi

4.2. 25-27-Dihidroksi-26,28-bis(2-benzimidazoltiyaetoksi)-5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren sentezi (1)

250 mL'lik bir balona 2.78 mmol kaliksarendibromit, 11.1 mmol 2-merkaptobenzimidazol, 7.4 mmol $NaHCO_3$, 37.1 mL su ve 93 mL THF konularak geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 48 saat kaynatıldı. Kaynatma işleminden sonra balon içerisinde 30 mL kalana kadar çözücü buharlaştırıldı. Daha sonra emülsiyon 100 mL CH_2Cl_2 da çözülür. Organik faz ayrılarak 50 mL su ile yıkandı ve çözücü buharlaştırıldı. Çökelti CH_3OH de kristallendirildi. Bileşiğin IR Spektrumunda (Şekil 5.1.) görülen önemli absorbsiyon bantları: 3500-3450 cm^{-1} fenolik OH gerilme, 2959 cm^{-1} aromatik C-H gerilme, 2872 cm^{-1} S-H gerilme, 2730 cm^{-1} N-H gerilme, 2357 cm^{-1} CO_2, 1601 cm^{-1} C=N gerilme, 700 cm^{-1} C-S-C gerilme. Verim %51. E.N. □350°C.

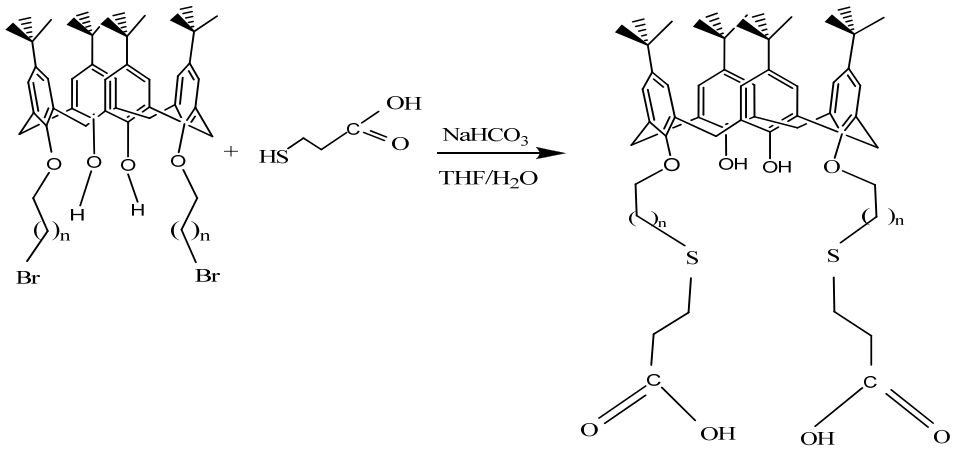


(1)

Şekil 4.2. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-benzimidazoltiyaetoksi)-5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren sentezi

4.3. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-karboksipropiltiyaetoksi)-5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren sentezi (2)

250 mL'lik bir balona 2.78 mmol kaliksarendibromit, 11.1 mmol 3-merkaptopropiyonik asit, 7.4 mmol $NaHCO_3$, 37.1 mL su ve 93 mL THF konularak geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 48 saat kaynatıldı. Kaynatma işleminden sonra balon içerisinde 30 mL kalana kadar çözücü buharlaştırıldı. Daha sonra emülsiyon 100 mL CH_2Cl_2 da çözülür. Organik faz ayrılarak 50 mL su ile yıkandı ve çözücü buharlaştırıldı. Çökelti CH_3OH de kristallendirildi. Bileşiğin IR Spektrumunda (Şekil 5.2.) görülen önemli absorbsiyon bantları: 3500-3450 cm^{-1} fenolik OH gerilme, 2959 cm^{-1} aromatik C-H gerilme, 2872 cm^{-1} S-H gerilme, 2043 cm^{-1} S-C gerilme, 1750 cm^{-1} C=O gerilme, 1617-1202 cm^{-1} aromatik gerilme 700 cm^{-1} C-S-C gerilme. Verim %51. E.N. □350°C.

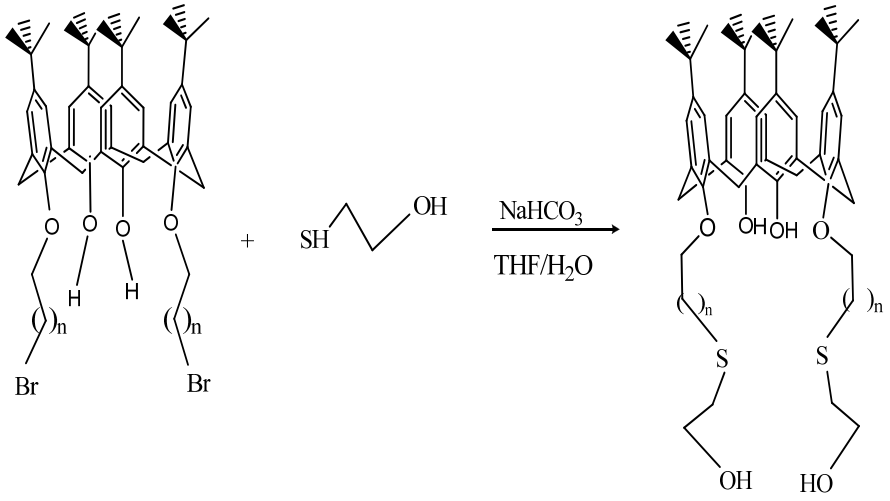


(2)

Şekil 4.3. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-karboksipropiltiyaetoksi)-5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren sentezi.

