

Fonksiyonel Gruplara Sahip Polimerlerin Sentezi ve Flokülasyon Ajanı Olarak
Kullanılması

Volkan Kırmızı

DOKTORA TEZİ

Polimer Bilim ve Teknolojisi Anabilim Dalı

Ekim 2023

Synthesis of Functional Polymers and Their Usage as Flocculating Agent

Volkan Kırmızı

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Polymer Science and Technology

October 2023

Fonksiyonel Gruplara Sahip Polimerlerin Sentezi ve Flokölasyon Ajanı Olarak
Kullanılması

Volkan Kırmızı

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğı Uyarınca
Polimer Bilim ve Teknolojisi Anabilim Dalında
DOKTORA TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Vural Bütün

Ekim 2023

ONAY

Polimer Bilim ve Teknolojisi Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Volkan Kırmızı'nın DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Fonksiyonel Gruplara Sahip Polimerlerin Sentezi ve Flokülasyon Ajanı Olarak Kullanılması" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Vural Bütün

İkinci Danışman : -

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Vural Bütün

Üye : Prof. Dr. Asım Olgun

Üye : Doç. Dr. Musa Şölener

Üye : Prof. Dr. Macid Nurbaş

Üye : Prof. Dr. Murat Erdem

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma TÜMSEK
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Vural Bütün danışmanlığında hazırlamış olduğum “Fonksiyonel Gruplara Sahip Polimerlerin Sentezi ve Flokülasyon Ajanı Olarak Kullanılması” başlıklı DOKTORA tezimin özgün bir çalışma olduğunu, tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 12/10/2023

Volkan Kırmızı

İmza

ÖZET

Flokülasyon prosesi maden işletmelerinde cevher zenginleştirme, kâğıt tesisleri, içecek ve gıda sektörü ile petrol çalışmaları gibi çeşitli sanayi kollarının atık sularında yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Bu proses sonucu açığa çıkan süspansiyon içindeki kolloidal tanecikler belirli bir yük taşımaktadır. Süspansiyon kendi haline bırakıldığında belirli bir süre sonra yer çekimi etkisi ile kolloidal tanecikler çökmektedir. Basit bir mekanik karıştırma ile tanecikler sıvı faz içinde tekrar kolayca dağılacaktır. Ancak kolloidal taneciklerin yüklerinin kimyasal bir ajan vasıtası ile bozulması sonucu iri topaklar oluşacak ve bu topakların çökmesi ile sonuçlanacaktır. Flokülasyon prosesinde çok etkili olmaları nedeni ile son yıllarda yoğun bir şekilde polimerler tercih edilmektedir.

Bu tez çalışmasında flokülasyon ajanının geliştirilmesi amaçlanmıştır. Glisidil metakrilat monomerinin homopolimerizasyonu çalışılmış ve sentezlenen poli(glisidil metakrilat) (PGMA) polimeri, dietilen triamin (DETA) ile reaksiyona sokularak epoksi halkalarının açılması sağlanmıştır. Böylece suda çözünmeyen poli(glisidil metakrilat) polimeri, PGMA-mod-DETA haline dönüştürülerek suda çözünür hale getirilmiştir. Bir sonraki aşamada Steglich esterifikasyonu kullanılarak PGMA-mod-DETA, sitrik asit (SA) ile reaksiyona sokularak PGMA-mod-DETA-mod-SA nihai polimerine dönüştürülmüştür. Sentezlenen polimerin atık su içindeki flokülasyon ajanı olarak etkinliği incelenmiştir. Bu kapsamda ticari olarak kullanılan polimerik flokülasyon ajanı ile sentezlenen polimerin farklı konsantrasyonlarının flokülasyon ajanı olarak etkinliği karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Yapılan incelemeler neticesinde sentezlenen PGMA-mod-DETA-mod-SA polimerinin atık sudaki partikülleri ticari üründe olduğu gibi etkili bir şekilde çöktürdüğü gözlenmiştir. Topakların boyutlarının ticari ürüne göre daha küçük olmasına karşılık sıvı fazın geçirgenliğinin daha fazla olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak hem suda çözünen hem de flokülasyon ajanı olarak kullanılacak bir polimer başarılı bir şekilde geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Flokülasyon ajanı sentezi, flokülant, flokülasyon, poli(glisidil metakrilat)ın postmodifikasyonu, fonksiyonel polimerler, polimerlerin postmodifikasyonu.

SUMMARY

The flocculation process is used intensively for wastewater in various industries such as ore dressing process, paper industry, beverage and food sector and petroleum studies. The colloidal particles in the suspension released as a result of this process carry a certain charge. When the suspension is left to itself, colloidal particles precipitate with the effect of gravity after a certain period of time. The particles will easily be dispersed back into the liquid phase again by a simple mechanical mixing. However, large flocs will form by breaking the charge of colloidal particles through a chemical agent and this will result the collapse of the flocs. Polymers have been preferred intensively in recent years since they are very effective in the flocculation process.

In this thesis, it was aimed to develop a flocculation agent. Homopolymerization of glycidyl methacrylate monomer was studied and the synthesized poly(glycidyl methacrylate) (PGMA) polymer was reacted with diethylene triamine (DETA) to open epoxy rings. As a result, the water-insoluble poly(glycidyl methacrylate) polymer was converted into water-soluble PGMA-mod-DETA. In the next step, PGMA-mod-DETA was converted into the final polymer PGMA-mod-DETA-mod-SA by reacting with citric acid (SA) via Steglich esterification. The efficiency of the synthesized polymer was investigated as a flocculating agent in wastewater. In this context, the efficiency of the synthesized polymer with different concentrations as a flocculating agent was comparatively investigated by the commercially used polymeric flocculant. As a result of the investigations, it was observed that the synthesized PGMA-mod-DETA-mod-SA polymer effectively precipitated the particles in the waste water as in the commercial product. Although the size of the flocs is smaller than the commercial product, the transmittance of the liquid phase is observed as higher in comparison with the commercial one. As a result, a polymer that can be used as both a water-soluble and flocculating agent has been successfully developed.

Keywords: Flocculating agent synthesis, flocculant, flocculation, postmodification of poly(glycidyl methacrylate), functional polymers, postmodification of polymers.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında yanımda olan, bilgi ve tecrübelerini esirgmeden paylaşan, sorduğum her soruyu açık ve anlaşılır bir şekilde yanıtlayan, ihtiyacımın olduğu her anda yanımda olan ve sonuna kadar destekleyen danışman hocam Prof. Dr. Vural Bütün'e,

Tezimin deney aşamasında laboratuvar malzemelerini esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Kutalmış Gökkuş'a, Doç. Dr. Cansel Tuncer'e, Dr. Öğr. Üyesi Sultan Bütün Şengel'e,

Doktora programının başından beri desteğini ve yardımlarını esirgemeyen yöneticim Atilla Çebi'ye, iş arkadaşlarım Burak İzmirlioğlu, Dr. Senem Tiveci ve Dr. Fulya Elgin'e,

Doktora programının başından beri her türlü sorularımızı sıkılmadan yanıtlayan ve hep doğru yönlendiren Fen Bilimleri Enstitüsü Öğrenci İşlerine,

Tez çalışmam süresince bilgisini, tecrübesini ve manevi desteğini esirgmeden her daim yanımda olan değerli eşim Senem Kırmızı'ya, maneviyatıyla her zaman yanımda olan ve yardımlarını esirgemeyen annem Münire Kırmızı'ya, desteğini esirgemeyen babam İsmail Kırmızı'ya, manevi desteği ile yanımda olan eşimin annesi Müfide Tümkeya'ya en içten bir şekilde teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. PROSES SUYUNDA KATI MADDE KİRLİLİĞİ	5
2.1. Suyun Önemi	5
2.2. Su Krizi ve Su Kirliliği	8
2.3. Atık Su Arıtımı ve Yöntemleri	12
2.3.1. Adsorpsiyon	15
2.3.2. İleri oksidasyon	16
2.3.3. Membran damıtma	17
2.3.4. Kimyasal çöktürme	18
2.3.5. Membran filtrasyon	19
2.3.6. Koagülasyon (Pıhtılaşma)	19
2.3.7. Flotasyon (Yüzdürme)	20
2.3.8. Havalandırma	20
2.3.9. Flokülasyon	21
3. KOAGÜLASYON VE FLOKÜLASYON	22
3.1. Flokülasyon ve Koagülasyon Proseslerinin Bazı Terimleri	23
3.2. Kolloidal Parçacıkların Özellikleri	24
3.2.1. Elektriksel özellikleri	24
3.2.2. Brown hareketi	24
3.2.3. Hidrasyon	24
3.2.4. Filtrelenebilirlik.....	25

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.3. Koagülasyon (Pıhtılaşma).....	25
3.3.1. Koagülasyonun uygulama alanları	25
3.3.2. Koagülasyonun mekanizması.....	27
3.3.3. Koagülantlar	31
3.3.3.1. <u>İnorganik metal koagülantlar</u>	31
3.3.3.2. <u>Polimerler</u>	32
3.3.4. Koagülasyonu etkileyen etmenler	32
3.4. Flokülasyon (Topaklanma).....	33
3.4.1. Flokülasyonun uygulama alanları	33
3.4.2. Flokülasyonun mekanizması	35
3.4.3. Flokülasyonun kinetiği.....	38
3.5. Flokülantlar.....	39
3.5.1. İnorganik tuzlar	40
3.5.2. Sentetik organik polimerler.....	40
3.5.3. Polimerik flokülantlar	41
3.5.4. Doğal biyoflokülantlar	42
3.5.5. Aşı kopolimerleri / Aşılı flokülantlar	43
3.6. Flokülasyonu Etkileyen Etmenler.....	44
3.6.1. Çözeltideki polielektrolitin konformasyonu	44
3.6.2. Flokülant tipi	44
3.6.3. Polimer moleküler ağırlığının ve yük yoğunluğunun etkileri	44
3.6.4. Flokülant dozajının etkisi	45
3.6.5. Karıştırma koşulları.....	45
3.6.6. pH etkisi	46
3.6.7. Parçacık boyutunun etkisi	46
3.6.8. İyonik güç.....	46
3.6.9. Sıcaklık.....	47
3.7. Flokülasyon ve Koagülasyonun Test Yöntemleri.....	47
3.7.1. Jar (Kavanoz) testi.....	49

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.7.2. Zeta potansiyometre	50
3.7.3. Akış akım dedektörü	51
3.8. Flokülasyon ve Kogaülasyonun Karşılaştırılması	52
4. POLİMER KİMYASI	54
4.1. Fonksiyonelite.....	59
4.2. Serbest Radikal Katılma Polimerleşmesi (SRP).....	60
4.3. Kontrollü/Yaşayan Polimerleşme (KYP)	68
4.3.1. Atom transfer radikal polimerleşme (ATRP).....	68
4.3.2. Tersinir katılma parçalanma transfer reaksiyonu (RAFT)	70
4.3.3. Nitroksit aracılı polimerizasyon (NMP).....	72
4.3.4. Anyonik polimerizasyon	74
4.3.5. Katyonik polimerizasyon	76
4.4. Polimerlerin Postmodifikasyonu	77
4.5. Akıllı Polimerler	81
4.5.1. pH duyarlı polimerler	84
4.5.1.1. <u>Asidik pH duyarlı polimerler</u>	84
4.5.1.2. <u>Bazik pH duyarlı polimerler</u>	86
4.5.2. Sıcaklığa duyarlı polimerler	87
4.5.3. Manyetik alan duyarlı polimerler	89
4.5.4. Işık (foto) alan duyarlı polimerler	90
4.5.5. Elektrik alan duyarlı polimerler	91
4.5.6. Diğer akıllı polimerler.....	92
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	93
6. MATERYAL VE YÖNTEM	103
6.1. Kullanılan Kimyasallar	105
6.2. Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler	110
6.3. GMA Monomerinin Polimerleşme Kinetiği	114
6.4. PGMA Polimerinin Sentezi	115
6.5. PGMA Polimerinin DETA ile Modifikasyonu.....	117

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

6.6. PGMA-mod-DETA Polimerinin SA ile Modifikasyonu	119
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	124
7.1. PGMA-mod-DETA-mod-SA Polimerinin pH, İletkenlik ve Zeta Potansiyeli.....	124
7.2. Ticari Polimer ve Atık Suyun Zeta Potansiyel Ölçümleri	126
7.3. Atık Suyun pH, İletkenlik, Askıda Katı Madde ve Sulu Fazının Analizi.....	129
7.4. Atık Sudaki Katı Fazın XRF ve XRD Analizleri	130
7.5. PGMA-mod-DETA-mod-SA Polimerinin pH ile Değişimi	131
7.6. Sentezlenen Polimerin Flokülasyon Prosesindeki İdeal Konsantrasyonun Tespiti .	132
7.7. Sentezlenen Polimerde Flokülasyon Prosesine pH Etkisinin İncelenmesi.....	135
7.8. Koagülasyon Ajanı ile Hibrit Kullanımının Denenmesi	137
7.9. Flokülasyon Sonrası Atık Sıvının Çevreye Tahliyesi.....	140
7.10. Flokülasyon Sonrası Atık Sıvının Proseste Kullanılabilirliği.....	141
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	144
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	146

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Suyun çevresel kimyası üzerinde güçlü etkileri olan hidrolojik döngü.....	6
2.2. Değişen bir çevrede su döngüsü ve su kaynakları.....	7
2.3. 20 yy'ın başlarında geliştirilen su arıtma teknolojilerinin görümleri.....	14
2.4. Adsorbent yüzeyinde HA'nın adsorpsiyonu.....	16
2.5. Simetrik olmayan dimetilhidrazinin (UDMH) atık sudan uzaklaştırılması.....	17
2.6. Membran damıtma prensibi.....	18
2.7. Kimyasal çöktürmenin elektrokoagülasyon ile birleşimi.....	18
2.8. Yüzdürme ünitesi.....	20
3.1. Sudaki partiküller ve çeşitli diğer referans boyutları.....	22
3.2. Çamurdan bulanıklığın giderilmesi.....	26
3.3. Koagülasyonun şematik gösterimi.....	27
3.4. Negatif yüklü bir koloidal parçacığın elektrik potansiyeli.....	28
3.5. Parçacıklı kirleticiler için koagülasyon (stabilizasyon) mekanizmaları.....	29
3.6. Alg hücrelerinin geri dönüştürülebilir bir flokülant ile flokülasyon süreci.....	34
3.7. a) Polimerin adsorpsiyonu ve bağlanma için uygun yumak oluşumu, b) Polimerin parçacıklar arasında köprülemesi (agregasyon), c) Kolloidal parçacıkların yeniden dengelenmesi (yumak parçalanması).....	36
3.8. Flokülasyon prosesinde polimerin kolloidal tanecikleri köprülemesi.....	36
3.9. a) Negatif yüklü parçacıklar, b) Katyonik flokülantlar, c) Yama mekanizması ile yük nötralizasyon flokülasyonu.....	38
3.10. Flokülantların sınıflandırılması.....	39
3.11. Polimerik flokülantlardan bazıları.....	41
3.12. Bulanıklık ölçerlere bağlı kavanoz test sisteminin şematik gösterimi.....	50
3.13. Zeta potansiyometre.....	51
3.14. a) Akış akım dedektörü hareketli piston, b) Dedektördeki sensörün elektrotları.....	52
3.15. Koagülasyon ve flokülasyon hibrit kullanımı ile direkt flokülasyon prosesi için genel prosedürler.....	53

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. Polimerlerin iskelet yapılarına göre sınıfları a. Doğrusal polimerler b. Dallanmış polimerler c. Çapraz bağlı polimerler.	55
4.2. Polimer iskelet yapıları: a) Yıldız, b) Merdiven, c) Dendrimer.	55
4.3. Kopolimer yapıları: a) Rastgele kopolimer, b) Art arda kopolimer c) Blok kopolimer, d) Aşı kopolimer.	56
4.4. Polimerlerin polimerizasyon yöntemlerine göre sınıflandırılması.	58
4.5. a) Monofonksiyonel iki molekülün reaksiyonu, b) Bifonksiyonel iki molekülün reaksiyonu.	59
4.6. SRP’de en çok kullanılan vinil monomer tipleri.	60
4.7. Sırası ile benzoil peroksit ve AIBN radikal oluşumu reaksiyon mekanizması.	62
4.8. Potasyum persülfatın radikal oluşum mekanizması.	62
4.9. Baş-baş ve baş-kuyruk katılma mekanizmaları.	63
4.10. Birleşerek ve orantısız sonlanma reaksiyon mekanizmaları.....	64
4.11. Monomere transfer reaksiyon mekanizması.....	65
4.12. Başlatıcıya transfer reaksiyon mekanizması.....	65
4.13. Çözücüye transfer reaksiyon mekanizması.	65
4.14. Polimere transfer reaksiyon mekanizması.....	66
4.15. Zincir içi transfer reaksiyon mekanizması.....	66
4.16. KYP için reaksiyonun genel gösterimi.	68
4.17. ATRP reaksiyon mekanizmasının genel gösterimi.	69
4.18. ATRP’de genellikle kullanılan başlatıcılardan bazıları.	69
4.19. ATRP’de yaygın olarak kullanılan ligandlardan bazı örnekler.....	70
4.20. RAFT polimerizasyon mekanizmasının genel gösterimi.	71
4.21. RAFT ajanlarından bazılarının kimyasal yapıları.	72
4.22. Genel olarak NMP reaksiyon mekanizması.	72
4.23. NMP sistemine örnek bir reaksiyon şeması.	73
4.24. NMP’de kullanılan nitroksit esaslı bileşiklerden bazı örnekler.	74
4.25. Anyonik polimerizasyon için başlama adımı ve reaksiyon mekanizması.	75

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.26. Polistirenin anyonik polimerleşme reaksiyonunun karbon dioksit ile sonlanma reaksiyonu.....	75
4.27. Örnek katyonik başlatıcı oluşumu.	76
4.28. Katyonik polimerleşmede başlama adımına örnek iki farklı mekanizma.	77
4.29. Bir polidien polimerinin çeşitli postmodifikasyon reaksiyonları.	78
4.30. Polietilenin klorlanması.....	79
4.31. Polietilenin kükürt dioksit ve klor gazı ile postmodifikasyonu.....	79
4.32. Fenil grubunun sülfolanması.	79
4.33. Fonksiyonel yapı oluşumu ve olası postmodifikasyon reaksiyonları.....	80
4.34. Poli(glisidil metakrilat) polimerinin postmodifikasyonunda kullanılabilecek bazı reaksiyonlar.	81
4.35. Akıllı polimerlerin bazı yapıları.	83
4.36. Asidik pH duyarlı bazı polimerler ve kimyasal yapıları.....	85
4.37. Asidik pH duyarlı polimerlerden sülfonik, boronik ve fosfonik asit içeren polimerlerden bazıları.	85
4.38. Bazik pH duyarlı polimerlerden bazılarının kimyasal yapıları.	86
4.39. Sıcaklığa duyarlı polimerlerden bazılarının kimyasal yapıları.....	88
4.40. LCST ve UCST noktalarında polimer davranışı.	89
4.41. 260 nm dalga boyunda sinnamik asit (2+2) siklo katılma reaksiyonu ile 380 nm dalga boyunda DMI katılma reaksiyonu.	90
4.42. Polipirolün elektrokimyasal olarak tersinir doplama reaksiyonu sonucu şişme ve büzülmesi.	91
5.1. Steglich esterifikasyonu reaksiyon mekanizması.	101
6.1. GMA monomerinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆ , 25 °C).....	106
6.2. Saflaştırılmış AIBN molekülünün ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃ , 25 °C).	107
6.3. DETA molekülünün ¹ H-NMR spektrumu (D ₂ O, 25 °C).....	108
6.4. SA molekülünün ¹ H-NMR spektrumu (D ₂ O, 25 °C).....	109
6.5. AKM tayininde kullanılan deney düzeneği.	113
6.6. GMA monomerinin mol ağırlığının zamanla değişimi.	115

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.7. PGMA polimerinin SRP reaksiyon mekanizması.	116
6.8. PGMA homopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3 , 25 °C).	117
6.9. PGMA polimerinin DETA ile reaksiyonu.	118
6.10. PGMA-mod-DETA polimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (D_2O , 25 °C).	119
6.11. PGMA-mod-DETA-mod-SA polimerinin eldesi.	120
6.12. PGMA-mod-DETA-mod-SA polimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (D_2O , 25 °C).	121
6.13. PGMA-mod-DETA-mod SA polimerinin FTIR spektrumu.	122
6.14. Sentezlenen polimerin SEM görüntüsü.	122
6.15. PGMA-mod-DETA-mod-SA polimerinin SEM ile haritalama ile taranması.	123
7.1. PGMA-mod-DETA-mod-SA polimerinin yüzey yükü eğrisi.	125
7.2. PGMA-mod-DETA-mod-SA polimerinin sulu çözeltideki tane boyut dağılımı.	125
7.3. Ticari polimerin zeta potansiyel eğrisi.	126
7.4. Proses sonrası alınan atık su numunesinin görüntüsü.	127
7.5. Atık sudaki katı partiküllerin zeta potansiyeli.	127
7.6. Atık su, ticari polimer ve sentezlenen polimerin (PGMA-mod-DETA-mod-SA) karşılaştırmalı zeta potansiyelleri.	128
7.7. Atık su numunesindeki katının mineralojik analizi.	131
7.8. PGMA-mod-DETA-mod-SA polimerinin pH ile değişiminin incelenmesi.	132
7.9. Sentezlenen polimerin flokülasyon ajanı olarak deneme sonuçları.	133
7.10. Flokülasyon prosesi sonrası sıvı fazın UV-Vis. spektrofotometre cihazı ile karşılaştırmalı geçirgenlik spektrumu.	134
7.11. PGMA-mod-DETA-mod-SA polimerinin flokülasyonuna pH etkisi.	136
7.12. Karıştırma ve pH ayarlaması sonrasında ticari flokülant görüntüsü.	136
7.13. Koagülant ve flokülant hibrit kullanımı a.Sentez flokülant b.Sentez flokülant+ koagülant c.Ticari flokülant d.Ticari flokülant+koagülant.	138
7.14. Flokülasyon+koagülasyon prosesi sonrası sıvı fazın UV-Vis. spektrofotometre cihazı ile karşılaştırmalı geçirgenlik spektrumu.	138

ŞEKİLLER DİZİNİ**Sekil****Sayfa**

- 7.15. Sadece flokülant ve flokülant+koagülant hibrit kullanımın karşılaştırmalı geçirgenlik spektrumları. 139



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Su kirleticileri çeşitleri (Manahan, 2017)	11
2.2. Doğal sulardaki önemli iz elementler (Manahan, 2017)	12
3.1. Sık kullanılan inorganik koagülantlar (Davis, 2019).....	32
3.2. Doğal biyoflokülantların atık su arıtımındaki uygulamaları (Lee vd., 2014).....	43
4.1. Genel olarak kullanılan serbest radikal başlatıcıları (Davis, 2004).....	61
6.1. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre Tablo 7.5'te belirtilen kriterler (Anonim, 2022).....	104
6.2. PGMA polimerinin sayıca ortalama molekül ağırlığının ve PDI değerinin zamana bağlı değişimi.....	114
6.3. PGMA homopolimerinin molekül ağırlığı dağılımı.....	116
7.1. Atık suyun ICP-OES cihazı ile sulu fazının kimyasal analizi.....	129
7.2. Atık su numunesindeki katı bileşenin XRF analiz sonucu	130
7.3. Ticari flokülant, sentezlenen polimer, koagülant ve atık suyun karşılaştırmalı pH ve iletkenlik değerleri.....	137
7.4. PGMA-mod-DETA-mod-SA polimeri ile flokülasyon öncesi (atık su) ve sonrası sıvı fazın analizleri	140
7.5. Flokülasyon öncesi ve sonrası sıvı fazın karşılaştırmalı analizi.....	141
7.6. Flokülasyon sonrası atık suyun yüzdürme ile zenginleştirme prosesinde kullanımın kimyasal kompozisyona etkisi.....	142
7.7. Flokülasyon sonrası atık suyun kumda oluşabilecek kimyasal kontaminasyona etkisinin incelenmesi	143

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AIBN	2,2'-Azobis(2-metilpropiyonitril)
ATRP	Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi
BBP	Basamaklı Büyüme Polimerizasyonu
DETA	Dietilen triamin
DMAP	4-dimetilaminopiridin
DMSO	Dimetil sülfoksit
DMSO-d ₆	Döteryumlanmış dimetil sülfoksit
EDC	1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) karbodiimid
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi
GMA	Glisidil metakrilat
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
KYP	Kontrollü/Yaşayan Polimerleşme
M _n	Sayıca ortalama molekül ağırlığı (g/mol)
mod	Modifiye
M _w	Kütlece ortalama molekül ağırlığı (g/mol)
NMP	Nitroksit aracılı polimerleşme
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PDI	Dağılma endeksi (Polydispersity Index)
RAFT	Tersinir Katılma Parçalanma Transfer

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**Kısaltmalar****Açıklama**

SA

Sitrik asit

SEM

Taramalı Elektron Mikroskopu

SRP

Serbest Radikalik Polimerleşme

XRD

X-Işını Kırınımı

XRF

X-Işını Floresans

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Sanayide su kullanımına dayanan prosesler sonucunda süspansiyon halinde bulunan çeşitli atık sular çöktürme havuzlarına deşarj edilmektedir. Bu havuzlarda proses suyunun arındırılması için Avrupa'dan ya da Asya'dan ithal çeşitli polimer yapıda flokülasyon ajanları kullanılmaktadır. Bu durum gerek ekonomik gerekse teknolojik olarak dışa bağımlılığı getirmektedir. Bu nedenle suların arıtılarak tekrar proseste kullanılması ya da uygun tahliye yöntemleri kullanılarak çevreye verilmesi önem taşımaktadır. Bu kapsamda da yaygın birçok metot kullanılmakla birlikte bu tez çalışmasında flokülasyon prosesinin verimliliği için polimer geliştirilmesi incelenecektir.

Kolloidal tanecikler belirli yüzey yükü taşıyan parçacıklardır ve bu sayede süspansiyon içinde askıda kalırlar. Kolloidal taneciklerin yüzey yüklerinin stabilitesini bozan bir kimyasal ilave edildiğinde katı taneciklerin birbirinden ayrılması yer çekiminin etkisi ile gerçekleşir (Tripathy ve De Ranjan, 2006). Bu noktadan sonra gerçekleşecek proseste koagülasyon ve flokülasyon terimleri sıkça birbirinin yerine kullanılsa da aslında bu teknik arasında ufak farklar vardır. Yüzey yükünün nötrleştirilmesi sonucu süspansiyon stabil durumdan çıkar ve bu işlem düşük molekül ağırlıklı polimerler, inorganik tuzlar veya pH değişimi ile sağlanır (Dwari vd., 2018). Bu işlem sonucunda parçacıklar bir süre sonra yer çekimi etkisi ile çöker ve bu işleme koagülasyon denir. Süspansiyon içindeki taneciklere yüksek molekül ağırlıklı bir polimerin adsorpsiyonu sonucunda tanecikler bir araya gelerek daha büyük yığınlar oluştururlar ve yine yer çekiminin etkisi sonucunda çökme gerçekleşir. Bu tekniğe ise flokülasyon denilmektedir (Vajihinejad vd., 2019; Tripathy ve De Ranjan, 2006). Koagülasyon işleminin gerçekleştirilmesi için kullanılan kimyasal ajanlar koagülant, flokülasyon prosesinin gerçekleştirilmesi için kullanılan kimyasal ajanlar ise flokülant olarak adlandırılmaktadır. Koagülant olarak FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, ve CaCO_3 gibi inorganik malzemeler kullanılmakla birlikte yaygın olarak alum olarak adlandırılan alüminyum sülfat kullanılmaktadır (Hjorth vd., 2008; Kadooka vd., 2017).

Flokülant olarak çok çeşitli polimerler kullanılmaktadır. Kullanılan polimerler yüksek molekül ağırlıklı olup özellikle kolloidal süspansiyonların arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Çünkü polimerler yardımı ile yapılan ayırma tekniğinde tanecikler bir

araya gelerek flok adı verilen daha büyük yığınlar oluştururlar ve bu sayede daha hızlı çökme gerçekleşir (Zhang vd., 2018). Bu nedenle son yıllarda flokülasyon ajanı olarak flokülantlara talep artmış ve bu gelişmelere bağlı olarak flokülant olarak çeşitli polimerler çalışılmıştır. Flokülantlar özellikle mineral proses, kâğıt, biyoteknolojik ya da petrol türevli malzemelerin arıtılması ve atık su gibi süspansiyon sistemi içeren endüstrinin çeşitli kollarında yoğun bir şekilde kullanılmaktadırlar (Gregory ve Barany, 2011; Vajihinejad vd., 2019).

Polimerik flokülantlar yapısal olarak lineer yani düz zincirli, çapraz bağlı, dallanmış, aşırı kopolimer ya da blok kopolimer şeklinde olabilir. Bir başka sınıflama ise monomere göre yapılabilir. Çünkü kullanılan monomerler nötr olabileceği gibi pozitif yüklü, negatif yüklü ya da hem pozitif hem de negatif yüklü (zwitteriyonik) veya amfoterik olabilir. Ancak literatürde yazarlar polimerik flokülantları genel olarak üç başlık altında sınıflandırmaktadırlar (Gregory ve Barany, 2011; Dash vd., 2011; Vajihinejad vd., 2019):

- I. Nötr (İyonik Olmayan) flokülantlar
- II. Anyonik flokülantlar
- III. Katyonik flokülantlar

Flokülantların sınıflandırılması bir genelleme olsa da bazı flokülantlar aynı anda birden fazla sınıfa dahil olabilir, örneğin hem iyonik yapıda hem de dallı ya da lineer olabilir. Katyonik flokülantlar atık su, çamurlu su, kâğıt üretimi, yağlı suların berraklaştırılması, tekstil endüstrisi, boya üretimi, süt prosesi ve çeşitli biyoteknolojik alanlarda negatif yüklü parçacıkların uzaklaştırılmasında kullanılır. Bu kapsamda katyonik polimerler homopolimer olarak veya iyonik olmayan monomerler ile birlikte kopolimer şeklinde sentezlenerek kullanıldıkları da raporlanmıştır. Anyonik flokülantlar genel olarak polimer zincirinde sülfonat ve karboksilat iyonları içermektedirler ve pozitif yüklü parçacıkların flokülasyonunda kullanılırlar. Akrilik Asit en çok kullanılan anyonik monomer olmakla birlikte poliakrilamidin NaOH ile hidrolizi sonucu oluşan anyonik türevinin de kullanıldığı raporlanmıştır. Ayrıca akrilamid, akrilik asit ve veya bunlardan birinin alkali tuzlarının da kullanıldığı belirtilmiştir. Metakrilik asit ve 2-akrilamido-2-metil-propansülfonik asit de anyonik flokülant sentezinde kullanılan diğer monomerlerdir. İlk bakışta negatif yüklü parçacıkların flokülasyonunda katyonik polimer kullanımı iyi bir seçim gibi görünse de bunun her zaman öyle olmadığı da aktarılmıştır. Örneğin mineral sistemlerde, alkali ortamda

negatif yüklü kil parçacıklarının sulu tortuları yüksek molekül ağırlıklı anyonik poliakrilamid ile floküle edilir. Anyonik poliakrilamid seçilmesinin sebebi ise polimer zincirleri arasında oluşan itme kuvveti polimer zincirini daha açılmış bir konformasyona iter ve bu mekanizma köprü oluşturma etkinliğini artırır. Polimer zincirleri ile negatif yüzey yüküne sahip kil arasında oluşan elektrostatik itme kuvveti polimerin sadece nötr bölgelere adsorplanmasını sağlar. Bazı polimerler de hem negatif hem de pozitif yüklü olabilirler (poliamfolit). Daha ileri bir şekilde sınıflamak gerekirse katyonik ve anyonik monomerler kullanılarak yapılan kopolimere amfoterik, eğer tek bir monomer hem anyonik hem de katyonik grup içeriyorsa (net yükü sıfır) bu tip polimerlere de zwitteriyonik ya da betain denilmektedir. Poliamfolit kullanılması zıt yüklü parçacıkların aynı anda uzaklaştırılmasında ve pH'a bağlı olarak flokülanın geniş bir aralıkta çalışabilmesi bir avantajdır (Vajihinejad vd., 2019). Poli(etilen oksit) (PEO), poliakrilamid (PAM), poli(vinil alkol) (PVA), poli(vinil pirolidon) (PVPO) nötr polimerik flokülanlara örnektir. Yaygın olarak kullanılan poli(akrilik asit) (PAA) anyonik polimerik flokülanlara örnek verilebilirken poli(dialildimetilamonyum klorür) (PDADMAC), poli(vinil piridin) (PVPy) ise katyonik polimerik flokülanlara örnek verilebilir (Gregory ve Barany, 2011).

Polimerik flokülanların sentezlenmesinde Serbest Radikal Katılma Polimerleşmesi (SRP) kullanıldığı gibi Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerleşme (KRP/YRP) tekniği de kullanılmaktadır. Genellikle suda çözünen monomerlerin SRP ile sentezi yapılırken son yıllarda KRP yöntemi ile sentezlenmesi çalışmaları da yapılmıştır. Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerleşme başlığı altında Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP), Nitroksit Aracılı Polimerizasyon (NMP) ve Tersinir Katılma Parçalanma Transfer Polimerizasyonu (RAFT) gibi bazı teknikler sıralanabilir. NMRP tekniği kullanılarak aşırı kopolimeri sentezinin literatürde çok az yayında raporlandığı aktarmıştır ve yaptıkları çalışmada suda çözünen 2-(dimetilamino)etil akrilat (DMAEA) monomerini önce NMRP ile homopolimer olarak sonra blok kopolimer olarak çalıştığını raporlamıştır. Kontrollü polimerizasyonda en çok ATRP ve RAFT kullanılmaktadır ve NMRP tekniği, ATRP ve RAFT tekniklerine göre daha kolay bir proses olmakla birlikte bu sistemde kullanılabilecek monomer sayısı ATRP ve RAFT kadar çeşitli değildir (Bian ve Cunningham, 2006).

Literatürde yer alan çalışmalar arasında son yıllarda akıllı ya da uyarılara cevap veren polimerler ile ilgili oldukça fazla çalışmalar yapılmaktadır. Sıcaklık, pH, ışık ya da ısı,

elektrik alan, manyetik alan, iyonik şiddet gibi harici bir etki oluştuğunda polimerin makromoleküler yapısında tersinir dönüşümler gözlenmektedir. Makro düzeyde gerçekleşen bu olaylarda polimerler faz geçişi gösterirler ve sulu çözeltilerdeki çözünürlükleri değişir. Bu tip polimerlere akıllı (uyarılara cevap veren) polimerler denilmektedir (Lu vd., 2016). Sıcaklığa cevap veren polimerlerden en fazla kullanılan N-izopropil akrilamid monomeri ya da bu monomer ile kopolimer yapmak için çeşitli monomerler kullanılmaktadır. Bu polimerlerin suda çözünür olduğu alt kritik çözünme sıcaklığı (LCST) veya üst kritik (UCST) çözünme sıcaklığı vardır. LCST üzerindeki sıcaklıklarda su molekülleri ile polimer arasındaki hidrojen bağı bozulur ve polimer hidrofobik hale gelir (Burdukova vd., 2010; O'Shea ve Tallón, 2011). Üst kritik çözünme sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda ise polimer çözünürdür, faz geçişi gerçekleşir (Vajihinejad vd., 2019; Ng vd., 2018).

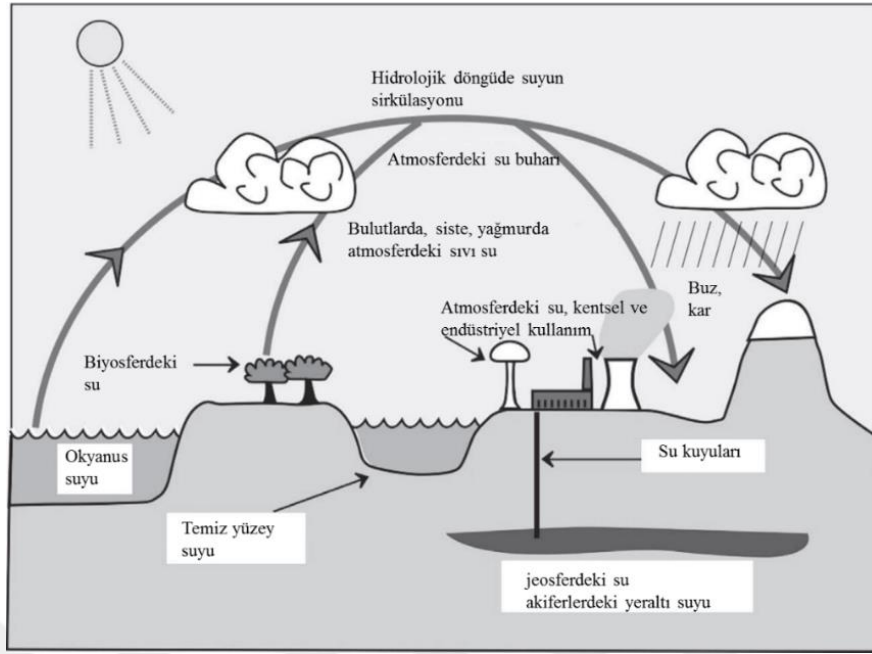
Bu tez çalışmamızda yeni bir flokülant ajanı tasarlanması ve üretimi amaçlanmıştır. Böylelikle dışa bağımlılık azaltılmış olacaktır. Öte yandan polimerin sentezlenmesinde izlenen postmodifikasyon çalışması ile flokülasyon ajanı elde edilmesi de literatüre yeni bir çalışma olarak girmektedir. Sentezlenen polimer ^1H -NMR spektroskopisi, FTIR spektroskopisi, zeta potansiyometresi, SEM gibi yöntemlerle karakterize edilmiştir. Atık sudan alınan örneklerin kimyasal yapıları XRF cihazı ile katısı ise mineralojik olarak XRD ile tayin edilmiştir. Ayrıca atık suların ve sentezlenen polimerin pH, iletkenlik özellikleri, atık suyun askıda katı madde miktarı tespit edilmiştir. Dozajlama miktarı, ticari ürün ile karşılaştırmalı olarak ele alınmış ve sentezlenen polimerik flokülant ajanının verimi incelenmiştir.

2. PROSES SUYUNDA KATI MADDE KİRLİLİĞİ

2.1. Suyun Önemi

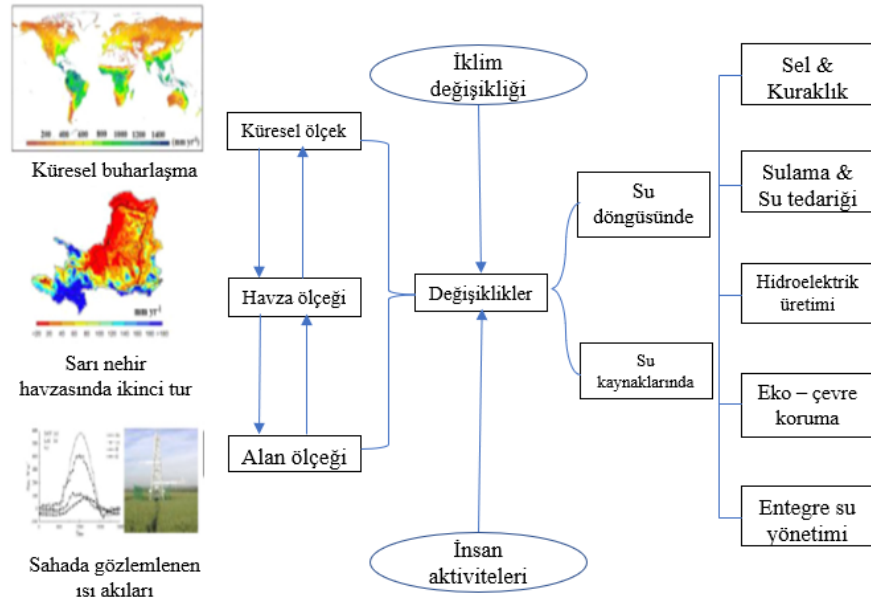
Toprak, hava ve ateş gibi Aristoteles'in dört unsurundan biri de sudur. Eski zamanlarda İskenderiyeli bilim adamları ilk üçünden toprak ve havanın karışım olduğunu ve ateşin ise bir kimyasal reaksiyonun tezahürü olduğunu fark ettiler. Su 1970 yılına kadar bir element olarak anıldı. Daha sonra suyun hidrojen (yanıcı hava) ve oksijen (hava) olarak ayrılabilceğini gösterdiler. Suyun evrende nerede olduğu çok uzun bir zaman diliminden sonra sonuçlandı. Bu sorunun cevabı daha sonra kuyruklu yıldızların kuyruklarını oluşturan toz parçacıkları tarafından taşındığı çözüldü. Buna karşılık olarak iki hidrojen ve bir oksijenden oluşan su molekülünün nasıl sentezlendiği konusunda kesin bir bilgi bulunmamaktadır. Çünkü çok düşük basınçlı ortamlarda bu üç atomun çarpışması nadir olaylardandır. Sonuç olarak evrendeki kökeni ne olursa olsun su, güneş sisteminin bizim yaşam bölgemizde, yani dünyaya kendi sıcaklığının suyun kritik sıcaklığı olan 374 °C'nin üstünde gelmiş olması gerekmektedir. Okyanusları oluşturan su, süperkritik atmosfer olarak var olsaydı dünya yüzeyindeki basınç 25 MPa/m² olurdu. Dünya kritik altı sıcaklıklara soğurken büyük bir su yoğunlaşması gerçekleşmiş olmalıdır. Büyük bir kısım su da tekrar kaynarak Dünyanın mevcut hidrosferini oluşturmuştur (Lynden-Bell vd., 2010).

Yaşamın en önemli bileşenlerinden biri sudur. Dünyanın %70'ini oluşturmaktadır. Bu suyun %97'si hatta daha fazlası okyanuslara aittir. Geri kalan su ise kutup buzullarında ve dağlık bölgelerde buz ve kar şeklindedir. Yeryüzündeki suyun %1'den daha azı atmosfer, biyosfer ve jeosferde kullanılmaktadır. Sonuç olarak hayatımızın her aşamasında su bir ihtiyaçtır. Tarımda, endüstride, evde yaşadığımız her ortamda. Şekil 2.1 önemli su deposu olan hidrosferi ve hidrolojik döngüyü göstermektedir (Manahan, 2017).



Şekil 2.1. Suyun çevresel kimyası üzerinde güçlü etkileri olan hidrolojik döngü.

Hidrolojik süreçleri içeren hidrolojik döngü güneş radyasyonu ve yerçekimi tarafından yönlendirilir (Yang vd., 2021). Eski çağlarda yaşayan insanlar sel, yağış, kar gibi doğa olaylarına rağmen ve nehirlerin denize dökülmesini gözlemledikleri halde denizin neden dolmadığını hep merak etmişlerdir. Antik Yunan bilginleri bu konuda çok çeşitli görüşler bildirmiş ve şiirler yazmıştır. Leonardo da Vinci, nehirleri beslemek için yağışın yetersiz olduğunu düşünmüştür. Nehrin ana kaynağının yer altı suyu olduğunu belirtmiştir. Bernard Palissy ise nehrin korunmasının tek sebebinin yağış olduğunu belirtmiştir. Tabi bu hipotezler 1974 yılına kadar bilimsel olarak kabul edilmedi (Yang, 2022). Su döngüsüne yönelik araştırma yapan uzmanlar da hidrolojik döngüyle ve su dengesinin makroskobik özellikleri ile ilgilenir. Şekil 2.2’de gösterildiği gibi su kaynakları yönetimi de burada arz etmektedir. Gereken su ihtiyacını karşılayabilmek için su kaynaklarının dağılımını, oluşumunu ve evrimini incelemek gerekir. Su döngüsü ve su kaynakları araştırmaları mekânsal ve zamansal olarak su kaynaklarının dağılımının belirlenmesini inceler. Evren ayakta durdukça ve insanlar var oldukça gelişen bu teknolojiyle beraber su kaynaklarının kullanımını anlamaya çalışır. Ayrıca bu kaynakları da geliştirmeyi amaçlar. Sürdürülebilir bir dünya için ekosistemin korunması çok önemlidir. Su kaynakları yönetimi de çevre düzenini ve döngüsünü korumayı hedeflemektedir (Yang vd., 2021).



Şekil 2.2. Değişen bir çevrede su döngüsü ve su kaynakları.

Renksiz, tatsız ve şeffaf bir madde olan su doğal olarak oluşan mükemmel bir çözücüdür ve her yerde bulunur. Yaşamın merkezinde olan ve tuhaf sezgiler hissettiren en farklı sıvıdır. Franks der ki ‘Su garip ve eksantrik bir sıvıdır’ (Lynden-Bell vd., 2010). İçerisinde su moleküllerinin yanı sıra çözünmüş gazlar, inorganik iyonlar ve çözünmüş organikler ve kolloidler gibi katı maddeler de içeren bir çözeltidir (Crittenden vd., 2023). Bu nedenle yaşam döngüsünde atık ürünleri ve besinleri taşımak için iyi bir ortamdır. Birçok iyonik malzemenin suda ayrışması ve yüksek dielektrik sabiti nedeni ile diğer sıvılara göre çözücü özellikleri mükemmeldir (Manahan, 2017).

Petrol, ucuz, yaygın ve taşınabilirliği açısından şu an itibarıyla en popüler enerji alternatifidir. Herhangi bir sebeple kirlense ya da reddedilse bile petrol rezervleri daha yüksek bir maliyet ile çıkarılabilir. Tabi bu durumda artan maliyetten dolayı küresel dünya var olan teknolojisini kullanarak alternatif enerji kaynakları bulmak ve üretmek için bütün bilgi donanımını kullanmaktadır. Yine de sorunları uğraştırıcı ve büyüktür. Ancak su yönetimi, idaresi ve kullanımı konusunda daha az sorun oluşturmaktadır. Bu nedenle petrol yerini suya bırakmaktadır (Butts, 1997). Su yaşamın kimyasını ve işleyişini desteklemeye yardımcı hücre içi bir sıvı olarak bütün canlıların dostudur. Ekosistemimizde tükenmeyen bir kaynaktır ve arıtılması hidrolojik döngü tarafından gerçekleştirilir. Ayrıca insan müdahalesi olmadığı sürece küresel temiz su kıtlığı da olmazdı ve gezegendeki yaşamın sınırı bilinmezdi. Okyanus akıntıları, dünyayı klimasız bir ortamda yaşanacak hale

getirmeye yardımcı olur. Bu bir termostat etkisidir ve bu da sıvı suyun yüksek seviyedeki özgül ısısından kaynaklanmaktadır. (Lynden-Bell vd., 2010). Evrendeki canlıların hayatta kalması için en önemli şey olan tatlı su kaynakları bataklık ve göl gibi nehir akıntıları, yer altı suları ve atmosferik sudur. Üzülerek belirtmelidir ki tatlı su kaynakları da çok sınırlıdır (Yang, 2022).

Sonuç olarak su evrendeki canlı cansız her şey için temel bir ihtiyaçtır. Bu nedenle suyu korumamız ve gelecek nesillere daha temiz ve daha fazla su bırakmak için faaliyetler içinde bulunmalıyız. Öncelikle suyu az kullanarak yani su tasarrufu yaparak korumanın ilk basamağıyla başlamış oluruz. Daha sonra verimli sulama uygulamaları, çevre düzenlemesinde su tasarrufu, evsel ve bina içi su koruma uygulamaları, sulama dışındaki tarımsal işlemlerle, doğru ve düzenli bir arıtım işlemleri ile suyumuzu koruyabiliriz (Manahan, 2017).

2.2. Su Krizi ve Su Kirliliği

20.yüzyılda dünya nüfusu önceki yüzyıllara göre hızla artmıştır ve buna bağlı olarak neredeyse nüfusun 3 katı oranında yenilenebilir su kaynaklarının kullanımı da arttı. 50 yıl içinde de nüfusun oranı %40-%50 arasında artış gösterecektir (Yang, 2022). 2030 yılına kadar su ihtiyacının mevcut durumdan yaklaşık 2400 milyar m³ daha fazla olması beklenmektedir. Dolayısıyla mevcut suyumuz geleceğin ihtiyacını karşılayabilecek seviyede değildir. Ayrıca tatlı su miktarı çok azdır (Abdel-Aal vd., 2015). Su krizinin ana nedeninin nüfus artışı olduğu rahatlıkla söylenebilir ve küresel su kıtlığı, dünyanın en önemli sorunlarından biridir. Maalesef ki 4 milyardan fazla insan su kullanımından yoksundur ve Çin dahil olmak üzere dünyada birçok ülkede su kaynaklarının yoksunluğu ve geliştirilmesi konusunda alarma geçilmiş durumdadır (Yang vd., 2021).

Su öyle bir madde ki, yaşanan herhangi bir su krizinde tarım sektörünü takiben gıda, endüstri sektörünü takiben enerji de bundan etkilenecektir ve büyük bir tehdit altındadırlar, sosyoekonomik bir sorun oluşacaktır. Su krizinin yaşanmasındaki alt sebepler su kıtlığı, sel afetinden kaynaklı çok fazla su, bulanık su ve kirlı su olabilir (Yang, 2022). Kirliliği ayrı başlık altında inceleyeceğiz. Diğer sebeplere kısaca bir göz atalım.

Sel, sulak olmayan arazilerin su ile kaplanmasıdır. Okyanustan, nehirden veya göllerden gelen aşırı sudan dolayı taşkınlar meydana gelebilir. Delta kenarında ve nehir vadilerinde yaşayan insanlar da sele karşı savunmasız olduğu için mal ve can kayıpları meydana gelmektedir. Sel felaketi dünyadaki doğal afetlerin arasında en kötü kayıplarla sonuçlanan afettir. Tabi ki son zamanlarda hep konuşulan bir konu olan küresel ısınmaya bağlı olarak yaşanan iklim değişiklikleri de daha fazla sel olmasına sebep olmaktadır. Hava tahminleri yapılsa bile nehirlerdeki ya da vadilerdeki yoğun nüfustan dolayı yaşanan felaketin önüne geçilemiyor. Bunun için bazı ülkelerde çeşitli önlemler alınmıştır. Örneğin; Çin’de süngerimsi şehir, Avusturalya’da suya duyarlı kentsel tasarımlar, başka ülkelerde sürdürülebilir kentsel drenaj sistemleri gibi farklı teknik çalışmalar vardır. Bu yaklaşımların faydası geleneksel yaklaşım olan hızlı tahliyeden farklıdır. Bu tür çalışmalarda amaç şehrin yağmur suyunu geliştirmek ve geçirimsiz oranları azaltarak taşkın sorununu çözmeye yardımcı olmaktır. Yine de yapılan çalışmalarda maalesef şehrin sel sularını hafifletemeyeceğini göstermiştir (Yang, 2022).

Artan kentleşmeye bağlı olarak hem nüfus artmıştır hem de kaliteli yaşam artmıştır. Akabinde gıda tüketimi artmıştır ve bunlara bağlı olarak tarımsal sulama da artmıştır. Yani, daha fazla ve daha kaliteli su ihtiyacı doğmuştur. Ayrıca ekosistemdeki tüm çevresel olaylar için de çok fazla suya ihtiyaç vardır. Sonuç olarak dünya nüfusunun %40’ından fazlası su kıtlığından etkilenmektedir ve uzmanlara göre bu oran daha da artacaktır (Yang, 2022).

Çevre kirliliği ekosistem ve insanlar için bir tehdit unsuru haline gelmiştir. Endüstriyel atıkların çevreye boşaltılmasından dolayı su, hava ve toprak da zarar görmektedir. Doğrudan veya dolaylı olarak kirlenen su içinde yaşayan mikroorganizmalar ve onu kullanan insan ve diğer canlılar için tehlike arz etmektedir. Okyanuslardaki %97’lik tatlı su olmadığı için hayvanlar, insanlar, bitkiler ve diğer canlılar için kullanılabilir potansiyelde değildir. Şu an insanoğlu kentleşme, nüfus artışı iklim değişikliği gibi sebeplerden dolayı tatlı suya ulaşımında zorluklar çekmektedir. Dolayısıyla temiz suyun varlığını korumamız gerekmektedir (Nadda vd., 2023). Ancak artan nüfus ile beraber suyun bilinçsizce kullanımı artmaktadır. Bunun yanında gerek endüstride gerek tarımda ya da fabrikaların uygulamalarında da kullanılan su, yanlış uygulama politikaları yüzünden hem azalmakta hem de kirlenmektedir (Grzegorzek vd., 2023). Endüstriyel faaliyetler ve tarımsal kullanımlar sonucu bazı inorganik ve organik kirleticiler atık sulara karışarak kullanımlarını

zorlaştırmaktadır. Bunun yanı sıra bu atık suların çevreye usulsüz ve uygunsuz olarak salınımları sonucu çok çeşitli çevresel sorunları da beraberinde getirmektedir. Dolayısıyla asıl problem insan ve diğer canlıların sağlığını, suyun kalitesini ve suyun miktarını bu kirleticilerden korumak için bir dizi önlemler alınması gerekmektedir. Suyun endüstriyel atık sudan ayrıştırılarak geri kazanılması uygun bir yöntemdir (Nadda vd., 2023). Yeryüzünde ortalama yağış miktarı nüfusu, endüstriyi, tarımı ya da diğer canlıların yaşamsal faaliyetlerini rahatça sürdürebilecekleri derece çok değildir. Köyden kente ya da kentlerden köye ya da yurt dışı meydana gelen göçler, bilinçsizce artan nüfus var olan su kaynağının azalmasına sebep olmakta ve buna bağlı olarak su kıtlığı tehlikesi ortaya çıkmaktadır. Bu ek olarak da yine insan kaynaklı faaliyetlerden dolayı meydana gelen küresel ısınmaya bağlı olarak iklim değişikliğinin ortaya çıkmasıyla beraber düzensiz hava şartları da suyun azalmasına sebep olmuştur. Uzmanlar da yağışın artması gerektiğine ve bunun için bir dizi önlemler alınması gerektiğine ve gerekli teknolojik çalışmaların yapılmasına dair uyarılarda bulunmuşlardır (Butts, 1997).

Birleşmiş Milletler raporuna göre 2010 yılında ‘küresel olarak iki milyon ton endüstriyel, tarımsal, kanalizasyon atıkları su yollarına boşaltılıyor ve her yıl 5 yaşından küçük en az 1,8 milyon çocuğun öldüğünü’ ortaya koymuştur. Yaklaşık 900 milyon insan kaliteli suya erişemiyor ve maalesef bunun suçlusu yine insan. İnsan kaynaklı atıkları %80’i arıtım olmadan boşaltılmaktadır. Yalnızca Hindistan’da her gün 580 kişi su kirliliğinden dolayı ölmektedir. Dünya sağlık örgütünün araştırmalarına göre büyük su kütleleri atık su havuzu haline gelmiştir ve alg çiçeklerine yol açmıştır. Buda su krizini daha çok tetikliyor. Gelecekte bizi çok daha büyük bir tehlike bekliyor (Yang, 2022).

Belediye, endüstriyel, evsel, yağmur suları, kanalizasyon ve tarımsal-kültürel akış en yaygın atık kaynaklarıdır. Kısaca açıklamak gerekirse endüstriyel atık su üretim, imalat, ticari faaliyetlerden kaynaklı kirli suyu içerir. Evsel atık suyun %99’u su olmakla birlikte çok az bir miktarı katı içerir ve bu atık su dizanteri ve kolera gibi hastalıklara sebep olabilecek bakteriler içermektedir. Belediye atık suyu kentsel atık sulardan oluşmaktadır ve malzeme, enerji ve suyun geri kazanılabileceği bir kaynak durumundadır. Toprak tarımsal alanda, su kirliliğinin en önemli kaynaklarından biridir. Yağmur suyu ile birlikte taşınan bu toprak parçaları akarsularda birikerek burada alüvyon birikmesine sebep olur. Bunun sonucunda bitkilere gelen güneş ışığının miktarı da azalır. Ayrıca tarımda kullanılan

pestisitler, gübreler yüzey sularını kirletebilir. Yağmur suyu da insanlarda hastalığa sebep olabilecek bakteri, virüs, parazit ve toksin barındırabilir. Son zamanlarda da kontrolsüz sanayileşme sonucunda bu gibi kirlilikler çok daha fazla ön plana çıkmaktadır. Bazı su kirleticileri Çizelge 2.1’de verilmiştir (Nadda vd., 2023; Manahan, 2017).

Çizelge 2.1. Su kirleticileri çeşitleri (Manahan, 2017)

Kirletici Sınıfı	Önemi
Eser elementler	Sağlık, sucul biyota, toksisite
Ağır metaller	Sağlık, sucul biyota, toksisite
Organik olarak bağlı metaller	Metal taşıma
Radyonüklid	Toksisite
İnorganik kirleticiler	Toksisite, sucul biyota
Asbest	İnsan sağlığı
Alg besinleri	Ötrofikasyon
Asitlik, alkalilik, tuzluluk (fazla)	Su kalitesi, su yaşamı
Eser organik kirleticileri	Toksisite
Poliklorlu bifeniller	Olası biyolojik etkiler
Pestisitler	Toksisite, sucul biyota, yaban hayatı
Petrol atıkları	Yaban hayatı, estetik üzerindeki etkisi
Kanalizasyon, insan ve hayvan atıkları	Su kalitesi, oksijen seviyeleri
Biyokimyasal oksijen ihtiyacı	Su kalitesi, oksijen seviyeleri
Patojenler	Sağlık etkileri
Deterjanlar	Ötrofikasyon, yaban hayatı, estetik
Kimyasal karsinojenler	Kanser insidansı
Tortular	Su kalitesi, sucul biyota, yaban hayatı
Tat, koku ve renk	Estetik

Doğal sularda bulunan bazı eser elementlerin küçük miktarları hayvanlar ya da bitkiler için gerekli olsa da çok yüksek miktarlarının toksik etkileri vardır. Bu elementler çevresel açıdan büyük öneme sahiptir ve bunların sulardan uzaklaştırılması gerekmektedir birlikte çevreye de salınımı konusunda dikkat edilmelidir. Bazı toksik eser elementler Çizelge 2.2’de verilmiştir (Manahan, 2017).

Çizelge 2.2. Doğal sulardaki önemli iz elementler (Manahan, 2017)

Element	Kaynaklar	Etkiler ve Önemi
Arsenik	Madenciliği yan ürünü, kimyasal atık	Toksik, muhtemelen kanserojen
Berilyum	Kömür, endüstriyel atıklar	Zehirli
Bor	Kömür, deterjanlar, atıklar	Zehirli
Krom	Metal kaplama	Temel Cr (III), Cr (VI) toksik
Bakır	Metal kaplama, madencilik, endüstriyel atık	Eser miktarı gerekli, yüksek miktarları bitki ve algler için zehirli
Flor	Doğal jeolojik kaynaklar, atıklar, su katkı maddesi	Diş çürümesini yaklaşık 1 mg/L'de önler, yüksek seviyesi toksik
İyot	Endüstriyel atıklar, doğal tuzlu sular, deniz suyu girişi	Guatrı önler
Demir	Endüstriyel atıklar, korozyon, asit maden suyu, mikrobiyal etki	Temel besin maddesi, lekelenme etkisi ile armatürlere zarar verir
Kurşun	Endüstriyel atık, madencilik, yakıtlar	Zehirli, yaban hayatı için zararlı
Manganez	Endüstriyel atıklar, asit maden suyu, mikrobiyal etki	Bitkiler için zehirlidir, lekelenerek armatürlere zarar verir
Cıva	Toksisite, sucul biyota, yaban hayatı	Toksik
Molibden	Endüstriyel atıklar, doğal kaynaklar	Bitkiler için gerekli, hayvanlar için zehirli
Selenyum	Doğal kaynaklar, kömür	Düşük seviyelerde gerekli, yüksek seviyelerde toksik
Çinko	Endüstriyel atık, metal kaplama, sıhhi tesisat	Gerekli element, yüksek seviyelerde bitkiler için toksik

2.3. Atık Su Arıtımı ve Yöntemleri

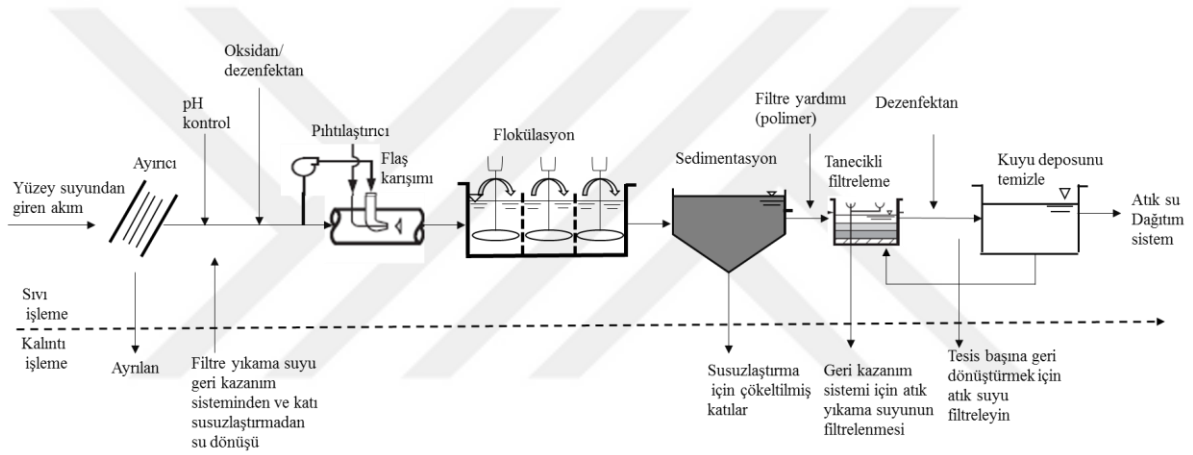
Su, gezegendeki hayatın bir parçası olarak en gerekli maddedir ve bugün dünya yukarıdaki başlıklarda da bahsettiğimiz gibi su sorunu yaşamaktadır. Bu nedenle suyu temkinli kullanmamız gerektiği gibi kirli suları da arıtarak çevreye katkı sağlamalıyız. Suyun arıtılması gerek endüstriyel anlamda gerek tarımsal anlamda gerekse de evsel kullanım alanında önemli bir faktördür. Örneğin, cam sektörüne baktığımız zaman cam parçacıkları ile kirlenen suyun ya da çamur dediğimiz kirli suyun arıtılması çok önemli bir noktadır.

