

**DEZENFEKTAN AMAÇLI KULLANILAN NaDCC VE  
KALSİYUM HİPOKLORİT İÇERİKLİ EFERVESAN  
TABLETLERİN ÜRETİM PROSESİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**DEVELOPMENT OF PRODUCTION PROCESS OF  
EFFERVESCENT NaDCC AND CALCIUM HYPOCHLORIDE  
TABLETS USED AS DISINFECTANTS**

**SELİM GERİŞLİOĞLU**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2013

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI** 'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....  
Prof. Dr. Günay KİBARER

Üye (Danışman) :.....  
Prof. Dr. Bekir SALİH

Üye :.....  
Prof. Dr. Belma IŞIK

Üye :.....  
Doç. Dr. Gökhan DEMİREL

Üye :.....  
Yrd. Doç. Dr. Cengiz UZUN

ONAY

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri üyeleri tarafından ...../...../..... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulunca ...../...../..... tarihinde kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Fatma SEVİN DÜZ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

# DEZENFEKTAN AMAÇLI KULLANILAN NaDCC VE KALSİYUM HİPOKLORİT İÇERİKLİ EFERVESAN TABLETLERİN ÜRETİM PROSESİNİN GELİŞTİRİLMESİ

**Selim Gerişlioğlu**

## ÖZ

Dezenfeksiyon çalışmaları ve araştırmaları uzun yıllardır sürdürülmektedir ve bu alanda gerçekleştirilen yenilikler sağlık alanında çok etkili olmuştur. Bu çalışmalar kapsamında farklı amaçlarda ve alanlarda kullanılan birçok dezenfektan madde geliştirilmiştir. Bunlar arasında sıklıkla kullanılan dezenfektan çeşitleri ise klor veya oksijen gibi yükseltgeyici ajan içeren maddelerdir. Özellikle klor gazı veya buna alternatif olabilen, sulu çözeltileri serbest klor içeren hipokloritler, geçmişten günümüze içme suyu, atık suyu, yüzme havuzu ve kaplıca suyu ve çoğu endüstriyel su sistemlerinin dezenfeksiyonunda sıklıkla kullanılmaktadır.  $\text{Ca}(\text{OCI})_2$ 'e göre daha kararlı bir yapıya sahip olan ve sulu çözeltilerinde kontrollü aktif klor salınımı sağlayan sodyum dikloroizosiyanürat (NaDCC) tabletleri, ülkemizde de birçok alanda dezenfeksiyon amaçlı kullanılmaktadır. Fakat ülkemizde üretilmeyen NaDCC tabletlerinin, sıklıkla kullanılmasına rağmen bugüne kadar üretim prosesi ile ilgili herhangi bir çalışma yapılmamış ve patent alma girişiminde bulunulmamıştır. Bu nedenle bu çalışmada, NaDCC içerikli efervesan tabletlerinin üretim prosesinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. NaDCC üretimi sırasında sentezlenen siyanürik asidin sodyum tuzu oluşturulduktan sonra NaDCC'ye çevrilmesi için kullanılan klor gazının fazlası  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ile etkileştirilerek, yine dezenfektan olarak kullanılabilen  $\text{Ca}(\text{OCI})_2$ ; NaOH ile etkileştirilerek de çamaşır suyu olarak da bildiğimiz ve yine dezenfektan olarak kullanılabilen NaOCl üretilmesi amaçlanmıştır. Aynı zamanda bunların kullanım kolaylığını arttırmak amacıyla efervesan tablet şeklinde hazırlanması planlanmıştır. Böylece bu çalışma sonucunda, dezenfektan amaçlı kullanılan NaDCC ve  $\text{Ca}(\text{OCI})_2$  içerikli efervesan tabletlerinin üretilmesini sağlayan düşük maliyetli bir proses geliştirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:**  $\text{Ca}(\text{OCI})_2$ , NaDCC, efervesan tablet, dezenfektan, DPD

Danışman: Prof.Dr. Bekir SALİH, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Fizikokimya Anabilim Dalı

# DEVELOPMENT OF PRODUCTION PROCESS OF EFFERVESCENT NaDCC AND CALCIUM HYPOCHLORIDE TABLETS USED AS DISINFECTANTS

Selim Gerişlioğlu

## ABSTRACT

Disinfection studies and researches have been proceeding for years and new developments in this research area had been very effective for health and medicinal science. In the light of these studies, many different disinfectant compounds had been developed for various purposes. The most frequently used disinfectants are chemical compounds that contain oxidizing agents like chlorine or oxygen. Especially chlorine gas or hypochlorites that contain free active chlorine in their solutions, which can be an alternative to chlorine gas, are commonly used for disinfection of drinking and waste waters, at swimming pools and thermal springs and in most industrial water systems. Like the rest of the world, sodium dichloroisocyanurate (NaDCC) tablets which can provide restrained free active chlorine release in water and has more stable structure than  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ , are also used for disinfection in various areas in our country. Although NaDCC tablets are frequently used, there haven't been any studies done or attempted to get a patent for development of production of these disinfectant tablets. For this reason the purpose of this study is to develop a production process of effervescent tablets that contains NaDCC. In the course of production of NaDCC, chlorine gas is used to convert sodium salt of the synthesized cyanuric acid to NaDCC. So the excess of the chlorine gas is used to react with both,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  to produce  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  which is also used as a disinfectant agent, and NaOH to produce NaOCl which is also known as bleach and again used as a disinfectant. Another purpose of this study is to prepare the products as effervescent tablets to increase the handling and usefulness of products. The final aim of this study is developing a low cost process which provides production of NaDCC and  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  effervescent tablets.

**Keywords:**  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ , NaDCC, effervescent tablet, disinfectant, DPD

Advisor: Prof. Dr. Bekir SALİH, Hacettepe University, Department of Chemistry, Physical Chemistry Section

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın planlanması ve tamamlanması aşamasında her konuda desteğini ve yardımını esirgemeyen tez danışmanım, yanında çalışmaktan gurur duyduğum hocam sayın Prof. Dr. Bekir SALİH' e en içten teşekkürlerimi sunarım.

SAN-TEZ projesi kapsamında gerçekleştirilen bu tezin projelendirilmesine imkân sağladıkları için ve yürütülmesindeki katkılarından dolayı T.C. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı' ndaki ilgili tüm personele teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım kapsamında değerli bilgileri ve deneyimi ile efervesan formülasyonlarının hazırlanması sırasında ve özellikle de klorklama işleminde yardımcı olan Prof. Dr. Süleyman Patır' a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında, projemizde de yardımcı araştırmacı olarak görev alan sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Cengiz Uzun' a bilgisi ve deneyimi ile sağladığı katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Bilgileri ve deneyimleriyle çalışmalarına katkıda bulunup, yardımını hiçbir zaman benden esirgemeyen ve aynı zamanda projemizde de yardımcı personel olarak görev alan sayın hocam Dr. Ömür Çelikbıçak' a teşekkür ederim.

Laboratuvarda geçirdiğim süre içerisinde ihtiyacım olduğunda her zaman benim yanımda olan Arş. Gör. Mehmet Atakay, Arş. Gör. Ülkü Güler, Arş. Gör. H. Mehmet Kayılı, Aslı Çal, Burak Tavşanlı, Ayşegül Özgen, Funda Yıldırım, Gizem Kaynar, Selin Özdemir ve tüm SAREG ekibine teşekkür ederim.

SAN-TEZ projesi kapsamında gerçekleştirilen bu tezin, tablet basımı ve klorklama sisteminin kurulması sırasında desteklerini esirgemeyen tüm Biosept Medikal Endüstriyel ve Teknik Sistemler İth. İhr. LTD. ŞTİ. çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, hayatımın her anında olduğu gibi çalışmamın da her aşamasında maddi manevi desteklerini esirgemeyen ve bana güç veren annem, babam ve ablama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZ .....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ .....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Dezenfeksiyon.....	3
2.2. Dezenfektan Çeşitleri .....	4
2.2.1. Alkoller.....	4
2.2.2. Aldehitler.....	4
2.2.3. Fenolik Bileşikler.....	4
2.2.4. Kuarterner amonyum bileşikleri .....	5
2.2.5. Gümüş .....	5
2.2.6. Yükseltgeyici ajanlar .....	6
2.2.6.1. Oksijen .....	6
2.2.6.2. Klor.....	6
2.3. Çözelti Fazındaki Klor Kimyası.....	7
2.3.1. Klorun hidrolizi .....	7
2.3.2. Hipokloritler.....	12
2.3.3. Serbest, bağlı ve kullanılabilir klor .....	13
2.3.3.1. Serbest klor .....	13
2.3.3.2. Bağlı klor .....	13
2.3.3.3. Kullanılabilir Klor .....	13
2.3.4. Klorun mikroorganizmalar üzerindeki öldürücü etkisi.....	14
2.3.4.1. İnaktivasyon mekanizması .....	14
2.4. Klor Analizi .....	17
2.4.1. İyodometrik titrasyon.....	19
2.4.2. Ortotolidin metodu .....	19
2.4.3. Amperometrik titrasyon.....	20

2.4.4.	FACTS (Syringaldazine) metodu .....	22
2.4.5.	N,N-dietil-p-fenilendiamin (DPD) metodu.....	23
2.4.5.1.	DPD titrasyonu .....	25
2.4.5.2.	Kolorimetrik ve spektrofotometrik yöntem .....	26
2.5.	Sodyum Dikloroizosiyanürat.....	28
2.5.1.	Sodyum dikloroizosiyanürat (NaDCC) sentezi.....	33
2.5.1.1.	Siyanürik asit.....	33
2.5.1.2.	Siyanürik asidin sentezi.....	36
2.5.1.3.	Ham siyanürik asidin saflaştırılması .....	42
2.5.1.4.	Ürenin organik çözücü içerisinde pirolizi .....	45
2.5.1.5.	Siyanürik asidin ticari olarak üretimi .....	47
2.5.1.6.	Siyanürik asidin klorlanması ve kloroizosiyanüratların üretimi....	50
2.6.	Dezenfektan İçerikli Efervesan Tablet Formülasyonları .....	56
<b>3.</b>	<b>DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b> .....	<b>61</b>
3.1.	Kullanılan Kimyasallar .....	61
3.2.	N,N-dietil-p-fenilendiamin (DPD) Reaktifi Kullanılarak Gerçekleştirilen Serbest Klor Analizi.....	61
3.2.1.	DPD reaktifinin hazırlanışı .....	62
3.2.2.	Örnek karışımının hazırlanışı.....	62
3.3.	Siyanürik Asidin Sentezi.....	62
3.3.1.	Ürenin pirolizi (Katı faz siyanürik asit sentezi) .....	62
3.3.2.	Sıvı-faz siyanürik asit sentezi .....	63
3.3.3.	Ham siyanürik asidin karakterizasyonu.....	64
3.3.3.1.	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) analizleri.....	64
3.3.3.2.	Katı prob kütle spektrometresi analizleri .....	65
3.3.4.	Aminotriazin türevlerinin hidrolizi .....	66
3.4.	Siyanürik Asidin Klorlanması (Sodyum Dikloroizosiyanürat Sentezi) .....	66
3.5.	Efervesan Tablet Formülasyonlarının Oluşturulması .....	68
<b>4.</b>	<b>SONUÇLAR VE TARTIŞMA</b> .....	<b>72</b>
4.1.	N,N-dietil-p-fenilendiamin (DPD) Reaktifi Kullanılarak Gerçekleştirilen Serbest Klor Analizleri.....	72
4.2.	Siyanürik Asidin Sentezi.....	75
4.2.1.	Ürenin pirolizi sonucunda elde edilen ürünün HPLC analizleri .....	75

4.2.2.	Ham siyanürük asidin karakterizasyonu için katı prob kütle spektrometresi ile gerçekleştirilen analizler ve asit hidroliz işlemi .....	79
4.2.3.	Sıvı-faz siyanürük asit sentezi .....	87
4.3.	Siyanürük Asidin Klorlanması (NaDCC Sentezi) .....	94
4.4.	Efervesan Tablet Formülasyonları .....	96
4.4.1.	Uygun asit-baz çiftinin belirlenmesi.....	96
4.4.2.	NaDCC içerikli efervesan tablet formülasyon çalışmaları .....	97
4.4.3.	DPD içerikli efervesan tablet formülasyon çalışmaları .....	99
4.4.4.	Ca(OCl) <sub>2</sub> içerikli tablet formülasyon çalışmaları.....	99
<b>5.</b>	<b>SONUÇLAR</b> .....	<b>105</b>
	<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>110</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>115</b>



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kırılma noktası eğrisi .....	18
Şekil 2.2. 3,5-dimetil-4-hidroksibenzaldinin serbest klor tarafından yükseltgenmesi .....	22
Şekil 2.3. N,N-dietil-p-fenilendiaminin (DPD) klor ile yükseltgenmesi.....	23
Şekil 2.4. DPD titrasyonu.....	25
Şekil 2.5. DPD Würster bileşiğine ait 400-600 nm aralığındaki karakteristik UV absorpsiyon pikleri .....	26
Şekil 2.6. DPD Würster bileşiğine ait 200-600 nm aralığındaki UV – görünür bölge spektrumu .....	27
Şekil 2.7. OCl <sup>-</sup> iyonu derişimine karşı 314 ve 516 nm'deki absorbands değerleri.	27
Şekil 2.8. Sodyum dikloroizosiyanürat molekül yapısı .....	28
Şekil 2.9. Sodyum dikloroizosiyanüratın su içerisindeki dağılımı.....	29
Şekil 2.10. İzosiyanürat ve kloroizosiyanüratların denge reaksiyonları.....	30
Şekil 2.11. 1 mg/L NaDCC çözeltisi içerisindeki serbest ve bağlı klor yüzdesinin pH' a göre değişimi .....	31
Şekil 2.12. 3 mg/L NaDCC çözeltisi içerisindeki serbest ve bağlı klor yüzdesinin pH' a göre değişimi .....	31
Şekil 2.13. Siyanürik asidin, aktif klorun fotokimyasal bozunmasına olan etkisi ...	35
Şekil 2.14. Siyanürik asidin molekül yapısı.....	36
Şekil 2.15. Aminotriazin türevleri .....	37
Şekil 2.16. İlk olarak 100,0 g üre olduğu varsayılarak HPLC verilerine göre oluşturulmuş üre piroliz reaksiyonuna ait sıcaklığa bağlı kütle değişim grafiği ..	38
Şekil 2.17. Üre piroliz reaksiyonuna ait FT-IR Si-prob spektrumu .....	38
Şekil 2.18. Aminotriazin türevlerinin hidrolizi .....	43
Şekil 2.19. Sıvı faz siyanürik asit sentez reaksiyonu .....	46
Şekil 2.20. Ürenin direk yakılması ile gerçekleştirilen siyanürik asit üretiminin proses akış diyagramı .....	48
Şekil 3.1. 6 litrelik balon içerisinde gerçekleştirilen sıvı faz siyanürik asit sentezi için kurulan sistem.....	64
Şekil 3.2. Katı prob kütle spektrometresinde kullanılan sıcaklık programı .....	66
Şekil 3.3. Siyanürik asidin klorlanması için kurulan sistem .....	67

Şekil 3.4. Aktif madde olarak $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ içeren efervesan tablet formülasyonlarında bağlayıcı ve lubrikant olarak kullanılan kimyasallar. (a) magnezyum stearat, (b) hidroksipropil selüloz, (c) karboksimetil selüloz ve (d) sodyum benzoat .....	71
Şekil 4.1. Serbest klor – DPD komplekslerinin farklı $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ derişimlerindeki absorpsiyon spektrumlarındaki değişim .....	72
Şekil 4.2. DPD ile serbest klor analizinde elde edilen kalibrasyon eğrisi (0,5 – 10,0 ppm aralığında).....	74
Şekil 4.3. DPD ile serbest klor analizinde elde edilen kalibrasyon eğrisi (0,5 – 5,0 ppm aralığında).....	74
Şekil 4.4. UV – Görünür bölge spektrumları. (A) Siyanürik asit ve (B) üre .....	76
Şekil 4.5. HPLC kromatogramları. (A) Saf siyanürik asit, (B) saf üre ve (C) saf siyanürik asit ve üre karışımı.....	77
Şekil 4.6. Sentezlenen siyanürik asidin HPLC kromatogramları. (A) 10 ppm, (B) 1 ppm ve (C) 0.1 ppm siyanürik asit için .....	78
Şekil 4.7. Saf siyanürik asidin Katı Prop-MS de alınmış toplam iyon kromatogramı .....	80
Şekil 4.8. Saf siyanürik asidin Katı Prop-MS kütle spektrumu .....	80
Şekil 4.9. Saf ürenin Katı Prop-MS de alınmış toplam iyon kromatogramı .....	80
Şekil 4.10. Saf ürenin Katı Prop-MS kütle spektrumu.....	81
Şekil 4.11. Üreden elde edilen ham siyanürik asidin Katı Prop-MS'te alınmış toplam iyon kromatogramı.....	81
Şekil 4.12. Üreden elde edilen ham siyanürik asidin toplam iyon kromatogramındaki 1 no'lu pike ait kütle spektrumu. Bu pik siyanürik asiti karakterize etmektedir.....	82
Şekil 4.13. Üreden elde edilen ham siyanürik asidin toplam iyon kromatogramındaki 2 no'lu pike ait olan kütle spektrumu. Bu pik ameliğ'i karakterize etmektedir.....	82
Şekil 4.14. Üreden elde edilen ve HCl ile içerisindeki aminotriazinlerin siyanürik aside dönüştürülmesinden sonra elde edilen örneğin Katı Prop-MS'te alınmış toplam iyon kromatogramı.....	83
Şekil 4.15. Üreden elde edilen ve HCl ile içerisindeki aminotriazinlerin siyanürik aside dönüştürülmesinden sonra elde edilen örneğin kütle spektrumu .....	83

Şekil 4.16. Gübre içerisindeki ürenin yakılması ile elde edilen ham siyanürik asidin Katı Prop-MS de alınmış toplam iyon kromatogramı.....	84
Şekil 4.17. Gübre içerisindeki ürenin yakılması ile elde edilen ham siyanürik asidin toplam iyon kromatogramındaki 1 no'lu pike (siyanürik asit'i tanımlamaktadır) ait kütle spektrumu.....	84
Şekil 4.18. Gübre içerisindeki ürenin yakılması ile elde edilen ham siyanürik asidin toplam iyon kromatogramındaki 2 no'lu pike (amelid'i tanımlamaktadır) ait kütle spektrumu .....	85
Şekil 4.19. Gübre içerisindeki ürenin yakılması ile elde edilen ham siyanürik asidin 0,5 M HCl içerisinde geri soğutucu altında kaynatılması sonucunda Katı Prop-MS'te alınmış toplam iyon kromatogramı .....	86
Şekil 4.20. Gübre içerisindeki ürenin yakılması ile elde edilen ham siyanürik asidin 0,5 M HCl içerisinde geri soğutucu altında kaynatılması sonucunda elde edilen kütle spektrumu.....	86
Şekil 4.21. Gübredeki ürenin yakılması ile elde edilen ham siyanürik asidin 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içerisinde geri soğutucu altında kaynatılması sonucunda Katı Prop-MS'te alınmış toplam iyon kromatogramı .....	87
Şekil 4.22. Gübre içerisindeki ürenin yakılması ile elde edilen ham siyanürik asidin 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içerisinde geri soğutucu altında kaynatılması sonucunda elde edilen kütle spektrumu .....	87
Şekil 4.23. Dietilen glikol monofil eter içerisinde gerçekleştirilen sıvı faz siyanürik asit sentezi sonucunda elde edilen ürünün asit ile hidroliz işlemi gerçekleştirildikten sonra Katı Prop-MS de alınmış toplam iyon kromatogramı..	88
Şekil 4.24 Dietilen glikol monofil eter içerisinde gerçekleştirilen sıvı faz siyanürik asit sentezi sonucunda elde edilen ürünün asit ile hidroliz işlemi gerçekleştirildikten sonraki toplam iyon kromatogramında gözlenen 1 numaralı pike ait kütle spektrumu .....	89
Şekil 4.25. Kerosen içerisinde gerçekleştirilen sıvı faz siyanürik asit sentezi sonucunda elde edilen ürünün Katı Prop-MS'te alınmış toplam iyon kromatogramı.....	89
Şekil 4.26. Kerosen içerisinde gerçekleştirilen sıvı faz siyanürik asit sentezi sonucunda elde edilen ürüne ait toplam iyon kromatogramındaki 1 numaralı pike ait kütle spektrumu.....	90

Şekil 4.27. Kerosen içerisinde gerçekleştirilen sıvı faz siyanürik asit sentezi sonucunda elde edilen ürüne ait toplam iyon kromatogramındaki 2 numaralı pike ait kütle spektrumu.....	90
Şekil 4.28. Kerosen içerisinde gerçekleştirilen sıvı faz siyanürik asit sentezi sonucunda elde edilen ürüne ait toplam iyon kromatogramındaki 3 numaralı pike ait kütle spektrumu.....	91
Şekil 4.29. Kerosen içerisinde gerçekleştirilen sıvı faz siyanürik asit sentezi sonucunda oluşan ham siyanürik asidin 0,5 M HCl ile hidroliz işlemi gerçekleştirildikten sonra elde edilen ürüne ait <sup>1</sup> H NMR spektrumu (Çözücü: dötero dimetil sülfoksit) .....	92
Şekil 4.30. Kerosen içerisinde gerçekleştirilen sıvı faz siyanürik asit sentezi sonucunda oluşan ham siyanürik asidin 0,5 M HCl ile hidroliz işlemi gerçekleştirildikten sonra elde edilen ürüne ait APT <sup>13</sup> C NMR spektrumu (Çözücü: dötero dimetil sülfoksit) .....	93
Şekil 4.31. Sentezlenen NaDCC'a ait Katı Prop-MS de alınmış toplam iyon kromatogramı.....	95
Şekil 4.32. Sentezlenen NaDCC'a ait toplam iyon kromatogramında 1 no'lu pike ait kütle spektrumu.....	96
Şekil 4.33. Kütlece % 8,3 ve % 4,0 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> içeren 0,3 g'lık efervesan Ca(OCl) <sub>2</sub> tabletlerine ait aktif klor derişimi analiz sonuçları.....	102

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. 15°C’de farklı pH değerlerinde ayarlanmış klor çözeltilerinin içerdikleri toplam kloru oluşturan türlerin yüzdeleri.....	11
Çizelge 2.2. Hipokloritlerin özellikleri (Külekçi, 2005) .....	32
Çizelge 2.3. Çeşitli klor bileşiklerinin maksimum absorpsiyonlarına ait dalga boyu değerleri (Wojtowicz, 2004).....	34
Çizelge 2.4. 56,1 g ham siyanürik asidin, asit ile ekstrasyon yöntemi ile saflaştırılması (Mesiah, 1973) .....	44
Çizelge 2.5. 25,8 g ürenin yakılması ile hazırlanan ham siyanürik asit (%80 siyanürik asit, %18 amelid, %2 amelin) 50 g tuz ile birlikte 120 g su içerisinde 200°C’ nin üzerinde 85 dakika içerisinde gerçekleştirilen saflaştırma işlemleri sonucunda elde edilen sonuçlar.....	45
Çizelge 2.6. 180°C’ de farklı çözücüler ile gerçekleştirilen siyanürik asit sentezi sonucu elde edilen verim değerleri.....	47
Çizelge 2.7. Farklı sıcaklıklarda kerosen içerisinde gerçekleştirilen siyanürik asit sentezi sonucu elde edilen verim değerleri .....	47
Çizelge 2.8. Siyanürik asidin, sodyum hipoklorit ile farklı pH değerlerinde ve reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen klorlama işlemleri sonucu gerçekleşen çevrilme yüzdesi.....	55
Çizelge 3.1. Efervesan formülasyon çalışmaları için kullanılan asit-baz çiftleri ....	68
Çizelge 4.1. Hazırlanan NaDCC içerikli efervesan tabletler ile ticari olarak kullanılan NaDCC tabletlerin aktif klor içerikleri.....	98
Çizelge 4.2. Aktif madde olarak NaDCC içeren 5 g’lık efervesan tablet formülasyonu (aktif klor içeriği tablet başına ~1,4 g) .....	98
Çizelge 4.3. 9 mg aktif madde (Ca(OCl) <sub>2</sub> ) içeren 0,3 g’lık tabletlere ait farklı tarihlerde gerçekleştirilen aktif klor derişimi analiz sonuçları (Sırasıyla 2:3:6 oranında sitrik asit, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ve NaHCO <sub>3</sub> içerir).....	100
Çizelge 4.4. 9 mg aktif madde (Ca(OCl) <sub>2</sub> ) içeren 0,3 g’lık tabletlere ait farklı tarihlerde gerçekleştirilen aktif klor derişimi analiz sonuçları (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> miktarı kütlece % 8,3’ten % 4’e indirilmiştir).....	102
Çizelge 4.5. 9 mg aktif madde (Ca(OCl) <sub>2</sub> ) içeren 0,3 g’lık tabletlere ait farklı tarihlerde gerçekleştirilen aktif klor derişimi analiz sonuçları (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	

formülasyondan çıkarılmış, miktarı kütlece % 2,5 olacak şekilde  $\text{Ca(OH)}_2$   
eklenmiştir)..... 103

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Cl <sub>2</sub> Cy <sup>-</sup>	Dikloroizosiyanürat iyonu
DNA	Deoksiribonükleik asit
DPD	N,N-dietil-p-fenilendiamin
EDTA	Etilendiamintetraasetik asit
EPA	Çevre Koruma Ajansı
FACTS	Syringaldazin kullanılarak serbest aktif klor testi
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi
HCICy <sup>-</sup>	Monokloroizosiyanürat iyonu
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
m/z	Kütle-yük oranı
MS	Kütle spektrometresi
NaDCC	Sodyum dikloroizosiyanürat
NMR	Nükleer manyetik rezonans
OTA	Ortotolidin-arsenit testi
PAO	Fenilarsin oksit
SA	Siyanürik asit
TGA	Termogravimetrik analiz
TMB	3,3',5,5'-tetramethylbenzidin
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

## 1. GİRİŞ

Günümüzde birçok alanda, cansız ortamlardaki patojen mikroorganizmaların öldürülmesi veya üremesinin engellenmesi amacıyla, dezenfektan özellik gösteren kimyasal maddeler kullanılmaktadır. İçme suyu, atık suları, yüzme havuzları ve kaplıca suları, endüstriyel su sistemleri gibi çeşitli alanlarda kullanılan dezenfektan maddelerin kullanım alanlarına göre farklı çeşitleri bulunmaktadır. Alkoller, aldehitler, fenolik bileşikler, kuarterner amonyum bileşikleri, gümüş ve yükseltgeyici ajanlar şeklinde sınıflandırılabilen dezenfektanlar içerisinde, klor içerikli bileşikler birçok alanda sıklıkla kullanılan dezenfektan türüdür. Uzun yıllardır dezenfeksiyon için uygulanan klorlama işlemi için klor gazı yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Buna alternatif olarak, sodyum hipoklorit, kalsiyum hipoklorit ve kloroizosiyanüratlar (sodyum dikloroizosiyanürat, trikloroizosiyanürik asit) gibi hipokloritler sıklıkla kullanılmaktadır. Bahsedilen klor içerikli bileşiklerin hepsi su dezenfeksiyonunu çözelti ortamına hipokloröz asit (HOCl) formunda saldıkları serbest aktif klor ile sağlarlar. Sodyum hipoklorit ve kalsiyum hipoklorit gibi bileşikler sulu çözeltilerinde sahip oldukları tüm kloru serbest aktif klor formunda (HOCl) salarken, sodyum dikloroizosiyanürat (NaDCC) su içerisinde kontrollü bir klor salınımına sahiptir. NaDCC, sulu çözeltisi hazırlandığında, ortama sahip olduğu klorun yaklaşık %50' sini serbest aktif klor formunda verir ve geriye kalan klor ise kloroizosiyanürat formunda rezervuar klor olarak bulunur. Ortamdaki serbest aktif klor miktarı azaldıkça, çözeltide kloroizosiyanürat formunda depolanan klorun, HOCl şeklinde salınımı gerçekleşir. Diğer hipokloritlere göre sahip olduğu avantajlardan biri olan bu özellik ile birlikte, NaDCC tabletlerinin kullanımı günümüzde birçok ülkede farklı alanlarda çok yaygın hale gelmiştir. Ülkemizde de yaygın olarak kullanılan NaDCC tabletlerinin aynı zamanda efervesan özellik göstermesi de kullanım açısından büyük bir kolaylık sağlamaktadır.

Ülkemizde birçok alanda sıklıkla kullanılmasına rağmen, bugüne kadar NaDCC üretimi ile ilgili patent alma girişiminde bulunulmamış veya herhangi bir çalışma gerçekleştirilmemiştir. Bu nedenle bu çalışmada öncelikle ülkemizde NaDCC tabletlerinin üretiminin sağlanması amaçlanmıştır. Bunun yanında NaDCC ile beraber kalsiyum hipoklorit ( $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ ) ve sodyum hipoklorit ( $\text{NaOCl}$ ) üretiminin de



sağlandığı tek bir üretim prosesinin geliştirmesi ve üretilen NaDCC ve kalsiyum hipokloritin efervesan tablet şeklinde hazırlanması amaçlanmıştır.

Yapılan çalışmalar kapsamında öncelikle, üretilmesi planlanan hipokloritlerin sulu çözeltilerindeki serbest aktif klor miktarının analizlerinin yapılması için DPD reaktifi (N,N – dietil – p – fenilendiamin) kullanılarak UV – görünür bölge spektroskopisi ile analiz yöntemi geliştirilmiştir. NaDCC üretimi ise, ürenin yakılması ile siyanürik asit elde edilip daha sonra elde edilen siyanürik asit sodyum hidroksitli ortamda klor gazı ile etkileştirilerek gerçekteştirilmeye çalışılmıştır. Bu aşamada kullanılan klor gazının fazlası NaOH ile etkileştirilerek sodyum NaOCl, Ca(OH)<sub>2</sub> ile etkileştirilerek de Ca(OCl)<sub>2</sub> elde edilmesi amaçlanmıştır. Ürenin yakılması sonucunda elde edilen ham siyanürik asidin saflaştırılması için de uygun bir yöntem geliştirildi. Aynı zamanda oluşturulmak istenen prosesin maliyetinin olabildiğince düşürülebilmesi amacıyla, siyanürik asit sentezi gübre içerisindeki ürenin yakılması ile gerçekteştirilerek saf üre yerine sentetik gübre kullanılabilirliği incelenmiştir. Siyanürik asit sentezi sonucunda elde edilen ürünlerin karakterizasyonları katı prob kütle spektrometresi ile gerçekteştirilmiştir. Ayrıca ürünlerin efervesan tablet haline getirilebilmesi için de gerekli çalışmalar yapılmıştır. Bunun için hazırlanacak olan ürün karışımı için uygun asit – baz çifti belirlendikten sonra tablet sertliğini ayarlamak için uygun kimyasallar seçildi ve basılan tabletlere stabilite testleri uygulandı.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Dezenfeksiyon

Cansız ortamlarda bilinen tüm patojen mikroorganizmaların yok edilmesi ya da üremesinin engellenmesi işlemine dezenfeksiyon denir (McDonnell ve Russell, 1999). Yıllardır sürdürülmekte olan dezenfeksiyon araştırmaları ve uygulamaları, sağlık alanında sayısız yarar sağlamaktadırlar. Kaynağı güvenilir olmayan su tifo, hepatit A ve E, çocuk felci ve kolera gibi su yoluyla taşınan hastalıkların oluşumunda potansiyel durumunda olduğu için su dezenfeksiyonu ciddi bir önem arz etmektedir. Dezenfeksiyon işlemi asırlardır uygulanmasına rağmen mekanizması yaklaşık yüz yıldır bilinmektedir. Klor gibi dezenfektanların etkisi 19. yüzyılda keşfedilmiş olup yaklaşık 1900'den bu yana hastalıkların yayılmasını engellemek ve su kalitesini arttırmak amacıyla yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Kobylnski ve Bhandari, 2010). Günümüzde farklı alanlarda dezenfektan amaçlı çeşitli kimyasallar kullanılmaktadır. Kullanım alanlarına göre günümüzde sıklıkla kullanılan dezenfektanlar alkoller (etanol, izopropanol), aldehitler (formaldehit, glutaraldehit), fenolikler (o-fenilfenol, amilmetakresol), kuarterner amonyum bileşikleri (benzalkonyum klorür), gümüş (gümüş dihidrojen sitrat) ve klor veya oksijen gibi yükseltgen içeren bileşikler şeklinde sınıflandırılabilir.

Dezenfeksiyona etki eden başlıca faktörlerden biri kullanılan dezenfektanın tipi, kullanım derişimi ve temas süresi olarak gösterilmektedir. Buna ek olarak uygulanan ortamın pH' ı, ortam sıcaklığı (Corona-Vasquez et al., 2002; Hanbin Li et al., 2001) ve ortamdaki organik madde miktarı da dezenfeksiyona etki eden faktörlerdendir (Samastı, 2008; Rutala et al., 2008).

İdeal bir dezenfektan geniş bir antimikrobiyal spektruma, hızlı bir öldürme etkisine sahip olmalı ve ortamdaki organik maddelerden ya da kullanılan kimyasallardan etkilenmemelidir. Ayrıca toksik özellik içermemesi, suda çözünebilmesi, uygulanan yüzeye uyum göstermesi ve yüzeylerde kalıcı etkiye sahip olması da ideal bir dezenfektanın sahip olması gereken özellikler arasında gösterilmektedir (Rutala et al., 2008).

## **2.2. Dezenfektan Çeşitleri**

### **2.2.1. Alkoller**

Alkoller, genellikle etanol ya da izopropanol olmak üzere, sert yüzey dezenfeksiyonu ve antiseptik olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Buharlaşımdan dolayı kalıcı bir aktiviteye sahip olmayan alkoller, diğer birçok dezenfektanda olduğu gibi ortamdaki organik madde varlığında sınırlı bir etkinliğe sahiptirler. Sulu ortamda hücre zarından difüzyonu sağlanan alkoller, seyreltik bir şekilde kullanıldıklarında geniş bir antimikrobiyal spektruma sahiptirler. Islak yüzeylerin dezenfeksiyonu için ise genellikle daha yüksek derişimlerde kullanılmaktadır. İzopropil alkol bakterilere karşı biraz daha etkili iken, etanolün virüsler üzerindeki etkisi daha fazladır. Fakat her iki durumda da alkollerin etkili bir mikrobiyal aktiviteye sahip olmaları için yüksek derişimlerde kullanılmaları gerekmektedir (McDonnell ve Russell, 1999).

