MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİTOSAN AŞI KOPOLİMERLERİN FLOKÜLANT OLARAK UYGULAMALARI

SÜMEYRA BOLAT

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Polimer Bilim ve Teknolojisi
Anabilim Dalı
Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN

EŞ-DANIŞMAN
Doç. Dr. Burcu OKTAY

İSTANBUL, 2024

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİTOSAN AŞI KOPOLİMERLERİN FLOKÜLANT OLARAK UYGULAMALARI

SÜMEYRA BOLAT
(526621008)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Polimer Bilim ve Teknolojisi
Anabilim Dalı
Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN

EŞ-DANIŞMAN
Doç. Dr. Burcu OKTAY

İSTANBUL, 2024

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi Sümeyra BOLAT'ın "**Kitosan Aşı Kopolimerlerin Flokülant Olarak Uygulamaları**" başlıklı tez çalışması, 23 Eylül 2024 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Prof.Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN (Danışman)
Marmara Üniversitesi .....(İMZA).....

Doç.Dr. Aslı BEYLER ÇİĞİL (Üye)
Gazi Üniversitesi .....(İMZA).....

Dr. Öğr. Üyesi Hatice BİRTANE (Üye)
Marmara Üniversitesi .....(İMZA).....

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun …… tarih ve …….. sayılı kararı ile Sümeyra BOLAT'ın Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü Prof. Dr. Bülent EKİCİ

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu çalışmanın, planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım kıymetli danışman hocam Prof. Dr. NİLHAN KAYAMAN APOHAN'a,

Kendisine ne zaman danışsam, değerli zamanını bana ayırıp sabırla ve ilgiyle bana yardımcı ve destek olan, güler yüzünü ve samimiyetini esirgemeyen kıymetli eş danışman hocam Doç. Dr. BURCU OKTAY'a

Bu tez çalışmasında kimya sektöründeki bilgilerini ve tecrübelerini bana aktarması sayesinde bugünlere gelmemi sağlayan, beni yüreklendirmekten hiç vazgeçmeyen, maddi ve manevi desteğini ve sevgisini hiç esirgemeyen canım babama,

Sevgilerini ve desteklerini derinden hissettiğim, her zaman yanımda bana bir dayanak olarak duran, ne zaman düşsem kaldıran, bana inancını asla kaybetmeyen, canım annem ve canım kardeşime,

Beni her problemde dinleyen ve arkamda manevi desteğini her zaman hissettiğim, hep yanyana olmaktan mutluluk duyduğum yegane dostum Hilal'e,

Tez yazım aşamasında manevi ve mental desteğini, yardımlarını benden esirgemeyen, çok sevgili arkadaşım Aslı'ya,

Desteğini son ana kadar benden eksik etmeyen, başım sıkıştığında yardıma koşmaktan kaçınmayan ve bunu içten samimiyetiyle ve güler yüzüyle yapan arkadaşım Nihal'e,

Bütün yardımları ve yol gösterici tutumları için tüm laboratuvar arkadaşlarıma,

Tez çalışmalarım sırasında bana her türlü desteği sağlayan SOLENIS-NEU KİMYA iş arkadaşlarıma,

Sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2024 **SÜMEYRA BOLAT**

İçindekiler

TEŞEKKÜR ..... **iii**
ÖZET ..... **viii**
ABSTRACT ..... **ix**
SEMBOLLER ..... **x**
KISALTMALAR ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xii**
TABLO LİSTESİ ..... **xv**
1. GİRİŞ **1**
1.1. Polimerlerin Tanımı 1
1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması 1
1.3. Kaynaklarına Göre Polimerlerin Sınıflandırılması 1
1.3.1. Doğal polimerler 1
1.3.2. Yarı sentetik polimerler 2
1.3.3. Sentetik polimerler 2
1.4. Polimerlerin Atık Su Arıtılmasında Kullanılması 3
1.5. Suda Çözünür Polimerler 5
1.6. Koagulasyon-Flokülasyon ve Flokülasyon 7
1.6.1. Koagulasyon-Flokülasyon 7
1.6.2. Flokülasyon 8
1.7. Flokülasyon için Jar Test Mekanizması 9
1.8. Flokulantlar 10
1.8.1. Doğal flokulantlar (Doğal polimerler) 11
1.9. Doğal Flokulantların İşleyiş Mekanizması 12
1.10. Kitosan 12
1.10.1. Kitosanın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri 14
1.10.2. Koagulant/Flokulant olarak kitosan 15
1.10.3. Ağır metal giderimi 16
1.10.4. Organik bileşenlerin giderimi 16
1.11. Sentetik Flokulantlar 18
1.12. Graft (Aşı) Flokulantlar /Graft (Aşı) Kopolimerler 20
1.12.1. Poliakrilamid (PAM) 21
1.12.2. Polietilenoksit (PEO) 22
1.12.3. Poli(2-(dimetilamino)etil metakrilat) (PDMAEMA) 23
1.13. Grafting (Aşı) Yöntemleri 23
1.13.1. Grafting-to yöntemi 24

1.13.2. Grafting-from yöntemi 24
1.13.3. Grafting-through yöntemi 25
1.14. Kuarterner Amonyum Tuzu Polimerleri 25
1.15. Tipik Kuaterner Amonyum Tuzu Monomerleri 27
1.15.1. Monomer DMDAAC'ın (Dialil Dimetil Amonyum Klorür) özellikleri ve sentetik yöntemleri 27
1.15.2. Monomer DAC (veya DMC) Özellikleri ve Sentez Yöntemleri 28
1.15.3. Monomer APTAC (veya MPTAC) Özellikleri ve Sentez Yöntemleri 29
1.15.4. Su Arıtımı 30
1.15.5. Ham Su Arıtımı 31
1.15.6. Çamur Arıtımı 32
1.15.7. Günlük Kimyasallar 32
1.15.8. Petrol Araştırması 32
2. MATERYAL VE YÖNTEM 34
2.1. DENEYDE KULLANILAN CİHAZLAR 37
2.1.1. JAR TEST 37
2.1.2. ETÜV 38
2.1.3. ULTRASONİK BANYO 38
2.1.4. REAKSİYON DÜZENEĞİ 39
2.2. AKRILAMIDO PROPIL TRİMETİL AMONYUM KLORÜR (APTAC) KOPOLİMER SENTEZ DENEMELERİ 39
2.2.1. Deneme-1 ((C-3-6-24) MMA) (GMA:MMA:APTAC 1:2:1) 39
2.2.2. Deneme-2 ((D (4-7-24) GMA) (GMA:MMA:APTAC 2:1:1) 40
2.2.3. Deneme-3 ((D (4-9-10) GMA) (GMA:MMA:APTAC 2:1:1)) 40
2.2.4. Deneme-4 ((E (5-11-10) GMA+APTAC) 41
2.3. KİTOSAN JELİNİN HAZIRLANMASI 42
2.4. KİTOSAN AŞI KOPOLİMERLERİN HAZIRLANMASI 43
2.5. KİTOSAN AŞI KOPOLİMERLERİN JAR TEST UYGULAMASI İÇİN HAZIRLANMASI 45
2.5.1. Kitosan aşı kopolimerlerin jar test uygulamaları 45
2.5.2. Kopolimerlerin jar test uygulamaları 47
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 48
3.1. APTAC-GMA-MMA Kopolimerlerinin Karakterizasyonları 48
 Mol oranları 1:2:1 olan ve 24 saat sentezlenen *C (3-6-24)* kodlu GMA-MMA-APTAC kopolimeri, ... 48
3.1.1. C (3-6-24) kodlu kopolimerin yapısal karakterizasyonu 50
3.1.2. D (4-7-24) kodlu kopolimerin yapısal karakterizasyonu 53
3.1.3. D (4-9-10) kodlu kopolimerin yapısal karakterizasyonu 56

3.1.4. E (5-11-10) yapısal karakterizasyonu 59
3.2. Kitosan Aşı Kopolimerlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonları..... 61
3.2.1. Kitosan aşı kopolimerlerin yapısal karakterizasyonları 61
3.2.2. Kitosan aşı kopolimerlerin termal karakterizasyonları 65
3.2.3. Jar test uygulamalarının su analiz sonuçları..... 68
4. SONUÇ..... 71
KAYNAKÇA 72
ÖZGEÇMİŞ..... Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

ÖZET

KİTOSAN AŞI KOPOLİMERLERİN FLOKÜLANT OLARAK UYGULAMALARI

Kitosan doğada en bol bulunan, toksik olmayan, çok yönlü, yüksek hidrofilite ve katyonik davranışı nedeniyle kapsamlı uygulama için en umut verici biyopolimerlerden biridir. Ancak kitosan, sentetik polimerlerin bazı uygulamalarda sahip olduğu özelliklerden yoksundur. Kitosanın moleküler ağırlığı ve kısa raf ömrü nedeniyle çözünürlüğü düşüktür, bu da geniş çaplı uygulamalarını sınırlar. Son birkaç yıldır, araştırmacıların ilgisi, kitosanın çözünürlüğünü artırmak ve daha geniş alanlarda potansiyel uygulamalarını genişletmek amacıyla düşük moleküler ağırlıklı kitosan hazırlamaya, özellikle polimerik yüzey aktif maddeler ve kitosanın kimyasal modifikasyonuna yönelmiştir. Aşılama tekniği ile yapılan modifikasyonlar, kitosanın bu dezavantajlarını gidermek ve fiziksel ile kimyasal özelliklerini işlevselleştirmek için bir araç sağlar. Kuarterner amonyum grubuna sahip bir tür polielektrolit olan kuarterner amonyum tuzu polimerleri, iyi suda çözünürlükleri, ayarlanabilir katyoniklikleri ve moleküler ağırlıkları, yüksek verimlilikleri ve toksik olmamaları nedeniyle geleneksel ve gelişmekte olan endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kuarterner amonyum tuzları düşük maliyetli, geniş bir hammadde yelpazesine sahip ve güvenlidir. Bu özellikler, kuarterner amonyum tuzlarının en çok çalışılan ve yaygın olarak kullanılan katyonik monomer ürün türlerinden biri haline gelmesine yol açmıştır.

Yapılan bu çalışmada kuarterner amonyum tuzu olarak akrilamid propil trimetil amonyum klorür(APTAC), metil metakrilat (MMA) ve glisidil metakrilat (GMA) içeren çeşitli konsantrasyonlarda kopolimerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucu ortaya çıkan kopolimerlerin belirli oranlarında sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Kitosanın çapraz bağlı jel bir yapı oluşturabilmesi adına gluteraldehit ile çapraz bağlanmıştır. Yüzey aşılama tekniği ile kitosan, kuarterner amonyum tuzlu kopolimer ile modifiye edilmiş ve bu elde edilen membranların flokülasyon olarak performansı Jar Testi ile denemesi yapılmıştır.

ABSTRACT

THE APPLICATIONS OF CHITOSAN GRAFT COPOLYMER AS FLOCCULANTS

Chitosan is one of the most promising biopolymers for extensive applications due to its abundant availability in nature, non-toxic nature, versatility, hydrophilicity, and cationic behaviour. However, chitosan lacks certain properties that synthetic polymers possess in some applications. Its low solubility, due to its molecular weight and short shelf life, limits its broad application. In recent years, researchers have focused on preparing low molecular weight chitosan to enhance its solubility and expand its potential applications. This involves the chemical modification of chitosan, particularly through polymeric surfactants. Modifications made using grafting techniques provide a means to overcome these disadvantages of chitosan and to functionalize its physical and chemical properties. Quaternary ammonium salt polymers, a type of polyelectrolyte with a quaternary ammonium group, are widely used in both traditional and emerging industries due to their good water solubility, adjustable cationicity and molecular weights, high efficiency, and non-toxicity. Quaternary ammonium salts are low-cost, have a wide range of raw materials, and are safe. These characteristics have made quaternary ammonium salts one of the most studied and widely used types of cationic monomer products.

In this study, the synthesis of copolymers containing acrylamide propyl trimethyl ammonium chloride (APTAC) as a quaternary ammonium salt, methyl methacrylate (MMA), and glycidyl methacrylate (GMA) at various concentrations was carried out. Aqueous solutions of the resulting copolymers were prepared at specific ratios. Chitosan was crosslinked with glutaraldehyde to form a crosslinked gel structure. Using the surface grafting technique, chitosan was modified with the copolymer containing quaternary ammonium salt, and the performance of the resulting membranes in terms of flocculation was tested using the Jar Test.

SEMBOLLER

ml : Mililitre

rpm : Dakikadaki Devir Sayısı

ppm : Milyonda bir birime verilen isim

°C : Santigrat Derece

ml : Mililitre

rpm : Dakikadaki Devir Sayısı

ppm : Milyonda bir birime verilen isim

°C : Santigrat Derece

rpm : Dakikadaki Devir Sayısı

µm : Mikrometre

ppm : Milyonda bir birime verilen isim

KISALTMALAR

MMA	: Metil metakrilat
GMA	: Glisidil metakrilat
PEO	: Polietilen oksit
PAM	: Poliakrilamid
PACl	: Polialüminyum klorür
DMC	: Metakrilooksietil trimetilamonyum klorür
DAC	: Akrilooksietil trimetilamonyum klorür
DADMAC	: Dialildimetilammonyum klorür
AETAC	: (Akriloloksi)etil trimetilamonyum klorür
APTAC	: Akrilamid propil trimetil amonyum klorür
APTMAC	: Akrilamid propil trimetil amonyum klorür
DMAEMA	: 2-(N,N-dimetilamino)etil metakrilat)
ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
NMP	: Nitroksit Aracılı Polimerizasyon
MAPTAC	: Metil akrilamid propil trimetil amonyum klorür
THF	: Tetrahidrofuran
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
AKM	: Askıda Katı Madde

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Polimerlerin sınıflandırılması 1
Şekil 1.2 Kitin Yapısı 2
Şekil 1.3 Su arıtımında kolloidal partiküllerin boyut aralığı 4
Şekil 1.4 Jar test cihazının şematik gösterimi 9
Şekil 1.5 Flokulantların sınıflandırılması 11
Şekil 1.6 Kitosan deasetilasyonu 14
Şekil 1.7 Kitosan deasetilasyon prosesi 14
Şekil 1.8 Kitosan yapısı 15
Şekil 1.9 Kitosan kullanılarak yapılan flokülasyon mekanizması 16
Şekil 1.10 Poliakrilamid sentezi 22
Şekil 1.11 PEO formülü 22
Şekil 1.12 PDMAEMA Formülü 23
Şekil 1.13 Grafting to 24
Şekil 1.14 Grafting from 24
Şekil 1.15 Grafting Through 25
Şekil 1.16 Katyonik monomerler 27
Şekil 1.17 DMDAAC Sentezi 28
Şekil 1.18 DAC (ya da DMC) Sentezi 29
Şekil 1.19 APTAC'ın (veya MAPTAC) Sentezi 30
Şekil 2.1 Akrilamid Propil Trimetil Amonyum Klorür (APTAC) 34
Şekil 2.2 Glisidil Trimetil Amonyum Klorür 34
Şekil 2.3 Metil Metakrilat 35
Şekil 2.4 Glisidil Metakrilat 35
Şekil 2.5 Kitosan 36
Şekil 2.6 Potasyum persülfat 36
Şekil 2.7 Benzoilperoksit 36
Şekil 2.8 Gluteraldehit 37
Şekil 2.9 Jar test cihazı 37
Şekil 2.10 Etüv 38
Şekil **2.11** Ultrasonik Banyo 38
Şekil 2.12 Reaksiyon düzeneği 39
Şekil 2.13 GMA + MMA + APTAC Kopolimer Sentezi 41

Şekil 2.14 APTAC, GMA Kopolimeri Reaksiyon Şeması 42
Şekil 2.15 Gluteraldehit çapraz bağlı kitosan jel reaksiyon şeması 43
Şekil 2.16 Gluteraldehit çapraz bağlı kitosan jel 43
Şekil 2.17 APTAC Kopolimeri Aşılanmış Kitosan Jelinin Yapısı 44
Şekil 2.18 Neukimya-Solenis laboratuvarından temin edilen arıtılmamış Ham Su 45
Şekil 2.19 D (4-7-24) için sırasıyla %1, %2, %3 oranında kitosan aşı kopolimerlerin uygulama görseli 46
Şekil 2.20 D (4-9-10) için sırasıyla %1, %2, %3 oranında kitosan aşı kopolimerlerin uygulama görseli 46
Şekil 2.21 E (5-11-10) için sırasıyla %1, %2, %3 oranında kitosan aşı kopolimerlerin uygulama görseli 46
Şekil 2.22 Kopolimerlerin jar test denemeleri 47
Şekil 3.1 Glisidil Metakrilat (GMA) FT-IR Spektrumu 48
Şekil 3.2 Metil Metakrilat (MMA) FT-IR Spektrumu 49
Şekil 3.3 Akrilamido Propil Trimetil Amonyum Klorür (APTAC) FT-IR Spektrumu 49
Şekil **3.4** Metil Metakrilat (MMA) FT-IR Spektrumu 49
Şekil 3.5 C (3-6-24) kodlu kopolimerin 1H-NMR Spektrumu 52
Şekil 3.6 C (3-6-24) kodlu kopolimerine ait XRF sonuçları 53
Şekil 3.7 D (4-7-24) kodlu kopolimerin FT-IR Spektrumu 54
Şekil 3.8 D (4-7-24) kodlu kopolimerin 1H-NMR Spektrumu 55
Şekil 3.9 D (4-7-24) kodlu kopolimerin XRF Sonuçları 56
Şekil 3.10 D (4-9-10) kodlu kopolimerin FT-IR Spektrumu 57
Şekil 3.11 D (4-9-10) kodlu kopolimerin 1H-NMR Spektrumu 57
Şekil 3.12 D (4-7-24) kodlu kopolimere ait XRF Görüntüsü 58
Şekil 3.13 E (5-11-10) kodlu kopolimere ait FT-IR Spektrumu 59
Şekil 3.14 E (5-11-10) kodlu kopolimerin 1H-NMR Spektrumu 60
Şekil 3.15 E (5-11-10) kodlu kopolimere ait 1H-NMR Spektrumu 61
Şekil 3.16 D (4-7-24) için çakışık FT-IR spektrum (a) aşılama öncesi kopolimer, (b) %1 oranında kitosan aşı kopolimer, (c) %2 oranında kitosan aşı kopolimer ve (d) %3 oranında kitosan aşı kopolimer 62
Şekil 3.17 D (4-9-10) için çakışık FT-IR spektrum (a) aşılama öncesi kopolimer, (b) %1 oranında kitosan aşı kopolimer, (c) %2 oranında kitosan aşı kopolimer ve (d) %3 oranında kitosan aşı kopolimer 63
Şekil 3.18 E (5-11-10) için çakışık FT-IR spektrum (a) aşılama öncesi kopolimer, (b) %1

oranında kitosan aşı kopolimer, (c) %2 oranında kitosan aşı kopolimer ve (d) %3 oranında kitosan aşı kopolimer 64
Şekil 3.19 Kitosan ve Kitosan aşı kopolimer D (4-7-24)%1, %2 ve %3, TGA Eğrisi 65
Şekil 3.20 Kitosan ve Kitosan aşı kopolimer D (4-7-24) %1, %2 ve %3, DTG Eğrisi 65
Şekil 3.21 Kitosan ve Kitosan aşı kopolimer D (4-9-10) %1, %2 ve %3, TGA Eğrisi 66
Şekil 3.22 Kitosan ve Kitosan aşı kopolimer D (4-9-10) %1, %2 ve %3, DTG Eğrisi 66
Şekil 3.23 Kitosan ve Kitosan aşı kopolimer E (5-11-10) %1, %2 ve %3 TGA Eğrisi..... 67
Şekil 3.24 Kitosan ve Kitosan aşı kopolimer E (5-11-10) %1, %2 ve %3, DTG Eğrisi..... 67

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 Kitosan ve Kitosan aşı kopolimer D (4-7-24)%1, %2 ve %3 kopolimerlerin TGA değerleri 66
Tablo 3.2 Kitosan ve Kitosan aşı kopolimer D (4-9-10) %1, %2 ve %3 kopolimerlerin TGA değerleri 67
Tablo 3.3 Kitosan ve Kitosan aşı kopolimer E (5-11-10) GMA+APTMAC %2 ve %3 kopolimerlerin TGA değerleri 68
Tablo 3.4 Kopolimerlerin su analiz sonuçları 68
Tablo 3.5 D (4-7-24) kitosan aşı kopolimerinin yüzdelerinin flokulasyon sonrası analiz sonuçları 69
Tablo 3.6 D (4-9-10) kitosan aşı kopolimerinin yüzdelerinin flokulasyon sonrası analiz sonuçları 69
Tablo 3.7 E (5-11-10) GMA+APTMAC kitosan aşı kopolimerinin yüzdelerinin flokulasyon sonrası analiz sonuçları 69

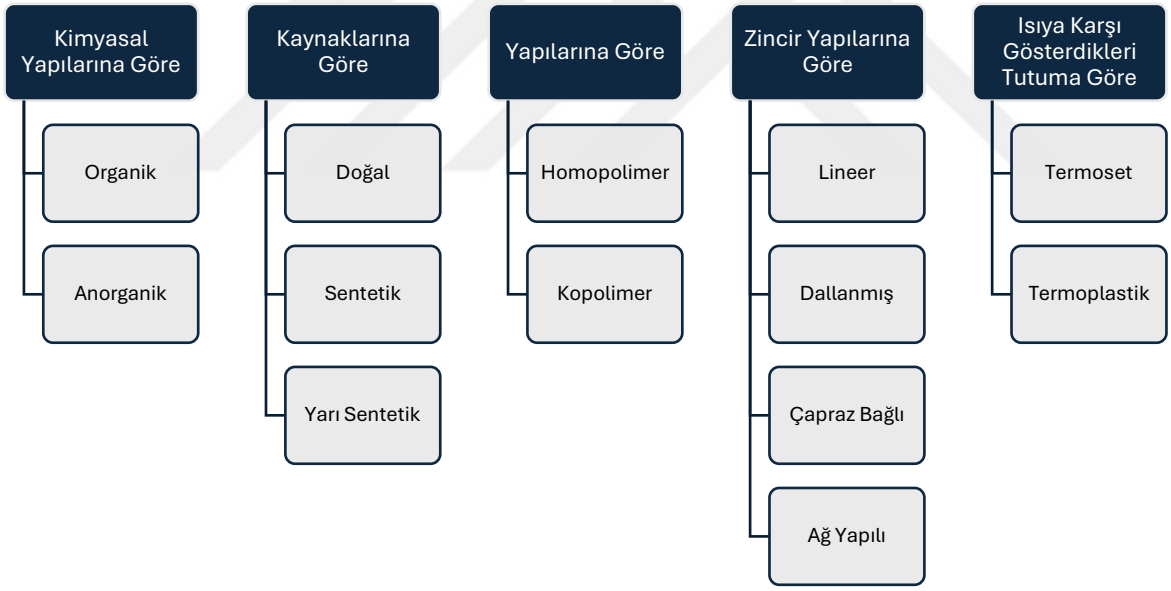
1. GİRİŞ

1.1. Polimerlerin Tanımı

Polimerler, modern ve yenilikçi dünyada çok amaçlı kullanılan, neredeyse günlük yaşamın her alanına dahil edilen, günden güne geliştirilen ve geliştirilmeye oldukça elverişli, doğada çok fazla bulunabilen ve sentetik olarak da meydana gelebilen yapılardır. Polimerler güçlü ve dayanıklı olması, ucuz ve üretimlerinin kolay olması gibi avantajlara sahiptirler. Polimerler, yapısına katkıda bulunan monomer adı verilen ve birden fazla tekrarlayan yapısal birimlerin, kovalent bağlı olarak oluşan büyük molekülleri yani makromoleküllerdir [1].

1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerlerin sınıflandırılması; çeşitli işlevlere, yapılara ve özelliklerine göre yapılabilir. Şekil 1.1'de polimerlerin sınıflandırılması verilmiştir [1].



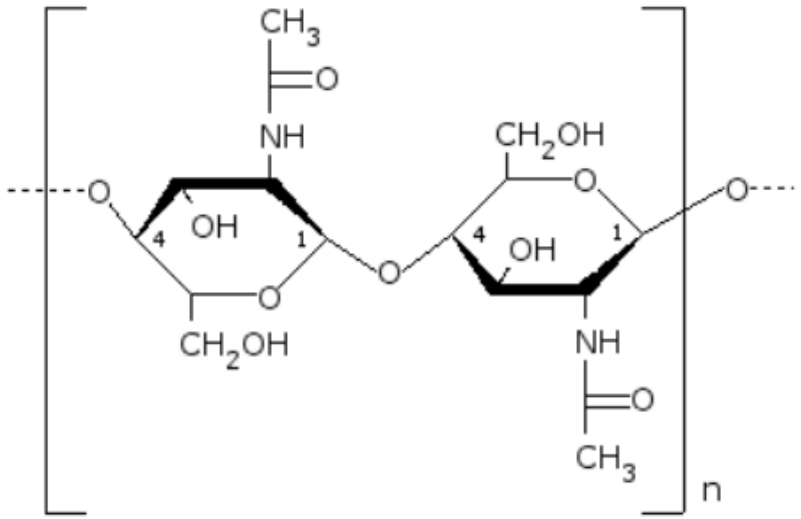
Şekil 1.1 Polimerlerin sınıflandırılması

1.3. Kaynaklarına Göre Polimerlerin Sınıflandırılması

1.3.1. Doğal polimerler

Doğal polimerler, doğada kendiliğinden oluşan polimerlerdir. Günlük yaşantıda bu tip polimerleri çok sık kullanılır. Doğada en yaygın halde bulunan ilk polimer selülozdur. Selüloz bitkilerin temel yapı taşıdır. Doğada ikinci en yaygın olarak bulunan polimer ise, deniz

kabuklularının kabuklarından elde edilen kitindir. Bitkiler, hayvanlar vb. doğal kaynaklardan doğrudan elde dilen polimerler bu kategoriye girer. Doğal kauçuk, yün, protein de doğal polimerlere örnek verilebilir. Bunlar faydalı hizmet ömürlerinin belirli bir süresinden sonra biyolojik olarak bozunur. Bu durum bu polimer sınıfının en önemli özelliğidir. Ayrıca biyopolimerler olarak da adlandırılırlar. Şekil 1.2'd2 kitinin yapısı verilmiştir [2,3].



Şekil 1.2 Kitin Yapısı

1.3.2. Yarı sentetik polimerler

Doğal polimerler bazen farklı uygulamalar için özelliklerini geliştirmek üzere kimyasal olarak modifiye edilir. Bu sentetik olarak modifiye edilmiş doğal polimerler, yarı sentetik polimerler olarak sınıflandırılır. Yarı sentetik polimerlere örnek olarak epoksitlenmiş doğal kauçuk, nitroselüloz, karbometoksi selüloz gösterilebilmektedir [2,3].

1.3.3. Sentetik polimerler

Doğal polimerler, çeşitli uygulamalar için özellik geliştirmek üzere yapıları değiştirilir yani kimyasal olarak modifiye edilirler. Bu sentetik olarak modifiye edilmiş doğal polimerler, yarı sentetik polimerler olarak sınıflandırılır. Yarı sentetik polimerlere örnek olarak epoksitlenmiş doğal kauçuk, nitroselüloz, karbometoksi selüloz gösterilebilmektedir [2,3].

Polimerlerin tıp, biyokimya, biyofizik, moleküler biyoloji, tekstil, elektronik, otomotiv, sağlık, nanoteknoloji, atık su arıtımı gibi geniş yelpazeli kullanım alanları bulunmaktadır.

1.4. Polimerlerin Atık Su Arıtılmasında Kullanılması

Su, tüm canlıların kaderini belirleyen en önemli kaynaktır. Sürekli artan nüfus, tükenen su kaynakları ile birleştiğinde hem endüstriyel hem de evsel atık suların arıtılması ve geri dönüştürülmesi için güçlü bir gerekçe oluşturuyor [4].

Modern dünya, günümüzde sanayileşmenin ve insan faaliyetlerinin artması nedeniyle birçok çevre kirliliği sorunu ile karşı karşıya olup, su kirliliği insan sağlığı ve yaşam için en büyük endişe kaynaklarından biridir. Su kirliliğinin ana kaynakları fabrikalar, enerji santralleri ve atık işleme tesisleridir; bu tesislerden gelen atıklar genellikle borular aracılığıyla nehirler, rezervuarlar veya akarsulara boşaltılır. Bu kirleticiler genellikle metaller, boyalar, bazı yağlar ve ilaç atıkları gibi maddelerdir. Ağır metaller, flüviyal çevrenin doğal iz materyalleridir, ancak endüstriyel atıklar, tarım ve madencilik gibi insan faaliyetleri nedeniyle seviyeleri artmaktadır [6].

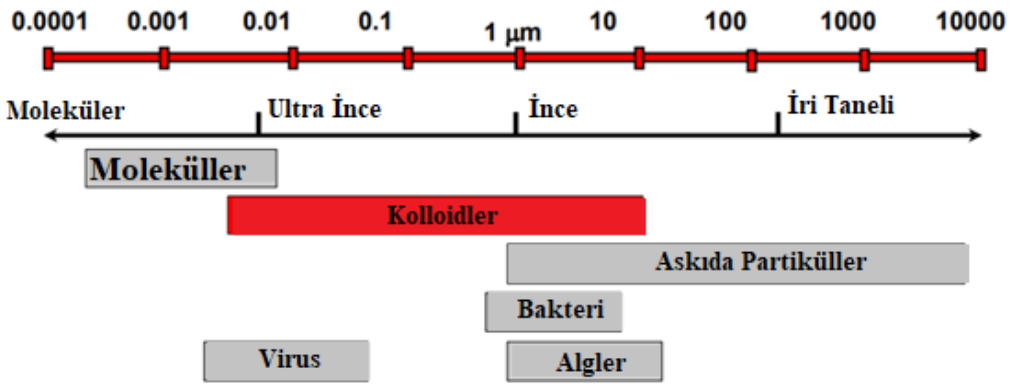
Endüstriyel ve belediye atık sularında bulunan birçok kirletici maddenin toksik veya kanserojen olduğu bilinmektedir. Buna ek olarak, atık suların içinde bulunan ağır metaller biyolojik olarak parçalanamaz ve yaşayan organizmalarda çeşitli hastalıklara ve bozukluklara neden olarak birikirler. Su sistemlerindeki çoğu katı madde genellikle askıda katı partiküller, kolloidler, çözünmüş katılar ve moleküller şeklinde bulunur. Bu malzemeler, mikropların adsorbe olabileceği ve dezenfeksiyon kimyasallarından korunabileceği yüzeyler sağladıkları için içme suyu kaynaklarından uzaklaştırılmalıdır. Bu nedenle, toksik ağır metal iyonlarının ve askıda katı maddelerin maliyet açısından etkili ve ekonomik yöntemlerle uzaklaştırılması için arayış, birçok çalışmanın odak noktası haline gelmiştir. Atık suların arıtılması ve yeniden kullanımı derin bir öneme sahiptir, çünkü işlenmemiş atık su, yalnızca önemli bir kaynağın israfı olmakla kalmaz, aynı zamanda deşarj edildiğinde diğer su kaynaklarını kirletir ve zaten aşırı derecede stres altında olan su kaynakları için daha fazla sorun yaratır [4].