Çünkü çevresel riskler taşımaktadır. Bu suyun arıtılmadan çevreye verilmesi insan sağlığı açısından olumsuz olacağı gibi ekonomik açıdan da değerlendirmek gerekir. Yani cam sektöründen çıkan suyun arıtılarak tekrar cam üretim aşamalarında kullanılması su tasarrufu sağlayacaktır. Böylece hem insan sağlığı tehlikeye atılmamış olur hem de yaşanan su krizine bir katkıda bulunulmuş olur. Çünkü cam imalatında yıkama, soğutma, cam kırıntısı ayırma, üretim ve öğütme işlemlerinde çok fazla su kullanılmakla beraber son derece önemli miktarlarda atıkta üretilir. Mekanik safsızlıklar suda kalarak bulanıklığa sebep olur ve diğer farklı kirleticiler de suya karışabilir. Ayrıca bu kirli su ısı eşanjörlerini, kazanları ve soğutma kulesini etkileyebilir. Sonuç olarak cam sektöründe olduğu gibi diğer sektörlerde suyun arıtılması hem insan sağlığı için hem ekonomik faktörler için hem de su krizini önlemek için çok gereklidir (Anonim, 2018).

Suyun arıtılması, suyun kullanım amacına göre değişiklik gösterir. Özel endüstriyel kullanımlar için örneğin suyun fabrika içerisinde tekrar kullanılabilirliğini sağlamak amacıyla, evsel su temini için, atık suyun tahliye edilebilmesi için uygun koşullara getirilmesi amacıyla suyun arıtımı yapılmaktadır. Endüstride çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Suyun arıtılma sistemi, yöntemi ve derecesi her anlamda çok önemlidir. Çünkü suyun arıtılmadan her defasında yeni suyun kullanılması maliyetli ve çevresel açıdan zararlı olabileceği gibi suyun arıtılma yönteminin de ekonomik açıdan sıkıntılı olabileceği göz önünde bulundurulmalıdır. Bir yandan suyun arıtılması ve tekrardan döngüye kazandırılması düşünülürken kullanılan yanlış yöntemin farklı kötü sonuçları da ortaya çıkabilir. Örneğin, gıda da kullanılan suyun patojenlerden ve toksik maddelerden arındırılması gerekir ya da soğutma suyunun çok daha az arıtılması gerekir. Kısacası arıtma yöntemi uygun olmazsa ürün kirlenmesi, verimsiz bir ürün eldesi, korozyon gibi çeşitli sonuçlar ortaya çıkabilir (Manahan, 2017).

Su arıtım yöntemlerini anlamak için evrimine bakmak çok daha iyi olacaktır. 20. yy'ın başlarında kullanılan yöntemler fiziksel gözlemler sonucu ya da sulardaki mikroorganizmaların hastalıkla ilişkilendirilmesi sonucu uygulanmıştır. Mekanik ayırma, koagülasyon, kimyasal arıtma, zehirleme prosesleri, biyolojik süreçler ve havalandırma gibi yöntemler günümüzde hala uygulanmakla birlikte bunlara yeni teknoloji olarak membran uygulamaları eklenmiştir. O dönemde geliştirilen su arıtma teknolojilerinin görümleri de Şekil 2.3'te verilmiştir. 20. yy'ın sonlarına doğru biri atık su arıtım teknikleri diğer ikisi su

kalitesiyle ilgili olmak üzere üç gelişme yaşanmıştır. Su kalitesi ile ilgili olarak suyu dezenfekte etmek için kullanılan oksidanların, sudaki organik madde ile reaksiyona girerek kimyasal yan ürün oluşturması ve bu oluşan kimyasalın da kansorejen olduğundan şüphe edilmesidir. Su kalitesi ile ilgili ikinci tehlike ise patojenlerle ilgili olup, zoonotik kökenli olabilecekleri düşünülen bazı mikroorganizmaların atık sudan bulaşma yolu ile arındırılmış temiz suya girebileceği düşüncesi idi ki bu durumda sular yine insanları hasta eder. Bu tür araştırmalar da bilim adamlarını farklı teknikler bulmaya itmiştir. Güzel gelişme ise özellikle evsel suların arıtımında çok faydası olan membran filtrasyon yönteminin keşfidir. Çünkü membran teknikleri patojenleri tamamen yok etme potansiyeline sahiptir (Crittenden vd., 2023).



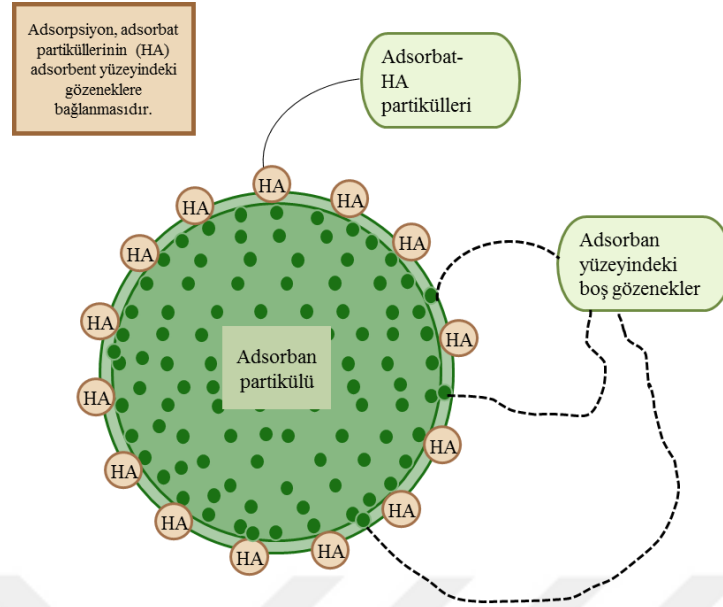
Şekil 2.3. 20 yy'ın başlarında geliştirilen su arıtma teknolojilerinin görümleri.

Atık ya da kirli suyun arıtılması için birçok yöntem geliştirilmiştir ve günümüzde de gelişmeye devam etmektedir. Burada önemli olan arıtılmış suyun istenen kalitesi ve kullanılan kirli suyun kalitesidir. Çünkü çalışmalarda kullanılacak yöntem için öncelikle elimizde var olanın niteliğini ve sonuçta da ürün olarak ne istediğimizi bilmemiz gerekmektedir. Normal şartlar altında suyun arıtılması çok pahalı olmamakla birlikte göller, nehirler gibi büyük havzalardan istenilen suları elde etmek arıtım yapmak istendiği takdirde bunun için çok fazla bir fırsat yoktur. Daha çok fabrikalardan çıkan atık suların arıtımı ve kamusal su ulaşımı için dağıtılmadan önce arıtılması yaygındır. Atık sularda ve temiz sularda bulunan bileşenler kimyasal, biyolojik ve fiziksel yollarla giderilebilir. Genel olarak tesislerde tek bir arıtım yöntemi kullanılsa da bazen sıvıda bulunana farklı bileşenlerden dolayı birden fazla yöntem de kullanılmaktadır ve bu şekilde elde edilen verimin yüzdesi yüksek olabilir (Crittenden vd., 2023).

Suyun arıtılmasında kullanılan özgün arıtım yöntemleri olduğu gibi belirli bileşenlerin uzaklaştırılması için uygulanan süreçler de bulunmaktadır. Özgün yöntemlere birazdan alt başlıklarla değinilecektir şimdi birim proseslere göz atalım. Sudaki sertliği gidermek için iyon değişimi, nanofiltrasyon ve kireç-soda yumuşatma süreçleri uygulanabilir. İyon değişimi küçük tesisler için uygun bir yöntemdir. Nanofiltrasyon düşük basınçlı ters ozmos membranları olarak bilinir. Kireç-soda yumuşatması, sertliğin giderilmesi için tarihsel olarak en yaygın yöntemdir. Bulanıklığın ve parçacıkların giderilmesi için geleneksel arıtma, membran filtrasyon, doğrudan filtreleme ve yavaş kum filtrasyonu kullanılabilir. Geleneksel arıtma orta ve yüksek bulanıktaki sularda iyi çalışır. Membran filtrasyonu, bakterileri, partikülleri ve bulanıklığı gidermede etkilidir. Düşük bulanıktaki sularda ön arıtma ile çok daha iyi çalışır. Yavaş kum filtrasyonu, düşük bulanıktaki sularda daha iyi çalışır. Granüler aktif karbon ile beraber kullanılıncı koku ve tat giderimine etki sağlar. Arseniğin giderilmesinde koagülasyon/çökeltme, aktif alümina, iyon değişimi ve ters osmoz kullanılabilir. Florürün gideriminde Kireç yumuşatma, koagülasyon/çökeltme, aktif alümina etkilidir. Demir/manganez gideriminde oksidasyon, polifosfatlar, iyon değişimi kullanılır. Selenyumun gideriminde koagülasyon/çökeltme, aktif alümina, iyon değişimi, ters osmoz kullanılır. Algleri temizlemek için bakır sülfat, konvansiyonel arıtma, çözünmüş hava flotasyonu, mikro tarama kullanılır. Renk giderimi için koagülasyon/çökeltme yapılır. Sonuç olarak belirli bileşenler için yapılabilecek uygulamaların sayısını daha da arttırabiliriz (Crittenden vd., 2023).

2.3.1. Adsorpsiyon

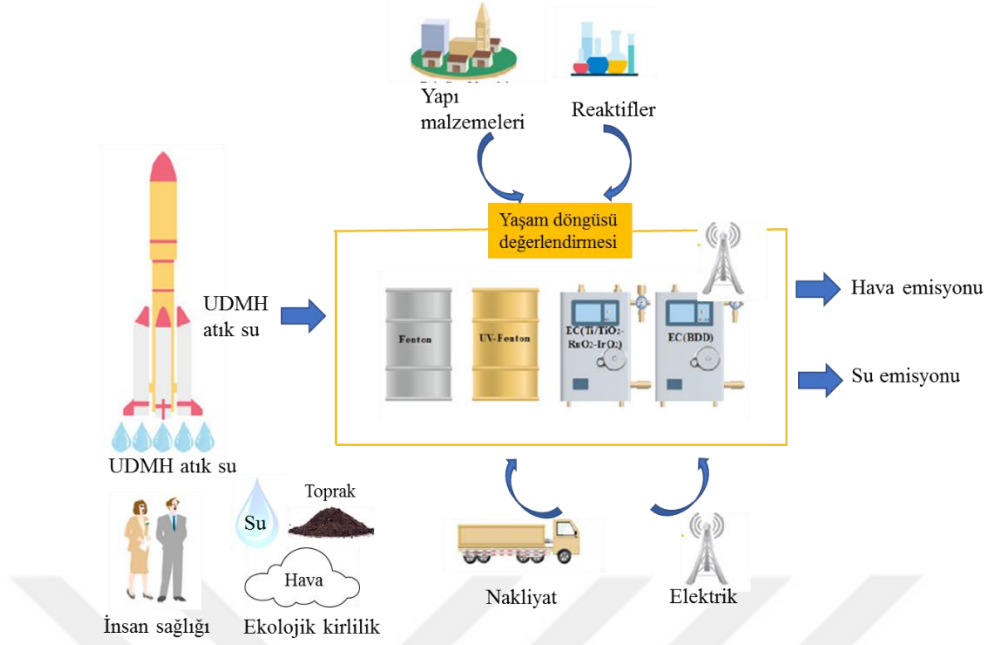
Adsorpsiyon, belirli kirleticileri sudan uzaklaştırmak için kullanılan ve kütle transferine dayanan mükemmel bir ayırma işlemidir. Adsorbat, adsorban üzerindeki gözeneklere bağlanarak ayırmanın gerçekleşmesini sağlar. Bu mekanizma, adsorbat ve adsorbanın özelliklerine göre değişkenlik göstermekle birlikte aralarındaki etkileşim çok önemlidir. Adsorpsiyon işleminde en yaygın kullanılan adsorban aktif karbondur. Zeolitler, killi ve daha birçok farklı tür adsorban örnek olarak gösterilebilir. Diğer ayırma işlemlerine göre kurulum kolaylığı, daha ekonomik olması, malzemenin yeniden kullanılabilirliği ve yüksek verim gibi avantajlara sahiptir. Atık su arıtımı için tercih edilen bir yöntemdir. Şekil 2.4'te hüminik asidin adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılması şematize edilmiştir (Alomar vd., 2023).



Şekil 2.4. Adsorbent yüzeyinde HA'nın adsorpsiyonu.

2.3.2. İleri oksidasyon

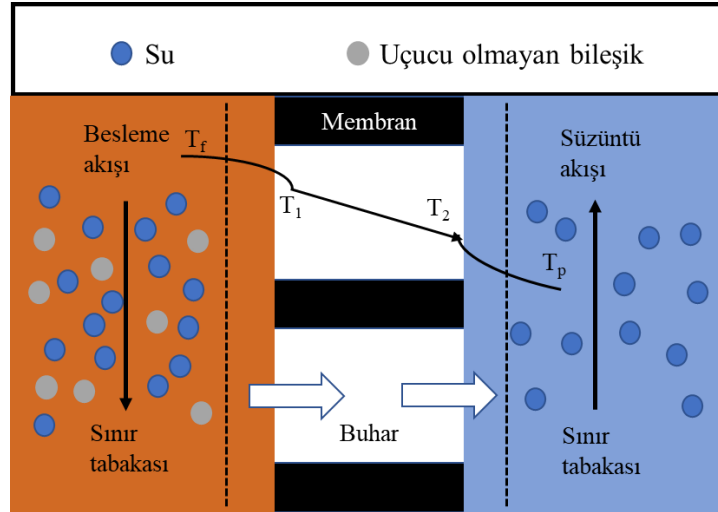
Biyolojik olarak parçalanamayan kirleticileri ve çok zor ayrıştırılabilen maddeleri atık sulardan ayırmak amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Hızlı çalışmaları ve yüksek oranda giderim verimi eldesi sebebi ile son zamanlarda tercih edilen bir yöntem olmuştur. Oldukça reaktif radikallerin oluşumu yoluyla kirleticiler sudan uzaklaştırılmaktadır (Yang vd., 2023). Özellikle hidroksil radikaline dayanan ve ortam sıcaklığına yakın bir arıtma işlemidir. OH radikali atık su arıtımında kullanılan en güçlü radikallerdendir. Ayrıca en güçlü oksitleyicidir ve kirletici oksidasyon oranlarını büyük ölçüde hızlandırır (Zhou ve Smith, 2001). UV fenton, fenton, elektro katalitik oksidasyon bunlardan bazılarıdır (Chai vd., 2023). İleri oksidasyon türlerini birleştirerek kullanmak arıtım sürecini hızlandırır (Zhou ve Smith, 2001). Şekil 2.5'te yüksek performanslı bir sıvı roket yakıt olan simetrik olmayan dimetilhidrazinin (UDMH) atık sudan ileri oksidasyon yöntemleri uzaklaştırılması örneklendirilmiştir (Chai vd., 2023).



Şekil 2.5. Simetrik olmayan dimetilhidrazinin (UDMH) atık sudan uzaklaştırılması.

2.3.3. Membran damıtma

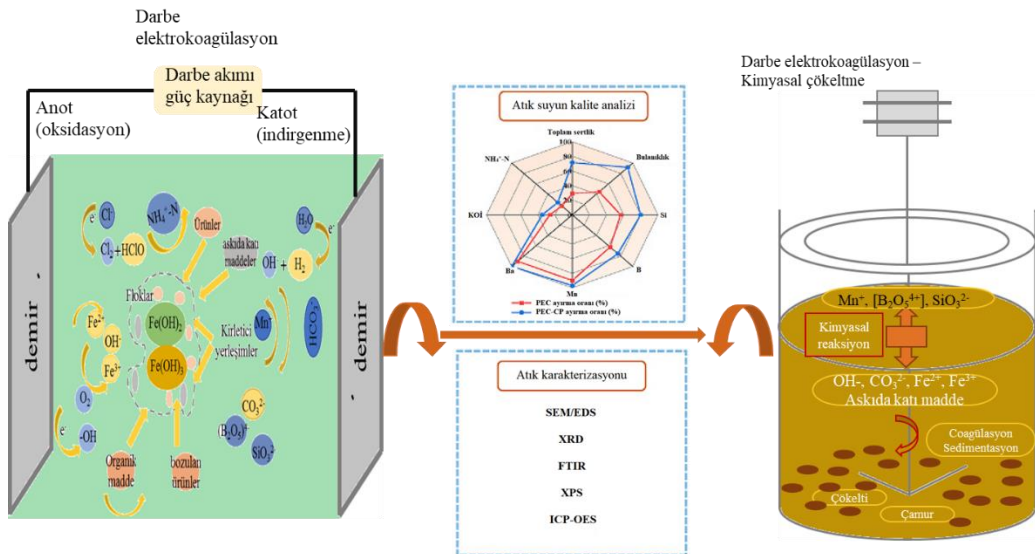
Membran damıtma, suyu tuzdan arındırma işlemi ve uçucu olmayan çözünen maddeler içeren sulu çözeltileri ayırmak için uygulanan ve çok tercih edilen bir yöntemdir. Yüzey geriliminden dolayı atmosfer basıncındaki sıvı su mikro gözenekli membrandan geçemez ama su buharı geçebilir. Su buharları buhar basıncı sayesinde hidrofobik membranların gözeneklerinden taşınır. Sonuç olarak burada yürütücü kuvvet belli bir sıcaklık farkından dolayı oluşan buhar basıncı farkıdır (Zhang vd., 2023; Jiang vd., 2023). Şekil 2.6'da gösterildiği gibi membran damıtma ile arıtılan radyoaktif atık su, ayrışma sonucunda uçucu olmayan nüklidler sıcak tarafta tutulur (Jiang vd., 2023). Geleneksel tuzdan arındırma yöntemleri ile kıyaslandığı zaman %100 bir verim elde edilebilir bu yöntemle ve ayrıca atmosferik basınç ve düşük sıcaklıkta çalıştırılabilir. Bu özellikleri sayesinde de gelecek vaat eden bir yöntem olarak görülmektedir (Zhang vd., 2023).



Şekil 2.6. Membran damıtma prensibi.

2.3.4. Kimyasal çöktürme

Kimyasal çöktürme askıda katı maddelerin ve çözünmüş metal iyonlarının çöktürme veya süzme yoluyla, kimyasal ilave edilerek uzaklaştırılmasını sağlamaktır. Kolay susuzlaştırılması, çamurun etkili bir şekilde uzaklaştırılması ve basit kullanımı sebebi ile ağır metallerin atık sudan arıtılması için de kullanılır. Ayrıca kimyasal çöktürme diğer ayırma teknikleri ile kombine halinde kullanıldığında zaman arıtımın verim yüzdesi artmaktadır. Şekil 2.7’de kimyasal çöktürmenin elektrokoagülasyon yöntemi ile kullanımı verilmiştir (An vd., 2023).



Şekil 2.7. Kimyasal çöktürmenin elektrokoagülasyon ile birleşimi.

2.3.5. Membran filtrasyon

Membran filtrasyon yöntemi, yüksek derişimde kirletici içeren atık sulardan ağır metal gideriminde çok etkilidir. Daha az yer kısıtlamanı, basit kullanım, yüksek verimlilik gibi avantajlara sahiptir. Bu yöntem büyük moleküllerin geçişine izin vermezken kullanılan membranın gözeneklerinden daha küçük boyutta olan moleküllerin geçişine izin vermektedir. Membranlar yarı geçirgen zarlardan oluşur. Yani bu proses molekülün çapının ve zarların gözenek boyutunun bir fonksiyonudur ve zara uygulanan basınca bağlıdır. Elektrodializ, ters osmoz, nanofiltrasyon ve ultrafiltrasyon tekniklerini içerir. Ultrafiltrasyonda zara uygulanan hidrostatik basınç sayesinde kolloidal ve çözünmüş maddeler çıkarılır. Düşük moleküler ağırlıklı metal iyonları, zarın gözenek boyutları çözünmüş metal iyonlarından daha büyük bu nedenle zardan geçebilirler. Ters osmoz sürecinde membrandan su geçebilir. Doğal osmozun tersi yönde bir eğilim söz konusudur. Daha büyük miktarda çözünmüş metal safsızlıklarını giderme kapasitesine sahiptir. Dünya tuzlu suyun tuzunu giderme işlemlerinin büyük bir kısmı ters osmoz ile yapılmaktadır. Enerji açısından verimli, yüksek kirletici giderimi, güvenilirlik gibi avantajlara sahip olan nanofiltrasyonda, ultrafiltrasyon ve ters osmoz arasında arabuluculuk yapan bir süreçtir. Atık sulardan ağır metal gideriminde de uygulanır. İtici gücü elektriksel potansiyel farkı olan ve elektriksel bir alana sahip olan elektrodializ ise, metal iyonlarının sistemde var olan anyon ve katyon değişim membranlarının da aracılığıyla uygulana elektriksel alan sayesinde iyonların anoda ve katoda aktarımıdır. Elektriksel potansiyel farkın yanında derişim farkı da itici gücü oluşturmaktadır. Ağır metallerin de ayrılması için kullanılan iyonik bazlı bir süreçtir (Inamuddin vd., 2021).

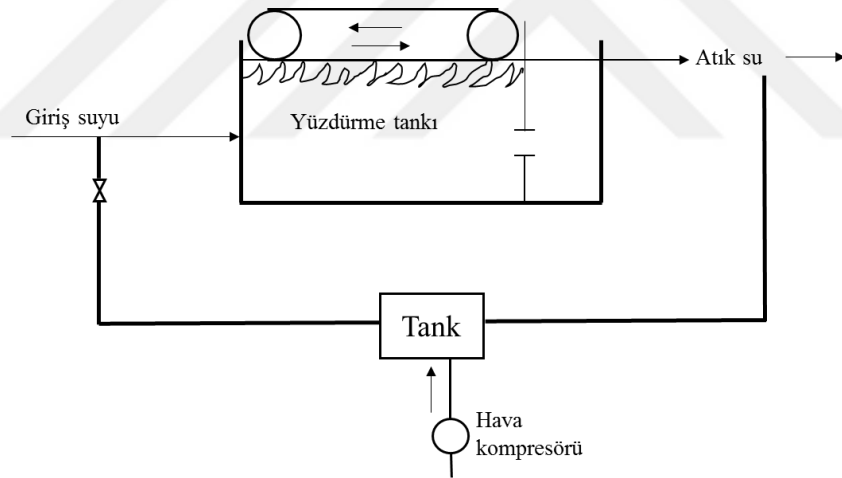
2.3.6. Koagölasyon (Pıhtılaşma)

Koagölasyon kolay işletilmesi, faz değıştirmemesi ve düşük maliyeti sebebi ile çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Koagölasyon, nötralizasyon mekanizmasına dayanır. Poliferrik ve polialüminyum metal tuzları pozitif yüklüdür, atık sudaki kolloidal parçacıklar ise genelde negatif yüklüdür. Su arıtımı için önemli bir teknik olan koagölasyon, atık su arıtımı, su geri dönüşümü ve musluk suyu üretimi işlemlerinde kullanılan birçok koagölant vardır. Asıl koagölantlar alüminyum ve demir bazlı inorganik kimyasallardır ama sentetik organik polimerler ve doğal kimyasallar da olabilir. İnorganik bir polimer olan

“polialüminyum klorür (PAC)”, Japonya’da su arıtmada yaygın olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda da atık su arıtımı için yüksek verimlilik ve düşük maliyetlerinden dolayı kompozit koagülantlar araştırılmaktadır (Bui vd., 2019; Shi vd., 2023).

2.3.7. Flotasyon (Yüzdürme)

Çamuru yoğunlaştırmak ve ayrılmasını sağlamak ve askıda katı maddeleri atık sulardan uzaklaştırmak için yaygın kullanılan yöntemlerden biri flotasyondur. Yöntemin işleyişinden dolayı flotasyon katı ve sıvı yağ içeren atık su arıtımında özellikle sedimentasyon prosesine alternatiftir. Şekil 2.8’de gösterilen yüzdürme sisteminde arındırılmış suyun ya da atık suyun bir kısmı 3-6 atm’de basınca tabi tutulur. Yüzdürme sistemi atmosferik basınca döndürüldüğü zaman hava kabarcıkları oluşur. Oluşan hava kabarcıkları kendini parçacıklara bağlar ve havayla çözünen karışım yüzeye yükselir ve arıtılmış su yüzdürme tankının tabanından çıkar (Jorgensen ve Johnsen, 1981).



Şekil 2.8. Yüzdürme ünitesi.

2.3.8. Havalandırma

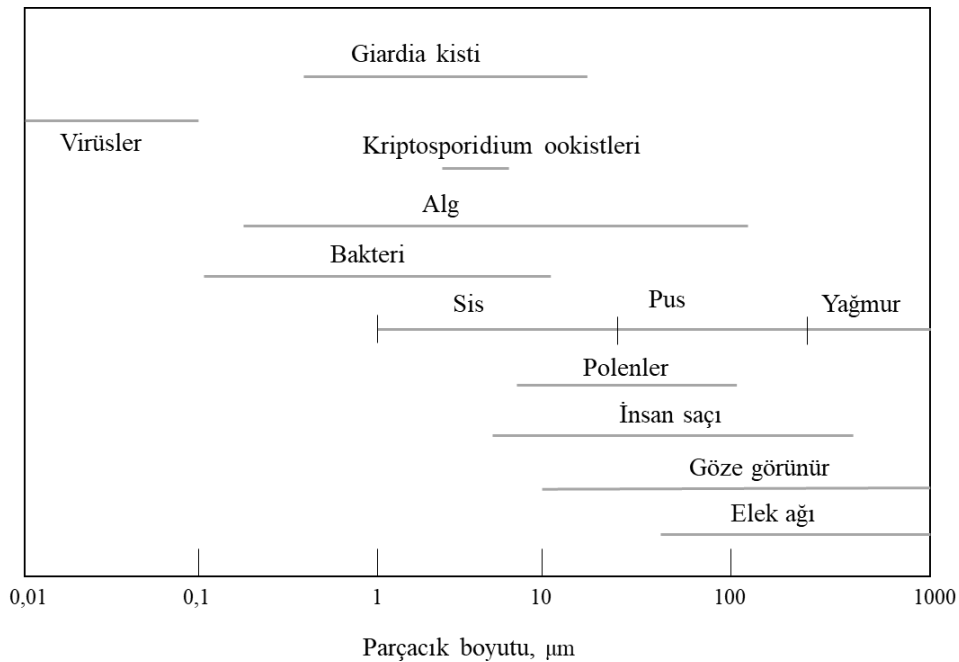
Havalandırma, bir gazın bir fazdan diğerine aktarılarak, sıvının hava ile temas ettirilmesidir. Bu prosedür ya gazdan sıvı faza (gaz absorpsiyonu) ya da sıvı fazdan gaz fazına (gaz sıyırma) olur. Manganez ve demirin oksitlenmesi için suyun oksijenlenmesi ve yer altı suyundan gazların uzaklaştırılması gibi uygulamaları vardır (Crittenden vd., 2023).

2.3.9. Flokülasyon

Yerçekimiyle süzme ve/veya çökeltme gibi işlemlerle giderilebilen topaklaştırma yoluyla parçacıklar üreten ayırma metodu flokülasyondur. Yani asılı küçük parçacıklar, büyük topakları oluşturmak için birbirine bağlanır. Şimdiki zamanda atık suyu arıtmak için polialüminyum klorür, poliferik sülfat ve poliakrilamid gibi çok sayıda topaklayıcı (flokülant) türleri vardır. Flokülasyonun tanımlanabilecek iki türü vardır. Biri partikül agregasyonunun sıvı moleküllerinin rastgele hareketleriyle sağlandığı mikroflokülasyondur. Bir diğeri ise, partikül agregasyonunun toplanacak partikülleri içeren sıvıda hız gradyanlarının karıştırılmasıyla sağlanan makroflokülasyondur. Ağır metalleri ayırmada da kullanılan flokülasyon, atık sudan metalleri tamamen uzaklaştıramadığı için genellikle diğer yöntemlerle bir arada kullanılır (Crittenden vd., 2023; Inamuddin vd., 2021).

3. KOAGÜLASYON VE FLOKÜLASYON

Flokülasyon ve koagülasyon işlemleri, sudan çözünmüş ve kolloidal maddelerin ayrılmasında önemli bir rol oynarlar (Stumm ve Morgan, 1962). Geleneksel su arıtma prosesleri arasında en temel uygulamalardır. Kontamineye sebep olan ajanları uzaklaştırmada, suyu mikropplardan arındırmak için oluşan dezenfeksiyon yan ürünlerin oluşmasına engel olan maddeleri ayırmada ve ayrıca suyu lezzetli hale getirmede uygulanır. Yüzey suyu kaynakları, organik ve inorganik partiküller bulundurur. Organik partiküllerin içinde, protozoa kistleri, bakteriler, oositler ve algler bulunabilir. Erozyon doğa olayı ile beraber de mineral oksitler, inorganik killeri ve siltler oluşabilir. Yüzey suyunda ayrıca doğal organik madde olarak adlandırılan çözünmüş organik madde ve partikülleri içerir ki bu doğal organik madde çok önemli bir yere sahiptir. Çünkü bunlar dezenfeksiyon yan ürününün öncüsüdür. Bazı metalleri gidermek için çöktürme yolu ile arıtılan atık suyunda ince bölünmüş parçacıklar vardır. Yüzey suyu parçacıkları ve çöktürtiler kolloidal ve askıda olarak sınıflandırılır. Şekil 3.1’de gösterildiği gibi asılı parçacıkların boyutu yaklaşık 0,1 μm 100 μm çapında değişir. Kolloidal parçacıklar ise asılı parçacıklar ile çözünmüş maddeler arasında bir boyuta sahiptir. Bu nedenle kolloidal parçacıklar kum filtrasyon ya da sedimentasyon prosesleriyle giderilemeyecek kadar küçüktürler (Davis, 2019).



Şekil 3.1. Sudaki partiküller ve çeşitli diğer referans boyutları.

Koagülasyonun amacı küçük parçacıkları, asılı parçacıklar ya da çökeltiler olarak flok adı verilen büyük parçacıklara dönüştürmektir. Flok adı verilen parçacıklar bir dizi prosesle kolayca çıkarılırlar. Koagülasyonda küçük parçacıklar flokülasyon yolu ile kimyasallar eklenerek daha sonraki işlemler için hazır hale getirilir. Flokülasyon ise, çökelme ürünlerinin ve kararsız hale getirilmiş partiküllerin bir araya getirilme işidir (Davis, 2019).

3.1. Flokülasyon ve Koagülasyon Proseslerinin Bazı Terimleri

- Yardımcı koagülant: Koagülasyon sürecini arttırmak için suya eklenen kimyasallardır.
- Karşı iyon: Parçacıkların yüzey yüküne zıt yüklü iyonlar.
- Kritik koagülasyon konsantrasyonu: Elektriksel çift tabakayı topaklanmanın meydana gelebileceği noktaya indirgeyen koagülasyon konsantrasyonu.
- Kararsız hale getirme: Flokülasyonun olabilmesi için, partikül üzerindeki yüzey yüzünün kaldırılması.
- Elektrikli çift katman: Çözeltideki yüklü parçacığı çevreleyerek ve parçacık etrafında yük bulutu oluşturan iyon tabakasından oluşan elektrostatik potansiyel.
- İç içe geçme veya süpürme floku: Suyu koagülant eklendiğinde oluşan çökeltiler tarafından parçacıkların tutulması.
- Yardımcı flokülant: Flok parçacıklarının çökmesini arttıran organik polimerler.
- İnorganik metal koagülant: Alüminyum sülfat gibi hidrolize olabilen metal tuzlarıdır. Aşırı eklenmesi kimyasal çökeltiler oluşturabilir.
- Kavanoz testi: Flokülasyon ve koagülasyon için gerekli koşulları belirlemek amacıyla kullanılır.
- Sentetik organik koagülant: Negatif, pozitif ya da nötr yük taşıyabilen yüksek molekül ağırlıklı organik moleküller.
- Zeta potansiyeli: Parçacıkların kayma düzlemindeki yükün ölçümü (Crittenden vd., 2023).

3.2. Kolloidal Parçacıkların Özellikleri

Kolloidal parçacıklar iyon ve atomlardan daha büyük olmakla birlikte, geniş yüzey alanına sahip ve gözle görülemeyecek kadar küçük parçacıklardır. Boyutları 0,001 ile 10 μm arasındadır. Yüzey alanının büyük ve kütle ile boyutun küçük olmasının bir sonucu olarak kolloidal parçacıkların yüzey olayları baskındır ve yerçekimi etkileri önemsizdir (Wang vd., 2005).

3.2.1. Elektriksel özellikleri

Kolloidal parçacıkların en önemli özelliği elektriksel yüzey yükleridir. Muazzam yüzeyleri nedeniyle çeşitli iyonları adsorbe edebilirler. Sahip oldukları bu yüzey yükü sayesinde topraklanmadan süspansiyon halinde kalabiliyorlar. Sudaki çoğu parçacığın sahip olduğu yükün işareti negatiftir. Parçacıkların en önemli özelliği olan bu yük dört temel işleme bağlanabilir.

- Parçacıkların yüzeyindeki grupların iyonlaşması.
- Parçacıkların yapısındaki iyonik eksiklik veya yer değiştirme.
- Parçacıkları çevreleyen sudan iyonların adsorpsiyonu.
- Yapısal kusurlar. Mineral kristalinin oluşması sırasında, kristalin kenarındaki bağın kopması (Davis, 2019; Wang vd., 2005).

3.2.2. Brown hareketi

Kolloidler, su moleküllerinin dağılmış ortamında rastgele bir hareket sergilerler. Bu hareket Brown olarak isimlendirilir. Bu hareket kolloidal parçacıklara bir kinetik enerji kazandırır ve bunun sonucunda çarpışma sıklığı artar. Böylece koagülasyon artar (Wang vd., 2005).

3.2.3. Hidrasyon

Su molekülleri, kolloidlerin yüzeyinde emilebilir. Bu emilimin derecesi, parçacıkların su açısından afinitesine bağlıdır. Yüzeylerinde karboksil, amino, hidroksil ve

sülfonik gibi gruplara sahip olan kolloidal parçacıklar hidrasyon için yüksek afinite gösterirler (Wang vd., 2005).

3.2.4. Filtrelenebilirlik

Ultrafiltrasyon ile kolayca uzaklaştırılabilen kolloidal parçacıkların, sıradan filtrasyon ile etkili bir şekilde uzaklaştırılması için önce koagüle olması gerekir (Wang vd., 2005).

3.3. Koagülasyon (Pıhtılaşma)

3.3.1. Koagülasyonun uygulama alanları

Belediye atık su arıtma:

- Suyun yeniden kullanımı için ikincil atık suların üçüncül arıtımı
- Biyokatıların susuzlaştırmadan önce şartlandırılması
- Birincil arıtma tesislerinin verimliliğinin artırılması

Kombine kanalizasyon taşması:

- Parçacıklı maddenin ve biyokimyasal oksijen ihtiyacı giderilmesi
- Değişen su kalitesi nedeniyle arıtımın bozulmasının önlenmesi

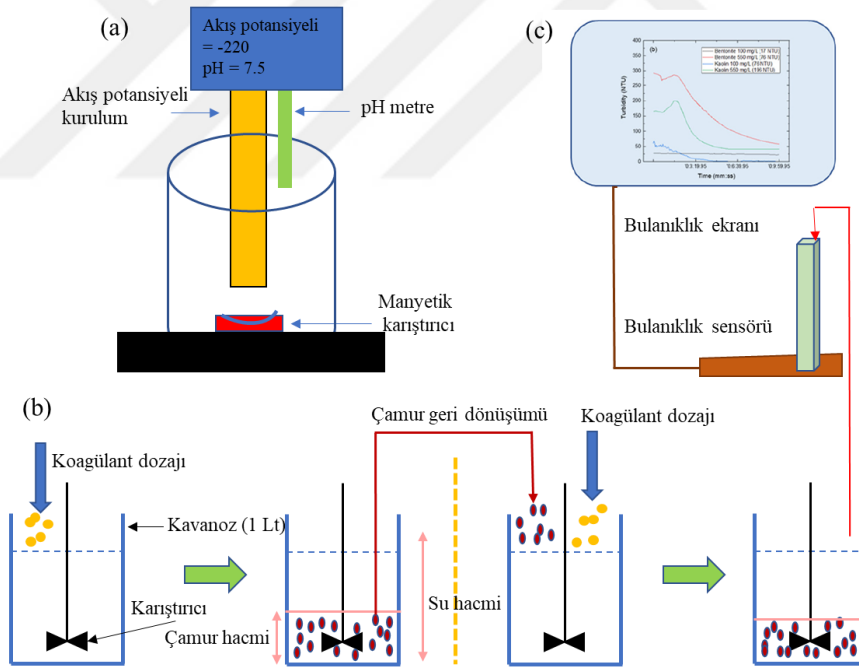
Su arıtma:

- Sonraki arıtma süreçlerinin etkinliğinin artırılması
- Bulanıklığın giderilmesi (Wang vd., 2005).

Bulanıklık, içme suyu arıtma süreçlerinde büyük sorunlara yol açmaktadır. Koagülasyon işleminde, kum filtrelerinde yük kaybı, yüksek kimyasal talep ve membran kirlenmesi gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır. Çoğu içme su kaynağında bulunan killer ve doğal organik maddeler bulanıklığa sebep olmaktadır. Doğal organik maddeler, proteinler, tanenler, hümitik asitler, aminler, hidrokarbonlar ve daha çok fazla şeyin karışımıdır. Doğal

organik maddelerin sağlık etkileri genellikle olmamasına rağmen patojenlere barınak ve yiyecek ortamı sağlayabilir. Suda bulanıklığı oluşturan diğer mineraller mineral parçacıkları ve killerdir. Koagülasyon arıtma tesislerinde ön arıtma proseslerinden biridir ve bulanıklığın giderilmesinde etkilidir. Doğal organik maddeler ve diğer kolloidler negatif yüke sahipken, koagülantlar genellikle iyonik metal oksit ve hidroksitlerdir. Koagülant kullanımı, pH ve koagülant dozu koagülasyonda önemli bir rol oynar. Çamurdan bulanıklığın hızlı çökmesi ve giderilmesi için koagülasyon süresince çamurun devir daim yapılması Şekil 3.2’de verilmiştir (Dayarathne vd., 2022).

- Renge neden olan maddelerin koagülasyonu
- Arsenik ve radyonüklidlerin uzaklaştırılması
- Tat ve koku kontrolü
- Bakteri ve virüslerin uzaklaştırılması (Wang vd., 2005).



Şekil 3.2. Çamurdan bulanıklığın giderilmesi.

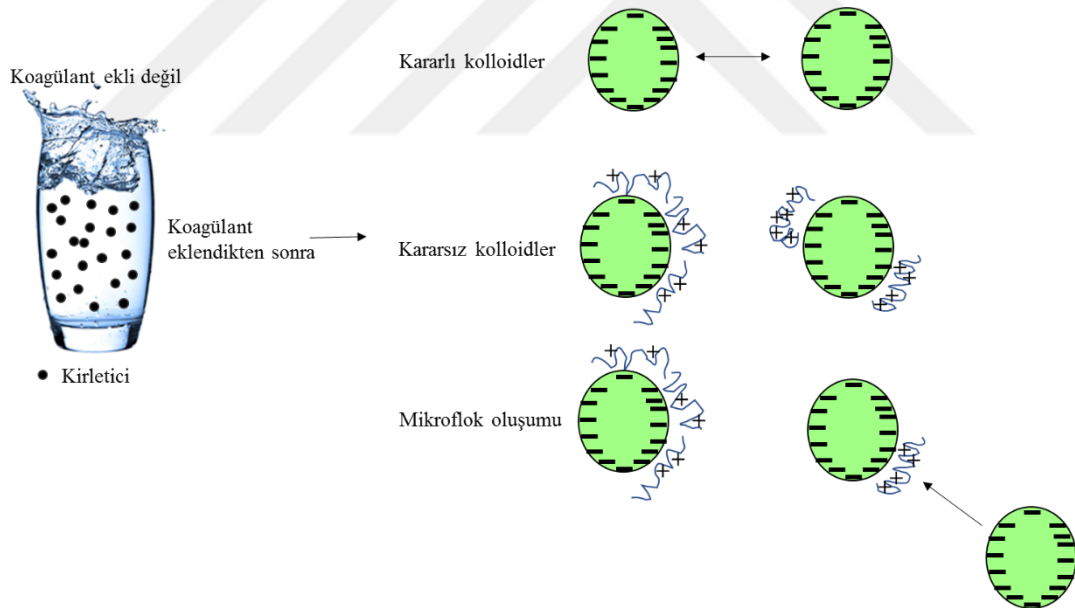
Endüstriyel atık arıtma:

- İkincil atık suların arıtmanın iyileştirilmesi
- Zehirli atıkların arıtılması

- Akış ve bertaraf gereksinimlerini daha düşük sermaye maliyetiyle karşılamak için arıtma sağlanması (Wang vd., 2005).

3.3.2. Koagülasyonun mekanizması

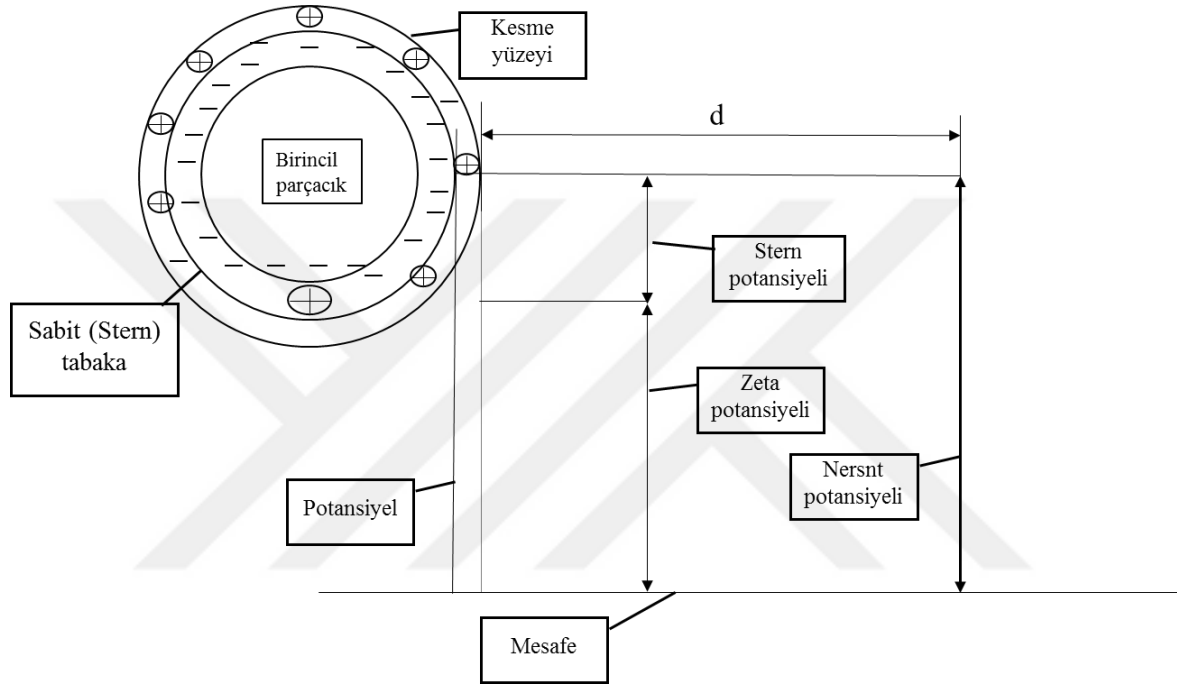
Koagülasyon (pıhtılaşma), atık su ve geleneksel su arıtım tesislerinde kullanılan bir yöntemdir. Atık sularda özellikle çökmeyen katılar için, renk giderimi için, bulanıklık için kullanılan basit yöntemlerden biridir. Bu sistemde kararlı durumda olan parçacıkların, kararsız duruma dönüştürülerek çökmesini sağlamak söz konusudur. Parçacıkların bir araya gelebilmesi için uygulanan dört koagülasyon mekanizması vardır: 1) Çift katmanlı sıkıştırma, 2) adsorpsiyon ve yük nötralizasyonu, 3) parçacıkların çökelti içinde tutulması ve son olarak 4) adsorpsiyon ve parçacıklar arası köprüleme (Tetteh ve Rathilal, 2019; Awwa, 2011). Koagülasyonun şematik gösterimi Şekil 3.3'te verilmiştir (Mazille, 2020; Mehta vd., 2021).



Şekil 3.3. Koagülasyonun şematik gösterimi.

Kolloid sistemlerin kararlılığı: Kolloidal sistemlerin en önemli özelliği sadece yer çekimi etkisi ile ayrılmamalarıdır. Parçacıkların boyutu ve kütlesi de bu parçacıkların kararlılığına doğrudan katkı sağlar. Elektrokinetik özellikleri de bu kararlılığı belirlemektedir. Kolloidal parçalardaki negatif ya da pozitif olabilen birincil yükler, onların

bir araya gelmesini engelleyen itici kuvvet oluşturur. Ayrıca sulu çözeltilerde bulunan kolloidlerin çoğu negatif yüklüdür ve katı – sıvı ara yüzeyinin yakınında bulunan pozitif karşı iyonlar ile dengelenirler. Buna karşın pozitif iyonlarda negatif iyonlarla dengelenir ve bunun sonucunda kolloidal parçacıkların etrafında elektrikli çift tabaka oluşur (Rand, 1959; Wang vd., 2005). Yüklü parçacık ve elektrikli çift katman Şekil 3.4’te gösterilmiştir (Wang vd., 2005).

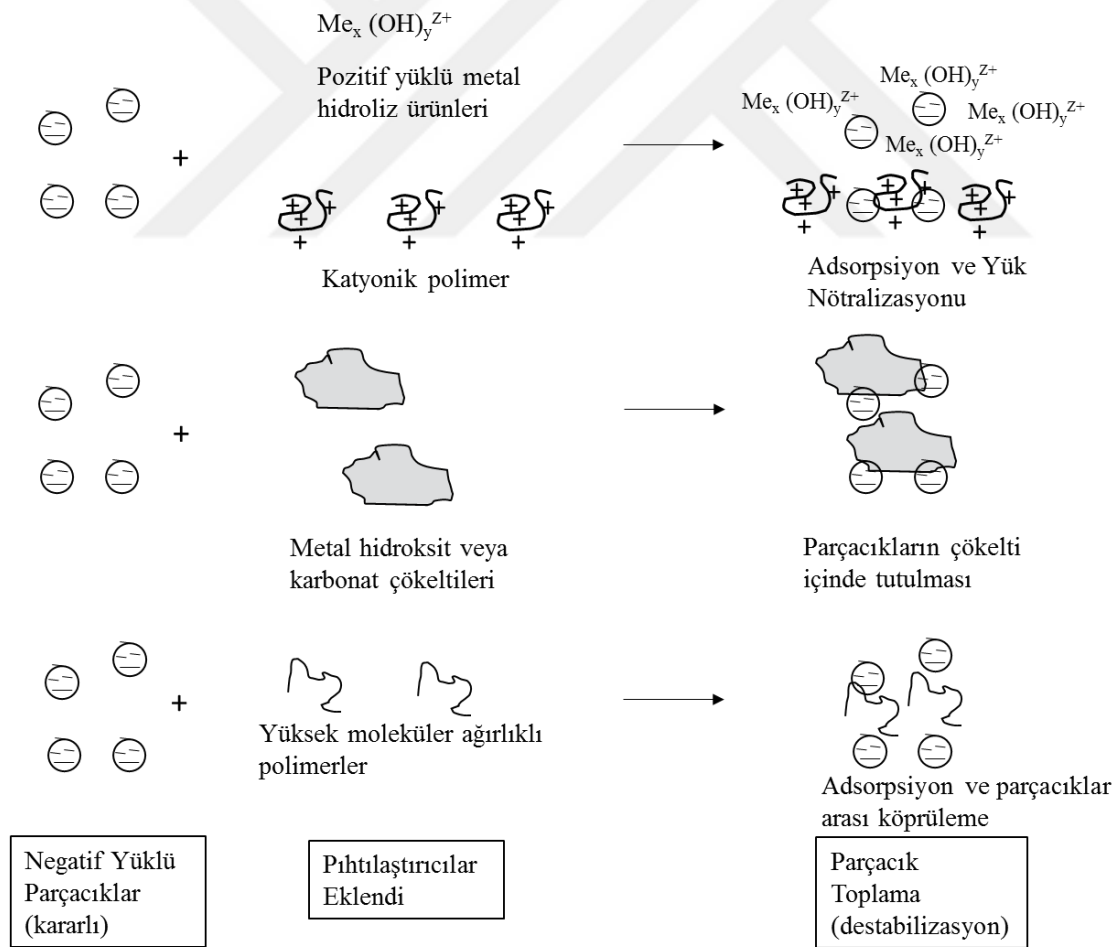


Şekil 3.4. Negatif yüklü bir koloidal parçacığın elektrik potansiyeli.

Nernst potansiyeli, birincil yüklü parçacığın toplam potansiyelidir. Birincil yüklü parçacığın yüzeyinde sabitlenen tabaka Stern tabakası karşı iyon tabakasıdır. Stern tabakasının dış kısmı kolloidin hareketli kısmıdır ve çevrede bulunan dağınık iyon karışımından ayıran kesme yüzeyini ifade eder. Potansiyel birincil parçacığın üstünde en yüksek seviyededir. Nernst potansiyeli, Stern potansiyeli boyunca azalır ve kayma yüzeyinde parçacık üzerinde net bir genel yük ile sonuçlanır. Bu da zeta potansiyelidir. Zeta potansiyel parçacıklar arasındaki itme derecesini belirler ve bu da kolloidal sisteminin kararlılığının ana belirteci olarak aslında. Sabit tabakanın karşıt iyonları, elektrostatik çekim gücünden dolayı ara yüzeyde yoğunlaşmışlardır ve ayrıca parçacığın yüzeyinden daha uzakta oldukları için gevşek bağlanma durumundadırlar. İki benzer birincil yüklü parçacık, birbirlerine doğru sürüklendikleri zaman itici bir elektrostatik kuvvet üretilir ve bu parçacıklar birbirlerine ne kadar çok yaklaşırlarsa bu itme o kadar artar. Kolloidal stabilite, Van der Waals kuvvetlerinden

kaynaklanan çekim kuvveti ve elektrostatik itme kuvvetinin gücüne bağlıdır. Çünkü kolloidal parçacıkların hepsinin bir çekim kuvveti vardır. Van der Waals kuvvetinden kaynaklı çekim gücünün dışında kolloidal sistemin kararsızlaştırılmasındaki bir diğer faktör de Brown hareketidir (Wang vd., 2005).

Kolloidal sistemin kararsızlaştırılması: Kolloidal parçacıkların dengelerinin bozulması için sisteme sentetik organik polimerler veya metal tuzları elektrolitler eklenerek hidroliz edilmesi sağlanır. Bu işlem dört mekanizma ile sağlanır. Bu dört mekanizma Şekil 3.5'te (Awwa, 2011) verilmiştir. Bunlar: Çift katmanlı sıkıştırma, adsorpsiyonu ve yük nötralizasyonu, parçacıkların çökelti içinde tutulması ve son olarak adsorpsiyon ve parçacıklar arası köprülemedir. Çift katmanlı sıkıştırma çoğu ham suyun koagülasyonunda baskın değildir (Wang vd., 2005; Awwa, 2011).



Şekil 3.5. Parçacıklı kirleticiler için koagülasyon (stabilizasyon) mekanizmaları.

a) Çift katmanlı sıkıştırma

Yüksek derişime sahip elektrolitler kararlı halde olan kolloidal sisteme eklendiğı zaman karşı iyonlar dağınık çift tabakaya nüfuz eder. Böylece çift tabaka daha ince, hacim olarak daha küçük ve daha yoğun olur. Sıkıştırılan çift tabaka suda bulunan parçacıkların Brown hareketi ile bir araya gelir. Van der Waals çekim kuvveti sayesinde bağı kalır. Çözeltinin iyonik kuvveti arttıkça çift tabakanın kapsamı azalır ve buna bağı olarak zeta potansiyeli de azalır. Net itme enerjisi de parçacıkların birbirlerine yaklaşmasına izin verir. (Wang vd., 2005; Crittenden vd., 2023).

b) Adsorpsiyon ve yük nötralizasyonu

Suya metal koagülantlar eklendiğı zaman birden fazla hidroliz türü oluşabilir. Bunlardan bir tanesi olan, suyun pH'ına bağı pozitif yüklü türler, negatif yüklü olan karalı kolloidal parçacığa bağlanır ve parçacıkların sahip olduğı negatif yüklerin etkisini azaltır. Gerçekleşen bu yük nötralizasyonu ortamda yükler arası var olan elektriksel itmenin ortadan kalkmasına ya da azalmasına sebep olur. Katyonik polielektrolitler itici kuvveti ve negatif yükü azaltabilirler (Awwa, 2011).

c) Parçacıkların çökelti içinde tutulması

Demir ve alüminyum koagülantlarından yüksek derişimde kullanıldığı zaman çözünmeyen çökelti ler oluşur. Oluşan bu çökelti ler şekilsizdir ve sınırları belli değildir. Parçacık halindeki maddeler bu çökelti lere tutunur. Bu tip kararsızlaştırma işlemine parçacıkların çökelti içinde tutulması denmiştir. Buna aynı zamanda süpürme koagülasyon da denir. Bu mekanizmayı etkileyen üç unsur vardır. Bunlardan biri aşırı doygunluktur. Burada çökelme hızı, metal hidroksit ile aşırı doygunluğun bir fonksiyonudur. Bir diğeri çökelme hızının artmasına sebep olan sudaki anyonların varlığıdır. Sonuncusu ise, kolloidlerin derişimidir (Wang vd., 2005; Crittenden vd., 2023).

d) Adsorpsiyon ve parçacıklar arası köprüleme

Polimerler, kolloidal parçacıkları kararsız hale getirmek için kendi aralarında uzanan köprüler oluştururlar. Yüksek molekül ağırlığına sahip bu polimerler kolloidal parçacıkların

yüzeyine bağlanabilen reaktif gruplara sahiptir. Uzun zincirden bir grup kolloide bağlanırken, molekülün geri kalanı suya uzanır. Polimerin uzun zincirlerinin henüz bağlanmamış boş bölgelere sahip başka parçacıklar var ise, bunlar arasında köprü oluşur. Bunun sonucunda parçacıklar kararsız hale gelmiş olur ve topaklanmalar oluşur. Ortamda aşırı miktarda polimer varsa polimer molekülünün serbest uzayan kısmı asıl parçacığın etrafına sarılır ve kolloidin yeniden kararlı olmasını sağlayabilir bunun sebebi de uzayan zincir halkasının adsorpsiyon için boş alan bulamamasıdır (Wang vd., 2005; Awwa, 2011).

3.3.3. Koagülantlar

Koagülant, koagülasyon esnasında atık suda bulunan kirleticileri, parçacıkları bir araya getirmesi için eklenen kimyasal maddedir. Bunlar inorganik metal koagülantlar ya da polimerlerdir.

3.3.3.1. İnorganik metal koagülantlar

Bu koagülantlar en yaygın kullanılanlardır ve iki kategoriye ayrılır. Biri alüminyum bazlı diğeri ise demir bazlı koagülantlardır. İnorganik koagülantlar çalışma dozunda kullanıldığında toksik değildirler, nötr pH aralığında çözünmezler ve yüksek yük yoğunluğuna sahiptirler. Ayrıca bunların sık kullanılmasının diğeri sebepleri ise, azda olsa düşük maliyetli olmaları ve elimizin altında mevcut olmalarıdır. Demir bazlı koagülantlar, demir sülfat, poliferrik sülfat, ferrik sülfat, ferrik klorür sülfat ve organik polimerli ferrik tuzlarından oluşur. Alüminyum bazlı koagülantlar ise, alüminyum klorür, alüminyum klorohidrat, alüminyum sülfat, polialüminyum sülfat klorür, polialüminyum silikat klorür ve organik polimerle birlikte polialüminyum klorür formlarından oluşur. Sık kullanılan inorganik metal koagülantlar Çizelge 3.1’de verilmiştir (Davis, 2019; Bratby, 2016).

Çizelge 3.1. Sık kullanılan inorganik koagülantlar (Davis, 2019)

Koagülant	Kimyasal formül	Molekül ağırlığı g/mol
Alüminyum sülfat	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$	594
Sodyum alüminat	$Na_2Al_2O_4$	164
Alüminyum klorür	$AlCl_3$	133,5
Polialüminyum klorür	$Al_w(OH)_x(Cl)_y(SO_4)_z$	Değişken
Polialüminyum sülfat	$Al_w(OH)_x(Cl)_y(SO_4)_z$	Değişken
Poli Demir klorür	$Fe_w(OH)_x(Cl)_y(SO_4)_z$	Değişken
Demir klorür	$FeCl_3$	162,5
Demir sülfat	$Fe_2(SO_4)_3$	400

3.3.3.2. Polimerler

Polimerler, su bileşenlerinin topaklanmasını artırabilen ya da bozabilen, sentetik veya doğal makromoleküler birleşiklerdir. Bir polimer molekülü, kovalent bağlarla bir arada tutulan bir dizi tekrar eden kimyasal birimlerden oluşur. Molekül birden fazla tekrar eden kimyasaldan oluyor ise kopolimer denir ama tekrarlayan bileşen aynı molekülden oluşuyorsa homopolimer denir. Polielektrolitler, iyonlaşabilen fonksiyonel grupları içeren özel polimerdirler. İyonlaşabilen bu polimerler fonksiyonel gruplara göre değişkenlik göstererek pozitif veya negatif yük yüklenirler ve bu nedenle de anyonik veya katyonik olarak adlandırılırlar. Aktif silika yaygın olarak kullanılan bir polielektrolittir. Bunun dışında doğal ve sentetik polimerlerde koagülant olarak kullanılmaktadır (Bratby, 2016).

3.3.4. Koagülasyonu etkileyen etmenler

Koagülasyon sürecini etkileyen birçok faktör vardır. Koagülant dozajının artışı pH, tampon kapasitesi ve alkalinite gibi koagülasyon faktörlerini etkiler. Sabit bir pH ile yapılan koagülasyon süreçlerinde koagülant dozunun artışına bağlı olarak yük nötralizasyonu, stabilizasyon, süpürme ve yeniden stabilizasyon olmak üzere dört bölge oluşur. Bu nedenle koagülant dozajı çok önemlidir (Stumm ve Morgan, 1962; Wei vd., 2015).

Kolloidal parçacıkların derişimi de koagölasyon süreci için çok önemlidir. Bu parçacıkların kararsız hale getirilmesi için ne kadar miktarda koagölantın kullanılacağı da ayrı bir parametredir ve ikisi orantılı bir şekilde kullanılır. Seyreltik kolloidal sistemlerde koagölasyon hızı yavaştır bunu çözmek için de yardımcı bir koagölant eklenebilir (Wang vd., 2005).

Zeta potansiyeli, kolloidal parçacıkların net yükünü temsil eden ve koagölasyonu etkileyen bir diğer parametredir. Zeta potansiyeli ne kadar yüksek olursa o kadar fazla itme gücü olur ve buna bağlı olarak kolloidal sistem daha kararlı olur. Sistemin kararlı olması da koagölasyonun daha az olması anlamına gelir. Bunların dışında da derişim, sıcaklık, kimyasal bileşim, pH, karıştırma, kolloidlerin afinitesi, çözeltideki anyonlar ve katyonlar, koagölasyonu etkileyen diğer parametrelerdir (Stumm ve Morgan, 1962; Wang vd., 2005).

3.4. Flokülasyon (Topaklanma)

3.4.1. Flokülasyonun uygulama alanları

Kâğıt yapımı: Kâğıt üretimi sürecinde, kâğıda beyazlık ve opaklık sağlamak için titanyum diokasit ve kil gibi dolgu malzemeleri kullanılır. Ayrıca, ince liflerin yanı sıra eklenen doku malzemelerinin belli bir yüzdesi ıslak kâğıt dokusunun boşaltılması sırasında kaybolabilir. Bu boşaltım esnasında eklenen flokülantlar sayesinde bu malzemelerin kaybı azaltılır. Negatif kâğıt liflerini nötralize etmek için yüksek molekül ağırlıklı anyonik veya katyonik polimerlerle birlikte şap kullanılabilir (Tripathy ve De Ranjan, 2006).

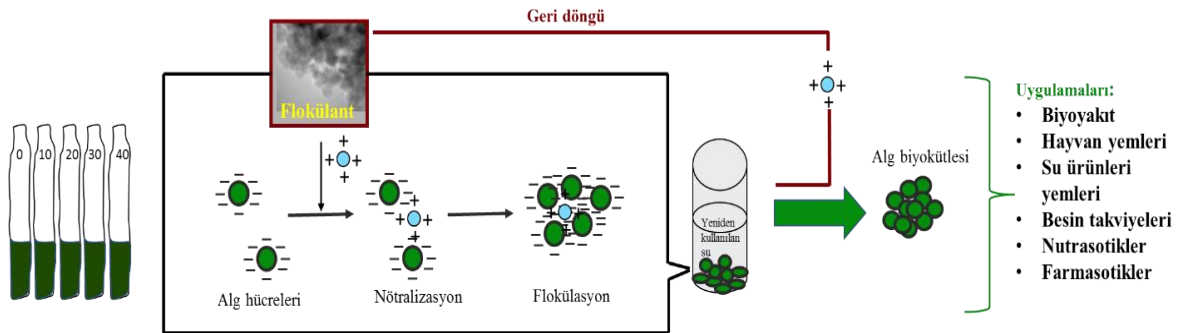
Boya/tekstil atıksuları: Tekstil endüstrisi su kalitesini ve estetiğini olumsuz etkilemektedir. Boya atık sularının bilerek veya bilmeyerek temiz su yollarına boşaltılması durumunda küresel bir kirlilik sorunu ortaya çıkmaktadır. Tekstil endüstrisinde açığa çıkan atık suyun arıtılması renk bileşimlerinden dolayı zordur. Flokülasyon işlemi de suda çözünen boyaların ve suda çözünmeyen boyaların giderimi için kullanılır (Teh vd., 2016).