### **2.2.2. Aldehitler**

Geniş antimikrobiyal spektruma sahip olan glutaraldehit ve formaldehit dezenfektan olarak kullanılmaktadır fakat kullanılan yüzey üzerinde çok az kalıcı aktiviteye sahiptirler. Serbest olarak suda çözünebilir gaz formunda olan formaldehitin çözültisi, polimerizasyonu geciktirmek amacıyla bir miktar metanol ile birlikte hazırlanır. Hücre yapısındaki proteinler ile etkileşime geçen formaldehit çok reaktif bir kimyasal olmasına rağmen inaktivasyon süresi glutaraldehyde göre daha fazladır (McDonnell ve Russell, 1999). Glutaraldehitin ise yüksek seviye bir dezenfektan ve kimyasal sterilant olarak kabul edilmesine rağmen aktif olarak kullanılabilmesi için çözülti pH'si 7,5-8,5 aralığında olmalıdır. Sıvı çözültisi asidik olan glutaraldehit, çözülti alkalın pH seviyesine getirildiğinde glutaraldehit moleküllerinin polimerizasyonu gerçekleşeceği için raf ömrünün 14 gün gibi kısa bir süreye indiğı belirtilmektedir (Rutala et al., 2008).

### **2.2.3. Fenolik Bileşikler**

Fenolik bileşikler, ev ortamında kullanılan bazı dezenfektanların aktif maddeleri olarak kullanılmaktadır. Orto fenilfenol, kloroksilenol, amilmetakresol günümüzde farklı alanlarda dezenfektan ya da antiseptik olarak kullanılan çeşitli fenolik

bileşiklerdendir. Fenol, yüksek derişimlerde kullanıldığında hücre duvarında bozucu etki yaratarak hücre içerisine nüfuz eder ve proteinlerinin çökmesine neden olur. Düşük derişimlerde kullanılan fenol ve yüksek molekül ağırlığına sahip fenol türevleri ise gerekli enzimlerin inaktivasyonunu sağlayarak ve gerekli metabolitlerin hücre duvarından sızmasına neden olarak bakteri ölümünün gerçekleşmesini sağlar (Rutala et al., 2008).

#### **2.2.4. Kuarternler amonyum bileşikleri**

Aynı zamanda katyonik deterjanlar olarak da bilinen kuarternler amonyum bileşikleri yüzey aktif maddelerdir ve en kullanışlı antiseptik ve dezenfektanlardan biridir. Benzalkonyum klorür, dezenfektan amaçlı kullanılan kuarternler amonyum bileşiklerine örnek gösterilebilir. İyi bir antimikrobiyal etkiye sahip olan kuarternler amonyum bileşikleri çeşitli klinik amaçlar için kullanılmaktadır. Kuarternler amonyum bileşikleri membran aktif maddeler olarak gösterilmektedir. Katyonik ajanlar olarak bilinen bu bileşikler, hücre duvarına adsorpsiyonu sağlandıktan sonra sitoplazmik zar ile reaksiyona girerek oluşturduğu düzensizlik düşük molekül ağırlığına sahip olan hücre içi maddelerin sızmasına ve proteinlerin ve nükleik asitlerin bozulmasına neden olur (McDonnell ve Russell, 1999). Alkollerle birlikte kullanılan formülasyonları geniş bir spektruma sahiptir fakat alkol ya da çözücü katılması ürünün, uygulanan yüzey üzerinde çabuk kurumasına sebep olmaktadır. Bu da dezenfeksiyon işleminin etkili bir şekilde tamamlanamamasına neden olabilir.

#### **2.2.5. Gümüş**

Gümüş ve çeşitli bileşikleri antimikrobiyal özelliğe sahip olup uzun yıllardır farklı alanlarda dezenfektan amaçlı kullanılmaktadır. Son yıllarda yanıklarda enfeksiyon oluşmasını engellenmek amacıyla (Hoffmann, 1984) ya da göz enfeksiyonlarına karşı (Mohan et al., 1988) gümüş içerikli bileşikler kullanılmaktadır. Gümüş genellikle dezenfektan amaçlı gümüş sülfadiazin ya da gümüş nitrat formunda kullanılmaktadır. Gümüş nitratın sağladığı gümüş iyonlarının enzim ve proteinler içerisindeki –tiol grupları ile etkileşime girerek bakteri inaktivasyonunu sağladığı belirtilmiştir (McDonnell ve Russell, 1999; Hwang, 2006). Gümüş sülfadiazin ise yapısında gümüş iyonu ve sülfadiazin olmak üzere iki farklı antimikrobiyal ajan

içermektedir ve gümüş nitrata göre daha geniş bir antimikrobiyal spektruma sahiptir. Organizma içerisine giren gümüş iyonu aynı zamanda DNA' ya bağlanarak denatüre olmasına neden olur ve organizmanın üremesini engelleyerek hücre ölümünün gerçekleşmesini sağlar. Bunun yanı sıra toksik özellik göstermemesi ve kokusuz olması nedeniyle toksisitesi en az olan dezenfektanlardan biri olarak gösterilmektedir.

## **2.2.6. Yükseltgeyici ajanlar**

Yükseltgeyici ajanlar, mikroorganizmaların hücre zarını yükseltgeyerek hücre dağılmasının ve ölümünün gerçekleşmesini sağlar. Yükseltgeyici ajanlar içeren birçok farklı bileşik bulunmasına rağmen, kuvvetli birer yükseltgen olan oksijen ve klor içerikli bileşikler günümüzde çeşitli alanlarda dezenfektan olarak kullanılmaktadır.

### **2.2.6.1. Oksijen**

Oksijen içerikli dezenfektan olarak kullanılan bileşiklerden biri olan hidrojen peroksit sterilizasyon işlemlerinde antiseptik olarak da yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle hastanelerde yüzey dezenfeksiyonu için kullanılan hidrojen peroksit, hızlı bir şekilde su ve oksijene ayrıldığı için çevre dostu olarak nitelendirilmiştir. Hidrojen peroksit membran lipidleri ve DNA gibi önemli hücre bileşenlerine saldıran serbest hidroksil radikalleri oluşturarak antimikrobiyal aktivite gösterir (McDonnell ve Russell, 1999; Rutala et al., 2008).

Bir diğer oksijen içerikli dezenfektan olan ozon gazı ise su, gıda, hava ve yüzey dezenfeksiyonu gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Ozon çok etkili bir dezenfektan olmasına rağmen hızlı bir şekilde bozunmaktadır. Bu nedenle musluk suyu dezenfeksiyonu gibi işlemlerde klorlama yerine sadece ozon kullanılması, uzun süre kalıcı bir dezenfeksiyon işlemi gerçekleştirmediği için tercih edilmemektedir.

### **2.2.6.2. Klor**

Klor yüz yılı aşkın süredir su dezenfeksiyonu için en çok kullanılan ve mikrobisit etkinliği genel olarak kabul görmüş bir malzemedir. Gaz formundaki klor 1774

yılında İsveçli kimyager Karl W. Scheele tarafından keşfedilmiştir. 1785 yılında ise Fransız bilim adamı Berthollet, “Scheele'nin gazını” su içerisinde çözerek, çeşitli ağartıcı sıvı karışımları elde etmiştir. Klor, 1879 yılında William Soper tarafından ilk kez dezenfektan amaçlı kullanılmıştır. Daha sonra 1893 yılında, tifo salgınına karşı önlem almak amacıyla, Almanya'nın Hamburg kentinde kanalizasyon suyu dezenfeksiyonu için kullanılmıştır (Harms ve O'Brien, 2010; Külekçi, 2005). İlerleyen yıllarda çeşitli klorlu bileşiklerin dezenfektan özellikleri incelenmeye devam edilmiştir. Özellikle hipokloritlerin yıllar geçtikçe dezenfektan olarak kullanımı sadece sağlık ve endüstri alanında değil evlerde de artmıştır. Günümüzde hipokloritler öncelikli olmak üzere birçok klor içerikli dezenfektan farklı alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Hipokloritler dışında, bir diğer klor içerikli bileşik kloramin t (N-kloro-p-toluensülfanilamid) ilk kez 1916 yılında dezenfektan olarak kullanılmıştır ve günümüzde hala farklı endüstriyel alanlarda antimikrobiyal özelliğinden yararlanılmaktadır. Kloramin t, ısıya ve ışığa karşı daha dayanıklı olup hipokloritlere göre organik maddelerden daha az etkilenir (Külekçi, 2005). Kloramin t, içerdiği klor ile beraber yapısında bulunan fenilsulfonamid grubu ile bakteri gelişimini iki farklı mekanizma ile engelleme özelliğine sahiptir. Klor dioksit te hipokloritlere alternatif olarak kullanılmaktadır. Klor dioksit nispeten daha zayıf antimikrobiyal özellik göstermesine rağmen kötü koku ve tad oluşturmaması nedeniyle içme suyu dezenfeksiyonunda klora tercih edilir (Samastı, 2008).

### **2.3. Çözelti Fazındaki Klor Kimyası**

#### **2.3.1. Klorun hidrolizi**

Klor gazı konvansiyonel olarak kullanılan klorlama üniteleri ile su içerisinde çözülebilir. Çözünmüş klor ile gaz fazındaki klor arasındaki ilişki Henry yasası ile ifade edilebilmektedir.

$$P_{Cl_2} = K_H[Cl_2(aq)] \quad (2.1)$$

$P_{Cl_2}$  = Klorun kısmi basıncı (atm)

$K_H$  = Henry sabiti (L·atm/mol)

$[Cl_2(aq)]$  = Klorun çözelti fazındaki derişimi (mol/L)

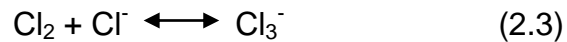
Eş. 2.1.'deki  $K_H$  değeri, suyun sıcaklığı ve iyonik şiddet ile değişebilir ayrıca sudaki asit ve tuzlar gibi diğer bileşenlerden de etkilenebilir (Aleta ve Roberts, 1988). Henry Yasası sadece moleküler klor ( $Cl_2$ ) için geçerlidir. Klor çözeltisi içerisinde önemli miktarlarda farklı klor türleri de olabilir. Bu da toplam klor derişiminin Henry Yasası ile ölçülen değere göre oldukça fazla olmasına neden olabilir. Bunun nedenlerinden bir tanesi, klor su içerisinde hızlı bir şekilde hidroliz olarak, klorun aktif formlarından bir tanesi olan, hipokloröz asit (HOCl) oluşturmasıdır.



Shilov ve Solodushenkov'un verilerine dayanarak HOCl' in  $Cl_2$ 'un hidroksil iyonu ( $OH^-$ ) ile reaksiyonu sonucunda oluştuğu önerilmiştir (Morris, 1946). Fakat daha kesin veriler ile bu durumun derişik klor çözeltileri içerisinde mümkün olmadığı  $OH^-$  derişiminin azalmasına rağmen hidroliz hızının arttığı gözlemlendiği deneyler ile belirlenmiştir. Daha sonra klorun hidroliz mekanizmasının açığa kavuşturulabilmesi amacıyla gerçekleştirilen bir çalışma sonucunda bu durum,  $OH^-$  iyonlarının, gözlenen hidroliz hızını etkileyecek kadar hızlı oluşmadığı gösterilerek doğrulanmıştır (Lifshitz ve Perlmutter-Hayman, 1960). Sonuç olarak, Eş. 2.2.'deki reaksiyon denklemi derişik klor çözeltisi içerisinde klorun hidrolizini en iyi gösteren denklem olarak kabul edilmektedir (Randtke, 2010).

Klorun hidrolizi gerçekleşmeden önce her iki klor atomu da aynı yükseltgenme basamağına (0) sahiptir fakat hidroliz gerçekleştikten sonra bir klor atomu yükseltgenerek,  $Cl^+$  olurken, diğeri  $Cl^-$ 'e indirgenir. Bu nedenle klorun hidrolizi aynı zamanda bir orantısız yerdeğıştirme reaksiyonu olarak da gösterilir.

Derişik klor çözeltisi içerisinde bulunabilen bir diğeri klor türü olan triklorür iyonu ( $Cl_3^-$ ), moleküler klor ve klorür iyonunun oluşturduğu bir komplekstir.



Triklorür iyonu "aktif" ya da "kullanılabilir" klor içerir, fakat çözelti içerisindeki  $Cl_3^-$  derişimi, çözelti yüksek derişimlerde klorür iyonu ( $Cl^-$ ) içermediği sürece,  $Cl_2(aq)$  ve HOCl'e göre oldukça az olması beklenir.

Klorun su içerisinde dağılması sonucu açığa çıkan HOCl bir zayıf asittir bu nedenle seyreltik çözeltilerinde kısmen iyonlarına ayrışır.



Su dezenfeksiyonu uygulamalarında, hem hipoklorit iyonu ( $\text{OCl}^-$ ) hem de hipokloröz asit ortamda bulunur. Her iki türün bağıl derişimleri dezenfeksiyon ve yükseltgenme reaksiyonlarına etki etmektedir. Hipokloröz asidin dağılımı suyun pH'si ve sıcaklığına bağılı olduğu için ideal bir dezenfeksiyon işleminin gerçekleştirilebilmesi açısından ortamın sıcaklığının ve pH'sinin kontrolü ciddi bir önem arz etmektedir (Randtke, 2010).

Su dezenfeksiyonu sırasında genellikle düşük klor derişimleri kullanılır. Klor derişiminin az olduğu çözeltilerde, klorun hidrolizi son derece hızlı gerçekleşir ve  $1^\circ\text{C}$  sıcaklıkta bile 1 saniyeden kısa bir sürede tamamlanır. Eğer klor derişimi dezenfeksiyonun gerçekleştirildiği suyun içerisindeki alkalilikten düşükse, yani pH nötr kalıyorsa, ortamda neredeyse hiç moleküler klor kalmaz. Böylece düşük klor derişimlerinde klor gazının suya absorpsiyonunun çok hızlı bir şekilde gerçekleşmesinden dolayı, suyun klorlanması gaz formundaki klorun direkt olarak işlem akışına beslenmesi ile gerçekleştirilebilir. Fakat klor gazının çok tehlikeli olması ve klorlama işlemi sırasında oluşabilecek öngörülemeyen kazalar sonucunda açığa çıkabilecek tehlikeli durumlar söz konusu olduğu için direkt olarak klor gazı besleme işlemi tercih edilmemektedir.

Yüksek klor derişimlerinde, klor hidrolizi sonucunda oluşan asitlik ortamın alkalinitesini geçecektir. Bu durumda klor hidrolizi tamamlanmamış olup klor'un büyük bir kısmı  $\text{Cl}_2$  formunda kalır. Bu koşullar içerisinde aşırı doygunluk söz konusu olursa klor gazı kabarcıklarının oluşmasına ve klorun atmosfere karışmasına neden olur. Ayrıca derişik klor çözeltilerinin sahip olduğu düşük pH suyun sahip olduğu alkalitenin karbon dioksit ( $\text{CO}_2$ ) çevrilmesine neden olur. Bu da ortamın  $\text{CO}_2$  ile aşırı doygun hale gelmesine ve  $\text{Cl}_2(\text{g})$ 'nin havaya salınmasını kolaylaştıran gaz kabarcıklarının oluşması ile sonuçlanır. Bu durum aynı zamanda rotametre sonuçlarında da girişime neden olmaktadır. Bu gibi sorunların minimuma indirilebilmesi için klorun, sabit basınç ile uygulama yapılacak suyun yüzeyinin altından uygun bir şekilde difüzyonu sağlanmalıdır (Randtke, 2010).



Derişik bir klor çözeltisi içerisinde, amonyak gibi klor bağlayabilecek herhangi bir tür bulunmadığı sürece toplam klor derişimi Eş. 2.5.'teki gibi gösterilir:

$$T = [Cl_2] + [HOCl] + [OCl^-] + [Cl_3^-] \quad (2.5)$$

Toplam klor derişimi aynı zamanda, kloru bağlayabilecek herhangi bir tür bulunmadığı sürece serbest klor olarak da tanımlanabilir.

Çizelge 2.1 klor türlerinin, ortamın pH' ına ve klor derişimine göre derişimini göstermektedir. Buna göre  $Cl_2$ 'un pH 1'de, HOCl' in ise pH 2 ile 6 değerleri arasında baskın olduğu görülmektedir.  $OCl^-$  ise pH 5'in altındaki değerlerde toplam klor derişiminin %1'inden az olduğu görülmektedir.

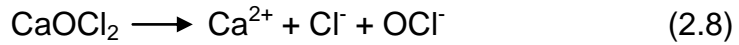
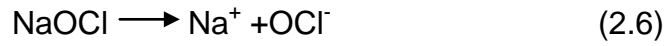
**Çözelti İçerisindeki Toplam Klor Derişimi (mg/l)**

pH	1000			3500			7000					
	Cl <sub>2</sub>	HOCl	OCl <sup>-</sup>	Cl <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	HOCl	OCl <sup>-</sup>	Cl <sub>3</sub>	HOCl	OCl <sup>-</sup>	Cl <sub>3</sub>	
	<b>Aktivite düzeltilmeleri olmadan ve pH ayarlamaları için NaOH veya HCl dışında bir asit kullanılarak</b>											
1	64.16	35.78	0.000	0.062	78.61	21.23	0.000	0.156	84.16	15.60	0.000	0.244
2	26.83	73.12	0.000	0.053	47.60	52.16	0.000	0.233	58.52	41.03	0.000	0.448
3	4.57	95.42	0.002	0.012	13.19	86.70	0.002	0.108	21.43	78.25	0.002	0.315
4	0.497	99.48	0.023	0.001	1.70	98.26	0.023	0.016	3.28	96.64	0.023	0.060
5	0.050	99.72	0.232	0.001	0.175	99.59	0.232	0.002	0.348	99.41	0.232	0.007
6	0.005	97.72	2.28	0.000	0.017	97.71	2.28	0.000	0.034	97.69	2.28	0.001
	<b>Aktivite düzeltilmeleri yapılarak ve pH ayarlamaları için NaOH veya HCl dışında bir asit kullanılarak</b>											
1	60.38	39.55	0.000	0.064	76.04	23.79	0.000	0.169	82.17	17.56	0.000	0.268
2	25.20	74.75	0.000	0.051	45.00	54.77	0.000	0.231	55.68	43.87	0.000	0.456
3	4.11	95.88	0.003	0.011	11.42	88.48	0.003	0.095	18.43	81.28	0.002	0.282
4	0.442	99.53	0.026	0.001	1.41	98.55	0.028	0.013	2.62	97.31	0.029	0.048
5	0.045	99.69	0.261	0.000	0.144	99.57	0.281	0.001	0.274	99.43	0.295	0.005
6	0.004	97.44	2.55	0.000	0.014	97.24	2.75	0.000	0.027	97.09	2.88	0.001
	<b>Aktivite düzeltilmeleri yapılarak ve pH ayarlamaları için HCl kullanılarak</b>											
1	94.98	2.68	0.000	2.35	94.97	2.69	0.000	2.33	94.97	2.72	0.000	2.31

**Çizelge 2.1. 15°C' de farklı pH değerlerine ayarlanmış klor çözeltilerinin içerdikleri toplam kloru oluşturan türlerin yüzdeleri (Randtke, 2010).**

### 2.3.2. Hipokloritler

Hipokloritler günümüzde kullanımı direkt klor gazı beslemesine göre daha kolay olduğu için klorlama işlemlerinde daha sık tercih edilen klor içerikli bileşiklerdir. Ticari olarak %12-16 aralığında sodyum hipoklorit (NaOCl) içeren çözeltiler seyreltilerek ya da direkt olarak ev ortamlarında da kullanılabilir. Bunun yanı sıra kalsiyum hipokloritin ya da klorlanmış kirecin su içerisinde çözülmesi ile elde edilen çözeltiler havuz veya endüstriyel su sistemleri gibi farklı alanlarda dezenfeksiyon uygulamalarında kullanılmaktadır. Hipokloritler suyun klorlanması işleminde kullanıldıkları zaman su içerisindeki dağılımları Eş. 2.6., 2.7., 2.8.'deki gibidir.



Hipokloritlerin su içerisinde dağılması sonucu ortama salınan hipoklorit iyonlarının protonlanması ile HOCl oluşturabilir. Böylece HOCl ve OCl<sup>-</sup>'nin dengede olduğu bir karışım elde edilir.

Su dezenfeksiyonu için kullanılan gaz formundaki klor ile hipokloritlerin, dezenfeksiyon sonucu elde edilen su kalitesi açısından en büyük farkı, gaz formundaki klor, Cl<sub>2</sub>'un hidrolizi ve HOCl'in ayrışması nedeniyle suyun alkalinitesini tüketerek dezenfeksiyon sonucunda suyun biraz daha asidik olmasına neden olur. Hipoklorit çözeltileri ise bazik olup uygulamanın gerçekleştirildiği suyun pH'ında hafif bir artışa neden olur. Klorlama işleminden dolayı suyun pH'sinde meydana gelen değişim dezenfeksiyonu etkileyecek kadar yüksek olabilir bu nedenle pH'de oluşan bu değişimi dengelemek amacıyla asit ya da baz ile besleme yapılarak desteklenebilir (Randtke, 2010; Külekçi, 2005).

### 2.3.3. Serbest, bağı ve kullanılabilir klor

#### 2.3.3.1. Serbest klor

Serbest klor, 0 ya da 1+ yükseltgenme basamağına sahip olup amonyak (NH<sub>3</sub>) gibi türler ile bağlanmamış klor türlerinin toplamını ifade eder (Eş. 2.9).

$$\text{Serbest klor} = [\text{Cl}_2] + [\text{HOCl}] + [\text{OCl}^-] + [\text{Cl}_3^-] \quad (2.9)$$

Cl<sub>2</sub>' un su içerisinde çözülmesi ile hazırlanan derişik klor çözeltileri, içerdikleri klor türleri neredeyse tamamen Cl<sub>2</sub> ve HOCl'ten oluşur. Bunun yanısıra eser miktarda Cl<sub>3</sub><sup>-</sup> ve ihmal edilecek derecede az OCl<sup>-</sup> da içerebilir. Su ya da atık su dezenfeksiyonu uygulamaları sırasında ise serbest klor derişimi nispeten düşük ve suyun pH' ı daha az asidik olur. Böylece ortamdaki serbest klor derişimini tamamen HOCl ve OCl<sup>-</sup> oluşturacaktır. Bu nedenle klorlama işlemlerinde ve klor kalıntılarının incelenmesinde belirtilen serbest klor HOCl ve OCl<sup>-</sup> türlerinin derişimlerine eşit olup, Cl<sub>2</sub> ve Cl<sub>3</sub><sup>-</sup>'nun miktarı ihmal edilebilir. Hipoklorit çözeltilerinde sadece OCl<sup>-</sup> ve oluşturabileceği kompleksler ve iyon çiftleri bulunmaktadır. Bu nedenle hipoklorit çözeltileri söz konusu olduğunda serbest klor derişimi ortamda bulunan hipoklorit iyonu derişimine eşittir (Randtke, 2010).

#### 2.3.3.2. Bağı klor

Bağı klor, klorun NH<sub>3</sub> ile bağlanması sonucu oluşan kloroaminleri ifade eder. Kloroamin (NH<sub>2</sub>Cl), dikloroamin (NHCl<sub>2</sub>) ve trikloroaminin (NCl<sub>3</sub>, azot triklorür) içerdikleri klor atomları 1+ yükseltgenme basamağına sahiptirler. Fakat dikloroamin 1+ yükseltgenme basamağına sahip iki klor atomuna ve trikloroamin de üç klor atomuna sahiptir. Bu nedenle Cl<sub>2</sub> ile molar açıdan kıyaslandığında, dikloroamin ve trikloroamin Cl<sub>2</sub>'a göre iki ve üç kat daha fazla elektron transfer edebilirler.

#### 2.3.3.3. Kullanılabilir Klor

Klorlama işlemleri için kullanılan kimyasallar veya farklı kimyasallar ile hazırlanan çözeltiler farklı miktarlarda ve saflıkta klor içermektedir. Bu durumun üstesinden gelmek amacıyla, su dezenfeksiyon işlemi ile uğraşan uzmanlar ve bu meslekte çalışanlar tarafından serbest ve bağı klor derişimleri "litrede miligram Cl<sub>2</sub>"

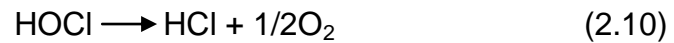
cinsinden tanımlanır ve klor türleri ve derişik çözeltileri “kullanılabilir klor” temel alınarak kıyaslanır. Sonuç olarak var olan klor bir kimyasalın ya da çözeltilinin içerdiği saf Cl<sub>2</sub>'a bağılı yükseltgeme kapasitesidir ve ağırlık yüzdesi olarak belirtilir. 1940' ların sonlarında Amerikan Su İşleri Derneğı “serbest var olan klor” ve “bağılı var olan klor” terimlerinin kullanımını kabul etmiştir. Fakat hem serbest klor hem de bağılı klor sadece var olan klor içeren türlerden oluştukları için “var olan” teriminin gereksiz olduğı belirlenmiş ve bunun üzerine standart terminolojiden kaldırılmıştır (Randtke, 2010; Külekçi, 2005).

#### **2.3.4. Klorun mikroorganizmalar üzerindeki öldürücü etkisi**

Farklı klor türlerinin, çeşitli mikroorganizmalar üzerindeki öldürücü etkinliğı ciddi farklılıklar göstermektedir ve bu nedenle inaktivasyon işleminin kimyasal mekanizması da farklılık gösterebilmektedir. Klorlama işleminin ilk kez kullanılmaya başlanması klorun istenilen amaca uygun bir şekilde etkinlik göstermesi sayesinde olmuştur. Son yüz yıl içerisinde, klorun kimyasını daha iyi anlayabilmek ve böylece daha etkili kullanılabilmesi ve güvenilir bir şekilde kontrol edilebilmesi için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Klorun ilk kez yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmasından itibaren klorlama işleminin temellerini anlamak açısından ciddi bir ilerleme kaydedilmiştir. Fakat klor kimyası ve çeşitli klor türlerinin mikroorganizmalar üzerindeki inaktivasyon mekanizması açısından hala araştırılması gereken birçok nokta vardır.

##### **2.3.4.1. Inaktivasyon mekanizması**

Klor ilk kez dezenfeksiyon amaçlı kullanıldığında, antimikrobiyal etkisi çoğunlukla hipokloröz asitten oksijen salınımına bağlanmıştır (Eş.2.10).



Bazı araştırmacılar protoplazmanın doğrudan klorlanmasına bağlarken, “toksik madde teorisini” destekleyenler ise klorun hücre duvarındaki lipoproteinler ile reaksiyona girerek hücre bölünmesini olumsuz yönde etkileyen toksik klor bileşiklerinin oluştuğunu ileri sürmektedirler. 1944 yılında Chang, hidrojen peroksit ve potasyum permanganatın ciddi miktarlarda oksijen saldığını fakat bu durumun çok zayıf bir antimikrobiyal etkiye sahip olduğunu ve klor ile bakteri inaktivasyonu

sırasında herhangi bir oksijen salınımının gerçekleşmediğini göstermiştir. Buna ek olarak çeşitli klor türlerinin inaktivasyon etkinliğinin hücre içerisine nüfuz etme yeteneğine bağlı olduğunu ve HOCl' in nüfuz etme gücünün OCI<sup>-</sup> iyonuna göre çok daha fazla olduğunu göstermiştir (Randtke, 2010).

İlerleyen yıllarda Green ve Stumpf, klorun bakterinin enzimatik sistemi ile geri dönüşümsüz bir şekilde reaksiyona girdiği ve böylece bakterinin ölmesine neden olduğu sonucuna varmışlardır. Sülfhidril grubu içeren enzimlerin klor tarafından oksitlendiğini ve böylece enzim inaktivasyonunun gerçekleştiğini görmüşlerdir. Aynı zamanda bakteri süspansiyonunun, bakterilerin glikozu oksitleyebilme yeteneğini kaybetmesi sonucunda steril hale geldiğini gözlemlemişlerdir. 1962 yılında Wyss, inaktivasyonun, enzim sisteminin bir kısmının dağılarak “dengesiz büyüme” gerçekleşmesine neden olabileceğini ve böylece hücrenin gerekli onarımı gerçekleştirilmeden kendi metabolizması tarafından öldürülebileceğini öne sürmüştür (Randtke, 2010).

Bakterilerin, sporların ya da virüslerin çeşitli klor türleri ya da buna alternatif olabilecek dezenfektanlar kullanılması ile farklı ortam koşullarında gerçekleşen inaktivasyonunun mekanizmasını inceleyen birçok çalışma gerçekleştirilmiş olmasına rağmen (Finnegan et al., 2010; Marks ve Strandskov, 1950; Knox et al., 1948; Marks et al., 1945), günümüzde belirli bir klor türünün bir mikroorganizmanın inaktivasyonunu nasıl sağladığı kesin olarak belirtilememektedir. Böyle bir durumda inaktivasyon mekanizması kilit enzimlerin aktivitelerini kaybetmeleri, nükleik asitlerin parçalanması ya da fonksiyonlarını yitirmeleri ve hücre duvarı ya da diğer yaşamsal hücre bileşenlerinin oksitlenmesi şeklinde gerçekleşebileceği düşünülmektedir (Finnegan et al., 2010; Randtke, 2010).

Belirtilen her inaktivasyon mekanizması için bir dezenfektanın etkinliğini, hücre duvarından difüzyonu ve hücre duvarı, enzimler ya da nükleik asitlere karşı sahip olduğu reaktivitesi belirlemektedir. Serbest klor gibi dezenfektanların konvensiyonel yöntemler ile tek başına kullanımı, günümüzde su yoluyla bulaşan hastalıkların temel nedenlerinden biri olarak bilinen *Cryptosporidium parvum* gibi parazitlere karşı tam koruma sağlanması için yeterli olmamaktadır. İnaktivasyonun daha etkili gerçekleştirilebilmesi için ozon ile serbest klor ya da monokloramin gibi dezenfektanlar aynı anda kullanılarak iki aşamada gerçekleştirilen sinerjistik

inaktivasyon yöntemleri de kullanılmaktadır. Bu tip dezenfeksiyon yöntemlerinin mekanizmalarının ve sıcaklık ve ortam pH'si gibi inaktivasyonu etkileyen faktörlerin incelendiği çalışmalar da gerçekleştirilmiştir (Min Cho ve Yoon, 2006; Biswas et al., 2003; Corona-Vasquez et al., 2002; Hanbin Li et al., 2001; Rennecker et al., 2000). Özgün inaktivasyon mekanizmalarının yanı sıra inaktivasyonu gerçekleştirilecek organizmanın türü ve derişimi, kullanılan dezenfektanın türü ve derişimi, temas süresi, sıcaklık, pH ve girişim yapabilecek maddeler gibi inaktivasyon işleminin hızını ve derecesini etkileyen faktörler daha çok önem arz etmektedir.

### **Hipokloröz asit**

Hipokloröz asit (HOCl), su dezenfeksiyonu uygulaması sırasında istenilen pH aralığında ortamda bulunan klor türleri arasında en etkili dezenfektandır. Hipokloröz asit yüksüz olduğu ve nispeten düşük molekül ağırlığına sahip olduğu için hücre duvarından difüzyonu diğer klor türlerine göre daha kolay gerçekleşir. Böylece diğer klor türlerine göre hücrenin kritik bileşenlerine daha hızlı bir şekilde etki eder. Bu durum hücreler üzerinde daha yüksek parçalayıcı etkiye sahip olmasını sağlar (Randtke, 2010; Wojtowicz, 2001).

HOCl'in ayrışması ve hipoklorit iyonu ( $OCI^-$ ) oluşturması pH'ye bağlı olduğu ve  $OCI^-$ , HOCl'e göre çok daha zayıf bir dezenfektan olduğu için serbest klorun antimikrobiyal etkisi de ortamın pH'sine bağlıdır. Ortam pH'sinde meydana gelecek bir azalma HOCl'in yüzdesinde artışa neden olacak ve genellikle de dezenfeksiyon etkinliğinin artmasını sağlayacaktır. Buna ek olarak sıcaklığın artırılması klorun hücre içerisine difüzyonunun daha hızlı bir şekilde gerçekleşmesine ve hücrenin hayati bileşenleri ile daha hızlı bir şekilde reaksiyona girmesine neden olacaktır. Böylece sıcaklıkta meydana gelen bir artış dezenfeksiyonun etkinliğinin artmasını sağlayacaktır.

Sabit pH'de HOCl harcandıkça oluşan  $OCI^-$  iyonları ortamdaki  $H^+$  iyonları ile reaksiyona girerek HOCl oluşmasına neden olur ve böylece ortamdaki HOCl formundaki serbest klor yüzdesi değişmez. Bu durum genellikle "rezervuar etkisi" olarak adlandırılır. Bu etki HOCl'in ayrışmasının ve geri reaksiyonunun çok hızlı gerçekleşmesi ve sıcaklık ve diğer şartlar sabit kaldığı sürece HOCl ve  $OCI^-$

arasındaki dengenin sadece pH'ye bağılı olmasından dolayı oluşmaktadır. Su dezenfeksiyonu sırasında kullanılan klor miktarı suyun alkaliliğine kıyasla çok küçüktür. Bu nedenle klorun harcanmasına dayalı pH değişimi ihmal edilecek kadar az olur (Randtke, 2010).

### **Hipoklorit iyonu**

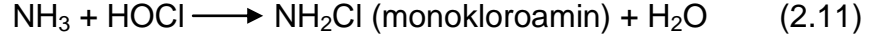
Hipoklorit iyonu ( $OCl^-$ ) diğer klor türlerine kıyasla hücre duvarından difüzyonu daha zor gerçekleştiği için zayıf bir dezenfektandır. Negatif yüklü olduğu için hücre duvarından geçişi elektrostatik olarak engellenir. İyonik olduğu için HOCl gibi hidratlanmamış bir moleküle göre boyut olarak daha büyüktür bu da hücre içerisine difüzyonunun diğer moleküllere göre daha zor olmasına neden olur. Ayrıca, enzimlerin ve nükleik asitlerin fonksiyonlarını engellemede kilit rol oynayan klor yer değiştirme reaksiyonları, düşük pH'de ve HOCl varlığında daha hızlı gerçekleşir. Yer değiştirme reaksiyonlarına göre daha yavaş yürüyen klor içerikli yükseltgenme reaksiyonları ise, yüksek pH değerlerinde ve  $OCl^-$  iyonu varlığında gerçekleşir (Randtke, 2010; Wojtowicz, 2001).