4.4. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-hidroksietiltiyaetoksi)-5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren sentezi (3)

250 Ml'lik bir balona 1.87 mmol kaliksarendibromit, 7.48 mmol 2- merkapto etanol, 4.98 mmol $NaHCO_3$, 25 mL su ve 60 mL THF konularak geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 48 saat kaynatıldı. Kaynatma işleminden sonra balon içerisinde 30 mL kalana kadar çözücü buharlaştırıldı. Daha sonra emülsiyon 100 mL CH_2Cl_2 da çözülür. Organik faz ayrılarak 50 mL su ile yıkandı ve çözücü buharlaştırıldı. Çökelti CH_3OH de kristallendirildi. Bileşiğin IR Spektrumunda (Şekil 5.3.) görülen önemli absorbsiyon bantları: 3500-3450 cm^{-1} fenolik OH gerilme, 2959 cm^{-1} aromatik C-H gerilme, 2872 cm^{-1} S-H gerilme, 2043 cm^{-1} S-C gerilme, 1617-1202 cm^{-1} aromatik gerilme 700 cm^{-1} C-S-C gerilme. Verim % 59, EN□350.



(3)

Şekil 4.4. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-hidroksietiltiyaetoksi)-5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren sentezi

4.5. Destilasyon/Asit-Kil Yöntemi (Şahit Deneyi)

1 lt atık yağ 2 lt'lik destilasyon balonuna konularak, vakum altında 350°C'ye kadar destile edildi. 0-180°C arasında vakum altında elde edilen destilatlar yağa karışmış olan su, antrifiz, benzin, diğer solventler vb. olarak ayrı bir faz şeklinde toplandı. 180-280°C arasındaki faz ise dizel karışımı destilat olarak ayrıştırıldı. Şahit numune olarak 280-350°C arasındaki hafif, orta ve ağır yağların karışımı tek bir toplama kabında toplandı.

4.6. Asit-Aktif Bentonitin Atık Madeni Yağa Uygulanması

100 mL şahit numuneden alınarak 5 g asit-aktif bentonit ile 120°C'de 20 dakika muamele edildi. Karışım süzülerek analiz edilmek üzere balon jojede ve vakumlu desikatörde saklandı.

4.7. Asit-Aktif Bentonit ve Kaliksaren Türevi Karışımının Atık Madeni Yağa Uygulanması

100 mL şahit numuneden alınarak 5 g asit-aktif bentonit ve 0.5 g sentezlenen bileşik konularak 120°C'de 20 dakika karıştırıldı. Karışım süzülerek analiz edilmek üzere balon jojede ve vakumlu desikatörde saklandı.

5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

5.1. Atık Yağların Bilinen Yömtemler ile Geri Kazanımı

Servislerden alınan atık madeni yağlar dizel motor yağları, benzinli motor yağları, şanzıman yağları, su, antrifiz v.b. safsızlıklar ile karışım halindedir. Servis yağının analiz sonuçları Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Servis yağının analiz sonuçları (ppm)

Analiz ve Ölçümler	SERVİS A	SERVİS B
Su % (V/V)	3.2	-
Vizkozite (40 °C)	64.27	136.04
Vizkozite (100 °C)	9.26	13.44
Yoğunluk (20 °C)	0.8904	0.9014
Renk	Siyah	Siyah
Zn (Çinko)	693	1500
Ca (Kalsiyum)	721	555
Pb (Kurşun)	1890	45
Mg (Magnezyum)	208	3000
Fe (Demir)	144	76
Ba (Baryum)	66	113
Cu (Bakır)	17	26
K (Potasyum)	9	4

Atık yağların geri kazanımı için, fizikokimyasal yöntemlerden destilasyon-clay yöntemi uygulanarak karşılaştırma yapılmıştır. Yağların kimyasal yöntemlerle geri

kazanımı üzerinde durulduğu için solvent ekstraksiyonu, destilasyon gibi yöntemler kullanılmamıştır.

Destilasyon-clay yönteminde, vakum damıtma işlemini mütakip asit aktif bentonit kullanılmıştır. Destilasyon sonucu elde edilen şahit numuneye ait analiz sonuçları Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2 Destilasyon sonrası analiz sonuçları (ppm)

Elementler	A	B
Zn (Çinko)	34.65	75
Ca (Kalsiyum)	36.05	27.75
Pb (Kurşun)	94.5	2.25
Mg (Magnezyum)	10.4	150
Fe (Demir)	7.2	72.2
Ba (Baryum)	3.3	5.65
Cu (Bakır)	0.85	1.3
K (Potasyum)	0.45	0.2

Tablodan görüldüğü gibi, atık yağlar içerisindeki metal konsantasyonları farkedilir derecede düşmüştür. Pb^{+2} metali 1890 ppm'den 94.50 ppm'e düşmüştür. Renk gözle farkedilir şekilde siyah renkten çay rengine dönüşmüştür.

Destilasyon yönteminden sonra elde edilen yağlar şahit numune olarak kullanılmıştır. Şahit numuneden 100 mL alınarak, %5 asit-aktif bentonit ile 120°C'de 20 dakika karıştırmak suretiyle elde edilen süzüntünün analizi sonucu elde edilen veriler Tablo 5.3'de verilmiştir.

Tablo 5.3 Şahit numune + %5 asit-aktif bentonit ile analiz sonuçları (ppm)

Elementler	A	B
Zn (Çinko)	13.86	30.00
Ca (Kalsiyum)	14.42	11.10
Pb (Kurşun)	37.80	0.90
Mg (Magnezyum)	4.16	60.00
Fe (Demir)	2.88	1.52
Ba (Baryum)	1.32	2.26
Cu (Bakır)	0.34	0.52
K (Potasyum)	0.18	0.08

Tablodan görüldüğü gibi, atık yağlar içerisindeki metal konsantasyonları belirgin şekilde düşmüştür. Pb^{+2} metali 1890 ppm'den 37.80 ppm'e düşmüştür. Renk gözle farkedilir şekilde çay renginden açık çay rengine dönüşmüştür.

Benzer şekilde %5 asit-aktif kil yanında 0.5 g sentezlenen bileşikler kullanıldığında elde edilen sonuçlar Tablo 5.4'de görülmektedir.