Farklı endüstri türlerinden üretilen atık su, normalde çok ince askıda katılar, çözünmüş katılar, inorganik ve organik parçacıklar, metaller ve diğer safsızlıklar içerir. Parçacıkların çok küçük boyutu ve yüzey yükünün varlığı nedeniyle, bu parçacıkları çökeltme ve filtrasyon için daha ağır bir kütle haline getirmek üzere bir araya getirme görevi zorlaşır [8].

Suyun içinde bulunan kirlilikler (safsızlıklar) genel olarak kolloidal yapıdadır ve negatif yüklüdür. Atık suların kolloidal parçalardan arıtılması için çeşitli geleneksel ve ileri teknolojiler önerilmiş ve kullanılmıştır. Bunlar arasında biyolojik arıtma, elektrolitik yöntemler, membran filtrasyonu, ileri oksidasyon işlemleri, adsorpsiyon işlemleri ve koagülasyon/flokülasyon

bulunmaktadır.

Yukarıdaki her bir işlem belirli avantajlara ve dezavantajlara sahiptir, ancak koagülasyon/flokülasyon, atık suyun birincil arıtımı için en popüler yöntemlerden biri olarak kalmaktadır [5]. Şekil 1.3'de su arıtımında önemli olan kolloidal partiküllerin boyut aralığı verilmiştir.



Şekil 1.3 Su arıtımında kolloidal partiküllerin boyut aralığı

İri taneli ile ince aralıktaki partiküller genellikle çökeltme veya filtrasyon ile kolayca uzaklaştırılabilir. Moleküler aralıktaki partiküller ise bu fiziksel işlemlerle uzaklaştırılamaz, ancak çöktürmeden sonra uzaklaştırılabilirler. Kolloidler, çapları 10 nm ile 10 µm arasında değişen çok ince partiküllerdir ve genellikle su arıtma süreçlerinde ana odak noktası ve en zorlu olanlardır. Bu partiküllerin, özellikle yüzey kuvvetleri, yerçekimi kuvvetlerine göre daha hassas olmaları nedeniyle, çok yüksek özgül yüzey alanı hacim oranına sahiptirler. Kolloidlerin su içindeki davranışı, elektrokinetik yükleri tarafından güçlü bir şekilde etkilenir. Her bir kolloidal parçacık, genellikle negatif olan bir benzer yük taşır. Bu benzer yükler, yan yana bulunan parçacıkların birbirini itmesine ve etkili birleşme ve flokülasyonu engellemesine neden olur. Sonuç olarak, yüklü kolloidler ayrık, dağılmış ve süspansiyonda kalmaya eğilimlidir - kolloid stabil olduğu söylenir. Kolloidler, hidrofilik veya hidrofobik olarak sınıflandırılabilir. Hidrofilik kolloidler, su içinde kolayca dağılır ve su moleküllerine olan bağlılıklarına dayalı olarak kolayca istikrarlı çözeltiler oluştururlar. Stabiliteleri, hafif yükleri değil, su molekülleri ile olan afinitelerine bağlıdır. Yukarıdaki her bir işlem belirli avantajlara ve dezavantajlara sahiptir, ancak koagülasyon/flokülasyon, atık suyun birincil arıtımı için en popüler yöntemlerden biri olarak kalmaktadır [5].

Hem sentetik hem de doğal polimerik pıhtılaştırıcılar, pH değişikliklerine karşı doğal inertlikleri, düşük dozajla yüksek verimlilikleri ve kolay kullanımları nedeniyle endüstriyel atık su arıtımında çok popüler hale geldi . Bununla birlikte, sentetik polimerik flokulantlar, biyolojik olarak parçalanamama ve çevre dostu olmama gibi temel sorunlara sahipken, doğal flokulantlar, orta düzeyde etkinlik ve kısa raf ömrü ile ilgili sorunlara sahiptir. Sentetik ve doğal polimerlerin en iyi özelliklerini birleştirmek için aşılanmış flokulantlar son zamanlarda kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır. Polimerlerin su arıtımında kullanılmasının avantajları, kullanım kolaylığı, sulu sistemlerde hemen çözünmesi ve ortamın pH'ını etkilememesidir. [8]

1.5. Suda Çözünür Polimerler

Suda çözünür polimerler, gıda, ilaç, kozmetik, kişisel bakım ürünleri, boyalar ve diğer kaplamalar, mürekkepler, pigmentler, yapı malzemeleri, yapıştırıcılar, kâğıt üretimi, kâğıt kaplama, su arıtma, atık su arıtımı gibi çok geniş bir yelpazede endüstriyel ürün ve süreçlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu polimerler, çeşitli moleküler kimyalara, yapılara ve boyutlara sahip doğal veya sentetik olabilir. Genellikle çok düşük konsantrasyonlarda bulunmalarına rağmen, ürünlerin genel özellikleri ve ürün işleme üzerinde çok önemli bir etkiye sahiptirler. Ana işlevleri arasında şunlar bulunmaktadır [10]:

- Çözeltilerin viskozitesini artırmak;
- Fiziksel jeller oluşturmak;
- Dağılımları stabilize etmek için partiküllere adsorbe olmak ve agregasyonu engellemek;
- Katı-sıvı ayrımını kolaylaştırmak için partikül agregasyonunu indüklemek;
- Islanma özelliklerini kontrol etmek ve birikmeyi engellemek için yüzey özelliklerini değiştirmek;
- Kompleks oluşturarak hidrofobik bileşikleri çözmek;
- Aktif bileşiklerin kontrollü salınımını ve iletimini sağlamak.

Suda çözünür polimerler, doğal veya sentetik kökenli çok çeşitli ürün ailelerini kapsar ve birçok kullanım alanına sahiptir. Bu aileler arasında, özellikle koagülantlar ve flokülantlar, sulu ortamda askıda bulunan malzemelerin ayrılmasını kolaylaştırmak için kullanılır. Ayrıca çeşitli ayırma süreçlerinden elde edilen çamurun susuzlaştırılmasına yardımcı olurlar. Suda çözünür polimerler şu şekilde sınıflandırılabilir [11]:

- Koagülantlar (Kuaterner poliaminler, Poli DADMAC, Diciandiamid reçineleri)

- Flokülantlar (Noniyonik, Anyonik, Katyonik flokülantlar)
- Diğerleri (Amfoterik kopolimerler, Dallanmış polimerler, Kalınlaştırıcı ajanlar)

Suda çözünür polimerler, suda çözünerek veya şişerek sulu çözeltiler veya dağıtım sistemleri oluşturabilen güçlü hidrofilik makromoleküllerdir. Moleküler ağırlıkları, hidrofilik güçleri ve özellikli fonksiyonel grupların miktarının değişebilir özellikleri sayesinde, suda çözünür polimerler kağıt üretimi, su arıtma, petrol sondajı, günlük kimyasallar ve diğer geleneksel alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, tıp, fotovoltaik, yapay zeka ve yeni enerji malzemeleri gibi stratejik yeni endüstrilerde de kilit bir rol oynamaktadırlar.

Suda çözünür sentetik polimerler flokulant olarak geniş uygulamalar bulsa da gelişimini etkileyen kimyasal koagulantlara kıyasla piyasa maliyeti en az on kat daha yüksektir. Ayrıca kullanımları tartışmalıdır çünkü uygulanması çevresel sonuçlara ve sağlık tehlikelerine neden olabilir. Su ve atık su arıtımında kullanılan sentetik polimerlerin kirleticileri, genellikle reaksiyona girmemiş artık monomerlerden (akrilamid, etilenimin gibi), monomer birimlerini üretmek için kullanılan reaksiyona girmemiş kimyasallardan (epiklorohidrin, formaldehit ve dimetilamin gibi) ve polimerlerin sudaki yan ürünlerinden kaynaklanır. Akrilamid, ciddi nörotoksik etkilere neden olan son derece toksiktir. Bolto ve Gregory (2007), normalde kullanılan anyonik ve iyonik olmayan polimerlerin genellikle düşük toksisiteye sahip olduğunu, ancak katyonik polielektrolitlerin özellikle suda yaşayan organizmalar için daha toksik olduğunu bildirmiştir [12].

Ayrıca, ticari polimerlerin çoğu, her zaman güvenli veya çevre dostu olmayan işleme kimyası kullanılarak petrol bazlı ham maddelerden de elde edilir. Ayrıca, çoğu sentetik polimer yapısı, genellikle son derece yavaş olan biyolojik bozunmaya karşı dirençlidir ve bozunan ürünleri, gıda zincirine girebilecek monomerlerin salınması nedeniyle tehlikeli kabul edilir ve kanserojen etkiye neden olabilir. Bu nedenlerden dolayı, çevre dostu ve etkili koagulasyon yardımcılarına yönelik artan bir talep vardır [8].

1.6. Koagulasyon-Flokülasyon ve Flokülasyon

Atık su arıtımında koagülasyon-flokülasyon ve doğrudan flokülasyon olmak üzere iki yöntem bulunmaktadır.

1.6.1. Koagulasyon-Flokülasyon

Koagülasyon-flokülasyon, katyonik inorganik metal tuzlarının koagülant ve uzun zincirli non-iyonik veya anyonik polimerlerin flokülant olarak yaygın kullanıldığı geleneksel arıtma yöntemidir [17]. Genellikle atık sudaki çoğu askıda partikülün sulu ortamda negatif yüklü olduğu bilinir. İnorganik koagülant eklendikten sonra, metal tuzları izoelektrik noktada hızla hidrolize olur ve katyonik türler oluşturur, bu katyonik türler negatif yüklü kolloidal partiküller tarafından adsorbe edilir, bu da yüzey yükünün eşzamanlı olarak azalmasına ve mikro-flokların oluşumuna neden olur. Ancak, koagülasyon süreci her zaman mükemmel değildir. Düşük sıcaklıkta gerçekleştiğinde küçük floklar oluşabilir veya fiziksel kuvvetlere maruz kaldığında kırılgan floklar üretilebilir. Bu sorunların üstesinden gelmek ve ayrıca iyi kalitede arıtılmış su elde etmek ve oluşan flokların hızlı çökelmesini sağlamak için süreci iyileştirmek gereklidir.

Bunu sağlamak için, anyonik/non-iyonik polimerik flokülantlar yaygın olarak kullanılır ve koagülant tarafından oluşturulan yavaş çöken mikro-flokları bir araya getirip aglomerasyon sağlayarak daha büyük ve daha yoğun floklar oluşturur, böylece bunların sonraki çökelme, flotasyon ve filtrasyon aşamalarında uzaklaştırılmasını kolaylaştırır [19]. Flokülantların kullanımı, sadece oluşan flokların yoğunluğunu ve sağlamlığını artırmakla kalmaz, aynı zamanda koagülant tüketimini azaltır ve arıtma tesisinin çalışma güvenilirliğini ve işlem kapasitesini artırır [20].

Metal tuzları açısından bakıldığında, su arıtımında uygulanan koagülantların çoğu, asitlerle (hidroklorik veya sülfürik) reaksiyona giren çok değerlikli metallerdir (demir veya alüminyum). Bu reaksiyonlar, alüminyum sülfat (alum), polialüminyum klorür, demir klorür, demir sülfat, kalsiyum klorür ve magnezyum klorür gibi bileşikler üretir. Metal tuzları, suyun içindeki kirleticilerin nötralizasyon mekanizması ile çökelmesini sağlar. Metal tuzlarının başlıca avantajı, diğer flokülant türlerine göre düşük maliyetleridir . Ancak, kullanım alanları birkaç dezavantaj nedeniyle sınırlanmaktadır. Bu dezavantajlar arasında büyük miktarlarda çamur üretimi (bu çamur, bertaraf edilmeden önce ek işlem gerektirebilir), verimli flokülasyon için büyük miktarlarda koagülant gereksinimi, pH'a yüksek duyarlılık, çok ince partiküllere karşı verimsizlik, soğuk suda verimsizlik (örneğin polialüminyum klorür) ve yalnızca birkaç dağınık sistemde uygulanabilirlik sayılabilir [9].

1.6.2. Flokülasyon

Flokülasyon için evrensel olarak kabul edilmiş resmi bir tanım yoktur, ancak genellikle flokülasyonun, yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin parçacıklar arasında köprüler oluşturarak katıların bir araya gelmesi olduğu kabul edilir.

Geniş tanımıyla ise flokülasyon, organik ve inorganik kolloidal kirleticilerin atık sudan çıkarılması işlemidir ve dağılmış parçacıkların sudan ayrılabilen daha büyük floklar halinde toplanmasını içerir. Flokülasyon, topaklaştırıcı olarak bilinen küçük miktarlarda kimyasalların eklenmesiyle oluşur. Hem inorganik hem de organik flokulantlar kullanılır. İnorganik pıhtılaştırıcılar arasında çoğunlukla alüminyum ve demir gibi multivalent metallerin tuzları kullanılmaktadır. İnorganik koagulantlar şu anda belediyeler tarafından evsel atık suların arıtılması için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu inorganik koagulantlar, gerekli olan büyük miktarları (binde bir aralıkta parça olarak), pH'a duyarlı olma, sıcaklığa duyarlı olma ve büyük miktarlarda çamur üretme (daha sonra daha fazla arıtılması gerekecek) gibi bazı önemli dezavantajlara sahiptir. Organik koagulantlar esas olarak doğada polimeriktir. Polimerik flokulantlar, düşük dozaj gereksinimleri, kolay kullanımları, pH değişikliklerine karşı inert olmaları, büyük kohezif topakların üretilmesi ve çok yönlü uyarlanabilirlikleri nedeniyle tercih edilir.

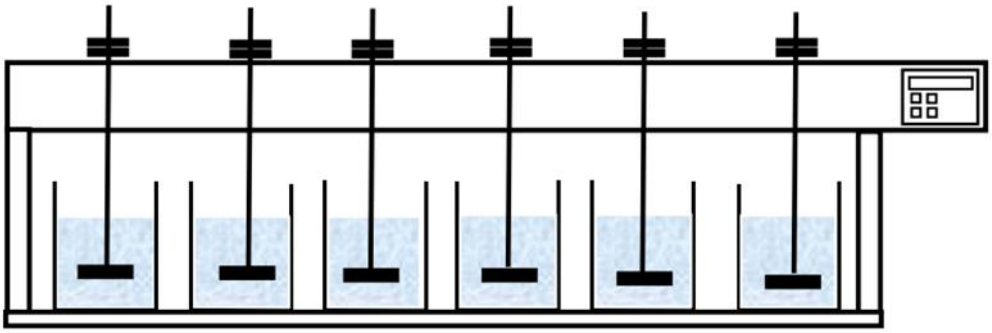
Doğrudan flokülasyonda, yüksek moleküler ağırlıklı ve orta yük yoğunluğuna sahip katyonik polimerler genellikle kullanılır. Bu polimerler iki işlevi yerine getirir: (1) kolloidal partiküllerin negatif yüklerini nötralize etmek ve (2) aglomere olmuş destabilize partikülleri köprüleyerek floklar oluşturmak [17]. Bu araştırma çalışmalarında koagülant eklenmesine ve pH ayarlamasına gerek duyulmamış, sadece atık suyun arıtılmasında katyonik ve/veya anyonik polimerler kullanılmıştır. Doğrudan flokülasyon için kullanılan polimerler, asidik, nötr ve bazik ortamlar dahil olmak üzere tüm pH değerlerinde çalışabilir. Yüksek moleküler ağırlıklı polimerlerin kullanımı, kolloidal partikülleri herhangi bir pH koşulunda halkalar ve kuyruklarla köprüleyebilir. Bu fenomen, koagülant eklenmesi ve pH değişikliğinden sonra metal hidroksitlerin kompleks çökeltilerinin sadece istenen pH'ta elde edildiği koagülasyon-flokülasyon süreci ile zıttır. Ayrıca, doğrudan flokülasyon, güçlü köprüleme mekanizması ile oluşan flokların yoğun ve sıkı paketlenmiş olması nedeniyle daha az miktarda çamur üretir. Polimerlerin organik yapıda olması nedeniyle, oluşan çamurun bir kısmı basit bir arıtımdan sonra kolayca bertaraf edilebilir. Bu avantaj, toplam arıtma maliyetinin düşmesine yol açar.

Organik flokülantlar doğal veya sentetik olabilir. Doğal polimerlerin avantajı düşük maliyetli,

zararsız ve biyolojik olarak parçalanabilir olmalarıdır. Ancak, doğal polimerlerin biyolojik olarak parçalanabilir olması, polimerin depolama ömrünü azaltması ve moleküler ağırlığının düşmesi nedeniyle verimliliğini azaltabilir. Öte yandan, sentetik polimerler oldukça etkilidir ve belirli bir uygulamanın gereksinimlerine göre uyarlanabilirler. Bunların ana dezavantajı ise mekanik dirençlerinin olmamasıdır. [18]

1.7. Flokülasyon için Jar Test Mekanizması

Bir flokülantın performansını test etmek için yapılan denemelerden biri de Jar Testidir. Jar Testi, endüstriyel bir arıtma tesisinde pıhtılaşma/flokülasyon sürecini simüle eden basit ve etkili bir yöntemdir ve su arıtma tesisleri için işletme parametreleri ve tasarım koşulları elde etmek için yaygın olarak kullanılır [5]. Flokülasyon performansını değerlendirmek için genellikle kullanılan laboratuvar cihazı Jar Testi cihazıdır (Şekil 1.6).



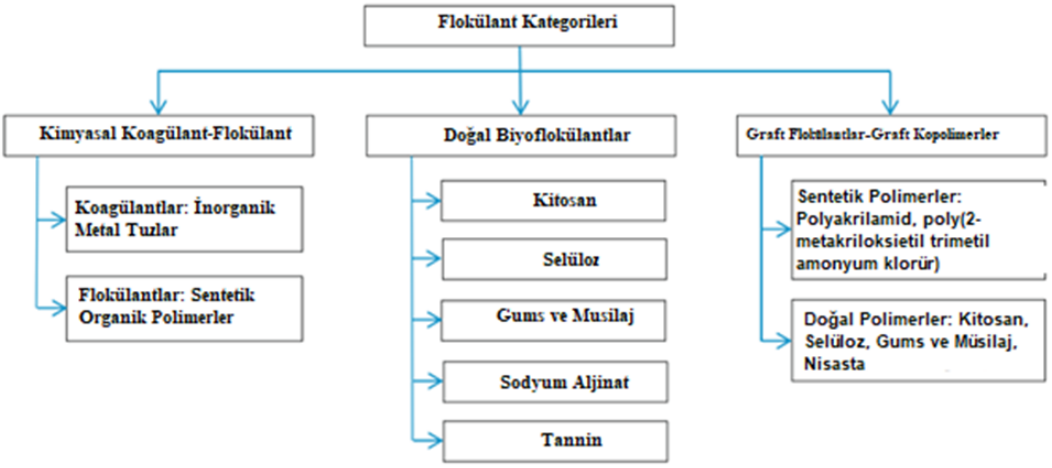
Şekil 1.4 Jar test cihazının şematik gösterimi

Bench-scale jar test cihazı, standart 1000-1500 ml beherler/jarlar ve bunlara bağlı tek bir değişken hızlı motor ile çalışan çoklu paletli karıştırıcılardan oluşur. Jar testi yapılacak beher/jarlara eşit hacimde atık su beslenir. Karıştırıcılar, atık suya daldırılacak şekilde alçaltılır. Jar test cihazının işletimi, endüstriyel arıtma tesisinde gerçekleşenleri simüle etmelidir - jar test cihazı, çözeltiyi gerçek bir arıtma tesisinin ani karıştırma, flokülasyon ve çökelme birim operasyonlarını taklit edecek bir karıştırma programından geçirir. Bu bağlamda, karıştırma paletleri, askıda kalan partiküller ile flokülant arasında yoğun karışma sağlamak için belirli bir süre boyunca yüksek hızda (75, 150, 225 veya 300 rpm) çalıştırılır, ardından flokülantların askıda kalan partiküllere adsorbe olmasını sağlamak için belirli bir süre boyunca düşük karıştırma hızında (10, 20, 30 veya 40 rpm) çalıştırılır. Bu sürenin ardından, paletler çekilir ve flokların belirli bir süre (0, 5, 10, 15, 20, 30 veya 45 dakika) çökelmesi sağlanır [5].

1.8. Flokulantlar

Flokulantlar, suda çözünebilen uzun zincirli polimerlerdir ve suda, askıdaki ince katı partikülleri ayrıştırmak için kullanılırlar. Madencilik işlemlerinde, endüstriyel ve belediye atık su arıtımında, petrol kumlarından çıkan artıkların kurutulmasında, kağıt yapımında ve biyoteknolojide kullanılırlar. Flokülantlar, topaklaşma sürecinde önemli bir rol oynadığından, yüksek verimli ve uygun maliyetli flokulant arayışı, birçok çalışmada her zaman bir zorluk haline gelmiştir. Flokülasyon verimliliğini doğrulamak için yaygın olarak ölçülen ana proses değişkenleri, endüstriyel uygulamaya bağlı olarak flokların çökelme oranı, tortu hacmi (çamur hacim indeksi, SVI), çöken katı yüzdesi, bulanıklık veya süpernatant (üst yüzeyde kalan su) berraklığı, kirleticilerin giderilme yüzdesi veya su geri kazanımını içerir [7]. Tüm bu sonuç değişkenleri, aslında flokülasyon işlemi sırasında üretilen flokların veya flok büyüklük dağılımının ve flok şeklinin ve yapısının tezahürleridir. İyi sedimantasyon, kolay filtrasyon ve yüksek berraklaştırma için daha büyük, daha güçlü ve daha yoğun floklar tercih edilir [16].

Organik sentetik flokulantlar, düşük dozda verimli bir şekilde flok haline gelme yeteneklerinden dolayı günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, uygulaması, biyobozunurluk eksikliği ve sudaki monomer kalıntılarının sağlık açısından tehlike oluşturabilecek şekilde dağılması ile ilişkilidir. Bu nedenle, biyopolimer bazlı flokülantlar, biyobozunurluk ve çevre dostu olma avantajlarına sahip oldukları için araştırmacıların büyük ilgisini çekmektedir. Ancak, orta düzeyde floklanma etkisi ve daha kısa raf ömrü nedeniyle doğal floklaştırıcılara büyük dozlarda ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle, her ikisinin de en iyi özelliklerini birleştirmek için, kişiye özel aşılanmış (grafted) flokulantlar elde etmek için, sentetik polimerler, doğal polimerlerin omurgasına aşılanır. Atık su arıtımında verimli ve etkili flokülantlara olan pazar ihtiyaçlarının sürekli artışı, geliştirilmiş flokülantların ortaya çıkmasına neden olmuştur. Bu durumun bir sonucu olarak, atık su arıtımında büyük potansiyele sahip yeni malzemeler olan hibrit materyaller, graft ve blok-kopolimer flokülantlar olarak ortaya çıkmıştır. Bu malzemeler, geleneksel polimerik flokülantlara kıyasla benzersiz özelliklere ve üstün performansa sahiptir. Atık su arıtımında uygulanan flokülantlar genellikle kimyasal koagülantlar/flokülantlar, doğal biyoflokülantlar ve aşılanmış flokülantlar olarak üç kategoriye ayrılabilir. Bu sınıflandırma Şekil 1.5'te verilmiştir.



Şekil 1.5 Flokulantların sınıflandırılması

1.8.1. Doğal flokulantlar (Doğal polimerler)

Son yıllarda su ve atıksu arıtımında çevre dostu malzemelere talep artmaya devam ederken; biyo-flokulantlar, geleneksel flokulantların yerini alacak umut verici alternatif malzemeler olarak ortaya çıkmıştır. Polisakkaritlere veya doğal polimerlere dayanan doğal organik flokulantlar, doğal ürünler oldukları ve çevre dostu oldukları için araştırmacılar için büyük ilgi görürler. Geleneksel kimyasal flokulantlarla karşılaştırıldığında, biyo-flokulantlar güvenli ve biyolojik olarak parçalanabilir polimerlerdir, oldukça kararlıdır, tekrar üretilebilir tarımsal kaynaklardan kolaylıkla temin edilebilir ve ikincil kirlilik üretmezler [13]. Ek olarak, biyopolimerler biyolojik olarak parçalanabilir olduğundan, çamur mikroorganizmalar tarafından verimli bir şekilde parçalanabilir [15]. Bu nedenle, sadece gıda ve fermantasyon proseslerinde, farmasötik, kozmetik, sonraki işlemlerde değil, aynı zamanda su ve atık su arıtımında da uygulanma potansiyeli yüksektir.

Biyoflokülantlar, kolloidal parçacıkları destabilize ederken, iyonik gücü arttırarak zeta potansiyelinde bir miktar azalma ve dolayısıyla elektriksel çift katmanın yaygın kısmının kalınlığında bir azalma sağlarlar. Alternatif olarak, belirli makromoleküler yapıları ve çeşitli fonksiyonel grupları (örneğin, karboksil ve hidroksil grupları) sayesinde kontaminantlarla etkileşime girerek karşıt iyonları spesifik olarak adsorbe edip kolloidal parçacıkların yükünü nötralize edebilirler. Uzun yıllardır kitosan, tanenler, selüloz, aljinat, sakızlar ve müsilaj gibi biyopolimer bazlı topaklayıcılar araştırmacıların büyük ilgisini çekmektedir. Son yıllarda guar gamı, nişasta, kitosan, selüloz ve türevleri gibi polisakkaritler, flokülasyon ve adsorpsiyon yardımcıları olarak özellikle dikkat çekmiştir.

Doğal polimerlerin en büyük avantajlarından biri biyolojik olarak parçalanabilir olmalarıdır.

Ancak, bu avantaj aynı zamanda depolama ömrünü azaltarak ve moleküler parçalanma sonucu verimliliklerini düşürerek bir dezavantaj haline gelir. Ayrıca, etkinlikleri de düşüktür ve bu nedenle, doğal polimerlerin kaynağına bağlı olarak değişen yüksek dozajlar gerektirir [14].

1.9. Doğal Flokulantların İşleyiş Mekanizması

Kitosanın özellikleri, pozitif yüklü davranışı (reaktif amino ve hidroksil grupları) ve yüksek molekül ağırlığı hem yük nötralizasyonuyla koagülasyonda hem de köprüleme mekanizmasıyla flokülasyonda kullanılabilir [15]. Kitosan ile boyar maddelerin koagülasyonu ve flokülasyonunu inceleyen bir çalışmada, anyonik boya, protonlanmış amin grupları tarafından elektriksel olarak çekildi, böylece boyaların anyonik yükleri nötralize edildi ve ardından flokülasyon, aglomeratların bir araya gelmesini sağlayan köprüleme mekanizmasıyla daha da arttı [16]. Kitosan'ın davranışı, hidrofobik etkileşimler ve hidrojen bağları aracılığıyla zincir birleşmesi olasılığı gibi iki faktöre bağlıdır. Ayrıca kolloidlerin doğasına, kitosanın molekül ağırlığı ve deasetilasyon derecesi gibi özelliklerine, süspansiyonun pH'ına ve deneysel koşullara bağlıdır [17].

Anyonik biyoflokulantlar (selüloz, tanen ve sodyum alginat), katyonik bir koagülant/flokülant katkısı olmadan atık sudan anyonik kirleticileri floküle edemezler. Bu nedenle, biyoflokülantın eklenmesinden önce inorganik metal tuzlarının (örneğin alüminyum ve ferrik tuzlar) veya katyonik polimerin (örneğin, kitosan) eklenmesi, negatif yüklü kirleticilerin yük nötralizasyonu için gereklidir [18]. Yük nötralizasyonundan sonra, negatif yüklü bir yapıya sahip olan anyonik selüloz veya tanen (karboksil ve hidroksil grupları) polimer moleküllerinin çözelti içinde uzatılmasına ve flokların köprülenmesini teşvik etmek için döngüler ve kuyruklar oluşturmasına izin verir.

Bitkilerden çıkarılan musilajın (bitki kökenli biyoflokülanlar) çoğunun anyonik veya non-iyonik olduğu ve bunların koagülant eklenmeden (doğrudan flokülasyon) atıksu arıtmasında kullanılabildiği ilginç bir gözlemdir.

1.10. Kitosan

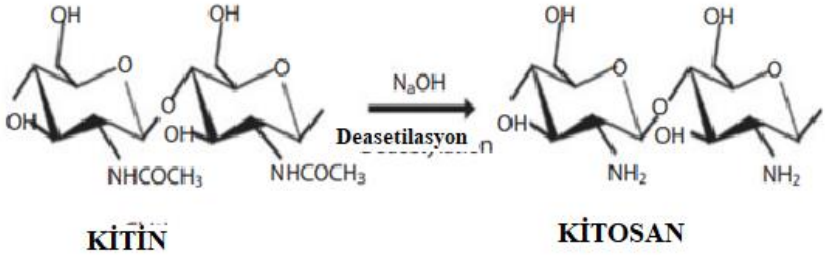
Kitosan, katyonik davranışı nedeniyle kapsamlı uygulama için en umut verici biyopolimerlerden biridir. Kitosan, kısmi deasetilasyon yoluyla kitinden ticari olarak elde edilen antimikrobiyal, biyolojik olarak parçalanabilir ve biyouyumlu bir doğal polimerdir. Hem glukozamin hem de asetilglukozamin birimlerini içeren rijit bir yapıya sahip lineer hidrofilik

bir amino-polisakkarittir. Suda veya organik çözücülerde çözünmez, ancak asetik asit ve formik asit gibi seyreltik organik asitlerde ve serbest amino gruplarının protonlandığı ve biyopolimerin tamamen çözünür hale geldiği inorganik asitlerde (dikkate değer sülfürik asit hariç) çözünür [14]. Asidik pH'ta (~pH 5'in altında), kitosan yüksek yük yoğunluğuna sahip çözünür katyonik bir polimer haline gelir. Böylece atık suyun asitlerde çözünmüş kitosan ile arıtılması, zincir boyunca protonlanmış amin grupları üretir ve bu, polimer zincirleri ile negatif yüklü kirleticiler (metal anyonları, boyalar, organik bileşikler vb.) arasındaki elektrostatik etkileşimleri kolaylaştırır [14].

Kitosan, toksik olmayan, kanserojen olmayan, immünojenik olmayan, çok yönlü, hidrofilik ve katyonik bir doğal polisakkarittir. β-(1–4) bağlı D-glukozamin ve N-asetil-D-glukozamin birimlerinden oluşur. Ayrıca çözünebilen kitin olarak da bilinir ve Şekil 1.6'da gösterildiği gibi kitinin alkali deasetilasyonu yoluyla kitinden elde edilir [9]. Kitin, β-(1–4)-2-asetamido-2-asetamido-2-deoksi-D-glukozdan oluşan dallanmamış zincirler içerir. Kitin, kabuklu deniz hayvanlarının kabukları veya böcek kutikulası gibi omurgasızlardan elde edilir ve ayrıca doğal olarak mantarlarda, yeşil alglerde ve maya, mantar gibi bazı mikroorganizmalarda bulunur. Kitosan polimer serisi, farklı viskozite (<2000 mPa.s), deasetilasyon derecesi (%48–%98) ve moleküler ağırlıklara (50 kDa–2000 kDa) sahiptir. Kitosan, zehirli olmama, biyouyumluluk, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve kansere neden olmama gibi değerli özellikler sergiler. Bu nedenle, kitosanın biyomedikal, antimikrobiyal ajan, atık su arıtımı, gıda ambalajlama, fonksiyonel membranlar ve flokülasyon gibi çeşitli alanlarda potansiyel kullanımları bulunmaktadır.