### **2.4. Klor Analizi**

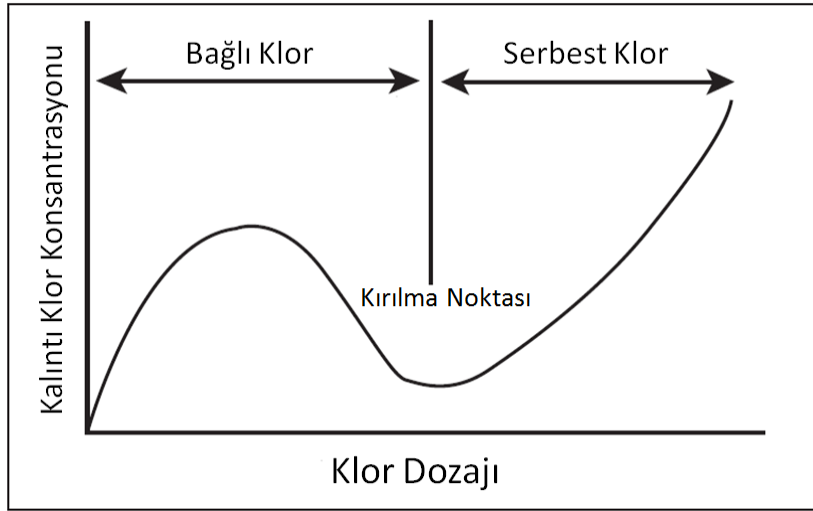
Klor ve klor içerikli bileşikler ilk kez dezenfektan olarak kullanılmaya başlandığında su içerisindeki kalıntı klorun analizi için kullanılan tek yöntem iyodometrik titrasyon (iyot-nişasta metodu) olmuştur. Klorun içme suyu dezenfeksiyonu için en ideal dezenfektanlardan biri olduğu belirlendikten sonra klor ile gerçekleştirilen dezenfeksiyon işleminin etkili bir şekilde kontrol edilebilmesi amacıyla yeni analiz yöntemleri oluşturulmuştur. Bunun üzerine ilk olarak 1909 yılında E. B. Phelps kalıntı klor için nitel indikatör olarak ortotolidin kullanılabileceğini öne sürmüştür. Daha sonra 1913 yılında Ellms ve Hauser, ortotolidin kullanarak kalıntı klorun analizi için nicel bir test yöntemi oluşturmuş ve bunun için kolorometrik standartları oluşturmuşlardır. 1930' lu yıllara doğru klorun dezenfektan olarak kullanımı daha sıklaşmıştır bu da su içerisindeki kalıntı klorun analizi için gerçekleştirilen çalışmaların hızlanmasını sağlamıştır. İlerleyen yıllarda Ellms ve Hauser tarafından ortotolidin testi için oluşturulan renk standartları çeşitli çalışmalar ile modifiye edilmiştir (Randtke, 2010).



1939 yılında “kırılma noktası fenomeninin” keşfedilmesi ile serbest ve bağlı olmak üzere iki farklı tipte kalıntı klor olduğu belirlenmiştir. Amonyak, su içerisinde bulunması durumunda, ortamdaki hipokloröz asit ve hipoklorit iyonu ile reaksiyona girerek monokloroamin, dikloroamin veya trikloroamin gibi pH'ye bağlı olarak çeşitli kloroaminlerin oluşmasına neden olur (Eş. 2.11, 2.12, 2.13).



Aynı zamanda “kırılma noktası” reaksiyonları olarak da bilinen bu reaksiyonlar su dezenfeksiyonu açısından önem arz etmektedir. Suyun, içerisindeki tüm amonyağın trikloroamine ya da azota yükseltgenmesine kadar gerçekleştirilen klorlama işlemi “kırılma noktası klorlaması” olarak adlandırılmaktadır (Harp, 2002).



Şekil 2.1. Kırılma noktası eğrisi (Harp, 2002)

Bu noktaya kadar ortamda bağlı klor (kloroamin formunda) baskın iken ortama daha fazla klor eklenmesi durumunda hipokloröz asit ve hipoklorit iyonu formundaki serbest klor baskın olacaktır. Kırılma noktası eğrisi temas süresine, suyun sıcaklığına, amonyak ve klor derişimlerine ve ortamın pH'sine bağlıdır.

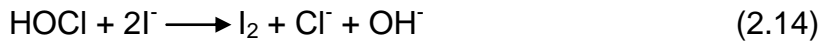
Sonuç olarak, serbest ve bağlı klor kalıntılarının etkili bir şekilde ayrılıp analizi gerçekleştirilemediği sürece kırılma noktası fenomeni uygun bir şekilde

hesaplanamayacağı ya da kontrol edilemeyeceği belirlenmiştir. Bu durum kalıntı klorun analizi için yapılan çalışmalarının ilerletilmesine katkı sağlamış ve yeni tekniklerin geliştirilmesine olanak tanımıştır (Randtke, 2010; Harp, 2002).

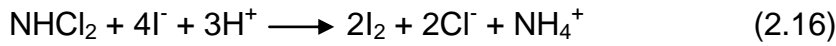
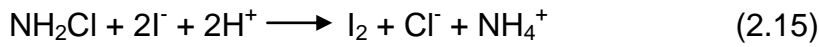
#### 2.4.1. İyodometrik titrasyon

İyodometrik titrasyon klorun belirlenmesi için uygulanan en eski yöntemlerden biridir (Hallinan ve Thomp, 1939). Genellikle 1 mg/L Cl<sub>2</sub> derişiminin üzerinde toplam klor derişimini ölçmek amacıyla uygulanan bir yöntemdir. Yüksek derişimlerde klor içeren çözeltilerde kullanılan bu yöntem iyodürün, serbest ve bağlı klor tarafından iyota kantitatif yükseltgenmesine dayanır. Açığa çıkan iyotun, indikatör olarak nişasta kullanılarak tiyosülfat çözeltisi ile titrasyonu gerçekleştirilir.

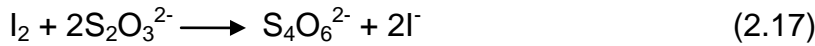
Serbest klor kalıntısı için:



Bağlı klor kalıntısı için:



Tiyosülfat ile titrasyon:



Titrasyonun dönüm noktası nişasta-iyodür kompleksi ile oluşan mavi rengin kaybolması ile belirlenir. Titrasyon genellikle pH 3-4 aralığında gerçekleştirilir (Randtke, 2010; Harp, 2002).

#### 2.4.2. Ortotolidin metodu

Ortotolidin ile analiz yöntemi kararlılık problemlerini aşmak amacıyla birkaç kez modifiye edilmiş olmasına rağmen diğer klor analiz yöntemlerine göre daha düşük doğruluk ve hassasiyete ve daha yüksek hata payına sahip olması nedeniyle *Standart Metotlardan* kaldırılmıştır. Bunun yanı sıra ortotolidinin günümüzde kullanımının gittikçe azalmasının nedenlerinden bir diğeri ise idrar yolu kanseri riski oluşturmasıdır. Tüm bu nedenlere rağmen toplam klor derişimini belirlemek

için basit ve güvenilir bir yöntem olduğu için günümüzde hala arazi testlerinde kullanılabilir. Sadece tek bir reaktifin kullanılmasının yeterli olması da diğer yöntemlere göre avantaj sağlamaktadır. Yaklaşık 0-10 mg/L derişim aralığında uygulanabilen bu yöntem ile 0,01 mg/L' ye kadar düşük derişimlerdeki kalıntı klor belirlenebilir (Randtke, 2010; Harp, 2002).

Kolorometrik bir analiz yöntemi olan ortotolidin metodunda reaktif 1,35 g/L ortotolidin çözeltisi %15 derişik hidroklorik asit (HCl) içerecek şekilde hazırlanır. 10 mL'lik bir hücreye yaklaşık 0,5 mL reaktif eklendikten sonra örnek reaktifin üzerine eklenir. Oluşan sarı rengin şiddeti kolorometrik olarak ölçülür. Serbest klor içeren örneklerde kompleks oluşumu hızlı bir şekilde gerçekleşir ve sarı renk oluşumu ilk anda gözlenir. Bağlı klor içeren örneklerde ise, 20°C sıcaklıkta renk yaklaşık 3 dakika boyunca şiddetlenir daha sonra 5 dakika içerisinde kaybolur. Ortotolidin-arsenit testi (OTA) ile serbest ve bağlı klorun ayrı ayrı analiz edilebilmesi için reaktivitedeki bu farktan yararlanır.

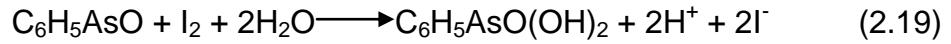
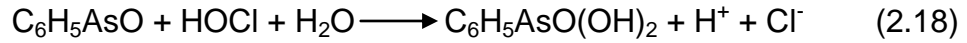
OTA metodu serbest ve bağlı kloru ayırabilmek amacıyla geliştirilmiştir. Bağlı klor ile ortotolidin kompleks oluşumunu olabildiğince yavaşlatabilmek amacıyla örnek 1°C'ye soğutulur. Serbest klor ortotolidin ile reaksiyona girdikten hemen sonra ortama arsenit eklenerek bağlı klor tarafından oluşabilecek olan girişim engellenir. Arsenit eklenmeden yapılan toplam klor ölçümü ile bu ölçüm arasındaki fark bağlı klor miktarını verir. Örneğin soğutulması zaman alır ve bu da örnek içerisindeki kalıntı klorun bir miktar bozunmasına neden olur (Randtke, 2010). 1971 yılında gerçekleştirilen çalışma sonucu OTA metodunun diğer klor analiz yöntemlerine göre daha düşük doğruluk ve hassasiyete sahip olduğu belirlenmiştir (Lishka ve McFarren. 1971). Bu nedenle birçok ülkede geçerliliği kalmamıştır ve uygulamaları düşük bütçeli havuz suyu analizleri ile sınırlıdır.

#### **2.4.3. Amperometrik titrasyon**

Amperometrik titrasyon, sahip olduğu sınırlamalara rağmen klor kalıntılarının analizleri için yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisidir. Amperometri, iki elektrot arasında düşük bir potansiyelin uygulanması sonucunda ortamda oluşan kimyasal reaksiyonların akımda yarattığı değişimi ölçmeye dayalı elektrokimyasal tekniktir. Amperometrik titrasyonda ise eklenen titrant'a karşılık akım değişimi

ölçülür. Amperometrik metod kullanılarak ilk kez klor analizi Marks ve Glass tarafından 1942 yılında gerçekleştirilmiştir. Amperometrik titrasyon ile klor analizinde ilk olarak kullanılan titrant sodyum arsenit olmuştur. Daha sonra monokloroamin ve dikloroamin dahil olmak üzere çeşitli kalıntı klor fraksiyonlarını daha iyi ayırt edilebilmesini sağlayan fenilarsin oksit (PAO) titrant olarak kullanılmaya başlanmıştır (Randtke, 2010).

Amperometrik titrasyon ile analizinde serbest klor, PAO gibi indirgen ajanlar ile titrasyonu pH 7' de gerçekleştirilerek ölçülür. Başka bir indirgen ajan olan ve aynı zamanda iyodometrik titrasyonda da kullanılan tiyosülfat, bağlı ve serbest klor'u etkili bir şekilde ayıramadığı için bu analiz yönteminde kullanımı tercih edilmemektedir. PAO, pH 7'de ve ortamda potasyum iyodür (KI) yokluğunda sadece serbest klor ile reaksiyona girmektedir (Eş. 2.18). PAO pH 7'de, eğer ortama KI eklenir ise, iyodürün ortamdaki monokloroamin ile reaksiyona girip yükseltgenmesi (Eş. 2.15) sonucu oluşan iyot ile; pH 4' te ise iyodürün dikloroamin ile yükseltgenmesi (Eş. 16) sonucu oluşan iyot ile reaksiyona girerek bağlı klorun da ölçülmesini sağlar (Eş. 2.19).

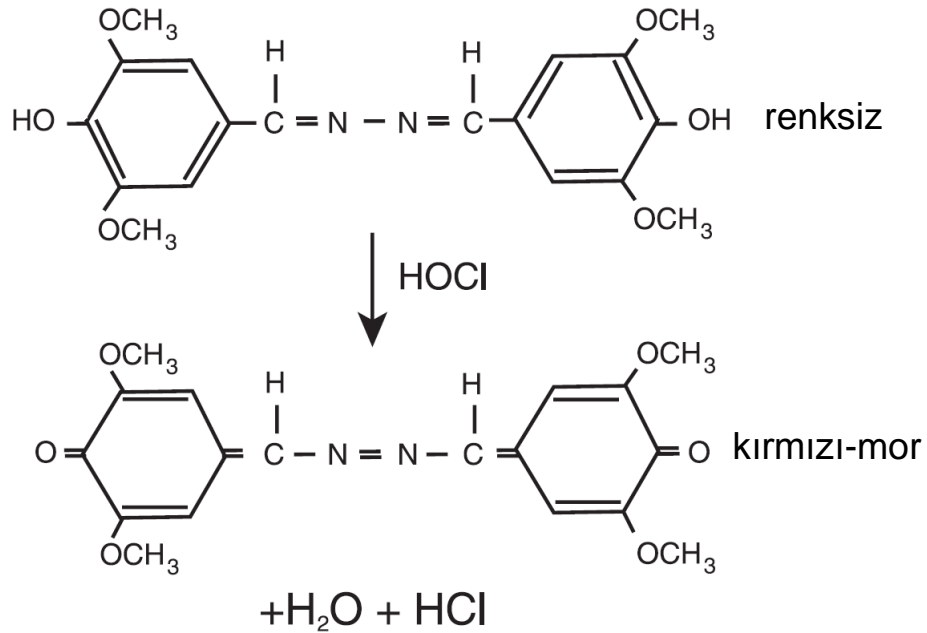


Serbest klorun analizi yapılırken pH 6,5'tan düşük olmamalıdır. Çünkü bağlı klorun bir kısmı da ortamda iyodür bulunmamasına rağmen reaksiyona girebilir. Bağlı klor'un analizi gerçekleştirilirken ise pH 3,5'tan düşük olmamalıdır. Çünkü ortamda bulunabilecek olan yükseltgenmiş mangan 3,5'tan küçük pH değerlerinde girişime neden olabilir. Buna ek olarak yine bağlı klor ölçülürken pH 4,5'tan yüksek olmamalıdır. Çünkü yüksek pH değerlerinde bağlı klor'un reaksiyonu nicel değildir.

Titrasyonu gerçekleştirilen örnek içerisinde yükseltgen (serbest klor ya da iyot) bulunduğu sürece hücre içerisinde akım geçişi devam eder. Ortamdaki yükseltgenin tamamı reaksiyona girdikten sonra akımdaki değişim sıfır olur bu da titrasyonun dönüm noktasına ulaştığını belirtir (Randtke, 2010; Harp, 2002).

#### 2.4.4. FACTS (Syringaldazine) metodu

“Syringaldazin kullanılarak serbest aktif klor testi” (FACTS) 1972 yılında, bağlı klorlardan kaynaklanan herhangi bir girişim olmadan serbest klor’a özgün bir analiz yöntemi olarak sunulmuştur ve ilerleyen yıllarda arazi test kitlerinde kullanılmaya başlanmıştır. Serbest klorun analizi için kullanılan bu yöntem, 3,5-dimetil-4-hidroksibenzaldazin (syringaldazin) serbest klor ile 1:1 oranında reaksiyonuna dayanır. Bu yöntemde kullanılan reaktif, syringaldazinin 2-propanol içerisindeki doygun çözeltisi elde edilerek hazırlanır. Syringaldazin molar olarak 1:1 oranında serbest klor tarafından yükseltgenir ve kırmızı-mor renge sahip 530 nm’de absorpsiyon maksimumuna sahip bir ürün oluşur (Randtke, 2010; Harp, 2002).



Şekil 2.2. 3,5-dimetil-4-hidroksibenzaldazin serbest klor tarafından yükseltgenmesi (Harp, 2002).

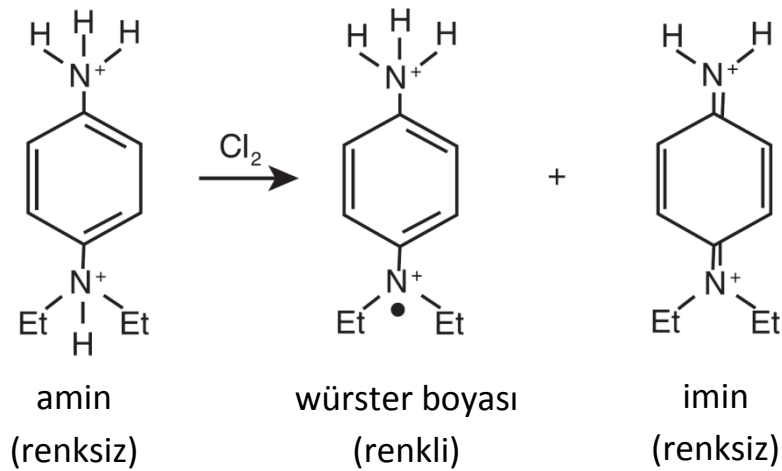
FACTS yönteminin en büyük dezavantajlarından biri hem reaktifin hem de oluşan ürünün çözünürlüğünün az olmasıdır. Bu nedenle örneğin çökmesini ya da rengin solmasını engellemek için 1 mg/L’den yüksek klor derişimlerinde son reaksiyon karışımı 2-propanol içermelidir. Aynı zamanda reaktifin ve örnek karışımının pH’nın kontrol edilmesi de önem arz etmektedir. Tampon kullanılarak pH 6,5-6,8 aralığında tutulmadığı sürece renk çok yavaş gözlenebilir ya da çok hızlı oluşarak rengin daha çabuk solmasına neden olabilir (Randtke, 2010; Harp, 2002).

FACTS yönteminde ölçülebilecek minimum serbest klor derişimi 0,1 mg/L'dir ve serbest klor ölçüm aralığı 0,1-10 mg/L'dir. Diğer yöntemlerde oluşabilecek girişimler serbest klor ölçümünde kullanılan FACTS metodunda çok etkili değildir. Örneğin 18 mg/L derişimine kadar monokloroamin, 10 mg/L derişimine kadar dikloroamin ya da 1 mg/L derişimine kadar manganın yükseltgenmiş formları girişime neden olmaz. İyodür, bromür ya da ozon gibi kuvvetli yükseltgen ajanlar ise renk derişimine sebep olur. Sıcaklıktan çok az etkilenen renk şiddeti mg/L cinsinden serbest klor derişimine spektrofotometre ya da renk standartları kullanılarak çevrilir (Randtke, 2010).

#### 2.4.5. N,N-dietil-p-fenilendiamin (DPD) metodu

N,N-dietil-p-fenilendiamin (DPD) 1957 yılında Pallin tarafından kalıntı klor içerisindeki serbest ve bağlı kloru ayrı ayrı analiz edilebilmesini sağlayan bir indikatör olarak sunulmuştur (Randtke, 2010; Harp, 2002). DPD reaktifi tablet ya da toz formunda olmak üzere klor analizlerinde kullanılmaya başlanmıştır ve günümüzde de, özellikle arazi test kitlerinde, kalıntı klor analizi için dünya çapında en yaygın olarak kullanılan yöntem haline gelmiştir.

DPD amini klor tarafından yükseltgenerek iki yükseltgenme ürünü oluşturur (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. N,N-dietil-p-fenilendiaminin (DPD) klor ile yükseltgenmesi (Harp, 2002).

Bunlardan biri renksiz imin molekülü iken diğeri eflatun rengi veren nispeten kararlı bir yapıya sahip yarıkinoid olan ve aynı zamanda Würster boyası olarak da adlandırılan katyonik bir serbest radikaldir. Reaksiyon eğer nötrale yakın bir pH'ta

düşük klor derişiminde gerçekleşirse birincil yükseltgenme ürünü yarıkinoid katyonik bileşik olan Würster boyası olacaktır. Reaksiyon ortamının içerdiği klor derişiminin yüksek olması durumunda kararsız ve renksiz imin oluşumu daha fazla olur bu da çözültide oluşan rengin solmasına neden olur (Randtke, 2010; Harp, 2002).

Bağlı klorun DPD ile analizi söz konusu olduğunda monokloroamin ve dikloroaminin nötr pH'a yakın ortamda DPD ile direk reaksiyona girmesi yavaş gerçekleşir. Ortama eser miktarda KI eklenmesi durumunda iyodür iyonu katalizör görevi görüp monokloroaminin renk vermesini sağlar. İyodürün monokloroamin ile reaksiyonu sonucu oluşan iyot DPD ile reaksiyona girerek Würster yükseltgenme ürününün oluşmasını sağlar. pH'sinin 6,2 – 6,5 olduğu reaksiyon ortamında 10 mL örnek içerisine yaklaşık 0,1 mg kadar az miktarda potasyum iyodürün eklenmesi monokloroaminin analizi için yeterlidir. KI'ün fazlasının eklenmesi durumunda dikloroamin de hızlı bir şekilde reaksiyona girerek renk oluşumuna neden olur. Her aşamada oluşan rengin şiddeti kolorimetrik olarak, titrasyon ile ya da spektrofotometrik yöntemler ile belirlenerek serbest, bağlı ve toplam klor miktarları tayin edilebilir (Melchert et al., 2010; Randtke, 2010).

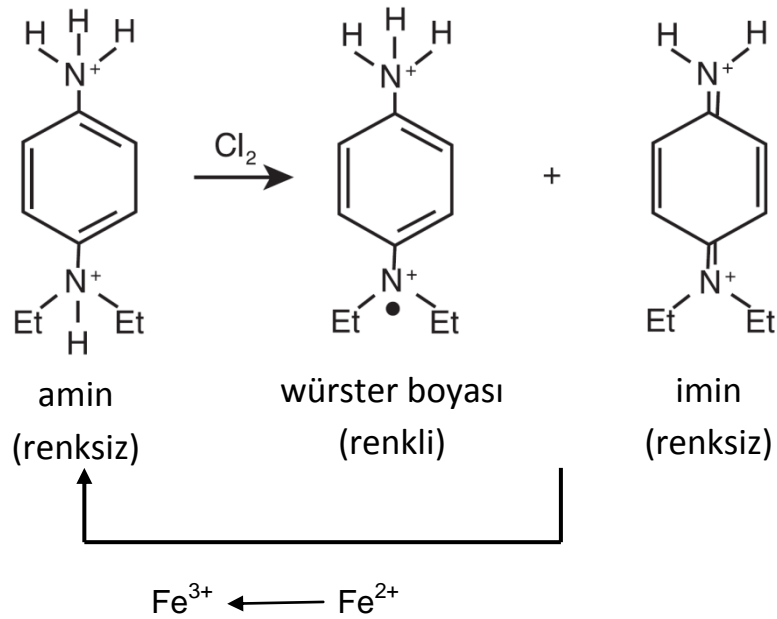
DPD metodunda kalıntı klor'un analizi kullanılan her yöntemde (kolorimetrik, titrasyon ya da spektrofotometrik) pH'sinin bir tampon ile 6,2 - 6,5 aralığında tutulması çok önemlidir. Düşük pH değerlerinde ortamdaki monokloroaminin serbest klor'a, dikloroaminin de monokloroamine parçalanması söz konusudur. Yüksek pH değerlerinde ise ortamda çözülmüş olabilecek olan oksijenin DPD ile olan reaksiyonundan kaynaklanan renk oluşumunun hızında artış meydana gelir. Bu da analiz sonuçlarında girişime neden olur. Monokloroaminin parçalanmasından ya da çözülmüş oksijenden kaynaklı girişimleri minimuma indirmek amacıyla pH kontrolü ile birlikte analizin olabildiğince hızlı bir şekilde gerçekleştirilmesi gerekir (Randtke, 2010).

Uygulanan her DPD metodu, belirtilen klor derişimi aralığında gerçekleştirilmelidir. Üst sınırın aşılması durumunda ortamdaki klor'un fazlası, renk oluşumunu sağlayan Würster boyasını yükseltgeyerek renksiz imin oluşmasına ve bu da oluşan rengin solmasına neden olur (Moberg, 2000). Bu nedenle renkte oluşabilecek solmadan kaynaklanan hatayı engellemek amacıyla analiz

yönteminin üst sınırına yakın derişimlerde elde edilen sonuçların doğruluğu örnek seyreltikten sonra analizi tekrarlanarak kontrol edilmelidir. DPD metodu kullanılarak gerçekleştirilen analizlerde reaktiflerin eklenme sırası da önem taşımaktadır. Reaksiyonun istenilen pH'de (6,2 – 6,5) gerçekleşmesi için tampon, DPD ile örnek içerisindeki klor reaksiyona girdiği sırada ortama eklenmiş olmalıdır. Bu nedenle sıvı reaktifler kullanıldığı sürece örnek, analizin gerçekleştirileceği hücreye DPD reaktifi ve tampon çözeltisi koyulduktan sonra eklenmelidir. Günümüzde kullanılan tablet formundaki DPD indikatörleri ise tampon ve çeşitli metal iyonlarından ( $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  gibi) kaynaklanabilecek girişimi engellemek amacıyla bir miktar EDTA içermektedir. Bu nedenle bu tip tablet indikatörler kullanılarak gerçekleştirilen analizlerde tampon çözelti kullanılmasına gerek yoktur (Randtke, 2010; Harp, 2002).

#### 2.4.5.1. DPD titrasyonu

DPD titrasyon yönteminde klor ya da kloroaminler söz konusu olduğuunda iyot tarafından, eflatun rengi veren Würster boyasına yükseltgenir. Daha sonra oluşan bu renkli bileşimin titrasyonu demir ( $Fe^{2+}$ ) içerikli bir indirgen ajan ile gerçekleştirilir. Oluşan rengin tamamen yok olması titrasyonun dönüm noktasına ulaştığını gösterir.



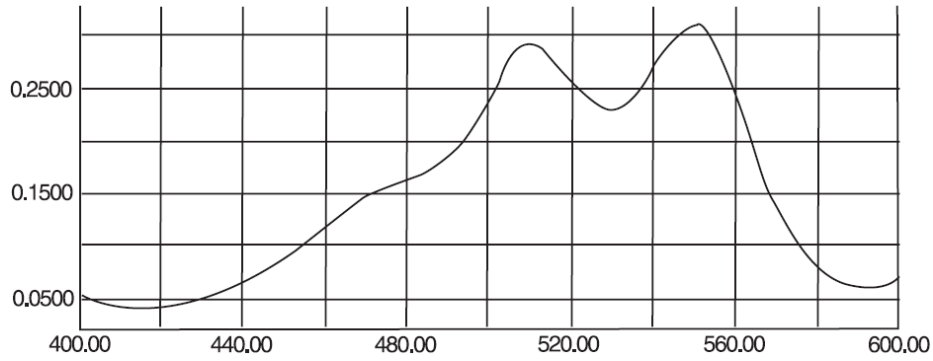
Şekil 2.4. DPD titrasyonu (Harp, 2002).



DPD titrasyon metodunda kullanılan titrant Standart Methods ve ISO standartlarına göre demir (II) amonyum sülfat kullanılarak hazırlanır. Çözeltisi çok kararsız olduğu ve yükseltgenmeye karşı duyarlı olduğu için sık sık standart potasyum dikromat ile standartlaştırılması gerekmektedir (Harp, 2002).

#### **2.4.5.2. Kolorimetrik ve spektrofotometrik yöntem**

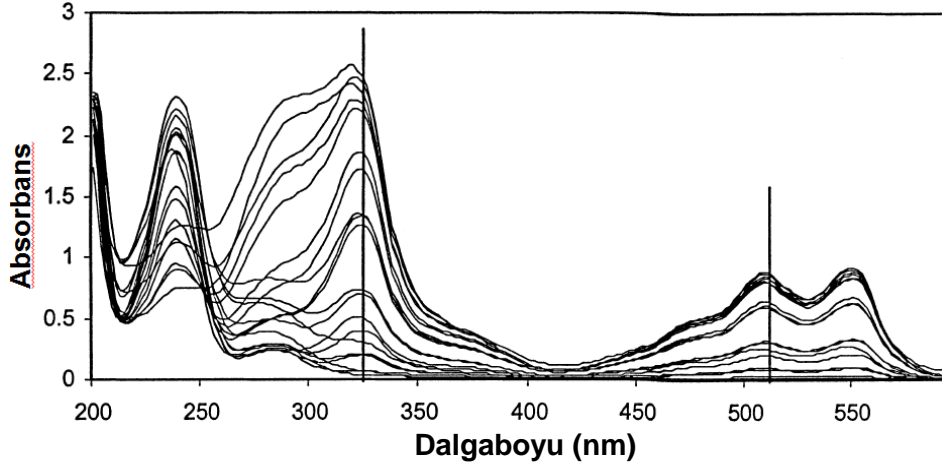
DPD kolorimetrik analiz yöntemi kalıntı klor içerisindeki serbest ve bağlı klorun ayırt edilebildiği tek kolorimetrik yöntemdir. Bu da arazi analizlerinde diğer yöntemlere göre büyük avantaj sağlamaktadır (Randtke, 2010). DPD'nin klor ile reaksiyonu sonucu oluşan Würster bileşiğinin oluşturduğu renk kolorimetrik standartlarla kıyaslanarak analizi gerçekleştirilebileceği gibi spektrofotometrik yöntemlerle de klor derişimi tayin edilebilir. Würster boyasının analizi spektrofotometrik olarak 490 ve 555 nm aralığında gerçekleştirilir. Bu aralıkta 512 ve 553 nm'de olmak üzere iki maksimuma sahiptir (Harp, 2002).



Şekil 2.5. DPD Würster bileşiğine ait 400-600 nm aralığındaki karakteristik UV absorpsiyon pikleri (Harp, 2002).

Yapılan analizlerde maksimum hassasiyet elde edebilmek için genellikle 510 ve 515 nm aralığı izlenir.

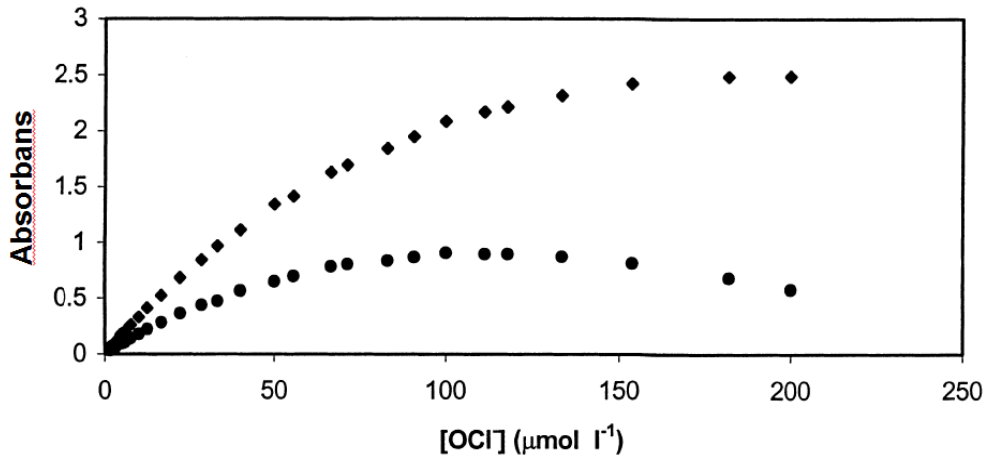
DPD kolorimetrik metodu ile uygun bir spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilen analizlerde gözlenebilen minimum klor derişimi yaklaşık 0,01 mg/L'dir. Analizlerin gerçekleştirildiği derişim aralığı ise 0,01 – 4 mg/L'dir. DPD spektrofotometrik yönteminin hassasiyetini geliştirmek amacıyla gerçekleştirilen bir çalışmada da 314 ve 516 nm'deki absorbansın değerleri incelenmiştir (Moberg, 2000).



Şekil 2.6. DPD Würster bileşiğine ait 200-600 nm aralığındaki UV – görünür bölge spektrumu (Moberg, 2000).

Elde edilen spektrumları incelendiklerinde 240 nm'deki pikin izlenmesinin derişim arttıkça absorbans azaldığı için analitik olarak uygun olmadığını belirlemişlerdir (Şekil 2.6). Buna ek olarak 314 ve 516 nm'de elde edilen sonuçlar değerlendirildikten sonra 516 nm' de gerçekleştirilen analizerin hassasiyet açısından daha iyi olduğunu gözlemlemişlerdir.

DPD reaktifi kullanılarak serbest klorun analizi ile ilgili yapılan bu çalışmada aynı zamanda elde edilen kalibrasyon eğrilerinde de 40  $\mu\text{M}$  derişimin üzerinde eğride sapma meydana geldiği görülmüştür (Moberg, 2000). Kalibrasyon eğrisinin bu özelliği nedeniyle DPD reaktifi kullanılarak analizlerin gerçekleştirildiği arazi testlerinde kullanılmak üzere tasarlanmış kitler 4 ppm klor derişimine kadar ölçüm yapabilecek şekilde kalibrasyonları yapılmaktadır (Şekil 2.6).

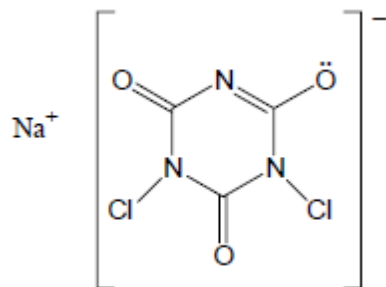


Şekil 2.7.  $\text{OCl}^-$  iyonu derişimine karşı (◆) 314 ve (●) 516 nm'deki absorbans değerleri (Moberg, 2000).

Günümüzde özellikle de arazi testlerinde kullanılmak üzere serbest ve bağlı klor ölçümleri için tasarlanmış DPD reaktifi (Wiese, 2011) kullanılarak uygulamalarının gerçekleştirildiği portatif fotometreler geliştirilmiştir. Bu test kitlerinde ya da komparatörlerde genellikle hazır DPD toz ya da tablet formundaki reaktifler kullanılmaktadır. Bu tip toz ya da tablet formundaki DPD reaktifleri yükseltgenmeden kaynaklı bozunma ve renk solmasını engellemek amacıyla tampon oluşturabilecek madde de içermektedir (Harp, 2002). Katı formda DPD reaktifinin kullanıldığı metotların yanı sıra reaktif harcanmasını ve atık oluşumunu minimuma indirerek, serbest ve bağlı klorun sıvı reaktif kullanılarak ölçülmesi için akış sistemleri de tasarlanmaktadır (Melchert et al., 2010; Carlsson et al., 1999). DPD'den farklı olarak 3,3',5,5'-tetrametilbenzidin (TMB) gibi çeşitli benzidin türevlerinin indikatör olarak kullanıldığı test stripleri ya da kolorimetrelerden oluşan test kitlerine ait patentler (Kuzuhara et al., 1999; Serrat, 1998; Wu, 1998) de bulunmaktadır.