Tablo 5.4 A Servisinden Alınan Atık Yağ İçin (Şahit numune + %5 asit-aktif bentonit + sentez bileşiği) ile analiz sonuçları (ppm)

Sentezler	Zn	Ca	Pb	Mg	Fe	Ba	Cu	K
p-tert-bütilkaliks[4]aren	6.93	7.21	18.9	2.08	0.0288	0.66	0.2	0.09
p-tert-bütilkaliks [4]aren-(**1**)-	1.386	7.3	17.0	0.416	1.44	0.57	0.17	0.02
p-tert-bütilkaliks [4]aren-(**2**)-	1.46	1.442	3.78	0.42	1.42	0.6	0.15	0.024
p-tert-bütilkaliks [4]aren-(**3**)-	1.4	7.27	15.9	0.433	1.49	0.55	0.21	0.018

Tablodan görüldüğü gibi, atık yağlar içerisindeki metal konsantasyonları azalmıştır. Pb^{+2} metali 1890 ppm'den 3.78 ppm'e düşmüştür. Renk yine benzer şekilde açık çay rengindedir.

Tablo 5.3 ve Tablo 5.4 karşılaştırıldığında, asit-aktif kil ile birlikte sentezlenen bileşiklerden *p-tert*-bütilkaliks[4]aren-(**1**)- kullanıldığında, Mg^{+2} metal konsantrasyonun 207.584 ppm kadar daha düşük olduğu görülmektedir. *p-tert*-bütilkaliks[4]aren bileşiği kullanıldığında Fe^{+2} metal konsantrasyonunun 144 ppm'den 0.0288 ppm'e düştüğü gözlenmiştir. *p-tert*-bütilkaliks[4]aren-(2)- bileşiği kullanıldığında Ca^{+2} metal konsantrasyonunun 721 ppm'den 1.442 ppm'e düştüğü gözlenmiştir. *p-tert*-bütilkaliks[4]aren-(3)- bileşiği kullanıldığında K^{+} metal konsantrasyonunun 9 ppm'den 0.018 ppm'e düştüğü gözlenmiştir.

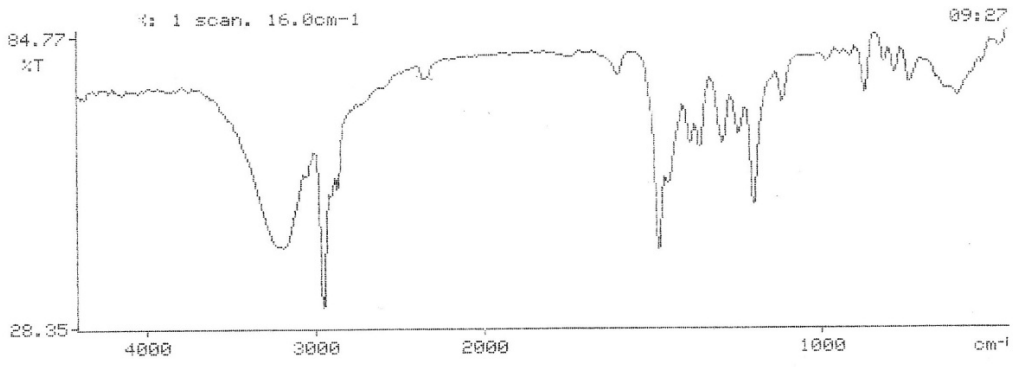
Bu sonuçlardan sentezlenen bileşiklerin atık madeni yağların saflaştırılmasında önemli bir rol oynadığı anlaşılmıştır.

5.2. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-benzimidazoltiyaetoksi)-5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren sentezi

2.78 mmol kaliksarendibromit, 11.1 mmol 2-merkaptobenzimidazol, 7.4 mmol $NaHCO_3$, 37.1 mL su ve 93 mL THF kaynama sıcaklığında reaksiyona sokularak, %51 verimle elde edildi. Elde edilen numunenin yapısal analizleri spektroskopik yöntemlerle tayin edildi. Bileşiğin IR Spektrumunda (Şekil 5.1.) görülen önemli absorbsiyon bantları: 3500-3450 cm^{-1} fenolik OH gerilme, 2959 cm^{-1} aromatik C-H gerilme, 2872 cm^{-1} S-H gerilme, 2730 cm^{-1} N-H gerilme, 2357 cm^{-1} CO_2, 1601 cm^{-1} C=N gerilme, 700 cm^{-1} C-S-C gerilme, beklenen bantlarla uyum içerisindedir.

25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-benzimidazoltiyaetoksi)-5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren kullanılarak atık madeni yağların geri kazanımı deneyinde Tablo 5.3 ve Tablo 5.4'deki sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 5.3 ve Tablo 5.4 de görüldüğü gibi, asit-aktif clay yönteminde elde edilen değerlerle karşılaştırıldığında metallerin konsantrasyonlarında düşüş olduğu görülmüştür.

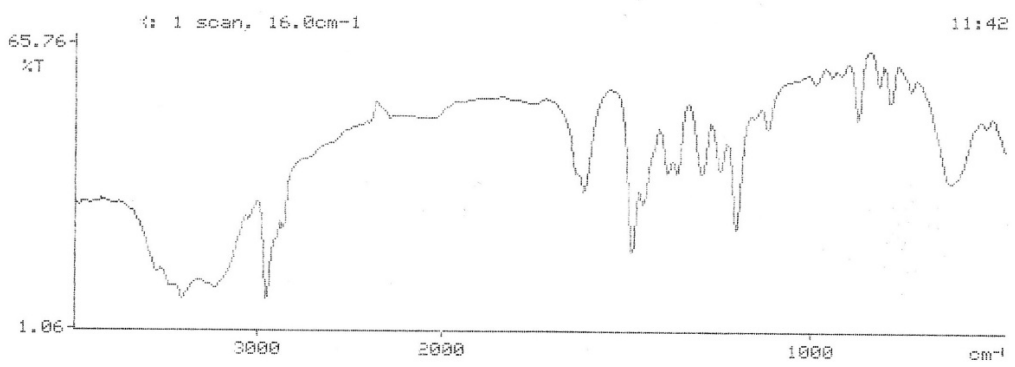


Şekil 5.1. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-benzimidazoltiyaetoksi)-5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren bileşiğinin IR Spektrumu

5.3. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-karboksipropiltiyaetoksi)-5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren sentezi (EN□350 °C, Verim %31).