Maden işleme: Maden işleme süreçlerinde sıvı ve katılar birbirlerinden ayrılmalıdır. Bu işlem de flotasyon derişiminin koyulaştırılması ve berraklaştırma aşamalarında flokülantlar sayesinde kolaylaştırılabilir. Flokülant gerektiren madencilik endüstrileri

genellikle cevher zenginleştirme prosesinin kullanıldığı tesislerdir. Doğal polimerler dahil olmak üzere anyonik ve katyonik flokülantlar kullanılır (Tripathy ve De Ranjan, 2006).

Gıda işleme endüstrisi atık suyu: Su ve atık su arıtımının yaklaşık %9'unu gıda işleme endüstrisi oluşturmaktadır. Dolayısıyla bu endüstride kimyasal oksijen ihtiyacı, fosfor yağı, biyokimyasal oksijen ihtiyacı, nitrojen ve gres içeren büyük oranda atık su oluşur. Tabi ki gıda atık suyu ürüne, hammaddeye ve işleme göre çeşitlilik gösterir. Gıda endüstrisinin atık su örneklerinden biri şeker üretimi sırasında yan olarak oluşan melastır. Melasın koyu kahve renginden sorunlu olan pigment melanoidindir. Melonoidler negatif yüklere sahip hümmik asitlere ve yüksek molekül ağırlıklı azotlu polimerlere benzer. Melanoidin bazlı melas atık suyunu arıtmak içinde flokülasyon kullanılabilir (Teh vd., 2016)

Mikroalglerin geri kazanımı: Mikroalgler, gıda takviyeleri, farmasötikler, hayvan yemleri ve su ürünleri gibi çeşitli endüstriyel uygulamalar için önem arz etmektedir. Mikroalgler, protein, karbonhidrat ve mineral gibi içerdikleri önemli kaynaklardan dolayı insanlar tarafından besin desteği olarak kullanılmaktadırlar. Son zamanlarda küresel ısınmadan dolayı da bilim adamları yenilenebilir ulaşım yakıt kaynakları aramaktadırlar. Bu yakıtlar da alglerin biyokütlesinden elde edilebilir. Alg biyokütleside flokülasyon tekniği ile elde edilebilir. Flokülasyonda, flokülantlar eklendikten sonra karasız ve küçük parçacıklar bir araya toplanır. Bu işlem basit ve verimlidir. Şekil 3.6'da algal biyorafineri için alg hücrelerinin toplanmasındaki flokülasyon sürecini göstermektedir (Matter vd., 2019).



Şekil 3.6. Alg hücrelerinin geri dönüştürülebilir bir flokülant ile flokülasyon süreci.

3.4.2. Flokülasyonun mekanizması

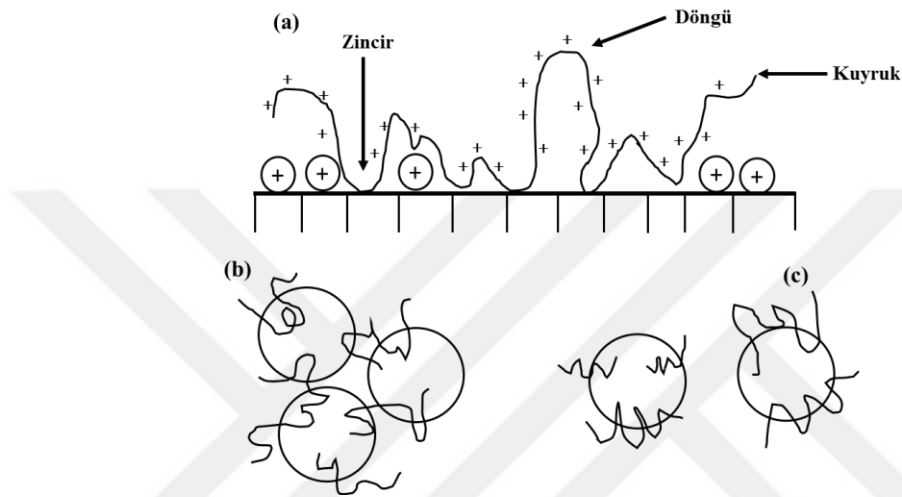
Süspansiyonda, flokların kendiliğinden oluşması flokülasyon olarak adlandırılır. Flokülasyon, koagüle olmuş parçacıkların daha büyük topak oluşturması için bir araya gelmesini kolaylaştırır. Böylece kirleticileri uzaklaştırmak için yüzdürme çökelme süreci de hızlanır (Tetteh ve Rathilal, 2019). Genel olarak flok oluşumu sırasıyla birkaç adımı içerir:

- Topaklayıcının çözelti içinde dağılması.
- Topaklayıcının katı-sıvı arayüzüne doğru difüzyonu.
- Topaklayıcının parçacıkların yüzeyine adsorpsiyonu.
- Adsorbe edilmiş bir topaklaştırıcı taşıyan parçacıkların diğer parçacıklarla çarpışması.
- Mikrofloklar oluşturmak için topaklaştırıcının diğer parçacıklar üzerine adsorpsiyonu.
- Ardışık çarpışma ve adsorpsiyon ile mikro topakların daha büyük ve daha güçlü topaklara büyümesi.

Süspansiyonların ve kolloidlerin destabilizasyonu ve topaklaşması için polimer adsorpsiyonu, polimer köprüleme, yük nötralizasyonu (elektrostatik yama) gibi çeşitli flokülasyon mekanizmaları üzerinde çalışılmıştır. Flokülasyonun ana mekanizmaları polimer köprü oluşumu ve elektrostatik yamadır (Lee vd., 2014).

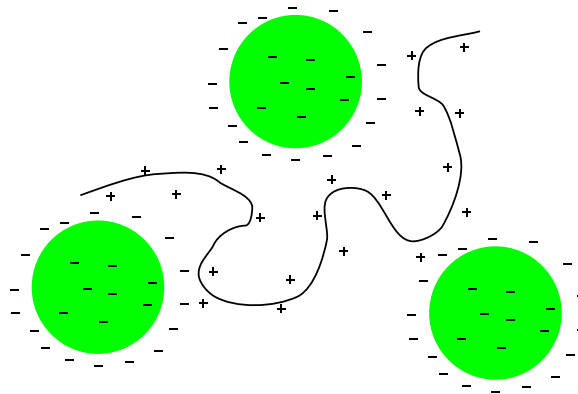
Polimer köprüleme: Polimer köprüleme, düşük yük yoğunluğuna ve yüksek molekül ağırlığına sahip uzun zincirli polimerler, zincir boyunca birçok noktada parçacıklar üstüne adsorbe olabilir ve bu şekilde bir ya da daha fazla parçacığa bağlanarak gerçekleşir. Bu köprüleşme ile ‘sallanan’ polimer segmentleri diğer parçacıklara bağlanır ve etkileşim olur. Böylece parçacıklar arası köprü oluşur. Etkili bir köprüleme için polimer köprülerinin parçacıklar arası itmenin hakim olduğu mesafeyi kaplayacak kadar geniş olması ayrıca polimer segmentlerinin bağlanabilmesi için yeterli boş parçacık yüzeyinin olması gerekmektedir. Yani daha kısa zincirli bir polimer (düşük molekül ağırlığı), daha uzun zincirli bir polimerden (yüksek molekül ağırlığı) daha az etkili olmalıdır. Ayrıca buradan anlaşılması gereken bir diğer konu polimer miktarının aşırı olmaması gerektiğidir aksi durumda yeniden bir dengelenme söz konusu olur. Köprü ile yapılan flokülasyon sürecinde,

elektriksel itme azaltılması amacıyla tuzların eklenmesi ile birlikte üretilenden çok daha güçlü flok elde edilir ve Şekil 3.7’de (Lee vd., 2014) gösterildiği gibi yüksek kesme hızında yeniden (dengelenme) oluşmayabilirler. Bu mekanizma büyük bir öneme sahiptir ve ilk kez 1952 yılında Ruehrwein ve Ward tarafından kil parçacıklarının polielektrolitler tarafından toplanmasını açıklamak için dile getirilmiştir (Tripathy ve De Ranjan, 2006; Lee vd., 2014; Gregory ve O'Melia, 1989).



Şekil 3.7. a) Polimerin adsorpsiyonu ve bağlanma için uygun yumak oluşumu, b) Polimerin parçacıklar arasında köprülemesi (agregasyon), c) Kolloidal parçacıkların yeniden dengelenmesi (yumak parçalanması).

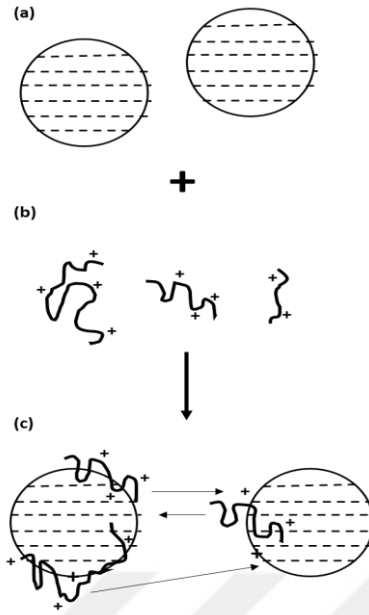
Flokülasyon mekanizması incelendiğinde flokülasyonun polimerin süspansiyon içindeki kolloidal parçacık yüzeyine adsorplandığında oluştuğu görülmektedir. Polimerin parçacık yüzeyine adsorpsiyonu Hidrojen Bağı, elektrostatik etkileşim, hidrofobik etkileşim ve iyon köprüleri gibi çeşitli mekanizmalar ile gerçekleşmektedir (O'Shea vd., 2011; Hjorth vd., 2008).



Şekil 3.8. Flokülasyon prosesinde polimerin kolloidal tanecikleri köprülemesi.

Belirli yüzey yükü taşıyan süspansiyon içindeki kolloidal taneciklerin arasına polimerik flokülant girerek yüzeye adsorpsiyon gerçekleşir ve Şekil 3.8’de gösterildiği gibi köprülenme işlemi gerçekleşir (Hjorth vd., 2008). Burada gösterilen mekanizma sadece elektrostatik etkileşime bağlı köprüleme için olsa da hidrojen bağı ve kimyasal bağı gibi mekanizmalar da vardır. Tanecikler bir araya geldikçe mikro floklar yerini makro floklara bırakarak çökme işlemi gerçekleşmiş olur (Kadooka vd., 2017; Vajihinejad vd., 2019).

Elektrostatik yama mekanizması: Köprüleme mekanizması, anyonik ve iyonik olmayan polimerlerin kolloidal parçacıkların flokülasyonu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Ancak düşük molekül ağırlıklı adsorban içeren yüksek yük yoğunluklu polielektrolitler düşük yoğunluklu yüklü bölgelere sahip negatif yüklü kolloidal parçacıklar üzerinde etkisi zayıftır. Bu durumda ortaya ‘elektrostatik yama (electrostatic patch)’ denilen başka bir mekanizma çıkmaktadır. Flokülasyon mekanizmasında önemli olan, adsorbe edilmiş polimerin denge konfigürasyonudur. Bu mekanizmada Şekil 3.9’da (Lee vd., 2014) de gösterildiği gibi yüksek miktarda yüklü bir katyonik polimer, zayıf yüklü bir negatif yüzey üzerinde adsorbe olduğunda, nötralize durumunun sağlanması için her bir yüklü bölgenin katyonik polimer tarafından nötralize edilmesi mümkün değildir. Bu durumda kaplanmayan negatif yüklü yüzeyler arasında katyonik ‘yamalar’ oluşumu meydana gelir. Bunun bir sonucu olarak birbirine yaklaşan negatif alan ve pozitif yama arasında elektrostatik çekim olur ve topaklanma sağlanabilir. Bu flokülasyon sonucunda oluşan floklar köprüleme mekanizması kadar güçlü değildir. Basit yük nötralizasyonu ile oluşturulan floklardan daha güçlüdür. İyi bir elektrostatik yama mekanizması için polielektrolitlerin yük yoğunluğunun yüksek olması gerekir (Tripathy ve De Ranjan, 2006; Lee vd., 2014).



Şekil 3.9. a) Negatif yüklü parçacıklar, b) Katyonik flokülantlar, c) Yama mekanizması ile yük nötralizasyon flokülasyonu.

3.4.3. Flokülasyonun kinetiği

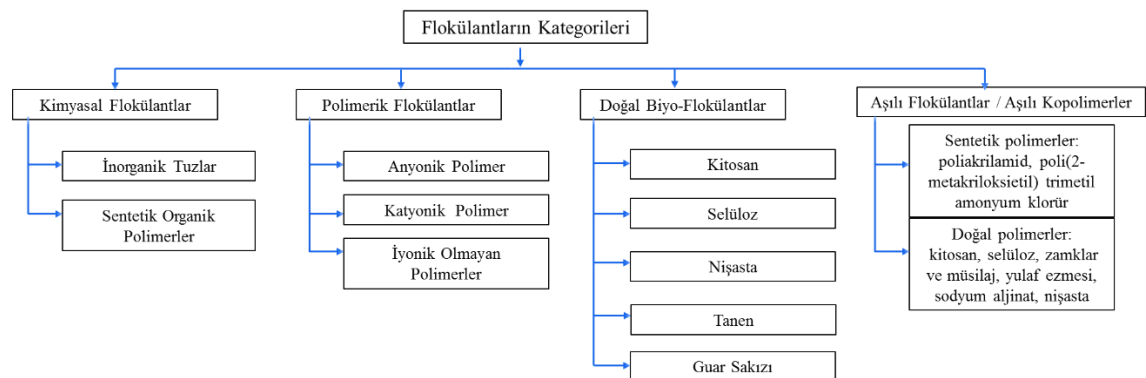
Flokülasyonda, sistemi dengeleyecek madde eklendikten sonra bunu hızlı karıştırma ve yavaş karıştırma adımları izler. Hızlı karıştırmada girenlerin difüzyonuna ek olarak partikül-partikül arası ve reaktif-partikül arası itici enerji bariyerleri kırılır ve diğer süreçlerin kinetiğini etkileyecek birincil floklar meydana gelir. Daha sonra gerçekleşen yavaş karıştırma aşaması ile de topaklanma olur (Vollan, 2019). Flokülasyon kinetiğinde, kolloid toplama işlemi iki tane parçacık taşıma mekanizması tarafından sağlanır. Biri mikro ölçekli (perikinetik) flokülasyon, Brown hareketinden (termal ajitasyon) meydana gelir. Rastgele bir süreçtir. Stabilizasyondan hemen sonra başlar ve saniyeler içinde tamamlanır. Ayrıca, parçacıklar arasındaki potansiyel enerjinin, Brown hareketinin termal kinetik enerjisi ile üstesinden gelinebilmesine rağmen parçalar birleştikçe açığa çıkan enerji flok alanıyla birlikte artar ve mikro ölçekli topaklanma meydana gelir. Bir diğer süreç ise sıvı hareketlerinden kaynaklanan makro ölçek (ortokinetik) flokülasyondur. Sıvıda indüklenen hız gradyanlarından kaynaklanır. Bu hız gradyanlarının etkisi parçacıklar arası göreceli hız oluşturmak (Bratby, 2016; Gregory ve O'Melia, 1989; Vollan, 2019).

Mikro ölçekli (perikinetik) flokülasyon: Küçük parçacıkların ($0,1 \mu\text{m}$ 'den daha az) flokülasyon hızı, birbirlerine doğru yayılma hızına bağlıdır. Bu nedenle bu parçacıkların ilk toplanma mekanizması mikro ölçekli topaklanmadır ki bu da Brown hareketi olarak da bilinir. Yani sistemdeki termal enerjiden dolayı gerçekleşen rastgele yer değiştirmedir. Kısa bir süre sonra mikro floklar oluşur. Bununla birlikte dağılımın boyutu arttıkça Brown hareketinin topaklaşmaya katkısı önemsiz hale gelir. Neticede bu durumda çarpışan parçacıkların kinetiğinin hesaplanması gerekir. Brown hareketine maruz kalan bu parçacıklar için uygun çalışma frekansı türetilebilir (Crittenden vd., 2023; Gregory ve O'Melia, 1989; Kolarik ve Priestley, 1995).

Makro ölçekli (ortokinetik) flokülasyon: 1 mm'den daha büyük parçacıklar için yapılan flokülasyonda ana mekanizma suyun mekanik karıştırıcılarla nazikçe karıştırılmasıdır. Bu karıştırma tipide hız gradyanlarından kaynaklanan makro ölçekli flokülasyondur. Bu aşamada topaklar kesme kuvvetine maruz kalır. Bunun sonucu olarak topak birikimleri aşınabilir hatta bozulabilir. Belli bir karıştırma periyodundan sonra sabit topak boyut dağılımına ulaşılır (Crittenden vd., 2023).

3.5. Flokulantlar

Flokulantlar, yüksek yüksek molar kütleli suda çözünebilen malzemelerdir. Suda çözünen polimerler yaygın olarak kullanılmaktadır. Flokların büyüklüğünü arttırmak için seçilmiş polimerler de kullanılır. İnorganik flokulantlar suda çözünmeyen çöktürler oluşturur (Upadhyayula ve Chaudhary, 2022). Flokulantların genel olarak sınıflandırılması Şekil 3.10'da verilmiştir (Lee vd., 2014; Tripathy ve De Ranjan, 2006).



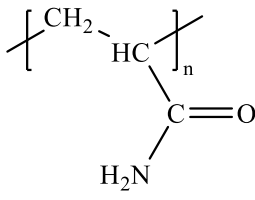
Şekil 3.10. Flokulantların sınıflandırılması.

3.5.1. İnorganik tuzlar

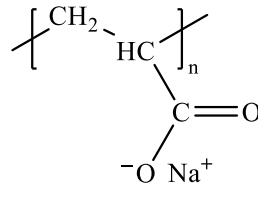
Hidrofobik kolloidler için eklenen tuzlar dağılık tabakanın boyutunu azaltabileceği gibi yüzey potansiyelini de azaltır. Bunun sonucunda da daha düşük bir kolloid stabilitesi ortaya çıkar. Basit tuzların etkisiz olmalarının sebebi, hemen hemen bütün flokülasyon süreçlerinde olduğu gibi kesme kuvvetlerine dayanabilen kümeleşmelerin oluşmasına izin vermemelerinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle basit tuzların çok yüksek derişimleri olanlar dışında çok az etkisi olabilir (Gregory ve O'Melia, 1989). Bu flokülantlar kullanılan suyun özelliğine göre de değişmektedir. Hatta bazı sularda ikiden fazla kombinasyon daha etkili olmaktadır. İnorganik flokülantlar alüminyum ve demirin hidrolize olabilen tuzlarıdır. Demir bileşikleri, alüminyum sülfata benzer flok özelliklerine sahiptir ayrıca aşındırıcıdır ve çözünmede zorluk gösterebilir. Demir sülfat, demir klorür en yaygın olanlarıdır. Kolloidal katıların uzaklaştırılması için kullanılan bir diğer madde alüminyum bileşikleridir. Bunlar sıvı ve kuru şaptır. Arıtımda en sık kullanılan kuru şapın yaklaşık formülü $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ olup, dolgu şapı olarak da bilinir. Sodyum alüminat da kullanılan bir başka bileşiktir (Tripathy ve De Ranjan, 2006).

3.5.2. Sentetik organik polimerler

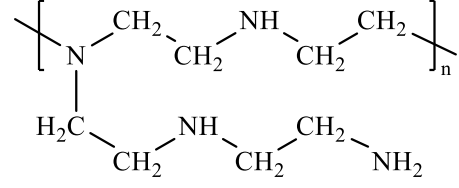
Günümüze doğru birçok sentetik polimerler flokülant olarak kullanılmıştır ve çok olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bunlar akrilik asit ve akrilamid gibi çeşitli monomerlerin tekrar eden birimlerine dayanan suda çözünen flokülantlardır. Yenilenemeyen ve petrol bazlı hammaddelerden elde edilebilirler. Poli(akrilik asit), poliakrilamid, poli(diallil dimetil amonyum klorür) (DADMAC), poliamin ve diğerleri yaygın olarak kullanılan polimerik flokülantlardır (Lee vd., 2014).



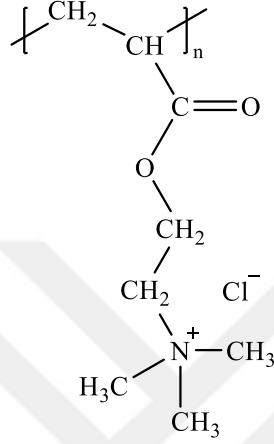
Poliakrilamid



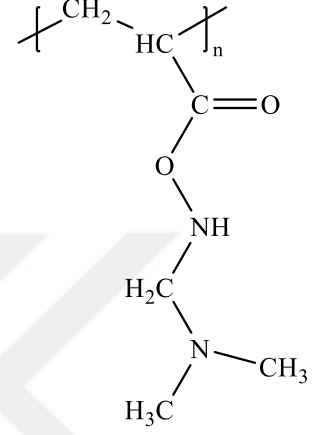
Poli(sodyum akrilat)



Polietilenimin



Poli[2-(N,N,N-trimetilamino)etil metakrilat] klorür tozu



Poli[N-(dimetilamino metil) akrilamid]

Şekil 3.11. Polimerik flokülantlardan bazıları.

Bazı sentetik organik polimerler Şekil 3.11’de verilmiştir (Upadhyayula ve Chaudhary, 2022).

3.5.3. Polimerik flokülantlar

Bunlar suda çözünen ve genelde çok yüksek molekül ağırlığına sahip doğrusal polimerlerdir. Anyonik ve katyonik olanlar polielektrolit olarak bilinirler. Suda çözünene ama iyonik olmayan bazı polimerler ise, hidrolizin bir sonucu olarak bazen iyonik grup taşıyabiliyorlar (Tripathy ve De Ranjan, 2006).

Anyonik flokülantlar çok yüksek ya da yüksek molekül ağırlıklarına sahiptir. Ticari flokülantlarda ana anyonik polimerler karboksilat iyonlarına sahip olanlardır. Karboksil grupları içeren polimerler düşük yük yoğunluğunun genel kural olduğu su ve çeşitli endüstrilerde yaygın bir şekilde flokülant olarak kullanılırlar. Poli[(akrilik asit)-ko-akrilamid], hidrolize poliakrilamid ve poli(akrilik asit) homopolimeri anyonik flokülant

pazarına hakimdir. Sülfonik asit grubu içeren polimerlerdeki fark, sülfonik grubun karboksilden daha güçlü bir asit olmasıdır. Bu nedenle sülfonik asit içeren polimerler düşük pH ortamında anyonik yüklerini korurlar. Poli(stiren sülfonik asit) (PSSA) ve poli(vinil sülfonik asit) (PVSA) bunlardan bazılarıdır. Etilen sülfonik asidin sodyum tuzlarının veya etilen sülfonik asidin serbest radikal koşullar altında polimerleştirilmesiyle hazırlanır (Tripathy ve De Ranjan, 2006).

Suda çözünen katyonik polimerler, makromoleküler omurga boyunca pozitif yüklerin yoğunluğu ve dağılımından dolayı benzersiz özelliklere sahip bir polielektrolitlerdir. Bu tür flokülantların çözünürlüğü su ile etkileşime ve iyonlaşma derecesine bağlıdır. Katyonik flokülantlar birçok parçacıkla iletişime girebildiklerinden dolayı kâğıt yapım süreci ve atık arıtma gibi birçok uygulamada faydalıdır. Bu flokülantlar fosforyum kuatenerler, amonyum ve sülfonyum olmak üzere üç gruba ayrılır. Poliakrilamid esaslı katyonikler, poliaminler, poliiminler ve polivinilpiridinler, poliamidoamin, poli(etilen imin) (PEI), poli(2-vinil piridin) ve poli(4-vinil piridin) bazı katyonik polimerlerdir (Tripathy ve De Ranjan, 2006).

Bir polimer, monomer birimlerinin %1'den daha azı yüklüyse iyonik olmayan olarak adlandırılır. Bu tür polimerler, sulu sistemlerde birincil olarak köprüleme mekanizmasıyla flokülant olarak işlev görür. Poliakrilamid bu grubun en önde gelen temsilcisidir. Daha sonra poli(etilen oksit) (PEO) takip etmektedir (Tripathy ve De Ranjan, 2006).

3.5.4. Doğal biyoflokülantlar

Son zamanlarda artık çevre dostu flokülantlar üzerinde durulmaktadır. Biyoflokülantlar geleneksel flokülantların yerini almaya hazırlanan umut verici malzemelerdir. Bu malzemeler geleneksel flokülantlarla karşılaştırıldıkları zaman biyolojik olarak parçalanabilen, güvenli, tekrar üretilebilir tarımsal kaynaklardan elde edilebilir ve tekrar bir kirlilik oluşturmaları söz konusu olmadığı için tercih edilmektedirler. Dolayısı ile gıda kozmetik, ilaç endüstrilerinin yanı sıra atık su arıtımında da uygulanma potansiyeli yüksektir. Aşağıda Çizelge 3.2'de uygulama alanları verilmiştir (Lee vd., 2014).

Çizelge 3.2. Doğal biyoflokülantların atık su arıtımındaki uygulamaları (Lee vd., 2014)

Kategori	Flokülantlar	Atık Su Türü
Kitosan	Kitosan	Selüloz ve kâğıt fabrikası atık su
	Kitosan	Karton endüstrisi atık su
Tanen (Tannin)	Kitosan	Boya içeren solüsyonlar
	Anyonik tanen	İçme suyu
	Anyonik tanen	Karton kutu yapım fabrikasından çıkan mürekkep içeren atık su
	Modifiye tanen (Katyonik Tanflok)	Kirli yüzey suyu
	Modifiye tanen (Katyonik Tanflok)	Belediye atık suyu
Zamk ve musilaj	Anyonik Psyllium müsilağı (Plantago psyllium)	Kanalizasyon atık suyu
	Nötr Çemen otu müsilağı (Trigonella Foenum-graecum)	Tabakhane atık suyu
	Demirhindi zamk (Demirhindi)	Altın sarısı boya ve direkt hızlı kırmızı boya
	Ebegümece zamk (Malva sylvestris)	Biyolojik olarak arıtılmış atık su
	Anyonik Isabgol müsilağı (Plantago ovata)	Yarı aerobik katı atık sızıntı suyu
Sodyum aljinat	Anyonik sodyum aljinat	Sentetik boya atık su
		Tekstil atık suyu
Selüloz	Anyonik sodyum karboksimetil selüloz (CMCNa)	İçme suyu
	Anyonik dikarboksilik asit nanoselüloz (DCC)	Belediye atık suyu

3.5.5. Aşı kopolimerleri / Aşılı flokülantlar

Aşı kopolimerizasyonu, üzerlerine uygulanan akrilik polimerler aşılı olarak selüloz, nişasta, sentetik polisakkaritler gibi birçok polimerin çözünme özelliklerini değiştirmek için başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Atık su arıtımında etkili bir flokülasyon işlemi için ihtiyaçların sürekli artmasına bağlı olarak aşı kopolimerleri geliştirilmiştir. Aşılanmış malzemeler geleneksel olarak kullanılan flokülantlara göre atık su arıtımında daha üstün

performans sergilemeleri nedeniyle kullanımı ön plana çıkmaktadır. Örneğin, kitosan aşılı poli[(2-metakriloiloksietil)trimetilamonyum klorür] (PDMS) kağıt geri dönüşüm atık suyunun bulanıklığını gidermede; (2-metakriloiloksietil) trimetil amonyum klorür (DMC) aşılı kitosan (katyonik), kağıt hamuru değirmeni atık suyunun bulanıklığını gidermekte; poliakrilamid aşılı karboksimetil nişasta (CMS-*g*-PAM), belediye kanalizasyon atık suyunun bulanıklığını gidermede kullanılır (Tripathy ve De Ranjan, 2006; Lee vd., 2014).

3.6. Flokülasyonu Etkileyen Etmenler

3.6.1. Çözeltideki polielektrolitin konformasyonu

Killerin farklı hidroliz derecelerine sahip iki yüksek molekül ağırlıklı poliakrilamid ile flokülasyonunda %30 hidrolize edilmiş polimer ile köprülenen parçacıkların daha iyi bir performans sergilediği gözlenmiştir. Çünkü bu durumda yük sadece parçacık-polimer etkileşimini etkilemez aynı zamanda polimer zincirinin uzamasına da sebep olur. Başka bir literatür çalışmasında da Yu vd., polimer konformasyonel değişikliğinin alüminanın topaklaşması üzerine olumlu etkilerini gözlemlemişlerdir (Tripathy ve De Ranjan, 2006).

3.6.2. Flokülant tipi

Yüksek molekül ağırlığına sahip polimer flokülantlar, topakların kırılma sürecinde önemli bir rol oynarlar. Daha önceden kararsız hale getirilmiş süspansiyonlarda topak büyümesini desteklerler. Aslında bu polimerler bağlayıcı maddeler olarak işlev görürler. Topak gücünü artırır ve kırılma oranlarını azaltırlar (Hogg, 2000).

3.6.3. Polimer moleküler ağırlığının ve yük yoğunluğunun etkileri

Polimer moleküler ağırlığının flokülasyon sürecine olan etkisi elektrostatik yama ve polimer köprüleme mekanizmaları açısından açıklanabilir. Köprüleşmenin baskın olduğu işlemler için molekül ağırlığındaki artışa bağlı olarak topaklaşma da artar. Daha yüksek molekül ağırlıklarında parçacığın dengeye ulaşması daha yavaş olur. Bunun sonucunda parçacığın çarpışma sayısı, yarı çapı ve topaklanma oranı artar. Polimer üzerindeki anyonik yük, negatif bir yüzeye adsorpsiyonu engelleyebilmesine rağmen, karşılıklı yük itme yoluyla

polimer zincirinin açılmasına yardımcı olur ve polimer zincirine yaklaşabilmeyi artırır. Optimum bir moleküler ağırlığın ötesinde, polimer molekülleri arasındaki sterik itmeye atfedilen flokülasyon veriminin düştüğü gözlemlenmiştir. Öte yandan, moleküler ağırlık etkileri, elektrostatik yama mekanizmasının hız kontrollü olduğu sistemlerde daha az iyi tanımlanmıştır (Tripathy ve De Ranjan, 2006).

3.6.4. Flokülant dozajının etkisi

Etkili bir flokülasyon süreci için en önemli ve kritik parametrelerden biri de flokülant dozajıdır. Flokülantın iyonik derecesine, molekül ağırlığına ve daha birçok özelliğine göre uygulanabilecek optimum dozaj değişmektedir ki optimum dozaj miktarı da sonradan oluşacak çamur miktarının ve dozlama maliyetinin azaltılması açısından önemlidir. Çünkü uygulanan fazla ya da az miktarda flokülant, flokülasyon performansını olumsuz etkilemektedir. Daha yüksek kontrasyonlarda topaklaşma derecesi azalabilir. Bu nedenle flokülantların aşırı kullanımı sonucu bir arada bulunan parçacıklar tekrar ayrılması zor olan süspansiyon halini alabilir. Prensip, her zaman olmaması koşulu ile gerekli olandan çok daha az kullanılan flokülant dozajı ile önemli miktarda topaklanma elde edilebilir. Yapılan çoğu çalışmalar sonucunda atık su arıtımı için gerekli olan optimum flokülant dozajını belirlemek için zeta potansiyelinin bir gösterge olabileceği öngörülmüştür (Teh vd., 2016; Tripathy ve De Ranjan, 2006).

3.6.5. Karıştırma koşulları

Diğer bir önemli parametre olan karıştırma iki türdür: Yavaş ve hızlı. Hızlı karıştırmanın amacı verimli bir arıtım için flokülantın atık su içinde tekdüze dağılmasını sağlamaktır. Karıştırmanın gerekli olmasının bir diğer sebebi ise, partikül çarpışma hızının artmasına bağlı olarak flok oluşum hızının ve adsorpsiyonun artmasıdır. Hızlı çalkalanan süspansiyon sonucunda topaklar kırılabilir ve polimer adsorpsiyonuna maruz kalan yüzeylerden dolayı da adsorpsiyon kapasitesi artar ve artan çalkalama da daha küçük flokların oluşmasına sebep olur. Mekanik çalkalamadan kaynaklı bazı faktörler flokülasyon adsorpsiyonunu etkiler. Ancak bazı çalışmalara göre kısa hızlı karıştırma olursa daha büyük floklar büyüyebilir. Nispeten düşük polimer dozları ve yüksek katı derişimleri için flokülasyon süreci hızlı olmaktadır. Ancak topaklar, orta karıştırma hızında ve kararlı

olmadığı durumda kırılabilirler. Polimer flokülant dozajlandıktan sonra karıştırma hızı düşürülürse ve sonradan tekrar bir düşüş yapılmazsa topak boyutu sabit seviyede tutulabilir. Birçok çalışmada da yine gösterilmektedir ki yavaş karıştırma süresi uzatıldığı zaman, uzun hızlı karıştırmanın aksine flok boyutunda bir artış gözlenmektedir (Tripathy ve De Ranjan, 2006; Teh vd., 2016).

3.6.6. pH etkisi

Polimerik flokülantlar, pH değişikliğinden etkilenmezler. Ancak diğer flokülantların kullanımı için pH ayarı gerekmektedir. Bu süreçte optimum pH, flokülantın türüne göre değişmektedir. Verimli bir flokülasyon prosesi için bu nedenle de her tür için bir pH aralığı belirlenir. Örneğin inorganik flokülantlarda Schulze-Hardy ve çift katmanlı sıkıştırmanın etkisiyle metal iyonları flokülasyonu etkiler. pH'ın artmasına bağlı olarak etki mekanizmaları da değişir. Organik polimer flokülasyonunda da pH, polimer aktivitesini ve mekanizmayı etkileyebilir (Tripathy ve De Ranjan, 2006; Teh vd., 2016).

3.6.7. Parçacık boyutunun etkisi

Yapılan birçok araştırmanın sonucunda flokülantın molekül ağırlığı ile belirli bir boyuttaki yığın (topak) arasında büyük bir ilişki vardır ve araştırmacılar bu ilişkiyi polimer köprüleme tarafından sağlanan türbülans, hidrodinamik kuvvetler ve topak oluşturma kuvvetleri (Moudgil vd., 1993) açısından açıkladılar. Başka bir çalışmaya göre de parçacık boyutunun azalmasına bağlı olarak, kömür süspansiyonların çökelme hızı (Mishra vd., 1996) azalmıştır (Teh vd., 2016).

3.6.8. İyonik güç

İyonik kuvvet, polielektrolitlerin durumunu etkilemektedir. İyonik kuvvet azaldıkça, polielektrolit çözeltisinin artan viskozitesi ile flokülasyon etkilenir. Polimer zincirindeki benzer yükler, itme kuvvetine bağlı olarak genişlemeye açıktır. İyonik kuvvet arttıkça bu yüklü bölge korunur, polimer katlanır ve daha küçük hidrodinamik hacme sahip olur. Flokülasyon sürecinde, yüksek katı maddeli bir sistemde yüksek molekül ağırlıklı yüklü bir

polimer flokülant olarak kullanıldığı zaman, iyonik kuvvet azalır ve etkili parçacık yarıçapını artırarak köprüleşmeyi geliştirir (Tripathy ve De Ranjan, 2006).

3.6.9. Sıcaklık

Farklı sıcaklık değerlerinde, süspansiyonun viskozitesi ve yoğunluğu değiştiği için partikülün çarpışma ve taşınma oranı da değişir. Bu nedenle flokülasyon işleminde önemli bir parametredir. Ayrıca, her farklı sıcaklıkta, flokülantlar farklı etki gösterirler. Örneğin yapılan bir çalışmaya göre, C. Obtusifolia olarak bilinen bir organik polimer 90 °C'ye kadar yüksek sıcaklıklarda hurma yağı fabrikası atık suyunda, %56 kimyasal oksijen ihtiyacını ve %93 toplam askıda katı madde içeriğini azaltabilmektedir. Sıcaklık suyun bulanıklığını da etkileyebilir. Mesela yaz aylarında sıcaklık artışına bağlı olarak gerçekleşen hızlı alg büyümesi nedeni ile ham suda bulanıklık çok olur. Bu nedenle daha fazla bir flokülasyon işlemi gerekir (Teh vd., 2016).

3.7. Flokülasyon ve Koagülasyonun Test Yöntemleri

Flokülasyon ve koagülasyon süreci belirli bir su için aşağıda bulunan birtakım değişkenlere bağlıdır (Bratby vd., 2016):

- Koagülant dozajı
- Koagülant besleme konsantrasyonu
- Kullanılan koagülant türü
- Nihai pH
- Hızlı karıştırma cihazı tipi
- Flokülasyon geometrisi
- Flokülasyon alıkonma süresi
- Hızlı karıştırma aşamasında karıştırmanın yoğunluğu ve süresi
- Kimyasal ekleme sırası ve dozlama noktaları arasındaki gecikme süresi
- Kullanılan karıştırma cihazı tipi
- Flokülasyon aşamasında uygulanan hız gradyanları

Koagülasyon ve flokülasyonun teorik analizini tam olarak yapabilmek için, süreci iyi anlamak ve maksimum verim elde etmenin yollarını bilmek lazımdır. Bunu için öncelikle şuna değinmek gerekir. Dört ip kolloidal sistem vardır (Wang vd., 2005):

a) Yüksek alkalinite, yüksek kolloidal konsantrasyon:

Dengeyi bozma (destabilizasyon) prosedürü, yük nötralizasyonu ve adsorpsiyon ile gerçekleştirilebilir. Yüksek alkaliniteyi çözmek için iki durum vardır. Bunlardan biri pozitif yüklü hidroksimetal polimerleri oluşturmaya yetecek kadar yüksek bir çöktürücü ajan dozajı vermektir. İkincisi ise, çöktürücü ajanı vermeden önce pH'ı düşürmektir. Bunun içinde sisteme asit verilir.

b) Düşük alkalinite, düşük kolloidal konsantrasyon:

Düşük kolloidal konsantrasyon, yük nötralizasyonu ve adsorpsiyon yolu ile etkili bir sürecin gerçekleşmesine izin vermez. Ancak süspansiyonun düşük pH ve alkalinitesi etkili bir kararsızlaştırma sağlamaz. Bu durumlarda bir çöktürücü ajan yardımcıları kullanılır.

c) Yüksek kolloidal konsantrasyon, düşük alkalinite:

En az karmaşık olan sistem budur. 4-6 gibi düşük pH seviyelerinde sudaki metalik tuzlar, pozitif yüklü polimerler üretir. Bunlar da negatif yüklü kolloidleri kararsız hale getirir. Parçacıklı malzemenin yüksek konsantrasyonu iyi topakların oluşumu için bir fırsattır. Burada yalnızca optimum çöktürücü ajanın dozajının belirlenmesi yeterlidir.

d) Yüksek alkalinite, düşük koloidal konsantrasyon:

Düşük konsantrasyon nedeni ile, parçacıklar arası temas şansı düşüktür. Yüksek bir çöktürücü ajan dozajı eklenerek işlem gerçekleştirilebilir ya da parçacıklar arası teması arttırmak için uygun bir çöktürücü ajan yardımcısı eklenebilir.

Koagülasyon ve flokülasyon süreci karmaşık olduğundan ve değişken sayısı çok fazla olduğundan dolayı optimum pH, optimum dozaj ve en iyi çöktürücü ajanı belirlemek çok da kolay değildir ve laboratuvar denemelerine bağlı olarak tesisin performansı da tahmin

edilebilir. Sıvı süspansiyonlardaki flokülasyon-koagülasyon koşullarını belirlemek ve olayı simule etmek için laboratuvarlarda kullanılan aparat jar testi aparatıdır. Jar testi ile olayı ön bir çalışma yapmak gerekir. Diğer tamamlayıcı teknikler ise, akış akım dedektörü ve zeta potansiyometredir (elektroforetik ölçüm) (Wang vd., 2005; Tripathy ve De Ranjan, 2006).

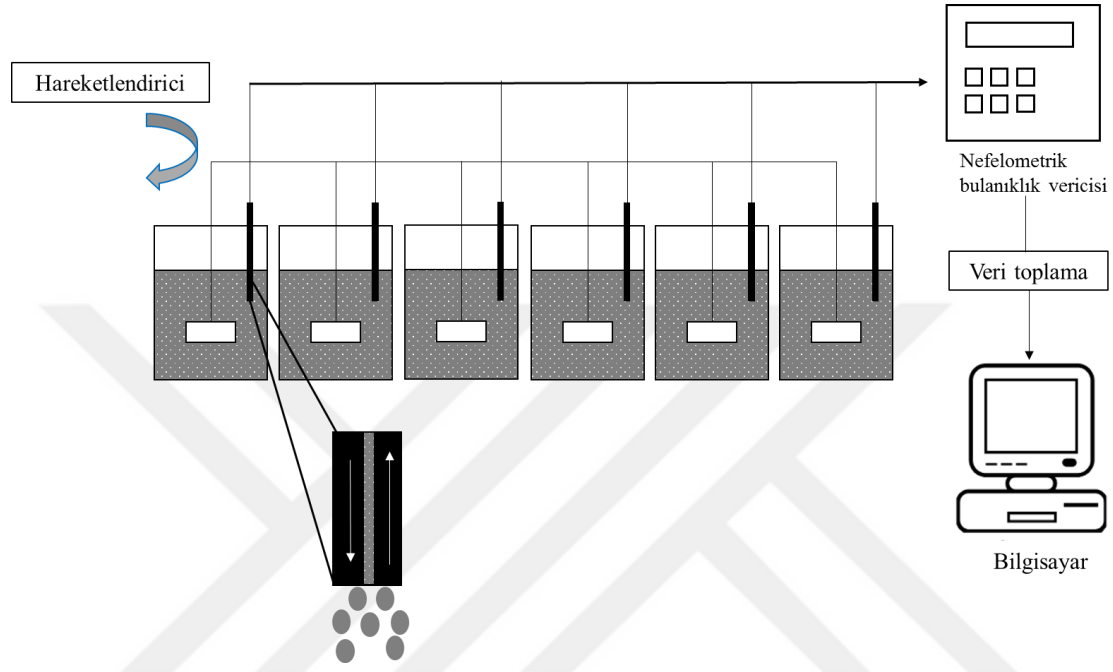
3.7.1. Jar (Kavanoz) testi

Atık su ve su arıtım işlemlerinde yaygın olarak kullanılan testlerden biri kavanoz testidir. Seyreltik süspansiyonlar için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu test, arıtma kimyasalının sistem operatörlerine eklenmesi ile birlikte, bu kimyasalın ham su ile nasıl davranacağı ve optimum koşulların (optimum çöktürücü ajan dozajı, optimum pH gibi) ne olacağı konusunda fikir verir. Çöktürücü ajan eklenen ve karıştırılan bu kap (ya da jar-kavanoz), standart koşullar altında karıştırılır ve oluşan topakların belirli bir süre çökmesi beklenir. Elde edilen partikül ayrımının derecesi yüzer maddenin kalan bulanıklığının ölçülmesi ile değerlendirilir. Artık bulanıklık genellikle bir nefelometrik teknikle ölçülür ve sonuçlar da genelde bulanıklığın giderilme yüzdesi olarak ifade edilir. Optimum flokülasyon-koagülasyon koşulu, minimum artık bulanıklık veren koşullardan oluşur. Daha yoğun, daha büyük ve daha hızlı çöken parçacıklar daha düşük kalıntı bulanıklığı verir. Bu test yüksek oranda tekrarlanabilir değildir (Gregory, 2013; Zane Satterfield, 2005).

Kavanoz testi, arıtma kimyasallarının miktarının ve bunların beherlerde tutulan ham su numunelerine eklenme sırasının ayarlanmasını gerektirir. Şekil 3.12’de (Tassinari vd., 2015) gösterildiği gibi genel olarak 6 kavanoz farklı dozajlarda aynı anda karıştırılır. Daha sonra optimum pH’ı oluşturmak için tüm kavanozlarda seçilen optimum dozajla, ancak farklı pH değerleri ile test tekrar edilebilir. Genel olarak kavanoz testi aşamaları şu şekilde özetlenebilir: (Gregory, 2013; Zane Satterfield, 2005).

- Birkaç kavanoz (beher) eşit miktarda su numunesi ile doldurulur (her bir su numunesi için).
- Her behere farklı dozda kimyasal işlenir.
- Ayrıca havalandırma süresi, kimyasal türü, karışım oranı gibi diğer parametreler de değiştirilebilir.

- Her beherde elde edilen su kalitesi karşılaştırılır. Farklı arıtma parametrelerinin etkisi belirlenir.
- Normalde bu test aynı anda birkaç beher üzerinde gerçekleştirilir. İlk testte elde edilen sonuçlar, sonraki testlere rehberlik eder.



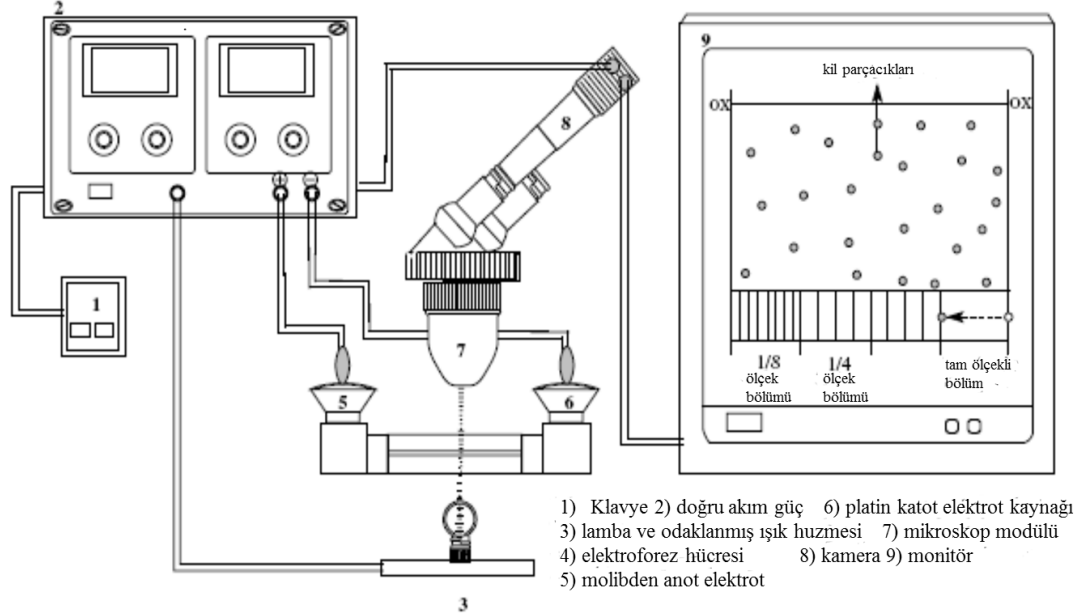
Şekil 3.12. Bulanıklık ölçerlere bağlı kavanoz test sisteminin şematik gösterimi.

Kavanoz testi mevsimsel (sıcaklığa bağlı olarak), günlük, haftalık veya kimyasal değiştiğinde ve yeni besleyiciler takıldığında yapılmalıdır. Ancak ne sıklıkla yapılması gerektiğine dair bir gereklilik yoktur. Bir arıtma tesisinde ham su değişirse kavanoz testinin sık aralıklarla yapılması gerekebilir. Böylece arıtma tesisi optimum çalışır (Gregory, 2013; Zane Satterfield, 2005).

3.7.2. Zeta potansiyometre

Zeta potansiyometre, zeta potansiyelinin belirlenmesi için kullanılır. Elektroforetik mobilite ölçümüne dayanır. Şekil 3.13'te gösterildiği gibi (Asadi vd., 2013) kolloidal süspansiyon içeren bir elektrofrez hücreye elektrik alan uygulanır. Negatif yüklü parçacıklar anoda doğru hareket eder. Mikroskobun göz merceği ile hücre arasına yerleştirilen prizma, kolloidal parçacıklar durağan görüne kadar döndürülür. Zeta potansiyelinin ölçümü, yük nötralizasyonunda koagülasyon ya da flokülasyon sürecinin etkili bir şekilde olup

olmadığının bir göstergesidir. Bu süreçlerin optimizasyonunda ve kontrolünde yardımcıdır ama yine de bu ölçüm jar testinin yerini almaz (Wang vd., 2005).



Şekil 3.13. Zeta potansiyometre.

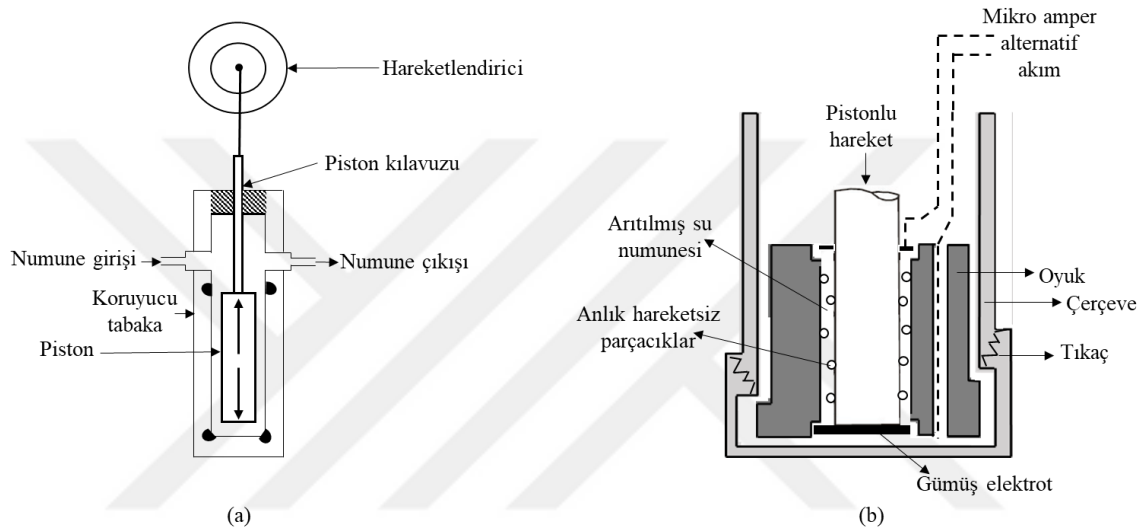
3.7.3. Akış akım dedektörü

30 yılı aşkın süredir atık su tesislerinde akım monitörleri başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Akışlı akım dedektörü, alkalilik, bulanıklık, pH, kimyasal dozajlar gibi akış akımını okumasını nasıl etkilediğini görmeleri için iyi bir araçtır. Öte yandan kullanılan jar testleri zaman aldıklarından ve kullanıcıların görsel gözlemlerindeki farklılıklarından dolayı dezavantaja sahiptir. Akışlı akım monitörü bir yük değerlendirme aracıdır. Değerlendirilen yük, incelenmekte olan numunedeki net iyonik ve kolloid yüzey yüküdür. Akışlı akım monitörü uygun şekilde kurulup, flokülasyon ve koagülasyon süreçlerinde optimizasyonu sağlansa bile zeta potansiyometre ve jar testi her zaman vazgeçilmez olacaktır (Gheraout vd., 2015). Birçok araştırmacıya göre akışlı akım dedektörünün diğer bir dizi faydaları vardır (Sibiya, 2014):

- Nihai suyun yüksek kalitesini korur.
- Çöktürücü ajanın güvenilirliğini sağlar ve dozajını otomatikleştirir.
- Dozlama kimyasal kullanımını azaltır.

- Su kimyasındaki değışiklikleri kaydeder.

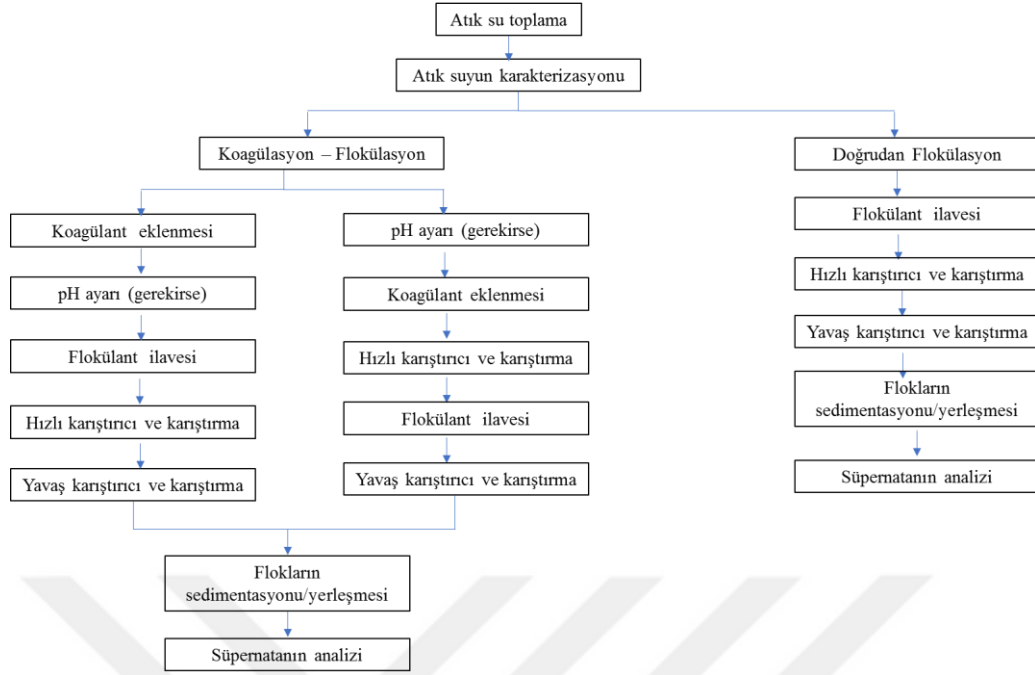
Sensör ve bir sinyal işlemciden oluşan akış akım dedektöründe sensör odası, bir giriş ve çıkışa sahip bir birimdir. Bu birimin içinden dakikada 1-3 litre hızla akan parçacıkları içeren test numunesi geçer. Haznenin içinde hareketli piston bulunur ve buna ait şema Şekil 3.14.a’da verilmiştir. Şekil 3.14.b ise akış akım dedektöründeki sensörün elektrotlarının konumudur (Sibiya, 2014).



Şekil 3.14. a) Akış akım dedektörü hareketli piston, b) Dedektördeki sensörün elektrotları.

3.8. Flokülasyon ve Kogaülasyonun Karşılaştırılması

Koagülasyon süreci çoğu makalede de yayınlandığı gibi çoğunlukla flokülasyon ile birlikte kullanılmaktadır. Flokülasyon çoğunlukla gıda, kâğıt, kâğıt hamuru gibi yüksek konsantrasyonda askıda katı madde içeren atık sularda sınırlıdır. Bu nedenle koagülasyon-flokülasyon işlemi hem organik hem de inorganik atık sularda kullanılabilirdi için endüstride tercih edilmektedir. Sonuç olarak her arıtma işleminin kendine göre artıları ve eksileri vardır. Atık suyun türü hangi prosesin kullanılacağını belirlemektedir. Doğrudan flokülasyonun az uygulamalarına rağmen, daha basit proses, daha az çamur üretimi, daha az kimyasal kullanımı gibi avantajlarından dolayı birçok araştırmacı tarafından flokülasyon sürecinin keşfedilmeye değer olduğu düşünülmektedir. Şekil 3.15’te doğrudan flokülasyonun ve koagülasyon-flokülasyon sürecinin genel bir işleyiş şeması verilmiştir (Lee vd., 2014).



Şekil 3.15. Koagülasyon ve flokülasyon hibrit kullanımı ile direkt flokülasyon prosesi için genel prosedürler.

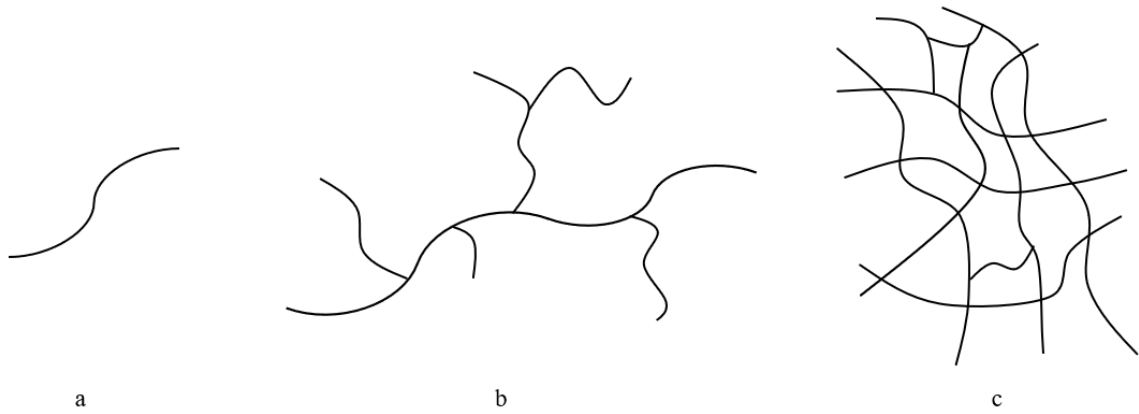
Flokülasyon ile koagülasyon kıyaslandığında polimer kullanılarak yapılan flokülasyonun daha geniş bir çerçevede birçok farklı malzemedeki çalışması bir avantaj olarak çıkmaktadır. Ayrıca flokülasyon sonucu elde edilen topaklar, polimerik flokülasyon ajanlarının çalışma mekanizması itibarı ile daha efektif olması nedeni ile daha iridir. Koagülasyon ise özellikle yüzey yükünün nötrleştirilmesi ve askıdaki küçük partiküllerin giderilmesinde etkilidir. Ancak son yıllarda koagülasyon ve flokülasyon hibrit olarak beraber kullanılmaktadır.

4. POLİMER KİMYASI

Polimer kelimesi etimolojik olarak Yunanca poly ve meros kelimelerinin birleşiminden türetilmiştir. Poly çok ve mer ise parça, kısım anlamlarına gelmektedir. Benzer şekilde monomer kavramı Yunanca mono ve meros kelimelerinin birleşiminden meydana gelmektedir. Burada mono tek ya da bir anlamında kullanılmaktadır (Himenez, 1984). Kimyasal olarak polimer, monomerdeki atomların ya da atom gruplarının birbirine kovalent bağlar ile bağlanarak tekrar eden bir yapıda oluşturduğu büyük moleküller olarak tanımlanabilir. En basit anlamı ile çok sayıda tekrar eden monomerlerden oluşmuş bir makromoleküldür. Polimer kimyasında polimer ve makromolekül kavramları birbirinin yerine kullanılabilir. Makromoleküller, monomerlerin birbirine kimyasal reaksiyonlar sonucu bağlanması ile oluşur ve bu reaksiyon sonucu gerçekleşen prosese polimerizasyon denilmektedir (Young ve Lovell, 1991). Monomerin kendisi zincirin bir halkasına benzetilirse, monomerlerin bir araya gelmesi ile oluşan yapı da genellikle zincire benzetilmektedir. Bu nedenle polimerler genellikle polimer zinciri şeklinde de adlandırılmaktadır.

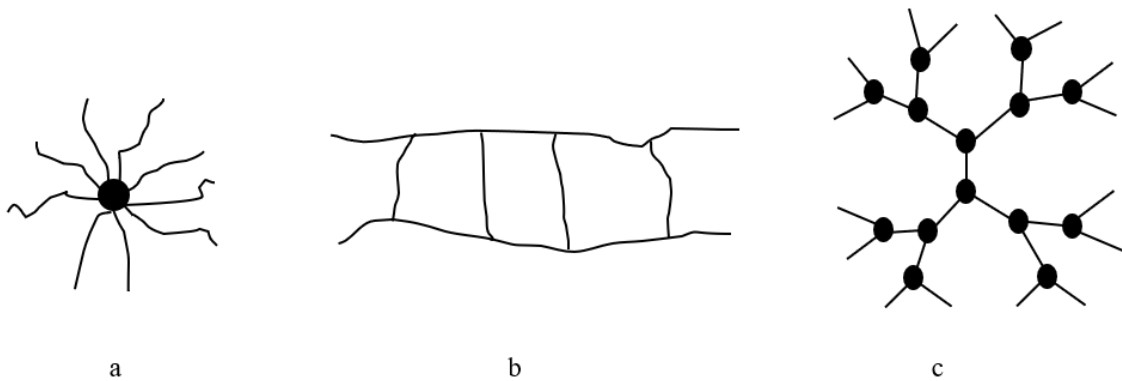
Polimerler zincirleri iskelet yapılarına göre doğrusal (lineer), dallanmış ya da çapraz bağlı olarak sınıflandırılabilir. Doğrusal polimerler başı ve sonu olan düz zincirler gibi gösterilebilir (Şekil 4.1.a). Doğrusal olmayan polimerler ise ya dallanmış ya da çapraz bağlı yapıda bulunmaktadırlar. Dallanmış polimerlerde ana zincir üzerinde kovalent bağlı olarak bağlanmış dal görünümünde ve çeşitli uzunluklarda zincirler yer almaktadır. Dallara bağlı küçük zincirler de olabilir. Bu dallanmalar aynı zamanda yan dallanmalar olarak da adlandırılabilir. Yan dalların ana zincire bağlandığı noktalar bağlanma noktası olarak isimlendirilmektedir ve dallanmış polimerler genellikle dalların büyüklüğüne ya da sayısına göre isimlendirilmektedir (Şekil 4.1.b). Çapraz bağlı polimerler ise üç boyutlu bir ağ yapı oluştururlar ve her bir ana zincir kovalent bağlar ile çeşitli bağlanma noktalarından birbiri ile kimyasal olarak bağlanır. Ara zincir ya da yan zincirler arasında da kimyasal bağlanma gözlenir ve böylece ağ yapı oluşur. Bu tarz polimerler çapraz bağlı polimerler olarak adlandırılmaktadır ve bağlanma yoğunluğu ya da bağlanma derecesine göre karakterize edilirler (Şekil 4.1.c). Polimerin iskelet yapısındaki bu farklılıklar nihai özelliklerindeki büyük değişimlere neden olur. Örneğin doğrusal polietilenin erime noktası dallanmış

polietilen göre 20 °C daha fazladır. Çapraz bağlı polimerler ise doğrusal ya da dallanmış polimerlerden farklı olarak ısı ile eritilemezler ya da bir çözücü içinde çözünmezler. Sadece uygun çözücü içerisinde belli bir noktaya kadar şişerler. Çapraz bağlı polimerlerde çapraz bağ yoğunluğu malzemenin sertliği etkiler, düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip polimerler elastomer olarak adlandırılmaktadır ve bunlar bir ölçüde esnektirler (Young ve Lovell, 1991).