Şekil 1.6 Kitosan deasetilasyonu



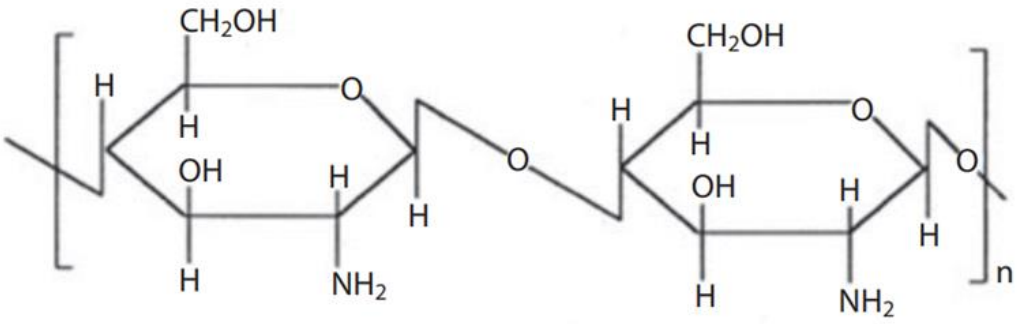
Şekil 1.7 Kitosan deasetilasyon prosesi

Bu amino biyopolimer, yüksek katyonik yük yoğunluğu (birincil amino gruplarının varlığından dolayı) ve yüksek moleküler ağırlığa sahip uzun polimer zincirleri gibi çeşitli içsel özelliklere sahiptir, bu nedenle onu etkili bir pıhtılaştırıcı ve/veya topaklaştırıcı yapar. [19]. Kitosan molekülündeki aktif amino grupları (NH2) sudaki H+ ile katyonik bir polielektrolite protonlanabildiğinden molekül statik çekim ve adsorpsiyon özelliklerine sahiptir. Ayrıca, kitosan, partikülleri biriken daha büyük topaklara topaklaştırabilir. Bu nedenle, yararlı pıhtılaştırıcılar ve topaklaştırıcılar olarak kitosan bazlı malzemelerin geliştirilmesi, birçok kirletici sınıfına olan yüksek afinitesinden dolayı su ve atık su arıtımı alanında genişleyen bir alandır [9].

1.10.1. Kitosanın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri

Doğal olarak meydana gelen selüloz, dekstran, pektin, aljinik asit, agar, agaroz ve karragenan gibi polisakkaritler nötr veya asidiktir. Kitosan, protonlanmış amin grubunun (NH3+) kitosan

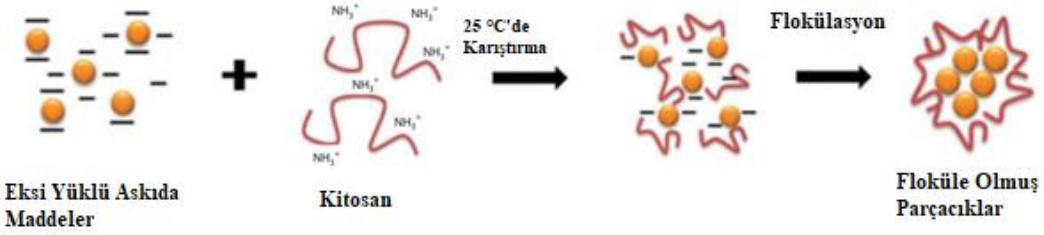
molekülünde bulunması nedeniyle oldukça bazik bir polisakkarittir. Film oluşturma yeteneği, mikrobiyal hücre ile bağlanma yeteneği, metal kelasyon iyonları, optik yapısal özellikler, polioksisalt oluşumu, viskozite ve çeşitli ortamlarda çözünürlük gibi ayırt edici özellikler, kitosanın polikatyonik yapısından kaynaklanmaktadır. Kitosanın her glikozidik biriminde bir -NH2 grubu ve iki -OH grubunun bulunması, onun kullanışlı kimyasal ve biyolojik özelliklerini yansıtmasına yardımcı olur.



Şekil 1.8 Kitosan yapısı

1.10.2. Koagulant/Flokulant olarak kitosan

Kitosan, doğal bir koagülant/flokülant ajandır ve ham sudan askıdaki partikülleri uzaklaştırmak için kullanılan koagülasyon/flokülasyon işlemi ile başlar. Ham sudan berrak içme suyu elde etmek için koagülasyon/flokülasyon işlemi, bulanıklık, renk ve doğal organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Alüminyum sülfat, polialüminyum klorür (PACl), ferrik klorür ve kalsiyum karbonat, ham sudan kirlilikleri ve kolloidleri uzaklaştırmak için kullanılır. Alüminyum tuzları, uygun maliyeti, yüksek etkinliği ve kolay kullanılabilirliği nedeniyle bir koagülant olarak artan kabul görmüştür. Ancak, üretilen çamur, çevredeki alüminyum birikiminin bertarafının zor olduğu bir bertaraf sorunu yaratan alüminyum tuzlarını içerir. Kitosan, düşük çamur oluşturma, biyolojik olarak parçalanabilir olması ve toksisitesi olmaması gibi avantajlar sağlayan doğal bir koagülant/flokülant ajandır. Buna ek olarak, kitosan koagülasyonu daha hızlı çöken hızı ve daha büyük boyutta çökelti oluşturur. Şekil 1.10, partiküllerin kitosan kullanılarak flokülasyon mekanizmasını göstermektedir. Kitosan, polimerik zinciri boyunca pozitif yük taşır, bu nedenle negatif yüklü kolloidal malzemeler ve parçacıklar etkili bir şekilde koagüle edilir. Partiküllerin çökeltimi/flokülasyonu, kitosanın varlığı sonucunda oluşur. Bu partiküller su içinde hızla çöker ve ardından kolayca filtre edilebilir.



Şekil 1.9 Kitosan kullanılarak yapılan flokülasyon mekanizması

1.10.3. Ağır metal giderimi

Atıksu arıtımı durumunda, ağır metal iyonları için mükemmel bir adsorbent, geniş bir yüzey alanına, uygun gözenek boyutuna, gözenek hacmine, yüksek adsorpsiyon kapasitesine, iyi mekanik stabiliteye, iyi uyumluluğa, kolay ulaşılabilirliğe, güçlendirme kolaylığına, maliyet etkinliğine ve çevre dostu olma özelliklerine sahip olmalıdır. Kitosan, ağır metal iyonları giderimi için çok iyi bir biyosorbenttir ve yukarıdaki kriterlerin çoğunu karşılar. Ancak, düşük asit stabilitesi, düşük termal stabilitesi, düşük gözeneklilik, yetersiz mekanik özellikler ve kütle transferine direnç göstermesi nedeniyle zayıf bir adsorpsiyon gösterir. Kitosanın fiziksel modifikasyonu bu dezavantajları ortadan kaldırabilir. Çalışmalar, kitosanın toz halinden film, membran, boncuk, nanoparçacık, nanofiber veya nanofiber ağ şeklinde dönüştürülmesinin, polimer zincirinin uzamasını sağlayarak kristallikte azalma ve kitosan şişmesinde artış sağlaması nedeniyle mekanik ve difüzyon özelliklerini iyileştirdiğini göstermiştir. Kitosanın amin grupları metal iyonları ile güçlü bir şekilde reaktiftir. Daha yüksek bir deasetilasyon derecesi, daha fazla amin grubu sağlar ve kitosanın metal bağlama verimliliğini artırır. Serbest elektronların, amin ve hidroksil gruplarındaki nitrojen ve oksijen üzerindeki boş orbitallere dağıtıldıktan sonra, amin grupları metal iyonları ile koordinat bağlar oluşturur.

1.10.4. Organik bileşenlerin giderimi

Kitosanın moleküler zincirindeki amino ve hidroksil gruplarının varlığı, boyar maddeler, fenoller, pestisitler, herbisitler, poliklorlu bifeniller ve yüzey aktif maddeler gibi birçok organik kirleticilerle olası adsorpsiyon arayüzleri sağlar. Atıksudan triklorometan, içinde bulunan halojenlerle bütünleşen amin gruplarının varlığı nedeniyle kitosan tarafından etkili bir şekilde uzaklaştırılabilir. Modifiye edilmiş kitosanlar ve kitosan esaslı kompozitler, birçok organik bileşik ve boyar maddenin atıksulardan uzaklaştırılması için son derece uygun bulunmuştur.

Ancak kitosanın moleküler ağırlığı ve kısa raf ömrü nedeniyle çözünürlüğü düşüktür, bu da geniş çaplı uygulamalarını sınırlar. Son birkaç yıldır, araştırmacıların ilgisi, kitosanın

çözünürlüğünü artırmak ve daha geniş alanlarda potansiyel uygulamalarını genişletmek amacıyla düşük moleküler ağırlıklı kitosan hazırlamaya, özellikle polimerik yüzey aktif maddeler ve kitosanın kimyasal modifikasyonuna yönelmiştir. Birçok teknik arasında, graft kopolimerizasyon, özellikle doğal polimerler gibi polisakkaritin özgün özelliklerini değiştirmek için en önemli ve kullanışlı tekniktir. Graft kopolimerizasyon, polisakkaritin sentetik polimerlerle uyumluluğunu artırmanın önemli ve yaygın bir yoludur. Kitosanın iki tür reaktif fonksiyonel grubu vardır: Birincisi amino grubu, ikincisi ise graft kopolimerizasyonun başlama noktası olan hidroksil grubudur. Graft kopolimerizasyonda, küçük moleküller kitosan omurgasına kovalent bağlanarak fonksiyonel türevler oluşturur. Birçok araştırmacı, graft modifiye edilmiş kitosanın çok daha gelişmiş stabilite, su çözünürlüğü ve antioksidan, antibakteriyel ve antifungal gibi biyolojik aktiviteler sergilediğini bulmuştur. Graft kopolimerizasyon, kitosanın özgün özelliklerini geliştirmek, örneğin kompleksleşme veya şelatlama özelliklerini artırmak, antimikrobiyal etkisini ve adsorpsiyon kapasitesini artırmak için basit bir yöntemdir. Kitosanın graft kopolimerizasyonu, doğal özelliklerini bozmadan, örneğin biyobozunurluk, mukoadhezyon ve biyouyumluluk gibi özgün özelliklerini iyileştirir ve aynı zamanda yeni özellikler ekler. Şimdiye kadar, kitosanın graft kopolimerizasyonu üzerine birçok araştırma, benzersiz biyolojik aktivitelerle polisakkarit bazlı ileri malzemeler hazırlamak ve bu malzemelerin biyomedikal ve çevresel alanlardaki uygulamalarını genişletmek amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Biyoflokülantlar, farklı türde atık suların arıtılmasında ümit verici topaklanma etkinliği göstermiş olsalar da gelecekteki gelişimi bazı dezavantajlarla sınırlıdır. Doğal polimerler daha kısa raf ömrüne sahiptir çünkü aktif bileşenleri zamanla biyolojik olarak bozunur ve bu nedenle uygun şekilde kontrol edilmeleri gerekir. Ayrıca floklar, biyolojik olarak parçalanabilirlikleri nedeniyle zamanla stabilite ve dayanıklılıklarını kaybetme eğilimindedir. Biyobozunur doğal ve biyopolimerlerin çoğu, ana zincirle birlikte hidroliz yoluyla biyolojik bozunmaya neden olabilen hidrolize olabilen gruplar içerir [10]. Ek olarak, bazı anyonik biyo-topaklayıcılar (örneğin tanen, selüloz, aljinat) orta düzeyde etkilidir ve yalnızca pıhtılaştırıcı yardımcısı olarak kullanılabilir. Pıhtılaşma topaklaştırma işleminde, biyo-topaklayıcı mikro topakları birbirine köprüleyebilmeden önce yük nötralizasyonu için katyonik pıhtılaştırıcı gereklidir ve verimli topaklanma elde etmek için yüksek dozaj gereklidir. Bu nedenle, tüm bu endişeleri gidermek için, sentetik polimerik dalların saflaştırılmış polisakkarit omurgasına optimum şekilde aşılanmasıyla yeni nesil polimerik topaklayıcılar geliştirilmiştir [11].

1.11. Sentetik Flokulantlar

Sentetik organik flokulantlar çoğunlukla akrilamid ve akrilik asit gibi çeşitli monomerlerin tekrarlayan birimlerine dayanan lineer, suda çözünür polimerlerdir. Bu polimerler, petrol bazlı ve yenilenemeyen ham maddelerden türetilmiştir . Polimerler, yüke, ürün formuna ve moleküler ağırlığa göre sınıflandırılır. Polimer negatif, pozitif veya nötr bir yüke sahip olabilir. Kuru tozlar, sulu çözeltiler veya lateksler olarak mevcut olabilirler.

Sentetik polimerler, moleküler ağırlık, moleküler ağırlık dağılımı, polimerlerin kimyasal yapısı, polimerik omurgadaki fonksiyonel grupların doğası ve oranı kontrol edilerek belirli bir uygulamaya uygun şekilde özelleştirilebilir. Ayrıca, küçük dozlarla (1–5 ppm) yüksek verimlilik sağlayarak daha az miktarda, güçlü, yoğun, düzenli şekilli ve iyi çökelme özelliklerine sahip çamur üretirler. Bu flokulantların kullanımı, %25–30 arasında önemli maliyet tasarrufları sağlar.

Ancak, sentetik polimerlerin kullanımına ilişkin birkaç dezavantaj da vardır. Bunlar arasında, kimyasal koagulantlara kıyasla en az on kat daha yüksek olan piyasa maliyeti, bulanıklık ve doğal organiklerin uzaklaştırılmasında yanlış dozlama duyarlılığı, sağlık tehlikeleri ve çevresel sonuçlar bulunur. Artık, reaksiyona girmemiş monomerler (örneğin, akrilamid, etilenimin) ve monomer birimlerini üretmek için kullanılan reaksiyona girmemiş kimyasallar (örneğin, epiklorohidrin, formaldehit ve dimetilamin) sucul organizmalar için toksiktir ve insanlarda nörotoksik etkilere sahip olabilir.

Sentetik flokülantlar genellikle serbest radikal çözelti veya emülsiyon polimerizasyonu ile üretilir, bu da düşük dozlarda büyük agregatların oluşması için uygun olan milyonlarca aralığındaki ortalama molekül ağırlıklarına sahip polimerler yapar. Ortalama molekül ağırlığı, kimyasal bileşimi ve mimarisi (dallanmış veya lineer) sentetik bir flokülantın ana özellikleridir. Kullanılan monomerlere bağlı olarak, sentetik flokülantlar şarjlarına göre pozitif yüklü, negatif yüklü, nötr veya bazı durumlarda amfoterik olarak sınıflandırılabilir. Alternatif olarak, mimarilerine göre lineer, dallanmış, hiper dallanmış veya graftlı olarak sınıflandırılabilirler. Şarjlı fonksiyonel grupların% 1'den azına sahip flokülantlar noniyonik flokülantlar olarak kabul edilir. Noniyonik flokülantlar genellikle yüksek molekül ağırlıklarına sahiptir, bu da onların askıda katı partikülleri köprüleme mekanizmasıyla floküle etmelerine yardımcı olur. Poliakrilamid, monomeri olan akrilamidin yüksek derecede suda çözünür, maliyet etkin ve çok reaktif olması nedeniyle en önemli suda çözünebilir noniyonik flokülanttır.

Katyonik flokülantlar genellikle negatif yüklü partikülleri floküle etmek için kullanılır ve atık

su ve çamur işleme, kağıt üretimi, yağlı su arıtımı, tekstil endüstrisi, boya üretimi, süt işleme ve biyoteknoloji gibi alanlarda kullanılır. Noniyonik monomerlere kıyasla, katyonik monomerler daha az erişilebilir ve stabildir. Amonyum, sülfanyum ve fosfonyum kuarternerleri, katyonik flokülantlar yapmak için kullanılabilir. Metakrilooksietil trimetilamonyum klorür (DMC), akrilooksietil trimetilamonyum klorür (DAC), dialildimetilammonyum klorür (DADMAC), [2-(akrilooksi)etil]trimetilamonyum klorür (AETAC), akrilamid propil trimetil amonyum klorür (APTAC), katyonik flokülantlar sentezlemek için kullanılan en yaygın katyonik monomerlerdir. Katyonik monomerler ya katyonik homopolimerlerin sentezlenmesinde ya da özellikle akrilamid ile kopolimerleştirilerek, istenen yük yoğunluğuna sahip flokülantların üretilmesi için kullanılabilir.

Anyonik flokulantlar genellikle yapılarında karboksilat veya sülfonat iyonları bulundururlar. Bunlar, belediye atıksuları ve çamur susuzlaştırma gibi birçok endüstriyel birimde pozitif yüklü partikülleri flokule etmek için kullanılır. Akrilik asit (AA), yaygın bir anyonik monomerdir ve poliakrilamidin anyonik türevleri, polimer zincirlerinde karboksil grupları oluşturmak için NaOH gibi bir alkali ile son-polimerizasyon hidrolizi ile elde edilebilir. Ayrıca, akrilamid ve akrilik asit veya akrilik asidin bir alkali metal tuzu birlikte kullanılarak anyonik kopolimerlerin sentezlenmesi mümkündür. Metakrilik asit (MAA) ve 2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit (AMPS) de anyonik flokulantların sentezlenmesi için kullanılan anyonik monomerlerden birkaçıdır.

Yük özellikleri açısından, flokulantlar aynı zamanda hem pozitif hem de negatif yüklü gruplar içerebilir (poliamfilitler). Daha kesin bir sınıflandırmada, eğer yükler katyonik ve anyonik monomerlerin kopolimerizasyonuyla tanıtılıyorsa, polimer amfoterik olarak adlandırılırken, eğer polimer hem katyonik hem de anyonik grupları olan bir monomerden oluşuyorsa (genel olarak sıfır yük), bunlara zwitteriyonik veya betainler denir. Bu özel polimer sınıfıyla ilgili kapsamlı incelemeler başka yerlerde bulunabilir. Poliamfilit flokülantların kullanımı, bir atıktan zıt yüklü birden fazla kirleticinin aynı anda uzaklaştırılması gerektiğinde tercih edilir. Örneğin, Zhu ve ark. amfoterik flokülant poli(etilen metil propenoil-trimetil amonyum klorid-kopolimer akrilik asit) kullanarak dericilik atıksularından aynı anda pozitif yüklü krom partiküllerini ve negatif yüklü organik partikülleri floküle ettiler. Amfoterik flokülantların kullanılmasının bir başka nedeni de pH'a göre flokülasyon penceresini genişletmektir. Örneğin, çevre dostu kitosan veya selüloz, atıksu arıtımı için popüler flokülantlardır. Ancak, bu polimerler, sınırlı su çözünürlükleri nedeniyle yalnızca dar bir pH aralığında etkilidir. Onları katyonik ve anyonik

monomerlerle (greftleme yoluyla) kopolimerize ederek amfoterik bir polimer elde etmek, suyun daha geniş bir pH aralığında çözünürlüğünü artırır ve bu nedenle daha etkili flokülantlar haline getirir. Amfoterik polimerler genellikle farklı anyonik/katyonik komonomerlerin eklenme oranlarından kaynaklanan net sıfır olmayan bir yüke sahiptir. Amfoterik polimerlerin performansı (özellikle kısmen hidrofobik monomerlerin) yüksek tuz konsantrasyonlu atıksularda, yük kalkanlaması nedeniyle zincirlerin çökmesiyle bozulabilir. Bu gibi durumlarda, sıfır net yüke sahip zwitteriyonik polimerler, kullanışlı alternatifler haline gelir [16].

1.12. Graft (Aşı) Flokulantlar /Graft (Aşı) Kopolimerler

Bir polimer, yalnızca tek bir benzersiz tekrar biriminden oluşuyorsa homopolimerdir ve iki farklı monomer tekrar birimleriyse kopolimerdir. Aşı kopolimerler, farklı bir kimyasal yapıya sahip polimerik zincirlerin birkaç noktada birleştirildiği önceden oluşturulmuş bir polimerik omurgayı (substratı) içerir. Hem substrat hem de yan zincir polimerleri homopolimerler veya kopolimerler olabilir. Aşı kopolimerleşme, iki veya daha fazla polimerin en iyi özelliklerini bir fiziksel birimde birleştirmeyi sağlar [10].

Atık su arıtımında verimli ve etkili flokülantlara olan pazar ihtiyaçlarının sürekli artışı, geliştirilmiş flokülantların ortaya çıkmasına neden olmuştur. Bu durumun bir sonucu olarak, atık su arıtımında büyük potansiyele sahip yeni malzemeler olan hibrit materyaller, graft ve blok-kopolimer flokülantlar olarak ortaya çıkmıştır. Bu malzemeler, geleneksel polimerik flokülantlara kıyasla benzersiz özelliklere ve üstün performansa sahiptir.

Graft kopolimerler, kovalent olarak bağlanmış polimerik yan zincirlere sahip polimerik omurgalardan oluşur. Hem omurga hem de yan zincirler homopolimer veya kopolimer olabilir. Grafting, yan zincirlerin özelliklerinin substrat polimere eklenebileceği şekilde gerçekleştirilebilir. Doğal biyoflokülantların modifikasyonu, en iyi özelliklerini sentetik polimerlerin özellikleriyle birleştirme ve kopolimer flokülantların agregasyon gücünü artırma amacıyla yapılmıştır.

Graft flokülantının diğer önemli bir avantajı, doğal polimerin orijinal düzenli yapısındaki değişiklik ve üründeki artan sentetik polimer içeriği nedeniyle sonuçta azalan biyolojik bozunabilirliktir. Graft kopolimerler, polisakkarit moleküllerinin yapısının değişimini teşvik eden aşılama sayesinde biyolojik bozunmaya daha az duyarlı bulunmuştur ve bu da onu enzimatik bozunma için daha az uygun hale getirecektir. Ayrıca, inert poliakrilamid içeriği de polisakkaritlerin graftlanmasıyla arttığı için biyolojik saldırıya daha az eğilimli hale gelir ve

daha fazla biyolojik bozunmaya dirençli hale gelir. Ayrıca, sert polisakkarit omurgasına kolayca bozunabilen polimerlerin aşılanmasının oldukça kararlı sistemler sağladığı gözlemlenmiştir [10].

Ancak, bazı atık sular, tekstil atık suyu gibi karmaşıktır ve istenmeyen katyonik ve anyonik kolloidal parçacıklar içerebilir. Bu nedenle hem katyonik hem de anyonik iyonları içeren amfoterik flokülantların hem katyonik hem de anyonik kirleticileri ortadan kaldırabileceği önerilmiştir.

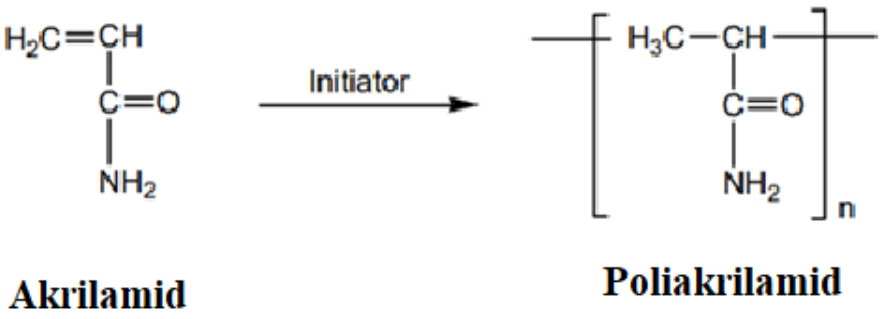
Kısacası, aşılama, polisakkaritlerin özelliklerini düzenlemenin en etkili yoludur ve ihtiyaca göre 'özel olarak hazırlanmış' yüksek verimli graft kopolimerler üretebilir. Ancak, graft kopolimerlerin temel sorunu, ticari sentez yöntemlerinin eksikliğidir. Graft polisakkaritlerin sentezindeki başlıca yöntemler, kimyasal serbest radikal başlatıcı (geleneksel yöntem), yüksek enerjili radyasyonlar (gama ve X-ışınları), UV-radyasyon tabanlı yöntem ve mikrodalga tabanlı yöntemlerin kullanılmasını içerir [12].

Omurga substratın özelliklerini değiştirmek için kullanılabilecek birçok sentetik polimer vardır. Ancak, birkaç polimer tanıtım amaçlı ele alınacaktır.

1.12.1. Poliakrilamid (PAM)

PAM'nin (poliakrilamid) polimer zincir uzunluğu ve sayısı ile fonksiyonel grup değişimlerinin türüne göre yüzlerce belirli formülasyonu bulunmaktadır. PAM'lerin molekül ağırlıkları değişebilir ve aşırı durumlarda, poliakrilamidlerin molekül ağırlığı 30 milyona kadar çıkabilir. PAM'ler, lineer veya çapraz bağlı formlar olarak polimerize edilebilir. Ancak, su arıtma alanında genellikle lineer PAM'ler kullanılmaktadır. Yüksek çözünürlük, viskozite ve molekül ağırlığı özelliklerine sahip olmaları nedeniyle, PAM'ler küçük çökeltilemeyen kolloidal partikülleri bir araya getirmek için ara-parçacık köprüleme flokülantları olarak kullanılmıştır. Omurga zincirlerindeki fonksiyonel gruplara göre, PAM türevleri üç türe ayrılabilir: non-iyonik, anyonik ve katyonik PAM türevleri.

Poliakrilamid, akrilamidden (–CH2CHCONH2–) oluşan bir polimerdir. Şekil 1.10’da poliakrilamid sentezi verilmiştir.

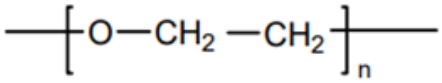


Şekil 1.10 Poliakrilamid sentezi

Poliakrilamid, akrilamid monomerinden serbest radikal polimerizasyonu kullanılarak azo bileşikleri, redoks katalizörleri, ışık ve radyasyon gibi başlatıcılar kullanılarak sentezlenebilir. Poliakrilamidler ayrıca çözelti ters emülsiyon, ters mikro-emülsiyon veya çöktürme teknikleri aracılığıyla da hazırlanabilir. Non-iyonik poliakrilamidin çökeltmesi hidrojen bağlanmasıyla gerçekleştirilir.

1.12.2. Polietilenoksit (PEO)

Polietilen oksit (PEO), aşağıdaki genelleştirilmiş formülle ifade edilir.



Şekil 1.11 PEO formülü

PEO'nun noniyonik karakteri, süspansiyonlardaki anyonik türlerden etkilenmemesini sağlar. Güçlü flok oluşumu durumunda hidrojen bağlanmasının (veya kovalent bağlanmanın) gerçekleştiği, zayıf flok oluşumu durumunda ise elektrostatik çekim (katyon köprüsü mekanizması yoluyla) olduğu öne sürülmüştür.

PEO flokulant ile kolloidal partikül arasındaki etkileşimin, PEO'nun eter oksijeninin ve kolloidal yüzeylerin yüzey hidroksillerinin güçlü bir hidrojen bağlanma mekanizması aracılığıyla olduğuna inanılmaktadır. PEO'nun eter oksijeni, iki yalnız çift elektronla bir Lewis bazı olarak kabul edilebileceği için bir elektron vericisi olarak hareket eder.

PEO'lar üretim döngüsü sırasında kaçınılmaz hidrolize tabi tutulur ve bu da hafif anyonik karaktere neden olur. Bu hafif yüklü anyonik flokulantlar, negatif yüklü kolloidal yüzeylere elektrostatik etkileşimler aracılığıyla çekilebilir ve zayıf bir flok yapısının oluşmasına neden olur. Bu mekanizma, etkisiz elektrostatik çekici kuvvete dayandığı için hidrojen bağlanma

mekanizmasından daha zayıf olarak kabul edilir.

1.12.3. Poli(2-(dimetilamino)etil metakrilat) (PDMAEMA)

PDMAEMA, metakrilat esterinden DMAEMA (2-(N,N-dimetilamino)etil metakrilat) monomerinden sentezlenebilir.



Şekil 1.12 PDMAEMA Formülü

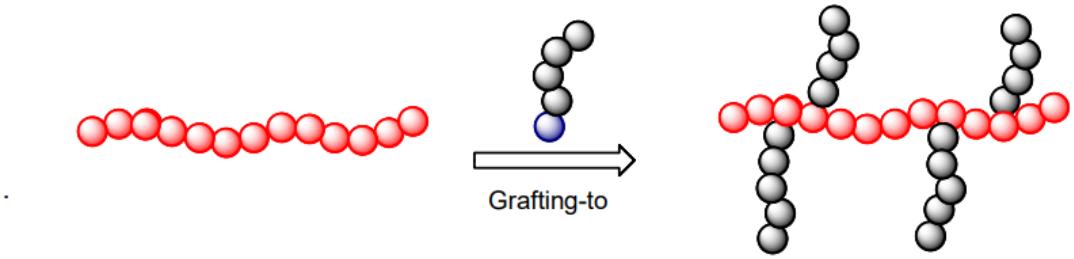
DMAEMA, hızla polimerize olan bir monomerdir ve polimer sisteminde amino gruplarının dahil edilmesini sağlar. Amin grubu, polimere katyonik özellikler kazandırır ve bu da çeşitli kolloidal materyallerle bağlanma yeteneği sağlar. Polimerizasyon, anyonik polimerizasyon, grup transfer polimerizasyonu veya radikal polimerizasyon yoluyla gerçekleşir. Dayanıklılıklarından dolayı, kontrollü radikal polimerizasyonlar (ATRP, RAFT ve NMP) genellikle gelişmiş PDMAEMA ile ilgili mimarilerin hazırlanması için ilk tercih olur. PDMAEMA'nın özellikleri arasında hidrofiliklik, pH ve sıcaklık duyarlılığı, kuaternizasyonun kolaylığı ve asidik/anyonik maddelerle kompleksleşme için işlevsel amin/amonyum parçasının bulunabilirliği bulunur. Bu özellikler, PDMAEMA'yı flokülasyon ajanları, biyositler ve gen transferi gibi çeşitli uygulamalar için cazip hale getirir. PDMAEMA, zayıf katyonik polielektrolitler sınıfına aittir (pKa ~ 6). Hem pH hem de sıcaklık açısından dış uyarıcılara tepki verebilir, yani hem pH hem de termo duyarlıdır. pH ve/veya sıcaklık değişikliklerine maruz kaldığında, hidrofilikten hidrofobik bir karaktere geçebilir [9].

1.13. Grafting (Aşı) Yöntemleri

Grafting (Aşı) Yöntemleri grafting-to", "grafting-from", ve "grafting-through olarak üç adet yaklaşım bulunmaktadır.

1.13.1. Grafting-to yöntemi

"Grafting-to" yaklaşımında, istenilen işlevselliğe sahip önceden hazırlanmış veya önceden oluşturulmuş bir polimer, bir kimyasal reaksiyon aracılığıyla kitosan ana zincirine kovalent olarak bağlanır.