2.78 mmol kaliksarendibromit, 11.1 mmol 3-merkaptopropionik asit, 7.4 mmol $NaHCO_3$, 37.1 mL su ve 93 mL THF kaynama sıcaklığında reaksiyona sokularak, %31 verimle elde edildi. Elde edilen numunenin yapısal analizleri spektroskopik yöntemlerle tayin edildi. Bileşiğin IR Spektrumunda (Şekil 5.2.) görülen önemli absorbsiyon bantları: 3500-3450 cm^{-1} fenolik OH gerilme, 2959 cm^{-1} aromatik C-H gerilme, 2872 cm^{-1} S-H gerilme, 2043 cm^{-1} S-C gerilme, 1750 cm^{-1} C=O gerilme, 1617-1202 cm^{-1} aromatik gerilme 700 cm^{-1} C-S-C gerilme, beklenen bantlarla uyum içerisindedir.

25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-karboksipropiltiyaetoksi)-5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren kullanılarak atık madeni yağların geri kazanımı deneyinde Tablo 5.3 ve Tablo 5.4'deki sonuçlar elde edilmiştir.

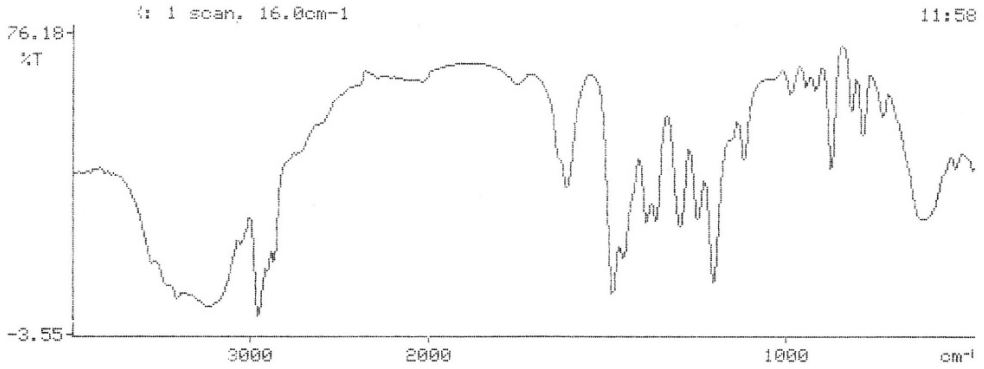


Şekil 5.2. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-karboksipropiltiyaetoksi)-5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren bileşiğinin IR Spektrumu

5.4. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-hidroksietiltiyaetoksi)-5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren sentezi

1.87 mmol kaliksarendibromit, 7.48 mmol 2- merkapto etanol , 4.98 mmol $NaHCO_3$, 35 mL su ve 60 mL THF kaynama sıcaklığında reaksiyona sokularak, %59 verimle elde edildi. Elde edilen numunenin yapısal analizleri spektroskopik yöntemlerle tayin edildi. Bileşiğin IR Spektrumunda (Şekil 5.3.) görülen önemli absorbsiyon bantları: 3500-3450 cm^{-1} fenolik OH gerilme, 2959 cm^{-1} aromatik C-H gerilme, 2872 cm^{-1} S-H gerilme, 2043 cm^{-1} S-C gerilme, 1617-1202 cm^{-1} aromatik gerilme 700 cm^{-1} C-S-C gerilme, beklenen bantlarla uyum içerisindedir.

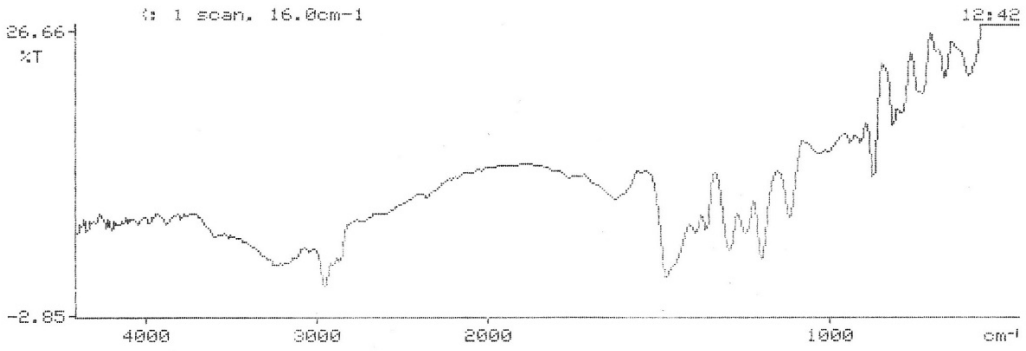
25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-hidroksietiltiyaetoksi)-5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren kullanılarak atık madeni yağların geri kazanımı deneyinde Tablo 5.3 ve Tablo 5.4'deki sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 5.3. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-hidroksietiltiyaetoksi)-5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren bileşiğinin IR Spektrumu

5.5. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-bromoetoksi)-tetra-tert-bütilkaliks[4]aren sentezi

1 litrelik balon içine 30 mmol *p-tert*-bütilkaliks[4]aren, 58.75 mmol K_2CO_3, 100 mL 0.85 mol bis(2-bromoetil)eter ve 500 mL asetonitril 50°C geri soğutucu altında 36 saat kaynatıldı. Daha sonra çözücü vakumlu evaparatörde balonda 50 mL kalana kadar buharlaştırıldı. Emülsiyon 0.1 M 100 mL HCl, 200 mL su ile yıkandı ve süzüldü. Çökelti 80 °C de 5 saat kurutuldu. Daha sonra CH_2Cl_2 ve CH_3OH de kristallendirildi. Bileşiğin IR Spektrumunda (Şekil 5.4.) görülen önemli absorbsiyon bantları: 3500-3450 cm^{-1} fenolik OH gerilme, 2954 cm^{-1} aromatik C-H gerilme, 1478-1119 cm^{-1} aromatik gerilme 800 cm^{-1} Br-C gerilme, beklenen bantlarla uyum içerisindedir. H NMR: 7.58 (s, 2H), 7.07 (d, 4H, J=7.4 Hz), 6.88 (d, 4H, J=7.4 Hz), 6.71 (t, 2H, J=7.4 Hz), 6.68 (t, 2H, J=7.4 Hz), 4.35 (t, 4H, J=6.0 Hz), 4.34 (d, 4H, J=12.9 Hz), 3.90 (t, 4H, J=6.0 Hz), 3.41 (d, 4H, J=12.9 Hz), EN 270 °C, %57 (Zeng 2002). Verim %59.



