

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İÇME SUYU ARITMA PROSESLERİNDE KULLANILAN
POLİELEKTROLİT KAYNAKLI OLUŞAN
AKRİLAMİDİN ARITMA YÖNTEMLERİ KULLANARAK
GİDERİLMESİ

İSMAİL SUNAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2023

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İÇME SUYU ARITMA PROSESLERİNDE
KULLANILAN POLİELEKTROLİT
KAYNAKLI OLUŞAN AKRİLAMİDİN
ARITMA YÖNTEMLERİ
KULLANARAK GİDERİLMESİ

İSMAİL SUNAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. ERHAN DEMİRBAŞ

GEBZE
2023

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**REMOVAL OF ACRYLAMIDE USED FROM
POLYELECTROLYTE USED IN DRINKING
WATER TREATMENT PROCESSES USING
TREATMENT METHODS**

İSMAİL SUNAR
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMİSTRY

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. ERHAN DEMİRBAŞ

GEBZE
2023

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU
----------------------------------	--------------------------------------

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 08/06/2023 tarih ve 2023/32 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 12/06/2023 tarihinde tez savunma sınavı yapılan İSMAİL SUNAR'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Erhan DEMİRBAŞ

ÜYE

: Prof. Dr. Mehmet Salim ÖNCEL

ÜYE

: Prof. Dr. Seyfullah MADAKBAŞ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Dünya genelinde artan nüfusa bağlı olarak her geçen gün doğal kaynakların sayısı önemli ölçüde azalmaktadır. Bu kaynakların en başında insan, bitki ve benzeri canlı türlerinin yaşamsal faaliyetlerini devam ettirebilmeleri için çeşitli su kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Çevresel etmenler nedeniyle doğal su kaynaklarında meydana gelen organik ve inorganik kirlilikler içme sularının kalitesini ve insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. İçme suyu kaynaklarında fiziksel ve kimyasal etkileşimler sonucu meydana gelen bu yapıların, içme sularından uzaklaştırılması veya zararsız formlara dönüştürülmesi için günümüzde çeşitli kimyasallara ihtiyaç duyulmaktadır. İçme ve atık su proseslerinde arıtma kimyasallarından biri olan polielektrolitler koagülasyon veya flokülasyon basamağı sırasında flokülant olarak adlandırılan organik veya inorganik yapıya sahip kimyasallardır. Polielektrolitler, içme ve atıksu arıtım işlemi sırasında sularda bulunan kolloidal ve askıda katı maddelerin yük nötralizasyonunu sağlayarak daha büyük floklar meydana getirebilmeleri veya arıtım prosesi sonucu oluşan çamur yapıların susuzlaştırma işleminde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu çalışmada içme sularında arıtım aşamalarından biri olan koagülasyon ve flokülasyon işlemi esas alınarak ham sular üzerinde çeşitli flokülant dozlama işlemleri yapılmıştır. İşlem sonrası oluşabilecek akrilamid monomer kalıntıları Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (LC-MSMS) ile belirlenmiştir. Arıtma işlemi sırasında su matrislerindeki akrilamid giderim yüzdeleri hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Poliakrilamid (PAC), Sıvı Kromatografi-Kütle Dedektörü (LC-MSMS), Poliakrilik Asit (PAA), Polielektrolit (PEC), Akrilamid (AC).

SUMMARY

Due to the increasing population around the world, there is a serious decrease in natural resources. At the beginning of these resources, various water resources are needed in order to sustain human, plant and similar living activities. The negative effects of organic and inorganic foods that occur in natural water resources due to environmental factors, change in drinking water quality and human effects. Today, this movement, which occurs as a result of physical and chemical interactions in drinking water resources, needs various chemicals to be removed from water or converted into harmless forms. Polyelectrolytes, one of the treatment chemicals in drinking and waste water processes, are chemicals with organic and inorganic structure as flocculants during the coagulation or flocculation step. Polyelectrolytes are used in the dewatering of the sludge structures formed as a result of the treatment process, to create larger flocs by providing charge neutralization in colloidal, suspended solid devices in the water during the drinking water and wastewater treatment process. The coagulation and flocculation processes are one of the treatment activities in the drinking water which is mainly based on performing various flocculant dosing processes on raw water. Amount of acrylamide monomer residue in the drinking water is determined by LC-MSMS. The acrylamide removal efficiencies in the water matrices are calculated during the treatment process.

Key Words: Polyacrylamide (PAC), Liquid Chromatography-Mass Spectrometry (LC-MSMS), Polyacrylic Acid (PAA), Polyelectrolyte (PEC), Acrylamide (AC).

TEŞEKKÜR

Başta, yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan danışmanım Prof. Dr. Erhan DEMİRBAŞ'a,

Bütün çalışmam boyunca yanımda olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli arkadaşım MAHMUT KOPAN'a,

göstermiş olduğu desteklerinden dolayı annem Fatma SUNAR'a ve sevgili eşim Özde SEYMEN SUNAR'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmaların gerçekleşmesinde maddi imkan sağlayan BAP (2021-A-101-03) projesi için Gebze Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimine katkılarından dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	3
2. LİTERATÜR	5
2.1. Polielektrolitler	5
2.2. Polielektrolit Yapıları	6
2.2.1. Merdiven Şeklinde Yapılar	7
2.2.2. Karmaşık Yapılar	7
2.3. Polielektrolit Yapılarının Oluşum Mekanizmaları	8
2.3.1. Birincil Kompleks Oluşumu	8
2.3.2. İkincil Kompleks Oluşumu	8
2.3.3. Komplekslerin Bir Araya Toplanması ve Topaklaşma	8
2.4. Polielektrolit Türleri ve Kullanım Alanları	10
2.4.1. Katyonik Polielektrolitler	10
2.4.1.1. Polidialilmetil Amonyum Klorür (PDADMAC)	10
2.4.1.2. Katyonik Poliakrilamid (CPAMS)	11
2.4.1.3. Kitosan	12
2.4.1.4. Poliamin	13
2.4.2. Anyonik Polielektrolitler	13
2.4.2.1. Poliakrilik Asit (PAA)	14
2.4.2.2. Anyonik Poliakrilamid (APAM)	14
2.4.2.3. Polistiren Sülfonat (PSS)	15
2.4.2.4. Metakrilik Asit (PMMA)	15
2.4.3. Non-İyonik Polielektrolitler	16

2.4.3.1. Polietilenoksit (PO)	17
2.4.3.2. Tannik Asit	17
2.4.3.3. Guar Zamkı	18
2.5. Polielektrolitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	18
2.5.1. Polielektrolit Yapı Özellikleri	19
2.5.1.1. Molekül Ağırlığı	19
2.5.1.2. Yük Yoğunluğu	19
2.5.1.3. Yük Stokiyometrisi	20
2.5.2. Polielektrolitlerin Ortam Özellikleri	20
2.5.2.1. pH	20
2.5.2.2. Polielektrolit Konsantrasyonu	20
2.5.2.3. Tuz Konsantrasyonu	21
2.5.2.4. İyonik Kuvvet	21
2.6. Polielektrolit Uygulama Alanları	21
2.7. Akrilamid	22
2.7.1. Akrilamid Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	23
2.7.2. Akrilamid Yapı Formları	24
2.7.3. Akrilamid ve Poliakrilamid Sentez Reaksiyonları	26
2.7.3.1. Non-İyonik Poliakrilamid Sentezi	26
2.7.3.2. Anyonik Poliakrilamid Sentezi	27
2.7.3.3. Katyonik Poliakrilamid Sentezi	28
2.7.4. Dünyada Poliakrilamid Üretimi ve Kullanım Alanları	28
2.7.5. Akrilamid Oluşum Mekanizmaları	31
2.7.5.1. Gıdalarda Akrilamid Oluşumu (Maillard Reaksiyonu)	31
2.7.5.2. Yüzey ve İçme Sularında Akrilamid Oluşumu	33
2.7.6. Akrilamid Degredasyonu	36
2.8. Akrilamid Gideriminde Kullanılan Prosesler	39
2.8.1. Havalandırma	40
2.8.2. Flokülasyon-Koagülasyon (Durultma)	40
2.8.2.1 Koagülasyon ve Flokülasyon Mekanizması	41
2.8.2.1.1. Çift-Katmanlı Sıkıştırma	41
2.8.2.1.2. Adsorpsiyon/ Yük Nötralizasyonu	42
2.8.2.1.3. Tanecikler Arası Köprü Oluşumu	42

2.8.2.1.4. Ağ Şeklinde İç İç Geçme	42
2.8.3. Çöktürme	45
2.8.4. Filtrasyon	45
2.8.5. Dezenfeksiyon	45
3. MATERYAL VE METOT	47
3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	47
3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Laboratuvar Ekipmanları ve Cihazları	47
3.3. Deneysel Çalışmalarda Hazırlanan Kimyasal Çözeltiler	48
3.3.1. Akrlamid Çözeltisi	48
3.3.2. Anyonik ve Katyonik Polimer Çözeltileri	49
3.3.2.1. CK FLOC 6335 Anyonik Polielektrolit Çözeltisi	49
3.3.2.2. CK FLOC 7435 Katyonik Polielektrolit Çözeltisi	49
3.3.2.3. Lbfloc CF 256 L Katyonik Polielektrolit Çözeltisi	49
3.3.2.4. SNF 1858 U Anyonik Polielektrolit Çözeltisi	50
3.3.2.5. FLOPAM 4190 PWG Katyonik Polielektrolit Çözeltisi	50
3.3.3. Hidrojen Peroksit Çözeltisi (H_2O_2)	50
3.3.4. Potasyum Permanganat Çözeltisi ($KMnO_4$)	50
3.3.5. Sodyum Hipoklorit Çözeltisi ($NaClO$)	51
3.3.6. Sodyum Hidroksit Çözeltisi ($NaOH$)	51
3.3.7. Sülfürik Asit Çözeltisi (H_2SO_4)	51
3.4. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Analiz Metotları	51
3.4.1. Jar Testi	51
3.4.2. Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometresi	54
3.4.3. Endüktif Eşleşmiş Plazma- Kütle Spektrometresi	57
3.4.4. İyon Kromatografi	59
3.4.5. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi	62
3.4.6. Sodyum Hipoklorit ($NaClO$) ile Oksidasyon	62
3.4.7. Potasyum Permanganat ($KMnO_4$) ile Oksidasyon	63
3.4.8. Hidrojen Peroksit (H_2O_2) ile Oksidasyon	64
3.4.9. Ultrases Prosesi ve Giderim İşlemi	65
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	67

4.1. Koagölasyon ve Flokölasyon ile Akrilamid Miktarının Belirlenmesi	67
4.2. Koagölasyon ve Flokölasyon sonrası Çözeltideki Akrilamid Kon- santrasyonlarının Gideriminde Sodyum Hipoklorit (NaClO) Etkisi	70
4.3. Koagölasyon ve Flokölasyon sonrası Çözeltideki Akrilamid Kon- santrasyonlarının Gideriminde Potasyum Permanganat (KMnO ₄) Etkisi	80
4.4. Koagölasyon ve Flokölasyon sonrası Çözeltideki Akrilamid Kon- santrasyonlarının Gideriminde Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂) Etkisi	90
4.5. Koagölasyon ve Flokölasyon sonrası Çözeltideki Akrilamid Kon- santrasyonlarının Gideriminde Ultrases- NaClO, KMnO ₄ ve H ₂ O ₂ Etkisi	99
5. SONUÇLAR	103
KAYNAKLAR	106
ÖZGEÇMİŞ	115
EKLER	116

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
μm	: Mikrometre
μS	: Elektriksel İletkenlik
Al	: Alüminyum
$\text{Al}(\text{OH})_3$	: Alüminyum Hidroksit
BaO_2	: Baryum Peroksit
CaClO	: Kalsiyum Hipoklorit
Cl_2	: Klor Gazı
CO_2	: Karbon Dioksit
Da	: Atomik Kütle Birimi
Fe	: Demir
H_2O_2	: Hidrojen Peroksit
H_2S	: Hidrojen Sülfid
H_2SO_4	: Sülfürik Asit
He	: Helyum
HOCl	: Hipoklorik Asit
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	: Potasyum Persülfat
KHz	: Frekans Birimi
KMnO_4	: Potasyum Permanganat
KOH	: Potasyum Hidroksit
Mn	: Mangan
MnO	: Mangan Oksit
NaHSO_4	: Sodyum Hidrojen Sülfat
NaOCl	: Sodyum Hipoklorit
NaOH	: Sodyum Hidroksit
NH_3	: Amonyak
APAM	: Anyonik Poliakrilamid
CHT	: Kitosan

CM	: Karboksimetil
CPAM	: Katyonik Poliakrilamid
DAC	: Akriloksietiltrimetil Amonyum Klorür
DMC	: Metakriloksietiltrimetil Amonyum Klorür
EDTA	: Etilen Diamin Tetraasetik Asit
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
FIR	: Uzak Kızılötesi Bölgesi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
IARC	: Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
IC	: İyon Kromatografi
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma- Kütle Spektrometresi
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
LC-MSMS	: Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometresi
MIR	: Orta Kızılötesi Bölgesi
NIR	: Yakın Kızılötesi Bölgesi
NOM	: Doğal Organik Madde
PAA	: Poliakrilik Asit
PAM	: Poliakrilamid
PDADMAC	: Polidialildimetil-Amonyum
PEC	: Polielektrolit
PEI	: Polietilenimin
pKa	: Asitlik Kuvveti
PMAA	: Polimetakrilik Asit
PO	: Polietilen Oksit
Ppm	: Toplam Madde Miktarının Milyonda 1 birimlik kısmı
Ppb	: Toplam Madde Miktarının Milyarda 1 birimlik kısmı
Ppt	: Toplam Madde Miktarının Trilyonda 1 birimlik kısmı
PSS	: Polistiren Sülfonat
Rpm	: Dakikadaki Dönüş-Devir Sayısı
SAP	: Süper Adsorban Polimer
US	: Ultrasonik
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Dünyadaki su kaynaklarının dağılımı	2
1.2: Ülkeler arası yer alan su kaynaklarının m ³ cinsinden değeri	2
2.1: Polianyon ve polikasyonlar arasında meydana gelen kompleksler	5
2.2: Polielektrolit kompleks oluşumunun şematik gösterimi	9
2.3: Katyonik polielektrolit yapıları	10
2.4: PDADMAC sentez reaksiyonu	11
2.5: Katyonik poliakrilamid sentez reaksiyonu	12
2.6: Poliamin polikondenzasyon reaksiyonu	13
2.7: Anyonik polielektrolit türleri	14
2.8: Anyonik poliakrilamid sentezi	15
2.9: İyonik olmayan doğal ve sentetik polielektrolit türleri	16
2.10: Polietilen oksit metal katalizör varlığında polimerleşme reaksiyonu	17
2.11: Polielektrolit Yapı ve Ortam Özellikleri	19
2.12: Akrilamid molekül yapısı ve üç boyutlu gösterimi	23
2.13: Akrilamid yapı formları	25
2.14: Akrilamid sentezi	26
2.15: İyonik olmayan poliakrilamid sentez reaksiyonu	26
2.16: Anyonik poliakrilamid sentezi	27
2.17: Katyonik poliakrilamid reaksiyon mekanizması	28
2.18: Poliakrilamid market değerinin yıllara göre değişimi	29
2.19: Ülkelere göre poliakrilamid türevlerinin üretim yüzdeleri	30
2.20: Poliakrilamid türevli polielektrolitlerin kullanım alanları	31
2.21: Maillard reaksiyonu sonucu oluşan akrilamid ürünü	32
2.22: Gıdalarda akrilamid oluşum mekanizması	33
2.23: Koagülasyon ve Flokülasyon proses aşamaları	43
2.24: İçme Sularında konvansiyonel arıtma proses aşamaları	46
3.1: İçme suyu numuneleri ile gerçekleştirilen Jar Testi ve düzeneği	53
3.2: Jar testi yavaş karıştırma işlemi sonrası ham su matriksleri	53
3.3: Akrilamid parametresine ait kalibrasyon eğrisi	56

3.4:	Akrilamid MRM mod ile molekül iyon pikleri	56
3.5:	ICP-MS Alüminyum parametresi kalibrasyon eğrisi	58
3.6:	ICP-MS Demir parametresi kalibrasyon eğrisi	58
3.7:	ICP-MS Mangan parametresi kalibrasyon eğrisi	59
3.8:	Klorür kalibrasyon eğrisi	60
3.9:	Florür kalibrasyon eğrisi	61
3.10:	Sülfat kalibrasyon eğrisi	61
3.11:	Sodyum hipoklorit reaksiyon mekanizması	62
3.12:	Hidroksil serbest radikal oluşumu	64
4.1:	1 ppm flokülan dojlazlama sonrası monomer akrilamid oluşumu	67
4.2:	5 ppm flokülan dojlazlama sonrası monomer akrilamid oluşumu	68
4.3:	10 ppm flokülan dojlazlama sonrası monomer akrilamid oluşumu	68
4.4:	Akrilamid çözeltisine ait FTIR spektrumu	69
4.5:	Jar testi sırasında kullanılan anyonik ve katyonik polimerlerin FTIR spektrumları	70
4.6:	1 ppm flokülan dojlazlama ile 1-5 ppm NaCIO ile oksidasyon çalışmaları	71
4.7:	1 ppm NaCIO oksidasyonu sonucu akrilamid konsantrasyonlarındaki değişimler	72
4.8:	2 ppm NaCIO oksidasyonu sonucu akrilamid konsantrasyonlarındaki değişimler	72
4.9:	5 ppm NaCIO oksidasyonu sonucu akrilamid konsantrasyonlarındaki değişimler	73
4.10:	5 ppm flokülan dojlazlama ile 1-5 ppm NaCIO'ün zamana karşı akrilamid giderimi	73
4.11:	5 ppm flokülan dojlazlama ile 1 ppm (NaCIO) akrilamid oksidasyonu	74
4.12:	5 ppm flokülan dojlazlama ile 2 ppm (NaCIO) akrilamid oksidasyonu	74
4.13:	5 ppm flokülan dojlazlama ile 5 ppm (NaCIO) akrilamid oksidasyonu	75
4.14:	10 ppm flokülan dojlazlama ve 1-5 ppm NaCIO ile oksidasyonu	76

4.15:	10 ppm flokölant dojlazlama ile 1 ppm NaClO oksidasyonu sonucu akrilamid konsantrasyonları değışimleri	76
4.16:	10 ppm flokölant dojlazlama ile 2 ppm NaClO oksidasyonu sonucu akrilamid konsantrasyonları değışimleri	77
4.17:	10 ppm flokölant dojlazlama ile 5 ppm NaClO oksidasyonu sonucu akrilamid konsantrasyonları değışimleri	77
4.18:	NaClO oksidasyonunun pH ve temas süreleri üzerine etkisi	78
4.19:	Ham su matrigsine ait anyon analiz sonuçları	78
4.20:	1 ppm NaClO oksidasyonu sonrası sudaki klor konsantrasyonu	79
4.21:	2 ppm NaClO oksidasyonu sonrası sudaki klor konsantrasyonu	79
4.22:	5 ppm NaClO oksidasyonu sonrası sudaki klor konsantrasyonu	80
4.23:	1 ppm flokölant dojlazlama ile oluşan akrilamid miktarlarının 0,1-0,5 ppm KMnO ₄ ile oksidasyonu	81
4.24:	1 ppm flokölant dojlazlama ve 0,1 ppm KMnO ₄ oksidasyonu sonucu akrilamid konsantrasyonlarındaki değışimler	81
4.25:	1 ppm flokölant dojlazlama ve 0,5 ppm KMnO ₄ oksidasyonu sonucu akrilamid konsantrasyonlarındaki değışimler	82
4.26:	5 ppm flokölant dojlazlama ile oluşan akrilamid miktarlarının 0,1-0,5 ppm KMnO ₄ ile oksidasyonu	82
4.27:	5 ppm flokölant dojlazlama ve 0,1 ppm KMnO ₄ oksidasyonu sonucu akrilamid konsantrasyonlarındaki değışimler	83
4.28:	5 ppm flokölant dojlazlama ile 0,5 ppm KMnO ₄ oksidasyonu sonucu akrilamid konsantrasyonlarındaki değışimler	83
4.29:	10 ppm flokölant dojlazlama ile oluşan akrilamid miktarlarının 0,1-0,5 ppm KMnO ₄ oksidasyonu	84
4.30:	10 ppm flokölant dojlazlama ile 0,1 ppm KMnO ₄ oksidasyonu sonucu akrilamid konsantrasyonlarındaki değışimler	84
4.31:	10 ppm flokölant dojlazlama ile 0,5 ppm KMnO ₄ oksidasyonu sonucu akrilamid konsantrasyonlarındaki değışimler	85
4.32:	Ham suya ait ağır metal konsantrasyonları	86
4.33:	0,1 ppm KMnO ₄ oksidasyon sonrası ağır metal konsantrasyonlarındaki değışimler	86

4.34:	0,5 ppm KMnO_4 oksidasyon sonrası ağır metal konsantrasyonlarındaki değişimler	87
4.35:	0,1 ppm KMnO_4 ile temas sürelerine bağlı olarak akrilamid konsantrasyonlarındaki değişimler	88
4.36:	0,5 ppm KMnO_4 ile temas sürelerine bağlı olarak akrilamid konsantrasyonlarının yüzdesel giderimi	88
4.37:	0,1 ppm KMnO_4 ile üç farklı pH değerlerinde yapılan oksidasyon çalışması	89
4.38:	0,1 ppm KMnO_4 oksidasyonun pH ve temas süreleri üzerine etkisi	89
4.39:	1 ppm flokülan dozlama ile 1-5 ppm H_2O_2 oksidasyonu	91
4.40:	1 ppm H_2O_2 oksidasyonu sonucu akrilamid konsantrasyonlarındaki değişimler	91
4.41:	2 ppm H_2O_2 oksidasyonu ile akrilamid konsantrasyonlarındaki değişimler	92
4.42:	5 ppm H_2O_2 oksidasyonu ile akrilamid konsantrasyonlarındaki değişimler	92
4.43:	5 ppm flokülan dozlama ile 1-5 ppm H_2O_2 oksidasyonu	93
4.44:	5 ppm flokülan dozlama ile 1 ppm H_2O_2 oksidasyonu sonucu akrilamid konsantrasyonlarındaki değişimler	93
4.45:	5 ppm flokülan dozlama ile 2 ppm H_2O_2 oksidasyonu sonucunda akrilamid konsantrasyonlarındaki değişimler	94
4.46:	5 ppm flokülan dozlama ile 5 ppm H_2O_2 oksidasyonu sonucu akrilamid konsantrasyonlarındaki değişimler	94
4.47:	10 ppm flokülan dozlama ile 1-5 ppm H_2O_2 oksidasyonu	95
4.48:	10 ppm flokülan dozlama sonrası 1 ppm H_2O_2 ile akrilamid oksidasyonu	95
4.49:	10 ppm flokülan dozlama sonrası 2 ppm H_2O_2 ile akrilamid oksidasyonu	96
4.50:	10 ppm flokülan dozlama sonrası 5 ppm H_2O_2 ile akrilamid oksidasyonu	96
4.51:	5 ppm H_2O_2 ile üç farklı pH ve temas sürelerinde akrilamid konsantrasyonlarındaki değişimler	97
4.52:	H_2O_2 oksidasyonun pH ve temas süresi üzerine etkisi	98

4.53:	Ultrases yöntemi ile akrilamid konsantrasyonlarındaki değışimler	99
4.54:	Ultrases yöntemi ile zamana karşı sulu çözeltilerdeki akrilamid giderimi	100
4.55:	Ultrases ve üç farklı yöntem ile yapılan çalışmalarda akrilamid giderimi	101



TABLÖLAR DİZİNİ

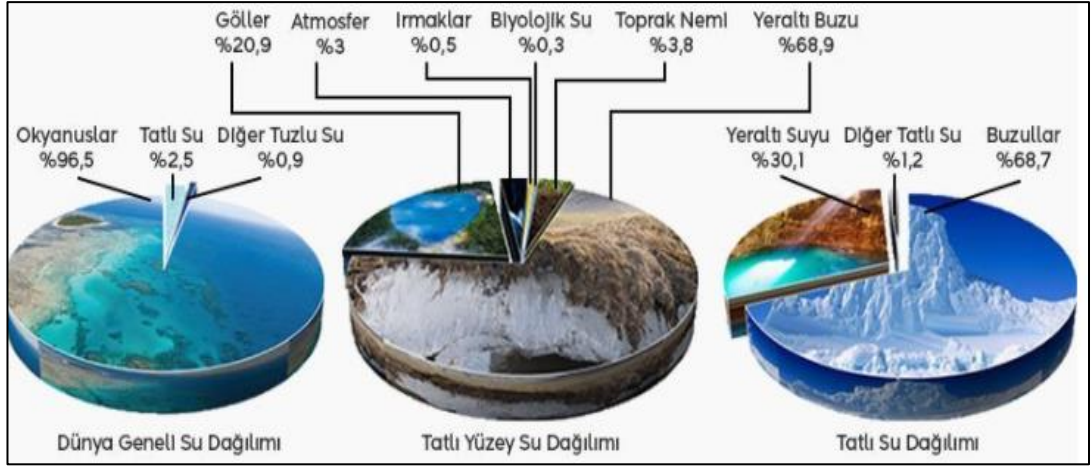
<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Polielektrolitlere ait iyonlaşabilir gruplar ve proton değişim özellikleri	6
2.2: Polielektrolitlerin uygulama alanları ve kullanımı	22
2.3: Akrilamid fiziksel ve kimyasal özellikleri	23
2.4: İçme ve atık su arıtma işlemleri sırasında kullanılan kimyasallar	44
3.1: Kullanılan kimyasal malzemeler	47
3.2: Deneysel çalışmalardaki laboratuvar ekipmanları ve cihazlar	48
3.3: LC-MSMS akrilamid metot parametreleri	55
3.4: İyon kromatografisi anyon metot parametreleri	60
3.5: Deneysel çalışmalara ait flokülant ve oksidasyon bilgileri	66
5.1: Akrilamid polimerlerinin çeşitli arıtma yöntemleri ile giderimi	102

1. GİRİŞ

Canlı yaşamının temel bileşenlerinden biri olan su, yeryüzünde hidrolojik döngüsü boyunca antropojenik, endüstriyel gibi birçok kullanım alanlarında çeşitli kimyasal maddeler ile etkileşerek su kaynaklarının zenginleşmesinin yanı sıra önemli ölçüde kirlenme problemini de beraberinde getirmektedir. 18. yüzyılın son çeyreğinde, sanayi devrimi başlangıcı ile beraber 1 milyar olan dünya nüfusu 1950 yılında 2,5 milyar, 2005 yılında 6,5 milyar, 2021 yılının son çeyreğinde yaklaşık olarak 7,8 milyara ulaşmıştır. Dünyada artan nüfusun etkisi ile beraber geçen her gün su kaynaklarının korunması, geri kazanılması ve elverişli şekilde kullanılması oldukça önemli bir durum haline gelmiştir [Atalık, 2006], [Dağlı, 2005].

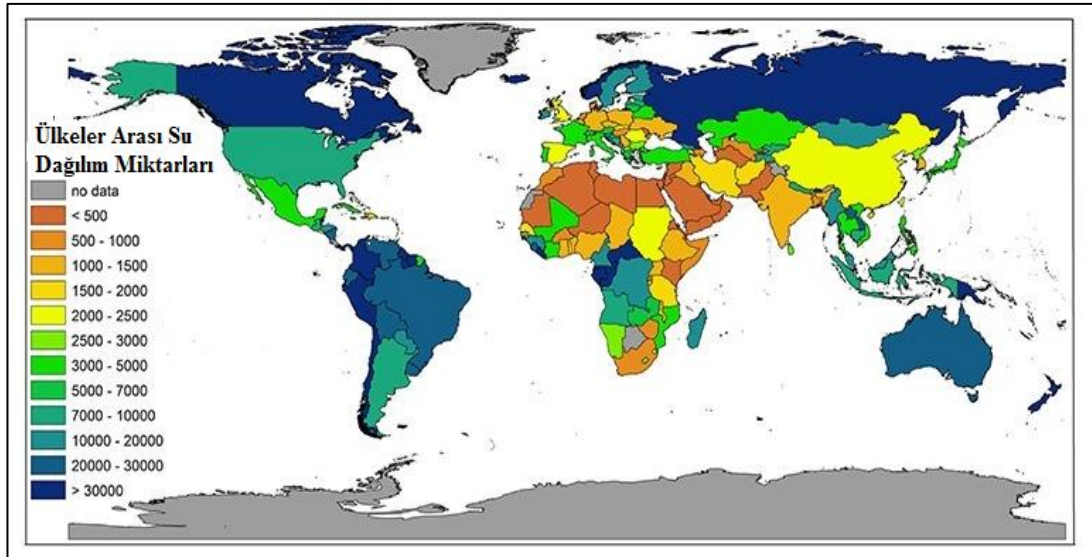
Dünyanın $\frac{3}{4}$ 'ü sular ile kaplı olmasının yanı sıra mevcut suyun hacminin yaklaşık olarak 141 milyar m³ olduğu bilinmektedir. Mevcut suların ancak %2,5'i tatlı su kaynaklarıdır. Bu tatlı suların %68,7'si buz ve kar olarak yükseltinin fazla olduğu dağlık bölgelerde, Antarktika ve Arktik'te %30,1 ve geri kalanı ise toprakta, atmosferde ve yeraltı sularında yer almaktadır. Yeryüzünde su kaynaklarının yaklaşık olarak %0,3'ü kullanılabilir ve içilebilir durumdadır. Dünyadaki mevcut suların diğer dağılım oranı ise %97'sini tuzlu sular oluşturmakta ve bu tür suların kullanımları oldukça sınırlıdır.

Tuzlu suların aksine, yer altı suları ve yüzey suları içme ve kullanma suyu olarak temin edilebildikleri gibi çeşitli etmenlere (iklim, nüfus, yağış miktarı vb.) bağlı olarak miktar ve kalite değişkenliği göstermektedir. Özetle, tatlı su kaynaklarının az olması sebebiyle kaynakların verimli kullanılması, geri kazanılması ve geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir. Dünyadaki su kaynaklarının dağılımı Şekil 1.1'de gösterilmiştir [Web 1, 2019].



Şekil 1.1: Dünyadaki su kaynaklarının dağılımı.

Dünya üzerinde yapılan genel tanımlamalara göre, ülkeler sahip oldukları su kaynaklarına göre sınıflandırıldıklarında, yılda kişi başına düşen kullanılabilir su miktarı 1.000 m^3 'ten az olan ülkelere “su fakiri”, 2.000 m^3 'ten az olanlara “su azlığı yaşayan” $8.000-10.000 \text{ m}^3$ 'ten fazla olan ülkelere ise “su zengini” denilmektedir. Dünyanın toplam su kaynakları mevsimlere göre değişkenlik gösterirken yıllık ortalama $43,750 \text{ km}^3$ olduğu öngörülmektedir. Bu kaynakların %45'i Amerika, %28'i Asya, %15,5'i Avrupa ve %9'u Afrika kıtasında yer almaktadır. Ülkeler arası yer alan su kaynaklarının m^3 cinsinden değeri Şekil 1.2'de gösterilmiştir.



Şekil 1.2: Ülkeler arası yer alan su kaynaklarının m^3 cinsinden değeri.

Konu ülkemiz açısından değerlendirildiğinde su kaynakları bakımından zengin bir ülke olmadığımız ve coğrafi olarak kullanılabilir su kaynaklarımızın yetersiz olduğu görülmektedir. İklimsel koşullar nedeniyle geçiş mevsimlerinin fazlaca yaşanması, yarı kurak iklim kuşağında bulunmamız ve ortalama yağış miktarının az olması sebebiyle Kuzey Amerika ve Kuzey Avrupa ülkelerine nazaran daha az kullanılabilir su kapasitesine sahiptir. 2007 yılında Türkiye’de kişi başına düşen ortalama su miktarı $1.730 \text{ m}^3/\text{yıl}$ iken günümüzde kişi başına düşen su miktarı $1.519 \text{ m}^3/\text{yıl}$ olarak kaydedilmiştir. Ayrıca Türkiye nüfusunun 2030 yılında 100 milyon seviyelerine ulaşacağı ve nüfus artışının beraberinde getirdiği suya olan talebin artmasıyla kişi başına düşen su miktarının da $1.120 \text{ m}^3/\text{yıl}$ kadar gerileme göstereceği tahmin edilmektedir. Bu sonuçlar ile beraber Türkiye’nin ilerleyen yıllarda su sıkıntısı çeken ülke konumuna geleceği öngörülmektedir [Web 2, 2021].

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Akrilamid türevli polielektrolit yapılar günümüzde, sektörel baz da geniş çeşitlilik ve kullanım alanlarına sahiptir. İçme suyu ve atıksu proseslerinde önemli rol oynayan bu türler, suyun arıtılmasında veya kullanılabilir hale getirilmesinde büyük önem arz etmektedir. Her bir arıtma tesisin yapısı dikkate alınarak, seçilecek uygun yapıdaki polielektrolit türevlerinin seçilmesi gerekmektedir.

Günümüzde suyun verimli ve kullanılabilir hale gelebilmesi için çeşitli içme suyu kaynaklarından elde edilen ham suların, jeolojik, topografik, vb. etmenlere bağlı olarak, ham suların fiziksel ve kimyasal parametrelerini kontrol altında tutmak oldukça zordur. Bu zorluğun üstesinden gelebilmek için çeşitli içme suyu arıtma tesislerine veya içme suyu proseslerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tez çalışmasında koagülasyon ve flokülasyon aşamasında polimer türevli kimyasallar içme ve atık su proses basamaklarında kullanılacaktır.

Koagülasyon ve flokülasyon prosesleri sırasında kullanılan polimer türlerinin doajazlama miktarına bağlı olarak su içerisinde bulunan yapılar ile kimyasal olarak etkileşmesi sonucunda meydana gelen kalıntı polimer miktarlarının belirlenmesi arıtma işletmelerinde büyük önem arz etmektedir. Bu çalışma ile suda canlı yaşamını olumsuz

etkileyecek riskleri en az seviyede tutma ve düşük maliyetli sürdürülebilir bir çözüm amaçlanmıştır.

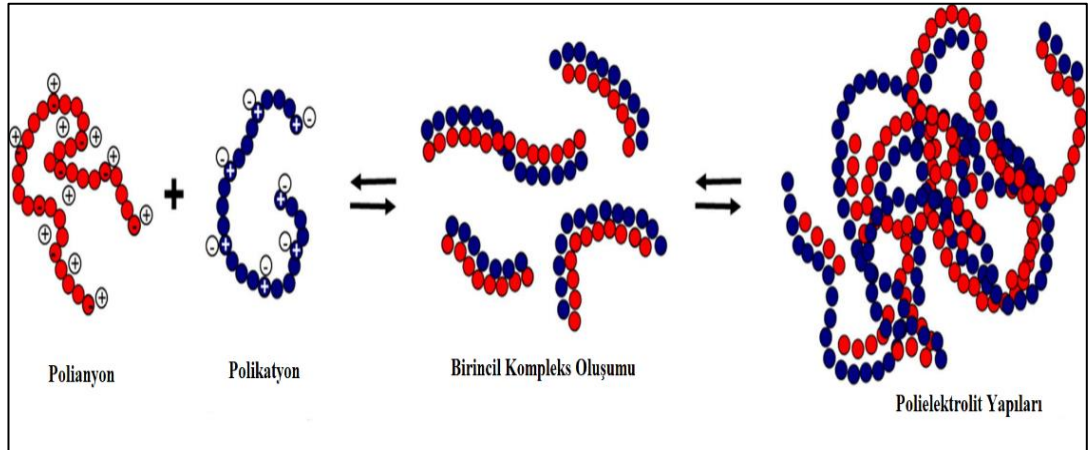
Giriş bölümünde polielektrolitlerin yapıları, türleri, kullanım alanları, oluşum mekanizmaları, fiziksel ve kimyasal özellikleri, konvansiyonel içme suyu arıtma proseslerinde suyun arıtılma işleminin hangi aşamalardan geçtiği ve nasıl uygulandığı konusunda kapsamlı literatür bilgisi verilmiştir. Ayrıca, akrilamid hakkında temel bilgiler sağlanmış ve bu bilgiler doğrultusunda akrilamid sentezlenme yöntemleri, çeşitli matrislerde akrilamid oluşumu, akrilamidin endüstride kullanım alanları, su yapılarına karışması, salınımı ve maruz kalınması durumunda canlı hücreler üzerindeki toksik etkileri ve bu türlerin meydana getirdiği benzer problemleri anlamak için literatür çalışmalarına yer verilmiştir. Üçüncü bölümde, tez ile yapılan deneysel çalışmalar ve kullanılan metotlar detaylı olarak açıklanmıştır. Dördüncü bölümde, akrilamid konsantrasyonlarının belirlenmesi ve oksidasyon yöntemleri ile akrilamid giderimi yapılan deneysel çalışmaların sonuçlarına yer verilmiştir. Beşinci ve son bölümde ise çeşitli polielektrolit türleri üzerinde yapılan su arıtım çalışmalarından elde edilen sonuçlar literatürdeki benzer çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırıldıktan sonra yorumlar yapılmıştır.

2. LİTERATÜR

2.1. Polielektrolitler

Polielektrolitler, polimer zincirinde iyonik gruplar içeren ve elektrolit özelliğine sahip organik ve sentetik makromoleküller olarak tanımlanmaktadır. Polielektrolitler, asidik ve bazik karakterdeki iyonik grupların su, metanol, etanol gibi polar çözücülerde ayrışarak, polimer zincirlerini yüklü hale getirirler. Polielektrolitler özellikleri bakımından, çözeltilerde elektriksel olarak iletken olması ve viskoz olması yönüyle yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlere benzerler. Bazı literatür kaynaklarında ise poli-tuzlar olarak adlandırılmaktadır. Polielektrolit kompleks oluşumu; ana zincir üzerindeki moleküllerin hareket etmesine neden olan kuvvetin, düşük molekül ağırlıklı iyonlar ile etkileşmesi sonucunda meydana gelen entropideki değişim olarak ifade edilmektedir. Zincirler arasındaki elektrostatik etkileşimlerin yanı sıra hidrojen bağları, dipol etkileşimler ve hidrofobik etkileşimler yapıların belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır [Mark et al., 1987].

pH, iyonik kuvvet, konsantrasyon vb. koşullar altında kendiliğinden meydana gelen yapılar Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Polianyon ve polikasyonlar arasında meydana gelen kompleksler.

2.2. Polielektrolit Yapıları

Polielektrolitler genellikle sulu çözeltiler içerisinde iyonların adsorpsiyonu veya yüzey gruplarının ayrılması sonucunda yapılarında pozitif ve negatif yükler taşırlar. Bu açıdan yapılarında bulunan iyonik yükler için proton değişim dengesi büyük önem arz etmektedir. Makromoleküller için proton değişim dengesini kapsayan sınırlı sayıda fonksiyonel gruplar bulunur. Bu gruplar kimyasal yapıları ile her grubun de-protonlaştırma sabiti değerleri bakımından yüklü hale gelebilme eğilimleri Tablo 2.1’de gösterilmiştir [Lyklema et al., 2005].

Tablo 2.1: Polielektrolitlere ait iyonlaşabilir gruplar ve proton değişim özellikleri.

Grup Türleri	Reaksiyon	pK	Örnekler
Zayıf Anyonik			
-NH ₂ (Alifatik)	-NH ₃ ⁺ → -NH ₂ + H ⁺	10.5-11	Polialilamin
-NR ₂ (Alifatik)	-NR ₂ H ⁺ → -NR ₂ + H ⁺	10.6	Polietilenimin
-NH ₂ (Aromatik)	-NH ₃ ⁺ → -NH ₂ + H ⁺	4.5-5	
-Pridin (≡N-H)	≡NH ⁺ → ≡N ⁺ + H ⁺	5.3	Polivinilpridin
Güçlü Katyonik			
-NR ₄ ⁺	-	-	Poli dialildietil amonyum klorür
Zayıf Anyonik			
-COOH	COOH → COO ⁻ + H ⁺	4-5	Poliakrilik asit
-PO ₄ H ₂	PO ₄ H ₂ → PO ₄ H ⁻ + H ⁺	0-1	Polisakkarit
Güçlü Anyonik			
-SO ₃ H	-SO ₃ H → SO ₃ ⁻ + H ⁺	-	Polistiren Sülfonik asit

Tablo 2.1’de belirtilen gruplar 0-14 pK aralığında, bağlı olan asit ve baz gruplarına göre zayıf veya güçlü olarak sınıflandırılmaktadır.

Uygun pH aralığında çözelti içerisinde tamamen ayrışan yapılara güçlü polielektrolit bunun aksine orta pH değerlerinde sulu çözeltilerde kısmi ayrışma gösteren

yapılara zayıf polielektrolit yapılar denilmektedir. Zayıf gruplara sahip polimerler ($0 < pK < 14$) ortalama ayrışma derecelerini fizikokimyasal koşullara göre ayarlayabilir ve bireysel gruplar üzerindeki yükü değiştirirler. Bu gruplara sahip moleküller, ‘tavllanmış’ polielektrolitler olarak da bilinmektedir. Güçlü gruplara sahip polimerler değişen pH koşullarından etkilenmeyip, polimer zinciri boyunca sabit yüklere ve yük dağılımlarına sahiptirler. Bu nedenle sönümlü polielektrolitler olarak adlandırılır [Lyklema et al., 2005].

Polielektrolitler yapısal özelliklerine ve reaksiyonlar sırasında meydana gelen ortam şartlarındaki değişikliklere göre çeşitli yapılara ayrılmaktadır. Literatürde belirtildiği gibi polielektrolit yapılar iki alt başlık altında toplanmıştır. Bunlar;

2.2.1. Merdiven Şeklinde Yapılar

Bu yapılar tek sarmallı polimer zinciri üzerinde hidrofilik kısımlar ile çift sarmallı diğer polimer zincir üzerinde bulunan hidrofobik kısımların etkileşmesi sonucunda meydana gelmektedir. Tepkime’ye giren polimer zincirinin yan kısımlarında bulunan iyonik bölgelerin bir sonraki tepkimeye girme olasılığı en yüksek olacağından konfigürasyon olarak merdiven benzeri yapı önerilmiş ve zincir üzerinde meydana gelen karmaşık reaksiyonun yayılması fermuar etkisi olarak tanımlanmıştır [Michaels et al., 1965].

2.2.2. Karmaşık Yapılar

Genellikle bir polimerin çok sayıda zincir içermesi ile oluşmaktadır. Bu yapılar poli-iyonların güçlü iyonik bölgeleri ve uygun molar kütleleri ile etkileşmesi sonucu oluşan kompleks yapılardır. Stokiyometrik şartlar altındaki bu yapılar çözünmez ve aşırı derecede kümelenmiş kompleksler verme eğilimine sahiptirler.

2.3. Polielektrolit Yapılarının Oluşum Mekanizması

Polielektrolitlerin oluşum mekanizması 3 alt başlık altında incelenmektedir.

2.3.1. Birincil kompleks oluşumu

Bu proses Kulomb kuvveti etkisi ile polielektrolit çözeltileri içerisinde bulunan pozitif ve negatif yüklerin karışması sonucunda meydana gelir. Proses hızlı bir şekilde gerçekleşir.

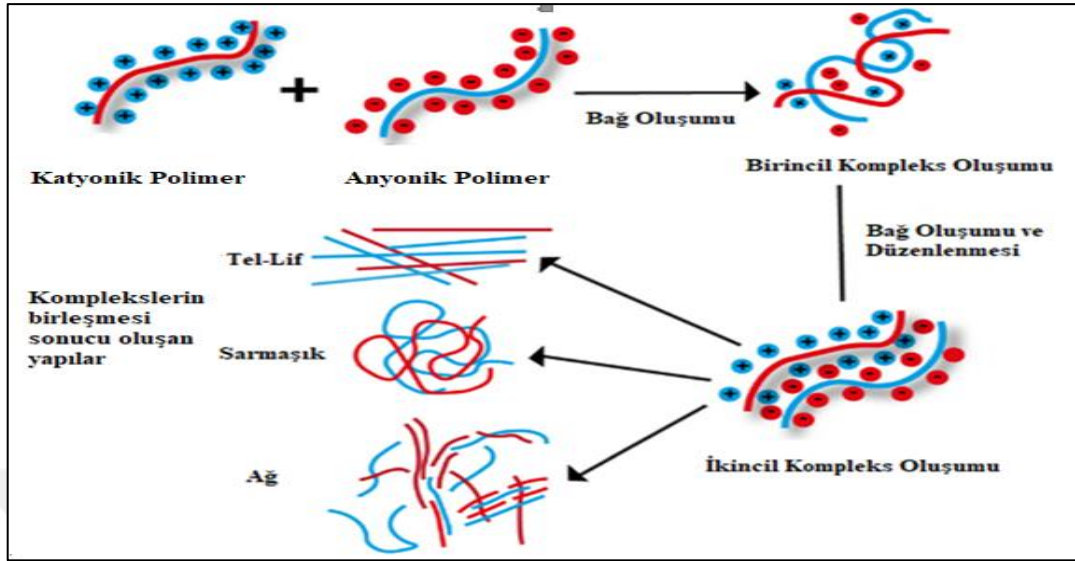
2.3.2. İkincil kompleks Oluşumu

Bu basamakta karıştırma süresi 1-2 saat süren ara kompleks oluşumudur. Polimer zincirlerinde değişiklikler meydana gelebilir ve yeni elektrostatik bağ yapılarının oluşumunu kapsar.

2.3.3. Kompleksleri bir araya toplama veya topaklaşma

Bu adımda hidrofobik etkileşimler sonucu ara komplekslerin toplanması veya topaklaşması işlemidir. Bir yığın halinde oluşan kompleksler sıradan solvent içerisinde çözünmezler ve komplekslerin topaklaşması veya kümeleşmesi sonrasında polimer bileşenlerinin molar oranları nispeten birbirine yakındır. Bunlara polimeri oluşturan bileşenlerin yapısı ve kompleks oluşturma koşulları örnek olarak verilebilir [Abhijeet et al., 2016], [Wu and Delair, 2015].

Polielektrolit yapıların oluşum mekanizması Şekil 2.2’de gösterilmiştir [Putro et al., 2021].



Şekil 2.2: Polielektrolitlerde kompleks oluşumunun şematik gösterimi.