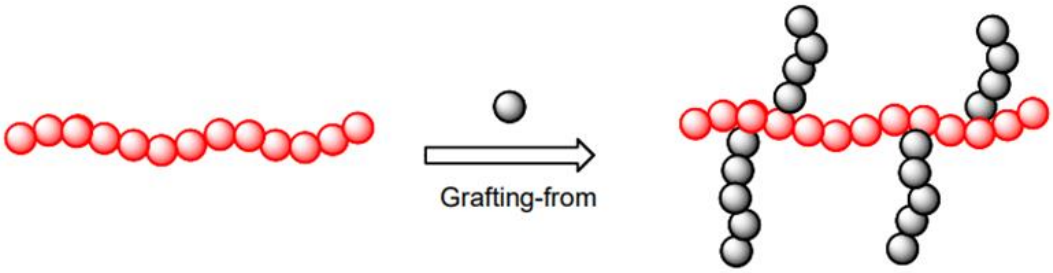
Şekil 1.13 Grafting to

Bu yaklaşım, eklenmiş polimerin hassas sentezine ve eşleşme reaksiyonundan önce hem eklentilere hem de kitosan ana zincirine tam karakterizasyon sağlar.

Bu yaklaşımın önemli bir dezavantajı, bağlama polimerinin moleküler ağırlığına bağlı olarak yüksek bir graft yoğunluğu elde etmenin zor olabileceğidir - yüksek moleküler ağırlıklı bağlama polimerleri, sterik engellemeye neden olabilir ve bu, zaten graft edilmiş polimerlerin konsantrasyon bariyeri boyunca polimer zincirlerinin düşük hareketliliğine neden olabilir. Bu kopolimerlerin sentezinde yaygın olarak kullanılan reaksiyon mekanizmaları arasında serbest radikal polimerizasyonu, anyonik polimerizasyon, atom transfer radikal-polimerizasyonu ve canlı polimerizasyon teknikleri bulunmaktadır.

1.13.2. Grafting-from yöntemi

Bu yaklaşımda, kitosan ana zinciri öncelikle kimyasal olarak değiştirilir ve bir polimerizasyon reaksiyonunu başlatabilecek aktif bölgelerin tanıtılması sağlanır. Daha sonra, bu başlatıcı bölgelerden ardışık monomer birimlerinin eklenmesiyle Şekil …'te gösterildiği gibi, kopolimer zincirleri oluşturulur,

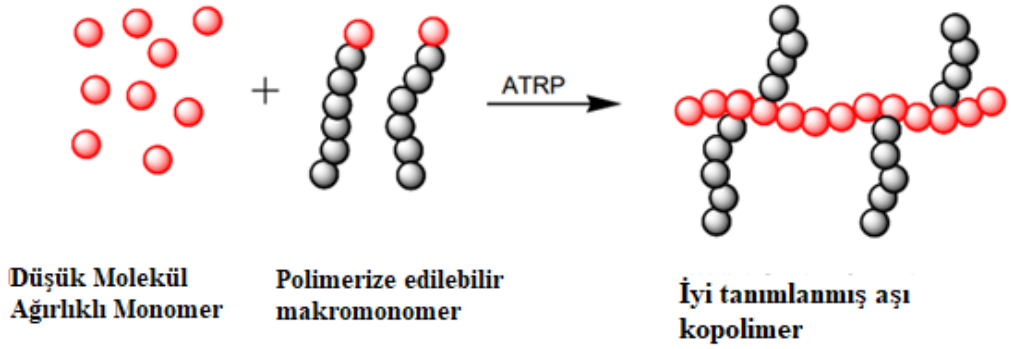


Şekil 1.14 Grafting from

Bu yaklaşımın bir avantajı, reaktif grupların büyüyen polimerlerin zincir uçlarına kolayca erişilebilmesi nedeniyle yüksek bir graft yoğunluğunun elde edilebilmesidir. Grafting-to yaklaşımına kıyasla daha az sterik engel ve düşük molekül ağırlıklı monomerlerin ve katalizörlerin daha yüksek bir hareketliliği mevcuttur. Aşılanmış zincirlerin sayısı kontrol edilebilse de kinetik ve sterik engel etkileri nedeniyle her graftlanmış zincirin uzunluğunda farklılık olabilir. Ancak, eş zamanlı olarak graftların büyümesine izin veren ve iyi tanımlanmış bir polimer yapısına neden olan bir yaşayan/kontrollü polimerizasyon yöntemi kullanılarak bu sorun aşılabilmektedir. Anyonik graftlama, katyonik graftlama, atom transfer radikal polimerizasyonu ve serbest radikal polimerizasyonu gibi farklı teknikler, grafting from-kopolimerlerin sentezinde kullanılmıştır.

1.13.3. Grafting-through yöntemi

"Grafting-through" yaklaşımında, genellikle kitosanın bir vinil makromonomeri, düşük molekül ağırlıklı bir ko-monomerle kopolimerize edilir.



Şekil 1.15 Grafting Through

Bu yöntem, kitosan kaynaklı makromonomerlerin, kontrollü radikal polimerizasyon yöntemiyle hazırlanmış bir ana zincire dahil edilmesine olanak tanır. Monomerden makromonomer molar konsantrasyon oranı, graftlanmış zincirlerin sayısını belirler. Reaksiyon ilerledikçe, monomerden makromonomer konsantrasyonları değişir, dallanmaların rastgele yerleştirilmesine ve farklı sayıda dallanmaya sahip graft kopolimerlerin oluşumuna neden olur [5].

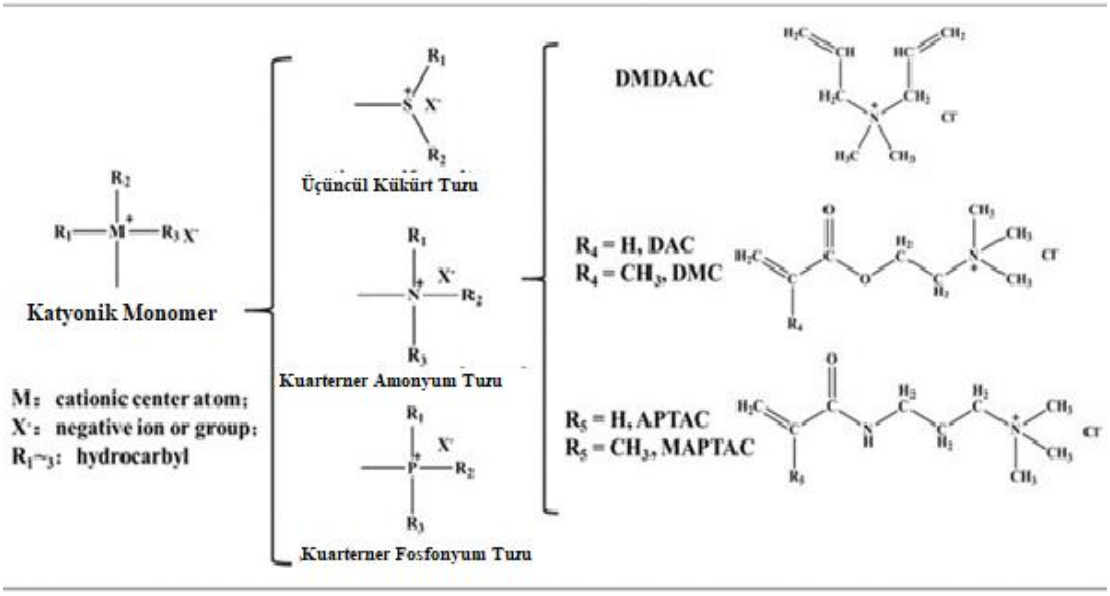
1.14. Kuarterner Amonyum Tuzu Polimerleri

Hidrofilik grupların iyonik özelliklerine göre suda çözünen polimerler katyonik, anyonik, amfoterik ve iyonik olmayan tiplere ayrılabilir. Buradaki katyonik polimerler genellikle

homopolimerizasyon, diğer monomerlerle kopolimerizasyon veya monomerlerine dayalı diğer tipik fonksiyon gruplarının modifikasyonu ile oluşturulabilir. Pozitif yükleri, iyi suda çözünürlüğü, moleküler ağırlığın kolay kontrolü, yüksek etkinliği ve düşük toksisitesi gibi özelliklerinden dolayı suda çözünür polimerler, geleneksel ve gelişmekte olan endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Katyonik monomerler temel olarak üç kategoriye ayrılır: üçüncül kükürt tuzları, dördüncül fosfonyum tuzları ve dördüncül amonyum tuzları. Özellikle kuarterner amonyum tuzları düşük maliyetli, kaynağı olarak kullanılabilecek geniş bir hammadde yelpazesine sahip ve güvenlidir. Bu özellikler, kuarterner amonyum tuzlarının en çok çalışılan ve yaygın olarak kullanılan katyonik monomer ürün türlerinden biri haline gelmesine yol açmıştır.

Kuaterner amonyum grubuna sahip bir tür polielektrolit olan kuarterner amonyum tuzu polimerleri, iyi suda çözünürlükleri, ayarlanabilir katyoniklikleri ve moleküler ağırlıkları, yüksek verimlilikleri ve toksik olmamaları nedeniyle geleneksel ve gelişmekte olan endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Tüm kuarterner amonyum tuzu monomerleri arasında, dialil kuarterner amonyum tuzu, akriloksialkil kuarterner amonyum tuzu ve akrilamid alkil kuarterner amonyum tuzu en yaygın şekilde çalışılanlardır. Dialil dörtlü amonyum tuzu, dialil dimetil amonyum klorür (DMDAAC) ile temsil edilir; akriloksialkil dörtlü amonyum tuzu, akriloil oksijen etil trimetil amonyum klorür (DAC) ve metil akriloil oksijen etil trimetil amonyum klorür (DMC) ile temsil edilir ve akrilamit alkil kuarterner amonyum tuzu bu yazıda akrilamit propil trimetil amonyum klorür (APTAC) ve metil akrilamit propil trimetil amonyum klorür (MAPTAC) ile temsil edilmektedir. Katyonik monomerlerin sınıflandırılması ve temsili kuarterner amonyum tuzu monomerlerinin yapıları Şekil 1.16'da görülebilir.



Şekil 1.16 Katyonik monomerler

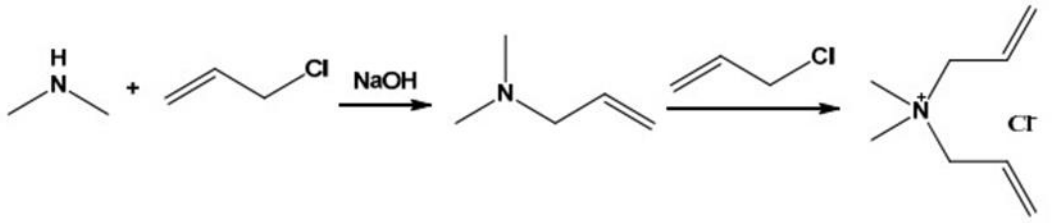
1.15. Tipik Kuaterner Amonyum Tuzu Monomerleri

1.15.1. Monomer DMDAAC'ın (Dialil Dimetil Amonyum Klorür) özellikleri ve sentetik yöntemleri

DMDAAC (Dialil Dimetil Amonyum Klorür), iki doymamış çift bağ içeren mükemmel bir suda çözünür kuarterner amonyum tuzudur; beyaz bir kristaldir ve 146 ~ 147 °C'lik bir erime noktasına sahiptir. Aseton, metanol, metil-2-pirolidon, tetrametil üre ve dimetil formamid içinde çözünür. Oda sıcaklığında, çözeltisi çok kararlıdır. Ayrıca, hidrolitik değildir, yanıcı değildir, cilde daha az tahriş edici ve düşük toksisiteye sahiptir. Polimerizasyon reaksiyonu aktivitesi düşük olduğundan ve az miktarda çapraz bağlama reaksiyonu her zaman mevcut olduğundan, yüksek moleküler ağırlıklı bir ürün elde etmek zordur. Bu, polimerlerinin uygulama alanlarının, toksisitesine ve yapısal stabilitesine bağlı olarak esas olarak ham su arıtma, günlük kimyasallar ve petrol sondajına odaklanmasına neden olur.

Dimetilamin, Şekil 1.18'de gösterildiği gibi, üçüncül aminasyon ve dimetilaminin alil klorür ile kuarternarizasyonunun iki reaksiyon adımından geçen DMDAAC'ı (Dialil Dimetil Amonyum Klorür) sentezlemek için bir hammadde olarak yaygın olarak kullanılmıştır. Üçüncül aminasyon birçok yan etki ile ilişkilidir ve bir dizi yan ürün oluşturur. Endüstride, sentez işlemleri, ara ürünün, yani dimetilatil üçüncül aminin, saflaştırma için ayrılması ve daha sonra bir sonraki adımdan geçirilmesi gerekip gerekmediğine bağlı olarak iki aşamalı ve tek adımlı

yöntemlere ayrılır.



Şekil 1.17 DMDAAC Sentezi

1951'de Butler GB, ilk olarak dialil kuarterner amonyum tuzunun ve bunun polimerinin sentezini bildirdi; burada kuarterner amonyum tuzunun iki aşamalı yöntemle sentezi benimsendi. Tersiyer amini elde etmek için yağ-su ayrımından sonra, kuarterner amonyum tuzu, kurutulması, fraksiyonlanması ve bir asetofenon çözeltisi içinde haloalkan ile reaksiyonu yoluyla elde edildi.

Tek adımlı yöntem basit, olgun ve yüksek verim özellikleri sağlar. Endüstriyel üretimde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bariz bir dezavantaj olarak bu yöntemle elde edilen ürün çok sayıda yan ürün içermektedir. Ayrıca, müteakip saflaştırma işlemi karmaşıktır, bu da ilerideki polimerizasyon performansını ciddi şekilde etkileyen yüksek saflıkta bir monomer ürünü elde etmede güçlükle sonuçlanır.

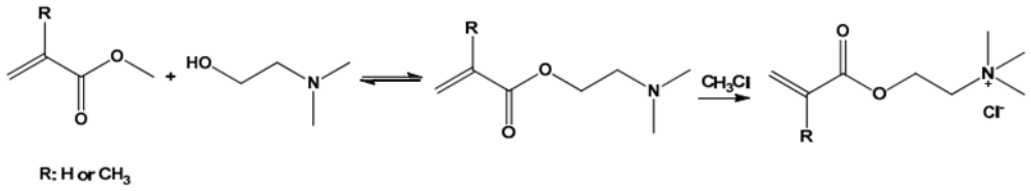
Doğrusal katyonik polimerlerin farklı zincir yapıları ve uzunlukları, farklı yapısal özelliklere ve uygulama fonksiyonlarına karşılık gelir. Zincir birimlerinin yapısı ve oranı sabit olduğunda, yalnızca polimer tipi ve yük yoğunluğu aynı olduğunda, özellikler ve fonksiyonlar moleküler ağırlığa bağlıdır.

1.15.2. Monomer DAC (veya DMC) Özellikleri ve Sentez Yöntemleri

DAC (veya DMC), su, metanol ve etanolde çözünebilir, ancak aseton, ester veya hidrokarbonlarda çözünmez. Endüstriyel ürünlerinin çoğu yaklaşık %80 ağırlık konsantrasyonuna sahip sulu çözeltilerdir. Monomer, pozitif yüklü bir kuarterner amonyum tuzu olan elektron çekici bir grubun çok uzakta olduğu, yani yüksek reaktiviteli bir vinil grubu içerdiğinden, belirli koşullar altında yüksek moleküler ağırlıklı polimerlerin sentezinde kullanılabilir. Homopolimerizasyon veya kopolimerizasyonla elde edilen ürünler iyi iletkenlik ve belirli bir sıcaklık ve tuz direncine sahiptir, bu da onları atık su ve çamur arıtma, petrol arama, kağıt yapımı ve tekstil baskı ve boyama gibi alanlarda yaygın olarak kullanılan bir tür katyonik polimer flokülant olarak kullanılmasına olanak tanır.

DAC (veya DMC), dimetilamin etil akrilat DMAEA (veya metil dimetilamin etil akrilat

DMAEMA) ve monoklorometanın kuarternizasyonu ile hazırlanır. DMAEA (veya DMAEMA) ara ürünü, alkil asit esterleştirme yöntemi, metil akriloil klorür esterleştirme yöntemi, yüksek sıcaklık piroliz yöntemi ve transesterifikasyon yöntemi ile elde edilebilir. Özellikle, transesterifikasyon yöntemi DMAEA (veya DMAEMA) hazırlanması için en önemli yöntemdir ve aynı zamanda mevcut endüstriyel üretimde kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde, akrilat veya (metil akrilat) ve dimetilamino etanol bir katalizör altında birbirleriyle transesterifikasyon reaksiyonu yaparak ara ürünü oluşturur ve bu nedenle, reaksiyonun çekirdeği katalizör seçimidir. DAC (veya DMC)'nin temsilci sentez şeması Şekil 1.19'da gösterilmiştir.



Şekil 1.18 DAC (ya da DMC) Sentezi

Kuarternizasyon reaksiyonu genellikle DMAEA'nın (veya DMAEMA'nın) %75'lik bir çözeltisi ve CH3Cl'nin atmosferik veya basınçlı koşullar altında bir araya getirilerek %80 DAC'nin (veya DMC'nin) sulu bir çözeltisi hazırlanır. Bu yöntem, reaksiyon sürecinde kütlenin ve ısının transferini etkin bir şekilde çözmüş ve ham ürünün son işlenmesi nispeten basit olmuştur. Ürün kalitesi, DMAEA'nın (veya DMAEMA'nın) CH3Cl ile doğrudan reaksiyonundan veya organik çözücülerdeki reaksiyondan elde edilen ürünlerden önemli ölçüde daha iyidir. DAC (veya DMC), yüksek derecede aktiftir ve kendiliğinden polimerize olmaya eğilimli olduğundan, genellikle kendiliğinden polimerizasyonu önlemek için bir miktar polimerizasyon inhibitörü, fenotiyazin, hidrokinon veya p-hidroksianisol gibi, eklenir.[11]

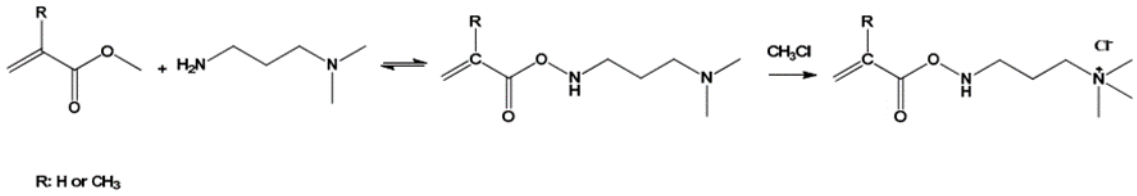
1.15.3. Monomer APTAC (veya MPTAC) Özellikleri ve Sentez Yöntemleri

APTAC'nin (veya MAPTAC'ın) yapısı, DAC'nin (veya DMC'nin) yapısına benzer, ancak önemli bir fark vardır; APTAC'ta (veya MAPTAC'ta) amid bağı, DAC (veya DMC)'deki asil oksijen bağının yerini almıştır. Bu değişiklik, DAC (veya DMC) monomerlerinin ester gruplarıyla kolayca hidrolize olabilen dezavantajını ortadan kaldırmış ve daha geniş bir uygulama alanına yol açmıştır. Bu nedenle, APTAC (veya MAPTAC), yüksek moleküler ağırlıklı ve değerli performansa sahip katyonik polimer ürünlerinin üretiminde geniş bir potansiyele sahip bir katyonik monomer haline gelmiştir.

APTAC (veya MAPTAC) genellikle dimetilamin propil akrilamidin, DMPA'nın (veya dimetilamin propil metil akrilamidin, DMPMA'nın) ve halojenli hidrokarbonların kuarterner

amonyumlaştırma reaksiyonuyla elde edilir. Bu reaksiyon koşulu hafiftir ve yüksek monomer verimi ile endüstriyel olarak işletilebilir. Örneğin, Humbert [27], 1985 yılında metan klorürü ve DMPMA'yı aseton içinde çözerek ve 50 °C'nin altında reaksiyona sokarak MAPTAC'ı hazırladı ve verimliliği %93.18'e ulaştırdı. Ancak, DMPA (veya DMPMA), monomer sentezindeki ana malzemelerden biriydi.

Genellikle, DMPA, N,N-dimetil propilen diamini ve akrilik asit veya türevlerinin (akrilamid, akriloil klorür veya metil akrilat dahil) katalitik etki altında amidasyonu ile hazırlanır. DMPMA ise, metal-organik bileşiklerin katalitik etkisi altında N,N-dimetil propilen diamini ve metil metakrilatın amidasyonu ile hazırlanır. Bununla birlikte, ara ürün olan DMPA'nın (veya DMPMA'nın) sentezi, sert reaksiyon koşulları ve düşük verim nedeniyle zordur, bu da APTAC'ın (veya MAPTAC'ın) sentez sürecinin yüksek maliyetli olmasına neden olur. APTAC'ın (veya MAPTAC'ın) temsilci sentez rutini Şekil 1.19'da gösterilmiştir.



Şekil 1.19 APTAC'ın (veya MAPTAC) Sentezi

Diğer kuaterner amonyum tuzu polimerleri gibi, APTAC (veya MAPTAC) birimi içeren polimerler, pozitif bir yüke sahip olmanın avantajına sahiptir ve anyonik yüzey aktif maddelerle belirli bir uyumluluğu sergileyerek iyi performans gösterirler. Ayrıca, amid bağının asit ve alkali direnci ve ısı direnci nedeniyle, geniş bir pH aralığında ve yüksek sıcaklıklarda uzun süre stabil kalabilirler. Bu nedenle, cilt ve saç bakım ürünlerinde giderek daha fazla kullanılmaktadırlar.

Bir tür polielektrolit olarak, dördüncü amonyum tuz polimerleri sadece su arıtma, günlük kimyasallar, petrol işletmeciliği, kağıt yapımı, tekstil baskı ve boyama gibi geleneksel alanlarda değil, aynı zamanda ilaç, fotovoltaik, yapay zeka ve yeni enerji malzemeleri gibi stratejik gelişen endüstrilerde de kullanılabilir. Polimerlerin birim yapıları, katyonik ünitelerin oranı ve moleküler ağırlıkları, çeşitli avantajlara ulaşmak için kritik iç faktörlerdir. [5]

1.15.4. Su Arıtımı

Ayarlanabilir yük yoğunluğu ve molekül ağırlığı nedeniyle, dördüncü amonyum tuz polimerleri genellikle çeşitli ham su, atıksu ve çamur işlemlerinde koagülanlar ve flokülantlar olarak kullanılır. Kullanıldıklarında, elektriksel nötralizasyon gerçekleştirme, bir sıkıştırma çift elektrik tabakası olarak hareket etme ve köprüleme ve ağ yakalama işlevlerini kolaylaştırma

gibi birden fazla işlevi yerine getirebilirler. Bu noktada, bir dördüncü amonyum tuz monomerinin özellikleri ve oluşturulan birim yapısı, işlev kullanımında belirleyici bir rol oynar.

1.15.5. Ham Su Arıtımı

Küçük miktarda kirli ham su, organik madde ile kirlenmiş olmasına rağmen bazı su kalitesi indekslerinin hijyen standartlarını aşan yüzey sularını ifade eder; karmaşık doğasında birçok tür organik madde içerir, ancak konsantrasyonları yüksek değildir. Toplumun ve ekonominin gelişmesi ve nüfus yoğunluğunun artmasıyla birlikte, yüzey suları, özellikle içme suyu kaynağı olarak kullanılanlar, artan derecede kirlenmekte, halkın içme suyu kalitesine olan talebi artarken. Bu nedenle, birçok araştırmacı 20. yüzyılın sonlarında küçük miktarda kirli ham suyun yeni arıtma tekniklerini keşfetmeye başladı. Yüksek yük yoğunluğu, iyi kararlılık ve düşük toksisitesi ile PDMDAAC, FDA tarafından ABD'de içme suyu üretiminde kullanım için onaylanan ilk organik polimerdir.

Ancak, birçok çalışma, PDMDAAC'ı yalnızca koagülasyon işlemi için kullanmanın, istenen bulanıklık giderme gereksinimlerini karşılamada zorlandığını ve kullanım maliyetinin yüksek olduğunu tespit etmiştir. Bu nedenle, geleneksel su temin sürecinde, PDMDAAC tek başına değil, inorganik flokülantlarla birlikte koagülant yardımcısı olarak kullanılmıştır. Li Xiao ve arkadaşlarının çalışması tipik bir temsilci çalışmadır. 2011 yılında, Çin'deki çeşitli yerlerdeki Yangtze nehri, Taihu nehri ve iç nehirler gibi çeşitli tipik az kirlenmiş yüzey su kaynaklarına yönelik olarak birkaç tipik ham suyun koagülasyon ve bulanıklık giderme tedavisini artırmak amacıyla bir dizi stabil inorganik tuz koagülantı/PDMDAAC kompozit koagülantlar hazırlanmış ve kullanılmıştır. Sonuçlar, kompozit koagülantlar kullanıldığında, yalnızca PAC ile karşılaştırıldığında, elektrik nötralizasyonu ve köprüleme etkinliğinin temsil edildiği bulanıklık giderme ve flok boyutlarının arttığını göstermiştir. Kompozit koagülantlar kullanılarak yapılan arıtma işlemlerinin geliştirilmiş koagülasyon etkisi, suların az kirlenmişlik derecesi arttıkça daha belirgin hale gelmiştir. PDMDAAC oranının ve içsel viskozitenin artması, yani elektrik nötralizasyonu ve köprüleme kapasitesinin iyileştirilmesi, kompozit koagülantların koagülasyondaki avantajlarını da göstermiştir.

2019'da Shen ve arkadaşları, PAC-PDMDAAC'ın, humik asit (HA), sığır serumu albümini (BSA) ve sodyum aljinat (SA) gibi tipik doğal organik bileşiklerin membran kirlenmesi üzerindeki etkisini ön ultrafiltrasyon ön arıtımı ile incelemiştir. Membran kirlenmesini değerlendirmek için geri yıkama sonrasında membran akışının azalması ve geri kazanılması incelenmiştir. Flokların kirlenme mekanizması, partikül boyutu ve membran yapısına göre

belirlenmiştir. Sonuçlar, PAC-PDMDAAC ön arıtımı sonrasında membran akışının arttığını ve geri dönüşü olmayan direncin azaldığını, bunun da büyük boyutlu flokların ve küçük fraktal boyutların oluşmasından kaynaklandığını göstermiştir, bu da PAC-PDMDAAC'ın HA, BSA ve SA karışımının membran üzerindeki kirliliğini etkili bir şekilde hafifletebileceğini göstermektedir. Bu, ham su arıtımında PDMDAAC'ın nispeten yeni ve genişletilmiş bir çalışmasıdır.

1.15.6. Çamur Arıtımı

Çamur arıtımı, tüm atık su arıtma sürecinin en önemli adımlarından biridir. Çamur, bertaraf aşamasına geçmeden önce kapsamlı bir susuzlaştırma işlemine ihtiyaç duyar. Bu aşamada, çamurun katı madde içeriği en kritik göstergedir. Şu ana kadar çamuru susuzlaştırmanın en uygulanabilir yolu katyonik bir flokülant kullanmaktır. Bu yöntem, üretilen çamurun azaltılmasını, mekanik susuzlaştırmanın kolaylığını, su tasarrufunu, atık su arıtma etkisinin iyileştirilmesini ve atık suyun yeniden kullanımını sağlamıştır. P(DAC-AM) ve P(DMC-AM)'nin şu anda dünyada çamur arıtımında en popüler kullanılan katyonik flokülantlar olduğu bildirilmiştir.

Çamur susuzlaştırmanın pratik uygulamasında, bir yandan içsel viskozite ne kadar büyükse, flokülasyon köprüleme ve susuzlaştırma etkisinin o kadar belirgin olduğu, diğer yandan polimerin katyonikliği ile arıtılacak çamurun iyonikliği arasında uygun bir eşleşmenin kritik öneme sahip olduğu bulunmuştur. Sadece uygun katyonikliğe sahip bir polimer, çamur kolloid stabilitesini etkili bir şekilde bozarak kolloid partiküllerin destabilizasyonunu ve flokülasyonunu gerçekleştirebilir. Yani, yalnızca uygun katyonikliğe ve yüksek içsel viskoziteye sahip polimer, çamur susuzlaştırma etkisini en üst düzeye çıkarabilir.

1.15.7. Günlük Kimyasallar

Tipik olarak, stabil kuaterner amonyum tuzu polimerleri, DMDAAC birimini veya APTAC (veya MAPTAC) birimini içeren homopolimerler ve kopolimerlerdir. Bu polimerler, kuaterner amonyum tuzu yapısından kaynaklanan belirli bir sterilizasyon ve antistatik yeteneklere sahiptirler ve ayrıca birim yapılarından dolayı tuz ve asit direnci gösterirler. Günlük kimyasal ürünlerde kullanıldığında, bu polimerler iyi bir stabiliteye sahiptir ve belirlenen fonksiyonlarını yerine getirebilmek için uzun süre stabil bir şekilde korunabilirler.

1.15.8. Petrol Araştırması

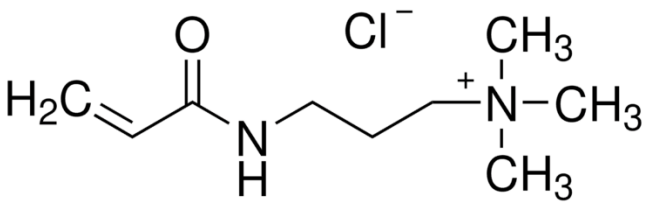
Tipik bir kuaterner amonyum tuzu polimeri, petrol sahasında çok fonksiyonlu bir kimyasal

ajandır. DMDAAC veya APTAC (veya MAPTAC) içeren polimerler, asit, alkali, tuz, sıcaklık ve basınç direnci nedeniyle sondaj, çimento, kırılma, asitleme, su tıkanması ve profil kontrolü ile üçüncül petrol geri kazanımı gibi alanlarda, özellikle sondaj, su enjeksiyonu ve üçüncül petrol geri kazanımı alanlarında yardımcı madde olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. [16]

2. MATERYAL VE YÖNTEM

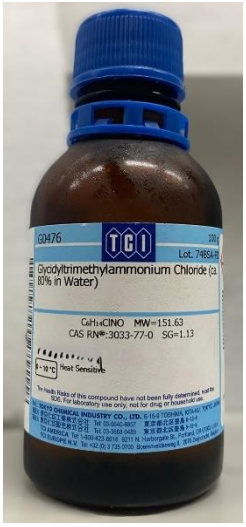
Deneyde Kullanılan Kimyasallar

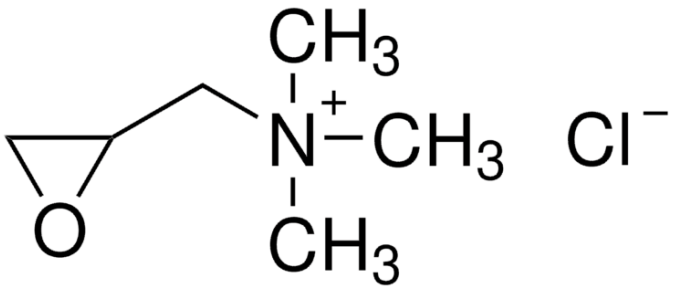




Şekil 2.1 Akrilamid Propil Trimetil Amonyum Klorür (APTAC)

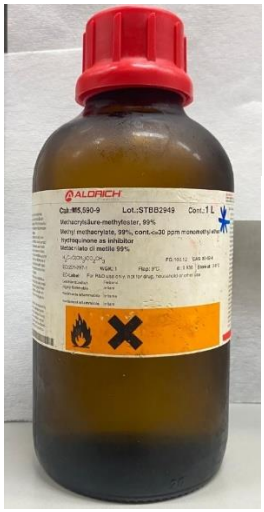
Akrilamid Propil Trimetil Amonyum Klorür (APTAC) (%74-76 suda) Deneysel Medikal ve Analitik Cihazlar Tic.San.Ltd.Şti firmasından temin edilmiş olup molekül ağırlığı 206.71 g/mol'dür ve genel formülü $H_2C=CHCONH(CH_2)_3N(CH_3)_3Cl$ şeklindedir.