Şekil 5.4. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(2-bromoetoksi)-tetra-tert-bütilkaliks[4]aren bileşiğinin IR Spektrumu

6. ÖNERİLER

Atık yağların geri kazanımında uygulanan geleneksel yöntemlerden damıtma ve solvent deasphalting yöntemleri gerek proses maliyetlerinin yüksek olması ve gerekse tehlikeli sayılabilecek işletme şartları yönünden çok tercih edilen yöntemler olmamasına rağmen alternatif yöntemlerin henüz ortaya konulmaması nedeniyle halen kullanılmaktadır.

Son zamanlarda gerek endüstriyel alanda ve gerekse akademik çalışmalarda alternatif yöntemler üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Kimyasal yöntemlerle atık yağların çevresel riskleri azaltacak şekilde geri kazanımı üzerinde ciddi olarak durulmaktadır. Bütün yöntemlerde kulanılması neredeyse vazgeçilmez olan, işlemler sonucu çevresel açıdan risk teşkil eden madde kullanılan kildir. Yapılan tüm çalışmalar kili en aza indirme yönünde devam etmektedir.

Deney sonuçlarından da görüldüğü gibi calixareneler atık madeni yağlardaki metallerin uzaklaştırılmasında, asit-aktif kil yöntemi göz önüne alındığında önemli bir katkı sağladığı anlaşılmaktadır.

Kaliksaren türevleri Zn^{+2}, Ca^{+2}, Pb^{+2}, Mg^{+2}, Fe^{+2}, Ba^{+2}, Cu^{+2}, K^{+} da içerdiği fonksiyonel grup ile daha etkili olmuştur.

Atık yağların geri kazanımı ciddi bir maliyet doğurduğundan, calixarenlerin geri kazanımda uygulanabilirliği ticari açıdan bir maliyet hesabının yapılmasını gerektirmektedir. Kaliksaren kullanıldığında kil oranı düşeceği için bu fark maliyetleri olumlu yönde etkileyecektir. Düşük oranda kaliksaren kullanımının maliyeti çok artırmayacağı düşünülebilir. Ayrıca, kaliksaren kullanımın kil oranını düşürecek olması çevresel açıdan önemli bir gelişme olarak değerlendirilebilir.

İleriki çalışmalarda, kaliksaren türevlerinin solvent deasphalting, destilasyon yöntemleri ile de birlikte uygulanması mümkündür.

Sonuç olarak çevresel açıdan çok büyük tehlike arz eden atık yağlar içindeki ağır metallerin uzaklaştırılmasında farklı bir yöntem uygulanmış olup, bununla ilgili endüstriyel girişimlerde alternatif bir teknik olarak kullanılabilecektir.

7. KAYNAKLAR

Alam, I., Sharma, S.K., and Gutcshe, C.D., 1994, ‘‘Calixarenes, 38, The Quinonemethide Route to Monosubstitüted Calix[4]arene’’, J. Org. Chem., 50, 3716.

Aleksiuk, O., Grynszpan, F., Biali, S. E., 1994, ‘‘Preparation, Structure and Stereodynamics of Phosphorus-Bridged Calixarenes’’, J. Inclusion Phen and Molec Recognition in Chem, 19:237-256.

Ali, M. F., Abbas, S., 2006, ‘‘A review of methods for the demetallization of residual fuel oils’’, Fuel Ppocessing Technology 87, 573-584.

Adwood, J. L., Holman, K. T., Steed, J. W., 1996**, ‘‘**Laying traps for elusive prey: Recent Advances in the Non-Covalent Binding of Anions’’, J. Chem Soc, hem Commun, 1401-1407, and Refs Cited Therein.

Alpoğuz, H.K., Memon, S., Ersöz, M., Yılmaz, M., 2002, ‘‘Transport of Hg^{2+} through Bulk Liquid Membrane Using biscalix[4]arene nitrile Derivative as Carrier’’, Kinetic Analysis, New J. Chem., 26(4),477.

Andreetti, G.D., Ungaro, R., Pochini, A., 1979, “Crystal and Molecular Structure of Cyclo {Quater[(5-T-Butyl-2-Hydroxy-1,3-Phenylene)Methylene]}Toluene (1,1) Clathrate”, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1005.

Antipin, I. S., Kazakao, E. K., Habicher, W. D., Konovalov, A. I., 1998, ‘‘Phosphorus-containing calixarenes’’, Russ Chem Rev, 67:905.

Bhaskar, T., Azhar Uddin, Md., Muto, A., Sakata, Y., Omura, Y., Kimura, K., Kawakami, Y., 2004, ‘‘Recycling of waste lubricant oil into chemical feedstock or fuel oil over supported iron oxide catalysts’’, Fuel 83, 9-15.

Beer, P. D., Gale, P. A., Chen, G. Z., 1999, ‘‘Elecctrochemical Molecular Recognition Patways Between Complexation an Signalling’’, J. Chem Soc, Dalton Trans, 1897-1909.

Beer, P. D., 1996, ‘‘Anion Selective Recognition and Optical/Electrochemical Sensing by Novel Transition-Metal Receptor Systems’’, J. Chem. Soc., Chem. Commun, 689-696.

Breslow, R., 1995, “Biomimetic Chemistry and Artificial Enzymes” Acc. Chem. Res., 28, 146.

Chen, L., Ju, H., Zeng, X., Zhang, Z., He, X., 2001, ‘‘Silver İon-Selective Electrodes Based on Novel Containing Benzothiazolylcalix[4]arene’’, Analytica Chimical Acta. 437,191-197.

Cameron Tyson, J., Moore, J. L., Hugges, K. D., and Collard, D. M., 1997, ‘‘Amphiphilic Cup-Shaped [(4-allkylphenyl)azo]-Substituted Calixarenes: Self-Assembly and Host-Guest Chemistry at the Air-Water Interface’’, Langmuir. 13, 2068-2073.