Polielektrolitler günümüzde çeşitli türlerde ve alanlarda sınıflara ayrılmaktadır. Polielektrolitler doğal, sentetik ve kimyasal olarak değişikliğe uğramış biyopolimerler olarak sınıflandırılır. Polielektrolitler yapı oluşumlarına bağlı olarak homopolimer veya kopolimerler olarak bilinmektedir. Elektrokimya alanında poliasitler (polianyon), polibazlar (polikasyon) ve poliamfolitler olarak sınıflandırılır.

Polielektrolitler, içerdikleri iyonik grup türlerine göre üç alt başlık altında toplanır. Bunlar;

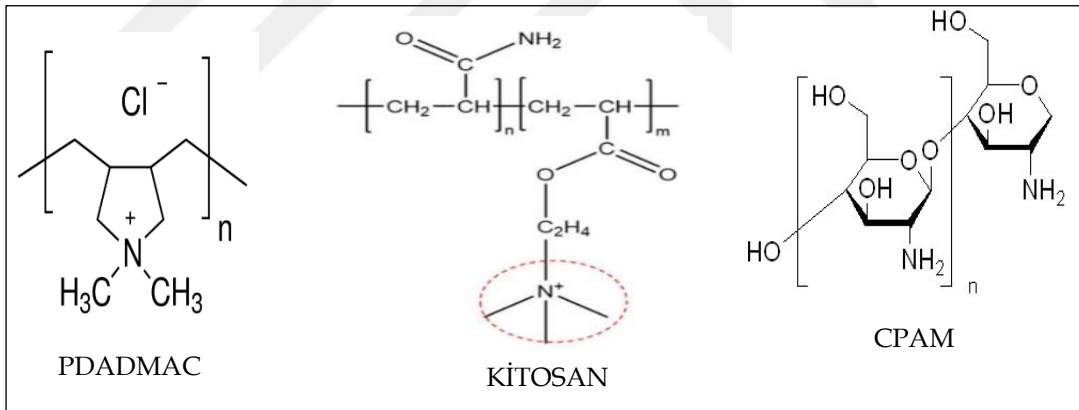
- Katyonik polielektrolitler
- Anyonik polielektrolitler
- İyonik olmayan polielektrolitler

2.4. Polielektrolit Türler ve Kullanım Alanları

2.4.1. Katyonik Polielektrolitler

Polimer ana zinciri boyunca veya yan zincirlerde pozitif iyonik gruplar taşıyan ve suda çözünebilen polimerler olarak tanımlanmaktadır. Bu polimerler, çözelti, çöktürme ve emülsiyon tekniklerini içeren kopolimerizasyon yöntemi ile akrilamid ve türevlerinin serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenir. Katyonik polielektrolitler yapılarında pozitif formal yüke sahip primer, sekonder, kuaterner amonyum ($-\text{NH}_3^+$, $=\text{NH}_2^+$ & $\equiv\text{N}^+$) grupları içermektedir. Günümüzde kullanılan bazı katyonik polielektrolit çeşitleri Şekil 2.3’de gösterilmiştir.

Katyonik polielektrolitler genellikle, içme ve atık su yapılarında bulunan negatif yüklere sahip koloidal ve askıda katı maddelerin, pozitif yüke sahip bir koagülant yardımı ile (alüm, ferrik sülfate vb.) içme ve atık sularda oluşan bulanıklığın giderilmesinde etkin rol oynamaktadır [Bolto and Gregory, 2007].

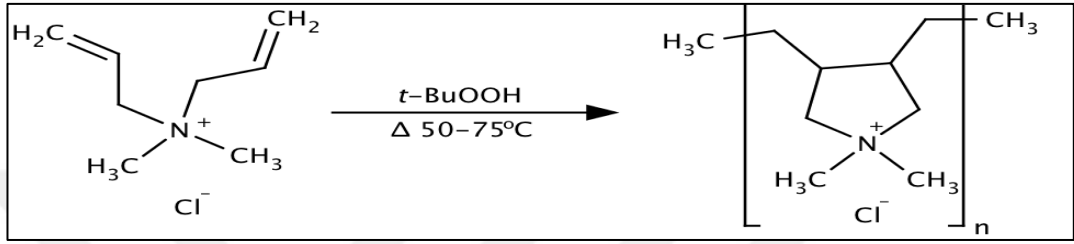


Şekil 2.3: Katyonik polielektrolit yapıları.

2.4.1.1. Polidialildimetil Amonyum Klorür (PDADMAC)

PoliDADMAC polimerleri ilk olarak günümüzde 1957 yılında Florida Üniversitesi’nde görev yapan Profesör George Butler tarafından sentezlenmiş ve incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda, birden fazla vinil fonksiyonel grup içeren, monomer polimerizasyonu sonucu oluşan bilinen sentetik polimerlerin aksine suda yüksek çözünürlüğe

sahip olmaları, bu tür polimerlerin kullanımında önemli rol oynamaktadır. Sentezleme aşamasında DADMAC monomeri eşdeğer alil klorür ile dimetilaminin reaksiyona girmesi sonucu meydana gelmektedir. Bu reaksiyon Şekil 2.4’de gösterilmiştir. PoliDADMAC ise, DADMAC monomer ile katalizör olarak kullanılan organik peroksitlerin radikal polimerizasyon sonucunda sentezlenmektedir. Polimerizasyon basamağında N- piperidin ve N-pirolidin olmak üzere muhtemel iki yapı oluşmaktadır [Butler and Angelo, 1957].



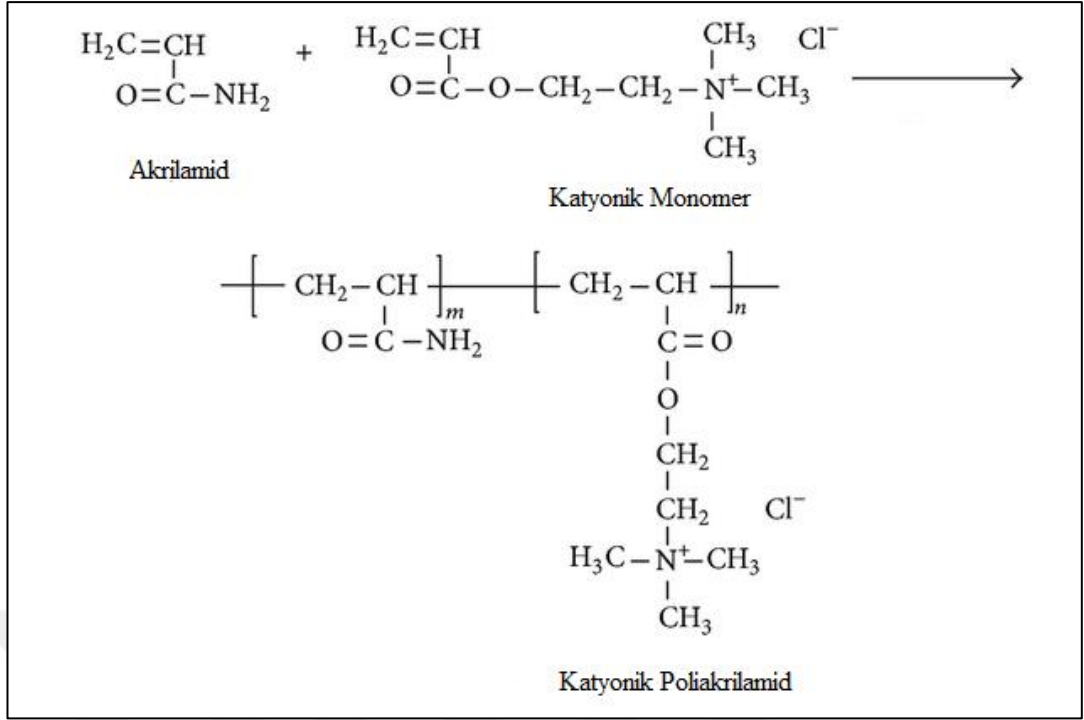
Şekil 2.4: PDADMAC sentez reaksiyonu.

Bu polimerler, klor bileşiklerine karşı yüksek dayanıklılıkla olmakla birlikte ortalama molekül ağırlıkları $2-3 \times 10^6$ Dalton’dur. PoliDADMAC atık su, kağıt endüstrilerinin yanı sıra, içme sularında pıhtılaştırıcı olarak kullanılmaktadır. (Butler & Angelo, 1957)

2.4.1.2. Katyonik Poliakrilamid (CPAMS)

CPAM maddesi ilk olarak Moureu tarafından 1893 yılında akrilol klorür ile amonyanın düşük sıcaklıkta reaksiyona girmesi sonucunda laboratuvar ortamında sentezlenmiştir. Katyonik poliakrilamid (PAM) sentezinin ana reaksiyonu, akrilamid molekülünün katyonik bir monomer ile serbest radikal kopolimerizasyonuna dayanmaktadır [Jiang and Zhu, 2014].

Katyonik akrilamid sentez reaksiyonu Şekil 2.5’de gösterilmiştir. Diğer bir reaksiyon ise, akrilamid ve kuarterner amonyum poliakrilamidlerin kopolimerizasyon sonucunda katyonik poliakrilamid türleri oluşmaktadır [Zheng et al., 2012]



Şekil 2.5: Katyonik poliakrilamid sentez reaksiyonu.

Katyonik poliakrilamidler ayrıca poliakrilamidin formaldehit ve dimetilamin (Mannich polimeri olarak bilinen) hızlı bir şekilde reaksiyona girmesi ile hazırlanır. CPAM suda yüksek çözünürlüğe sahip bir polimer olup, petrol, kağıt, tekstil ve su arıtım proseslerinde kullanılmaktadır.

2.4.1.3. Kitosan

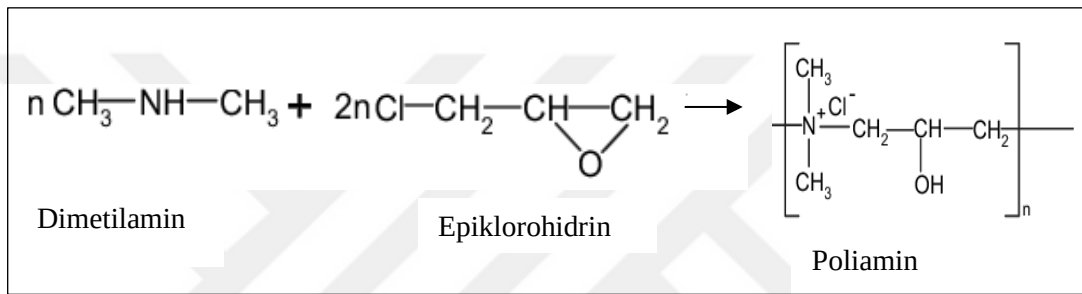
Kitosan tarihi 1859 yılında Charles Rouget'ın yaptığı çalışmalara dayanmaktadır. Kitin kabuklu deniz hayvanları ve eklem bacaklıların dış kabuk kısmında yer alan doğada selülozdan sonra en fazla bulunan doğal bir polimerdir. Kitosan kitin madde-sinin deasetilasyonu ile elde edilen lineer bir aminopolisakkarit olarak tanımlanır. De-asetilasyon işlemi, kitinin yapısında bulunan asetilamino (-NH-CO-CH₃) gruplarının amino (-NH₂) gruplarına dönüştürülmesi işlemi olarak tanımlanır.

Deasetilasyon reaksiyonundan sonra oluşan kitosan asidik ortamda çözünerek, ana zincirdeki amino gruplarının protonasyonu nedeniyle yüksek yoğunluklu pozitif yüke sahip polisakkarit haline gelirler. Kitosan ve türevlerinin günümüzde gıda, tarım,

eczacılık, kozmetik, tekstil, su ve atıksuların arıtılmasında vb. alanlarda kullanılmaktadır [Fischer et al., 2004].

2.4.1.4. Poliamin

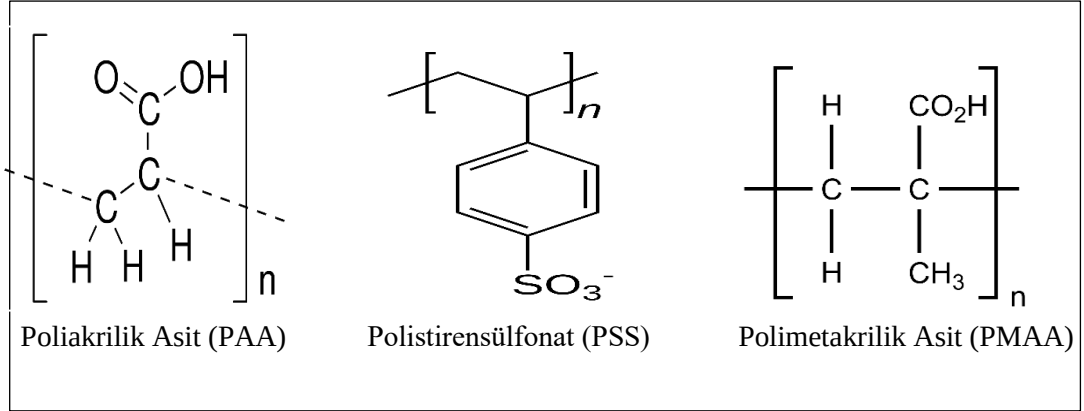
Poliaminler, spermidin ve spermin olarak 1678’de Antonie Van Leeuwenhoek tarafından keşfedilmiştir. Polimer olarak birçok sentetik yoldan üretebilen azot içerebilir, kuaterner katyonik kondenzasyon polimerleridir. Poliaminler, dimetilamin ile epiklorohidrinin polikondenzasyon reaksiyonu ile üretilmektedir. [Lawrence, 2004]



Şekil 2.6: Poliamin polikondenzasyon reaksiyonu.

2.4.2 Anyonik Polielektrolitler

Polimer zinciri boyunca negatif yükler taşıyan, su ve benzeri polar çözücüler içerisinde ayrışabilen makro moleküller olarak tanımlanmaktadır. Anyonik polimerlerin birçoğu serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmektedir. Anyonik polielektrolitler yapılarında yaygın olarak bulunan üç grup; karboksilat ($-\text{COO}^-$), fosfatlar ($-\text{PO}_3\text{H}^-$) ve sülfonatlardır ($-\text{SO}_3^-$). En yaygın olarak kullanılan bazı anyonik polielektrolitler türleri Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



Şekil 2.7: Anyonik polielektrolit türler.

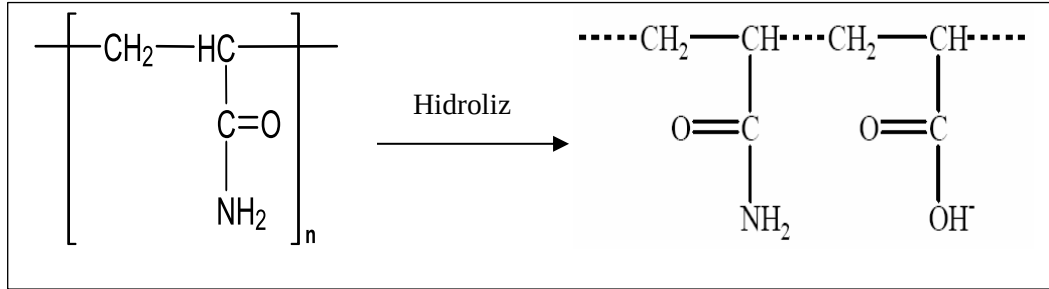
2.4.2.1. Poliakrilik Asit (PAA)

1995 yılında Remi Chauvin tarafından sentezlenmiştir. PAA ticari adı karbomer olarak da bilinmektedir. IUPAC adlandırılması poli(1-kabroksietilen)'dir. Poliakrilik asit, sulu çözeltilerde indikatör olarak potasyum persülfat ve potasyum prisülfat, zincir uzunluğu düzenleyici olarak demir (II) sülfat pentahidrat kullanılarak radikal polimerizasyon reaksiyonu ile sentezlenmektedir. PAA'lar alkali metal veya amonyum tuzları formunda kullanılır. Poliakrilik asit zayıf bir anyonik polielektrolit olduğundan, iyonlaşma derecesi çözelti pH'ına bağlıdır. PAA ve türevleri uygulama alanları, tek kullanımlık çocuk bezleri iyon değişim reçineleri, yapıştırıcılar ve deterjanlarda kullanılmaktadır. Akrilik asit aynı zamanda, sıvı içerisinde kendi ağırlığının 100 katından fazlasını emebilen ve tutabilen çapraz bağlı poliakrilatlar olan süper adsorban polimerlerin ana bileşenidir [Orwoll and Yong, 1999].

2.4.2.2. Anyonik Poliakrilamid (APAM)

IUPAC'a göre poli (2-propenamid) ya da poli (1-carbamoylethylene) olarak adlandırılmaktadır. Akrilamid bazlı polimerler, akrilamid, akrilik asit ve türevlerinin serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile şişirme, çöktürme, süspansiyon, emülsiyon ve kopolimerizasyon tekniklerinden faydalanarak çapraz veya doğrusal zincire sahip yapılar sentezlenmektedir.

PAM iyonik bir polimer olmamasının yanı sıra yapısında bulunan amid gruplarının hidrolize uğraması sonucunda zayıf anyonik özellik kazandıran karboksilik gruplara dönüşebilir. Hidrolize uğramış anyonik poliakrilamidin yapısı Şekil 2.8’de gösterilmiştir [Song et al., 2007].



Şekil 2.8: Anyonik poliakrilamid sentezi.

PAM, petrol endüstrisinde yağ geri kazanımında viskozite kontrol ajanı, su ve atık su arıtma proseslerinde katı partikülleri topaklaştırma, kağıt üretimi ve madencilik gibi bir çok alanda kullanılmaktadır.

2.4.2.3. Polistiren Sülfonat (PSS)

Polistiren gibi yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerin sülfonasyonu ile ilgili ilk çalışmalar II. Dünya savaşından önce yayınlanmıştır. Sülfonatlı polistiren sentezi, çözücü olarak kullanılan dikloroetan ile sülfonatlayıcı özelliğe sahip trietil fosfat veya sülfür trioksit komplekslerinin polistiren ile reaksiyona girmesi sonucunda elde edilmektedir [Nagesh, 2020]. Polistiren sülfonatlar özellikle sodyum ve potasyum formunda bulunmaktadır. Hiperkalemisi kan içerisinde bulunan yüksek konsantrasyonlarda potasyumu uzaklaştırmak için kullanılan bir grup ilaç olarak bilinmektedir [Sterns et al., 2010].

2.4.2.4. Metakrilik Asit (PMMA)

Metakrilik asidin ilk polimer formu 1880 yılında Engelhom ve Fitting tarafından yapılan çalışmalarda sentezlenmiştir. PMMA bir karboksilik asit ailesinin üyesi olan metakrilik asitten oluşan polimerdir. PMAA’nın pK_a ’sı ~ 4.8 dir.

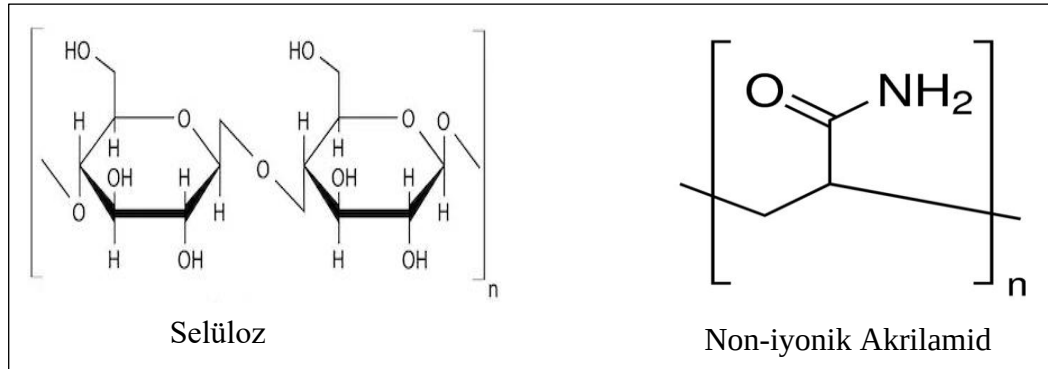
Nötr pH koşullarında yapısında bulunan metakrilik asit grupların protonlarını kaybetmesi sonucunda anyonik bir polimer haline gelir. Serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmektedir. Gelişen teknoloji ile birlikte tutkal, kozmetik, film yapımı, medikal ürünler, petrol kuyusu çamurunda, boyalar, kağıt yapımı, lastik hamurunda ve tekstil gibi geniş kullanım alanına sahiptir.

2.4.3. Non-İyonik Polielektrolitler

Polimer zinciri üzerinde pozitif ve negatif yüklerinin birbirine eşit olduğu veya net yükün sıfır olduğu polimerler olarak bilinmektedir. İyonik olmayan polielektrolitler, doğal ve sentetik olmak üzere iki alt grupta incelenmektedir. Doğal iyonik olmayan polielektrolitlere örnek olarak nişasta, selüloz, jelatinler ve zank türevleri verilebilir [Schwoyer, 1986].

Sentetik iyonik olmayan polielektrolitlerin en önemli üyesi poliakrilamid (PAM) olarak bilinmekte olup su arıtım proseslerinde kullanılmaktadır. Poliakrilamid (PAM) kontrollü koşullar altında amid gruplarının hidrolize uğraması sonucu oluşurken, % 1-3 oranında anyonik grup içermektedir [Nagesh, 2020].

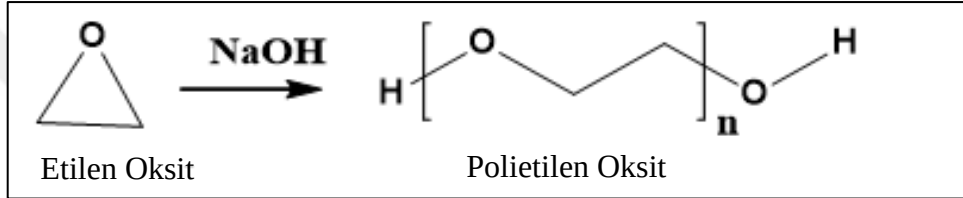
İyonik olmayan doğal ve sentetik polielektrolit Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.9: İyonik olmayan doğal ve sentetik polielektrolit türleri.

2.4.3.1 Polietilenoksit (PO)

Polietilenoksitler ilk olarak 1863 yılında Wurtz tarafından gerçekleştirilen alkali metal hidroksit veya çinko klorür ile polimerizasyon reaksiyonu sonucu meydana gelmiştir [Wurtz, 1863]. Polietilen oksitler, yüksek molekül ağırlıklarına sahip iyonik olmayan polimerlerdir. Hidrofilik özellik göstererek hem sulu hem de organik çözücülerde yüksek oranda çözünürler. Polietilen oksitler yapısal olarak hidrojen bağ içeren hidrofobik etilen grubu ve hidrofilik oksijen grubunu içermektedir. Polimerizasyon reaksiyonu bir metalik katalizör kullanılarak, etilen oksidin polimerleştirilmesi ile sentezlenir [Zhang, 2011].



Şekil 2.10: Polietilen oksit metal katalizör varlığında polimerleşme reaksiyonu

2.4.3.2. Tannik Asit (Tannen)

Tanenler bitkilerde doğal olarak bulunan polifenollerdir. Yapısında bulunan fenol grupları nedeniyle ($pK_a > 6$) olduğundan zayıf asidik özellik göstermektedir. Fenolik bileşikler sınıfına ait olan tanenlerin molekül ağırlıkları yaklaşık 500-20.000 Dalton arasında değişmektedir.

Bazı yüksek molekül ağırlığına sahip olan yapılar dışında suda çözünme eğilimi gösterirler, proteinlerin yapısına bağlanarak, çözünebilir veya çözünemeyen tanen-protein kompleksi oluşturabilirler [Hagerman et al., 2012].

Tannik asidin kimyasal yapısı, iki gallik asit molekülü ile beş hidroksil yapısının esterleşmiş merkez glikoz molekülünden oluşan bir deka-galoil glikoz olarak da tanımlanır [Gülçin vd., 2010].

Günümüzde gıda, petrokimya, yiyeceklerin muhafazasında ilaç gibi birçok endüstriyel alanlarda yaygın kullanıma sahiptir.

2.4.3.3. Guar Zamkı

Guar zamkı yüzyıllardır Hindistan’da üretilmekle birlikte, dünyada toplam guar üretiminin %80’ni oluşturmaktadır. Besin kaynağı açısından insanlar ve hayvanlar alemi için büyük bir öneme sahiptir. Guar zamkı (galaktomannan) guar bitkisinin doğal tohumundan elde edilen yüksek molekül ağırlıklı bir karbonhidrattır.

Kimyasal yapıları, yan zincir olarak α -1,6 bağlı galaktoz yapıları (2;1) ile β -1,4 bağlı mannoz birimlerine sahip doğrusal ana zincir atomlarından oluşan galaktomannandır [Mudgil et al., 2016]. Suda non-iyonik ve hidrokoloidal özellik sergilemek ile beraber iyonik etkileşimlerden etkilenmez.

Guar sakızı, insanlar ve hayvanlar için yiyeceklerde ve ilaçlarda koyulaştırma ajanı olarak kullanılır. Yapısı itibarı ile glutensiz olduğundan unlu mamullerde buğday ununun yerine katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [Fenster, 2014].

Geniş kullanım alanına sahip olan guar, tekstil, kağıt, kimya, ilaç, kozmetik ve petrol endüstrisi alanlarında kullanılmaktadır.

2.5. Polielektrolitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Polielektrolit yapı ve kompleksleri çeşitli alanlarda kullanım farklılığı göstermekle birlikte fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından farklı özelliklere sahiptir. Polielektrolitlerin yapı ve çözeltilerinin özellikleri Şekil 2.11’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.11: Polielektrolit Yapı ve Ortam Özellikleri.

2.5.1. Polielektrolitlerin Yapı Özellikleri

2.5.1.1. Moleküler Ağırlığı

Son yıllarda Hu ve arkadaşları, kitosanın (CHT) moleküler ağırlığının karboksimetil pachyman (CM) nano partikülleri ve partikül boyutu üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Bu deneylerde kitosanın molekül ağırlığının 12.000 gram/mol'den 46.000 gram/mol'e arttırıldığında, polielektrolitlerin parçacık boyutunun 135 nm'den 279 nm'ye yükseldiğini gözlemlemiştir. Bu çalışmalar doğrultusunda molekül ağırlığının artması pozitif ve negatif yüke sahip polielektrolitler arasında daha uzun zincirli çok sayıda kompleksler oluşturabileceğini tespit etmiştir [Hu et al., 2012].

2.5.1.2. Yük Yoğunluğu

1982 yılında Dautzenberg vd. akrilamidin katyonik ve anyonik kopolimerlerini kullanarak yük yoğunluğunun polielektrolit özellikleri üzerindeki etkisini açıklamıştır.

Bu çalışmada polielektrolit bileşenlerinin eşit yük yoğunluğunda basit parçacıkların kompakt bir yapı benimsediği ve buna karşın yük yoğunluğunun çok farklı olduğu çözeltilerde dağınık veya dalgalı bir yapının hakim olduğunu gözlemlemiştirlerdir [Dautzenberg, 1997].

2.5.1.3. Yük Stokiyometrisi

Polielektrolit kompleksleri üzerinde yapılan çalışmada PEC üzerinde yer alan zıt yüklü polielektrolitler pozitif ve negatif yüklerinin net oranıdır. Simgesel olarak (+/- veya -/+) şeklinde gösterilir [Pergushov et al., 2012].

2.5.2. Polielektrolitlerin Ortam Özellikleri

2.5.2.1. pH

2011 yılında Muller vd. yaptığı çalışmada pH parametresinin zayıf polielektrolit olan polietilenim (PEI) ve poliakrilikasit (PAA) kullanarak partikül boyutu üzerinde etkisini molar karışım oranları $n^-/n^+ = 1.5$ 'da incelemiştir. Bu inceleme sonucunda azalan pH değerlerinde (10, 8.5, 7 ve 4) partikül boyutunun ~ 400 nm'den ~ 160 nm'ye kadar azaldığını gözlemlemiştir. Bunun sonucunda daha düşük pH değerinde yüksek yüke sahip PEI/PAC parçacıklarının elektrostatik çekim etkisi nedeni ile daha yüksek pH'da oluşan daha düşük yüklü parçacıklara oranla, karşılıklı elektrostatik itme nedeniyle daha düşük pıhtılaşma eğilimine sahiptirler [Müller et al., 2011].

2.5.2.2. Polielektrolit Konsantrasyonu

Muller vd. gerçekleştirdiği incelemelerde polielektrolit zinciri üzerinde kısa ayırıcı etkileşimler polielektrolit konsantrasyonu' artmasına sebep olsa da

Polielektrolit parçacıkları arasında elektrostatik itmenin azalmasına neden olmaktadır. Her hacim de polielektrolit konsantrasyonundaki artış, birincil polielektrolit oluşumunu etkilemektedir. Polielektrolit konsantrasyon değerlerinin aşılması sonucunda zaman zaman çökelmeye sebebiyet vermektedir [Müller et al., 2011].

2.5.2.3. Tuz Konsantrasyonu

Tuz konsantrasyonun PEC'lerin özellikleri üzerindeki etkisi kompleksleşme sırasında veya sonrasında incelenebilir. Dautzenberg yaptığı çalışmada tuz çözeltisi olarak 0.01 M ve 0.1 M NaCl ile 0.00025 M (PSS) ve 0.0005 M (PDADMAC) polielektrolit için PEC partiküllerini hazırladı. Tuz olmaması, partikül boyutu $X=0,1$ karıştırma oranında 300 nm'den $X= 0,95$ 'te yaklaşık 130 nm'ye düştü. Bu çalışmada artan tuz konsantrasyonu birincil polielektrolitlerin daha büyük ikincil polielektrolitlere pıhtılaşmasını kolaylaştırırken, diğer yandan nihai olarak oluşan PEC kümeleşerek küçüldüğünü gözlemişlerdir [Dautzenberg, 1997].

2.5.2.4. İyonik Kuvvet

Polielektrolit çözelti içerisine tuz eklenmesi ile birlikte iyonik kuvvetin değiştirilmesi, elektrostatik etkileşimleri zayıflatabilir. Bu nedenle çözelti içerisindeki iyonik kuvvetin artması, makromoleküllerin üzerinde bulunan zıt yüklerin düşük molekül ağırlıklı iyonlar tarafından ayrılması nedeniyle poliyonlar arasındaki kompleksleşmeyi baskılar [Alexander and Monica, 2004].

2.6. Polielektrolitlerin Uygulama Alanları

Polielektrolitler son birkaç yılda artan teknolojik gelişmeler ile birlikte çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Polielektrolitlerin kullanım ve uygulama alanları Tablo 2.2 de gösterilmiştir [Lankalapalli and Kolapalli, 2009].

Tablo 2.2: Polielektrolitlerin uygulama alanları ve kullanımı.

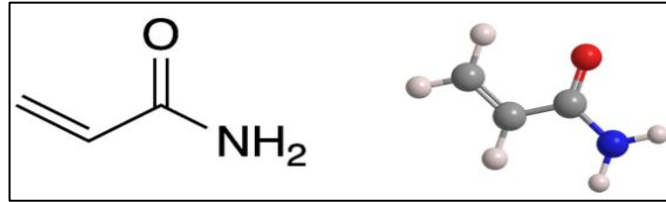
Fonksiyonel Özellik	Uygulama Alanları
Zıt yüklü iyonlar ile etkileşim Yüklü tanecikler ile etkileşim Yüzey maddeleri ile etkileşimler Yüklü yüzeyler ile etkileşim	- Filtrasyon prosesi sırasında zıt yüklü iyon giderimi, - Jel işleminde çok değerlikli karşı iyonlar ile bağlanma - Atık ve içme suyu arıtma prosesleri sırasında flokülasyon işlemi - Kağıt üretiminde sırasında oluşan çamurun susuzlaştırılması, - Maden işlemleri sırasında flotasyon basamağında - Çok düzenli yapılardan misel oluşumu - Sabun, şampuan ve birçok kozmetik ürünlerde katkı maddesi olarak - Gıda ambalajları yapımında ve Petrol işlemleri sırasında yağın uzaklaştırılması

2.7. Akrilamid

Akrilamid günümüzde ilk olarak 1893 yılında Fransız Eczacı ve Kimyager Charles Moureau tarafından, düşük sıcaklıkta akrilol klorür ve amonyak kullanılarak sentezlenen kimyasal bir bileşiktir [Kısabay vd., 2014]. Akrilamidin gıdalar üzerinde oluşumu 2002 yılında İsveçli bilim insanı Eden Tareke tarafından keşfedilmiştir. 1952-1954 yılları arasında Amerika Birleşik Devletleri'nde ticari ve kimyasal amaçlı olarak kullanılan vinil polimerlerin yerini almaya başladı. IUPAC adlandırması 2-Propenamid olan ve yapısında çift bağ içeren reaktif doymamış bir amit yapısına sahiptir. Akrilamid bileşiğine ait açık ve kapalı formül Şekil 2.12'de gösterilmiştir [Friedman, 2003].

Akrilamid, kokusuz, beyaz renkli kristal yapıya sahip katı bir bileşiktir. Akrilamid reaktif bir kimyasal olmak ile birlikte, monomer olarak poliakrilamidlerin sentezinde kullanılmaktadır. Akrilamid polimerizasyonu molekül yapısında bulunan çift bağlar ile birlikte radikal reaksiyonlar sonucu meydana gelmektedir.

Su, metanol, etanol gibi polar çözücüler içerisinde yüksek ayrışma veya çözünme kapasitesine sahiptir.



Şekil 2.12: Akrilamidin (C_3H_5NO) molekül yapısı ve üç boyutlu gösterimi (Mavi renk: Azot atomu, Kırmızı renk: Oksijen atomu, Gri Renk: Karbon atomu, Beyaz renk; Hidrojen atomunu göstermektedir).

Akrilamidin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.3’de gösterilmiştir [Friedman, 2003].

Tablo 2.3: Akrilamid fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Akrilamid C_3H_5NO Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Molekül Ağırlığı (g/mol)	71.078
Fiziksel Özellik	Beyaz Katı
Yoğunluk (30 °C)	1.127 g/cm ³
Kaynama Noktası (°C)	125 °C-3.3Pa
Erime Noktası (°C)	84-84.5
Buhar Basıncı	0.9 Pa-25 °C

2.7.1. Akrilamidin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Akrilamid yapısında bulunan etilenik çift bağ ve amid grubu nedeniyle oldukça reaktif bir bileşiktir. Molekül yapısında bulunan amid grupları sayesinde hidroliz, dehidratasyon, alkoliz ve benzer reaksiyonlar verme eğilimi gösterirler. Akrilamid oda sıcaklığında stabil olmasına rağmen, ultraviyole ışığı varlığında veya erime noktasına yakın sıcaklıklarda yapıları bozularak polimerizasyon tepkisi vermektedirler.

Ayrıca -SH ve -NH₂ gibi nükleofilik gruplara sahip biyomoleküller ile 1,4-katılma reaksiyonunda bir elektrofil olarak reaksiyona girebilir. Doymamış kuarternler amonyum bileşikleriyle reaksiyon sonucu katyonik polimerler, karboksilik asit veya sülfonik asit reaksiyonu sonucunda anyonik polimerler oluşmaktadır [Giz vd., 2001].

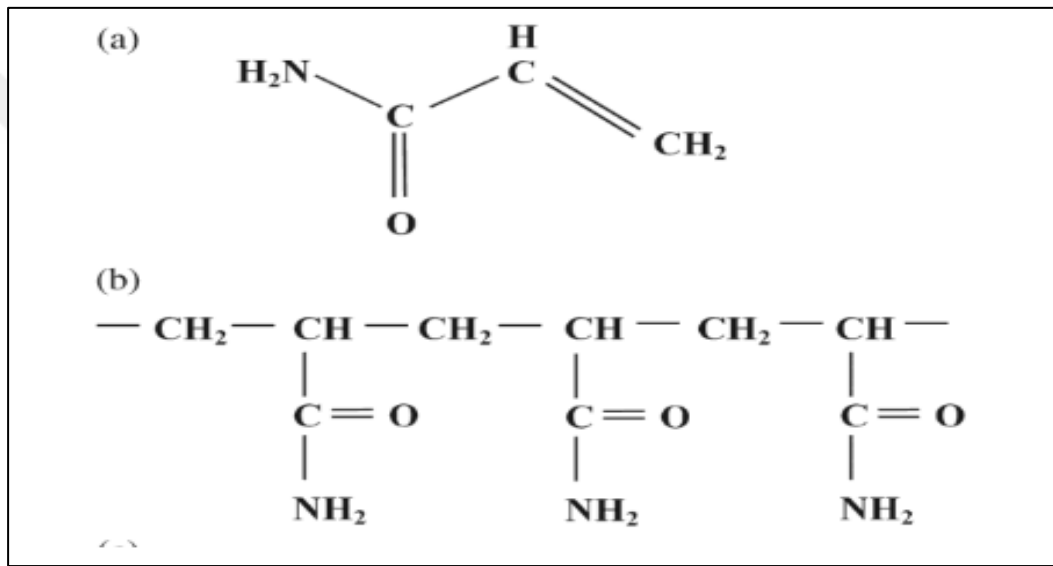
Dünyada akrilamid üzerinde gerçekleştirilen çalışmalarda, akrilamid yapılarına maruz kalınması sonucunda, canlı hücrelerin DNA zinciri üzerinde hasarlara yol açtığına ve yüksek dozlarda ise nörolojik ve üreme sistemi üzerinde olumsuz etkileri gözlemlenmiştir [Shipp et al., 2006]. Akrilamid, Uluslararası Kansere Araştırmaları Kurumu (IARC) tarafından 1994 yılında "insanlar için olası kanserojen" etkiye sahip Grup 2A sınıfına alınmıştır [Web 3, 2019]. Çevre Koruma Kurumu (EPA) tarafından yürütülen çalışmalarda "insanlar için olası kanserojen" etkiye sahip Grup B2 olarak sınıflandırılmıştır. Akrilamidin gıdalar üzerindeki etkisi 2002 yılında İsveç Ulusal Gıda Örgütü ile Stockholm Üniversitesi arasında yürütülen çalışmalarda ısıtma işlemi (fırınlama, kavurma ve kızartma gibi) maruz kalınması durumunda nişasta içerikli gıdalarda akrilamid oluşumuna yol açtığı belirtilmiştir [Tareke et al., 2002].

2.7.2. Akrilamid Yapı Formları

Akrilamid dünyada ve günlük yaşantımızda kullandığımız birçok ürünlerin içerisinde farklı türevlerde yer alan monomerik ve polimerik olmak üzere iki formu bulunan çok yönlü organik bir bileşiktir. Akrilamidin monomerik formu akril ve amid gruplarından oluşmak ile birlikte genellikle bu yapılar yüksek molekül ağırlığına sahip poliakrilamid türevli polimerlerin üretiminde rol oynayan ana bileşiktir [Becalski et al., 2003], [Richmond and Borrow, 2003]. Akrilamidin polimerik formu birçok monomerik formun bir araya gelmesi sonucu oluşmaktadır [Dybing and Sanner, 2003].

Bu form genellikle içme ve atık sularında flokülasyon basamağında, arıtma sırasında oluşan çamurun uzaklaştırılmasında, boya, yapıştırıcı, gıda ürünlerin paketlerinde, kozmetik, kağıt ve plastik üretimi gibi geniş kullanım alanlarına sahiptir.

Akrilamidin monomerik formu, polimerik formuna göre daha zararlı olduğu yapılan çeşitli deneylerde ifade edilmiştir. Akrilamidin monomerik formu su, metanol, etanol, dimetileter ve asetonda çözünebilen, heptan ve benzende ise çözünmeyen zayıf asidik özelliğe sahiptir. Polimerik formu ise, su, metanol, etanol, aseton, klorofom ve benzen gibi çözücülerde çözünebilmektedir [Eriksson, 2005]. Akrilamidin monomer ve polimer formları Şekil 2.13’de gösterilmiştir.

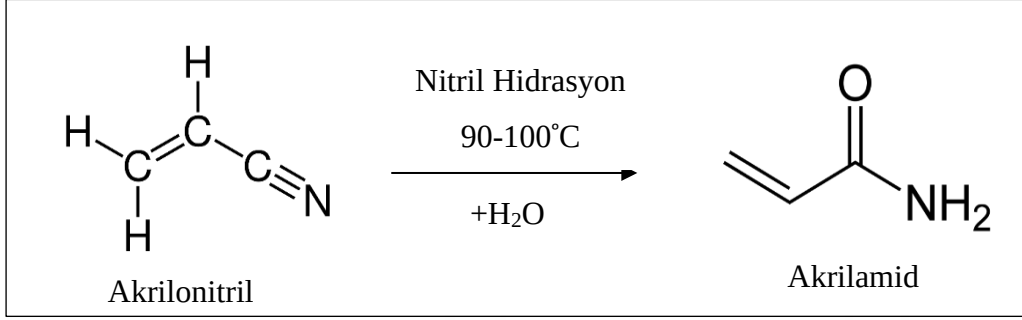


Şekil 2.13: Akrilamid yapı formları (a) akrilamidin moleküler yapı gösterimi ($\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$) ve (b) poliakrilamid zinciri bulunan akrilamid yapılarının gösterimi (çözünmeyen matriks hazırlamak için farklı zincirler üzerindeki azot atomları arasındaki çapraz bağlı formları).

Su arıtma proseslerinde polimer olarak kullanılan poliakrilamidler, düşük konsantrasyonlarda çözülebilir monomerik akrilamid oluşumuna sebebiyet verebilirler. Dolayısıyla içme sularında akrilamid kontaminasyon riskinin artmasına neden olabilir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), içme sularındaki akrilamid konsantrasyonunu mümkün olan en düşük seviyeye düşürülmesi şartıyla, sulardaki akrilamid miktarını $0,5 \mu\text{g/L}$ (ppb) olacak şekilde bir kılavuz değeri yayınlamıştır [Nigel and Tanya, 2009].

2.7.3. Akrilamid ve Poliakrilamid Sentez Reaksiyonları

Günümüzde akrilamid, akrilonitrilin katalitik hidrasyon yöntemi ile üretilmektedir [Sabotakin, 2012]. Reaksiyon mekanizması Şekil 2.14’de gösterilmiştir.

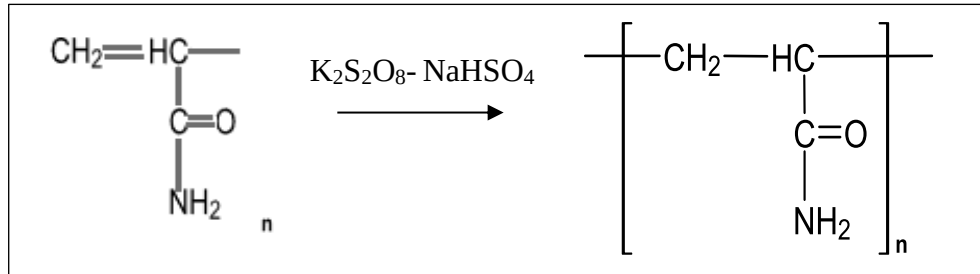


Şekil 2.14: Akrilamid sentezi.

Poliakrilamid sentez basamakları ise üç farklı formda gerçekleşmektedir. Bunlar;

2.7.3.1. Non-İyonik Poliakrilamid Sentezi

İyonik olmayan poliakrilamid, sulu bir çözelti içerisinde akrilamid monomerinin, potasyum persülfat (K₂S₂O₈) veya sodyum hidrojen sülfat (NaHSO₄) gibi katalizörler yardımıyla radikal polimerizasyonu sonucu elde edilir [Giz vd., 2001]. Reaksiyon basamağı Şekil 2.15’de gösterilmiştir.

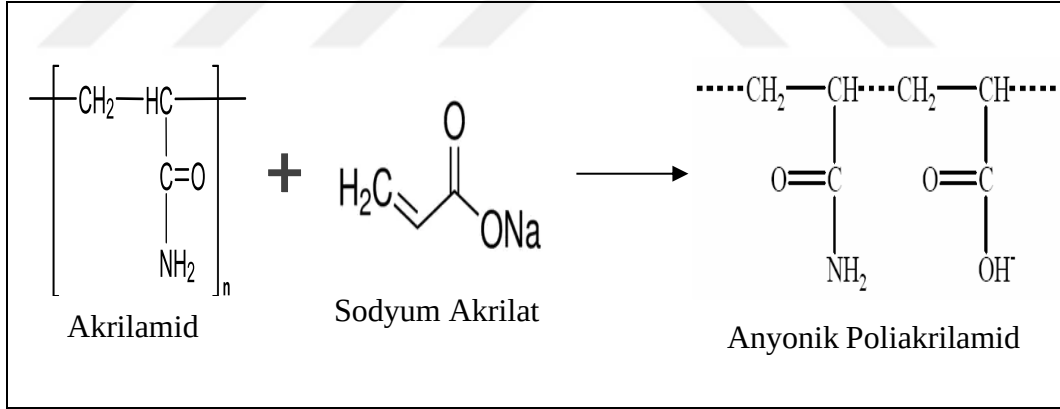


Şekil 2.15: İyonik olmayan poliakrilamid sentez reaksiyonu.

Polimerizasyon sırasında, polimerin moleköl ağırlığı ise izopropil alkol ve kürt bileşenlerinin eklenmesi ile kontrol edilir. Sıcaklık parametresi, iyonik olmayan PAM türevli polimerler için büyük önem arz etmektedir. Bununla beraber, sıcaklık kontrolü sağlanmadığı durumlarda 60 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda amid gruplarının, karboksil gruplarına hidrolizi gerçekleşir. Bunun sonucunda polimer form değiştirerek, anyonik türevli poliakrilamid elde edilir [Lin, 2001].

2.7.3.2. Anyonik Poliakrilamid Sentezi

Anyonik poliakrilamidler genellikle iki farklı yöntem ile sentezlenmektedir. Bunlardan birincisi, anyonik monomer gruplar (akrilik asit, sodyum akrilat) ile akrilamidin kopolimerizasyon tepkimesi sonucu oluşan iyonik polimer formasyonu olarak bilinmektedir. İkincisi ise, polipropilen amidin kısmi hidrolizi sonucu veya poli-akrilonitrilin alkali ortamda hidrolizi sonucu oluşan kimyasal dönüşüm yöntemidir [Wittcoff et al., 2012]. Anyonik akrilamid reaksiyon mekanizması Şekil 2.16'de gösterilmiştir.