Şekil 4.1. Polimerlerin iskelet yapılarına göre sınıfları a. Doğrusal polimerler b. Dallanmış polimerler c. Çapraz bağlı polimerler.

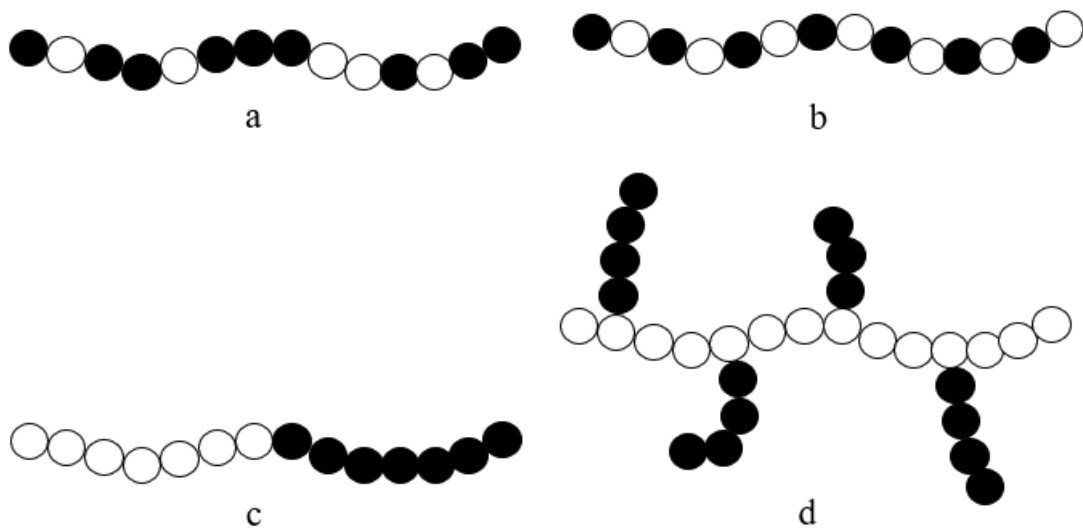
Bu iskelet yapıları haricinde anormal yapıda polimer tipleri de bulunmaktadır. Örneğin bir merkeze bağlı bir ya da daha fazla polimerden oluşan yıldız polimerler (Şekil 4.2.a) olduğu gibi iki ana zincirin belli noktalarda çapraz bağlanması ile oluşan ve merdiven görünümlü merdiven tipi polimerler (Şekil 4.2.b) ile yıldız polimerlerde olduğu gibi tek bir merkezden dallanmalar ile büyümüş dendrimer yapıdaki (Şekil 4.2.c) polimerler de bulunmaktadır (Stuart, 2003).



Şekil 4.2. Polimer iskelet yapıları: a) Yıldız, b) Merdiven, c) Dendrimer.

Polimerin tekrar eden birimi olan monomer sadece tek tip kimyasal yapıya sahipse başka bir deyişle polimer zinciri boyunca tekrar eden en küçük birim yani monomer tek bir formüle sahiptir. Bu tarz polimerlere homopolimer denilmektedir. Genellikle sembolik olarak -A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A- şeklinde ifade edilebilir. Böyle bir zincir sembolik olarak gösterimden görüleceği gibi sadece A monomerinden oluşmuştur. Polimer zinciri boyunca tekrar eden en küçük yapı olan monomer tipi birden fazla olduğu durumda oluşan polimere kopolimer denilmektedir. Sembolik olarak A-B-B-A-A-B-B-B-B-A-A-B-A-A-A şeklinde gösterilebilir. Böyle bir polimer de A ve B olmak üzere monomerlerin polimer zinciri boyunca rastgele dizilmesi ile iki farklı monomerden oluşmuştur (Chanda, 2013).

Kopolimerler ise kendi içinde rastgele, art arda, blok ve aşırı kopolimeri gibi farklı şekillerde sınıflandırılabilir. Rastgele kopolimerde monomerler birbirilerine belirli bir düzende bağlanmazlar, adından da anlaşılacağı üzere Şekil 4.3.a'da gösterildiği gibi rastgele bağlanırlar. Art arda kopolimerde ise monomerler polimer zinciri boyunca birbirini takip eden istatistiksel bir sıralamaya Şekil 4.3.b'de gösterildiği gibi kimyasal bağlanarak dizilirler. Blok kopolimerler ise iki homopolimerin birbirine blok şeklinde Şekil 4.3.c'de gösterildiği gibi bağlanması ile elde edilirler. Aşırı kopolimeri ise dallanmış polimerler gibi olup, ana zincirden farklı kimyasal yapıda ve düşük molekül ağırlığındaki kısa dalların ana zincire bağlanması ile Şekil 4.3.d'deki gibi oluşur (Fried, 1995; Young ve Lovell, 1991).

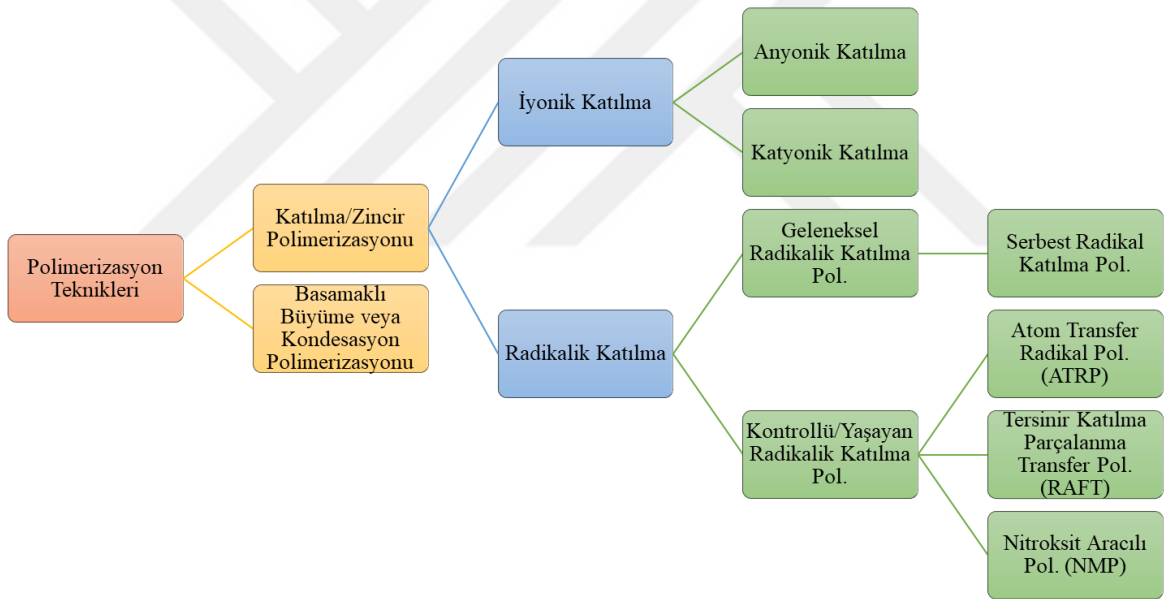


Şekil 4.3. Kopolimer yapıları: a) Rastgele kopolimer, b) Art arda kopolimer c) Blok kopolimer, d) Aşırı kopolimer.

Polimerlerin belirtilen yapısal sınıflandırılması dışında ısı karşısındaki davranışlarına göre termoplastik, termoset, elastomerler ya da kristalografik yapısına göre kristal, yarı kristal ya da amorf şeklinde de sınıflandırmak mümkündür. Termoplastik polimerler ısı ile şekil verilebilen doğrusal ya da dallanmış yapıdaki polimerler olup, termoset polimer ise yoğun oranda çapraz bağ içeren ve ısı ile şekillendirilemeyen polimerlerdir. Bu tarz polimerler ısı ile sadece proses aşamasında şekillendirilebilirler. Elastomerler de aslında çapraz bağlı polimerlerdir ancak çapraz bağ yoğunluğu termoset polimerlerden daha azdır. Belli bir kuvvet uygulandığında şekilde değiştirirler ve deforme etmeyen kuvvet ortadan kalktığında tekrar eski şekillerine dönebilirler. Genellikle kauçuksu yapı gösterirler. Kristal yapılarına göre sınıflandırılmaları incelendiğinde ısıtılmış bir polimer soğutulma sırasında zincirlerinin birbiri üzerinde belirli bir düzende paketlenmesi ya da dizilmesi ile düzenli bir yapı oluşturur ve bu tarz polimerler kristal yani düzenli bir yapıya sahiptir ve belirli bir erime sıcaklığı, T_m , vardır. Soğutma işlemi sırasında polimer zincirleri rastgele düzenlenmiş bir halde birbiri içine geçmiş bir konformasyonda düzenlenirse amorf bir yapıya sahip olur ve amorf polimerler olarak isimlendirilirler. Amorf polimerler ısıtıldıklarında belli bir sıcaklıkta camsı sert fazdan geçiş yaparak kauçuksu bir faza geçerek yumuşamaya başlarlar. Yumuşamanın başladığı bu sıcaklığa camsı geçiş sıcaklığı, T_g , denilmektedir ve bu sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda polimerler sert ve kırılgan olur. Yarı kristal polimerler ise bünyesinde hem kristal hem de amorf fazı birlikte içermektedirler (Young ve Lovell, 1991; Ebewe, 2000).

Polimerlerin şu ana kadar yapılan sınıflandırılmasının yanı sıra ısı, ışık, elektrik ya da manyetik alan ya da bir çözelti içindeki konsantrasyon değişimine cevap verme davranışına göre sınıflandırılması da mümkündür. Bunun yanı sıra mekanik özelliklerine göre düşük yoğunluklu, yüksek yoğunluklu, yüksek molekül ağırlıklı, ultra yüksek molekül ağırlıklı polimerler gibi çeşitli şekillerde de sınıflandırılabilirler. Bunun yanı sıra çözücü karşısındakine davranışına göre suda çözünen, organik çözücüde çözünen (solvent bazlı olarak da ifade edilmektedir) ya da hem suda hem solventte çözünen tipleri de olabilir. Polimerlerin sınıflandırılmasının kapsamı birçok özellikleri göz önüne alınarak sınıflandırma kapsamı daha fazla genişletilebilir ve polimerlerin davranışlarına göre sınıflama sayısı arttırılabilir. Polimerlerin bir başka sınıflandırma yöntemi ise polimerizasyon tipine göre ayrılmasıdır. Tezin kapsamı açısından bu sınıflandırmanın daha önemli olması nedeni ile bu başlıklar ayrı ayrı açıklanacaktır.

Polimerler sentez yöntemleri Şekil 4.4'te gösterildiği gibi Zincir Katılma ya da Zincir Büyüme Polimerizasyonu ve Basamaklı Büyüme/Kondesasyon Polimerizasyonu (BBP) olarak iki genel başlıkta toplanır. Zincir Katılma ise İyonik ve Radikalik Katılma olarak iki ayrı tekniğe ayrılır. Bunlardan geleneksel radikali katılma polimerleşmesi yaygın olarak kullanılan Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu (SRP) olup diğer radikalik katılma polimerizasyonu ise Kontrollü/Yaşayan Polimerizasyon (KYP) olarak sınıflandırılmaktadır. KYP ise kendi içinde İngilizcesi Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) olan Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu, İngilizcesi Reversible Addition Fragmentation Transfer (RAFT) olan Tersinir Katılma Parçalanma Transfer Polimerizasyonu, İngilizcesi Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) olan Nitroksit Aracılı Polimerizasyon olarak alt sınıflara ayrılabilir.



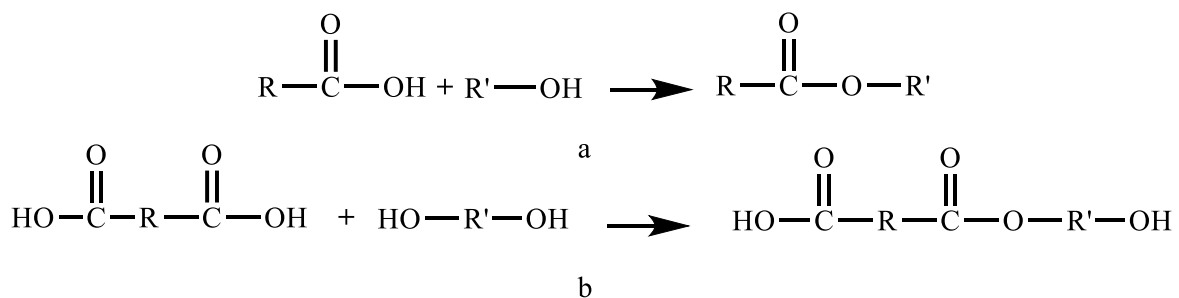
Şekil 4.4. Polimerlerin polimerizasyon yöntemlerine göre sınıflandırılması.

Polimerizasyon teknikleri arasında mevcut sınıflamada belirtilmeyen ancak Ziegler-Natta koordinasyon polimerizasyonu, halka açılması polimerleşmesi, grup transfer polimerizasyonu ve metatez polimerizasyonu gibi çok farklı tipte başka teknikler de mevcuttur (Young ve Lovell, 1991).

4.1. Fonksiyonelite

Polimerlerin sentezlendikten sonra çeşitli kimyasal reaksiyonlarla yapılarının değiştirilmesi için monomerlerinin ya da uç gruplarının uygun bir fonksiyonel grup taşıması gerekmektedir. En basit tanımı ile fonksiyonelite moleküldeki kimyasal reaksiyon verebilecek aktif gruplardır (Carraher, 2003).

Bir polimerdeki monomerin ya da molekülün fonksiyonel gruplara sahip olması polimerizasyon koşulları altında diğer moleküllere kimyasal olarak bağlamak için aktif bağlanma yerlerine sahip olması demektir. Bağlanma notalarının sayısı fonksiyonelite olarak isimlendirilebilir. Böyle moleküller eğer bir fonksiyonel grup içeriyorsa monofonksiyonel, iki fonksiyonel grup içeriyorsa bifonksiyonel veya üç veya daha fazla fonksiyonel grup içeriyorsa polifonksiyonel olarak sınıflandırılır. Örneğin esterleşme reaksiyonlarında monofonksiyonel bir karboksilik asit ile monofonksiyonel bir alkolün reaksiyonundan herhangi bir fonksiyonel gruba sahip olmayan Şekil 4.5.a'daki gibi ester elde edilir. Bifonksiyonel iki molekülün reaksiyonu sonucu her iki uç grubunda reaktif uç taşıyan bir molekül Şekil 4.5.b'deki gibi elde edilir (Ebewele, 2000). Fonksiyonel gruplar monomer ya da moleküllerin uç gruplarında olabileceği gibi yan grup olarak da bulunabilir.

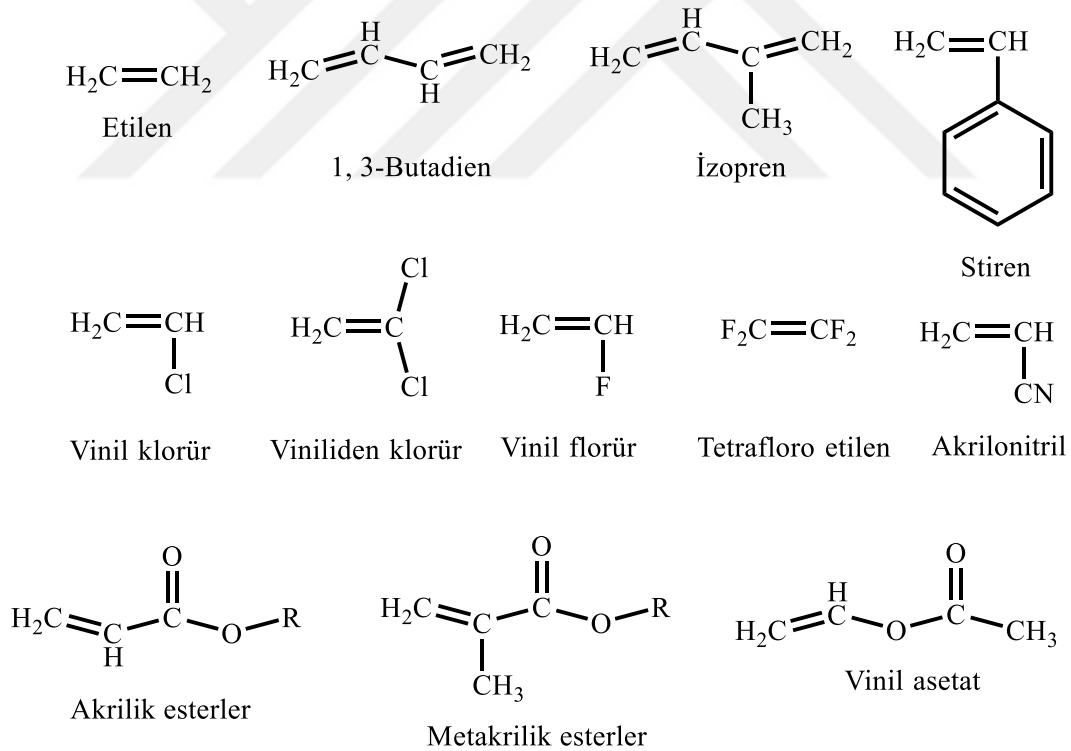


Şekil 4.5. a) Monofonksiyonel iki molekülün reaksiyonu, b) Bifonksiyonel iki molekülün reaksiyonu.

Fonksiyonel gruplar kullanılarak polimerlerin dallandırılması, çapraz bağlanması mümkün olabileceği gibi aşırı kopolimeri sentezi ya da merdiven tipi polimerlerin sentezinde de kullanılabilir. Fonksiyonel gruplara sahip sentezlenmiş bir polimerin tekrar bir reaksiyona sokulara fonksiyonel gruplarına yeni moleküller ya da polimerler takılması ile postmodifikasyon işlemi gerçekleştirilir. Polimerlerin modifiye edilmesinde fonksiyonel gruplar bu nedenle oldukça önemli yer tutmaktadır.

4.2. Serbest Radikal Katılma Polimerleşmesi (SRP)

SRP aynı zamanda zincir büyüme ya da radikalik katılma polimerizasyonu gibi farklı isimlerle de adlandırılabilir. SRP'nin gerçekleşmesi için reaksiyon ortamında bulunan monomerin doymamış olması başka bir deyişle en az bir adet π -bağı içermesi gerekmektedir. Bu tarz monomerler vinil monomerler olarak adlandırılmaktadır. Bu monomerlerin yan gruplarına göre aldıkları isimler farklılaşmaktadır. SRP'de en çok kullanılan monomerlerin kimyasal formülleri ve isimleri Şekil 4.6'da belirtilmiştir (Ebewe, 2000). Bir başlatıcının radikallere ayrılması ile reaksiyon ortamında oluşan radikaller monomere atak ederek ilk aktif grubu oluşturur. Ortamda meydana gelen tek elektron taşıyan aktif radikaller monomerlere hızla saldırarak reaksiyonun ilerlemesine ve polimerleşmesinin gerçekleşmesini sağlar. Böylece reaksiyon sonlanana kadar aktif uç, zincir sonuna transfer gerçekleşerek her defasında yeniden oluşur (Young ve Lovell, 1991).



Şekil 4.6. SRP'de en çok kullanılan vinil monomer tipleri.

SRP reaksiyonunun yapısının anlaşılması için başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere çeşitli basamaklarının ayrı ayrı incelenmesi gerekmektedir. Başlama adımı başlatıcı tarafından eşleşmemiş tek elektron ile ilk reaktif uç ya da aktif merkez oluşmaktadır. Büyüme adımı aktif uç monomerler ile reaksiyona girer ve oluşan yeni

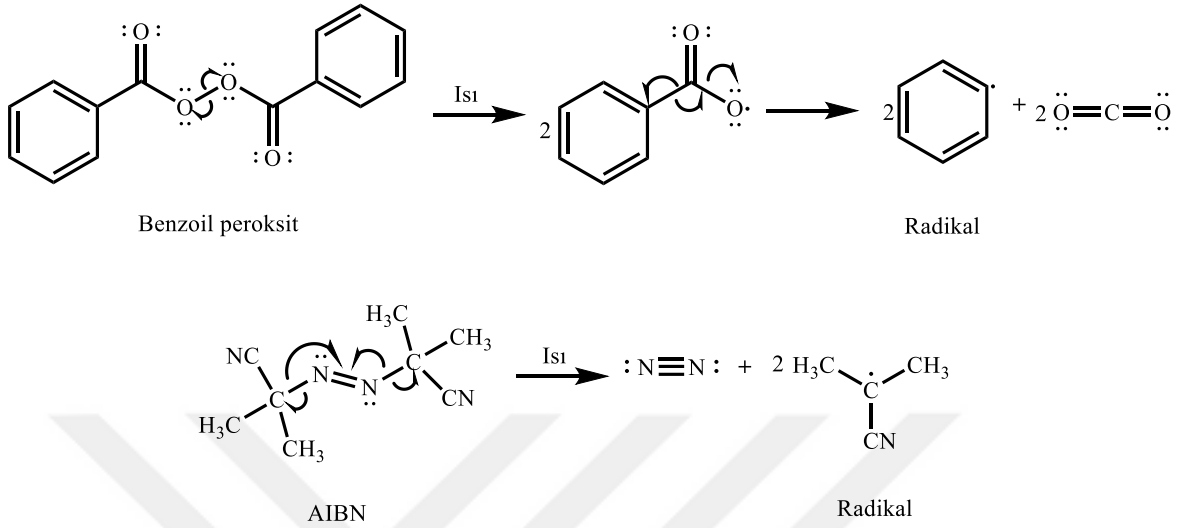
aktif uç zincir sonuna transfer edilir. Sonlanma adımıyla ise polimerin aktif merkezi, yani radikal uç bir başka molekül ile reaksiyona girerek kovalent bağı oluşturur ve reaksiyon biter. Büyüme adımıyla aynı zamanda zincir transfer reaksiyonları da gerçekleşebilir. Zincir transfer reaksiyonlarında radikal uç bir başka molekül ya da polimer zinciri ile reaksiyona girer ancak aktif merkez kalmaya devam eder, bu nedenle de polimerleşme durmaz. Molekül ile reaksiyona girdiğinde yeni bir zincir büyümeye devam ederken polimer ile reaksiyona girmesi durumunda ise dallanma gözlenir (Peacock ve Calhoun, 2006).

Başlama: SRP'nin ilk basamağı başlatıcının ısı veya fotokimyasal dekompozisyon sonucu uç grubunda tek elektron taşıyan serbest radikallerin oluşmasıdır. Bu aşamada oluşan ilk radikaller aktif merkez olarak da adlandırılmaktadır ve başlama adımı radikalik uç grubun elde edildiği basamağı kapsamaktadır. Bu basamakta önce başlatıcıdan serbest radikaller oluşur ve bu radikaller monomer ile reaksiyona girerek monomerik aktif ucu oluşturur (Young ve Lovell, 1991). Başlatıcılar genellikle organik peroksitler, hidroperoksitler, azo ve diazo bileşiklerinden oluşmaktadır. Bu bileşiklerin kovalent bağları ısı ya da fotokimyasal enerji altında homolitik olarak bozunur ve radikaller oluştururlar (Ebewele, 2000; Young ve Lovell, 1991). SRP'de yaygın olarak kullanılan başlatıcılar ile uygun çözücü içindeki sıcaklıklara bağlı olarak yarı ömürleri için gerekli süreler Çizelge 4.1'de belirtilmiştir.

Çizelge 4.1. Genel olarak kullanılan serbest radikal başlatıcıları (Davis, 2004).

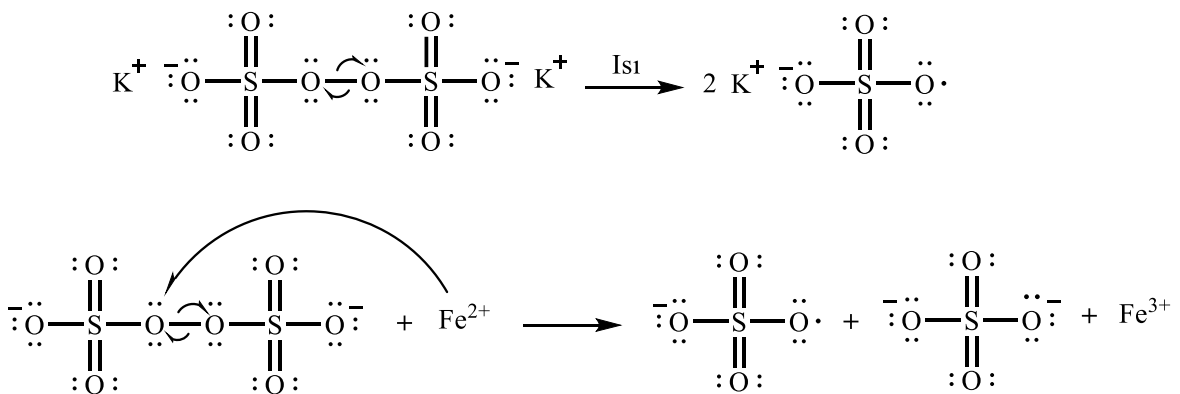
Termal Başlatıcılar	Solvent	Sıcaklık (°C)	t _{1/2} (saat)
2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN)	Benzen	50	87,52
		70	6,02
		100	0,13
Benzoil peroksit	Benzen	60	96,27
		78	8,37
		100	0,39
Tersiyer-Butil peroksit	Benzen	80	2468,47
		100	218,80
		130	6,42
Dodekanol (laurol) peroksit	Benzen	40	392,94
		60	20,93
		85	0,51
Potasyum persülfat	Su	80	2,79
	0,1 M NaOH	50	202,67
		60	60,17
		80	2,09
		90	0,55

Isı ya da fotokimyasal olarak dekompoze olan başlatıcılardan benzoil peroksit ve 2,2'-Azobisisobutironitril için reaksiyon mekanizmaları Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Sırası ile benzoil peroksit ve AIBN radikal oluşumu reaksiyon mekanizması.

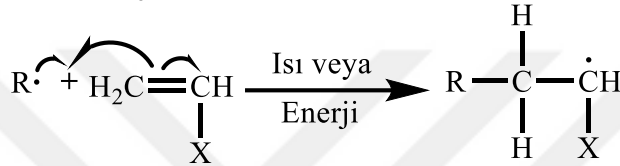
Serbest radikalleri elde etmenin bir başka yolu ise kovalent bağın yüksek enerjili bir ışıma ile ya da yükseltgenme-indirgenme (redoks) tepkimeleri ile homolitik olarak ayrılması sonucu elde edilir. Bazı peroksit bazlı bileşiklerin sulu çözeltileri de redoks tepkimeleri ile serbest radikaller üretebilirler. Şekil 4.8'de potasyum persülfatın ısı ile ve Fe^{2+} iyonları varlığında redoks tepkimesi ile radikal oluşum mekanizmaları gösterilmiştir (Ebewe, 2000).



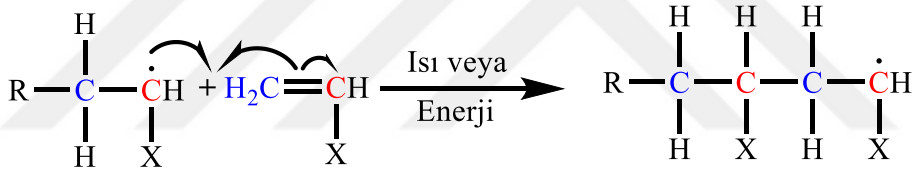
Şekil 4.8. Potasyum persülfatın radikal oluşum mekanizması.

Polimerleşme aşamasının başlama adımında radikalik aktif merkez oluşmuş ve bu aktif merkez bir sonraki adımda π -bağ içeren vinil monomerine atak ederek yeni aktif merkezler oluşturacaktır. Bu aşamanın devamı büyüme adımdır.

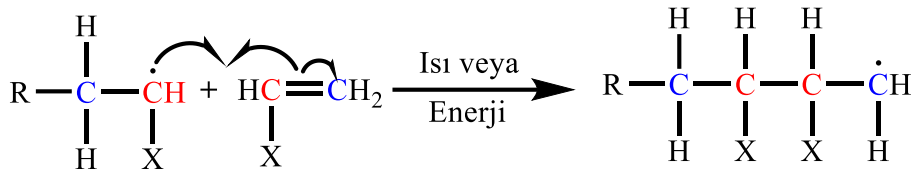
Büyüme: Büyüme adımı monomerlerin birbiri ardına hızlıca eklenerek bir polimer zinciri oluşturmalarını ve aktif merkezin sürekli transferini kapsamaktadır. Bu aşamada radikalik aktif merkez vinil monomeri ile reaksiyona girer. Bu aşamada iki farklı katılma reaksiyonu gerçekleşir; baş-kuyruk ve baş-baş katılması. Vinil monomerindeki yan grubun olduğu karbon atomu tarafı baş, diğer karbonun bulunduğu açık uç ise kuyruk olarak adlandırılmaktadır (Şekil 4.9). Sterik ve elektronik etki gibi nedenlerle baş-kuyruk katılması baş-baş katılmasına göre daha yüksek oranda gerçekleşir (Young ve Lovell, 1991).



Baş Kuyruk Katılması



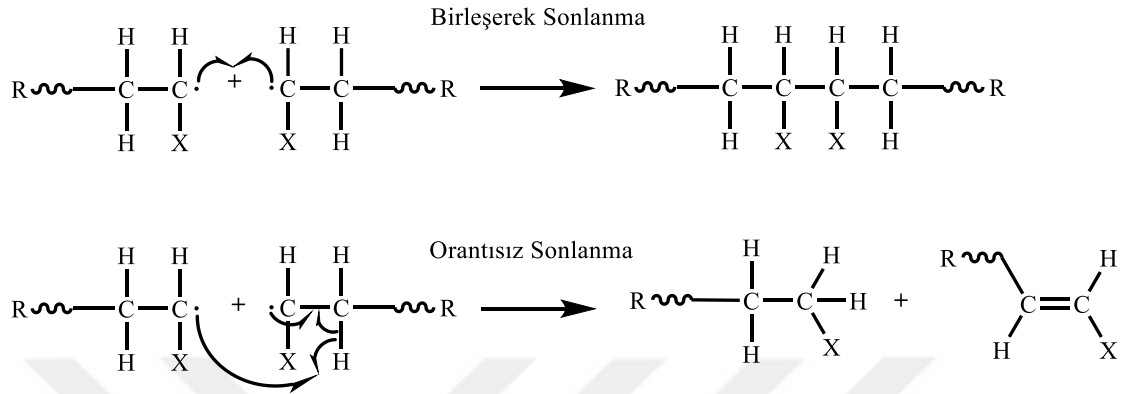
Baş Baş Katılması



Şekil 4.9. Baş-baş ve baş-kuyruk katılma mekanizmaları.

Sonlanma: Sonlanma reaksiyonlarında radikaller birbiri ile birleşerek polimerlerin aktif merkezleri ölür ve artık reaksiyon ilerleyemez. Teorik olarak monomerlerin ana polimer zincirine eklenmesi ile reaksiyon ortamındaki monomerler tüketilir ve radikalik aktif merkez ya birleşerek sonlanır ya da orantısız sonlanma reaksiyonlarından birini vererek sonlanacaktır (Şekil 4.10). Birleşerek sonlanmada polimerin aktif uçlu zincirleri birbirleri ile kovalent bağ oluşturarak reaksiyona girerek sonlanırlar. Orantısız sonlanma reaksiyonunda ise aktif polimer zincirlerinden bir uç doymuş yapıda kalırken diğer polimer zincirinin uç grubunda ise doymamış yapı oluşur (Ebewe, 2000). Genellikle monomer tipi ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak polimerleşme esnasında her iki reaksiyon da gerçekleşir. Örneğin

yapılan incelemelerde polistiren radikalleri sonlanma reaksiyonunu birleşerek sonlanma ile verdiği gözlenmişken özellikle 60 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda poli(metil metakrilat) zincir radikallerinin orantısız sonlanma ile sonlandığı gözlenmiştir (Young ve Lovell, 1991).



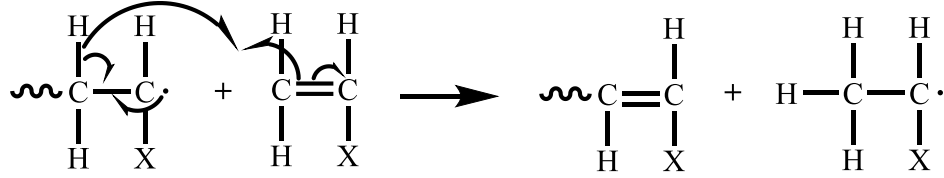
Şekil 4.10. Birleşerek ve orantısız sonlanma reaksiyon mekanizmaları.

Reaksiyon ortamında bulunan radikal uç taşıyan gerek polimer zincirleri gerekse ilk oluşan aktif merkezler oldukça reaktif olup ideal şartlarda yukarıda açıklandığı gibi reaksiyona girerler. Ancak gerçekleşen reaksiyonlarda yukarıdaki basamaklar ideal şekilde gerçekleşmeyebilir, çünkü reaksiyonu ortamı kontrolsüz olup zincir transfer olarak adlandırılan bazı yan reaksiyonlar gerçekleşir. Reaksiyon ortamının kontrolsüz olması nedeni ile farklı uzunlukta zincirler ve dolayısı ile farklı molekül ağırlığında polimerler elde edilir (Saçak, 1998).

Zincir transfer reaksiyonları: Zincir transfer reaksiyonlarında aktif merkez her zaman monomer ile reaksiyona girerek büyüme adımına devam etmeyebilir. Aktif merkez monomerden başka reaksiyon ortamındaki monomere, çözücü molekülüne, başlatıcıya, polimer zincirinin bir noktasına da transfer olabilir. Gerçekleşen zincir transfer reaksiyonlarında polimerin büyümesi sonlanabilir ancak aktif merkezin yok olması söz konusu değildir. Transfer sonucu oluşan aktif merkez yeni bir polimer zinciri geliştirebileceği gibi tekrar zincir transfer reaksiyonları da gerçekleşebilir. Bu nedenle SRP'de reaksiyon ortamı oldukça kontrolsüzdür ve farklı molekül ağırlığında ve uzunlukta polimer zincirleri gerçekleşmektedir (Saçak, 1998).

Monomere transfer: Büyüme adımındaki polimerin ucunda bulunan aktif zincir monomer ile büyüme adımında olduğundan farklı olarak reaksiyona girerek ölü bir polimer

zinciri haline geçerken monomerden oluşan yeni aktif uç bir başka polimerleşme başlatır (Himenez, 1984).



Şekil 4.11. Monomere transfer reaksiyon mekanizması.

Şekil 4.11’de reaksiyon mekanizması verilen monomere transfer reaksiyonu sonucunda polimerin aktif olan uç grubunda doymamış bir yapı oluşurken monomer ise radikalik aktif uç taşıyarak yeni bir polimer zincirinin büyümesini başlatır.

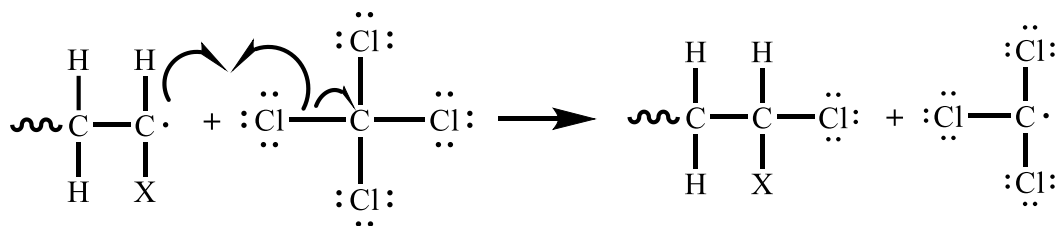
Başlatıcıya transfer: Organik peroksitlerin zincir transfer tepkimelerine genellikle daha yatkın oldukları raporlanmıştır (Saçak, 1998).



Şekil 4.12. Başlatıcıya transfer reaksiyon mekanizması.

Transfer reaksiyonu sonucu aktif polimer ucu başlatıcının radikalik bir ucu birleşirken başlatıcının diğer aktif ucu bir başka polimer zincirinin büyüme adımını başlatacaktır (Şekil 4.12).

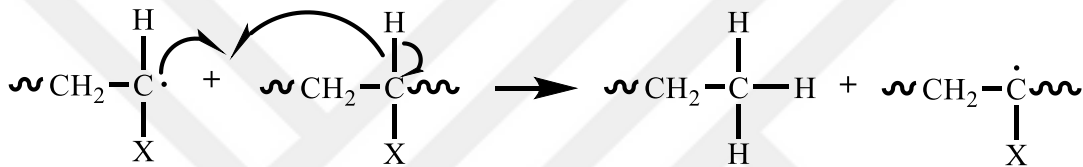
Çözücüye transfer: Çözücüye transfer dışındaki diğer reaksiyonlar genellikle ihmal edilebilecek kadar azdır ve genellikle polimer zincirinin büyümesini radikalik aktif merkezin kapanması nedeni ile doğrudan sonlandırırlar (Carraher, 2003).



Şekil 4.13. Çözücüye transfer reaksiyon mekanizması.

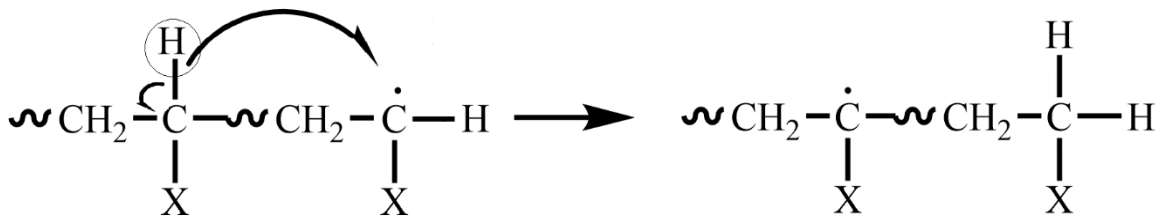
Çözücü molekülüne aktif merkezin transfer olması ile polimerleşmenin büyüme adımı ortamdaki monomerlerin katılma reaksiyonu ile ilerler (Şekil 4.13). SRP'de her çözücünün reaksiyon ortamındaki katılma reaksiyonu verme yetkinliği farklıdır (Carraher, 2003).

Polimere transfer: Genellikle kendini dallanma şeklinde gösteren bu tarz zincir transfer reaksiyonlarında polimerin aktif ucunun bir başka polimere aktarılması şeklinde gerçekleşir (Şekil 4.14). Polimer zincirlerin biri artık büyüyemezken, aktif merkez taşıyan yeni polimer zinciri reaksiyonun ana zincire bağlı şekilde devam etmesine neden olur ve bu şekilde polimerde dallı yapılar oluşur (Saçak, 1998; Carraher, 2003).



Şekil 4.14. Polimere transfer reaksiyon mekanizması.

Polimere zincir transfer reaksiyonları her zaman bir başka polimer zincirine transfer ile gerçekleşmez. Bazen polimerin kendi zinciri üzerinde bir başka aktif merkez oluşarak dallanmış polimer yapısı da elde edilebilir (Şekil 4.15). Böyle bir durumda örneğin polimerin ucunda olan aktif merkez, aynı polimer zinciri üzerinde bir başka noktaya transfer edilirken polimerleşme dallanma şeklinde yine aynı zincir üzerinden ilerlemiş olur (Saçak, 1998; Carraher, 2003).



Şekil 4.15. Zincir içi transfer reaksiyon mekanizması.

Bir polimer zinciri boyunca tekrar eden yinelenen birim sayısı o polimerin zincir uzunluğunu ve dolayısı ile polimerizasyon derecesini (DP) verir (Chanda, 2013). Belli uzunluktaki zincirlerin sayısının molekül ağırlıklarının toplamının zincir sayısına bölünmesi ya da bir başka deyişle polimerin toplam ağırlığının zincir sayısına bölünmesi ile sayıca

ortalama molekül ağırlığı (M_n) elde edilir. Polimer zincirindeki molekül sayısı kadar ağırlıkça fraksiyonlarının da alındığı molekül ağırlığı ise ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) olarak ifade edilir. Her iki molekül ağırlığında N_i , M_i molekül ağırlığına sahip zincir sayısını ifade etmektedir (Rudin ve Choi, 2013).

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad 4.1$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \quad 4.2$$

Bir polimerin SRP reaksiyonlarında gerçekleşen bu transfer reaksiyonları nedeni ile fazla sayıda farklı uzunluk ve molekül ağırlığında polimer zincirleri elde edilir. Polimer zincirlerinin ne kadar homojen dağıldığını ifade etmek için yani polimer zincirlerinin uzunluklarının heterojenitesine bakmak için dağılma endeksine (PDI, Polydispersity Index) bakılır. PDI ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının, sayıca ortalama molekül ağırlığına bölünmesi ile elde edilir (MacLean-Blevins, 2018).

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad 4.3$$

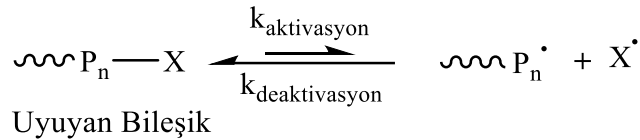
PDI molekül ağırlığı dağılımı genişliğinin bir göstergesi olup ne kadar büyükse molekül ağırlığı dağılımı o kadar geniştir. Yani farklı uzunlukta zincirlerin dağılımı söz konusudur. Kontrollü bir polimerleşme gerçekleşmesi durumunda ortalama zincir uzunlukları birbirine yakın olacağı için M_n ve M_w birbirine yakın olacaktır. Bunun bir sonucu olarak PDI oranı 1'e yaklaşacaktır. Bu nedenle kontrollü polimerizasyonda PDI genellikle 1,01-1,10 arasında değişirken, basamaklı büyüme polimerizasyonunda yaklaşık 2'ye kadar çıkmaktadır. Serbest radikal polimerleşme reaksiyonlarında ise 1,5-2,0 arasında değişmektedir (MacLean-Blevins, 2018).

SRP ortamının kontrolsüz olması ve aktif merkezlerin zincir transfer reaksiyonları ile aktarılması nedeni ile farklı uzunlukta ve molekül ağırlığında zincirler elde edilir ve bunun bir sonucu olarak PDI yüksek çıkar (Saçak, 1998).

4.3. Kontrollü/Yaşayan Polimerleşme (KYP)

Kontrollü polimerleşmenin temelinde hızla büyüyen serbest radikaller veya iyonlar ile uyuyan bileşikler arasında dinamik bir dengenin kurulmasına dayanır. Bu uyuyan zincirler örneğin ATRP’de alkil halojenür, RAFT polimerleşmesinde tioester ve NMP’de ise alkoksiaminlerdir. Kontrollü polimerleşmede serbest radikaller NMP için kendiliğinden olan termal bozunma sonucu, ATRP’de bir katalizör aracılığı ile gerçekleşirken RAFT polimerleşmesinde uyuyan türler ile dejeneratif olarak karşılıklı değişim şeklinde oluşurlar (Matyjaszewski ve Xia, 2001).

SRP’de büyüme adımıdaki serbest radikaller birleşerek sonlanma, orantısız sonlanma ya da zincir transfer reaksiyonları nedeni ile bimoleküler sonlanma yaşadığı için ömürleri oldukça kısadır. KYP’de ise oluşan serbest radikalın ömrü, büyüyen bir radikalın diğer radikal ile birleşmesindeki deaktivasyon hızı aktivasyon hızından daha fazla olduğu için Şekil 4.16’da gösterilen uyuyan türlerin oluşması ile kontrol edilmektedir. Bu şekilde büyüyen radikallerin sayısı azaltılarak, tersinir olmayan bimoleküler sonlanma reaksiyonlarının önüne geçilmiş olur ve zincirler kontrollü bir şekilde büyütülmüş olmaktadır. Böylece PDI değeri daha düşük, yani molekül ağırlığı dağılımı daha dar olan polimerler sentezlenebilmektedir (Chanda, 2013).



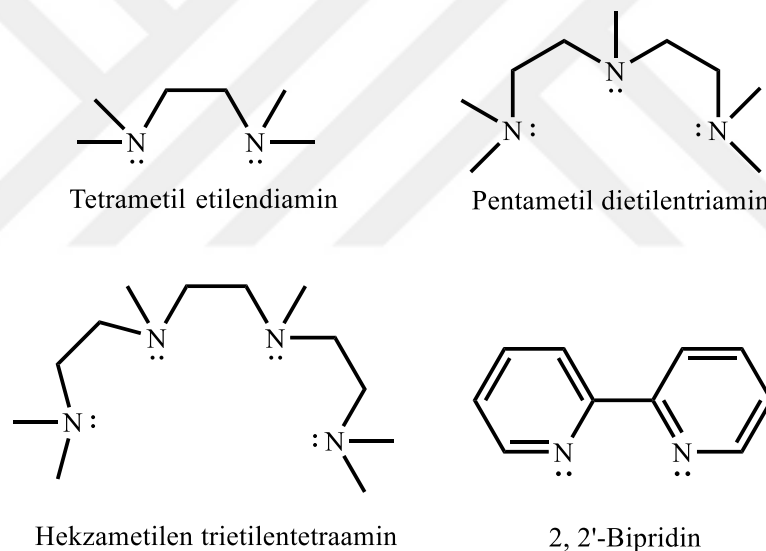
Şekil 4.16. KYP için reaksiyonun genel gösterimi.

4.3.1. Atom transfer radikal polimerleşme (ATRP)

Bu yöntemde radikaller ya da aktif türler bir geçiş metali ile uygun ligandın kompleksinin katalizörlüğünde tersinir redoks reaksiyonu sonucu metalin bir elektronunu vererek yükseltgenmesi ve uyuyan polimer zincirinden halojen atomunu çekmesi sonucu elde edilir. Bu esnada aktif merkezler monomer ile reaksiyona girer. Şekil 4.17’de bu esnada oluşan reaksiyon hızı k_{akt} ile gösterilmektedir. Monomer ile gerçekleşen büyüme reaksiyon mekanizması SRP ile aynı olup, reaksiyon hızı k_p ile gösterilmiştir. Tersinir reaksiyon hızı

Brom ile birlikte geçiş metali olarak rutenyum veya renyum kullanılmaktadır. Klor ve brom ile birlikte ise bakır (I) bileşiği (CuX) kullanılmaktadır. Geçiş metalleri uygun ligand ile organik faza taşınmaktadır. Geçiş metallerinin merkezi en az iki oksidasyon derecesine sahip olmalı, halojen atomuna karşı etkileşim kurabilmeli, uygun koordinasyon sayısına sahip olmalı ve son olarak ligand ile güçlü bir kompleks oluşturmalıdır. Bu kapsamda en çok kullanılan bakır ile birlikte demir, rutenyum, renyum, rodyum, nikel, paladyum ve bakır kullanılmaktadır (Matyjaszewski ve Xia, 2001).

Ligand olarak bakırlı katalizörler için amin bazlı ligandlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Fosfor bazlı ligandlar ise özellikle renyum, rutenyum, demir ve rodyum ile çalışmaktadır. Genelde kullanılan amin bazlı ligandlardan bazıları Şekil 4.19'da gösterilmiştir (Matyjaszewski ve Xia, 2001).



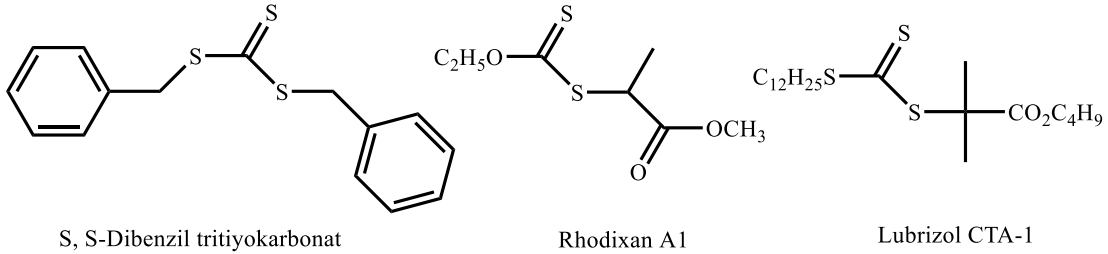
Şekil 4.19. ATRP'de yaygın olarak kullanılan ligandlardan bazı örnekler.

Bu polimerleşmede ise en çok kullanılan monomerler stirenler, metakrilatlar, metakrilamidler ve akrilonitrillerdir. Çözücü olarak benzen, toluen, anisol, difenil eter, etil asetat, aseton, dimetil formamid (DMF) ve su gibi birçok çözücü kullanılabilmektedir (Matyjaszewski ve Xia, 2001).

4.3.2. Tersinir katılma parçalanma transfer reaksiyonu (RAFT)

RAFT polimerleşmesinde genellikle bir başlatıcı ve uyuyan türlerin oluşması için tiyoester bileşikler kullanılmaktadır. RAFT genellikle Şekil 4.20'de gösterilen iki adımdan

RAFT ajanı olarak çok çeşitli sayıda kimyasal bileşikler mevcut olup bunlar sentezlenebileceği gibi ticari olarak da alınabilmektedir. Bunlardan kullanılan ajanlardan bazıları Şekil 4.21’de verilmiştir (Keddie vd., 2012).

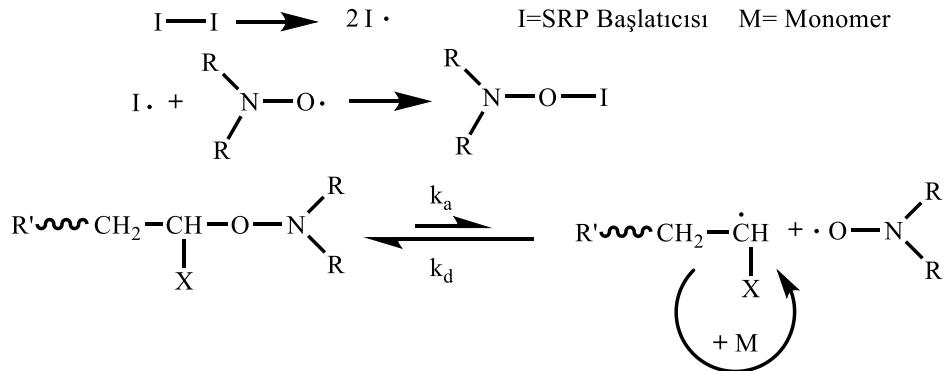


Şekil 4.21. RAFT ajanlarından bazılarının kimyasal yapıları.

RAFT polimerleşmesinin getirdiği bazı dezavantajlar da bulunmaktadır. Ditiyoesterlerin genellikle potansiyel olarak zehirli olmaları, görünür dalga boyundaki ışığı kuvvetli bir şekilde absorplamaları sonucu renklenmelere yol açmaları, kükürt içermesinden dolayı rahatsız edici bir koku yayması ve yüksek reaktiviteye sahip olması nedeni ile kimyasal proses gibi işlemlerde polimerik özelliklerin degradasyona bağlı olarak azalması gibi birçok sayıda sakıncalar içermektedir (Nguyen ve Vana, 2006).

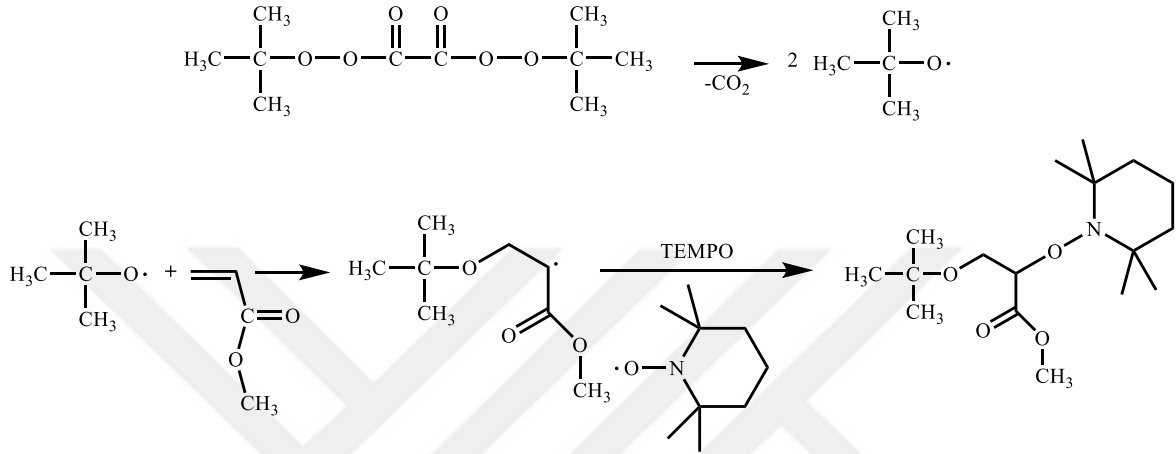
4.3.3. Nitroksit aracılı polimerizasyon (NMP)

NMP, büyüyen bir makroradikal ile kontrol ajanı olarak hareket eden nitroksit arasında tersinir bir reaksiyon sonlanma mekanizmasına dayanan bir sistemdir. Daha önce KYP’de anlatıldığı gibi bu sistemde de uyuyan zincirler ile aktif uç arasında tersinir reaksiyon ile Şekil 4.22’de gösterildiği gibi aktivasyon ve deaktivasyona dayanan bir denge vardır (Nicolas vd., 2013).



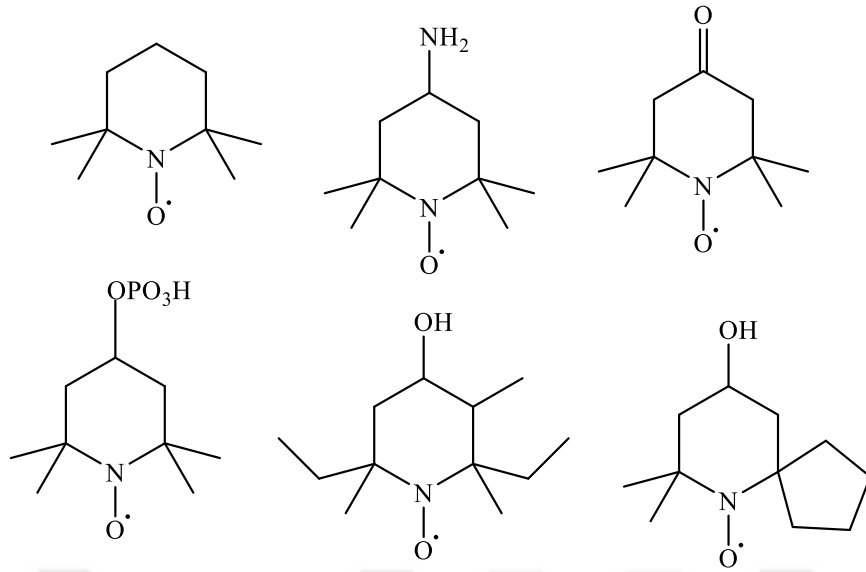
Şekil 4.22. Genel olarak NMP reaksiyon mekanizması.

Sistemde SRP’de kullanılan tiplerde olduğu gibi klasik başlatıcı kullanılır ve bu başlatıcı en yaygın olarak kullanılan ve bir nitroksit bileşiği olan ve kısaca TEMPO olarak ifade edilen 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi molekül reaksiyona girerek NMP sisteminin başlatıcısını oluşturmuş olur. Şekil 4.23’te NMP sistemine uygun bir başlatıcı örneği verilmiştir.



Şekil 4.23. NMP sistemine örnek bir reaksiyon şeması.

NMP sisteminde birçok farklı yapıda başlatıcı sentezlemek ya da modifiye etmek mümkündür. Ancak burada oluşturulan stratejide en önemli kısım nitroksitin stabilitesidir. Nitroksit radikallerinin kararlılığı π_{N-O} bağındaki üç elektronun, yani azot üzerindeki ortaklaşmamış iki elektron ile oksijen atomu üzerindeki tek ortaklaşmamış elektronun, delokalizasyonu sayesinde. Bu nedenle de nitroksit radikalleri termodinamik açıdan oldukça kararlı olup bu nedenle de dimerleşmezler. Şekil 4.24’te NMP’de kullanılan bazı nitroksit esaslı bileşikler gösterilmiştir. Ancak nitroksite kararlılığı azot atomuna bağlanacak gruptan ciddi şekilde etkilenir. Bu durumun bir sonucu olarak nitroksit radikallerinin stabilitesi termodinamik olarak artabilir ya da azalabilir, bu nedenle sentez mekanizmasının belirli bir kurgu ile yapılması gerekir (Nicolas vd., 2013)



Şekil 4.24. NMP'de kullanılan nitroksit esaslı bileşiklerden bazı örnekler.

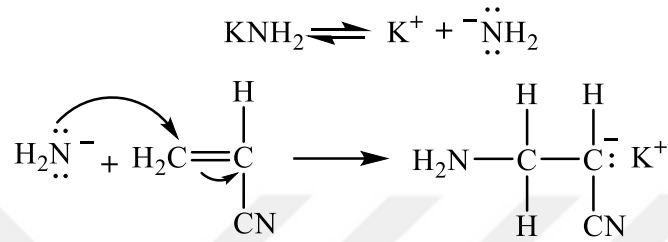
NMP sisteminde stiren ve türevleri, vinil pridinler, akrilik esterleri, akrilik asit ve akrilonitril, akrilamid, N ve N, N sübstitüye akrilamid türevleri ile izopren, butadien gibi konjüge dienler, metakrilik esterleri ve siklik keten asetalleri polimerleştirilebilir (Nicolas vd., 2013).

4.3.4. Anyonik polimerizasyon

İlk araştırmacılar amonyak çözeltisi içerisinde alkali metalleri başlatıcı olarak kullanırken 1940'lı yıllardan itibaren bu başlatıcılar n-butil lityum gibi alkali metallerle değiştirilmiştir. Bu polimerleşme tipinde elektron çekici gruplara sahip vinil monomerleri anyonik başlatıcılarla polimerleşirler. α karbonuna bağlı metil grubu elektron verici özelliğinden dolayı anyonik polimerleşme etkinliğini azaltırken elektron çekici olmasından dolayı α karbonuna bağlı klor atomları ise anyonik polimerizasyon etkinliğini artırır. Örneğin amid iyonunun başlatıcı olarak kullanıldığı sistemde monomerlerin reaktivlik sırası akrilonitril > metil metakrilat > stiren > butadien şeklinde sıralanır (Carraher, 2003).

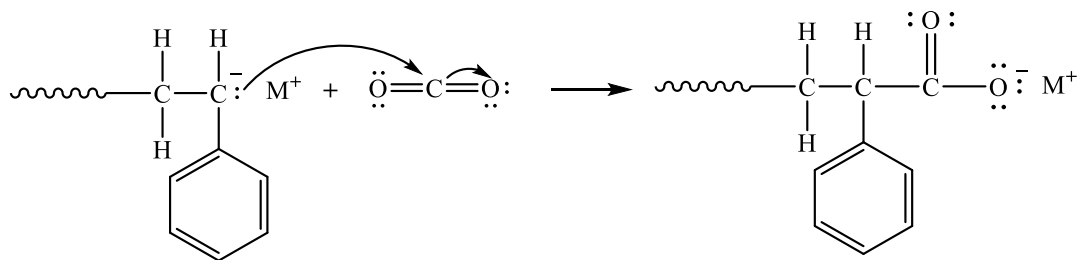
Bu polimerleşme tipinde büyümeyi sağlayan aktif merkez SRP'nin tersine anyonik karakterdedir. Anyonik bir başlatıcı vinil monomerine atak ettiğinde aktif merkezde anyonik karbon (karbanyon) oluşur. Bu polimerizasyon tipinde başlama, büyüme adımları ile zincir transfer reaksiyonları vardır ancak sonlanma gözlenmez. Başlatıcı olarak potasyum amit (KNH_2), alkali metaller, n-butil lityum, n-alkil lityum veya alkil magnezyum bromür gibi

Grignard bileşikleri kullanılmaktadır. Bunların haricinde akrilonitrilin polimerleşmesinde sadece metalik sodyum kullanılırken, stiren monomerinin polimerleşmesinde naftalin ve sodyum iyonu birlikte kullanılarak naftalinden radikal anyon üretilir. Böyle bir durumda hem anyonik hem de radikalik büyüme beklense de ağırlıklı olarak radikaller birleşerek bir dianyon oluşturur ve monomer anyonik polimerleşir. Anyonik polimerizasyon için örnek reaksiyon mekanizması Şekil 4.25'te akrilonitril için gösterilmiştir (Saçak, 1998).



Şekil 4.25. Anyonik polimerizasyon için başlama adımı ve reaksiyon mekanizması.

Büyüme adımında ortamdaki monomer tükenene kadar reaksiyon devam edecektir. Ortamdaki monomer tükenince reaksiyon bitmiş olur ve aktif uç sonlandırılmadığı müddetçe ortama aynı veya ikinci bir monomer ilavesi ile reaksiyon devam edebilir. Bu nedenle iyonik polimerizasyon da yaşayan polimerizasyon tiplerinden biri olarak da gösterilmektedir. Reaksiyonun sonlanması için ortama çok az miktarda su, alkol, karbon dioksit ve oksijen ilave edilmesi sonucu reaksiyon sonlanır. Ortama katılan bu maddelerle yine anyonik bir yapı oluşur ancak bu anyonlar polimerleşmeyi sürdürecektir kadar aktif değildirler. Bu nedenle reaksiyon sonlanır. Örneğin Şekil 4.26'da gösterildiği gibi stirenin anyonik polimerleşmesinde ortama karbon dioksit ilave edilmesi sonucu karboksi anyonu oluşarak reaksiyon sonlanır (Saçak, 1998).



Şekil 4.26. Polistirenin anyonik polimerleşme reaksiyonunun karbon dioksit ile sonlanma reaksiyonu.

Anyonik polimerizasyonun yaşayan polimerleşme şeklinde yürütülebilmesi için reaksiyon ortamının tüm safsızlıklardan arındırılmış olması gerekmektedir (Carraher, 2003; Saçak, 1998).

