



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ TÜR POLİAMİN ÇÖKTÜRÜCÜLERİNİN SENTEZİ ve TEKSTİL
ATIK SULARINDAN BOYA GİDERİMİNDE KULLANIMININ
ARAŞTIRILMASI**

ÖZHAN CULHACI

KİMYA ANA BİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HATAY
EYLÜL - 2025**



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ TÜR POLİAMİN ÇÖKTÜRÜCÜLERİNİN SENTEZİ ve TEKSTİL
ATIK SULARINDAN BOYA GİDERİMİNDE KULLANIMININ
ARAŞTIRILMASI**

ÖZHAN CULHACI
ORCID:0009-0005-2442-5112

KİMYA ANA BİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman
Doç. Dr. ERSEN GÖKTÜRK
ORCID: 0000-0001-6742-2847

HATAY
EYLÜL - 2025

T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ TÜR POLİAMİN ÇÖKTÜRÜCÜLERİNİN SENTEZİ ve TEKSTİL ATIK
SULARINDAN BOYA GİDERİMİNDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

ÖZHAN CULHACI
KİMYA ANA BİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Doç. Dr. Ersen GÖKTÜRK danışmanlığında hazırlanan bu tez **01/09/2025** tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **OYBİRLİĞİ** ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Ersen GÖKTÜRK
Başkan

Prof. Dr. Ersen TURAÇ
Üye

Doç. Dr. Neslihan BEYAZİT
Üye

Kod No:

Prof. Dr. Cengiz KARACA
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

01/09/2025

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

İmzası

Özhan CULHACI

ÖZET

YENİ TÜR POLİAMİN ÇÖKTÜRÜCÜLERİNİN SENTEZİ ve TEKSTİL ATIK SULARINDAN BOYA GİDERİMİNDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Tekstil endüstrisi oldukça fazla su tüketen ve kumaşların boyanması esnasında oluşan büyük miktardaki atık suyun bertarafı (geri dönüşümü) hususunda ciddi çalışmaların yapıldığı bir sektördür. Tekstil boyalarının birçoğunun toksik organik moleküllerden oluştuğu ve bu atıkların kanalizasyon aracılığıyla doğaya salınımının ciddi ekolojik sorunlara yola açabildiği bilinmektedir. Bu nedenle tekstil atık sularından boyaların çöktürülerek uzaklaştırılması ve kullanılan suyun geri dönüşümünün sağlanması hem ekonomik hem de çevresel anlamda son derece önemlidir. Polielektrolitler (katyonik polimerler veya poliaminler) endüstride reaktif boyaların (anyonik boyalar, örneğin kongo kırmızısı) çöktürülmesinde en çok tercih edilen malzemelerdir (adsorbanlardır). Bu polimerlerin görece düşük maliyetli oluşları, kullanım kolaylıkları ve suda çözünabilir olmaları gibi birçok etkin özellikleri sebebiyle diğer boya arıtma sistemlerine kıyasla birçok avantaj sağlamaktadır.

Tez çalışması süresince üç farklı polielektrolit polimer sentezlenmiş ve bu polimerlerin üç farklı tekstil boyasının (strazol blue, strazol orange ve strazol yellow) çözeltiden giderilmesi üzerine gösterdikleri etkiler incelenmiştir. Polimer sentezinde mevcut ticari polimerlere alternatif olması açısından epiklorohidrin (ECH) ile etanolamin (EA), guanidin hidroklorür (GH) ve üre gibi ucuz ve bolca bulunabilen monomerler polimerleştirilmiş ve polimerleşmeler için optimum monomer miktarları bulunarak üç farklı türde poliamin (polielektrolit) sentezlenmiştir. Bu polimerlerin yapıları FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR analizleriyle aydınlatılmaya çalışılmış ancak polimer yapısının termosetler gibi dallanmış yapıda olması sebebiyle yapı karakterizasyonu etkin şekilde gerçekleştirilememiştir. Elde edilen polimerlerin ayrıca azot atmosferinde gösterdikleri termal davranışları termogravimetrik analiz-diferansiyel termal analiz (TGA-DTA) ile incelenmiştir. Boya giderimine etki eden dört etken (polimer konsantrasyonu, boya konsantrasyonu, pıhtılaşma/çökeltme süresi ve boya çözelti pH'sı) incelenmiş ve elde edilen sonuçlar grafikler halinde gösterilmiştir. Sentezlenen polielektrolitler genel olarak strazol blue boyası için en yüksek oranlarda boya giderimi gösterirken, strazol orange boyasının çöktürülmesi en düşük yüzdelerde gerçekleşmiştir. Özellikle strazol blue boyası için %98'e varan boya giderimi gerçekleştirilmiş olup, boya çökelmeleri de genel olarak 20-45 dakikalık bekleme sürelerinde gerçekleşmiştir. Tez çalışması sonucunda elde edilen bulgular sentezlenen bu üç polielektrolitin ticari uygulamalarda kullanılabileceğini göstermektedir. Bu anlamda literatüre ve endüstriye ekonomik olarak düşük maliyetli ve kolay bulunabilen hammaddelerden alternatif polielektrolitlerin sentezi ve uygulaması gösterilmiştir.

2025, 60 sayfa

Anahtar Kelimeler: Polielektrolitler, reaktif boya, tekstil atık suyu, boya giderme

ABSTRACT

SYNTHESIS of NEW KINDS of POLYAMINE FLOCCULANTS and INVESTIGATION of THEIR USE in DYE REMOVAL from TEXTILE EFFLUENTS

The textile industry consumes very large amount of water for dyeing purposes of fabrics, and many research studies are carried out for the recycling of dye containing wastewater. Most of the textile dyes are known to be composed of toxic organic molecules and the draining of these toxic wastes into sewage can cause serious ecological problems. Therefore, removal of dyes from textile wastewater by flocculation and recycling of water is extremely important for both economical and environmental concerns. Polyelectrolytes (cationic polymers or polyamines) are the most used materials (adsorbents) for flocculations of reactive dyes (anionic dyes, e.g. congo red) in industry. The relatively low cost, ease of use and water solubility of these polymers provide many advantages over other waste dye treatment systems.

During the thesis study, three different polyelectrolytes were synthesized, and their effects on the removal of three different textile dyes (strazol blue, strazol orange and strazol yellow) were investigated. Epichlorohydrin (ECH) was polymerized with cheap and abundantly available monomers including ethanolamine (EA), guanidine hydrochloride (GH) and urea, and three different polyamines (polyelectrolytes) were prepared as alternatives to existing commercial polymers. Optimum monomer amounts for these polymerizations were discovered, and structures of these polymers were characterized by FT-IR, ^1H NMR and ^{13}C NMR analyses, but the structural characterization could not be successfully achieved due to the highly branched structures of the polymers like thermoset properties. The thermal properties of the obtained polymers under nitrogen atmosphere was also investigated by thermogravimetric analysis-differential thermal analysis (TGA-DTA). Four different parameters (polymer concentration, dye concentration, coagulation/flocculation duration and pH of the dye solution) affecting the dye removal efficiency were investigated, and the results were shown in detail. The synthesized polyelectrolytes generally showed the highest dye removal performances for strazol blue dye, while the removal of strazol orange dye was generally lower compared to the others. Especially, up to 98% of dye removal was obtained for strazol blue dye within 20-45 minutes. obtained successfull outcomes from the thesis study showed that these three polyelectrolytes can be used in commercial applications. The synthesis and applications of these kinds of polyelectrolytes are believed to be very important for both literature and industrial purposes due to their economically low production-cost and readily available raw materials.

2025, 60 pages

Key Words: Polyelectrolytes, reactive dye, textile effluents, dye decolorization

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez konusunun belirlenmesinde, araştırılmasında ve yazımı sırasında değerli bilgi ve deneyimleriyle yol gösteren saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Ersen GÖKTÜRK'e en derin şükranlarımı sunarım. Kendisi, akademik desteğinin yanı sıra her aşamada bana rehberlik etmiş, karşılaştığım zorluklarda motivasyon kaynağı olmuştur, minnettarım.

Gerek teorik gerek laboratuvar çalışmalarında sabırla, gece gündüz demeden yanımda olan, değerli bilgileri ve deneyimleriyle katkı sağlayan saygıdeğer kıymetli arkadaşım Öğretim Görevlisi Müge MİRİÖĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli arkadaşlarım Dr. Şirin DURAN'a, Bernd Kudret KIRASLAN'a ve Tolga BAYDAR'a içten teşekkürlerimi iletmek isterim. Onların varlığı, bu süreci daha katlanabilir ve anlamlı kılmıştır.

Tez çalışmaları sırasında tüm bölüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanlığı'na ve aldığım eğitimde katkısı olan tüm bölüm hocalarıma teşekkür ederim. Ayrıca Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü ve çalışanlarına yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Bu zorlu yolculukta her daim yanımda olan sevgili aileme, sabırları, anlayışları ve sonsuz destekleri için minnettarım. Onların varlığı, akademik ve kişisel hayatımda en büyük güç kaynağı olmuştur.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	IX
1. GİRİŞ	1
1.1. Koagülasyon.....	2
1.1.1. Koagülasyon ve flokülasyon teorisi	2
1.1.2. Koagülasyon ve Flokülasyonun Mekanizması.....	3
1.1.3. Koagülasyon ve Flokülasyonu Etkileyen Faktörler	4
1.1.3.1. Koagülant Dosajı	4
1.1.3.2. Çözelti pH'ı.....	5
1.1.3.3. Sıcaklık	5
1.1.4. Koagülantların sınıflandırılması.....	5
1.1.4.1. Metal Tuzları.....	6
1.1.4.2. Koagülasyon – Flokülasyon da Polimerler	7
1.1.4.3. Polimerik Koagülantların Sınıflandırılması	7
1.1.4.3.1. Sentetik Polimerler.....	7
1.1.4.3.2. Doğal Polimerler	8
1.2. Boya ve Boyar Maddeler.....	10
1.2.1. Boyaların Sınıflandırılması	10
1.3. Tekstil Atık Sularından Boya Giderme Yöntemleri.....	11
1.3.1. Adsorpsiyon.....	12
1.3.1.1. Poliaminlerin (Polielektrolitler) Adsorban Olarak Kullanımı	12
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	14
2.1. Katyonik Poliamin Esaslı Boya Çöktürücüleri	14
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	22
3.1. Materyal.....	22
3.1.1. Kullanılan kimyasallar	22
3.1.2. Kullanılan cihazlar	22
3.1.3. Kullanılan Boyalar ve Bu Boyaların Maksimum Absorbans Verdiği Dalga Boyu Değerleri	23
3.1.4. Boya Giderimi Deneylerinin Gerçekleştirilmesi	23
3.2. Yöntem	24
3.2.1. Dimetilamin, Epiklorohidrin ve Etanolamin ile Polikondenzasyon.....	24
3.2.2. Dimetilamin, Epiklorohidrin ve Guanidin Hidroklorür ile Polikondenzasyon.....	25
3.2.3. Epiklorohidrin ve Üre ile Polikondenzasyon	25
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	26
4.1. ECH, EA ve DMA ile Gerçekleştirilen Polimerleşme ve Elde Edilen Poliamin'in Boya Giderim Sonuçları	26
4.1.1. ECH, EA ve DMA'dan Elde Edilen Poliamin'in Karakterizasyonu.....	26
4.1.2. ECH, EA ve DMA'dan Elde Edilen Poliamin ile Gerçekleştirilen Boya Giderim Sonuçları	32

4.2. ECH, GH ve DMA ile Gerçekleştirilen Polimerleşme ve Elde Edilen Poliamin'in Boya Giderim Sonuçları	36
4.2.1. ECH, GH ve DMA'dan Elde Edilen Poliamin'in Karakterizasyonu	38
4.2.2. ECH, GH ve DMA'dan Elde Edilen Poliamin ile Gerçekleştirilen Boya Giderim Sonuçları	41
4.3. ECH ve Üre ile Gerçekleştirilen Polimerleşme ve Elde Edilen Poliamin'in Renk Giderim Sonuçları.....	44
4.3.1. ECH ve Üre'den Elde Edilen Poliamin'in Karakterizasyonu	45
4.3.2. ECH ve Üre'den Elde Edilen Poliamin ile Gerçekleştirilen Renk Giderim Sonuçları	50
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	54
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	60



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Tekstil atık sularından boya giderimi için kullanılan yöntemlerden bazıları	12
Çizelge 4.1. ECH, EA ve DMA'dan elde edilen poliamin kullanılarak gerçekleştirilen renk giderimi deneyleri	27
Çizelge 4.2. ECH, GH ve DMA'dan elde edilen poliamin kullanılarak gerçekleştirilen renk giderimi deneyleri	37
Çizelge 4.3. ECH ve üre'den elde edilen poliamin kullanılarak gerçekleştirilen renk giderimi deneyleri	46



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Koagülantların sınıflandırılması.	6
Şekil 1.2. Biyopolimerlerin sınıflandırılması.....	9
Şekil 2.1. Selüloz betainatların sentezi.	14
Şekil 2.2. Poliamin modifiye nişasta (PSF) türevlerinin sentezi.	16
Şekil 2.3. Epiklorohidrin (ECH) ve dimetilamin (DMA) kullanılarak poliamin çöktürücülerinin sentezi.	17
Şekil 2.4. Epiklorohidrin ve difenilamin kullanılarak sentezlenen polielektrolit yapısı.	18
Şekil 2.5. Epiklorohidrin-dimetilamin (EPI-DMA) poliaminlerinin yapısı.....	18
Şekil 2.6. Disiyandiamit-formaldehit ve hekzametilentetraamin'ın polimerleştirilmesiyle elde edilen polimerik çöktürücü (DF1).	20
Şekil 2.7. Kitosan ve poli-ferrik seryum silikat'tan (PFCs) elde edilen kompozit yapısı.	21
Şekil 3.1. Epiklorohidrin, dimetilamin ve etanolamin ile gerçekleştirilen polimerleşme	24
Şekil 3.2. Epiklorohidrin, dimetilamin ve guanidin hidroklorür ile gerçekleştirilen polimerleşme	25
Şekil 3.3. Epiklorohidrin ve üre ile gerçekleştirilen polimerleşme.....	25
Şekil 4.1. Polimer 2'nin FT-IR spektrumu (Çizelge 4.1, deney no 2).....	28
Şekil 4.2. Polimer 2'nin ¹ H NMR spektrumu (Çizelge 4.1, deney no 2).....	29
Şekil 4.3. Polimer 2'nin ¹³ C NMR spektrumu (Çizelge 4.1, deney no 2).	30
Şekil 4.4. Epiklorohidrin (ECH), etanolamin (EA) ve dimetilamin'in (DMA) reaksiyonu ile elde edilen katyonik poliamin'in olası tekrarlanan birimlerinin oluşum mekanizması.....	31
Şekil 4.5. Polimer 2'nin TGA-DTA termogramı (Çizelge 4.1, deney no 2).	32
Şekil 4.6. Polimer 2 ile gerçekleştirilen boya giderme sonuçları (boya konsantrasyonları 200 mg/L olarak incelenmiştir).	33
Şekil 4.7. Farklı konsantrasyonlardaki polimer 2 ile gerçekleştirilen boya giderme sonuçları (boya konsantrasyonları 200 mg/L olarak incelenmiştir).....	33
Şekil 4.8. Polimer 2 ile gerçekleştirilen boya giderimlerinde süre optimizasyon grafiği (boya konsantrasyonları 200 mg/L ve polimer konsantrasyonu ise 0,5 g/L olarak incelenmiştir).....	34
Şekil 4.9. Polimer 2 ile gerçekleştirilen boya konsantrasyonu optimizasyon grafiği (polimer 2 konsantrasyonu 0,5 g/L olarak sabit tutulmuştur).	35
Şekil 4.10. Polimer 2 ile gerçekleştirilen çözelti pH değişimine bağlı boya giderim grafiği.	36
Şekil 4.11. Polimer 8'in FT-IR spektrumu (Çizelge 4.2, deney no 8).....	38
Şekil 4.12. Polimer 8'in ¹ H NMR spektrumu (Çizelge 4.2, deney no 8).....	39
Şekil 4.13. Polimer 8'in ¹³ C NMR spektrumu (Çizelge 4.2, deney no 8).	40
Şekil 4.14. Polimer 8'in TGA-DTA termogramı (Çizelge 4.2, deney no 8).	41
Şekil 4.15. Polimer 8 ile gerçekleştirilen boya giderme sonuçları (boya konsantrasyonları 200 mg/L olarak incelenmiştir).	41
Şekil 4.16. Farklı konsantrasyonlardaki polimer 8 ile gerçekleştirilen boya giderme sonuçları (boya konsantrasyonları 200 mg/L olarak incelenmiştir).....	42
Şekil 4.17. Polimer 8 ile gerçekleştirilen boya giderimlerinde süre optimizasyon grafiği (boya konsantrasyonu 200 mg/L ve polimer konsantrasyonu ise 0,1 g/L olarak incelenmiştir).....	43
Şekil 4.18. Polimer 8 ile gerçekleştirilen boya konsantrasyonu optimizasyon grafiği (polimer konsantrasyonu 1,0 g/L olarak incelenmiştir).	43

Şekil 4.19. Polimer 8 ile gerçekleştirilen pH değişimine bağlı boya giderim grafiği (boya konsantrasyonu 200 mg/L ve polimer konsantrasyonu ise 1,0 g/L olarak incelenmiştir).....	44
Şekil 4.20. Polimer 12'nin FT-IR spektrumu (Çizelge 4.3, deney no 12).....	45
Şekil 4.21. Polimer 12'nin ¹ H NMR spektrumu (Çizelge 4.3, deney no 12).....	47
Şekil 4.22. Polimer 12'nin ¹³ C NMR spektrumu (Çizelge 4.3, deney no 12).....	48
Şekil 4.23. Polimer 12'nin TGA-DTA termogramı (Çizelge 4.3, deney no 12).	49
Şekil 4.24. Polimer 12 ile gerçekleştirilen boya giderme sonuçları (boya konsantrasyonları 200 mg/L olarak incelenmiştir).	50
Şekil 4.25. Farklı konsantrasyonlardaki polimer 12 ile gerçekleştirilen boya giderme sonuçları (boya konsantrasyonları 200 mg/L olarak incelenmiştir).....	51
Şekil 4.26. Polimer 12 ile gerçekleştirilen boya giderimlerinde süre optimizasyon grafiği (boya konsantrasyonu 200 mg/L ve polimer konsantrasyonu ise 0,5 g/L olarak incelenmiştir).	51
Şekil 4.27. Polimer 12 ile gerçekleştirilen boya konsantrasyonu optimizasyon grafiği (polimer konsantrasyonu 0,5 g/L olarak incelenmiştir).	52
Şekil 4.28. Polimer 12 ile gerçekleştirilen pH değişimine bağlı boya giderim grafiği (boya konsantrasyonu 200 mg/L ve polimer konsantrasyonu ise 0,5 g/L olarak incelenmiştir).....	53

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

°C	: Derece Celsius
mg	: miligram
g	: gram
mL	: mililitre
min	: Dakika

KISALTMALAR

ECH	: Epiklorohidrin
DMA	: Dimetilamin
GH	: Guanidin hidroklorür
EA	: Etanolamin
TEA	: Trietilamin
FT-IR	: Fourier transform kızıl ötesi spektroskopisi
¹³ C NMR	: ¹³ C nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
¹ H NMR	: Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik analiz

1. GİRİŞ

Kirlilik, kuraklık ve yağış yetersizliğinin yanı sıra tatlı su kıtlığının başlıca nedenlerinden biridir. Bir yandan artan nüfus ve tarımın yanı sıra sanayinin genişlemesi nedeniyle tatlı suya olan talep artarken, kullanılabilirliği sürekli azalmaktadır. Başlıca su kirleticilerinden bazıları, çeşitli kaynaklardan su kütlelerine giren askıda organik madde, ağır metaller ve organik bileşiklerdir. Bu nedenle, etkili ve güvenli su arıtma yöntemleri dünyadaki yaşamı sürdürmek için vazgeçilmezdir. Genel olarak, büyük ölçekli su arıtımında dört adım vardır: koagülasyon ve flokülasyon, sedimantasyon, filtrasyon ve dezenfeksiyon. Adımların her birinde, istenen etkiyi yaratan pıhtılaştırıcılar, topaklaştırıcılar, kum, odun kömürü vb. gibi çeşitli kimyasallar/malzemeler kullanılır. Koagülasyon ve flokülasyon adımı, filtrasyon işleminin verimliliğini ve dolayısıyla elde edilen genel su saflığını doğrudan etkilediği için çok önemlidir.(Bhamidipati ve ark., 2022)

Endüstride su tüketiminin en fazla olduğu sektörlerde biri de tekstil sanayiidir. Gerek boyama ve gerekse de boyama sonrası kumaşların yıkanması aşamalarında oldukça fazla su tüketimine ihtiyaç duyulmaktadır. Su kıtlığının ve kuraklığın yoğun şekilde yaşandığı günümüzde su israfının önlenmesi açısından endüstride açığa çıkan atık suların da arıtılması ve tekrar kullanılabilmesi son derece önemlidir. Tekstil endüstrisinde en çok kullanılan hammadde olan pamuk'un boyanması için oldukça fazla suya gereksinim duyulmaktadır.(Allègre ve ark., 2006) Örneğin 1 Kg pamuğun reaktif bir boya ile boyanabilmesi için yaklaşık olarak 70 ile 150 L civarında suya gereksinim duyulmaktadır.(Kyzas ve ark., 2013) Kumaş veya iplik boyaması sonucu oluşan boya içeren atık suların bertarafı için genel olarak tüm atık boyalar bir havuzda birleştirilmekte ve boya çözeltileri çeşitli proseslerle konsantre edilip suyun ayrılarak tekrar kullanımının sağlanması şeklindedir.(Allègre ve ark., 2006)

Endüstriden kaynaklanan boya atık sularının kanalizasyon sistemlerine salınımı son derece ciddi çevre problemlerine yol açmaktadır. Çoğunlukla toksik organik maddeler olan boyaların kanalizasyona salınmasıyla canlı hayatı ciddi oranda kötü etkilenmekte ve eko-toksik etki yaratıp biyoakümülyasyona neden olabilmektedir. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin çoğunun kanserojen etkiye sahip olduğu ve canlı vücuduna bu boyaların girmesiyle birçok organın olumsuz etkilendiği

bilinmektedir.(Nusrat ve ark., 2020) Tüm bu sebeplerden dolayı toksik özellikteki boya atık sularının arıtılması ve temizlenen suyun tekrar kullanıma sunulması oldukça önemlidir.(Miksch ve ark., 2015) Günümüzde özellikle tekstil sektöründe oluşan boya atık sularının arıtılması için oldukça farklı yöntemler (kimyasal, fiziksel ve biyolojik) geliştirilmiştir.(Forgacs ve ark., 2004) Bu yöntemleri genel olarak çoğu tek başına atık suyu arıtmak için yeterli olmayıp birkaç yöntem bir arada kullanılarak atık suların arıtımı gerçekleştirilmektedir. Gerek yüksek maliyet ve gerekse de uygulama da yaşanan problemler nedeniyle büyük ölçekli boya atıklarından en yüksek verimle boya arıtımı sağlayan yöntemin kullanılması ve yüksek kalitede saf su eldesinin sağlanması temel amaç olarak karşımıza çıkmaktadır.(Pereira ve ark., 2003)

1.1. Koagülasyon

Askıdaki partiküller ve doğal organik maddeler kolloidal partiküller gibi davranır ve kolloidal stabiliteleri nedeniyle suda asılı kalırlar. Koagülasyon prosesi bu partiküllerin stabilitesini bozarak küçük aglomeratların oluşmasına neden olur. Flokülasyon, kolayca çökebilen ve boşaltılabilen flok adı verilen daha büyük agregatların oluşmasına yardımcı olur.