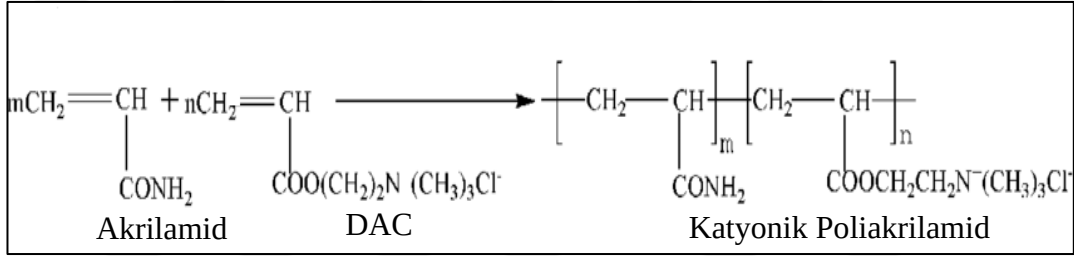
Şekil 2.16: Anyonik poliakrilamid sentezi.

Kopolimerizasyon reaksiyonu, %20 akrilamid çözeltisi ile sulu çözelti halindeki sodyum akrilat belirli oranlarda karıştırılır. Elde edilen karışım içerisinde 200 mL, %1 EDTA çözeltisinden bir damla ilave edilerek, 460 mL deiyonize su ile tamamlanır. Çözelti azot gazı akışı altında, %5'lik amonyum persülfat ve sodyum hidrojen sülfat çözeltisinden 2-3 mL alınarak karışıma eklenir. Reaksiyon 40-50°C sıcaklıkta 3-4 saat boyunca karıştırılarak gerçekleştirilir [Wittcoff et al., 2012].

2.7.3.3. Katyonik Poliakrilamid Sentezi

Katyonik poliakrilamidlerin en önemli reaksiyonu akrilamid ile katyonik monomer gruplarının (akriloksietiltrimetil amonyum klorür (DAC), metakriloksietiltrimetil amonyum klorür (DMC)) serbest radikal kopolimerizasyonu olarak ifade edilmektedir. Katyonik poliakrilamidler, serbest radikal polimerizasyonun yanı sıra katyonik modifikasyon ve aşılama polimerizasyon yöntemiyle de sentezlenmektedir [Jiang and Zhu, 2014].

Katyonik poliakrilamid reaksiyon mekanizması Şekil 2.17’de gösterilmiştir.



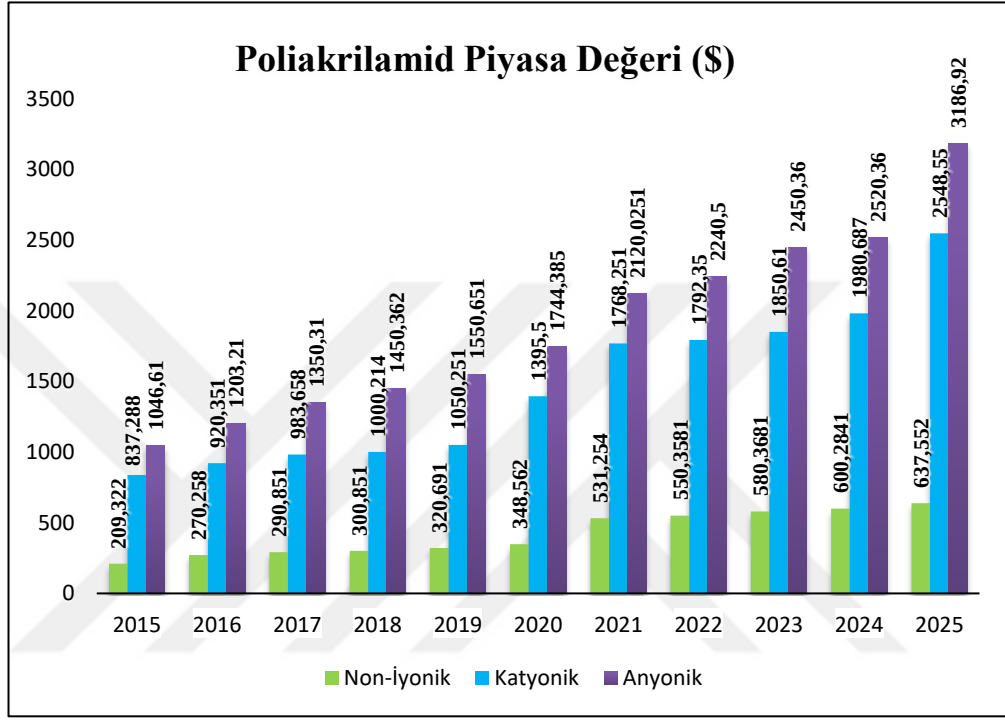
Şekil 2.17: Katyonik poliakrilamid reaksiyon mekanizması.

2.7.4. Dünyada Poliakrilamid Üretimi ve Kullanım Alanları

Yapılan istatistiksel çalışmalarda 2013 yılına ait verilerde, Dünyada üretilen akrilamid kapasitesinin 1,77 milyon tona ulaştığı bilinmektedir. Üretilen akrilamidin miktarsal dağılımı ise ülkelere göre farklılık göstermektedir. Bu dağılım %53,9 ile Pasifik Asya, %17,8 Amerika, %15,6 Batı Avrupa ve %9,3 ile Japonya yer almaktadır. Çin yılda 910,000 ton akrilamid üretimi ile dünya da birçok ülkeye oranla birinci sırada yer almakla birlikte yılda 597,000 ton en yüksek tüketim orana sahip birinci ülke konumundadır.

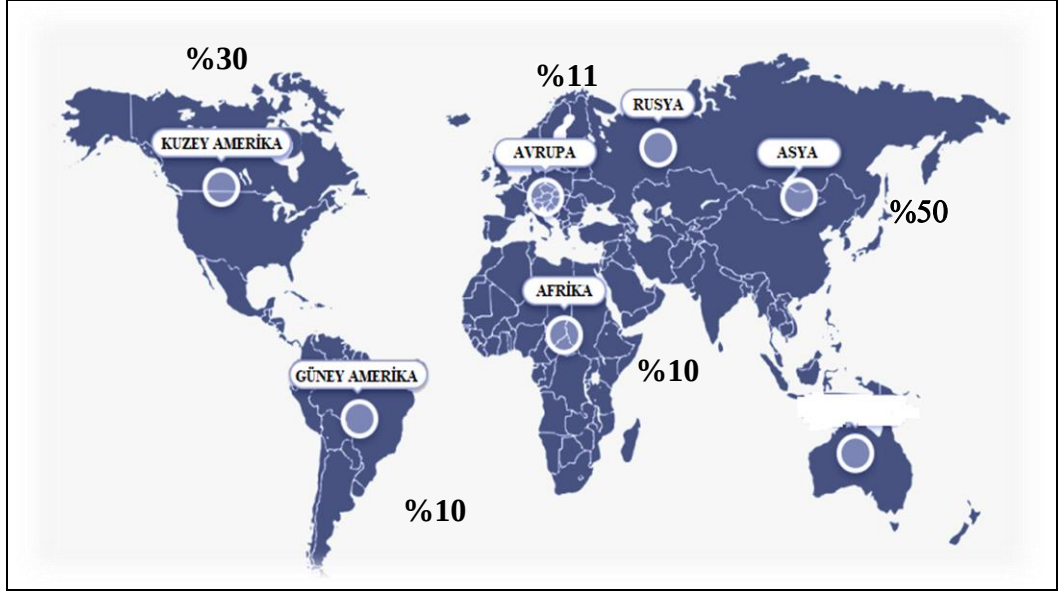
Diğer oranlar ise, 196,000 ton/yıl Amerika, 183,000 ton/yıl Batı Avrupa, 40,000 ton/yıl Japonya, Orta/Doğu-Asya ve Latin Amerika bilinmektedir. Dünyada poliakrilamid market değeri 2015’den bu yana yıllık büyüme oranı %0,6’lık artış göstererek 2020’de 3488,7 milyon \$ değerine ulaşmıştır. Küresel piyasalarda poliakrilamid pazar

büyükliğünün 2021-2022 yılları arasında %9,2 yıllık büyüme oranı ile 4,42 milyar \$ dan 4,83 milyar \$ değerine çıkması beklenmektedir. 2022-2026 yılları arasında poliakrilamid market değerinin %7,1 büyüme oranı ile 6,37 milyar \$ değerine ulaşılacağı tahmin edilmektedir. Poliakrilamid market değerinin yıllara göre değişimi Şekil 2.18’de gösterilmiştir.



Şekil 2.18: Poliakrilamid market değerinin yıllara göre değişimi.

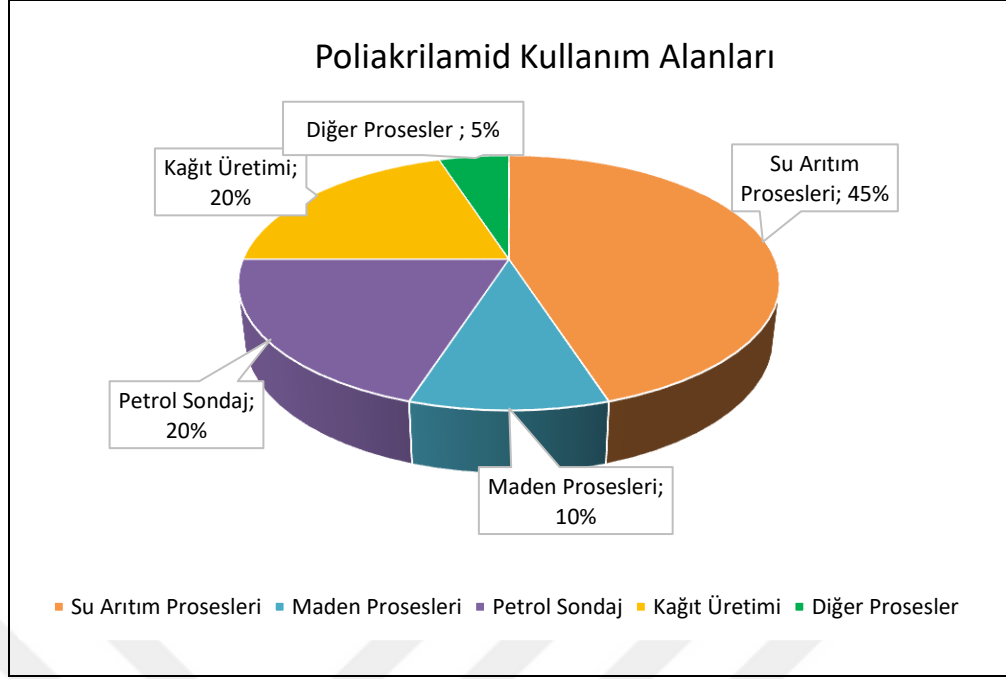
2020 yılında yapılan dünya pazarındaki istatistiksel verilere göre, anyonik türevli poliakrilamidler %54,3 oran ile pazarın en büyük bölümünü oluştururken, 2020-2025 yılları arasında ise, katyonik türevli poliakrilamidlerin %7,6 büyüme oranı ile anyonik türevli poliakrilamidlerin yerini alacağı tahmin edilmektedir. Endüstrinin birçok alanında kullanılan poliakrilamidler, katı, sıvı ve emülsiyon-dağılım olmak üzere üç farklı şekilde üretimi gerçekleştirilmektedir. 2021 yılında yapılan araştırmalarda, dünya üzerindeki en büyük poliakrilamid tedarik zinciri Çin tarafından sağlanmaktadır. Ülkelere göre yüzdesel olarak poliakrilamid üretim miktarları Şekil 2.19’de gösterilmiştir.



Şekil 2.19: Ülkelere göre poliakrilamid türevlerinin üretim yüzdeleri.

Poliakrilamid formları içme suyu, atık su ve kanalizasyon proseslerinde flokü-lant, bağlayıcı madde veya kıvam artırıcı olarak kullanılmaktadır. Kağıt endüstrisinde iyon değıştirici, koyulaştırmacı ve yırtılma direncini artırmak için boyarmaddelerin sen-tezinde ve çeşitli plastiklerde ko-polimer olarak ham petrol endüstrisinde, harç, çi-mento, pestisitler, gıda ambalajları, boyalar ve kozmetik ürünlerde tekstil liflerinin bağlanmasıyla yanı sıra renklendirme yardımcısı olarak, poliakrilamid jellerin üreti-minde, cevher işleme ve şeker üretimi gibi bir çok farklı alanlarda kullanılmaktadır [Nigel and Tanya, 2009].

Akrilamidin kullanım alanlarına ilişkin veriler Şekil 2.20’de gösterilmiştir.

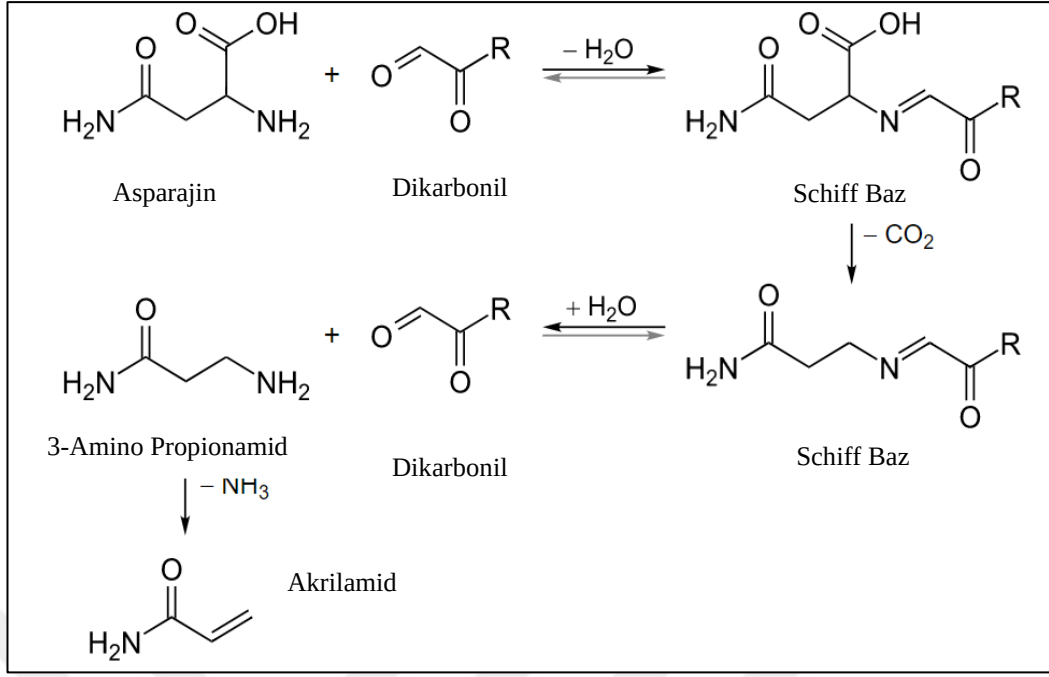


Şekil 2.20: Poliakrilamid türevli polielektrolitlerin kullanım alanları.

2.7.5. Akrilamid Oluşum Mekanizmaları

2.7.5.1. Gıdalarda Akrilamid Oluşumu (Maillard Reaksiyonu)

Maillard reaksiyonu, gıda maddeleri içerisinde bulunan aminoasit, protein ve peptitlerin serbest amino grubu ($-NH_2$) ile indirgen şekerlerin yapısındaki karbonil grubu ($C=O$) arasında yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu olarak tanımlanmaktadır [Arusoğlu, 2015]. Maillard reaksiyonuna ait reaksiyon basamakları Şekil 2.20’de gösterilmiştir [Stadler et al., 2002].



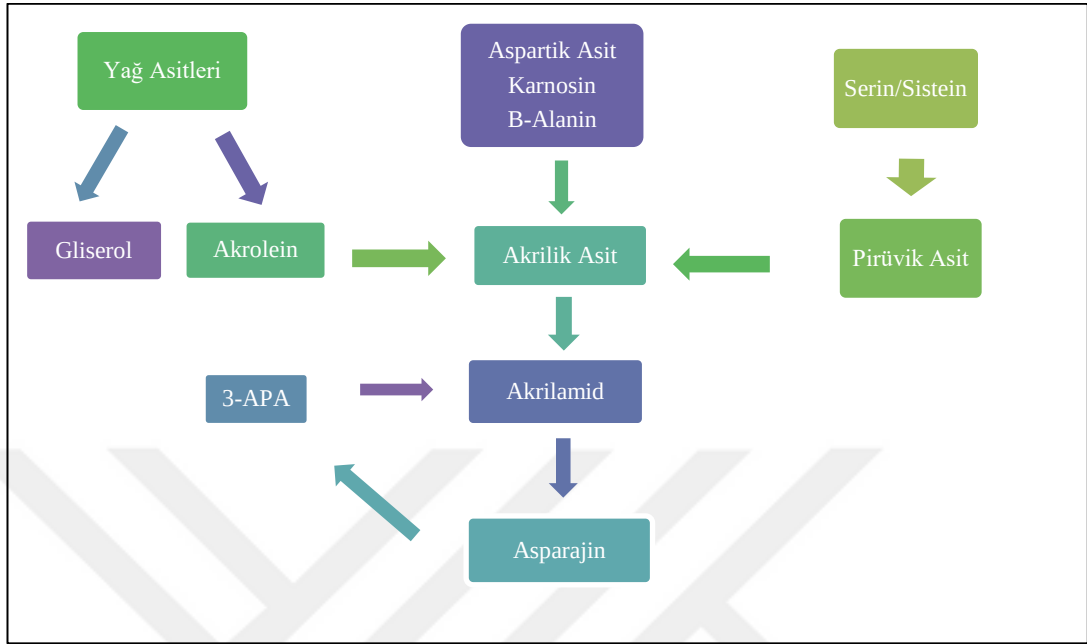
Şekil 2.21: Maillard reaksiyonu sonucu oluşan akrilamid ürünü.

Maillard reaksiyonunun ikinci adımında, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyonlarda N-glikosil konjugasyonu ve dekarboksilatlı bir Schiff bazının oluşumu ile sonuçlanmaktadır [Stadler et al., 2002]. Reaksiyonun son basamağında Schiff bazının yüksek sıcaklık etkisi ile dekarboksilasyonu sonucunda akrilamid ve iminlerine yol açabileceği düşünülmektedir [Zyvack et al., 2003].

Gıdalarda akrilamid oluşum reaksiyonu indirgen şekerler ve asparajin varlığında gerçekleşmesine rağmen, buna ek olarak diğer bir reaksiyon basamağı akrolein ve amonyak arasında gerçekleşen alternatif oluşum reaksiyonları da bulunmaktadır [Krishnakumar and Visvanathan, 2014]. Asparajin yokluğunda, akrolein ve amonyak yağ içeriği yüksek gıdalarda akrilamid oluşumunda etkin rol oynamaktadır. Akrolein ve akrilik asit yüksek sıcaklıkta yağların (trigliseritlerin) degradasyonu ile oluşmaktadır [Umano and Shibamoto, 1987]. Akrolein düşük kaynama noktasına (51°C) sahip olduğu için yüksek sıcaklıklardaki kızartma koşullarında hızlı bir şekilde uçucu hale gelmektedir. Akrolein oksit olarak, akrilik aside yükseltgenmekte ve amonyak ile reaksiyona girerek ara ürün akrilamidi oluşturabilmektedir.

Glutamin, sistein ve aspartik asit vb. amino asitlerin de düşük miktarlarda akrilamid ürettiğini gösteren çalışmalar bulunmaktadır [Sohn and Ho, 1995].

Karbonhidrat esaslı gıda ürünlerinin sıcaklık etkisi ile meydana gelen bozunma reaksiyonu Şekil 2.21’de gösterilmiştir [Eriksson, 2005].



Şekil 2.22: Gıdalarda akrilamid oluşum mekanizması.

2.7.5.2. Yüzey ve İçme Sularında Akrilamid Oluşumu

Su, dünyada tüm canlıların yaşamını sürdürebilirlik açısından büyük önem arz etmektedir. Canlı yaşamında etkin rol oynayan su, birçok ülkelerin birlikte yaptığı ortak çalışmalar neticesinde su kaynakları ve alanlarının kalite standartlarının belirlenmesinde çeşitli düzenlemelere tabi tutularak koruma altına alınmaktadır. Bu çalışmalar doğrultusunda suyun elverişli şekilde kullanılabilmesi için arıtma proseslerinde kullanılan çeşitli kimyasallar, su kalitesini arttırma aşamasında etkin rol oynar iken insan sağlığını olumsuz etkilemektedir. Dünyada birçok insan hala içme sularında meydana gelen potansiyel kirliliğin farkında değildir. 2002 yılından beri yapılan çalışmalar ile birlikte dünya toplumlarında akrilamidin kirletici etkisi olduğu bilgisi gün geçtikçe artmaktadır. Akrilamid oldukça toksik bir monomer olmasının yanı sıra uzun süre maruz kalındığında canlılar için kanserojen, toksik, tahriş edici ve nörotoksin olarak sınıflandırılır.

Su arıtım proseslerinde flokülant kullanmanın avantajı sanayi ve benzeri birçok alanda kullanılan işlenmiş suların geri kazanım oranlarını artırmak ve inorganik kirlilik seviyesine sahip suların çamur hacimlerini azaltmaktır. Kullanılan polimer türevleri, arıtma proses aşaması sırasında çökeltme havuzlarından topraklara ve akiferlere doğru su sızması sonucunda flokülantlar yüzeye ve yeraltı sularına dağılabilmektedir [Liber et al., 2005], [De Rosemond and Liber, 2004].

Flokülantların bu şekilde içme su kaynaklarına yayılması yeni bir çevre problemi de beraberinde getirmektedir. Avrupa'da yapılan su deşarjlarında izin verilen akrilamid konsantrasyonları için eşik sınır değerinin 0,5 - 600 ppm arasında değiştiğini gözlemlenmiştir [Howard, 1989].

İçme sularında gözlemlenen akrilamid miktarının bir diğer nedeni akrilonitril-akrilamid üretim prosesi sırasında litre başına 1 gram akrilamidin oluştuğudur [Rogacheva and Ignatov, 2001]. Akrilamid konsantrasyonları, akrilamid ve poliakrilamidler birçok endüstriyel alanlarda, karasal ve sucul ekosistemlerden alınan örnekler üzerinde yürütülen deneysel çalışmalarda yaklaşık 0,3 ppb ile 5 ppm aralığında değiştiğini gözlemlenmişlerdir [Weideborg et al., 2001]. Malezya'da Kuching Su Kurulu tarafından yapılan istatistiksel çalışmada, içme suyu arıtımı için yılda yaklaşık 800 kg poliakrilamid kullanıldığı bildirilmiştir [Shukor et al., 2009]. Fransa'da poliakrilamid bazlı flokülant kullanımı yılda yaklaşık 15.000 ton, Avrupa'da bu sayının 50.000 ton olduğu öngörülmektedir [Web 4, 2002].

1991 yılından günümüze kadar Amerika Birleşik Devletlerin de üretilen poliakrilamidin %65'i su arıtım proseslerinde kullanılmaktadır. WHO tarafından hazırlanan yönetmelikte içme sularındaki kalıntı akrilamid konsantrasyonu 0.5 µg/L sınır değeri olarak yayınlanmıştır. Avrupa Birliğinde bu değerler toksikolojik özelliklerinden dolayı kılavuzda belirtilen sınır değeri 0,1 µg/L'dir.

Avusturalya içme suyu yönetmeliğinde içme suyunda akrilamid seviyesinin > 0.0002 mg/L olması gerektiği vurgulanmaktadır. Bu da günlük düzeyde $5,7 \times 10^{-6}$ mg- kg ağırlığına sahip canlıların bir günlük maruz kalabileceği değere eşdeğerdir.

Basit bir hesaplama yöntemi ile maksimum olası akrilamid konsantrasyonu içme suyunda 0.5 µg/L kabul edersek, 70 kg ağırlığına sahip kadın ve erkek bireylerde günde 2 litre su tüketimi sonucunda maksimum maruziyetin $1,42 \times 10^{-5}$ mg/kg olacağı tahmin edilmektedir [Web 6, 2004].

Literatürde yer alan çeşitli çalışmalarda, Batı Virginia'da halka açık içme suyu tedarik kuyularından yapılan arıtma işlemi sonucunda akrilamid seviyelerinin 0.024 ila 0.041 µg/L aralığında olduğu tayin edilmiştir. Bir başka çalışmada Birleşik Krallık'taki musluk suyundan alınan örnekler üzerinde düşük mikrogram akrilamid seviyeleri (0.75-4.5µg/L) tespit edilmiştir [Brown and Rhead, 1979].

Yakın tarihli yüzey sularında yapılan çalışmalarda akrilamid konsantrasyonları 0.02 µg/L tespit limitinin altında olduğu ve arıtma çamurunun tarım arazisine yayıldığı bir alanda ise 0.07–0.16 µg/L olduğu gözlemlenmiştir [Chu and Metcalfe, 2007].

Bu değerler, poliakrilamid bazlı flokülanlar akrilamidin doğal sulara karışabileceğini doğrulamaktadır. Çevreye akrilamid salınımı, Fransa, İspanya, Norveç ve Almanya gibi çeşitli Avrupa ülkelerinin yasal otoriteleri tarafından, taş ocaklarının çevresinde önemli bir çevre sorunu olduğu vurgulanmıştır.

Georgia eyaletinde yapılan çalışmalarda taş ocaklarında kullanılan poliakrilamidlerin işlenmiş sularında 1,19 µg/L akrilamid konsantrasyonunda olduğu tespit edilmiştir. Daha yakın zamanlarda, taşocaklarında kullanılan su devresi üzerinde yapılan bir çalışmada, akrilamid konsantrasyonlarının işlenmiş suda 1.01 ile 5.66 µg/L ve süzöntü suyunda 0.08 ile 0.41µg/L arasında olduğu ölçülmüştür. Bu çalışmalar neticesinde araştırmacılar yeraltı sularında kirlenmenin 0,01–0,02 µg/L değerler arasında olduğunu tespit etmiştir [Larguinho et al., 2017].

Bu değerler aynı zamanda işlenmiş suda akrilamid varlığının taş ocaklarında poliakrilamid bazlı topaklaştırıcı kullanımıyla ilişkili olabileceğini de doğrulamaktadır. Yalnızca Amerika Birleşik Devletleri ve Fransa'da yılda 1,72 milyar ton ve 348 milyon ton agrega çıkarıldığı göz önüne alındığında, ocakların çevreye daha çok biyoçeşitlilik, doğa ve su yaşamı üzerinde olumsuz etkileri olabilmektedir.

Poliakrilamid üretim tesislerinde yapılan çalışmalarda proses çıkış suyundan alınan numunelerde 1500 µg/L akrilamid içerirken diğer kuruluşlardan alınan numunelerde ise < 0.8µg/L ve aynı alanlardan alınan toprakta numunelerinde 0.02–0.08 µg/L akrilamid düzeyleri tespit edilmiştir [EPA, 1978].

2.7.6. Akrilamid Degredasyonu

Literatürde poliakrilamid ile giderim, mekaniksel, kimyasal, fotolitik ve biyolojik bozunma gibi proseslere yer verilirken, bu prosesler çalışma ekipmanları, maliyet ve arıtım verimleri açısından birbirlerine göre farklılık göstermektedir. Kullanılan çeşitli akrilamid giderim yöntemlerinde, polimer zinciri üzerinde bulunan fonksiyonel grupların, serbest radikaller ile etkileşmesi sonucu polimer zincirinin bölünmesine veya kırılması prensibine dayanmaktadır [Bueche, 1960].

Poliakrilamid büyük bir molekül olmasına rağmen, polimer formu su içerisinde bulunan organizma ve mikroorganizmaların yapısına nüfuz edemez. Polimer formundan farklı olarak akrilamid, suda yaşayan organizmaların hücre yapısına nüfuz edebilen küçük hareketli bir moleküldür. Suda yaşayan organizmalarda akrilamid miktarının düşük biyoakümüülasyonu, suda yüksek çözünürlüğü ve mikroorganizmalar tarafından bozunması nedeniyle gerçekleşmektedir [Berndt et al., 1991].

Akrilamidin mikrobiyal bozunması amidaz enzimi varlığında gerçekleşirken, ayrıca bu enzim ara ürünleri metabolize etmek içinde gerekmektedir. Hatta biyodegradasyon sonucunda amonyak ve akrilik asit akrilat ürünleri oluşmaktadır. Toprak numuneleri üzerinde yapılan çalışmalarda, kumlu toprakların killi topraklardan daha yüksek hareketliliğe ve daha düşük bozunma oranına sahip olduğu bildirilmiştir. Toprağın biyolojik olarak bozunması, toprak çeşitliliği, pH ve sıcaklık faktörlerine bağlıdır. Deneysel çalışmalarda akrilamidin bozunması pH 7’de maksimum düzeyde olduğu, pH 6 ve pH 8 düzeylerinde ise bozunmanın kısmi ve yavaş oranda gerçekleştiği belirlenmiştir. Sıcaklık faktörü toprak numuneleri üzerinde artan sıcaklık değerlerinde (20-60°C) anyonik poliakrilamid türevinin kil partikülleri üzerinde adsorpsiyon kapasitesini artırdığı gözlemlenmiştir [Web 7, 2002].

Toprağa karışan akrilamid türevlerinin gideriminde, enzim-katalizörlü hidroliz yöntemi kilit rol oynamasına rağmen, su ve benzeri farklı matrislerde oluşan akrilamid türevlerinin gideriminde biyolojik olmayan hidroliz yöntemleri kilit rol oynayabilir. Akrilamid, aerobik ve anaerobik koşullar altında biyolojik prosesler ile yaklaşık 8-12 gün içinde suda kolayca bozunur. Bozunma sonucunda nitrojen veya karbon kaynağı olarak işlev görür. İçme suyu arıtım proseslerinde kullanılan poliakrilamid türevli

polimerlerin, arıtım sırasında monomer kalıntısı olarak akrilamid oluştuğu ve 2 ay boyunca stabil kaldığı gözlemlenmiştir [Brown et al., 1980].

Aynı çalışma ekibinin diğer bir çalışmasında doğal ve kirli sulardan farklı örnekler alınarak, çeşitli koşullar altında havalandırma, pH, ışık ve sterilizasyon gibi etmenler kullanılarak numunelerde akrilamidin bozunması incelenmiştir. Yüzey ve proses sularında bulunan akrilamid miktarlarının 4 ila 10 gün arasında tamamen bozunduğu ispatlanmıştır. Çalışmalar neticesinde sterilizasyon aşamasının bozulmayı engellediği gözlemlenmiştir [Brown et al., 1980].

Literatürde yapılan bir diğer çalışma musluk, nehir ve göl gibi su örneklerinin türüne bağlı olarak, akrilamid biyo degradasyonu için gerekli sürenin 480 saat ile > 1100 saat arasında değişebileceğini göstermiştir. Çalışmalarda, numuneler üzerinde bozunma sürelerinin değişkenlik göstermesi, matriks içerisinde bulunan bazı türlerin monomer bozunmasını artıracak veya azaltacak etkiye sahip olduğunu göstermektedir [Vers, 1999].

Akrilamidin anaerobik koşullar altında biyolojik bozunması, nitratin en uygun anaerobik elektron alıcısı olarak davrandığını birkaç çalışma ile gösterilmiştir. Ancak bozunma kinetiği, aerobik koşullar altında gözlemlenenden daha düşüktür. Bunun sonucunda aerobik akrilamid biyodegradasyonunun en uygun biyolojik bozunma yolu olduğunu göstermektedir. Akrilamid, evsel atık su ve arıtma tesislerinde kısa süreli kalması durumunda tamamen bozunmamaktadır [Nyyssöla and Ahlgren, 2019].

Diğer bir araştırmaya göre poliakrilamid yapılarının güneş ışığı ve glifosat varlığında akrilamid monomerine indirgenmediği, aksine glifosat monomer ve polimer türevli akrilamid yapıları ile etkileşime girerek, monomer bozunma oranını azalttığı gözlemlenmiştir. Poliakrilamidler, reaksiyon koşullarına bağlı olarak çok çeşitli fotodegradasyon işlemlerine elverişlidirler. Mekanik bozunmaya benzer şekilde, fotodegradasyon, poliakrilamidlerin hem fiziksel hem de kimyasal özelliklerinde geri dönüşü olmayan değişikliklere neden olur.

Poliakrilamidin tarımsal alanlarda kullanılması sonucunda bozunması çevre ve insan sağlığı açısından tehlike arz etmektedir. Tarımsal faaliyetlerde kullanılan poliakrilamid türevlerinin bozunması sonucunda monomer akrilamid oluşumuna sebebiyet vermek ile birlikte akrilamid kimyasal özellikleri nedeniyle yüzey sularına veya yeraltı su sistemlerine karışabilmektedir. Bu kaynakların doğal yapısının bozulması, insan ve canlı yaşamı için olumsuz etkilere neden olmaktadır.

Ayrıca akrilamid nehir ağız ve tuzlu suda bozunma süresi, tatlı suya oran ile daha uzun sürede gerçekleşmektedir [Tepe ve Çebi, 2017]. Hankensack ve Thames nehrinden alınan numunelerde yapılan çalışmalarda, başlangıçtaki akrilamid konsantrasyonları 10 ppm ve 8 ppb olarak ölçüldü ve bu konsantrasyonlarda tamamen bozunma süresinin 9 ila 12 gün arasında değiştiğini gözlemlemişlerdir. Sudaki akrilamidin degradasyonu üzerine yapılan çalışmalarda, yarılanma ömrünün haftalar arasında değişiklik gösterdiği, ancak > 2 mg/L konsantrasyonlarının biyotik veya abiyotik faktörler tarafından hemen ve hızlı bir şekilde bozulmadığını göstermektedir. Daha yüksek konsantrasyonlarda mikroorganizmalar için toksik olduğu kabul edilmektedir [Croll et al., 1974].

Akrilamid gideriminde klor ile yapılan oksidasyon işlemlerinde sınırlı çalışmalar yürütülmüştür. İyonik olmayan poliakrilamid türleri ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda klor konsantrasyonu 20 mg/L, temas süresi 10 dakika olduğunda, iyonik olmayan polimerlerin molekül ağırlığının 19% oranında azaldığı gözlemlenmiştir [Gehr and Soponkanaporn, 1990].

Klor türlerine bağlı olarak HOCl veya OCI^- baskın türlerinin varlığında pH 6 ve pH 10'da akrilamid giderim veriminin % 40 olduğu tespit edilmiştir [Morris, 1975]. 10 mg/L poliakrilamid ve 1 µg/L akrilamid standartı ile yapılan spike çalışmasında, 15 mg/L klorür doajlaması ve 30 dakika temas süresinde akrilamid gideriminin % 6.36 olduğu bulunmuştur [Cheng, 2004].

Klorür ile yapılan oksidasyon çalışmalarında, sulu çözeltideki pH değeri akrilamid gideriminde etken bir rol oynadığı düşünülmektedir. Akrilamid türevli polimerler düşük pH aralığında hipokloröz asit varlığında, hipoklorit yapılarına göre daha etkin giderim etkisi gösterdiği yapılan deneysel çalışmalarda ifade edilmiş fakat anyonik poliakrilamid yapılarının klorür ile oksidasyonu sırasında aynı etkiye sahip olmadığı belirtilmiştir [Cheng, 2004].

Potasyum permanganat ile gerçekleştirilen çalışmalarda, 0,8 ppm potasyum permanganat kullanılarak, 50 µg/L akrilamid konsantrasyonuna sahip çözeltide akrilamid oksidasyonu üzerine üç farklı pH (3, 7 ve 12) aralığında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar neticesinde maksimum akrilamid giderimi sırasıyla pH 3'de % 83,74, pH 7'de %38,57 ve pH 12'de %100 olduğu belirtilmiştir.

Asidik ortamda gerçekleşen akrilamid gideriminin nötr ortama göre fazla olması gerçekleşen reaksiyonda potasyum permanganat üç değerlikli elektrona sahip olurken, asidik koşullar altında beş değerlikli elektrona sahip olması nedeniyle oksidasyon potansiyelinin daha yüksek olduğu ifade edilmiştir.

Deneyisel çalışmalarda en yüksek giderimin bazik koşullar altında olduğu, %100 akrilamid giderimin hidroliz sebebiyle akrilik asit ve amonyağa dönüşümüyle olabileceği iddia edilmiştir [Razek et al., 2016].

Akrilamid molekülü üzerinde iki reaktif bölgenin olduğu, amid grubu ve çift bağ olarak tanımlanmaktadır. Amid grubu, asit veya baz varlığında kolaylıkla hidrolize uğrayarak akrilik asit formlarını oluşturmaktadır. Bu hidrolizin tamamlanma hızı ve derecesi ortamın pH ve sıcaklığına bağlıdır. Hidroliz oranı, bazik koşullar altında asidik koşullara göre biraz daha yüksektir. Nötre yakın pH'larda ise oldukça reaksiyon yavaş ilerlemektedir [Barvenik et al., 1996].

Fenton reaksiyonları, hidrokarbonların doğal organik maddeleri ve ortaya çıkan kirleticileri ayrıştırmada ileri oksidasyon prosesleri arasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Fenton reaksiyonu, demir iyonları ve hidrojen peroksit arasında gerçekleşen hidroksil radikallerini üretme temeline dayanmaktadır. Fenton reaksiyonu yoluyla üretilen hidroksil radikalleri, 5000 ppm'lik, $5,2 \times 10^6$ Da molekül ağırlığına sahip polimerlerin %90 oranında giderim sağladığı tespit edilmiştir [Ramsden and McKay, 1986].

İçme sularında bulunan akrilamidin gideriminde Ozon ile yapılan çalışmalarda, su matrisleri pH 3 de 3 mg/L ve 15 dakika boyunca gerçekleştirilen oksidasyonda poliakrilamid molekül ağırlığının % 80 oranında azaldığı ve pH 6, 3 mg/L ozon ve 30 dakika boyunca maruz bırakıldığında ise monomer akrilamid yapılarının neredeyse tamamının giderildiği gözlemlenmiştir [Suzuki et al., 1979].

2.8. Akrilamid Gideriminde Kullanılan Prosesler

Tarihsel döngü boyunca, her bir toplum su kaynaklarının içilebilir ve kullanılabilir hale getirilmesi için çeşitli çalışmalar yapmış ve bu çalışmalar günümüzde hala devam etmektedir.

Bu alışmalar arasında ilk olarak Mısır medeniyeti M.Ö. 1500 civarında koagülasyon olayını keşfetmişlerdir. M.Ö. 300-200 yılları arasında Roma, şehirlere ve sanayi bölgelerine su ihtiyacını karşılamak için su kemerleri inşa ederek suyun taşınma işlemini gerçekleştirmiştir.

19. yüzyılda sanayi devrimi ile birlikte endüstri alanlarında büyük önem kazanan su, buhar elde etmek için geniş çap da kullanılmaya başlanmış olup, dönem itibariyle endüstri de ve çeşitli alanlarda kullanılan suların arıtılması ve geri dönüştürülebilmesi için arıtma tesislerine duyulan ihtiyaç günden güne artmaktadır.

Fiziksel ve kimyasal arıtma temeline dayanan içme suyu arıtma prosesi aşağıda belirtilen aşamalardan oluşmaktadır.

- Havalandırma
- Flokülasyon-koagülasyon (durultma)
- öktürme (amur arıtma)
- Filtrasyon
- Dezenfeksiyon

2.8.1. Havalandırma

İçme suyu arıtma proses şemasının ilk basamağıdır. Kaskat veya benzeri yapılar sayesinde ham su bünyesindeki oksijen içeriğı yükseltilir, suda çözünmüş karbon-dioksit, hidrojen sülfid gibi çeşitli gazların giderilmesinde, tat ve kokuya sebep olabilecek bileşiklerin uzaklaştırılmasında kullanılan proseslerden bir tanesidir [Edzwald, 2011].

2.8.2. Flokülasyon-Koagülasyon İşlemi

İçme suyu ve atık sularda kolloid halinde bulunan maddeler daima bir elektrik yüküne sahiptirler. Bu maddeler metal oksitler (Al^{+3} , Fe^{+2} veya Fe^{+3}) gibi pozitif elektrik yüküne, metal olmayan oksitler kil, proteinler ve benzeri yapılar negatif elektrik yüküne sahip olup, suların arıtımı sırasında istenmeyen türler olarak kabul edilmekte-

dir. Kolloid maddelerin $1\mu\text{m}$ - $0.1\mu\text{m}$ 'den küçük olan yapılar çökelme ya da filtre edilerek etkin bir şekilde arıtılamazlar bu nedenle, bu tür partikülleri veya kolloid yapıları sudan uzaklaştırmak için çeşitli kimyasallara ihtiyaç duyulmaktadır.

Koagülasyon, matriks içerisinde bulunan kolloidal yapıların yük nötralizasyonu sayesinde stabilitelerini değişik oranlarda bozarak, destabilize olan taneciklerin bir araya gelerek boyutlarının büyümeleriyle flok oluşturma temeline dayanmaktadır. Flokülasyon yöntemi: bir matriks içerisinde asılı halde veya çok yavaş halde çökebilan partiküllerin, yüksek molekül ağırlığına sahip organik ve inorganik polimerler yardımı ile bir araya getirilip hızlı çöktürülmesi işlemidir [Gregory, 1989].

2.8.2.1. Koagülasyon ve Flokülasyon Mekanizması

Koagülasyon ve flokülasyon işlemi iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk olarak belirli bir noktadan belirli bir konsantrasyonlarda kimyasal madde ilave edilerek, ikinci adımda ise ilave edilen kimyasalların su matriksi içerisinde mekanik karıştırıcılar yardımı ile hızlı bir şekilde dağılma ilkesine dayanmaktadır. Koagülasyon ve flokülasyon basamağında yaygın olarak bilinen dört mekanizma [O'Melia, 1972].

2.8.2.1.1. Çift-Katmanlı Sıkıştırma

Koagülasyon aşamasında, su matrikslerinde negatif yüklü koloidal parçacıklar, Stern tabakası olarak bilinen yoğun bir katman oluşturmak için zıt yüklü iyonları çeker. Dağınık tabaka, negatif yüklü koloidal parçacıklar tarafından çekilen zıt yüklü iyonlar ve Stern tabakasında meydana gelen itme kuvveti arasındaki dinamik dengenin sonucu meydana gelmektedir. Çift tabaka proseslerinde koloidal destabilizasyonu kontrol edilemediği için içme suyu arıtma proseslerinde yaygın olarak kullanılmamaktadır [Ravina, 1993].

2.8.2.1.2. Adsorpsiyon / Yük Nötralizasyonu

Yük nötralizasyonu, sulara koagülant ilave edilmesi ile beraber koagülantlar su içerisinde hidrolize uğrayarak veya ayrılarak suda dağılabilen ve kolloid yüzeylere adsorbe olan pozitif iyonlar sağladığında gerçekleşmektedir. Yük nötralizasyonu nedeniyle kolloidleri çevreleyen yük yoğunluğu azalır ve elektrik potansiyelinde değişimlere sebep olmaktadır.

Yük nötralizasyon mekanizması içme suyu arıtımında kullanılan en önemli tekniklerden biri olarak bilinmektedir. Yük nötralizasyonu sırasında inorganik metal koagülantların yanı sıra katyonik polimerlerde kullanılmaktadır [Bagwell et al., 2001].

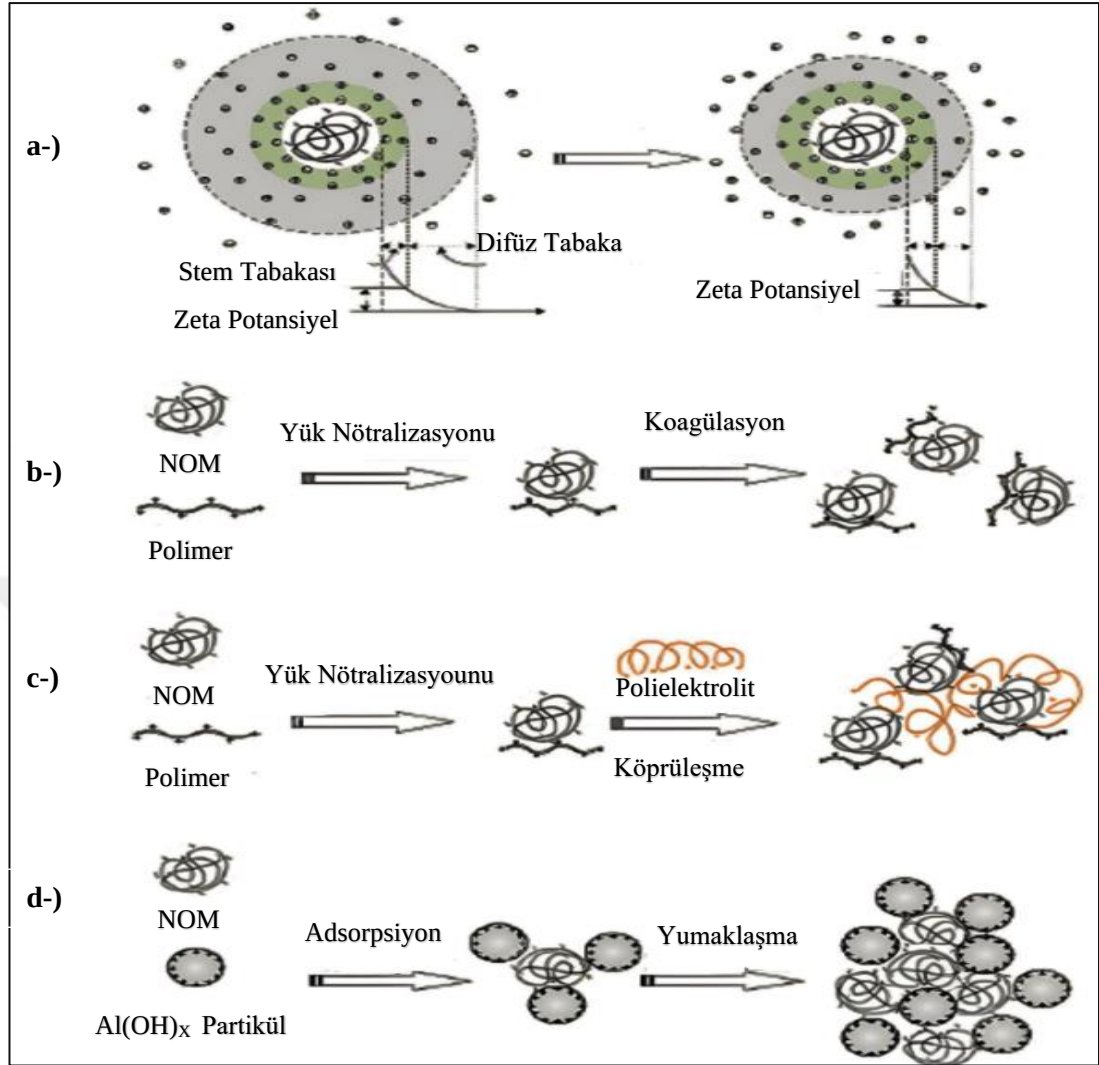
2.8.2.1.3. Tanecikler Arası Köprü Oluşumu

Tanecikler arası köprüleşme basamağında diğer koagülantlara ek olarak polimer içerikli maddeler kullanılmaktadır. Polimerik maddeler zıt yüke sahip kolloidal haldeki parçacıklara bağlanma eğilimi göstererek, lif ve ipliksel yapılar oluşturmaktadır. Bu etkileşimler Columb kuvveti, iyon değişimi, hidrojen bağ ve Vander der Waals kuvvetleri etkisi ile gerçekleşmektedir [Bagwell et al., 2001].