4.3.5. Katyonik polimerizasyon

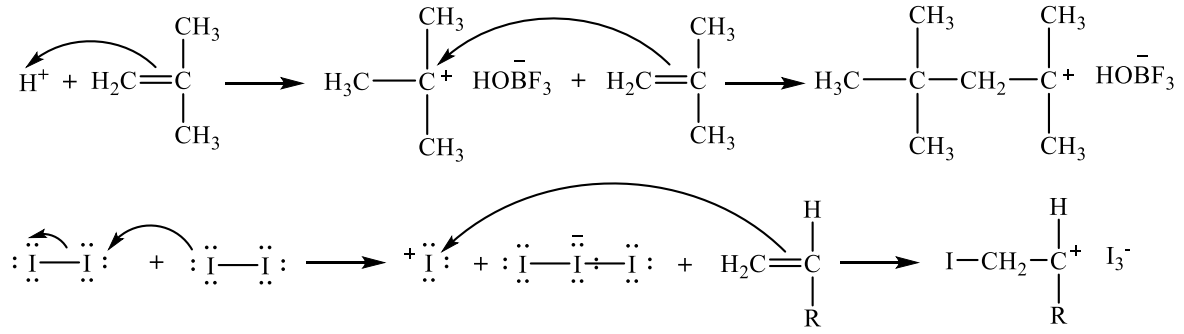
Anyonik polimerizasyonda anlatıldığı gibi katyonik polimerleşme sürecinde aktif merkez anyon değil katyon şeklindedir. Bu sistemde başlatıcı olarak AlCl_3 , BF_3 , BCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , iyodür gibi Lewis asitleri ile HCl , H_2SO_4 , HClO_4 gibi kuvvetli mineral asitlerinden yararlanılır. Şekil 4.27'deki gibi BF_3 Lewis asidi tek başına polimerizasyonu başlatamayacağında suda çözünür. Su, Lewis bazı şeklinde davranıp katyonik aktif merkezi oluşturacaktır ve oluşan H^+ reaksiyonu başlatır. (Saçak, 1998; Carraher, 2003).



Şekil 4.27. Örnek katyonik başlatıcı oluşumu.

İyonik polimerleşmenin başlaması için gereken aktivasyon enerjisinin düşük olması nedeni ile bu reaksiyonlar düşü sıcaklıklarda gerçekleşir. Oluşan katyonik grup, vinil monomerine saldırarak ilk katyonik aktif merkezi yani katyonik karbonu (karbokasyon) oluşturur. Anyonik polimerizasyonda açıklandığı gibi polimerleşmenin olması, yani büyüme adımının gerçekleşmesi karbokasyonun stabilitesine oldukça bağlıdır. Vinil monomerinde elektron verici grupların varlığı karbokasyon stabilitesini artırır ve polimerleşmeye olanak sağlar. İzobutilen, vinil eterler ve stiren bu teknik ile polimerleştirilebilir. Olefinde reaksiyon aktivitesi $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 > (\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2 > \text{CH}_2=\text{CH}_2$ şeklinde gerçekleşirken stirendeki fenil halkasına para pozisyonunda bağlı sübstitüe bileşikler için reaksiyon aktivite sırası ise $-\text{OCH}_3 > -\text{CH}_3 > -\text{H} > -\text{Cl}$ şeklindedir. Katyonik polimerizasyonda da transfer ve yeniden düzenlenme reaksiyonları olabilir (Carraher, 2003).

BF_3 Lewis asidinin suda çözünmesi sonucu oluşan H^+ vinil monomerine saldırarak reaksiyonu başlatacağı gibi iyodür de Şekil 4.28'de gösterildiği gibi oluşan reaksiyon sonucu açığa çıkan I^+ katyonik merkezi ile büyüme reaksiyonunu başlatır (Saçak, 1998).



Şekil 4.28. Katyonik polimerleşmede başlama adımına örnek iki farklı mekanizma.

Katyonik polimerizasyonda da reaksiyon ortamdaki monomer tükenene kadar devam eder. Yeteri kadar saflık sağlanması takdirinde yaşayan polimerizasyon gibi davranırlar. Katyonik polimerleşmede de zincir transfer reaksiyonları gerçekleşebilir ve aktif merkez transfer edilerek yeni karbokasyon üzerinden ya da molekül içi yeniden düzenlenme gerçekleştikten sonra oluşan karbokasyon ile polimerleşme devam eder. Reaksiyonun sonlanması için ortama trifloro asetik asit gibi anyonik karşı iyon eklenebileceği gibi anyonik polimerizasyonda olduğu gibi çok az su ya da alkol ilave edilerek de sonlandırılabilir (Saçak, 1998).

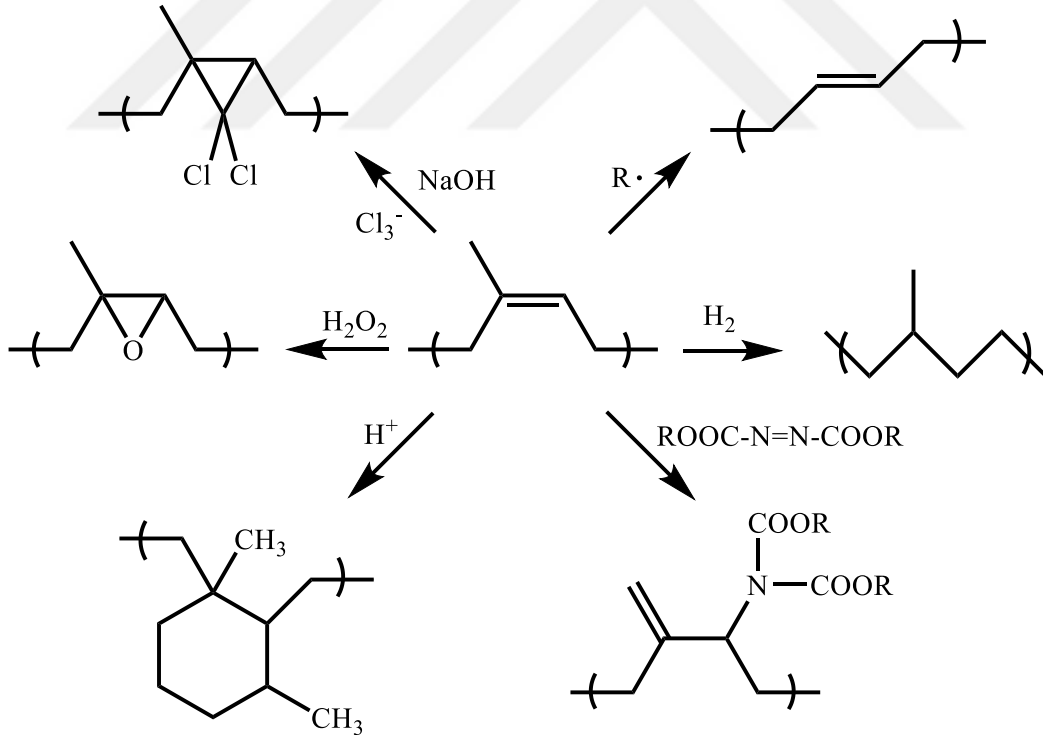
4.4. Polimerlerin Postmodifikasyonu

Fonksiyonel gruba sahip monomerlerin polimerleştirilmesi ile elde edilen fonksiyonel gruplara sahip polimer tekrar kimyasal reaksiyonlara sokularak modifiye edilebilirler. Genellikle fonksiyonel polimerler, ana polimer zincirine bağlı küçük yan gruplardır ve bir kimyasal ile etkileşerek reaksiyon verebilirler; yani reaktif yapılarıdır. Reaktif fonksiyonel gruplar aktif ester grupları, anhidrit, izosiyanat, epoksi, tiyol, Micheal tipi katılma reaksiyonu verebilen gruplar, halojenler, aktif aldehit ve ketonlardır (Gauthier vd., 2009).

En temel hali ile küçük organik moleküllere uygulanan her tür organik reaksiyon polimerlerin kimyasal olarak modifikasyonunda kullanılabilir. Kimyasal modifikasyonlar çözelti içinde, kütle halindeki polimere ya da yüzey modifikasyonu şeklinde uygulanabilir. Ancak küçük organik moleküllerin fonksiyonel olarak tek başlarına gösterdikleri reaktivite polimer zinciri üzerinde de aynı olabileceği gibi farklı da olabilir. Bu reaktivitenin etkinliğini aşağıdaki parametreler etkiler (Patii vd., 1998):

- Komşu grubun türüne bağlı etki
- Polimer iskeletinin konformasyonu ve tipi
- Polimer iskeletinin kristalinitesi ve morfolojisi
- Reaksiyona giren ve katalizör gibi kimyasalların çözünürlüğü veya karışabilirliği

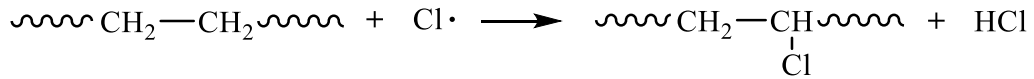
Örneğin polidienlerin çözelti içindeki kimyasal modifikasyonu sonucu izomeri oluşabileceği gibi baz katalizi ile triklorür iyonu varlığında siklik yan grup elde edilir. Hidrojen peroksit kullanımında epoksi yapı oluşurken hidronyum ya da proton iyonu varlığında siklik bir yapı oluşur. Doymamış yapılar olan alkenlerin doyurulmasında olduğu gibi hidrojen gazı varlığında doymuş bir polimerik iskelet elde edilebilir. Uygun bir kimyasal kullanıldığında enofil yapısı elde edilebilir. Bahsedilen olası reaksiyonların gösterimi Şekil 4.29'da gösterilmiştir. Polimerlerin bu şekilde modifikasyonu sonucunda genellikle camı geçiş sıcaklıkları (T_g) artarken bunun bir sonucu olarak hem fiziksel hem de mekanik özellikleri de değişecektir (Patii vd., 1998).



Şekil 4.29. Bir polidien polimerinin çeşitli postmodifikasyon reaksiyonları.

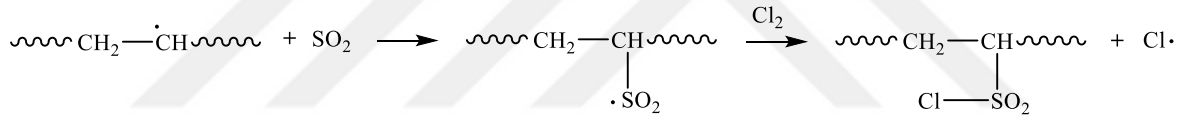
Hidrokarbon polimerler de kimyasal olarak modifiye edilebilir. Örneğin polietilenin ve polivinil klorürün su içindeki dispersiyonu ya da tetraklorometan içinde çözünmesi sonucu ana zinciri klorlanabilir. Bunun sonucunda klorlanmış polietilen elde edilir (Şekil

4.30). Ortamdaki klor radikalleri zincir üzerinde tekrar klorlama reaksiyonuna devam eder ve ana zincir üzerinde klor atomu arttıkça klorlanma hızı düşer. Klorlanmış polietilen genellikle polivinil klorürün içine katkı malzemesi olarak eklenir ve polivinil klorürün tokluğunun artmasına katkı sağlar. Polivinilklorürün klorlanması ise polimerin termal stabilitesini arttırır (Lazár vd., 1989).



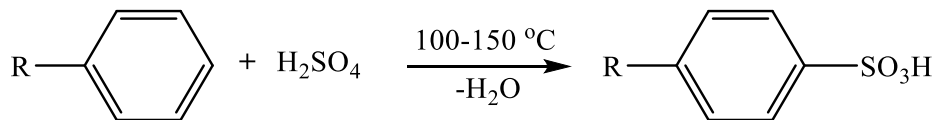
Şekil 4.30. Polietilenin klorlanması.

Polietilen gibi hidrokarbon zincir içeren polimerlerin bir başka postmodifikasyonu ise klorosülfolanmasıdır. Kükürt dioksit gazı varlığında klor gazı kullanıldığı zaman polietilen zinciri üzerinde Şekil 4.31’de gösterildiği gibi klorosülfo grupları oluşabilir. Bu postmodifikasyon ile polimerin yanıcılığı ve kristalinitesi azalırken kauçuksu davranışları ise değişime uğrar (Lazár vd., 1989).



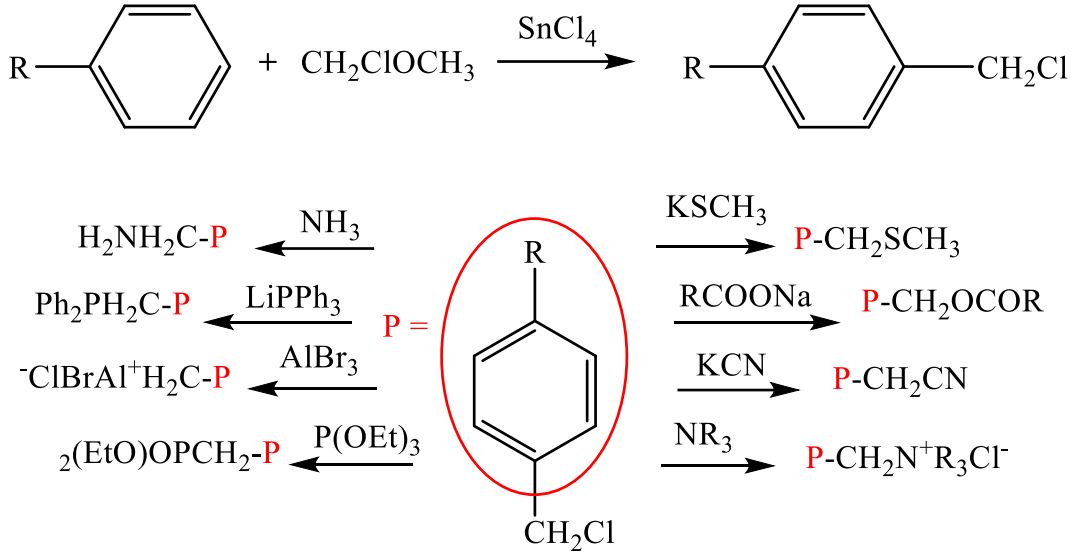
Şekil 4.31. Polietilenin kükürt dioksit ve klor gazı ile postmodifikasyonu.

Polistiren gibi uç grubunda fenil halkası taşıyan polimerler çeşitli postmodifikasyon reaksiyonlarına tabi tutulabilirler. Örneğin 100-150 °C’de derişik sülfat asidi ile para pozisyonunda sülfat grubu takılabilir (Şekil 4.32). Elde edilen sülfato grubu kullanılarak başka postmodifikasyon reaksiyonları uygulanabilir (Lazár vd., 1989).



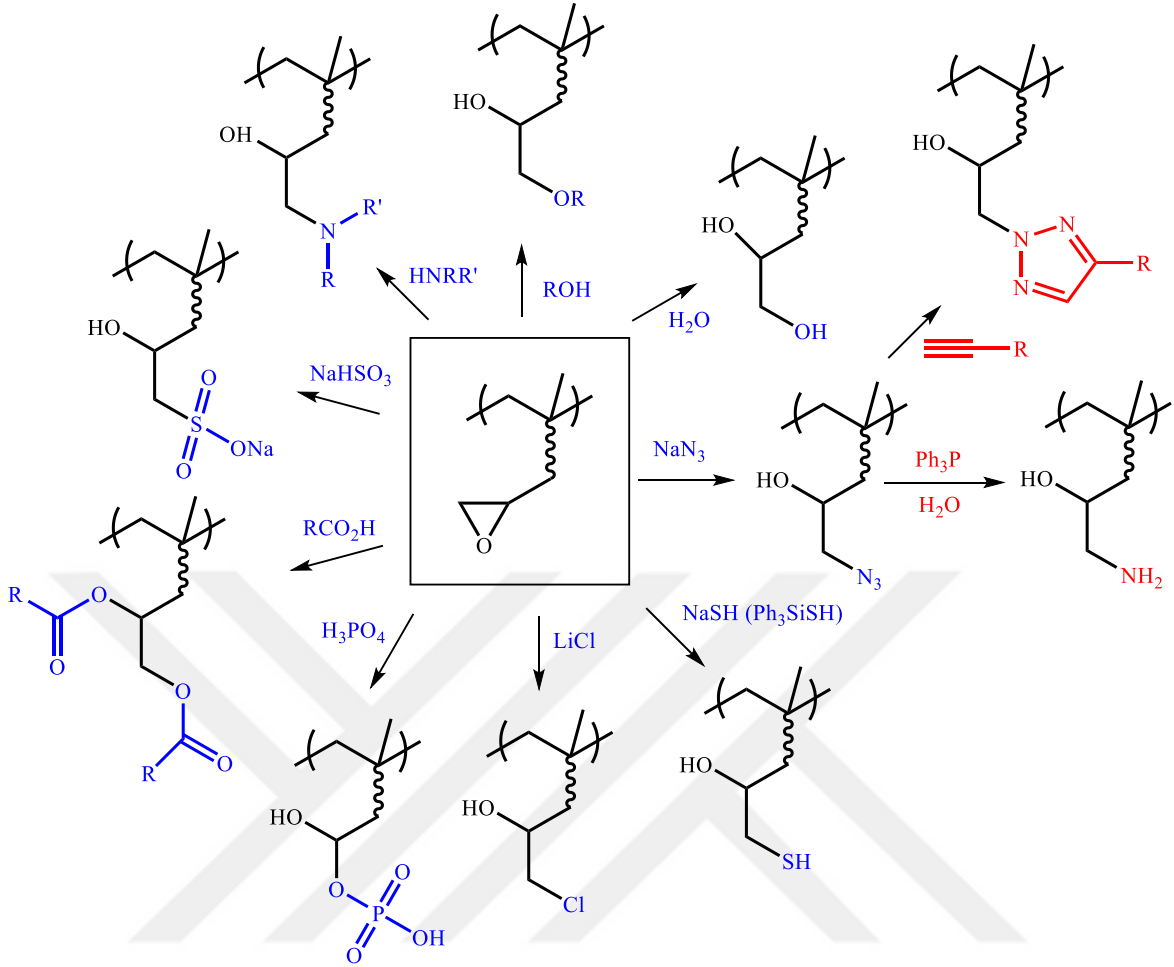
Şekil 4.32. Fenil grubunun sülfolanması.

Benzer şekilde klorometil metil eter bileşiği kullanılarak SnCl₄, ZnCl₂ veya bor triflorür katalizörlüğünde fenil grubunun para pozisyonuna klorometil grubu getirildikten sonra bu grubun Şekil 4.33’te gösterildiği gibi türevleri oluşturularak polimerin aktif fonksiyonel gruplar kazanması sağlanarak farklı özelliklere sahip birçok postmodifikasyonu çalışılabilir (Lazár vd., 1989).



Şekil 4.33. Fonksiyonel yapı oluşumu ve olası postmodifikasyon reaksiyonları.

Kimyasal olarak reaksiyona girebilecek yani reaktif grup taşıyan monomerlerin polimerleştirilmesi ile fonksiyonel polimerler elde edilmektedir. Polimerleşme esnasında inert olan bu gruplar polimer sentezlendikten sonra uygun kimyasal malzeme ile reaksiyona sokularak sonradan modifiye edilebilirler. Polimerleşme esnasında reaktif olan gruplar ise uygun kimyasallar kullanılarak koruyucu gruplar ile maskelenir ve inert hale getirilir. Polimer sentezlendikten sonra bu gruplar bazı kimyasal reaksiyonlar ile tekrar fonksiyonel yani reaktif gruplar şekline çevrilebilir. Bu proses postmodifikasyon olarak isimlendirilmektedir. Postmodifikasyon kapsamında halka açılması, ester gruplarının hidrolizi, tiol-en bazlı fonksiyonlanma, betaine çevrilme, kuaternize hale getirme, vb. birçok farklı teknik uygulanabilir. Literatürde postmodifikasyon çalışmalarında en çok kullanılan polimerlerden biri olan poli(glisidil metakrilat)ın fonksiyonel grubu olan epoksi halkasından birçok reaksiyon gerçekleştirilerek postmodifikasyon gerçekleştirilebilir. Bu reaksiyonlardan bazıları Şekil 4.34'te verilmiştir (Anonim, 2023).



Şekil 4.34. Poli(glisidil metakrilat) polimerinin postmodifikasyonunda kullanılabilecek bazı reaksiyonlar.

Postmodifikasyon sonrası elde edilen polimer doğrudan kullanılabileceği gibi bir başka sentez için öncül olarak kullanılabilir. Bu şekilde belirli bir monomerdan çıkılarak sentezlenen polimer belirli kimyasal özelliklere sahiptir. Polimerlere yapılan çeşitli postmodifikasyonlar ile sentezlenen yeni polimerin özellikleri de değiştirilerek çalışma yapılmak istenen son özelliğe göre polimerlerin kimyasal yapıları, hatta faz geçiş özellikleri gibi birçok özelliği değiştirilebilmektedir (Anonim, 2023).

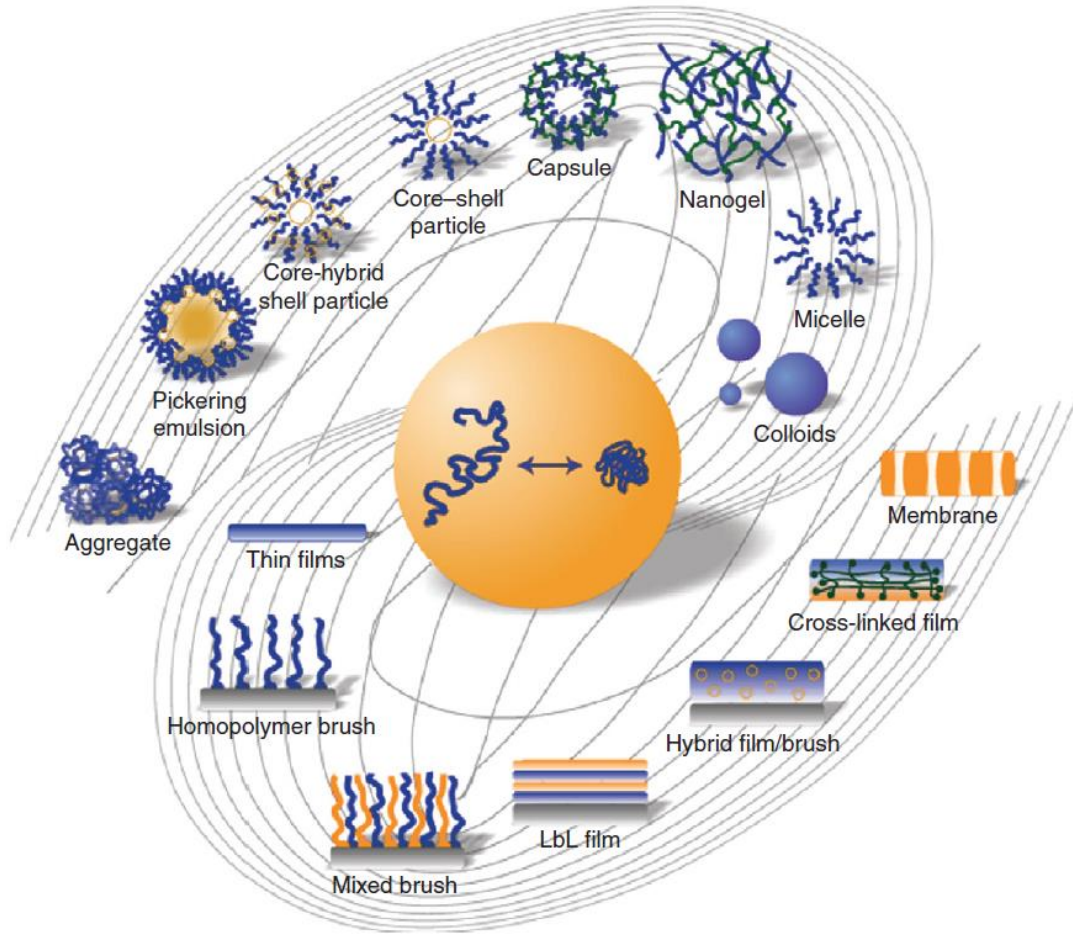
4.5. Akıllı Polimerler

Polimerler çeşitli modifikasyon reaksiyonları sonucunda çevrelerindeki bazı fiziksel etkilere karşı duyarlı hale gelebilmektedirler. Genellikle iç ve/veya dış kimyasal veya fiziksel uyarılara karşı yanıt verebilme yetenekleri nedeni ile bu polimerlere akıllı polimerler denilmektedir. Literatürde akıllı polimerlere (smart/intelligent polymers) aynı zamanda

uyarılara cevap veren anlamında stimuli responsive terimi ile polimerin pH, redoks, tuz, ışık, manyetik alan, elektrik alan ve sıcaklık gibi çevre değişimlerine bağlı tepki vermesi nedeni ile çevre duyarlı ya da hassas anlamına gelen environmental sensitive terimi de kullanılmaktadır. Polimerler tasarıma göre tek bir etkiye karşı duyarlı olabileceği gibi iki veya daha fazla etkiye karşı da duyarlı bir şekilde tasarlanabilir. İki farklı etkiye karşı cevap verebilen polimerlere iki duyarlı anlamına gelen dual responsive, birden fazla etkiye karşı cevap verebilen polimerlere ise çeşitli etkilere duyarlı anlamına gelen multiresponsive polimerler denilmektedir. Örneğin bir polimer sadece sıcaklık ya da pH duyarlı olabileceği gibi pH ve redoks, pH ve sıcaklık ya da manyetik ve sıcaklık duyarlı olarak tasarlanabilir. Bazı polimerler ise sıcaklık, pH ve redoks veya pH, redoks ve manyetik alan gibi üç ayrı etkiye de cevap verebilecek şekilde tasarlanabilmektedir (Makhlouf ve Abu-Thabit, 2018).

Bir etkiye maruz kalan polimerlerde yoğun ve kütleli haldeki malzeme boyut ve şeklindeki modifikasyon sayesinde moleküler ölçekte geçiş yapar. Böylece polimerin yanıt verme özelliği molekülün denge durumundan birinden diğerine geçişi şeklinde gerçekleşir. Kararlı konformasyonlar arasındaki geçiş çevresel etkiler ile gerçekleşir. Polimerin cevap verme özelliği nano ölçekte moleküler bağların yeniden düzenlenmesi ya da ayrılması, moleküler hareket, morfoloji değişimi vb. ile gerçekleşirken büyük ölçekte bu etkilerin bir ya da birkaçının sonucu renk değişimi, şekil değişimi veya fiziksel özelliklerde değişim gibi gözlenebilir etkilerle gerçekleşmektedir (Wei vd., 2017; Brighenti vd., 2020).

Akıllı polimer sistemleri sadece konformasyonel olarak değil aynı zamanda sentez sonucu oluşan yapıların büyüklüğüne ve tipine de bağlı olarak değişir. Şekil 4.35’de verildiği gibi çözeltide basit bir makromolekülden misel ya da vezikül yapıları oluşturan bir sisteme ya da çapraz bağlı kapsül ve polimerik jellere, nanojellere veya fırça tipte polimere kadar çeşitli yapılar oluşabilir (Matyjaszewski ve Möller, 2012).



Şekil 4.35. Akıllı polimerlerin bazı yapıları.

Akıllı polimerler polimer zincirine fonksiyonel monomerlerin eklenmesi ile ya da polimer zinciri üzerindeki monomerlerin fonksiyonel gruplarının postmodifikasyonu ile sentezlenirler. Bir polimerin uyarılara karşı etkinliği monomerin kimyasına bağlı olarak değişmekle birlikte polimer zinciri üzerindeki dağılımı ve konsantrasyonuna da bağlıdır. Bu nedenle polimer zincirinin dağılımının iyi bir şekilde yapılması önem taşımaktadır. Son yıllarda ATRP, NMP, RAFT, anyonik ve katyonik gibi yaşayan/canlı polimerizasyon tekniklerinin gelişmesi ile birlikte uyarılara duyarlı polimerlerin tasarımları da çeşitlenmiştir. Bu polimerizasyon teknikleri sayesinde çeşitli kopolimerler oluşturularak sadece tek değil iki veya daha fazla uyarılara cevap verebilen polimerler de tasarlanabilmektedir. Bu tarz polimerler literatürde çok farklı alanlarda çalışmalar içerse de yaygın olarak sensör, biyosensör, kontrollü ilaç salınımları, gen taşınımı, kozmetik, manyetik alan uygulamaları, kontrollü su salınımı gibi tarım işleri vb. birçok alanda da uygulamalara konu olmaktadır (Gao vd., 2017).

4.5.1. pH duyarlı polimerler

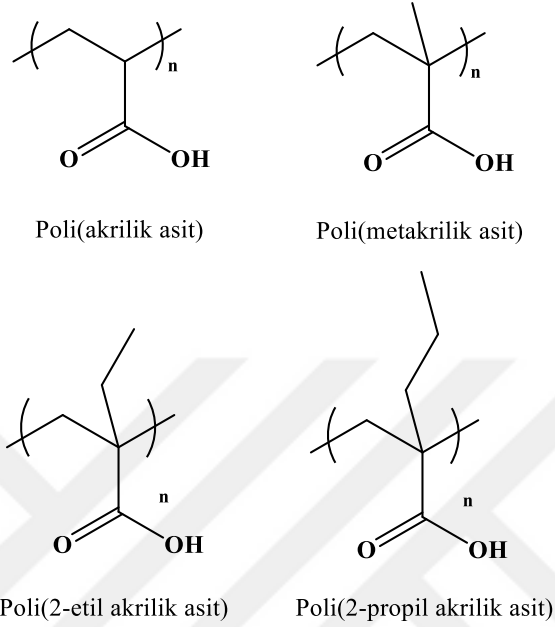
Polimer yapısı ve çözünürlüğü pH değişimlerine bağlı olarak değişen polimer pH duyarlı olarak adlandırılmaktadırlar. pH duyarlı polimerler çözeltideki hidronyum iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak proton alma ya da verme yolu ile iyonlaşma kabiliyetine sahip grupları içeren polimerlerdir. Bu grupların protonlanması ya da protonlarını kaybetmesi sonucunda reaktivitesinin değişimine bağlı olarak konformasyonel değişikliğe uğrarlar. Polimer zinciri üzerindeki yan gruplar genellikle zayıf Bronsted asit ya da bazları olup, protonlanması ya da protonlarını salmaları genellikle pH 4-8 aralığında gerçekleşir. Bu protonlanma veya proton salınması dengesi içindeki geçiş noktası pK_a değeri olarak adlandırılmaktadır. Eğer ilgili asit ya da bazın pH değeri pK_a değerine yaklaşırsa, iyonlaşma derecesi dramatik olarak değişecektir. Polimerlerin yüklü gruplarının sulu çözeltileri genellikle polielektrolitler olarak adlandırılmaktadır. Polimer zinciri boyunca yüklü partiküllerin varlığı konformasyonel değişimlere neden olur. Yüksüz makromolekül polimer zinciri veya hidrofobik grupların etkileşimi nedeni ile konformasyonel değişikliğe giderek çökecektir. Polimer zincirinde yüklü grupların varlığı elektrostatik itme kuvvetleri ve hidrasyon prosesine bağlı olarak zincirlerin açık halde durmasına neden olacaktır, yani polimer çözünecektir (Matyjaszewski ve Möller, 2012).

Genellikle polimer ana zincirine bağlı karboksil, piridin, sülfonik, fosfat ve tersiyer amin grupları içeren polimerler pH duyarlı polimerlerdir. pH duyarlı polimerler de kendi içlerinde asidik pH duyarlı ve bazik pH duyarlı polimerler olmak üzere iki gruba ayrılırlar (Kocak vd., 2017).

4.5.1.1. Asidik pH duyarlı polimerler

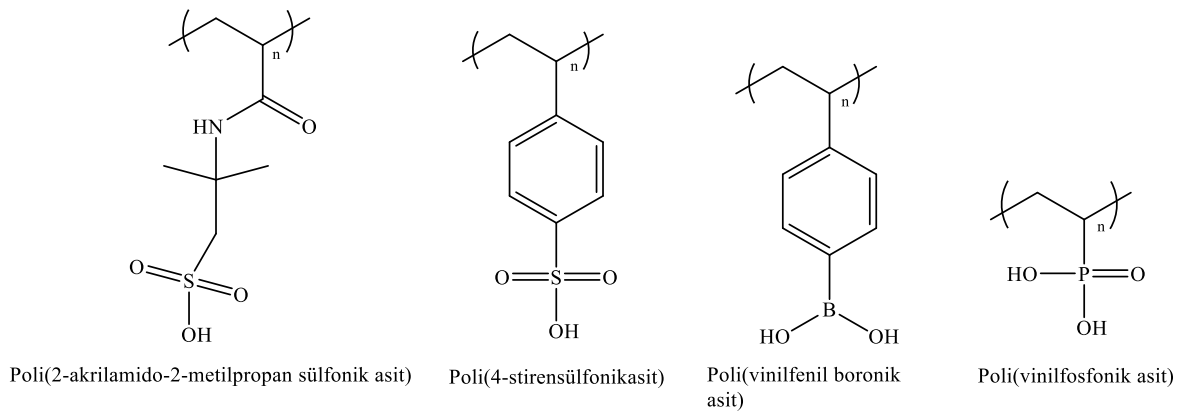
Zayıf asidik karakterdeki karboksilik asit grupları yüksek pH değerlerinde protonlarını kaybederler ve anyonik bir polielektrolit oluştururlar. Bu durumun tersinde ise düşük pH değerlerinde protonlanmış halde olacaklarından yüksüz bir şekilde kalırlar, yani hidrofobik etkileşimler etkindir. Genellikle bu polimer tipinin karboksilik asit gruplarının pK_a değerleri 5-6 arasında değişmektedir (Kocak vd., 2017; (Matyjaszewski ve Möller, 2012).

Poli(akrilik asit), poli(metakrilik asit), poli(2-etil akrilik asit) ve poli(2-propil akrilik asit) polimerleri yaygın olarak kullanılan asidik pH duyarlı polimerlerdir ve bunların kimyasal yapıları Şekil 4.36’da verilmiştir.



Şekil 4.36. Asidik pH duyarlı bazı polimerler ve kimyasal yapıları.

Karboksilik asit içeren polimerlerin yanı sıra poli(4-stirensülfonik asit) ve poli(2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit) gibi sülfonik asit grupları içeren pH duyarlı polimerler de vardır. Ayrıca hidrojenlerin sentezinde kullanılan ve fosfonik asit taşıyan gruplara sahip polimerler ile kendini onaran jeller ve glukoz sensörleri gibi uygulamalarda kullanılmak üzere tasarlanan boronik asit içeren pH duyarlı polimer tipleri de yer almaktadır. Bu polimerlerden bazılarının kimyasal yapıları Şekil 4.37’de verilmiştir (Kocak vd., 2017).

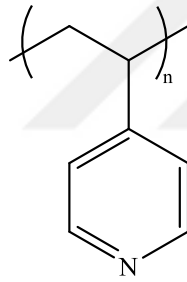


Şekil 4.37. Asidik pH duyarlı polimerlerden sülfonik, boronik ve fosfonik asit içeren polimerlerden bazıları.

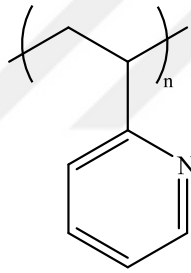
Asidik pH duyarlı bu polimerlerden özellikle sülfonik asit grubu içeren monomerlerden sentezlenen hidrojellerin $pH > pK_a$ olduğunda iyi şişme davranışı gösterdiği bilinmektedir (Kocak vd., 2017).

4.5.1.2. Bazik pH duyarlı polimerler

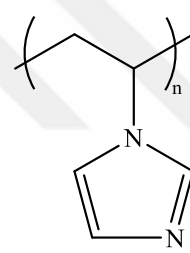
Bu tip polimerler genellikle ana zincire bağlı yan gruplarında primer, sekonder ya da tersiyer amin grupları içerirler ve düşük pH değerlerinde proton alarak pozitif yüklü hale gelip, polielektrolit davranışa geçerler. Yüksek pH değerlerinde ise amin grupları protonlarını kaybederek tekrar nötr hale geçer ve yüksek oranda hidrofobik etkileşimler baskın hale gelir. Genellikle poli[2-N-(dimetilamino)etil metakrilat], poli[2-N-(dietilamino)etil metakrilat], poli(4-vinil piridin), poli(2-vinil piridin) ve poli(vinil imidazol) yaygın olarak kullanılan pH duyarlı bazik polimerlerdir. Bunların kimyasal yapıları Şekil 4.38’de verilmiştir (Matyjaszewski ve Möller, 2012).



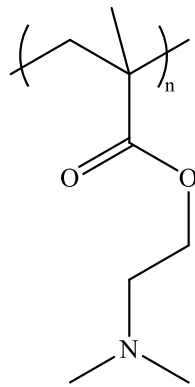
Poli(4-vinil piridin)



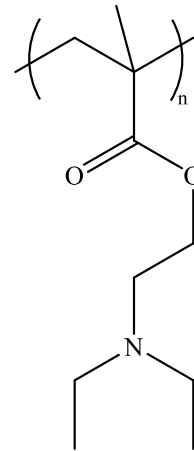
Poli(2-vinil piridin)



Poli(vinil imidazol)



Poli[2-N-(dimetilamino)etil metakrilat]



Poli[2-N-(dietilamino)etil metakrilat]

Şekil 4.38. Bazik pH duyarlı polimerlerden bazılarının kimyasal yapıları.

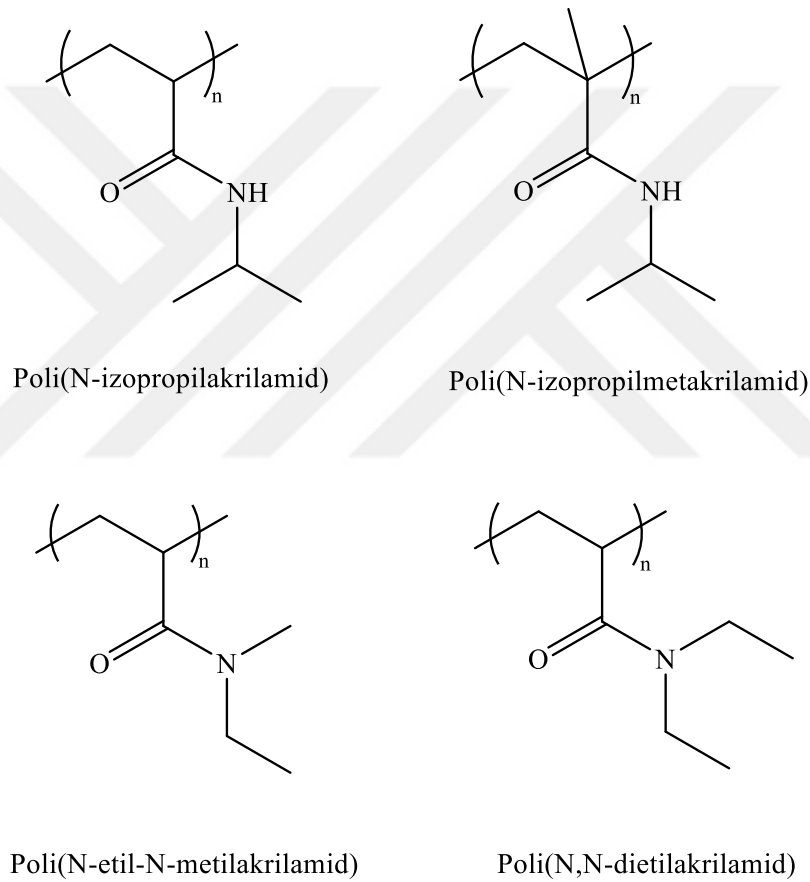
Poli[2-N-(dimetilamino)etil metakrilat] polimeri poli[2-N-(dietilamino)etil metakrilat] polimerine göre daha uzun hidrofobik alkil grubu içerir. Bu nedenle de yüksek pH değerlerinde güçlü hidrofobik etkileşimler yapar ve $pH > 7,5$ değerinde protonlarını kaybetmesi nedeni ile çöker. Poli[2-N-(dimetilamino)etil metakrilat] polimerinin sadece pH duyarlı değil aynı zamanda sıcaklık duyarlı özellik de gösterdiği literatürde raporlanmıştır (Matyjaszewski ve Möller, 2012).

4.5.2. Sıcaklığa duyarlı polimerler

Akıllı polimer sistemleri içinde uyarılara cevap veren polimerlerden en çok sıcaklığa duyarlı polimerler tercih edilmektedir. Çünkü sıcaklık bileşenini kontrol etmek ve değiştirmek kolaydır. Su içinde çözülmüş akıllı bir polimer ya da suda şişmiş bir polimer jel düşünüldüğünde biri kritik sıcaklık diğeri de hacimsel faz değişimi olmak üzere iki kritik parametreden bahsedilebilir. Tam olarak bu noktalarda çözeltinin tipine bağlı olarak polimer ve çözücü arasında sürekli ya da kesikli olarak bir faz değişimi gerçekleşir. Bunun bir sonucu olarak polimerce ve çözücü bakımından zengin faz oluşumu gözlenir. Bu olayın gerçekleştiği sıcaklık, kritik sıcaklığın üzerinde ise alt kritik çözelti sıcaklığı (LCST) olarak adlandırılır ve faz ayrımı oluşur. Eğer faz ayrımının gözlemlendiği sıcaklık, kritik sıcaklığın altında gerçekleşirse bu da üst kritik çözelti sıcaklığı (UCST) kavramları ile ifade edilir (Matyjaszewski ve Möller, 2012).

Sıcaklığa duyarlı polimerler UCST değerinin üzerindeki sıcaklıklarda ve LCST değerinin altındaki sıcaklık değerlerinde çözünür halde bulunurlar. Bu sıcaklıklar dışındaki durumlarda polimerin davranışını zincirdeki spesifik birimlerinin su ile etkileşimi belirler ki bu etkileşimler polimer-çözücü hidrojen bağı ile polimer-polimer üzerindeki hidrofobik (su sevmeyen) ve hidrofilik (su seven) arasındaki keskin bir dengeye bağlıdır. Bununla birlikte polimer zinciri üzerindeki birimlerin hidrofilik ve hidrofobik kısımlarının arasındaki dengeyi basitçe analiz ederek LCST değerini öngörmek basit değildir. Çünkü LCST değeri aynı zamanda moleküler ağırlık, polimerin zincir konformasyonu, uç grup, komşu bloklar ve blok kopolimerlerde olduğu gibi etkileşime giren muhtemel moleküller, konsantrasyon, bazı tuzların ilave ya da varlığı ve diğer katkı malzemeleri gibi birçok parametreden etkilenmektedir (Strandman ve Zhu, 2015).

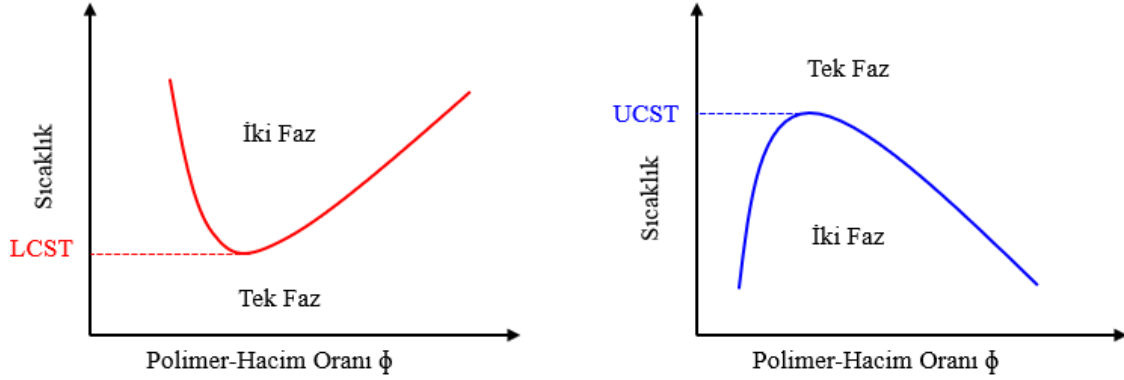
Sıcaklığa duyarlı polimerlerden en yaygın olarak kullanılanlardan bazılarının kimyasal yapıları Şekil 4.39’da verilmiştir. Bu polimerlerden poli(N-izopropilakrilamid)’in LCST değeri 32-34 °C arasında gözlenmekle birlikte yaygın olarak birçok literatür çalışmasına da konu olmuştur. Özellikle vücut sıcaklığında çalışması nedeni ile kontrollü ilaç salınımında yoğun olarak kullanılmakla birlikte son dönemlerde katı-sıvı fazların ayrımında (O’Shea vd., 2011) veya mineral proseslerinde cevher zenginleştirme için flotasyon ajanı ve katı toplama gibi uygulamalarda da çalışmalara konu olmaktadır (Franks vd., 2009).



Şekil 4.39. Sıcaklığa duyarlı polimerlerden bazılarının kimyasal yapıları.

Sıcaklığa duyarlı polimerlerde LCST değerinin altındaki sıcaklıklarda polimer çözeltisi berraktır ve polimer zinciri çözücü içinde homojen bir şekilde dağılmıştır ancak Şekil 4.40’ta gösterildiği gibi LCST sıcaklığına yaklaştıkça polimer çözeltisi bulanıklaşmaya başlar ve LCST sıcaklığının üzerinde çöker. Tam bu nokta bulutlanma noktası (Cloud point) olarak da adlandırılmaktadır. Bu açıklamanın tersi ise UCST sıcaklığı için geçerlidir, UCST sıcaklığının üzerinde homojen görünen çözelti kritik sıcaklığa

yaklaştıkça bulanıklaşmaya başlar ve kritik sıcaklık geçilince çökme gözlenir. Bulanıklaşmanın başladığı ilk sıcaklık bulutlanma noktasıdır (Ward ve Georgion, 2011).



Şekil 4.40. LCST ve UCST noktalarında polimer davranışı.

Polimerlerin kritik sıcaklık değerinin altında ya da üstünde çökmesinin nedeni enerji olarak daha tercih edilir olmasıdır. LCST üstündeki sıcaklıklarda çökme gözlenmesinin sebebi için Gibbs eşitliği göz önüne alındığında $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, sıcaklık artışı entropi değişimine bağlı gerçekleşir ve bu nedenle çökme gözlenir. Bu proseste yürütücü kuvvet suyun entropisindeki değişimdir çünkü polimer sulu çözeltideki çözücü molekülleri ile etkileşimde olmadığı zaman daha düzensizdir ve entropisi fazladır. Polimer-polimer etkileşimi ve çözücü-çözücü etkileşimleri nedeni ile hidrofobik etkileşimler baskın gelerek çökme gözlenir. Buna karşın LCST altındaki sıcaklıklarda ise yürütücü kuvvet entalpidir (Ward ve Georgion, 2011).

4.5.3. Manyetik alan duyarlı polimerler

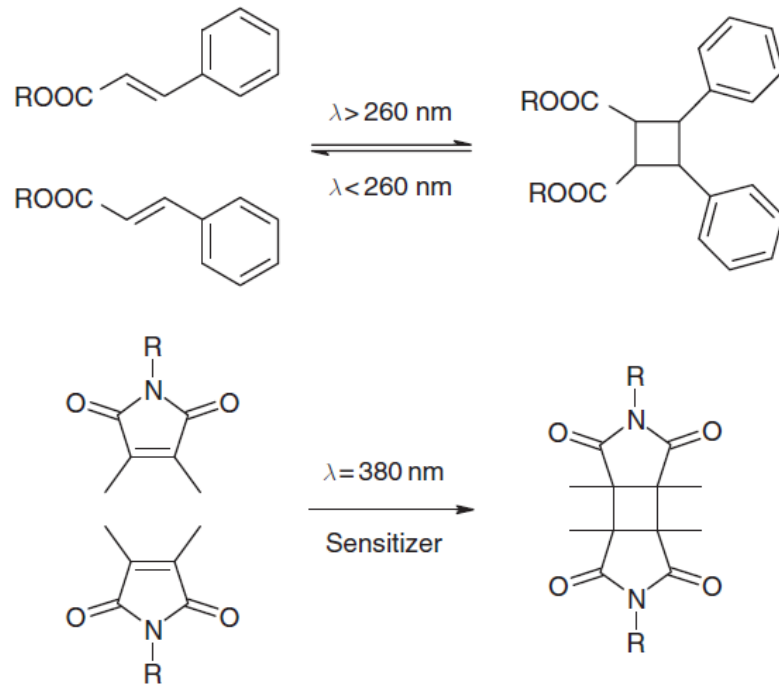
Harici bir manyetik alana karşı akıllı polimerlerin cevap verebilmesi polimer jel içinde manyetik parçaların kullanılması ile gerçekleşmektedir. Örneğin poli(N-izopropilakrilamid)-ko-poli(vinil alkol) hidrojelinin içine ince manyetit (Fe_3O_4) tozunun dispersiyonu sonucu elde edilen polimer bir manyetik alana maruz kaldığında küçük polimer kürecikler şekline dönüşmektedir (Matyjaszewski ve Möller, 2012).

Bir başka çalışmada poli[stiren-(N-izopropilakrilamid)-(metakrilik asit)] lateks tanecikleri içinde iki basamaklı emülsiyon polimerizasyonu kullanılarak manyetit emülsiyon ajanı kullanılarak dağıtılmıştır. Yapılan çalışmada manyetit/monomer ağırlığı oranının

parçacıkların kolloidal özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmış ve ağırlık oranının artmasıyla hidrodinamik çapın azaldığı raporlanmıştır. Topaklanmayı önlemek için manyetik parçacıklar uygun bir malzeme ile kabuk oluşturacak şekilde kaplanmaktadır. Bu kaplama yöntemleri ferroakışkanlar için iki gruba ayrılır. Eğer manyetit partikül yüzeyi bir yüzey aktif malzeme ile kaplı ise yüzey aktif kaplı, eğer anyonik ya da katyonik olarak kaplı ise elektriksel kabuklu şeklinde sınıflandırılır. Bütün bu özelliklerinden dolayı son yıllarda manyetik alana duyarlı polimer kolayca ve hızlı bir şekilde faz olarak ayrılmaları nedeni ile son yıllarda çeşitli alanlarda çalışılmaktadır (Medeiros vd., 2011).

4.5.4. Işık (foto) alan duyarlı polimerler

Polimer zinciri üzerinde azobenzen ve sipirobenzopiran gruplarının yer alması makromolekülün ışığa duyarlı hale gelmesini sağlamaktadır. Polarite ve hidrofilik davranıştaki değişim ya izomerizasyon ya da iyonlaşma ile sağlanmaktadır. Sinamik asit veya dimetilmaleimid (DMI) türevleri belirli dalga boyunda foto ışımaya maruz kaldıklarında (2+2) Şekil 4.41’de verildiği gibi siklo katılma reaksiyonu gösterirler. Dolayısı ile polimer zinciri üzerinde bu tarz molekülleri taşıyan makromoleküller bir ışık alan etkisinde çapraz bağlanır (Matyjaszewski ve Möller, 2012).

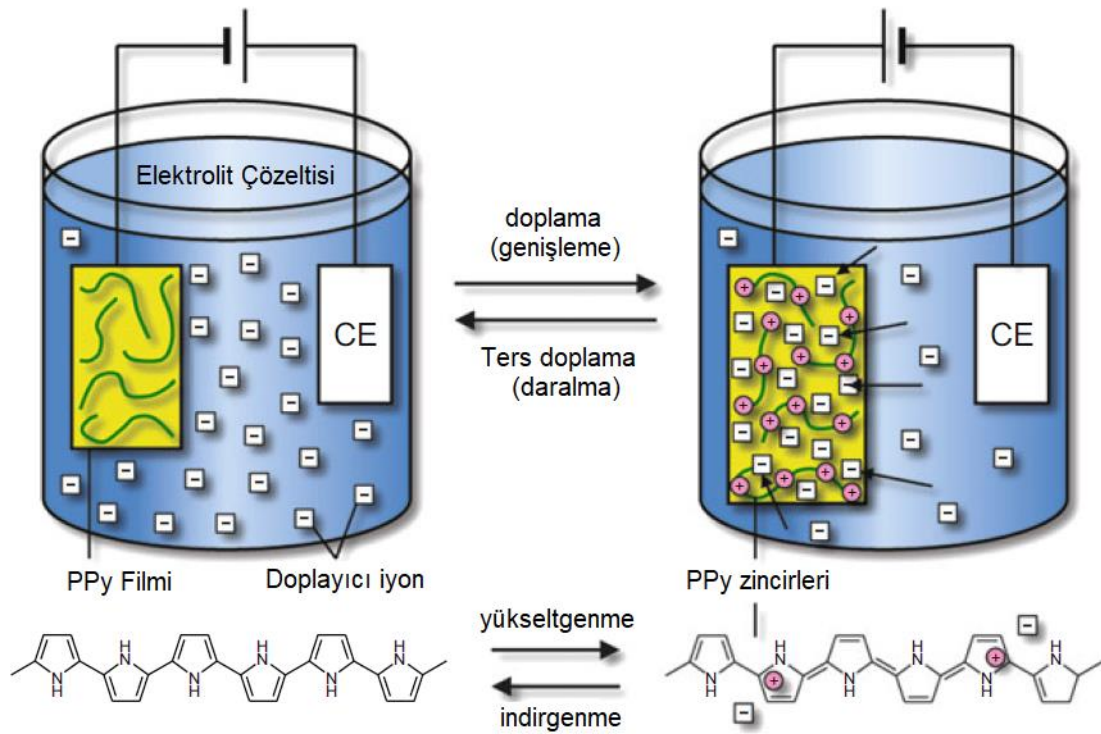


Şekil 4.41. 260 nm dalga boyunda sinamik asit (2+2) siklo katılma reaksiyonu ile 380 nm dalga boyunda DMI katılma reaksiyonu.

Işık duyarlı polimerlerde gerçekleşen izomerizasyon ya da iyonlaşmaya bağlı olarak polimerin fiziksel ve kimyasal özellikleri de değişir (Zhang, 2015).

4.5.5. Elektrik alan duyarlı polimerler

Elektrik alana cevap veren polimerler bir elektrik alana maruz kaldıklarında aldıkları elektrik enerjisini mekanik işe çevirerek şekil veya hacim değişikliğine uğrarlar. Bu nedenle yapay kaslarda kullanılabilmektedir. Bu polimerler iyonik ve iletken ile voltaj uyarlı (dielektrik jelleri ve elastomerler) olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Örneğin polipirrol polimeri elektrokimyasal olarak uyarılabilir ve Şekil 4.42’de verildiği gibi nötr haldeyken büzülme, üzerinden elektrik akımı geçtiğinde ise yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarına bağlı olarak aynı yüklerin birbirini itmesi nedeni ile şişme hareketi yapar (Kobayashi ve Müllen, 2015).



Şekil 4.42. Polipirrolün elektrokimyasal olarak tersinir doplama reaksiyonu sonucu şişme ve büzülmesi.

Elektrik alana duyarlılık sıvı kristal malzemeler aracılığı ile sağlanmaktadır. Polimerlerin de elektrik alana duyarlı hale gelmeleri için bu sıvı kristal malzemeler polimer içinde dağıtılmaktadır. Polimer matris içine gömülen bu kalıcı dipol momentine sahip sıvı

kristaller, bir elektrik alana maruz kaldıkları zaman ortalama optik eksenlerini uygulanan elektrik alana paralel olacak şekilde düzenlenmektedirler. Bunun bir sonucu olarak polimerin ışık geçirgenliğinde değişiklik olmaktadır. Örneğin iletken politiyofin polimerinden hazırlanmış jel harici bir elektrik alana maruz bırakıldığında büzülme ve genişleme hareketi yaparak elektrik alan uyarısına cevap vermektedir. Nötr haldeki polimerler de elektrik alan duyarlı titanyum dioksit (TiO_2) gibi katı parçacıkların bir polimer ağı dispers edilmesi sonucu elektrik alana duyarlı hale getirilebilmektedir (Matyjaszewski ve Möller, 2012).

4.5.6. Diğer akıllı polimerler

Akıllı polimerlerin çevre etkilerine karşı duyarlı hale gelmesinde çok çeşitli tipler mevcuttur. Belirtilen örnekler haricinde enzim immobilizasyonunu düzenlemek için enzime duyarlı polimerler mevcut olup ayrıca glukoz oksidaz, katalaz ve insulin için glukoz duyarlı akıllı polimerler de çalışılmıştır.

Ortamda bir yükseltgen ya da indirgen olması durumunda polimerlerin kimyasal yapılarında değişiklikler olur ve redoks kimyasallarına karşı cevap veren redoksa duyarlı akıllı polimer çeşitleri de bulunmaktadır. Ayrıca bazı polimer ve jeller ortama herhangi bir tuz ilavesi yapılması durumunda şişme ya da büzülme davranışı gösterebilirler, bu tarz akıllı polimerler ise tuz duyarlı polimerlerdir.

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatürde flokülasyon amacı ile kullanılan çeşitli tipte polimerler ve bir koagülant ile hibrit çalışmaları yürütülmüştür. Yapılan incelemelerde ağırlıklı olarak akrilamid türevli polimerler tercih edilmiştir.

Koagülasyon ve flokülasyon kolloidal taneciklerin çöktürülmesinde, özellikle endüstriyel atık suların arıtılmasında önemli bir proses olarak karşımıza çıkmaktadır. Koagülasyonda askıdaki katı taneciklerin yüzey yükleri alüminyum ya da demir tuzları gibi inorganik bileşikler kullanılarak nötralize edilir. Polimer varlığında yürütülen flokülasyon prosesinde ise aglomere haldeki parçalar polimer etkisi ile bir araya gelerek büyük topaklara dönüşür ve çöker. Hibrit flokülasyon sistemlerinde polimerik flokülant ile birlikte inorganik tuzlar kullanılmaktadır. Bu yöntemin temel amacı flokülantın çöktürme gücünü sinerjik etkiyi birleştirerek arttırmaktır. Kaolin kili üretiminde çıkan atık su; içerisinde çok miktarda askıda yüzen tanecik olması, suyun bulanık kalması, oluşan çökeltinin ufak mekanik etki ile tekrar suyu bulandırması gibi birçok negatif özellikler taşır. Bu çalışmada demir (III) klorür-poliakrilamid (FeCl_3 -PAM) hibrit flokülant sistemi kaolin süspansiyonunda ve sentetik boya atık suyunda çalışılmıştır. Bunun için öncelikle 1,0 M akrilamid, başlatıcı olarak amonyum persülfat ve sodyum hidrojen sülfid ile birlikte reaksiyon balonuna alınmış ve 50 °C’de 2 saat reaksiyona sokulmuştur. Bu sürenin sonunda ortama FeCl_3 ilave edilerek homojen bir karışım elde edilene kadar 4 saat daha reaksiyon sürdürülmüştür. Jel formunda elde edilen hibrit polimer, aseton içinde çöktürülmüş kurutulmuştur. Kaolin süspansiyonunun pH’ı 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH ile ayarlandıktan sonra hazırlanan hibrit FeCl_3 -PAM polimeri 200 devir/dk karıştırma altında 3 dakika ve 100 devir/dk altında 6 dakika karıştırılmıştır. Ardından 30 dakika boyunca flokülasyonun bitmesi için bırakılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda kaolin süspansiyonunda optimum flokülasyon pH=2’de ve 2 mg/L FeCl_3 -PAM hibrit polimeri ile sağlanmıştır. Sentetik boya atık suyunda ise pH=5’te 500 mg/L dozajlama değeri tespit edilmiştir. Sentezlenen FeCl_3 -PAM hibrit polimerinin flokülasyonda efektif çalıştığı raporlanmıştır (Lee vd., 2011).

Flokülasyon prosesinde ağırlıklı olarak kullanılan akrilamid ve türevleri olan polimerler haricinde 3-(metakrilamino)propil trimetil amonyum klorür, dimetildiallil

amonyum klorür ve 2-metakrilooksietiltrimetil amonyum klorür gibi katyonik flokülantlar da kullanılmaktadır. Benzer şekilde kaolin süspansiyonlarının çöktürülmesinde çeşitli molekül ağırlığındaki glikopolimer-poli(2-laktobionamidoetil metakrilamid) polimerinden de kullanılmıştır. Bazı yazarlar nişasta, kitosan, selüloz gibi çeşitli biyolojik esaslı çeşitli kimyasalları benzer şekilde kaolin süspansiyonlarının flokülasyonlarında kullanmışlardır. Literatürde çeşitli kil süspansiyonlarının poli(N-izopropil akrilamid) (PNIPAM) polimerinin sıcaklık ile hidrofilik-hidrofobik konformasyonu arasında geçişinden faydalanılarak flokülasyon polimeri olarak kullanıldığı birçok çalışma yer almaktadır. Bu polimer akrilik asit, 2-aminoetil metakrilamid hidroklorür, etilenimin, allilamin gibi birçok monomer ile kopolimerize edilerek fonksiyonel özellikleri değiştirilmektedir. Bu çalışmada PNIPAM, poli[(N-izopropil akrilamid)-ko-(akrilik asit)] P(NIPAM-AA) ve poli[(N-izopropil akrilamid)-ko-(akrilik asit)-ko-(N-tert-butil akrilamid)] P(NIPAM-AA-NTBA) polimerleri sentezlenmiştir. Serbest radikal polimerizasyonu yöntemi ile başlatıcı olarak amonyum persülfat seçilmiş ve hızlandırıcı olarak N,N,N',N'-tetrametil etilendiamin (TEMED) kullanılmıştır. Gerek PNIPAM homopolimerinin gerekse kopolimerlerinin artan miktarlarda çeşitli molekül ağırlıkları çalışılmıştır. Yapılan incelemeler neticesinde kaolin süspansiyonları üzerinde yapılan denemelerde molekül ağırlığı arttıkça köprüleme mekanizmasına bağlı olarak çökme hızının daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Kopolimerlerde ise akrilik asit eklenmesi anyonik karakteri arttırdığı ve buna bağlı olarak hem bulanıklığı giderdiği hem de çökmeye pozitif etki ettiği gözlemlenmiştir. Kopolimerde N-tert-butil akrilamid gibi hidrofobik monomer ilavesinin ise ilk çökmeyi hızlandırdığı ve bulanıklığı azalttığı belirtilmiştir. Çalışmanın sonucunda kaolin süspansiyonunda flokülasyon ajanı olarak 549 kDa PNIPAM, %20 akrilik asit içeren P(NIPAM-AA) ve %20 akrilik asit ile %13 N-tert-butil akrilamid içeren P(NIPAM-AA-NTBA) polimerlerinin en iyi çalıştığı raporlanmıştır (Gumfekar ve Soares, 2018).