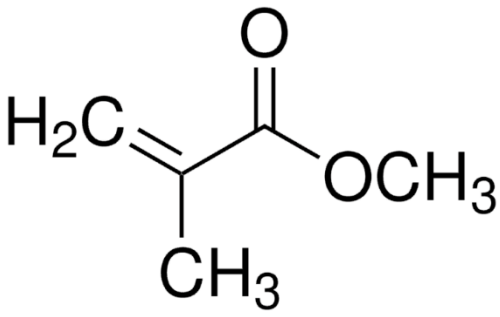




Şekil 2.2 Glisidil Trimetil Amonyum Klorür

Glisidil Trimetil Amonyum Klorür (%80 suda) Deneysel Medikal ve Analitik Cihazlar Tic,San,Ltd,Şti firmasından temin edilmiş olup molekül ağırlığı: 151.63 g/mol'dür. Genel formülü $C_6H_{14}ClNO$ şeklindedir.

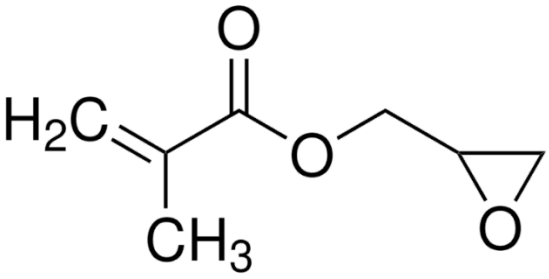




Şekil 2.3 Metil Metakrilat

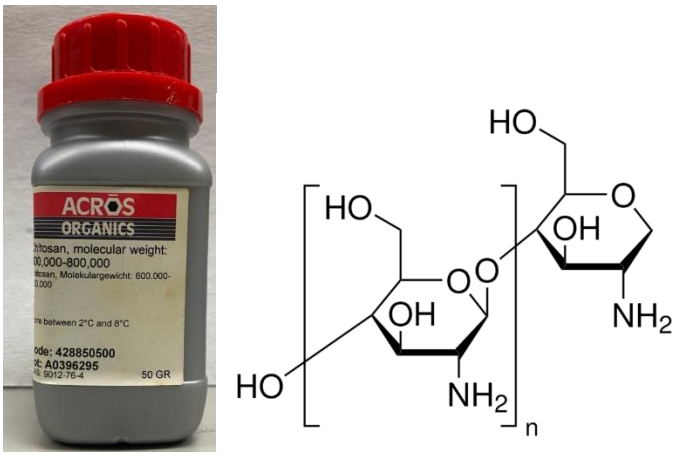
Metil metakrilat Marmara Üniversitesinden temin edilmiş olup molekül ağırlığı 100,12 g/mol'dür. Genel formülü CH2=C(CH3)COOCH3 şeklindedir.





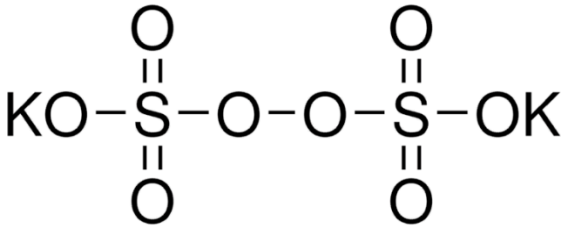
Şekil 2.4 Glisidil Metakrilat

Glisidil metakrilat Marmara Üniversitesinden temin edilmiş olup molekül ağırlığı 142,16 g/mol'dür. Genel formülü C7H10O3 şeklindedir.



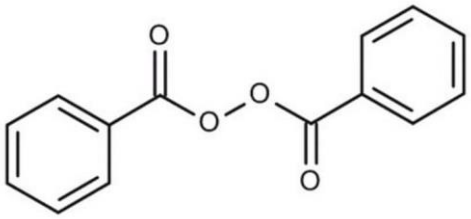
Şekil 2.5 Kitosan

Kitosan Marmara Üniversitesinden temin edilmiş olup molekül ağırlığı 600,000 – 800,000 g/mol aralığındadır. Genel formülü C7H10O3 şeklindedir.



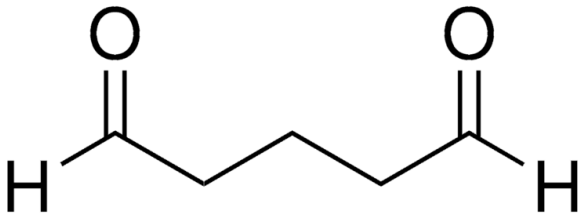
Şekil 2.6 Potasyum persülfat

Potasyum sülfat Marmara Üniversitesinden temin edilmiş olup molekül ağırlığı 270.32 g/mol'dür. Formülü $K_2S_2O_8$ şeklindedir.



Şekil 2.7 Benzoilperoksit

Benzoilperoksit Marmara Üniversitesinden temin edilmiştir molekül ağırlığı 242.23 g/mol'dür. Formülü $C_{14}H_{10}O_4$ şeklindedir.



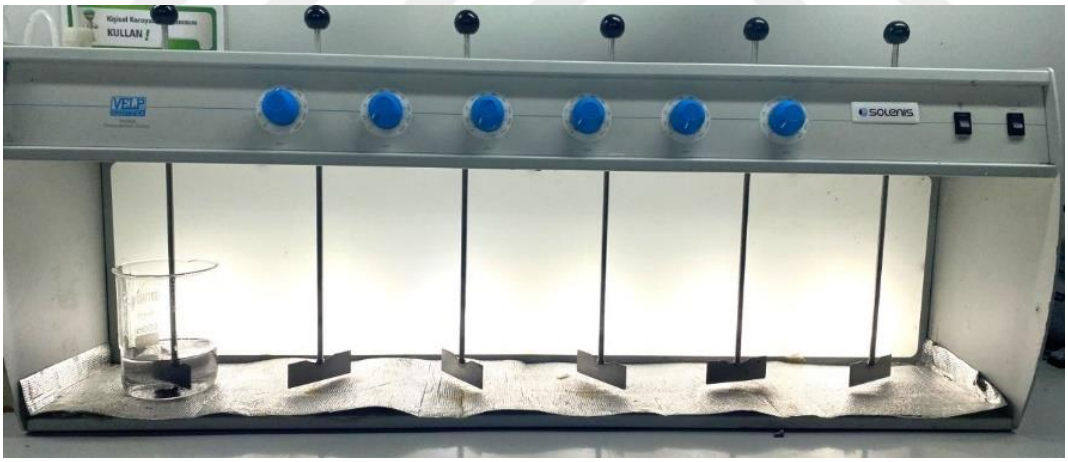
Şekil 2.8 Gluteraldehit

Gluteraldehit Marmara Üniversitesinden temin edilmiş olup molekül ağırlığı 100.12 g/mol'dür. Tetrahidrofuran (THF), Kloroform, Aseton, Toluen Marmara Üniversitesinden temin edilmiştir. Jar Test uygulamasında kullanılan tekstil atık suyu Neu Kimya-Solenis'ten temin edilmiştir.

2.1. DENEYDE KULLANILAN CİHAZLAR

FT-IR Spektrofotometresi olarak Perkin–Elmer Spectrum100 ATR-FTIR spektrofotometre cihazı kullanıldı.

2.1.1. JAR TEST



Şekil 2.9 Jar test cihazı

Jar testi için Şekil 2.9'da verilmiş olan VELP FC6S Masaüstü Jar Test Cihazı kullanılmıştır.

2.1.2. ETÜV



Şekil 2.10 Etüv

Memmert VO 400 Marka Vakum Etüvü polimerik malzemelerin kurutulması için kullanıldı.

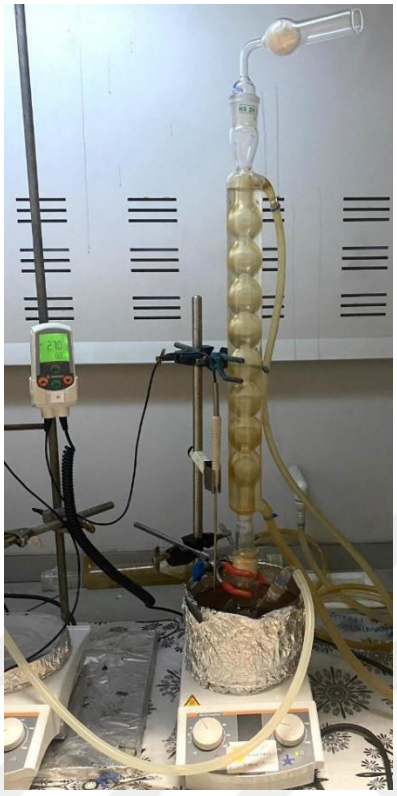
2.1.3. ULTRASONİK BANYO



Şekil **2.11** Ultrasonik Banyo

Ultrasonik banyo için Weightlab Instruments WF-UD4 marka kullanıldı.

2.1.4. REAKSİYON DÜZENEĞİ



Şekil 2.12 Reaksiyon düzeneği

Şekil 2.12'de çalışma için kullanılan reaksiyon düzeneği verilmiştir.

2.2. AKRILAMIDO PROPIL TRİMETİL AMONYUM KLORÜR (APTAC) KOPOLİMER SENTEZ DENEMELERİ

2.2.1. Deneme-1 ((C-3-6-24) MMA) (GMA:MMA:APTAC 1:2:1)

Radikal Polimerleşme için monomerlerin molce Glisidil Metakrilat (GMA), Metil Metakrilat (MMA), Akrilamid Propil Trimetil Amonyum Klorür (APTAC) GMA:MMA:APTAC 1:2:1 oranı kullanıldı.

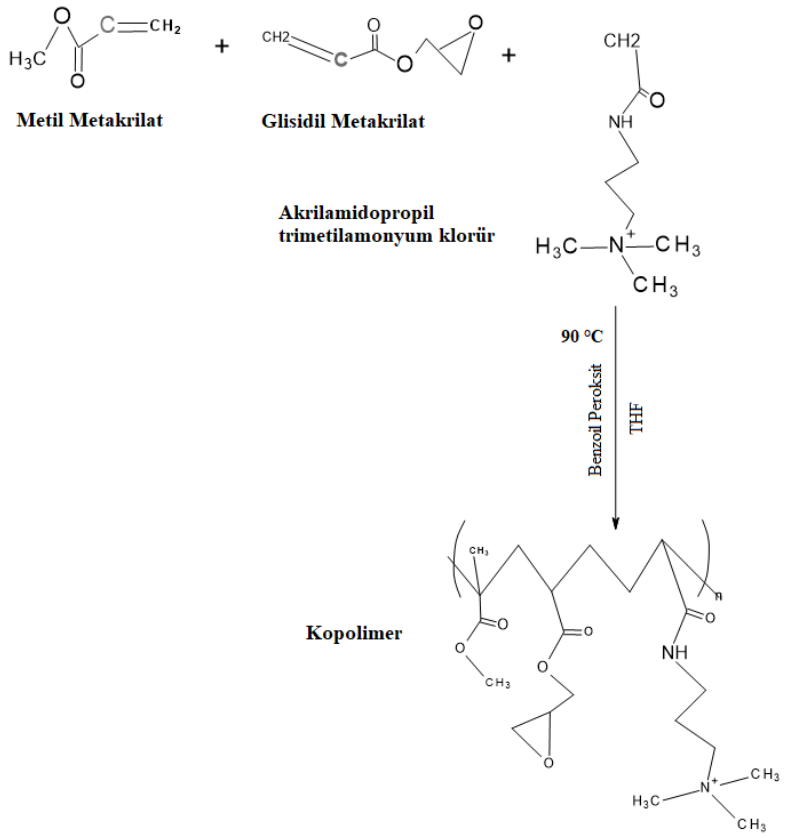
250 ml'lik 2 boyunlu balon, manyetik karıştırıcı, ortamda bulunan su buharı ve nemi uzaklaştırmak için kurutma tüpü, geri soğutucu, yağ banyosundan oluşan reaksiyon düzeneği kuruldu. Reaksiyona eklenmeden önce APTMAC bir beherde reaksiyonun çözücü miktarının %30'u kadar distile su içerisinde çözdürüldü. Balon içerisine alınan APTMAC üzerine GMA, MMA ve organik çözücü olarak THF %70 olarak eklendi. Ağırlıkça %5' benzoil peroksit başlatıcısı olarak eklendi. Karışım azot atmosferinde, 90 °C'de 10 saat boyunca karıştırıldı. Bu sürenin sonunda karışım metanol içerisinde çöktürüldü. Şeffaf renkte çöken katı, 80 °C'de vakumlu etüvde 24 saat kurutuldu.

2.2.2. Deneme-2 ((D (4-7-24) GMA) (GMA:MMA:APTAC 2:1:1)

Bu deneme için monomerler molce GMA:MMA:APTAC 2:1:1 oranında kullanıldı.
250 ml'lik 2 boyunlu balon, manyetik karıştırıcı, ortamda bulunan su buharı ve nemi uzaklaştırmak için kurutma tüpü, geri soğutucu, yağ banyosundan oluşan reaksiyon düzeneği kuruldu. Reaksiyona eklenmeden önce APTMAC bir beherde reaksiyonun çözücü miktarının %30'u kadar distile su içerisinde çözdürüldü. Balon içerisine alınan APTMAC üzerine GMA, MMA ve organik çözücü olarak THF %70 olarak eklendi. Ağırlıkça %5' benzoil peroksit başlatıcısı olarak eklendi. Karışım azot atmosferinde, Reaksiyon 24 saat 90°C sıcaklığında karıştırıldı. . Bu sürenin sonunda karışım metanol içerisinde çöktürüldü. Şeffaf renkte çöken katı, 40 °C'de vakumlu etüvde 24 saat kurutuldu.

2.2.3. Deneme-3 ((D (4-9-10) GMA) (GMA:MMA:APTAC 2:1:1))

Bu deneme için monomerler molce GMA:MMA:APTAC 2:1:1 oranında kullanıldı.
250 ml'lik 2 boyunlu balon, manyetik karıştırıcı, ortamda bulunan su buharı ve nemi uzaklaştırmak için kurutma tüpü, geri soğutucu, yağ banyosundan oluşan reaksiyon düzeneği kuruldu. Reaksiyona eklenmeden önce APTMAC bir beherde reaksiyonun çözücü miktarının %30'u kadar distile su içerisinde çözdürüldü. Balon içerisine alınan APTMAC üzerine GMA, MMA ve organik çözücü olarak THF %70 olarak eklendi. Ağırlıkça %5' benzoil peroksit başlatıcısı olarak eklendi. Reaksiyon 10 saat 90°C sıcaklığında karıştırıldı. . Bu sürenin sonunda karışım metanol içerisinde çöktürüldü. Şeffaf renkte çöken katı, 40 °C'de vakumlu etüvde 24 saat kurutuldu.

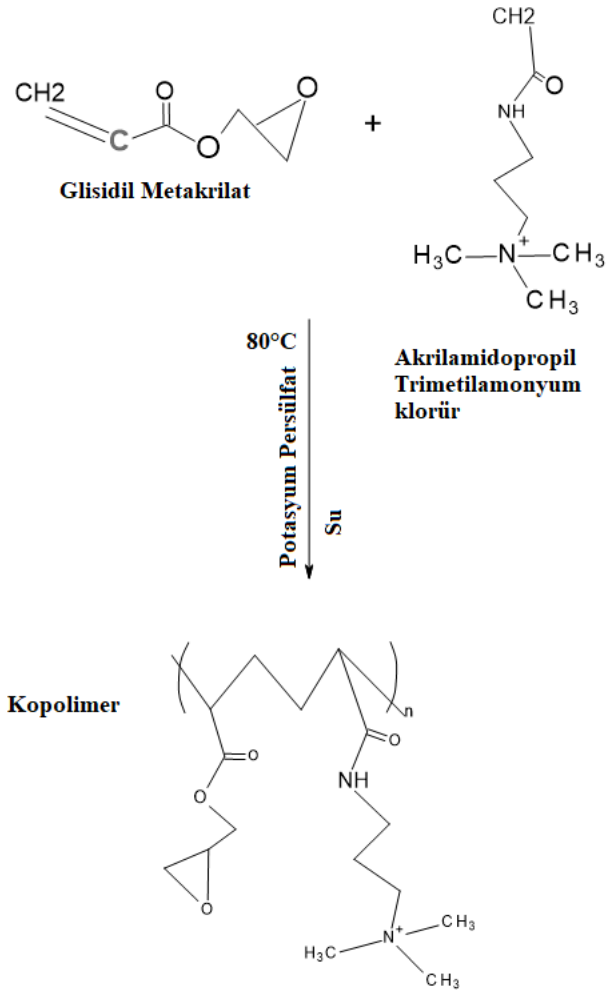


Şekil 2.13 GMA + MMA + APTAC Kopolimer Sentezi

2.2.4. Deneme-4 ((E (5-11-10) GMA+APTAC)

Bu deneme için monomerler için molce GMA+APTAC 1:1 oranı kullanıldı.

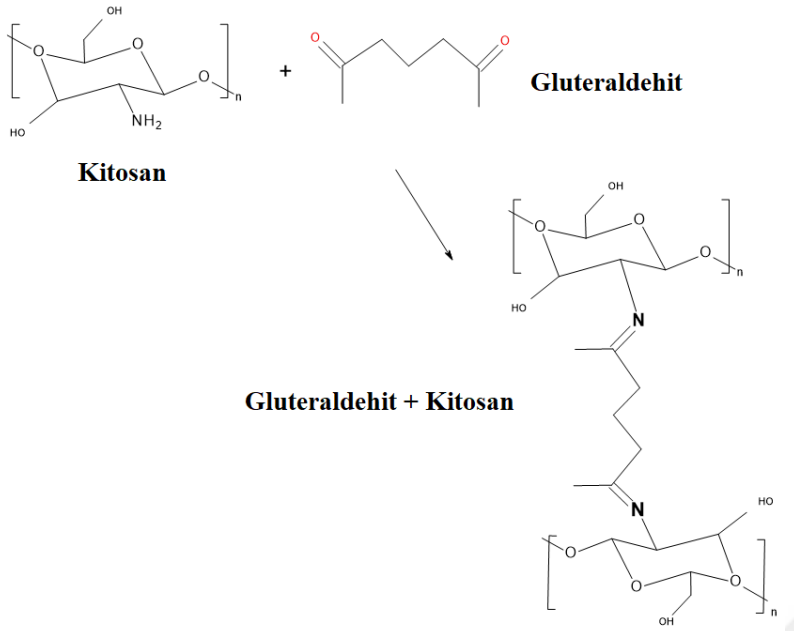
250 ml'lik 2 boyunlu balon, manyetik karıştırıcı, ortamda bulunan su buharı ve nemi uzaklaştırmak için kurutma tüpü, geri soğutucu, yağ banyosundan oluşan reaksiyon düzeneği kuruldu. Balon içerisine APTAC ve GMA (1:1), çözücü olarak ise Distile su (DIW) eklendi. Katıların %5'i kadar polimerizasyon başlatıcısı olarak Potasyum persülfat eklendi. Reaksiyon azotlu ortamda sıcaklığı 90 °C'ye çıkarılarak monomerlerin tam çözünmesi sağlandı. Reaksiyon 10 saat 80°C sıcaklığında karıştırıldı. Süre sonunda çözelti asetonda çöktürüldü. Beyaz renkte elde edilen çözelti, 40 °C'de vakumlu etüv 'de 10 saat kurutuldu.



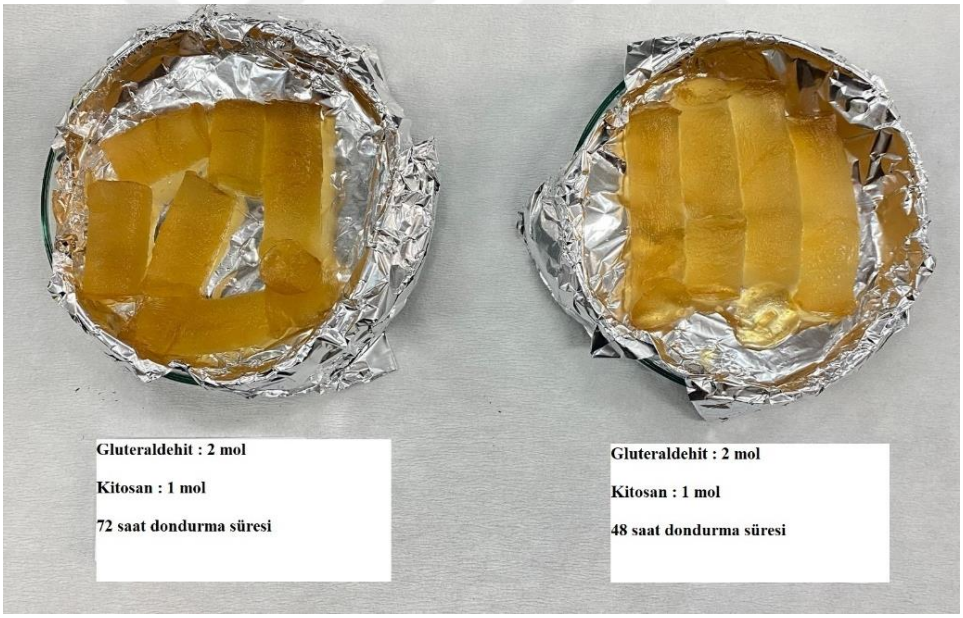
Şekil 2.14 APTAC, GMA Kopolimeri Reaksiyon Şeması

2.3. KİTOSAN JELİNİN HAZIRLANMASI

Öncelikle kitosan ağırlıkça %1'lik konsantrasyonda %1'lik sulu asetik asit içinde çözüldü ve ardından %3'lük sulu gluteraldehit çözeltisi eklendi. (Gluteraldehit: Kitosan mol oranı 2:1) Reaksiyon karışımı manyetik bir karıştırıcı ile 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra, 37 kHz ve 80 W'da 10 dakika boyunca ultrasonik banyoda bekletildi. Şırınga içerisine alınan çözeltiler oda sıcaklığında 72 saat daha sonra da -30 °C'de 72 saat boyunca bekletildi. Jel oluşumu gözlemlendikten sonra şırıngadan çıkartılan jeller iki kere distile su ile yıkanarak asetik asitten uzaklaştırıldı. Reaksiyon şeması Şekil 2.15'te verilmiştir.



Şekil 2.15 Gluteraldehit çapraz bağlı kitosan jel reaksiyon şeması



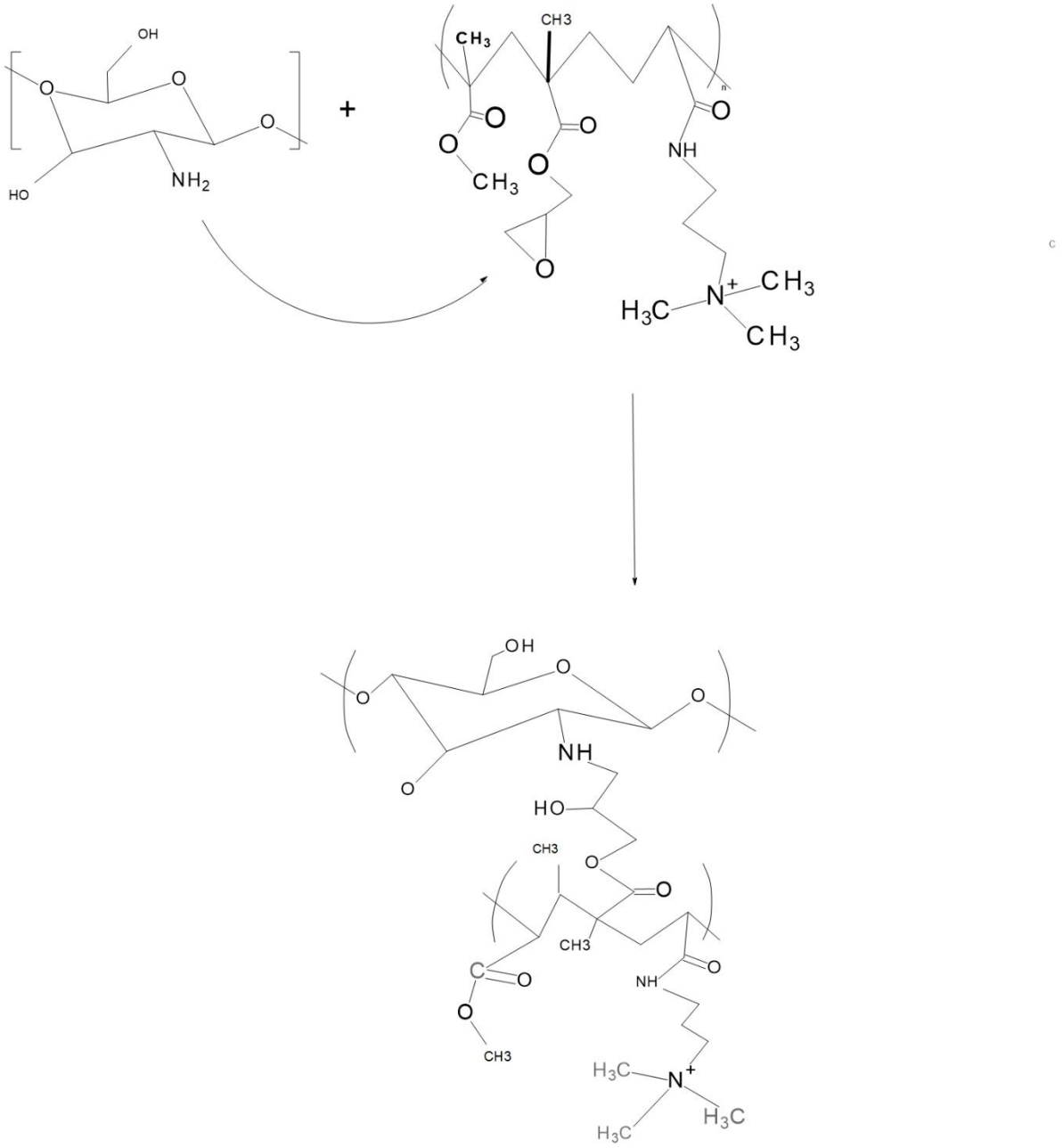
Şekil 2.16 Gluteraldehit çapraz bağlı kitosan jel

2.4. KİTOSAN AŞI KOPOLİMERLERİN HAZIRLANMASI

Molce 1:2:1 oranında hazırlanan Deneme-1 (C-3-6-24) kodlu GMA-MMA-APTAC kopolimeri suda çözünmediği için kitoşan aşılama çalışmalarında kullanılamadı. Deneme-2 (D (4-7-24) Deneme-3 (D (4-9-10) ve Deneme-4 (E (5-11-10) kodlu kopolimerlerle aşılama çalışmaları yapıldı.

Aşılama deneyleri için kopolimer çözeltileri ağırlıkça %1, %2, %3 konsantrasyonunda hazırlandı. Kitosan jel yapıları 120 dakika boyunca hazırlanmış kopolimer çözeltilerinde

bekletildi. Daha sonra numuneler çözeltiden çıkarıldı ve 140 °C'de 60 dakika kürlenmesi için bekletildi. Toplam 9 adet numune hazırlanmıştır. Reaksiyon şeması Şekil 2.17'de verilmiştir.

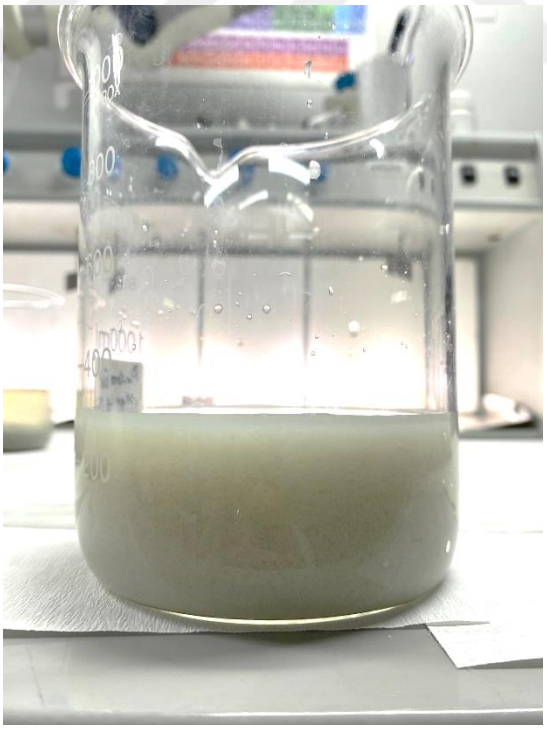


Şekil 2.17 APTAC Kopolimeri Aşılanmış Kitosan Jelinin Yapısı

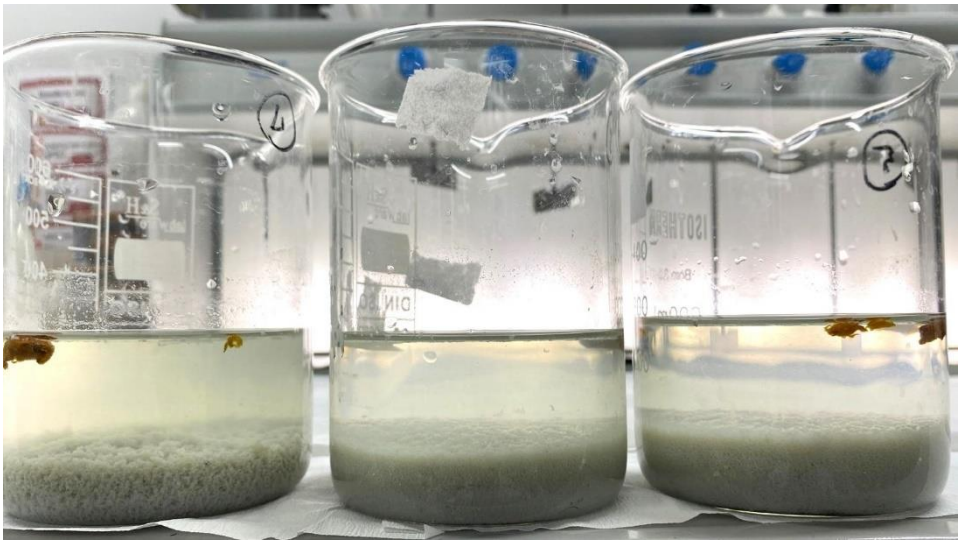
2.5. KİTOSAN AŞI KOPOLİMERLERİN JAR TEST UYGULAMASI İÇİN HAZIRLANMASI

Arıtılacak olan suyun sıcaklığı ölçülerek 600 ml ve 1 litrelik beherlere 250 ml numune koyuldu ve jar testi düzeneğine yerleştirildi. Su arıtılmadan önce mutlaka pH ayarlaması yapılmalıdır. Ancak mevcut suyun pH aralığı 7.0-8.0 aralığında olduğu için herhangi bir pH ayarlaması gerçekleştirilmemiştir. Kopolimer aşılanmış jeller eklenmeden önce suyun homojen haline gelmesi için 1 dakika karıştırıldı. Karıştırılma sonrası beherlere sırasıyla kopolimer aşılanmış kitosan eklendi ve 150 devir/dak. (rpm) hızında 2 dakika boyunca hızlı karıştırılma gerçekleştirildi ve flokların kırılmadan oluşabilmesi için hız 20 rpm'e kadar düşürülerek karıştırılmaya 2 dk daha devam edildi. Daha sonra flok çökelmesi için 30 dakika boyunca sular bekletilmiş ve flok oluşturma performansları gözlemlenmiştir. Üstte kalan su fazı farklı beherlere alınıp AKM, KOİ, Türbidite (Bulanıklık), Renk analizleri gerçekleştirilmiştir. Arıtılacak olan su Neu Kimya-Solenis tarafından temin edilmiştir. Bu teste ait görseller aşağıda yer almaktadır.