Koagülasyon sudaki bulanıklığı ve doğal organik maddeleri önemli ölçüde azaltır. Çağlar boyunca bu adım için çeşitli pıhtılaştırıcılar kullanılmıştır, en ünlüleri şap veya alüminyum sülfat ve diğer alüminyum tuzları ve ferrik tuzlardır. Eski zamanlarda ezilmiş tohumların da bulanık nehir suyunun berraklaştırılmasında kullanıldığı bilinmektedir.(Bhamidipati ve ark., 2022)

1.1.1. Koagülasyon ve flokülasyon teorisi

Sudaki partikül safsızlıkları inorganik (örneğin mineraller ve metaller), doğal organik maddeler (moleküller ve asılı partiküller) ve biyolojik partiküller (virüsler, bakteriler gibi) şeklinde sınıflandırılabilir. Bu tür partiküllerin sıvı ortamdaki kararlılığı, yüzey yük yoğunluğuna ve elektrokinetik kararlılığı sağlayan fonksiyonel gruplar sayesinde olmaktadır. Geniş yüzey alanının kütleye oranı da stabilitenin artmasında bir etkidir. Küçük boyutlu olmaları sebebiyle yerçekimi ve hidrodinamik etki sonucu çökme davranışı önemsiz derecededir. Genel olarak hidrofobik ve

hidrofilik olarak sınıflandırılan bu kolloidal sistemler, koagülasyon ve flokülasyon için hedef kirliliklerdir. Su içerisinde çoğu partiküller, pH ve negatif fonksiyonel grupların etkisiyle genel olarak negatif bir yüzey yüküne sahiptir.(Bratby, 2016).

1.1.2. Koagülasyon ve Flokülasyonun Mekanizması

Koagülasyonun gerçekleşmesi, çözeltideki kolloidal safsızlıklar arasındaki itici etkileşimlerin zayıflaması veya zıttı olarak düşünüldüğünde çekici etkileşimlerin artması şeklinde gerçekleşmektedir. Partiküllerin yüzey yük yoğunluğunun azalması veya itici etkileşimlerin etkili olduğu uzunluk ölçütlerinin kısıtlanması sağlanarak, yani çözelti iyonik gücünü artırarak gerçekleştirilebilir.(Yin, 2010; Bolto ve Gregory, 2007) Çift katman kalınlığı, zeta ve stern potansiyel seviyelerini baskılayarak koagülasyona yardımcı olabilecek zıt yüklü iyonlar tarafından azaltılabilir. Van der Waals kuvvetlerinin çözeltinin iyonik konsantrasyonlarına karşı önemsiz derecede olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, itici güçler çözelti pH değerlerindeki değişiklikten etkilenmektedir. Çözeltinin iyonik gücü arttığında, yüzey yükleri daha iyi perdelenir ve sonuç olarak Debye uzunluğu azalır. Böylece, azalan Debye uzunluğu ve elektrostatik itme kuvvetleri ile partiküllerin çökmesi gerçekleşir.(Bhattacharya, 2021) Koagülasyon ve flokülasyon için literatürde açıklanmış olan birkaç temel mekanizma vardır:

(1) Yük Nötralizasyonu: Adından da anlaşılacağı üzere, belirli koagülantların eklenmesinden sonra, hidrat içeren türler oluşur. Bu türler genellikle katyoniktir ve atık sudaki negatif yüklü safsızlıklara kolayca adsorbe olurlar. Adsorpsiyon sonrasında yükleri azalabilir veya nötralize olarak elektrostatik itmenin azalmasına ve çift tabakanın baskılanmasına neden olarak koagülasyonu gerçekleştirir.(Duan ve Gregory, 2003; Bratby, 2016) Yüksek yük yoğunluğuna sahip katyonik polielektrolit flokülantlar, anyonik kirliliklerle adsorpsiyon için güçlü bir afinite gösterirler. Bunun sonucunda yükün nötralize olması ve zeta potansiyelin etkisiz kalması ile flokülasyona gerçekleşir.(Bolto ve Gregory, 2007)

(2) Süpürme Flokülasyonu: Koagülantlar ve flokülantlar (çoğunlukla alüminyum ve ferrik bazlı) bazı pH aralıklarında veya çözünürlük limitlerinin üzerinde dozlandığında, hidroksit çökeltileri oluşur ve bunlar kirlilikler için tuzak görevi görürler ve bu şekilde flokülasyon gerçekleşir.(Duan ve Gregory, 2003) Bu yöntem bazen tuzaklama veya ağa

düşürme olarak da adlandırılır. Safsızlıklar elektrostatik olarak çöktürülere bağlandığından, süpürme flokülasyonu bir tür yük nötralizasyonu olarak da düşünülebilir.(Ghernaout ve Ghernaout, 2012)

(3) Köprüleme ve Yama Flokülasyonu: Bu mekanizmalar temel olarak polimer esaslı koagülantlar ve flokülantlar için önerilmektedir. Yama flokülasyonunda, düşük moleküler ağırlığa ve yüksek yük yoğunluğuna sahip partiküller tercih edilir. Bu mekanizma, polielektrolit ve safsızlıkların zıt yüklü olduğu durumda oluşan köprülemeden farklı olarak gösterilmektedir. Köprüleme genellikle benzer veya zıt yüklü safsızlıklarla, düşük yük yoğunluğuna sahip yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin adsorpsiyonu ile gözlemlenmektedir. Adsorbe edilen partikül ile çevresindeki partiküller, yüklü merkezlere sahip polimer tarafından kilitlenerek agregatların veya flokların oluşumu gerçekleşir.(Bolto ve Gregory, 2007; Bolto ve ark., 2001). Polimer zincirleriyle gerçekleşen adsorpsiyon neticesinde belirli bir süre sonunda, aktif uçlar azalmakta ve inaktif konfigürasyonlar oluşmaktadır.(Pelsers ve ark, 1990) Köprüleme mekanizmasını gerçekleştiren polimerler, yük nötralizasyonunu mekanizmasını gerçekleştirmediklerinden “koagülantlar” yerine “flokülantlar” olarak sınıflandırılmışlardır.(Bolto ve Gregory, 2007) Polielektrolit sistemlerdeki köprüleme mekanizmasının, metal koagülantlara kıyasla daha güçlü floklar oluşturduğu da gösterilmiştir.(Zhu, 2014)

1.1.3. Koagülasyon ve Flokülasyonu Etkileyen Faktörler

1.1.3.1. Koagülant Dozajı

Koagülant dozajı, su arıtımında ortaya çıkan atığın maliyetini ve toksisitesini etkilediği için oldukça önemli bir parametredir. Koagülant veya flokülant dozajı için en optimum miktarı bulmak son derece önemlidir, çünkü düşük dozajlarda filtrasyon prosesleri için olumsuz etki gözlemlenebilecektir. Buna karşılık, aşırı dozajın ise sterik itme ve çözeltideki yükün tersine çevrilmesi nedeniyle koloidal safsızlıkların yeniden dengelenmesi gibi etkileri olabilmektedir. Bu durum atık sularda artık kimyasal yükleme gibi bir sorun da ortaya çıkabilir.(Malik, 2018; Bratby, 2016) Bu nedenle, koagülasyon ve flokülasyon süreçlerini optimize etmek amacıyla hidrofobik kolloidler için Kritik Koagülant Konsantrasyonu (CCC) kavramı kullanılmaktadır. Yük

nötralizasyonunda, CCC yalnızca partikül konsantrasyonundan bağımsız olarak karşı iyon konsantrasyonuna da bağlıdır.(Bratby, 2016b)

1.1.3.2. Çözelti pH'ı

Optimum koagülasyona ulaşmak için pH'ın gerekli şekilde ayarlanması, arıtma yöntemlerinin etkinliğini artırırken dikkate alınması gereken en önemli parametredir.(Malik, 2018; Chaudhari, 2010) Bunun nedeni, safsızlık partikülleri üzerindeki fonksiyonel grupların oluşumunun pH'a bağlı olması ve bunun da süspansiyonun kararlılığını etkileyebilmesidir. Asidik koşullarda, hidroliz sınırlıdır ve yük nötralizasyonu koagülasyon için temel mekanizmadır. Daha yüksek pH değerlerinde ise, süpürme flokülasyonu (dozaj arttıkça hidrolize türler artmakta) baskın olup daha iyi giderim görülmüştür.(Zhao, 2011)

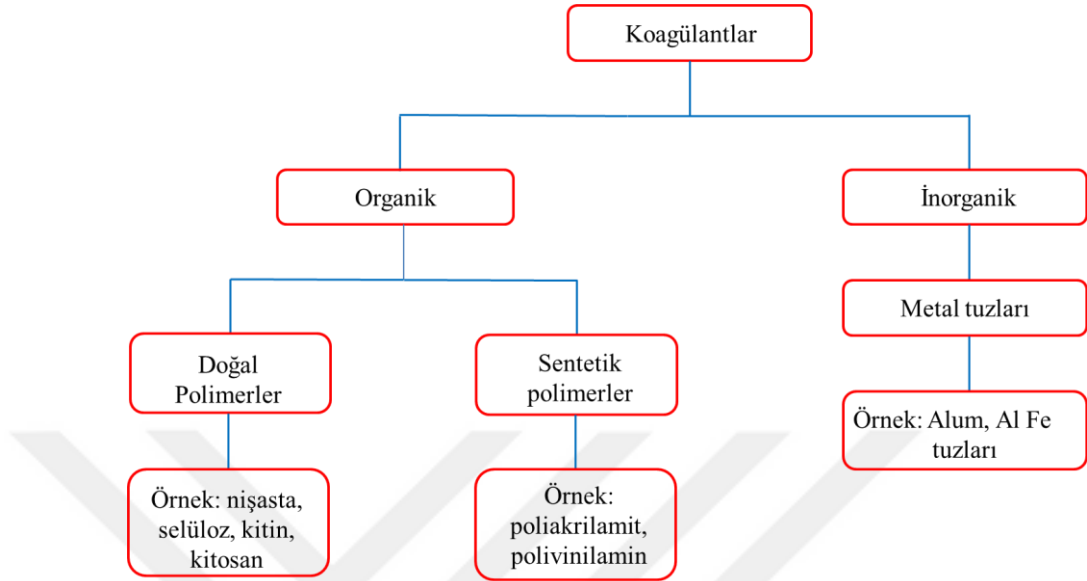
1.1.3.3. Sıcaklık

Sıcaklık, koagülasyon kimyasında bir diğer önemli parametredir. Sıcaklık hidroksit bileşiklerinin çözünürlüğünü etkiler ve azalan sıcaklıkla çözünürlük artar.(Bratby, 2016) Flokların boyutu ve dayanımı ile safsızlık, koagülant ve flokülantların kararlılıkları sıcaklıktan etkilenir. Bulanıklığın ise sıcaklıkla ters orantılı olduğu bulunmuştur. Şap (alum) içeren pıhtılaştırıcılarla safsızlık gideriminin 20 °C'den 1 °C'ye düşürülen sıcaklıklarda etkisizleştiği gözlenmiştir.(Xu ve Wang, 2014) Düşük sıcaklıklarda daha küçük flok oluşumunun gerçekleşmesi sebebiyle safsızlık gideriminin azaldığı öne sürülmüştür. Ferrik koagülantların ise düşük sıcaklıklarda alümandan daha iyi safsızlık giderim performansı sergilediği belirlenmiştir. Ferrik koagülantların süpürme koagülasyonu için optimum pH değerini değiştirdiği düşünülmektedir.(Hanson ve Cleasby, 1990)

1.1.4. Koagülantların sınıflandırılması

Koagülantlar genel olarak organik ve inorganik olarak sınıflandırılır (Şekil 1.1.). İnorganik koagülantlar çoğunlukla endüstride uzun yıllardır kullanılan metalik tuzlardır.

Doğal ve sentetik olarak kategorize edilen organik koagülantlar ise çoğunlukla polimerlerdir.



Şekil 1.1. Koagülantların sınıflandırılması.

1.1.4.1. Metal Tuzları

En yaygın kullanılan metalik tuzlar alüminyum sülfat/klorür, demir/ferrik sülfat vb.dir. Bu tuzların poli alüminyum klorür (PAC), poliferrik sülfat (PFS) vb. gibi inorganik polimerleri de kullanılmış ve ilgili monomerlerden daha iyi oldukları görülmüştür. Bu tuzlar su ile katyonik kompleksler oluşturarak sudaki doğal organik maddenin (NOM) negatif yüklü kolloidleri tarafından adsorbe edilir, nötralize edilir ve böylece stabiliteleri bozulur (Jiang ve Graham, 1996; Sillanpää ve ark., 2018). Ayrıca, Fe tuzları Al tuzlarından daha büyük floklar oluşturur ve bu nedenle daha iyidir. Aslında, alüminyum bazlı koagülantları demir bazlı tuzlarla değiştirmek daha iyidir çünkü su kütlelerindeki yüksek alüminyum kalıntıları ekosisteme zarar verir ve insan sağlığı sorunlarına yol açar (Packham, 1965; Snodgrass ve ark., 1984). Metalik tuzlar ayrıca polimerik malzemelere kıyasla daha büyük çamur hacimleri üretir.

1.1.4.2. Koagülasyon – Flokülasyon da Polimerler

Polimerler, makromoleküllerden oluşmakta ve makromolekül olarak da adlandırılmaktadır. Makromolekül, düşük molekül kütleli moleküllerden türetilen birimlerin çoklu tekrarından oluşan yüksek bağıl molekül kütleli bir moleküldür (IUPAC, 1997). Polimerik koagülantlar çok daha düşük dozajlar gerektirir, daha az çamur hacmi üretir, arıtılmış suda daha düşük iyonik yük ve kalıntı alüminyum konsantrasyonu ile sonuçlanır ve işletme maliyetlerini yüzde 30'a kadar azaltır (Nozaic ve ark., 2001; Rout ve ark., 1999). Daha büyük flokların oluşması da çökelme oranlarının iyileşmesine ve dolayısıyla tesisin kapasitesinin artmasına neden olur. Polimerlerin yük yoğunluğu, moleküler ağırlığı, yapısı (homo polimerler, rastgele polimerler, ko-polimerler, düz zincirli, dallanmış, vb) gibi özellikleri de koagülasyon mekanizmasını ve verimliliği etkiler.

1.1.4.3. Polimerik Koagülantların Sınıflandırılması

Polimerik koagülantlar sentetik ve doğal olarak iki sınıfta incelenmektedir.

1.1.4.3.1. Sentetik Polimerler

Su arıtma endüstrisi, uzun yıllardan beri sentetik polimerleri koagülant ve flokülant olarak kullanmaktadır. İyonik uçların varlığı veya iyonlaşabilen uçların varlığı nedeniyle bu polimerler polielektrolitler olarak da adlandırılırlar. Sahip oldukları iyonik yüke bağlı olarak katyonik polimerler, anyonik polimerler ve iyonik olmayan polimerler olarak sınıflandırılırlar. Sentetik polimerler, özellikle daha yüksek kararlılık, saflık ve biyolojik olarak parçalanmama gibi özellikleri nedeniyle diğer koagülantlara kıyasla avantajlıdır (Lapointe ve Barbeau, 2020). Bunlara ilaveten düşük dozaj gereksinimi, daha güçlü flok oluşumu, yüksek boya giderim verimleri, suda yüksek oranda çözünmeleri, pH değişimine karşı düşük hassasiyetleri ve daha az çamur oluşturmaları gibi avantajlara da sahiptirler (Lee ve ark., 2014). Bu polimerlerin molekül ağırlıkları, yük yoğunlukları ve fonksiyonel grup türleri değiştirilerek atık suda bulunan kirleticilerin türüne göre özellikleri ayarlanmalıdır.

Atık sulardan boya gideriminde yük nötralizasyonu ve köprüleme ile kolloidal partikül destabilizasyonu sağlanmaktadır (Bolto ve Gregory, 2007; Sillanpää ve ark., 2018). Katyonik polimerlerin pozitif yükü ve yük yoğunluğu yapılarındaki kuaterner amonyum grupları gibi fonksiyonel gruplardan gelirken, anyonik polimerler karboksilik veya sülfonik asit gruplarına sahiptir. Genellikle bu tarz polimer, belirli hedef moleküller için gerekli fonksiyonel grupların “aşılması” yani fonksiyonlandırılması ile modifiye edilir (Lapointe ve Barbeau, 2020).

Boya gideriminde yaygın olarak kullanılan sentetik polimerlerden bazıları poliakrilamid (PAM), poliakrilik asit (PAA), polietilen imin (PEI), polivinil alkol (PVA), polietilen oksit (PEO), polivinil sülfonik asit (PVSA) ve benzerleridir. PAM, kullanım yerine göre farklı yük yoğunluğu ve molekül ağırlığına ($1,2 \times 10^7$ 'ye kadar) sahip hem katyonik hem de anyonik özellik gösteren polimer davranışı göstermektedir. Çok kararlıdır ve düşük dozajda bile çok iyi sonuçlar verebilir (Lapointe ve Barbeau, 2020; Leeman ve ark., 2007). PAA, karboksilik asit grupları nedeniyle oldukça anyonik bir polimerdir ve ortamın pH'ına bağlı olarak yük yoğunluğu değişmektedir. PAA ayrıca suda çok iyi çözünürlüğe sahiptir ve çok kararlıdır. PAA yüksek molekül ağırlığında ve farklı yük yoğunluklarında mevcuttur (Bolto, 1995; Ravishankar ve Pradip, 1995; Tripathy ve De, 2006). PEI katyonik bir polimerdir ve PAM kadar yüksek olmasa da yüksek molekül ağırlıklarında sentezlenebilmektedir. PEO ve PVA iyonik olmayan polimerlerdir.(Lapointe ve Barbeau, 2020).

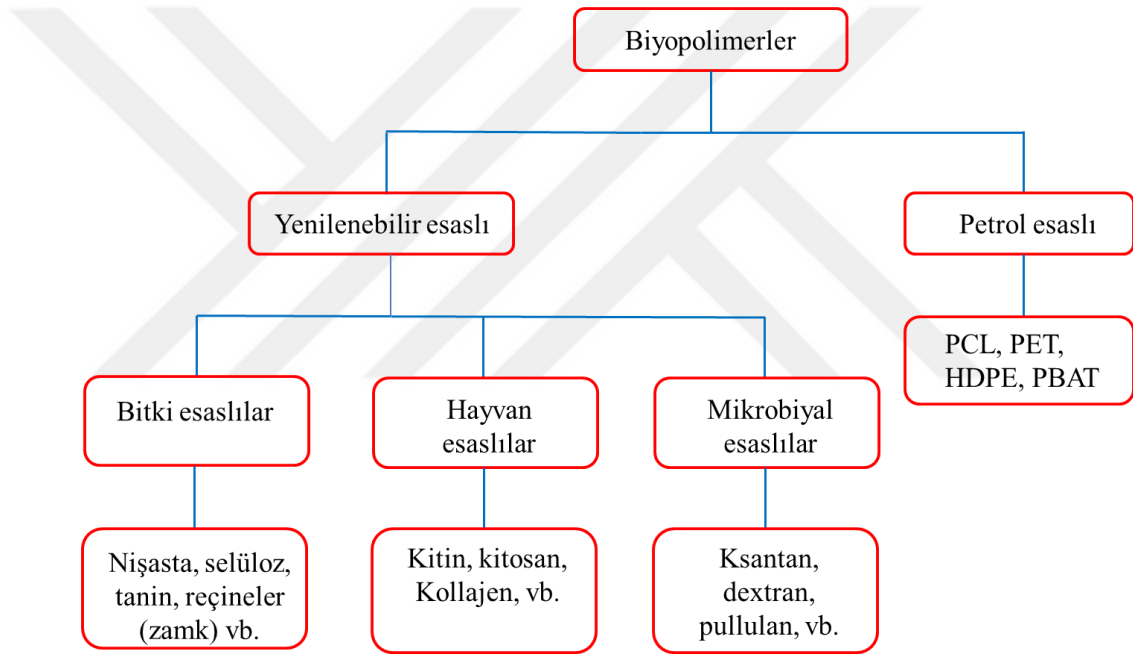
1.1.4.3.2. Doğal Polimerler

Sentetik polimerler genel olarak suda çözünür olup, ortamın pH'ından etkilenmez ve inorganik koagülantlara kıyasla çok daha az çamur üretirler. Bununla birlikte, sentetik polimerlerin bazı dezavantajları da vardır. Biyolojik olarak bozunmamaları bu polimerlerin kararlılığını artırır, bu sebeple arıtılmış suda ve çamurda kalabilecek polimer kalıntısı insan sağlığı için tehdit oluşturabilir. Ayrıca, arıtılmış sularda oluşabilecek monomerlerin varlığı birçok ciddi sağlık sorununa sebep olabilir.(Bae ve ark., 2007; Bolto ve Gregory, 2007; Renault ve ark., 2009; Yang ve ark., 2011) Bu nedenlerle, su arıtımında sentetik polimerlerin kullanımına ilişkin kriterler daha geniş ölçekte ele alınmaktadır. Diğer taraftan doğal özellikteki biyopolimerler, sentetik

polimerlerin gösterdikleri bu dezavantajlar nedeniyle birçok ülkede daha fazla ilgi görmüştür.

Biyopolimerler sentetik koagülantlara göre birçok avantaja sahiptir:

1. Biyopolimerler bol miktarda ve düşük maliyetle temin edilebilmektedir
2. Güvenli, çevre dostu, toksik olmayan ve biyolojik olarak parçalanabilir yapıya sahiptirler
3. Biyopolimerlerin özellikleri değiştirilerek verimlilikleri ve kullanım aralıkları değiştirilebilir
4. Amino grupları ve hidroksil grupları gibi doğal olarak bulunan fonksiyonel gruplar birçok kirleticiyi adsorbe edebilir.



Şekil 1.2. Biyopolimerlerin sınıflandırılması.

Şekil 1.2’de biyopolimerlerin sınıflandırılması görülmektedir. Kitosan, nişasta, selüloz, aljinatlar, doğal zamklar ve müsilaç, tanenler vb. gibi birçok popüler biyopolimer koagülasyon yoluyla atık su arıtımında kullanılmaktadır. Bunlar arasında amino-polisakkarit olan kitosan, çözünmüş veya askıda partikül madde (organik ve inorganik) içeren atık su arıtımı için en çok araştırılan biyopolimer olmuştur (Renault ve ark., 2009). Hem selüloz (Khiari ve ark., 2010) hem de nişasta (Xing ve ark., 2005; Zhang ve ark., 2004) atık su arıtımı için modifiye edilerek kullanılırken, nişasta kağıt

yapım endüstrisinde de kullanılmaktadır (Michele ve ark., 2005). Bitkilerden elde edilen biyopolimerler genel olarak metallere ve aromatik bileşiklere karşı çok iyi hassasiyet göstermektedirler. Tabakhane atık suları, çöp sızıntı suları, tekstil atık suları ve kanalizasyon atık suları üzerinde bu tarz polimerler etkin şekilde kullanılmaktadır.

Biyopolimerler haricinde birçok bitki tohumu da binlerce yıldır suyun arıtılması için kullanılmaktadır. Hindistan'ın Nirmali tohumunun M.Ö. 2000'li yılların başlarında bulanık suyu berraklaştırmak için kullanıldığı bilinmektedir (Yin, 2010). Nirmali tohum ekstraktındaki -COOH ve -OH grupları, partiküller arası köprüleme yaparak koagülasyon ve destabilizasyon oluşturmaktadır (Vijayaraghavan ve ark., 2011). Moringa oliefera tohumları özellikle kirli sulardaki Fe, Cu ve Cd, Pb gibi metallerin giderilmesinde etkili olmuştur (Shan ve ark., 2017). Ayrıca koliform (yüzde 97-98), bulanıklık (yüzde 83-90) ve diğerleri için çok iyi giderim verimlilikleri de göstermektedir (Othmani ve ark., 2020; Ugwu ve ark., 2017). Bu tohum tabakhanelerden, çamaşırhanelerden, mandıralardan, palmiye yağı fabrikalarından vb. kaynaklanan atık suların arıtılmasında başarıyla kullanılmıştır (Othmani ve ark., 2020). Benzer şekilde, demirhindi tohumu tozu da bulanıklığın giderilmesinde kullanılabilir (Ronke ve ark., 2016). Doğal zamlar (guar, ksantam) su arıtımındaki uygulamalar için incelenmiş ve farklı endüstri atık sularının arıtılması için etkili oldukları kanıtlanmıştır (Gupta ve Ako, 2005; Tripathy ve De, 2006).