Chen, L., Zeng, X,. He, Zhengzhi, X,. Zhang, 2000, ‘‘Elective Electrodes for Silver Based on Polymeric Membranes Containing Calix[4]arene Derivatives’’, Fresenius J Anal Chem. 367: 535-538.

Cornforth, J.W., Morgan, E.D., Potts, K.T., and Rees, R. J. W., 1973, ‘‘Preparation of Antituberculous Polyoxyethylene Ethers of Homogeneous Structure’’, Tetrahedron, 29, 1659.

Deligöz, H., Yilmaz, M., 1994, “Selective Extracation of Fe^{3+} by Polymeric Calix[4]arene Tetraesters”, J Polym. Sci. Part A Polym. Chem., 32, 2961-2964.

Deligöz, H., Yilmaz, M., 1996, “Synthesis of Polymer-Supported Calix[4]arenes and Selective Extraction of Fe^{3+}”, React. Funct. Polym., 31, 81.

De Namor, A. F. D., Cleverly, R. M., Zapata-Ormachea, M. L., 1998, ‘‘Thermodynamics of Calixarene Chemistry’’, Chem Rev, 98:2495-2525.

Diamond, D., 1994, ‘‘Calixarene-Based Sensing Agents’’, J. Inclusion Phen and Molec Recognition in Chem. 19: 149-166.

Diamond, D., McKervey, M. A., 1996, ‘‘ Calixarene-Based Sensing Agents ’’, Chem Soc Rev. 25:15.

Deligöz, H., Ercan, N., 2002, ‘‘The Synthesis of Some New Derivatives of Calix[4]arene Containing Azo Groups’’, Tetrahedron. 58: 2881-2884.

Floriani, C., 1999, ‘‘ Metal Reactivity on Oxo Surfaces Modeled by Calix[4]arenes: Metal-Driven Reactions in an Oxo-Quasiplanar Enviranment’’ Chem Eur J. 5:19-23.

Fluka, 1996, Selectophare, Fluka Chemie AG, Switzerland.

Gale, P. A., Sessler, J. L., Kral, V., 1998, ‘‘Calixpyrroles’’, ‘‘Calix[4]pyridine: A New Arrival in the Heterocalixarene Family’’, J. Chem. Soc., Chem Commun, 1-8.

Gammoun, A., Tahiri, S., Albizane, A., Azzi, M., Moros, J., Garrigues, S., de la Guardia, M., 2007, ‘‘Separation of motor oils, oily wastes and hydrocarbons from contaminated water by sorption on chrome shavings’’, Journal of Hazardous Materials 145, 148–153.

Gokel, G. W., (ed) 1996, ‘‘Molecular Recognition: Receptors for Cationic Guests’’, Vol 1 of Comprehensive Subramolecular Chemistry (Atwood, J. L., Davies, J. E. D., Macnicol, D. D., Vögtle, F., Lehn J-M.,), (eds), Pergamon Press. New York, Oxford.

Gutsche, C. D., and Lin, L. G., 1986, ‘‘Calixarenes 12. The Synthesis of Functionalized Calixarenes’’, Tetrahedron ,42 (16), 1633.

Gutsche, C.D., and Mukhukrishnan, R., 1978, ‘‘Calixarenes 1. Analysis of the Product Mixtures Produced by the Base-Catalyzed Condensation of Formaldehyde with p-Substituted Phenols’’, J. Org. Chem., 43(25), 4905.

Gutsche, C.D., and Nam, K.C., 1988, ‘‘Calixarenes. 22. Synthesis, Properties, and Metal Complexation of aminocalixarenes’’, J. Am. Che. Soc., 110, 6153.

Gutsche, C. D., 1983,“Calixarenes” , Acc. Chem. Res., 16, 161.

Gutsche, C.D., and Pagoria, P., 1985, ‘‘Calixarenes. 16. Functionalized Calixarenes: The direct Substitution Route’’, J.Org.Chem., 50, 5795.

Gutsche, C.D., 1989 ‘‘Calixarenes’’, Royal Society of Chemistry, Chambridge.

Gutsche, C.D., Levine, J.A., and Sujeeth, P.K., 1985, ‘‘Calixarenes. 17. unctionalized Calixarenes: The Claisen Rearrangement Route’’, J. Org. Chem., 50, 5802.

Gutsche, C.D., 1990[a] ‘‘*p-tert*-butylcaliks[4]arene, *p-tert*-butylcaliks[6]arene, *p-tert*-butylcaliks[8]arene’’, Organic Synthesis, 68, p.238-246.

Gutsche, C.D., Vicens, J., and Böhmer, V.(Eds), 1990[b] ‘‘Single Step Synthesis and Properties of Calixarenes’’, p:3-37.

Gutsche, C. D., Bauer, L. J., 1985, “Calixarenes. 14. The Conformational Properties of The Ethers and Esters of The Calix[6]arene and The Calix[8]arene”, J. Am. Chem. Soc., 107, 6059.

Gutsche, C. D., Iqbal, M., Stewart, D., 1986, “Calixarenes. 18. Synthesis Procedures for *p-tert*-Butylcalix[4]arene” J. Org. Chem. 51, 742.

Gutsche, C. D., 1989, ‘‘Monographs in Subramolecular Chemistry’’, Vol 1. Calixarenes, The Royal Society of Chemistry, Cambridge UK.

Gutsche, C. D., Iqbal, M., 1990, “*p-tert*-Butylcalix[4]arene”, Org.Syn. 68, 234.

Gutsche, C. D., 1998, Monographs in Subramolecular Chemistry, Vol 6. ‘‘Calixarenes’’, Revisited, The Royal Society of Chemistry, Cambridge UK.

Hamad, A., Al-Zubaidy, E., E. Fayed, M., 2005, ‘‘Used lubricating oil recycling using hydrocarbon solvents’’, Journal of Environmental Management 74, 153-159.

Hayashıta, T., Takagi, M., 1996, ‘‘Chemoionophores based on crown ethers and related structures.’’ In Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. I (Edited by J.-M. Lehn), pp. 635–669. Pergamon, Oxford.