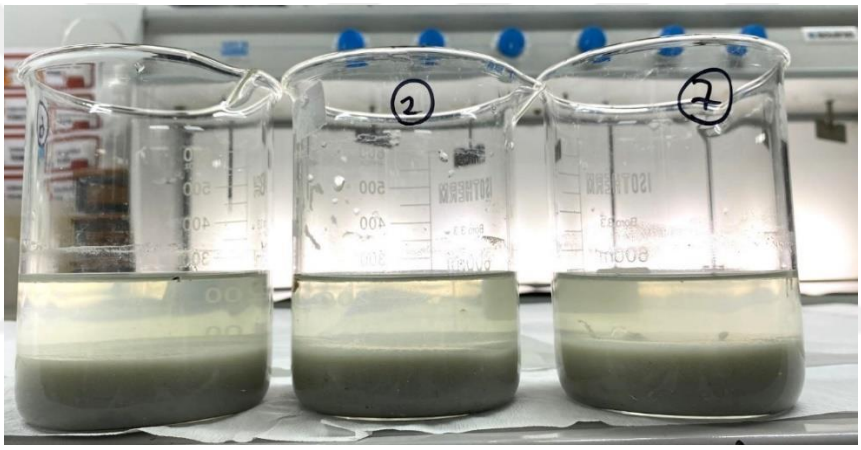
2.5.1. Kitosan aşı kopolimerlerin jar test uygulamaları



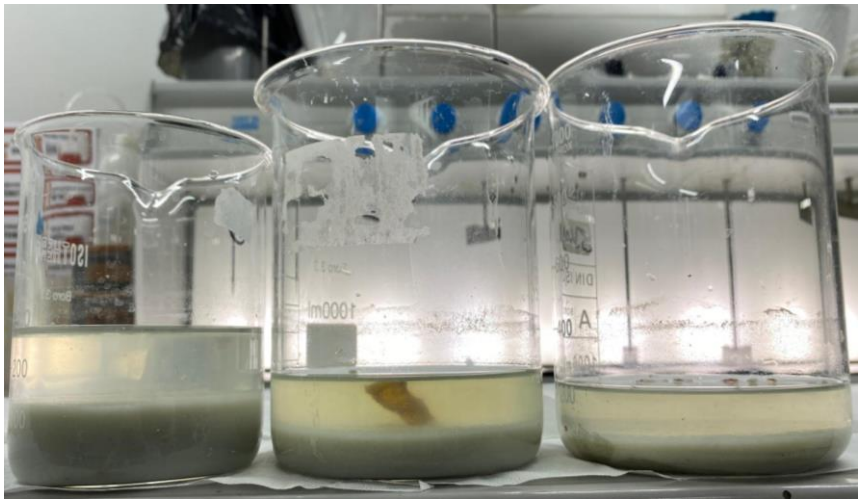
Şekil 2.18 Neukimya-Solenis laboratuvarından temin edilen arıtılmamış Ham Su



Şekil 2.19 D (4-7-24) için sırasıyla %1, %2, %3 oranında kitosan aşı kopolimerlerin uygulama görseli



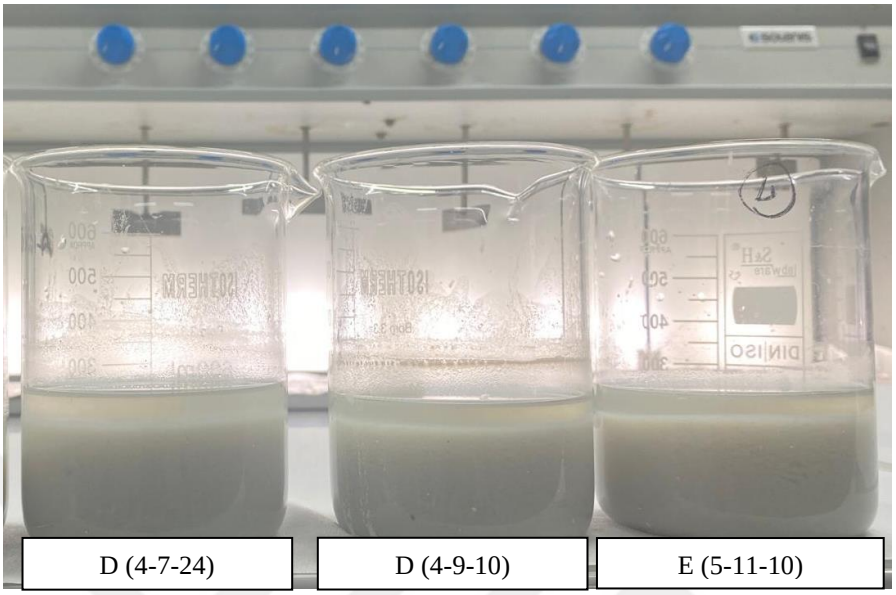
Şekil 2.20 D (4-9-10) için sırasıyla %1, %2, %3 oranında kitosan aşı kopolimerlerin uygulama görseli



Şekil 2.21 E (5-11-10) için sırasıyla %1, %2, %3 oranında kitosan aşı kopolimerlerin uygulama görseli

2.5.2. Kopolimerlerin jar test uygulamaları

Kitosan-aşı-kopolimerlerin sonuçlarını kıyaslamak için sadece kopolimerlerle jar testi yapıldı.



Şekil 2.22 Kopolimerlerin jar test denemeleri

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

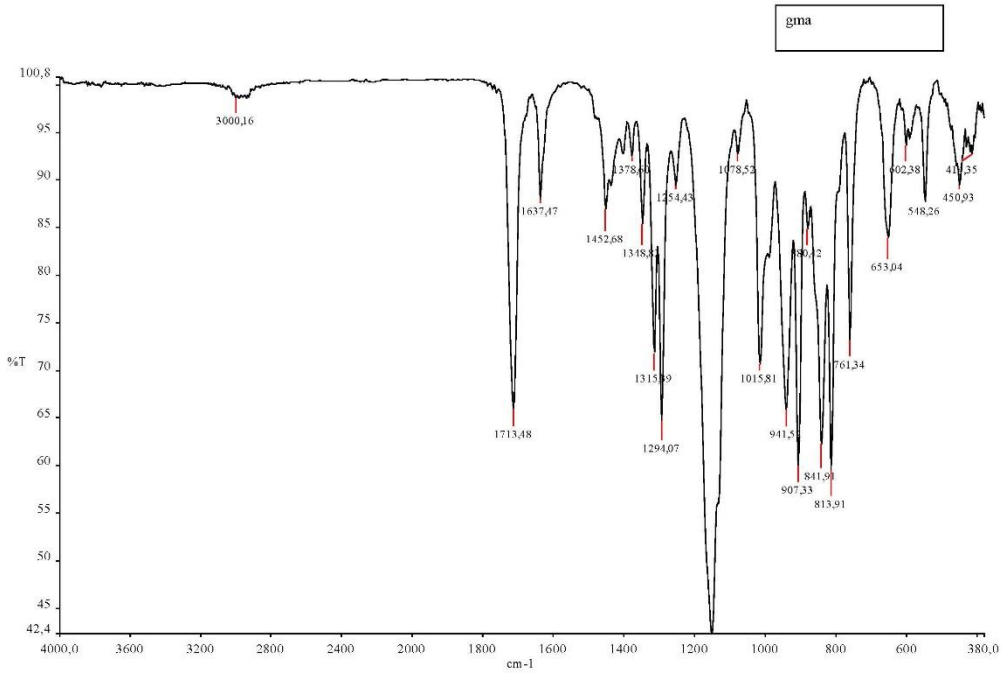
3.1. APTAC-GMA-MMA Kopolimerlerinin Karakterizasyonları

Sentezlenen 4 adet kopolimerin isimlendirilmesi şu şekildedir;

- Mol oranları 1:2:1 olan ve 24 saat sentezlenen ***C (3-6-24)*** kodlu GMA-MMA-APTAC kopolimeri,

- Mol oranları 2:1:1 olan ve 24 saat sentezlenen ***D (4-7-24)*** kodlu GMA-MMA-APTAC kopolimeri
- Mol oranları 2:1:1 olan ve 10 saat sentezlenen ***D (4-9-10)*** kodlu GMA-MMA-APTAC kopolimeri
- MMA monomeri içermeyen, Mol oranları 1:1 olan ve 10 saat sentezlenen ***E (5-11-10)*** kodlu GMA-APTAC kopolimeri

Kopolimerlerin yapısal karakterizasyonu 1H-NMR ve FT-IR spektroskopisi yöntemleri ile gerçekleştirildi. Monomerlere ait FTIR spektrumları aşağıda yer almaktadır.

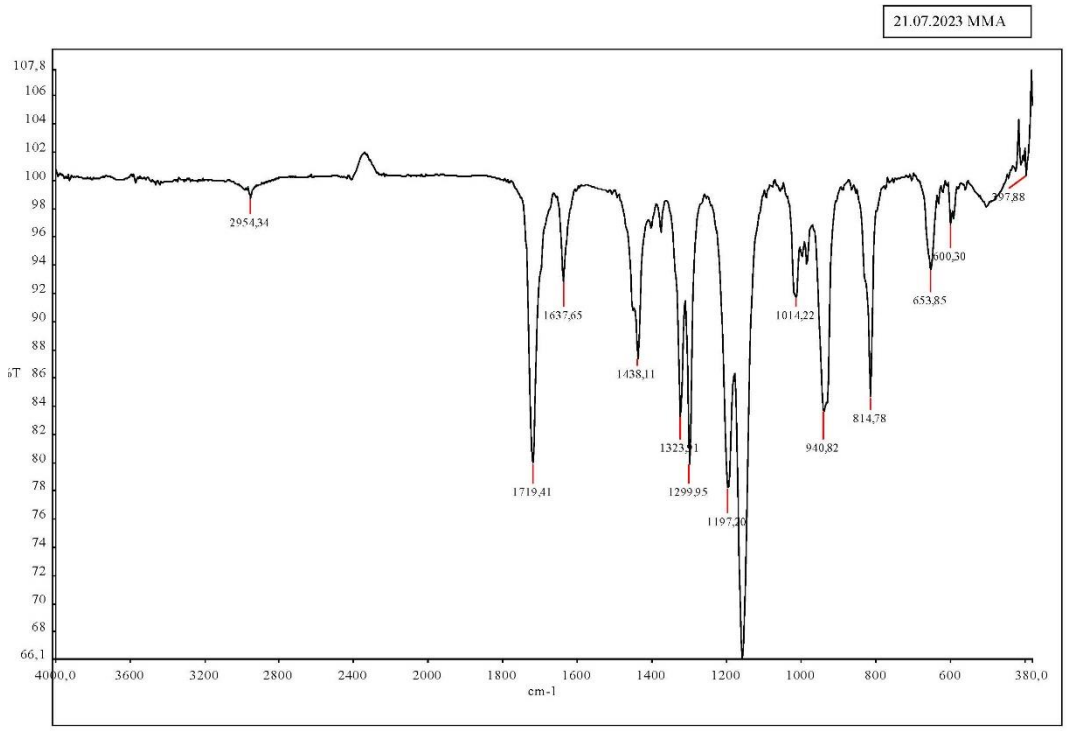


Şekil 3.1 Glisidil Metakrilat (GMA) FT-IR Spektrumu

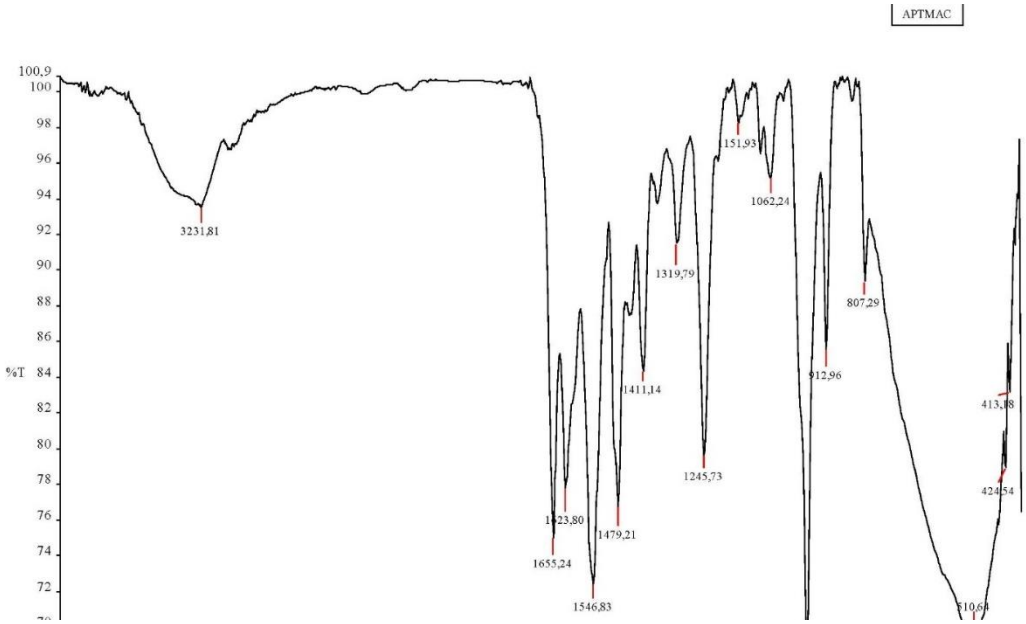
Çalışmada kullanılan monomerlerin FTIR spektrumları kopolimerlerle kıyaslama yapabilmek için çekildi. Şekil 3.1.'de Glisidil Metakrilat'a ait FT-IR Spektrumu verildi. C=O Str. Piki 1713 cm^{-1} de görülmektedir. C=C Str. Piki 1637 cm^{-1} de bulunmaktadır. Epoksi halkasına ait

vibrasyon pikleri 841 cm^{-1}, 907 cm^{-1} de görülmektedir.

Metil metakrilat monomerine ait karakteristik pikler ise Şekil 3.2.'de verilmiş olup, C=O Str. Piki 1719 cm^{-1} de görülmektedir. C=C Str. Piki 1637 cm^{-1} de bulunmaktadır.Metil grubuna ait asimetrik ve simetrik eğme pikleri 1438cm^{-1} ve 1378 cm^{-1} de bulunmaktadır.



Şekil 3.2 Metil Metakrilat (MMA) FT-IR Spektrumu

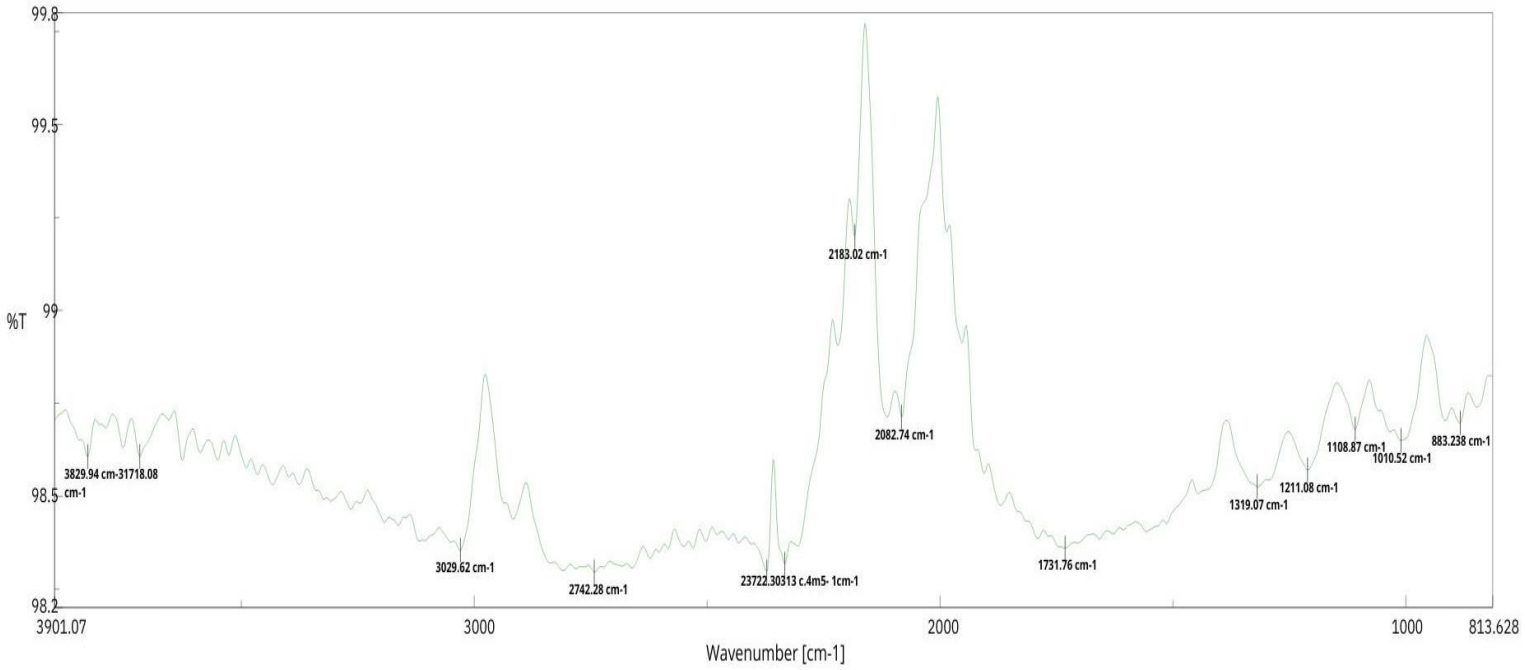


Şekil 3.3 Akrilamido Propil Trimetil Amonyum Klorür (APTAC) FT-IR Spektrumu

Şekil 3.3.'de Akrilamidopropil trimetil amonyum klorür monomerine ait IR spektrumu verilmiştir. Karakteristik pikler : Amid I (Amid Grubunun C=O Gerilmesi) 1655 cm-1 de görülmektedir. 1546-1623 cm^{-1} civarında ortaya çıkar, N-H bağının bükülmesi ve C-N gerilmesiyle ilişkili Amid II bandına ait pikler bulunur. Kuarternal azota bağlı metil gruplarının gerilmesi, 1000-1250 cm^{-1} civarında görülebilir. Akrilamide ait N-H gerilmesi 3231 cm^{-1} de geniş pik olarak görülmektedir.

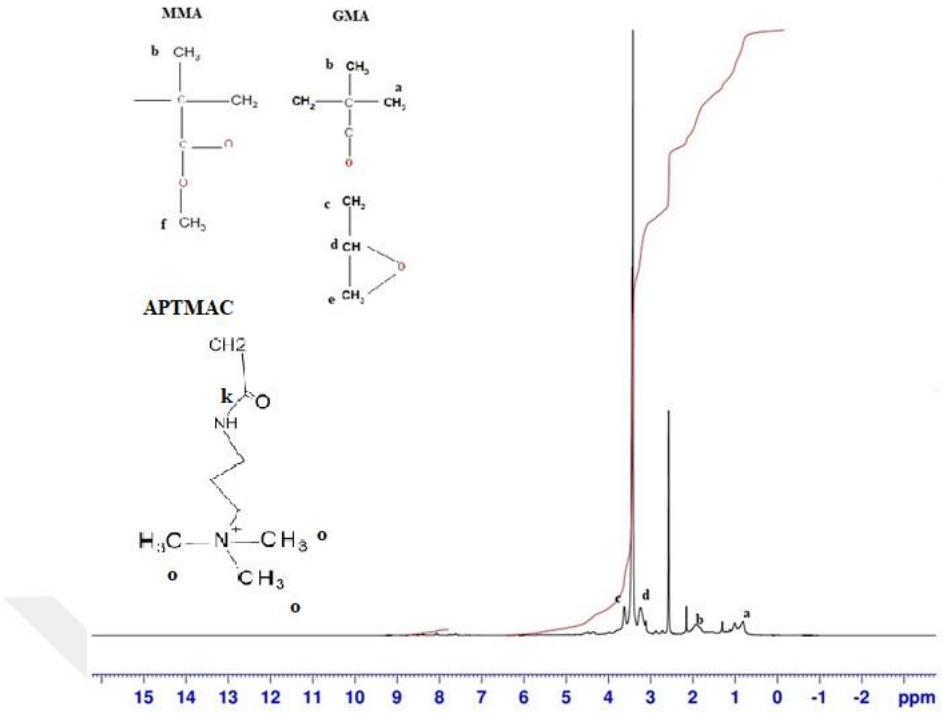
3.1.1. C (3-6-24) kodlu kopolimerin yapısal karakterizasyonu

Şekil 3.4'te kopolimere ait FTIR spektrumu verilmiştir. Bu spektrumda gözlenen karakteristik pikler; 3829.94 cm^{-1} ve 3718.08 cm^{-1} pikleri hidroksil (-OH) gruplarının gerilme titreşimleri bulunmaktadır. 3029.63 cm^{-1}'de C-H gerilme piki görülmektedir. 2183.02 cm^{-1} ve 2082.74'teki pikler nitril gruplarının gerilme titreşimleridir. 1731.76 cm^{-1} piki ester C=O grubunun varlığına işaret eder. 1319.07 cm^{-1}, 1108.87 cm^{-1}, 1010.52 cm^{-1}'de C-O bağlarının gerilme titreşimi görülmektedir. 1211.08 cm^{-1}'de görülen pik aminlerin C-N titreşimlerinin varlığının bir göstergesidir. 883.238 cm^{-1} piki ise epoksi halkasının C-H titreşim bandına işaret eder.



Şekil 3.4 C (3-6-24) kodlu kopolimerin FT-IR Spektrumu

Şekil 3.5'te gösterilen C (3-6-24)'ya ait 1H-NMR Spektrumu incelendiğinde 3.0 – 3.3 arasındaki bölgede epoksi grubuna ait pik görülmektedir. 0,80-1.20 arası metil karbon protonuna ait pikler görülmektedir. 3.50-3.70 arası ise metoksi grubu protonlarına ait pikler gözlemlenmiştir.



Şekil 3.5 C (3-6-24) kodlu kopolimerin 1H-NMR Spektrumu

Kopolimerin yapısal analizi aynı zamanda XRF (X-ışını Floresans) tekniği kullanarak gerçekleştirilmiştir. XRF analizi, belirli bir materyalin element kompozisyonunu ölçmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu da materyalin muhtemel kimyasal bileşimine ve kullanım alanlarına dair fikir verir. Bu kopolimerde %Bal değeri C, H, O gibi düşük enerjili organik bileşikleri temsil etmektedir. Bu kopolimerde %98.84 oranında organik bileşik içermektedir. Şekil 3.6'da bu spektruma ait görsel verilmektedir.

XL3-114962

Reading No	1072
Mode	Mining
Time	2024-09-13 11:53
Duration	30.51
Units	%
Sigma Value	2
Sequence	Final
Flags	
SAMPLE	C(3-6-24SAAT) MMA SENTEZ
LOCATION	
INSPECTOR	
MISC	
NOTE	

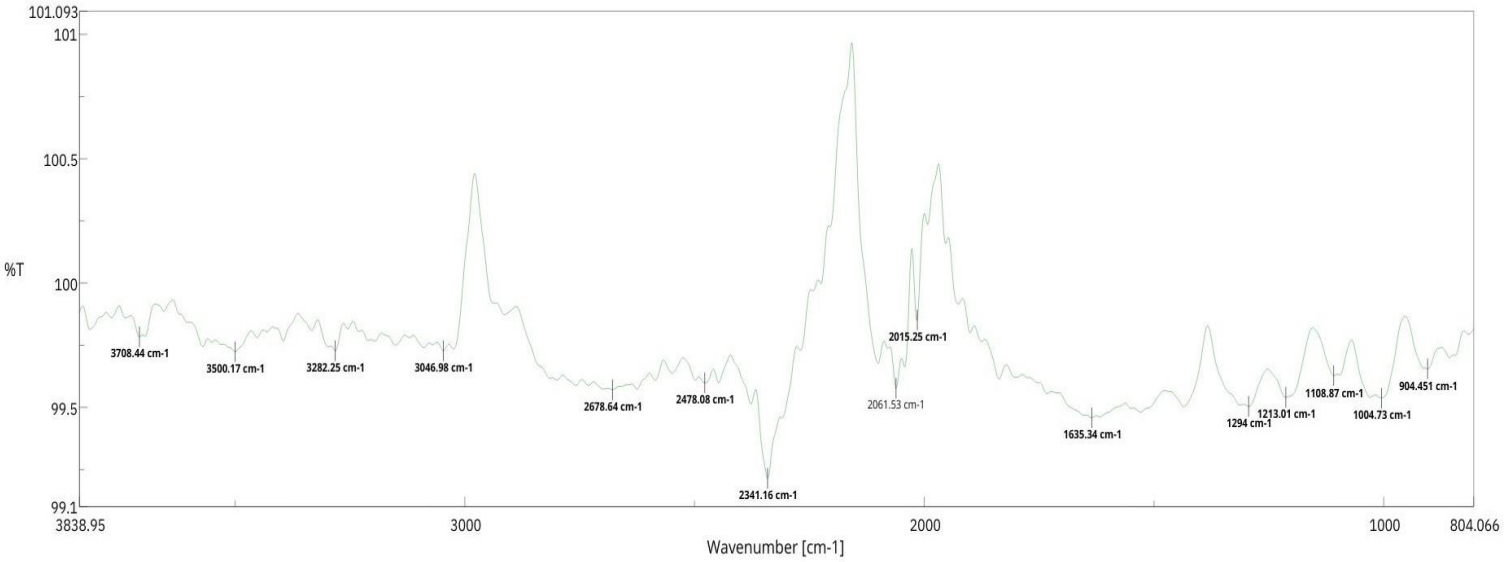


Ele	%	+/-	±2σ
Bal	98.884	+/-	0.014
Cl	0.540	+/-	0.017
Si	0.479	+/-	0.055
Ti	0.045	+/-	0.007
Pb	0.024	+/-	0.002
W	0.010	+/-	0.006
V	0.007	+/-	0.005
Cu	0.004	+/-	0.003
Sr	0.003	+/-	0.001
Nb	0.002	+/-	0.001
Mg	<LOD	:	0.359
Al	<LOD	:	0.093
P	<LOD	:	0.023
K	<LOD	:	0.020
S	<LOD	:	0.018
Ba	<LOD	:	0.015
Mn	<LOD	:	0.014
Ca	<LOD	:	0.012
Fe	<LOD	:	0.010
Cr	<LOD	:	0.009
Ni	<LOD	:	0.007
Co	<LOD	:	0.005
Sn	<LOD	:	0.004
As	<LOD	:	0.003
Cd	<LOD	:	0.003
Sb	<LOD	:	0.003
Zn	<LOD	:	0.002
Se	<LOD	:	0.002
Rb	<LOD	:	0.002
Zr	<LOD	:	0.002
Mo	<LOD	:	0.002
Pd	<LOD	:	0.002
Ag	<LOD	:	0.002
Au	<LOD	:	0.002
Bi	<LOD	:	0.002

Şekil 3.6 C (3-6-24) kodlu kopolimerine ait XRF sonuçları

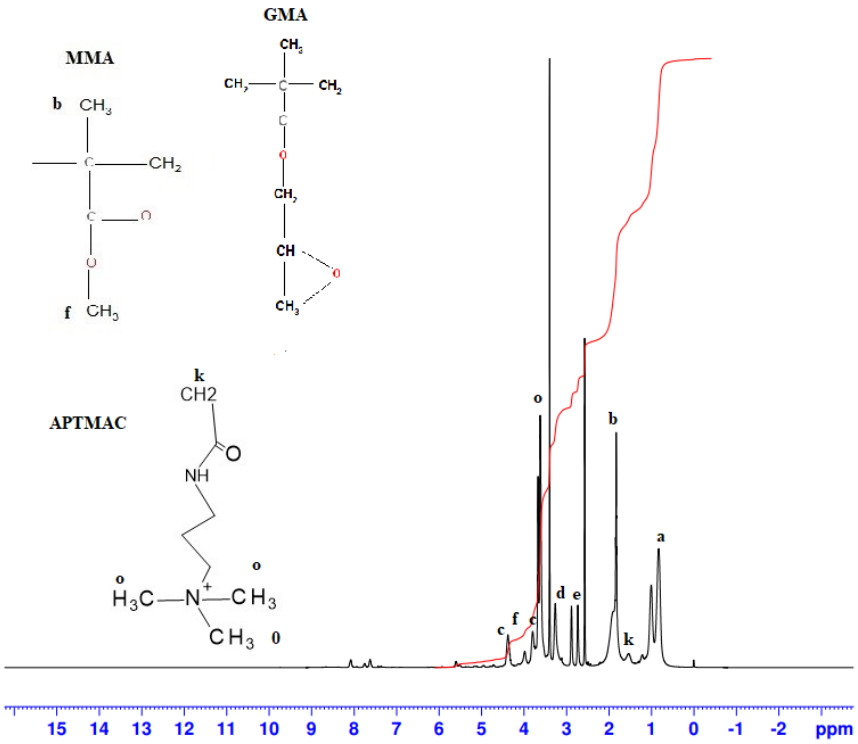
3.1.2. D (4-7-24) kodlu kopolimerin yapısal karakterizasyonu

Şekil 3.7'de gösterilen 3708.44 cm^{-1} ve 3500.17 cm^{-1} pikleri hidroksil (-OH) gruplarının gerilme titreşimlerini göstermektedir. 3282.5 cm^{-1}'deki geniş pik APTAC'nın amit gruplarından, N-H streçlerinden kaynaklanmaktadır. 3046.98 cm^{-1}'de metakrilatlardan kaynaklanan alkenil C-H streçleri piki bulunmaktadır. 2678.64 cm^{-1} ve 2478.08 cm^{-1}'deki pikler, C-H gruplarının gerilme pikleridir. 2061.53 cm^{-1} ve 2015.25 cm^{-1} pikleri çoklu bağ içeren gruplar, nitril gruplarının karakteristik streç vibrasyonları sebeplidir. 1635.34 cm^{-1}'deki pik, amit gruplarının karbonil (C=O) streç titreşimleridir, Amid I bandı . 1294 cm^{-1} ile 1108.87 cm^{-1} arası bölge C-O streç bağlarının varlığını gösteren piklerdir. 904.451 cm^{-1} ve 1004.73 cm^{-1} pikleri alifatik C-H pikleridir.