1.2. Boya ve Boyar Maddeler

Boyalar günümüzde kullandığımız birçok malzemenin görsel güzelliğini arttırmak amacıyla malzemenin dış yüzeyine uygulanan renkli maddelerdir. Boyar madde ise spesifik olarak tekstil endüstrisinde kullanılan ve kumaşları renklendirmek amacıyla kullanılan boya bileşikleridir.(Buhara, 2025)

1.2.1. Boyaların Sınıflandırılması

Boyalar uygulama alanına göre birkaç sınıf içerisinde incelenmektedir. Genel olarak boyanın yapısında bulunan kromofor gruplara göre sınıflandırma yapılmaktadır. bununla birlikte bazı sınıflandırmalarda ise boyanın uygulama ve kullanılmasına ilişkin de sınıflandırmalar mevcuttur. Uluslararası renk indeksi (CI) sistemine göre boyalar;

reaktif, direkt, dispers, katyonik, asit, solvent ve mordan boyalar olarak 7 sınıfta incelenmiştir.(Langhals, 2004) Tez kapsamında reaktif boyaların giderimi üzerine çalışmalar yapıldığından bu bölümde sadece reaktif boyalar ile alakalı bilgi verilecektir.

Reaktif boyalar anyonik karaktere sahip boyar maddelerdir. Anyonik karakterli oluşları su içerisinde yüksek çözünürlüğe sahip olmalarını sağlamaktadır. Tekstil endüstrisinde boyama işlemlerinde kullanılan boyaların çok büyük çoğunluğu reaktif boyar maddelerdir.(Ghangrekar, 2022) Reaktif boyalar kumaş lifleriyle reaksiyona girip kovalent bağlarla (genellikle eter ve ester bağ oluşumlarıyla) kumaşa bağlanabilmektedir. Kumaş ile bu denli güçlü bağ yapabilmeleri neticesinde oldukça fazla kullanım imkanı bulunmaktadır.

1.3. Tekstil Atık Sularından Boya Giderme Yöntemleri

Bilindiği üzere testil endüstrisi oldukça fazla su tüketen sektörlerin başında gelmektedir. Gerek kumaşların boyanmasında gerekse de boyama sonrası yıkama işlemlerinde çok fazla suya gereksinim vardır. Genel olarak örnek verilecek olursa bir kilogram pamuğun boyanması işleminde durulamayla birlikte 150 litreye varan su tüketimi gerekebilmektedir. Bu denli yüksek su tüketimine ilaveten boyar madde kaynaklı kirlilik oluşumu da ayrıca bir başka sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Boya atık sularının arıtılması için uygun yöntemin belirlenmesi ve boyar madde kaynaklı kirliliğin giderilerek suyun tekrar kullanılabilir hale getirilmesi oldukça önemlidir. Boyar maddelerin arıtılmadan kanalizasyona verilmesi neticesinde ciddi çevre felaketleri oluşmakta ve canlı hayatı açısından ciddi tehlike yaratmaktadır.(Nusrat ve ark., 2020) Boya gideriminde temel olarak 3 farklı arıtma yöntemi geliştirilmiştir. Bunlar fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri şeklinde sınıflanmaktadır. Bu üç sınıf arıtma yöntemi de kendi içlerinde alt sınıflara ayrılmış ve birçok arıtma yöntemi kullanım amacına göre ortaya çıkmıştır. Ancak genel olarak bu yöntemler tek başına kullanıldıklarında boya gideriminde yeterli olmayıp birkaçı birlikte kullanılarak boya giderimi sağlanmaktadır. Aşağıda çizelge 1.1’de bu yöntemlerden bazıları açıklanmıştır.

Çizelge 1.1. Tekstil atık sularından boya giderimi için kullanılan yöntemlerden bazıları

Fiziksel/Kimyasal metotlar	Avantajlar	Dezavantajlar
Fenton	Çoğu boya için etki göstermesi	Çökelme sonucu dipte çamur (tortu) oluşumu
Ozon	Ozon'un gaz halde uygulanması	Ozon'un kararsız olması (20 dakika)
Sodyum hipoklorit (NaOCl) Elektrokimyasal	Azo boyalarında Azo-bağının parçalanmasını sağlar Boyaların elektrik ile parçalanması ve tehlikeli ürün oluşturmaması	Parçalanma sonucu amin bileşiklerinin oluşumu Yüksek maliyet
Aktif karbon Kömür	Çoğu boya için kullanılabilmesi Aktif karbon gibi etkin adsorpsiyon göstermesi	Yüksek maliyet Yüzey alanının aktif karbona kıyasla düşük olması
Odun talaşı	Asidik özellikli boyalarda etkin boya giderimi	Adsorpsiyon için bekleme süresinin fazla olması
Silikajel	Bazik özellikli boyalarda etkin giderim	İstenmeyen reaksiyon ürünleri verebilmektedir
Membran filtrasyon	Tüm boyaların arıtılmasında etkin performans göstermesi	Yoğun çamur oluşturmaması

1.3.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon prosesi boyar maddelerin tekstil atık suyundan yüksek oranlarda gideriminin için kullanılan en yaygın ve basit bir yöntemdir. Yöntem ayrıca diğer proseslere kıyasla ekonomik olarak da avantajlıdır. Boyar maddenin türüne göre uygun adsorban seçimiyle yüksek boya giderimi sağlanabilmektedir. adsorpsiyon prosesini etkileyen altı temel faktör bulunmaktadır. Bunlar temel olarak; adsorban-boyar madde etkileşimi, adsorban yüzey alanı, sıcaklık, pH, adsorban tanecik boyutu ve temas süresi şeklindedir. Bu parametreler adsorpsiyon prosesini etkilemekte ve boya gideriminde dikkate alınması gerekmektedir.

1.3.1.1. Poliaminlerin (Polielektrolitler) Adsorban Olarak Kullanımı

Poliaminler katyonik esaslı polielektrolitlerdir. Genel olarak anyonik özellikteki tekstil boyalarının arıtılmasında poliaminler oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Poliaminler katyonik halde bulunup kuvaterner amonyum iyonu oluşturabilmektedirler.

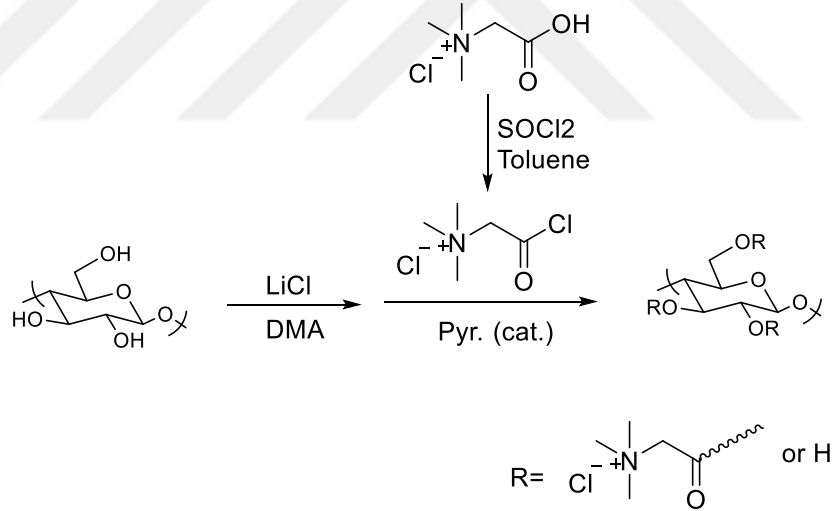
Nötrleşme ile katyonik polimerler anyonik boya moleküllerini destabilize eder ve boya bu şekilde sudan uzaklaştırılmış olur.(Dąbrowski, 2001) genel olarak viskoz sıvı özellikte olmaları ve suda yüksek çözünürlük göstermeleri sebebiyle kullanımları oldukça kolaydır. Düşük maliyetli olmaları ve farklı çözelti pH'larında da uygulanabilir olmaları sebebiyle diğer birçok adsorbana karşı avantajlı görünmektedir.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Katyonik Poliamin Esaslı Boya Çöktürücüleri

Sievanen ve arkadaşları, atık su arıtımı için çevre dostu flokülantlar olarak katyonik selüloz betainatları geliştirmişlerdir.(Sievanen ve ark., 2015) Selüloz betainatlar, selülozun dimetilasetamid/lityum klorür içerisinde klorobetainil klorür ile esterleştirilmesiyle sentezlenmiştir (Şekil 2.1). Bu selüloz türevleri çamurdan suyun ayrılması ve flokülasyon testlerinde iyi performans göstermiş olup, poliakrilamit ve poliamin gibi sentetik flokülantlarla kıyaslandığında benzer veya daha iyi performans göstermiştir. Daha yüksek süstitüsyon derecesine sahip (DS) selüloz betainatlar genellikle suyun ayrılması testlerinde daha iyi performans göstermiştir. Selüloz betainatların biyolojik olarak parçalanabilir ve yenilenebilir yapısı, onları atık su uygulamalarında geleneksel petrol esaslı sentetik kimyasallara karşı sürdürülebilir bir alternatif haline getirmektedir.

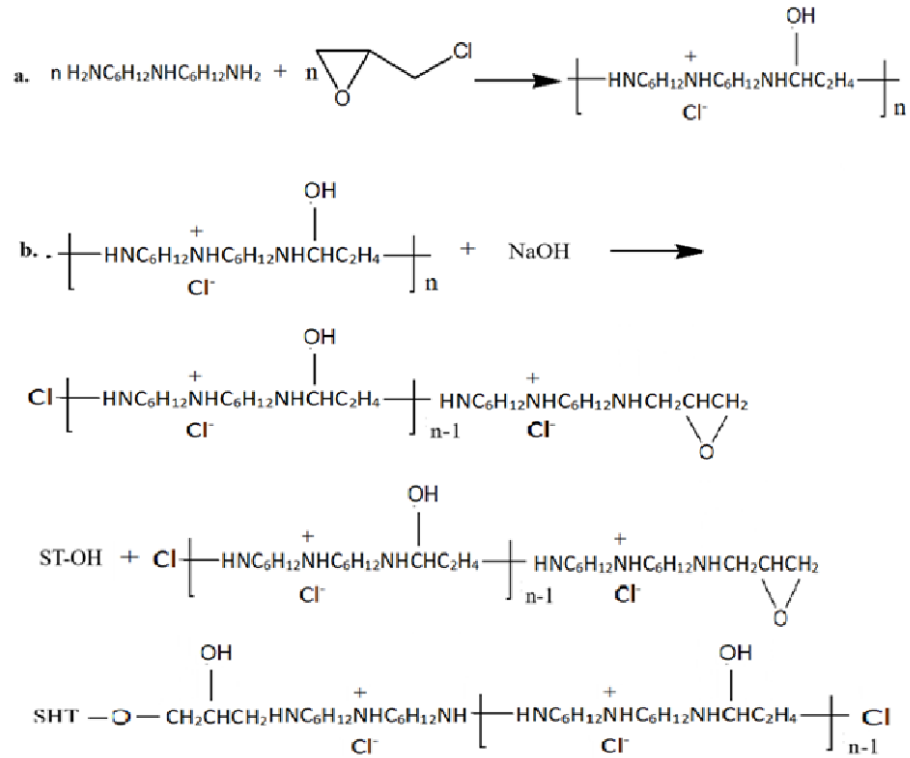


Şekil 2.1. Selüloz betainatların sentezi.

Yang ve arkadaşlarının 2014 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada, reaktif boya atık sularından boya giderimi için poliferrik klorür (PFC) ve poli(epiklorohidrin-dimetilamin) [P(ECH-DAM)]' den oluşan yeni bir kompozit flokülant'ı PFC-P(ECH-DAM) sentezlenmiş ve bu kompozit'in karakterizasyonu ve boya giderim uygulamasında kullanımını göstermişlerdir.(Yang ve ark., 2014) PFC-P(ECH-DAM), farklı Fe/P(ECH-DAM) oranları (kütlece) ve çapraz bağlayıcı türleri ile sentezlenmiştir.

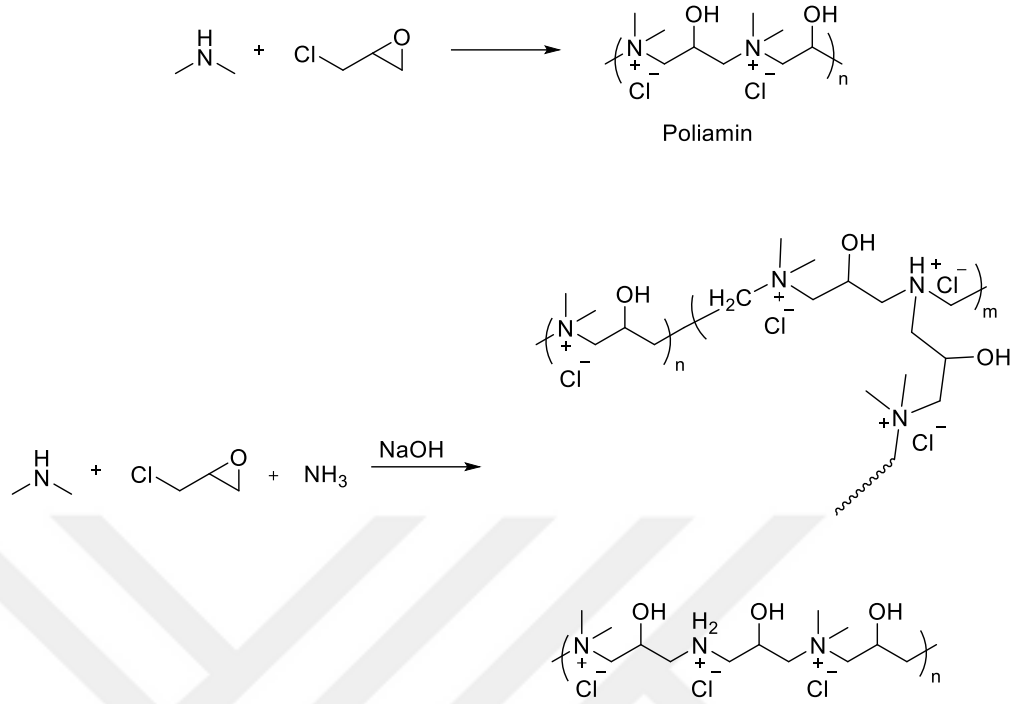
Morfolojik analiz sonucuna göre, yüksek dallanma oranı ve katman-katman şeklinde yapı oluşumunun flokülasyon performansını arttırdığı ortaya çıkmıştır. P(ECH-DAM) ilavesinin polimerize olmuş Fe türlerinin (Fec) oranını artırdığı ve zeta potansiyeli geliştirerek boya destabilizasyonunu desteklediği görülmüştür. PFC-P(ECH-DAM) kompoziti, PFC veya P(ECH-DAM)'ın yalnız kullanıldığı koşullara kıyasla daha yüksek boya giderimi performansı göstererek %97,5'e varan boya giderme gözlenmiştir. Flokülasyon yüzdesi Fe/P(ECH-DAM) eklenme oranı, çapraz bağlayıcı türü ve çözelti pH'ına göre farklılık göstermiştir. Optimum performans nötr pH ve daha yüksek oranda P(ECH-DAM) eklenen kompozitlerde gözlenmiştir. Sonuç olarak sentezlenen bu kompozit flokülant'ın, daha az çamur üretimi ve gelişmiş biyolojik parçalanabilirlik ile boya atık suyunun arıtılması için uygun maliyetli ve verimli bir çözüm sunduğu rapor edilmiştir.

Wei ve arkadaşlarının 2021 yılında yaptıkları çalışmada; doğal nişasta ve katyonik bir polimer kullanarak (poliamin modifiye nişasta (PSF)) biyolojik olarak bozunabilen flokülant sentezlenmiştir (Şekil 2.2).(Wei ve ark., 2021) Katyonik polimer, bis(hekzametilen)triamin ve epiklorohidrin kullanılarak sentezlenmiş ve polimer molekül ağırlığı 4000g/mol olarak bulunmuştur. PSF, nişasta ve poliamin'in eterleşme reaksiyonuyla elde edilmiş ve 0.18'lik nişasta süstitüsyon derecesinin (DS) flokülasyon performansını arttırmada son derece etkili olduğu açıklanmıştır. Flokülant, kaolin süspansiyonunda test edilmiş ve ticari katyonik poliakrilamit (CPAM) ve polialüminyum klorür (PAC) flokülantlarıyla performansı karşılaştırılmıştır. PSF üstün flokülasyon performansı, daha düşük bulanıklılık ve geniş pH aralığında (4-10) stabilite göstermiştir. Uygun maliyetli, çevre dostu ve endüstriyel üretim için uygun olan PSF, hammadde kolaylığı, toksik olmama ve biyolojik olarak bozunabilirlik gibi avantajlar sunmaktadır.



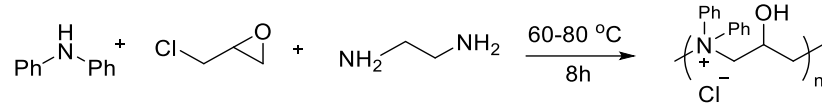
Şekil 2.2. Poliamin modifiye nişasta (PSF) türevlerinin sentezi.

Kumar ve arkadaşlarının 2025 yılında yaptıkları çalışmada, remazol red reaktif boyasının atık sudan uzaklaştırılması için üç tip poliamin polimerinin sentezi gerçekleştirilmiştir: düşük viskoziteli polimer (LVP), orta viskoziteli polimer (MVP) ve yüksek viskoziteli polimer (HVP). (Kumar ve ark., 2025) LVP, epiklorohidrin (ECH) ve dimetilamin (DMA) kullanılarak (mol oranı 1:1, ekleme süresi 2 saat ve reaksiyon sıcaklığı 40°C) sentezlenmiştir (Şekil 2.3). MVP ve HVP ise çapraz bağlama ajanı olarak amonyak kullanılarak ve daha yüksek viskoziteler elde etmek için farklı mol oranları ile farklı reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimerler, pH 3-10 aralığında düşük dozajlarda (50-60 mg/L) yüksek boya giderme verimliliği (>95) göstermiştir. %80-93 renk giderimi için daha yüksek dozajlar (400-600 mg/L) gerektiren polialüminyum klorür (PAC) ve alüminyum klorohidrat (ACH) gibi geleneksel koagülanlarla karşılaştırıldığında, sentezlenen poliamin polimerleri daha yüksek oranlarda renk giderimi sağlamış ve daha az çamur oluşturmuştur. Sentezlenen poliamin polimerlerin, özellikle LVP, düşük dozajlarda reaktif boya giderimi için oldukça etkili olduğu ve bu sayede geleneksel koagülanlara karşı uygun maliyetli ve çevre dostu bir alternatif oldukları öngörülmüştür.



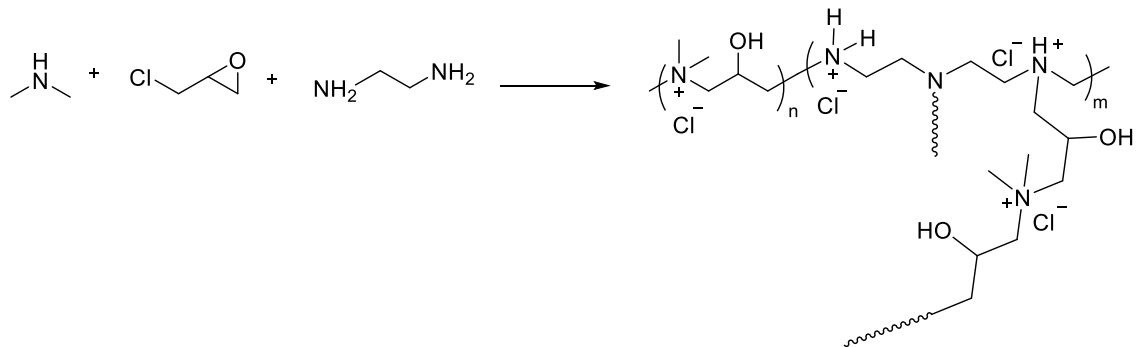
Şekil 2.3. Epiklorohidrin (ECH) ve dimetilamin (DMA) kullanılarak poliamin çöktürücülerinin sentezi.

Jabin ve arkadaşları 2023 yılında; şeker endüstrisinden kaynaklanan atık suların arıtılması için poliamin esaslı katyonik polielektrolitlerin sentezini araştırmışlardır.(Jabin ve ark., 2023) Şeker endüstrisi, yüksek seviyede bulanıklık, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), toplam askıda katı madde (AKM), yağ, gres ve değişken pH içeren ve önemli çevresel kirlilikler içeren atık sular üretmektedir. Yapılan çalışmada 1:1, 1,5:1, 2:1 ve 2,5:1 molar oranlarında epiklorohidrin ve difenilamin kullanılarak 4 farklı polielektrolit (PE-1, PE-2, PE-3, PE-4) sentezlenmiştir (Şekil 2.4). PE-2 (1,5:1 molar oran) en yüksek katyoniklik ve yük yoğunluğunu göstermiştir. PE-2 polimeri optimum dozajlarda %98,4 TSS, %94,5 KOİ ve %95,2 BOİ giderimi sağlamıştır. Yük yoğunluğunun, koagülasyon-flokülasyon sürecini etkileyen en önemli faktör olduğu belirtilmiştir. Polimer molekül ağırlığının kirlenici giderim verimliliği üzerinde minimum etkisi olmuştur. Arıtma prosesi önemli ölçüde su geri kazanımını (%90'a kadar) sağlamış ve atık sulardan istenmeyen renk ve kokuyu gidermiştir.



Şekil 2.4. Epiklorohidrin ve difenilamin kullanılarak sentezlenen polielektrolit yapısı.

Wang ve arkadaşları, reaktif brilliant kırmızı (RBR) ve dispers sarı (DY) boya ları içeren boyama atık sularının arıtılmasında epiklorohidrin-dimetilamin (EPI-DMA) poliaminlerinin flokülasyon performansını araştırmışlardır (Şekil 2.5).(Wang ve ark., 2009) EPI-DMA polimerlerinin, reaktif ve dispers boyaların giderilmesinde geniş pH aralığında (2-10) etkili olduğu gözlenmiştir. En yüksek molekül ağırlığına ve kationikliğe sahip polimer ($\eta = 3200 \text{ mPa s}$, $\tau = 5.36 \text{ mmol/g}$) RBR boyasının giderimi için en iyi performansı gösterirken, DY boyasının sudaki düşük çözünürlüğü nedeniyle giderimi daha kolay olmuştur. İyonik gücün (NaCl konsantrasyonu) DY boya giderimi üzerinde minimum etkisi olduğunu ancak düşük konsantrasyonlarda NaCl varlığının ($0-1500 \text{ mg L}^{-1}$) RBR boya giderimini olumsuz etkilediği gözlenmiştir. Polialüminyum klorür (PAC) ve EPI-DMA (PAC-EPI-DMA) kombinasyonunun tek başına EPI-DMA veya PAC kullanımından daha etkili olduğu ve eşdeğer boya giderme verimliliği elde etmek için daha düşük dozajlar gerektirdiği bulunmuştur. Daha yüksek molekül ağırlığına sahip EPI-DMA daha yoğun ve daha güçlü floklar üreterek daha iyi sedimentasyon performansı ve daha yüksek renk giderim verimliliği sağlamıştır.

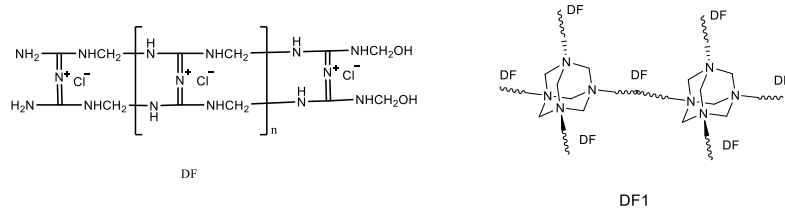


Şekil 2.5. Epiklorohidrin-dimetilamin (EPI-DMA) poliaminlerinin yapısı.

Yang ve arkadaşları 2013 yılında yaptıkları çalışmada, yeni bir kompozit flokülant olan poliferrik klorür-poli-epiklorohidrin-dimetilamin (PFC-ECH-DAM) kullanarak boya atıksu arıtımının flokülasyon kinetiğini ve özelliklerini

araştırmıştır.(Yang ve ark., 2013) Organik ECH-DAM ilavesinin, geleneksel PFC pıhtılaştırıcılara kıyasla flokülasyon boyutunu, büyüme hızını ve renk giderme verimliliğini önemli ölçüde artırdığı gözlenmiştir. Daha düşük OH/Fe mol oranlarının ve daha yüksek Fe/ECH-DAM kütle oranlarının flokülasyon özelliklerini geliştirdiği gözlenmiştir. Daha yüksek flokülant dozajları flokülasyon özelliklerini arttırmıştır. Nötr veya zayıf alkali pH koşulları (pH 7.5 civarında) daha dar boyut dağılımına sahip daha büyük, daha yoğun floklar oluşturmak için ideal olduğu raporlanmıştır. Kompozit flokülantın, özellikle reaktif kırmızı boya olmak üzere sentetik boya atık sularının arıtılmasında etkili olduğu ve geleneksel yöntemlere kıyasla gelişmiş koagülasyon verimliliği sunduğu gösterilmiştir.