2.8.2.1.4. Ağ Şeklinde İç İç Geçme

Bu adımda kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan $Al(OH)_3$ gibi benzer çözünmeyen bileşiklerin meydana gelmesiyle gerçekleşmektedir. Bu bileşikler suyun pH değerine bağlı olarak çözünmüş pozitif iyonlar ile denge halindedir. Bu mekanizma yüksek konsantrasyonlarda koagülant dojazlaması ve yüksek pH seviyelerinde meydana gelmektedir. Tanecikler çökmeye başladıklarında, çarpışarak ve bir araya gelerek yumak formunu oluşturur. Bu da suyun berraklaşmasına neden olmaktadır [Hanson and Cleasby, 1990].

Koagülasyon mekanizma aşamaları Şekil 2.23'de gösterilmiştir [Zhao, 2020].



Şekil 2.23: Koagülasyon ve flokülasyon proses aşamaları (a) çift tabaka sıkışması, (b) yük nötralizasyonu, (c) tanecikler arası köprüleşme ve (d) ağ şeklinde iç içe geçme.

Koagülasyon ve flokülasyon proses basamaklarında kullanılan kimyasallar Tablo 2.5’de gösterilmiştir [Web 5, 2001].

Tablo 2.4: İçme ve atık su arıtım işlemleri sırasında kullanılan kimyasallar.

Özellik	Kimyasal Madde
Koagülantlar	Alüminyum Sülfat [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$] Demir Sülfat [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] Demir Klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Magnezyum Karbonat (MgCO_3) Sodyum Aluminat (NaAlO_2)
Flokülanlar	Aktif Silika Anyonik Polielektrolit Kasyonik Polielektrolit Non-İyonik Polimer
Oksitleyici Maddeler	Klor (Cl_2) Klor dioksit (ClO_2) Potasyum Permanganat (KMnO_4) Kalsiyum Hipoklorit ($\text{CaOCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) Sodyum Hipoklorit (NaOCl)
Alkaliler	Kalsiyum Karbonat (CaCO_3) Dolomitik Kireç (%5 CaO ve %40 MgO) Kalsiyum Hidroksit (kireç) [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] Magnezyum Oksit (MgO) Sodyum Karbonat (Na_2CO_3) Sodyum Hidroksit (NaOH)
Diğer Maddeler	Bentonit Kaolin Diğer Kil ve Mineraller Aktif Karbon (Toz)

2.8.3. Çöktürme

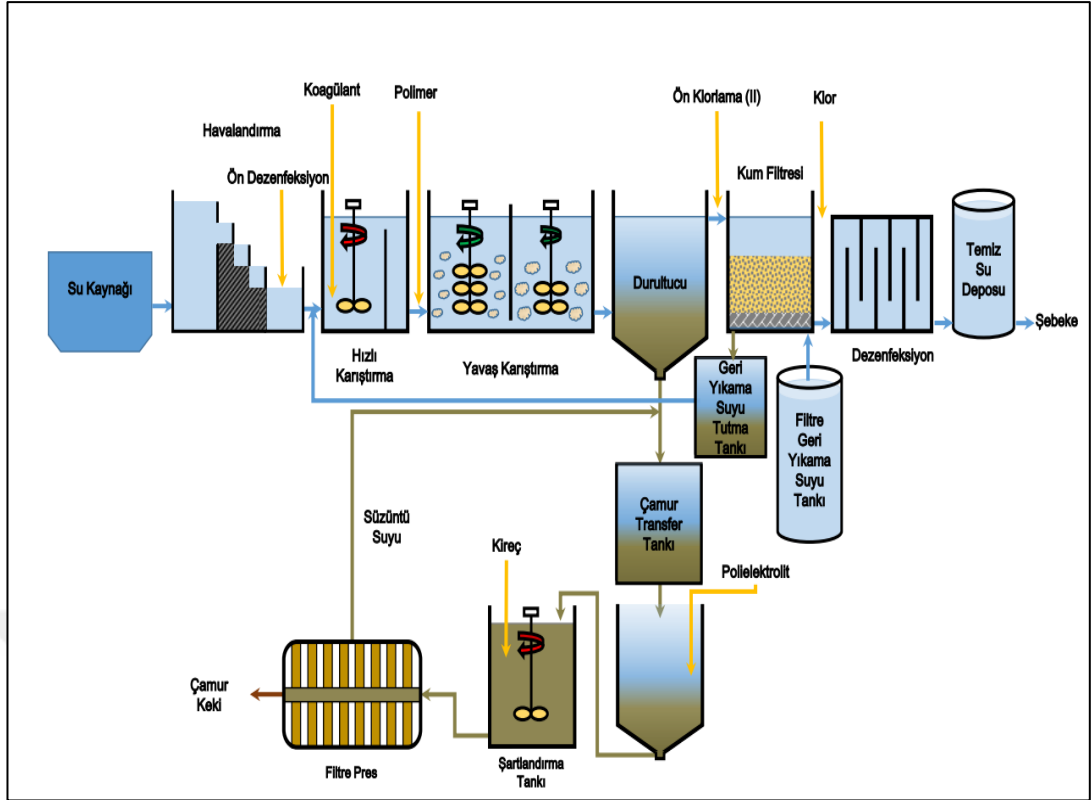
İçme suyu arıtma proseslerinde çöktürme işlemi iki şekilde uygulanmaktadır. Bunlardan birincisi basit çöktürme diğeri ise hızlı karıştırma ve yumaklaştırma basamakları sonrası oluşan maddelerin çöktürülme işlemidir. Basit çöktürmede, bulanıklığı çok fazla olmayan suyun içerisine herhangi bir kimyasal madde ilave edilmeden suyun belli bir sürede, belli bir hızla ve belli bir alandan geçirilmesi sırasında, sudaki kirletici parametrelerin yer çekimi kuvveti ve kendi özgül ağırlıkları yardımıyla çöktürülmesi esasına dayanmaktadır. Hızlı karıştırma ve yumaklaştırma sonrası çöktürme işlemi arıtım işlemi sırasında suyun fiziksel özelliklerini (renk, koku, sertlik vb.) değiştirmek için çeşitli kimyasallar kullanılmakta ve çökebilen maddelerin sudan uzaklaştırılmasında faydalıdır [Edzwald, 2011].

2.8.4. Filtrasyon

Su bünyesinde bulunan katı partiküllerin gözenekli veya delikli yapılardan geçirilmesi işlemi olarak tanımlanır. Bu işlem esnasında sudaki asılı ve kolloidal maddelerin tutulması, bakteri ve diğer mikroorganizma sayılarının azalması gibi su kalitesinde iyileşme sağlanır. Filtrasyon işlemi matriks çeşitliliğine bağlı olarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak suların arıtılmasında kullanılan en eski ve temel metotlardan birisidir [Qasim et al., 2000].

2.8.5. Dezenfeksiyon

Çöktürme ve filtrasyon basamakları sonrasında suda bulunan mikroorganizma türleri ve popülasyonunda önemli ölçüde değişiklikler meydana gelmektedir. Sularda bulunabilecek mikroorganizmaları yok etmek veya su şebekesindeki değişimleri kontrol altında tutmak için dezenfeksiyon işlemine başvurulmaktadır. Dünyada bilinen en yaygın dezenfektan serbest klor ve bileşikleridir. Bunlara serbest klor olarak Cl_2 , HOCl ve OCl^- örnek olarak verilebilir. [Edzwald, 2011]. İçme suyu arıtım proses şeması Şekil 2.24'de gösterilmiştir.



Şekil 2.24: İçme sularında konvansiyonel arıtma proses aşamaları.

3. MATERİYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

İçme suyu arıtım proseslerinde kullanılan kimyasallar Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1: Kimyasal malzemeler.

Kimyasal Adı:	Cas No-	Kimyasal Marka
Akrilamid Standart-1 (%99,5)	79-06-1	Dr. Ehrenstorfer
AkrilamidStandart-2 (%99,5)	N-11032	ChemService
Hidrojen Peroksit (%30)	7722-84-1	Merck
Sodyum Hipoklorit	7681-52-9	Merck
Potasyum Permanganat (1N)	7722-64-7	Ateks
Methanol (%99)	67-56-1	Merck
Sülfürik Asit (H ₂ SO ₄) %96	7664-93-9	Merck
Sodyum Hidroksit (NaOH)	1310-73-2	Merck
CK FLOC 7435	-	
1858 U	-	
CK FLOC 6335	-	
FO 4190 PWG	-	
CF 256 L	-	
2-Propanol	67-63-0	Merck

3.2. Deneysel Çalışmalardaki Kullanılan Laboratuvar Ekipmanları ve Cihazlar

İçme suyu arıtım prosesleri deneylerinde kullanılan ekipmanlar Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2: Deneysel çalışmalarda kullanılan laboratuvar ekipmanları.

Cihaz Adı	Marka	Model
LC-MSMS	Agilent	6470 Triple Quad- 1290 Infinity
ICP-MS	Agilent	7800
FTIR	Perkin Elmer	Spectrum 65
İyon Kromatografi	Metrohm	940 Professional Vario
pH Metre	Thermo Scientific	-
Su Banyosu	Memmert	-
Otomatik Pipet	Sartorius	Merck
Mezür, Balon joje	Glassco	Glassco
Manyetik Karıştırıcı	IKA	Cmaghs7
Distile Su Cihazı	Elga	Chorus
Hassas Terazı	Sartorius	37070
Isıtıcı	IKA	Cmaghs7
Flocculator Jar Testi	Stuart Scientific	SW1

3.3. Deneysel Çalışmalarda Hazırlanan Kimyasal Çözeltiler

3.3.1. Akrilamid Çözeltisi

Akrilamid C_3H_5NO kimyasal formülüne sahip, yoğunluğu $1,13 \text{ g/cm}^3$ molekül ağırlığı $71,08 \text{ g/mol}$ 'dür. 1.0 mg akrilamid sertifikalı referans malzeme tartıldıktan sonra, 10 ml hacimli balonjojede metanol içerisinde çözüldü. Elde edilen 100 ppm stok çözeltisinden, kalibrasyon eğrisi oluşturmak amacıyla 1 ppb arastok çözeltisi hazırlandı. Elde edilen 1 ppb arastok çözelti içerisinde sırasıyla $10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 300 \text{ ng/L (ppt)}$ olacak şekilde 8 noktalı kalibrasyon için çözeltiler hazırlandı. Akrilamid çözeltileri $+4 \text{ C}^\circ$ de muhafaza edildi.

3.3.2. Anyonik ve Katyonik Polimer Çözeltileri

3.3.2.1. CK FLOC 6335 Anyonik Polielektrolit Çözeltisi

Konvansiyonel arıtma proseslerinde flokülasyon aşamasında kullanılan anyonik polielektrolit türleri arasında yer almaktadır. Fiziksel özellikleri beyaz renkli olup toz halinde bulunmaktadır. Molekül ağırlığı $19-22 \times 10^6$ Dalton'dur. CK Floc 6335'den 100,0 mg hassas terazide tartılarak 100 ml'lik balonjoje içerisinde ultra saf su ile 1000 mg/L (ppm) olacak şekilde stok çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan stok çözeltiden su matriksleri içerisine 1, 5 ve 10 ppm flokülant doajlamaları yapıldı. Çözelti oda sıcaklığında muhafaza edildi.

3.3.2.2. CK FLOC 7435 Katyonik Polielektrolit Çözeltisi

İçme ve atık su arıtma proseslerinde koagülasyon ve flokülasyon basamağında kullanılan katyonik polielektrolit türleri arasında yer almaktadır. Fiziksel özellikleri beyaz renkli, toz formunda ve molekül ağırlığı $15,4 \times 10^6$ Dalton'dur. CK Floc 7435'den 100,0 mg hassas terazide tartılarak 100 ml'lik balonjojede ultra saf su ile tamamlanarak 1000 mg/L (ppm) olacak şekilde stok çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan stok çözeltiden su matriksleri içerisine 1, 5 ve 10 ppm flokülant doajlamaları yapıldı. Çözelti oda sıcaklığında muhafaza edildi.

3.3.2.3. Lbfloc CF 256 L Katyonik Polielektrolit Çözeltisi

Su arıtma proseslerinde, askıda katı madde, renk, bulanıklık vb. parametrelerin gideriminde kullanılan katyonik polimer sınıfında yer almaktadır. Katı granül forma sahip olup, molekül ağırlığı $45,00 \times 10^6$ Dalton'dur. CF 256 L kodlu granül halindeki polimer 100,0 mg hassas terazide tartılarak, 100 ml'lik balonjojede ultra saf su ile çözülerek, 1000 mg/L (ppm) stok çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan stok çözeltiden su matriksleri içerisine 1, 5 ve 10 ppm flokülant doajlamaları yapıldı. Çözelti oda sıcaklığında muhafaza edildi.

3.3.2.4. SNF 1858 U Anyonik Polielektrolit Çözeltisi

Su arıtma proseslerinde flokülasyon ve koagülasyon aşamasında kullanılan anyonik polielektrolit sınıfı içerisinde yer almaktadır. Tanecikli yapıda olup toz formuna sahiptir. 1858 U kodlu toz halindeki polimer 100,0 mg hassas terazide tartılarak, 100 ml'lik balonjojede ultra saf su ile tamamlandı. 1000 mg/L (ppm) olacak şekilde stok çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan stok çözeltiden su matriksleri içerisine 1, 5 ve 10 ppm flokülant dozajlamaları yapıldı. Çözelti oda sıcaklığında muhafaza edildi.

3.3.2.5. FLOPAM 4190 PWG Katyonik Polielektrolit Çözeltisi

Endüstride birçok su arıtım proseslerinde kullanılan katyonik polielektrolit sınıfı içerisinde yer almaktadır. Beyaz renkli olup toz formuna sahiptir. FO 4190 PWG kodlu toz halindeki polimer 100,0 mg hassas terazide tartılarak, 100 ml'lik balonjoje de ultra saf su ile tamamlandı. 1000 mg/L olacak şekilde stok çözelti hazırlandı. Hazırlanan stok çözeltiden su matriksleri içerisine 1, 5 ve 10 ppm flokülant dozajlamaları yapıldı. Çözelti oda sıcaklığında muhafaza edildi.

3.3.3. Hidrojen Peroksit Çözeltisi (H₂O₂)

%50'lik H₂O₂ çözeltisinden 469,16 µL alındı, 99,531 mL ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlanarak 100 ppm H₂O₂ çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan çözelti deney aşamasına kadar +4°C'de muhafaza edildi. Akrilamid giderimi ile ilgili yapılan deneysel çalışmalarda 1, 2, ve 5 ppm konsantrasyonlarda H₂O₂ dozajlamaları yapıldı.

3.3.4. Potasyum Permanganat Çözeltisi (KMnO₄)

1 N KMnO₄ çözeltisinden belirli hacimde alınarak, flokülasyon sonrasında oluşan akrilamid giderimi için su matriksleri içerisine 0,1 ve 0,5 ppm olacak şekilde dozajlamalar yapıldı. Hazırlanan çözelti +4°C'de muhafaza edildi.

3.3.5. Sodyum Hipoklorit Çözeltisi (NaClO)

%15 aktif klor içeren çözelti 100 mL'lik balonjoje içerisinde ultra saf su ile çözüldü. 1000 ppm konsantrasyon değerindeki çözeltiden flokülasyon dozajlaması sırasında kullanılan akrilamid türevli polimerlerin giderimi için 1, 2 ve 5 ppm konsantrasyonlarında olacak şekilde su matrislerine dozajlamalar yapıldı. Hazırlanan çözelti +4°C'de muhafaza edildi.

3.3.6. %10 Sodyum Hidroksit Çözeltisi (NaOH)

Katı sodyum hidroksit kimyasalından hassas terazi yardımı ile 10 gram tartılarak, 100 mL hacimli balonjoje içerisinde ultra saf su ile çözülerek %10'luk NaOH çözeltisi hazırlandı. Çözelti flokülasyon aşamasında pH düzenleyicisi olarak kullanıldı. Hazırlanan çözelti +4°C'de muhafaza edildi.

3.3.7. %10 Sülfürik Asit Çözeltisi (H₂SO₄)

%98'lik H₂SO₄ 10 ml'lik otomatik pipet yardımı ile 10,204 mL alınarak 100 mL hacimli balonjoje içerisinde ultra saf su ile çözülerek %10'luk H₂SO₄ çözeltisi hazırlandı. Çözelti flokülasyon basamağında pH düzenleyicisi olarak kullanıldı. Hazırlanan çözelti oda sıcaklığında muhafaza edildi.

3.4. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Analiz Metodları

3.4.1. Jar Testi

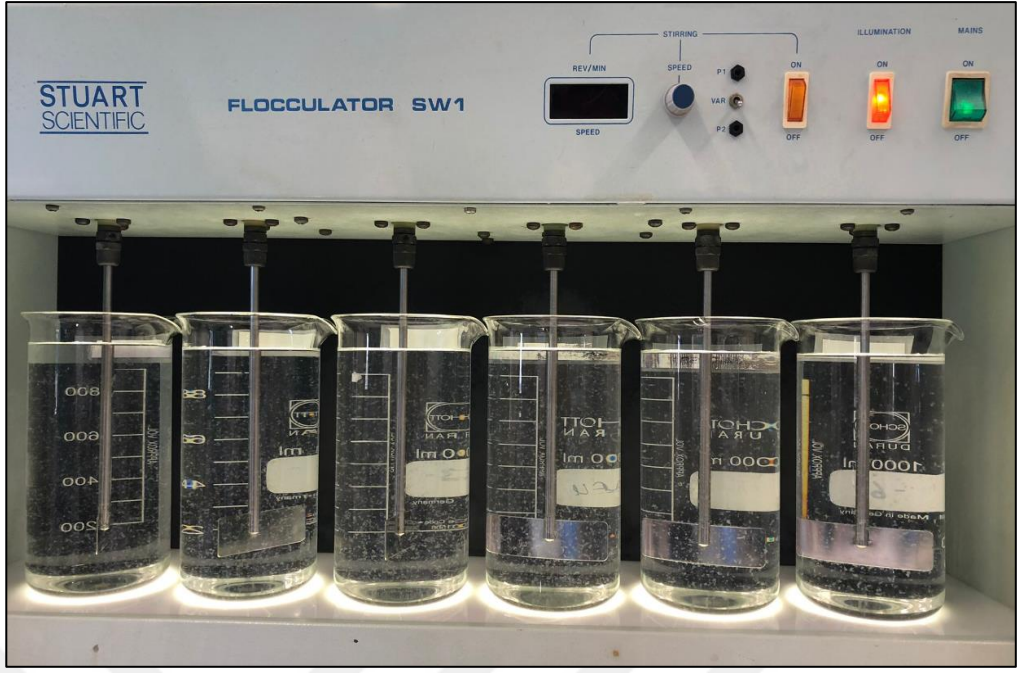
Konvansiyonel içme ve atıksu arıtma proses basamakları arasında yer alan koagülasyon ve flokülasyon (Jar testi), su matrislerinde meydana gelen organik bileşiklerin tat, koku sebebiyeti veren maddelerin zararlı bakteri ve patojenlerin giderilmesinde etkin rol oynamaktadır. Jar testi arıtılmak istenilen içme suyu, kullanma suyu ve atıksuların arıtma prosesleri sırasında kullanılacak koagülant, flokülant, pH aralığı,

karıştırma hızı ve çöktürme süresi gibi etkenlere bağlı kalınarak, kullanılan kimyasalların miktarını ve konsantrasyonlarını hesaplamaya yarayan ampirik bir işlem olarak bilinmektedir.

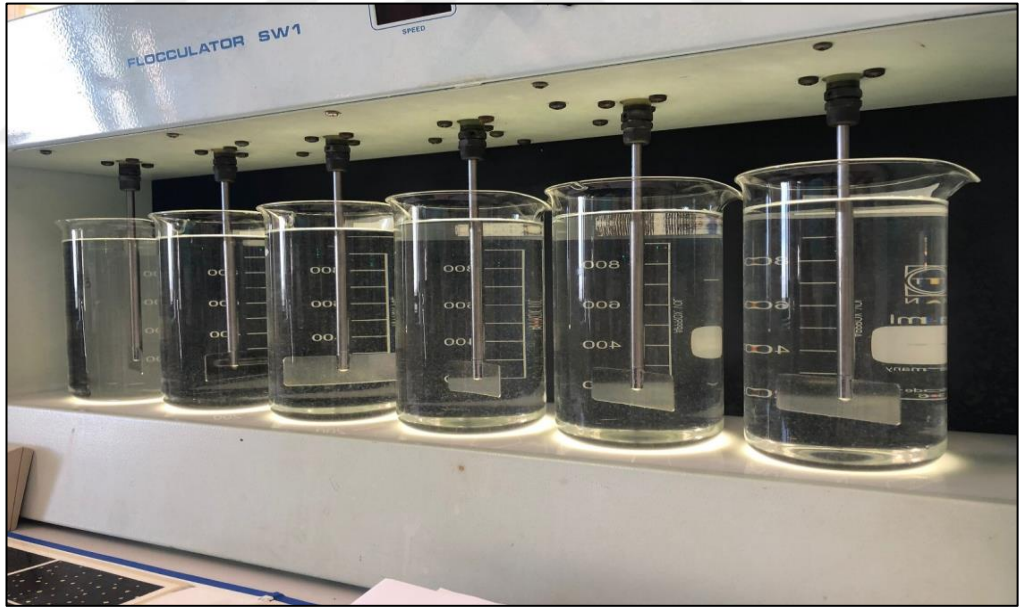
Jar testi aşamasında, beş farklı anyonik-katyonik gruplara sahip flokülant örneklerinden 100 mg olacak şekilde hassas terazide tartımlar alındı. Alınan tartım örnekleri 100 mL'lik balonjojelerde ultra saf su içerisinde çözülerek, her bir flokülant için 1000 ppm stok çözeltileri hazırlandı. Ham su örneklerinden 400 mL hacimde alınarak Jar testi düzeneğinde 1 L'lik beherlerin içerisine konuldu. Jar testi düzeneğindeki karıştırıcılar, beherlerin içindeki suya daldırılarak yaklaşık 2 dakika boyunca 150 rpm karıştırma işlemi uygulandı.

Hızlı karıştırma esnasında 1. beherdeki ham suya kontrol amacıyla flokülant ve koagülant ilave edilmezken, 2. behere 0.4 ml, 3. behere 0.4 ml, 4. behere 0.4 ml, 5. behere 0.4 ml ve 6. behere 0.4 mL nihai konsantrasyon 1 ppm olacak şekilde anyonik ve katyonik flokülant dozajlamaları yapıldı. Daha sonra 2. behere 2 ml, 3. behere 2 ml, 4. behere 2 ml, 5. behere 2 ml ve 6. behere 2 mL nihai konsantrasyon 5 ppm olacak şekilde anyonik ve katyonik flokülant, olacak şekilde dozajlama işlemleri uygulandı. Üçüncü durumda 2. behere 4 ml, 3. behere 4 ml, 4. behere 4 ml, 5. behere 4 ml ve 6. behere 4 mL nihai konsantrasyon 10 ppm olacak şekilde anyonik ve katyonik flokülant dozajlamaları yapıldı.

İlave edilen flokülantlar su içerisinde tamamen karıştıktan sonra karıştırma hızı 40 rpm getirilerek yavaş karıştırma işlemi gerçekleştirildi. Yaklaşık olarak 25 dakika sonra flok oluşumu gözlemlendiğinde, karıştırma sona erdirildi ve karıştırıcılar su matrisleri içerisinde çıkartılarak floklar yer çekimi etkisi ile çökmeye bırakıldı. Deneysel çalışmalarda kullanılan Jar testi düzeneği Şekil 3.1 ve Şekil 3.2' de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: İçme suyu numuneleri ile gerçekleştirilen Jar testi ve düzeneği.



Şekil 3.2: Jar testi yavaş karıştırma işlemi sonrası ham su matriksleri.

25-30 dakikalık çökelme işleminden sonra iki fazlı sistem oluşarak, alt kısımda askıda katı maddeler dipe çökerken, üst kısımda berrak su yapısı oluşmaktadır. Yavaş karıştırma işlemi sonrası su matriksleri Şekil 3.2’ de gösterilmiştir.

Pastör pipeti yardımı ile su numunelerinin berrak kısmından 1 mL hacimde olacak şekilde numuneler alınarak, 2 mL'lik teflon kapaklı cam viallere aktarıldı. 1, 5 ve 10 ppm flokülant doajlamaları sonucu alınan numunelerde monomer akrilamid konsantrasyonları Sıvı-Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (LC-MSMS) cihazı kullanılarak bulundu.

3.4.2. Sıvı Kromatografisi- Kütle Spektrometresi

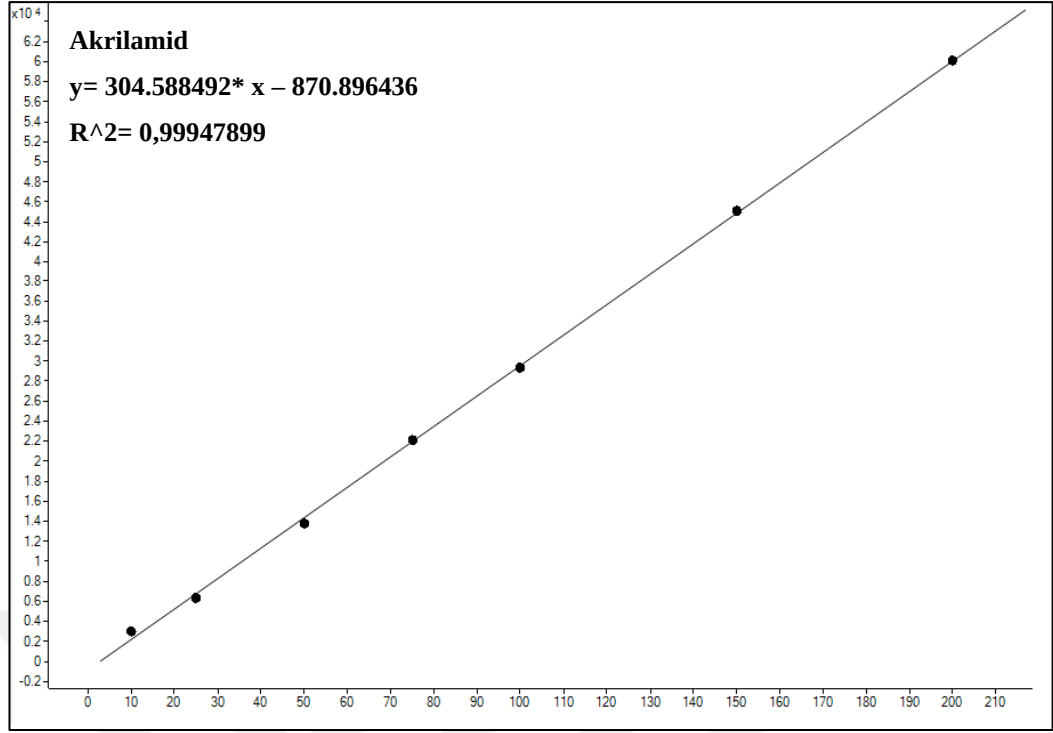
Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) yaygın olarak kullanılan enstrümantel analiz yöntemidir. Bu yöntem karışımlardaki bileşenlerin, ayrıştırılmasında, yapıların aydınlatılması ve miktarsal tayinlerin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Sıvı kromatografide analizi yapılacak numuneler mikrolitre seviyelerinde alınarak, mobil faz yardımı ile kolona taşınır. Numune içindeki analit türlerine ve yapılarına göre sabit faz içerisinde fiziksel ve kimyasal etkileşimlere girerek farklı sürelerde kolondan ayrılırlar. Kolondan çıkan analitler nebulizer yardımı ile küçük damlacıklar haline getirilerek, iyonlaştırma işlemi uygulanır. İyonlaştırma işlemi sonrası oluşan artı, nötr ve eksi yükler elektromanyetik alan içerisinde hareket ettirilerek, iyonlar kütle dedektörüne doğru taşınır. Kütle dedektöründe iyonlar kütle / yük oranına göre ayırım gerçekleştirilerek, kantitatif sonuçlar elde edilir.

Flokülasyon ve koagülant basamağında yapılan çalışmalarda, Jar testi sırasında eklenen anyonik ve katyonik polimerlerin durulma işlemi sonrasında su matrislerinden alınan numunelerde monomer akrilamid konsantrasyonlarını tespit edebilmek için HPLC ile çalışmalar gerçekleştirildi. Yapılan kromatografik çalışmalarda işletme içi metot kullanılarak, direk enjeksiyon yöntemi ile numuneler analiz edildi. LC-MSMS akrilamid analizine ait metot bilgileri Tablo 3.3'de gösterilmiştir.

Tablo 3.3: LC-MSMS akrilamid metot parametreleri.

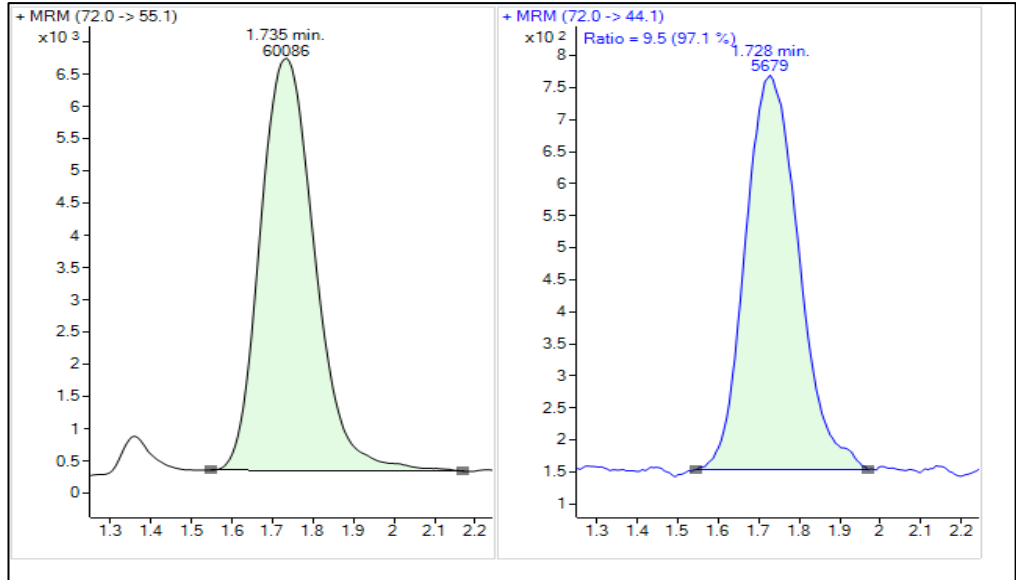
Source Parametreleri	Değerler
Gaz Sıcaklığı	350 °C
Gaz Akışı	11 L / dk
Nebulizer Basıncı	40 psi
Sheath Gaz Sıcaklığı	400 °C
Sheath Gaz Akışı	11 L / dk
Kapiler Voltaj	3000 nA
Nozzle Voltaj	500 V
Kolon Parametreleri	
Mobil Faz	İsokratik % 100 Su + % 0,1 Formik Asit
Mobil Faz Akış	0,3 mL / dk
Kolon Sıcaklığı	40 °C
Kolon Özellikleri	Poroshell SB Aq 2.7 mµ 3.0 x 100 mm
Analiz Süresi	3 dakika
Enjeksiyon Hacmi	10 µL

Miktarsal tayinleri gözlemlemek amacıyla katı haldeki akrilamid sertifikalı referans malzemesinden 5 mg hassas terazide tartım alınarak, 100 ml hacimdeki balon-jojeye aktarıldı, metanol ile 100 ml'e tamamlanarak 50 ppm'lik ana stok çözeltisi hazırlandı. Elde edilen stok çözeltisinden gerekli hesaplamalar yapılarak 1 ppb ara stok çözeltisi hazırlanarak, yedi noktalı (10-200 ppt) kalibrasyon eğrisi oluşturuldu. Akrilamid standartı ile oluşturulan kalibrasyon eğrisi Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3: Akrilamid parametresine ait kalibrasyon eğrisi.

LC-MSMS metodu ile MRM modda yapılan analizlerde akrilamid parametresine ait parçalanma iyonları ve iyon geçişleri Şekil 3.4’de gösterilmiştir.

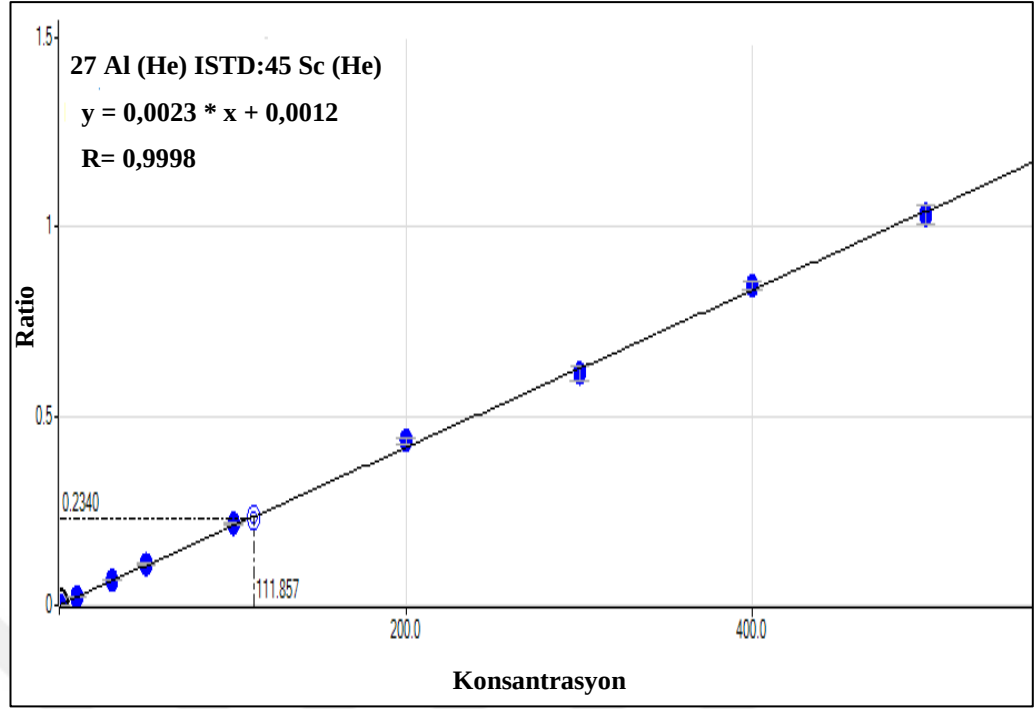


Şekil 3.4: Akrilamid MRM mod ile molekül iyon pikleri.

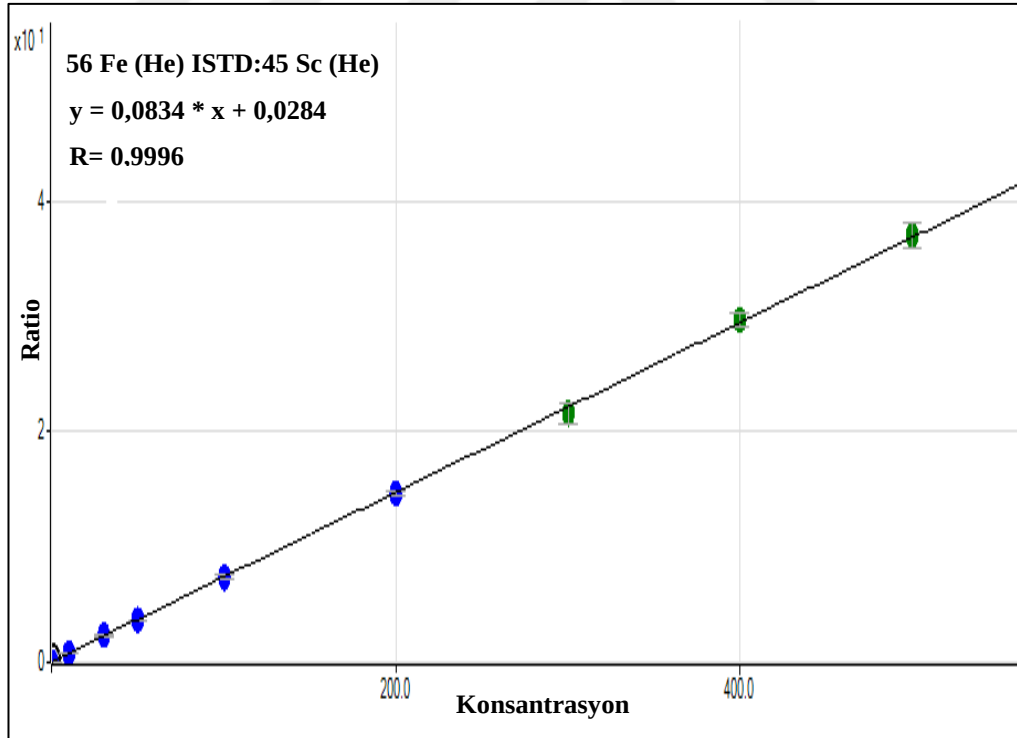
3.4.3. Endüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi

Endüktif eşleşmiş plazma spektroskopisi (ICP-MS) matrikslerin içerisinde yer alan elementlerin iyonlaşması temeline dayanan, numune matriksindeki elementleri ölçmeye ve tanımlamaya yarayan analitik bir yöntemdir. Bu yöntemde matriksler bir peristaltik pompa yardımı ile numune iletimi sağlanırken sıvı halde olan örnekler, bir sisleştirici (nebulizer) yardımı ile yaklaşık 1 L/dk akışta argon gazına çarptırılarak, sıvıyı aerosol haline dönüştürürler. Aerosol halindeki yapılar püskürtme odasına gönderilerek boyutları $<10\ \mu\text{m}$ küçük damlacıkların geçilmesine izin verilirken, daha büyük boyutlara sahip damlacıklar yoğunlaşarak yer çekimi etkisi ile tahliye edilir. Torch kısmında, bir radyo frekans jeneratörü tarafından üretilen enerjinin elektromanyetik alan içerisinde argon gazı ile etkileşmesi sonucu plazma oluşur. $<10\ \mu\text{m}$ ' den küçük aerosoller plazmaya doğru taşınarak yaklaşık 6500 K'de atomize ve iyonlaşmış hale gelirler. İyonlar, kütle/yük oranına göre ayırım yapılarak miktarsal tayin yapılmaktadır.

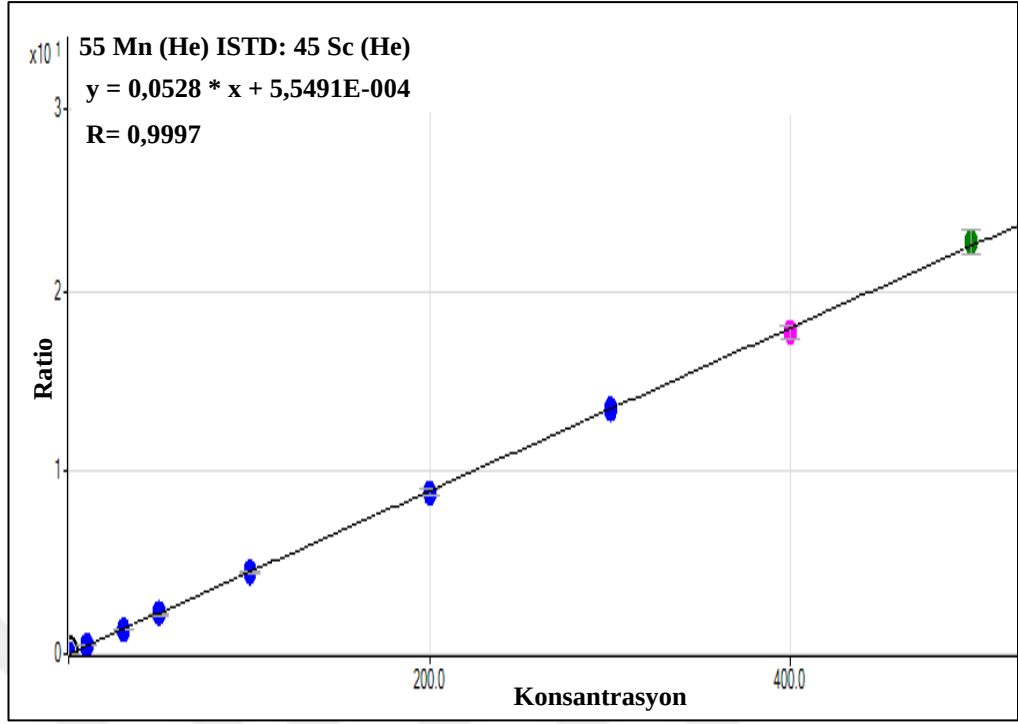
Ham su numunesi ile yapılan ICP-MS çalışmalarında, 19 adet ağır metal içeren sertifikalı referans malzemeden analitiksel hesaplamalar yapılarak, her bir ağır metal için 9 noktalı kalibrasyon eğrileri (0-500) ppb oluşturuldu. Su matriksleri üzerinde ASTM D5673-16 metodu referans alınarak çalışmalar gerçekleştirildi. Çalışmalarda başlangıç durumundaki ham su örneklerindeki ağır metal konsantrasyonları ve potasyum permanganat ile gerçekleştirilen oksidasyon işlemi sonrası ham suya ait mangan seviyeleri kontrol amaçlı ölçüldü. ICP-MS ile gerçekleştirilen Al, Fe ve Mn analizlerine ait kalibrasyon eğrileri Şekil 3.5-3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.5: ICP-MS cihazında alüminyum için oluşturulan kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.6: ICP-MS cihazında demir için oluşturulan kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.7: ICP-MS MS cihazında mangan için oluşturulan kalibrasyon eğrisi.

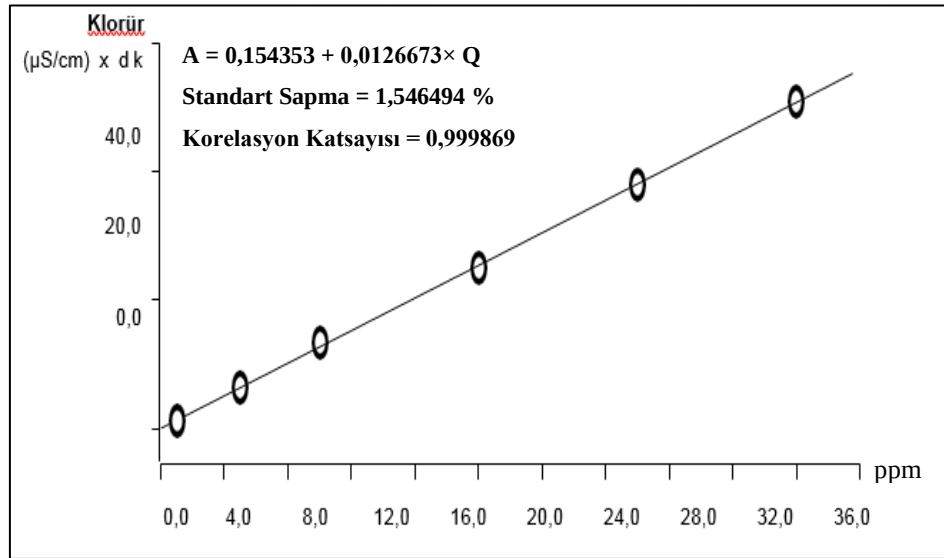
3.4.4. İyon Kromatografisi

İyon kromatografisi, sabit faz ve hareketli faz yardımı ile iyon değiştirici reçineler tarafından iyonları ayırma ve tayin etme metodu olarak bilinmektedir. İyon değişim prensibine dayanan bu analitik yöntemde, numunede bulunan iyonlar spesifik reçineye olan afinitelerine bağlı olarak her bir iyon farklı hızlarda hareket ederek iyon yükü ve molekül ağırlıklarına göre kolondan ayrılır. Kolondan ayrılan iyonlar bir elektriksel iletkenlik dedektörü ile ölçümleri yapılmaktadır. İyon kromatografisi ile yapılan deneylerde EPA 300.1 metodu referans alındı. Çalışmalarda florür, klorür, nitrit, bromür, nitrat, fosfat ve sülfat için farklı konsantrasyonlara sahip 6 noktalı kalibrasyon eğrileri oluşturuldu. İyon kromatografisinde kullanılan parametreler Tablo 3.4’de gösterilmiştir.

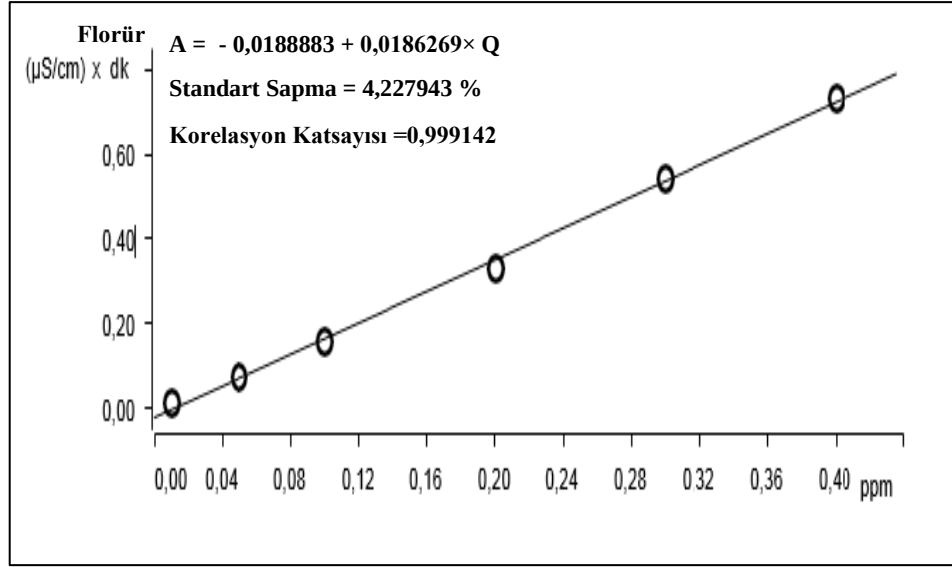
Tablo 3.4: İyon kromatografinde kullanılan parametreler.