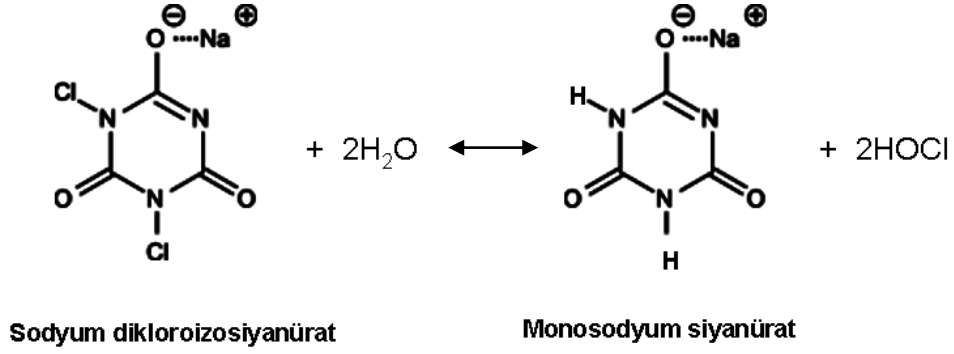
## 2.5. Sodyum Dikloroizosiyanat

Günümüzde hipokloritlere alternatif olabilen sodyum dikloroizosiyanat (NaDCC, aynı zamanda sodyum dikloro-s-triazin-trion olarak da bilinir) da serbest aktif klor kaynağı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından da içme suyunun rutin dezenfeksiyon işlemi için kullanılması onaylanan NaDCC (WHO, 2007) birçok ülkede acil su dezenfeksiyon işlemi için kullanılmaktadır. Özellikle de Latin Amerika ve Ortadoğu ülkelerinde sıklıkla kullanılan NaDCC aynı zamanda hızlı ve etkili su dezenfeksiyonu sağladığı için belirli ülkelerin askeri personeli tarafından sahada da kullanılmaktadır (Clasen ve Edmondson, 2006; Kuznesof, 2004).



Şekil 2.8. Sodyum dikloroizosiyanat molekül yapısı.

NaDCC'nin sağladığı serbest klor diğer hipokloritlerde olduğu gibi hipokloröz asit ve hipoklorit iyonundan oluşmaktadır. Suda çözünmesi sonucu kloroizosiyanüratlar, izosiyanürat ve HOCl formundaki serbest klor arasında çeşitli denge reaksiyonları oluşur (Kuznesof, 2004).

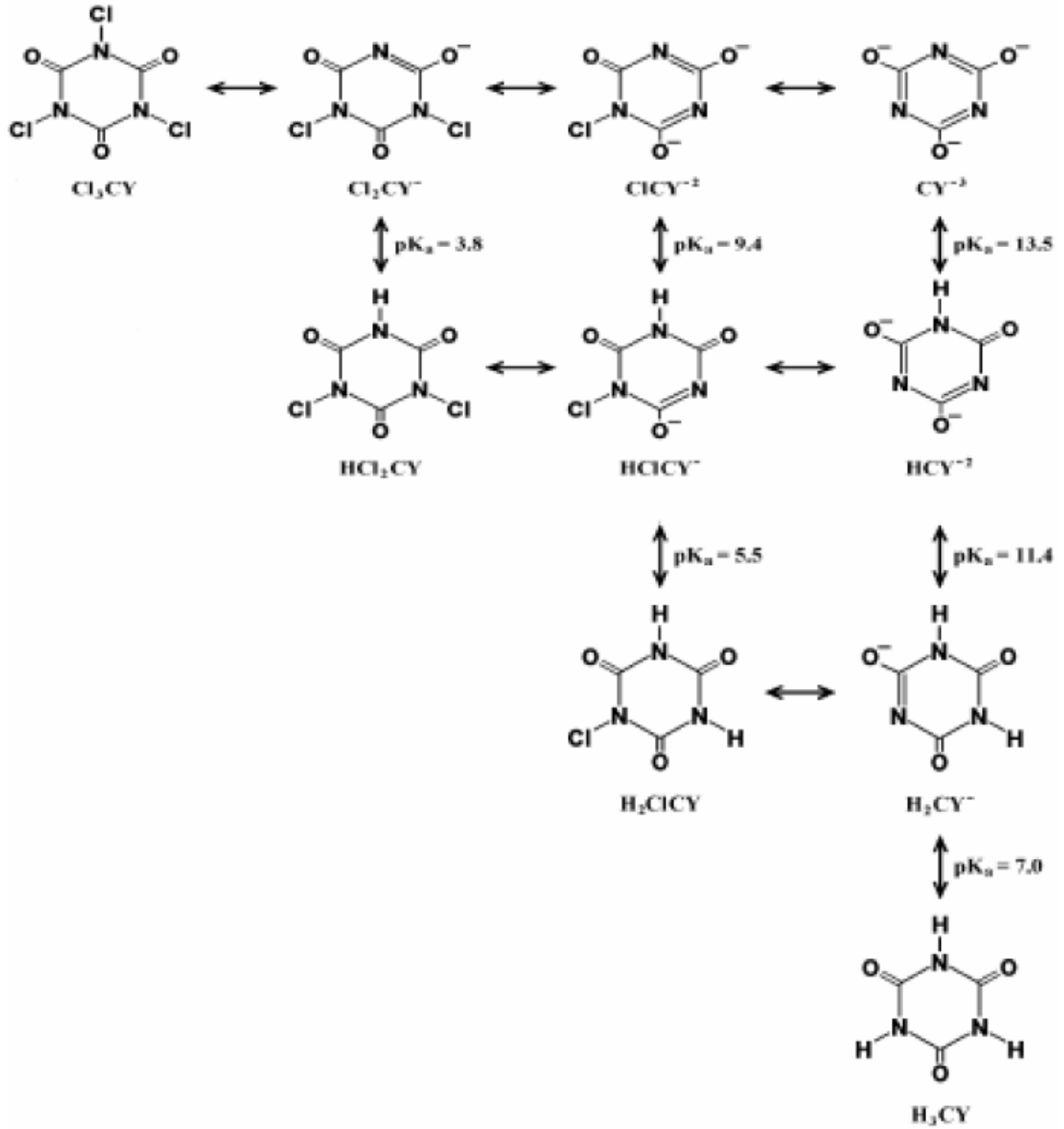


Şekil 2.9. Sodyum dikloroizosiyanüratın su içerisindeki dağılımı.

Bu durum su dezenfeksiyonu açısından diğer hipokloritlere göre avantaj sağlamaktadır. Buna ek olarak NaDCC, dayanıklılık ve güvenlik açısından da  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  gibi hipokloritlere göre daha avantajlıdır.

NaDCC' nin de  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  ve NaOCl gibi sahip olduğu aktif ajan HOCl olsa da performans açısından diğer hipokloritler ile arasında ciddi bir fark bulunmaktadır. Diğer hipokloritler su içerisinde ayrışması sonucunda sahip oldukları bütün kloru HOCl formundaki serbest klor olarak ortama salarken, NaDCC sahip olduğu klorun yaklaşık %50'sinin serbest klor olarak ortama salınmasını sağlar. Geri kalan ise kloroizosiyanürat formunda bağlı klor olarak kalır ve "rezervuar klor" olarak adlandırılır (Clasen ve Edmondson, 2006; Kuznesof, 2004).

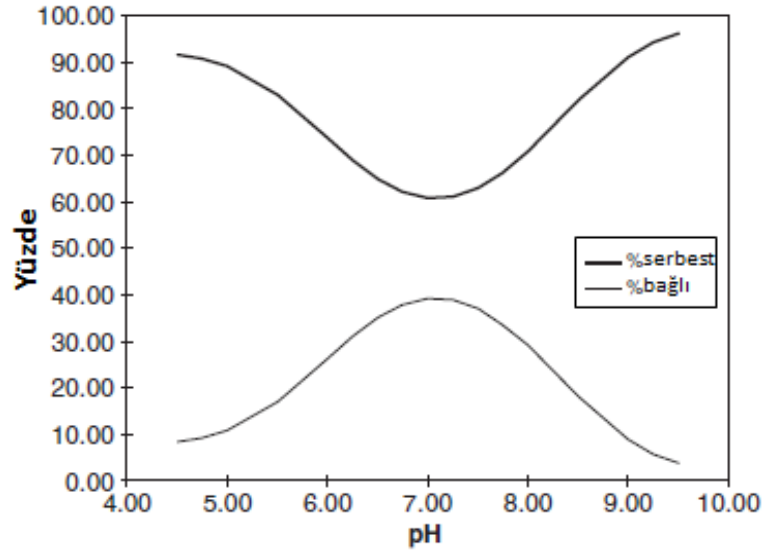
Suya eklendiği zaman, NaDCC hızlı bir şekilde hidroliz olarak ortama serbest klor salınmasını sağlar ve altı tane klor içeren ve dört tane de klor içermeyen izosiyanüratın dahil olduğu kompleks bir denge reaksiyon serisi oluşur (Şekil 2.10) (Kuznesof, 2004; Brady, 1963).



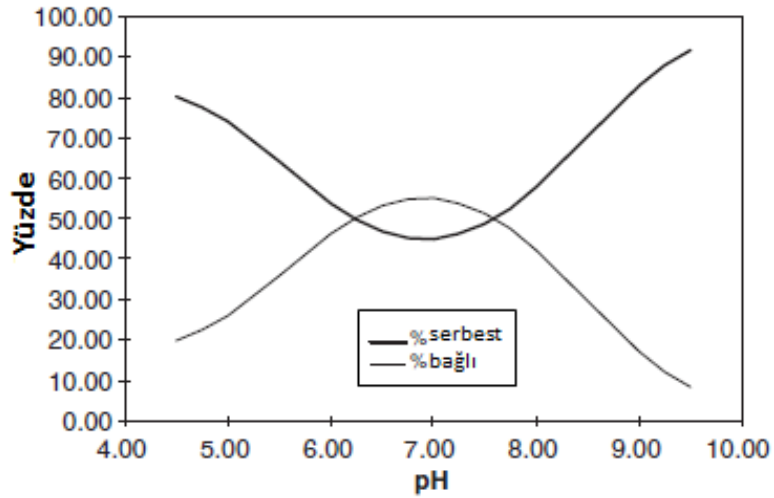
Şekil 2.10. İzosiyanürat ve kloroizosiyanüratların denge reaksiyonları (Kuznesof, 2004).

Bu denge içerisindeki her bir türün derişimi, toplam klor (toplam klor miktarı = serbest klor miktarı + “rezervuar” yani bağı klor miktarı) ve toplam izosiyanürat derişimine, sıcaklık ile iyonik güce bağı olan denge sabitlerine ve ortamın pH’ ına bağıdır. Bu noktada “rezervuar” klor çeşitli kloroizosiyanüratlara bağı olan kloru belirtmektedir. Böylece eğer organik madde ile reaksiyona girmesi sonucunda serbest klor ( $\text{HOCl}$ ) harcanırsa, kloroizosiyanüratlar hızlı bir şekilde ayrışarak

ortama daha fazla HOCl salınmasını sağlarlar (Clasen ve Edmondson, 2006; Kuznesof, 2004).



Şekil 2.11. 1 mg/L NaDCC çözeltisi içerisindeki serbest ve bağlı klor yüzdesinin pH' a göre değişimi (Clasen ve Edmondson, 2006).



Şekil 2.12. 3 mg/L NaDCC çözeltisi içerisindeki serbest ve bağlı klor yüzdesinin pH' a göre değişimi (Clasen ve Edmondson, 2006).

NaDCC'nin dağılımı ve aktif klorun salınımı yavaş olduğu için sodyum hipoklorit ya da kalsiyum hipokloritten daha yüksek derişimlerde kullanılabilir. Ayrıca NaDCC diğer hipokloritlere kıyasla daha az toksik özelliğe sahip olup gözlere ve deriye karşı daha az tahriş edici, metal yüzeyler üzerinde daha az aşındırıcı özelliğe

sahiptir (Küleçi, 2005). Çizelge 2.2'de NaDCC'nin diğer hipokloritlere göre sahip olduğu avantajları ve dezavantajları görülmektedir.

Daha önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi klorun dezenfektan etkisi yüksek pH değerlerinde HOCl'in parçalanması nedeniyle azalmaktadır. pH 7'de klorun yaklaşık % 78'i aktif HOCl formunda iken pH 8'e çıkartıldığında bu değer % 26'ya düşmektedir. Bu durumda NaDCC'nin sürekli bir şekilde kayda değer miktarlarda ortama HOCl salabilme kapasitesi daha geniş bir pH aralığında etkili bir dezenfeksiyon işleminin gerçekleştirilebilmesini sağlamaktadır. NaDCC tabletlerinin kullanımı sırasında tabletin içerdiği efervesan formülasyonu nedeniyle asidik olması, dezenfeksiyon işlemi sırasında ortamın pH'ında bir miktar düşüşe neden olur.

<b>Klor Bileşikleri</b>	<b>Avantajları</b>	<b>Dezavantajları</b>	<b>Kullanım Örnekleri</b>
<b>Sodyum Hipoklorit NaOCl (çamaşır suyu)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Geniş spektrum</li> <li>• Kolay bulunur</li> <li>• Düşük sıcaklıkta antimikrobiyal</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Toksik</li> <li>• Deri ve metal yüzeylerde korozif etki</li> <li>• Optimum etki pH'ı 6' da kararlı değil</li> <li>• Organik madde varlığında etkisiz</li> <li>• Işık ve ısıyla bozular</li> <li>• Çözeltilerinin raf ömrü &lt; 1 hafta</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Atık sıvılar</li> <li>• Yüzey dekontaminasyonu</li> <li>• Kan/vücut sıvısı döküntülerinin acil temizleyicisi</li> <li>• Alet dezenfeksiyonu</li> <li>• Antiseptik</li> </ul>
<b>Kalsiyum Hipoklorit Ca(OCl)<sub>2</sub></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• NaOCl gibi ama daha kararlı</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• NaOCl gibi fakat raf ömrü daha uzun</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• NaOCl gibi</li> </ul>
<b>Sodyum Dikloroizosiya nürat NaDCC</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hipokloritlerden daha kararlı</li> <li>• Daha geniş pH aralığında etkin</li> <li>• Kontrollü HOCl(aktif klor) salınımı</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Toksik, aşındırıcı</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• NaOCl gibi</li> </ul>

Çizelge 2.2. Hipokloritlerin özellikleri (Küleçi, 2005).

Böylece ayrışmamış HOCl oluşumunu destekleyen bir ortam oluşur fakat diğer hipokloritler söz konusu olduğunda alkalik özelliğe sahip oldukları için ortam pH'nın artmasına ve böylece oluşan HOCl'in ayrışmasına neden olur. Bu durum ev ortamındaki kullanımlarda NaDCC tabletlerini diğer hipokloritlere göre daha avantajlı hale getirmektedir (Clasen ve Edmondson, 2006).

NaOCl ve Ca(OCl)<sub>2</sub> ne kadar sıkı kapaklı kaplarda saklansa da açıldıktan sonra çok kısa bir raf ömrüne sahiptirler. NaDCC tabletlerinin ise tropik iklimlerde dahi raf ömrü diğer hipokloritlere kıyasla çok daha uzundur. NaDCC'nin sahip olduğu yüksek kararlılık ve klor aktivitesindeki kaybın düşük olması sadece diğer hipokloritlere göre değil diğer klor kaynaklı dezenfeksiyon yöntemleri ve dezenfektanlara göre de kullanım kolaylığı açısından ciddi bir avantaj sağlamaktadır.

NaDCC'nin tüm bu avantajlarına ek olarak günümüzde diğer dezenfektanlara göre daha sık kullanılmasının bir diğer nedeni NaDCC'nin efervesan tablet (DeSenna et al., 2000; Levesque et al., 1992) formunda kullanılabilir olmasıdır. Bu özellik tabletlerin hiç karıştırmaya gerek duymadan hızlı bir şekilde çözünmesini sağlayarak diğer dezenfektanlara göre dezenfeksiyon işlemi daha hızlı gerçekleştirilebilir (Clasen ve Edmondson, 2006).

### **2.5.1. Sodyum dikloroizosiyaniürat (NaDCC) sentezi**

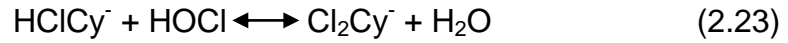
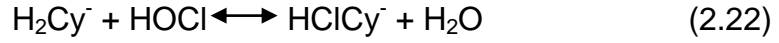
Sodyum dikloroizosiyaniüratın üretimi iki aşamalı gerçekleştirilmektedir. Temel olarak ürenin yakılması sonucunda oluşan siyaniirik asit klorlanarak elde edilen dikloroizosiyaniirik asidin sodyum tuzu oluşturulur.

#### **2.5.1.1. Siyaniirik asit**

Siyaniirik asit, 1776 yılında Scheele tarafından keşfedilmesine rağmen, 1950'lerin sonunda klorlu izosiyaniüratların tanıtılmasına kadar endüstriyel öneme sahip olmamıştır (Wojtowicz, 2004). Siyaniirik asidin üretiminin büyük bir çoğunluğu daha çok klorlu izosiyaniüratların sentezinde kullanmasına rağmen plastik ve kaplama üretiminde kullanılan ara ürünlerin üretiminde de kullanılmaktadır. Siyaniirik asidin termal ayrışma ürünü olan izosiyaniik asit de organik sentezlerde ve çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Bunlara ek olarak siyaniirik asit, açık



yüzme havuzlarında serbest klorun güneş ışığından kaynaklı fotokimyasal bozunmaya karşı daha kararlı olmasını sağlamak amacıyla da kullanılmaktadır (Wojtowicz, 2004; Wojtowicz, 2001).



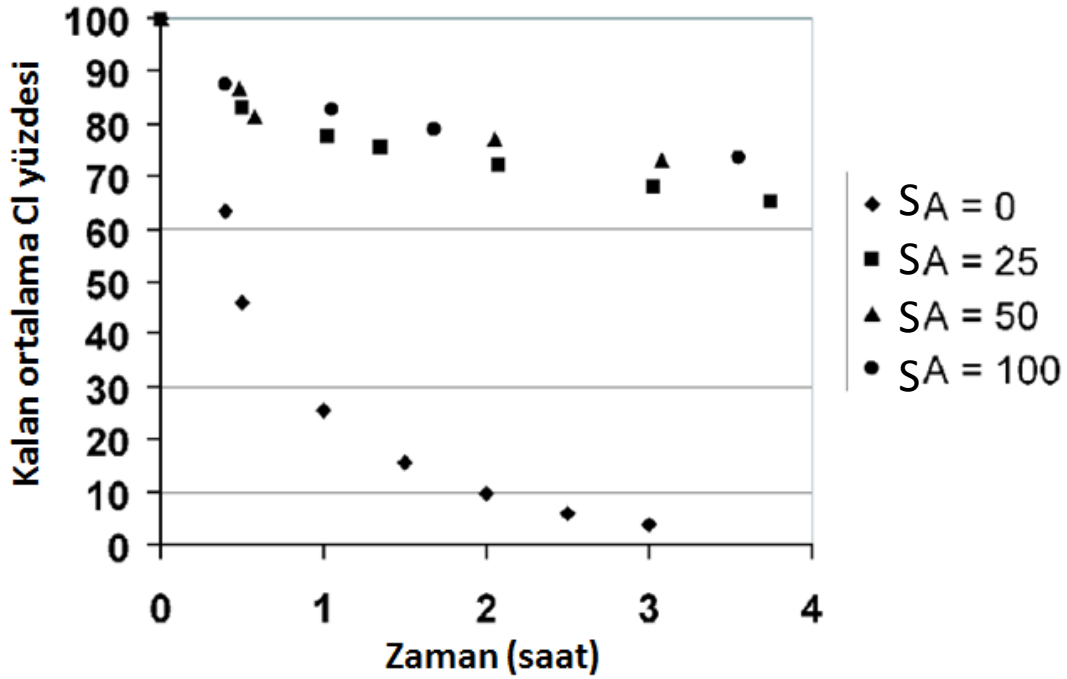
Eşitlik 2.20, 2.21, 2.22 ve 2.23 siyanürik asit ( $\text{H}_3\text{Cy}$ ) ile serbest klor (hipokloröz asit,  $\text{HOCl}$ ) arasındaki reaksiyon mekanizmasını göstermektedir (Wojtowicz, 2004).

Bileşik	$\lambda_{\text{max}}$ nm
Hipokloröz asit, $\text{HOCl}$	235
Hipoklorit iyonu, $\text{OCl}^-$	290
Monokloroizosiyanürat iyonu, $\text{HCiCy}^-$	215
Dikloroizosiyanürat iyonu, $\text{Cl}_2\text{Cy}^-$	220

Çizelge 2.3. Çeşitli klor bileşiklerinin maksimum absorpsiyonlarına ait dalga boyu değerleri (Wojtowicz, 2004).

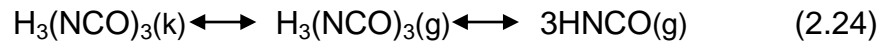
Güneşten gelen ultraviyole ışık ozon tabakası tarafından 290 nm'nin altındaki bütün dalga boyları absorplanarak geçer. Çizelge 2.3'teki türlerin maksimum absorpsiyonlarına ait dalga boyu değerleri incelendiğinde, hipokloröz asit ve kloroizosiyanüratların 290 nm altındaki ışığı absorpladığı görülmektedir. Maksimum absorpsiyonuna ait dalga boyu 290 nm olan hipoklorit iyonu ise UV ışığı absorplayarak güneş ışığı ile diğer türlere göre daha hızlı bir bozunma sergiler. Bu nedenle ortamda siyanürat iyonu bulunması aktif klorun ışık kaynaklı bozunmasını önemli ölçüde azaltır. Siyanürat iyonunun bu özelliği aynı zamanda sodyum

dikloroizosiyanüratın da çözelti ortamında diğer türlere göre ışığa karşı daha kararlı olmasını sağlayarak ekstra bir avantaj daha sağlamaktadır.

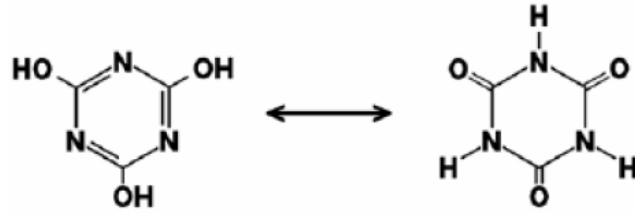


Şekil 2.13. Siyanürik asidin, aktif klorun fotokimyasal bozunmasına olan etkisi (Wojtowicz, 2004).

Siyanürik asit 330°C erime noktasına sahip, kokusuz, beyaz kristal yapıda bir maddedir. Daha yüksek sıcaklıklarda (350°C) süblimleşerek izosiyanik aside parçalanır (Eş. 2.24).



Siyanürik asit, siyanik (HOCN) ve izosiyanik asidin (HNCO) halkasal trimerleri olarak da kabul edilebilen iki tautomerik forma sahiptir. Katı fazda ve nötral ya da asidik çözeltilerinde keto formunda olduğu, alkalik çözeltilerinde ise oluşan anyonun enol tautomerine ait olduğu belirlenmiştir (Kuznesof, 2004; Wojtowicz, 2004).



Siyanürik asit (enol formu)  
2,4,6-trihidroksi-s-triazin

İzosiyanürik asit (keto formu)  
s-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion

Şekil 2.14. Siyanürik asidin molekül yapısı (Kuznesof, 2004).

Siyanürik asit bir halkasal triimidir ve tuz oluşumu, hidrolitik ve oksidatif halka parçalanması, C-halojenasyonu, N-halojenasyonu ve alkilasyon gibi N, O ya da C atomları üzerinden çeşitli reaksiyonlara girebilir. Azot üzerinden gerçekleşen reaksiyonlar izosiyanüratları ( $R_3(NCO)_3$ ) oluştururken oksijen üzerinden gerçekleşen reaksiyonlar sonucu siyanüratlar ( $(RO)_3(NC)_3$ ) oluşur. Bir tribazik asit olan siyanürik asit hidrojenleri 1+ yüklü pozitif klor ile yer değiştirebilir. Siyanürik asidin klorlu türleri (trikloroizosiyanürik asit ve mono- ve dikloro türevleri) ticari olarak kullanılan malzemelerdir. Sodyum dikloroizosiyanürat sentezinde olduğu gibi her iki türevin de karışık oluşması mümkündür (Wojtowicz, 2004).

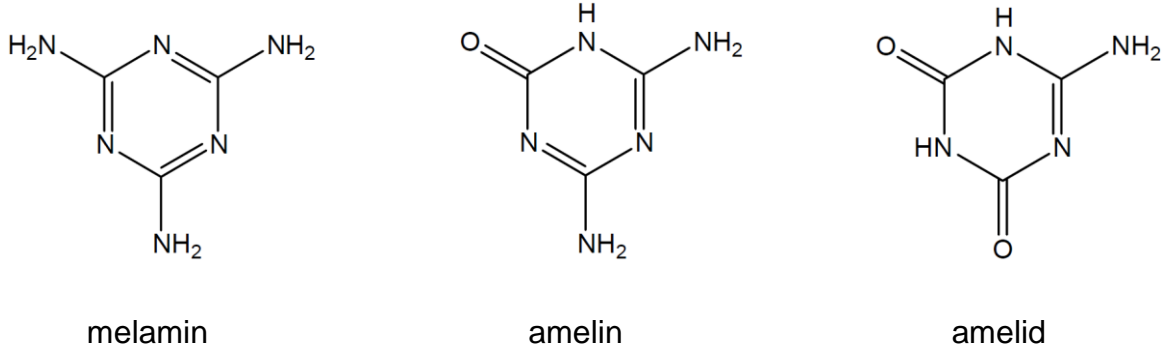
### 2.5.1.2. Siyanürik asidin sentezi

Siyanürik asidin ticari boyutta üretimi, ürenin yaklaşık  $250^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılarak yakılması ile gerçekleştirilir (Ohata ve Ahara, 1976).  $250^\circ\text{C}$ 'de ısıtılan üre ham siyanürik aside dönüşür ve amonyak gazı çıkışı gerçekleşir (Eş. 2.25).



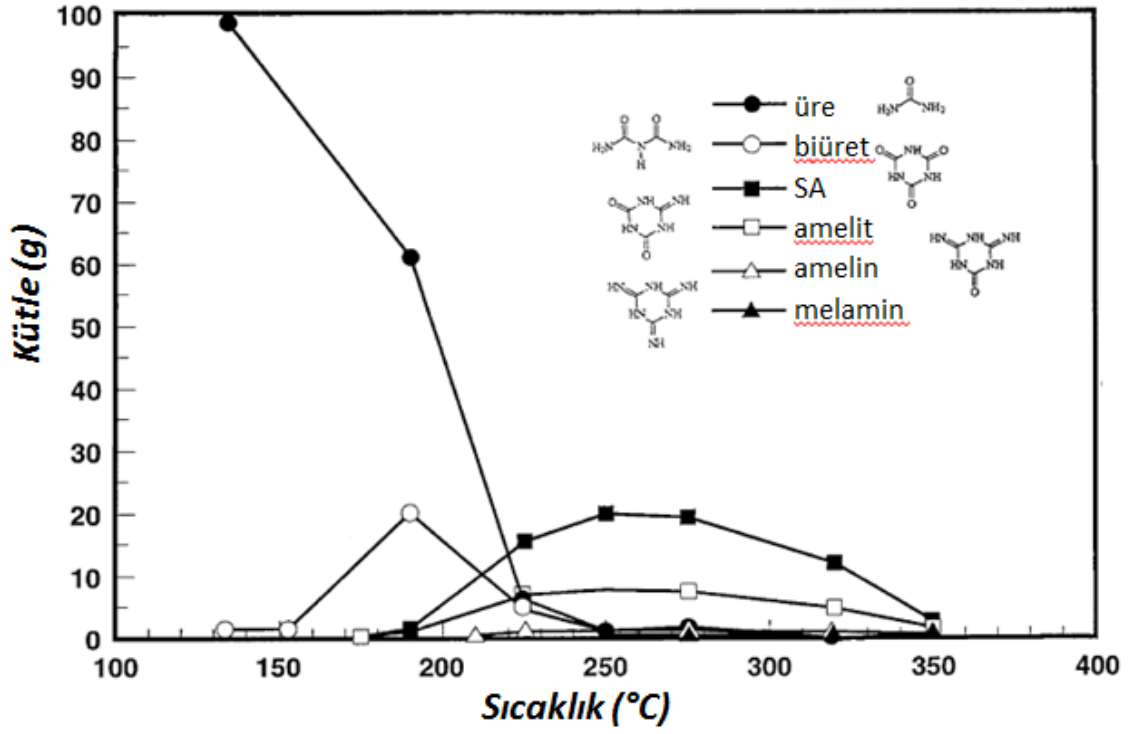
Erime noktası  $\sim 132^\circ\text{C}$  olan üre,  $250^\circ\text{C}$ 'ye ısıtıldığında öncelikle erime gerçekleştikten sonra ürün oluştuğunda katılaşır. Üre ilk olarak izosiyanik asit ve amonyağa ayrışır. Oluşan bu iki bileşiğin kendi arasında reaksiyona girmesi sonucunda amonyum siyanat oluşabilir. Buna ek olarak ürenin oluşan izosiyanik asit ile gerçekleştireceği ardışık reaksiyonlar sonucu biüre ve hatta bir miktar triüre de oluşabilir. Siyanürik asit H<sub>3</sub>NCO'nun trimerizasyonu ya da triürenin halkalaşması ile oluşabilir. İzosiyanik asidin aminlenmesi ile oluşan siyanamid de diğer ara ürünlerden biridir. Benzer bileşikler biüre veya triürenin aminlenmesi ile de oluşabilir. Tüm bu ara ürünler aminotriazin yan ürünlerinin oluşmasına neden olur

(Şekil 2.14). Oluşan aminotriazin yan ürünleri arasından en çok amelid, bir miktar amelın ve eser miktarda da melamin gözlenir (Schaber et al., 2004; Wojtowicz, 2004).

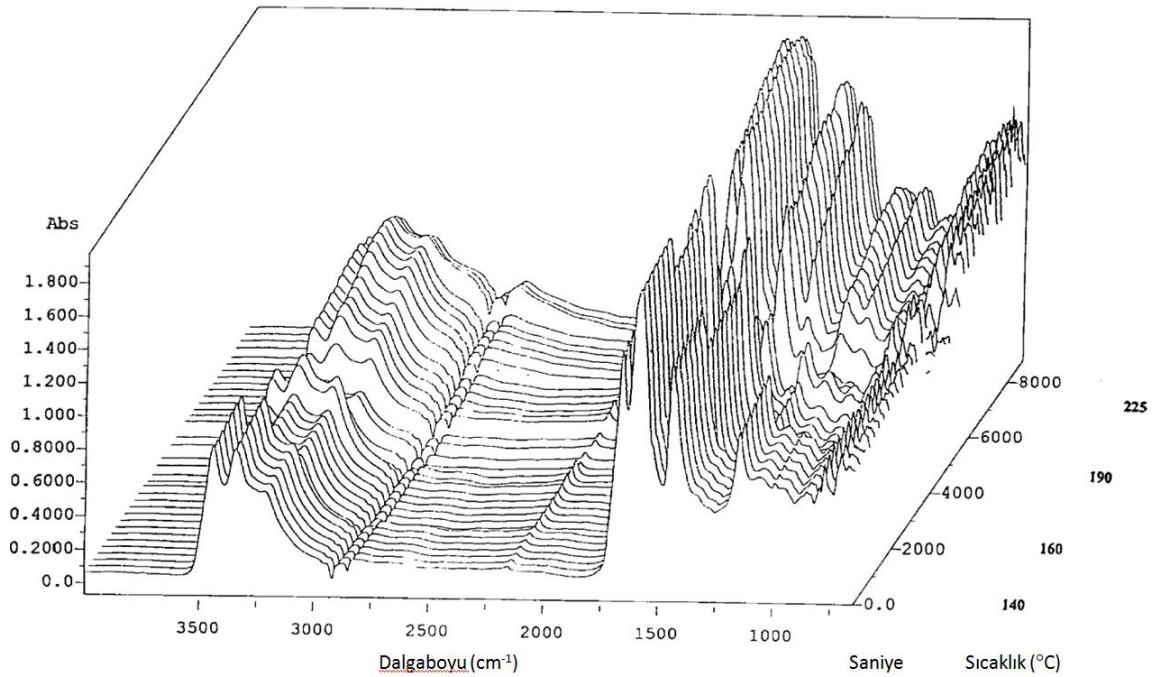


Şekil 2.15. Aminotriazin türevleri.

Ürenin pirolizi ile ilgili gerçekleştirilen mekanistik bir çalışmada, üre kalıntılarının kromatografik analizleri (Şekil 2.16), termogravimetrik (TGA) ve FT-IR ölçümleri (Şekil 2.17) yardımı ile ürenin ısısal bozunması incelenmiştir. Elde edilen TGA verilerine göre ürenin pirolizi, dört ayrı reaksiyon bölgesine ayrılarak incelenmiş ve buna göre reaksiyon mekanizmaları öngörülmüştür (Schaber et al., 2004).

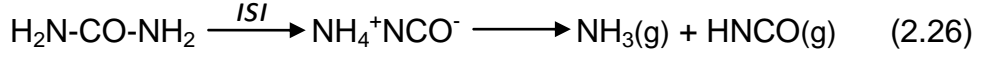


Şekil 2.16. İlk olarak 100,0 g üre olduğu varsayılarak HPLC verilerine göre oluşturulmuş üre piroliz reaksiyonuna ait sıcaklığa bağlı kütle değişim grafiği (Schaber et al., 2004).

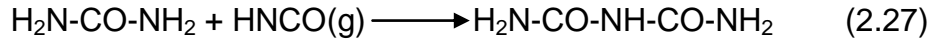


Şekil 2.17. Üre piroliz reaksiyonuna ait FT-IR Si-prob spektrumu (Schaber et al., 2004).