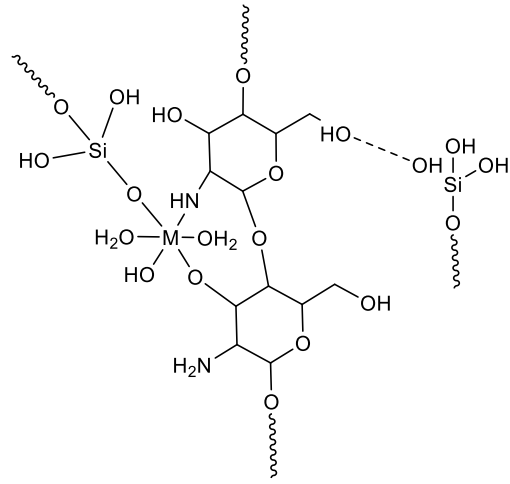
Modifiye edilmiş bir disiandyamid-formaldehit polimerik flokülant (DF1) kullanılarak simüle edilmiş tekstil atık suyundan renk giderimi Gao ve arkadaşları tarafından gösterilmiştir.(Gao ve ark., 2021) DF1 polimeri, DF ve üç boyutlu çapraz bağlayıcı olarak hekzametilentetramin kullanılarak sentezlenmiş ve flokülasyon performansı DF' ye kıyasla önemli ölçüde artırmıştır (Şekil 2.6). DF1, pH 4.0, 35 mg/L dozaj, 25°C çökelme sıcaklığı ve 20 saatlik çökelme süresi gibi optimum koşullar altında %98,8'lik maksimum renk giderme verimi göstermiştir. Üç boyutlu ağ yapısı, ağ oluşturma ve arıtma işlevlerini geliştirmiştir. DF1'in, özellikle asidik ve nötr koşullar altında tekstil atık suyunun renginin giderilmesinde oldukça etkili olduğu gözlenmiştir. DF1, ilk 4 saat içinde hızlı renk giderimi göstererek modifiye edilmemiş DF flokülantından daha iyi performans göstermiştir. DF1 dozajının artırılması boya giderimini arttırmış ve 35 mg/L dozaj en uygun miktar olmuştur. Boya gideriminde en uygun sıcaklık 25°C'de gözlenmiştir; daha yüksek sıcaklıklar moleküler dağılım nedeniyle verimi düşürmüştür. DF1 asidik koşullarda (pH 3-5) en iyi performansı göstermiş, alkali koşullarda ise verim düşmüştür. NaCl gibi tuzların varlığı renk giderimini biraz azaltmış olsa da DF1 tuzlu sularda dahi etkin boya giderimi göstermiştir.



Şekil 2.6. Disiyandiamit-formaldehit ve hekzametilentetraamin'in polimerleştirilmesiyle elde edilen polimerik çöktürücü (DF1).

Shi ve arkadaşlarının 2021 yılında yayınladıkları çalışmada; epiklorohidrin ve dietilamin kullanılarak DES0-0 flokülantı sentezmişler, ardından DES0-1, DES0-2 ve DES0-3 flokülantlarını sentezlemek için etilendiamin, dietilentriamin ve trietilentetramin çapraz bağlayıcıları kullanmışlardır.(Shi ve ark., 2021) Sentezlenen polimer flokülantların sondaj suyu atıklarının arıtılmasında gösterdikleri performans incelenmiştir. Bu polimerlerin flokülasyon performansı, flokülasyondan sonra süpernatant hacmi, geçirgenlik ve partikül boyutu ölçülerek değerlendirilmiştir. 1,5:1 epiklorohidrin:dietilamin mol oranının en yüksek viskozite ve molekül ağırlığına sahip polimer verdiği ve flokülasyonu artırdığı gözlenmiştir. Trietilentetramin kullanılarak sentezlenen poliamin (DES0-3), yüksek molekül ağırlığı ve katyonikliği nedeniyle en iyi flokülasyon performansını göstermiştir. Yüksek katyoniklik ve flokülasyon elde etmek için %3 çapraz bağlayıcı kullanımının optimum miktar olduğu gösterilmiştir. PAM ile birlikte DES0-3 alkali koşullar altında (pH 11.0) en iyi performansı gösterirken, DES0-1 ve DES0-2 nötr pH'da (6.0) daha etkili olmuştur. DES0-3'ün katyonları ayrıştırma ve elektrostatik çekimi artırma kabiliyeti nedeniyle özellikle güçlü alkali ortamlarda sondaj suyu arıtımı için en etkili flokülant olduğuna karar verilmiştir.

Kitosan ve poli-ferrik seryum silikattan (PFCS) yapılan yeni tür inorganik-organik kompozit flokülant CTS-PFCS, Liu ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. (Liu ve ark., 2019) CTS-PFCS, kitosan ile PFCS'nin koordinasyon ve hidrojen bağı etkileşimleri yoluyla birleştirilmesiyle sentezlenmiştir (Şekil 2.7). Elde edilen flokülant'ın çubuk benzeri dallara sahip üç boyutlu bir zincir-ağ yapısı oluşturduğu rapor edilmiştir. CTS-PFCS, direct red boya atık suyunu arıtırken PFCS'ye kıyasla üstün renk giderme performansı ve kararlılık göstermiştir. Geniş bir pH aralığında (4.0-11.0) etkilidir ve zaman içinde jelleşmeye karşı daha iyi direnç göstermiştir. CTS-PFCS ayrıca, PFCS'ye kıyasla arıtılmış atık suya önemli ölçüde daha az Fe ve Ce iyonu salarak daha iyi çevresel uyumluluk göstermiştir.



Şekil 2.7. Kitosan ve poli-ferrik seryum silikat'tan (PFCS) elde edilen kompozit yapısı.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Epiklorohidrin (Sigma Aldrich, katalog no# 45340), dimetilamin (Sigma Aldrich, katalog no# 426458-1L), trietilamin (Merck, katalog no# M808352.1000), Guanidin hidroklorür (Sigma Aldrich, katalog no# 50950-1KG), etanolamin (Merck, katalog no# M800849.1000) ve üre (Sigma Aldrich, katalog no# 8187101000) kimyasalları ilgili firmalardan satın alınmış ve ekstra saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. Ticari boyalar (strazol orange ged, strazol yellow 4GL ve strazol blue GRSP %160) Kara holding'den (Gaziantep) temin edilmiştir.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Boya çözeltileri ve boya giderimi sonrası yapılacak absorban ölçümleri HITACHI U-1900 UV-Spectrophotometer cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Polimerlerin FT-IR karakterizasyonları için Shimadzu IRAffinity-1S model FT-IR spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ^1H ve ^{13}C NMR analizleri Agilent Premium compact (600 MHz) cihazlarla D_2O çözücüsü içerisinde gerçekleştirilmiştir. Analizler için tüm polimer numuneleri etüvde kurutulmuş ve FT-IR ile NMR analizleri kurutulan polimer numuneleriyle gerçekleştirilmiştir. TGA analizleri Perkin Elmer Diamond termal analiz cihazı kullanılarak azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Analizler için yaklaşık 5-10 mg numune alınıp ve oda sıcaklığından 500 °C sıcaklık aralığında dakikada 10 °C sıcaklık artış hızı ile bozunma sıcaklıkları tespit edilmiştir. TGA analizleri için de tüm polimer numuneleri etüv de kurutulmuş ve analizler kurutulan polimer numuneleriyle gerçekleştirilmiştir.

3.1.3. Kullanılan Boyalar ve Bu Boyaların Maksimum Absorbans Verdiği Dalga Boyu Değerleri

Tez süresince 3 farklı reaktif boya kullanılmış olup (strazol orange ged, strazol yellow 4GL ve strazol blue GRSP %160) bu boyalardan yine 5 farklı konsantrasyonda (50 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L, 500 mg/L ve 1000 mg/L) çözeltiler hazırlanarak bu boya çözeltilerinin boya giderimi deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu boya çözeltilerinin spektrofotometredeki maksimum absorbansı verdikleri dalga boyları da şu şekildedir:

Strazol orange ged (200 mg/L) 450 nm’de 3.230 absorbans vermektedir.

Strazol yellow 4GL (200 mg/L) 430 nm’de 2.890 absorbans vermektedir.

Strazol blue GRSP %160 (200 mg/L) 590 nm’de 1.947 absorbans vermektedir.

3.1.4. Boya Giderimi Deneylerinin Gerçekleştirilmesi

Hazırlanan boya çözeltileri içerisine sentezlenmiş olan poliamin polimerlerinden belirli miktarlarda eklenerek yaklaşık 1 dakika süreyle vorteks edilir. Daha sonra elde edilen karışım belirlenen sürede bekletilerek topaklanmanın oluşumu ve çökeltme sağlanır. Topaklanma gerçekleşince elde edilen boya çözeltisi santrifüj edilerek süpernatant kısım alınır ve spektrofotometre ile absorbans ölçümlerine geçilir. Poliamin çöktürücülerle gerçekleştirilen denemelerde boya çözeltilerinin spektrofotometrede gerçekleştirilen absorbans ölçümleri sonrasında aşağıda verilen denkleme göre her bir boya çözeltisi için boya giderimi yüzdeleri hesaplanmıştır. Abs_0 = boya absorbansını, Abs_t süpernatant kısmının absorbansını göstermektedir.

$$\% \text{ boya giderimi} = \left[\frac{(Abs_0 - Abs_t)}{Abs_0} \right] \times 100 \quad (3.1)$$

Boya giderimi denemelerinde;

i) çözelti pH’sının boya giderimine etkisi: 200 mg/L boya konsantrasyonunda hazırlanan çözeltiler, HCl (hidroklorik asit) ve NaOH (sodyum hidroksit) eklenerek istenen pH’larda çözeltileri hazırlanarak bu çözeltilerle gerçekleştirilen boya gideriminin incelenmesi,

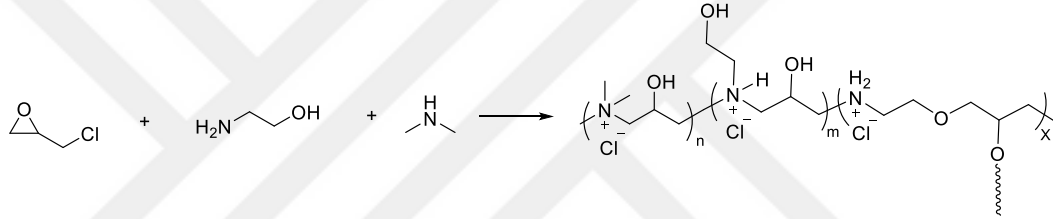
ii) eklenen poliamin miktarı: 200 mg/L boya konsantrasyonunda kullanılması gereken optimum polimer miktarını göstermek,

iii) boya konsantrasyonunun etkisi: belirli bir polimer konsantrasyonu ile gerçekleştirilen çökelmelerde optimum boya konsantrasyonun hesaplanması,

iv) bekleme süresi: 200 mg/L boya konsantrasyonunda optimum polimer miktarı eklenmesi neticesinde çökelmenin gerçekleşmesi için gereken süreyi göstermek gibi parametreler incelenmiştir.

3.2. Yöntem

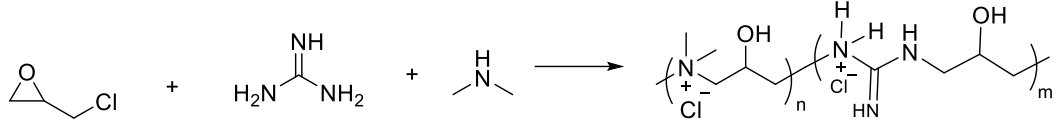
3.2.1. Dimetilamin, Epiklorohidrin ve Etanolamin ile Polikondenzasyon



Şekil 3.1. Epiklorohidrin, dimetilamin ve etanolamin ile gerçekleştirilen polimerleşme

5,0 mmol epiklorohidrin (ECH) üzerine buz banyosunda 0,8 mmol etanolamin damla damla eklenir ve yarım saat karıştırılır. Daha sonra 1,5 mmol dimetilamin karışıma damla damla eklenerek yarım saat daha buz banyosu altında karıştırılır. Daha sonra buz banyosunda çıkarılan karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırılıp, geri soğutucu altında sıcaklık 90 °C' ye getirilir ve 24 saat refluks edilir.(Yue ve ark., 2008) Elde edilen polimer direkt olarak boya giderim deneylerinde kullanılmıştır.

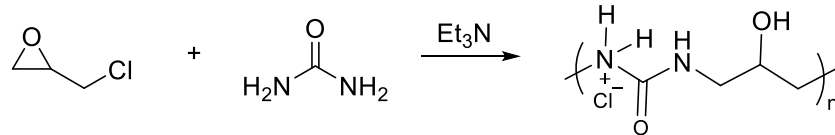
3.2.2. Dimetilamin, Epiklorohidrin ve Guanidin Hidroklorür ile Polikondenzasyon



Şekil 3.2. Epiklorohidrin, dimetilamin ve guanidin hidroklorür ile gerçekleştirilen polimerleşme

5,0 mmol ECH üzerine buz banyosunda 5,0 mmol guanidin hidroklorür eklenir. Yarım saat karıştırıldıktan sonra 5,0 mmol trietilamin karışıma damla damla eklenerek yarım saat daha buz banyosu altında karıştırılır. Sonra 1,0 mmol dimetilamin karışıma damla damla eklenerek yarım saat daha buz banyosu altında karıştırılır. Daha sonra buz banyosundan çıkarılan karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırılıp, geri soğutucu altında sıcaklık 90 °C' ye getirilir ve 24 saat refluks edilir. (Yue ve ark., 2008) Elde edilen polimer direkt olarak boya giderim deneylerinde kullanılmıştır.

3.2.3. Epiklorohidrin ve Üre ile Polikondenzasyon



Şekil 3.3. Epiklorohidrin ve üre ile gerçekleştirilen polimerleşme

5,0 mmol ECH üzerine 4,0 mmol üre eklenir ve buz banyosunda yarım saat karıştırılır. Daha sonra 5,0 mmol trietilamin karışıma damla damla eklenerek yarım saat daha buz banyosu altında karıştırılır. Daha sonra buz banyosundan çıkarılan karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırılıp, geri soğutucu altında sıcaklık 90 °C' ye getirilir ve 24 saat refluks edilir.(Yue ve ark., 2008) Elde edilen polimer direkt olarak boya giderim deneylerinde kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. ECH, EA ve DMA ile Gerçekleştirilen Polimerleşme ve Elde Edilen Poliamin'in Boya Giderim Sonuçları

Boya gideriminde kullanılması planlanan polielektrolitlerin (poliamin polimerlerinin) sentezi için ilk olarak epiklorohidrin (ECH), etanolamin (EA) ve dimetilamin'in (DMA) polikondenzasyonu incelenmiş olup, bu amaçla Çizelge 4.1'de görülen üç adet polimer sentezlenmiştir. Önceki çalışmalarımızdan elde ettiğimiz optimum komonomer oranları kullanılarak polikondenzasyonlar gerçekleştirilmeye çalışılmış olup, bu nedenle ECH (5.0 mmol) ve EA (1.0 mmol) oranları polimerleşmelerde sabit tutularak sadece DMA'nın polimerleşme içerisindeki oranı değiştirilerek en yüksek boya giderimi sağlayan poliamin sentezlenmeye çalışılmıştır. Çizelge 4.1'den görüleceği üzere elde edilen üç polimer de viskoz özellikte olup 2 numaralı deneyden elde edilen poliamin hem daha viskoz özellik göstermiş hem de her üç boya içinde oldukça yüksek oranlarda boya giderim verimi göstermiştir. Ticari boya çöktürücüleri viskoz sıvı özellikte olduklarından, her üç deneyde de viskoz sıvı polimerlerin elde edilmesi bu açıdan önemlidir. 3 numaralı deneyden elde edilen polimer için sadece strazol blue boyasında gösterdiği boya giderimi gösterilmiş olup, bu polimerin boya giderim verimi oldukça düşük olduğundan diğer boyalardaki denemeleri gösterilmemiştir. 0,5 g/L konsantrasyonda eklenen 2 numaralı polimer ile strazol blue boyasında %93,1, strazol orange boyasında %86,2 ve strazol yellow boyasında ise %90,2 oranlarında giderme sağlanmıştır. Çizelge 4.1'den anlaşıldığı üzere 2 numaralı polimerin en yüksek boya giderimini sağladığı görüldüğünden temsili olarak bu polimerin yapı karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

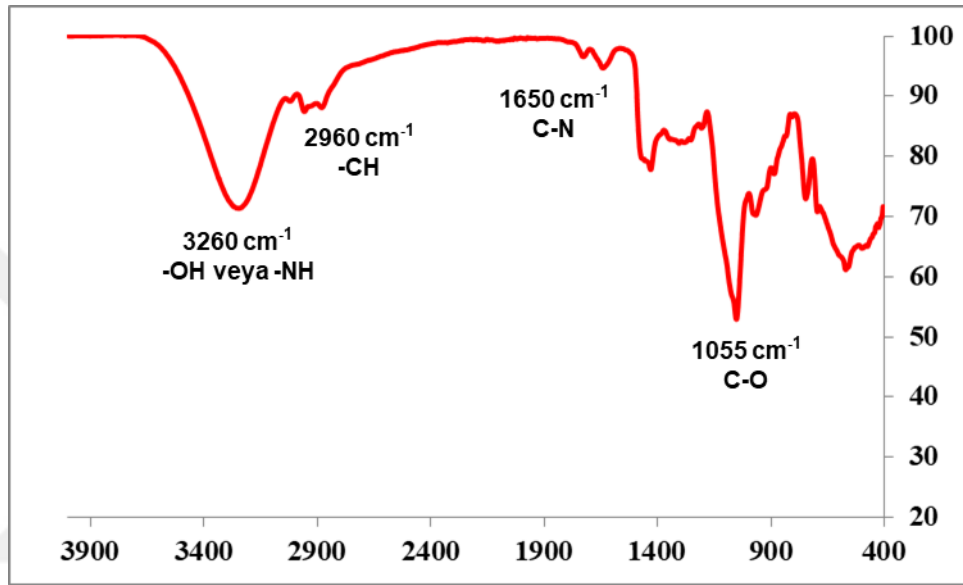
4.1.1. ECH, EA ve DMA'dan Elde Edilen Poliamin'in Karakterizasyonu

2 numaralı polimer'in yapı karakterizasyonu için temel olarak FT-IR ve NMR analizleri gerçekleştirilmiş olup, ayrıca polimerin termal kararlılığı da TGA-DTA analiziyle gösterilmiştir. Bu analizler için 2 numaralı polimer kuruluğa kadar etüv içerisinde bekletilmiş ve ilgili analizler polimer 2'nin içinde su olmadan gerçekleştirilmiştir. Polimer 2'nin FT-IR spektrumu Şekil 4.1' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. ECH, EA ve DMA'dan elde edilen poliamin kullanılarak gerçekleştirilen renk giderimi deneyleri

Deney no	DMA (mmol)	ECH (mmol)	EA (mmol)	Poliamin	Strazol Blue		Strazol Orange		Strazol Yellow	
					Poliamin (g/L)	%Renk giderme	Poliamin (g/L)	%Renk giderme	Poliamin (g/L)	%Renk giderme
1	2,50	5,0	1,0	Açık sarı viskoz	0,1	33,7	0,1	31,5	0,1	41,2
					0,5	90,3	0,5	84,0	0,5	81,5
					1,0	97,5	1,0	89,6	1,0	86,4
					1,5	97,8	1,5	90,8	1,5	89,0
					2,0	98,0	2,0	90,4	2,0	90,1
2	1,25	5,0	1,0	Sarı viskoz	0,1	39,5	0,1	37,6	0,1	46,3
					0,5	93,1	0,5	86,2	0,5	90,2
					1,0	97,0	1,0	85,9	1,0	91,2
					1,5	98,2	1,5	87,0	1,5	91,6
					2,0	98,1	2,0	86,7	2,0	91,5
3	0,60	5,0	1,0	Sarı hafif viskoz	0,5	45,5				
					1,0	78,2				
					1,5	88,0				
					2,0	85,6				

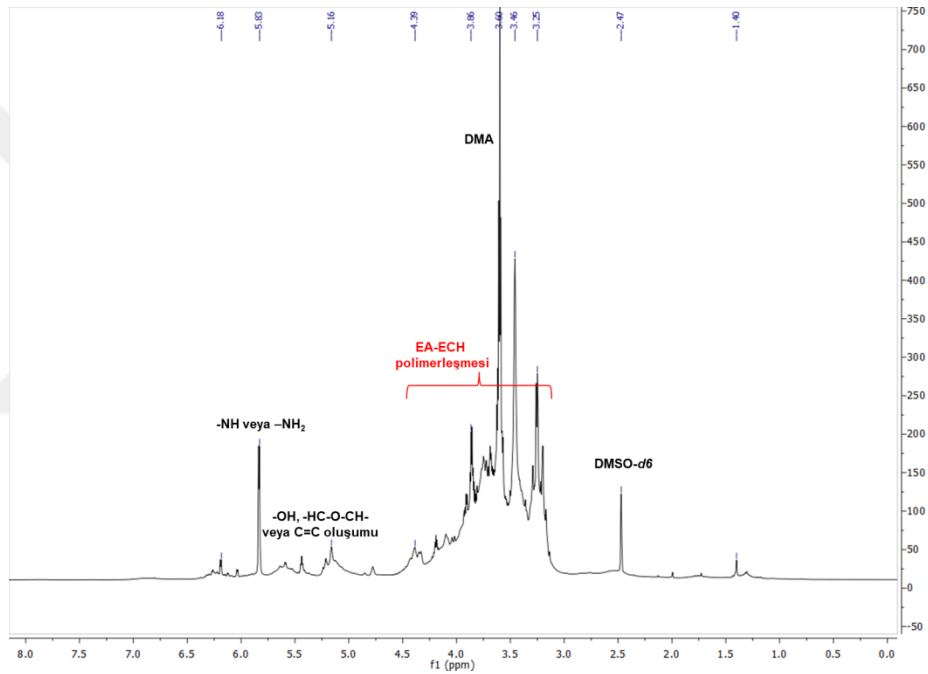
Polimer tekrarlanan birimleri içerisinde olması beklenen hidroksil (-OH) ve amin (-NH veya -NH₂) gruplarının varlığı 3200-3300 cm⁻¹ civarında esneme titreşimi olarak yayvan pik şeklinde gözlemlenmiştir. Yapı içerisindeki alifatik C-H titreşimleri 2900 cm⁻¹'de görülmektedir. 1600-1700 cm⁻¹ civarında gözlemlenen piklerin simetrik amin N-H grubu esneme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. Yapıda oluşan eter grubuna ait C-O esneme titreşimleri ise 1100 cm⁻¹ civarında gözlenmiştir.



Şekil 4.1. Polimer 2'nin FT-IR spektrumu (Çizelge 4.1, deney no 2).