Metot Parametreleri	Değer
Basınç	7,3 MPa
İletkenlik	0,7-0,9 µs/cm
Mobil Akış	0,7 mL/dk
Mobil Faz	Sodyum bikarbonat
Kolon Sıcaklığı	40 °C
Kolon Özellikleri	ASupp-5 250 x 4 mm
Analiz Süresi	32 dakika
Enjeksiyon Hacmi	100 µL

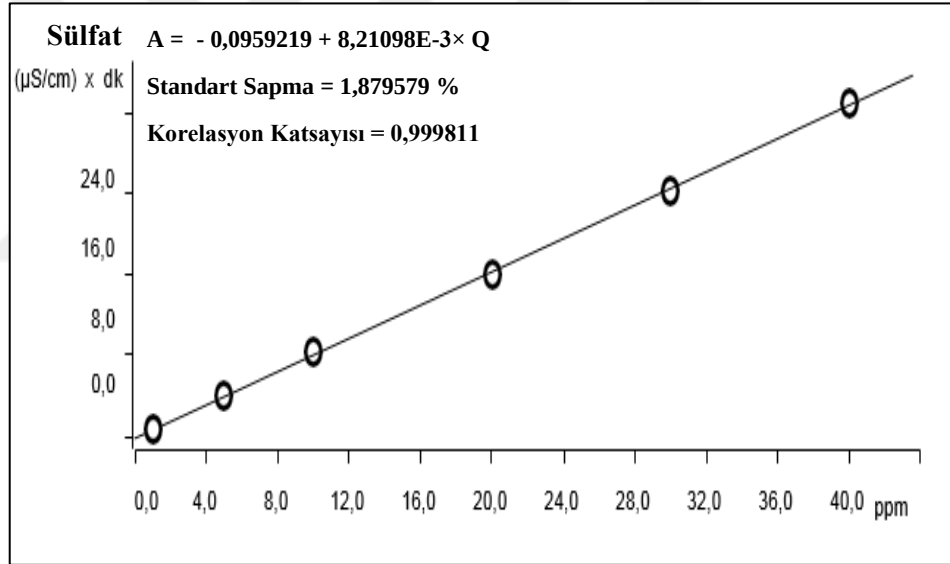
İyon kromatografî cihazı ile yapılan çalışmalarda anyonlara ait kalibrasyon eğrileri Şekil 3.8-3.10’da gösterilmiştir.



Şekil 3.8: Klorür kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.9: Florür kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.10: Sülfat kalibrasyon eğrisi

Deneyisel çalışmalarda, başlangıçtaki ham su anyon konsantrasyonlarının analizleri gerçekleştirilmiş olup, sodyum hipoklorit ile yapılan oksidasyon çalışmalarda klorür seviyelerini gözlemlemek amacıyla iyon kromatografi cihazı ile analizler gerçekleştirildi.

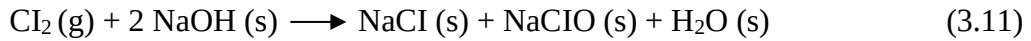
3.4.5. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

FTIR, infrared spektroskopisinin en yaygın formu olarak bilinmektedir. Elektromanyetik dalga göstergesinde kızıl ötesi (14000 cm^{-1} ila 10 cm^{-1}), yakın kızıl ötesi (NIR $4000\text{-}14000\text{ cm}^{-1}$), orta kızıl ötesi dalga boyu (MIR; $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) ve uzak kızıl ötesi dalga boyu (FIR; $4\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) olmak üzere dört bölgeden oluşmaktadır. FTIR spektroskopisinde ışıma şiddeti, zamanın bir fonksiyonu alınarak molekül içi bağların titreşim ve dönme hareketleri sonucunda ışık soğurulur. Ayrıca bu yöntem ile molekül bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel grupların, aynı olup olmadığını, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik veya alifatik olup olmadığı hakkında bilgi vermektedir. FTIR ile yapılan deneyisel çalışmalarda, koagülasyon-flokülasyon sırasında kullanılacak olan polimerik malzemelerin ve akrilamid standartının spektrumları alınarak, molekül içi bağların yerleri bulunmuştur.

3.4.6. Sodyum Hipoklorit (NaOCI) ile Oksidasyon

Hipoklorit ilk olarak 1789 yılında Claude Louis Berthollet tarafından yapılan laboratuvar çalışmaları sonucu Fransa'da keşfedilmiştir. Claude yaptığı çalışmalarda klor gazını potasyum içerikli kül suyu çözeltisinden geçirerek Javel suyu olarak bilinen zayıf potasyum hipoklorit karışımını elde etti. Aynı dönemde Antoine Labarraque yaptığı deneyisel çalışmalarda ise potasyum içerikli kül suyu yerine sodyum hidroksit bileşimini klor gazından geçirerek böylelikle sodyum hipokloriti keşfetmiş oldu [Vogt et al., 2007].

Sodyum hipokloritin sentezlenme mekanizması eşitlik 3.11'de gösterilmiştir.



Klor gazı, sodyum hipoklorit ve kalsiyum hipoklorit konvansiyonel arıtma proseslerinde dezenfeksiyon aşamasında en çok kullanılan arıtma kimyasalları arasında yer almaktadır. Klorlama işlemi, su bünyesinde yer alan, bakteri, virüs ve hastalık yapıcı etkiye sahip patojenleri inaktif hale getirmek için dünyada yaygın olarak kullanılmaktadır. Jar testi işlemi sırasında eklenen flokülant ve koagülant dozajlamalarına bağlı olarak, ham su örneklerinde rastlanan akrilamidi gidermek için %15 NaClO çözeltisinden 1000 ppm'lik ana stok çözeltisi hazırlandı. Oksidasyon işlemleri sırasında ilk grup deneylerinde 400 mL ham su matriksleri içerisine, sırasıyla 1, 5 ve 10 ppm flokülant dozajlama işlemi sonrası oluşan akrilamidin oksidasyonunu gözlemlemek amacıyla her bir su matriksi içerisine 1, 5 ve 10 ppm olacak şekilde klor dozajlamaları yapıldı.

Çalışmalar sırasında karıştırma hızı 400 rpm, klor temas süreleri 5-15 dakika olacak şekilde ayarlandı. Klorlama işlemleri sonrası, 27 adet numune üzerinde akrilamid seviyelerindeki değişim LC-MSMS cihazı ile belirlendi. Oksidasyonun pH üzerine etkisini incelemek amacıyla ham su numunelerine H₂SO₄ ve NaOH eklenerek, oksidasyon yüzdeleri elde edildi. Numunelerdeki klor seviyeleri iyon kromatografisi cihazı ile tespit edildi.

3.4.7. Potasyum Permanganat (KMnO₄) ile Oksidasyon

Potasyum permanganat, dünya çapında geniş ölçeklerde kullanılan genellikle koyu mor renkte katı formda inorganik bir tuzdur. Potasyum permanganat kimya endüstrisinde ve laboratuvarlarda güçlü bir oksitleyici ve dezenfeksiyon işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Potasyum permanganat ile yapılan oksidasyon çalışmaları üç aşamada gerçekleşmektedir.

- Asidik ortam; $\text{MnO}_4 + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 1.507 \text{ V}$
- Nötr veya bazik ortam; $\text{MnO}_4 + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 (\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 1.692 \text{ V}$
- Kuvvetli bazik ortam; $\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ $E^\circ = 0,56 \text{ V}$

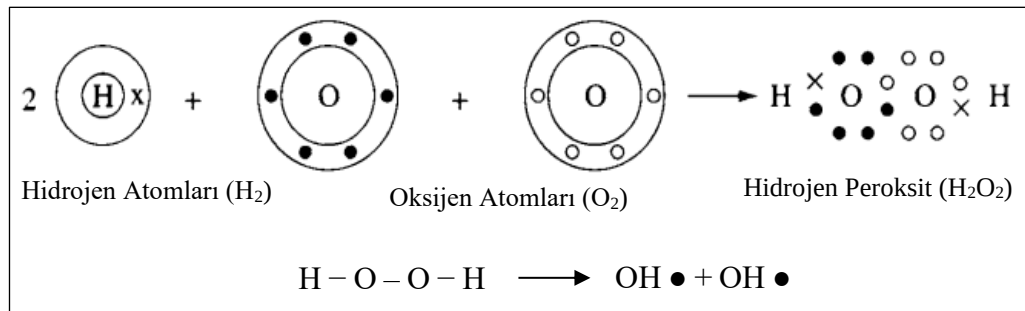
Jar testi sırasında 400 mL ham su numuneleri üzerine eklenen 1, 5 ve 10 ppm konsantrasyonlarda polimerlerin sebep olduğu akrilamid konsantrasyonlarını gidermek amacıyla KMnO_4 ile yapılan oksidasyon çalışmalarında her bir su matriksi üzerine sırasıyla 0,1 ve 0,5 ppm oksidant eklendi. Oksidasyon sırasında karıştırma hızı 400 rpm temas süreleri 5-15 dakika olacak şekilde ayarlandı. Belirtilen zaman aralıklarında 27 adet numune alınarak, LC-MSMS cihazı ile akrilamid konsantrasyonları incelendi ve oksidasyon verimleri karşılaştırıldı. Ham su örnekleri üzerine H_2SO_4 ve NaOH çözeltileri kullanılarak, farklı pH (3-9) aralıklarında oksidasyon yüzdeleri karşılaştırıldı. KMnO_4 ile yapılan oksidasyon aşamasında, Mn düzeyleri ICP-MS cihazı ile kontrol edildi.

3.4.8. Hidrojen Peroksit (H_2O_2) ile Oksidasyon İşlemi

Hidrojen peroksit ilk olarak 1818 yılında Fransız kimyacı Louis Jacques Thenard tarafından BaO_2 ile H_2SO_4 ile tepkimeye sokulması sonucunda elde edilmiştir [Jakob et al., 2012].

İleri oksidasyon yöntemlerinden biri olan hidrojen peroksitin oksitleyici aktivitesi, suyun yapısına kıyasla ekstra oksijen atomu varlığından kaynaklanmaktadır [Woodard and Curran, 2006].

Hidrojen peroksit ve hidroksil radikallerinin oluşumu Şekil 3.12’de gösterilmiştir.



Şekil 3.12: Hidroksil serbest radikal oluşumu.

Hidrojen peroksit ile yapılan deneysel çalışmalarda, %50’lik hidrojen peroksit çözeltisinden, 1000 ppm olacak şekilde su içerisinde çözülerek 100 mL’lik balonjojede hazırlandı. Su numunelerinden 400 mL’lik hacimlerde alınarak, sırasıyla 1, 5 ve 10

ppm olacak şekilde koagülant ve flokülant dozajlamaları yapıldı. Koagülasyon ve flokülasyon basamağı sonrası LC-MSMS cihazı ile akrilamid miktarları tespit edildi. Hidrojen peroksit ile gerçekleştirilen oksidasyonun etkilerini gözlemlemek amacıyla su matrisi üzerine 1, 2 ve 5 ppm olacak şekilde oksidant ilave edilerek, oksidasyon öncesi ve sonrası akrilamid konsantrasyonundaki değişimler hesaplandı. Çalışmalar sırasında karıştırma hızı 400 rpm, oksidant temas süreleri 5-15 dakika olacak şekilde ayarlandı. Oksidasyonun pH üzerindeki etkileri incelemek amacıyla, su matrisleri üzerine asit ve baz çözeltileri yardımı ile pH 3-9 aralığına getirilerek oksidasyon verimleri karşılaştırıldı.

3.4.9. Ultra Ses Prosesi ve Giderim İşlemi

Ultrases, ilk olarak 1880 yılında Pierre ve Jacques tarafından pizoelektrik özelliği olan kristaller yardımı ile üretilmiştir. Yüksek frekanslı ses dalgalarının (> 20 kHz) sıvı içindeki hareketleri sonucu oluşmaktadır. Ultrases mekanizması, bir dönüştürücü yardımı ile elektriksel enerjiyi mekanik enerjisine çevirerek maddelere iletir. İletilen mekanik enerji kavitasyon adı verilen, sürekli olarak basınç-genişleme döngüsüne sokulan sıvı moleküllerin oluşturduğu mikro ölçekteki baloncuklar, basınç ortadan kalktığında genişleme anında kendi içlerine çökerek veya boşluk oluşturmasıyla karakterize edilen bir olay olarak bilinmektedir [Torley and Bhesh, 2007].

Ultrases ile yapılan çalışmalarda, su numuneleri üzerine 1, 5 ve 10 ppm flokülant dozajlama işlemi sonrası temas süresi 15-45 dakika ayarlanarak deneyler yapıldı.

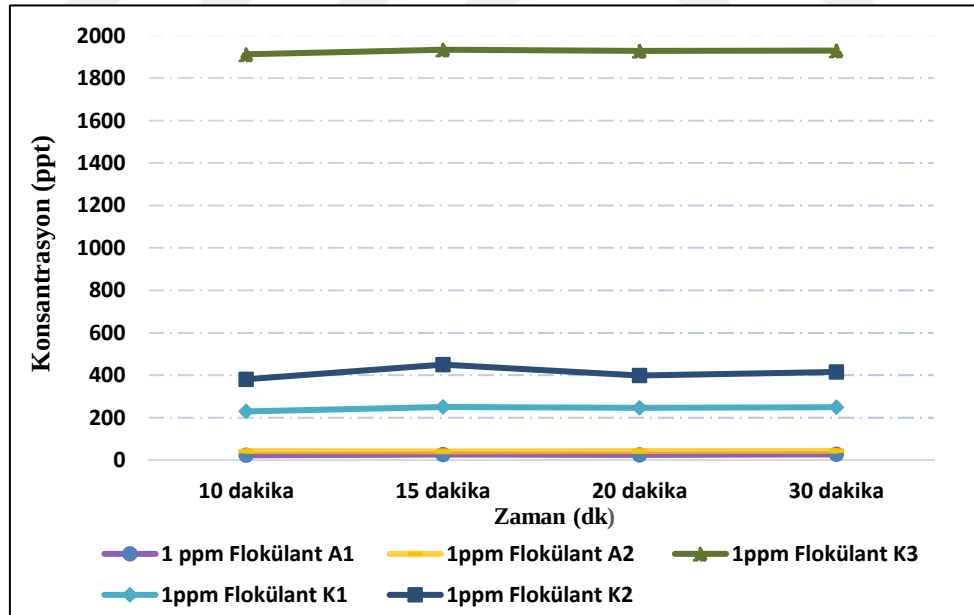
Tablo 3.5: Deneysel çalışmalara ait flokülant ve oksidasyon bilgileri.

Çalışma Grupları	Deney Grupları	Polimer Türleri		Polimer Konsantrasyonları (ppm)				Oksidasyon Türleri				Oksidasyon Konsantrasyonları (ppm)					Deneysel Çalışma Temas Süreleri (dk)				
		Anyonik	Katyonik	1	2	5	10	NaClO	KMnO4	H2O2	Ultrases	0.1	0.5	1	2	5	5	10	15	30	45
1. Grup Deneysel Çalışmalar	Ham-Su1	x		x	-	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	x	x	-	-
	Ham-Su2	x		x	-	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	x	x	-	-
	Ham-Su3		x	x	-	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	x	x	-	-
	Ham-Su4		x	x	-	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	x	x	-	-
	Ham-Su5		x	x	-	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	x	x	-	-
2. Grup Deneysel Çalışmalar	Ham-Su1_2	x		x	-	x	x	x	-	-	-	-	-	x	x	x	x	x	x	-	-
	Ham-Su2_2	x		x	-	x	x	x	-	-	-	-	-	x	x	x	x	x	x	-	-
	Ham-Su3_2		x	x	-	x	x	x	-	-	-	-	-	x	x	x	x	x	x	-	-
	Ham-Su4_2		x	x	-	x	x	x	-	-	-	-	-	x	x	x	x	x	x	-	-
	Ham-Su5_2		x	x	-	x	x	x	-	-	-	-	-	x	x	x	x	x	x	-	-
3. Grup Deneysel Çalışmalar	Ham-Su1_3	x		x	-	x	x	-	x	-	-	x	x	-	-	-	x	x	x	-	-
	Ham-Su2_3	x		x	-	x	x	-	x	-	-	x	x	-	-	-	x	x	x	-	-
	Ham-Su3_3		x	x	-	x	x	-	x	-	-	x	x	-	-	-	x	x	x	-	-
	Ham-Su4_3		x	x	-	x	x	-	x	-	-	x	x	-	-	-	x	x	x	-	-
	Ham-Su5_3		x	x	-	x	x	-	x	-	-	x	x	-	-	-	x	x	x	-	-
4. Grup Deneysel Çalışmalar	Ham-Su1_4	x		x	-	x	x	-	-	x	-	-	-	x	x	x	x	x	x	-	-
	Ham-Su2_4	x		x	-	x	x	-	-	x	-	-	-	x	x	x	x	x	x	-	-
	Ham-Su3_4		x	x	-	x	x	-	-	x	-	-	-	x	x	x	x	x	x	-	-
	Ham-Su4_4		x	x	x	x	x	-	-	x	-	-	-	x	x	x	x	x	x	-	-
	Ham-Su5_4		x	x	x	x	x	-	-	x	-	-	-	x	x	x	x	x	x	-	-
5. Grup Deneysel Çalışmalar	Ham-Su1_5	x		x		x	x	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	x	x	x
	Ham-Su2_5	x		x		x	x	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	x	x	x
	Ham-Su3_5		x	x		x	x	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	x	x	x
	Ham-Su4_5		x	x		x	x	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	x	x	x
	Ham-Su5_5		x	x		x	x	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	x	x	x

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

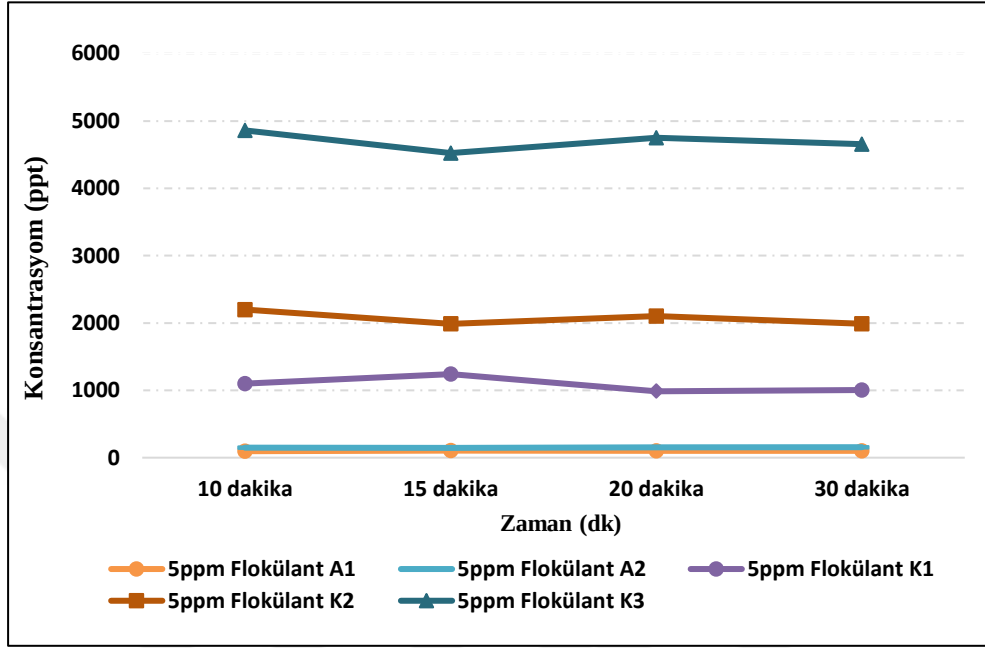
4.1. Koagülasyon ve Flokülasyon ile Akrilamid Miktarının Belirlenmesi

İçme sularında ham su yapılarına bağlı olarak flokülasyon ve koagülasyon proses basamaklarında beş farklı anyonik ve katyonik polimerlerin akrilamid oluşumu üzerine etkileri incelendi. 1.grup da yapılan üç farklı deneysel çalışmada, ham suyun karakteristik özelliğini bozmadan, ilk aşamada 700 rpm’de flokülant dozajlamaları 1, 5 ve 10 ppm olacak şekilde ayarlandı. Flokülant temas süreleri 10-30 dakika, karıştırma hızı 400 rpm değerine getirilerek çalışmalar gerçekleştirildi. Yavaş karıştırma işlemi sonrası, berrak kısımdaki ham su örneklerinden 1 mL hacimde numuneler alınarak LC-MSMS direk enjeksiyon yöntemi ile monomer akrilamid miktarları tespit edildi. Analiz çalışmalarında 7 noktalı (10, 25, 50, 75, 100, 150 ve 200 ppt) kalibrasyon eğrisi oluşturuldu ve su matrikslerine ait tayin edilecek miktarsal

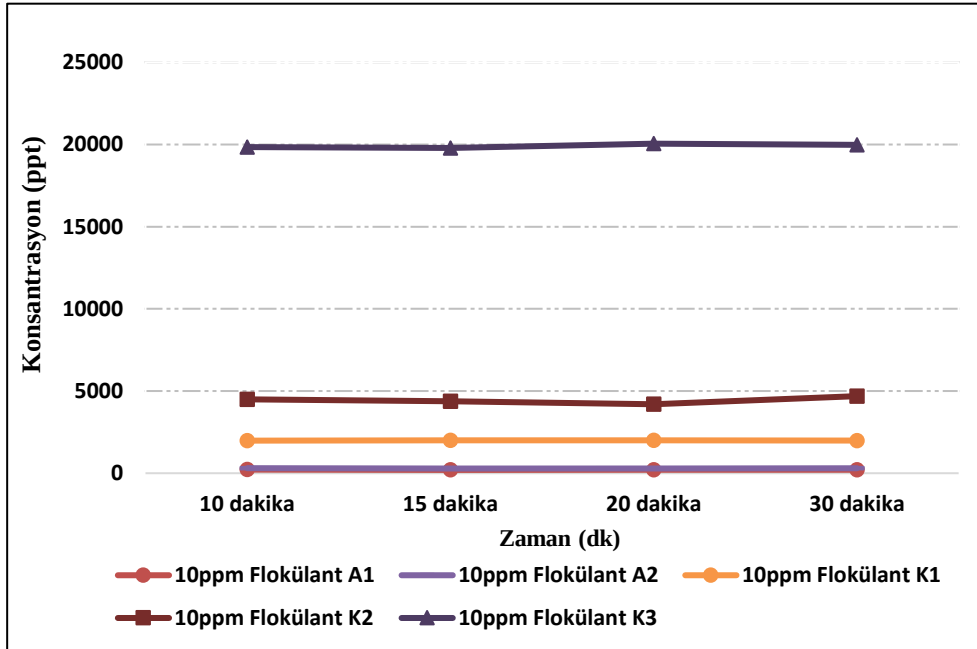


Şekil 4.1: 1 ppm flokülant dozajlama sonrası monomer akrilamid oluşumu.

Koagülasyon ve flokülasyon basamağında farklı konsantrasyonlardaki polimerlerin oluşturduğu monomer akrilamid konsantrasyonları Şekil 4.1-4.4’de gösterilmiştir.

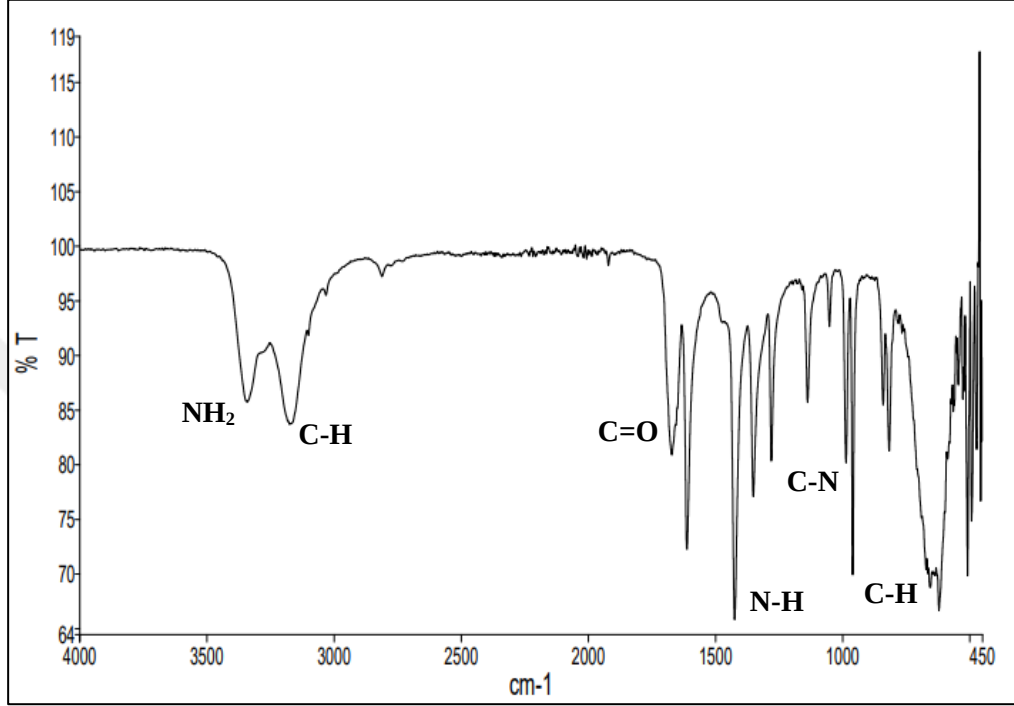


Şekil 4.2: 5 ppm flokülant doajzlama sonrası monomer akrilamid oluşumu



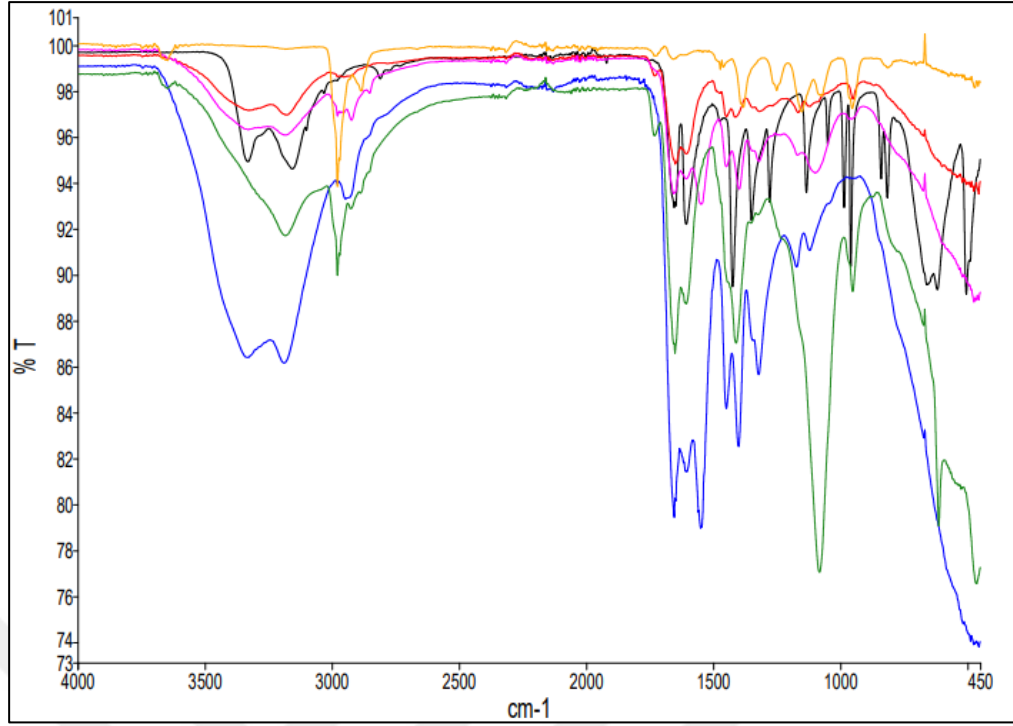
Şekil 4.3: 10 ppm flokülant doajzlama sonrası monomer akrilamid oluşumu.

İçme sularında Jar testi sırasında kullanılan anyonik ve katyonik türevli polimerik malzemelerin kimyasal yapıları FTIR spektrofotometresi ile belirlendi. Yapılan ölçümlerde akrilamid standartına ve her bir polimerik flokülantlara ait spektrumlar Şekil 4.4’de gösterilmiştir.



Şekil 4.4: Akrilamid çözeltisine ait FTIR spektrumu.

Akrilamid standart çözeltisi ile yapılan FTIR sonuçlarında 3300-3500 cm⁻¹ aralığında görülen geniş bantlar yapısında bulunan NH₂ grubunu temsil etmektedir. 2700-3000 cm⁻¹ bölgesinde ise C-H bağlarını gösteren bantlar bulunmaktadır. 1650 cm⁻¹ de gözlemlenen kuvvetli band birincil amid grubu (-C=O-NH₂) yapısındaki C=O bağınyı göstermektedir. 1550-1602 cm⁻¹ aralığında N-H band gerilmesi, 1300-1100 cm⁻¹ aralığındaki bantlar alifatik C-N bağınyı ve 790 cm⁻¹ civarındaki bantlar C-H bükülme bantlarını göstermektedir. Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan, akrilamid standartı ve beş farklı polimer türüne ait FTIR spektral ölçümleri Şekil 4.5’de gösterilmiştir.



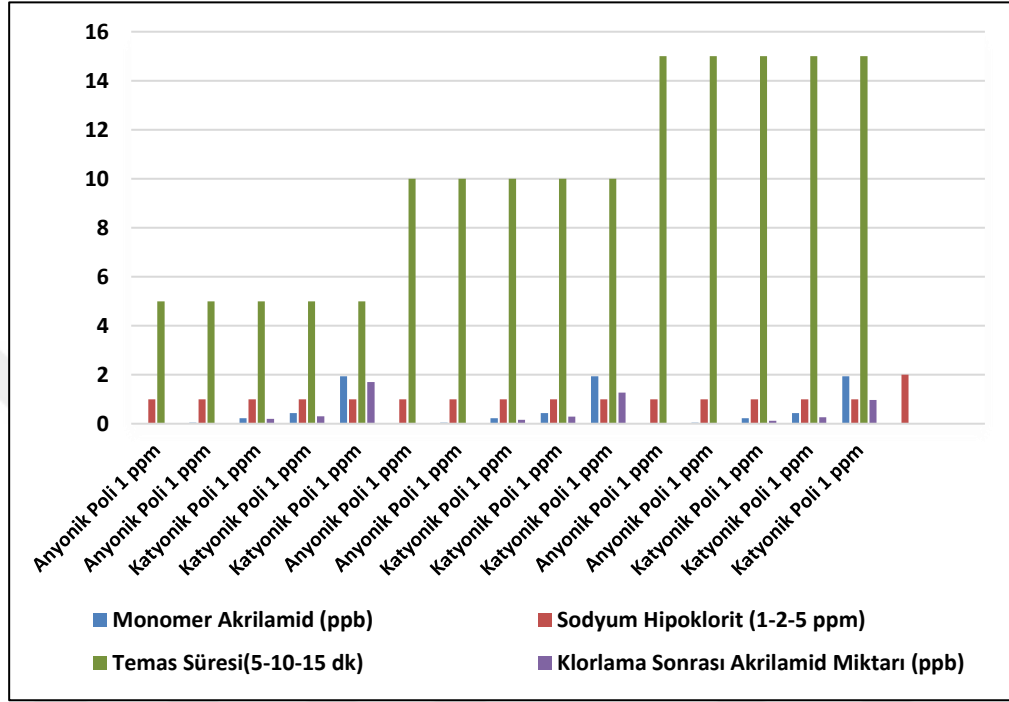
Şekil 4.5: Anyonik ve Katyonik polimerlerin FTIR spektrumları.

Elde edilen bulgulara monomer akrilamid oluşumunun temas süresine bağlı olarak çok fazla değişkenlik göstermezken, polimer çeşitliliğinin önemli bir etken olduğu gözlemlenmiştir. Çalışmada kullanılan iki adet anyonik türevli polimerlerin konsantrasyonlarının artmasıyla monomer akrilamid miktarlarındaki değişimlerin fazla olmadığı, bu durumun aksine katyonik türevli polimerlerde ise konsantrasyonlardaki değişimler sonucunda anyonik türevli polimerlere göre daha fazla konsantrasyonlarda monomer akrilamid oluşumu gözlemlenmiştir.

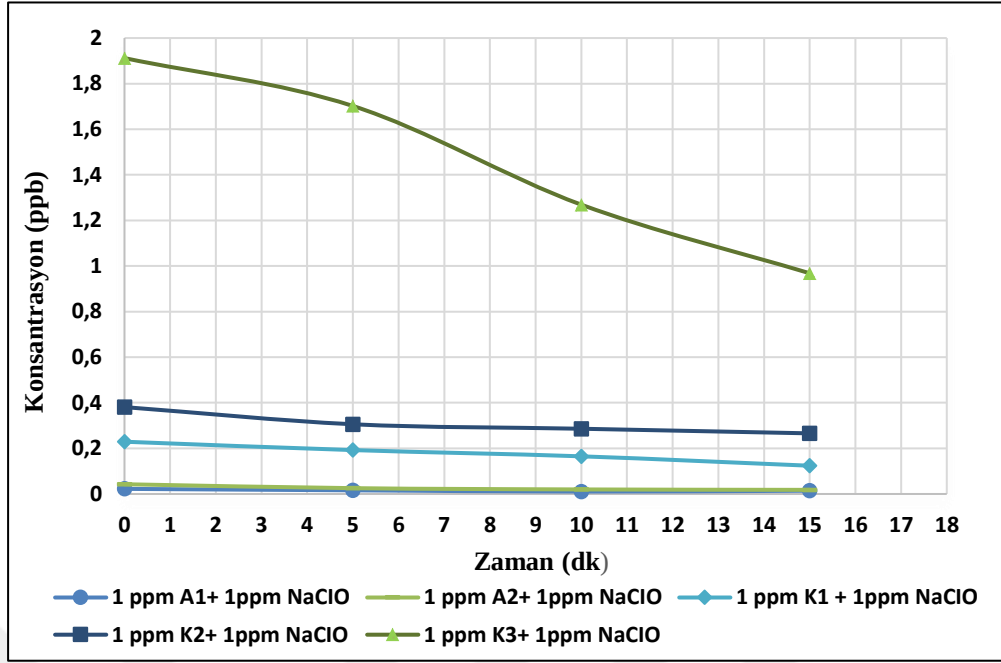
4.2. Koagülasyon ve Flokülasyon sonrası Çözeltideki Akrilamid Konsantrasyonlarının Gideriminde Sodyum Hipoklorit (NaClO) Etkisi

DeneySEL çalışmaların ikinci aşamasında, çözeltiye farklı konsantrasyonlarda (1-10 ppm) polimerler ilave edildikten sonra oluşan monomer akrilamid miktarlarını belirlemek için farklı NaHClO konsantrasyonu (1-5 ppm) ve temas sürelerinde (5-15 dk) oksidasyon yöntemi uygulanarak akrilamid giderim çalışmaları yapılmıştır.

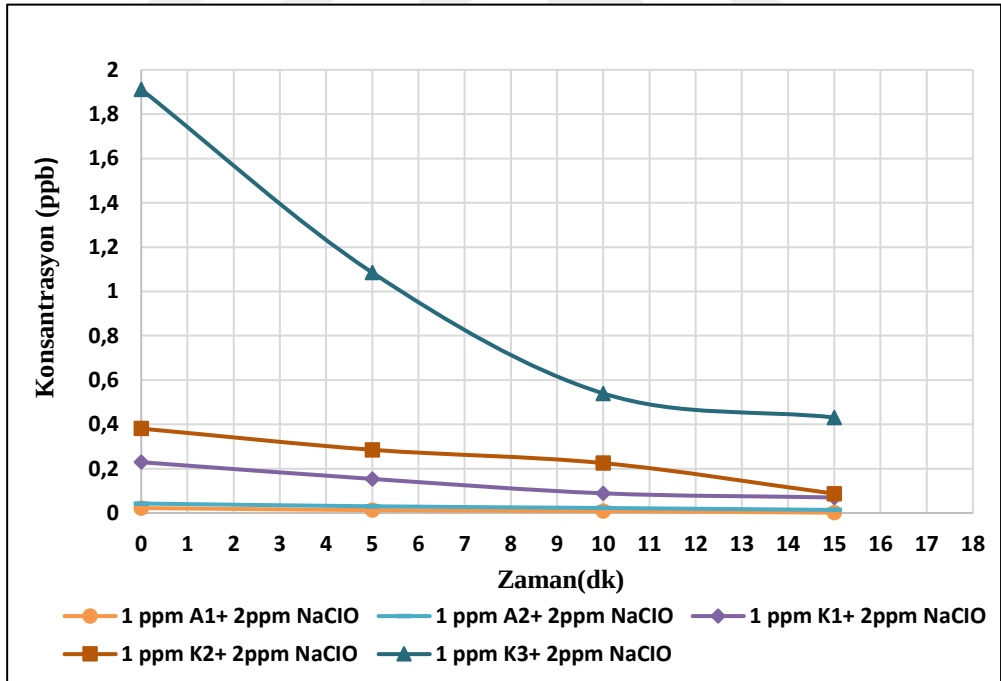
Bu çalışmalara ek olarak, pH ve temas sürelerinin oksidasyon üzerine etkileri de incelenmiştir. Sodyum hipoklorit ile yapılan oksidasyon işlemi sırasında su mat-
riksleri üzerinde Cl⁻ parametresine ait konsantrasyonlar iyon kromatografi cihazı ile
belirlenmiştir. Çalışmalardan elde edilen bulgular Şekil 4.6-4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6: 1 ppm flokülant doajlama ile 1-5 ppm NaClO ile oksidasyon çalışmaları.

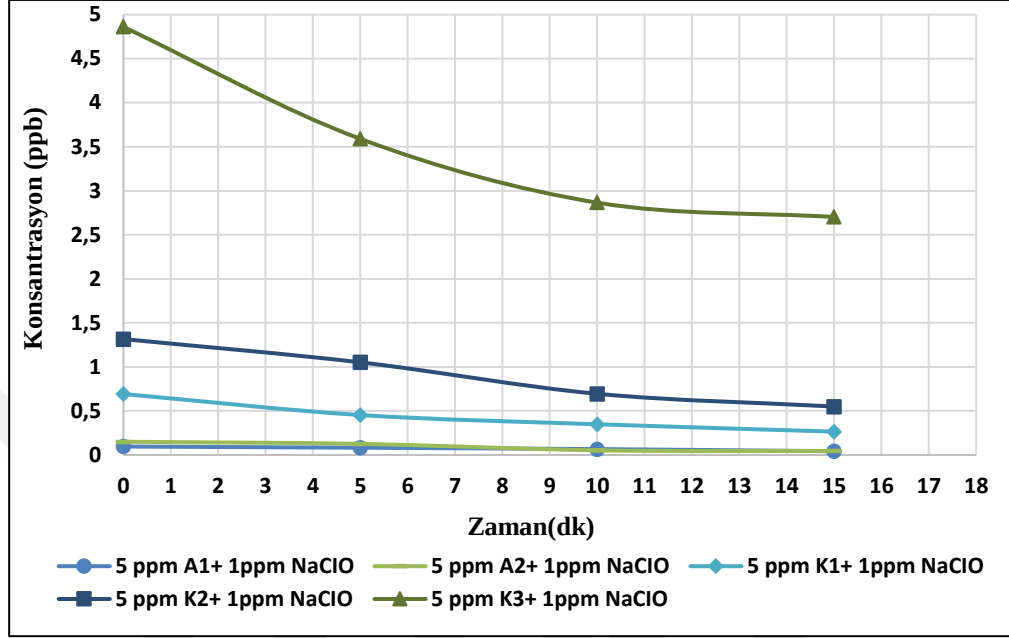


Şekil 4.7: 1 ppm NaClO oksidasyonu sonucu akrilamid konsantrasyonlarındaki değişimler

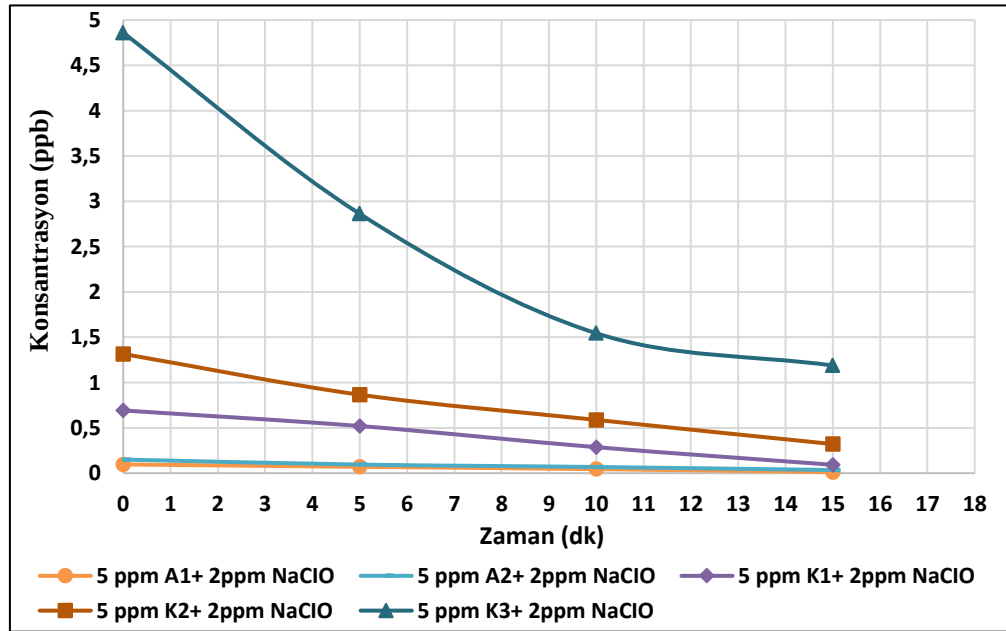


Şekil 4.8: 2 ppm NaClO oksidasyonu sonucu akrilamid konsantrasyonlarındaki değişimler.

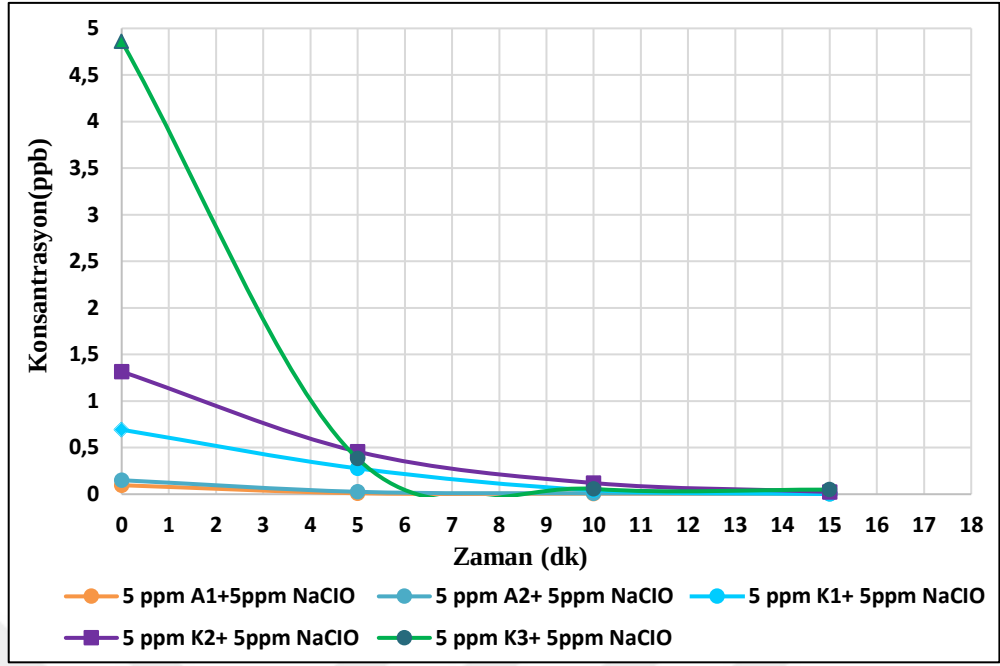
Flokülasyon-koagülasyon aşamasında kullanılan polimerlerin, su matrislerinde oluşturduğu monomer akrilamid miktarlarının temas süreleri ile değişimleri Şekil 4.11-4.13’de gösterilmiştir.



Şekil 4.11: 5 ppm flokülant dozlama ile 1 ppm NaClO akrilamid oksidasyonu.

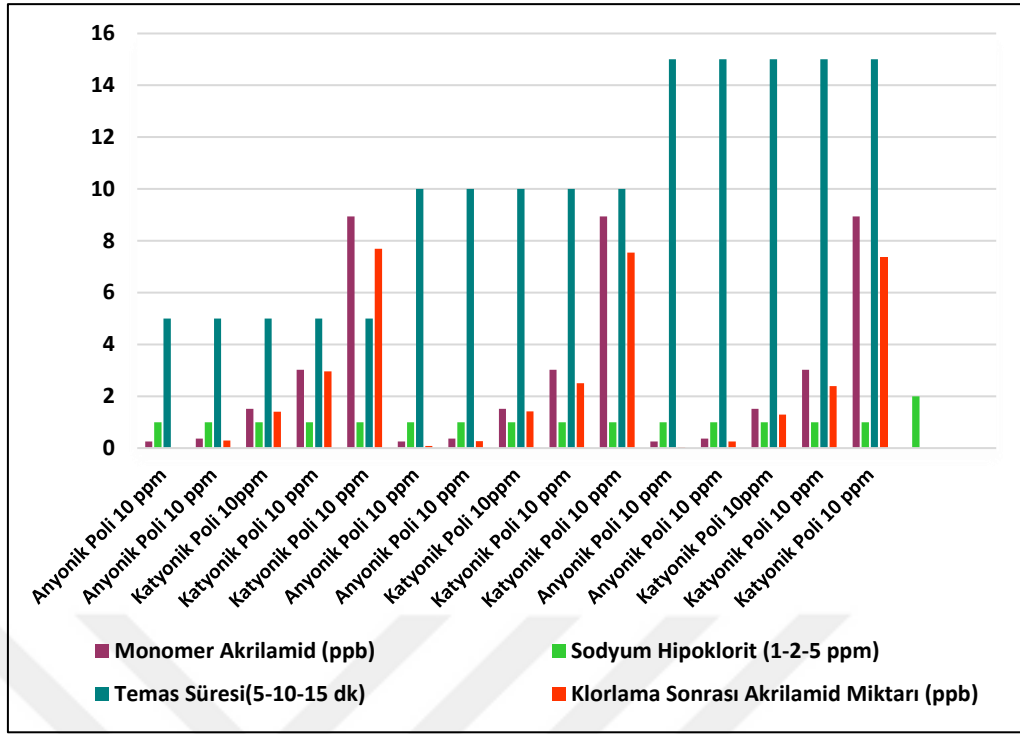


Şekil 4.12: 5 ppm flokülant dozlama ile 2 ppm NaClO akrilamid oksidasyonu.