Poli(alüminyum klorür) (PAC) ve poli(alüminyum sülfat) (PAS) gibi katyonik yapıda inorganik polimerik flokülantlar koagülant gibi hareket ederler ve bazı problemleri de beraberlerinde getirirler. Akrilamid türevli polimerler ise polimerik flokülantlar arasında en çok kullanılan yapılardır. Atık suların arıtılmasında nişasta, selüloz, pektin, protein, kitosan, lignin ve mikrobiyal türevli pek çok sayıda doğal flokülantlar da kullanılmaktadır. Öte yandan polisakkaritler, proteinler ve glikoproteinlerin de potansiyel flokülant oldukları raporlanmaktadır. Bu çalışmada sentetik polimerlerden ziyade maya hücre duvarının (YCW)

flokülasyon özelliği incelenmiştir. Kaolin süspansiyonunda yapılan incelemede hızlı karıştırma altında 10 g/L PAS veya PAC ilave edilip, üzerine 20 g/L YCW ilavesinden sonra 1 dakika hızlı karıştırma uygulanmıştır. Yapılan incelemeler neticesinde en iyi sonucun 300 mg/L YCW ile elde edildiği ancak tek başına kullanıldığında bulanıklık olduğu, bulanıklığın ise pH 6,5 değerinde 10 ppm PAC ya da pH 7,5 değerinde 50 ppm PAS ile giderildiği raporlanmıştır (Ferasat vd., 2020).

Geleneksel flokülasyon metotları yerine inorganik-organik hibrit sistemler giderek yaygınlaşmaktadır. Çünkü belli koşullar altında iki farklı etki birleştirilerek daha verimli sistemler haline dönüştürülmektedir. Bu nedenle de hibrit sistemlerin atık suların flokülasyonundaki uygulamaları son dönemde artmaktadır. Akrilamid (AM) monomeri yüksek adsorpsiyon ve köprüleme kapasitesine sahip katyonik bir monomerdır. Metakrikoksietiltrimetil amonyum klorür (DMC) ise katyonik monomer monomer olup, AM gibi yüksek adsorpsiyon ve köprüleme yeteneğine sahiptir. Poli(alüminyum klorür) (PAC) ise hem bulanıklığın hem de rengin giderilmesinde oldukça yaygın kullanılan inorganik atık su ajanıdır. Bu çalışmada PAC-AM-DMC hibrit sistemin oluşan polimer sentezlenmiştir. PAC ve DMC+AM (DMC:AM 1:1) içeren karışım

- PAC: DMC+AM = 1:5
- PAC: DMC+AM = 1:9
- PAC: DMC+AM = 2:8
- PAC: DMC+AM = 3:7
- PAC: DMC+AM = 4:6

oranlarında karıştırılmıştır. Balon içine başlatıcı olarak potasyum persülfat eklenmiş ve 50 °C'de 4 saat serbest radikalik polimerleşme gerçekleştirilmiştir. Polimer sentezi için optimum koşulun PAC:(AMD+DC) = 2:8 ve başlatıcı ise kütlece %0,2 oranında kullanılarak 50 °C'de 4 saat olarak raporlanmıştır. pH 7-8 arasında hibrit flokülantın en yüksek oranda bulanıklığı giderdiği belirtilmiştir. Bunun sebebi olarak sistemin zeta potansiyelinin sıfıra yaklaştığı ve bütün yüklerin nötrleşmesine bağlı olarak itme kuvvetlerinin ortadan kalkması olarak açıklanmıştır. Aynı koşullar altında sentezlenen hibrit polimerin diğer flokülantlara göre daha etkili çalıştığı raporlanmıştır (Chen vd., 2021).

Polimer modifikasyon yöntemlerinden biri de aşılama tekniğinin kullanılmasıdır. Bu sayede hem mevcut polimerin özellikleri hem de aşı şeklinde fonksiyonel olarak katılan grubun özellikleri bir arada elde edilmiş olur. Bu kapsamda poli(metil metakrilat)'a aşılı sodyum aljinat (SAG-*g*-PMMA), nişasta aşılı poliakrilamid (St-*g*-PAM), dekstran aşılı benzil-(metakriloksietil) dimetil amonyum klorür gibi çok sayıda aşılı polimerler sentezlenmiştir. Dekstrin, kimyasal olarak α -(1-4) glikozidik bağları ile bağlanmış bir D-glukoz birimlerinden oluşan α -(1-6) dallanmalarına sahip moleküldür. Bu çalışmada dekstrin biyopolimerine 2-metakriloksietil trimetil amonyum klorür (METAC) monomeri aşılama sonucu elde edilen dekstrin-*g*-PMETAC kationik flokülantının geliştirilmesi çalışılmıştır. Deney çalışması SRP yöntemi ve başlatıcı olarak potasyum persülfat kullanılarak yürütülmüştür. Buna göre dekstrin üç boyunlu balona aktarılıp, deiyonize su içinde karıştırılmıştır. Üzerine başlatıcı ve METAC monomeri ilave edilip 80 °C'de 3 saat tutulmuştur. Sentezlenen polimer aseton içinde çöktürülüp, %80 etanol+%20 metanol karışımı ile yıkanarak kurutulmuştur. Biyolojik mikroalgaların flokülasyonunda kullanılan polimerin mükemmel bir performans gösterdiği raporlanmıştır. Ayrıca yapılan incelemeler neticesinde sentezlenen dekstrin-*g*-PMETAC aşı polimerinin mikroalgal ailesinin flokülasyonu sırasında biyokütlesel bileşenler ve metabolit ekstraksiyonunu negatif yönde etkilemediği, protein ve yağ içeriğinin metabolitte yüksek oranda kaldığı raporlanmıştır (Kumar vd., 2020).

Literatürde poli(glisidil metakrilat) polimerinin postmodifikasyon reaksiyonları ile alakalı çok çeşitli çalışmalar yer almaktadır. Genelde makalelerde önce polimer sentezlenmiş ardından modifiye edilmiştir, buna karşın görece daha az sayıda makalede ise önce monomerin modifikasyonu ve ilgili monomerin polimerleştirilmesi yolu tercih edilmiştir.

Poli(glisidil metakrilat) (PGMA) polimerinin epoksi halkası -NH₂ gibi nükleofilik grupların saldırısına açıktır. Bu kapsamda etanol amin (EA), etilen diamin (ED) gibi nükleofilik uç grup taşıyan kimyasallarla reaksiyona girebilir. Bu kimyasallara ilave olarak 1-amino-2-propanol (AP1), 3-amino-2-propanol (AP2) ve N,N-dimetiletildiamin (DED) gibi bileşikler ile de benzer kimyasal reaksiyon verebilir. PGMA polimeri ATRP yöntemi kullanılarak kontrollü bir şekilde sentezlenmiştir. Başlatıcı olarak etil bromoizobutirat ve ligand kompleksi oluşturması için 1,1,4,7,10,10-hekzametiltetritilen tetraamin (HMTETA)

tercih edilmiştir. Polimerizasyon GMA:etil bromoizobutirat:CuBr:HMTETA 140:1:1:1,5 oranında 50 °C’de 3 saat boyunca gerçekleştirilmiş olup, süre sonunda PDI=1,3 olan 15200 g/mol molekül ağırlığında homopolimer olan PGMA sentezlenmiştir. Reaksiyon ortamında tüm malzemeler için çözücü THF kullanılmıştır. PGMA homopolimerinin modifikasyonu için polimer THF/DMF çözücüsü içinde 1/1 (hacim/hacim) oranında çözülmüştür. PGAP1 sentezlemek için PGMA polimerinin 2 ml’sine trietilenamin katalizörlüğünde 5 ml AP1, PGAP2 için 5 ml AP2, PGEA sentezi için 2 ml EA, 2 mol EA ve 1 mol DED PGEADED sentezi için kullanılmıştır. PGMA polimerinin modifiye hallerinin elde edilmesi için karışımlar 50 °C’de 5 gün boyunca karıştırılmıştır. Sürenin sonunda dietil eter içinde çöktürülmüş ve 3500 Da bir membran kullanılarak diyaliz edilmişlerdir. Polimerlerin molekül ağırlıkları GPC ile karakterize edilirken tüm polimerler ¹H-NMR ile karakterize edilmiş ve tüm polimerlerin sentezlendiği raporlanmıştır (Dou vd., 2013).

Yapılan bir başka çalışmada ise GMA monomeri deiyonize su ile 14:1 oranında karıştırılıp, 85 °C’de 9 saat boyunca geri soğutucu altında reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon başlangıcında heterojen olan karışım, epoksi halkaları hidroliz olarak açıldıktan sonra homojen hale gelmeye başlamış ve reaksiyonun sonunda yaklaşık pH 5 değerine yaklaştığı belirtilmiştir. Yapılan çalışmada hidrolizin %98 oranında gerçekleşerek gliserol metakrilat (GlyMA) elde edildiği raporlansa da saflaştırmanın nasıl yapıldığı belirtilmemiştir. Bir sonraki aşamada RAFT polimerizasyonuna uygun başlatıcı sentezlenmiş ve sonraki aşamada PGMA₂₅-PGlyMA₄₅ polimerinin sentezlendiği raporlanmıştır (Hatton vd., 2019).

Steglich esterifikasyon mekanizması kullanılarak GMA monomerinin bir karboksilik aside bağlanması çalışmaları da yapılmıştır. Bu kapsamda grafit ve sodyum nitrit sülfirik asit ile bu banyosunda 30 dakika karıştırıldıktan sonra üzerine potasyum permanganat (KMnO₄) ilave edilmiştir. 35 °C’de bir gece boyunca oda sıcaklığında karıştırılmış ve takiben seyreltilen karışım %30 hidrojen peroksit ile karıştırılmıştır ve böylece grafen oksit (GO) sentezlenmiştir. Yapılan çalışmada GO fonksiyonel gruplarının karboksilik aside dönüştüğü belirtilmiş olup, GMA monomeri ile esterleşmesi çalışılmıştır. Bu kapsamda 0,5 g GMA monomerine 1,85 g DCC ve 0,14 g DMAP, dimetil sülfoksit (DMSO) içinde oda sıcaklığında çözülmüştür. Karışım tamamen çözüldükten sonra 45 °C’de 24 saat boyunca karıştırılmış ve DMAP’nin nötrleştirilmesi için eşdeğer molar sayısında HCl eklendiği

belirtilmiştir. Bir sonraki aşamada izopropil alkol içine transfer edilen çözelti çöktürülerek GO-GMA elde edilmiştir. Bir sonraki aşamada N-izopropil akrilamid (NIPAM) bir foto başlatıcı ve çapraz bağlayıcı eşleğinde GO-GMA hidrojeline dönüştürülmüştür. Yapılan çalışmada sentezlenen GO-GMA yapısının karakterizasyonu FTIR spektroskopisi cihazı ile GO-GMA ve GO yapılarının karşılaştırmalı olarak incelenmesi ile aydınlatılmıştır. Epoksi halkasının $1230-1320\text{ cm}^{-1}$ 'deki C-O-C geriliminden sentezin başarılı bir şekilde gerçekleştiği raporlanmıştır (Lo vd., 2011).

PGMA polimerinin modifikasyonu kapsamında yapılan diğer bir çalışmada ise GMA monomeri ATRP yöntemi ile PGMA homopolimerine dönüştürülmüştür. Başlatıcı sistemi olarak CuBr ve etil α -bromoizobutirat kullanılmıştır. Ligand olarak bipridin kullanılan sistemin çözücüsü ise THF'dir. Reaksiyon sonunda elde edilen polimer dietil eter içinde çöktürülmüştür. Ayrıca PGMA polimerinin polietilen glikol ve polimetil metakrilat türevli diblok kopolimerleri ile her üç polimerin de olduğu triblok yapıları da sentezlenmiştir. Elde edilen polimerler bir sonraki aşamada halka açılması reaksiyonu ile modifiye edilmiştir. Bu kapsamda kopolimerlerin 15 katı 1-metil piperazin, dietil amin ve morfolin kuru THF içinde ilave edilerek 1 hafta boyunca geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Reaksiyon süresi sonunda hazırlanan karışımlar ayrı ayrı dietil eter içinde çöktürülmüştür. Yapılan karakterizasyonlar neticesinde bu polimerlerin başarılı bir şekilde sentezlendiği raporlanmıştır (Kocak vd., 2019).

Etanol amin (EA) ve etilen diamin (ED) kullanılarak PGMA polimerinin modifikasyonu kapsamında yapılan bir diğer çalışmada ise PGMA polimeri doğrudan EA, ED ve bunların farklı oranlardaki karışımı ile modifiye edilmiştir. Buna göre 50/50 THF/DMF çözeltisi içinde PGMA polimeri çözüldükten sonra türevleri aşağıdaki şekilde modifiye edilmiş ve isimlendirilmiştir:

- EA ile modifikasyon $\rightarrow$ PGEA
- EA/ED 80/20 (hacim/hacim) ile modifikasyon $\rightarrow$ PGEAED1
- EA/ED 60/40 (hacim/hacim) ile modifikasyon $\rightarrow$ PGEAED2
- EA/ED 40/60 (hacim/hacim) ile modifikasyon $\rightarrow$ PGEAED3
- ED ile modifikasyon $\rightarrow$ PGED

Yapılan tüm modifikasyonlarda trietilenamin katalizör olarak kullanılmış olup reaksiyonlar 55 °C’de 72 saat boyunca karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda polimerlerin dietileter içinde çöktürüldükten sonra 3500 Da membran kullanılarak deiyonize su içinde 48 saat boyunca diyaliz edildiği belirtilmiştir. Süre sonunda polimerler dondurarak kurutma yöntemi ile saflaştırılmıştır. Böylece sentezlenen polimerler epoksi halkayı amin grupları ile açmış olup, fonksiyonel grup olarak zincirlerinde ya -OH ya da -NH₂ grupları taşımaktadır. Yani PGEA polimeri fonksiyonel uç grup olarak -OH taşırken PGEAED1, PGEAED2 ve PGEAED3 polimerleri aynı zincir üzerinde hem -OH hem de -NH₂ gruplarını taşımaktadır. PGED ise uç grubunda -NH₂ grubunu taşımaktadır. Bu polimerler gen taşıma deneylerinde kullanılmak üzere sentezlenmiş olsa da yapılan çalışmada ¹H-NMR spektrumları verilen polimerlerin başarılı bir şekilde sentezlendiği raporlanmıştır (Xu vd., 2011).

Yang vd. (2012) PGMA polimerinin modifikasyonu yerine GMA monomerini modifiye ederek polimerleştirmişlerdir. Üç boyunlu balon içine GMA monomeri konulup, sıcaklık kontrollü bir şekilde 30 °C’ye getirilmiştir. Üzerine damlatma hunisi yardımı ile dietanol amin (DEA) 1 saat boyunca karıştırma altında ilave edilmiştir. Reaksiyonun devamında sıcaklık 50 °C’ye çıkartılarak reaksiyon 4 saat boyunca FTIR spektroskopisi ile 910 cm⁻¹ piki kaybolana kadar takip edilmiştir. Süre sonunda diklorometan ile seyreltilen karışım, destile su eklenerek ekstrakte edilmiştir. Basınç düşürülerek dietanol amin ile modifiye edilmiş saf GMADEA ürünün elde edildiği raporlanmıştır. Sonuçlar hem FTIR spektroskopisi hem de ¹H-NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiş ve sentezin başarılı bir şekilde gerçekleştiği raporlanmıştır.

Benzer bir başka çalışmada ise stokiyometrik olarak eşit oranlarda alınan GMA monomeri üzerine DEA buz banyosu altında damla damla ilave edilmiştir. 300 devir/dk karıştırma altında yaklaşık 3 saat boyunca karıştırmaya devam edilmiş ve saf ürünü elde etmek için petrol eteri ile ekstraksiyon yapılarak reaksiyona girmemiş GMA monomeri uzaklaştırıldığı belirtilmiştir. Sentezlenen monomer FTIR spektroskopisi ile karakterize edildiği bildirilmiştir. Bir sonraki aşamada modifiye edilen monomer üç boyunlu bir balona aktararak deiyonize su içinde çözülmüştür. Serbest radikalik polimerleşme metodu ile homopolimerin sentezi için başlatıcı olarak potasyum persülfat/sodyum bisülfat, emülsiyon ajanı olarak sodyum dodesil benzin sülfonat kullanıldığı belirtilmiştir. 500 devir/dk

karıştırma altında 65 °C'de 3 saat boyunca polimerleşme gerçekleştirilmiş olup, süre sonunda çapraz bağlı bir polimer elde edildiği ve Soxhlet ekstraksiyonu kullanılarak sudan arındırılıp kurutulduğu raporlanmıştır (Abd El-Ghaffar vd., 2010).

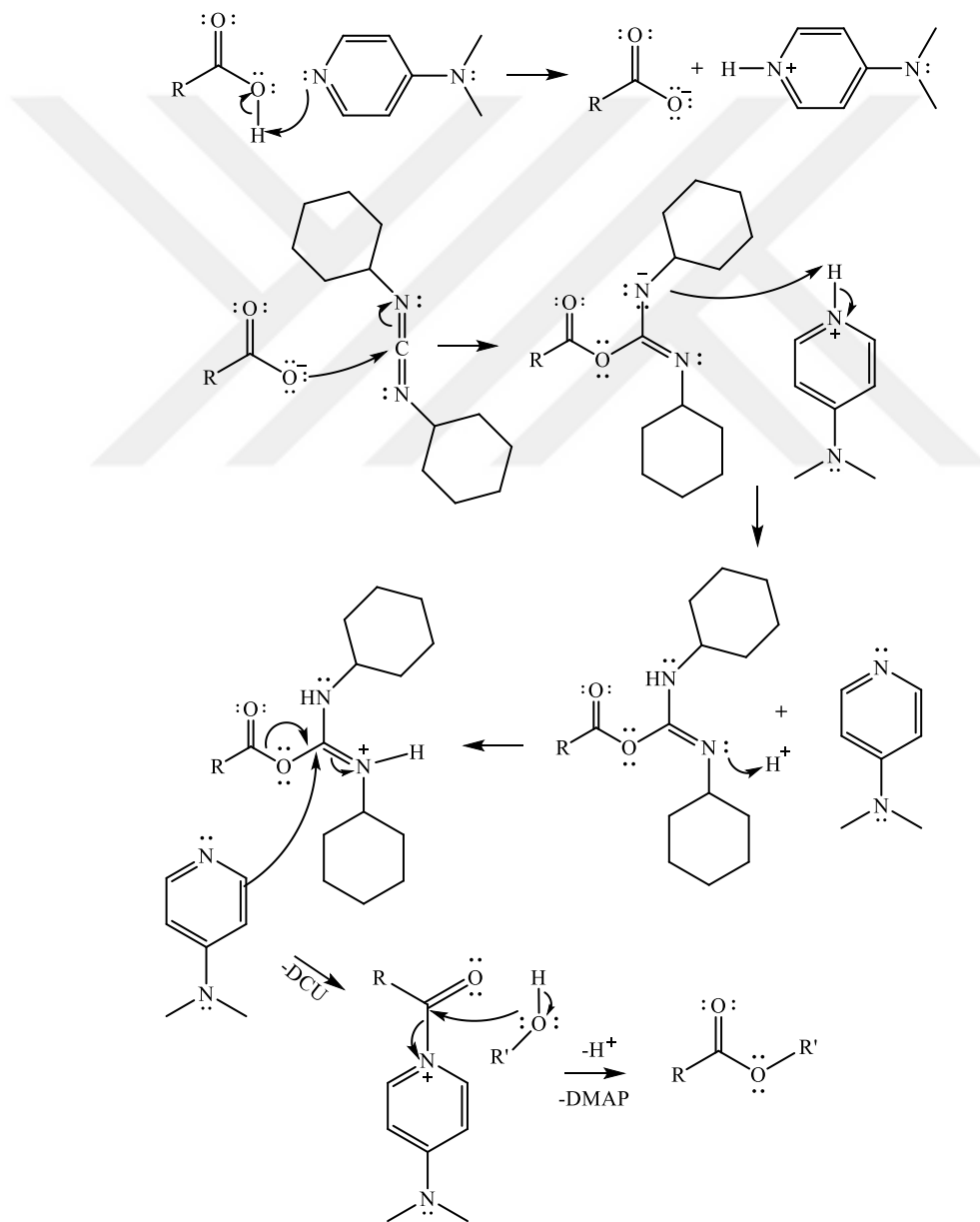
Kocak vd. (2016) yaptığı bir başka çalışmada ise polietilen glikol metil eter-blok-poli(glisidil metakrilat) polimerini ATRP yöntemini kullanarak sentezlemiştir. Bunun için makrobaşılatıcı olarak polietilen glikol metil eterin modifiye edilmiş halojen uç grup taşıyan hali olan MPEG-Br kullanılmıştır. Elde edilen diblok kopolimeri THF içinde çözülmüş ve üzerine dietilen amin ilave edilerek epoksi halkanın açılması ile modifiye edilmiştir. Reaksiyon geri soğutucu altında 72 saat boyunca devam ettirilmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen polimer vakum altında kurutulduğu belirtilmiştir. ¹H-NMR ile yapılan incelemede reaksiyonun gerçekleştiği ve polimerin sentezlendiği raporlanmıştır.

Polimerlerin postmodifikasyonunda ve dolayısı ile epoksi halkasının postmodifikasyonunda kullanılabilecek bir diğer reaksiyon ise Steglich esterleşmesidir. Darras vd. (2010) dietilentriamin pentaasetik asit (DTPA) ile primer aminin modifikasyonunu 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) karbodiimid (EDC) ve N-hidroksisüksinimid (NHS) katalizörlüğünde gerçekleştirmiştir. Li vd. (2019) selüloza amin türevli bir bileşik bağladıktan sonra DTPA'yı EDC ve NHS katalizörlüğünde Steglich esterifikasyonunu kullanarak bağladığını raporlamıştır. Zheng vd. (2020) yaptıkları çalışmada -OH grubu ile modifiye karbon elyafa DTPA'yı N, N-disiklokarbodiimid (DCC) ve 4-dimetilaminopiridin (DMAP) katalizörlüğünde Steglich esterleşme reaksiyonu sonucu iki molekülü bağlamıştır. Yapılan bir başka çalışmada ise DTPA molekülüne DETA molekülü EDC ve NHS katalizörlüğünde amid oluşturmak üzere birbirine bağlandığı çalışılmıştır (Venkatesh vd., 2021). Yapılan bir diğer çalışmada ise grafen okside GMA monomeri Steglich esterleşme reaksiyonundan faydalanarak DCC ve DMAP katalizörlüğünde yapılmıştır (Lo vd., 2011).

Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde DCC-DMAP ya da NHS-EDC birlikte katalizör olarak kullanıldığı gözlenmiştir. Yapılan çalışmalarda modifiye edilecek yapıya göre değişmek ile birlikte DCC:DMAP 9:1, 8:1, 6:1 gibi farklı oranlarda kullanılırken EDC:NHS ise 7:1, 4:1 ve 1:1 gibi farklı oranlarda kullanılmıştır. Kullanılan bu katalizörlerden DCC suda çözünmemektedir. Polimerin suda çözünür olması nedeni ile

reaksiyonda DCC yerine suda çözünürlüğü olan EDC ile yapılması tasarlanmıştır. DMAP ve NHS ise suda çözündükleri olduğundan her ikisi de EDC ile katalizör olarak kullanılabilirler.

Steglich reaksiyon mekanizması incelendiğinde karbodiimid yapının reaksiyon ortamından ürean oluşturarak ayrıldığı, NHS ya da DMAP moleküllerinin ise reaksiyonda katalizör görevi görmektedir. Bu reaksiyon mekanizması kullanılarak literatürde ağırlıklı olarak esterleşme reaksiyonları çalışılmaktadır.



Şekil 5.1. Steglich esterifikasyonu reaksiyon mekanizması.

Farklı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilebilen Steglich esterleşme reaksiyon mekanizmasının DCC ve DMAP katalizörlüğünde gerçekleşen örnek reaksiyon mekanizması Şekil 5.1’de gösterilmiştir (Anonim, 2020).



6. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, poli(glisidil metakrilat) polimeri SRP tekniği kullanılarak sentezlenmiş ve polimerin epoksi fonksiyonel grubunun önce amin türevli sonra karboksilik asit türevli bir organik bileşik ile postmodifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen son ürün olan postmodifiye polimer flokülasyon ajanı olarak kullanılmıştır ve performansı flokülasyon prosesinde ticari bir ürün ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Flokülasyon işlemi için Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş. Camiş Madencilik Bilecik Kum Hazırlama Tesisi'nden tedarik edilen atık proses suyu kullanılmıştır. Bu tesiste kumun içeriği cam üretimine uygun olacak şekilde proses edilirken açığa çıkan proses suyu, çevreye tahliye edilemeyecek kadar bulanık ve katı partikül içermekle birlikte proseste tekrar kullanılamayacak kadar da kirlidir.

Proses suyunun sistemde tekrar kullanılması için askıda katı madde ya da çöken katı tanecik içermemesi gerekmektedir. Örneğin, kum hazırlama tesisinde cam sektörüne ham madde olarak gönderilecek kum numunesi, kıymetli ve kıymetsiz mineralleri içermekte olup, tüvenan olarak adlandırılır ve henüz herhangi bir işleme tabi tutulmamıştır. Bu numunenin cam için ham madde olarak kullanılabilmesi için tesiste proses sırasında kum için cevher zenginleştirme veya cevher hazırlama prosesi uygulanmaktadır. Cevher zenginleştirme prosesi kabaca çeşitli minerallerin kullanılacağı alana uygun olarak ekonomik değer taşıyan ya da taşımayan diğer minerallerden ayırma işlemidir. Bu tanımdan yola çıkılarak cama ham madde olarak verilecek kum tesisinde tüvenan olarak gelen kum numunesinde genel olarak kil grupları, feldspat gibi mineralojik fazlar ile demir (III) oksit (Fe_2O_3), demir (II) oksit (FeO), manyetit (Fe_3O_4), alüminyum oksit (Al_2O_3) gibi bileşenlerin kimyasal içerik bakımından yüksek içeriklerden daha düşük içeriklere düşmesini sağlamak amacı ile cevher zenginleştirme yapılmaktadır. Dolayısı ile proses sonucunda açığa çıkan su bu mineral ve oksitlerce zengin olacaktır. Bu nedenle proses suyunun atık malzeme içerecek şekilde sisteme tekrar beslenmesi durumunda arındırılmaya çalışılan ve atık olarak çıkan mineralojik malzemeler tekrar sisteme besleneceğinden, zenginleştirme prosesi ürününün arındırılmaya çalışılan atık bakımından kirlenmesi gerçekleşecektir. Böyle bir işlem proses verimini düşürerek cevher zenginleştirmeye tabi tutulan kum ürününün istenilen kimyasal

içerikten uzaklaşmasına ve bunun bir sonucu olarak prosesin gerektiği kalitede gerçekleşmemesine neden olacaktır. Bu durum da önce işçilik, sonrasında zaman ve maliyet kaybı yaşatacaktır.

Su kullanılan herhangi bir işletme tesisinde proses sonucu açığa çıkan su belirli bir döngü ile kullanılmak yerine şebeke hattına ya da çevreye tahliye edilecekse bunun da bir kriteri bulunmaktadır. Ticari işletmelerde bir suyun çevreye tahliye edilebilmesi için Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından belirlenen ve 31.12.2004 yılında resmî gazetede yayınlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre uygun kriterleri sağlamalıdır. Burada amaç ülkenin doğal su kaynaklarının, yani olan yer altı ve yer üstü su kaynaklarının hem doğal potansiyelini korumak hem de sürdürülebilir bir kalkınma için su kirliliğinin önüne geçmektir. Buna göre teze konu olan ve sentezlenen polimerin flokülasyon ajanı olarak verimliliğinin incelenmesi için alınan örnek suyun maden tesisinden tedarik edildiği göz önüne alındığında, atık suyun tahliyesi için ilgili yönetmeliğin ekinde Tablo 7.5'te maden sanayi (çimento, taş kırma, karo, plaka imalatı, mermer işleme, toprak sanayi ve benzerleri) içeren işletmeler için kriterler yer almaktadır. Bu tabloda belirtilen kriterler Çizelge 6.1'de verilmiştir (Anonim, 2022).

Çizelge 6.1. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre Tablo 7.5'te belirtilen kriterler (Anonim, 2022).

Parametre	Birim	2 Saatlik Kompozit Numune
Askıda Katı Madde (AKM)	mg/L	100
Yağ ve Gres	mg/L	10
Krom (Cr^{6+})	mg/L	0,3
Renk	Pt-Co	280
pH	-	6-9

Proses sonucu açığa çıkan su şebekeye tahliye edilmeyip kapalı bir çevrim sağlanarak ya da belli depolarda biriktirilerek sistemde proses sırasında da tekrar kullanılabilir. Belirli işlem görmüş ya da askıda katı madde içeren, bulanık ve çeşitli inorganik ya da organik kirleticiler ile kirlenmiş suyun prosese beslenebilmesi için belli kriterleri sağlaması gerekmektedir. Örneğin maden tesisinden temin edilen suyun sistemde tekrar kullanılabilmesi için tekrar berrak ve Al_2O_3 , Fe_2O_3 gibi çeşitli oksitleri ya da kükürtlü

bileşikleri sisteme tekrar taşımaması gerekmektedir. Proses suyunun tekrar sistemde kullanılabilmesi için ilgili gereksinimler işletmelerin tipine ve isterlerine, dolayısı ile proses tiplerine göre değişmektedir.

Yukarda belirtilen bilgiler ışığında sentezlenen polimerin flokülasyon ajanı olarak kullanılabilmesi için atık suyun da karakterizasyonun yapılması gerekliliği doğmaktadır. Bu nedenle cevher zenginleştirme prosesi sonucu açığa çıkan atık suyun numunesi alındıktan sonra gerek katı içeriği gerekse sudaki iyonların varlığı ve kimyasal oksijen ihtiyaçları (KOİ) incelenmiştir. Buna göre sıvının flokülasyondan önceki ve sonraki hali ile numunenin yüzey yükü karakteri incelenmiş, içerdiği katı taneciklerin yapısı da hem mineralojik hem de kimyasal olarak analiz edilmiştir. Böylece sentezlenen polimerin flokülasyon ajanı olarak kullanımının incelenmesinin yanı sıra flokülasyon uygulaması sonrası elde edilen suyun proses suyu olarak sistemde tekrar kullanılabilmesi ya da çevreye tahliyesi durumları karşılaştırmalı olarak irdelenebilecektir.

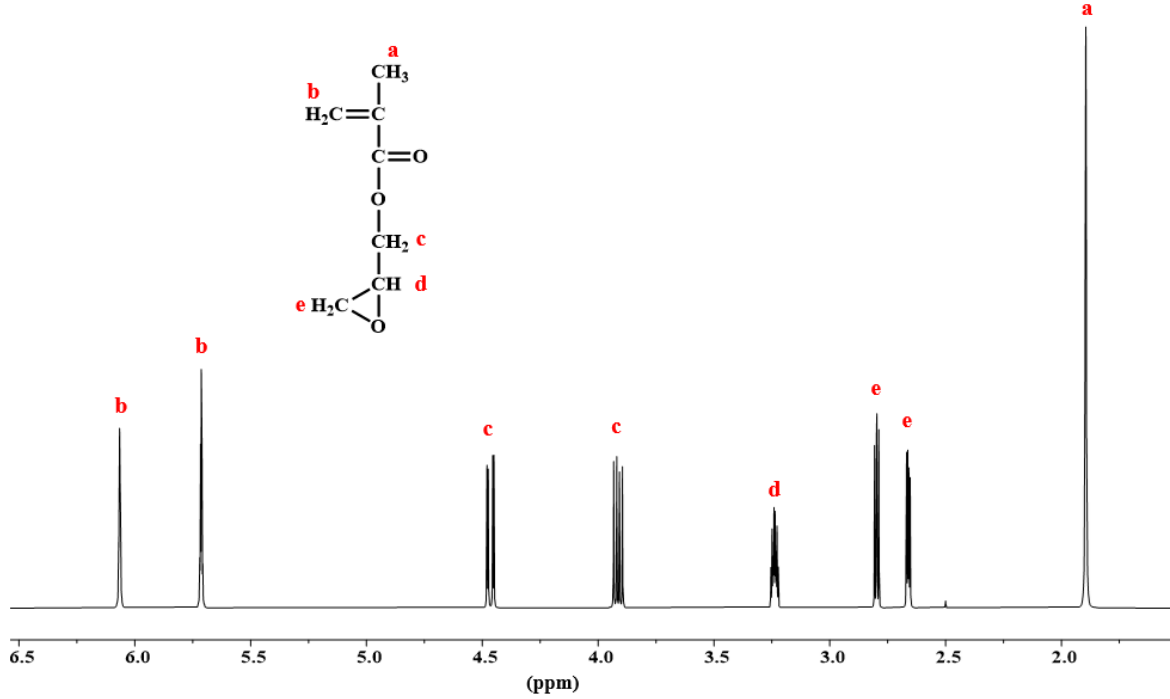
6.1. Kullanılan Kimyasallar

Sentez çalışmasında kullanılan kimyasal malzemelerden monomer, kolondan geçirilerek diğer kimyasallardan bazıları ise kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Temin edilen bazı ticari kimyasallar ise sentez kalitesinde olduğu için herhangi bir saflaştırma adımına tabi tutulmamıştır. Sentezlenen polimerin $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ile karakterize edilmesi nedeni ile saflaştırılarak kullanılan kimyasalların polimerizasyonu ve modifikasyonu doğrudan etkileyen malzemeler olması nedeni ile gerek saflık derecelerinden emin olmak gerekse karakterizasyonda kolaylık sağlaması için $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alınarak değerlendirilmiştir.

Glisidil metakrilat (GMA)

Kolon içine cam yünü yerleştirildikten sonra kolonun 2/3'ü dolu olacak şekilde bazik alümina konulmuştur. Kolondan aseton geçirildikten sonra 60 ml glisidil metakrilat monomeri kolondan geçirilmiş ve ilk 3 ml ayrı bir kaba alınmıştır. Kolon bittikten sonra balon jojenin ağzına septum takılıp, 15-20 dakika boyunca içinden azot gazı geçirilerek

çözünmüş olabilecek oksijen ve olası diğer safsızlıklar uzaklaştırılmış olup, inert bir atmosfer oluşturulmuştur. Septumun ağzı kapatılarak buzdolabında saklanmıştır.

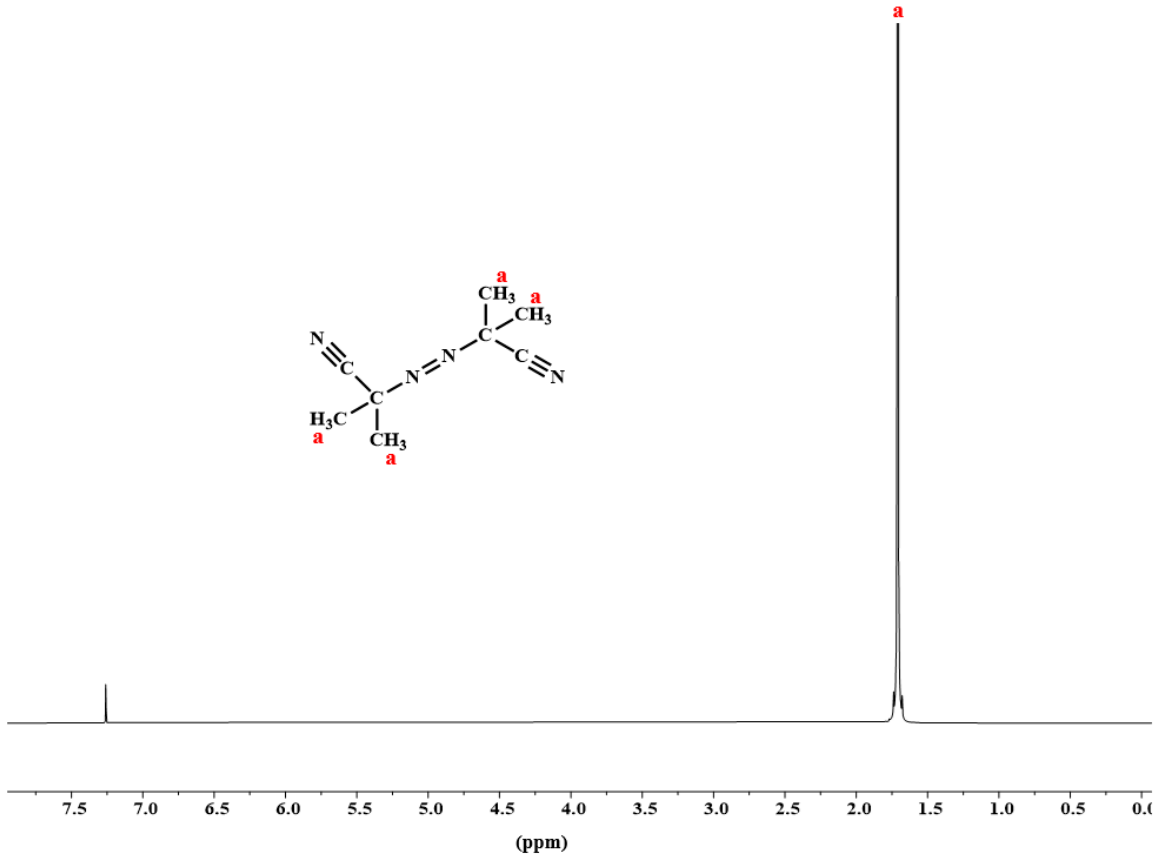


Şekil 6.1. GMA monomerinin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆, 25 °C).

GMA monomerinin saflığı ¹H-NMR spektrumu alınarak kontrol edilmiştir, monomer döteryumlanmış dimetil sülfoksit (DMSO-d₆) içinde çözülmüştür. Şekil 6.1’de verilen spektrum karakterize edildiğinde tüm spesifik piklerin yalın olarak gözlemlendiği ve GMA monomerinin saf olarak elde edildiği gözlenmiştir.

2,2'-Azobis(2-metilpropiyonitril) (AIBN)

Glisidil metakrilat polimeri SRP tekniği kullanılarak sentezlenmiş olup, başlatıcı olarak 2,2'-Azobis(2-metilpropiyonitril) kullanılmıştır. Başlatıcı kullanılmadan önce tekrar kristallendirilmiştir. Bir behere belirli bir miktar metanol alındıktan sonra 50 °C’ye ısıtılıp, bu sıcaklıkta ve karıştırma altında içine AIBN ilave edilmiştir. AIBN reaktifinin tamamı çözülüp, çözelti sıcaklığı 50 °C’ye geldikten sonra çözelti oda sıcaklığında soğumak üzere ısıtıcıdan alınarak beyaz, saf AIBN kristalleri elde edilmiştir. Kristaller temiz bir filtre kağıdından süzildükten sonra kurutulmuştur ve ardından kapaklı temiz bir kaba alınarak buzlukta saklanmıştır.

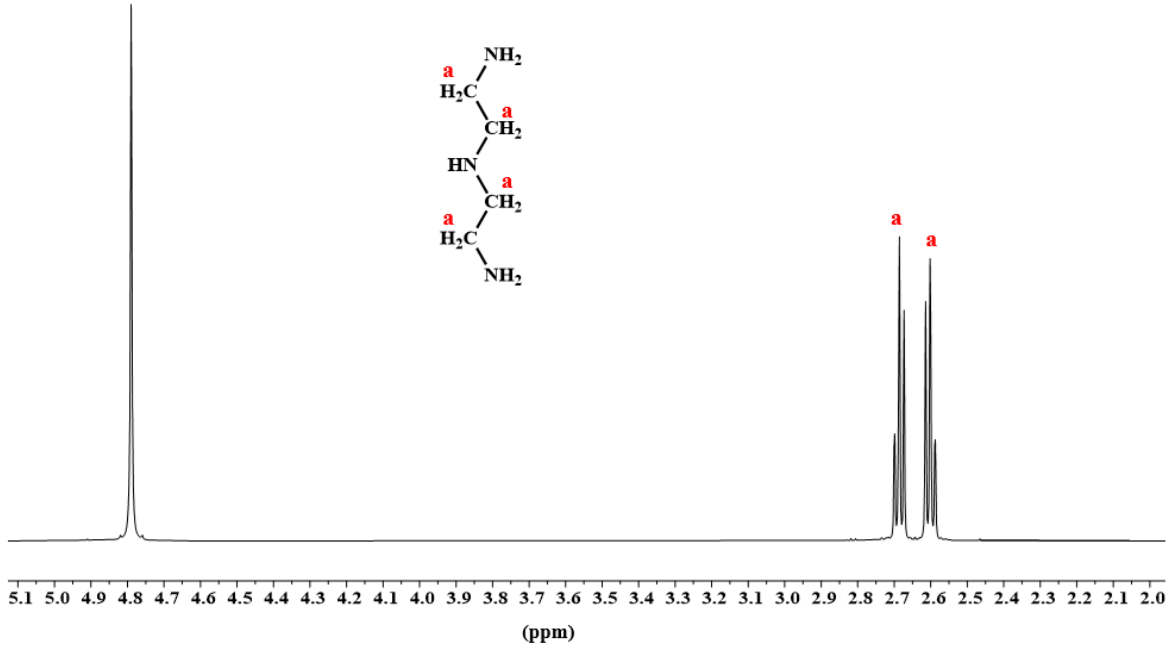


Şekil 6.2. Saflaştırılmış AIBN molekülünün ^1H NMR spektrumu (CDCl_3 , 25 °C).

Saflaştırılan AIBN molekülünün NMR spektrumu döteryumlanmış kloroform (CDCl_3) içinde çözülerek alınmıştır ve Şekil 6.2’de verilen 7,26 ppm civarındaki pik CDCl_3 ’te aittir. Özdeş altı metil protonu ise yaklaşık 1,70 ppm civarında gözlenmiştir. Spektrum, AIBN başlatıcısının başarılı bir şekilde saflaştırıldığını göstermektedir.

Dietilen triamin (DETA)

Sentezlenen homopolimerin postmodifikasyonunda dietilen triamin kullanılarak yeni yapı PGMA-mod-DETA olarak modifiye edilmiştir. Dietilen triamin higroskopik bir malzeme olup, kullanılmadan önce kuru ve susuz Na_2SO_4 kullanılarak nemden arındırılmıştır. Ardından ağır su (D_2O) içinde ^1H -NMR spektrumu alınmıştır.



Şekil 6.3. DETA molekülünün ¹H-NMR spektrumu (D₂O, 25 °C).

DETA molekülünün Şekil 6.3'te verilen spektrumuna göre herhangi bir safsızlık içermediği ve tamamı ile susuzlaştırıldığı görülmektedir. 4,79 ppm'de gelen keskin pik D₂O'ya aittir. Yaklaşık 2,60 ppm ve 2,69 ppm civarında iki ayrı yarıma gözlenmesinin nedeni ise üç boyutlu düzlemde metil protonlarından bir kısmının aminin azot molekülü yönünde diğer kısmının ise amine bağlı hidrojenler yönünde olmasıdır.

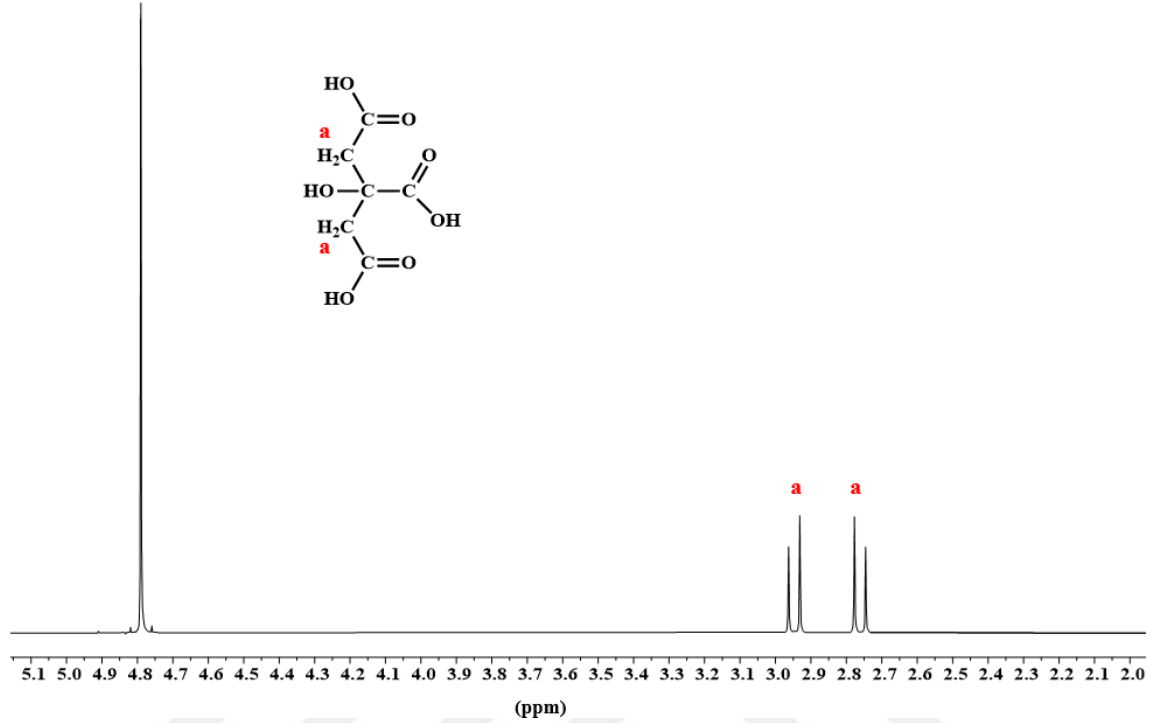
Sitrik Asit (SA)

SA kullanılmadan önce 60 g SA saf su içinde çözüldükten sonra çözelti 50 °C'ye ısıtılıp, oda sıcaklığında soğumaya bırakılarak kristallendirilmiş ve ardından süzülerek kurutulmuştur.

D₂O içinde çözülerek Şekil 6.4'te verilen NMR spektrumu alınmıştır. 4,79 ppm'de gözlenen pik D₂O'ya ait olup sırası ile 2,75 ppm, 2,78 ppm, 2,93 ppm ve 2,96 ppm civarında gelen pikler ise sitrik asit içinde metil protonlarıdır.

Özdeş gibi görünen metilen protonlarının iki farklı yarıma şeklinde görülmesinin sebebi üç boyutlu düzlemde metilen iki adet protonundan birinin -OH düzlemine bakarken diğerinin ise karboksilik asit çevresine bakmalarıdır, bu nedenle farklı yarılmalar

gözlenmiştir. Yani protonlar farklı çevreleri gördüğünden özdeş gibi görünseler de kayma değerleri ufak farklarla değişmektedir.



Şekil 6.4. SA molekülünün ¹H-NMR spektrumu (D₂O, 25 °C).

Yapılan saflaştırma işleminde SA kimyasalının da reaksiyonda kullanılmak üzere saf bir şekilde elde edildiği gözlenmiştir.

Katalizörler ve çözücüler

PGMA-mod-DETA polimerinin sitrik asit ile yapılan modifikasyonunda ise Steglich esterifikasyonu kullanılmış olup bu kapsamda katalizör olarak 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)karbodiimid ve 4-dimetilaminopiridin kullanılmıştır. Ancak bu kimyasallar sentez kalitesinde tedarik edilmiştir ve bu nedenle herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamışlardır.

Reaksiyonlar sırasında kullanılan çözücülerden tetrahidrofuran, dimetilformamid gibi çözücülerdeki nemin uzaklaştırılması için kuru susuz sodyum sülfat (Na₂SO₄) kullanılmıştır. Çözücüler daha sonra süzülerek reaksiyonda kullanılmıştır.

6.2. Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler

Sentezlenen polimerin karakterizasyonunda kullanılan cihazlar ile hazırlanan polimerin flokülasyon ajanı olarak kullanılacağı sıvının karakteristik özellikleri ile sıvının içeriğindeki katının kimyasal yapıları aşağıdaki cihazlar ile analiz edilmiştir.

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC): Sentezlenen homopolimerin sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının (M_w), sayıca ortalama molekül ağırlığına oranlanması sonucu elde edilen dağılma endeksi (M_w/M_n) PDI, GPC cihazı ile belirlenmiştir.

Agilent marka 1200 model kromatografi cihazında Mixed E ve Mixed D kolon sistemi kullanılmıştır. Polimerin molekül ağırlığı ise molekül ağırlıkları 1000 g/mol – 220000 g/mol arasında değişinde polimetilmetakrilat standartların oluşturulan kalibrasyon eğrisi kullanılarak belirlenmiştir. Çözücü olarak bütillenmiş hidroksi toluen ve trietil amin ile stabilize edilmiş THF kullanılmış olup akış hızı 1,0 ml/dk'dır.

Nükleer manyetik rezonans (NMR): Sentezi gerçekleştirilen homopolimer ile DETA ve SA molekülleri ile gerçekleştirilen postmodifikasyon reaksiyonlarının ^1H -NMR karakterizasyonları JEOL marka ECZ 500R model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca reaksiyon öncesi her bir basamağı oluşturan ham maddelerin de ^1H -NMR spektrumları alınarak kimyasal yapılarının karakterizasyonları da çalışılmıştır.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM): Sentezlenen son ürün olan ve flokülasyon ajanı olarak denemesi yapılan polimerin haritalama (mapping) yöntemi ile elementel taraması Jeol marka JSM-6010 LV model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen nihai polimerin tamamı taranarak elde edilen kimyasal dağılım yarı kantitatif olarak bu cihaz ile aydınlatılmıştır.

Fourier dönüşümlü kızıl ötesi (FTIR): Sentezlenen nihai polimerin kimyasal yapısı ve dolayısı ile sentezin gerçekleşip gerçekleşmediği ise Bruker marka Alpha II model FTIR spektroskopisi cihazı ile incelenmiştir. Analiz, FTIR spektroskopisi cihazı üzerinde yer alan azaltılmış toplam yansıma (ATR) ünitesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

X-Işını kırınımı (XRD): Flokülasyon ile çöktürülecek sıvının içindeki dibe çöken katı taneciklerin mineralojik yapıları Panalytical marka Empyrean serisi XRD cihazı ile aydınlatılmıştır. XRD cihazının hedef malzemesi bakır (Cu) olup, karakterizasyon sonucu açığa çıkan yapılar Rietveld analizi ile kantitatif olarak incelenmiştir.

X-Işını floresans (XRF): Atık sudaki katının kimyasal yapılarının oksitleri cinsinden aydınlatılması için atık su içindeki katının analizi Rigaku marka Primus II model XRF cihazı ile analiz edilmiştir. Cihaz 4 kW gücünde olup, Rodyum kaynaklıdır ve analizler uluslararası sertifikaya sahip standartlardan oluşan kalibrasyon eğrisi üzerinden kantitatif olarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar XRD cihazından elde edilen mineralojik data ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES): Sentezlenen polimer flokülasyon ajanı olarak kullanılmıştır. Proses suyunun öncesinde ve sonrasında sıvı fazdaki iyonlar karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Sıvı fazların tüm elementler için tam taraması güncel kalibrasyon eğrileri hazırlanarak gerçekleştirilmiş olup, karakterizasyon Perkin Elmer marka Avio 200 model cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

Zeta potansiyeli ve partikül boyut dağılımı: Sentezlenen polimerin, ticari polimerin ve atık su içindeki katının yüzey yükü ile polimerin çözeltideki partikül boyutu zeta potansiyeli cihazı ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyonda Malvern marka Nano ZSP model zeta potansiyometre cihazı kullanılmıştır.

Mor ışık görünür bölge spektrofotometresi (UV-Vis. Spektro): Flokülasyon öncesinde ve sonrasında elde edilen sıvının bulanıklığının ölçülmesi için UV-Vis. spektrofotometre kullanılmıştır. 500-800 nm arası 1 nm aralıklarla taramış olup, geçirgenlik değerleri ölçülmüştür. Sıvı fazın ışık geçirgenlik değeri Perkin Elmer marka Lambda 365+ model cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ): Atık sularda su kirliliğinin belirlenmesinde kullanılan terimlerden biri de kimyasal oksijen ihtiyacıdır. KOİ, bir su numunesinde yer alan maddelerin kimyasal açıdan yükseltgenmesi için gerekli oksijen miktarı olarak tanımlanmaktadır. Yani başka bir deyiş ile su içeriğindeki maddeler redoks denilen yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları verirler. Dolayısı ile elektron transferinin, yani

yükseltgenme ya da indirgenmenin olmadan reaksiyona giren maddelerin kimyasal oksijen ihtiyacından bahsedilmez. Sudaki karbon türevli malzemeler oksidasyon sonucunda karbondioksit ve suya dönüşürken azotlu bileşikler ise amonyaklı bileşiklere dönüşmektedir. Hızlı ve pratik olması nedeni ile suların kirlilik seviyesinin anlaşılmasında kullanılmaktadır.

KOİ analizi günümüzde çeşitli kimyasal ajanlar kullanılarak spektrofotometrik olarak yapılabildiği gibi analitik kimyasal deneyler kullanılarak spektrofotometrik yöntemle göre biraz daha uzun sürede de gerçekleştirilebilmektedir. Temel prensibi asidik bir ortamda yükseltgenme potansiyeline sahip bileşiklerin oksidasyonuna dayanmaktadır. Genellikle kullanılan yükseltgeyici bileşik potasyum dikromattır ($K_2Cr_2O_7$). Potasyum dikromattaki krom, 6+ değerlikli (Cr^{6+}) olup, asidik ortamda kendisi Cr^{3+} 'ya indirgenerek karşısındaki bileşiğin yükseltgenmesine neden olur. Bu nedenle potasyum dikromat yükseltgen olarak ifade edilir. Örneğin reaksiyon sonucunda organik madde karbon dioksit ve su olarak parçalanırken, potasyum dikromat ise $K_2Cr_2O_4$ bileşiğine dönüşür. Analitik kimyasal deneyde bu reaksiyon sonucu potasyum dikromata eş değer miktarda madde yükseltgenme tepkimesinde harcanacağından geriye kalan potasyum dikromat, demir (II) amonyum sülfat çözeltisi ile titre edilerek bulunur.

Flokülasyon öncesi ve sonrası sıvıların KOİ değerleri spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Bu kapsamda Hach marka DR 3900 model spektrofotometre kullanılmıştır. Atık suyun KOİ tespiti için 15-150 mg/L O_2 arasında çalışan LCK 314 kiti kullanılmıştır. Atık su numunesi spektrofotometre cihazı ile analiz edilmeden önce numune sıcaklığı Hach marka LT 200 termoreaktör kullanılarak 148 °C'de 2 saat bekletildikten sonra spektrofotometrik olarak analiz edilmiştir.

Askıda katı madde (AKM): Sıvı numuneler içindeki çökebilen ve çökemeyen katı parçacıkların bir filtreden geçirilerek tayin edilmesidir. Askıda katı madde miktarı belirli bir değeri geçerse suyun bulanık olmasına neden olacağından suyun ışık geçirgenliği düşecektir. Yer altı ve yer üstü sularında AKM yüksek olması, ışık geçirgenliğini azaltacağından güneş ışığının suyun derinliklerine ulaşmasını engelleyecek ve dolayısı ile suyun oksijen miktarını azalarak mevcut ekosistemi ve florayı olumsuz etkileyip sudaki canlılara zarar verecektir. Ölçüm yapılırken kullanılan deney düzeneği Şekil 6.5'te gösterilmiştir. Sistem bir adet

vakum pompası, bağlantı hortumu, Nuche erleni ve şilifli cam filtre tutucusu, ekleme hunisi ile kısıkaçtan oluşmaktadır.



Şekil 6.5. AKM tayininde kullanılan deney düzeneği.

Cam filtre tutucusuna, sabit tartıma getirilmiş filtre kâğıdı yerleştirilir. Analiz edilecek atık sıvı numunesi dökülmeden önce iyice karıştırılır ve vakum pompası açıkken ekleme hunisine dökülmeye başlanır. Süzme işlemi bittikten sonra filtre kâğıdı bir pens yardımı ile saat camına alınarak kurutulur ve tartılır. Aradaki farktan AKM değeri hesap edilir.

pH ve iletkenlik ölçümü: Atık suların başlangıç ve flokülasyon sonrası pH ve iletkenlik ölçümü için WTW marka Inaloab 720 cihazı kullanılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Karıştırıcı: Sentezlenen polimerin flokülasyon prosesinde etkinliğinin değerlendirilmesi için IKA marka RW28 model mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Cihaz 60-1400 devir/dk arasında çalışabilmektedir.

Burada seçilen karıştırıcının ucu pervaneli olup, tüm denemelerde aynı uç kullanılmıştır. Karıştırma hızı sabit tutularak aynı seviyede, aynı devirde ve aynı sürede tüm denemeler gerçekleştirilmiştir.

6.3. GMA Monomerinin Polimerleşme Kinetiği

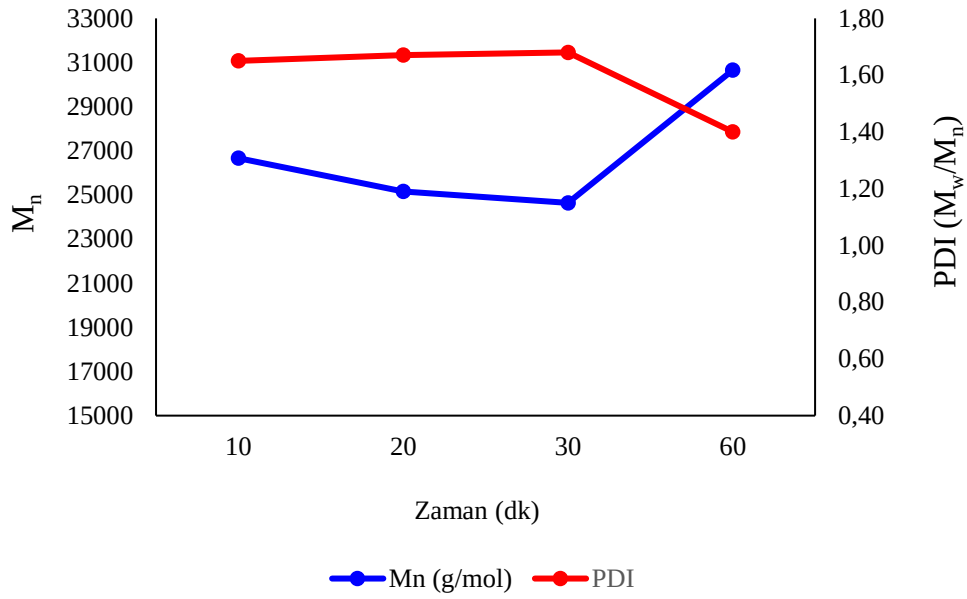
Glisidil metakrilat monomeri reaktif epoksi halkasına sahip olup, uygun kimyasal bileşiklerle çok hızlı bir şekilde tepkime verebilmektedir. Serbest radikalik polimerizasyonda reaksiyon ortamının kontrolsüz olması nedeni ile optimum reaksiyon süresinin tespiti için öncelikle polimerizasyon kinetiği çalışılmıştır. Böylece GMA monomerinin polimerleşmesi esnasında jele gitme davranışı ve süresi de tespit edilmiş olacaktır. Kinetik çalışma sırasında belirli sürelerde numune reaksiyon ortamından alınarak sabit sıcaklıkta sayıca ortalama molekül ağırlığındaki değişim takip edilmiştir.

Kinetik çalışma için reaksiyon balonuna 30 ml kloroform çözücü alınıp, içinde 0,22 mmol AIBN çözülmüştür. Reaksiyon balonunun ağzına septum takılarak 10 dk azot gazından geçirilmiştir. Ardından 5 ml GMA monomeri (36,65 mmol) alınıp reaksiyon ortamına ilave edildikten sonra oda sıcaklığında karıştırılarak 10 dk daha azot gazından geçirilmiştir. Yağ banyosu sıcaklığı 70 °C'ye geldikten sonra sırası ile 10 dk, 20 dk, 30 dk, 60 dk ve 120 dk sonra reaksiyon ortamında numuneler enjektör ile 2 ml alınıp doğrudan dietil eter içinde çöktürülmüştür. Numuneler kurutulduktan sonra GPC ile molekül ağırlıkları tayin edilmiştir. Zamana bağlı molekül ağırlığındaki ve dağılma endeksindeki dağılım Çizelge 6.2'de belirtilmiştir.

Çizelge 6.2. PGMA polimerinin sayıca ortalama molekül ağırlığının ve PDI değerinin zamana bağlı değişimi

Zaman (dk)	M _n (g/mol)	PDI (M _w /M _n)
10	24640	1,65
20	25160	1,67
30	26670	1,68
60	30650	1,40
120	31760	1,41

Yapılan inceleme neticesinde takip edilen reaksiyon süresi boyunca (120 dk) herhangi bir çapraz bağlanma gözlenmezken aynı zamanda molekül ağırlığının 1 saat ile 2 saat arasında molekül ağırlığında küçük bir artış olmasına rağmen Şekil 6.6'dan da görülebileceği gibi yüksek bir değişim gözlenmemiştir. Bu süreler istenilen polimeri sentezlemek için yeterli görünmektedir.