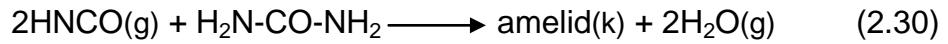
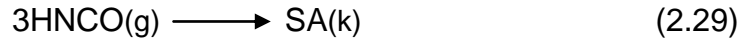
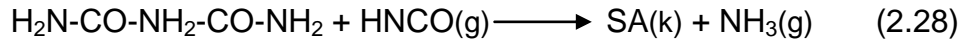
Bu çalışmada TGA verileri incelendiğinde 152°C'de bozunmanın başladığı görülmüş ve sıcaklık arttıkça ürenin bozunma hızında da artış olduğu belirlenmiştir. Bu bölgede ürenin bozunarak NH<sub>3</sub>(g) ve HNCO(g) gaz çıkışı gerçekleştiği belirtilmiştir (Eş. 2.26).



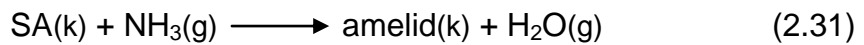
160°C sıcaklıktan sonra ise, FT-IR spektrumunda 1324 cm<sup>-1</sup>'deki biüreye özgün pik gözlenmiş (Şekil 2.17) ve buna dayanarak ürenin bozunması ile oluşan HNCO' in ortamdaki üre ile reaksiyona girerek biüre oluşturduğu öne sürülmüştür (Eş. 2.27).



160°C' nin üzerindeki sıcaklıklara çıktığında ise, HNCO, kendi içerisinde (Eş. 2.29) ya da biüre ile (Eş. 2.28) reaksiyona girerek siyanürik asit (SA) ve üre (Eş. 2.30) ile reaksiyona girerek de amelid oluşumu (Schaber et al., 2004; Wojtowicz, 2001) başladığı belirtilmiştir.



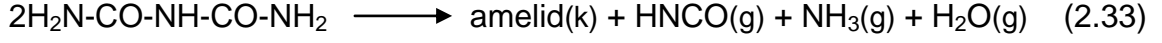
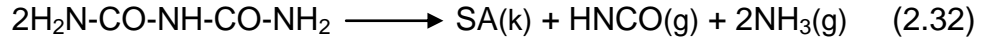
Amelid oluşumu siyanürik asidin aminlenmesi ile de gerçekleşebilir (Eş. 2.31):



Fakat böyle bir reaksiyonun gerçekleşebilmesi için yüksek basınç ya da 300°C'nin üzerinde sıcaklık gerektiği için amelidin, HNCO'in üre ya da biüre ile reaksiyonu sonucu oluşma olasılığı daha yüksektir (Schaber et al., 2004).

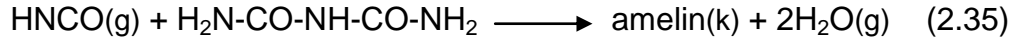
190°C'ye kadar gözlenen net kütle kaybının baskın olarak ürenin bozunmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 2.16). Sıcaklık 190°C'yi geçtiğinde ortamdaki eriyik biüre de bozunmaya başlamaktadır (yaklaşık 193°C). Bu bölgede biürenin hızlı bir şekilde bozunmaya başlamasından dolayı siyanürik asidin oluşumu eriyik biürenin

bozunması ile ilişkili reaksiyonlar sonucu (Eş. 2.32) ya da yine HNCO'nin kendi içerisinde (Eş. 2.29) reaksiyona girmesi sonucu oluşur.



Aynı çalışma içerisinde alınan biüreye ait TGA ve DTA verileri incelendiğinde biürenin erime noktasını geçen sıcaklıklarda (193°C'nin üzerinde) siyanürik asit ve amelidin (Eş. 2.33) hızlı bir şekilde oluştuğu gözlenmiştir (Schaber et al., 2004).

Siyanürik aside ait aminotriazin türevlerinden bir diğeri amelinin de 225°C'nin üzerinde oluştuğu belirtilmiştir.



Amelinin oluşumu ile ilgili farklı reaksiyonlar öne sürülmesine rağmen aminlenme reaksiyonunun oluşması için yüksek sıcaklık ya da basınç gerekeceği için amelin oluşumunun siyanik asit ile eriyik biürenin reaksiyona girmesi sonucu gerçekleşmesinin daha olası olduğu düşünülmektedir (Schaber et al., 2004).

210°C'nin üzerine çıkıldıkça eriyik reaksiyon karışımının katılaşmaya başladığı ve 225°C'de çoğunluğunu siyanürik asidin oluşturduğu kalıntının tamamıyla katı bir matrikse dönüştüğü belirtilmiştir (Schaber et al., 2004). Eriyik biürenin, katı matrikse dönüşmesi sonucunda NH<sub>3</sub>(g) ve HNCO(g)'in de sistemden uzaklaşması zorlaşır. Katı matrikse hapsolmuş olan bu türler kendi aralarında reaksiyona girerek amonyum siyanat (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>NCO<sup>-</sup>) oluşmasına da neden olabilirler (Eş. 2.36).

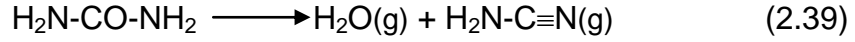
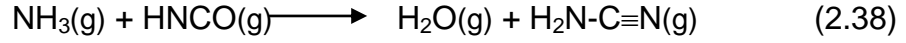


250°C'ye çıkıldığında melaminin de oluşmaya başladığı belirtilmiştir.



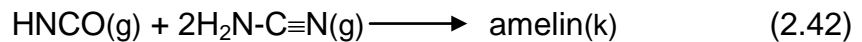
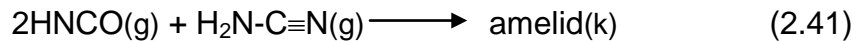
Melamin oluşumu amelinin aminlenmesi (Eş. 2.37) ile ya da daha olası bir şekilde ortamda bulunan siyanamidin trimerizasyonu (Eş. 2.40) ile gerçekleşebilmektedir.

Siyanamid ( $\text{H}_2\text{NC}\equiv\text{N}$ ), siyanik asidin katı matris içerisinde aminlenmesi (Eş. 2.38) ile oluşabileceği gibi reaksiyona girmemiş olan ürenin dehidrasyonu (Eş. 2.39) ile de oluşabileceği öne sürülmektedir.



250°C'de siyanürik asit, amelid ve amelinin oluşma hızının maksimuma ulaştığı ve karışım içerisindeki üre ve biüre miktarının ihmal edilebilir düzeye indiği belirtilmektedir. Böylece eriyik karışım tamamıyla katılaşmıştır. 250°C'nin üzerine çıktığında ise oluşan ürünlerin bozunma reaksiyonlarının başladığı gözlenmiştir.

Ürenin pirolizi ile gerçekleştirilen siyanürik asit sentezinin mekanizması ortam koşullarına göre değişebilmektedir. Reaksiyon sırasında oluşan amonyağın hızlı uzaklaştırılmaması durumunda ya da yüksek basınç veya sıcaklıkta siyanik asidin aminlenmesi (Eş. 2.38) sonucunda oluşan siyanamid, siyanik asit ile farklı stokiometrik oranlarda reaksiyona (Eş. 2.41 ve 2.42) girerek de oluşan aminotriazin türevi miktarında artışa neden olabilir (Schaber et al., 2004; Wojtowicz, 2001).



Siyanürik asit sentezi sırasında ürenin ve siyanik asit gibi ara ürünlerin aminlenmesi sonucu su oluşur (Eş. 2.38). Ortamdaki suyun reaksiyona girmemiş olan ürenin hidrolizine neden olup karbondioksit ve amonyağa dönüşmesi de reaksiyon verimini düşüren etmenlerdendir (Wojtowicz, 2004).

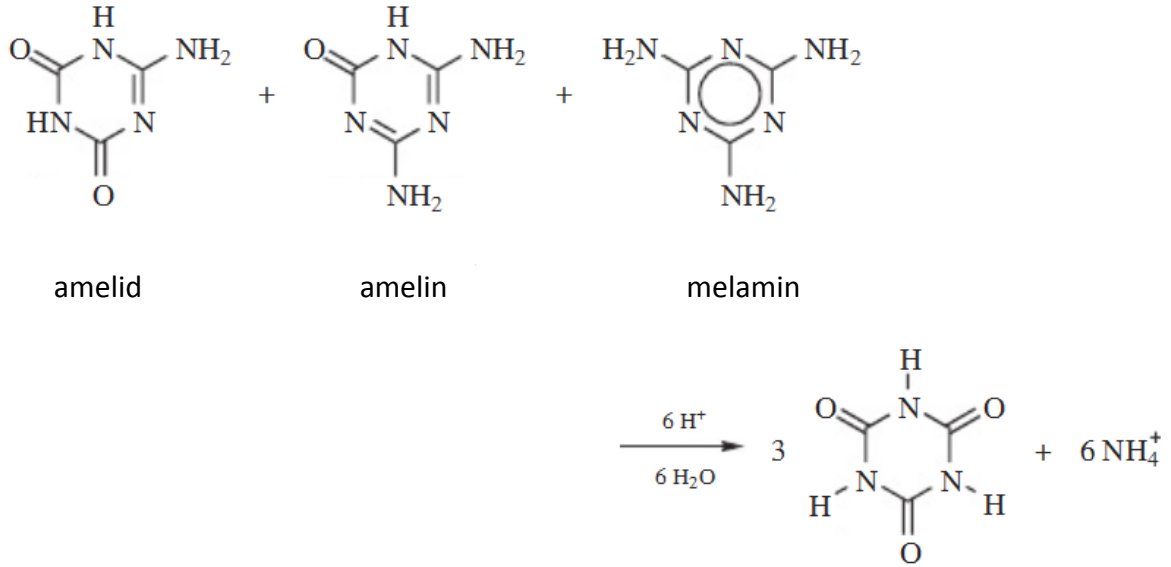
Siyanürik asit üretimi sırasında yan ürün oluşumunu minimuma indirebilmek amacıyla çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri sıyırıcı gaz ya da vakum uygulanarak reaksiyon sırasında oluşan amonyak gazının hızlı bir şekilde uzaklaştırılmasıdır (den Otter et al., 1979; Formaini, 1963). Böylece aminotriazin oluşumu yüksek oranda azaltılmış olur.



Buna ek olarak reaksiyon ortamına amonyum halojenürlerin eklenmesi (Mackay, 1950), amonyum nitrat veya derişik nitrik asit eklenmesi (Nelson, 1978) ya da reaksiyonun ürenin üre hidroklorür ( $H_2NCONH_2.HCl$ ) gibi önceden hazırlanmış tuzlarının yakılarak (Wojtowicz, 1987) gerçekleştirilmesi de aminotriazin oluşumunu ciddi miktarlarda azaltan yöntemlerdir. Fakat bu alternatif yöntemler aşındırma problemlerini arttıracığı için endüstriyel olarak uygulanması daha zordur. Birüre ve triüre gibi üre türevlerinin yakılması (Stephan, 1990) ile gerçekleştirilen siyanürik asit sentezi sonucunda da amonyak çıkışı daha az olduğu için aminotriazin oluşumu daha az gerçekleşmektedir fakat bu kimyasalların ticari boyutta bulunması zor ve daha pahalı olduğu için bu proses için tercih edilmemektedir.

### **2.5.1.3. Ham siyanürik asidin saflaştırılması**

Ürenin yakılması sonucu elde edilen ürüne konvensiyonel olarak ham siyanürik asit denir. Ham siyanürik asidi yaklaşık %75-80 siyanürik asit, gerisini ise ağırlıklı olarak aminotriazin türevleri oluşturur. İçerisinde aminotriazin türevlerinden en yoğun olarak amelidin bulunduğu ham siyanürik asidin saflaştırılması için en yaygın olarak kullanılan yöntem, asit ile parçalama "acid digestion" olarak da bilinen asit hidroliz işlemidir (Wojtowicz, 2004; Berkowitz, 1977). Hidroklorik asit ya da sülfirik asit gibi kuvvetli mineral asitler ile gerçekleştirilen bu işlem sonucunda ürün içerisinde bulunan halkasal olmayan safsızlıklar (reaksiyona girmemiş üre gibi) karbondioksit ve amonyağa, aminotriazin türevlerinin ise siyanürik aside hidrolizi sağlanarak çevrilmesi gerçekleştirilmiş olur.



Şekil 2.18. Aminotriazin türevlerinin hidrolizi (Wojtowicz, 2004).

Ürenin yakılması ile elde edilen ham siyanürik asidin saflaştırılması için uygulanan asit hidroliz yönteminde kuvvetli mineral asitlerin kullanılması endüstriyel üretim sırasında yaratacağı korozif etki nedeniyle çeşitli zorluklara neden olabilir. Bu nedenle bu yöneme alternatif olabilecek farklı hidroliz ya da saflaştırma prosesleri geliştirilmiştir. Ham siyanürik asit ve kuvvetli asitten oluşan sıcak ve yoğun bulamaçın karıştırılması sırasında karıştırıcı kabın çeperlerinde katı birikmesi ya da çıkış kanallarının tıkanması gibi yaşanan zorlukları aşmak amacıyla öne sürülen asit ile ekstraksiyon yöntemi (Mesiah, 1973) alternatiflerden birisidir. Sıcak siyanürik asit-sülfirik asit karışımının söz konusu olduğu ve ticari olarak uygulanması zor olan işleme alternatif olarak oluşturulmuş ekstraksiyon ile saflaştırma yöntemi hızlı ve uygulaması daha kolay bir prostestir. Ham siyanürik asit içerisindeki aminotriazin türevlerinin ve diğer safsızlıkların asit içerisinde siyanürik aside göre çözünürlüğünün daha fazla olmasından yararlanan yöntemde yine kuvvetli mineral asit içeren asit ekstraksiyon çözeltisi ile ayırma işlemi gerçekleştirilir. Düşük sıcaklıklarda (yaklaşık 70°C) safsızlıkların çözülerek ekstraksiyonun gerçekleştirildiği bu yöntem ile ham siyanürik asit içerisindeki siyanürik asit miktarında sadece %10'luk kayıp ile safsızlıkların %95'inin ayrılabilirdiği ve geriye kalan (ham siyanürik asidin yaklaşık %70' i kadar) katının %98 saflıkta siyanürik asit olarak elde edilebildiği belirtilmiştir (Mesiah, 1973).

<u>Tekrar Sayısı</u>	<u>Ekstraksiyon Asidi</u>			<u>Safılaştırılmış Ürün</u>		
	<u>Asit türü</u>	<u>Konsantrasyon(%)</u>	<u>Miktar(g)</u>	<u>Sıcaklık(°C)</u>	<u>Miktar(g)</u>	<u>Siyanürik asit(%)</u>
1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	500	73-75	39.2	98.2
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15	500	73-75	40.1	96.2
3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	500	65-70	41.5	98.0
4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	500	50-55	46.0	91.8
5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30	500	70-73	41.9	98.2
6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	500	25	48.3	83.3
7	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	1000	25	43.7	97.3
8	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30	1000	25	45.3	94.7
9	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	20	500	75	45.5	86.0
10	HCl	20	500	75	45.6	91.5
11	HNO <sub>3</sub>	20	500	74	38.6	99.1
12	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	500	70	41.9	98.2
13	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	500	71	42	99.7
14	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	500	50	46	91.8

Çizelge 2.4. 56,1 g ham siyanürik asidin, asit ile ekstraksiyon yöntemi ile saflaştırılması (Mesiah, 1973).

Kuvvetli mineral asit kullanılarak gerçekleştirilen asit hidroliz işlemine bir başka alternatif ise tribazik ya da dibazik inorganik asitlerin tuzları kullanılarak 160-220°C arasında ham siyanürik asidin saflaştırılması işleminin gerçekleştirilmesi gösterilmiştir (Berkowitz, 1976). Temel olarak bu yöntem, hidroklorik veya fosforik asit gibi kuvvetli asitlerin belirtilen sıcaklıklarda prosesin uygulanmasını çok zorlaştırması ve kullanılan ekipman üzerinde oluşturduğu sorunlar (korozyon ve bunun sonucunda kırılma gibi) sonucunda uygulama sırasında tehlikeli durumlara yol açabilmesi nedeniyle asit ile hidroliz yöntemine alternatif olarak sunulmuştur. Sülfirik veya nitrik asidin parçalama asidi olarak kullanılması ise ticari olarak daha uygun görülse de proses sonucunda ayrılan parçalama çözeltisinin oluşturacağı çevre kirliliği ve bu nedenle de atık olarak işlenmesinde yarattığı çeşitli zorluklar açığa çıkmaktadır. Uygulanan bu yöntemde aminotriazin türevlerinin hidrolizi su içerisinde 190-205°C sıcaklıkta, amonyum bisülfat (NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>), potasyum bisülfat (KHSO<sub>4</sub>) ya da soyum dihidrojen ortofosfat (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) gibi tuzlar kullanılarak gerçekleştirilir. Bu noktada aminotriazin türevlerinin hidrolizi sırasında yan ürün olarak amonyak olduğu için amonyum bisülfat (NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>) ya da amonyum

dihidrojen ortofosfat ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) gibi amonyum tuzlarının kullanılması oluşan yan ürün ile uyumluluk açısından daha çok tercih edilmektedir.

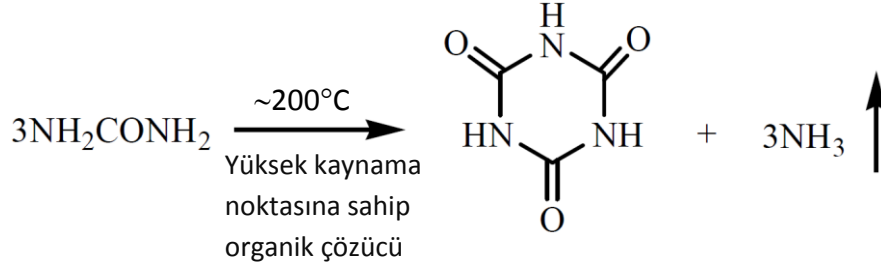
Deneme No.	İnorganik Tuz	Reaksiyon pH' ı		Ürün Analizi		Toplam Amelid ve Amelin Çevrilme Yüzdesi (%)
		Başlangıç	Son	% Siyanürik Asit	% Amelid ve Amelin	
1	$\text{NH}_4\text{HSO}_4$	0.50	0.65	>99.9	eser miktar	99
2	$\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.80	1.05	>99.9	eser miktar	99
3	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	4.15	4.4	>99.9	eser miktar	97
4	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4.25	4.95	99.2	0.8	95

Çizelge 2.5. 25.8 g ürenin yakılması ile hazırlanan ham siyanürik asit (%80 siyanürik asit, %18 amelid, %2 amelin) 50 g tuz ile birlikte 120 g su içerisinde  $200^\circ\text{C}$ ' nin üzerinde 85 dakika içerisinde gerçekleştirilen saflaştırma işlemleri sonucunda elde edilen sonuçlar (Berkowitz, 1976).

Tribazik ya da dibazik inorganik asitlerin tuzları ile gerçekleştirilen hidroliz işlemi için alınan patentte (Berkowitz, 1976) belirtilmiş olan veriler (Çizelge 2.5) incelendiğinde konvensiyonel olarak kullanılan kuvvetli mineral asitler ile saflaştırma yöntemine alternatif olabilecek kadar etkili bir çevrilme işleminin gerçekleştirildiği görülmektedir.

#### 2.5.1.4. Ürenin organik çözücü içerisinde pirolizi

Günümüzde siyanürik asit sentezi sonucunda aminotriazin türevlerinin oluşumunun minimuma indirilebilmesi ve bu sayede asit hidroliz işlemine gerek kalmadan üretimin gerçekleştirilebilmesi için sıvı fazda siyanürik asit sentezi geliştirilmiştir. Yüksek kaynama noktasına sahip belirli organik çözücüler içerisinde ürenin trimerizasyonu sağlanarak aminotriazin oluşumu %1'in altına indirildiği kapalı ve sürekli prosesler geliştirilmiştir (Bagnall et al., 1981; Bartoszek ve Hirdler, 1980; Fuchs et al., 1976; Berkowitz, 1971).



Şekil 2.19. Sıvı faz siyanürik asit sentez reaksiyonu (She et al., 2010).

Sıvı faz siyanürik asit sentezi için en önemli nokta çözücü seçimidir. Kullanılacak olan çözücünün sahip olması gereken özelliklerden biri ürenin bu çözücü içerisinde çözünürlüğünün iyi olmasıdır. Ürenin kullanılan çözücü içerisinde çözünmemesi durumunda ürenin doğrudan yakılması durumunda açığa çıkan yan ürünlerin (aminotriazin türevleri gibi) bu yöntem ile de oluşması söz konusu olacaktır. Bu da ürün saflığı ve verimi açısından ürenin katı halde doğrudan yakılmasına göre bir avantaj sağlamayacaktır. Buna ek olarak kullanılan çözücü içerisinde siyanürik asidin çözünürlüğünün çok az olması ya da hiç çözünmemesi, reaksiyon sonucunda ürünün reaksiyon karışımından ayrılabilmesi açısından büyük kolaylık sağlar. Bazı çözücüler ise üre ile reaksiyona girip reaksiyon sırasında ara ürünler oluşturabilirler ve oluşan bu ara ürünler olefinler ve organik karbonatlar gibi istenmeyen yan ürünlerin oluşmasına neden olabilirler (Wojtowicz, 2004). Bunun gibi nedenlerden dolayı kullanılan çözücü piroliz koşulları içerisinde herhangi bir değişikliğe uğramamalı ve kimyasal bir reaksiyona girmemelidir. Son olarak, kullanılan çözücü yaklaşık 200°C ile 300°C arasında bozunmaya uğramadan yüksek kaynama noktasına sahip olmalıdır. Bu yöntemin uygulandığı çeşitli patent ve makalelerde farklı çözücüler (alkil sikloheksanoller, metoksi etoksi izopropanoller, tetrahidrofurfuril alkol, alkil sülfolanlar, polialkilen glikollerin dialkil eterleri, alkil pirolidonlar, sikloalkil pirolidonlar, difenil oksit) belirlenmiş olmasına rağmen bu özelliklerin büyük bir kısmını karşılayan ve sıklıkla kullanılan çözücüler sülfolanlar (Bagnall et al., 1981), pirolidonlar (Fuchs et al., 1976; Berkowitz, 1971) ya da dinitriller olarak gösterilmektedir. Bu çözücülere ek olarak gaz yağı (kerosen) gibi maliyeti daha düşük çözücülerin kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır (She et al., 2010).

<b>Çözücü</b>	<b>Verim (%)</b>
Kerosen	88,7
Dizel	80,5
Sülfolan	54,8
sülfolan:sikloheksanol (3:1)	64,6

Çizelge 2.6. 180°C'de farklı çözücüler ile gerçekleştirilen siyanürik asit sentezi sonucu elde edilen verim değerleri (She et al., 2010).

<b>Sıcaklık (°C)</b>	<b>Verim (%)</b>
180	85,7
190	88,9
200	87,4
210	80,4
220	67,5

Çizelge 2.7. Farklı sıcaklıklarda kerosen içerisinde gerçekleştirilen siyanürik asit sentezi sonucu elde edilen verim değerleri (She et al., 2010).

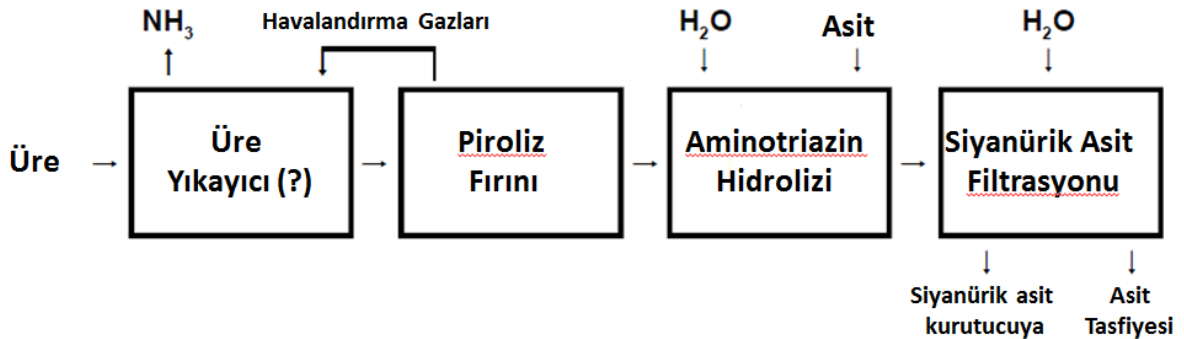
Yapılan çalışmada elde ettikleri verim değerleri incelendiğinde kerosen gibi maliyeti düşük olan çözücüler ile de siyanürik asit sentezinin sıvı fazda yüksek verim ile gerçekleştirilebileceği belirtilmiştir.

#### **2.5.1.5. Siyanürik asidin ticari olarak üretimi**

Siyanürik asit ticari olarak üretimi genellikle ürenin eriyik halinin ya da sıvı çözeltisinin doğrudan sprey halinde, ham siyanürik asit granülleri içeren hareket halindeki dönen fırına beslenerek ortalama 250°C'de ısıtılarak gerçekleştirilir. Bu aşamada kullanılan fırın az miktarda vakum altında çalışır böylece oluşan amonyağın daha hızlı bir şekilde uzaklaştırılması sağlanır. Ürenin siyanürik aside çevrilmesi endotermik bir işlem olduğu için ısı ve kütle transferinin kontrolü bu proses için önem arz etmektedir. Piroliz işleminin ilerleyen aşamalarında ısı transferi zayıfladığı için reaksiyon kütlelerinin ~300°C'ye ısınmamasına dikkat edilmelidir (Wojtowitz, 2004). Böyle bir durum söz konusu olursa oluşan ürün bozunmaya başlayacak ve reaksiyon verimi istenilen değerden düşük olacaktır. Ürenin doğrudan piroliz prosesinde yaşanabilen bir diğer problem ise reaksiyon

ürününün fırın çeperlerine toplanması ve yapışması durumudur (Wesfall, 1960). Karışım içerisinde toparlanma ya da yığın oluşması çevrilme işlemine engel olur. Malzemenin fırın çeperlerine yapışması ise aşırı ısınmadan dolayı oluşan aminotriazin miktarında artışa neden olabilir. Bu tip problemlerin önüne geçebilmek için prosesin düşük ısı ve periferik hızda gerçekleştirilmesi, ürenin fırına birden fazla noktadan beslenmesi, ısı transfer sıvılarının kullanılması ya da ham siyanürik asidin bir kısmının (toplam reaksiyon karışımın kütlece %75-85'ini geçmeyecek şekilde) fırına geri dönüşümü sağlanıp üre beslenmesi gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır (Westfall, 1960).

Ürenin doğrudan yakılması ile elde edilen siyanürik asidin %99 saflıkta elde edilebilmesi için piroliz sonucunda elde edilen ham siyanürik asidin asit hidroliz işleminden geçirilmesi gerekmektedir. Aminotriazin türevlerinin hidroliz işlemi ile siyanürik aside çevrilmesinden sonra elde edilen ürün amonyum tuzlarını ve asit kalıntısını temizlemek için yıkanarak saf siyanürik asit ayrılır. Elde edilen siyanürik asidin büyük bir bölümü ticari olarak klorlama işlemlerinde kullanılmak amacıyla N-kloroizosiyanürlara çevrilmek için ayrılır (Şekil 2.19).



Şekil 2.20. Ürenin direk yakılması ile gerçekleştirilen siyanürik asit üretiminin proses akış diyagramı (Wojtowicz, 2001).

Ürenin pirolizi ile gerçekleştirilen siyanürik asit üretim prosesi sırasında aminotriazin türevlerinin asit hidrolizi sonucunda açığa çıkan yan ürün (amonyak,  $\text{NH}_3$ )  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  olarak yakalanır (asit hidroliz işleminde kuvvetli mineral asit olarak  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kullanılırsa). Bu durum su kirliliği açısından ciddi problemlere yol açabilir. Siyanürik asit üretimi üzerine yoğunlaşan birçok patent çalışması aminotriazin oluşumu ve onu takip eden hidroliz işlemine alternatif aramaktadır. Asit hidroliz işlemi sonucu oluşan  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ 'ın yol açtığı su kirliliğine çözüm olarak hidroliz

işlemi sülfirik asit yerine nitrik asit ile gerçekleştirilerek amonyak,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  olarak hapsedilebilir ve bu da ürenin içerisine karıştırılarak gübre olarak satılabilmektedir. Ürenin pirolizi sırasında açığa çıkan gaz formundaki amonyağın ise rahat bir şekilde geri kazanımı sağlanabilir ya da yakılabilir. Bu da ciddi bir kirlilik sorununa yol açmamaktadır (Wojtowicz, 2004).

Siyanürik asidin ticari olarak üretilmesi için ürenin kuru bir şekilde yatay fırın içerisinde yakılması dışında uygulanan farklı yöntemler de bulunmaktadır. Bunlardan en önemlisi çözücü içerisinde gerçekleştirilen proseslerdir. Uygulanan proseslerde işlem kapalı ve sürekli sistemlerde gerçekleştirilebilmektedir (Bagnall et al., 1981; Bartoszek ve Hirdler, 1980; Fuchs et al., 1976; Berkowitz, 1971). Bu tip proseslerde piroliz işlemi genellikle ürenin eriyik halde sıcak çözücü içerisine beslenmesi ile gerçekleştirilir. Bu noktada kullanılan çözücü kaybını azaltmak amacıyla geri dönüşümünü sağlayan prosesler geliştirilmiştir. Bu tip proseslerde organik çözücü içerisinde ürenin pirolizi kısmında da bahsedildiği gibi çeşitli inert organik çözücüler kullanılmaktadır. Bunlar arasında ticari olarak uygulaması gerçekleştirilen sadece sülfolan ve N-sikloheksil-1,2-pirolidon olarak gösterilmektedir. Bu prosesin uygulamasının gerçekleştirildiği çeşitli patentlerde öncelikli olarak reaksiyon sonucu oluşan safsızlıkların (çoğunlukla aminotriazin türevleri) neden olduğu asit hidroliz işleminin uygulanmasına gerek kalmadan tek bir proses ile %99 saflıkta siyanürik asit eldesi için çözüm oluşturulmaya çalışılmıştır. 1971' de Berkowitz tarafından alınan patente göre içerisinde üre çözülmüş olan çözücü atmosferik basıncın altındaki basınçlarda, (~250 mmHg) tercihen 200-250°C sıcaklıkta kaynatılarak asit hidroliz işlemine gerek kalmadan siyanürik asit eldesinin sağlanabileceği belirtilmiştir (Berkowitz, 1971). Bu yöntem ile reaksiyon sırasında oluşan amonyağın ortamdaki çözücü buharı ile beraber daha hızlı bir şekilde uzaklaştırılabilmesi sağlanarak amelid ve melin gibi istenmeyen yan ürünlerin elde edilen ürün içerisindeki oranı %1'i geçmemektedir. Çözücü içerisinde gerçekleştirilen siyanürik asit üretimi sırasında oluşan amonyak sürekli bir şekilde çözücü kondensatöründen ve basınç kontrol vanasından geçerek reaksiyon karışımından uzaklaştırılır.

Reaksiyon sonucu oluşan bulamaç halindeki karışım öncelikle kurutulup metanol ile seyreltikten sonra süzülerek ayrılan siyanürik asit metanol ile yıkanarak



kurumaya bırakılır (Wojtowicz, 2004). Bu yöntem alternatif olarak reaksiyon karışımı içerisinde kristallenerek bulamaç halinde karışım oluşturan siyanürik asit sürekli olarak döndürülen reaksiyon karışımı içerisinde ayrılarak santrifüje pompalanır ve çözücü kalıntılarından uzaklaştırılır (Bagnall et al., 1981). Yine çözücü içerisinde siyanürik asit üretimi üzerine hazırlanan bir diğer patentte, çözücü olarak N-sikloheksilpirolidonun kullanımının sülfolana göre çözücü ve ısı kaybı açısından daha avantajlı olduğu ve böylece yüksek saflıkta (%95,5) siyanürik asit elde edildiği belirtilmiştir. Oluşturulan bu prosesin bir diğer avantajının ise yüksek saflıkta siyanürik asit elde edilebildiği için reaksiyon sonrasında metanol gibi uçucu çözücüler kullanılarak yıkama işlemine gerek kalmadığı öne sürülmüştür (Fuchs et al. 1976).

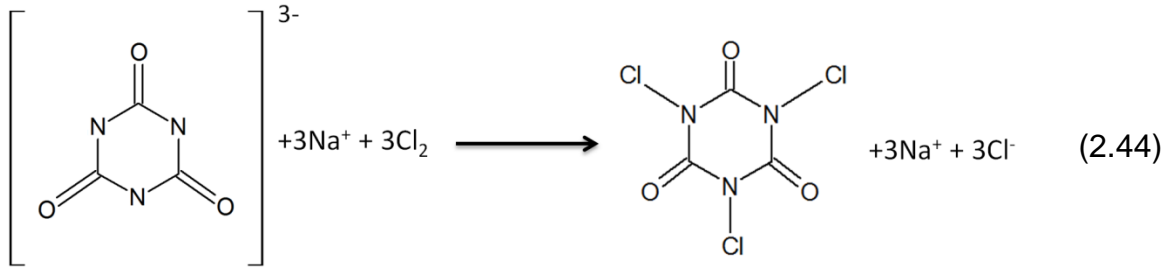
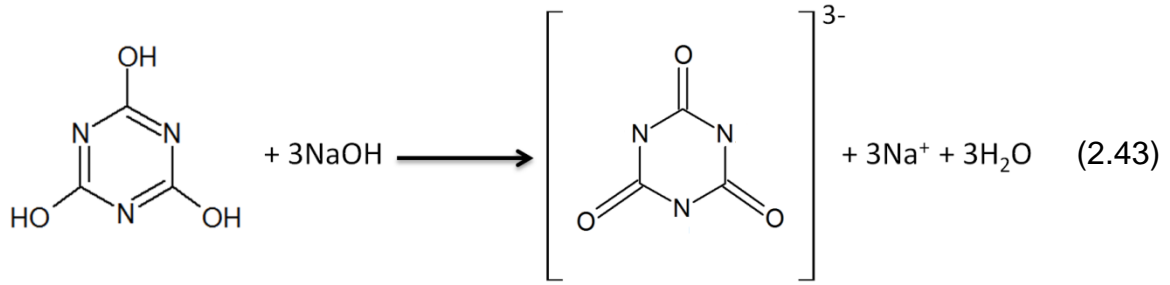
Sonuç olarak %1'den az miktarda aminotriazin türevi içeren siyanürik asit üretimi gerçekleştirildikten sonra elde edilen ürün genellikle klorozosiyanatların (sodyum diklorozosiyanat, NaDCC gibi) üretiminde kullanılmaktadır. Daha farklı uygulamalar için kullanılması planlanan siyanürik asit için sudan yeniden kristallendirme gibi saflaştırma işlemleri uygulanabilir.