2 numaralı polimerin yapısı ayrıca NMR spektroskopisi ile de analiz edilmiştir. Şekil 4.2'de 2 numaralı polimerin ¹H NMR spektrumu görülmektedir. Şekil 4.3'de gösterilen olası polimerleşme mekanizmasında belirtildiği üzere elde edilen polimer zincirleri dallanmış yapıya sahiptir. Bu sebeple polimer tekrarlanan birimlerinin yapılarının aydınlatılmasının ¹H NMR spektrumuyla oldukça zor olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte polimerleşmede kullanılan monomer birimlerinin varlığı ¹H NMR spektrumu yardımıyla ayırt edilebilmektedir. Bu durumda bize polimerleşmenin gerçekleştiğine dair olumlu yorum yapabilme imkânı vermektedir. 2 numaralı polimerin NMR spektrumu DMSO-d₆ içerisinde alınmıştır. Şekil 4.2 incelendiğinde 2.5 ppm civarında gözlemlenen pik DMSO-d₆'e aittir. Spektrumda genel olarak 3.0-4.5 ppm arasında oldukça karmaşık pikler gözlenmekte ve bu durumun dallanmadan kaynaklı olduğu düşünülmektedir. EA ve ECH'in reaksiyonu neticesinde gerçekleşen tekrarlanan

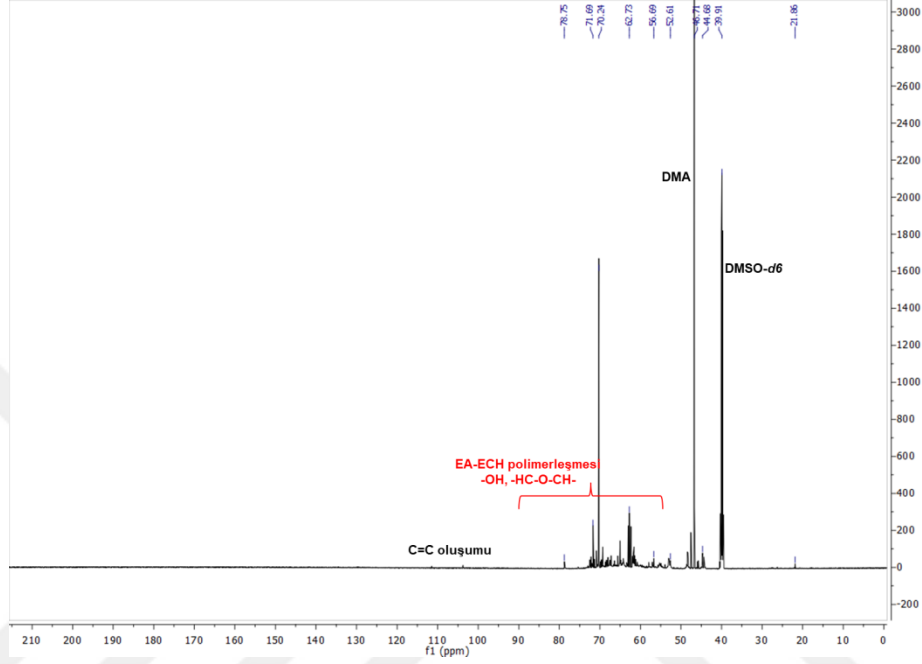
birimler spektrumun bu bölgesinde pik vermektedir. Ayrıca polimerleşmeye katılan DMA varlığının da 3.6 ppm civarında gözlemlenen keskin pik olduğu düşünülmektedir. 5.8 ppm de gözlenen pikin amin (NH veya NH₂) grubunun varlığını gösterdiği, yine 5.0-6.5 ppm civarında gözlemlenen piklerin ise yapıda olması muhtemel alkol (–OH) ve eter (C-O-C) gruplarından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Spektrumda 5.0-6.5 ppm aralığında gözlenen piklerin ayrıca olası bir çift bağ oluşumundan kaynaklı olduğu da düşünülmekte olup, polimerleşme esnasında -Cl ve -OH grubu gibi grupların eliminasyonu alken birimlerinin oluşabileceği ve bu grupların da proton piklerinin bahsedilen bölgede gözlemlenebileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.2. Polimer 2'nin ¹H NMR spektrumu (Çizelge 4.1, deney no 2).

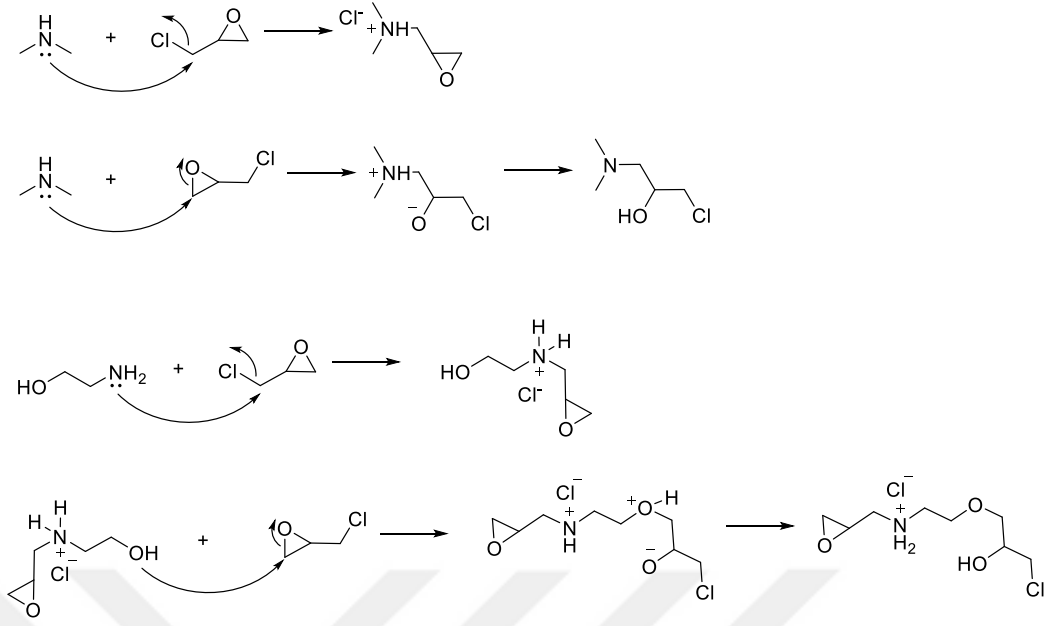
2 numaralı polimerin ¹³C NMR spektrumu da, ¹H NMR spektrumunda olduğu gibi dallanmış yapıların çokluğu neticesinde yapı karakterizasyonunu mümkün kılmamıştır (Şekil 4.3). Tekrarlanan birimlerin içerisindeki monomerlerin varlığı bu sebeple kolay ayırt edilememektedir. Spektrumda gözlenen 39 ppm'deki pikin DMSO-d₆'e ait olduğu, 45 ppm civarındaki ¹³C pikinin ise DMA monomerinin varlığını gösterdiği düşünülmektedir. Spektrumda 60-70 ppm aralığında gözlemlenen piklerin de yapıda oluşması muhtemel alkol ve eter fonksiyonel gruplarının varlığını gösterdiği düşünülmektedir. ¹H NMR spektrumunda açıklandığı üzere yapıda alken tekrarlanan

birimlerinin oluşmasının da muhtemel olduğu ^{13}C NMR spektrumunda görülmektedir. Şekil 4.3 dikkatlice incelendiğinde 100-110 ppm civarında küçük ^{13}C pikleri görülmektedir. Bu piklerin varlığı polimer zincirinde olası alken $\text{C}=\text{C}$ bağlarının oluştuğunu doğrulamaktadır.



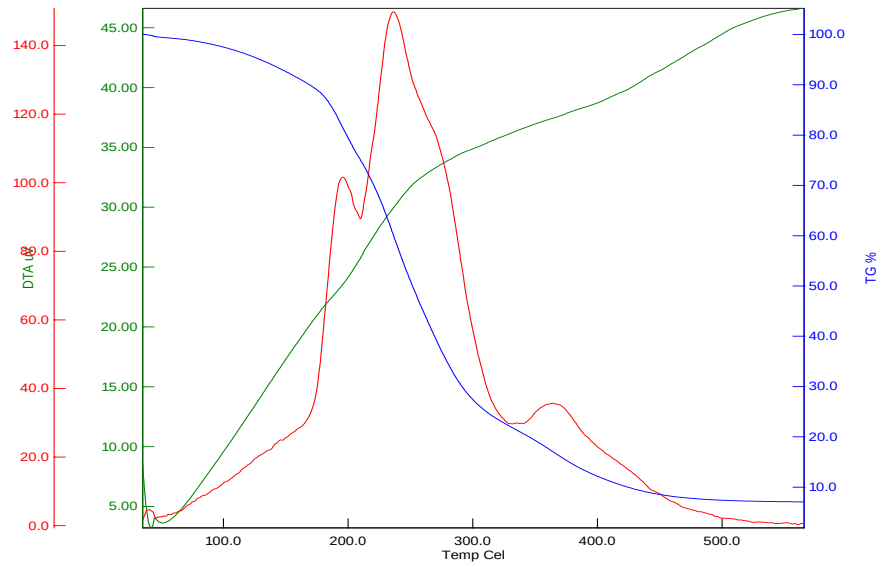
Şekil 4.3. Polimer 2'nin ^{13}C NMR spektrumu (Çizelge 4.1, deney no 2).

Şekil 4.4'te ECH, DMA ve EA ile gerçekleştirilen polikondenzasyon neticesinde oluşması muhtemel 4 farklı reaksiyon türü gösterilmektedir. Düşünülen mekanizmaya göre DMA ve EA monomerlerinin amin grupları ECH'in epoksit halkasındaki metilen (CH_2) konumuna atak yaparak halkanın açılmasını sağlayabilmektedir. Epoksit halkasının açılması neticesinde alkol fonksiyonel grubunun oluşumu veya atak neticesinde oluşan alkoksit (RO^-) ara ürününün başka bir ECH monomerine nükleofilik atağı neticesinde eter fonksiyonel grubu oluşabilmektedir. Benzer şekilde amin monomerleri ayrıca ECH'deki Cl 'un bağlı olduğu metilen (CH_2) karbonuna nükleofilik atak gerçekleştirmekte ve klor ayrılarak yeni tür sekonder amin birimi oluşmaktadır. Netice itibariyle Şekil 4.4'te gözlendiği gibi gösterilen bu 4 farklı reaksiyon neticesinde oldukça farklı polimer tekrarlanan birimleri oluşabilmekte ve polimerin dallanmış yapıda olduğu anlaşılabilmektedir.



Şekil 4.4. Epiklorohidrin (ECH), etanolamin (EA) ve dimetilamin'in (DMA) reaksiyonu ile elde edilen katyonik poliamin'in olası tekrarlanan birimlerinin oluşum mekanizması.

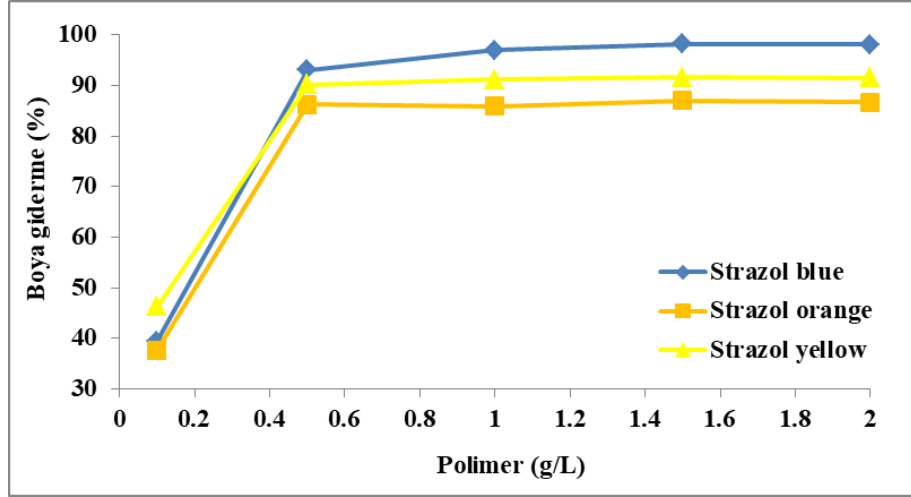
2 numaralı polimerin termal kararlılığını belirlemek amacıyla TGA-DTA analizi de gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.5). Analiz azot atmosferinde gerçekleştirilmiş olup polimerin oda sıcaklığı ile 600 °C sıcaklık aralığında gösterdiği bozunma davranışı incelenmiştir. TGA analiz sonucuna göre (mavi termogram) polimerin yaklaşık %80' lik kısmı 180-450 °C sıcaklık aralığında bozunmaya uğramıştır. 600 °C'de yaklaşık olarak %5'lik kalıntı gözlenmiştir. DTG analiz sonucuna göre ise (kırmızı termogram) polimerin 3 aşamalı olarak bozunduğu, 180-210 °C arasının 1nci bölge, 210-330 °C aralığının 2nci bölge ve 340-600 °C aralığının ise 3ncü bozunma bölgesi olduğu görülmektedir. Gözlemlenen bu bozunmalar neticesinde polimer yapısından sıcaklıkla CO₂, H₂O ve azot oksit gazlarının ayrıldığı düşünülmektedir. 2 numaralı polimerin DTA termogramında ise belirgin bir termal geçiş gözlenmemiş olup, polimerin aşırı dallanmadan dolayı termoset özellik göstermesi sebebiyle uygulanan analiz sıcaklığı bölgesinde oda sıcaklığı-600 °C, herhangi bir erime ve camsı geçiş sıcaklığı gözlenmemiştir.



Şekil 4.5. Polimer 2'nin TGA-DTA termogramı (Çizelge 4.1, deney no 2).

4.1.2. ECH, EA ve DMA'dan Elde Edilen Poliamin ile Gerçekleştirilen Boya Giderim Sonuçları

Boya çöktürme denemelerinde her üç boya çözeltisi için de kullanılan polimer konsantrasyonunun, boya konsantrasyonunun, pıhtılaşma/çökme süresinin ve çözelti pH'sının boya giderimine etkisi incelenmiştir. Bu denemelerin tamamı 2 numaralı polimer kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak sabit boya konsantrasyonunda (200 mg/L), kullanılması gereken polimer miktarı optimize edilmiş ve bu değerler ile Şekil 4.6'da görülen grafik elde edilmiştir. Şekil 4.6 dikkatlice incelendiğinde 0,5 g/L polimer konsantrasyonunun her üç boya çözeltisi için de en yüksek oranlarda boya çökmesini sağladığı görülmektedir. Daha yüksek konsantrasyonda polimer kullanılması strazol orange ve strazol yellow boyalarının gideriminde herhangi bir artış göstermezken, strazol blue boyasında 1,0 g/L konsantrasyonda polimer kullanılması yaklaşık %4'lük bir artış göstermiştir. Ancak maliyet ve diğer boya çözeltilerindeki etki de göz önüne alındığında optimum polimer miktarının her üç boya çözeltisi içinde 0,5 g/L olması gerektiğine karar verilmiştir.



Şekil 4.6. Polimer 2 ile gerçekleştirilen boya giderme sonuçları (boya konsantrasyonları 200 mg/L olarak incelenmiştir).

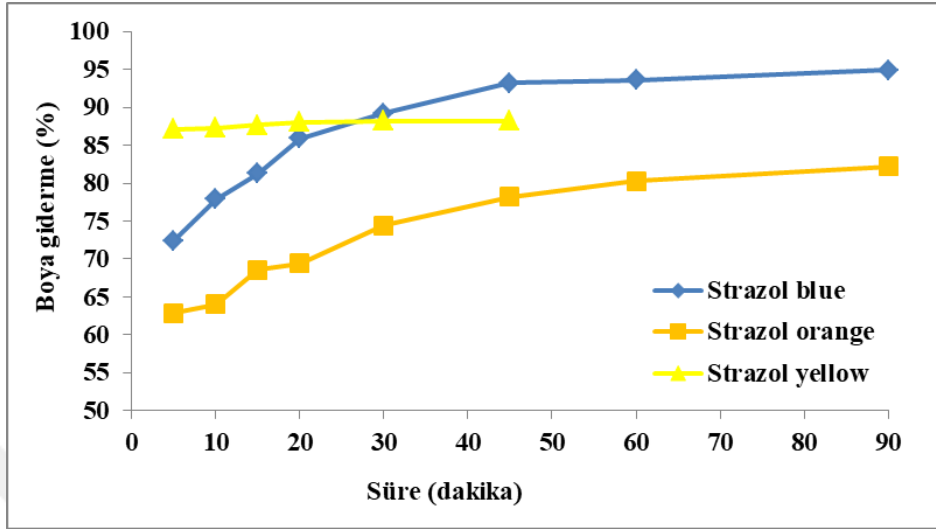
Şekil 4.6’da gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen boya çözeltileri Şekil 4.7’de resim olarak gösterilmektedir. Şekil 4.7 dikkatlice incelendiğinde 0,5 g/L konsantrasyonda 2 numaralı polimerin kullanılmasının üç boya için de en yüksek boya giderimini sağladığı görülmektedir.



Şekil 4.7. Farklı konsantrasyonlardaki polimer 2 ile gerçekleştirilen boya giderme sonuçları (boya konsantrasyonları 200 mg/L olarak incelenmiştir).

2 numaralı polimer kullanılarak gerçekleştirilen boya çöktürmesi denemelerinde bir diğer optimizasyon parametresi ise boyanın pıhtılaşp çökelme süresidir. Polimer 2 kullanılarak gerçekleştirilen süre optimizasyonu denemeleri Şekil 4.8’de grafik olarak gösterilmiştir. Şekil 4.8’e göre strazol yellow boyası için 5 dakikalık sürenin pıhtılaşma ve çökelme için yeterli olduğu, ancak diğer 2 boya için ise daha uzun sürelerde

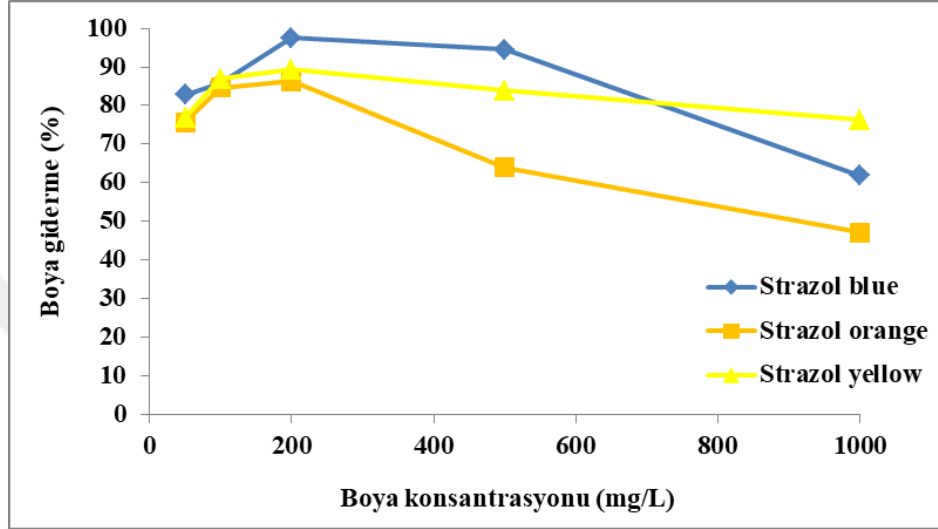
beklenilmesi gerektiği görülmektedir. Strazol blue boyasında optimum sürenin 45 dakika olarak gerçekleştiği, strazol orange boyasında ise yaklaşık 60 dakikalık bekleme süresinin pıhtılaşma ve çökelme için gerekli olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.8. Polimer 2 ile gerçekleştirilen boya giderimlerinde süre optimizasyon grafiği (boya konsantrasyonları 200 mg/L ve polimer konsantrasyonu ise 0,5 g/L olarak incelenmiştir).

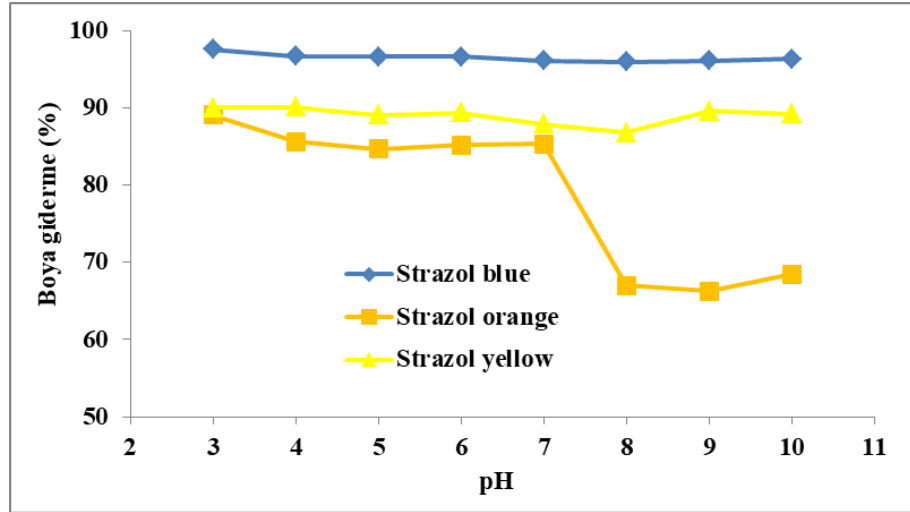
Polimer 2 ile gerçekleştirilen boya konsantrasyonu optimizasyon grafiği Şekil 4.9’da gösterilmektedir. Bu grafikte gerçekleştirilen denemelerde farklı konsantrasyonlardaki boya çözeltileri hazırlanmış ve bu boya çözeltilerinin sabit polimer 2 konsantrasyonunda (0,5 g/L) gösterdikleri çökelme verimleri incelenmiştir. 5 farklı boya konsantrasyonunda (50, 100, 200, 500 ve 1000 mg/L) gerçekleştirilen denemeler sonucunda en yüksek verimde boya gideriminin strazol orange ve strazol yellow boya konsantrasyonlarında yaklaşık olarak aynı oranlarda gerçekleştiği, strazol blue boyası için ise 200 mg/L strazol blue konsantrasyonunda en yüksek oranda boya gideriminin sağlandığı görülmüştür. Şekil 4.9’daki grafik incelendiğinde artan boya konsantrasyonuyla boya giderim yüzdelerinde önemli düşüşler görülmektedir. Sabit polimer 2 konsantrasyonunda yüksek miktarda boya eklenmesiyle adsorpsiyon kapasitesi aşıp daha düşük boya giderimi sağlanmaktadır. Bununla birlikte daha düşük boya konsantrasyonunda da boya giderim yüzdeleri optimum boya konsantrasyonunun gösterdiğinden daha düşük çıkmaktadır. Mesela 50 mg/L strazol blue boya konsantrasyonunda %80 civarı boya giderimi

sağlanırken, bu oran 200 mg/L konsantrasyonda %100'lere yakın çıkmaktadır. Bu durumun sebebinin ise her ne kadar 50 mg/L konsantrasyondaki boyanın tamamı polimere adsorbe olsa dahi pıhtılaşmanın ve çökelmenin gerçekleşmesi için yeterli boya moleküllerinin çözeltide bulunmadığından, polimer üzerine adsorbe olan boyanın halen çözelti fazında gözlendiği ve bu nedenle boya giderimlerinin daha düşük çıktığı düşünülmektedir.



Şekil 4.9. Polimer 2 ile gerçekleştirilen boya konsantrasyonu optimizasyon grafiği (polimer 2 konsantrasyonu 0,5 g/L olarak sabit tutulmuştur).

2 numaralı polimer ile gerçekleştirilen boya giderimlerinde son olarak farklı çözelti pH'larındaki boya giderim yüzdeleri incelenmiştir. Şekil 4.10'da çözelti pH'ına bağlı olarak değişen boya giderim yüzdeleri görülmektedir. Bu deneylerde boya konsantrasyonları 200 mg/L olarak, polimer 2 konsantrasyonu ise 0,5 g/L olarak sabit tutulmuştur. Boya çözeltilerinin içerisine HCl (hidroklorik asit) veya NaOH (sodyum hidroksit) eklenerek istenen pH'larda çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltilere 0,5 g/L konsantrasyonunda polimer 2 eklenerek boya giderim yüzdeleri grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.10'daki grafik incelendiğinde strazol blue ve strazol yellow boyalarının polimer 2 ile çöktürülmesinde pH değişiminin çok fazla etki göstermediği, ancak strazol orange boyasının pH 7.0'den daha yüksek pH'larda yani bazik bölgede oldukça düşük boya giderimi verdiği gözlenmiştir. Bu boya için asidik ortamdaki %90'lara varan boya giderimi bazik koşullarda %65'lere kadar gerilemektedir.



Şekil 4.10. Polimer 2 ile gerçekleştirilen çözelti pH değişimine bağlı boya giderim grafiği.