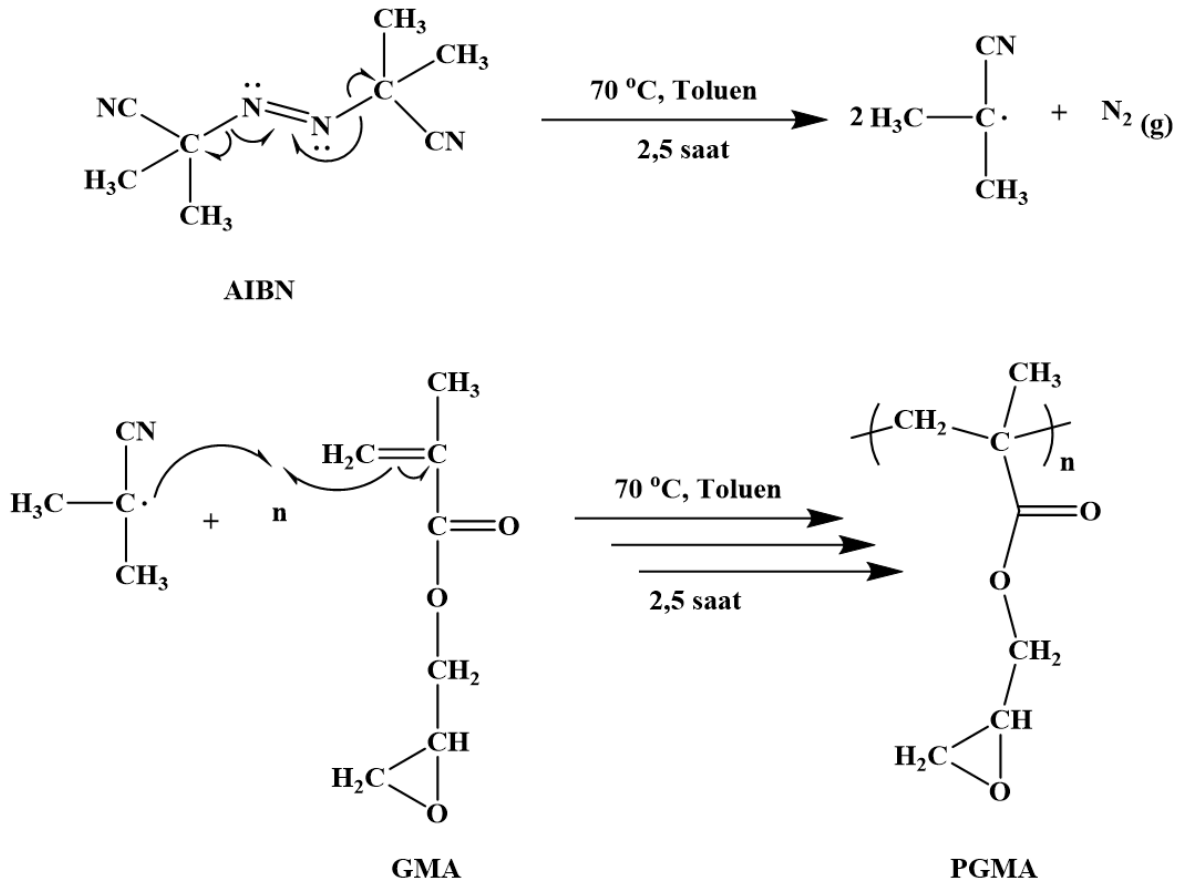


Şekil 6.6. GMA monomerinin mol ağırlığının zamanla değişimi.

Çözücü olarak kinetik çalışmada kloroform kullanılmıştır. Uzun süreli polimerizasyon koşullarında kaynama noktasının düşük olması nedeni ile kloroformun yüksek oranda buharlaşması septumu şişirmekte, bu nedenle geri soğutucu kullanılması gerekliliği gözlenmiştir. Bu nedenle aynı reaksiyon tolüen içerisinde aynı oranlarda tekrarlanmış olup jele gitme gözlenmemiştir.

6.4. PGMA Polimerinin Sentezi

50 ml hacimli reaksiyon balonuna 30 ml tolüen konulup içine kütlece monomerin %1'i oranında AIBN (0,317 mmol) ilave edilerek oda sıcaklığında çözülmüştür. Reaksiyon balonuna GMA monomeri (36,65 mmol) ilave edilip ağzı septum ile kapatılarak oda sıcaklığında yaklaşık 20 dk boyunca 500 devir/dk karıştırma altında karıştırılmıştır. Sürenin sonunda septumun üstüne vaks sürülüp, etrafı ve üstü parafilm ile kapatılarak 70 °C'de yağ banyosu içine alınarak 2,5 saat boyunca Şekil 6.7'de verilen reaksiyon mekanizmasına göre polimerleştirilmiştir.



Şekil 6.7. PGMA polimerinin SRP reaksiyon mekanizması.

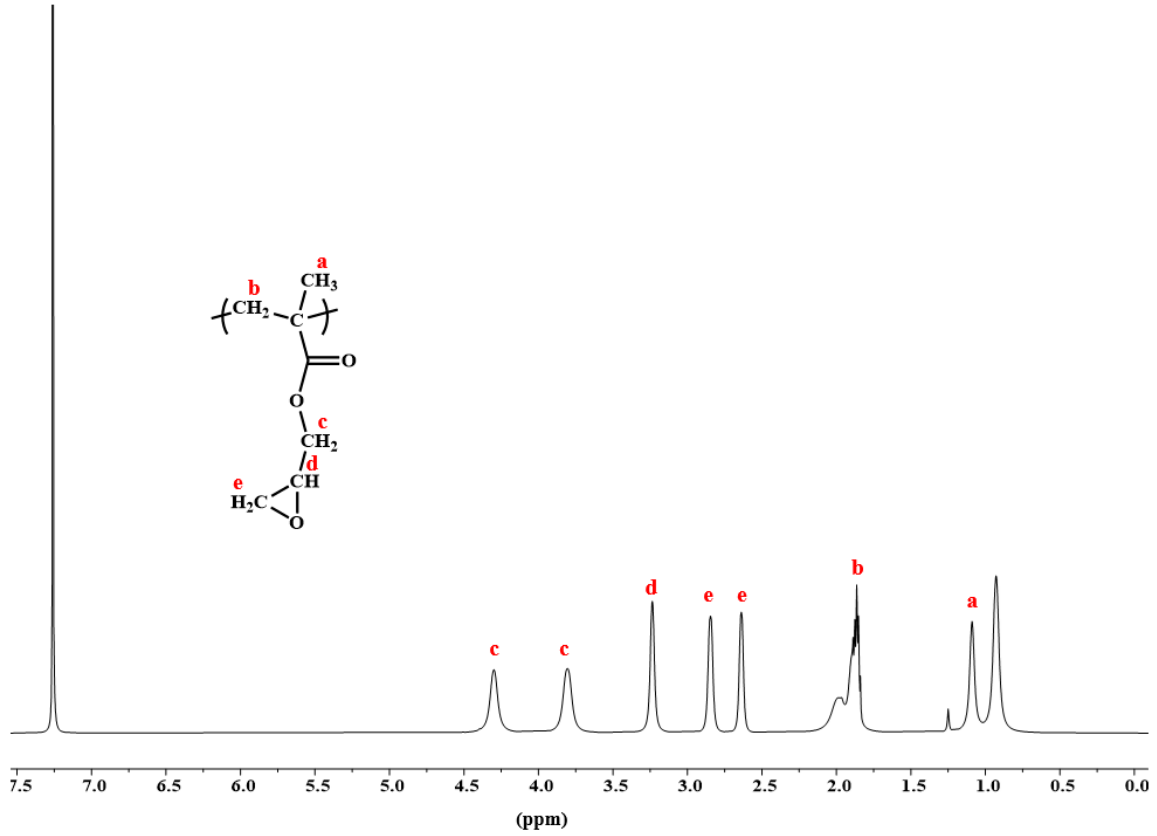
Reaksiyon süresinin sonunda balon, yağ banyosundan alınarak septumun ağzı havaya açılmış ve hem oksijen girişi ile hem de soğutularak reaksiyon sonlandırılmıştır. Elde edilen PGMA polimeri dietil eter içinde çöktürülüp, bir gün boyunca vakum etüvde kurutulmuştur.

Elde edilen polimerin GPC ile molekül ağırlığı tespit edilmiş olup sonuçlar Çizelge 6.3'te verilmiştir. Sentezlenen polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığı 29000 g/mol olup, PDI=1,73 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 6.3. PGMA homopolimerinin molekül ağırlığı dağılımı

Polimer	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI (M_w/M_n)
PGMA	29000	50000	1,73

Sentezlenen PGMA homopolimerinin karakterizasyonu ise $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alınarak yapılmıştır, çözücü olarak CDCl_3 kullanılarak spektrum çekilmiştir.



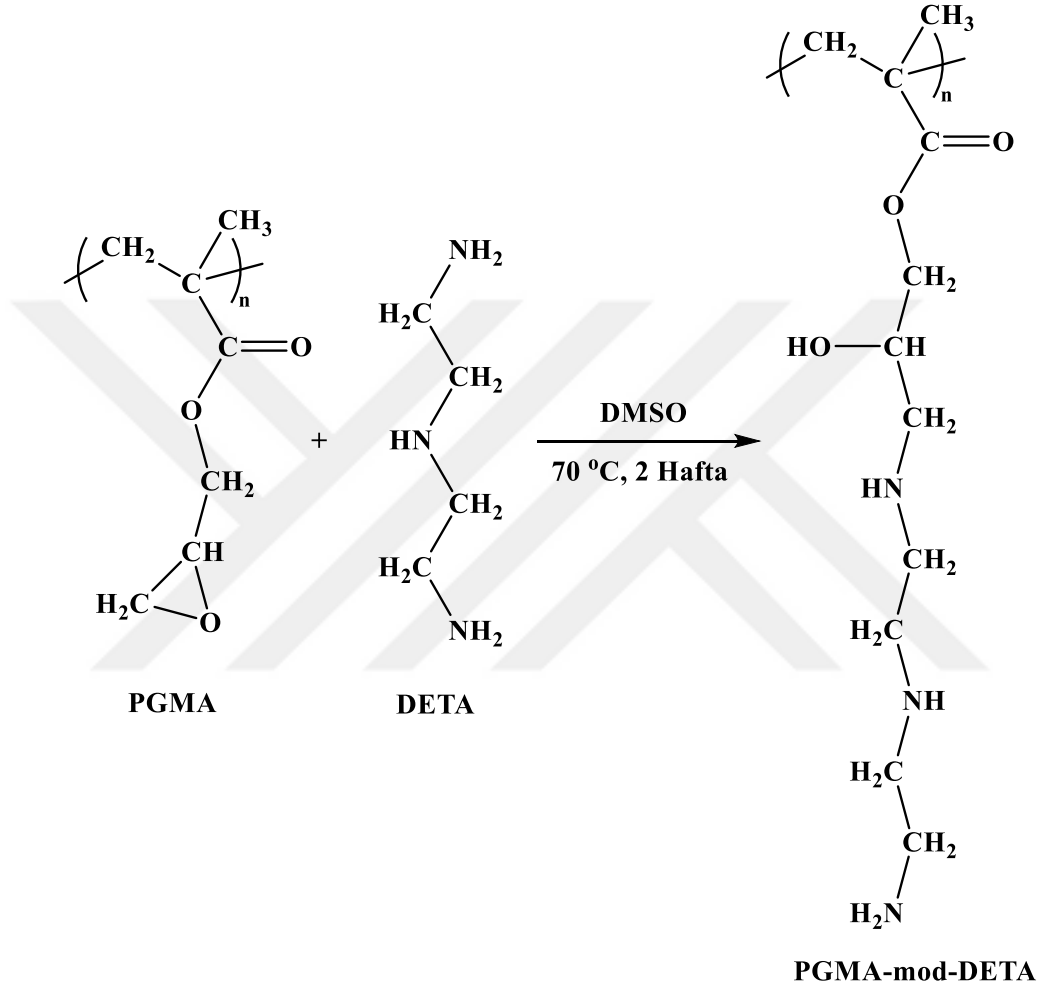
Şekil 6.8. PGMA homopolimerinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3 , 25 °C).

Şekil 6.8’de verilen spektrum incelendiğinde 7,26 ppm’de gözlenen pik CDCl_3 çözücüsünün karakteristik pikidir. 2,65 ppm ve 2,85 ppm civarında gelen metil protonlarının iki ayrı pik vermesinin nedeni üç boyutlu düzlemde epoksi halkadaki farklı alanları görmesidir, yani protonlardan biri oksijene doğru bakmaktadır. 3,80 ppm ve 4,30 ppm civarında gözlenen yarılmalar için de benzer durum söz konusudur.

6.5. PGMA Polimerinin DETA ile Modifikasyonu

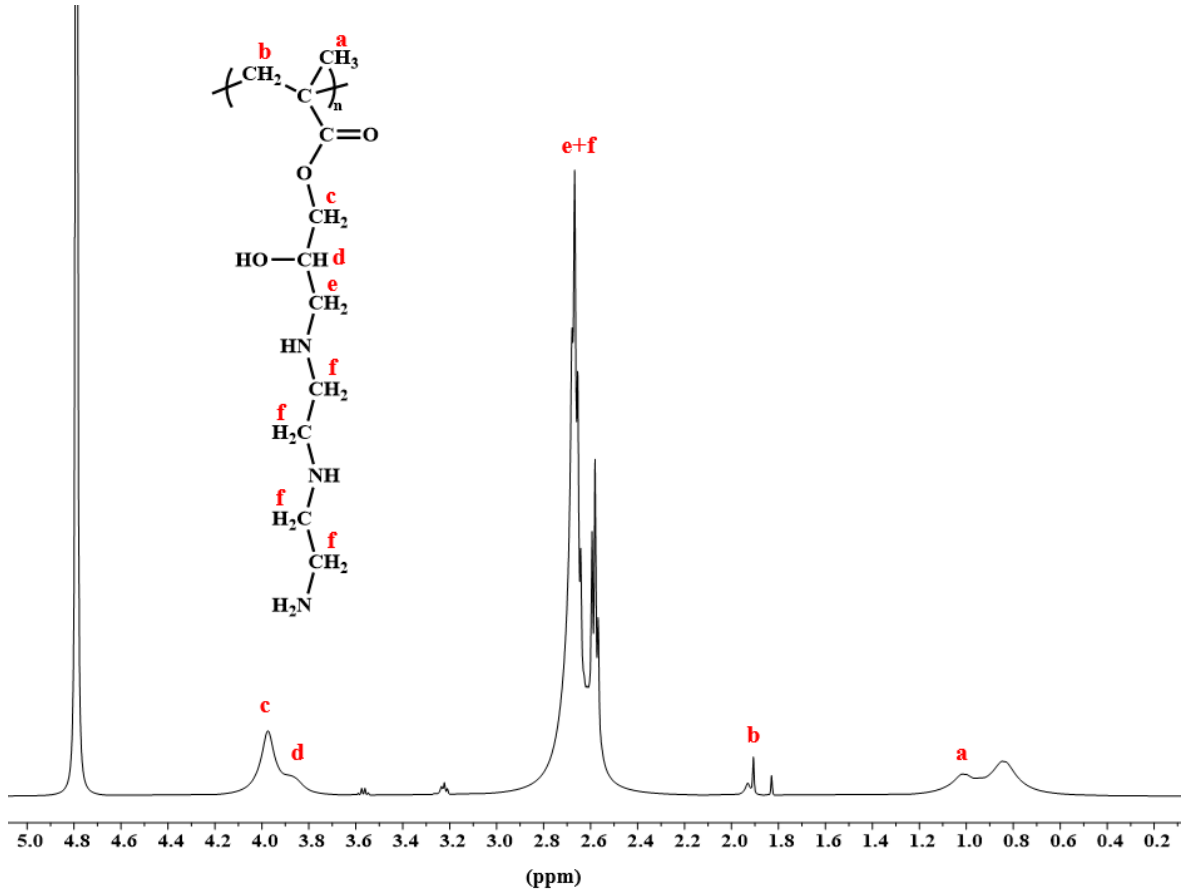
Sentezlenen PGMA polimerinden belli miktarda numune (0,104 mmol) 100 ml hacimli reaksiyon balonuna alınarak DMSO içinde çözülmüştür ve balonun ağzına septum takılarak çözelti azot gazından geçirilmiştir. Ayrı bir balonun içine 0,426 mmol DETA ilave edilip, balonun ağzına septum takılarak eş zamanlı azot gazından geçirilmiştir. Oda sıcaklığında, 400 devir/dk karıştırma altında DETA kanola kullanılarak PGMA polimerinin çözüldüğü reaksiyon balonuna damla damla aktarılmıştır. Bu halde yaklaşık 20 dakika boyunca azot gazından geçirildikten sonra 70 °C yağ banyosuna yerleştirilerek reaksiyon 2 hafta boyunca sürdürülmüştür. Reaksiyon başlangıcında renksiz PGMA ile çok açık sarı

renkli DETA karıştığında oluşan uçuk açık sarı renk reaksiyon ilerledikçe önce koyu sarı ve devamında turuncu renge dönüşmüştür. Reaksiyon süresinin sonunda septumun ağzı atmosfere açılarak sentez reaksiyonu Şekil 6.9'da gösterilen PGMA-mod-DETA polimeri etil asetat içinde çöktürülüp, kurutulmuştur.



Şekil 6.9. PGMA polimerinin DETA ile reaksiyonu.

Kurutulan PGMA-mod-DETA polimeri ağır su içinde çözüldükten sonra ^1H -NMR spektrumu alınmıştır (Bkz. Şekil 6.10). 4,79 ppm civarında gelen pik D_2O çözücüsüne aittir.



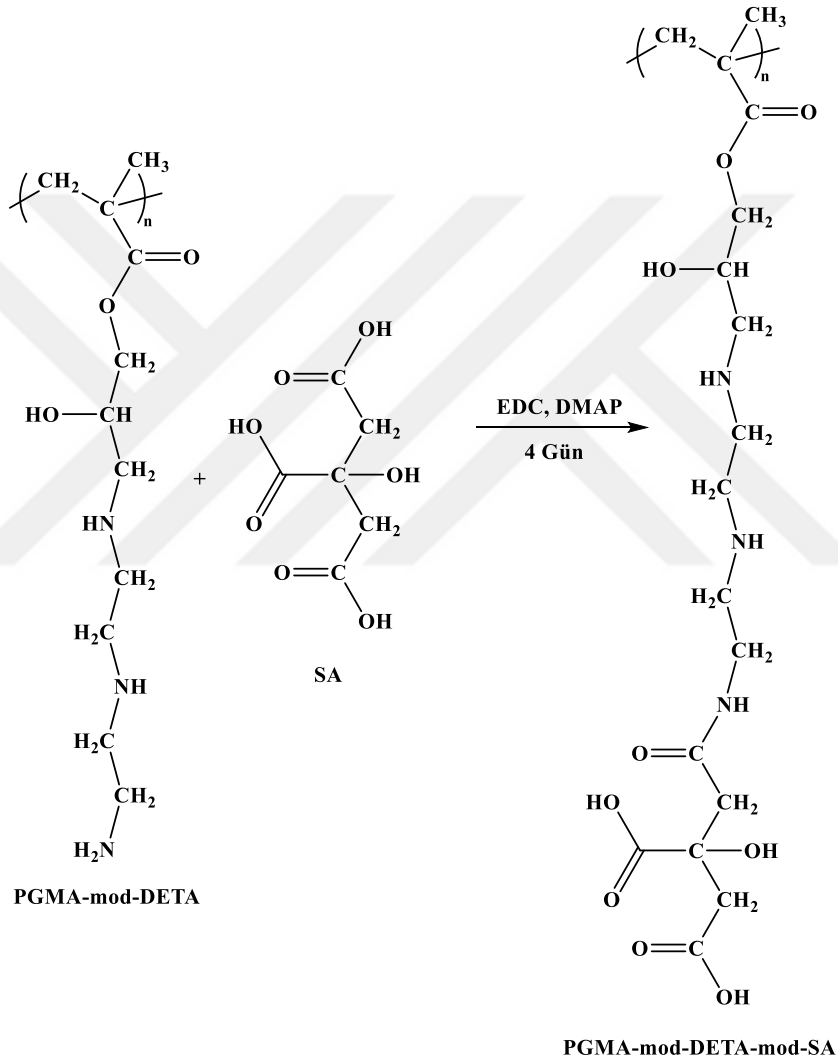
Şekil 6.10. PGMA-mod-DETA polimerinin ¹H-NMR spektrumu (D₂O, 25 °C).

PGMA-mod-DETA polimerinin sentez reaksiyonun gerçekleşmesi için epoksi halkanın açılması gerekmektedir. PGMA polimerinde sırası ile 2,65 ppm, 2,85 ppm ve 3,24 ppm civarında gelen ve epoksi halkasına ait pikler Şekil 6.10’da gözlenmezken, 10 adet metil protonunun piki 2,57 ppm ve 2,67 ppm civarında gözlenmiştir. Bu bölgede PGMA polimerine ait 2,65 ppm ve 2,85 ppm civarında girişim yapabileceği düşünülse de -CH(OH) grubunda yer alan tek proton ve estere bağlı iki metil protonunun da sırası ile yaklaşık 3,86 ppm ve 3,97 ppm kayma değerinde geldiği dolayısı ile reaksiyonun gerçekleştiği görülmektedir.

6.6. PGMA-mod-DETA Polimerinin SA ile Modifikasyonu

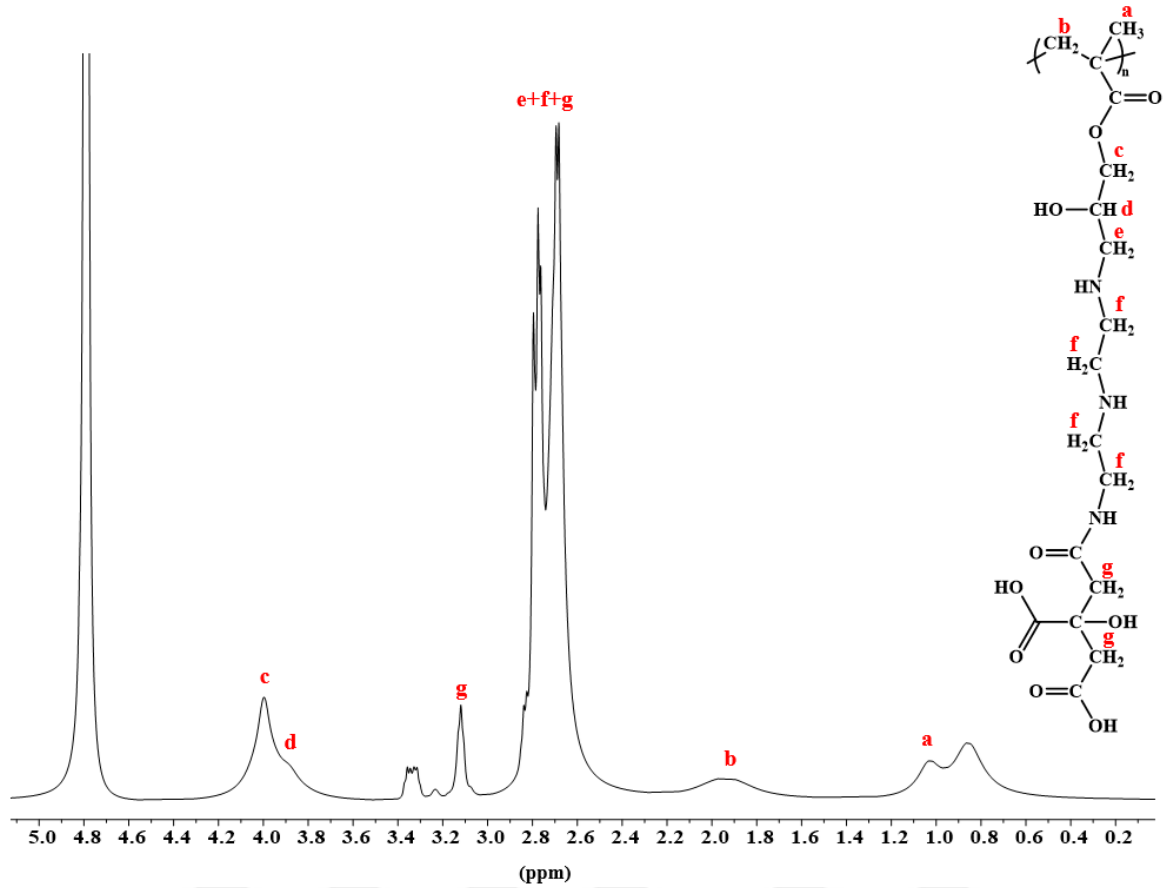
PGMA-mod-DETA polimerinin sitrik asit ile modifikasyonunda Steglich esterifikasyon mekanizmasından faydalanılmıştır (Anonim, 2020). Bir miktar PGMA-mod-DETA polimeri oda sıcaklığında suyun içinde çözüldükten sonra üzerine EDC eklenerek çözünmesi sağlanmıştır. Bu karışıma DMAP ilave edilmiştir. Reaksiyon balonunun ağzı

septum ile kapatıldıktan sonra azot gazından geçirilmiştir. Ayrı bir balon içinde SA çözüldükten sonra azot gazından geçirilmiştir. Reaksiyon balonu buz banyosuna yerleştirildikten sonra 400 devir/dk karıştırma altında SA çözeltisi kanola yardımı ile reaksiyon balonuna transfer edilmiştir ve yaklaşık 10 dk daha azot gazından geçirilmiştir. Buz banyosu eriyene kadar reaksiyon balonu su banyosunda karıştırılmıştır. Buz banyosu eridikten sonra oda sıcaklığında toplam 4 gün boyunca karıştırılmıştır.



Şekil 6.11. PGMA-mod-DETA-mod-SA polimerinin eldesi.

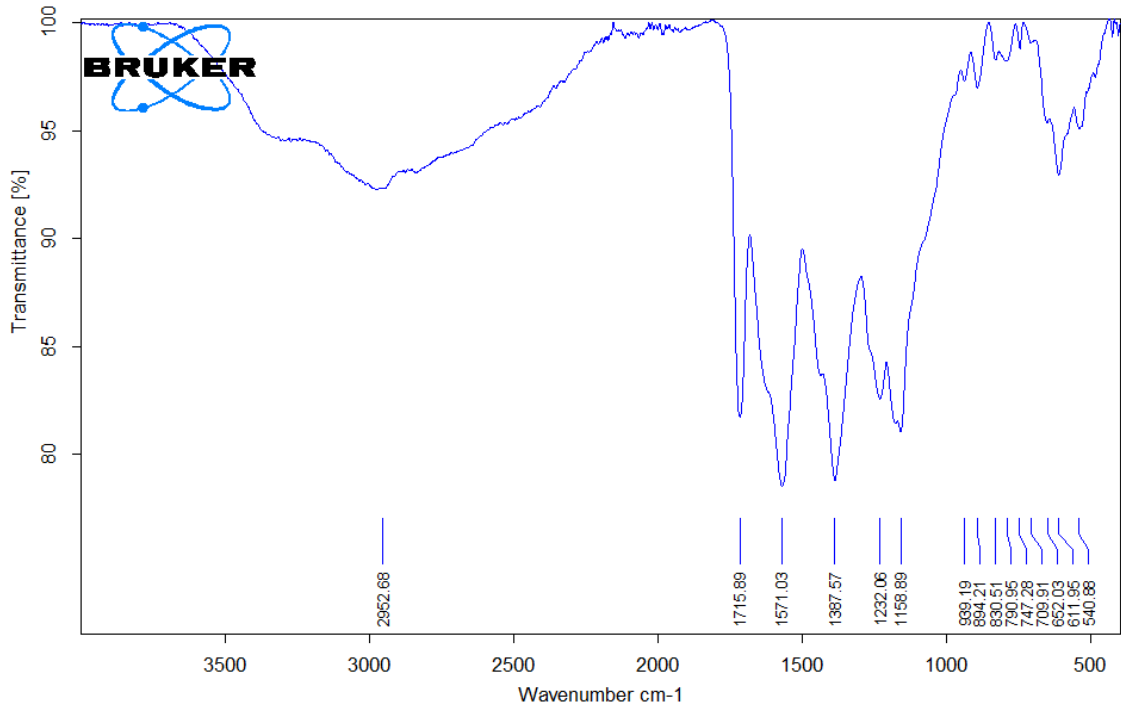
Şekil 6.11’de reaksiyonu verilen polimerin sentezlenmesi için EDC:DMAP:SA 4:1:4 oranında kullanılmıştır. Reaksiyon süresi sonunda elde edilen polimer aseton içinde çöktürülerek saflaştırılmıştır. Açık kahverengi renkte elde edilen polimer kurutularak D₂O içinde ¹H-NMR spektrumu incelenmiştir.



Şekil 6.12. PGMA-mod-DETA-mod-SA polimerinin ^1H -NMR spektrumu (D_2O , 25°C).

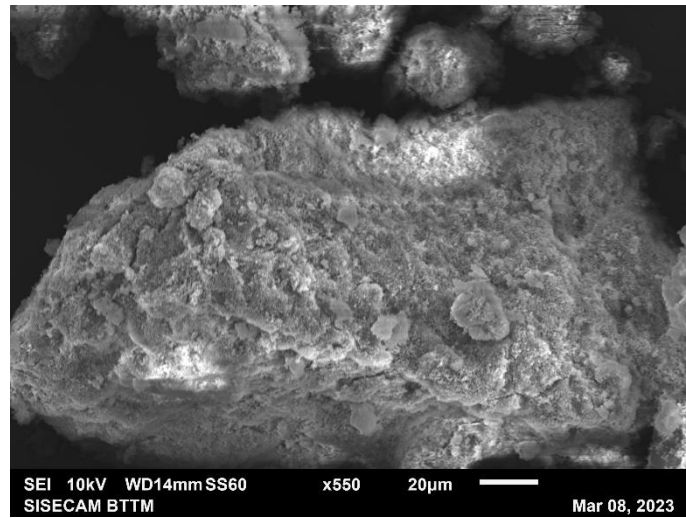
PGMA-mod-DETA polimerinin Şekil 6.12’de verilen ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde yaklaşık 3.12 ppm civarında gözlenen pik sitrik asit $-\text{CH}_2$ protonlarından birine ait olup, diğer $-\text{CH}_2$ protonları ise yaklaşık 2,68-2,83 ppm arasında gözlenen özellikle amin protonları ile girişim yapmıştır, özellikle 2,78-2,83 ppm arasındaki yarılmalarda bu protonlar yer almaktadır.

Sentezlenen polimerin Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi (FTIR) spektrumu Şekil 6.13’te verilmiştir. $2500\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ geniş dalga sayısı aralığında hem amin gruplarında yer alan N-H gerilmeleri ile hem de karboksilik asit grubundan gelen O-H grubunun gerilim modu gözlenmektedir. 1716 cm^{-1} dalga sayısında polimer zincirinde bulunan $\text{C}=\text{O}$ gerilim titreşimi gözlenmektedir. $1200\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen pikler ise genel olarak C-C-O ve C-O-C gerilimlerine ait iken 1158 cm^{-1} ise C-N gerilimlerine aittir (Zheng vd., 2020; Lo vd., 2011).



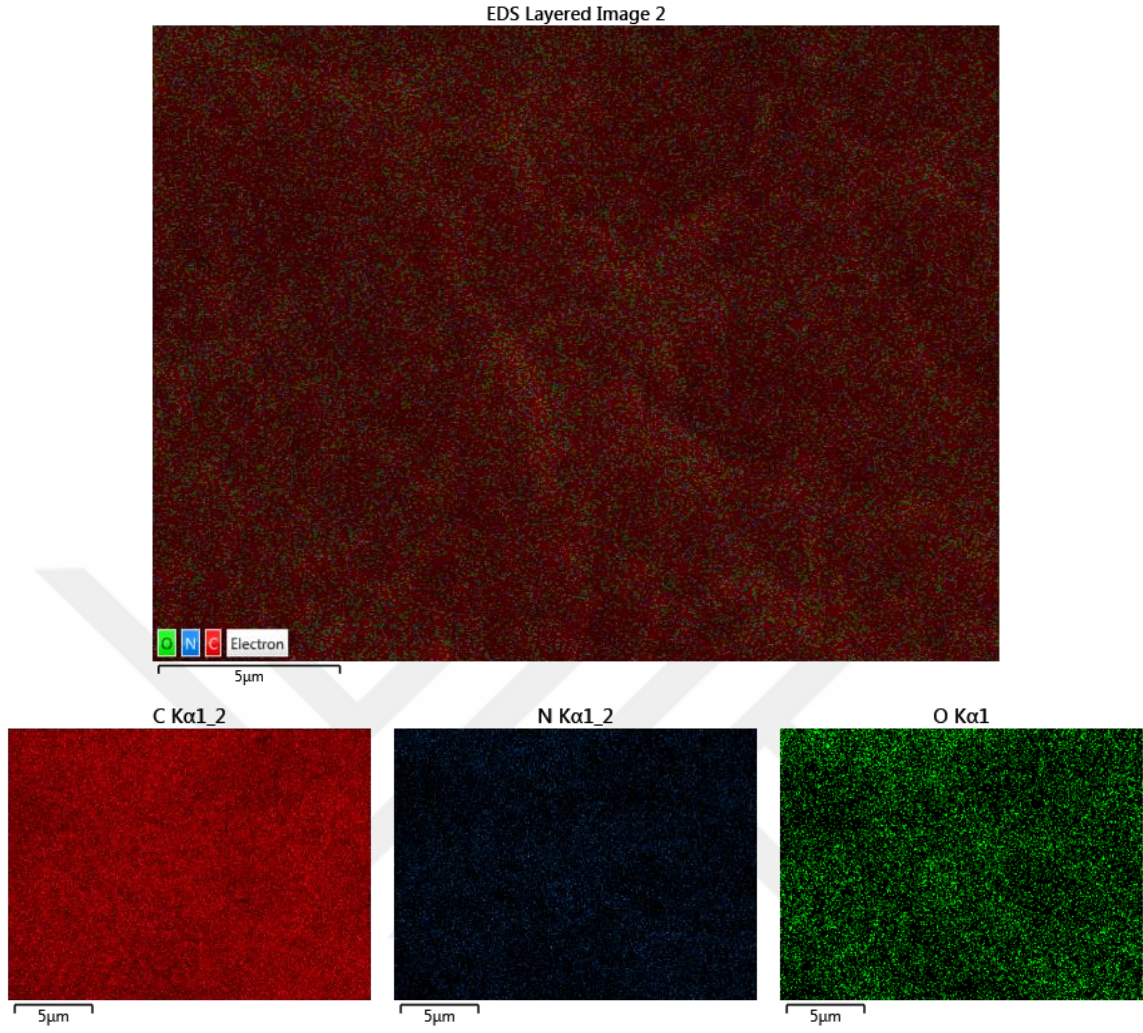
Şekil 6.13. PGMA-mod-DETA-mod SA polimerinin FTIR spektrumu.

Polimerin yapısının aydınlatılması için SEM ile hem görüntüleri de alınmış hem de Şekil 6.14’te görüntüsü verilen tanecikler gibi birçok tanecik haritalama (mapping) yöntemi kullanılarak çeşitli parçacıklar üzerindeki element dağılımı incelenmiştir.



Şekil 6.14. Sentezlenen polimerin SEM görüntüsü.

Yapılan incelemeler neticesinde polimer üzerinde sadece karbon (C), oksijen (O) ve azot (N) sinyalleri alınmıştır. Şekil 6.15’te haritalama sonucu taranan yüzeylerin dağılımı gösterilmiş olup, karbon kırmızı, azot mavi ve oksijen kırmızı ile simgelenmiştir.



Şekil 6.15. PGMA-mod-DETA-mod-SA polimerinin SEM ile haritalama ile taranması.

Polimer zinciri ve yan grubunun ana elementinin karbon olması nedeni ağırlıklı renk kırmızı olmakla birlikte parçalar elektron bombardımanına tutulduğuna sadece bu üç elemente ait sinyaller alınmıştır. Kırmızı renk üzerinde mavi ve yeşil renkler yani azot ve oksijen de dağılmıştır. Bu da polimer yapısının korunduğunu göstermektedir.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

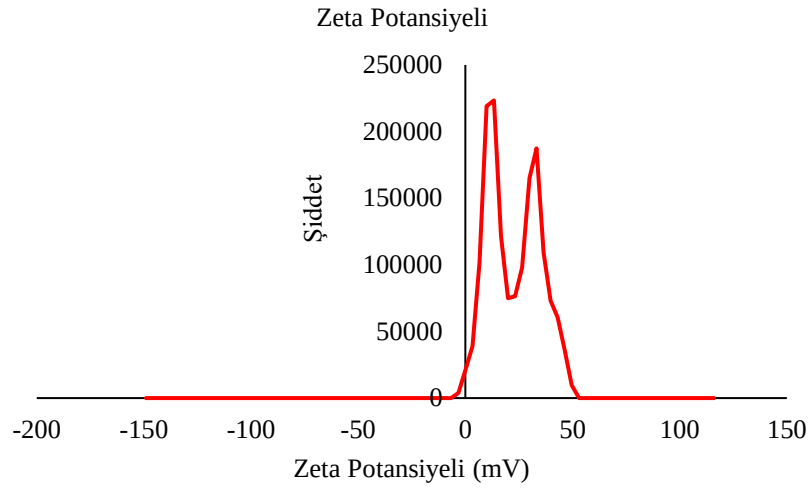
Sentezlenen polimerin flokülasyon prosesinde verimliliğinin incelenmesi için öncelikle atık suyun karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Polimerin etkinliğinin incelenmesi için polimerin çeşitli konsantrasyonlardaki sulu çözeltileri hazırlanarak flokülasyon prosesi sonucu askıdaki katı tanecikleri çöktürme performansı değerlendirilmiştir. Flokülasyon öncesi ve sonrası atık suyun kimyasal bileşenleri karakterize edilerek suyun proses suyu olarak kullanılabilirliği veya atık su olarak tahliye edilmesi tartışılmıştır. Flokülasyon etkinliğinin daha kolay değerlendirilebilmesi ve anlaşılması için çalışmalar ticari bir polimer ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Polimerin sulu çözeltisinin zeta potansiyeli ticari polimer ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Atık suyun içindeki askıdaki katı taneciklerin XRF cihazı ile kimyasal karakterizasyonu, XRD cihazı ile mineralojik karakterizasyonu belirlenmiştir. Atık suyun zeta potansiyeli çalışılarak suyun karakteristik yükü tayin edilmiş olup, çevre suyu olarak tahliye edilebilmesi için pH, iletkenlik, askıda katı madde, kimyasal oksijen ihtiyacı, bulanıklık ile su içinde çözünmüş iyonların varlığı da ICP-OES cihazı ile incelenmiştir.

7.1. PGMA-mod-DETA-mod-SA Polimerinin pH, İletkenlik ve Zeta Potansiyeli

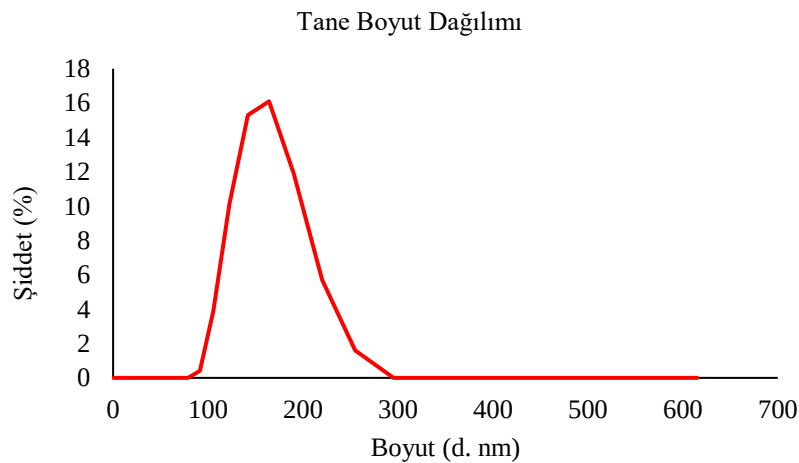
Flokülasyon ajanı olarak kullanılması hedeflenen polimerin sentezi gerçekleştirilmiş ve Bölüm 6.6'da yapılan karakterizasyon çalışmaları neticesinde PGMA-mod-DETA-mod-SA polimerinin başarılı bir şekilde sentezlendiği gözlenmiştir. Sentezlenen polimerin ortalama mol ağırlığı yaklaşık 85300 g/mol olup, %87,6 verimle elde edilmiştir.

PGMA-mod-DETA-mod-SA polimerinin 0,2 g/L konsantrasyonda 100 ml sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltinin pH=4,05-4,10 arasında gelip, iletkenliği ise 120-130 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak ölçülmüştür. Polimer çözeltisinden alınan numuneden zeta potansiyel cihazı kullanılarak polimerin yüzey yükü ve polimerin sulu çözeltideki misel çapı da hesaplanmıştır.



Şekil 7.1. PGMA-mod-DETA-mod-SA polimerinin yüzey yükü eğrisi.

Polimerin yüzey yükünün pozitif olduğu gözlenmektedir. Ancak Şekil 7.1'deki eğride çift yarılma gözlenmektedir. Polimerin ideal pH değerinin asidik çıkması ortamdaki karboksilik asidin zincir üzerindeki amin gruplarını protonlaması ve ortamda hala yeteri kadar hidronyum iyonları varlığının olması nedeni ile pozitif bir yüzey yüküne sahip olduğu gözlenmiştir. Öte yandan pikin iki farklı eğri göstermesi ortamda farklı yüklerin varlığını da göstermektedir. Protonlanmış amin gruplarının varlığı ayrı bir yük oluştururken karboksilat anyonlarının varlığı da diğer bir yükü oluşturmaktadır. Bu nedenle de pik çiftli yarık şeklinde gözlenmiştir (Clogston ve Patri, 2010).

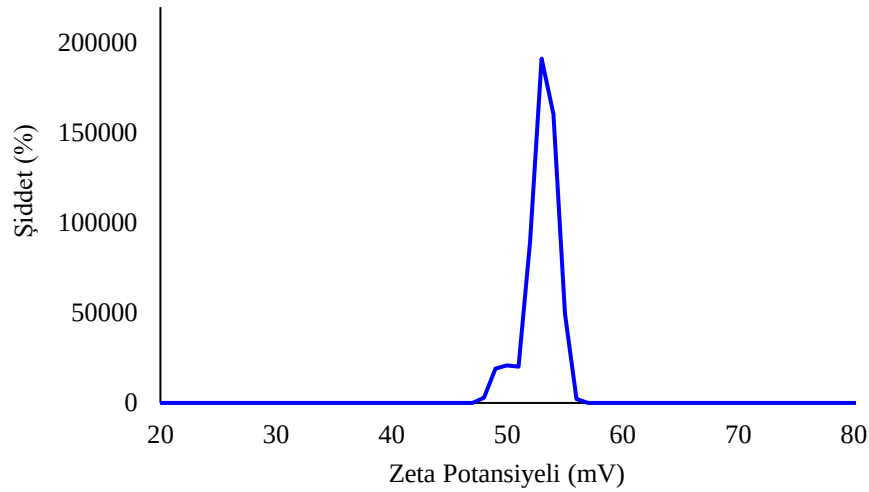


Şekil 7.2. PGMA-mod-DETA-mod-SA polimerinin sulu çözeltideki tane boyut dağılımı.

Polimerin sulu çözeltideki tane boyutu ise ortalama 222,6 nm olarak gelmiş olup, PDI değeri 0,34 olarak gelmiştir (Bkz. Şekil 7.2). Bu sonuç, çözünme olmasına rağmen agregat tarzı yapılanmaların (çapraz bağlı kümeler, nanojel, mikrojel, hiper dallı yapılar vb.) olduğunu ortaya koymaktadır. Dolayısı ile postmodifikasyon sürecinde kısmi çapraz bağlanmaların olduğu ve polimer zincirlerinin moleküler yapılarının başlangıçtakinden farklılaştığı ve mol ağırlığının çapraz bağlanma ile çok yüksek değerlere ulaştığı öngörülebilir. Bu durum daha ileri analiz teknikleri ile (SLS ve sulu GPC teknikleri) yakın gelecekte ele alınacaktır.

7.2. Ticari Polimer ve Atık Suyun Zeta Potansiyel Ölçümleri

Ticari polimerin zeta potansiyeli için proseste kullanılan miktarı baz alınmıştır. Buna göre 0,045 g ticari polimer 100 ml suda çözülerek hazırlanan çözeltinin zeta potansiyeli Şekil 7.3'ten görüleceği gibi katyonik karakterde çıkmıştır.



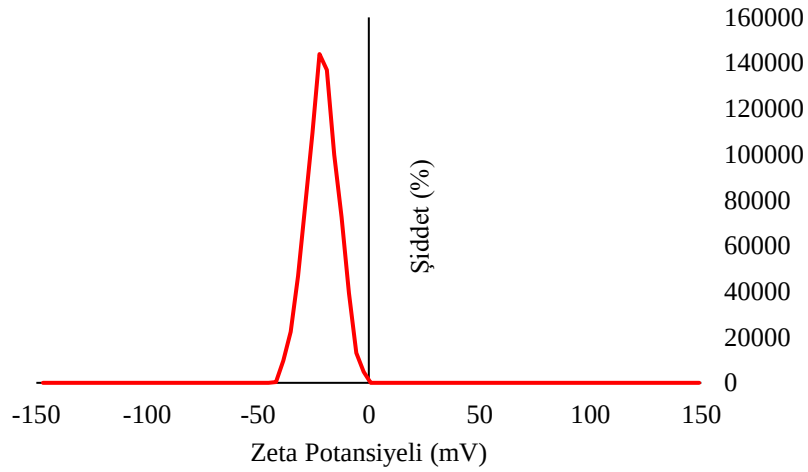
Şekil 7.3. Ticari polimerin zeta potansiyel eğrisi.

Karışım ve mekanik hareket halindeki atık su numunesinden anlık olarak çekilerek beher içine alınan 100 ml örneğin görüntüsü Şekil 7.4'te gösterilmiştir.



Şekil 7.4. Proses sonrası alınan atık su numunesinin görüntüsü.

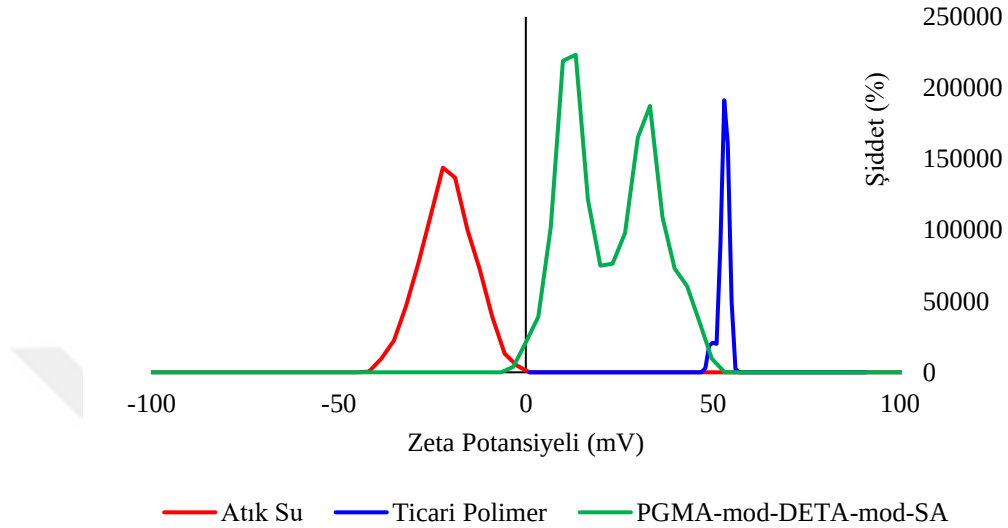
Sentezlenen polimerin ve ticari polimerin katyonik karakterde olması nedeni ile teorik olarak etkili bir flokülasyon olması için atık suyun nötr ya da negatif yüzey yüküne sahip olması gerekmektedir. Bu kapsamda atık sudaki katı taneciklerin zeta potansiyeli incelendiğinde Şekil 7.5'ten görüldüğü gibi anyonik yüzey yüküne sahip olduğu gözlenmektedir.



Şekil 7.5. Atık sudaki katı partiküllerin zeta potansiyeli.

Ticari polimerin atık suyun flokülasyonunda etkili bir şekilde çalıştığı, uygulamada kullanılması ve prodesteki başarısı nedeni ile bilinmektedir. Bu sebeple negatif yüzey yüklü askıda tanecik içeren bir sistemde pozitif yüzey yüklü polimer önce yüzey yükünü elektrostatik etkileşimler ile önce nötrleyecek ardından köprüleme etkisi ile birden fazla

taneciği sararak yer çekimi etkisi ile çöktürecektir. Buradan elde edilen sonuçlar ışığında sentezlenen polimerin de katyonik yüzey yüküne sahip olması nedeni ile ticari polimer gibi bir performans göstermesi ve flokülasyonda etkili olması beklenir.



Şekil 7.6. Atık su, ticari polimer ve sentezlenen polimerin (PGMA-mod-DETA-mod-SA) karşılaştırmalı zeta potansiyelleri.

Atık sudaki kolloidal taneciklerin yüzey yükü negatifken sentezlenen ve ticari polimerin pozitif yüklüdür. Ancak Şekil 7.6'da verilen karşılaştırmalı eğri incelendiğinde ticari polimerin yükü sentezlenen polimere göre daha yüksek potansiyele sahiptir, dolayısı ile daha fazla pozitif yüke sahiptir. Bunun nedeni ise ticari polimerin molekül ağırlığının teknik dökümanlardan yapılan incelemelerde milyon g/mol mertebesinde olmasıdır. Bunun bir sonucu olarak tekrar eden birim daha fazla olup, yinelenen birim başına da yük dağılımı daha fazla olacaktır. Bu nedenle daha fazla pozitif potansiyele sahiptir. Sentezlenen polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığı yaklaşık olarak 85300 g/mol'dür. Dolayısı ile yinelenen birim başına karşılaştırmalı olarak görece daha az yük dağılımı içerecektir. Ancak PGMA-mod-DETA-mod-SA polimerinin bütün bunlara rağmen tekrar eden biriminde katı partikül ile etkileşebilecek hem amin hem de karboksilik asit gruplarının fazlalığı nedeni ile flokülasyon prosesinde iyi bir verim vermesi beklenir. Deneyler karşılaştırmalı olarak sabit sıcaklık ve karıştırma hızında gerçekleştirileceğinden flok boyutundaki değişimler, termodinamik etkenlerin her iki durumda stabil kalması nedeni ile iyonik ve hidrodinamik parametrelerin değişmesine bağlı olarak farklılık gösterecektir.

7.3. Atık Suyun pH, İletkenlik, Askıda Katı Madde ve Sulu Fazının Analizi

Atık su numunesinin pH, iletkenlik, askıda katı madde ve su fazının analizleri oldukça önemlidir. Çünkü flokülasyon prosesi sonrası elde edilecek suyun proses şartlarında tekrar geri kullanılabilmesi veya çevreye tahliye edilebilmesi için belli kriterleri sağlaması gerekmektedir. Bu kriterlerin flokülasyon sonrası incelenebilmesi için atık suyun bileşenlerinin önceden tespit edilmesi ve flokülasyon prosesi sonrası karşılaştırmalı olarak incelenmesi gerekmektedir.

Atık su numunesinin pH ve iletkenliği sırası ile 7,00-7,10 ve 630-640 $\mu\text{S/cm}$ olarak gözlenmiştir. AKM belirlenmesi için düzenek oluşturulmuştur. Buna göre bir adet Büchner erleninin çıkışı vakum pompasına bağlanıp, üzerine 1 μm gözenekli filtre kâğıdı konulup üzerine de cam kabı eklenip Şekil 6.5'teki'daki gibi düzenek oluşturularak 500 ml sıvı süzölmüştür. Süzme öncesi darası alınmış filtre kâğıdı, süzme işleminden sonra üzerindeki katı ile alınarak 105 °C'de 15 saat kurutulmuş ve ardından askıda katı madde miktarı 2,82 g/L olarak tespit edilmiştir.

Atık suyun su fazında bulunan iyonların varlığı ise ICP-OES cihazı ile tespit edilmiş olup, sonuçlar Çizelge 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Atık suyun ICP-OES cihazı ile sulu fazının kimyasal analizi

Bi (mg/L)	Ni (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Al (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)
0,0243	0,0113	0,0221	0,4365	0,9233	6,477	6,088
Na (mg/L)	K (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Pb (mg/L)	Cu (mg/L)	Co (mg/L)
38,28	7,194	-	-	-	-	-

Atık su içindeki sıvı fazın analizi incelendiğinde mevcut elementlerin dağılımının ppm mertebesinde olduğu ve gerek prosese geri beslenmesi gerekse şebekeye tahliye edilmesinde herhangi bir problem oluşturacak bir durum gözlenmemektedir. Bu nedenle etkili bir flokülasyon prosesi ile su fazının berrak hale getirilmesi her iki durum için de bir avantaj sağlayacaktır.

7.4. Atık Sudaki Katı Fazın XRF ve XRD Analizleri

Atık suyun çevreye tahliye edilmesi göz önüne alındığında içindeki katı ya da askıda taneciklerin bir filtrasyon ile tutulmasından sonra çevreye tahliye açısından yönetmeliğe uygun ise bir sıkıntı bulunmamaktadır. Ancak proses tekrar kullanılacak suyun beslenmeden önce katı taneciklerden kurtarılması gerekmektedir. Çünkü proseste genellikle kil grupları ya da feldspatik yapılar sistemden uzaklaştırılarak cam üretiminde kullanıma uygun hale getirilmektedir. Bu nedenle etkili bir flotasyon için askıda ya da katı taneciklerin tamamının çöktürülerek sistemden uzaklaştırılması gerekmektedir. Aksi takdirde cevher zenginleştirme prosesi sonucu elde edilen kum numunesi sudan gelen taneciklerle kirlenerek prosesi bozacaktır. Bu nedenle katı taneciklerin XRF cihazı ile kimyasal kompozisyonları oksit cinsinden tayin edilmiştir.

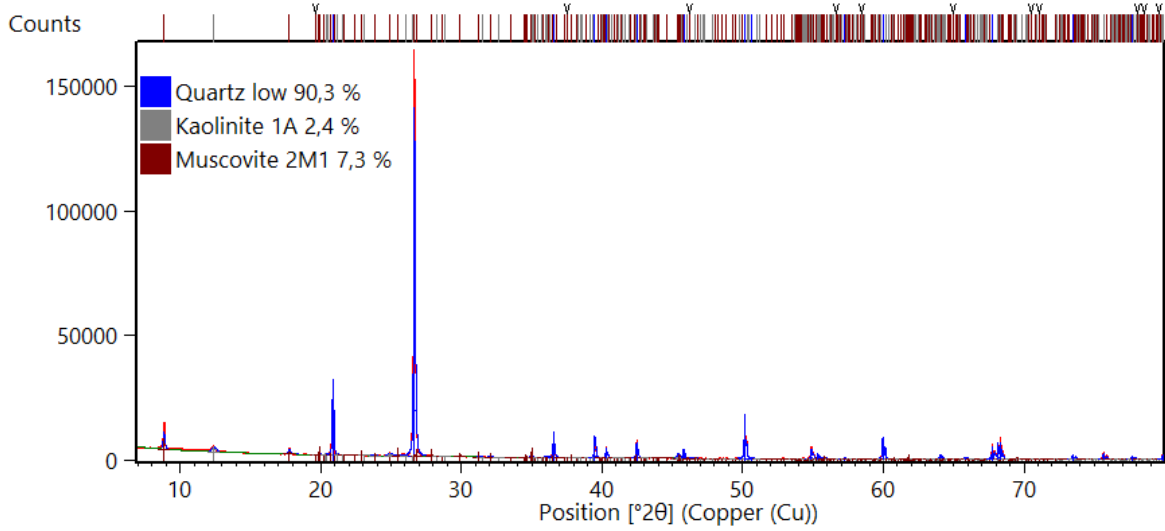
Atık su numunesi kaba filtreden süzildükten sonra elde edilen numune 105 °C’de 15 saat kurutulmuştur. Kurutulan bu numuneden 1 gram alınarak daha önce 400 °C’de 2 saat kurutulmuş 4 gram lityum tetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ile agat havan içinde yaklaşık 5 dakika karıştırılmıştır. Elde edilen karışıma %25 lityum iyodür (LiI) çözeltisinden 3 damla damlatılıp 1150 °C’de yaklaşık 20 dk kül fırınında tutulmuş ve ardından ilgili sıcaklıkta kalıba dökülerek tablet haline getirilmiştir. XRF cihazı ile uluslararası sertifikalı standartlara sahip kum kalibrasyonunda kantitatif olarak analiz edilmiş olup sonuçlar Çizelge 7.2’de belirtilmiştir.

Çizelge 7.2. Atık su numunesindeki katı bileşenin XRF analiz sonucu

%	%	%	%	%	%	%	%	%
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Kızdırma Kaybı
93,08	4,17	0,31	0,40	0,03	0,05	0,00	0,88	1,08

Kurutulmuş katı numuneden alınan örneğin bir kısmı 1000 °C’de kızdırma kaybına tabi tutulmuş ve ateş zaiyatı %1,08 gelmiştir. Analiz sonucu incelendiğinde numunede yüksek oranda gözlenen Al_2O_3 varlığı kil grubuna işaret etmektedir. Numune içindeki K_2O varlığı da feldspat ya da mika gruplarının varlığını göstermektedir. Ancak XRF cihazı ile

gösterilen bu yaklaşım sadece oksit kompozisyonlarına bakılarak yapıldığından aynı katı numuneden XRD analizi alınarak mineralojik olarak da inceleme yapılmıştır.



Şekil 7.7. Atık su numunesindeki katının mineralojik analizi.

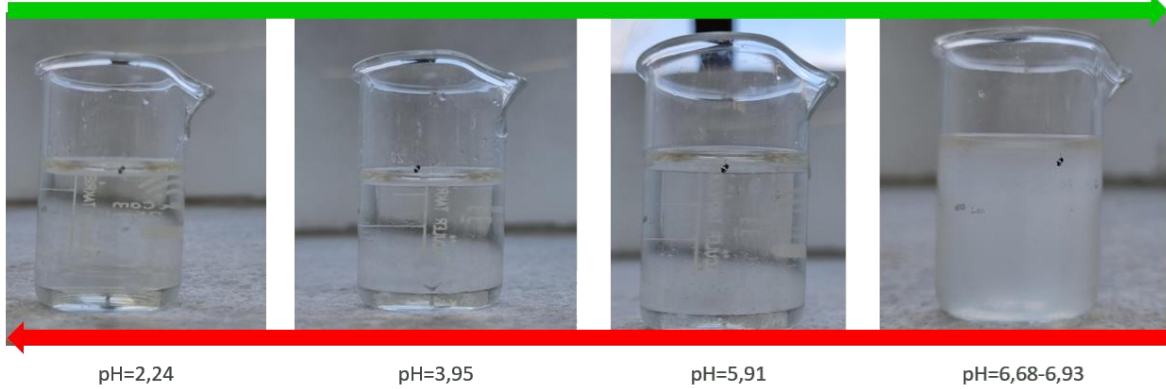
Yapılan incelemeye göre numunenin majör bileşeni kuartz (SiO_2) yapıda kum tanecikleri olduğu gözlenmiştir. Kum taneciklerinin çok ince taneli olması nedeni ile muhtemelen bir kısmı suda kolaylıkla yüzerken bir kısmı da çökmektedir. Ayrıca katı içinde kum ile birlikte minör faz ya da safsızlık olarak kil grubuna ait Kaolen ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) ve mika grubuna ait Muskovit [$(\text{KF})_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{SiO}_2)(6\text{H}_2\text{O})$] gözlenmiştir (Bkz. Şekil 7.7). Kil ve mika gruplarının mineralojik olarak gözlenmesi XRF cihazı ile gözlenen sonuçlara istinaden yapılan yorumları desteklemektedir. Ayrıca mika ve kil grupları ince taneli olduklarından suda genel olarak bulanıklığa sebep olmaktadır.

Bu veriler ışığında XRF ve XRD analizleri karşılaştırmalı olarak incelendiğinde atık su numunesindeki katı parçacıkların kimyasal içerikleri büyük oranda örtüşmektedir.

7.5. PGMA-mod-DETA-mod-SA Polimerinin pH ile Değişimi

0,45 g/L konsantrasyon olacak şekilde hazırlanan 100 ml polimer çözeltisinin pH ile değişimi incelenmiştir. Polimerin kendi pH aralığı olan 4,05-4,10 arasında sulu çözeltisi berrak şekilde gözlenirken pH=2,24 civarına 0,1 M HCl asit çözeltisi ile düşürüldüğünde de herhangi bir bulanıklık gözlenmemiştir. pH değeri 0,1 M NaOH çözeltisi ile kademeli olarak

yükseltildiğinde pH=5,91 değerine kadar herhangi bir değişim gözlenmezken yaklaşık pH=6,40 ve üzerine gidilince çözelti bulanık hale gelmiştir (Bkz. Şekil 7.8).



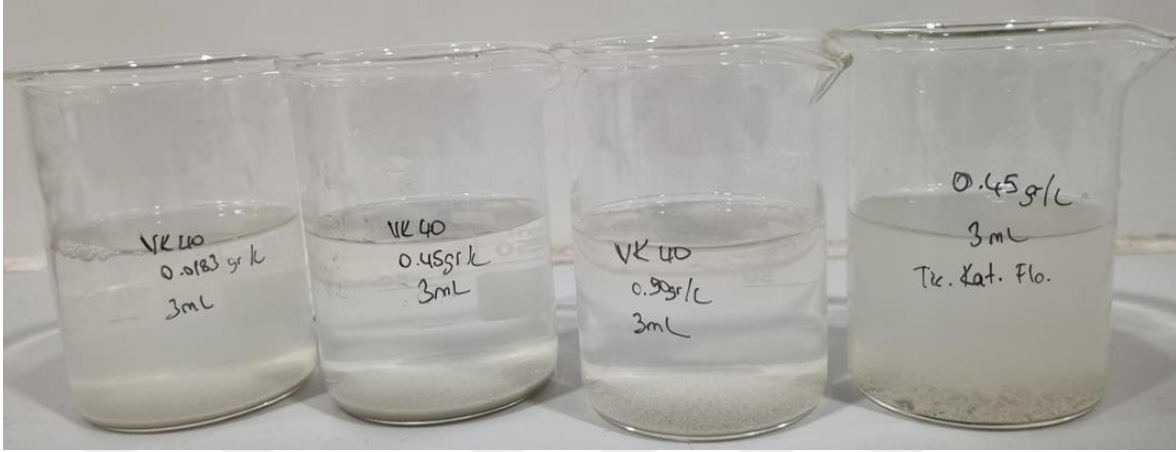
Şekil 7.8. PGMA-mod-DETA-mod-SA polimerinin pH ile değişiminin incelenmesi.

pH=6,68-6,93 arasında gözlenen bulanık çözeltiye 0,1 M HCl asit damla damla eklendiğinde pH düşmesine bağlı olarak tersi yönde tekrar berrak bir çözelti elde edilmiştir. Sentezlenen polimerin yapısı göz önüne alındığında düşük pH değerlerinde amin grupları protonlanmış halde bulunmaktadır. Nötre yakın bölgelere yaklaşıldıkça amin gruplarının giden protonları nedeni ile hidrofobik etkileşimler baskın hale gelip çözeltinin bulanıklaşmasına neden olurken pH düşüşü ile amin grupları protonlandığından hidrofilik etkileşimler baskına hale gelerek tekrar çözünme gerçekleşmektedir. Sentezlenen polimerin ^1H -NMR spektroskopisi, SEM ve FTIR spektroskopisi karakterizasyonlarının yanında pH duyarlı bu davranışı da sentezin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

7.6. Sentezlenen Polimerin Flokülasyon Prosesindeki İdeal Konsantrasyonun Tespiti

Ticari olarak kullanılan polimer için işletme şartlarında optimum konsantrasyon 0,45g/L olarak belirlenmiştir. Sentezlenen polimerin flokülasyon prosesindeki etkisinin görülebilmesi amacı ile 0,0183 g/L, 0,45 g/L ve 0,90 g/L olmak üzere üç farklı konsantrasyonda çözelti hazırlanmıştır. Buradaki temel yaklaşım en alt limit ve mevcut dozajlanan miktarın iki katı kullanıldığında flokların durumunu ve oluşturduğu etkiyi inceleyerek sonuçları değerlendirmek şeklinde olmuştur. Atık su numunesinden 100 ml çözelti çekilerek beher içine alınmış ve sonuçlar ticari ürün ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bütün çalışmalar 400 devir/dk karıştırma altında yapılmış olup gerek ticari polimeri gerekse sentezlenen polimerin flokülasyon verimi konsantrasyon farkına

bakılmaksızın aynı hacimde beslenmiştir, bu nedenle tüm dozajlamalarda 3 ml örnek kullanılmıştır.