Şekil 3.7 D (4-7-24) kodlu kopolimerin FT-IR Spektrumu

Şekil 3.8'de gösterilen D (4-7-24) kodlu kopolimere ait 1H-NMR Spektrumu incelendiğinde 2.5 – 3.5 ppm arasındaki bölgede epoksi grubuna ait pikler görülmektedir. 0,50-1.20 arası GMA ve MMA kaynaklı, metil karbon protonuna ait pikler görülmektedir. 3.50-3.70 arası metoksi grubu protonlarına ait pikler gözlemlenmiştir. 3.50-3.70 arası bölgede GMA'nın epoksi halkasındaki metil grubunun (–O–CH3) protonlarının piki gösterilmektedir. 3.70-4.50 ppm arası bölgede ise epoksi gurubunun yan zincirdeki bağlandığı CH pikleri gözlemlenmektedir.



Şekil 3.8 D (4-7-24) kodlu kopolimerin 1H-NMR Spektrumu

XRF (X-ışını Floresans) analizi, belirli bir materyalin element kompozisyonunu ölçmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu da materyalin muhtemel kimyasal bileşimine ve kullanım alanlarına dair fikir verir. Bu kopolimerde %Bal değeri H, C, O gibi düşük enerjili organik bileşenleri temsil etmektedir. %95.094 oranında organik bileşik içermektedir. Şekil 3.9'da bu spektruma ait görsel verilmektedir.

XL3-114962

Reading No	1071
Mode	Mining
Time	2024-09-13 11:45
Duration	30.49
Units	%
Sigma Value	2
Sequence	Final
Flags	
SAMPLE	D(4-7-24SAAT)GMA SENTEZ
LOCATION	
INSPECTOR	
MISC	
NOTE	

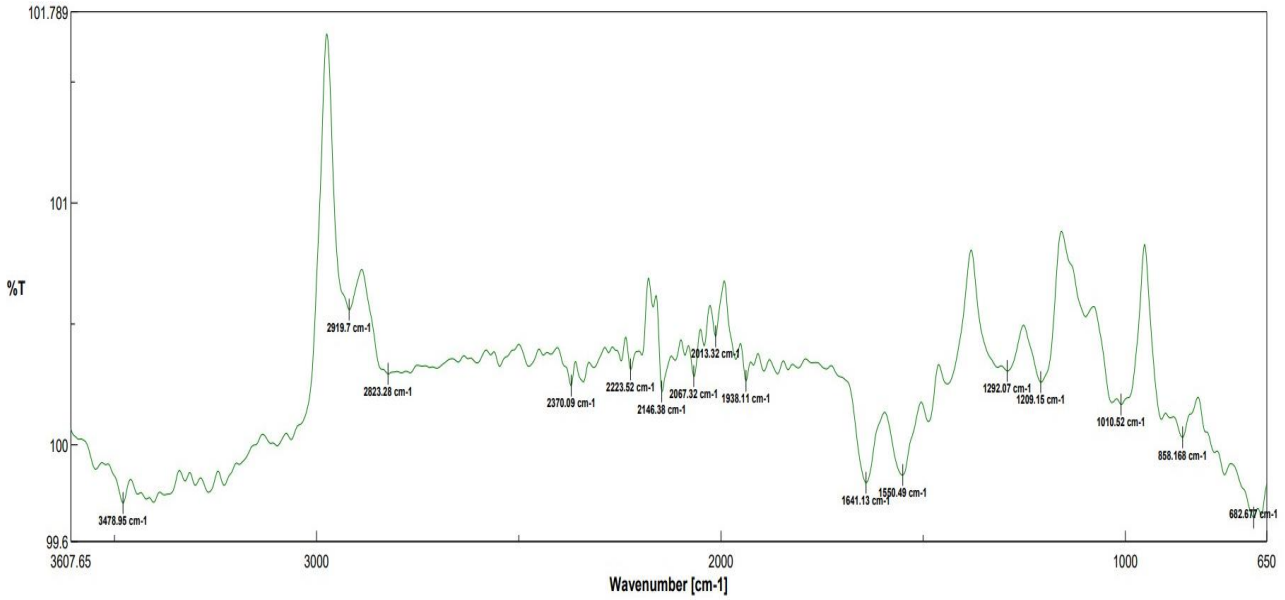


Ele	%	+/-	±2σ
Bal	95.094	+/-	0.050
Cl	4.264	+/-	0.062
Si	0.298	+/-	0.061
Al	0.186	+/-	0.100
S	0.055	+/-	0.020
Ti	0.038	+/-	0.005
Ca	0.033	+/-	0.013
Pb	0.016	+/-	0.002
Sr	0.002	+/-	0.001
Mg	<LOD	:	0.818
P	<LOD	:	0.032
Fe	<LOD	:	0.017
Ba	<LOD	:	0.016
K	<LOD	:	0.014
Mn	<LOD	:	0.014
W	<LOD	:	0.008
Cr	<LOD	:	0.007
Ni	<LOD	:	0.006
V	<LOD	:	0.005
Co	<LOD	:	0.005
Cu	<LOD	:	0.003
Cd	<LOD	:	0.003
Sn	<LOD	:	0.003
Sb	<LOD	:	0.003
Zn	<LOD	:	0.002
As	<LOD	:	0.002
Se	<LOD	:	0.002
Rb	<LOD	:	0.002
Zr	<LOD	:	0.002
Nb	<LOD	:	0.002
Mo	<LOD	:	0.002
Pd	<LOD	:	0.002
Ag	<LOD	:	0.002
Au	<LOD	:	0.002
Bi	<LOD	:	0.002

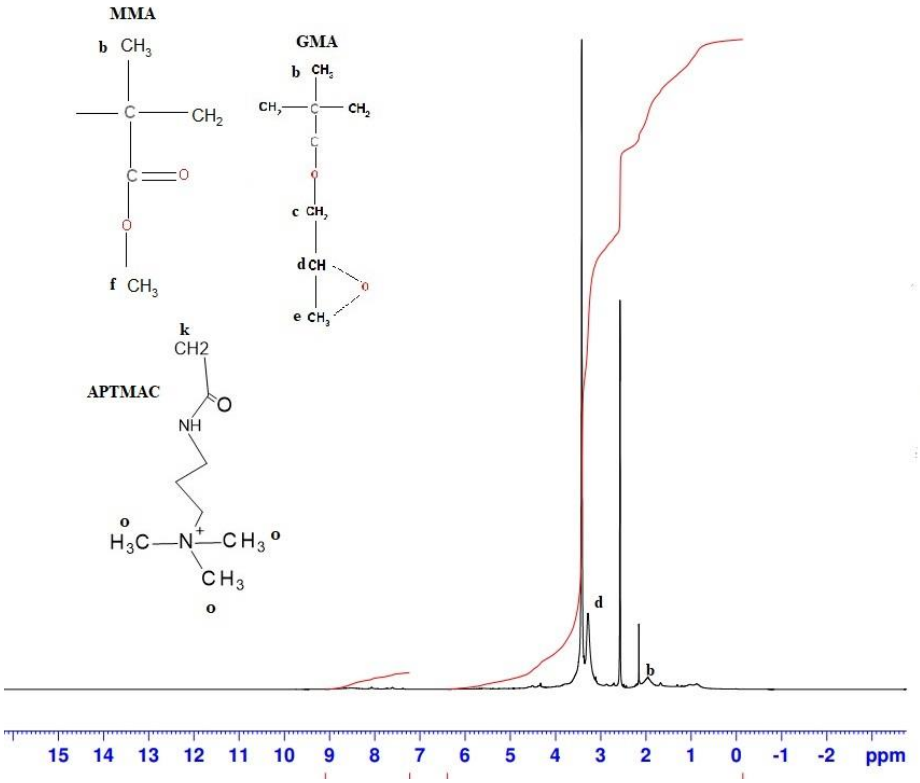
Şekil 3.9 D (4-7-24) kodlu kopolimerin XRF Sonuçları

3.1.3. D (4-9-10) kodlu kopolimerin yapısal karakterizasyonu

Şekil 3.10'da gösterilen D (4-9-10) kodlu kopolimere ait FT-IR Spektrumu incelendiğinde; 3478.95 cm-$^{-1}$ piki O-H gruplarına aittir. 2919.7 cm^{-1} ve 2823.28 cm^{-1} bandında MMA'dan gelen C-H bağları yer almaktadır. 2223.52 cm^{-1} ve 2077.32 cm^{-1}'de nitril grubunun streç titrasyonlarının varlığını göstermektedir. 1641.13 cm^{-1} piki C=O (karbonil) gruplarının pikidir. Amid I bandına bu pikte rastlanılmaktadır. Genellikle amid veya ester gruplarındaki karbonil vibrasyonları için karakteristiktir. 1550.49 cm^{-1} için Amid II bandı olarak bilinen, N-H bağlarının bükülme ve C-N bağlarının streç piklerinin bir kombinasyonudur. 1292.07 cm^{-1} ve 1209.15 cm^{-1} ester gruplarının kendini gösterdiği piklerdir. 858.168 cm^{-1} epoksi halkalarının C-H titreşim bandının piklerini vermektedir.



Şekil 3.10 D (4-9-10) kodlu kopolimerin FT-IR Spektrumu



Şekil 3.11 D (4-9-10) kodlu kopolimerin 1H-NMR Spektrumu

Şekil 3.11'de gösterilen D (4-9-10) kodlu kopolimere ait 1H-NMR Spektrumu incelendiğinde 2.5 – 3.5 ppm arasındaki bölgede epoksi grubuna ait pik görülmektedir. 2.10 – 2.40 arası GMA ve MMA'nın üst taraftaki karbonlarına bağlı metil grupları görülmektedir.

XRF (X-ışını Floresans) analizi, belirli bir materyalin element kompozisyonunu ölçmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu da materyalin muhtemel kimyasal bileşimine ve kullanım alanlarına dair fikir verir. Bu kopolimerde %Bal değeri H, C, O gibi düşük enerjili organik bileşenleri temsil etmektedir. %92.919 oranında organik bileşik içermektedir. Şekil 3.12'de bu spektruma ait görsel verilmektedir.

XL3-114962

Reading No	1067
Mode	Mining
Time	2024-09-13 10:49
Duration	30.26
Units	%
Sigma Value	2
Sequence	Final
Flags	
SAMPLE	D(4-9-10SAAT)GMA SENTEZ
LOCATION	
INSPECTOR	
MISC	
NOTE	

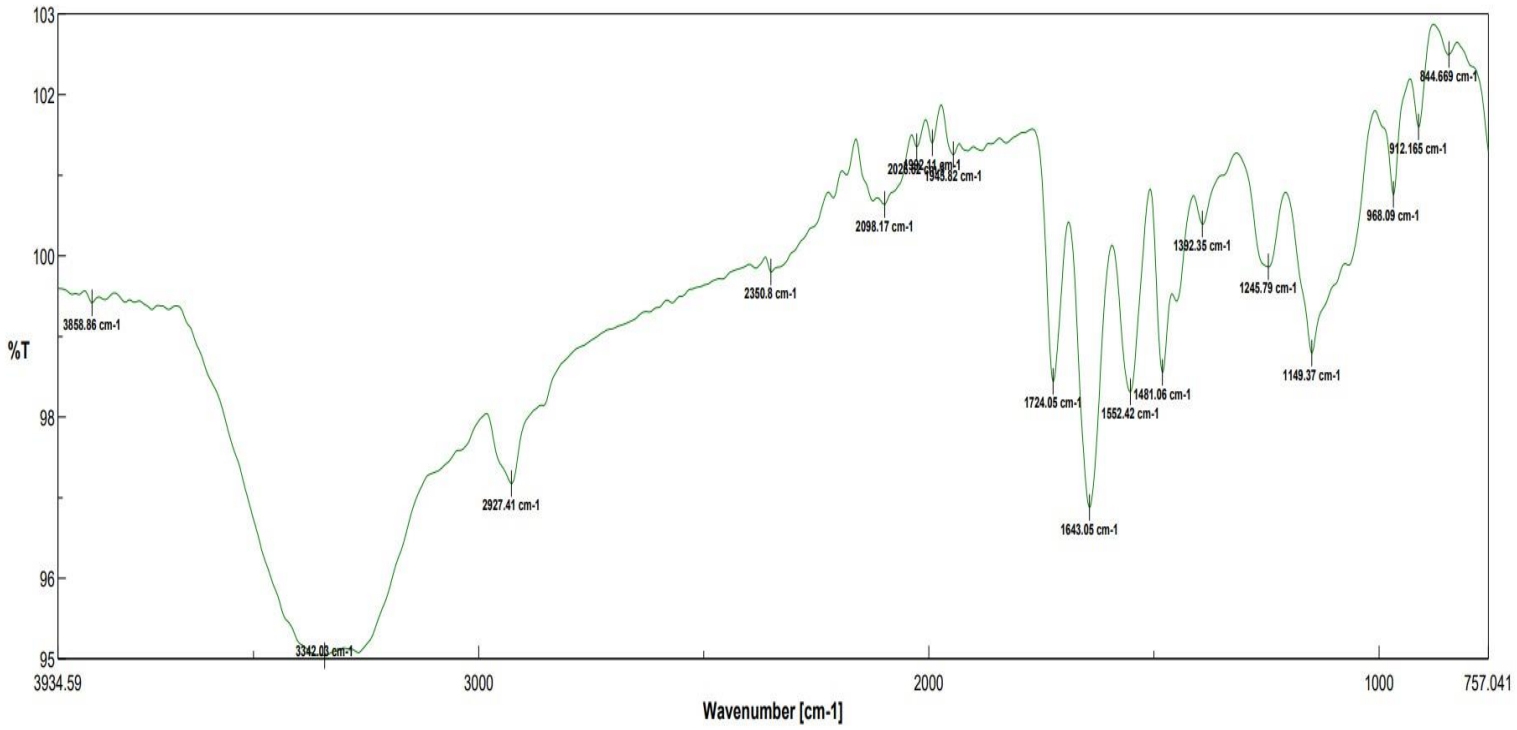


Ele	%	+/-	±2σ
Bal	92.919	+/-	0.068
Cl	6.949	+/-	0.082
Si	0.100	+/-	0.045
Ca	0.018	+/-	0.009
Ti	0.006	+/-	0.003
Pb	0.005	+/-	0.001
Mg	<LOD	:	0.959
Al	<LOD	:	0.197
P	<LOD	:	0.029
S	<LOD	:	0.024
K	<LOD	:	0.013
Mn	<LOD	:	0.012
Fe	<LOD	:	0.009
Ba	<LOD	:	0.008
W	<LOD	:	0.007
Ni	<LOD	:	0.006
Cr	<LOD	:	0.005
V	<LOD	:	0.004
Co	<LOD	:	0.004
Cu	<LOD	:	0.003
Sn	<LOD	:	0.003
Zn	<LOD	:	0.002
As	<LOD	:	0.002
Se	<LOD	:	0.002
Rb	<LOD	:	0.002
Sr	<LOD	:	0.002
Zr	<LOD	:	0.002
Nb	<LOD	:	0.002
Mo	<LOD	:	0.002
Pd	<LOD	:	0.002
Ag	<LOD	:	0.002
Cd	<LOD	:	0.002
Sb	<LOD	:	0.002
Au	<LOD	:	0.002
Bi	<LOD	:	0.002

Şekil 3.12 D (4-7-24) kodlu kopolimere ait XRF Görüntüsü

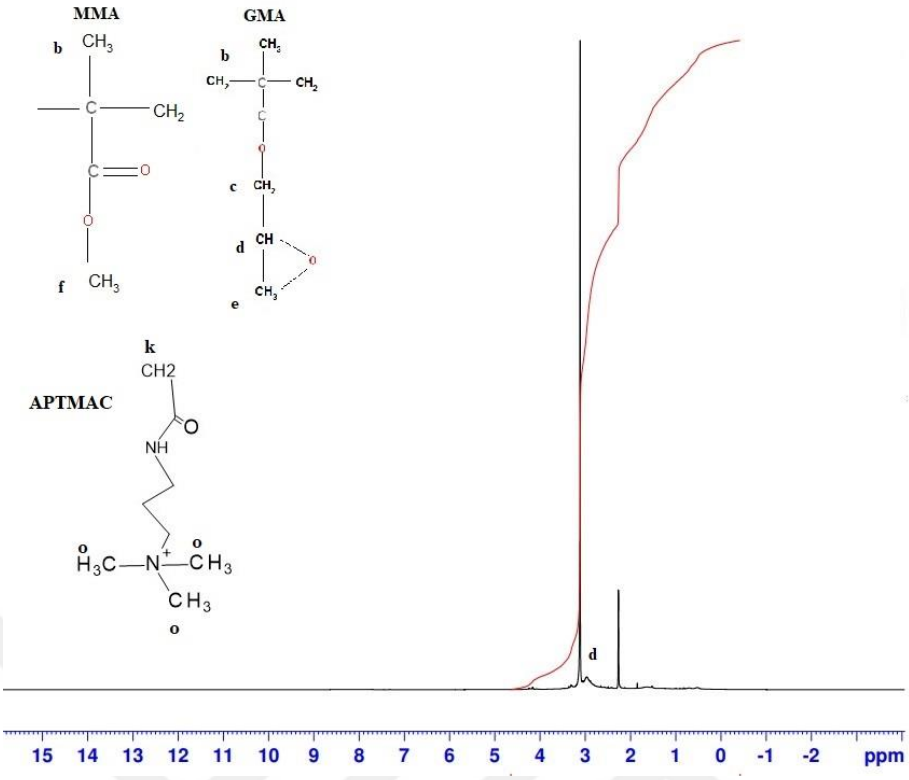
3.1.4. E (5-11-10) yapısal karakterizasyonu

Şekil 3.13'te gösterilen E (5-11-10) kodlu kopolimere ait FT-IR Spektrumu incelendiğinde; 3858.86 cm^{-1} ve 3934.59 cm^{-1} pikleri O-H gruplarına aittir. 3342.03 cm^{-1} bandında APTAC'den gelen N-H bağları yer almaktadır. 2927.41 cm^{-1} piki C-H bağlarının streç titrasyonlarının varlığını göstermektedir. 1724.05 cm^{-1} piki ester C=O (karbonil) gruplarının tipik bir göstergesidir. 1643.05 cm^{-1} APTAC'deki amit gruplarını gösteren, amit I bandındaki C=O streç pikini gösterir. 1552.42 cm^{-1} N-H bükülmesi (Amid II), kitosan amit gruplarının karakteristik piklerini göstermektedir. 1245.79 cm^{-1} ve 1149.37 cm^{-1}'deki piklerin GMA'daki epoksi gruplarından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. 968.09 cm^{-1} ve 844.669 cm^{-1} epoksi gruplarındaki C-H titreşim bandının piklerini vermektedir.



Şekil 3.13 E (5-11-10) kodlu kopolimere ait FT-IR Spektrumu

Şekil 3.14'te gösterilen E (5-11-10) kodlu kopolimere ait 1H-NMR Spektrumu incelendiğinde 2.5 – 3 ppm arasındaki bölgede epoksi grubuna ait pik görülmektedir. Bunun dışında tam olarak net görünümlü bir pik alanına rastlanamamıştır.



Şekil 3.14 E (5-11-10) kodlu kopolimerin 1H-NMR Spektrumu

XRF (X-ışını Floresans) analizi, belirli bir materyalin element kompozisyonunu ölçmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu da materyalin muhtemel kimyasal bileşimine ve kullanım alanlarına dair fikir verir. Bu kopolimerde %Bal değeri H, C, O gibi düşük enerjili organik bileşenleri temsil etmektedir. %86.648 oranında organik bileşik içermektedir. Şekil 3.15'te bu spektruma ait görsel verilmektedir.

XL3-114962

Reading No	1070
Mode	Mining
Time	2024-09-13 11:40
Duration	31.50
Units	%
Sigma Value	2
Sequence	Final
Flags	
SAMPLE	E(5-11-10SAAT)GMA+APTMAC SENTEZ
LOCATION	
INSPECTOR	
MISC	
NOTE	



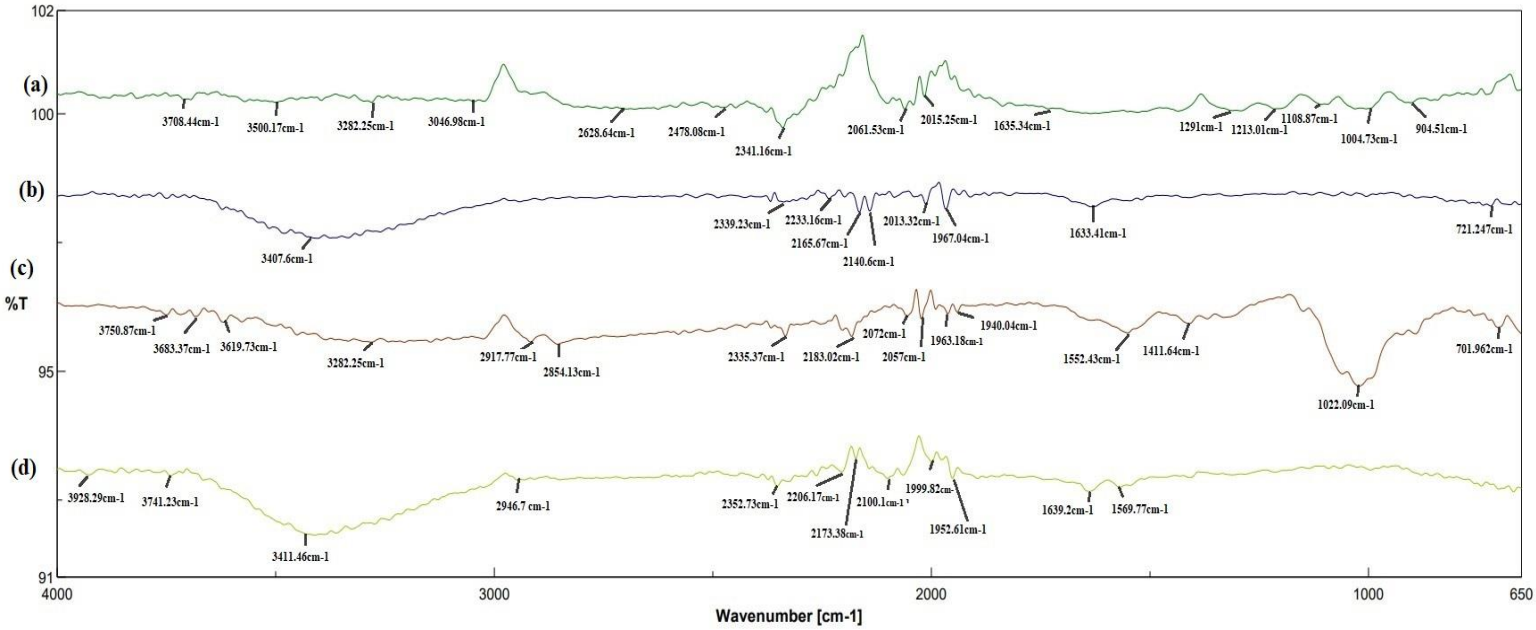
Ele	%	+/-	±2σ
Bal	86.648	+/-	0.117
Cl	10.184	+/-	0.118
S	2.352	+/-	0.081
K	0.795	+/-	0.034
Pb	0.011	+/-	0.001
Ti	0.006	+/-	0.003
Sr	0.002	+/-	0.001
Mg	<LOD	:	1.196
Al	<LOD	:	0.251
Si	<LOD	:	0.090
P	<LOD	:	0.047
Ca	<LOD	:	0.034
Mn	<LOD	:	0.013
Ba	<LOD	:	0.009
Fe	<LOD	:	0.008
W	<LOD	:	0.007
Ni	<LOD	:	0.006
Cr	<LOD	:	0.005
Co	<LOD	:	0.004
V	<LOD	:	0.003
Cu	<LOD	:	0.003
Sb	<LOD	:	0.003
Zn	<LOD	:	0.002
As	<LOD	:	0.002
Se	<LOD	:	0.002
Rb	<LOD	:	0.002
Zr	<LOD	:	0.002
Nb	<LOD	:	0.002
Mo	<LOD	:	0.002
Pd	<LOD	:	0.002
Ag	<LOD	:	0.002
Cd	<LOD	:	0.002
Sn	<LOD	:	0.002
Au	<LOD	:	0.002
Bi	<LOD	:	0.002

Şekil 3.15 E (5-11-10) kodlu kopolimere ait XRF Sonuçları

3.2. Kitosan Aşı Kopolimerlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonları

3.2.1. Kitosan aşı kopolimerlerin yapısal karakterizasyonları

Bölüm 2.4'te anlatıldığı şekilde hazırlanan Kitosan aşı kopolimerlerin yapı karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



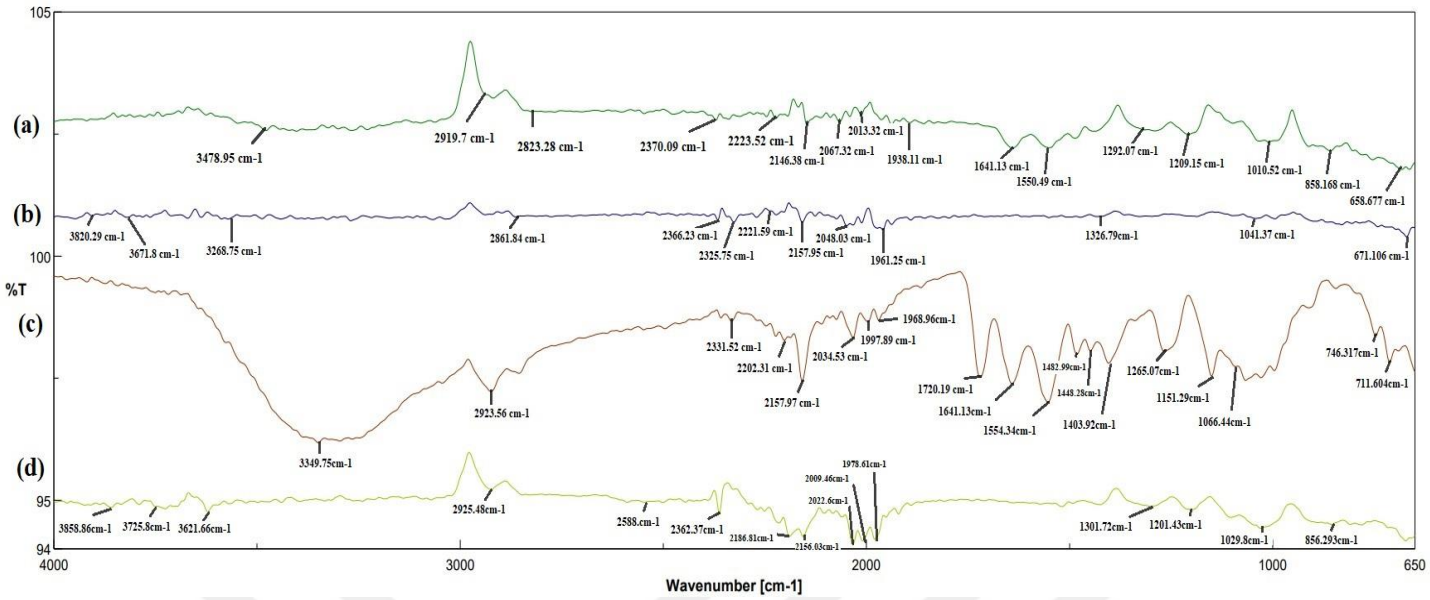
Şekil 3.16 D (4-7-24) için çakışık FT-IR spektrum (a) aşılama öncesi kopolimer, (b) %1 oranında kitosan aşı kopolimer, (c) %2 oranında kitosan aşı kopolimer ve (d) %3 oranında kitosan aşı kopolimer

Şekil 3.16'da çapraz bağlanarak hazırlanmış kitosanın %1, %2, %3 oranında kopolimere aşılanmış IR spektrumu verilmektedir. IR spektrumları incelendiğinde; 3600-3200 cm^{-1} aralığındaki geniş pikler, O-H gruplarının streç vibrasyonlarına işaret eder. Kitosanın polisakkarit yapısı bu geniş piklerin yoğunluğunu arttırmıştır. 1630 cm^{-1} civarındaki pikler, kitosanın amit gruplarının ve aşılanan gluteraldehitin karbonil gruplarına işaret eder. 1400 cm^{-1} ve 1550 cm^{-1} civarındaki pikler, kitosanın amit gruplarından kaynaklanmaktadır.

'a'dan 'd'ye doğru gittikçe, aşılanan kitosan miktarının arttığı ve hidrojen bağlarının yoğunluğunun arttığı görülmektedir.

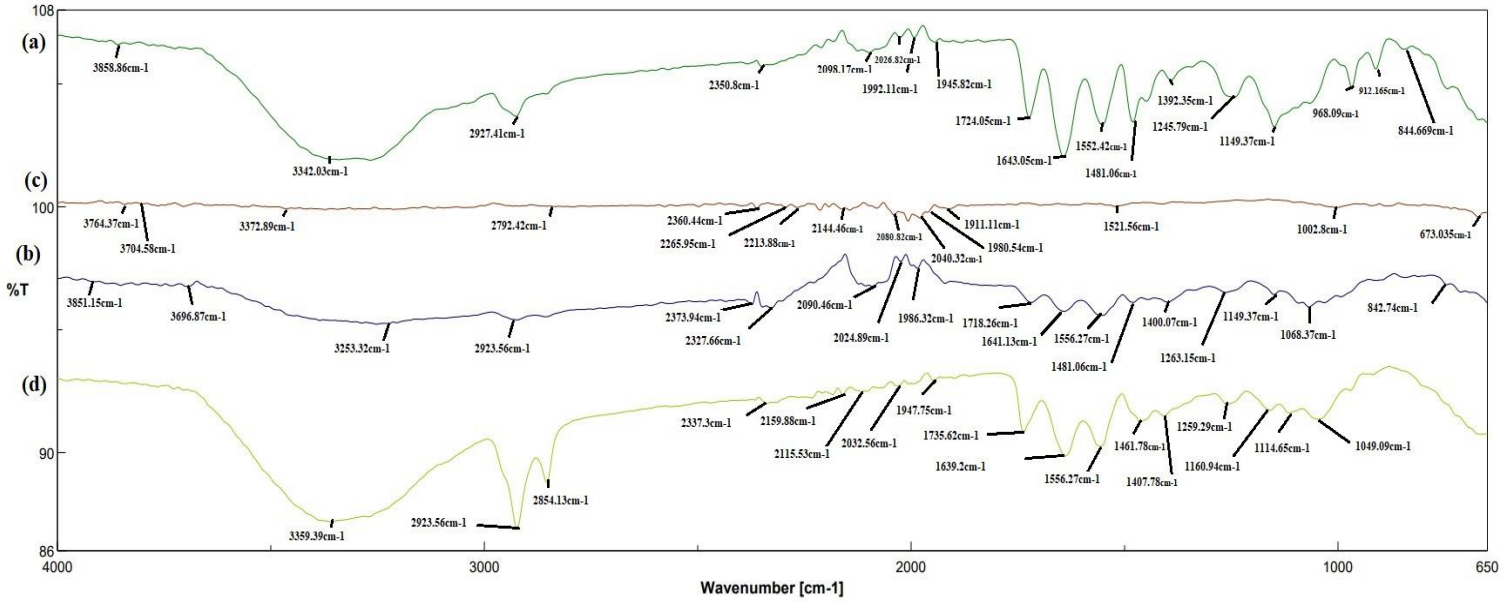
C=O ve N-H pik yoğunluklarında ve konumlarında gözlenen değişiklikler, kimyasal yapının değiştiğini göstermektedir.-.