Halouani, H., Dumazet-Bonnamour, I., and Lamartine, R., 2002, ‘‘Synthesis of novel chromogenic bi- and tri-functionalized calix[4]arenes’’, Tetrahedron Letters. 43, 3785-3788.

Hayashıta, T., Teramae, N., Kuboyama, T., Nakamura, S., Yamamoto, H., Nakamura, H., 1998, ‘‘Chromoionophores Based on Crown Ethers and Related

Structures for Alkali Metal Ion Sensing in Aqueous Media'', Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry. 32: 251-265.

Ikeda, A., Shinkai, S., 1997, ''Novel Cavity Design Using Calix[*n*]arene Skeletons: Toward Molecular Recognition and Metal Binding'', Chem Rev, 97: 1713–1734.

Inagaki, M., Konno, H., Toyoda, M., Moriya, K., Kihara, T., 2000, ''Sorpsion and Recovery of heavy oils by using exfoliated graphite Part II: Recovery of heavy oil and recycling of exfoliated graphite'', Desilination, 128, 213-218.

Karcı, F., Sener, I., Deligoz, H., 2004, ''Azocalixarenes. 2: Synthesis, characterization and investigation of the absorption spectra of azocalix[6]arenes containing chromogenic groups'', Dyes and Pigments. 62, 131-140.

Karcı, F., Sener, I., Deligoz, H., Kılıc, E., 2004, ''Azocalixarenes. 3: Synthesis and Investigation of the Absorption Spectra of Hetarylazo Disperse Dyes Derived From Calix[4]arene'', Dyes and Pigments. 62, 141-148.

Karcı, F., Sener, I., Deligoz, H., Kılıc, E., 2004, ''Azocalixarenes. 4: Synthesis, Characterization and Investigation of the Absorption Spectra of H-Substituted Calix[6]arenes'', Dyes and Pigments. 62, 149-157.

Kim, S. I., Ree, M., Shin, T. J., Jung, J. C., 1999, "Synthesis of New Aromatic Polyimides with Various Side Chains Containing A Biphenyl Mesogen Unit and Their Abilities to Control Liquid-Crystal Alignments On The Rubbed Surface", J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., 37, 2909.

Khelifi, O., Giovanna, F. D., Vranes, S., Lodolo, A., Miertus, S., 2006, ''Decision support tool for used oil regeneration technologies assessment and selection'', Journal of Hazardous Materials B137 437-442.

Lockhard, J. C., 1996, Chemical Sensors, 6: 605-634.

Ludwig R., 2000, ''Calixarenes in Analytical and Separation Chemistry'', Fresenius J Anal Chem, 367:103-128.

Ludwig, R., 1995, ‘‘Review on Calixarene-Type Macrocycles and Metal Extraction Data’’, JAERI-Review 95-022 JAERI, Japan.

Lukic, J., Orlovic, A., Spiteller, M., Jovanovic, J., Skala D., 2006, ‘‘Re-refining of waste mineral insulating oil by extraction with *N*-methyl-2-pyrrolidone’’, Separation and Purification Technology 51 150–156.

Lauterbach, M., Wipff, G., 1999, In:Echegoven, L., Kaifer, A., (eds), ‘‘Physical Subramolecular Chemistry’’, Kluwer Acad Publ, Dordrecht, pp 67-100.

Lazaro, M. J., Moliner, R., Domeno, C., Nerın, C., 2000, ‘‘Low-cost sorbents for demetalisation of waste oils via pyrolysis’’, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 57, 119–131.

Lu, J. Q., Pang, D. W., Zeng, X. S., He, X. W., 2004, ‘‘A new Solid-State Silver Ion-Selective Electrode Based on A Novel Tweezer-Type Calixarene Derivative’’, Journal of Electroanalytical Chemistry. 568, 37-43.

Lurnetta, G. S., Rogers, R. D., (eds) 1999, ACS Symp Ser. ‘‘Calixarene Molecules for Separation’’, American Chemical Society, Washington DC.

Lhotak P., Moravek J., and Stibor I., 2002, ‘‘Diazo Coupling: An Alternative Method Fort He Upper Rim Amination of Thiacalix[4]arenes’’. Tetrahedron letters. 43, 3665-3668.

McKervey, M. A., Schwing-Weill, M. J., Arnaud-Neu, F., 1996, ‘‘Calixarene Derivatives in Recognition of Cations and Anions’’, In:6. P 537-603.

Memon, S., Uysal, G, Yilmaz. M., 2001, “Syntheses and Binding Properties of Polymeric Calix[4]crown-4”, React. Funct. Polym., 47, 165.

Parzuchowski, P., Malinowska, E., Rokicki, G., Brzozka, Z., Böhmer, V., Arnaud Neu, F., Souley, V., 1999, “Calix[4]arene Derived Tetra Ester Receptors Modified At Their Wide-Rim by Polymerizable Groups”, New J. Chem., 23, 757.

Pietraszkiewicz, M., 1996, ‘‘Published by the Royal Society of Chemistry’’ Luminescent Probes In:7. p 225-226.

Rauckyte, T., Hargreaves, D. J., Pawlak, Z., 2006, ‘‘Determination of heavy metals

and volatile aromatic compounds in used engine oils and sludges'', of Built Environmental and Engineering, Queensland University of Technology, Brisbane 4001 Australia 481-485.

Reinhoudt, D. N., (ed) 1996, Subramolecular Technology, Vol 10, ''Of Comprehensive Subramolecular Chemistry'', (Atwood, J. L., Davies, J. E. D., Macnicol D. D., Vögtle, F., Lehn J-M., eds), Pergamon Press. New York, Oxford.

Rincon, J., Canizares, P., Garcıa, M. T., 2007, ''Regeneration of used lubricant oil by ethane extraction'', J. of Supercritical Fluids 39 (2007) 315–322.

Shinkai, S., 1996, ''In Comrehensive Supramolecular Chemistry'' (Ed. G. W. Gokel), pergamon: oxford, In:1, P 671-700.