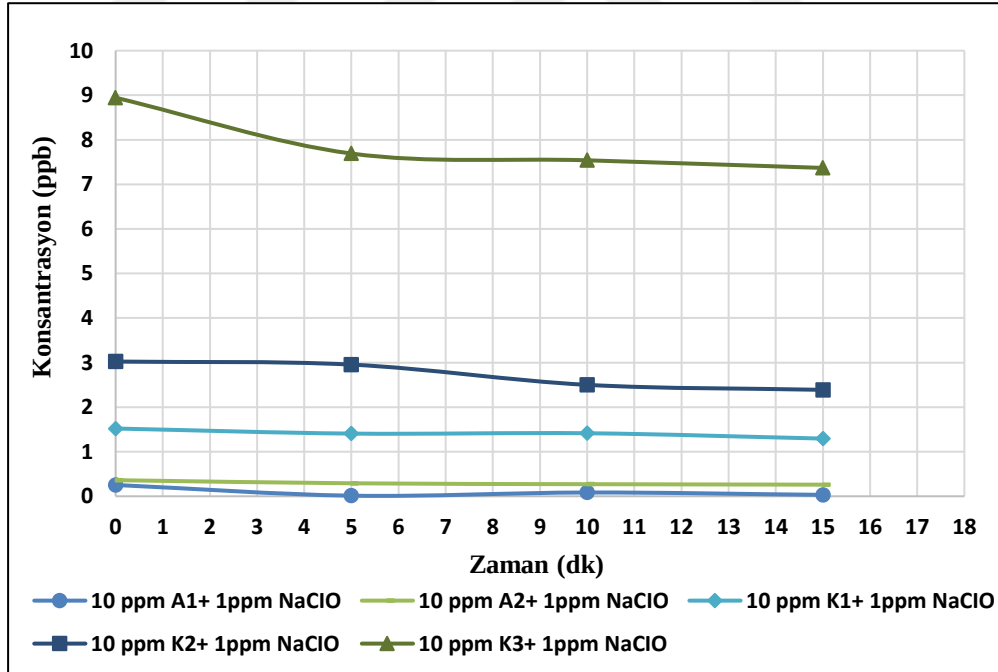


Şekil 4.13: 5 ppm flokülant dozajlama ile 5 ppm NaClO akrilamid oksidasyonu.

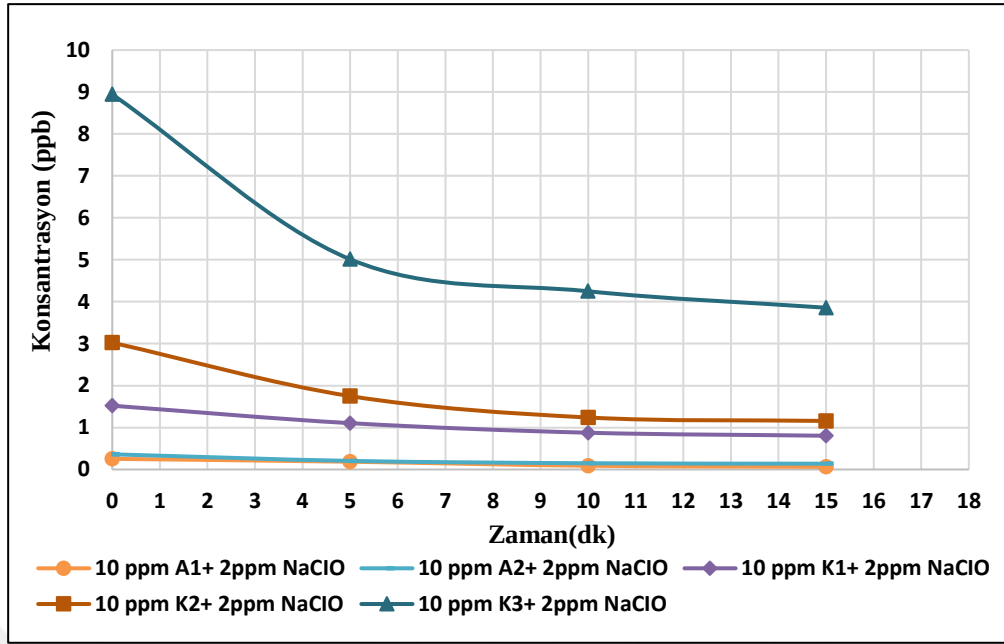
Sodyum hipoklorit ile yapılan oksidasyon işleminin son basamağında, Jar testi sırasında ham su matriksleri üzerine 10 ppm flokülant dozajlamaları sonrası, temas sürelerine karşı oksidasyon işlemi uygulandı ve sonuçlar Şekil 4.14-4.17’de gösterilmektedir.



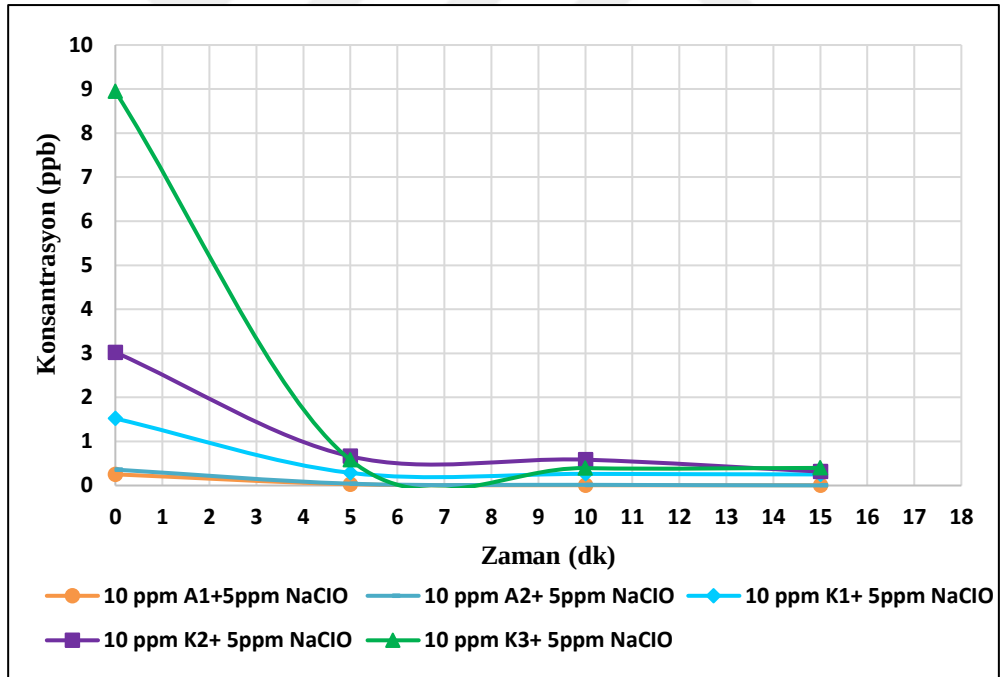
Şekil 4.14: 10 ppm flokülant dozajlama ve 1-5 ppm NaClO ile oksidasyonu.



Şekil 4.15: 10 ppm flokülant dozajlama ile 1ppm NaClO oksidasyonu sonucu akrilamid konsantrasyonlarındaki değişimler.

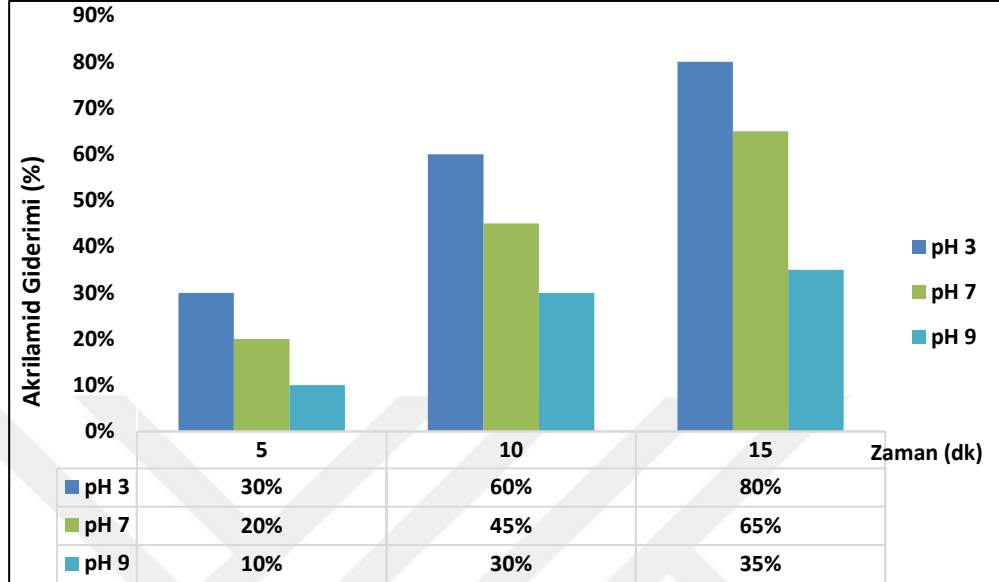


Şekil 4.16: 10 ppm flokülant doajazlama ile 2 ppm NaClO oksidasyonu sonucu akrilamid konsantrasyonlarındaki değişimler.



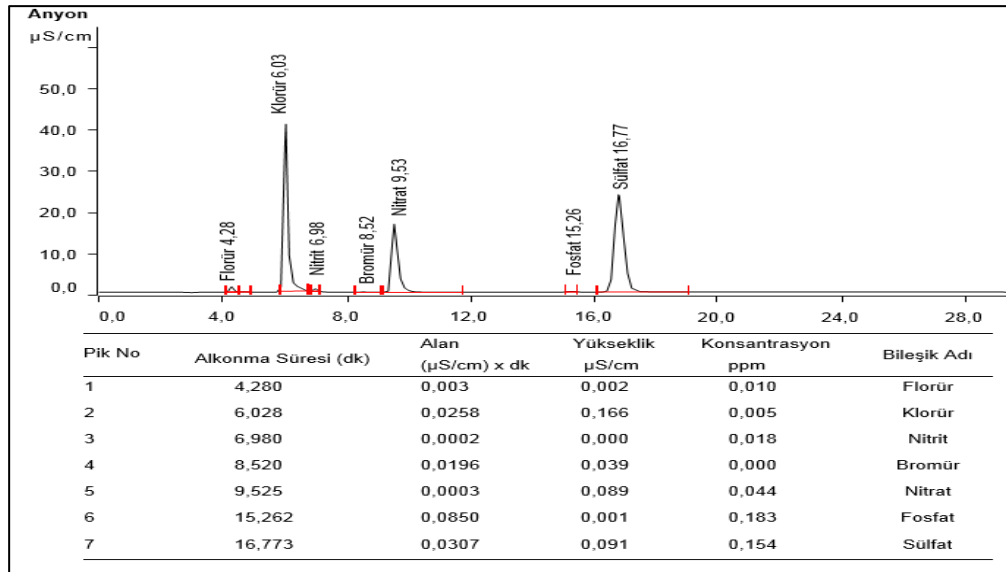
Şekil 4.17: 10 ppm flokülant doajazlama ile 5 ppm NaClO oksidasyonu sonucu akrilamid konsantrasyonlarındaki değişimler.

Sodyum hipoklorit ile yapılan oksidasyon çalışmalarında, oksidasyon basamağının pH ve temas süreleri üzerine olan etkileri incelendi ve sonuçlar Şekil 4.18’de gösterilmiştir.

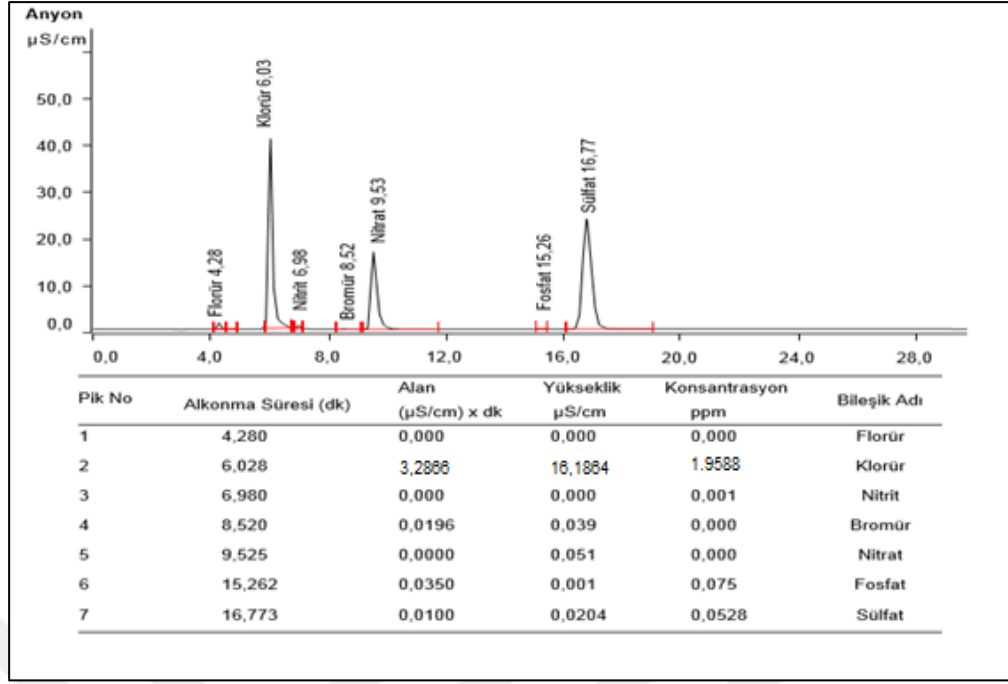


Şekil 4.18: NaClO oksidasyonunun pH ve temas süreleri üzerine etkisi.

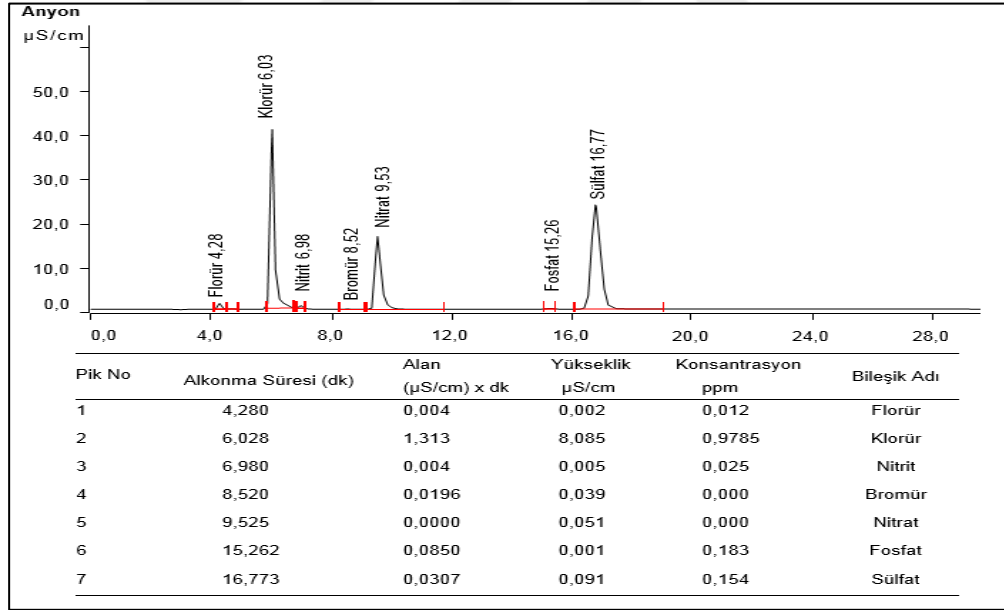
Su matriksleri üzerinde yapılan oksidasyon çalışmalarında başlangıç ve son durumdaki klor konsantrasyonları iyon kromatografi cihazı kullanarak belirlendi ve sonuçlar Şekil 4.19-4.22’de gösterilmiştir.



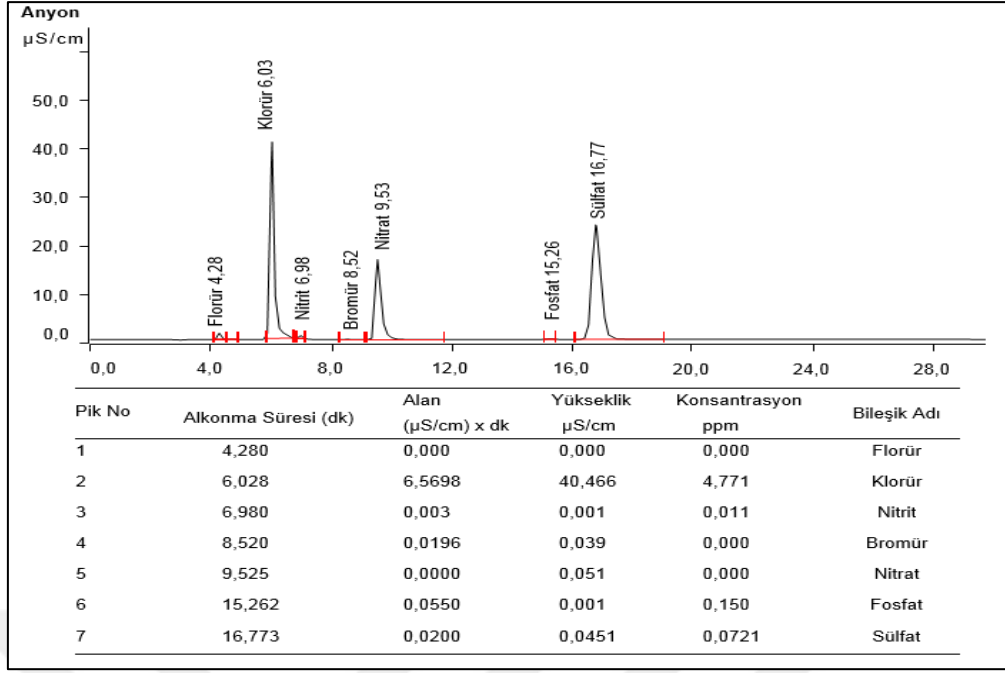
Şekil 4.19: Ham su matriksine ait anyon analiz sonuçları.



Şekil 4.20: 1 ppm NaClO oksidasyonu sonrası sudaki klor konsantrasyonu.



Şekil 4.21: 2 ppm NaClO oksidasyonu sonrası sudaki klor konsantrasyonu.

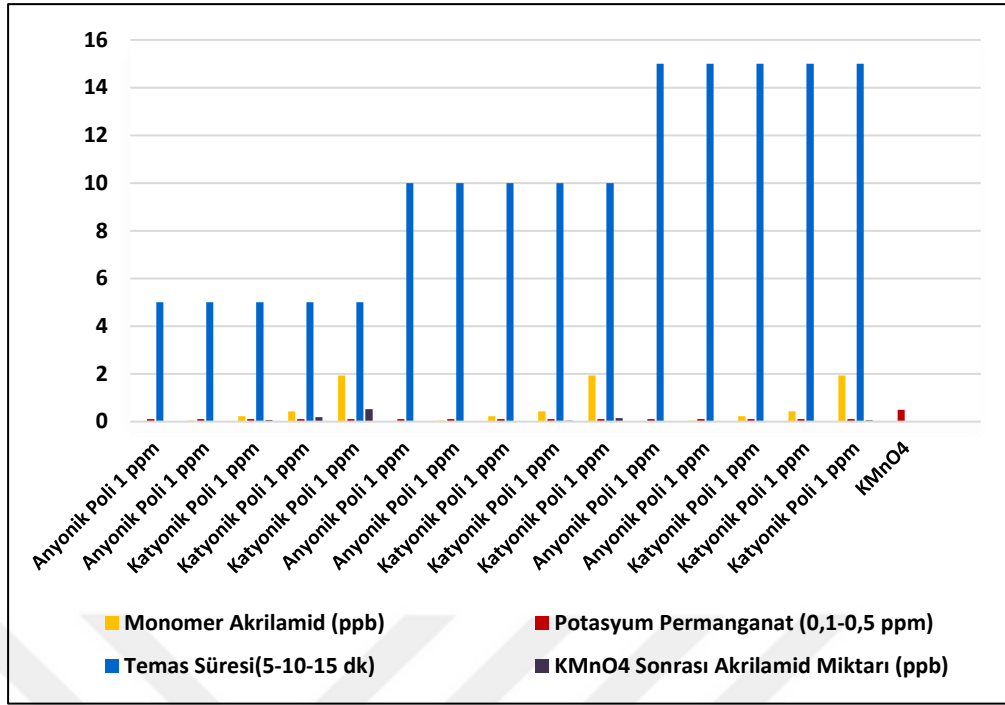


Şekil 4.22: 5 ppm NaClO oksidasyonu sonrası sudaki klor konsantrasyonu.

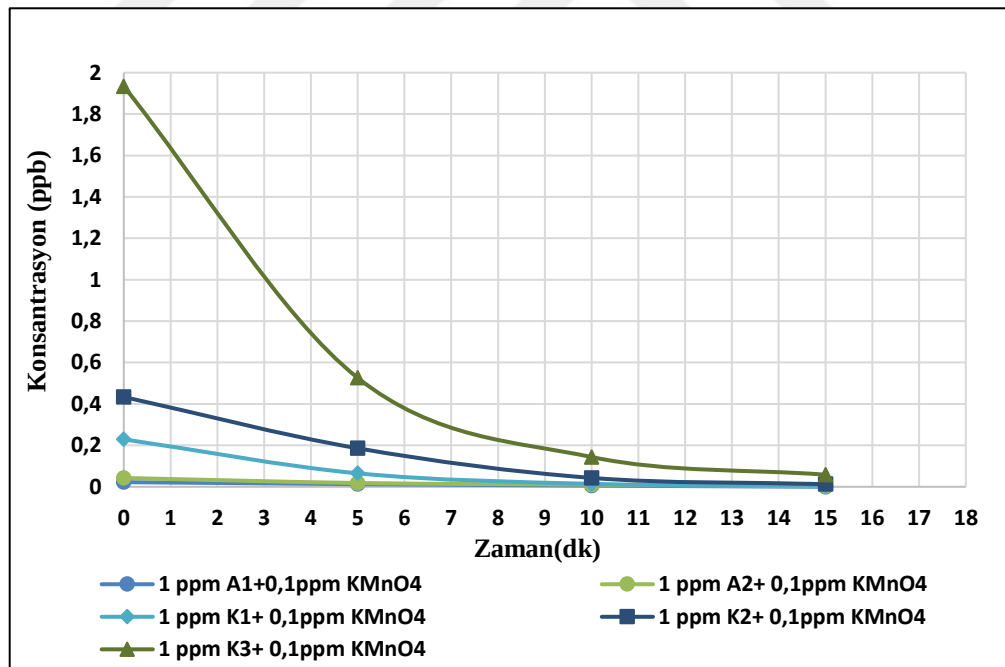
Katyonik polimerlerde monomer akrilamid konsantrasyonundaki değişim, an-yonik türevli polimerlere göre daha etkili olduğu gözlemlendi. Su yapısında bulunan askıda katı maddelerin (kum, hümik asit, fulvik asit, silt ve kil) negatif yük içermesi nedeniyle anyonik polimer ile oluşturduğu etkileşimlerin zayıf olduğu gözlemlendi. Çalışmalarda temas süresi arttırıldığında, monomer akrilamidin önemli ölçüde giderildiği gözlemlenmiştir.

4.3. Koagülasyon ve Flokülasyon sonrası Çözeltideki Akrilamid Konsantrasyonlarının Gideriminde Potasyum Permanganatın (KMnO₄) Etkisi

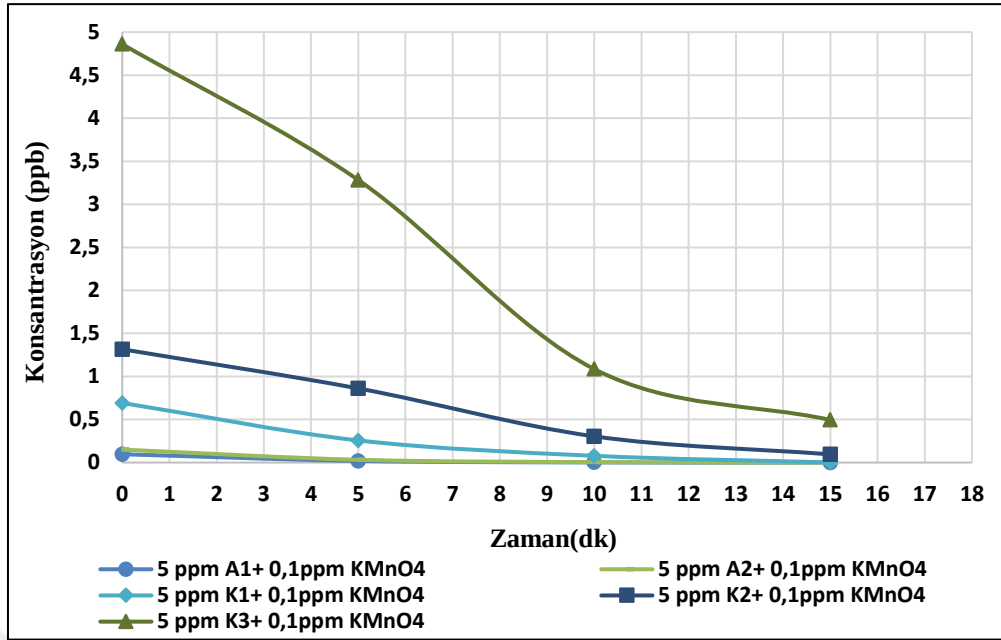
Çalışmanın üçüncü aşamasında, farklı konsantrasyonlarda (1-10 ppm) ilave edilen polimerler sonrasında monomer akrilamid kalıntı miktarları tespit eildi. Su arıtma proseslerinin oksidasyon basamağında 0.1-0.5 ppm KMnO₄'in farklı temas sürelerinde (5-15 dk) akrilamid giderimi üzerine çalışmalar yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.23-4.31'de gösterilmiştir.



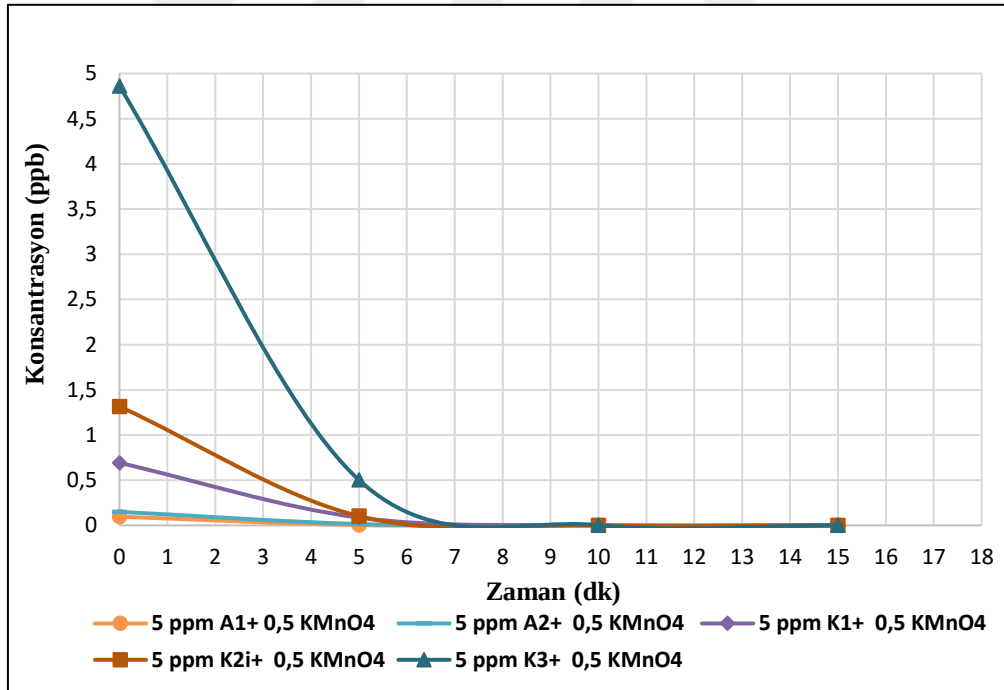
Şekil 4.23: 1 ppm flokülant doajlama ile oluşan akrilamid miktarlarının 0.1-0.5 ppm KMnO₄ ile oksidasyonu.



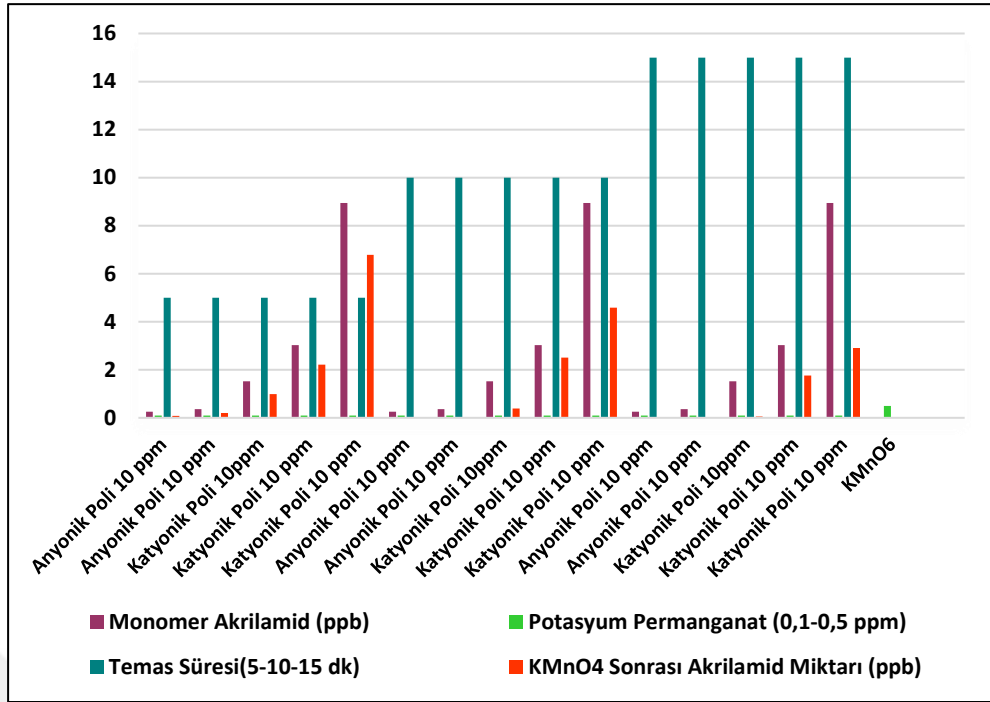
Şekil 4.24: 1 ppm flokülant doajlama ve 0.1 ppm KMnO₄ oksidasyonu sonucu akrilamid konsantrasyonlarındaki değişimler.



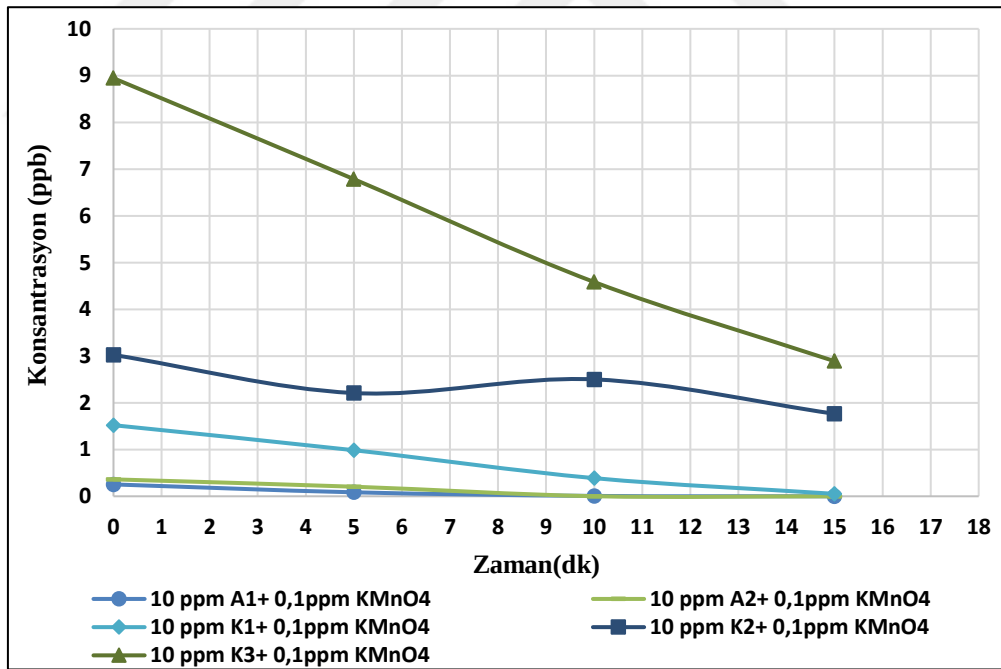
Şekil 4.27: 5 ppm flokülant dozajlama ve 0.1 ppm KMnO_4 oksidasyonu sonucu akrilamid konsantrasyonlarındaki değişimler.



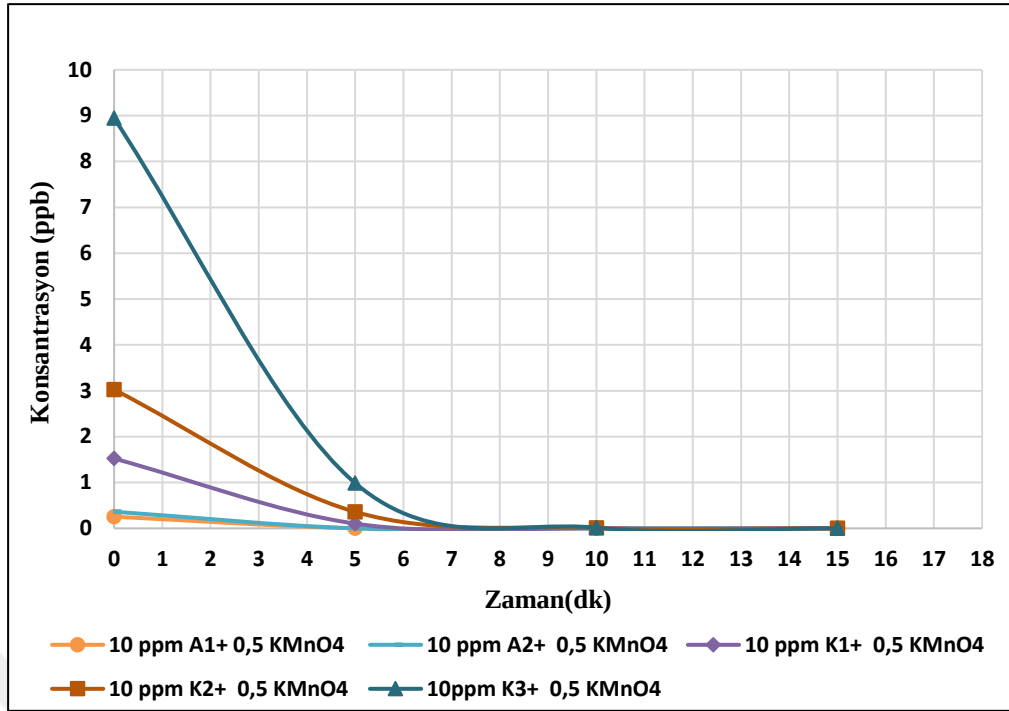
Şekil 4.28: 5 ppm flokülant dozajlama ile 0.5 ppm KMnO_4 oksidasyonu sonucunda akrilamid konsantrasyonlarındaki değişimler.



4.29: 10 ppm flokülant doajzlama ile oluşun akrilamid miktarlarının 0,1-0,5 ppm KMnO₄ oksidasyonu



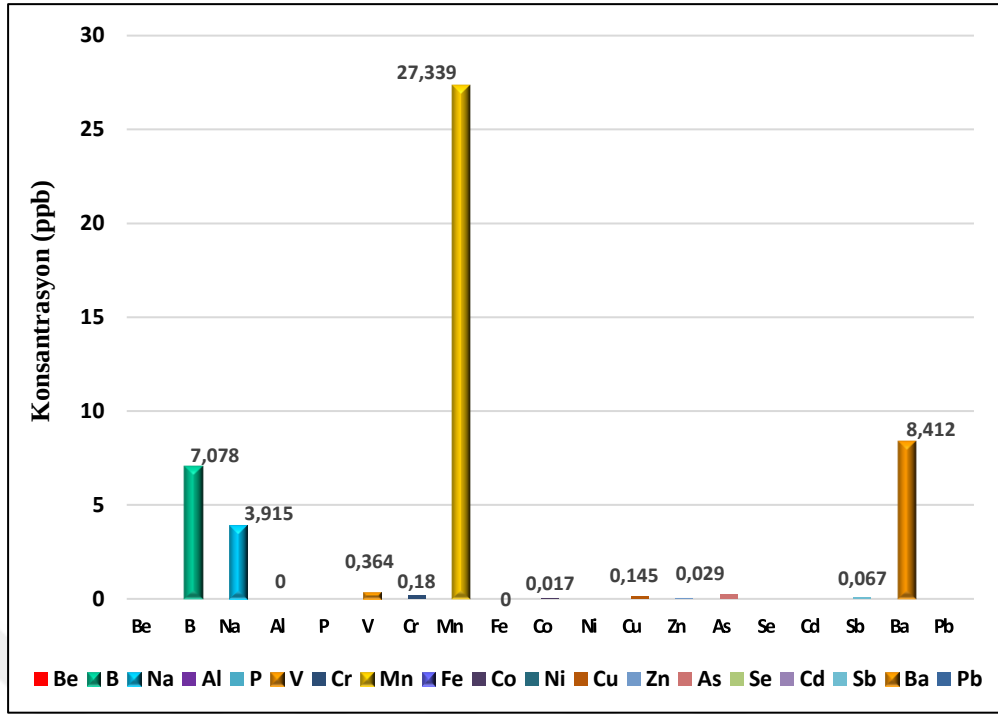
Şekil 4.30: 10 ppm flokülant doajzlama ile 0.1 ppm KMnO₄ oksidasyonu sonucu akrilamid konsantrasyonlarındaki değışim



Şekil 4.31: 10 ppm flokülant dojlazlama ile 0.5 ppm KMnO_4 oksidasyonu sonucu akrilamid konsantrasyonlarındaki değışimler.

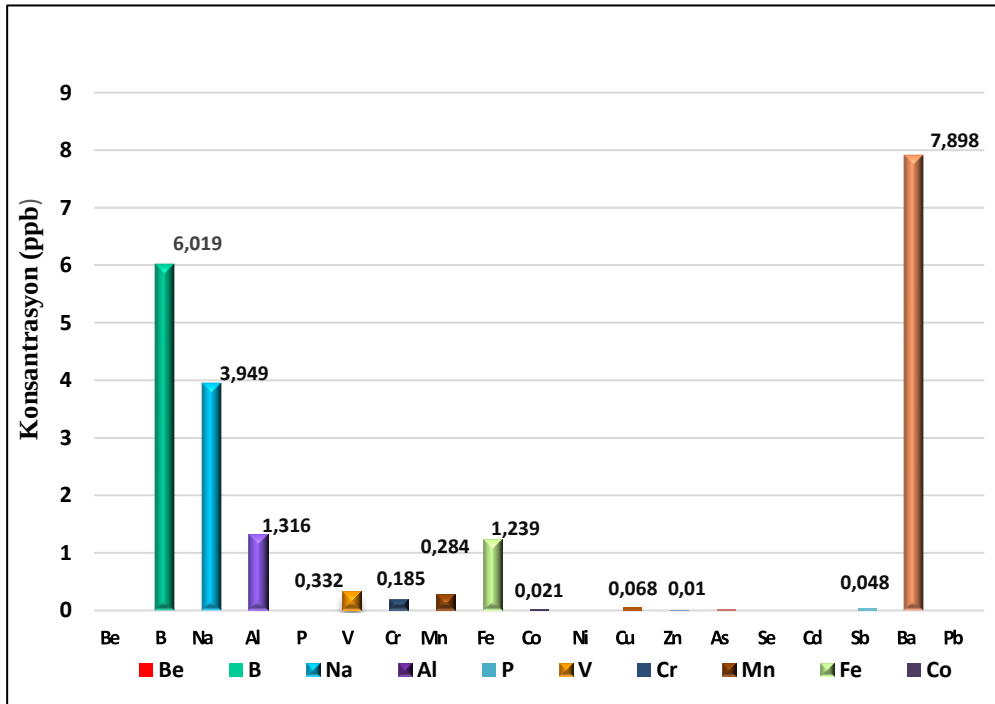
KMnO_4 ile yapılan oksidasyon işleml sırasında ham su matrikslerinin pH seviyeleri 8.20-8.35 arasında değışim gösterdi.

Oksidasyon işleml sırasında, monomer akrilamid konsantrasyonundaki değışimler temas sürelerine bağılı olarak anyonik türevli polimerlerin aksine katyonik türevli polimerlerde daha verimli olduğı görüldü. 0.5 ppm KMnO_4 ile yapılan çalışmalarda, akrilamid giderim verilerinin yüksek olmasının yanı sıra ham su matriksleri üzerinde Mn limit probleminde beraberinde getirdiğı gözlemlendi. 0.5 ppm KMnO_4 dojlazlama sonrası, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmeliğın Ek-1 kısmında yer alan Mn'ın sınır değeri 50 ppb'in üzerinde olduğı tespit edildi. Elde edilen Mn değeri Şekil 4.32'de gösterilmiştir.

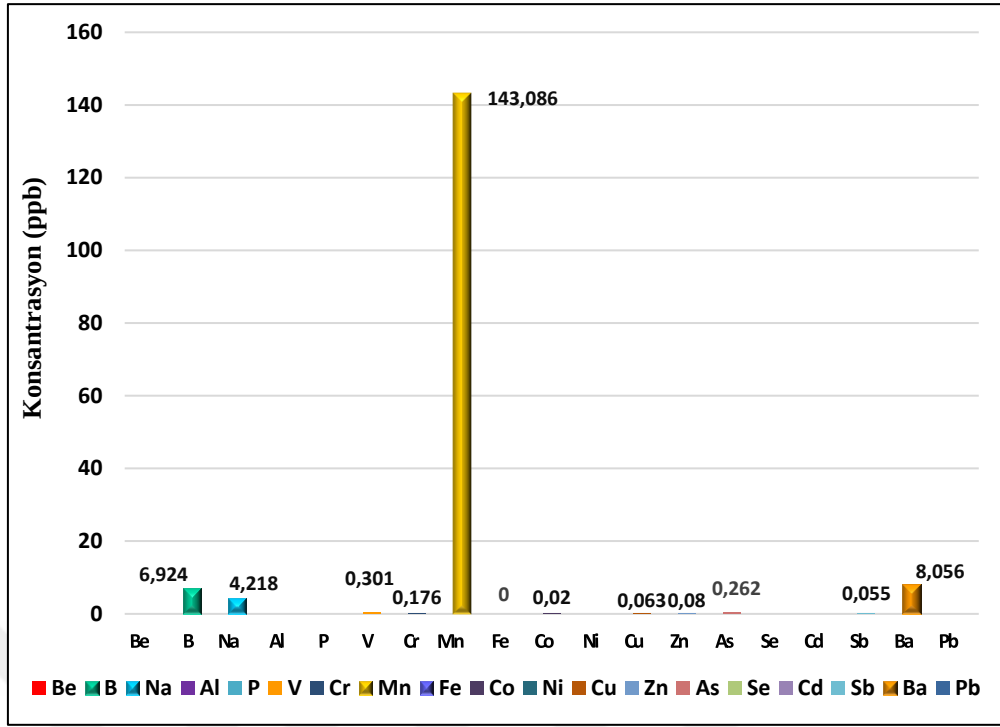


Şekil 4.32: Ham suya ait ağır metal konsantrasyonları.

0.1 ve 0.5 ppm KMnO_4 ile yapılan oksidasyon sonucunda elde edilen ağır metal konsantrasyonları Şekil 4.33 ve 4.34’de gösterilmiştir.

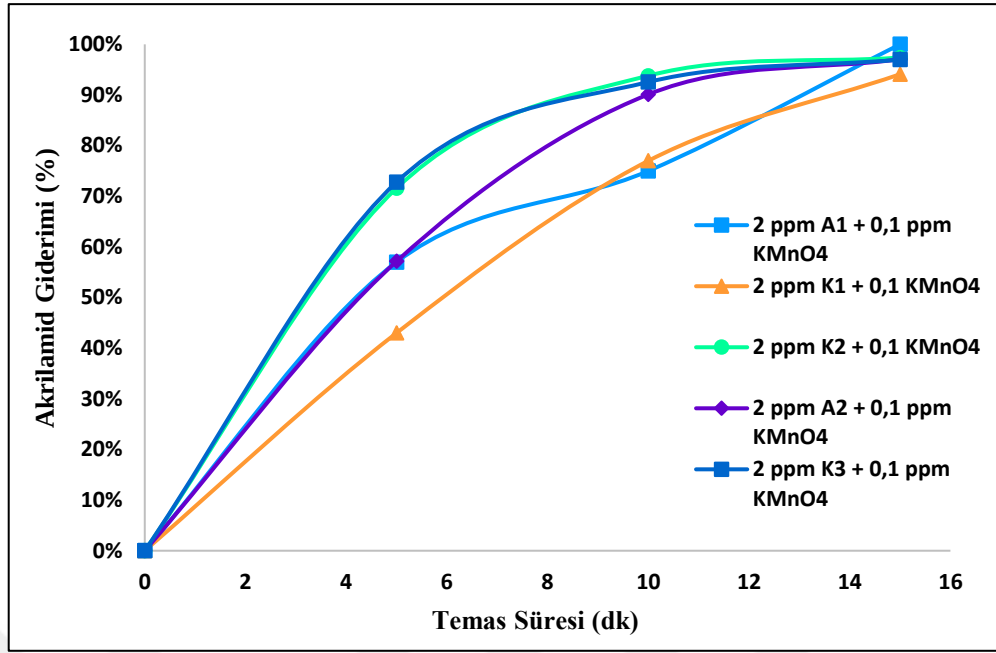


Şekil 4.33: 0.1 ppm KMnO_4 oksidasyon sonrası ağır metal konsantrasyonlarındaki değişimler.