#### **2.5.1.6. Siyanürik asidin klorlanması ve klorozosiyanatların üretimi**

Siyanürik asidin klorlanması temel olarak siyanürik asidin alkali çözeltisi hazırlanarak (alkali metal hidroksit veya hipoklorit çözeltileri içerisinde) ya da alkali metal tuzunun (genellikle sodyum siyanürat), çözelti ortamında elemental klor ile reaksiyona girmesi sağlanarak gerçekleştirilir. Reaksiyon sırasında sıcaklık ve pH kontrolü büyük önem taşımaktadır. Diklorozosiyanatların alkali metal tuzları (sodyum diklorozosiyanat, gibi) ve triklorozosiyanürik asidin üretimi üzerine hem reaksiyon verimini arttırabilmek hem de ticari olarak uygulamasını daha etkin bir hale getirebilmek amacıyla birçok patent yazılmış ve farklı yöntemler geliştirilmiştir.

Siyanürik asidin klorlanması için uygulanan en eski yöntemlerden birisi potasyum hidroksit ile hazırlanan siyanürik asit çözeltisinin içerisinde klor gazı geçirilmesidir. Bu yöntem üzerine verimi arttırmak için yapılan çalışmalar sonucu sunulan bir patentte triklorozosiyanürik asit sentezi daha önceden sunulan yöntemlerden farklı olarak içerisinde çözülmüş elemental klor içeren çözelti

içerisine sodyum siyanürat çözeltisi yavaş yavaş eklenerek ürünün çöktürülmesi ile gerçekleştirilmiştir (Christian, 1960). Belirtilen reaksiyon karışımı içerisinde ilk olarak çözülmüş klor bulunmakta ve reaksiyon süresince karışım içerisinde klor beslemesi yapılmaktadır. Reaksiyon, siyanürik asidin sodyum hidroksit (NaOH) ile hazırlanmış çözeltisinin dakikada 0,001 mol siyanürik asit olacak şekilde eklenmesi ile başlatılıp reaksiyon süresince karışımın dışarıdan soğutulmuş 5-7°C'de sabit kalması sağlanmıştır.

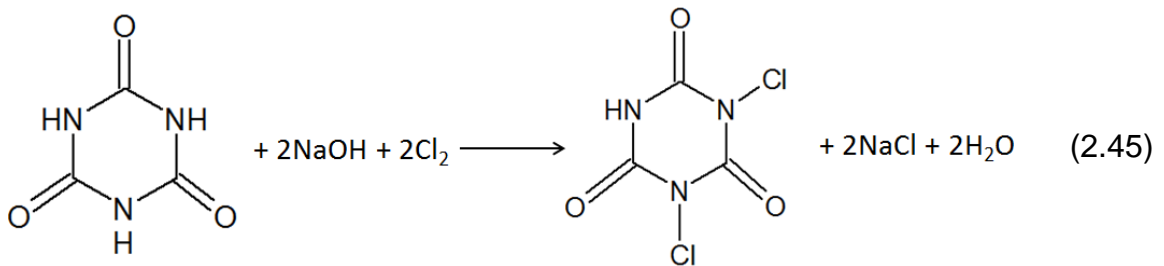


Oluşturulan bu proses için reaksiyon karışımının tam olarak klora doymun olması gerekmediği fakat iki reaktif çözeltisi karıştırılırken siyanürik asidin tam olarak klorlanması için gereken teorik değerin üzerinde klor içermesi gerektiği belirtilmiştir. Buna ek olarak alkali metal siyanürat reaktifi için ise siyanüratın sürekli olarak çözünür kalabilmesi için alkali metal hidroksit (sodyum, potasum ya da lityum hidroksit kullanılabilir) miktarının da gerekenden nispeten fazla olmasının uygulanabilir olduğu belirtilmiştir (Christian, 1960). Bu noktada reaktifin alkali metal hidroksit çözeltisi içerisinde siyanürik asidin çözülmesi ile hazırlanması ya da doğrudan katı alkali metal siyanürat ile hazırlanmış siyanürat çözeltisinin kullanılması uygundur.

Siyanürik asidin konvensiyonel olarak klorlanması sırasında oluşabilecek en büyük problem reaksiyon sonucu yan ürün olarak azot triklorür (NCl<sub>3</sub>) oluşmasıdır. Reaksiyon sırasında oluşan klorlu siyanüratın ortam pH'sinin etkisi ile yükseltgenerek bozunması sonucu oluşturduğu düşünülen NCl<sub>3</sub>'ün tehlikeli ve

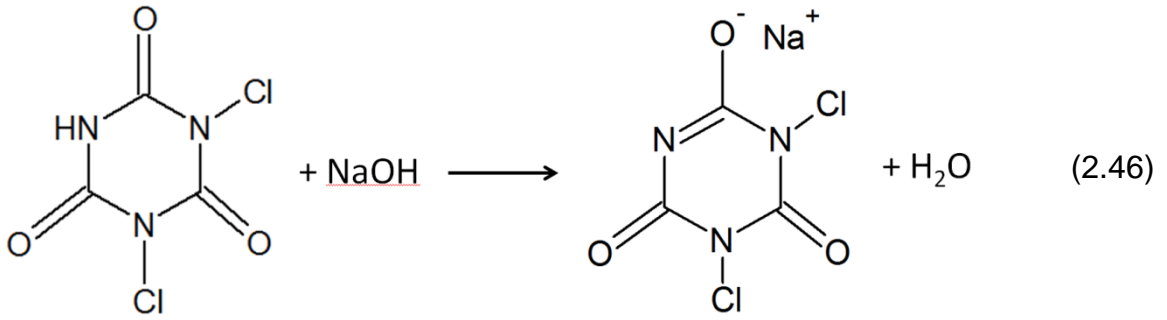
patlayıcı özelliğe sahip olan bir madde olması proses sonucunda ürünün toplanması, yıkanması ve ayrılması gibi işlemler için istenmeyen bir durum oluşturmaktadır. Bu problemi aşmak için oluşturulan bir patente göre reaksiyon sonrasında ortam pH'sinin reaksiyon karışımı için uygun ve çözülebilir ürünler oluşturan seyreltik mineral asitler ile yaklaşık 1,5 ile 3,5 arasına indirilerek yeterli süre (genellikle 20-40 dk) bekletilmesi sonucu ortamdaki  $\text{NCl}_3$ 'ünün büyük bir kısmının bozunduğu öne sürülmüştür (Tribit, 1961). Buna ek olarak reaksiyon sırasında eklenen klor akışının ayarlanıp reaksiyon karışımına iyi dağılması sağlanarak da ortam pH'sinin 4,3'ün altında tutulmasının sağlandığı ve böylece yüksek reaksiyon verimine ulaşılabildiği belirtilmiştir (Robinson, 1960).

Dikloroizosiyanürik asidin alkali metal tuzları (sodyum dikloroizosiyanürat ya da potasyum dikloroizosiyanürat gibi) dezenfektan amaçlı kullanılmaktadır. Sodyum dikloroizosiyanürat gibi dikloroizosiyanürik asidin tuzlarının üretimi için trikloroizosiyanürik asidin üretiminde uygulanan alkali metal siyanüratların klorlanması prosesinden farklı olarak pH kontrolü daha fazla önem arz etmektedir. Klorlama işlemi sırasında reaksiyon verimi açısından pH'ın belirli bir aralıkta tutulabilmesi gerekmektedir. Temel olarak oluşturulan prosesler alkali metal siyanürat çözeltisi (siyanürik asit alkali metal hidroksit çözeltisi içerisinde çözülerek) içerisinde klor geçirilerek gerçekleştirilmektedir (Eş. 2.44). Reaksiyon sırasında pH yaklaşık 6,5 ile 7,3 aralığında sabit kalacak şekilde klor beslemesi gaz ya da sıvı (sodyum hipklorit çözeltisi yardımı ile de klorlama işlemi gerçekleştirilebilir) formunda gerçekleştirilir (Symes, 1962).

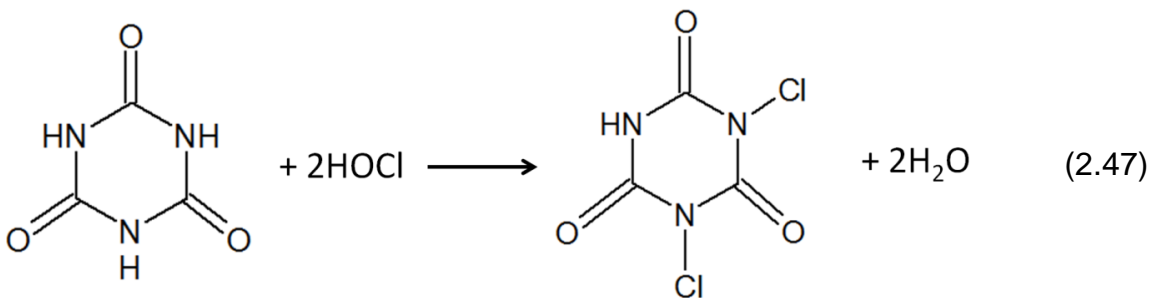


Reaksiyon sırasında ortamın pH'si 6,0'ın altındaysa trisodyum siyanüratın, klor ile reaksiyona girmesi sonucu sodyum dikloroizosiyanürat ve trikloroizosiyanürik asit karışımı elde edilir. Fakat pH değeri 4,5'un altına incek olursa oluşan ürünün neredeyse tamamını trikloroizosiyanürik asit oluşturur. Eğer klorlama işlemi sırasında reaksiyon karışımının pH'si 7,5'un üzerine çıkacak olursa triazin

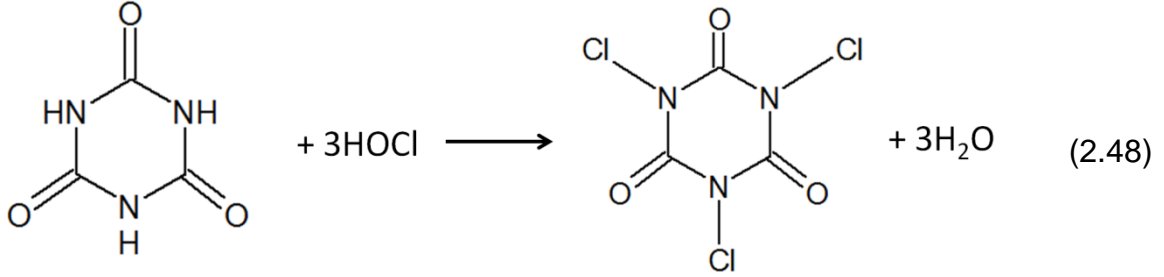
halkasının parçalanarak azot triklorür oluşmasına neden olur (Symes, 1962). Bu da hem tehlikeli bir durum oluşturması hem de reaksiyon veriminde düşüğe neden olması dolayısıyla istenmeyen bir durum oluşturur. Sonuç olarak dikloroizosiyanürik asit ya da buna ait alkali metal tuzlarının sentezi sırasında pH kontrolü reaksiyon verimi açısından önemlidir. Sodyum dikloroizosiyanürat üretimi için gerçekleştirilen klorlama işlemleri sırasında trikloroizosiyanürik asit sentezindeki gibi reaksiyon karışımının sıcaklığı 10°C ile 30°C arasında tutulacak şekilde reaksiyon süresince soğutulur. Reaksiyon sırasında pH kontrolüne gerek duyulmadan gerçekleştirilen yöntemlerde ise pH 1,5-3,5 aralığında dikloroizosiyanürik asit kovensiyonel klorlama yöntemleri ile üretilir (Goelz ve Suter, 1973). Daha sonra elde edilen dikloroizosiyanürik asit, ikinci bir sıvı ortamda pH 6-7 aralığında NaOH ile nötralize edilerek sodyum tuzunun üretimi gerçekleştirilir (Eş. 2.46).



Siyanürik asidin klorlanması için öne sürülen bir diğer yöntem ise, klorlama sonucunda ortamda oluşan hipoklorit ve klorür iyonları gibi yeniden kullanılması ya da arıtılması gereken aktif klor içerikli maddelerin ya da yan ürün olarak oluşan tuzların (NaCl gibi) oluşumunu minimuma indirmiştir. Bu yöntem ile klorlama işlemi diğerlerinden farklı olarak yüksek saflıkta hipokloröz asidin derişik çözeltisi ile gerçekleştirilir (Hammond et al., 1993; Wojtowicz, 1977).



Uygulanan bu proses reaksiyon sonucunda karışım içerisinde kütlece %50'ye kadar dikloroizosiyanürik asit elde edilebildiği belirtilmiştir. Aynı yöntem uygulanarak trikloroizosiyanürik asidin de üretimi mümkündür (Eş. 2.48).

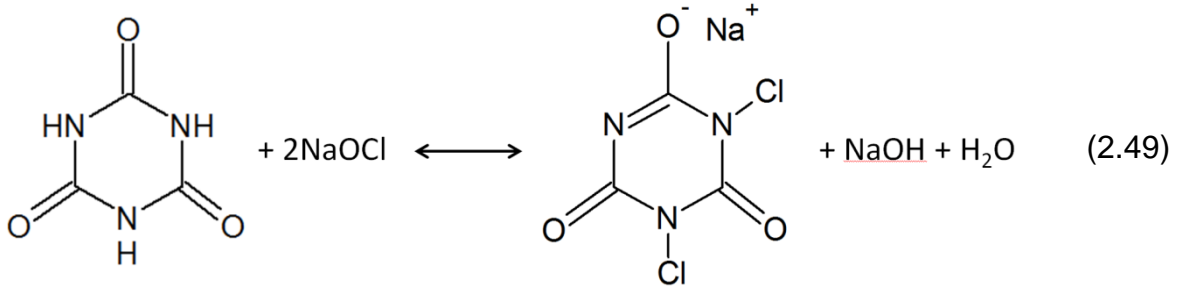


Reaksiyon sonunda karışım içerisinde trikloroizosiyanürik asidin de kütlece %50'ye kadar elde edilebileceği öne sürülmüştür.

Reaksiyonda kullanılan reaktiflerden hipokloröz asit çözeltisi, iyonik safsızlıklar içermediği ve derişik olmasından dolayı yüksek oranda asidik özellik gösterdiği için reaksiyon pH'si 2'nin altındadır. Bu durum, siyanürik asit ve hipokloröz asitten oluşan reaksiyon karışımının azot triklorür gibi tehlikeli durumlara yol açabilecek klor içerikli gazların oldukça az salınması gibi bir avantaj sağlarken dikloroizosiyanürik asidin aynı ortamda üretilmesini engellemektedir. Bu nedenle sodyum dikloroizosiyanüratın da bu yöntem ile üretilebileceği öne sürülmüştür. Fakat bunun için daha önceden belirtildiği gibi dikloroizosiyanürik asidin ayrı bir reaksiyon kabında sodyum hidroksit çözeltisi ile doğrudan reaksiyona sokularak pH 5,0-6,0 aralığına ayarlanması gerekmektedir (Hammond et al., 1993).

Dikloroizosiyanürik asidin alkali metal tuzlarının sentezinde reaksiyon sırasında oluşabilecek olan azot triklorür gibi tehlikeli maddelerin miktarının minimuma indirilmeye çalışılması ya da dikloroizosiyanürik asidin tuzunun ikinci bir reaksiyon kabında elde edilmesi gibi sorunları aşabilmek amacıyla alternatif olarak alkali metal hipokloritler (NaOCl gibi) ile klorlama işlemi oluşturulmuştur (Berkowitz, 1980). Oluşturulan bu proses için hazırlanan patente göre sodyum dikloroizosiyanürik asidin siyanürik asitten yola çıkılarak, ticari olarak uygulaması daha kolay ve azot triklorür veya herhangi bir kloroaminin neredeyse hiç oluşmadığı bir yöntem oluşturulmuştur. Yeterli miktarda siyanürik asidin alkali metal hipoklorit (sodyum dikloroizosiyanürat için NaOCl) ile reaksiyon ortamında karıştırılması ile reaksiyonun başlatıldığı bu yöntemde reaksiyon karışımı kuru

siyanürik asidin NaOCl çözeltisi içerisinde çözülmesi ile ya da her iki reaktifin sulu çözeltisinin karıştırılması ile hazırlanabilmektedir



Reaksiyonda başlagıç maddesi olarak kullanılan siyanürik asidin saf olması ve içerisinde kütlece %2'den daha az aminotriazin türevi içermesi elde edilen ürün saflığı ve reaksiyon verimi açısından dikkat edilmesi gereken unsurlardan biridir. Diğer klorlama işlemlerinde olduğu gibi gerçekleşen reaksiyon ekzotermik olduğu için konvensiyonel soğutma yöntemleri ile reaksiyon karışımının sıcaklığı 11°C ile 55°C arasında tutulabilir. Yapılan çalışmalara göre en yüksek verimin 20°C-30°C arasında alındığı belirtilmiştir. Oluşturulan bu proseste de en yüksek çevrilmenin 6,0 ile 8,0 pH aralığında olduğu belirtilmiştir. Bu koşullar çerçevesinde siyanürik asidin hızlı bir şekilde alkali metal dikloroizosiyanürata çevrildiği gözlenmiş ve triazin halkası parçalanması söz konusu olmadığı için neredeyse hiç azot triklorür ya da diğer kloroamin yan ürünleri oluşmadığı belirtilmiştir.

Süre (Dakika)	Reaksiyon pH' ı	Elde edilen Triazin %
0.5	6.5	99.9
5.0	6.5	99.9
10.0	6.5	99.9
15.0	6.5	99.9
0.5	7.5	99.9
5.0	7.5	99.9
10.0	7.5	99.9
0.5	8.3	99.9
5.0	8.3	99.9
10.0	8.3	99.9
0.5	10.5	99.5
5.0	10.5	91.5

Çizelge 2.8. Siyanürik asidin, sodyum hipoklorit ile farklı pH değerlerinde ve reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen klorlama işlemleri sonucu gerçekleşen çevrilme yüzdesi (Berkowitz, 1980).

Siyanürik asit ile alkali metal hidroksit arasındaki reaksiyon hızı belirtilen koşullarda oldukça fazladır. Konvensiyonel reaktörlerde de yaklaşık 5 dak. içerisinde ticari olarak istenilen verimlerde ürün elde edildiği öne sürülmektedir. Böylece kısa reaksiyon süresi, yüksek verim eldesi ve tek basamaklı bir proses olması ile ticari olarak uygulanması avantajlı bir yöntem haline gelmektedir.

Reaksiyon sonlandıktan sonra da pH 6,5-7,5 değerinde tutulmalıdır. Eğer reaksiyonun herhangi bir aşamasında pH' in yükselerek yaklaşık 10.0 gibi değerlere çıkmasına izin verilirse çeşitli mineral asitler eklenerek reaksiyon sırasında oluşmuş olan sodyum hidroksitin nötralizasyonu ve ortam pH' ının sodyum dikloroizosiyanüratın optimum denge değerine indirilmesi sağlanabilir. Bu noktada kullanılacak olan mineral asit seyreltik olmalıdır. Eğer kütlece yaklaşık %60' ın üzerinde olacak olursa ekzotermik asidifikasyon reaksiyonuna sebep olup sodyum dikloroizosiyanüratın dikloroizosiyanürik aside çevrilmesine neden olabilir.

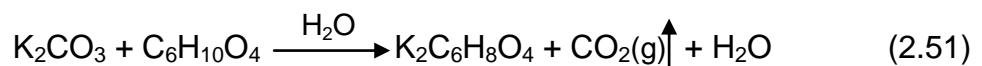
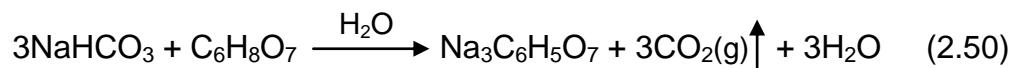
Son olarak ürün reaksiyon karışımından ayrılmadan önce tercihen 30 dak. içerisinde 10°C'ye soğutulması gerektiği belirtilmektedir. Böylece halka bozulması engellenmiş ve sodyum dikloroizosiyanüratın reaksiyon ortamındaki çözünürlüğü olabildiğince azaltılmış olur. Çöken kristaller reaksiyon karışımından konvensiyonel yöntemler ile ayrılıp, kurutulur (Berkowitz, 1980).

## **2.6. Dezenfektan İçerikli Efervesan Tablet Formülasyonları**

Dezenfektanların uygulanma yöntemi uygulama alanına göre farklılık göstermektedir. Örneğin tıbbi tesislerde yüzey dezenfektanı olarak glutaraldahit çözeltilerinin kullanımı yaygındır. Glutaraldahit çözeltileri etkili birer dezenfektan türü olmasına rağmen, kullanım sırasında derişik çözeltilerinden seyreltme gereksinimi ve kısa raf ömrüne sahip olması gibi kullanım açısından çeşitli zorluklar içermektedir (DeSenna et al., 2000). Dezenfektanların bir diğer uygulama örneği ise katı toz ya da granüllerin seyreltik çözeltilerinin hazırlanarak kullanılmasıdır. Bu tip dezenfektanlarda sulu çözeltileri hazırlandığı zaman kuvvetli yükseltgen maddelerin oluşmasını sağlayan bileşikler (sulu çözelti içerisindeki reaksiyonu sonucu perasetik asit oluşmasını sağlayan asetilsalisilik asit ve sodyum perborat ikilisi gibi) ve etkili bir yüzey dezenfeksiyonunun sağlanabilmesi için uygun pH değerini sağlayacak tampon özellik gösteren bir madde

kullanılmaktadır (Kralovic et al., 1994). Bu tip dezenfeksiyon uygulamalarının en önemli avantajlarından biri ise oda sıcaklığında yüzeye uygulandıktan sonra yaklaşık sekiz saatlik bir süreç boyunca antimikrobiyal aktivitenin sağlanabilmesidir. Fakat bunun yanında diğer uygulamalara kıyasla, katı toz malzemenin seyreltik çözeltilsinin hazırlanma aşaması ve bazı ürünlerde oluşabilecek çözünürlük problemleri gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Bu tip dezenfeksiyon uygulamaları günümüzde bazı alanlarda hala kullanılmasına rağmen diğer uygulamalara göre birçok yönden çok daha avantajlı olan efervesan içerikli tabletlerin kullanılması daha sık tercih edilmektedir (DeSenna ve Dawson, 2000). Ticari olarak piyasada dezenfektan amaçlı üretilen bu tip tabletlerde genellikle hem su içerisinde daha etkili hem de daha kararlı oldukları için aktif madde olarak klorozosiyandıratlar kullanılmaktadır. Aktif madde dışında tabletlerinin içeriğini efervesan özellik göstermesini sağlayan maddeler, (genellikle karbonatlar ve alifatik karboksilik asitler) bağlayıcı madde ve gerekirse lubrikant ve dolgu malzemesi olarak kullanılan maddeler oluşturur (Lee ve Sancier, 1964). Kullanım sırasında bu tip tabletler, su içerisine atıldıklarında içerdikleri karbonat ya da bikarbonatlar ve asit bileşikleri karbon dioksit çıkışına neden olarak aktif maddenin çözünürlüğünün artmasını ve su içerisine daha hızlı ve homojen bir şekilde dağılmasını sağlarlar (DeSenna ve Dawson, 2000). Böylece efervesan özellik içeren bu tabletlerin havuz suyu dezenfeksiyonu gibi hızlı ve etkili bir şekilde sonuç alınması gereken işlemlerde kullanımı diğer dezenfeksiyon yöntemlerine göre çok daha avantajlıdır.

Alkali metal karbonat ya da bikarbonatları gibi bazik özellik gösteren maddelerin, katı alifatik karboksilik asitler (sitrik asit, adipik asit) ile su içerisinde reaksiyona girmesi sonucu meydana gelen karbon dioksit gazı çıkışı efervesan olarak adlandırılır (Eş. 2.50, 2.51).



Efervesan olayının gerçekleşebilmesi için reaksiyon sonunda ortamda CO<sub>2</sub> çıkışını sağlayacak bir karbonat tuzu bulunmalıdır. Bunun için Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, KHCO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gibi karbonat ve bikarbonat tuzları



kullanılabilir (Lee ve Sancier, 1964). Fakat tablet formülasyonlarında çözünürlüklerinin daha yüksek olması ve ucuz olmalarından dolayı genellikle sodyum ve potasyum karbonat ya da bikarbonat tuzları tercih edilmektedir (DeSenna ve Dawson, 2000; Levesque ve Alexander, 1992; White ve Levy, 1985; Hunt ve Trelford, 1981). Efervesan'ın oluşabilmesi için gereken diğer reaktif ise baz ile reaksiyona girerek CO<sub>2</sub> gazı çıkışının gerçekleşmesini sağlayacak olan asittir. Bu görevi görececek birçok farklı asit kullanılabilir. Fakat aktif madde olarak ilaç ve dezenfektan içeren tablet formülasyonlarında genellikle sitrik asit, adipik asit, malik asit, tartarik asit, maleik asit ve laktik asit gibi alifatik karboksilik asitler tercih edilmektedir (DeSenna ve Dawson, 2000; Levesque ve Alexander, 1992; Hunt ve Trelford, 1981). Aktif madde olarak trikloro- veya dikloroizosiyanürik asit içeren tabletlerde, dezenfektan özellik gösteren maddenin aynı zamanda asidik özelliğe sahip olması nedeniyle herhangi bir ilave asit eklenmesine gerek duyulmadığı formülasyonlar da hazırlanmıştır (Lee ve Sancier, 1964).

Efervesan işleminden yararlanılarak hazırlanan tablet formülasyonları, kullanılan aktif maddenin hızlı bir şekilde su içerisine dağılmasının gerektiği birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Buna örnek olarak dezenfeksiyon işlemlerinde kullanılmasının yanı sıra ağız yoluyla alınan ilaçların kullanımını açısından da büyük kolaylık sağlamaktadır.

Efervesan özellik gösteren tablet formülasyonları hazırlanırken karbon dioksit çıkışını sağlayan asit-baz çiftine ek olarak tablet içerisinde kullanılan aktif maddenin türüne ve tabletin kullanım alanına göre çeşitli katkı maddeleri de kullanılmaktadır. Bunlar arasında tablet sertliğini ayarlamak amacıyla bağlayıcı maddeler kullanılabilir. Genellikle dekstroz, sorbitol, laktoz ve karboksimetil selüloz gibi bağlayıcı olarak kullanılan maddeler suda çözünür olmalıdır (DeSenna ve Dawson, 2000; Lee ve Sancier, 1964). Bu tip bağlayıcı malzemeler tablet içerisinde serbest nem taşıyabilir. Bu durum efervesan malzemenin bir kısmının tablet içerisinde reaksiyona girmesine neden olabilir ve tabletin efervesan özelliğinde azalma meydana gelir. Bağlayıcıya ek olarak bazı formülasyonlarda yağlayıcı madde kullanılabilir ya da polivinil alkol gibi suda çözülebilen polimerler ile film kaplanabilir (Lee ve Sancier, 1964). Yağlayıcı madde olarak genellikle magnezyum ya da sodyum stearat (Levesque ve Alexander, 1992; Hunt ve

Trelford, 1981) ve sodyum bezoat (DeSenna ve Dawson, 2000) gibi bileşikler kullanılmaktadır. Fakat magnezyum stearatın suda çözünürlüğünün az olması dolayısıyla bu tip tablet formülasyonlarında fazla tercih edilmemektedir. Bunlara ek olarak sodyum laurel sülfat ve polietilen glikol gibi maddelerin de yağlayıcı olarak kullanıldığı formülasyonlar oluşturulmuştur. Adipik asit de tipik bir yağlayıcı madde olarak gösterilmektedir bu nedenle efervesan formülasyonları oluşturulurken asit olarak adipik asit kullanıldığı durumlarda ekstra bir yağlayıcı madde kullanımına gerek duyulmamaktadır.

Özellikle, aktif madde olarak klor içerikli dezenfektanların (hipokloritler gibi) kullanıldığı durumlarda, tablet içerisine bir miktar hidrat oluşturucu madde eklenmelidir. Kalsiyum hipoklorit ve kloroizosiyanürat gibi klor içerikli maddeler nem çekmesi durumunda sahip oldukları aktif klor oranında hızlı bir azalma gerçekleşir. Özellikle tabletin basım esnasında hem aktif maddenin nem çekerek bozunmasını hem de efervesan özellik gösteren asit-baz çiftinin nem çekerek bir kısmının reaksiyona girmesini engellemek için ortamdaki suyu tutabilecek yani hidrat oluşturabilecek bir madde eklenmelidir. Bu amaçla genellikle yüksek miktarda kristal suyunu bağlayabilen alkali metal hidrat oluşturucu tuzlar kullanılır. Sodyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ya da sodyum karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) gibi tuzlar dekahidrat kristal yapısında hidrat oluşturabilen bileşikler oldukları için kullanımı avantajlıdır. Bu noktada kullanılacak olan alkali metal hidrat oluşturucu tuzun basım esnasında ortamdaki suyu tutabilmesi için yapısında hiç kristal suyu içermemesi ya da düşük hidrat formunda olması gerekmektedir (Lee ve Sancier, 1964).

Tablet basımı sırasında bir miktar su sağlanmasının, tabletlerin mekanik olarak çok daha kuvvetli ve sağlam olmasını sağladığı belirtilmektedir. Bu bakımdan bir hidrat formundaki bileşiğin içindeki katı kristal yapının içerisindeki suyun kullanılması avantajlı olacaktır. Tablet bileşimi içerisindeki hidrat basım sırasında basınç ve sıcaklığın artması ile suyun salınmasını ve tablet içerisinde yağlayıcı özellik göstererek tabletin daha sıkı olmasını sağlar. Basınç ve sıcaklık tekrar düştüğünde serbest suyun, tablet içeriğinde bulunan hidrat oluşturucu tuz tarafından hidrat yapısına geri dönmesi sağlanır. Basım sırasında hidrat yapısından salınan su çok kısa süreliğine serbest su formunda bulunduğu için efervesan içeriğe ya da aktif klor miktarına herhangi bir etkisi olmaz. Böylece

yapısında yüksek miktarda kristal suyu bulundurabilen sodyum sülfat gibi tuzların kullanımı tableti neme karşı korurken aynı zamanda tabletin mekanik gücünü de artırır. Bu da tablet formülasyonunda bağlayıcı madde kullanma gereksinimini ortadan kaldırmış olur (Lee ve Sancier, 1964).

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1. Kullanılan Kimyasallar

Klor analizleri için kullanılan N,N-dietil-p-fenilendiamin (DPD) ve efervesan DPD tabletleri için aktif madde olarak kullanılan DPD sülfat tuzu Merck Chemicals (Almanya) dan temin edilmiştir. Efervesan formülasyon çalışmalarında kullanılan sodyum bikarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ), sodyum karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), potasyum bikarbonat ( $\text{KHCO}_3$ ), potasyum karbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), sodyum klorür ( $\text{NaCl}$ ), sodyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), kalsiyum hidroksit ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), adipik asit, sitrik asit, okzalik asit, tartarik asit, magnezyum stearat, hidroksipropil selüloz, karboksimetil selüloz ve sodyum benzoat Sigma Aldrich (A.B.D.) den alınmıştır. Siyanürik asit sentezi için kullanılan üre J.T. Baker (Hollanda), kerosen ve dietilen glikol monoetil eter Sigma Aldrich (A.B.D.) den temin edilmiştir. Standart siyanürik asit Merck Chemicals (Almanya) dan, standart sodyum dikloroizosiyanürat ise Acros Organics (Belçika) dan alınmıştır. Basılan efervesan tabletler içerisinde aktif madde olarak kullanılan standart NaDCC granülleri Medentech (İrlanda) ve standart kalsiyum hipoklorit ( $\text{Ca(OCl)}_2$ ) granülleri de Arch Water Products (Amerika) dan temin edilmiştir.

#### 3.2. N,N-dietil-p-fenilendiamin (DPD) Reaktifi Kullanılarak Gerçekleştirilen Serbest Klor Analizi

N,N-dietil-p-fenilendiamin (DPD) reaktifi kullanılarak UV - Görünür bölge spektroskopisi ile gerçekleştirilen analiz yöntemi kullanıldı ve standart  $\text{Ca(OCl)}_2$  tabletlerinin içerdikleri aktif klor miktarları ölçülerek hazırlanacak örneklerin analizlerinde kullanılmak üzere kalibrasyon oluşturuldu. Bunun için örnek çözeltisinin, serbest klorun DPD ile etkileşimi sonucunda, görünür bölgedeki absorpsiyon değişiminden yararlanarak örnek çözelti içerisindeki serbest klor analizleri yapıldı.

Kalibrasyonu oluşturmak amacıyla yapılan analizlerde derişim ile 510 nm dalga boyunda absorpsiyondaki değişim değerlendirilerek kalibrasyonlar gerçekleştirildi.

Oluşan rengin daha kalıcı olabilmesi için hazırlanan örnek pH'nın 6.2 olması gerektiği uygun görüldü ve 19,2 mL 1 M  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  ve 80,8 mL 1 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$

karıştırılarak 200 mL aynı pH'de fosfat tamponu hazırlandı (0,1 M  $\text{KH}_2(\text{PO})_4/\text{K}_2\text{H}(\text{PO})_4$ ).

### 3.2.1. DPD reaktifinin hazırlanışı

Uygulanan işlemlerde kullanılan DPD çözeltisinin bozunmasını engellemek amacıyla çözeltiliye bir miktar derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eklenerek DPD reaktifi DPD sülfat çözeltisi şeklinde hazırlandı. Bunun için 0,345 mL DPD reaktifi ile 1,39 mL % 95-97'lik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  karışımı 500 mL'ye deiyonize su kullanılarak seyreltili. Böylece hazırlanan stok çözeltide; DPD derşimi  $4.2 \times 10^{-3}$  M,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  derşimi ise 0.05 M olacak şekilde ayarlandı.

### 3.2.2. Örnek karışımının hazırlanışı

DPD çözeltisi ile fosfat tamponu karıştırıldıktan sonra örnek çözeltisi karşıma eklenerek hızlı bir şekilde UV - görünür bölge spektroskopisi ile analizler gerçekleştirildi. Her analiz için hazırlanan örnek karışımlarındaki aktif klor içeren örnek çözeltisi ( $\text{Ca}(\text{OCI})_2$  ya da NaDCC çözeltisi), DPD ve tampon çözelti oranı sırasıyla hacimce 20:1:1 olacak şekilde ayarlanmıştır.