2947 cm^{-1} ve 2864 cm^{-1} aralığındaki pikler aşılanan oran arttıkça daha belirgin hale gelmiş, C-H streçlerin artan varlığını gösterir.



Şekil 3.17 D (4-9-10) için çakışık FT-IR spektrum (a) aşılama öncesi kopolimer, (b) %1 oranında kitosan aşı kopolimer, (c) %2 oranında kitosan aşı kopolimer ve (d) %3 oranında kitosan aşı kopolimer

Şekil 3.17'de çapraz bağlanarak hazırlanmış kitosanın %1, %2, %3 oranında kopolimere aşılanmış IR spektrumu verilmektedir. 3600-3200 cm-1 aralığındaki O-H gruplarının streç piklerinin şiddetinin artması, oranlar arttıkça daha fazla hidroksil ve amit gruplarının olduğunun göstergesidir. Aşılanan kitosan oranıyla doğru orantılıdır. 2920 - 2850 cm-1 pikleri, aşılanma oranı arttıkça şiddetlenir. Bu durum, kitosanın ve gluteraldehitin metilen ve metil gruplarının oranının arttığını göstermektedir. 1700 cm-1 ve 1600 cm-1 aralığındaki pikler gluteraldehitin artan miktarını yansıtmaktadır. 1550 cm-1civarlarındaki pikler amit gruplarının artışını gösterir. Bu, kitosanın polimer matrise daha fazla tutunduğunu ve çapraz bağların oluştuğunu belirtmektedir.

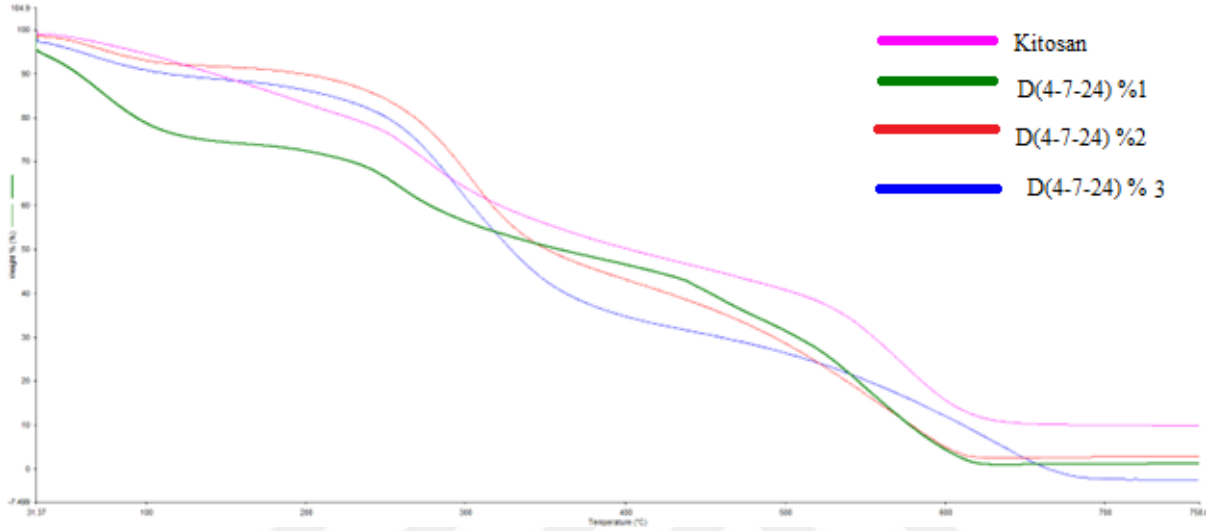


Şekil 3.18 E (5-11-10) için çakışık FT-IR spektrum (a) aşılama öncesi kopolimer, (b) %1 oranında kitosan aşı kopolimer, (c) %2 oranında kitosan aşı kopolimer ve (d) %3 oranında kitosan aşı kopolimer

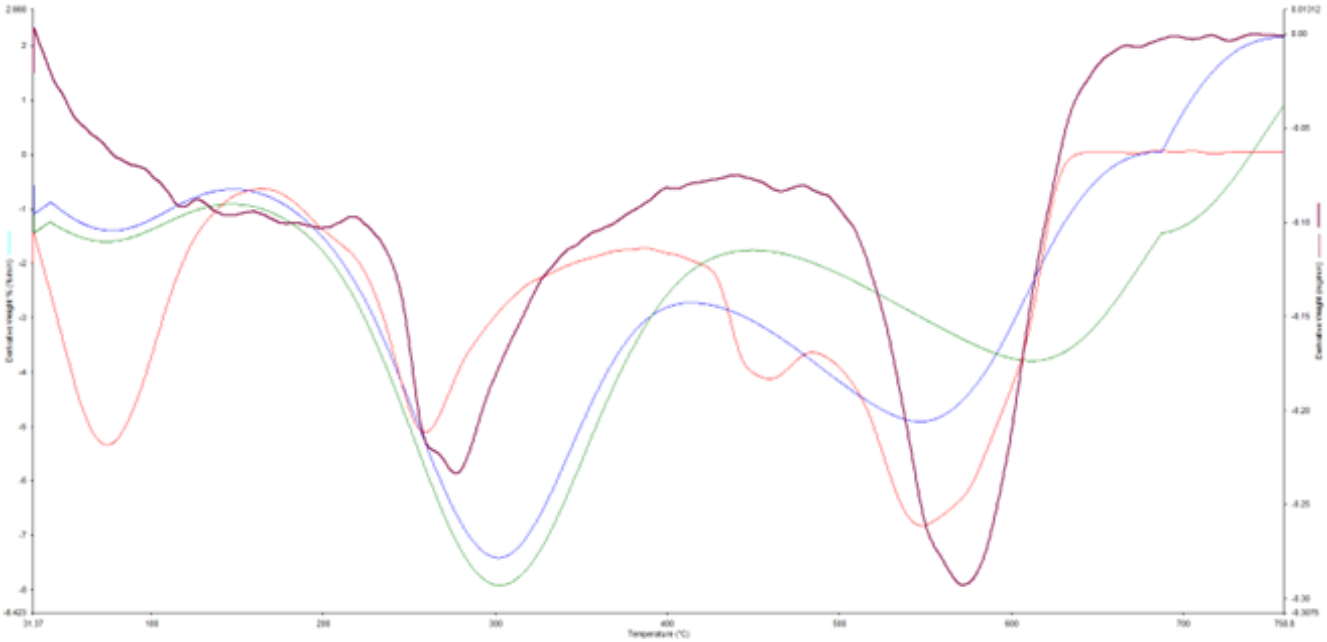
Şekil 3.18'de çapraz bağlanarak hazırlanmış kitosanın %1, %2, %3 oranında kopolimere aşılanmış IR spektrumu verilmektedir. 3600-3200 cm-1 aralığındaki piklerinin artması, kitosan ve gluteraldehitin hidrojen bağlarıyla daha fazla etkileşime girdiğini göstermektedir. Aşılama oranı arttıkça O-H ve N-H daha belirgin hale gelmiştir. 2900 - 2800 cm-1 piklerinde, başlangıçta C-H pikleri daha az belirgindir. Oranlar arttıkça piklerin belirginliği artmaktadır. Buda alifatik zincirlerin varlığının arttığını gösterir. 1700 civarlarındaki piklerin oranların arttıkça artimetik olarak artması, karbonil piklerinin belirginleştiğini ve yapıların artan çapraz bağlarını yansıtmaktadır. 1300-1000 cm-1 arasındaki piklerde ester bağları arttıkça belirgin hale gelmesine neden olmuştur.

3.2.2. Kitosan aşı kopolimerlerin termal karakterizasyonları

Kitosan aşı kopolimerlerin termal kararlılıklarını belirlemek amacıyla hava atmosferinde TGA yapılmıştır. Termogramlar aşağıda yer almaktadır. Termogramların sonuçları tablolarda verilmektedir.



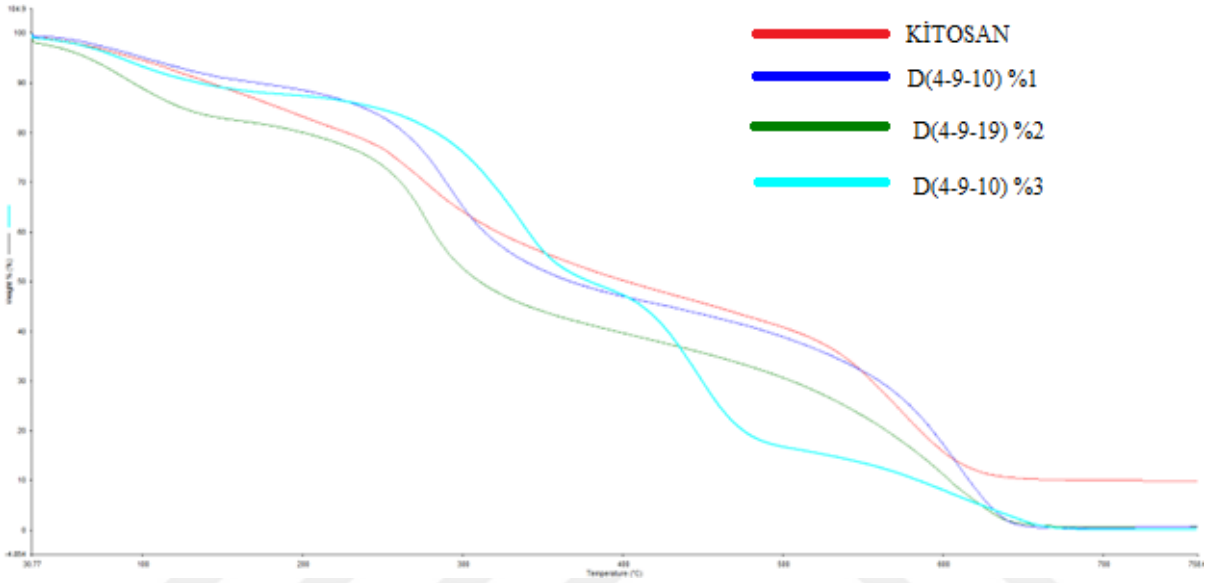
Şekil 3.19 Kitosan ve Kitosan aşı kopolimer D (4-7-24)%1, %2 ve %3, TGA Eğrisi



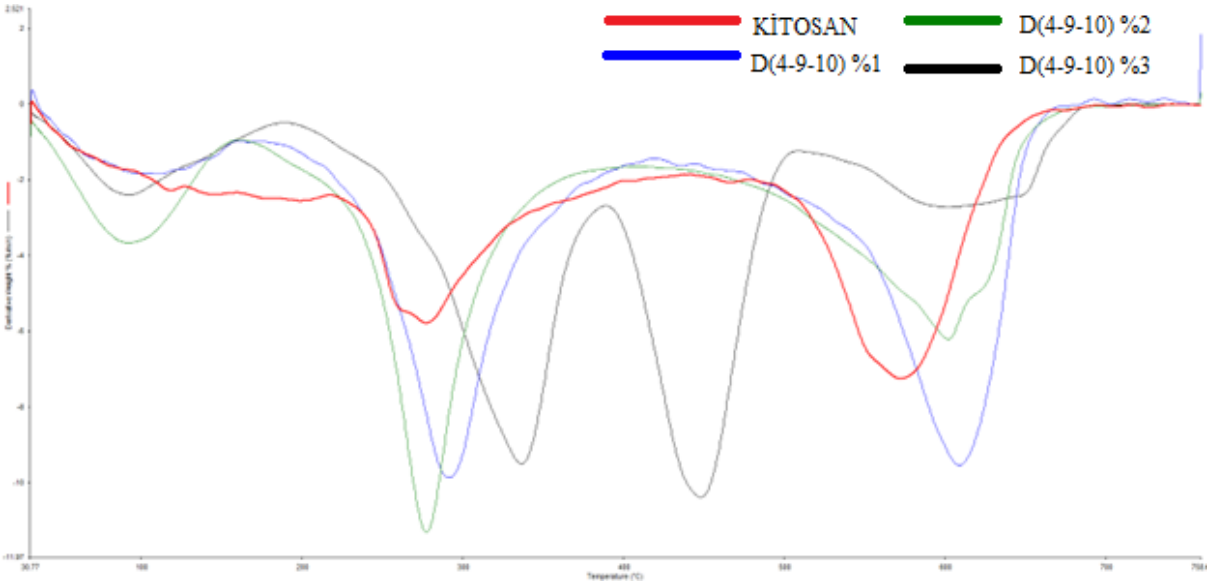
Şekil 3.20 Kitosan ve Kitosan aşı kopolimer D (4-7-24) %1, %2 ve %3, DTG Eğrisi

Tablo 3.1 Kitosan ve Kitosan aşı kopolimer D (4-7-24)%1, %2 ve %3 kopolimerlerin TGA değerleri

ÖRNEK	T%5 (°C)	T%50 (°C)	T1max	T2max	T3max
D (4-7-24) %1	30	349	74	258	547
D (4-7-24) %2	78	346	72	305	570
D (4-7-24) %3	58	325	68	292	637
KİTOSAN	93	397	116	277	573



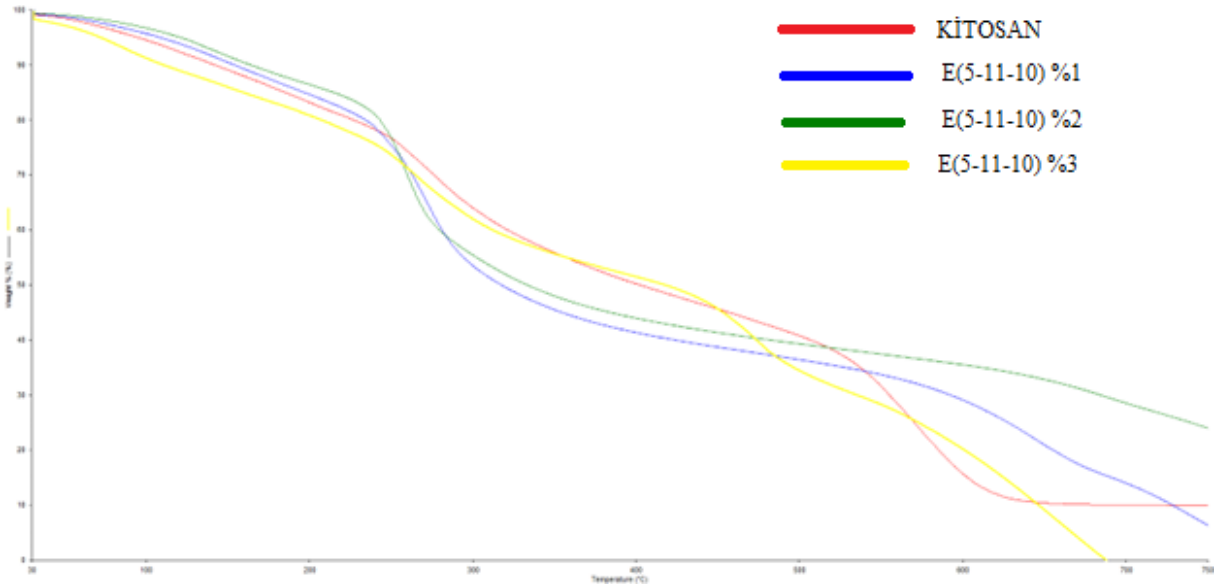
Şekil 3.21 Kitosan ve Kitosan aşı kopolimer D (4-9-10) %1, %2 ve %3, TGA Eğrisi



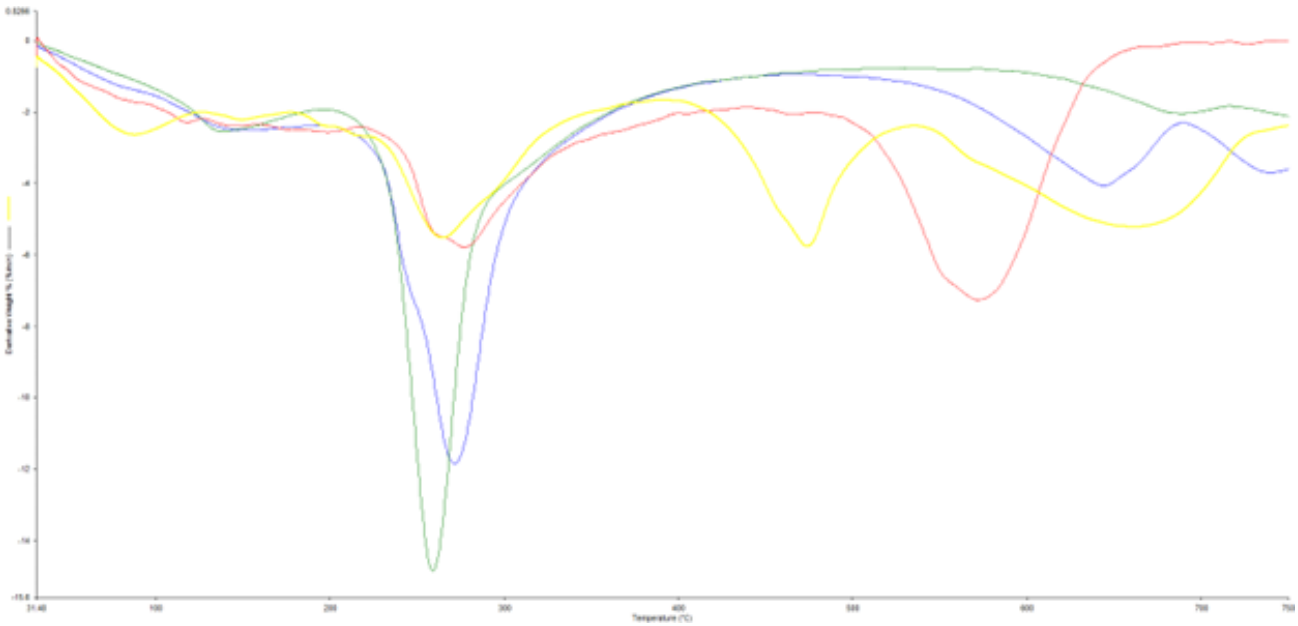
Şekil 3.22 Kitosan ve Kitosan aşı kopolimer D (4-9-10) %1, %2 ve %3, DTG Eğrisi

Tablo 3.2 Kitosan ve Kitosan aşı kopolimer D (4-9-10) %1, %2 ve %3 kopolimerlerin TGA değerleri

ÖRNEK	T%5 (°C)	T%50 (°C)	T1max	T2max	T3max
D (4-9-10) %1	81	412	88	264	472
D (4-9-10) %2	69	308	93	278	604
D (4-9-10) %3	121	451	264	462	587
KİTOSAN	93	397	116	277	573



Şekil 3.23 Kitosan ve Kitosan aşı kopolimer E (5-11-10) %1, %2 ve %3 TGA Eğrisi



Şekil 3.24 Kitosan ve Kitosan aşı kopolimer E (5-11-10) %1, %2 ve %3, DTG Eğrisi

Tablo 3.3 Kitosan ve Kitosan aşı kopolimer E (5-11-10) GMA+APTMAC %2 ve %3 kopolimerlerin TGA değerleri

ÖRNEK	T%5 (°C)	T%50 (°C)	T1max	T2max	T3max
E (5-10-11) %1	117,40	322,91	140,05	271,15	644
E (5-10-11) %2	115	332	134,41	259	686,63
E (5-10-11) %3	70,38	419,83	85,38	263,85	475,46
KİTOSAN	93	397	116	277	573

3.2.3. Jar test uygulamalarının su analiz sonuçları

İçme sularında ve atık sularda kolloid halde maddeler istenmez. Kolloid maddeler (1mμ0.1mμ) çökeltilerek veya filtre edilerek uzaklaştırılmazlar bu nedenle, bu tür kolloidlerin sudan çöktürülme ile uzaklaştırılması için kimyasal maddelere gerek duyulmaktadır. Bu arıtım yönteminde kullanılan kimyasal maddelere koagülant ve flokulant adı verilmektedir. Koagülantlar suya ilave edildiğinde kolloidal taneciklerin stabilitelerini değişik şekillerde bozarlar ve bir araya gelerek büyümelerini kolaylaştırırlar. Bu şekilde bir araya gelen taneciklerin boyutları büyür ve daha kolay çökelebilir bir yapı kazanır. Flokülasyon, suya su içerisinde stabiliteleri bozulmuş olan taneciklerin bir araya gelerek flok adı verilen daha büyük yapılara dönüştürülmesi için birbirleriyle temas ettirilme kısmıdır. Bu işlem suyun yavaş karıştırması ile gerçekleştirilir ve flokülasyon olarak adlandırılır.

3.2.3.1.Kopolimerlerin jar test uygulaması

Tablo 3.4 Kopolimerlerin su analiz sonuçları

PARAMETRE	BİRİM	HAM SU	C(3-6-10) MMA	D(4-7-24) GMA	D(4-9-10) GMA	E(5-11-10) GMA+APTMAC
AKM	**ppm**	1470	518	256	274	390
KOİ	**ppm**	11400	3634	1997	2021	2456
Bulanıklık	**NTU**	3860	670	356	285	585
Renk	**Pt/Co**	38	34	32	33	34

3.2.3.2.Kitosan aşı koplimerlerin jar test uygulamaları

Tablo 3.5 D (4-7-24) kitosan aşı kopolimerinin yüzdelerinin flokulasyon sonrası analiz sonuçları

PARAMETRE	BİRİM	HAM SU	D(4-7-24)GMA %1	D(4-7-24)GMA %2	D(4-7-24)GMA %3
AKM	**ppm**	1470	154	82	66
KOİ	**ppm**	11400	1145	1114	1107
Bulanıklık/Turbidite	**NTU**	3860	258	150	148
Renk	**Pt/Co**	38	28	26	5

Tablo 3.6 D (4-9-10) kitosan aşı kopolimerinin yüzdelerinin flokulasyon sonrası analiz sonuçları

PARAMETRE	BİRİM	HAM SU	D (4-9-10) GMA %1	D (4-9-10) GMA %2	D (4-9-10) GMA %3
AKM	**ppm**	1470	128	94	92
KOİ	**ppm**	11400	1122	1119	1108
Bulanıklık/Türbidite	**NTU**	3860	236	216	198
Renk	**Pt/Co**	38	22	16	11

Tablo 3.7 E (5-11-10) kitosan aşı kopolimerinin yüzdelerinin flokulasyon sonrası analiz sonuçları

PARAMETRE	BİRİM	HAM SU	E(5-11-10) GMA+APTMAC %1	E(5-11-10) GMA+APTMAC %2	E(5-11-10) GMA+APTMAC %3
AKM	**ppm**	1470	234	212	112
KOİ	**ppm**	11400	1127	1125	1107
Bulanıklık/Türbidite	**NTU**	3860	338	300	200
Renk	**Pt/Co**	38	40	14	10

Yukarıdaki tablolarda, atık suyun henüz aşılanmamış kopolimerler ve kitosan aşılı kopolimer ile şartlandırılmış olan analiz sonuçları görülmektedir. Kopolimerler, tablo incelendiğinde aşılanmış kopolimerlere oranla daha düşük bir arıtma performansı göstermiştir. Bütün değerlere kıyasla en düşük ve iyileştirilmiş parametreleri gösteren kopolimer D (4-7-24) kopolimeri olmuştur.

Kitosan aşı kopolimerlerin tablosu genel olarak incelendiğinde ise; atık suda en az mertebede olması istenen bütün parametrelerin aşılanmış kitosan oranı arttıkça Askıda Katı Madde (AKM), Renk, Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Turbidite (Bulanıklık) değerleri oldukça düşmektedir. Kullanılan su Süt ve Süt ürünlerinin bir atık suyudur. Türkiye Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğine göre, atıksu arıtma tesislerinden çıkan arıtılmış suyun AKM değeri

genellikle 30-50 mg/L'yi, Bulanıklık için spesifik limitler verilmemekle birlikte, arıtılmış suyun bulanıklığının düşük olması istenir, KOİ değeri 100-250 mg/L'yi, Renk genellikle atık su yönetmeliklerinde doğrudan bir kriter olarak yer almaz, ancak suyun görünüşü ve deşarj edilen ortam üzerindeki etkisi önemlidir. Aşılamalar ile elde edilen değerler bu hedeflerin üzerindedir fakat yine de büyük oranda bir arıtma gözlemlenmektedir.

4. SONUÇ

Bu çalışmada sentetik flokulantlar yerine doğal biyoflokulantların sentezi ve kullanılabilirliği incelenmiştir. Böylece petrokimya kaynaklı sentetik polimerlerin çevreye olan zararlı ve toksik etkileri doğal polimerlerin kullanılmasıyla azaltılmaya çalışılmıştır.
Bu çalışmada doğal polimer olarak seçilen kitosanın, moleküler ağırlığı ve kısa raf ömrü nedeniyle çözünürlüğünün düşük olması özelliğini gidermek amacıyla kopolimerler ile modifikasyonu gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın birinci kısmında radikal polimerleşme ile hazırlanan GMA-MMA-APTMAC ve GMA-APTAC kopolimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Kopolimer sentezinin yapısal tayini FTIR, 1H-NMR ve XRF metotları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1600-1700 cm^{-1} ve 1500-1600 cm^{-1} arasındaki APTAC'nin amit gruplarına ait pikler reaksiyonların başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir. NMR spektrumunda 2,5-3,5 ppm'deki epoksi grubuna ait NMR protonları ve 3,5-3,7 ppm'deki metoksi grubuna ait karakteristik NMR protonları gözlemlenmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmı gluteraldehitin kitosan ile çapraz bağlanmasını içermektedir. Gluteraldehitin kitosanın zincirlerindeki amin gruplarına bağlanmasıyla oluşan çapraz bağlar hidrojel yapısını oluşturmuştur.

Çalışmanın bir diğer kısmında ise elde edilen kitosan hidrojel ile kopolimerlerin aşılanması hedeflenmiştir. Yüksek sıcaklıkta kürlenerek jelin termal özelliklerini arttırılması amaçlanmıştır. Oluşan membran yapının performansı FT-IR, TGA ve Jar Test analizleri ile test edilmiştir.

Karşılaştırmalı FT-IR spektrumlarında aşılanma oranının artmasıyla birlikte şiddeti artan ve belirginleşen karbonil pikleri aşılanmış yapıların artan çapraz bağlarını gösterir. Aynı oranda amid grubunun artışı kopolimer ve kitosanın birbirine başarılı modifikasyonunu göstermektedir. TGA spektrumunda iki adet kopolimerde aşılama oranı arttıkça bozunmanın daha geç olmasıyla birlikte termal kararlılığının arttırıldığı gözlemlenmiştir.

Son olarak Jar Test analiz sonuçlarında ise, tezin amacını destekleyecek şekilde, kopolimerlerin ve modifiye edilmiş kopolimerlerin karşılaştırılmasıyla AKM, Renk, KOİ, Türbidite sonuçlarının kitosan ile modifiye edilmiş kopolimerler ile daha düşük sonuçlar verdiği görülmüş ve su arıtma performansının arttığı gözlemlenmiştir.

KAYNAKÇA

[1] Öğmen, G., (2008). Kitosan ve İkili Polimer Karışımlarının Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı

[2] Saçak, M., 2002. Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara,

[3] Baysal, B., Polimer Kimyası, ODTÜ Yayınları, 1994.

[4]Narsingh, U., (2017) Block and graft copolymers as flocculants for wastewater treatment by PhD in Polymer Science, Stellenbosch University, Department of Chemistry and Polymer Science Faculty of Science

[5] Moustafa, M. Zeitoun, El-Sayed, E. Mehana (2014) Impact of Water Pollution with Heavy Metals on Fish Health: Overview and Updates, Global Veterinaria 12 (2): 219-231, DOI: 10.5829/idosi.gv.2014.12.02.82219

[6] Sakib, M.N., Mallik A.K, Rahman, M.M., (2021) Update on chitosan-based electrospun nanofibers for wastewater treatment: A review, Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, University of Dhaka, Faculty of Science and Technology, Dhaka 1000, Bangladesh, Carbohydrate Polymer Technologies and Applications 2 (2021) 100064, https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100064

[7] Bratby, J., 2006. Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment, 2nd ed. IWA Publishing, London.

[8] Lee C.S., Robinsonb, J. A., Chong, F.,M., (2014) A Review on application of flocculants in wastewater treatment,∗ a Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Nottingham Malaysia Campus, 43500 Semenyih, Selangor, Malaysia b Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Nottingham, Nottingham NG7 2RD, UK, http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.010 0957-5820/©

[9] Radoiu, M.T., Martin, D.I., Calinescu, I., Iovu, H., 2004. Preparation of polyelectrolytes for wastewater treatment. J. Hazard. Mater. 106, 27–37.

[10] Uzunsakal, S. (2012). Synthesis, Characterization and Adsorption Kinetic Studies of Nanocomposite Decolorant Resins. M.Sc. Thesis, Istanbul Technical University, Graduate School of Science Engineering and Technology, Department of Polymer Science and Technology.

[11] Guibal, E., Roussy, J., 2007. Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer (chitosan). Laboratoire Ge´nie de l'Environnement Industriel, 6 avenue de Clavie`res, F-30319 ALES Cedex, France, doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2006.08.008 Funct. Polym. 67, 33–42.

[12] Bolto, B., Gregory, J., 2007. Organic polyelectrolytes in water treatment. Water Res. 41, 2301–2324. Department of Civil and Environmental Engineering, University College London, Gower Street, London, doi:10.1016/j.watres.2007.03.012

[13] Brostow, W., Lobland, H.E.H., Sagar Pal Singh, R.P., 2009. Polymeric flocculants for wastewater and industrial effluent treatment. J. Mater. Educ. 31, 157–166,

[14] Bharti, S., Mishra, S., Sen, G., 2013. Ceric ion initiated synthesis of polyacrylamide grafted oatmeal: its application as flocculant for wastewater treatment. Carbohydr. Polym. 93, 528–536. Volume 93, Issue 2, Pages 528-536, ISSN 0144-8617, https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.11.072.

[15] V. Vajihinejad, Dr. S. P. Gumfekar, B. Bazoubandi, Z. Rostami N., Prof. J. B. P. Soares, Water Soluble Polymer Flocculants: Synthesis, Characterization, and Performance Assessment, Department of Chemical and Materials Engineering, University of Alberta, Canada. https://doi.org/10.1002/mame.201800526. DOI: 10.1002/mame.201800526

[16] Chong, M. (2012). Direct flocculation process for wastewater treatment. In: Sharma, S.K., Sanghi, R. (Eds.), Advances in Water Treatment and Pollution Prevention. Springer, Netherlands, pp. 201–230.

[17]Kumar, D., Gihar, S., Shrivash, M.K., Kumar, P., Kundu, P.P. (2020). A review on the synthesis of graft copolymers of chitosan and their potential applications. Department of Applied Chemistry, M J P Rohilkhand University, India, International Journal of Biological Macromolecules, 156, 153-174. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.060. Department of Applied Chemistry, M J P Rohilkhand University, Bareilly 243006, UP, India

[18] Gadkari, R., Ali, W., Das, A., Alagirusamy, R. (2017). Scope of Electrospun Chitosan Nanofibrous Web for its Potential Application in Water Filtration. In: Ahmed, S., Ikram, S. (Eds.), Alagirusamy Department of Textile Technology, Indian Institute of Technology, New Delhi, India, Chitosan. Scrivener Publishing LLC, pp. 431-451.