4.2. ECH, GH ve DMA ile Gerçekleştirilen Polimerleşme ve Elde Edilen Poliamin'in Boya Giderim Sonuçları

ECH, EA ve DMA'dan elde edilen poliamin çöktürücüsünün benzeri bir polimer EA yerine guanidin hidroklorür (GH) modifiye ajanı kullanılarak da sentezlenmiştir. ECH, GH ve DMA monomerleri kullanılarak elde edilen poliaminler ve bu polimerlerin boya giderim (200 mg/L boya konsantrasyonunda) sonuçları Çizelge 4.2'de gösterilmiştir. Bu polimerleşmelerde deney no 4 ve 5 koşullarında gerçekleştirilen sentezlerde katı özellikte polimerler elde edilmiştir. Ancak elde edilen bu katı poliamin'ler oldukça yüksek oranda boya giderimi göstermelerine rağmen ticari uygulamalarda sıvı çöktürücülerin kullanılıyor olması sebebiyle viskoz sıvı özellikte polimer eldesi amaçlanmıştır. Çizelge 4.2 dikkatlice incelendiğinde deney no 8 koşulunda elde edilen polimer viskoz sıvı özellikli polimerler arasında en yüksek boya giderim verimi sergilemiştir. 8 numaralı polimer ile strazol blue boyası %100'e yakın oranda çöktürülürken, benzer şekilde strazol yellow boyası da %90'a varan oranlarda çöktürülebilmektedir. Strazol orange boyası ise polimer 8 ile diğer boyalara kıyasla daha düşük oranlarda çöktürülmüş olup %70'e yakın giderilebilmiştir.

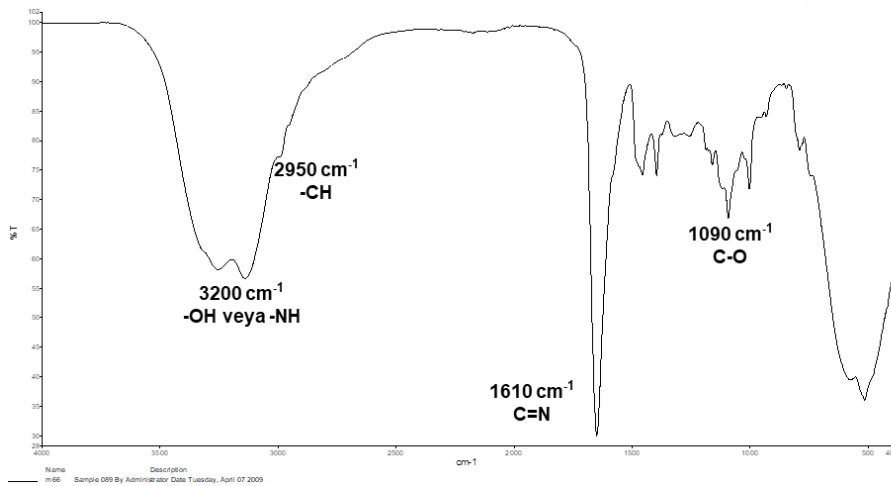
Çizelge 4.2. ECH, GH ve DMA'dan elde edilen poliamin kullanılarak gerçekleştirilen renk giderimi deneyleri

Deney no	DMA (mmol)	ECH (mmol)	GH (mmol)	Poliamin	Strazol Blue		Strazol Orange		Strazol Yellow	
					Poliamin (mg/L)	%Renk giderme	Poliamin (mg/L)	%Renk giderme	Poliamin (mg/L)	%Renk giderme
4	1,0	5,0	3,0	Açık sarı katı	0,1	42,9	0,1	29,6	0,1	44,6
					0,5	87,5	0,5	63,4	0,5	79,8
					1,0	94,1	1,0	74,6	1,0	86,5
					1,5	96,0	1,5	79,9	1,5	88,0
					2,0	96,1	2,0	82,3	2,0	86,5
5	1,0	5,0	1,5	Açık sarı katı	0,1	43,8	0,1	40,8	0,1	51,0
					0,5	92,0	0,5	74,4	0,5	82,2
					1,0	95,2	1,0	82,7	1,0	87,0
					1,5	96,2	1,5	85,6	1,5	88,7
					2,0	96,0	2,0	86,5	2,0	87,6
6	1,0	5,0	6,0	Açık sarı oldukça viskoz	0,1	28,1	0,1	35,5	0,1	29,8
					0,5	83,7	0,5	59,9	0,5	70,1
					1,0	89,2	1,0	71,7	1,0	77,9
					1,5	92,4	1,5	75,8	1,5	81,5
					2,0	93,0	2,0	76,8	2,0	80,9
7	1,0	5,0	6,0	Açık sarı viskoz	0,1	19,1	0,1	37,8	0,1	31,2
					0,5	58,3	0,5	56,1	0,5	54,2
					1,0	78,4	1,0	64,0	1,0	71,8
					1,5	91,3	1,5	73,0	1,5	80,4
					2,0	95,4	2,0	77,4	2,0	84,0
8	1,0	5,0	4,5	Hafif sarı viskoz	0,1	35,2	0,1	37,2	0,1	37,4
					0,5	84,5	0,5	49,8	0,5	77,6
					1,0	93,1	1,0	67,7	1,0	83,5
					1,5	94,8	1,5	70,8	1,5	85,7
					2,0	95,2	2,0	72,5	2,0	86,5
9	0	10,0	3,0	Açık sarı viskoz	0,1	29,6	0,1	39,4	0,1	33,4
					0,5	65,4	0,5	68,0	0,5	51,8
					1,0	92,2	1,0	82,5	1,0	65,6
					1,5	94,7	1,5	87,1	1,5	74,4
					2,0	96,3	2,0	88,7	2,0	78,4

Çizelge 4.2'ye göre 200 mg/L boya konsantrasyonunda boya gideriminin 8 numaralı poliamin ile sağlanabilmesi için optimum polimer konsantrasyonunun 1,0 g/L olması gerektiğine karar verilmiştir.

4.2.1. ECH, GH ve DMA'dan Elde Edilen Poliamin'in Karakterizasyonu

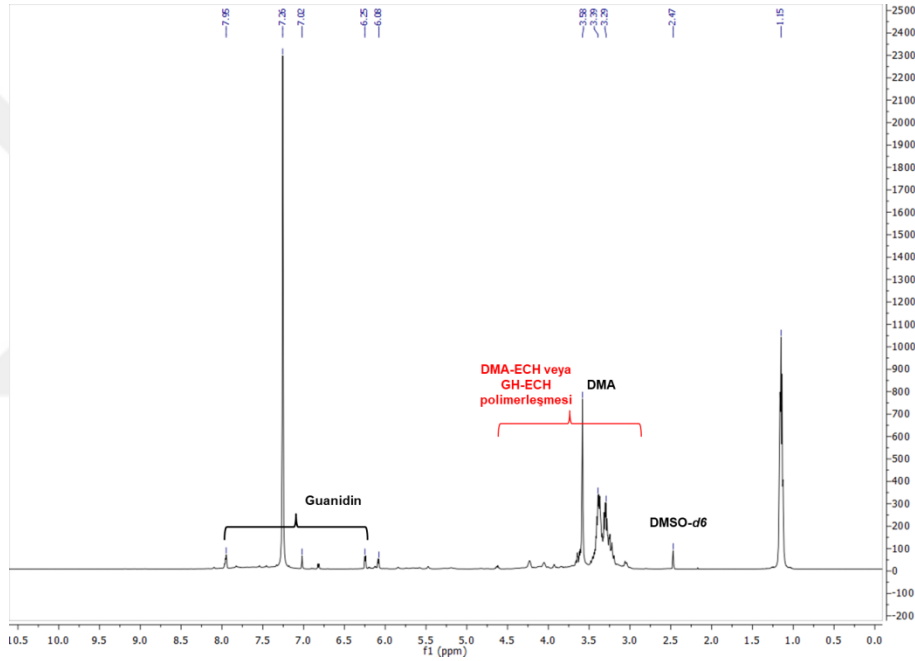
8 numaralı poliamin'in karakterizasyonu için FT-IR, NMR ve TGA/DTA analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.11'de 8 numaralı polimer'in FT-IR spektrumu görülmektedir. 2 numaralı poliaminde bahsedildiği üzere, bu polimer yapısında da temel olarak amin (NH, NH₂) ve hidroksil (OH) gruplarının varlığı incelenmiş ve 3000-3500 cm⁻¹ aralığında gözlemlenen yayvan pikin bu grupların esneme titreşimlerine ait olduğu görülmektedir. Muhtemelen hidrojen bağının etkisiyle gerçekleşen bu yayvanlaşma yapıdaki özellikle NH gruplarının teşhisini zor kılmaktadır. 2950 cm⁻¹ civarında omuz şeklinde gözlenen pikin alifatik C-H titreşimlerini gösterdiği düşünülmektedir. 1600-1700 cm⁻¹ civarında gözlenen güçlü keskin pikin guanidin molekülündeki C=N fonksiyonel grubuna ait olduğu, yine 1100 cm⁻¹ de gözlemlenen pikin de C-O esneme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.11. Polimer 8'in FT-IR spektrumu (Çizelge 4.2, deney no 8).

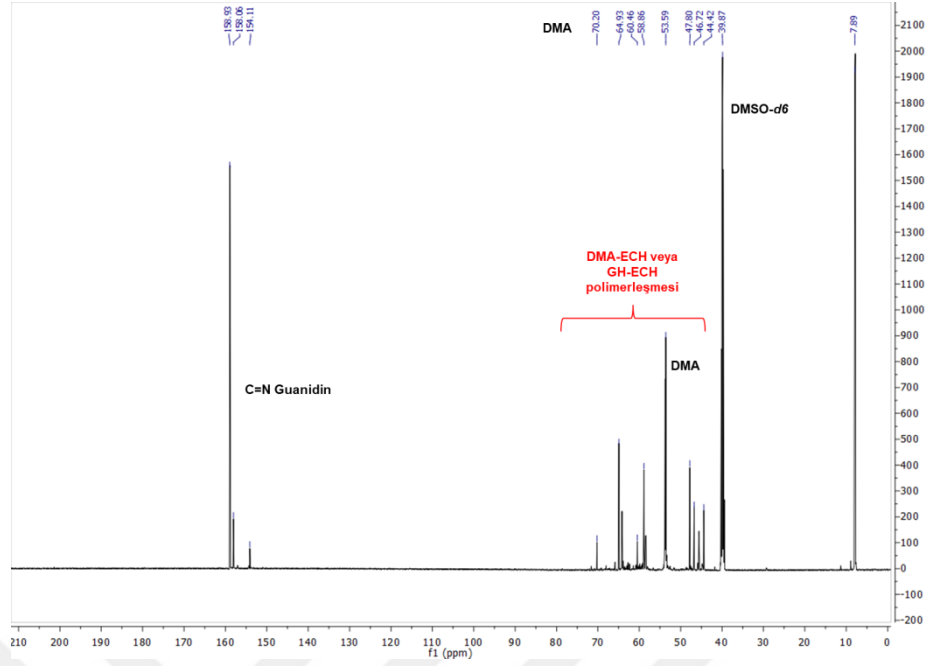
8 numaralı poliamin'in yapı karakterizasyonu için FT-IR'a ilave olarak ¹H ve ¹³C NMR analizleri de gerçekleştirilmiştir. Polimer 8 dallanmış yapıya sahip bir polimer olduğundan NMR analizi ile yapı karakterizasyonunu gerçekleştirmek oldukça zordur. Ancak spektrumlara bakılarak polimer yapısını oluşturan monomerlere ait pikleri

göstermek mümkündür. Örneğin Şekil 4.12’de gösterilen ^1H NMR spektrumuna göre, 6.0-8.0 ppm arası bölgede gözlenen piklerin guanidin molekülüne ait oldukları anlaşılmaktadır. 2 numaralı polimerin ^1H NMR spektrumunda bahsedildiği üzere, 3.0-4.0 ppm arasında dallanmadan kaynaklı oldukça yoğun proton pikleri gözlenmektedir. Bu bölgede gözlemlenen proton piklerinin ECH ile DMA veya GH’nin reaksiyonu neticesinde gerçekleşen polimer tekrarlanan birimlerinden kaynaklı olduğu öngörülmektedir. Bu reaksiyonlar neticesinde ECH monomeri polimerleşmeye katılarak eter ve alkol birimleri oluşmaktadır. 3.6 ppm civarında gözlemlenen keskin pikin DMA varlığını gösterdiği düşünülmektedir (Şekil 4.12).



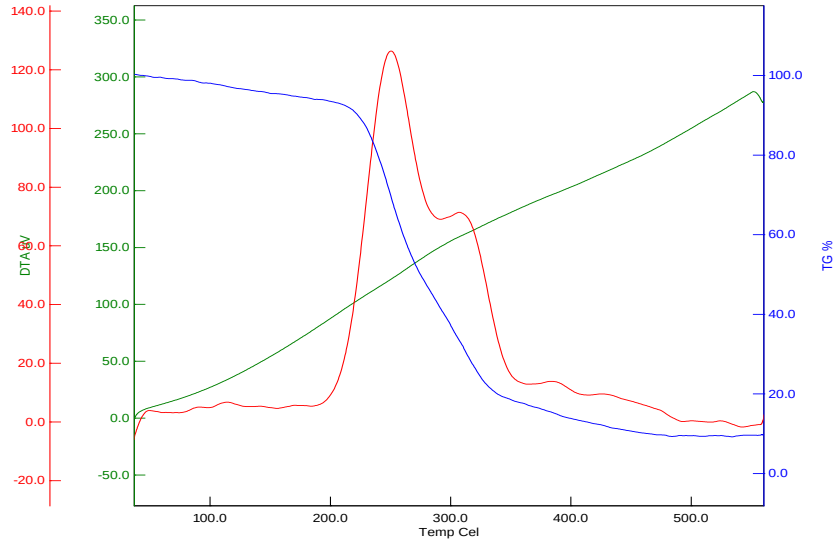
Şekil 4.12. Polimer 8’in ^1H NMR spektrumu (Çizelge 4.2, deney no 8).

8 numaralı polimerin ^{13}C NMR analizi de polimer yapısında bulunan tekrarlanan birimleri ayırt etmemize katkı sağlamaktadır. GH varlığına ait 160 ppm’de gözlemlenen ^{13}C piki yapıda mevcut olan $\text{C}=\text{N}$ bağının varlığını göstermektedir. 53 ppm civarında DMA’ya ait metil (CH_3) karbonlarını göstermektedir. 45-70 ppm civarında gözlemlenen diğer piklerin ise ECH’in DMA ve GH ile reaksiyonu neticesinde oluşan eter ve alkol karbonlarını gösterdiği düşünülmektedir (Şekil 4.13).



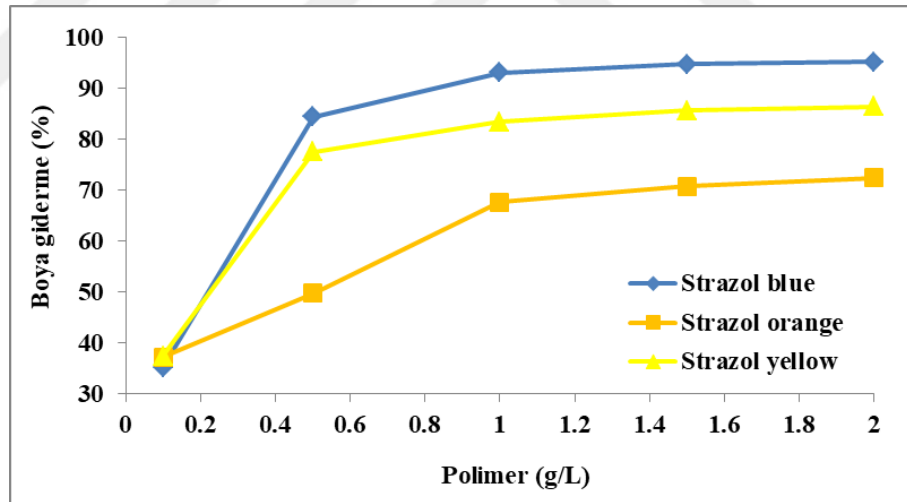
Şekil 4.13. Polimer 8'in ^{13}C NMR spektrumu (Çizelge 4.2, deney no 8).

8 numaralı polimerin termal kararlılığı TGA-DTA analizi ile incelenmiştir (Şekil 4.14). TGA/DTA analizi azot atmosferinde ve oda sıcaklığı ile 600 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. TGA analiz sonucuna göre (mavi termogram) polimerin yaklaşık %80'lik kısmı 200-450 °C sıcaklık aralığında bozunmuştur. 600 °C'de yaklaşık olarak %10'luk kalıntı gözlenmiştir. DTG analiz sonucuna göre ise (kırmızı termogram) polimerin 2 aşamalı olarak bozunduğu, 200-300 °C arasının 1nci bölge ve 300-450 °C aralığının ise 2nci bozunma bölgesi olduğu görülmektedir. Gözlemlenen bu bozunmalar neticesinde polimer yapısından sıcaklıkla CO_2 , H_2O ve azot oksit gazlarının ayrıldığı düşünülmektedir. 8 numaralı polimerin DTA termogramında (yeşil termogram) ise net bir termal geçiş gözlenmemiş olup, polimerin termosetler gibi aşırı dallanma göstermesi sebebiyle uygulanan sıcaklık aralığında, herhangi bir erime, kristallenme ve camsı geçiş sıcaklığı gözlenmediği düşünülmektedir.



Şekil 4.14. Polimer 8'in TGA-DTA termogramı (Çizelge 4.2, deney no 8).

4.2.2. ECH, GH ve DMA'dan Elde Edilen Poliamin ile Gerçekleştirilen Boya Giderim Sonuçları

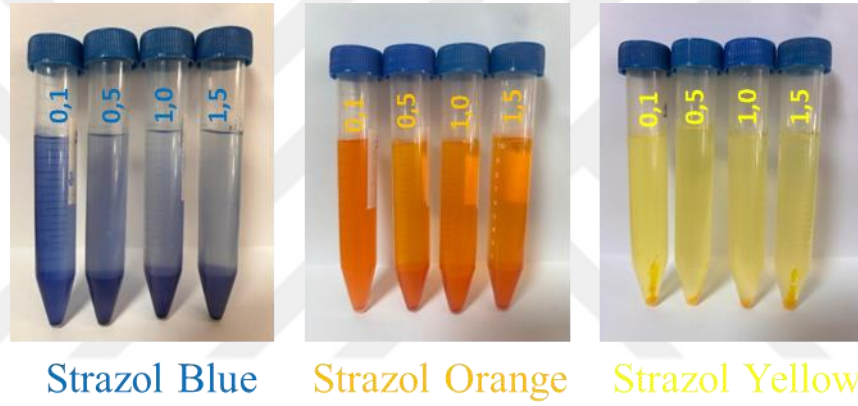


Şekil 4.15. Polimer 8 ile gerçekleştirilen boya giderme sonuçları (boya konsantrasyonları 200 mg/L olarak incelenmiştir).

Polimer 8 ile gerçekleştirilen sabit boya konsantrasyonundaki (200 mg/L) üç boya çözeltisinden boya çöktürme deneyi sonuçları Şekil 4.15'de grafik olarak gösterilmiştir. Her üç boya çözeltisi içinde 1,0 g/L polimer kullanımının en yüksek oranlarda boya giderimini sağladığı görülmektedir. Bu konsantrasyonda kullanılan polimer ile strazol blue boyasında %90'ın üzerinde boya giderimi sağlanmış olup, strazol yellow

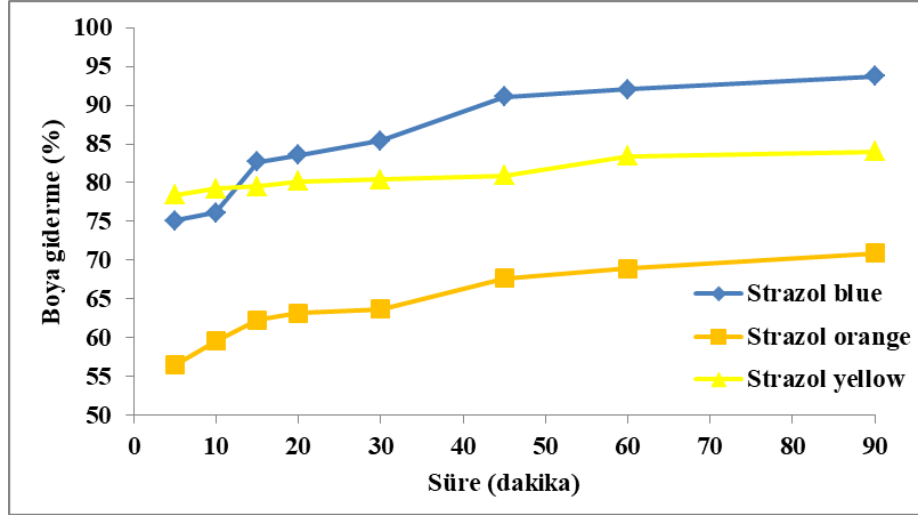
boyasında ise %80 üzerinde boya çöktürülmesi gerçekleşmiştir. Bu polimer ile gerçekleştirilen boya giderimi denemelerinde strazol orange boyası oldukça düşük verimde çöktürülebilmiş ve polimer 8 ile strazol orange boyasından %70'e varan boya giderimleri sağlanmıştır. Artan polimer konsantrasyonu boya giderme veriminde çok az pozitif etki göstermesine rağmen maliyet olarak düşünüldüğünde 1,0 g/L polimer kullanımının optimum olduğuna karar verilmiştir.

Şekil 4.15'teki deneysel işlemler neticesinde farklı polimer konsantrasyonlarında elde edilen boya çöktürme sonuçları Şekil 4.16'da resim olarak gösterilmiştir. Resimden de görüleceği üzere 1,0 g/L polimer kullanımı yüksek oranda boya giderimi sağlamaktadır.

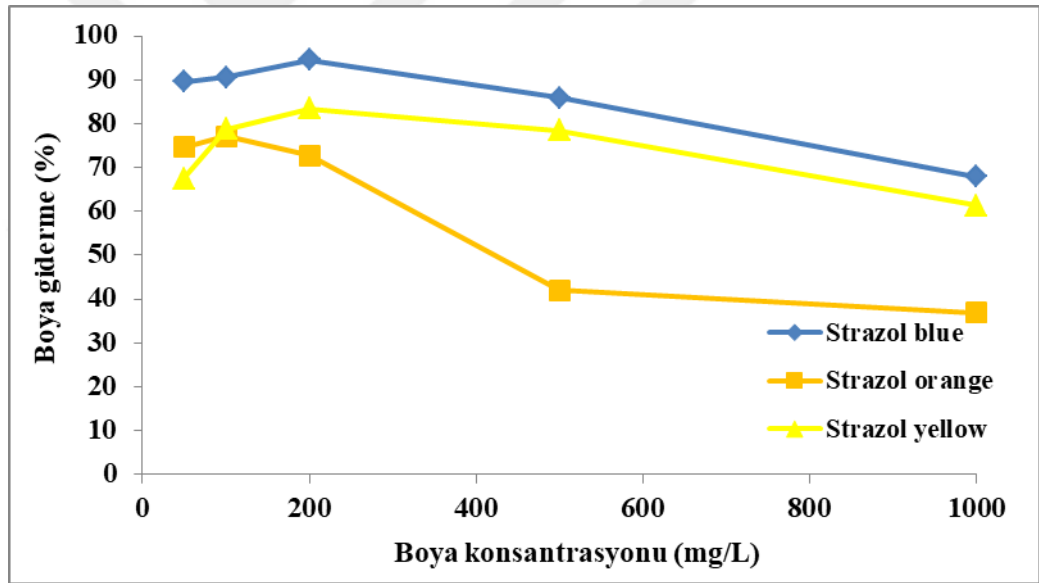


Şekil 4.16. Farklı konsantrasyonlardaki polimer 8 ile gerçekleştirilen boya giderme sonuçları (boya konsantrasyonları 200 mg/L olarak incelenmiştir).

Polimer 8 kullanılarak gerçekleştirilen boya giderme denemelerinde boyanın pıhtılaşp çökelme süresi de belirlenmiştir. Polimer 8 kullanılarak gerçekleştirilen süre optimizasyonu denemeleri Şekil 4.17'de grafik olarak gösterilmiştir. Elde edilen bu grafiğe göre strazol yellow boyası için 5 dakikalık sürenin pıhtılaşma ve çökelme için yeterli olduğu, ancak diğer 2 boya için ise minimum 45 dakikalık bekleme süresinin gerekliliği görülmektedir. Strazol blue boyasında 45 dakikalık bekleme süresinin %90 üzeri çökelme sağladığı, strazol orange boyasında ise aynı sürede yaklaşık %70 lik boya gideriminin sağlandığı görülmektedir.