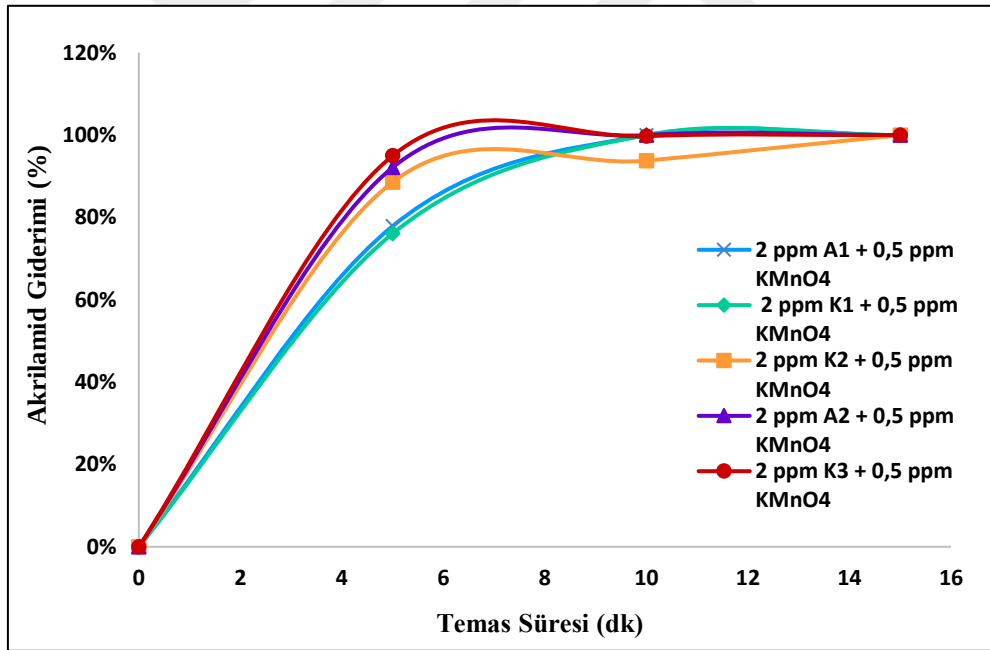


Şekil 4.34: 0.5 ppm KMnO_4 oksidasyonu sonrası ağır metal konsantrasyonlarındaki değişimler.

Potasyum permanganat oksidasyonunda, flokülant türleri arasında temas süreleri boyunca giderim yüzdeleri karşılaştırıldı ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.35 ve 4.36'da gösterilmiştir.

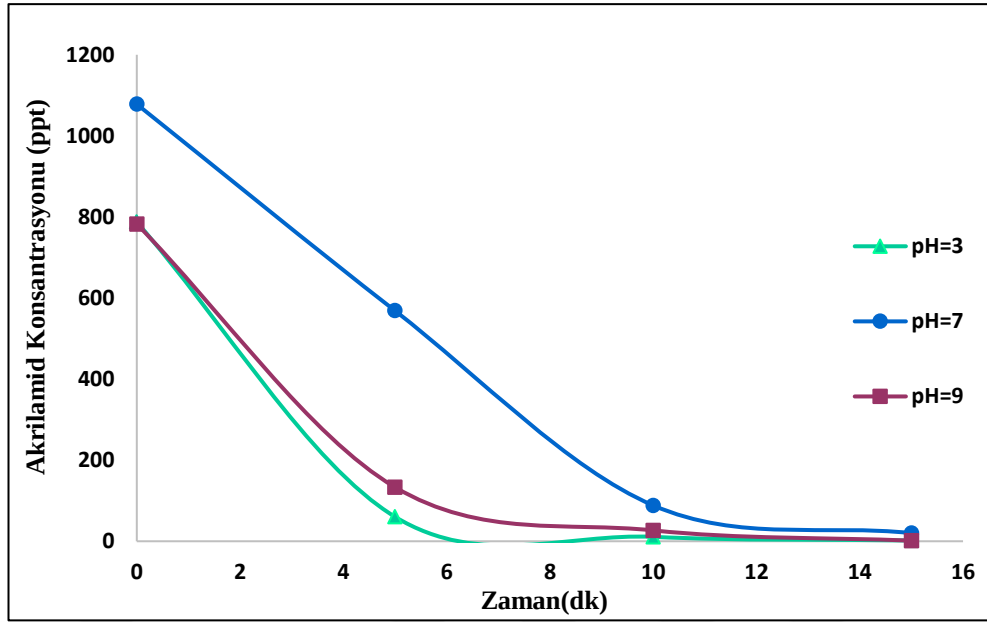


Şekil 4.35: 0,1 ppm KMnO₄ ile temas sürelerine bağlı olarak akrilamid konsantrasyonlarındaki değişimler.



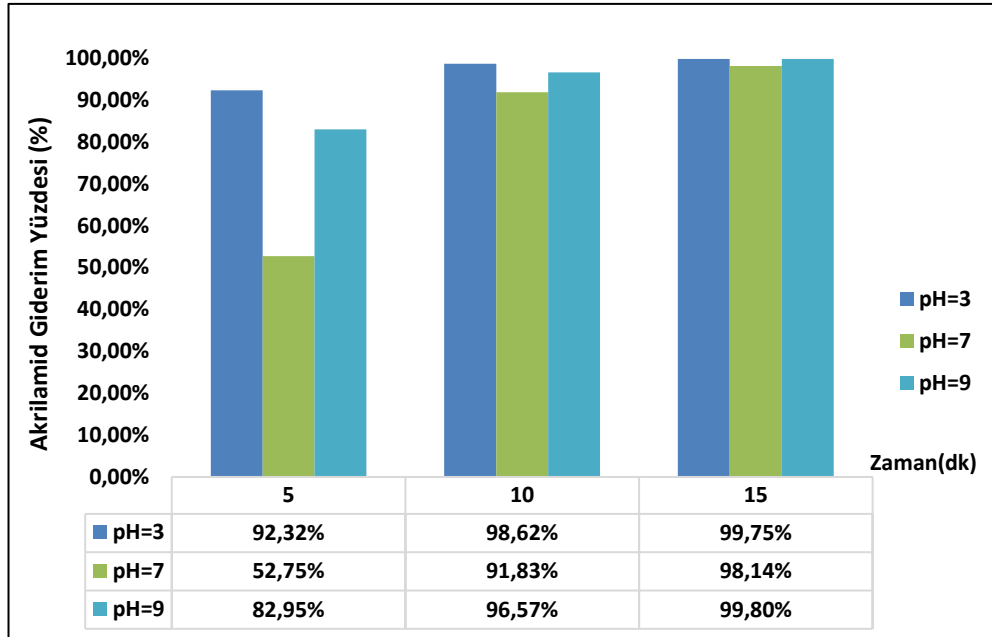
Şekil 4.36: 0.5 ppm KMnO₄ ile temas sürelerine bağlı olarak akrilamid konsantrasyonlarının yüzdesel giderimi.

KMnO₄ ile yapılan oksidasyonda, 3 farklı pH (3-9) aralığında zamana karşı kalan akrilamid miktarlarındaki değişimler Şekil 4.37’de gösterilmiştir.



Şekil 4.37: 0.1 ppm KMnO₄ ile üç farklı pH değerlerinde yapılan oksidasyon çalışması.

KMnO₄ ile yapılan oksidasyonda su matriksleri içerisinde H₂SO₄ ve NaOH ilave edilerek üç farklı pH (3-9) değeri için ayarlandı. 0.1 ppm KMnO₄ doajlama ve 5-15 dk temas süresi boyunca akrilamid giderim verimlerindeki değişimler Şekil 4.38’de gösterilmiştir.



Şekil 4.38: 0,1 ppm KMnO₄ oksidasyonun pH ve temas süreleri üzerine etkisi.

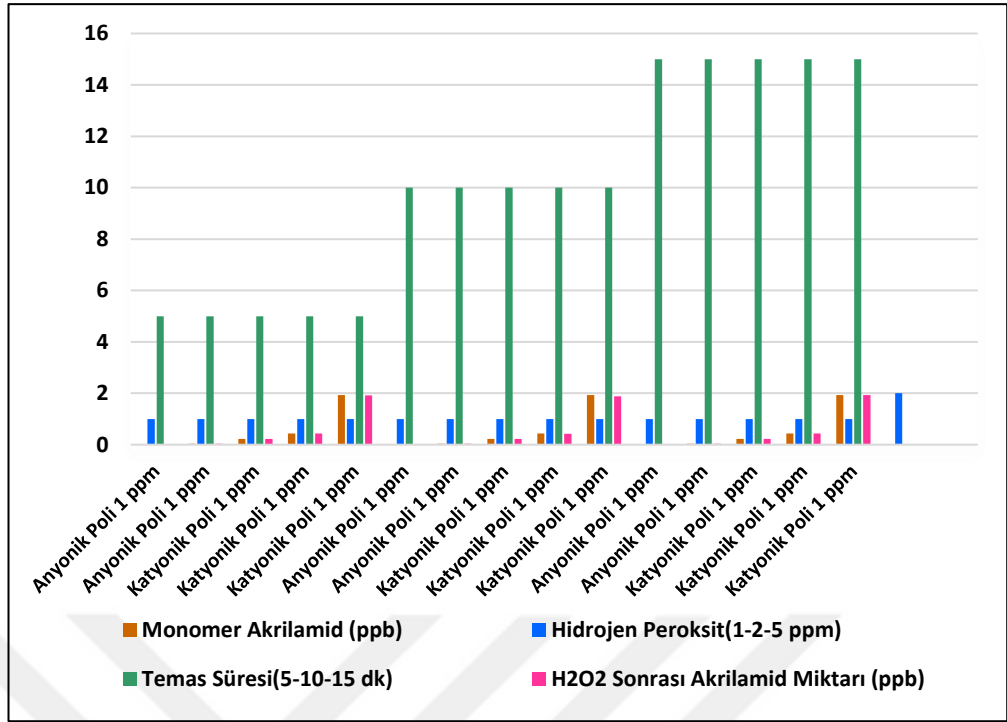
Su matriksleri pH 3’de ve 5. dakikada %92,32, pH 7’de %52,75 ve pH 9’da %82,95 akrilamid giderim verimleri elde edilmiştir. Temas süresi 10 dakika olduğunda, pH 3’de %98,62, pH 7’de %91,83 ve pH 9’da %96,57, temas süresi 15 dakika olduğunda pH 3’de %99,75, pH 7’de %98,14 ve pH 9’da %99,80 akrilamid giderim verimleri bulunmuştur. Bu çalışmalar neticesinde, pH değerinin zamana karşı grafiğinde akrilamid konsantrasyonları 5. dakikada farklılık gösterse de 10. ve 15. dakikalarda nispeten %100’e yakın giderim verimleri elde edilmiştir.

4.4. Koagülasyon ve Flokülasyon sonrası Çözeltideki Akrilamidin Konsantrasyonlarının Gideriminde Hidrojen Peroksit (H₂O₂) Etkisi

Hidrojen peroksit içme sularında dezenfeksiyon amaçlı olarak 1950 yıllarında Doğu Avrupa’da kullanılmıştır. Hidrojen peroksitin dezenfeksiyon mekanizması serbest oksijen radikallerin salınımı temeline dayanmaktadır.

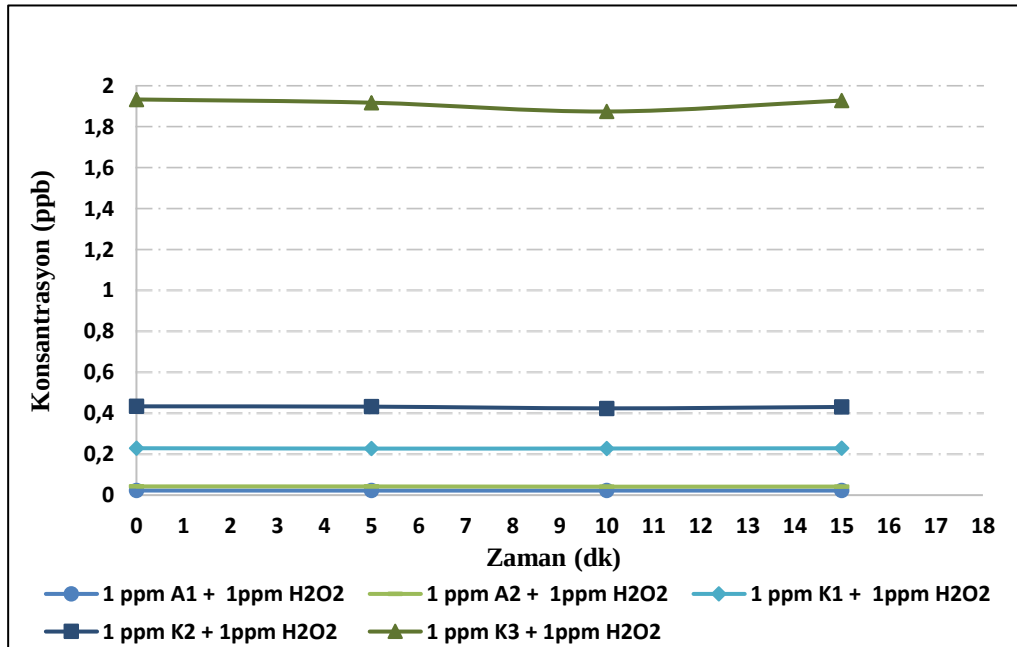


Hidrojen peroksit ile yapılan oksidasyon çalışmalarında, Jar testi aşamasında su matrikslerine 1-10 ppm konsantrasyonlarda flokülant ilave edilerek üç dakika boyunca 700 rpm’de hızlı karıştırma işlemi uygulandı. Hızlı karıştırma işleminden sonra numunelerin karıştırma hızı 400 rpm’e düşürülüp on dakika boyunca yavaş karıştırma işlemi yapıldı. Gözle görülebilir floklar oluşuktan sonra, dekantasyon işlemiyle su matriksleri 500 mL hacimli beherlerin içerisine aktarıldı. Hidrojen peroksit ile oksidasyon basamağında, su numunelerine hidrojen peroksit çözeltisinden 1-5 ppm olacak şekilde su matriksleri üzerine ilave edildi. Oksidasyon işlemi sırasında, pH ve temas sürelerinin akrilamid giderimi üzerine etkisi Şekil 4.39’de gösterilmiştir.

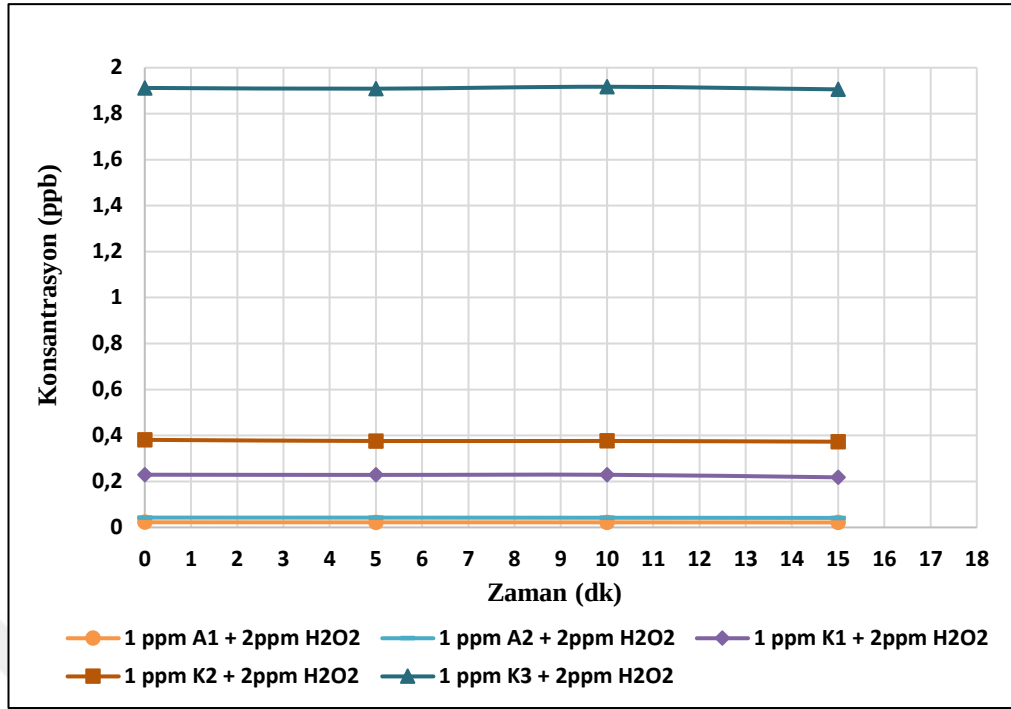


Şekil 4.39: 1 ppm flokülant doajazlama ile 1-5 ppm H₂O₂ oksidasyonu.

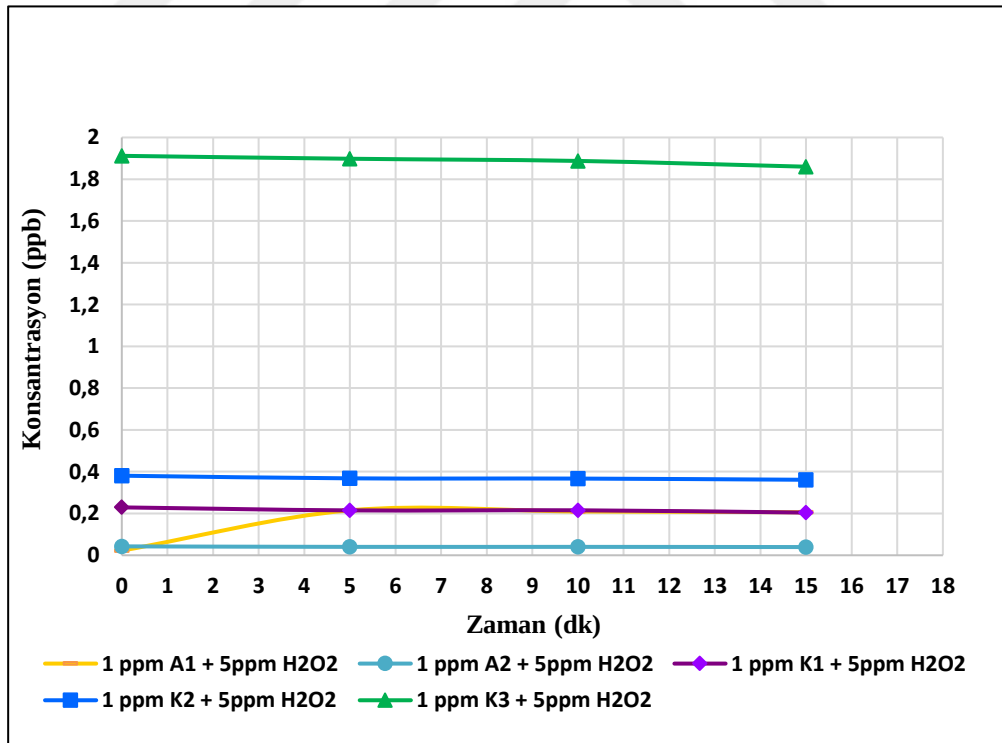
İçme suyu numunelerinde 1 ppm H₂O₂ varlığında gerçekleştirilen oksidasyon çalışmalarının sonuçları Şekil 4.40-4.42’de gösterilmiştir.



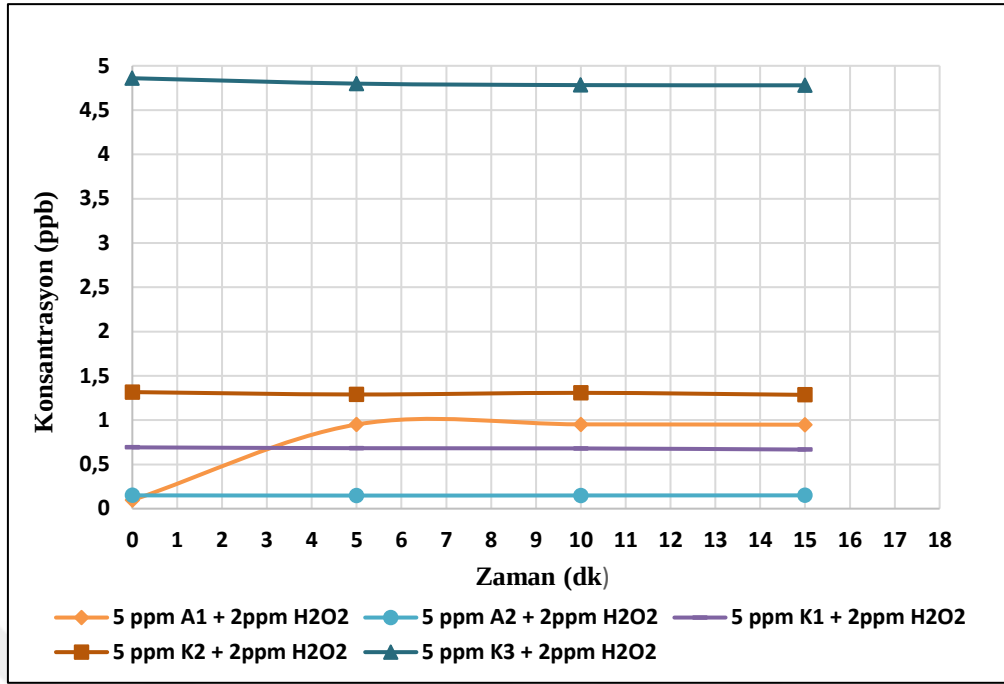
Şekil 4.40: 1 ppm H₂O₂ oksidasyonu sonucu akrilamid konsantrasyonlarındaki değişimler.



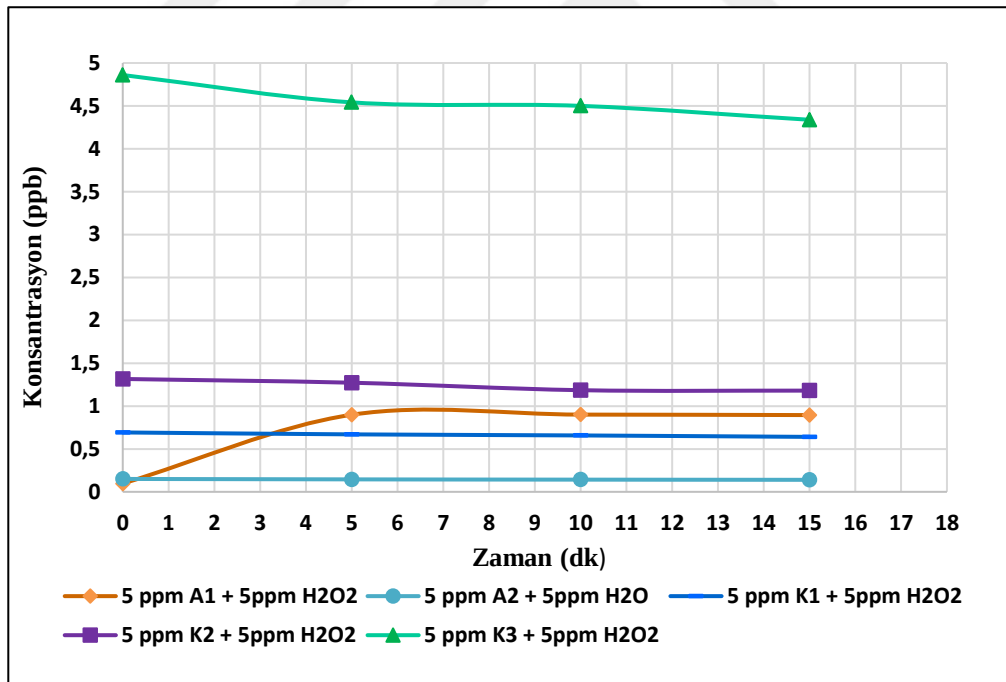
Şekil 4.41: 2 ppm H₂O₂ oksidasyonu sonucu akrilamid konsantrasyonlarındaki değişimler.



Şekil 4.42: 5 ppm H₂O₂ oksidasyonu sonucu akrilamid konsantrasyonlarındaki değişimler.

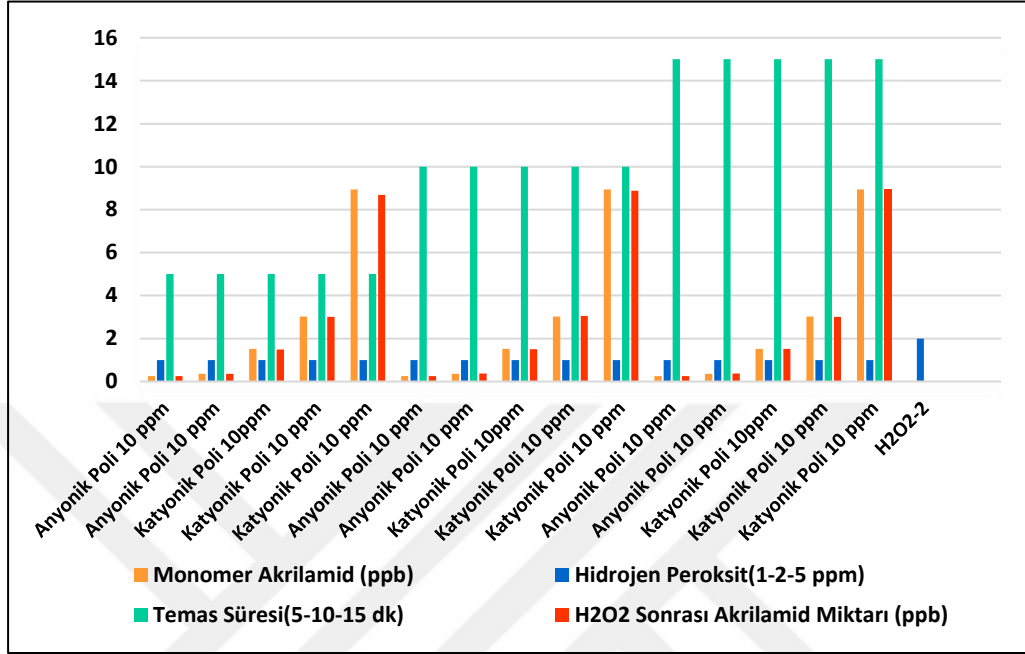


Şekil 4.45: 5 ppm flokülant dozajlama ile 2 ppm H₂O₂ oksidasyonu sonucunda akrilamid konsantrasyonlarındaki değişimler.

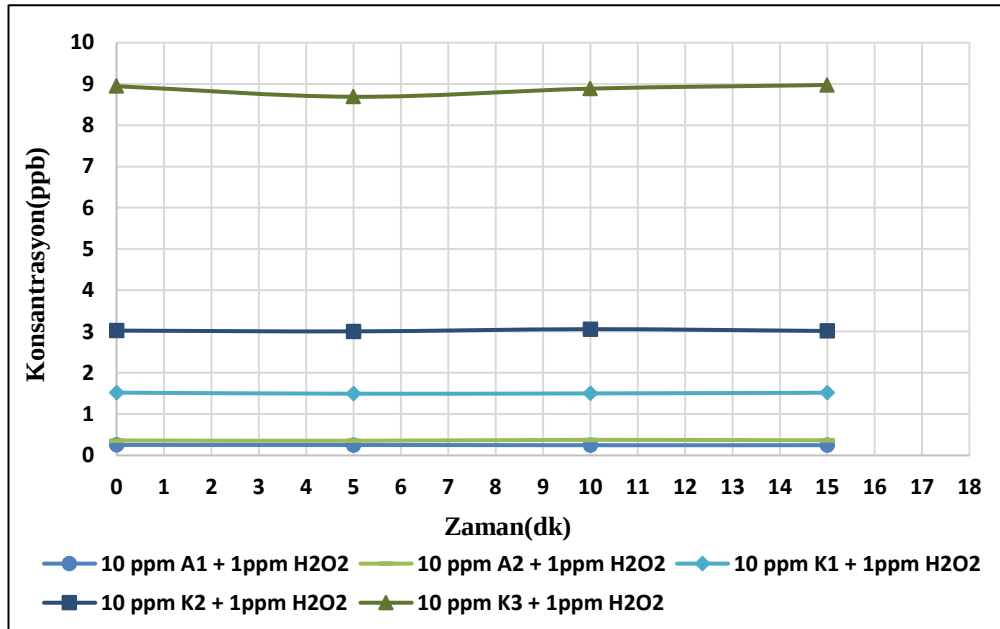


Şekil 4.46: 5 ppm flokülant dozajlama ile 5 ppm H₂O₂ oksidasyon sonucu akrilamid konsantrasyonlarındaki değişimler.

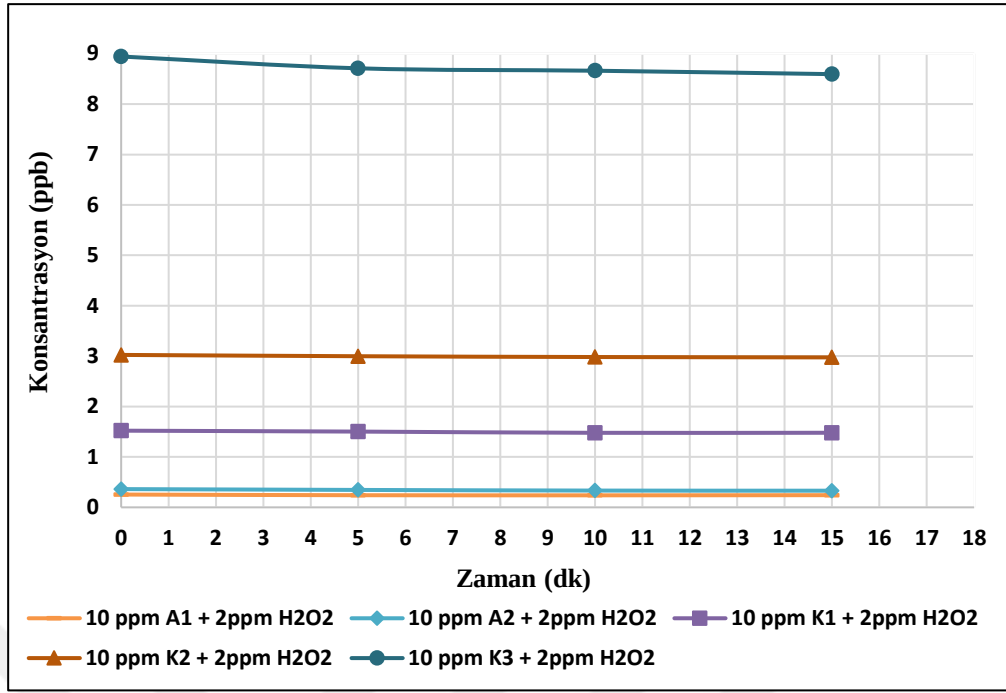
10 ppm flokülant ve 1-5 ppm hidrojen peroksit varlığında su matrisleri içerisinde kalan akrilamid konsantrasyonları tespit edildi. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar Şekil 4.47-4.50’de gösterilmiştir.



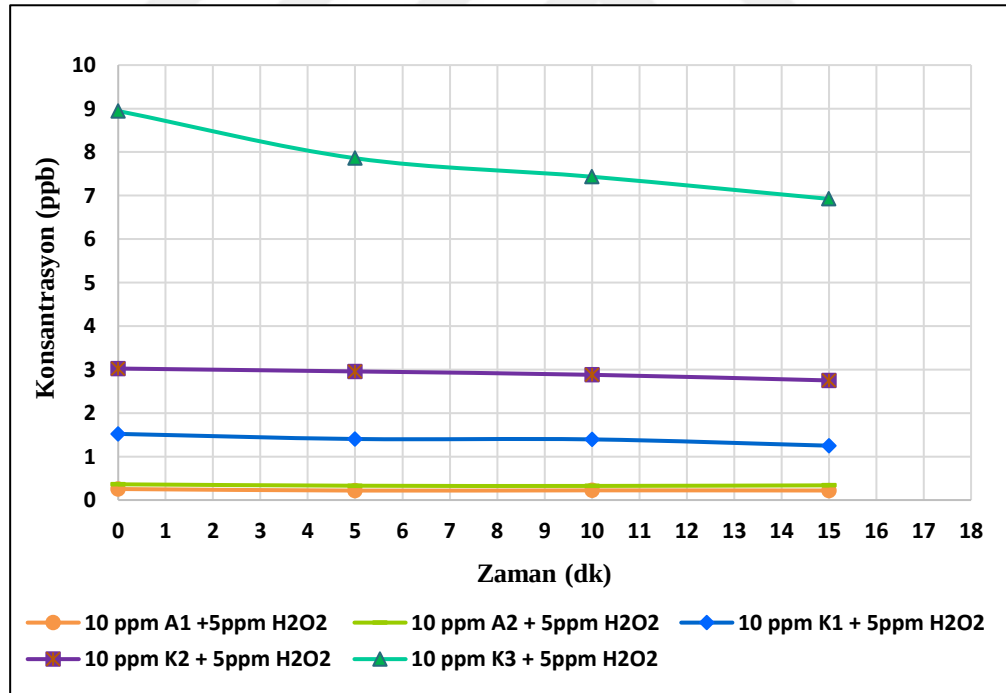
Şekil 4.47: 10 ppm flokülant doajzlama ile 1-5 ppm H₂O₂ oksidasyonu.



Şekil 4.48: 10 ppm flokülant doajzlama sonrası 1 ppm H₂O₂ ile akrilamid oksidasyonu.

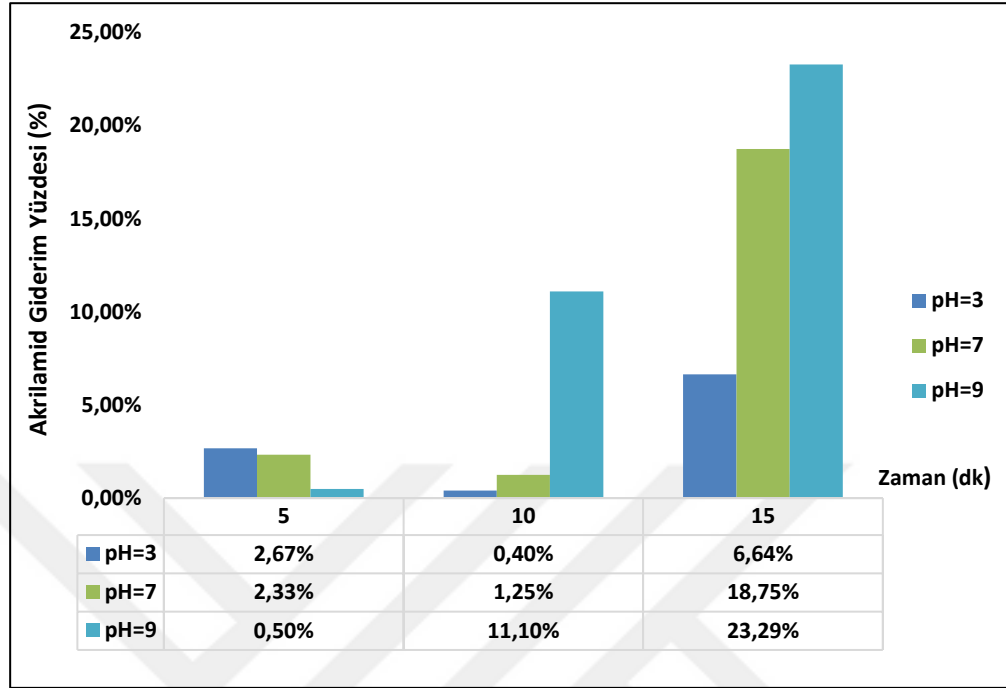


Şekil 4.49: 10 ppm flokülant doajlama sonrası 2 ppm H₂O₂ ile akrilamid oksidasyonu.



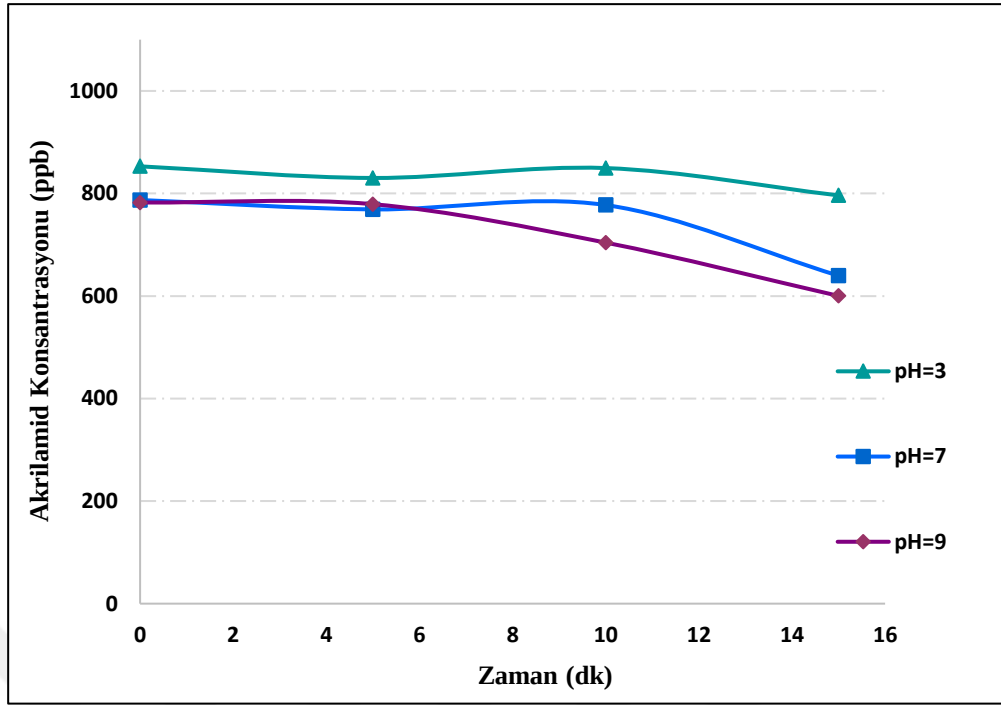
Şekil 4.50: 10 ppm flokülant doajlama sonrası 5 ppm H₂O₂ ile akrilamid oksidasyonu.

Çalışmanın diğer aşamasında, su matriksleri 3 farklı pH aralığında zamana karşı oksidasyon deneyleri yapıldı ve sonuçlar Şekil 4.51’de gösterilmiştir.



Şekil 4.51: 5 ppm H₂O₂ ile üç farklı pH ve temas sürelerinde akrilamid konsantrasyonlarındaki değişimler.

Oksidasyon işlemi sırasında, temas süresi ve pH arasındaki ilişkiyi incelemek amacıyla içme suyu matriksleri H₂SO₄ ve NaOH kullanarak pH’ları 3, 7 ve 9 değerlerine ayarlandı. Çalışmanın diğer aşamasında, su matrikslerine 2 ppm konsantrasyonunda flokülant ilave edilerek jar testine tabii tutuldu. Jar testi işlemi sonrası farklı pH aralığındaki her bir su numunesinden 1 mL olacak şekilde vialler yardımı ile numuneler alınarak, LC-MSMS cihazında akrilamid konsantrasyonları tayin edildi. Elde edilen bulgular neticesinde, akrilamid konsantrasyonlarındaki değişimi gözlemlemek amacıyla 5 ppm H₂O₂ ilave edilerek, temas süreleri 5-15 dakika olacak şekilde oksidasyon işlemi gerçekleştirildi. Oksidasyon sonucu akrilamid konsantrasyonlarındaki yüzde giderim oranları Şekil 4.52 de gösterilmiştir.



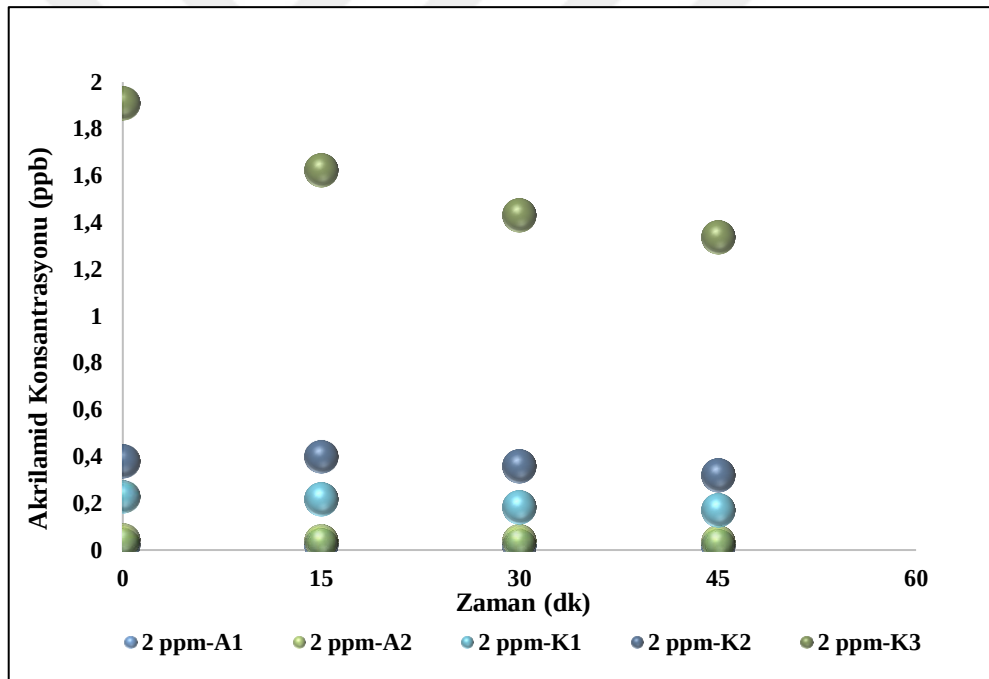
Şekil 4.52: H_2O_2 oksidasyonun pH ve temas süresi üzerine etkisi.

DeneySEL çalışmalar sonrası uygulanan oksidasyon işleminde, üç farklı pH ve temas sürelerine bağlı olarak kalan akrilamid konsantrasyonları hesaplandı. Su mat-riksleri pH 3’de 5. dakikada %2,67, pH 7’de %2,33 ve pH 9’da %0,5’lik akrilamid giderim verimleri elde edilmiştir. Temas süreleri 10 ve 15 dakika olduğunda, pH 3’de %0,40 ve %6,64, pH 7’de %1,25 ve %18,75 ve pH 9’da %11,10 ve %23,29 akrilamid giderimlerinin olduğu belirlendi.

Bu çalışmalar neticesinde, pH faktörünün zamana karşı grafiğinde akrilamid konsantrasyonlarının 5. dakikada etkin bir giderim göstermezken, temas süreleri artırıldığında akrilamid konsantrasyon miktarlarında kısmi azalmaların olduğu göz-lemlemiştir.

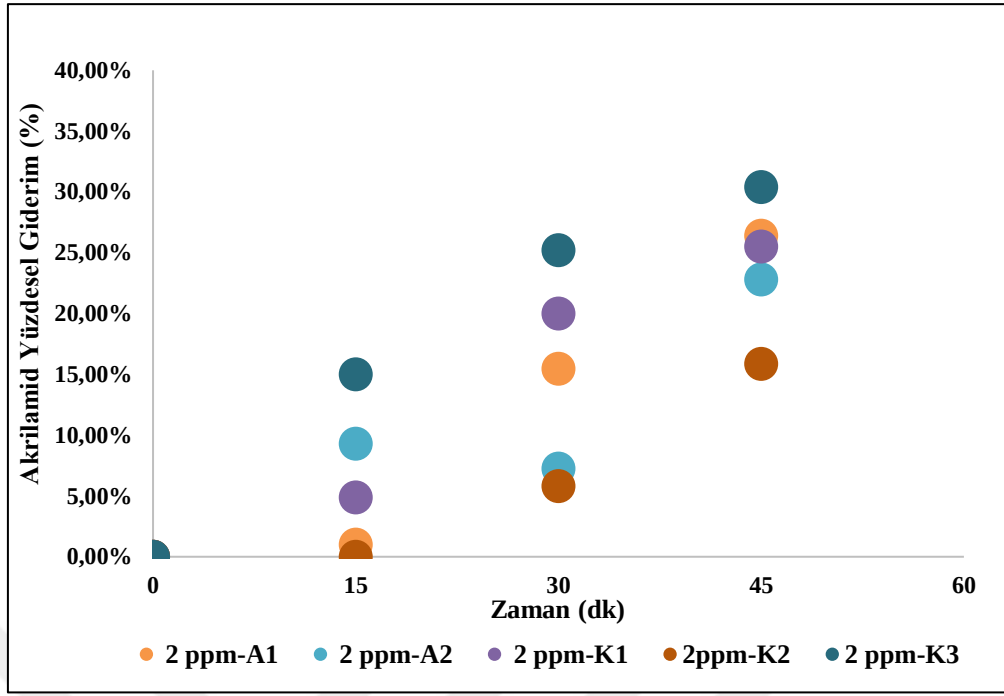
4.5. Koagülasyon ve Flokülasyon sonrası Çözeltideki Akrilamid Konsantrasyonlarının Gideriminde Ultrases-NaOCl, $KMnO_4$ ve H_2O_2 Etkisi

Ham su kaynakları üzerinde akrilamid giderimini incelemek amacıyla yapılan çalışmalarda, jar testi sırasında flokülant türüne bağlı olarak oluşan monomer akrilamidin ileri oksidasyon proseslerinden biri olan ultrasonik yöntemi ile giderim çalışmaları yapılmıştır. Çalışmanın ilk basamağında içme suyu numuneleri 20 C° ve 37 kHz değerine sahip ultrasonik ses dalgalarına 15-45 dakika maruz bırakılarak akrilamid konsantrasyonlarında meydana gelen değişimler gözlemlendi ve sonuçlar Şekil 4.53’de gösterilmiştir.