Serbest klor analizleri için uygulanan işlem standartlaştırıldıktan sonra,  $\text{Ca}(\text{OCI})_2$  için bir kalibrasyon eğrisi oluşturuldu. Yapılan kalibrasyon çalışmalarında 5 ppm'in üzerinde kalibrasyon eğrisinde sapma olduğu gözlemlendi. Bu nedenle kalibrasyon için 5 ppm ile 0.5 ppm aralığında  $\text{Ca}(\text{OCI})_2$  çözeltileri hazırlandı.

## 3.3. Siyanürik Asidin Sentezi

### 3.3.1. Ürenin pirolizi (Katı faz siyanürik asit sentezi)

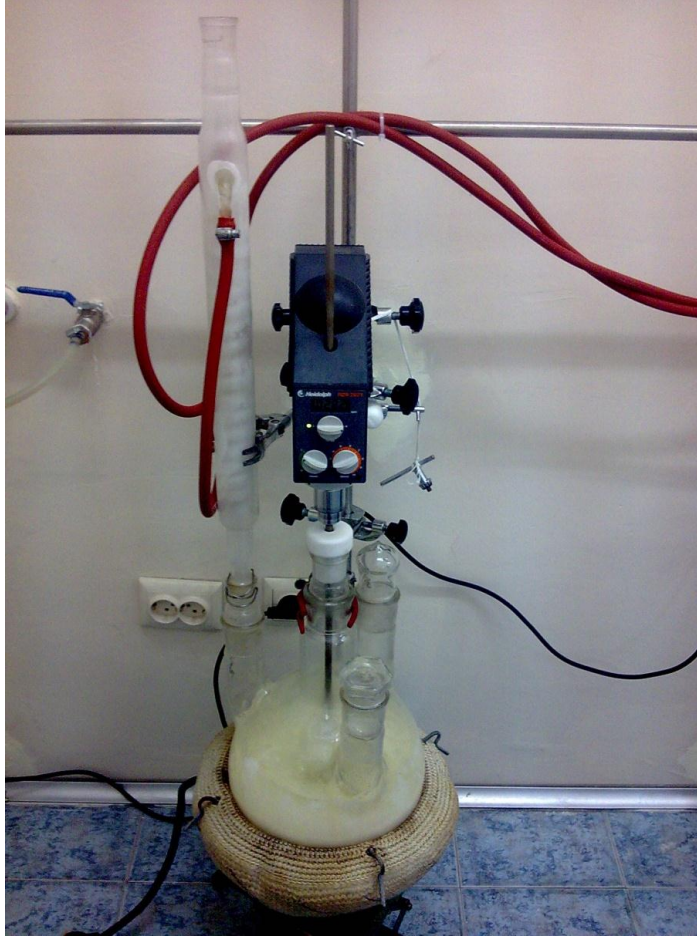
Yüksek sıcaklıkta vakum altında çalışabilen fırın kullanılarak 500 g civarında üre örnekleri, 260 °C sıcaklıkta yaklaşık 4 saat yakılarak ham siyanürik asit elde edildi. Elde edilen ham ürün, reaksiyon verimini belirleyebilmek amacı ile öncelikle saflaştırma işlemi uygulanmadan daha sonra da saflaştırma işlemi uygulanarak analizleri gerçekleştirildi. Buna ek olarak oluşturulması planlanan prosesin maliyetini düşürmek amacıyla gübre içerisindeki ürenin yakılması ile siyanürik asit sentezi gerçekleştirildi. Elde edilen ürünlerdeki siyanürik asit ve aminotriazin türevlerinin karakterizasyonları katı prob-kütle spektrometresi ile yapıldı.

### 3.3.2. Sıvı-faz siyanürik asit sentezi

Siyanürik asidin, saf ürenin ve gübre içerisindeki ürenin doğrudan yakılarak sentezlenmesine ek olarak, sıvı fazda sentezi ile ilgili çalışmalar da gerçekleştirildi. Çeşitli patent ve makalelerde sıvı fazda siyanürik asit sentezi için çözücü olarak kullanılmakta oldukları tespit edilen alkil sikloheksanoller, metoksi etoksi izopropanoller, tetrahidrofurfuril alkol, alkil sülfolanlar, polietilen glikollerin dialkil eterleri, alkil pirolidonlar, sikloalkil pirolidonlar ve difenil oksit gibi kimyasallar arasından öncelikle kaynama noktası 196-202°C olan dietilen glikol monoetil eter içerisinde 20 g üre geri soğutucu altında yaklaşık 5 saat kaynatıldı. Elde edilen ürün içerisindeki aminotriazin türevlerinin asit ile hidroliz işlemi gerçekleştirildikten sonra kimyasal analizi katı prob kütle spektrometresinde yapıldı.

Dietilen glikol monoetil etere ek olarak, yaklaşık 220 – 270 °C kaynama sıcaklığına sahip ve maliyeti daha düşük olan kerosen çözücü amaçlı kullanılarak sıvı faz siyanürik asit sentezi gerçekleştirildi. Bunun için de 20 g üre çözücü içerisinde yaklaşık 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Elde edilen ürünün karakterizasyonu yine katı prob kütle spektrometresinde gerçekleştirildi. Önceki deneylerde gerçekleştirildiği gibi bu reaksiyon sonucu elde edilen ham siyanürik asidin de hem reaksiyona girmemiş olan üreyi parçalamak hem de oluşan amelidin siyanürik aside çevrilmesini sağlamak amacıyla, 0,5 M HCl ile hidrolizi gerçekleştirildi. Hidroliz işlemi sonucunda elde edilen ürünün hem <sup>1</sup>H NMR hem de APT-NMR spektrumları (Bruker 400 MHz AV NMR spektroskopisi kullanılarak) incelendi.

Son olarak siyanürik asidin klorlanması işleminde kullanmak amacıyla yaklaşık 1 kg siyanürik asit elde etmek için, oluşturulan sentez işlemi tekrarlandı. İlk olarak 1 kg üre 4 saat, daha sonra 600 g üre 6 saat boyunca 5 litre kerosen içerisinde geri soğutucu altında kaynatıldı (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. 6 litrelik balon içerisinde gerçekleştirilen sıvı faz siyanürik asit sentezi için kurulan sistem.

### 3.3.3. Ham siyanürik asidin karakterizasyonu

#### 3.3.3.1. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) analizleri

Elde edilen ham siyanürik asidin, fraksiyonlu toplayıcı ve DAD dedektörü ile donatılmış yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC, Agilent 1200, Amerika) ile analizleri için uygun bir metot oluşturulmaya çalışılmıştır. Oluşturulan HPLC metodu için kullanılacak olan uygun detektör dalga boyunun belirlenmesi amacıyla siyanürik asit ve üre örnekleri HPLC metodunda kullanılacak olan mobil faz (fosfat tamponu, pH = 8.1) içerisinde çözülüp UV - Görünür bölge spektroskopisi analizleri yapıldı. Spektrumlar incelendiğinde siyanürik asidin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu 214 nm olarak belirlendi. Fakat aynı dalga boyunda ürenin absorpsiyonunun şiddetinin çok düşük olması nedeniyle, ürenin daha iyi ve siyanürik asidin de yeterli düzeyde absorbladığı dalga boyu, 205 nm olarak belirlendi ve

gerçekleştirilen HPLC analizlerde alınan kromatogramlar 205 nm dalga boyunda değerlendirildi.

Gerçekleştirilen HPLC analizlerinin hepsinde C18 tipi kolon kullanıldı ve kolon sıcaklığı analiz süresince 30°C olacak şekilde ayarlandı. Mobil faz olarak kullanmak için 1 mM  $K_2H(PO)_4/KH_2(PO)_4$  pH=8,1 tamponu hazırlandı ve kesin pH ayarlarının yapılması için ise 0.5 M NaOH çözeltisi kullanıldı.

Kalibrasyon ve uygun metot oluşturmak amacıyla standart saf siyanürik asit ve saf üre kullanıldı. Buna ek olarak saf siyanürik asit ve saf üre ile hazırlanan bir karışımın analizi, oluşturulan bu metot ile gerçekleştirildi.

### **Örnek çözeltilerinin hazırlanışı**

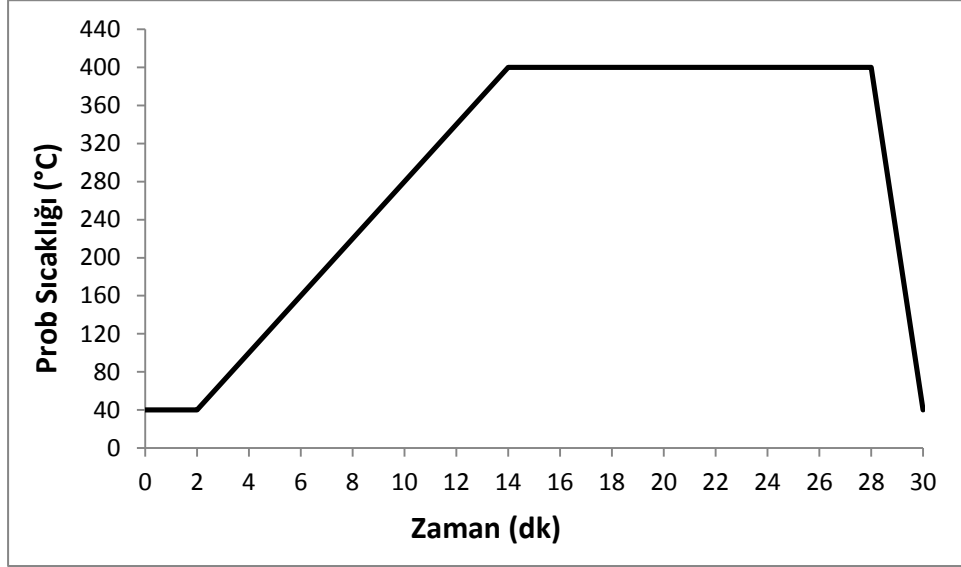
Yapılan tüm HPLC analizlerinde örnek çözeltileri, 100 ppm stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlandı. Standart siyanürik asit örneklerinde çözünürlüğü arttırmak için 3-4 damla 0,5 M NaOH eklenerek çözelti alkali yapıldı (pH  $\approx$  9,0) ve su banyosunda (50°C) bekletildi.

Ürenin yakılmasıyla elde edilen ham siyanürik asit örnekleri HPLC analizleri için hazırlandı. Çözücü olarak standart siyanürik asit ve ürede olduğu gibi deiyonize su kullanıldı ve yine standart siyanürik asitte yaşanan benzer çözünürlük problemini aşmak için hazırlanan stok çözeltilere 3-4 damla 0.5 M NaOH eklenerek çözelti alkali yapıldı (pH  $\approx$  9,0) ve 50°C'de su banyosunda bekletildi.

### **3.3.3.2. Katı prob kütle spektrometresi analizleri**

Ürenin yakılması işlemi ile sentezlenen örnek içerisinde, yüksek oranda olduğu tahmin edilen aminotriazin türevlerinin karakterizasyonu için öncelikle standart siyanürik asit ve üreden üretilen siyanürik asitin katı prob kütle spektrometresinde analizleri yapıldı. Daha sonra ham siyanürik asit için asit hidroliz işlemi ve saflaştırma işlemi gerçekleştirildikten sonra elde edilen saf siyanürik asidin de karakterizasyonu yine katı prob kütle spektrometresi (SIS Direct Insertion Probe, Japonya, Agilent 5973 MS, Amerika) ile yapıldı. Kullanılan sıcaklık programına göre ilk 2 dakika boyunca 40°C tutulan prob, 12 dakika içerisinde 30°C/dk hız ile 400°C'ye yükselecek ve 14 dakika boyunca 400°C'de kalacak şekilde ayarlandı (Şekil 3.2).





Şekil 3.2. Katı prob kütle spektrometresinde kullanılan sıcaklık programı.

### 3.3.4. Aminotriazin türevlerinin hidrolizi

Sentezlenen ham siyanürik asit örnekleri içerisindeki aminotriazin türevlerinin siyanürik aside çevrilmesi için uygun bir metot oluşturuldu. Bu amaçla aminotriazin türevlerinin asit ile hidroliz edilip siyanürik asite çevrilme işleminin uygulanması gerçekleştirildi. Saflaştırma işleminin oluşturulabilmesi için yaklaşık 1 g ham siyanürik asit örneği 20 mL 0.5 M HCl içerisinde geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Örnek süzülüp kurutulduktan sonra katı prob kütle spektrometresinde analizleri yapıldı. Aynı işlem gübre içerisindeki ürenin yakılması ile elde edilen ham siyanürik asit için de uygulandı.

### 3.4. Siyanürik Asidin Klorlanması (Sodyum Dikloroizosiyanürat Sentezi)

Gübre içerisindeki ürenin kerosen içerisinde pirolizi gerçekleştirilerek yaklaşık 1 kg saf siyanürik asit elde edildikten sonra, 500 g siyanürik asit (3,875 mol), 3 litre su içerisinde karıştırıldı. Su içerisinde tam olarak çözülmeyen siyanürik asit, bulamaç haline gelene kadar karıştırıldıktan sonra yaklaşık 10°C'ye kadar buz banyosunda soğutuldu ve ardından yavaş bir şekilde manometre ile ayarlanarak karışım içerisinde klor gazı beslemesi gerçekleştirildi. Reaksiyon süresince bu karışıma kütlece %40 sodyum hidroksit (NaOH) içeren 775 g çözelti, ortam pH'si 6-8 arasında sabit kalacak şekilde 17 g/dak. hız ile eklendi. Yapılan literatür taraması sonucunda reaksiyonun yaklaşık 0-20°C aralığında gerçekleştirilmesi gerektiği

belirlendi. Reaksiyon süresince sıcaklığın 15°C'nin üzerine çıkmamasına dikkat edildi ve reaksiyon karışımı sürekli olarak konvensiyonel soğutma yöntemleri (buz banyosu) ile soğutulması sağlandı (Şekil 3.3). Karışıma klor gazı eklendikçe sıcaklıkta hızlı bir artış olduğu gözlemlendi. Bu nedenle sıcaklığın 15°C'yi geçmemesi için gerektiğinde klor gazı beslemesi kısa süreliğine kesildi ve sıcaklık tekrar uygun değerlere düştüğünde reaksiyon devam ettirildi. Belirtilen şartlar altında yaklaşık 1-1,5 saat boyunca NaOH beslemesi gerçekleştirildikten sonra 20 dk daha klor gazı verilerek reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon sırasında ürünün (NaDCC) oluştuğu reaksiyon karışımı içerisinde çöktüğü gözlemlendi.

Klorlama reaksiyonu sonucunda elde edilen ürün süzülüp karakterizasyonu yapılmak üzere kurumaya bırakıldı. Elde edilen ürünün karakterizasyonu katı prob kütle spektrometresinde gerçekleştirildi.



Şekil 3.3. Siyanürik asidin klorlanması için kurulan sistem.

### 3.5. Efervesan Tablet Formülasyonlarının Oluşturulması

Efervesan tablet hazırlama aşamasında oluşturulacak örnek karışımları için uygun bir formülasyon belirlenmesi için gerekli çalışmalar gerçekleştirildi. Bu kapsamda öncelikle efervesan olayının gerçekleşmesi için kullanılacak asit – baz çiftleri belirlendi (Çizelge 3.1).

ASİTLER	BAZLAR
Okzalik asit	Sodyum karbonat
Adipik asit	Potasyum karbonat
Sitrik asit	Sodyum bikarbonat
Tartarik asit	Potasyum bikarbonat

Çizelge 3.1. Efervesan formülasyon çalışmaları için kullanılan asit-baz çiftleri.

Belirlenen asit-baz çiftleri farklı kombinasyonlarda ve uygun sitokiyometrik oranlarda eşleştirilerek en uygun çiftin belirlenmesi için formülasyonlar oluşturulup tabletler hazırlandı. Uygun asit-baz çiftinin belirlenmesi için hazırlanan formülasyonlarda aktif madde olarak  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  (0,3 g'lık tablet içerisinde 4 mg  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ ) kullanıldı. Asit–baz çiftlerinin miktarları ise tablet karışımı içerisinde kütlece % 20, % 30 ve %50 olacak şekilde ayarlanıp kalan kısım NaCl ile tamamlanarak her çift için üç farklı örnek karışımı hazırlandı. 3 g hazırlanan her karışım 0,3 g lık tabletler halinde basıldı ve 1 litrelik su içerisinde efervesan özellikleri incelendi.

Uygun asit–baz çifti belirlendikten sonra aktif madde olarak sodyum dikloroizosiyaniürat (NaDCC) kullanılarak yeni örnek karışımları hazırlandı. Farklı derişimlerde (0,3 g tablet içerisinde 4 mg, 8 mg, 20 mg, 40 mg, 80 mg) NaDCC içeren örnek karışımları kütlece % 50 efervesan madde (adipik asit ve sodyum bikarbonat) içerecek ve geri kalanı NaCl olacak şekilde hazırlandı. 30 g'lık karışımlar halinde hazırlanan örnekler 0,3 g tabletler halinde basıldı ve 1 L su içerisinde denendi.

Farklı miktarlarda NaDCC içeren tabletlerde efervesan olayı sonucunda su içerisinde çözünmeyen madde kaldığı gözlemlendi ve artan NaDCC miktarı ile çözünmeyen madde miktarında artış tespit edildi. Bunun üzerine kalan maddenin

NaDCC'den kaynaklandığından emin olmak amacıyla, aktif madde içermeyen örnek karışımları hazırlanarak tabletler basıldı. Aynı zamanda hazırlanan örneklerde kullanılan asit-baz çiftleri de farklı sitokiyometrik (kütlece asit/baz = 1:1, 1:2, 1:3) oranlar da kullanıldı.

Aktif maddenin çözünmesi probleminin, kullanılan NaDCC'nin tanecik boyutu ile tablet içerisindeki diğer kimyasalların tanecik boyutları arasındaki farktan dolayı ortaya çıktığı düşünülerek, kullanılan granüler formdaki NaDCC'nin tanecik boyutu havanda dövülerek bir miktar küçültülmeye çalışıldı. Daha sonra, daha önceki örneklerde olduğu gibi % 50'si efervesan madde (asit/baz =1:2) diğer kısmı ise NaCl ile tamamlanarak % 50 ve % 25 oranında NaDCC içeren tabletler hazırlandı. Yine önceki çalışmalarda olduğu gibi 30 g hazırlanan örnek karışımlarından basılan tabletler her biri 0,3 g olacak şekilde ayarlandı.

NaDCC'nin dövülerek ve yüksek miktarlarda eklendiği örneklerde aktif maddenin tam olarak çözünmemesi dışında örnek karışımlarının daha kolay nem çektiği (NaDCC'nin havanda dövülmesi sırasında) ve bu nedenle de basılan tabletlerin sertlik açısından daha zayıf olduğu görüldü. Bunun üzerine nem çekici özelliği NaCl'e göre çok daha fazla olan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kullanılarak yeni örnekler hazırlandı. % 2 ve % 5 oranlarında  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içeren iki farklı örnek karışımının, her ikisinde de % 50 oranında NaDCC ve geri kalanı asit-baz olacak şekilde hazırlandı. Toplamda 1 kg hazırlanan örnek karışımları ile tabletler piyasadaki standart efervesan NaDCC tabletleri ile aynı boyutta, her biri 5 g olacak şekilde basılmıştır. Karışım, her bir tablet kütlece % 50 aktif madde (NaDCC), % 48 efervesan madde (asit/baz = 1:2) ve nemi tutması ve tablet sertliğini ayarlamak amacıyla % 2  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içerecek şekilde hazırlandı. Bu noktada tablet sertliğinin efervesan olayı açısından çok önemli olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle tablet sertliğini ayarlamak amacıyla gerektiğinde hazırlanan örnek karışımlarına bir miktar bağlayıcı (karışım içerisinde kütlece %1 ve % 0,6 laktoz) eklendi.

Basılan NaDCC içerikli tabletlerin efervesan özelliği ve tablet sertliği istenilen duruma getirildikten sonra aktif klor içerikleri, günümüzde ticari olarak kullanılan NaDCC efervesan tabletleri ile kıyaslaması yapıldı. Bu aşamada ve daha sonra basılan  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  içerikli tabletlerin kararlılık testlerinde, DPD (N,N-p-fenilen

diamin) reaktifi kullanılarak UV-görünür bölge spektroskopisi ile gerçekleştirilen analiz yöntemi kullanılmıştır.

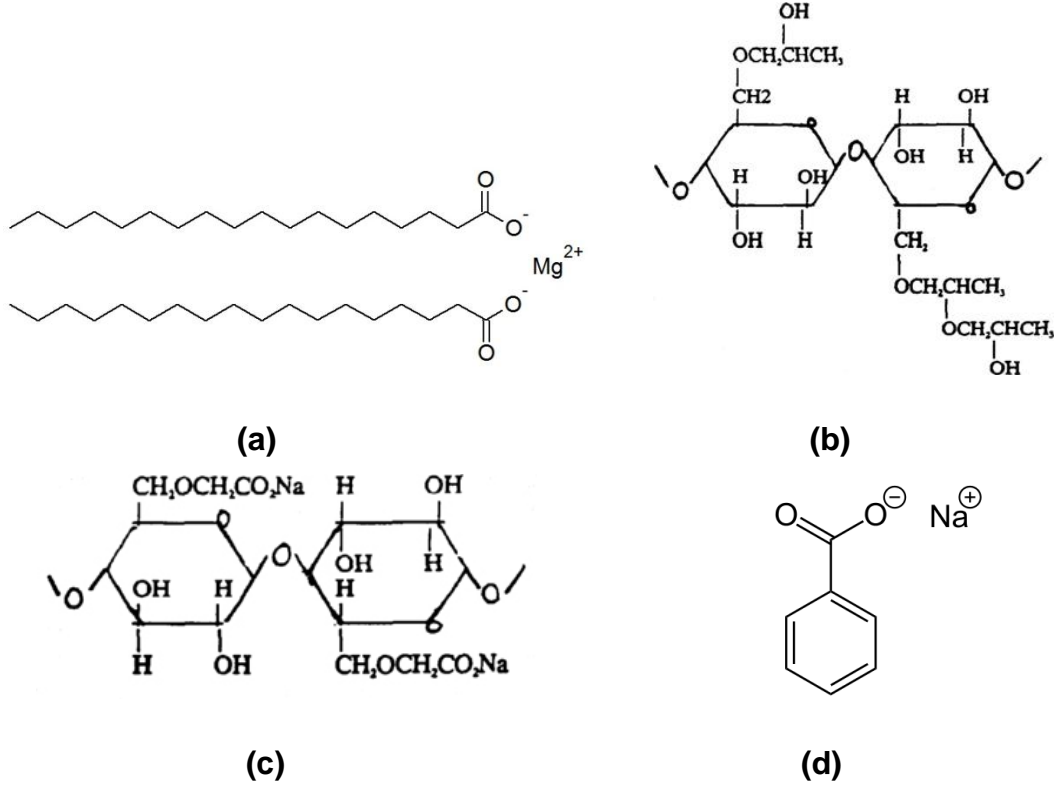
Aktif madde olarak NaDCC içeren tabletlerin efervesan formülasyonlarının oluşturulması için gerçekleştirilen çalışmalara ek olarak, aktif madde olarak  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  içeren 0,3 gramlık tabletlere efervesan özellik katılabilmesi için çalışmalar gerçekleştirildi. Bunun için öncelikle NaDCC içeren 5 gramlık tabletlere uygulanan formülasyona benzer örnekler hazırlandı. Fakat bu noktada öncelikle kullanılan adipik asit yerine sitrik asit kullanıldı. Baz olarak ise NaDCC içeren tabletlere olduğu gibi sodyum bikarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) kullanıldı.

0,3 g  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  efervesan tabletlerinde, su içerisindeki istenilen serbest klor derişimi yaklaşık 4-2,5 ppm aralığında olduğu için NaDCC içeren 5 g efervesan tabletlere farklı olarak tablet başına çok daha az aktif madde kullanıldı. İlk denemelerde tablet başına 4 mg  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  kullanıldı fakat kullanılan  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  granüllerinin yapılan spektroskopik analizler sonucu su içerisinde yaklaşık % 50 'sinin aktif klor içerdiği tespit edilmiştir. Bunun üzerine kullanılan aktif maddenin klor içeriği tespit edildikten sonra tablet formülasyonları 0,3 g'lık tablet içerisinde 9 mg aktif madde olacak şekilde hazırlandı. Hazırlanan örneklerin içerdikleri aktif klor derişimleri periyodik aralıklar ile ölçülerek basılan tabletlerin kararlılıkları incelendi. Kararlılık testleri için yapılan ilk analizlerde 1 litre deiyonize su içerisinde tek bir tablet çözülerek aktif klor derişimleri ölçüldü fakat yapılan analizler sonucunda aynı formülasyona göre hazırlanan tabletlerin içerdikleri klor derişimlerinde bir miktar farklılıklar olduğu tespit edildi. Bunun üzerine daha kesin sonuçlar alabilmek amacıyla ilerleyen çalışmalarda 1 litre deiyonize su içerisinde 10 tablet çözülerek tabletlerin aktif klor derişimlerinin ortalaması alındı.

Aktif madde olarak  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  içeren tabletler için hazırlanan bir diğer formülasyonda, efervesan karışımına sodyum bikarbonata ek olarak sodyum karbonat eklendi. Böylece karışım içerisinde sırasıyla sitrik asit,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{NaHCO}_3$ 'ün mol cinsinden birbirine göre oranı yaklaşık 2:3:6 olacak şekilde ayarlandı.

Hazırlanan örneklerde basım esnasında tabletlere meydana gelen kırılmaları engellemek ya da olabildiğince azaltabilmek amacıyla kararlılık testleri devam ederken hem lubrikant özelliğinden yararlanmak hem de tabletin sağlığını

arttırmak amacıyla çeşitli bağlayıcı maddeler kullanıldı. Bu amaçla kullanılan kimyasallar: magnezyum stearat, hidroksipropil selüloz, karboksimetil selüloz ve sodyum benzoat olarak seçilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.4. Aktif madde olarak  $Ca(OCl)_2$  içeren efervesan tablet formülasyonlarında bağlayıcı ve lubrikant olarak kullanılan kimyasallar. (a) magnezyum stearat, (b) hidroksipropil selüloz, (c) karboksimetil selüloz ve (d) sodyum benzoat.

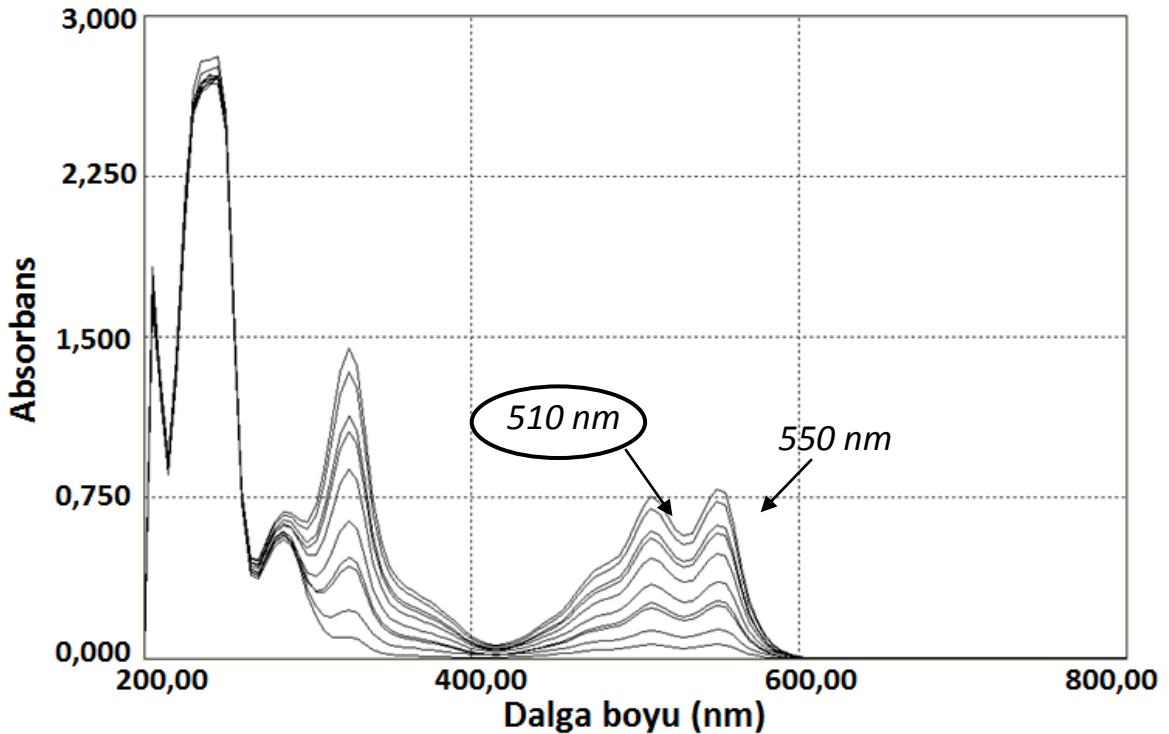
Ayrıca efervesan tablet çalışmaları sırasında, dezenfektan içerikli tabletlere (aktif madde olarak NaDCC ya da  $Ca(OCl)_2$  içeren) ek olarak DPD içerikli indikatör tabletlere de efervesan özellik katabilmek amacıyla uygun formülasyonun oluşturulması için gerekli çalışmalar gerçekleştirildi. Böylece dezenfektan içerikli tabletler için gerçekleştirilen kararlılık testlerinde de DPD reaktifi açısından büyük bir kullanım kolaylığı sağlandı. Efervesan özellik sağlayabilmek amacıyla asit – baz çifti olarak adipik asit ile  $NaHCO_3$  kullanılması uygun görüldü. Bu noktada oluşturulan formülasyonlarda, DPD indikatörü ile gerçekleştirilen klor analizleri sırasında pH kontrolünün sağlanabilmesi için, eklenen asit – baz çiftinin oranı tablet çözüldükten sonra pH 6,2-6,5 aralığında tampon oluşturabilecek şekilde ayarlandı.

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1. N,N-dietil-p-fenilendiamin (DPD) Reaktifi Kullanılarak Gerçekleştirilen Serbest Klor Analizleri

Tez kapsamında üretilecek olan  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ , ve sodyum dikloroizosiyanurat ( $\text{NaDCC}$ ) ve efervesan tabletleri su içerisinde çözünmeleri sonucunda ortamda oluşan serbest klor miktarının belirlenmesi için hızlı ve tekrarlanabilir bir analiz yöntemi geliştirilmeye çalışılmıştır. Yapılan literatür taraması sonucunda, N,N-dietil-p-fenilendiamin (DPD) reaktifi kullanılarak UV - Görünür bölge spektroskopisi ile yapılan analiz yöntemi oluşturulmuş ve standart  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  tabletleri ile serbest klor miktarının belirlenmesi sağlanmıştır.

Uygulanan işlemlere göre, DPD reaktifi örnek çözeltisi içerisindeki serbest klor ile etkileşmesi sonucunda çözeltide pembe renk (Würster boyası) oluştuğu gözlenmiştir. Örnek çözeltisinin, serbest klorun DPD ile etkileşimi sonucunda, görünür bölgedeki absorpsiyon değişiminden yararlanarak örnek çözelti içerisindeki serbest klor analizleri yapılmıştır.



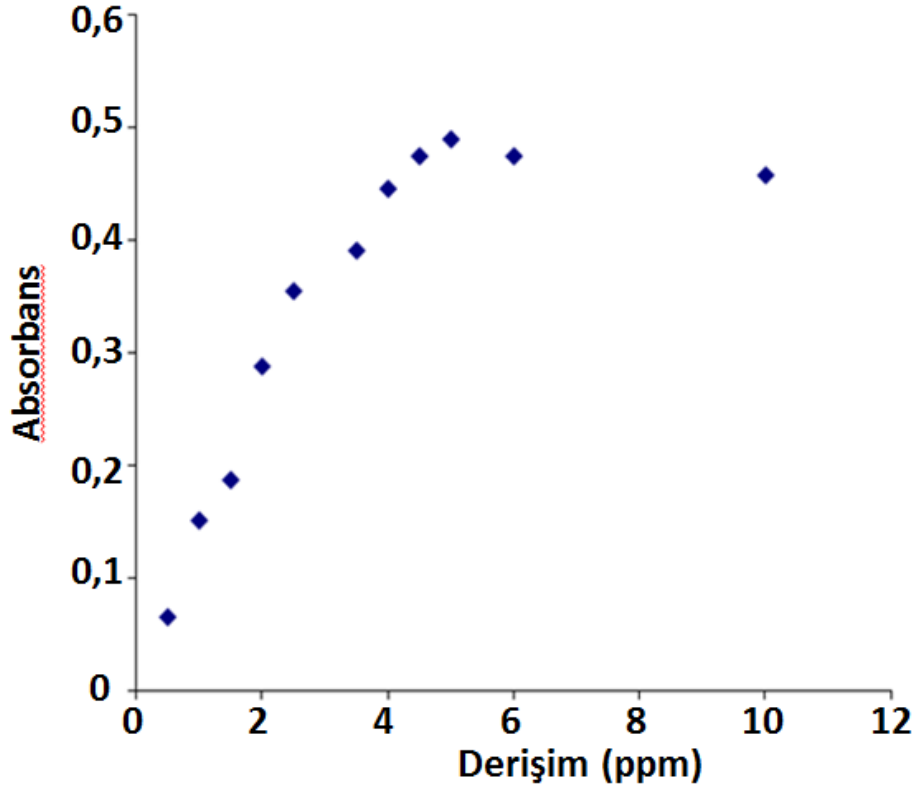
Şekil 4.1. Serbest klor – DPD komplekslerinin farklı  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  derişimlerindeki absorpsiyon spektrumlarındaki değişim.

Hazırlanan örneklerin UV - Görünür bölge spektrumları incelendiğinde örneklerin, 510 ve 550 nm dalga boyunda özgün ve derişim değişimi ile doğru orantılı olacak şekilde absorpsiyon yaptığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.1). Bu nedenle analizlerde 510 nm dalga boyunda absorpsiyonun, derişim ile olan değişimi değerlendirilerek kalibrasyonlar gerçekleştirilmiştir.