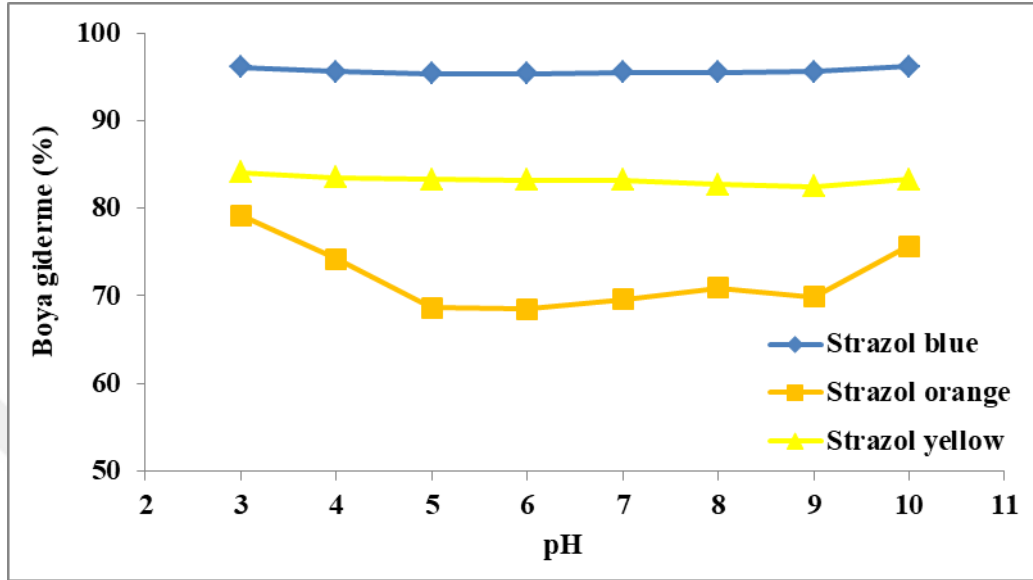
Şekil 4.17. Polimer 8 ile gerçekleştirilen boya giderimlerinde süre optimizasyon grafiği (boya konsantrasyonu 200 mg/L ve polimer konsantrasyonu ise 0,1 g/L olarak incelenmiştir).



Şekil 4.18. Polimer 8 ile gerçekleştirilen boya konsantrasyonu optimizasyon grafiği (polimer konsantrasyonu 1,0 g/L olarak incelenmiştir).

Farklı boya konsantrasyonlarının boya giderimi üzerine etkisi de bir diğer parametre olarak incelenmiştir. Polimer 8 konsantrasyonu 1,0 g/L olarak sabit tutulmuş ve beş farklı boya konsantrasyonu (50, 100, 200, 500 ve 1000 mg/L) ile gerçekleştirilen denemelerde elde edilen sonuçlar Şekil 4.18’de grafik olarak verilmiştir. Grafik incelendiğinde strazol blue ve strazol yellow boyalarında en yüksek boya gideriminin 200 mg/L boya konsantrasyonunda sağlandığı, strazol orange boyasında ise en yüksek

giderimin 100 mg/L konsantrasyonda gerçekleştiği görülmüştür. 200 mg/L'nin üzerindeki boya konsantrasyonlarında boya giderim verimi her üç boya içinde önemli ölçüde azalmaktadır.



Şekil 4.19. Polimer 8 ile gerçekleştirilen pH değişimine bağlı boya giderim grafiği (boya konsantrasyonu 200 mg/L ve polimer konsantrasyonu ise 1,0 g/L olarak incelenmiştir).

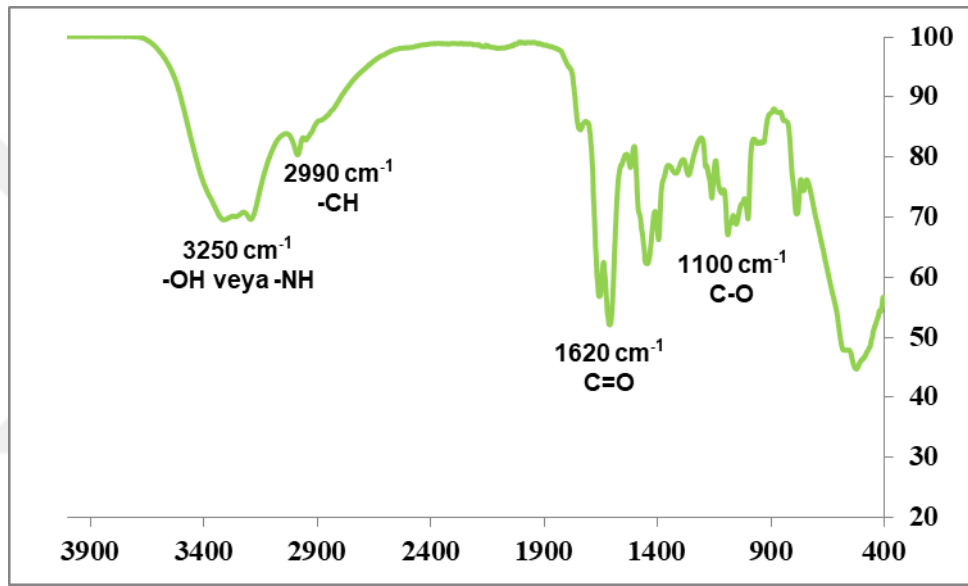
8 numaralı polimer ile gerçekleştirilen son deneysel parametre boya çözelti pH'sının boya giderimindeki etkisinin incelenmesi olmuştur. Şekil 4.19'da grafikten de görüleceği üzere strazol blue ve strazol yellow boya tüm pH koşullarında stabil boya giderimi göstermiş ve çözelti pH'sının bu iki boyanın   kt r lmesinde etkisinin olmadığı g r lm ştir. Strazol orange boyasında ise pH değişimi boya   kt r lmesinde son derece önemli olduğu gözlenmiştir. pH 3.0 ve 10.0 da yüksek boya giderme gözlenirken, pH 5.0-9.0 aralığında ise pH 3.0 ve 10.0' a kıyasla daha düşük ancak sabit oranda boya gideriminin elde edildiği görülmektedir.

4.3. ECH ve üre ile Gerçekleştirilen Polimerleşme ve Elde Edilen Poliamin'in Renk Giderim Sonuçları

Tez çalışmasında ayrıca yukarıda bahsedilen polimerlere ilaveten üre esaslı polielektrolit de (katyonik poliamin) sentezlenmeye çalışılmış ve bu amaçla ECH ve üre kullanılmıştır. Polimerleşmenin gerçekleşmesi için reaksiyon ortamına trietilamin

(TEA) eklenmiştir. Üre esaslı poliamin sentezinde elde edilen bulgular Çizelge 4.3’de verilmiştir. Çizelge 4.3 dikkatlice incelendiğinde 10, 11 ve 13 numaralı deneylerle katı özellikte polielektrolit’ler sentezlenmiştir. Bu polimerlerle yüksek oranda boya giderimi sağlanmasına rağmen ticari olarak viskoz sıvı özellikte polimerin tercih edilmesi gerekliliğinden 12 numaralı deneyden elde edilen poliamin’in yapısal karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve bu polimerle boya giderme deneyleri gerçekleştirilmiştir.

4.3.1. ECH ve Üre’den Elde Edilen Poliamin’in Karakterizasyonu



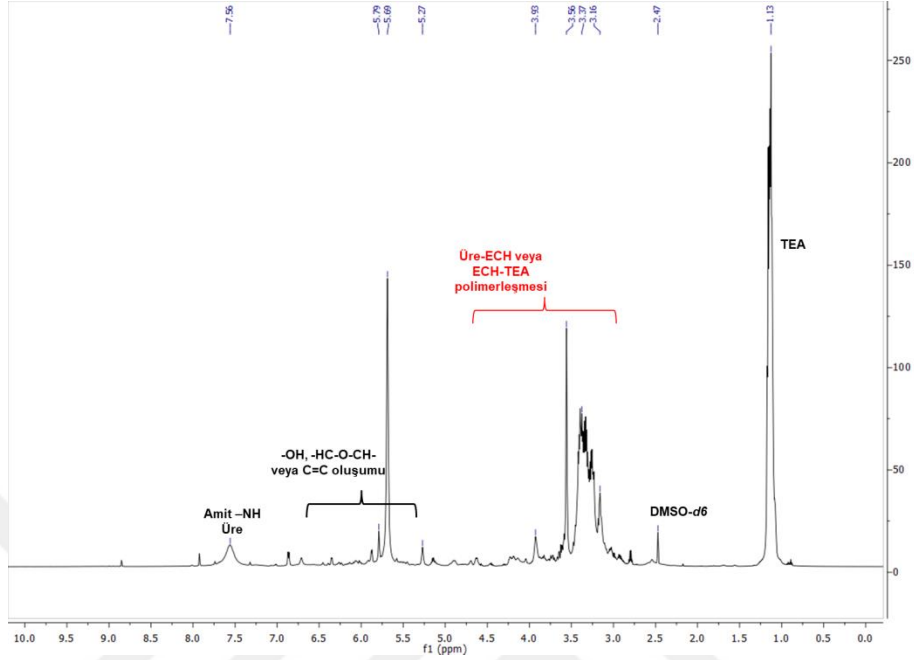
Şekil 4.20. Polimer 12'nin FT-IR spektrumu (Çizelge 4.3, deney no 12).

Önceki sentezlenen polielektrolitlerde olduğu gibi 12 numaralı polimerin yapı karakterizasyonu için FT-IR ve NMR spektroskopisi kullanılmıştır. Şekil 4.20’de görülen 12 numaralı polimerin FT-IR spektrumuna göre yapı içerisinde bulunan amin (NH₂ veya NH) ve hidroksil (OH) fonksiyonel gruplarının varlığı 3200-3300 cm⁻¹ civarında görülen yayvan pikten anlaşılmaktadır. 1700 cm⁻¹ ve 1100 cm⁻¹ civarında

Çizelge 4.3. ECH ve üre'den elde edilen poliamin kullanılarak gerçekleştirilen renk giderimi deneyleri

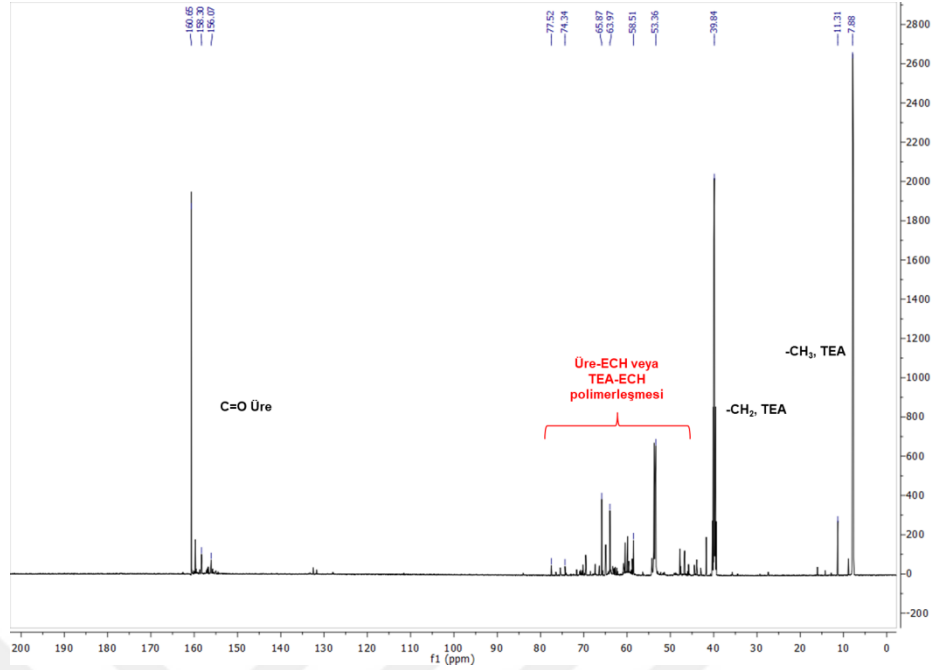
Deney no	Üre (mmol)	ECH (mmol)	TEA (mmol)	Poliamin	Strazol Blue		Strazol Orange		Strazol Yellow	
					Poliamin (g/L)	%Renk giderme	Poliamin (g/L)	%Renk giderme	Poliamin (g/L)	%Renk giderme
10	7,0	5,0	5,0	Açık sarı katı	0,1	22,6	0,1	32,1	0,1	26,4
					0,5	48,1	0,5	37,4	0,5	37,4
					1,0	70,5	1,0	48,9	1,0	46,5
					1,5	81,7	1,5	63,5	1,5	58,7
					2,0	87,6	2,0	74,4	2,0	64,1
11	5,0	5,0	5,0	Açık sarı katı	0,1	16,6	0,1	27,1	0,1	31,7
					0,5	41,0	0,5	30,7	0,5	33,3
					1,0	58,8	1,0	44,9	1,0	36,4
					1,5	76,0	1,5	59,0	1,5	36,3
					2,0	84,6	2,0	72,3	2,0	43,4
12	4,0	5,0	5,0	Sarı viskoz	0,1	32,0	0,1	36,8	0,1	27,5
					0,5	82,7	0,5	70,5	0,5	77,0
					1,0	83,8	1,0	71,2	1,0	78,4
					1,5	84,7	1,5	77,1	1,5	78,5
					2,0	93,5	2,0	79,0	2,0	79,2
13	3,0	5,0	5,0	Sarı katı	0,1	23,3	0,1	26,1	0,1	34,9
					0,5	62,0	0,5	43,2	0,5	55,2
					1,0	80,7	1,0	61,4	1,0	63,4
					2,0	89,5	2,0	74,7	2,0	72,3

gözlemlenen pikler sırasıyla karbonil (C=O) ve eter (C-O) fonksiyonel gruplarının varlığını göstermektedir.



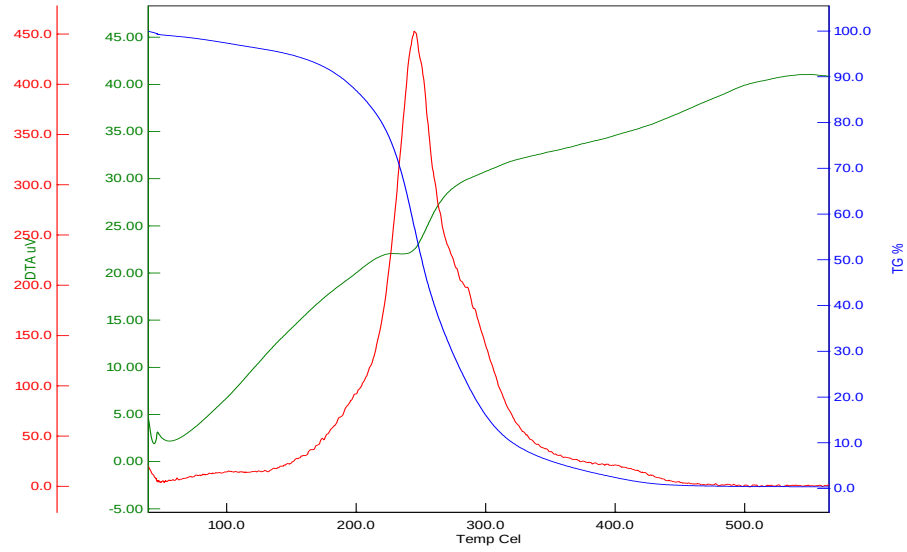
Şekil 4.21. Polimer 12'nin ^1H NMR spektrumu (Çizelge 4.3, deney no 12).

12 numaralı polimerin yapısı ayrıca ^1H ve ^{13}C NMR spektrumlarıyla da aydınlatılmaya çalışılmıştır. Şekil 4.21'de polimer 12'nin ^1H NMR spektrumu görülmektedir. Spektruma göre 7.5 ppm'de gözlemlenen pik yapıda amit bağı oluşumunu ve amit fonksiyonel grubundaki NH varlığını göstermektedir. Spektrumda 5.0-6.0 ppm arası gözlemlenen bölgede çıkan piklerin tıpkı 2 numaralı polimer de anlatıldığı üzere ya muhtemel alkol ($-\text{OH}$) ve eter gruplarının oluşumundan kaynaklı pikler olduğu ya da olası bir çift bağ oluşumundan kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Yine 3.0-4.0 ppm arası bölgede gözlemlenen yoğun pikler ECH ve ürenin, TEA varlığında oluşturduğu polimer tekrarlanan birimlerinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. 1.13 ppm de gözlenen pik ise reaksiyona eklenen TEA'ye ait metil (CH_3) grubu protonlarıdır. TEA'ye ait metilen (CH_2) protonları ise muhtemelen 3.0 ppm civarı bölgede çıkmış ve diğer proton pikleri sebebiyle perdelenmiştir.



Şekil 4.22. Polimer 12'nin ^{13}C NMR spektrumu (Çizelge 4.3, deney no 12).

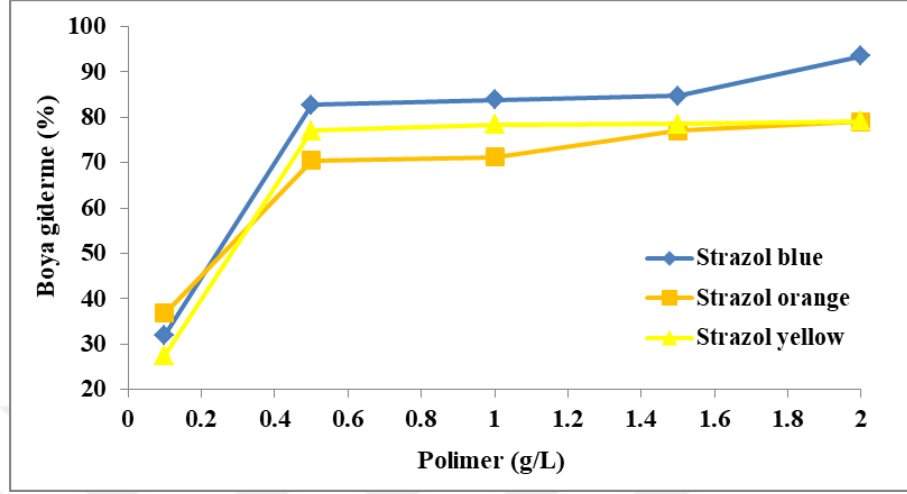
Polimer 12'nin yapısını aydınlatmak amacıyla ^{13}C NMR analizi de kullanılmıştır (Şekil 4.22). Polimer yapısında bulunan üre fonksiyonel grubuna ait karbonil ($\text{C}=\text{O}$) grubunun varlığı 160 ppm'de görülmektedir. 10 ppm civarında TEA'e ait metil (CH_3) karbonu, yine 40 ppm'de TEA'e ait metilen (CH_2) karbonu görülmektedir. Spektrumda 45-80 ppm aralığında gözlemlenen ^{13}C piklerinin ECH'in üre ve TEA ile reaksiyonu neticesinde oluşan eter ve alkol karbonlarını gösterdiği düşünülmektedir (Şekil 4.22). Ayrıca ^1H NMR analiz yorumunda bahsedildiği üzere polimer yapısında alken tekrarlanan birimlerinin (veya yan zincirlerinin) oluşmasının da muhtemel olduğu ^{13}C NMR spektrumunda görülmektedir. ^{13}C NMR spektrumunda 100-130 ppm aralığında gözlemlenen küçük ^{13}C pikleri polimer yapısında alken $\text{C}=\text{C}$ bağlarının varlığını da doğrulamaktadır.



Şekil 4.23. Polimer 12'nin TGA-DTA termogramı (Çizelge 4.3, deney no 12).

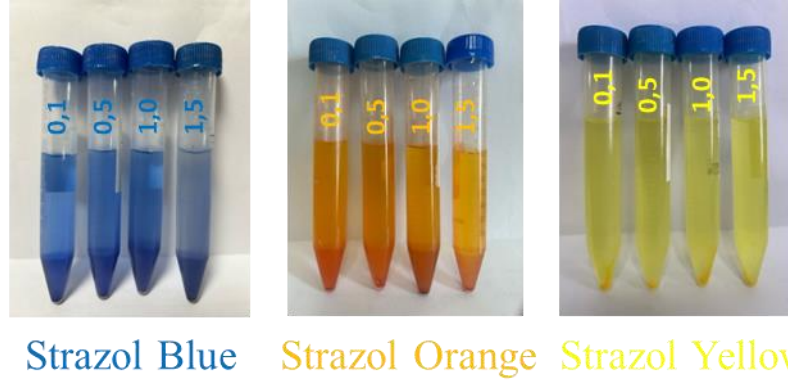
Son olarak 12 numaralı polimerin'in azot atmosferindeki termal kararlılığı TGA-DTA analizi ile de gösterilmiştir. Polimer 12'nin TGA, DTA ve DTG analizleri Şekil 4.23'de gösterilmiştir. TGA termogramına göre (mavi termogram) polimer yaklaşık 170 °C civarında bozunmaya başlayıp 450 °C'ye kadar tek aşamalı bozunma devam etmektedir. 170-450 °C arası bölgede polimerin %95'lik bölümünün bozunmaya uğradığı ve 600 °C sıcaklıkta polimerin tamamen bozunduğu ve kalıntı kalmadığı görülmektedir. Aynı polimerin DTG termogramı da (kırmızı termogram) tek adımlı bozunmayı doğrulamakta ve grafikte tek bozunma adımı görülmektedir. DTG'ye göre 400 °C civarında ufak bir omuz görülmekte ama belirgin bir bozunmayı temsil etmediği düşünülmektedir. DTA termogramında ise (yeşil termogram) 250 °C civarında küçük bir ekzotermik pik gözlenmektedir. Gözlenen bu pikin erime sıcaklığı olabileceği düşünülmektedir. Çapraz bağlı polimerler termoset özellik göstermekte ve erime göstermemektedir. Ancak üre ve ECH ile sentezlenen polimerde çapraz bağ yoğunluğu düşük ise polimerin termoplastik özellikte erime gösterebileceği düşünülebilir.

4.3.2. ECH ve Üre'den Elde Edilen Poliamin ile Gerçekleştirilen Renk Giderim Sonuçları



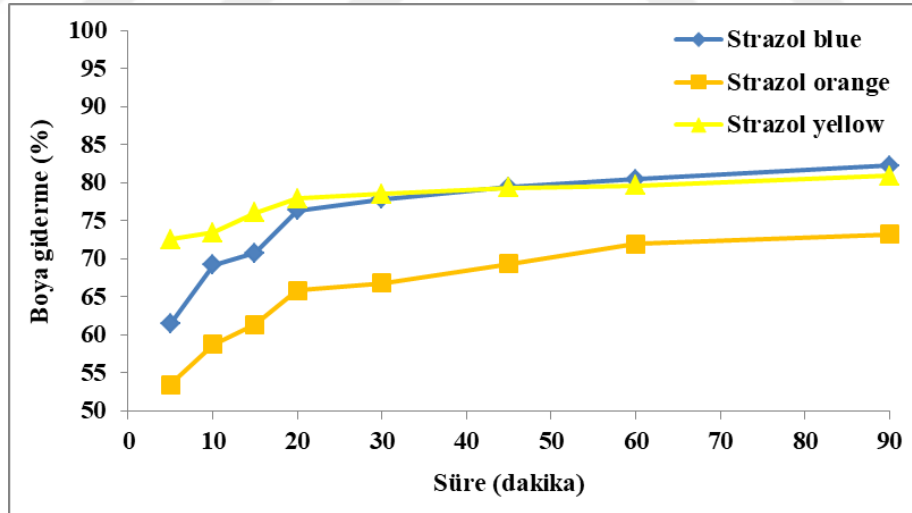
Şekil 4.24. Polimer 12 ile gerçekleştirilen boya giderme sonuçları (boya konsantrasyonları 200 mg/L olarak incelenmiştir).