Shinkai, S., Mory, S., Koreishi, H., Tsubaki, T. And Manabe, O., 1986, ''Hexasulfonated calix[6]arene Derivatives: A New Class of Catalyst, Surfactants, and Host Molecules'', J. Am. Chem. Soc. 108, 2409.

Stibor, I., Hafeed D. S. M., Lhotak, P., Hodacova, J., Koca, J., Cajon, M., 1997, ''From the Amide Bond Activation to Simultaneous Recognition of Anion-Cation Couple'' Gazz Chim Ital, 127:673-685.

Tabakcı , M., Memon, S., Yılmaz, M. and Roundhill, D.M., 2003, "Synthesis and Extraction Studies of a Versatile Calix[4]arene-Based "Proton-Switchable Extractant" for Toxic Metals and Dichromate Anions", J. Incl.Phenom. and Macrocyclic Chem., 45, 265.

Thondorf, I., Hilling, G., Brandt, W., Brenn, J., Barth, A., Böhmer, V., 1994, ''Molecular Modelling Study of A Dıssymmetrıc Calix[4]arene and Its Methyl Ethers'' J. Chem Soc, Perkin Trans 2, 2259-2267.

Tyson, J. C., Collard, D. M., 1997, ''Chromophoric Water-Soluble Tetrakis(4-Carboxyphenylazo)-calix[4]arene: Binding of Arylammonium Ions and Benzene'', Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry, 29: 109-118.

Varnek, A., Sirlin, C., Wipff, G., 1996, In: Tsoucaris G (ed), Crystallography of Supramolecular Compounds. ''Solvent and dynamic effects on the structure of

alkali cation complexes of the *t-butyl*-calix[4]arene anion: MD and FEP computer investigations on the Na^+/Cs^+ binding affinity ’’, Kluwer Acad Pulb. Dordrecht, pp 67-100.

Varnek, A., Wipff, G., 1996, ‘‘Theoretical Calculations of Extraction Selectivity: Alkali Cation Complexes of Calix[4]-bis-crown6 in Pure Water, Chloroform, and at a Water/Chloroform Interface ’’, J. Comput Chem, 17:1520-1531.

Verboom, W., Durie, A., Egbering, R.J.M., Asfari, Z. And Reinhoudt, D.N., 1992, ‘‘Ipso Nitration of p-tert-butylcaliks[4]arenes’’, J.Org.Chem., 57, 1313.

Vicens, J., Böhmer, V., (eds) 1991, Topics in Inclusion Science, Vol 3, ‘‘Calixarenes. A Versatile Class of Macrocyclic Compounds’’, Kluwer Acad Publ. Dordrecth/Boston/London.

Vicens, J., Asfari, Z., Harrowfield, J. V., (eds)1994, ‘‘Calixarenes 50^{th} Anniversary: Commemorative Issue’’, Kluwer Acad Publ, Dordrecht.

Vural, U.S., and Ersöz, M., 1996, ‘‘Transport Studies of lodine through Liquid Membrane System’’, J. Appl. Polym. Sci., 61, 1273.

Wipff, G., (eds), 1994, NATO ASI Ser. ‘‘Computational Approaches in Subramolecular Chemistry’’ , Kluwer, Dotdrecht.

Wieser-Jeunesse, C., Matt, D., Yaftian, M. R., Burgard, M., Harrowfield, J. M., 1998, ‘‘Synthèse Et Propriétés Ionophores Des Phospha-calix[4]arènes Synthesis and Properties of Phosphorus-Containing Calix[4]arenes’’ CR Acad Sci Paris, H, Ser II c 479-502.

Wolf, N. J., Georgiev, E. M., Yordanov, A. T., 1999, ‘‘Synthesis and crystal structures of lower rim amine and carbamoyl substituted calixarenes as transfer agents for oxyanions between an aqueous and a chloroform phase’’, Polyhedron, Volume: 18 Issue: 6 Pages: 885-896.

Xıe, J., Zheng, Q. Y., Zheng, Y. S., Chen, C. F., and Huang, Z. T., 2001, ‘‘Synthesis and Metal-Ion Binding Properties of Calix[4]arene Derivatives Containing Soft Donor atoms: Highly Selective Extraction Reagents for Ag^+’’, Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. 40: 125-130.

Yılmaz, M., 1999, ‘‘Synthesis of Anoligomer-Supported Calix[4]arene and Selective Extraction of Li^+’’, Reac and Funce. Polym., 40, 129.

Yordanov, A. T., Roundhill, D. M., 1998, ‘‘Solution extraction of transition and post-transition heavy and precious metals by chelate and macrocyclic ligands’’, Coordination Chem Revs, 170: 93-124.

Yordanov, A. T., Wolf, N. J., Georgiev, E. M., 1999, ‘‘Derivatized calix[4]arenes as selective phase transfer extractants for heavy metal and oxyion salts’’, Comments On Inorganıc Chemıstry, Volume: 20 Issue: 4-6 Pages: 163-175.

Zaykina, R. F., Zaykin, Yu. A., 2002, ‘‘Radiation technologies for production and regeneration of motor fuel and lubricants’’, Radiation Physics and Chemistry 65 (2002) 169–172.

Zeng, X., Weng, L., Chen, L., Xu, F., Li, Q., Leng, X., He, X., Zhi-Zhang, Z., 2002, ‘‘The Synthasis and Ag^+-Selective Electrode Properties of Benzothiazolylthiaalkoxy Functionalized Calix[4]arenes: An Investigation of the Structure-Selectivity Relationship In the Ionophore-Based ISEs’’, Tetrahedron. 58: 2647-2658.

Zinke, A., Ziegler, E., Berlin, 1944.,“Zur Kenntnis Des Hartungs-Prozesses Von Phenol-Formaldehyd-Harzen, X. Mitteilung”, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 77(B), 264.

ÖZGEÇMİŞ

Mustafa AŞİR, 1984 yılında Konya'nın Bozkır ilçesine bağlı Akkise Kasabası'nda doğdu. İlk ve orta öğrenimini 2001 yılında Antalya'da tamamladıktan sonra 2002 yılında Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2006 yılının bahar döneminde Lisans öğrenimini bitirdi ve 2007 yılının güz döneminde Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda tezli yüksek lisans yapmaya başladı.