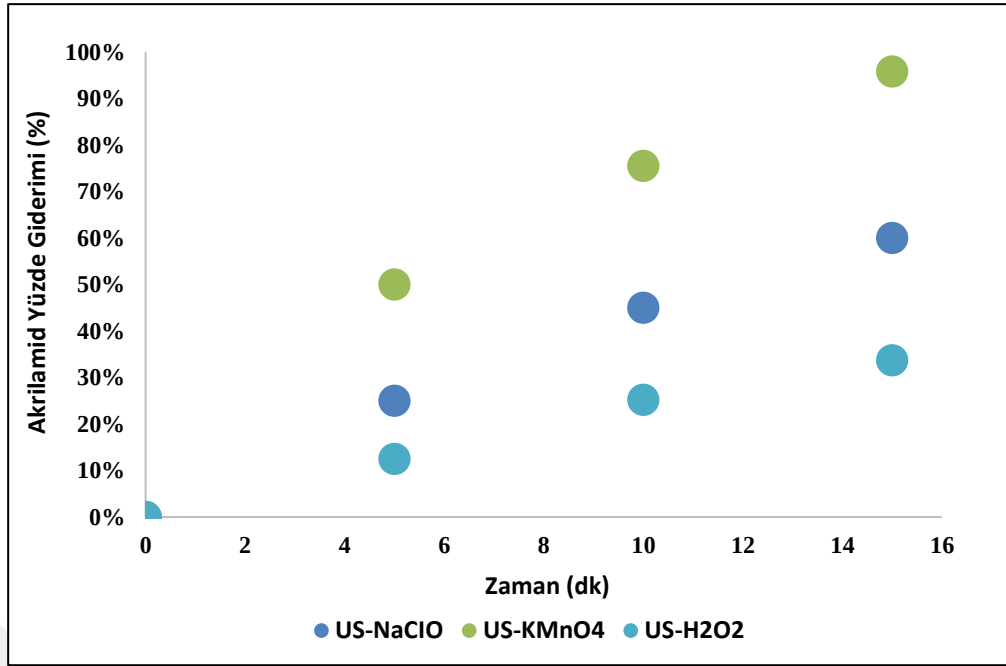
Şekil 4.53: Ultrases yöntemi ile akrilamid konsantrasyonlarındaki değişimler.

Jar testi sonrası gerçekleştirilen çalışmalarda her bir su matriksinde oluşan akrilamid konsantrasyonlarının değişimi Şekil 4.54’de gösterilmiştir.



Şekil 4.54: Ultrases yöntemi ile zamana karşı sulu çözeltilerdeki akrilamid giderimi

Ultrasonik yöntem ile yapılan akrilamid giderimlelerinde katyonik türevli polielektrolitlerde oluşan akrilamid konsantrasyonlarının temas süresi 15-45 dakika boyunca giderim verimlerinin %30'un üzerinde olmadığı gözlemlenmiştir. Anyonik polielektrolitlerde ise akrilamid konsantrasyonlarında %26,0 oranında giderim verimi tespit edilmiştir. Deneysel çalışmaların son aşamasında, ham su matrisleri üzerine 2 ppm flokülant dozajlamaları sonrası ultrases-1 ppm sodyum hipoklorit, ultrases-0.1 ppm KMnO_4 ve ultrases-1 ppm H_2O_2 ile birlikte temas süreleri 5-15 dakika olacak şekilde oksidasyon işlemi uygulandı ve veriler Şekil 4.55'de gösterilmiştir.



Şekil 4.55: Ultrases ve üç farklı yöntem ile yapılan çalışmalarda akrilamid giderimleri.

Ultrases-KMnO₄ varlığında yapılan deneysel çalışmalara ait bulgular, temas süreleri doğrultusunda giderim verimlerinin yaklaşık %97,80 olduğu tespit edilmiştir. Ultrases-sodyum hipoklorit varlığında maksimum giderim veriminin %60.0 ve Ultrases- H₂O₂ varlığında ise %33.70 olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 5.1: Akrilamid polimerlerinin çeşitli arıtma yöntemleri ile giderimi.

Deneyisel Çalışmalar	Başlangıç Polimer Konsantrasyonları	Giderim Türleri												Oksidant Konsantrasyonları	Deneyisel Süreleri	pH	Sıcaklık (°C)	Giderim Verimleri (%)	Kaynak
		Cl ₂	UV-Cl ₂	TiO ₂	H ₂ O ₂	K ₂ S ₂ O ₈	O ₃	K ₂ FeO ₄	KMnO ₄	UV	H ₂ O ₂ -UV	Fenton	Biyolojik						
İleri O. Prosesleri	2.75 x 10 ⁸ Da									X				-	120 dk		-	62,30	(Xueyu, ve diğerleri, 2022)
İleri O. Prosesleri	140 µM		X											0-5.6 mM	-	5-9	20-24	23.8 - 51.7	(Cheng, 2004)
İleri O. Prosesleri	5.2 x 10 ⁶ Da										X			1.0 mg /L Fe ⁺²	60 dk			54,00	(Ramsden & McKay, 1986)
İleri O. Prosesleri	-						X							3.0 ppm	15 dk	3	-	80,00	(Suzuki, Harada, & Suzuki, 1979)
İleri O. Prosesleri	6 ppb												X	8 ppm	30	5	-	13,00	(Croll, Arkell, & Hodge, 1974)
İleri O. Prosesleri	0.5-10 ppm												X	-	4-24 saat		25	70-100	(Croll, Arkell, & Hodge, 1974)
Fotokatalitik Degredasyon	15 ppm			X										60 ppm	3 saat	-	-	50,00	(Woodrow, Seiber, & Miller, 2008)
Termal Degredasyon	0,10%													-			80-90	15,00	(Muller, 1981)
Fotolitik Degredasyon	1.6 x 10 ⁵ Da			x						X				125 W	180 dk	-		43,75	(Vijayalakshmi & Madras, 2006)
Kimyasal Degredasyon	10 ppm	X												10 ppm	20 dk	4-9	-	34,47	(Cheng P. , 2014)
Kimyasal Degredasyon	-	X												20 ppm	10 dk	-	-	19,00	(Gehr & Soponkanaporn, 1990)
Kimyasal Degredasyon	1 x 10 ⁷ Da										X			1.5 mg /L Fe ⁺²	24 saat		80	50,00	(Boya, ve diğerleri, 2018)
Kimyasal Degredasyon	12 x 10 ⁶ Da					X								30 mM	2 saat		50	90,00	(Jianping, ve diğerleri, 1999)
Kimyasal Degredasyon	50 ppb							X						0-1 ppm	5-30 dk	3-7-12	-	38.57-100	(Razek, Elsayed, & Zaghloul, 2016)
Kimyasal Degredasyon	1-5-10 ppm	X												1-2-5 ppm	5-10-15 dk	3-7-9	25	10-80	-
Kimyasal Degredasyon	1-5-10 ppm							X						0.1-0.5 ppm	5-10-15 dk	3-7-9	25	52-99	-
Kimyasal Degredasyon	1-5-10 ppm			X										1-2-5 ppm	5-10-15 dk	3-7-9	25	3-25	-
Biyolojik Degredasyon	2 x 10 ⁶											X		60 ppm	96 saat	-	-	75,00	(Wen, Chen, Zhao, Zhang, & Feng, 2010)

5. SONUÇLAR

Tez kapsamında içme sularının arıtılması sırasında kullanılan akrilamid türevli polimerlerin dojlazlama konsantrasyonları dikkate alınarak ‘‘Sağlık Bakanlığı’’ tarafından yayınlanan ‘‘İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmeliği’’ ‘nde 4.Kısım Ek-1’de Kimyasal Parametreler listesinde belirtilen akrilamid limit değerini sağlamak için NaClO, KMnO₄, H₂O₂ ve US gibi oksidasyon işlemleri uygulanarak oksidasyona etki eden faktörler ve giderim sonuçları değerlendirilmiştir.

Oksidasyon verimleri su matrikslerinde üç farklı pH (3, 7 ve 9) ve farklı temas süreleri dikkate alınarak sodyum hipoklorit ile yapılan çalışmalarda oksidant konsantrasyonu 1, 2 ve 5 ppm değerine kadar arttırıldığında zamana bağlı olarak giderim verimliliğinde artma gözlemlendi. Su matriksi içerisinde bulunan akrilamid giderim verimleri pH 3 ve 15. dakikada %80, pH 7’de %65 ve pH 9’da %35 olduğu gözlemlenmiştir.

Potasyum permanganat ile yapılan oksidasyon çalışmalarında, 0.1-0.5 ppm oksidant dojlazı ile temas süresi 10.uncu dakikadan itibaren su matriksleri içerisinde bulunan akrilamid giderimleri %90’nın üzerinde tespit edildi. Farklı pH ve temas süreleri dikkate alınarak yapılan akrilamid giderim verimleri çalışmalarında, pH 3 ve 5. dakikada %92,32, pH 7’de %52,75 ve pH 9’da %82,95, temas süreleri 10 ve 15 dakika olduğunda, pH 3’de %98,62 ve %98,14, pH 7’de %91,83 ve %99,75 ve pH 9’da %96,57 ve %99,80 bulundu. pH-zaman grafiğinde akrilamid giderim verimlerinin 10. ve 15. dakikalarda en iyi sonuç verdiği gözlemlenmiştir.

Hidrojen peroksit ile yapılan oksidasyon çalışmalarında, oksidant konsantrasyonları 1, 2 ve 5 ppm olarak arttırıldığında, su matriksleri içerisinde bulunan akrilamid gideriminde dikkate değer giderim verimleri elde edilmemiştir. Oksidasyon işlemleri üç farklı pH aralığında yapıldığında; akrilamid giderimleri pH 9 ve 15. dakikada %23,29, pH 7’de %18,75 ve pH 3’de %6,64 olarak bulunmuştur. Ultrases ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, temas süreleri arttırıldığında su matriksleri içerisinde bulunan akrilamid miktarının 15. dakikadan sonra azaldığı gözlemlendi. Maksimum akrilamid giderimi 45. dakikada %30,40 olduğu tespit edildi.

Ultrases ve oksidasyon prosesleri ile birlikte yapılan çalışmalarda en yüksek akrilamid giderim verimleri sırasıyla %97,80 ile Ultrases- KMnO_4 , %60,0 ile Ultrases- NaClO ve %33,70 Ultrases- H_2O_2 ile gerçekleşti. Literatürde yer alan çalışmalarda (Boya, ve diğerleri, 2018), flokülasyon sırasında kullanılan polimer türlerinin akrilamid oluşumu üzerine etkisinden ziyade akrilamid giderim çalışmalarına geniş ölçüde yer verilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda, su matriksleri içerisinde bulunan silt, kum ve benzeri askıda katı madde oluşturabilecek yapıların büyük çoğunluğunun negatif iyon yüküne sahip olduğu, anyonik türevli polimer zinciri üzerinde yer alan aynı yüke sahip iyonlar nedeniyle moleküler arası kolumb etkileşimlerinin zayıf olduğu ve monomer akrilamid kalıntısının düşük seviyelerde olduğu gözlemlenmiştir. Kullanılan polimerlerin molekül ağırlığının artması, adsorpsiyon ve flokülasyon verimini arttırsada, özellikle akrilamid türevli katyonik polimerlerin etkileşime girmesi sonucunda monomer akrilamid oluşumunun arttığı gözlemlenmiştir.

Gerçekleştirilen oksidasyon çalışmalarında, anyonik türevli polimerler üzerinde klorun etkin bir giderim göstermesinin yanı sıra katyonik türevli polimerler üzerinde aynı etkiye sahip olmadığı tespit edilmiştir.

Deneysel çalışmalarda en etkin giderim, polimer türüne bağlı olmaksızın, KMnO_4 ile elde edilmiştir. Bu durum elektriksel potansiyel değerinin diğer proseslere göre daha büyük olduğu, bu nedenle oksidasyonda etkin rol oynadığı düşünülmektedir. Fakat oksidasyon sırasında 0,5 ppm ve üzeri doajlamalarda Mangan limit değerini aştığı tespit edildi.

H_2O_2 ile yapılan deneysel çalışmalarda meydana gelen hidroksil radikallerinin akrilamid giderimi üzerine etkisinin az olduğu gözlemlendi. H_2O_2 -UV kullanılması durumunda giderim verimi bir miktar daha artırılabilir ama proses maliyetini de artıracığından uygun olduğu düşünülmemiştir.

Günümüzde içme sularının arıtılması veya geri kazanılması sırasında kullanılan polimer türevli kimyasallara ihtiyaç günden güne artmaktadır. Bu kimyasallar su arıtım proses aşamalarında kullanılabilir su erişimini kolaylaştırırken, canlı yaşamını tehdit eden problemleride beraberinde getirmektedir.

Her ne kadar akrilamid oluşum mekanizması gıdalar üzerinde gerçekleşen bir reaksiyon olarak bilinsede, içme suyu arıtma aşamalarında kullanılan poliakrilamid

türevli polimerlerinde içme sularında akrilamid oluşumuna neden olabileceği gözlerden kaçmaktadır. Bu nedenle akrilamid ve formlarını içme sularından uzaklaştırmak için uygulanabilir ve etkili teknolojilerin geliştirilmesine büyük ihtiyaç duyulmaktadır.

Tez çalışmasında, içme sularının arıtılması sırasında kullanılan anyonik ve katyonik polimerlerin, dojlazlama miktarlarına bağılı olarak sularda oluşturduğu monomer akrilamid konsantrasyonları tayin edilmiş ve sularda oluşan bu yapıların uzaklaştırılmasında oksidasyon çalışmaları yapılmış ve elde edilen sonuçlar literatüre kazandırılmıştır.



KAYNAKLAR

Abhijeet D., Yogesh H., Karan H., Harun M., Sanjay J., Chandrakantsing V., Veena S., (2016), "Polyelectrolyte complexes: mechanisms, critical experimental aspects, and applications", Artificial Cells Nanomedicine, and biotechnology, 44 (7), 1615-1625.

Alexander K., Monica O., (2004)," Precipitation of oppositely charged polyelectrolytes in salt solutions", The Journal of Chemical Physics, 120 (1), 404-412.

Anne-Gwanaelle G., Caroline M., Kathy B., Solene T., Nicolas D., Ines M., Mikeal M.H., (2014), "Transfer and degradation of polyacrylamide-based flocculants in hydrosystems", Environ Sci Pollut Res Int., 22 (9), 6390-6406.

Arusoğlu G., (2015), " Akrilamid Oluşumu ve İnsan Sağlığına Etkileri", Akademik Gıda, 13 (1), 61-71.

Atalık A., (2006), " Küresel ısınmanın su kaynakları ve tarım üzerine etkileri", Bilim ve Ütopya 139 (1), 18-21.

Bagwell T., Henry H., Kenneth M., (2001), "Handbook of Public Water Systems", 2nd Edition, John Wiley and Sons.

Barvenik F., Sojka R., Lentz R. D., Andrawes F. F., Messner L. S., (1996), "Fate of acrylamide monomer following application of polyacrylamide to cropland", University of Idaho Miscellaneous, 101 (96), 103-110.

Becalski A., Lewis D., Lau B Y., Seaman S., (2003), "Acrylamide in foods; occurrence, source and modeling", Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51 (3), 802-808.

Berillo D., Elowsson L., Kirsebom H., (2012), "Oxidized Dextran as Crosslinker for Chitosan Cryogel Scaffolds and Formation of Polyelectrolyte Complexes between Chitosan and Gelatin", Macromolecular Bioscience, 12 (8), 1090-1099.

Berndt W., Bergfeld W., Boutwell R., Carlton W., Hoffmann D., Schroeter A., (1991), "Final Report on the Safety Assessment of Polyacrylamide", International Journal of Toxicology, 10 (1) 193-203.

Berthelot M., (2015). "Sur les combinaisons de la glycerine avec les acides et sur la synthese des principes immediats des graisses animux", Doctoral Thesis, Annales de chimie et de physique.

Blank I., Robert F., Goldmann T., Pollien P., Varga N., Devaud S., Stadler R., (2005). "Chemistry and Safety of Acrylamide in Food", 1th Edition, Springer.

Bolto B., Gregory J., (2007), "Organic polyelectrolytes in water treatment", 41 (11) A Journal of the International Water Association (IWA), 2301-2324.

Brown L., Rhead M. (1979) , "Liquid Chromatographic determination of acrylamide monomer in natural and polluted aqueous environments", Analyst, 1238 (1979) 391-399.

Brown L., Rhead M., Bancroft K., Allen N., (1980). "Case studies of acrylamide pollution resulting from the industrial use of polyacrylamides", Water Pollution Control, 79 (4), 507-510.

Butler G., Angelo R., (1957), "Preparation and Polymerization of Unsaturated Quaternary Ammonium Compounds. VIII. A Proposed Alternating Intramolecular-Intermolecular Chain Propagation", Journal of the American Chemical Society, 79 (12), 3128-3131.

Cheng P., (2004), "Chemical and photolytic degradation of polyacrylamides used in potable water treatment", Graduate Theses University of South Florida.

Chu S., Metcalfe C., (2007), "Analysis of Acrylamide in Water Using a Coevaporation Preparative Step and Isotope Dilution Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry", Analytical Chemistry, 79 (13), 5093-5096.

Coimbra M., Budtova T., J Edgar K., (2015), "Carbohydrate Polymers", Carbohydrate Polymers, 119 (2) 149-158.

Croll B., Arkell G., Hodge R., (1974), "Residues of acrylamide in water" , Water Research, 8 (11) 989-993.

Dağlı H., (2005), "İçme Suyu Kalitesi ve İnsan Sağlığına Etkileri", İller Bankası, 3 (1), 16-21.

Dautzenberg H., (1997), "Polyelectrolyte Complex Formation in Highly Aggregating Systems. 1.Effect of Salt Polyelectrolyte Complex Formation in the Presence of NaCl", Macromolecules, 30 (25), 7810-7815.

Dautzenberg H., Linow K., Philipp B., (1982), "Anionic to from water-soluble polysalts (symplexes) and cationic copolymers of acrylamide", Acta. Polimerica, 33 (1), 619-623.

De Rosemond S., Liber K., (2004), "Wastewater treatment polymers identified as the toxic component of a diamond mine effluent" *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23 (9) 2234-2242.

Dybing E., Sanner T., (2003), "Risk assessment of acrylamide in foods" *Toxicological sciences*, 75(1), 7-15.

Dybing E., Farmer P., Andersen M., Fennell T., Lalljie S., Müller, D., Verger P., (2005), "Human exposure and internal dose assessments of acrylamide in food", *Food and Chemical Toxicology*, 43 (3), 365-410.

Edzwald J., (2011), "Water Quality and Treatment", 6th Edition, American Water Works Association.

EPA, (1978), "Environmental monitoring near industrial sites acrylamide" , EPA Patent 68-01-4115

Eriksson S., (2005), "Acrylamide in food products", Doctoral Thesis, Stockholm University.

EROĞLU V., (2008), "Su Tasfiyesi", 5.Baskı, Başak Matbaacılık.

Fenster C., (2014), "Gluten-Free 101", First edition, Harvest.

Fischer T., Connolly R., Thatte S., Schwaitzberg S., (2004), "Comparison of structural and hemostatic properties of the poly-N-acetyl glucosamine Syvek Patch with products containing chitosan", *Microscopy Research and Technique*, 63 (3), 168-174.

Friedman M. (2003), "Chemistry, biochemistry, and safety of acrylamide A review", *Journal of Agricultural and food chemistry*, 51(16), 4504-4526.

Gehr R., Soponkanaporn T., (1990), "Assessing polyelectrolyte behavior by size-exclusion chromatography", *Journal of Environmental Engineering*, 116 (2), 343-360.

Giz, A., Giz Çatalgil., H Alb., A Brousseau., J L., Reed W., (2001), "Kinetics and Mechanisms of Acrylamide Polymerization from Absolute, Online Monitoring of Polymerization Reaction", *Macromolecules*, 116 (2), 1180-1191.

Gregory J., (1989), "Fundamentals of flocculation". *Critical Reviews in Environmental Control* , 19 (3), 185-230.

Gülçin İ., Huyut Z., Elmastaş M., Aboul-Enein, H, (2010), "Radical scavenging and antioxidant activity of tannic acid", *Arabian Journal of Chemistry*, 3 (1), 43-53.

Gutcho S., (1977), "Waste treatment with polyelectrolytes and other flocculants", 1st Edition, Noyes Data Corp.

Hagerman A., Robbins T., Weerasuriya Y., Wilson T., Mcarthur C., (2012), "Tannin chemistry in relation to digestion", Journal of range management, 45 (1), 57-62.

Hanson A., Cleasby J., (1990), "The Effects of Temperature on Turbulent Flocculation Fluid Dynamics and Chemistry", Journal American Water Works Association, 82 (11), 56-73.

Howard P., (1989), "Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals", 1st Edition, Lewis Publishers.

Hu Y., Yang T., Hu X., (2012), "Novel polysaccharides-based nanoparticlecarriers prepared by polyelectrolytecomplexation for protein drug delivery", Polymer Bulletin, 68 (4), 1183-1199.

Jakob H., Leininger S., Lehmann T., Jacobi S., Gutewort S., (2012), " Hydrogen Peroxide" In: Bohnet M., Editors, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Wiley-VCH.

Jiang Z., Zhu J., (2014), "Cationic Polyacrylamide: Synthesis and Application in Sludge Dewatering Treatment", Asian Journal of Chemistry, 26 (3), 629-633.

Kısabay A., Korkmaz T., Çakıroğlu E., Selçuki D., (2014), "Kısa Süreli Akrilamid Maruziyeti Sonucu Gelişmiş Toksik Polinöropati Olgusu", CausaPedia, 3 (1), 701-702.

Krishnakumar T., Visvanathan, R., (2014), "Acrylamide in Food Products: A Review", Journal of Food Processing and Technology, 5 (7), 1-9.

Lancaster J., Baccei L., Panzer H., (1976), "Soluble polymers in water purification", Journal Polymer Science, 2 (3), 549-554.

Lankalapalli S., Kolapalli V., (2009), "Polyelectrolyte Complexes: A Review of their Applicability in Drug Delivery Technology", Indian Journal of Pharmaceutical Sciences, 71 (5), 481-487.

Larguinho M., Cordeiro A., Diniz M., Costa P., Baptista P., (2017), "Metabolic and histopathological alterations in the marine bivalve *Mytilus galloprovincialis* induced by chronic exposure to acrylamide". Environmental Research, 135 (1), 55-62.

Lawrence S., (2004), "Amines: Synthesis, Properties and Applications", Organic Process Research and Development, 9 (6), 701-1024.

Lee B J., Schlautman M A., (2015), “Effects of Polymer Molecular Weight on Adsorption and Flocculation in Aqueous Kaolinite Suspensions Dosed with Nonionic Polyacrylamides”, *Water*, 7 (11), 5896-5909.

Liber K., Weber L., Levesque C., (2005), “Sublethal toxicity of two wastewater treatment polymers to lake trout fry (*Salvelinus namaycush*)”, *Chemosphere* 61 (8), 1123-1133.

Lin H R., (2001), “Solution polymerization of acrylamide using potassium persulfate as an initiator: Kinetic studies, temperature and pH dependence”, *European Polymer Journal*, 37 (7), 1507-1510.

Lyklema H., Stuart M., Vries R., (2005), “Fundamentals of Interface and Colloid Science” 1st Edition, Academic Press.

Mark H., Bikales N., Overberger C., Menges G., Kroschwitz J., (1987), “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”, 2nd Edition, John Wiley and Sons, Inc.

Michaels A., Mir L., Schneider N., (1965), “A Conductometric Study of Polycation—Polyanion Reactions in Dilute Aqueous Solution”, *The Journal of Physical Chemistry*, 69 (5), 1447-1455.

Morawetz H., (1995), “Polymers The Origins and Growth of a Science”, 1st Edition, Dover Pubns.

Morris J., (1975), “Formation of Halogenated Organics by Chlorination”, EPA-600/1-75-002, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.

Mudgil D., Barak S., Khatkar B., (2016), “Effect of partially hydrolyzed guar gum on pasting, thermo-mechanical and rheological properties of wheat dough”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 93 (2), 131-135.

Müller M., Keßler B., Fröhlich J., Poeschla S., Torger B., (2011), “Polyelectrolyte Complex Nanoparticles of Poly(ethyleneimine) and Poly(acrylic acid) Preparation and Applications”, *Polymers*, 3 (2), 762-778.

Nagesh, R. (2020). “An overview of cementitious construction materials”. In: P. Samui, R. Nagesh, K. Dookie, S. Chaudhary, “New Materials in Civil Engineering” Butterworth-Heinemann.

Nigel G., Tanya Y., (2009), “Toxicology of Acrylamide and its Formation in Food”, In: G. H. Nigel, Y. C. Tanya, “Acrylamide in Food”, World Scientific Publishing Company.

Nyyssölä A., Ahlgren J., (2019), “Microbial degradation of polyacrylamide and the deamination product polyacrylate”, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 139 24-33.

O'Melia C., (1972), “Physicochemical Processes for Water Quality Control”, In: C. O'Melia, “Coagulation and Flocculation”, John Wiley and Sons.

Orwoll R., Yong C., (1999), “Poly(acrylic acid)”, In: James E. Mark, Editor, “POLYMER DATA HANDBOOK” Oxford University Press.

Pergushov V., Müller H., Schacher H., (2012), “Micellar interpolyelectrolyte complexes”, *Chemical Society Reviews*, 21 6888-6901.

Putro J. N., Lunardi V., Soataredjo F., Yuliana M., Santoso S., Wenten I., Ismadji S., (2021), “A Review of Gum Hydrocolloid Polyelectrolyte Complexes (PEC) for Biomedical Applications: Their Properties and Drug Delivery Studies”, 9 (10), 1-29.

Qasim .R., Motley E., Zhu G., (2000), “Water works engineering, Planning, design, and operation”, 1st edition, Pearson College Div.

Ramsden D., McKay K., (1986), “The degradation of polyacrylamide in aqueous solution induced by chemically generated hydroxyl radicals”, *Polymer degradation and stability*, 15 (1), 15-31.

Ravina L., (1993), “Everything You Want to Know about Coagulation and Flocculation”, 4th Edition, Zeta-Meter, Incorporated, .

Razek A., Elsayed H., Zaghloul E., (2016), “ Monitoring and Removal of Acrylamide from Aqueous Solution Using Potassium Permanganate”, *Journal of Environmental Science*, 33 (2), 21-40.

Richmond P., Borrow R., (2003), “Acrylamide in Food”, *The Lancet*, 361 (2), 361-362.

Rogacheva S., Ignatov O., (2001), “The Respiratory Activity of *Rhodococcus rhodochrous* M8 Cells Producing Nitrile-Hydrolyzing Enzymes”, *Applied Biochemistry and Microbiology*, 37(3), 282 - 286.

Saboktakin M., (2012), “Physico-Chemical Properties of Acrylamide”, In: J.C. Taylor, Editor, “Advances in Chemistry Research”, Nova Science Publishers,

Schwoyer W., (1986), “Polyelectrolytes for water and wastewater treatment”, 1st Edition, CRC Press.

Shipp A., Lawrence G., Gentry R., McDonald T., Bartow H., Bounds J., Van Landingham C., (2006), "Acrylamide: review of toxicity data and dose-response analyses for cancer and noncancer effects", *Critical Reviews in Toxicology*, 36 (6-7) 481-608.

Shukor M., Gusmanizar N., Azmi N., Hamid M., Ramli J., Shamaan N., Syed M., (2009), "Isolation and characterization of an acrylamide-degrading *Bacillus cereus*", *Journal of Environmental Biology*, 30(1) 57-64.

Sohn M., Ho C., (1995), "Ammonia generation during thermal degradation of amino acids" *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43(12), 3001-3003.

Song H., Zhang S F., Ma X C., Wang D Z., Yang, J Z., (2007), "Synthesis and application of starch-graft-poly(AM-co-AMPS) by using a complex initiation system of CS-APS", *Carbohydrate Polymers*, 69 (1), 189-195.

Stadler R., Blank I., Varga N., Robert F., Hau J., Guy P., Riediker S., (2002), "Acrylamide from Maillard reaction products", *Nature*, 419 (6906), 449-450.

Sterns R., Rojas M., Bernstein P., Chennupati S., (2010), "Ion-exchange resins for the treatment of hyperkalemia: are they safe and effective", *Journal of American Society of Nephrology-JASN*, 21 (5), 733-735.

Susfalk R., Young M., Smit, D., (2007). Application Guidelines, "Use of Granular, Linear Anionic Polyacrylamide (LA-PAM) in Water Delivery Canals for Seepage Control", Reno NV.

Suzuki J., Harada H., Suzuki S., (1979). "Ozone treatment of water-soluble polymers V. Ultraviolet irradiation effects on the ozonization of polyacrylamide", *Journal of Applied Polymer Science*, 24 (4), 999-1006.

Tanji K., Kielen N., (2002), "Agricultural drainage water management in arid and semi-arid areas" *FAO Irrigation and Drainage Paper*, 1-205,

Tareke E., Rydberg P., Karlsson P., Eriksson S., Törnqvist M., (2002), "Analysis of acrylamide, a carcinogen formed in heated foodstuffs" *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (17), 4998-5006.

Tepe Y., Çebi A., (2017), "Acrylamide in Environmental Water A Review on Sources Exposure, and Public Health Risks", *Exposure and Health*, 11 (2). 3-12.

Torley P., Bhesh B., (2007), "Ultrasound in food processing and preservation", In: M.S. Rahman, Editor "Handbook of food preservation", CRC Press.

Umano K., Shibamoto T., (1987), “Analysis of acrolein from heated cooking oils and beef fat”, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 35 (6), 909-912.

Vers Ver L., (1999), “Determination of acrylamide monomer in polyacrylamide degradation studies by high-performance liquid chromatography”, Journal of Chromatographic Science, 37 (12), 486-494.

Vogt H., Balej J., Bennett E., Wintzer P., Sheikh A., Gallone P., (2007), “Chlorine Oxides and Chlorine Oxygen Acids”, In: F. Ullmann, Editor “Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry” ,Wiley.

Web 1, (2019),), <https://www.artemisaritim.com/dunya-genelinde-su-kaynaklarinin-durumu>, (Erişim Tarihi: 30/09/2019).

Web 2, (2021),), https://www.mfa.gov.tr/turkiye_nin-su-politikasi.tr.mfa Erişim Tarihi (01/02/2022).

Web 3, (2019),) https://www.iarc.who.int/wp-content/uploads/2019/03/pr267_E.pdf Erişim Tarihi (07/03/2019).

Web 4, (2002),), <https://echa.europa.eu/documents/10162/50218bf9-ba0f-4254-a0d9-d577a5504ca7> Erişim Tarihi (20/09/2022).

Web 5, (2001),), <https://law.resource.org/pub/in/bis/S02/is.3025.50.2001.pdf> Erişim Tarihi (09/03/2021).

Web 6, (2011),), <https://www.nhmrc.gov.au/about-us/publications/australian-drinking-water-guidelines> (01/02/2011).

Web 7, (2002),), <https://www.industrialchemicals.gov.au/sites/default/files/PEC23-Acrylamide.pdf> (05/04./2002).

Weideborg M., Kallqvist T., Qdegard E., Sverdrup E., Vik A., (2001), “Environmental risk assessment of acrylamide and methylolacrylamide from a grouting agent used in the tunnel construction of romeriksporten, Norway” Water Research, 35 (11), 2645-2652.

Wells W Wu., Benjamin M. M., Korshin G V., (2001), “Effects of Thermal Treatment on Halogenated Disinfection By-Products in Drinking Water”, Water Research, 35 (15), 3545-3550.

Wilts E. M., (2018), “Addressing water scarcity: cationic polyelectrolytes in water treatment and purification”, Polymer International, 67 (7), 799-814.

Wittcoff A., Reuben G., Plotkin S., (2012), “Chemicals and Polymers from Polypropylene”, In C. Jaminola Editor, “Industrial Organic Chemicals”, Third Edition, John Wiley and Sons.

Woodard A., Curran C., (2006), “Industrial Waste Treatment Handbook”, (Second Edition), Butterworth-Heinemann.

Wu D., Delair T., (2015), “Stabilization of chitosan/hyaluronan colloidal polyelectrolyte complexes in physiological conditions”, Carbohydrate Polymers, 30 (119), 149-158.

Wurtz C., (1863), “A. Memoire Sur L'oxyde D'ethylene Et Les Alcools Polyethyleniques.” Chim.Phys, 1st Edition Armand Colin.

Zhang Q., (2011), “Investigating Polymer Conformation in Poly (Ethylene Oxide) (PEO) Based Systems for Pharmaceutical Applications”, Master of Science Thesis, Chalmers University of Technology.

Zhao Z., (2020), “Effects of Drinking Water Treatment Processes on Removal of Algal Matter and Subsequent Water Quality”, Master Thesis, Western University.

Zheng H., You Y., Deng X., (2012), “Synthesis of a cationic polyacrylamide with high molecular weight and high purity”. Chinese Journal of Environmental Engineering, 3 (5), 1675-1680.

Zyvak V., Sanders A., Stojanovic M., Tallmadge H., Eberhart B., Ewald K., Villagran D., (2003), “Acrylamide formation mechanism in heated foods”, Journal of Agricultural and food chemistry, 51 (16), 4782-4787.

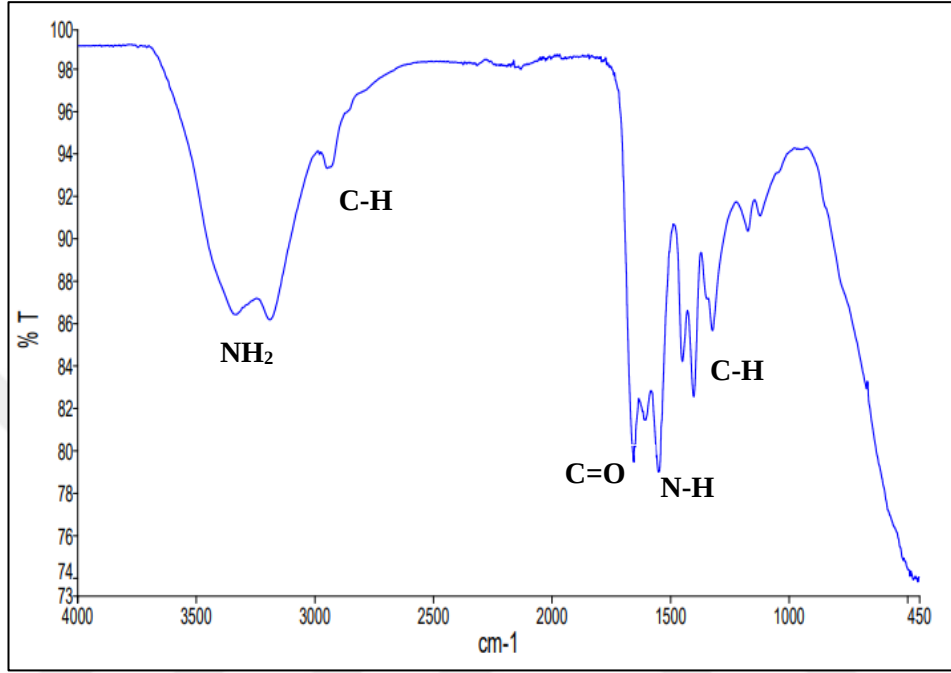
ÖZGEÇMİŞ

İSMAİL SUNAR 2010 yılında başladığı Kırklareli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2015 yılında başarıyla tamamlayarak, 2021 yılında yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başladı. 2016 yılından bu yana İzmit Su ve Kanalizasyon İdaresi (İSU) İçme ve Atık Su Birimlerinde Deney Personeli olarak çalışmaktadır.



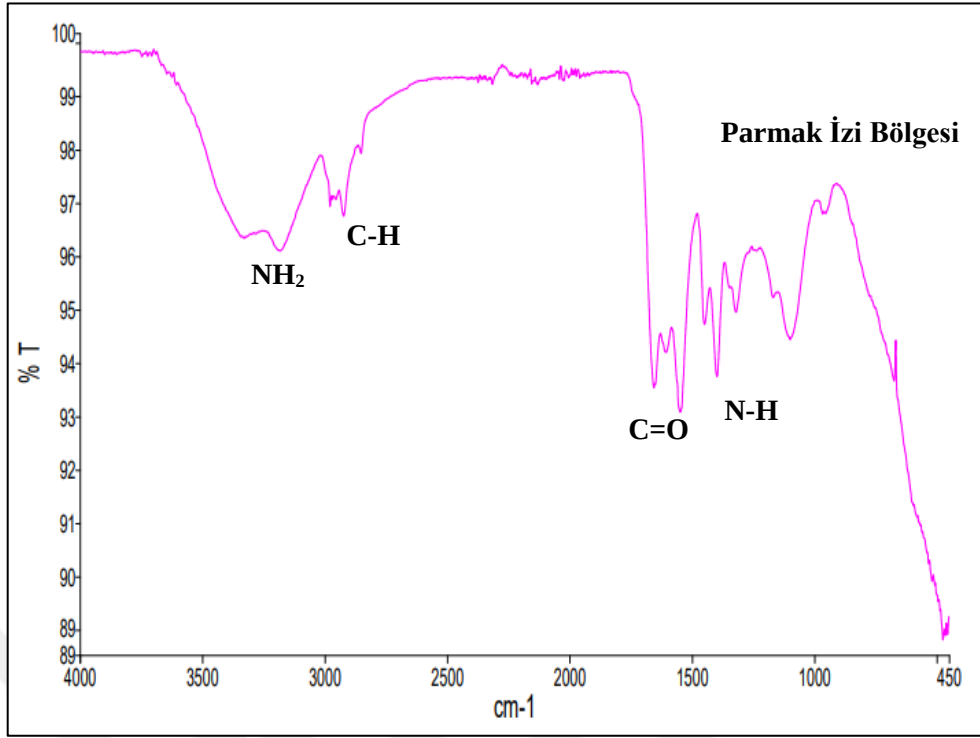
EKLER

Ek A :Tez Çalışması Kapsamında Spektral Bulgular



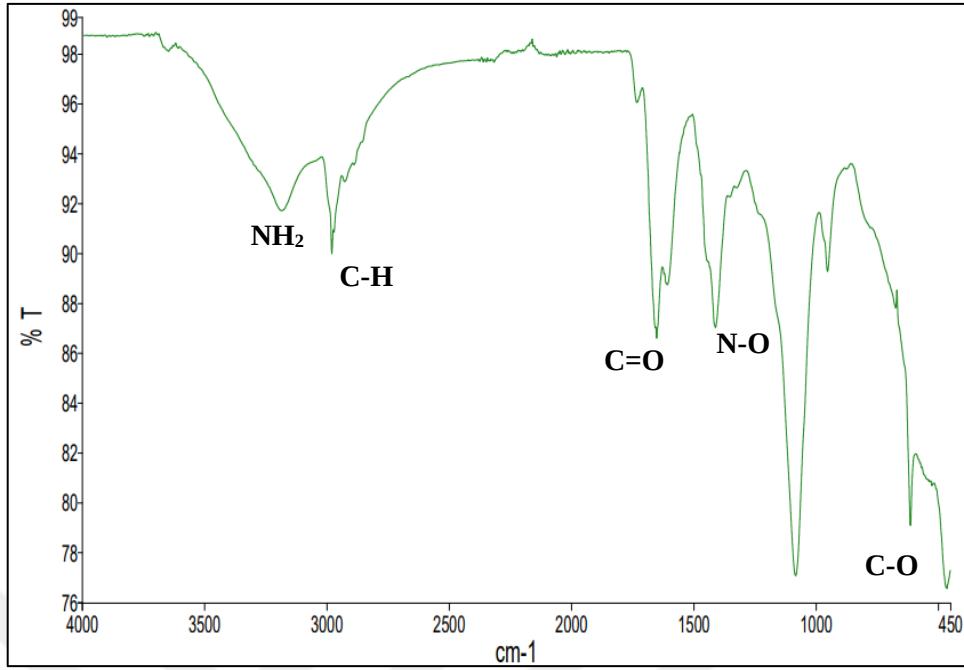
Şekil A1.1: Anyonik-1 Flokülant Çözeltisine ait FTIR Spektrumu.

Jar testi sırasında kullanılan ikinci anyonik türevli polimere ait FTIR spektral görüntü; 3300-3500 cm⁻¹ aralığında görülen geniş bantlar yapıda NH₂ (amid) grubunu göstermektedir. 2850-3100 cm⁻¹ dalga sayısı aralığı yapıda bulunan C-H bağlarını, 1650-1800 cm⁻¹ aralığı yapıdaki C=O bağlarını 1550-1602 cm⁻¹ dalga sayısı aralığı N-H bağlarını ve 1400-1450 cm⁻¹ ise C-H bağını göstermektedir.



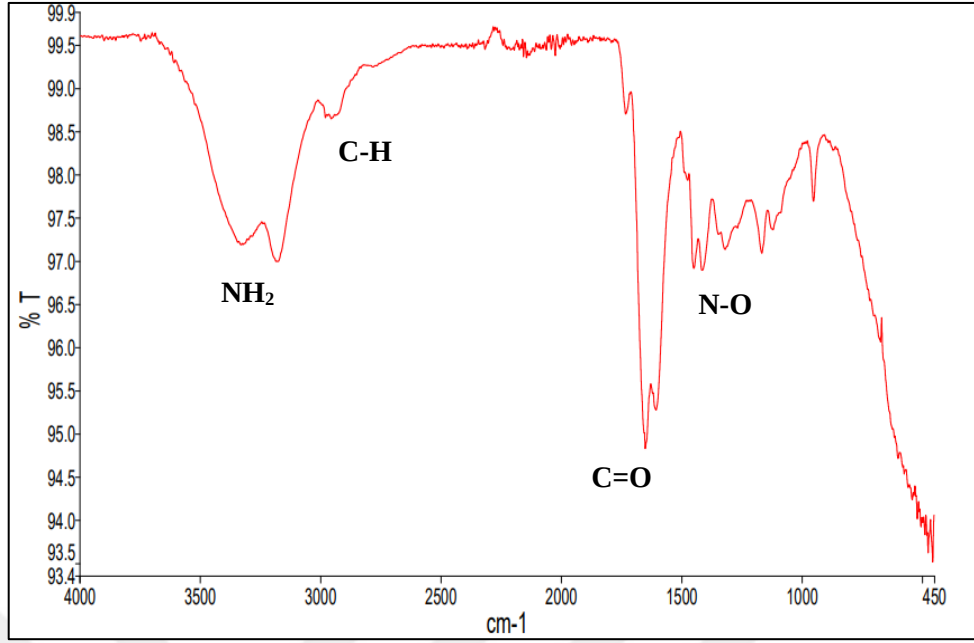
Şekil A1.2: Anyonik Flokülant-2 çözeltisine ait FTIR spektrumu.

Flokülasyon aşaması sırasında kullanılan anyonik türevli polimer'e ait spektrum görüntüsünde, $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen geniş bantlar yapıda NH_2 (amid) grubunun varlığına işaret etmektedir. $2850\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığı yapıda bulunan C-H bağlarını, $1650\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ aralığı yapıdaki C=O bağlarını $1550\text{-}1602\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığı ise N-H bağlarını göstermektedir.



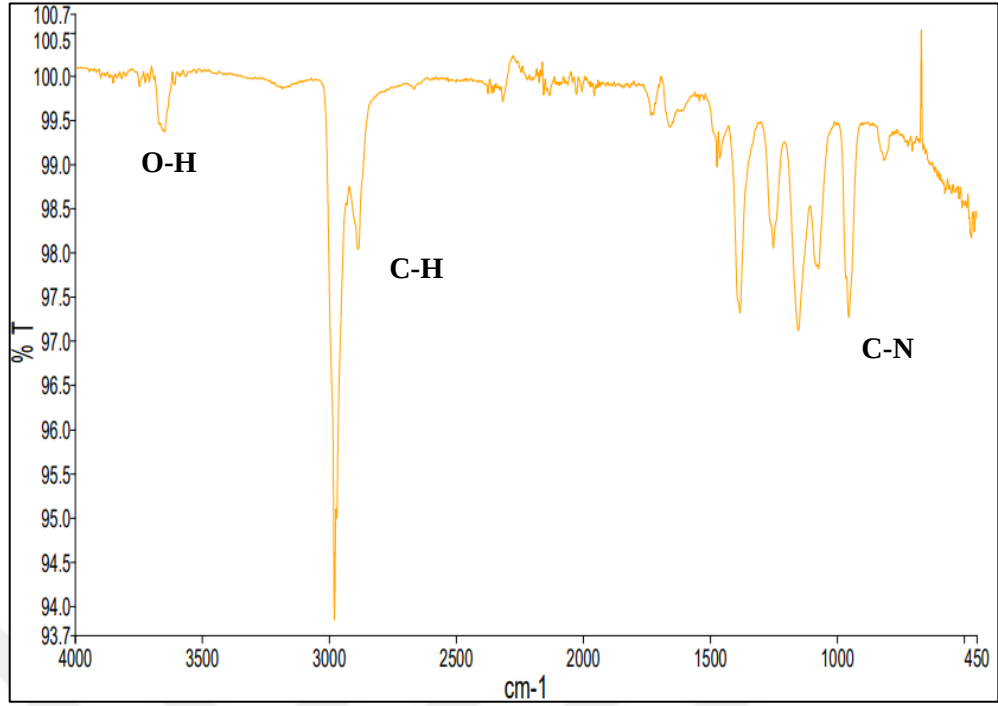
Şekil A1.3: Katyonik-1 Flokulant Çözeltisine ait FTIR Spektrumu.

Katyonik Türevli polimerler ile yapılan çalışmalarda 3300-3500 cm⁻¹ aralığında görülen geniş bantlar yapıda NH₂ (amid) grubunu göstermektedir. 2850-3100 cm⁻¹ dalga sayısı aralığı yapıda bulunan C-H bağlarını, 1650-1800 cm⁻¹ aralığı yapıdaki C=O bağlarını 1300-1500 cm⁻¹ dalga sayısı aralığı N-O bağlarını ve 1040-1300 cm⁻¹ ise C-O bağını göstermektedir.



Şekil A1.4: Katyonik-2 Flokülant Çözeltisine ait FTIR Spektrumu.

Arıtma aşamasında kullanılan Katyonik-2 polimerler ile yapılan çalışmalarda 3300-3500 cm⁻¹ aralığında görülen geniş bantlar yapıda NH₂ (amid) grubunu göstermektedir. 2850-3100 cm⁻¹ dalga sayısı aralığı yapıda bulunan C-H bağlarını, 1650-1800 cm⁻¹ aralığı yapıdaki güçlü C=O bağlarını 1300-1500 cm⁻¹ dalga sayısı aralığı N-O bağlarını ve 1040-1300 cm⁻¹ ise C-O bağını göstermektedir.



Şekil A1.5: Katyonik-3 FTIR Spektrumu.

FTIR ile yapılan yapı aydınlatma çalışmalarında katyonik-3 polimeri için 3400-3600 cm⁻¹ aralığında görülen bantlar yapıda O-H grubunu göstermektedir. 2850-3100 cm⁻¹ dalga sayısı aralığı yapıda bulunan C-H bağlarını, 1100-1200 cm⁻¹ aralığı yapıdaki C-N bağlarını göstermektedir. 500-1500 cm⁻¹ alanlar arasında kalan bölge parmak izin bölgesi olarak tanımlanmaktadır.