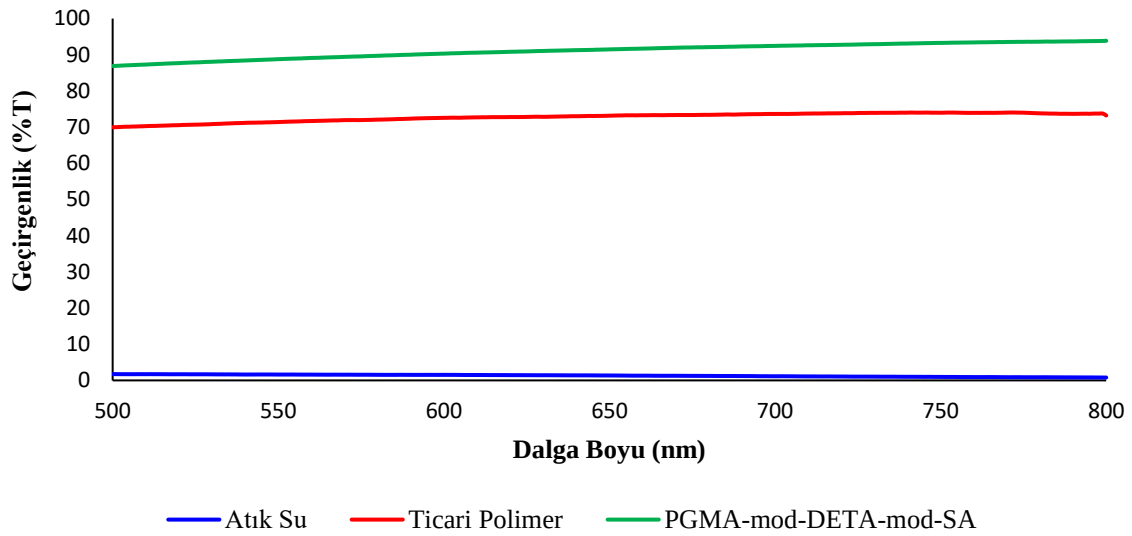


Şekil 7.9. Sentezlenen polimerin flokülasyon ajanı olarak deneme sonuçları.

Yapılan test sonucunda ticari üründe olduğu gibi 400 devir/dk değerinde optimum çökeltme gözlenmiştir. Farklı konsantrasyonda aynı hacimde yapılan tüm dozajlamalarda ticari ürünle kıyaslama yapıldığında geçirgenliği yüksek yani bulanıklığı daha düşük sıvı elde edildiği gözlenmiştir. Polimer çözeltilerinin atık sudaki performansları kendi içinde kıyaslandığında konsantrasyonun arttıkça bulanıklaşmanın da azaldığı kalitatif olarak gözlenmektedir (Bkz. Şekil 7.9). Buna karşılık olarak ticari ürüne kıyasla sentezlenen polimerde konsantrasyonun aynı olduğu ya da iki katı çıkıldığı durumda bile aynı hacimde yapılan beslemede flokların nitel olarak boyutu ticari ürüne göre daha düşük kalmıştır. 0,0183 g/L polimer çözeltisindeki flokların boyutu en küçükken 0,90 g/L polimer çözeltisinde flok boyutu en iri olarak gözlenirse dahi hala ticari ürünün gerisindedir. Optimizasyon çalışmasında topaklaşmanın iri olması için konsantrasyon arttırımı çalışmasına gerek duyulmamıştır. Çünkü konsantrasyon artınca flokların boyutu irileşecektir, ancak burada amaç optimum konsantrasyonu tespit etmek ve polimerin davranışının eşit şartlardaki performansını incelemektir. Çünkü ticari ürünün konsantrasyonu arttırıldığında bulanıklığın giderilmesi de mümkün olacaktır. Bu sebeplerden ötürü çalışmada proses şartlarına sadık kalarak karşılaştırmalı inceleme tercih edilmiştir.

Bulanıklığın kantitatif olarak tespit edilebilmesi için her üç örnekten alınan numuneler 500-800 nm arasında UV-Vis. spektrofotometresi kullanılarak analiz edilmiştir.

Şekil 7.10'da verilen spektrum incelendiğinde PGMA-mod-DETA-mod-SA polimerinin 500-800 nm arasındaki geçirgenliğinin ortalama %91 geldiği gözlenirken ticari flokülant ile yapılan proses sonrası aynı dalga boyu aralığında ortalama geçirgenliğin %73 geldiği gözlenmektedir. Atık suyun aynı dalga boyu aralığındaki ortalama geçirgenliği ise %1'dir. Bu spektrumdan sentezlenen polimerin flokülant olarak efektif olarak çalıştığı gözlenmektedir.



Şekil 7.10. Flokülasyon sonrası sıvı fazın UV-Vis. spektrofotometre cihazı ile karşılaştırmalı geçirgenlik spektrumu.

Sentezlenen polimerin flokülasyon ajanı olarak incelendiği denemede her üç konsantrasyondaki topaklaşan malzeme 400 devir/dk altında tekrar karıştırılarak topaklaşmanın stabilitesi incelenmiştir. Polimerin efektif olarak flokülant gibi çalıştığı ve topak boyutunda karıştırma süresinin uzamasına rağmen stabilitede ve topak boyutunda bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Uzun süreli mekanik karıştırma altında oluşan flok boyutlarının küçüldüğü gözlenmiştir.

Sonuç olarak sentezlenen polimerin ticari flokülasyon ajanı ile aynı katı miktarı üzerinden yapılan karşılaştırmasında PGMA-mod-DETA-mod-SA polimerinin flokülasyon ajanı olarak geçirgenliğinin daha yüksek yani daha berrak ve floklarının görece daha düşük olduğu bir sonuç elde edilmiştir.

7.7. Sentezlenen Polimerde Flokülasyon Prosesine pH Etkisinin İncelenmesi

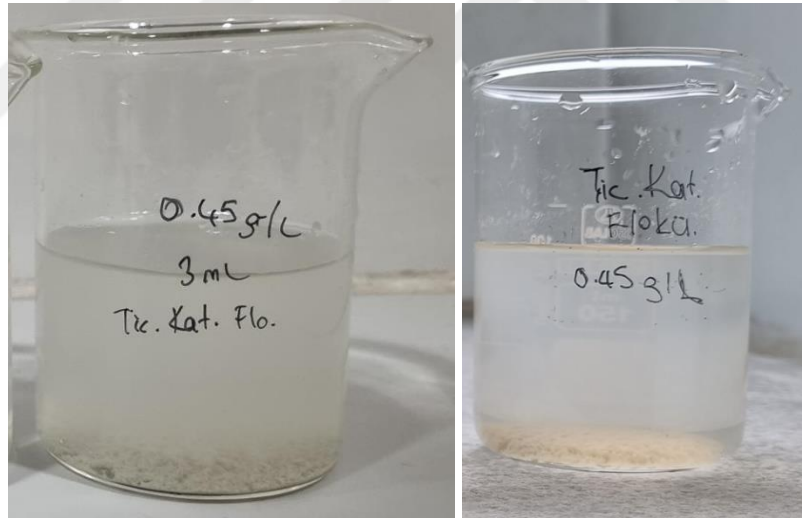
Sentezlenen polimerin Bölüm 7.5'te aktarıldığı gibi pH değişimine karşı duyarlı olması nedeni ile flokülasyon prosesi sırasında pH ile birlikte davranışının incelenmesi gerekmektedir. Atık suyun pH değerinin nötre yakın olması, sentezlenen PGMA-mod-DETA-mod-SA polimerinin pH değerinin düşük olması nedeni ile proses sonrasında atık suyun pH değerini düşürecektir. pH değerinin yeterince düşmediği durumlarda flokların durumu ve suyun bulanıklığı incelenmiştir. İnceleme sırasında ticari ürünle kıyaslama yapabilmek için optimum konsantrasyon olarak tespit edilen 0,45 g/L konsantrasyonu kullanılmış olup, dozajlama miktarı olarak yine 3 ml beslenmiştir. Karıştırma 400 devir/dk altında ve bir dakika olacak şekilde yapılmıştır. Ardından ortam pH değeri değiştirilerek ilave bir dakika daha karıştırma yapılmıştır.

Yapılan incelemeler neticesinde PGMA-mod-DETA-mod-SA polimerinin sadece ticari ürün kadar dozajlamasından sonra elde edilen pH değeri 5,60-5,65 arasında gelmektedir. Ortam pH değeri sırası ile 0,1 M HCl asit çözeltisi ile önce pH=4 sonra pH=2 değerine indirilse de flokların stabilitesinde herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Ancak 0,1 M NaOH çözeltisi ile ortam $pH \geq 6,2$ yapıldığında bulanıklığın belirgin bir şekilde arttığı gözlenmiştir (Bkz. Şekil 7.11). Bu durum proses suyunun giriş beslemesinde kabaca $pH > 7,5$ olduğu durumlarda polimerin performansını etkileyecektir. Flokların stabil kaldığı gözlense de pH değişimine ve ilave karıştırma ile gelen mekanik etkilere bağlı kalarak flok boyutlarının da küçüldüğü gözlenmiştir. Bu nedenle sentezlenen polimerin kullanılacağı sistemde proses suyun flokülasyona tabi tutulmasından önce sistemde muhakkak bir pH kontrolünün yapılması ve $pH > 7,5$ olduğu durumlarda sistemin kontrollü olarak pH değerinin $pH \leq 7$ olacak şekilde ayarlanması gerekecektir. Ortam pH değişimine bağlı olarak tane boyutu küçük askıdaki katı taneciklerin pH ve mekanik karıştırma etkisi ile kalitatif olarak bir miktar bulanıklığa da sebep olduğu gözlenmektedir.



Şekil 7.11. PGMA-mod-DETA-mod-SA polimerinin flokülasyonuna pH etkisi.

Flokülasyon prosesi sonrası stabil hale gelmiş floklar tekrar bir mekanik etkiye veya pH değişimine maruz bırakıldıklarında flok boyutlarında gözlenen küçülme ticari ürün için de geçerlidir.



Şekil 7.12. Karıştırma ve pH ayarlaması sonrasında ticari flokülant görüntüsü.

pH değiştirilerek ilave bir dakika mekanik karıştırma yapıldığında flok boyutundaki belirgin değişim Şekil 7.12’de belirtilmiştir. Bu davranışın sentezlenen polimere özgü olmadığı ancak flok boyutunun ticari polimerde daha büyük olması nedeni ile mekanik ve pH etkilerine rağmen PGMA-mod-DETA-mod-SA polimerine göre nispeten daha iri olduğu gözlenmektedir. Ancak tüm bu etkilere rağmen her iki durumda da flokların boyutu küçülse de stabil bir şekilde hızlıca çökme gözlenmektedir.

7.8. Koagülasyon Ajanı ile Hibrit Kullanımının Denenmesi

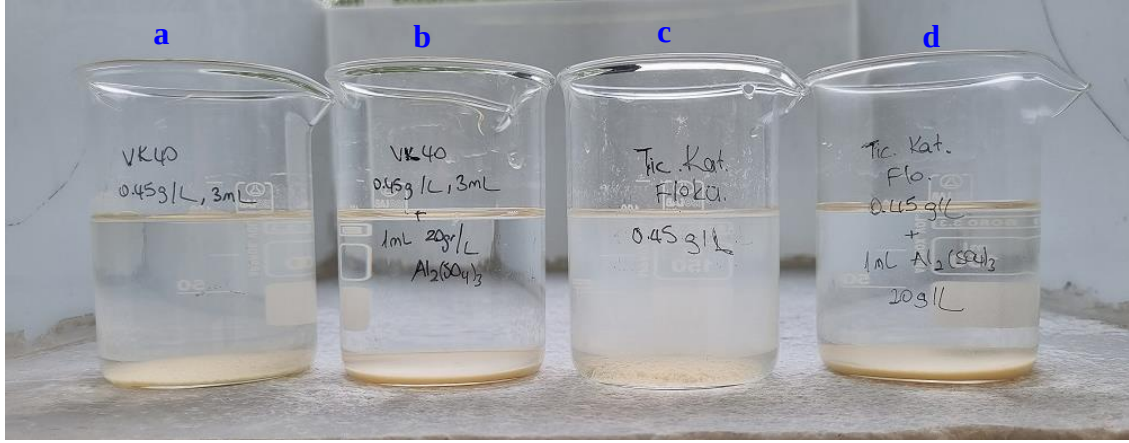
Literatürde yer alan bilgilerde gerek flokülasyon gerekse koagülasyon ajanlarının son dönemde yaygın olarak hibrit bir şekilde kullanıldığı raporlanmaktadır (Lee vd., 2011). Flokülasyon ajanlarının en önemli etkisi iri fokların oluşması ancak köprüleme mekanizması ile gerçekleşen bu proses sonucunda bazı durumlarda askıda çok küçük katı partiküller kalabilmektedir. Gerek endüstriyel ölçekte gerekse bilimsel çalışmalarda koagülasyon ajanları polimerler ile birlikte yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Burada önemli olan elde edilecek suyun ihtiyaca göre niteliğidir. Bulanıklığın istenmediği durumlarda hibrit kullanım gerçekleştirilmektedir.

PGMA-mod-DETA-mod-SA polimerinin bir koagülasyon ajanı ile hibrit kullanımının incelenmesi için 20 g/L alüminyum sülfat ($Al_2(SO_4)_3$) çözeltisi kullanılmıştır. Sonuçlar ticari ürün ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Polimer çözeltisinin pH ve iletkenlik değerleri ile ticari flokülasyon ajanı ile koagülantın pH ve iletkenlik değerleri Çizelge 7.3'te verilmiştir. Çizelge incelendiğinde atık su hariç tüm ajanların pH değerinin asidik bir ortama sahip oldukları gözlenmektedir. Dolayısı ile atık suya dozajlanmaları neticesinde ortam pH değeri mutlaka düşecektir.

Çizelge 7.3. Ticari flokülant, sentezlenen polimer, koagülant ve atık suyun karşılaştırmalı pH ve iletkenlik değerleri

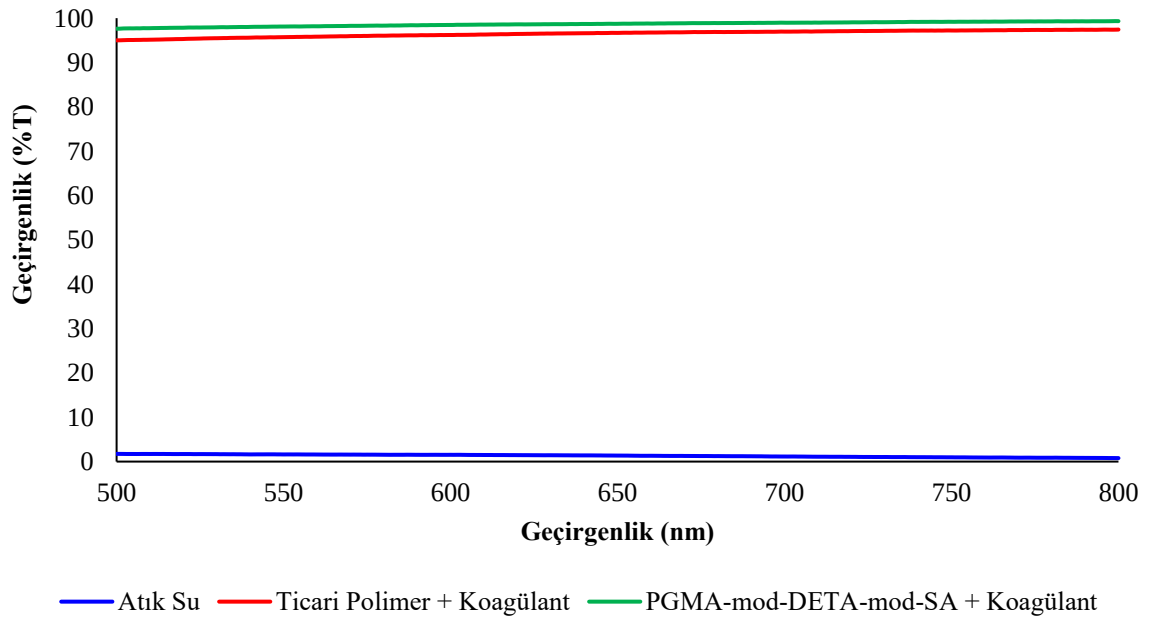
Numune	pH	İletkenlik ($\mu S/cm$)
Ticari flokülasyon ajanı	6,60-6,70	910-920
PGMA-mod-DETA-mod-SA	4,05-4,10	120-130
Alüminyum sülfat çözeltisi	3,50-3,60	5450-5460
Atık su	7,00-7,10	630-640

Atık su numunesine 400 devir/dk karıştırma altında önce sentezlenen ve ticari flokülasyon ajanları ilave edilip yaklaşık bir dakika ardından koagülasyon ajanı olarak $Al_2(SO_4)_3$ çözeltisi ilave edilip 30 saniye daha karıştırılmıştır. Karşılaştırmalı sonuçlar Şekil 7.13'te verilmiştir.



Şekil 7.13. Koagülant ve flokülant hibrit kullanımı a.Sentez flokülant b.Sentez flokülant+koagülant c.Ticari flokülant d.Ticari flokülant+koagülant.

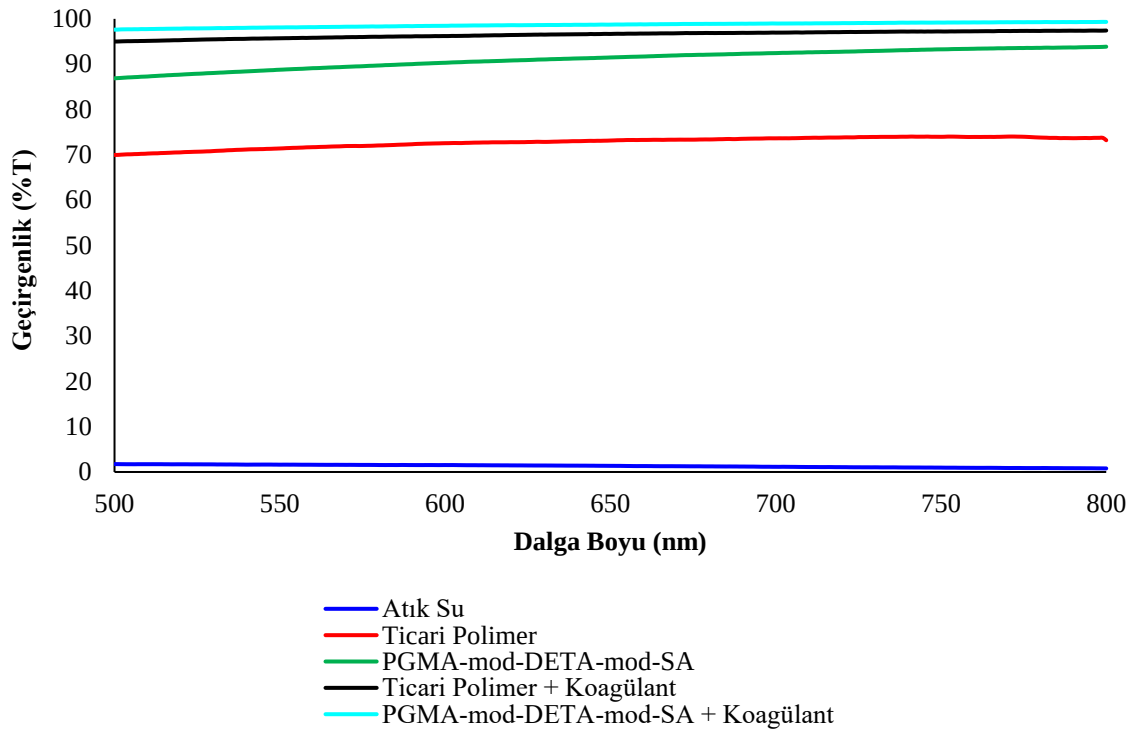
Karşılaştırmalı olarak performansları incelendiğinde koagülasyon ajanı kullanımı ile geçirgenliğin hem ticari hem de sentezlenen polimer için belirgin bir şekilde arttığı gözlenmektedir. Ticari polimerde hala bir miktar bulanıklık gözlenirken sentezlenen polimerde oldukça berrak durmaktadır. 500-800 nm dalga boyu aralığında yapılan geçirgenlik analizi sonuçları Şekil 7.14'te verilmiştir.



Şekil 7.14. Flokülasyon+koagülasyon prosesi sonrası sıvı fazın UV-Vis. spektrofotometre cihazı ile karşılaştırmalı geçirgenlik spektrumu.

Koagülasyon ajanı ile hibrit kullanılan ticari polimerin geçirgenliği 500-800 nm arasında ortalama %96,5 gözlenirken aynı dalga boyu aralığında PGMA-mod-DETA-mod-

SA polimerinin hibrit kullanımda ortalama geçirgenliği %98,5 olarak gözlenmektedir. Şekil 7.15'te verilen toplam grafik tüm sonuçları karşılaştırmalı olarak göstermektedir. Koagülant ve flokülantın hibrit kullanımında geçirgenliğin belirgin bir şekilde arttığı ve dolayısı ile bulanıklığın azaldığı görülmektedir. En dramatik değişiklik sadece flokülasyon ajanı kullanıldığı durumda bulanıklığın daha fazla olması nedeni ile ticari polimerde gözlenmektedir.



Şekil 7.15. Sadece flokülant ve flokülant+koagülant hibrit kullanımın karşılaştırmalı geçirgenlik spektrumları.

Koagülant kullanımı flokülasyon prosesinde suyun geçirgenliğini arttırsa da daha önce Şekil 7.13'te verilen görsel dikkatlice incelendiğinde flokların tane boyutunda olumsuz değişikliğe neden olmaktadır. Daha önce Bölüm 7.7'de pH ve mekanik karıştırma etkisine bağlı olarak flok boyutundaki gözlenen küçülmenin aynı şekilde koagülasyon ajanı kullanımı ile aynı etkiyi gösterdiği gözlenmiştir. Bunun muhtemel bir sebebi de Çizelge 7.3'te verilen $Al_2(SO_4)_3$ çözeltisinin asidik olmasıdır. Benzer sebeplerden dolayı yine flok boyutu küçülmüştür. Ancak bir süre sonra tekrar karıştırılarak flokların stabilitesi incelenmiş olup, herhangi bir dağılma ya da bozulma gözlenmemiştir.

Sonuç olarak sentezlenen PGMA-mod-DETA-mod-SA polimerinin sadece flokülasyon ajanı olarak ya da koagülasyon ajanı ile birlikte hibrit olarak kullanılmasında herhangi bir problem gözlenmemiştir.

7.9. Flokülasyon Sonrası Atık Sıvının Çevreye Tahliyesi

Flokülasyon sonrası elde edilen sıvının çevreye tahliye edilebilme kriterleri teze konu olan sadece sentezlenen polimerin sıvısı açısından incelenmiştir.

PGMA-mod-DETA-mod-SA polimerinin flokülasyon prosesi sonrası elde edilen sıvının geçirgenliğinin tatmin edici olması ($\%T_{\text{ort}(500-800 \text{ nm})}=\%91$) nedeni ile sıvının doğrudan AKM, pH, iletkenlik ve KOİ karakterizasyonu yapılmış ve sonuçlar Çizelge 7.4'te özetlenmiştir.

Çizelge 7.4. PGMA-mod-DETA-mod-SA polimeri ile flokülasyon öncesi (atık su) ve sonrası sıvı fazın analizleri

Numune	AKM (mg/L)	KOİ (mg O ₂ /L)	İletkenlik (μS/cm)	pH
Flokülasyon öncesi	2820	86,6	630-640	7,00-7,10
Flokülasyon sonrası	28	92,4	650-660	6,40-6,50

Atık suyun çevreye tahliye edilebilmesi için gerekli kriterler daha önce Çizelge 6.1'de belirtilmiştir. Burada belirtilen parametrelerden AKM için limit değer 100 mg/L olup flokülasyon prosesi sonrasında AKM değeri 28 mg/L değerine kadar inmiştir. Proseste kullanılan suda yağ ve gres olmayıp, pH değerinin ise en az pH=6 olması kriter olarak verilmiştir. Flokülasyon sonrası pH 6,40-6,50 arası gözlenmektedir ve bu hali ile suyun çevreye tahliyesinde herhangi bir sıkıntı gözlenmemiştir. Kriterlerde KOİ değeri için herhangi bir değer belirtilemese dahi ekolojik denge için sistemde organik bir malzeme kullanılması nedeni ile KOİ değeri de incelenmiştir. Flokülasyon prosesi sonrasında suya polimerden organik kirlilik bulaşmamış olup, sonuçlar oldukça tatmin edicidir.

Cevher zenginleştirmesi sonrası proses suyunda olası ağır metallerin durumun incelenmesi için tekrar ICP-OES cihazı ile sıvı fazın analiz yapılmıştır. Çizelge 7.5'teki analiz sonuçları incelendiğinde beklentilerin dışında bir değişim gözlenmemiştir. Bazı

elementlerin analizindeki farklılıkların sıvı fazdaki küçük partiküllerden gelen heterojen dağılım nedeni ile olduğu düşünülmektedir. Elementlerin derişim değerlerinin ppm mertebesinde olması ve çevreye tahliye olabilmesi için ilgili mevzuat ve yönetmeliğe göre uygun değerlere sahip olması açısından herhangi bir problem teşkil etmeyecektir.

Çizelge 7.5. Flokülasyon öncesi ve sonrası sıvı fazın karşılaştırmalı analizi

Numune	Bi (mg/L)	Ni (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Al (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)
Flokülasyon öncesi	0,0243	0,0113	0,0221	0,4365	0,9233	6,477	6,088
Flokülasyon sonrası	0,0356	0,0028	0,1367	0,3896	1,3018	6,121	5,878
Numune	Na (mg/L)	K (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Pb (mg/L)	Cu (mg/L)	Co (mg/L)
Flokülasyon öncesi	38,28	7,194	-	-	-	-	-
Flokülasyon sonrası	33,18	6,407	-	-	-	-	-

Bütün bu sonuçlar göz önüne alındığında sentezlenen polimer ile sıvının flokülasyonu sonrasında çevreye tahliye edilmesinde kriteri sağlamayan herhangi bir bulgu gözlenmemiştir.

7.10. Flokülasyon Sonrası Atık Sıvının Proseste Kullanılabilirliği

Flokülasyon sonrası atık sıvının cevher zenginleştirme prosesinde tekrar kullanılabilmesi su kaynaklarının tüketimini azaltmak için oldukça önemli bir kriter teşkil etmektedir. Flokülasyon sonrası atık suyun proseste geri kullanılabilmesi için proses şartları göz önüne alınmalıdır. Örneğin atık suyun tedarik edildiği tesiste flotasyon prosesi göz önüne alınmalıdır. Çünkü tesiste mevcut cevher zenginleştirme yönteminde flotasyon yöntemi kullanılmakta ve sudan gelerek kimyasal kompozisyonu etkileyecek herhangi bir işlem olmaması gerekmektedir. Bunun da ötesinde flotasyon prosesinde de polimerik malzemeler kullanılmaktadır ve bunların hem toplama (collector) hem de köpük oluşturma (frother) görevi vardır. Kullanılan polimerlerin özellikle ortamın pH değerine göre flotasyon verimleri de değişmektedir. Flokülasyon sonrası Çizelge 7.4'te verilen değerler incelendiğinde, flokülasyon sonrası elde edilen suyun mevcut pH değerinin pH 7'den küçük

olması nedeni ile proseste tekrar kullanılması durumunda pH değerinin flotasyona etkisi incelenmelidir. Çünkü mevcut proses suyunun pH değeri nötre yakındır.

Laboratuvar ölçekli yapılan çalışmada ise flotasyon yerine sadece yüzdürme ile cevher zenginleştirme prosesinde bu suyun geri kullanılabilirliği incelenmiştir. Buna göre yüksek kil içerikli alınan numunede hem mevcut proses suyundan alınan örnek hem de sentezlenen polimerden elde edilen sıvı faz ile çalışılmıştır. Öncelikle giriş, yani besleme kumunun kimyasal kompozisyonu tespit edilmiş, ardından yüzdürmeden sonra elde edilen örnekler 105 °C’de 15 saat kurutulup kimyasal kompozisyonları tespit edilmiştir. Tüm numuneler 1 gram tartılıp, üzerine 4 gram $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ilave edilerek 1150 °C’de eritilmiş ve sonuçlar XRF cihazı ile kantitatif olarak analiz edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 7.6’da özetlenmiştir.

Çizelge 7.6. Flokülasyon sonrası atık suyun yüzdürme ile zenginleştirme prosesinde kullanımının kimyasal kompozisyona etkisi

Numune	% SiO_2	% Al_2O_3	% Fe_2O_3	% TiO_2	% CaO	% MgO	% Na_2O	% K_2O	% Kızdırma Kaybı
Giriş kumu	90,01	5,53	0,413	0,095	0,04	0,05	0,03	1,97	1,86
Mevcut proses suyu ile kum	96,18	1,97	0,120	0,043	0,09	0,02	0,01	0,55	1,02
Sentez polimeri flokülasyon sonrası suyu ile kum	96,28	1,95	0,119	0,046	0,03	0,01	0,01	0,55	1,01

Karşılaştırmalı olarak analiz sonuçları incelendiğinde flokülasyon sonrası atık suyun yüksek geçirgenlikteki su fazı ile mevcut kullanılan proses suyunun kumun yüzdürme ile zenginleştirilmesindeki analiz sonuçları birbirine paralel çıkmıştır. Bu sonuca göre yüzdürme ile zenginleştirmede elde edilen su proses suyu olarak kullanılabilir.

Flokülasyon sonrası kullanılacak sudan ICP-OES analizleri verilmiş kimyasal analiz sonuçlarına bakarak numuneye özellikle Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO ve MgO açısından herhangi bir kontaminasyona sebep olacağı da incelenmiştir. Bunun için flotasyon süreci görmüş farklı

kompozisyonda kum numunesi incelenmiştir. Çünkü yüzdürme prosesinde kullanılan kum numunesi ilgili elementleri yüksek konsantrasyonda içermektedir. Sıvı fazda çok düşük de olsa ppm mertebesinde olabilecek kontaminasyon ancak zenginleştirilmiş yani bu mineraller açısından daha fakir kum numunesinde incelenebilir. Flotasyon işlemi görmüş kum numunesinden alınan 100 gram numune 250 ml hacimli behere konulmuş ve üzerine 300 ml sentezlenen polimer yapılan flokülasyon sonrası ele edilen sıvıdan eklenerek 500 devir/dk karıştırma altında yaklaşık 5 saat yüzdürülmüştür. Süre sonunda süzülen kum numunesi 105 °C’de 15 saat kurutulup ilgili numunedan 1 gram tartılıp, üzerine 4 gram $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ilave edilerek 1150 °C’de eritilmiş ve sonuçlar XRF cihazı ile kantitatif olarak analiz edilmiştir. Giriş numunesinin kimyasal kompozisyonu da aynı koşullar altında eritilerek gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 7.7’de belirtilmiştir.

Çizelge 7.7. Flokülasyon sonrası atık suyun kumda oluşabilecek kimyasal kontaminasyona etkisinin incelenmesi

Numune	% SiO_2	% Al_2O_3	% Fe_2O_3	% TiO_2	% CaO	% MgO	% Na_2O	% K_2O	% Kızdırma Kaybı
Giriş kumu	99,69	0,10	0,012	0,015	0,02	0,01	0,00	0,00	0,15
Sentez polimeri flokülasyon sonrası suyu ile kum	99,72	0,08	0,010	0,013	0,02	0,01	0,00	0,00	0,15

Flokülasyon sonrası elde edilen sıvı ile kum numunesi yıkanmış olup, yapılan inceleme neticesinde anlamlı bir fark gözlenmemiştir. Sonuçlar tatmin edici olup, suyun proses suyu olarak kullanılmasında herhangi bir problem gözlenmemiştir. Proses suyunun sistemdeki pH’ı etkileyen olası durumlar için sadece pH ayarlamasının yapılarak yine sistemde kullanılabileceği düşünülmektedir.

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında GMA monomerinden yola çıkılarak PGMA homopolimeri sentezlenmiştir. Elde edilen polimer öncelikle DETA ile modifiye edilip ardından Steglich esterifikasyonu kullanılarak SA ile PGMA-mod-DETA-mod-SA polimerine dönüştürülmüş ve yapılan enstrümental karakterizasyonda başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmüştür. Reaksiyona giren her bileşenin ^1H -NMR spektroskopi cihazı ile karakterizasyonu yapılmış, flokülasyon ajanı olarak kullanılması düşünülen nihai polimerin aynı zamanda FTIR spektroskopisi ve SEM ile doğrulamaları yapılarak polimerin başarılı bir şekilde sentezlendiği aydınlatılmıştır.

Tezin ana amacı olarak sentezlenen polimerin flokülasyon prosesinde kullanılabilirliği değerlendirilmiş ve ticari bir tesisten temin edilen atık su ve mevcut kullanılan ticari polimer ile performansı karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bu kapsamda karşılaştırmalı olarak pH, iletkenlik, dozajlama miktarının optimizasyonu ve flokülasyon prosesine etkisi incelenmiştir.

Alınan sıvı numunenin yüzey yükü karakterizasyonu, içeriğindeki AKM, KOİ ve sıvı fazının analizi, içerdiği katı partiküllerin kimyasal ve mineralojik kompozisyonu tanımlanmıştır.

PGMA-mod-DETA-mod-SA polimerinin flokülasyon prosesinde optimum verimle çalıştığı ve etkili bir flokülasyon ajanı olarak görev yaptığı raporlanmıştır. Flokülasyon sonrası elde edilen atık suyun gerek çevreye tahliyesi durumundaki koşullar incelenmiş gerekse su tasarrufu sağlamak ve kaynakları doğru yönetmek adına proseste tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Flokülasyon sonrası alınan sıvı numunesinin ICP-OES cihazı ile yapılan karakterizasyonunun yanında AKM, pH, iletkenlik ve geçirgenlik değeri incelendiğinde geri kazanılan suyun gerek çevreye tahliyesi gerekse proseste tekrar kullanılabileceği belirtilmiştir. Yapılan değerlendirmelerde polimerin flokülant olarak başarılı bir performans verdiği ve atık sudan elde edilen sıvı fazın kullanıma uygun olduğu raporlanmıştır.

Yapılan çalışmada flok boyutlarının ticari ürüne kıyas ile daha küçük kaldığı gözlenmiştir. Bunun muhtemel sebebi ise sentezlenen polimerin molekül ağırlığı ile ticari polimer arasındaki molekül ağırlığı olduğu düşünülmektedir. Ticari polimerin molekül ağırlığının çok yüksek olması nedeni ile tekrar eden birim ünite daha fazla olacağından köprüleme mekanizmasında birim zincir daha fazla partikül ile etkileşime girerek daha iri floklar oluşturacaktır. Ancak mevcut sonuç flokların stabilitesini etkilememiş ve sentezlenen polimer flokülasyon ajanı olarak çalışmıştır. Ancak bu etkinin incelenmesi için bir başka çalışmada daha yüksek molekül ağırlığında bir polimer sentezlenerek flok boyutları ve flokülasyon verimi incelenebilir. Yürütülen çalışmada milyon mertebesi gibi çok yüksek molekül ağırlıklarına çıkılamaması nedeni ile hazırlanan flokülasyon çözeltisinin konsantrasyonları polimerik malzemenin katısı üzerinden karşılaştırılmıştır. Daha düşük molekül ağırlığında aynı katı miktarı üzerinden yapılan flokülasyon denemesinde sentezlenen polimerin birden fazla karboksilik asit grubu içermesi flokülasyon verimini molekül ağırlığı düşük olmasına rağmen arttırdığı düşünülmektedir. Bu da çalışmanın bir diğer başarısını göstermektedir.

PGMA homopolimeri organik çözücülerde çözünürken DETA ve SA ile modifikasyonundan sonra suda çözünür hale getirilmiştir. Ancak homopolimer aşamasında yapıya GMA monomerine göre daha düşük oranda hidrofobik karakterde başka bir monomer eklenerek rastgele ya da blok kopolimeri sentezlenip, misel davranışı ve flokülasyon verimi incelenebilir. Sentezlenecek kopolimerin PGMA-mod-DETA-mod-SA molekül ağırlığına yakın ya da daha yüksek molekül ağırlığındaki yapıların flokülasyon verimi incelenebilir.

Yapılan bu çalışma hidrofobik karakterdeki bir polimerin hidrofilik hale getirilerek flokülasyondaki veriminin incelenmesi açısından yenilikçi olup, literatürde yer alan ve flokülasyonda kullanılan polimerlerden farklı olarak sentezlenen diğer polimerlerden farklı olması ile bu alanda yapılacak alternatif çalışmaların önünü açarak yeni çalışmalara kaynak oluşturacaktır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abd El-Ghaffar, M.A., El-Halawany, N.R., & Ahmed, S.A. (2010). Synthesis of Glycidyl Methacrylate Containing Diethanol Amine and Its Binary Copolymers with Ethyl Methacrylate and Butyl Methacrylate as Nano-Size Chelating Resins for Removal of Heavy Metal Ions. *Journal of Applied Polymer Science*, 115, 3063-3073.
- Abdel-Aal, E. A., Farid, M. E., Hassan, F. S. M., & Mohamed, A. E. (2015). Desalination of red sea water using both electrodialysis and reverse osmosis as complementary method. *Egyptian Journal of Petroleum*, 24, 71-75.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.02.007>
- Alomar, T., Qiblawey, H., Almomani, F., Al-Roush, R.I., Han, D. S., & Ahmad, N.M. (2023). Recent advances on humic acid removal from wastewater using adsorption process. *Journal of Water Process Engineering*, 53, 103679.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103679>
- Anonim, 2018, *Glass industry wastewater treatment*. GESU Environmental Technologies. 1 Nisan 2023 tarihinde <https://www.gesu.com.tr/en/blog/glass-industry-waste-water-treatment.html> adresinden edinilmiştir.
- Anonim, 2020, *Steglich Esterification*. Science Direct. 10 Haziran 2022 tarihinde <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/steglich-esterification> adresinden edinilmiştir.
- Anonim, 2022, *Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik*. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı. 28 Haziran 2023 tarihinde <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2022/12/20221217-8.htm> adresinden edinilmiştir.
- Anonim, 2023, *Post-polymerization modification of monomer units*. The Matyjaszewski Polymer Group. 24 Mayıs 2023 tarihinde <https://www.cmu.edu/maty/materials/Incorporation-of-functional-groups-into-polymers/post-polymerization-modification-of-monomer-units.html> adresinden edinilmiştir.
- An, B.-H., Xu, D.-M., Geng, R., Cheng, Y., Qian, R.-B., Tang, X.-C., Fan, Z.-Q., & Chen, H.-B. (2023). The pretreatment effects of various target pollutant in real coal gasification gray water by coupling pulse electrocoagulation with chemical precipitation methods. *Chemosphere*, 311, 136898.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136898>
- Asadi, A., Huat, B. B. K., Nahazanan, H., & Keykhah, H. A. (2013). Theory of electroosmosis in soil. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(1), 1016-1025.
- Awwa. (2011). *Operational control of coagulation and filtration processes* (3rd ed., pp. 11-12). American Water Works Association.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bian, K., & Cunningham, M.F. (2006). Surface-initiated nitroxide-mediated radical polymerization of 2-(dimethylamino)ethyl acrylate on polymeric microspheres. *Polymer*, 47(16), 5744-5753. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.06.005>
- Bratby, J. (2016). *Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment* (3rd ed., pp. 33-34, 55-57, 315, 357). IWA Publishing.
- Brighenti, R., Li, Y., & Vernerey, F.J. (2020). Smart Polymers for advanced applications: a mechanical perspective review. *Frontiers in Materials*, 7 (196), 1-18. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00196>
- Bui, X.-T., Chimchaisri, C., Fujioka, T., & Varjani, S. (2019). *Water and wastewater treatment Technologies* (pp. 63.). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-3259-3>
- Burdukova, E., Li, H., Bradshaw, D.J., & Franks, G.V. (2010). Poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) as a flotation collector: Effect of temperature and molecular weight. *Minerals Engineering*, 23(11-13), 921-927. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.03.003>
- Butts, K. H. (1997). The Strategic importance of water. *The US Army War College Quarterly: Parameters*, 27(1), 65-83. [doi:10.55540/0031-1723.1809](https://doi.org/10.55540/0031-1723.1809)
- Carraher, C. E. (2003). *Polymer Chemistry* (6th ed., Chapter 1: Introduction to Polymer Science, Chapter 7: Ionic Chain Reaction and Complex Coordinate Polymerization (Addition Polymerization), Chapter 8: Free Radical Polymerization (Addition Polymerization)). Marcel Dekker Inc.
- Chanda, M., (2013). *Introduction to polymer science and chemistry* (2dn ed., pp. 4-5, 215, 567-569). CRC Press.
- Chai, Y., Chen, X., Wang, Y., Guo, X., Zhang, R., Wei, H., Jin, H., Li, Z., & Ma, L. (2023). Environmental and economic assessment of advanced oxidation for the treatment of unsymmetrical dimethylhydrazine wastewater from a life cycle perspective. *Science of the Total Environment*, 873, 162264. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162264>
- Chen, M., Zou, C., Tang, W., Huang, Y., & Sun, H. (2021). Characterization and flocculation evaluation of a new organic–inorganic hybrid polymer flocculant (PAC-AM-DMC). *Journal of Applied Polymer Science*, 138 (47), 51388. <https://doi.org/10.1002/app.51388>
- Clogston, J. D., Patri, A.K. (2011). *Characterization of Nanoparticles Intended for Drug Delivery* (pp. 63-70.). Humana Press. https://doi.org/10.1007/978-1-60327-198-1_6

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J., Tchobanoglous, G., Ward, B., & Borchardt, J. H. (2023). *Stantec's water treatment principles and design* (3rd ed., pp. 9-13, 19, 189-190, 193-196, 542-543, 545, 554, 559, 590-591.). John Wiley & Sons.
- Darras, V., Nelea, M., Winnik, F. M., & Buschmann, M. D. (2010). Chitosan modified with gadolinium diethylenetriaminepentaacetic acid for magnetic resonance imaging of DNA/chitosan nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 80, 1137-1146. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.035>
- Dash, M., Dwari, R.K., Biswal, S.K., Reddy, P.S.R., Chattopadhyay, P., & Mishra, B.K. (2011). Studies on the effect of flocculant adsorption on the dewatering of iron ore tailings. *Chemical Engineering Journal*, 173(2), 318-325. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.034>
- Davis, F. J. (2004). *Polymer chemistry* (pp. 126). Oxford University Press.
- Davis, M. L. (2019). *Water and wastewater engineering design principles and practice* (2nd ed., Chapter 6: Chapter Preliminaries). McGraw-Hill Education.
- Dwari, R.K., Angadi, S.I., & Tripathy, S.K. (2018). Studies on flocculation characteristics of chromite's ore process tailing: Effect of flocculants ionicity and molecular mass. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 537, 467-477. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.069>
- Dou, X.B., Chai, M.Y., Zhu, Y., Yang, W.T., & Xu, F.J. (2013). Aminated poly(glycidyl methacrylate)s for constructing efficient gene carriers. *Applied Materials Interfaces*, 5, 3212-3218. <https://doi.org/10.1021/am4002277>
- Ebewele, R. O. (2000). *Polymer science and technology* (Chapter 1: Introduction). CRC Press.
- Ferasat, Z., Panahi, R., & Mokhtarani, B. (2020). Natural polymer matrix as safe flocculant to remove turbidity from kaolin suspension: Performance and governing mechanism. *Journal of Environmental Management*, 255, 109939. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109939>
- Fried, R. J. (1995). *Polymer science and technology* (pp. 1-13). Prentice Hall PTR.
- Flory, P. J. (1953). *Principles of polymer chemistry* (pp. 40-47). Cornell University Press.
- Franks, G.V., Li, H., O'Shea, J.P., & Qiao, G.G. (2009). Temperature responsive polymers as multiple function reagents in mineral processing. *Advanced Powder Technology*, 20, 273-279. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2009.02.002>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gao, Y., Wei, M., Li, X., Xu, W., Ahiabu, A., Perdiz, J., Liu, Z., & Serpe, M.J. (2017). Stimuli-responsive polymers: fundamental considerations and applications. *Macromolecular Research*, 25, 513-527.
- Gauthier, M.A., Gibson, M.I., & Klok, H.A. (2009). Synthesis of functional polymers by post-polymerization modification. *Angewandte Chemie International Edition*, 48, 48-58.
- Ghernaout, D., Al-Ghonamy, A. I., Naceur, M. W., Boucherit, A., Messaoudene, N. A., Aichouni, M., Mahjoubi, A. A., & Elboughdiri, N. A. (2015). Controlling coagulation process: From zeta potential to streaming potential. *American Journal of Environmental Protection*, 4(5-1), 16-27. [doi: 10.11648/j.ajeps.s.2015040501.12](https://doi.org/10.11648/j.ajeps.s.2015040501.12)
- Gregory, J., & O'Melia, C. R. (1989). Fundamentals of flocculation. *Critical Reviews in Environmental Control*, 19(3), 185-230. <http://dx.doi.org/10.1080/10643388909388365>
- Gregory, J., Barany, S. (2011). Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixture. *Advances in Colloid and Interface Science*, 169, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.06.004>
- Gregory, J. (2013). Flocculation measurement techniques. *Encyclopedia of Colloid and Interface Science*, 492–523. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-20665-8>
- Grzegorzec, M., Wartalska, K., & Kaźmierczak, B. (2023). Review of water treatment methods with a focus on energy consumption. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 143, 106674. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2023.106674>
- Gumfekar, S.P., & Soares, J.B.P. (2018). A novel hydrophobically-modified polyelectrolyte for enhanced dewatering of clay suspension. *Chemosphere*, 194, 422-431. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.009>
- Hatton, F.L., Park, A.M., Zhang, Y., Fuchs, G.D., Ober, C.K., & Armes, S.P. (2019). Aqueous one-pot synthesis of epoxy-functional diblock copolymer worms from a single monomer: new anisotropic scaffolds for potential charge storage applications. *Polymer Chemistry*, 10, 194-200. <https://doi.org/10.1039/c8py01427b>
- Himenez, P. C. (1984). *Polymer chemistry – The basic concepts* (6th ed., pp. 1-3, 388-390). Marcel Dekker Inc.
- Hjorth, M., Christensen, M.L., & Christensen, P.V. (2008). Flocculation, coagulation, and precipitation of manure affecting three separation techniques. *Bioresource Technology*, 99, 8598-8604. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.04.009>
- Hogg, R. (2000). Flocculation and dewatering. *International Journal of Mineral Processing*, 58 (1-4), 223-236. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00023-X](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00023-X)

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Inamuddin, Ahamed, M. I., Lichtfouse, E. (Eds.). (2021). *Water pollution and remediation: heavy metals* (pp. 191-192, 489). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-52421-0>
- Jorgensen, S. E., & Johnsen, I. (1981). *Principles of environmental science and technology* (Studies in Environmental Science 14, pp. 229). Elsevier Scientific Publishing.
- Kadooka, H., Kiso, Y., Goto, S., Tanaka, T., Jami, M.S., & Iwata, M. (2017). Flocculation behavior of colloidal suspension by use of inorganic and polymer flocculants in powder form. *Journal of Water Process Engineering*, 18, 169-175. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.05.011>
- Keddie, D. J., Moad, G., Rizzardo, E., & Thang, S.H. (2012). RAFT agent design and synthesis. *Macromolecules*, 45(13), 5321-5342. <https://doi.org/10.1021/ma300410v>
- Kobayashi, S., & Müllen, K. (2015). *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials* (pp.684-688), Springer.
- Kocak, G., Solmaz, G., & Bütün, V. (2016). A New Approach for the Synthesis of pH-Responsive Cross-Linked Micelles from a Poly(glycidyl methacrylate)-Based Functional Copolymer. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 217, 2744-2754. <https://doi.org/10.1002/macp.201600326>
- Kocak, G., Solmaz, G., Tuncer, C., & Bütün, V. (2019). Modification of glycidyl methacrylate based block copolymers and their aqueous solution behaviours. *European Polymer Journal*, 110, 364-377. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.11.046>
- Kocak, G., Tuncer, C., & Bütün, V. (2017). pH-Responsive polymers. *Polymer Chemistry*, 8, 144-176. <https://doi.org/10.1039/C6PY01872F>
- Kolarik, L.O., & Priestley, A.J. (1995). *Modern techniques in water and wastewater treatment* (pp. 12). CSIRO Cataloguing in-Publication.
- Kumar, N., Banerjee, C., & Jagadevan, S. (2020). Cationically functionalized dextrin polymer as an efficient flocculant for harvesting microalgae. *Energy Reports*, 6, 2803-2815. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.09.040>
- Lazár, M., Bleha, T., & Rychly, J. (1989). *Chemical reactions of natural and synthetic polymers* (pp. 55-57). Ellis Horwood Limited.
- Lee, C. S., Robinson, J., & Chong, M. F. (2014). A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 92(6), 489-508. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.010>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lee, K.E., Teng, T.T., Morad, N., Poh, B.T., & Mahalingam, M. (2011). Flocculation activity of novel ferric chloride–polyacrylamide (FeCl₃-PAM) hybrid polymer. *Desalination*, 266, 108-113. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.08.009>
- Li, B., Li, M., Zhang, J., Pan, Y., Huang, Z., & Xiao, H. (2019). Adsorption of Hg (II) ions from aqueous solution by diethylenetriaminepentaacetic acid-modified cellulose. *International Journal of Biological Macromolecules*, 122, 149-156. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.162>
- Lo, C.W., Zhu., D., & Jiang, H. (2011). An infrared-light responsive graphene-oxide incorporated poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel nanocomposite. *Soft Matter*, 7, 5604-5609. <https://doi.org/10.1039/C1SM00011J>
- Lu, Y., Chen, B., Yu, M., Han, J., Wang, Y., Tan, Z., & Yan, Y. (2016). Simultaneous separation/enrichment and detection of trace ciprofloxacin and lomefloxacin in food samples using thermosensitive smart polymers aqueous two-phase flotation system combined with HPLC. *Food Chemistry*, 210(1), 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.04.074>
- Lynden-Bell, R. M., Morris, S. C., Barrow, J. D., Finney, J. L., & Harper, C. L. (2010). *Water and life: The unique properties of H₂O* (pp. 3, 14, 22). CRC Press.
- MacLean-Blevins, M. (2018). *Designing successful products with plastics - fundamentals of plastic part design* (pp. 17-48). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-04161-2>
- Makhlouf, A.S.H., & Abu-Thabit, N.Y. (2018). *Stimuli Responsive Polymeric Nanocarriers for Drug Delivery Applications* (1st ed., pp. 43-45). Woodhead Publishing.
- Manahan, S. (2017). *Environmental chemistry* (10th ed., pp. 25-26, 30-31, 135-137, 176-177, 205-206). CRC Press.
- Matter, I. A., Bui, V. K. H., Jung, M., Seo, J. Y., Kim, Y.-E., Lee, Y.-C., & Oh, Y.K. (2019). Flocculation harvesting techniques for microalgae: a review. *Applied Sciences*, 9(15), 3069. [doi:10.3390/app9153069](https://doi.org/10.3390/app9153069)
- Matyjaszewski, K., & Möller, M. (2012). *Polymer Science: A Comprehensive Reference* (pp. 377-408). Elsevier.
- Matyjaszewski, K., & Xia, J. (2001). Atom transfer radical polymerization. *Chemical Review*, 101(9), 2921–2990. <https://doi.org/10.1021/cr940534g>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mazille, F. (2020). *Coagulation-flocculation*. Sustainable Sanitation and Water Management Toolbox, 1 Nisan 2023 tarihinde <https://sswm.info/sswm-university-course/module-6-disaster-situations-planning-and-preparedness/further-resources-0/coagulation-flocculation#:~:text=Coagulation%20principles&text=Coagulation%20destabilises%20the%20particles'%20charges,as%20clay%20and%20organic%20substances> adresinden edinilmiştir.
- Medeiros, S.F., Santos, A.M., Fessi, H., & Elaissari, A. (2011). Stimuli-responsive magnetic particles for biomedical applications. *International Journal of Pharmaceutics*, 403, 139-161. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2010.10.011>
- Mehta, N., Shah, K., Lin, Y.-I., Sun, Y., & Pan, S.-Y. (20219). Advances in circular bioeconomy technologies: from agricultural wastewater to value-added resources. *Environments*, 8(3), 20. <https://doi.org/10.3390/environments8030020>
- Mishra, K. P., Gupta, K. D., & Tripathi, P. S. M. (1996). Effect of variation of particle size and agitation on the flocculation of coals by polymeric flocculants. *Journal of the Indian Chemical Society*, 73, 223-225.
- Moudgil, B. M., Behl, S., & Prakash, T. S. (1993), Effect of particle size in flocculation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 158(2), 511-512. <https://doi.org/10.1006/jcis.1993.1287>
- Nadda, A. K., Banerjee, P., Sharma, S., & Nguyen-Tri, P. (Eds.). (2023). *Membranes for water treatment and remediation* (pp. 1, 23-24). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-981-19-9176-9>
- Ng, W.S., Connal, L.A., Forbes, E., & Franks, G.V. (2018). A review of temperature-responsive polymers as novel reagents for solid-liquid separation and froth flotation of minerals. *Minerals Engineering*, 123, 144-159. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.03.027>
- Nguyen, D. H., & Vana, P. (2006). Silica-immobilized cumyl dithiobenzoate as mediating agent in reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Polymer Advanced Technologies*, 17, 625-633. <https://doi.org/10.1002/pat.826>
- Nikolas, J., Guillaneuf, Y., Lefay, C., Bertin, D., Gigmes, D., & Charleux, B. (2013). Nitroxide-mediated polymerization. *Progress in Polymer Science*, 13(1), 63-235. <https://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.06.002>
- O'Shea, J.P., Qiao, G.G., & Franks, G.V. (2011). Temperature responsive flocculation and solid-liquid separations with charged random copolymers of poly(N-isopropyl acrylamide). *Journal of Colloid and Interface Science*, 360(1), 61-70. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.04.013>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- O'Shea, J.P., & Tallón, C. (2011). The effect of salt concentration and pH on the solid–liquid separation of silica suspensions with a temperature-responsive flocculant. *Separation and Purification Technology*, 82, 167-176.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.09.007>
- Patil, A.O., Schulz, D.N., & Novak, B.M. (Eds.). (1998). *Functional polymers: modern synthetic methods and novel structures* (pp. 9-10). American Chemical Society.
<https://doi.org/10.1021/bk-1998-0704>
- Peacock, A. J., & Calhoun, A. (2006). *Polymer chemistry – properties and applications* (pp. 7). Hanser Gardner Publications.
- Rand, M. C. (1959). General principles of chemical coagulation. *Sewage and Industrial Wastes*, 31(7), 863-871.
- Rudin, A., & Choi, P. (2013). The elements of polymer science and engineering (3rd ed., pp. 64-69). Elsevier.
- Ruehrwein, R. A., & Ward, A. (1952). Mechanism of clay aggregation by polyelectrolytes. *Soil Science*, 73, 485.
- Saçak, M. (1998). *Polimer kimyasına giriş* (s. 28-30, 79, 89-92, 107-114). A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları.
- Sibiya, S. M. (2014). Evaluation of the streaming current detector (SCD) for coagulation control. *Procedia Engineering*, 70, 1211-1220.
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.02.134>
- Shi, C., Wang, Q., Li, D., Zeng, B., Liu, Q., Cui, Y., Wang, J., & Wang, X. (2023). Inorganic composite coagulant for wool scouring wastewater treatment: performance, kinetics and coagulation mechanism. *Separation and Purification Technology*, 313, 123482.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123482>
- Stuart, B. H. (2003). *Polymer analysis* (pp. 2-3). Wiley.
- Strandman, S., & Zhu, X.X. (2015). Thermo-responsive block copolymers with multiple phase transition temperatures in aqueous solutions. *Progress in Polymer Science*, 42, 154-176. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.10.008>
- Stumm, W., & Morgan, J. J. (1962). Chemical aspects of coagulation. *Journal-American Water Works*, 54(8), 971-994. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1962.tb00922.x>
- Tassinari, B., Conaghan, S., Freeland, B., & Marison, I. W. (2015). Application of turbidity meters for the quantitative analysis of flocculation in a jar test apparatus. *Journal of Environmental Engineering*, 141(9), 04015015.
[http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000940](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000940)

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Teh, C. Y., Budiman, P. M., Shak, K. P. Y., & Wu, T. Y. (2016). Recent advancement of coagulation–flocculation and its application in wastewater treatment. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55(16), 4363-4389. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04703>
- Tetteh, E. K., & Rathilal, S. (2019). Application of organic coagulants in water and wastewater treatment. *Organic Polymers, Chapter 4*, 1-18. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.84556>
- Tripathy, T., & De Ranjan, B. (2006). Flocculation: a new way to treat the wastewater, *Journal of Physical Sciences*, 10, 93-127.
- Upadhyayula, S., & Chaudhary, A. (2022). *Advanced materials and technologies for wastewater treatment* (pp. 19-17). CRC Press.
- Vajihinejad, V., Gumfekar, S.P., Bazoubandi, B., Najafabadi, Z.R., & Soares, J. B. P. (2019). Water soluble polymer flocculants: synthesis, characterization, and performance assessment. *Macromolecular Materials and Engineering*, 304, 1800526. <https://doi.org/10.1002/mame.201800526>
- Venkatesh, K., Gangasalam, A., Bose, A. C., Kumar, P. S., & Kweon, J. (2021). Diethylenetriaminepentaacetic acid-functionalized multi-walled carbon nanotubes/titanium oxide-PVDF nanofiber membrane for effective separation of oil/water emulsion. *Separation and Purification Technology*, 257, 11926. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117926>
- Vollan, E. (2019). *Flocculation processes and applications* (pp. 88). Nova Science Publishers.
- Ward, M.A., & Georgiou, T.K. (2011). Thermoresponsive polymers for biomedical applications. *Polymers*, 3, 1215-1242. <https://doi.org/10.3390/polym3031215>
- Wei, M., Gao, Y., Li, X., & Serpe M.J. (2017). Stimuli-responsive polymers and their applications. *Polymer Chemistry*, 8, 127-143. <https://doi.org/10.1039/C6PY01585A>
- Xu, F.J., Zhu, Y., Chai, M.Y., & Liu, F.S. (2011). Comparison of ethanolamine/ethylenediamine-functionalized poly(glycidyl methacrylate) for efficient gene delivery. *Acta Biomaterialia*, 7, 3131-3140. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.04.023>
- Yang, B., Liu, H., & Zhang, J. (2023). High-valent metals in advanced oxidation processes: A critical review of their identification methods, formation mechanisms, and reactivity performance. *Chemical Engineering Journal*, 460, 141796. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141796>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yang, D., Yang, Y., & Xia, J. (2021). Hydrological cycle and water resources in a changing world: A review. *Geography and Sustainability*, 2(2), 115-122. <https://doi.org/10.1016/j.geosus.2021.05.003>
- Yang, S. Q. (2022). *Coastal reservoir technology and applications* (pp. 2-4, 23-27). Elsevier.
- Yang, X., Ma, G., & Nie, J. (2012). Synthesis and Characterization of Diethanolamine-Containing Glass Ionomer Cement. *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 1330-1338. <https://doi.org/10.1002/app.35151>
- Young, R. J., & Lovell, P. A. (1991). *Introduction to polymers* (2nd ed., pp. 2-134). Springer Science. <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4899-3176-4>
- Yu, X., & Somasundaran, P. (1996). Kinetics of polymer conformational changes and its role in flocculation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 178(2), 770-774. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0176>
- Zane Satterfield, P.E. (2005). Jar testing. *Technical Briefs, Design Engineering News | Tech Briefs*, 5(1), 1-4.
- Zhang, J., Sun, W., Gao, Z., Niu, F., Wang, L., Zhao, Y., & Gao, Y. (2018). Selective flocculation separation of fine hematite from quartz using a novel grafted copolymer flocculant. *Minerals*, 8(6), 227. <https://doi.org/10.3390/min8060227>
- Zhang, X., Liao, X., Shi, M., Liao, Y., Razaqpur, A.G., You, X. (2023). Guide to rational membrane selection for oily wastewater treatment by membrane distillation. *Desalination*, 549, 116323. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.116323>
- Zheng, Y., Wang, X., & Wu, G. (2020). Chemical modification of carbon fiber with diethylenetriaminepentaacetic acid/halloysite nanotube as a multifunctional interfacial reinforcement for silicone resin composites. *Polymer Advanced Technologies*, 31, 527-535. <https://doi.org/10.1002/pat.4793>
- Zhang, Z. (2015). *Switchable and Responsive Surfaces and Materials for Biomedical Applications* (pp. 93-96). Woodhead Publication.
- Zhou, H., Smith, D. W. (2001). Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 28(1), 49-66. <https://doi.org/10.1139/100-091>
- Wang, L. K., Hung, Y.-T., & Shamma, N. K. (Eds.). (2005). *Physicochemical treatment processes, volume 3 handbook of environmental engineering* (pp. 104-107, 109-110-112, 118-120). Humana Pres.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wei, N., Zhang, Z., Liu, D., Wu, Y., Wang, J., Wang, Q. (2015). Coagulation behavior of polyaluminum chloride: Effects of pH and coagulant dosage. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23(6), 1041-1046.
<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.02.003>