Sabit boya konsantrasyonunda (200 mg/L), polimer 12 ile gerçekleştirilen boya giderim denemeleri Şekil 4.24'te grafik olarak verilmiştir. Beş farklı polimer konsantrasyonunda gerçekleştirilen denemelerde en verimli boya gideriminin 0.5 g/L polimer konsantrasyonunda elde edildiği görülmektedir. Her üç boya çözeltisi de bu polimer konsantrasyonunda maksimuma yakın boya giderimine uğramaktadır. Artan polimer konsantrasyonunun boya giderme üzerinde önemli bir etkisi gözlenmemiştir. Grafik incelendiğinde 2.0 g/L polimer kullanımının en yüksek boya giderimi sağladığı görülmektedir. Bu konsantrasyonda strazol blue ve strazol orange boyalarında %10'a varan boya giderim artışı, strazol yellow da ise sadece %2'lik bir artış görülmektedir. Ancak bu konsantrasyonun maliyet hesabı gözetilerek uygun olmadığı, 0,5 g/L polimer kullanımının boya gideriminde daha uygun olabileceği düşünülmüştür.



Şekil 4.25. Farklı konsantrasyonlardaki polimer 12 ile gerçekleştirilen boya giderme sonuçları (boya konsantrasyonları 200 mg/L olarak incelenmiştir).

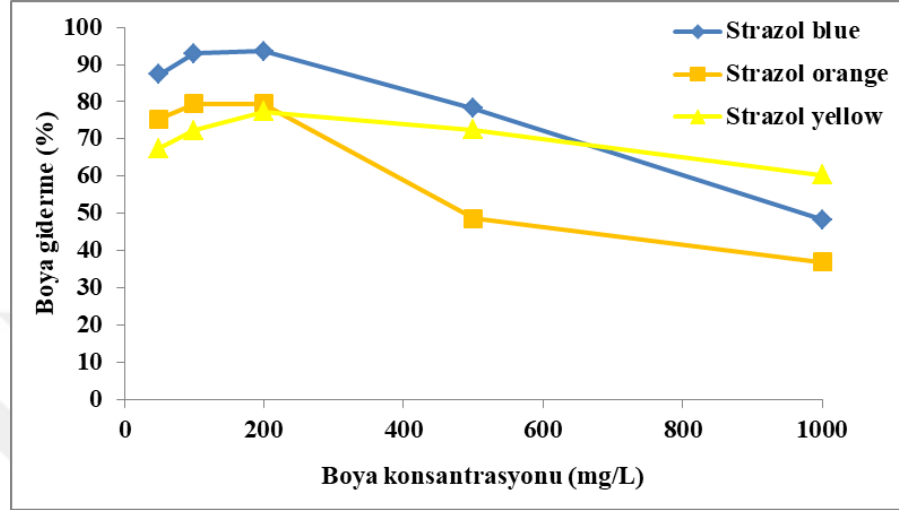
Şekil 4.24'te gerçekleştirilen boya giderim deneylerinin fotoğrafı Şekil 4.25'te gösterilmiştir. Sabit boya konsantrasyonunda (200 mg/L) gerçekleştirilen denemelerde artan polimer konsantrasyonu neticesinde boya çözeltilerinde gözlenen çökelme resimden de görülmektedir. Şekil 4.25'den de görüleceği üzere 12 numaralı polimerin 0,5 g/L konsantrasyonda eklenmesi üç boya içinde yüksek oranlarda boya çökmesini sağlamaktadır.



Şekil 4.26. Polimer 12 ile gerçekleştirilen boya giderimlerinde süre optimizasyon grafiği (boya konsantrasyonu 200 mg/L ve polimer konsantrasyonu ise 0,5 g/L olarak incelenmiştir).

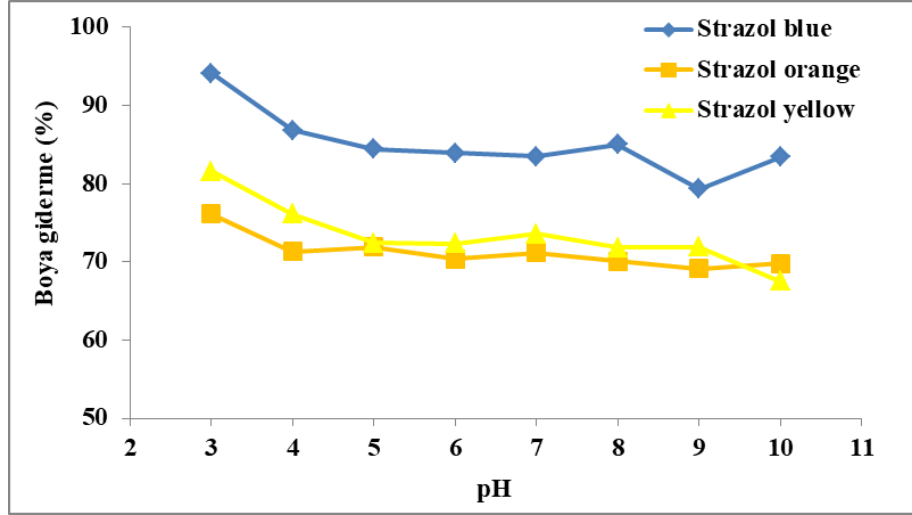
Polimer konsantrasyonunun belirlenmesinin ardından 12 numaralı polimer ile çökelme süresinin belirlenmesi denemelerine geçilmiştir. Şekil 4.26'da polimer 12 ile

gerçekleştirilen boyaların çökelme süre grafiği görülmektedir. Her üç boya çözeltisi içinde polimer eklendikten sonra yaklaşık 20 dakika içerisinde pıhtılaşma ve çökelmenin büyük oranda tamamlandığı görülmektedir. Artan bekleme süresi boya gideriminde oldukça az oranda etki göstermektedir.



Şekil 4.27. Polimer 12 ile gerçekleştirilen boya konsantrasyonu optimizasyon grafiği (polimer konsantrasyonu 0,5 g/L olarak incelenmiştir).

Bir diğer deneysel parametre olan sabit polimer konsantrasyonunda farklı boya konsantrasyonunun boya giderimi üzerine etkisi incelenmiş ve Şekil 4.27’de grafik olarak sunulmuştur. Bu deneylerde 0,5 g/L sabit polimer 12 konsantrasyonunda beş farklı boya konsantrasyonu (50, 100, 200, 500 ve 1000 mg/L) denenmiş ve boya giderim yüzdeleri Şekil 4.27’de grafik olarak verilmiştir. Grafik incelendiğinde 100 ve 200 mg/L konsantrasyondaki strazol blue ve strazol orange boyaları için 0,5 g/L polimer konsantrasyonunun en yüksek boya giderimini sağladığı, daha düşük veya daha yüksek boya konsantrasyonlarında boya gideriminin düşük olduğu görülmektedir. Strazol yellow boyasında ise boya konsantrasyonunun 200 mg/L olduğu çözeltide en yüksek boya giderimi sağlanmıştır. Düşük konsantrasyonlarda muhtemelen pıhtılaşma için yeterli boya molekülünün çözeltide bulunmayışı nedeniyle yeterli çökelme sağlanamamakta, yüksek konsantrasyonlarda ise polimerin adsorpsiyon kapasitesi aşıldığından adsorbe olmayan boya molekülleri çözeltide kalarak boya giderim veriminin düşük çıkmasına neden olmaktadır.



Şekil 4.28. Polimer 12 ile gerçekleştirilen pH değişimine bağlı boya giderim grafiği (boya konsantrasyonu 200 mg/L ve polimer konsantrasyonu ise 0,5 g/L olarak incelenmiştir).

Bir diğer parametre olarak daha önceki polimerlerle de gerçekleştirilen çözelti pH'sının boya giderimindeki etkisi incelenmiştir. Bu denemelerde sabit boya (200 mg/L) ve polimer 12 konsantrasyonlarında (0,5 g/L) değişen boya çözelti pH'sının boya giderimindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaçla Şekil 4.28'deki grafikten de görüleceği üzere 8 farklı çözelti pH'ında (pH: 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0 ve 10.0) denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerde boya çözeltilerine HCl veya NaOH çözeltileri eklenerek boyaların pH'ları istenen değerlere getirilmiştir. Şekil 4.28 incelendiğinde her üç boya çözeltisi de pH 3.0'de en yüksek boya giderimine uğramaktadır. pH 3.0 haricindeki diğer tüm pH çözeltilerinde boya giderimleri yaklaşık aynı oranda sağlanmış ve önemli bir fark gözlenmemiştir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasının sonucunda epiklorohidrin (ECH) ile etanolamin (EA), guanidin hidroklorür (GH) ve üre gibi ucuz ve bolca bulunabilen monomerler kullanılarak polimerleşme reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve üç farklı polielektrolit polimer sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerlerin yapıları NMR (^1H ve ^{13}C) ve FT-IR analizleriyle karakterize edilmiştir. Polimerlerin yapılarının termosetler gibi dallanmış yapıda olması sebebiyle yapı karakterizasyonu etkin şekilde gerçekleştirilememiş olup olası tekrarlanan birimler mekanizma çizilerek gösterilmiştir. Elde edilen polimerlerin ayrıca azot atmosferinde gösterdikleri termal davranışları termogravimetrik analiz-diferansiyel termal analiz (TGA-DTA) ile incelenmiş ve her üç polimerin de yüksek termal kararlılık gösterdikleri gözlenmiştir. Sentezlenen polielektrolitlerin üç farklı ticari tekstil boyasının (strazol blue, strazol orange ve strazol yellow) çözeltiden giderilmesi üzerine gösterdikleri etkileri incelenmiştir. Boya giderimine etki eden dört etken (polimer konsantrasyonu, boya konsantrasyonu, pıhtılaşma/çökeltme süresi ve boya çözelti pH'sı) incelenmiş ve elde edilen sonuçlar grafikler halinde gösterilmiştir. Sentezlenen polielektrolit'ler genel olarak strazol blue boyası için en yüksek oranlarda boya giderimi gösterirken, strazol orange boyasının çöktürülmesi en düşük yüzdelerde gerçekleşmiştir. Özellikle strazol blue boyası için %98'e varan boya giderimi gerçekleştirilmiş olup, boya çökelmeleri de genel olarak 20-45 dakikalık bekleme sürelerinde gerçekleşmiştir. Tez çalışması sonucunda elde edilen bulgular sentezlenen bu üç polielektrolit'in ticari uygulamalarda kullanılabileceğini göstermektedir. Bu anlamda literatüre ve endüstriye ekonomik olarak düşük maliyetli ve kolay bulunabilen hammaddelerden alternatif polielektrolitlerin sentezi ve uygulaması gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

- Allègre, C., Moulin, P., Maisseu, M. and Charbit, F., 2006. Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. **Journal of Membrane Science**. 269 (1), 15-34.
- Bae, Y.H., Kim, H.J., Lee, E.J., Sung, N.C., Lee, S.S. and Kim, Y.H., 2007. Potable water treatment by polyacrylamide base flocculants, coupled with an inorganic coagulant. **Environment. Engineering Research**. 12(1), 21–29.
- Bhamidipati, S.H., Vadlamudi, D.P. and Moka, S., 2021. Polymers as coagulants for wastewater treatment. In Upadhyayula S. and Chaudhary A. (Ed.), **Advanced Materials and Technologies for Wastewater Treatment**. 85-114. USA: CRC Press.
- Bhattacharya, A., 2021. A Fundamental Perspective on Polyelectrolyte Coagulants and Flocculants in Water Treatment. **University of California, Master of Science in Chemical Engineering**, PhD Thesis, California, 58 sayfa.
- Bolto, B., Dixon, D., Eldridge, R. and King, S., 2001. Cationic Polymer and Clay or Metal Oxide Combinations for Natural Organic Matter Removal. **Water Research**. 35 (11), 2669–2676.
- Bolto, B. and Gregory, J., 2007. Organic polyelectrolytes in water treatment. **Water Research**. 41(11), 2301–2324.
- Bratby, J., 2016. **Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment**, third edition. IWA Publishing. ISBN: 9781780407500.
- Bratby, J., 2016. Colloids and Interfaces, Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment. **Water Intell.** Online 15, 9781780407500–9781780407500.
- Buhara, H., 2025. Reaktif boyar madde içeren tekstil atık sularından poliamin çöktürücüleri ile boya gideriminin araştırılması. **Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans tezi, Hatay, 73 sayfa.
- Chaudhari, P.K., Majumdar, B., Choudhary, R., Yadav, D.K. and Chand, S., 2010. Treatment of Paper and Pulp Mill Effluent by Coagulation. **Environ. Technol.** 31 (4), 357–363.
- Duan, J. and Gregory, J. 2003. Coagulation by Hydrolysing Metal Salts. **Adv. Colloid Interface Sci.** 100–102 (SUPPL.), 475–502.
- Forgacs, E., Cserhádi, T. and Oros, G., 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**. 30 (7), 953-971.
- Gao, L., Lv, X., Zhang, C., Song, H., and Gao, X., 2021. Removal of color from simulated textile wastewater by a modified dicyandiamide-formaldehyde polymeric flocculant. **Desalination and Water Treatment**. 234, 227-233.
- Ghernaout, D. and Ghernaout, B., 2012. Sweep Flocculation as a Second Form of Charge Neutralisation-A Review. **Desalination and Water Treatment**. 44 (1–3), 15–28.
- Ghangrekar, M.M., 2022. Fundamentals of Biological Wastewater Treatment. In Ghangrekar, M.M. (Ed.), **Wastewater to Water: Principles, Technologies and Engineering Design**. 343-393. Singapore: Springer Nature Singapore.

- Gupta, B. and Ako, J., 2005. Application of guar gum as a flocculant aid in food processing and potable water treatment. **European Food Research & Technology**. 221(6), 746–751.
- Hanson, A.T. and Cleasby, J.L., 1990. Effects of Temperature on Turbulent Flocculation. Fluid Dynamics and Chemistry. **J. Am. Water Work. Assoc.** 82 (11), 56–73.
- IUPAC, 1997. Compendium of chemical terminology (the “Gold Book”). In Compendium of Chemical Terminology (2nd ed.; Online).
- Jabin, S., Kapoor, J.K., Jadoun, S., Chandna, N. and Chauhan, N.P.S., 2023. Synthesis and characterization of polyamine-based polyelectrolytes for wastewater treatment in the sugar industry. **Journal of Molecular Structure**. 1275, 134573.
- Jiang, J.Q. and Graham, N.J.D., 1996. Enhanced coagulation using Al/Fe(III) coagulants: Effect of Coagulant chemistry on the removal of colour-causing NOM. **Environmental Technology**. 17(9), 937–950.
- Khiari, R., Dridi-Dhaouadi, S., Aguir, C. and Mhenni, M.F., 2010. Experimental evaluation of eco-friendly flocculants prepared from date palm rachis. **Journal of Environment Science**. 22(10), 1539–1543.
- Kumar, A., Thakare, Y., Rathore, V.K., Chakraborty, M. and Mehta, H., 2025. Polymeric polyamine: a systematic study on synthesis, characterisation and its application for removal of reactive dye. **International Journal of Environmental Science and Technology**. 22, 259–272.
- Kyzas, G.Z., Kostoglou, M., Vassiliou, A.A. and Lazaridis, N.K., 2011. Treatment of real effluents from dyeing reactor: Experimental and modeling approach by adsorption onto chitosan. **Chemical Engineering Journal**. 168 (2), 577-85.
- Langhals, H., 2004. Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments. **Angewandte Chemie International Edition**. 43 (40), 5291-5292.
- Lapointe, M. and Barbeau, B., 2020. Understanding the roles and characterizing the intrinsic properties of synthetic vs. natural polymers to improve clarification through interparticle bridging: A review. **Separation and Purification Technology**. 231, 115893.
- Leeman, M., Islam, M.T. and Haseltine, W.G., 2007. Asymmetrical flow field-flow fractionation coupled with multi-angle light scattering and refractive index detections for characterization of ultra-high molar mass poly(acrylamide) flocculants. **Journal of Chromatography A**. 1172(2), 194–203.
- Lee, C., Chong, M., Robinson, J. and Binner, E., 2014. A review on development and application of plant-based bioflocculants and grafted bioflocculants. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. 53(48), 18357–18369.
- Liu, M., Zhu, P., Yang, W., Chen, Y., Lan, J. and Ren, S., 2019. Synthesis and evaluation of a novel inorganic–organic composite flocculant, consisting of chitosan and poly-ferric cerium silicate. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**. 94(1), 79-87.
- Malik, Q.H., 2018. Performance of Alum and Assorted Coagulants in Turbidity Removal of Muddy Water. **Appl. Water Sci.** 8 (1), 1–4.

- Michele, M.M., John, J.T. and Paul, H., 2005. Starches for use in papermaking (Patent No. US6843888B2).
- Miksch, K., Cema, G., Corvini, P.F.X., Felis, E., Sochacki, A., Surmacz-Górska, J. and Żabczynski, S., 2015. R&D priorities in the field of sustainable remediation and purification of agro-industrial and municipal wastewater. **New Biotechnology**. 32 (1), 128-132.
- Nozaic, D.J., Freese, S.D. and Thompson, P., 2001. Long term experience in the use of polymeric coagulants at Umgeni water. **Water Science and Technology: Water Supply**. 1(1), 43–50.
- Nusrat, T., Sharf Ilahi, S., Geetanjali, R., Saif Ali, C., Inamuddin, and Abdullah, M.A., 2020. Nano-engineered Adsorbent for the Removal of Dyes from Water: A Review. **Current Analytical Chemistry**. 16 (1), 14-40.
- Othmani, B., Rasteiro, M.G. and Khadhraoui, M., 2020. Toward green technology: A review on some efficient model plant-based coagulants/flocculants for freshwater and wastewater remediation. **Clean Technologies and Environmental Policy**, 22(5), 1025–1040.
- Packham, R.F., 1965. Some studies of the coagulation of dispersed clays with hydrolyzing salts. **Journal of Colloid Science**. 20(1), 81–92.
- Pelssers, E.G.M., Stuart, M.A.C. and Fleer, G.J., 1990. Kinetics of Bridging Flocculation Role of Relaxations in the Polymer Layer. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, 86(9), 1355-1361.
- Pereira, M.F.R., Soares, S.F., Órfão, J.J.M. and Figueiredo, J.L., 2003. Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. **Carbon**. 41 (4), 811-821.
- Ravishankar, S.A, and Pradip, N.K.K., 1995. Selective flocculation of iron oxide from its synthetic mixtures with clays: A comparison of polyacrylic acid and starch polymers. **International Journal of Mineral Processing**, 43(3–4), 235–247.
- Renault, F., Sancey, B., Badot, P.M. and Crini, G., 2009. Chitosan for coagulation/flocculation processes: An eco-friendly approach. **European Polymer Journal**, 45(5), 1337–1348.
- Ronke, R., Saidat, O. and Abdulwahab, G., 2016. Coagulation-flocculation treatment of industrial wastewater using Tamarind seed powder. **International Journal of ChemTech Research**, 9(5), 771–780.
- Rout, D., Verma, R. and Agarwal, S.K., 1999. Polyelectrolyte treatment: An approach for water quality improvement. **Water Science and Technology**, 40(2), 137–141.
- Shan, T.C., Al Matar, M. and Makky, E.A., 2017. The use of Moringaoleifera seed as a natural coagulant for wastewater treatment and heavy metals removal. **Applied Water Science**, 7(3), 1369–1376.
- Shi, Y., Ji, W., Jia, X., Qu, L., Zhang, J., Zhou, R., Gang, C. and Li, Y., 2021. Preparation of organic polymer flocculant and its application in drilling fluid. In **E3S Web of Conferences** (Vol. 329, p. 01008). EDP Sciences.
- Sievänen, K., Kavakka, J., Hirsilä, P., Vainio, P., Karisalmi, K., Fiskari, J. and Kilpeläinen, I., 2015. Cationic cellulose betainate for wastewater treatment. **Cellulose**, 22(3), 1861-1872.

- Sillanpää, M., Ncibi, M.C., Matilainen, A. and Vepsäläinen, M., 2018. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review. **Chemosphere**, 190, 54–71.
- Snodgrass, W.J., Clark, M.M. and O'Melia, C.R., 1984. Particle formation and growth in dilute aluminum (III) solutions. Characterization of particle size distributions at pH 5.5. **Water Research**, 18(4), 479–488.
- Tripathy, T. and De, B.R., 2006. Flocculation: A new way to treat the waste water. **Journal of Physical Science**, 10, 93–127.
- Ugwu, S.N., Umuokoro, A.F., Echiegu, E.A., Ugwuishiwu, B.O. and Enweremadu, C. C., 2017. Comparative study of the use of natural and artificial coagulants for the treatment of sullage (domestic wastewater). **Cogent Engineering**, 4(1).
- Vijayaraghavan, G., Sivakumar, T. and Kumar, A., 2011. Application of plant based coagulants for waste water treatment. **International Journal of Advanced Engineering Research and Studies**, 1(1), 88–92.
- Xing, G.-X., Zhang, S.-F., Ju, B.-Z. and Yang, J.Z., 2005. Recent advances in modified starch as flocculant. **3rd Int. Conf. Funct. Mol.** Dalian, China.
- Xu, H., Xiao, F., Wang, D. and Ye, C., 2014. Survey of treatment process in water treatment plant and the characteristics of flocs formed by two new coagulants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 456, 211–221.
- Wang, Y., Gao, B., Yue, Q., Zhan, X., Si, X. and Li, C., 2009. Flocculation performance of epichlorohydrin-dimethylamine polyamine in treating dyeing wastewater. **Journal of environmental management**, 91(2), 423–431.
- Wei, L., Jinju, M., Hongjian, P., Zongwu, W. and Xinding, Y., 2021. Synthesis of a polyamine-modified starch flocculant and its application. **Iranian Polymer Journal**, 30(7), 675–683.
- Yang, Z., Shang, Y., Lu, Y., Chen, Y., Huang, X., Chen, A., Jiang, Y., Gu, W., Qian, X., Yang, H. and Cheng, R., 2011. Flocculation properties of biodegradable amphoteric chitosan-based flocculants. **Chemical Engineering Journal**, 172(1), 287–295.
- Yang, Z., Liu, X., Gao, B., Zhao, S., Wang, Y., Yue, Q. and Li, Q., 2013. Flocculation kinetics and floc characteristics of dye wastewater by polyferric chloride–poly-epichlorohydrin–dimethylamine composite flocculant. **Separation and Purification Technology**, 118, 583–590.
- Yang, Z., Lu, X., Gao, B., Wang, Y., Yue, Q. and Chen, T., 2014. Fabrication and characterization of poly (ferric chloride)-polyamine flocculant and its application to the decolorization of reactive dyes. **Journal of materials science**, 49(14), 4962–4972.
- Yin, C.Y., 2010. Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment. **Process Biochemistry**, 45(9), 1437–1444.
- Zhang, K., Zhou, Q. and Wu, W., 2004. Wastewater treatment efficiency of combined aluminum-starch flocculant. **Journal of Applied Ecology**, 15(8), 1443–1446.
- Zhao, Y.X., Gao, B.Y., Shon, H.K., Cao, B.C. and Kim, J.H., 2011. Coagulation Characteristics of Titanium (Ti) Salt Coagulant Compared with Aluminum (Al) and Iron (Fe) Salts. **J. Hazard. Mater.** 185 (2–3), 1536–1542.

Zhu, Z., 2014. Theory on Orthokinetic Flocculation of Cohesive Sediment: A Review.
J. Geosci. Environ. Prot. 02 (05), 13–23.



ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimimi Mersin’de tamamladım. 2007 yılında Adana Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü lisans programına yerleştim ve tamamlamadan bıraktım. 2009 yılında Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü lisans programına yerleşerek önce isteğe bağlı İngilizce hazırlık sınıfını bitirdim. 2012-2013 eğitim öğretim yılını Farabi öğrenci değişim programı ile Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde devam ederek 2014 yılında kendi üniversitemden mezun oldum. 2013 yılında Hatay Gıda Kontrol Laboratuvarı’nda ilk stajımı yaptım. 2014 te aldığım Pedagojik Formasyon eğitimimi de 2015 yılında tamamlayarak Hatay Antakya Atatürk Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi’nde ikinci stajımı yaptım. 2015 yılından beri ve halen özel kurumlarda Kimya Öğretmeni olarak çalışmaktayım. 2022 yılında Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimime başladım ve 2025 yılında bitti. 2024 yılında Mersin Üniversitesi Takı Teknolojisi ve Tasarımı Yüksekokulu Takı Tasarımı Bölümü lisans programına başladım ve halen devam etmekteyim.