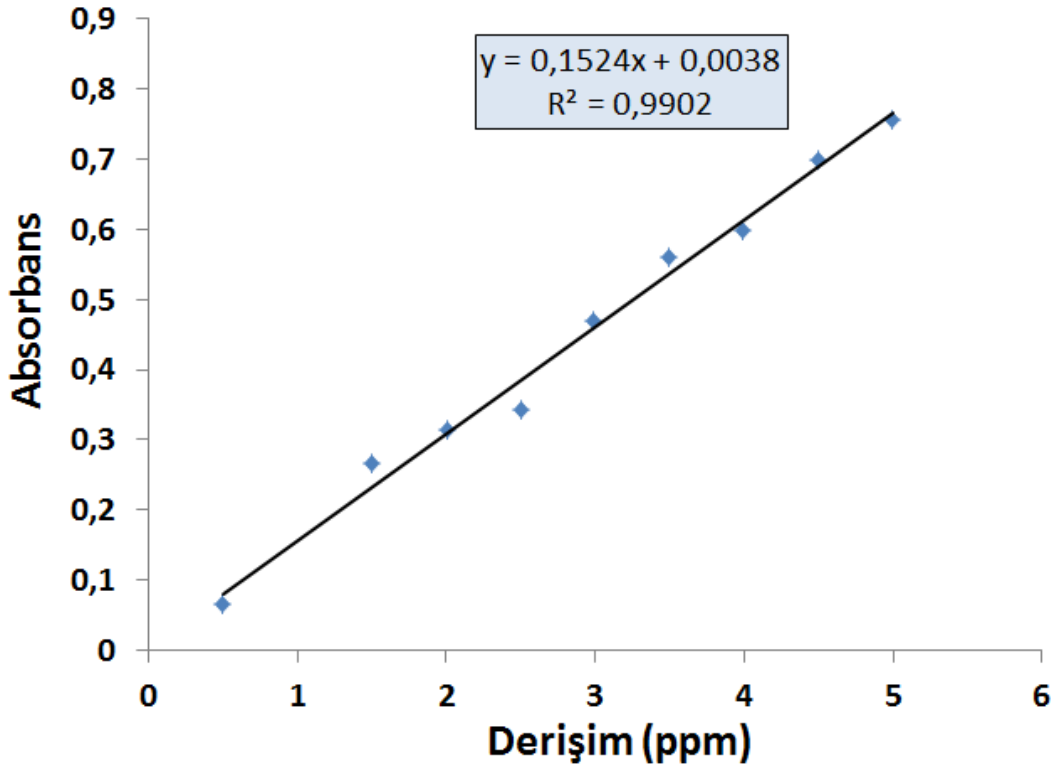
Uygulanan prosedürde kullanılan DPD çözeltisinin bozunmasını engellemek amacıyla çözeltiye bir miktar derişik  $H_2SO_4$  eklenerek DPD reaktifi DPD sülfat çözeltisi şeklinde hazırlanmıştır. Analizler için hazırlanan örneklerde, DPD çözeltisi eklenmesi sonucunda oluşan rengin kalıcı olmadığı gözlenmiştir. Bunun üzerine yapılan literatür taraması sonucunda, yüksek pH değerlerinde reaksiyon sonucu renksiz imin formunun daha fazla oluştuğu belirlenmiş ve oluşan rengin daha kalıcı olabilmesi için hazırlanan örnek çözeltisinin pH'sinin 6,2 olması gerektiği uygun görülmüştür. Bu nedenle örnek karışımına eklenmek üzere aynı pH'ta fosfat tamponu hazırlanmıştır. Örnek karışımı içerisinde tampon kullanılması sonucunda oluşan rengin uzun bir süre kalıcı olduğu tespit edilmiştir. Tampon eklendiği sürece oluşan rengin kalıcı olmaması konusunda bir problem yaşanmasa da çözelti içerisindeki serbest klorun hızlı bir şekilde bozunmasından dolayı oluşabilecek hataya engel olabilmek amacıyla analizler örnek karışımı hazırlandıktan sonra hızlı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Özellikle de  $Ca(OCl)_2$  içeren örneklerin analizlerinde,  $Ca(OCl)_2$ 'in NaDCC'a kıyasla sahip olduğu tüm aktif klor çözelti içerisinde serbest klor formunda dağıldığı için, ölçümlerin olabildiğince hızlı gerçekleştirilmesine dikkat edilmiştir.

Serbest klor analizleri için uygulanan işlem standartlaştırıldıktan sonra,  $Ca(OCl)_2$  için bir kalibrasyon oluşturulmuştur. Yapılan kalibrasyon çalışmalarında Şekil 4.2'de görüldüğü gibi 5 ppm'in üzerinde kalibrasyon eğrisinde sapma oluştuğu tespit edilmiştir. Bunun üzerine kalibrasyon için 5 ppm ile 0.5 ppm aralığında  $Ca(OCl)_2$  çözeltileri hazırlanmıştır. Sonuç olarak elde edilen eğrinin (Şekil 4.3) ilerleyen çalışmalarda basılan aktif klor içerikli tabletlerin serbest klor analizlerinde kalibrasyon eğrisi olarak kullanılması için uygun olduğu belirlenmiştir.





Şekil 4.2. DPD ile serbest klor analizinde elde edilen kalibrasyon eğrisi (0,5 – 10,0 ppm aralığında).



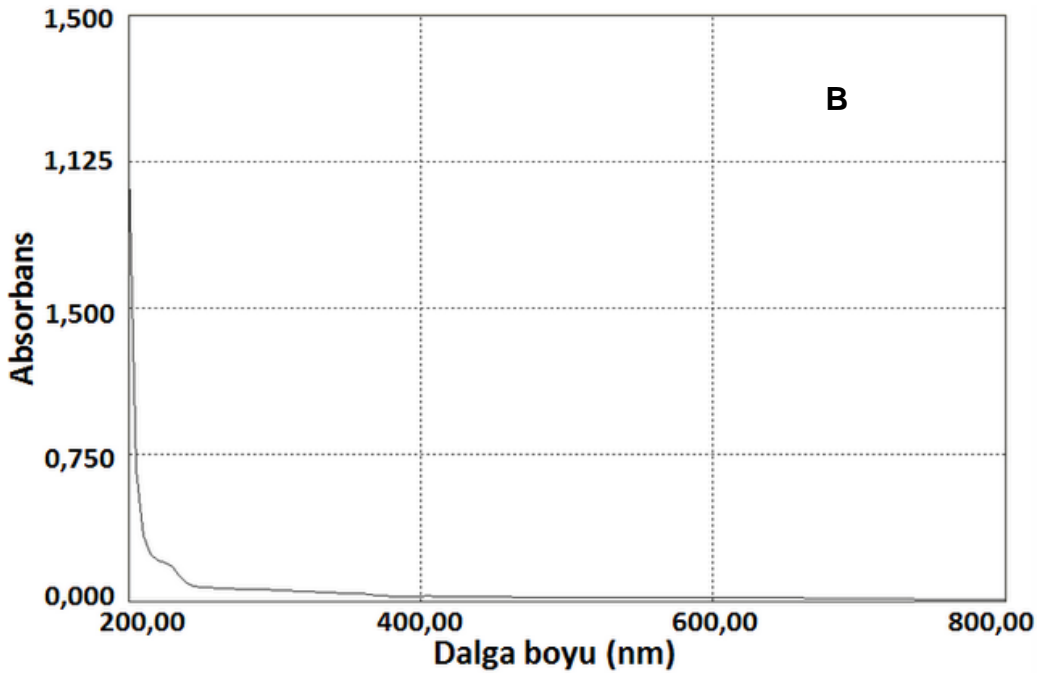
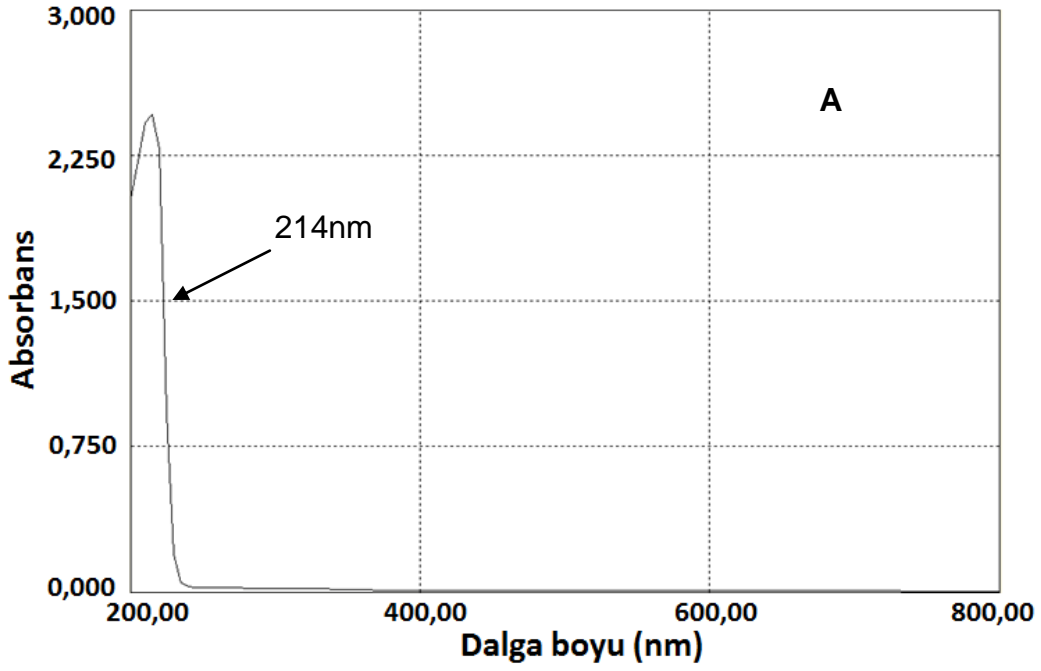
Şekil 4.3. DPD ile serbest klor analizinde elde edilen kalibrasyon eğrisi (0.5 – 5.0 ppm aralığında).

## 4.2. Siyanürik Asidin Sentezi

Siyanürik asidin sentezi için öncelikle ticari olarak yaygın bir şekilde uygulanan ürenin doğrudan pirolizi işleminin labarotuar boyutlarında gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Bunun için 500 g üre yüksek sıcaklıkta vakum altında çalışabilen fırın içerisinde 260°C sıcaklıkta yakılmıştır. Elde edilen ürünün karakterizasyonu gerçekleştirildikten sonra reaksiyon sonucunda beklenildiği gibi siyanürik asit ve çeşitli aminotriazin türevlerinin karışımından oluşan ham siyanürik asidin oluştuğu tespit edilmiştir.

### 4.2.1. Ürenin pirolizi sonucunda elde edilen ürünün HPLC analizleri

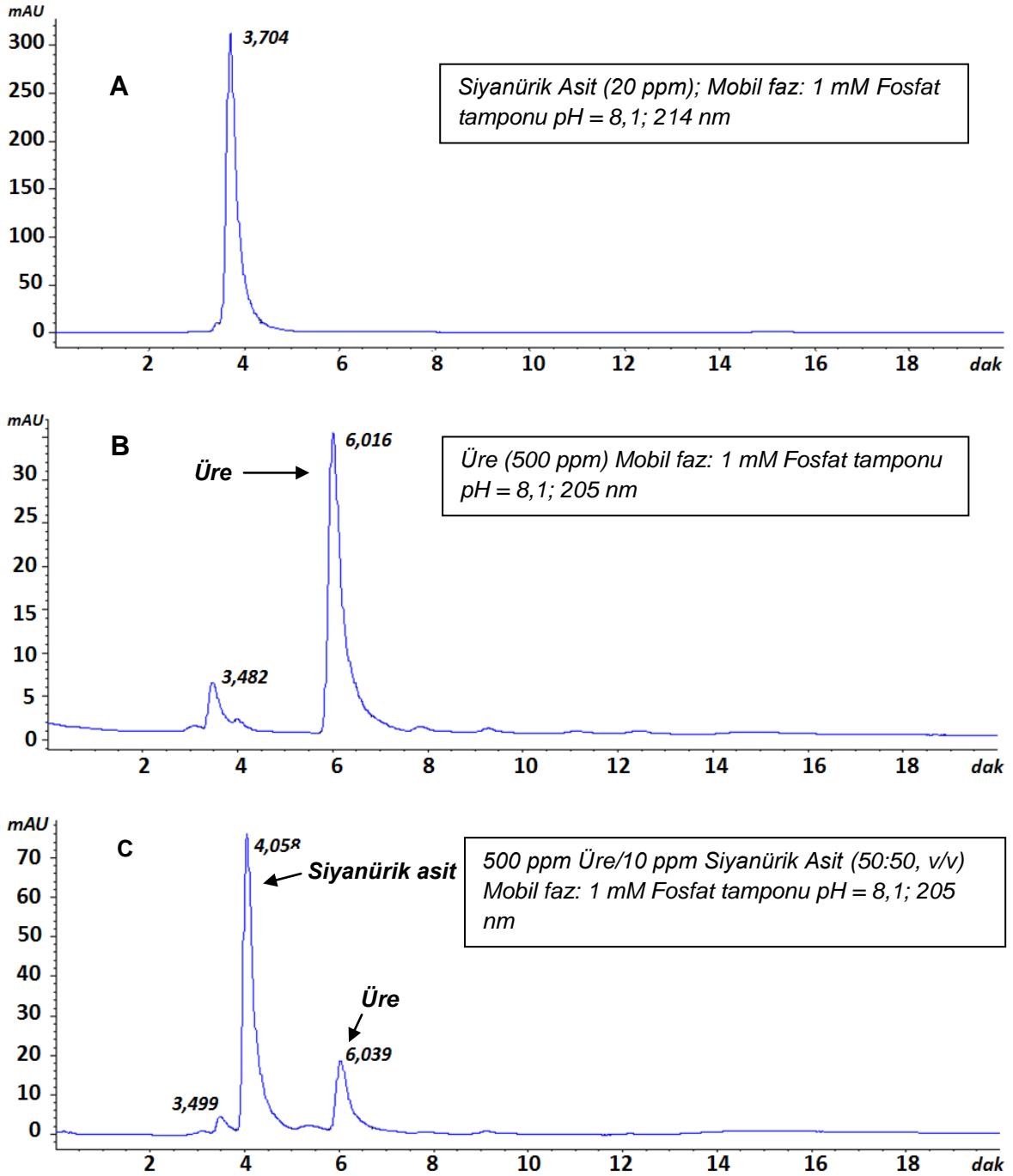
Oluşturulmaya çalışılan HPLC metodu için öncelikle kullanılacak olan uygun detektör dalga boyunun belirlenmesi amacıyla siyanürik asit ve üre örnekleri, kullanılacak olan mobil faz (fosfat tamponu pH=8,1) içerisinde çözülüp UV-Görünür bölge spektroskopisi analizleri yapılmıştır (Şekil 4.4). UV-Görünür bölge spektrumları incelendiğinde siyanürik asidin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu 214 nm olarak belirlenmiştir (Şekil 4.4.A). Fakat şekil 4.4.B'de görüldüğü gibi aynı dalga boyunda ürenin absorpsiyonunun siddetinin çok düşük olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle HPLC analizlerinde detektör dalga boyunun 214 nm'ye ayarlanmasının, elde edilen kromatogramlarda ürün içerisindeki hem varsa reaksiyona girmemiş olan ürenin hem de siyanürik aside ait olan piklerin gözlelenebilmesi için uygun olmadığı belirlenmiştir. Bu amaçla oluşturulan HPLC metodunda detektör dalga boyu, ürenin daha iyi ve siyanürik asidin de yeterli düzeyde absorbansa sahip olduğu 205 nm olarak belirlenmiş ve gerçekleştirilen HPLC analizlerde alınan kromatogramlar 205 nm dalga boyunda değerlendirilmiştir.



Şekil 4.4. UV – Görünür bölge spektrumları. (A) Siyanürik asit ve (B) üre.

Çalışma kapsamında, kalibrasyon ve uygun metot oluşturmak amacıyla standart saf siyanürik asit ve saf üre kullanılmıştır. Standart örnekler ile yapılan analizler sonucunda siyanürik asit ve üreye ait piklerin alıkonma zamanları belirlendikten sonra (Şekil 4.5A ve B) saf siyanürik asit ve saf üre ile hazırlanan bir karışımın analizi, oluşturulan bu metot ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen HPLC kromatogramlarından (Şekil 4.5C), oluşturulan HPLC metodu ile üre ve siyanürik

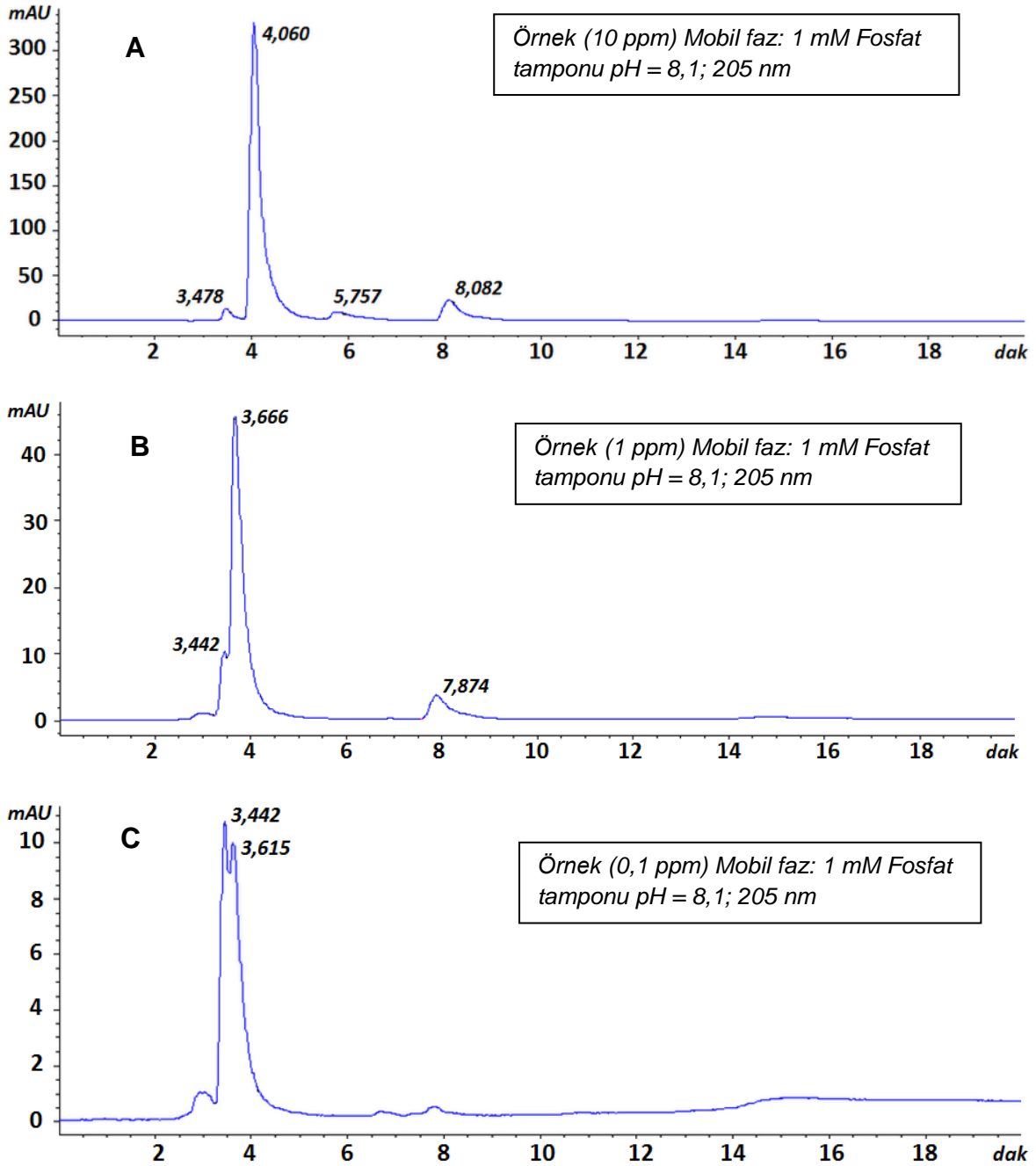
asitten oluşan bir karışım içerisinde, bileşenlerin ayrılarak analizlerinin yapılabileceği tespit edilmiştir.



Şekil 4.5. HPLC kromatogramları. (A) Saf siyanürik asit, (B) saf üre ve (C) saf siyanürik asit ve üre karışımı.

Oluşturulan HPLC metodu ile ürenin yakılmasıyla elde edilen ham siyanürik asit örneklerinin analizleri sonucunda elde edilen HPLC kromatogramları incelendiğinde (Şekil 4.6), uygulanan metodun, sentezlenen siyanürik asidin,

reaksiyon sırasında oluşan aminotriazin türevlerinden ayrılması ve burdan yola çıkılarak miktar tayninin yapılması için uygun olmadığı belirlenmiştir.



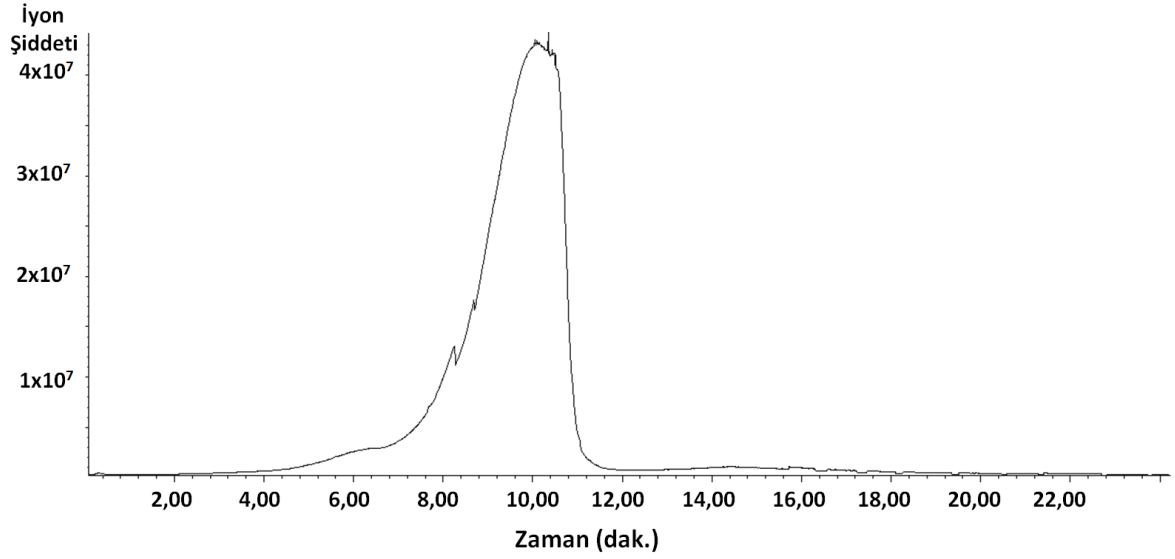
Şekil 4.6. Sentezlenen siyanürik asitin HPLC kromatogramları. (A) 10 ppm, (B) 1 ppm ve (C) 0,1 ppm siyanürik asit için.

Farklı derişimlerde analizleri yapılan örneklerin kromotogramları incelendiğinde; yüksek derişimlerde elde edilen pikler arasında ayrılmanın düzgün olduğu gözlenmiş fakat bunların arasında siyanürik asit piki kesin olarak tanımlanamamıştır (Şekil 4.6A). Özellikle şekil 4.6C'de görüldüğü gibi düşük

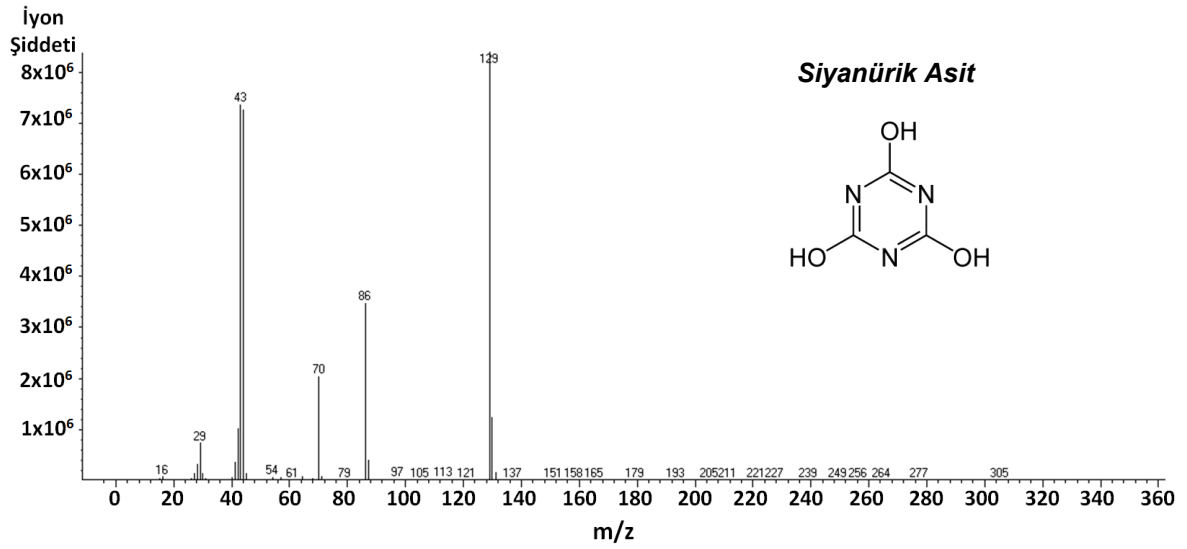
konsantrasyonlara inildiği zaman ise, yapılan standart analizlerine göre siyanürik asidin pikinin gözlenmesi gereken bölgede pikte çatallanma olduğu belirlenmiştir. Bu da ürenin yakılması ile elde edilen ürün içerisinde siyanürik asidin, karakterizasyonu ve miktar tayini için uygulanan HPLC yönteminin yetersiz olduğunu göstermiştir.

#### **4.2.2. Ham siyanürik asidin karakterizasyonu için katı prob kütle spektrometresi ile gerçekleştirilen analizler ve asit hidroliz işlemi**

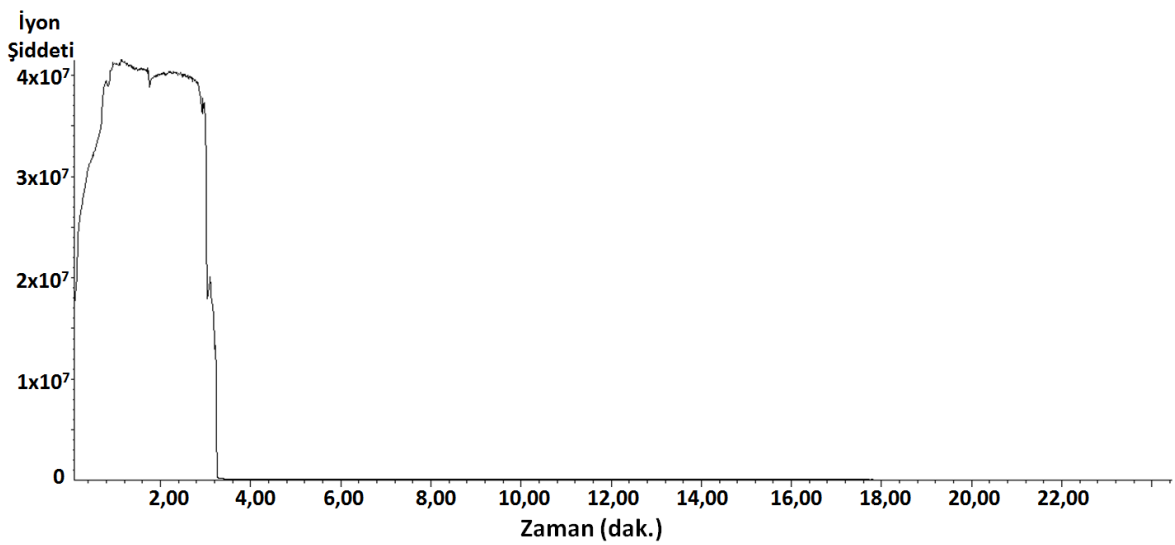
HPLC analizleri sonucunda, elde edilen literatür bilgilerine de dayanarak, üreden siyanürik asit sentezi sonucunda oluşan aminotriazin türevlerinin yoğunlukta olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle sentez sonucunda elde edilen ürün içerisinde siyanürik asidin karakterizasyonu için farklı analiz yöntemlerine başvurulması gerektiği belirlenmiştir. Bu amaçla katı prob kütle spektrometresinden yararlanılmıştır. Öncelikle standart siyanürik asit (Şekil 4.7) ve ürenin (Şekil 4.9) toplam iyon kromatogramları ve beraberinde kütle spektrumları incelenmiş daha sonra ürenin pirolizi sonucunda elde edilen ham siyanürik asidin analizinden elde edilen sonuçlar ile birlikte değerlendirilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde siyanürik asit (Şekil 4.8) ve üreye (Şekil 4.10) ait moleküler iyon pikleri net bir şekilde gözlenmiştir. Ham siyanürik asidin analizinden elde edilen toplam iyon kromatogramında ise siyanürik asit ile birlikte amelidin de reaksiyon sonucu yüksek oranda oluştuğu görülmüştür (Şekil 4.11). Aynı toplam iyon kromatogramında üreye ait pikin gözlenmemesi de ürenin neredeyse tamamının reaksiyona girmiş olduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra, sentezlenen ham siyanürik asit örneğinin toplam iyon kromatogramına göre, ürenin yakma işlemi sonucunda oluşabilecek olan diğer aminotriazin türevlerinin (melamin ve amelin), sentez sonucu örnek içerisinde oluşmadığı belirlenmiş bunun yanı sıra yalnızca amelidin oluştuğu tespit edilmiştir.



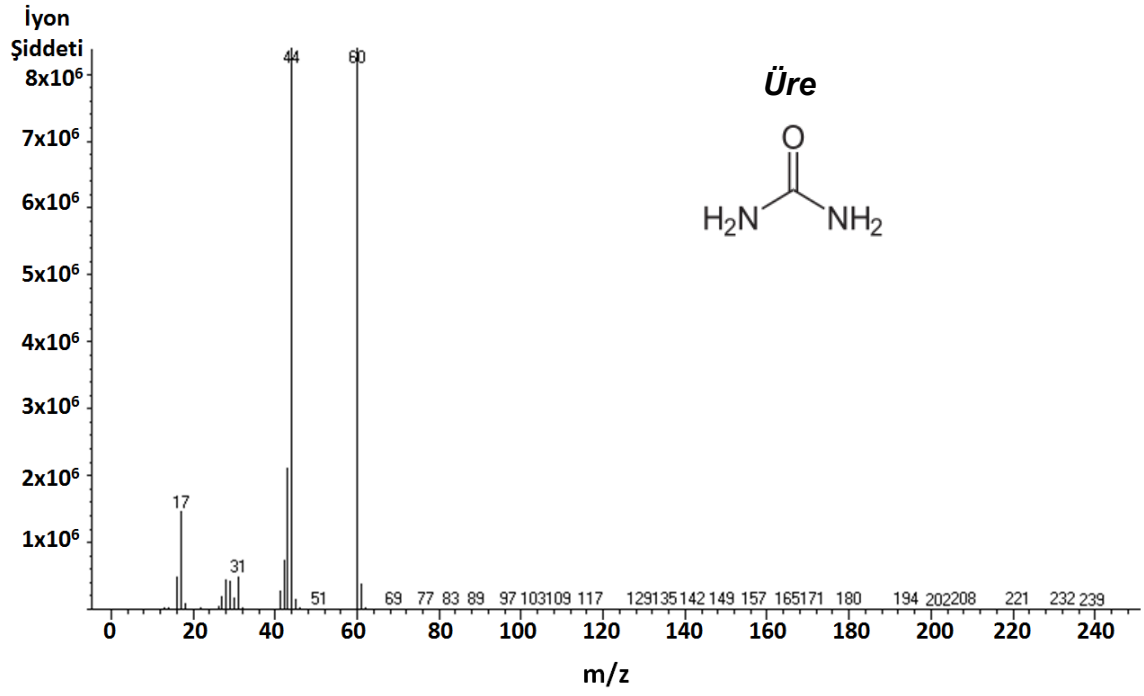
Şekil 4.7. Saf siyanürik asidin Katı Prop-MS de alınmış toplam iyon kromatogramı.



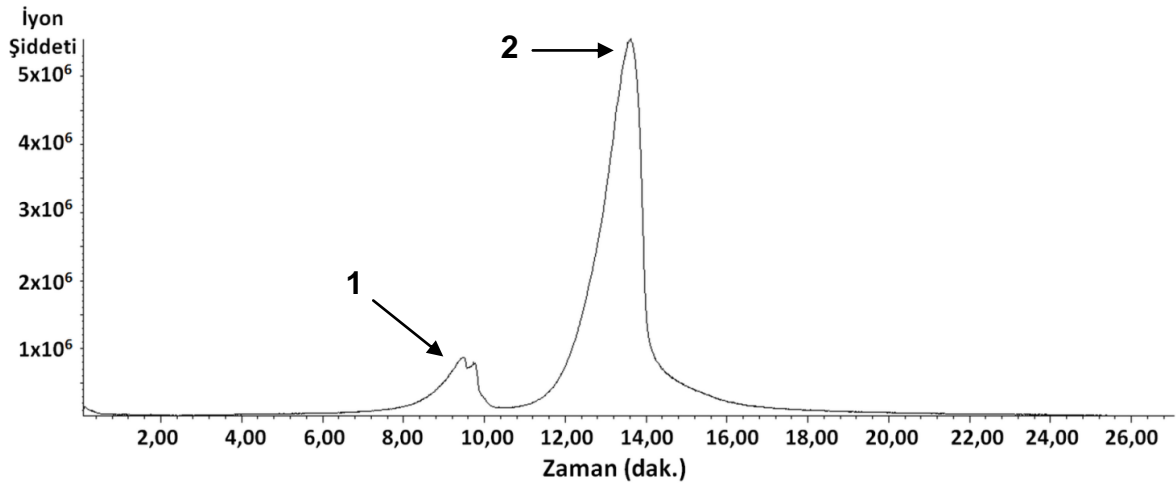
Şekil 4.8. Saf siyanürik asidin Katı Prop-MS kütle spektrumu.



Şekil 4.9. Saf ürenin Katı Prop-MS de alınmış toplam iyon kromatogramı.

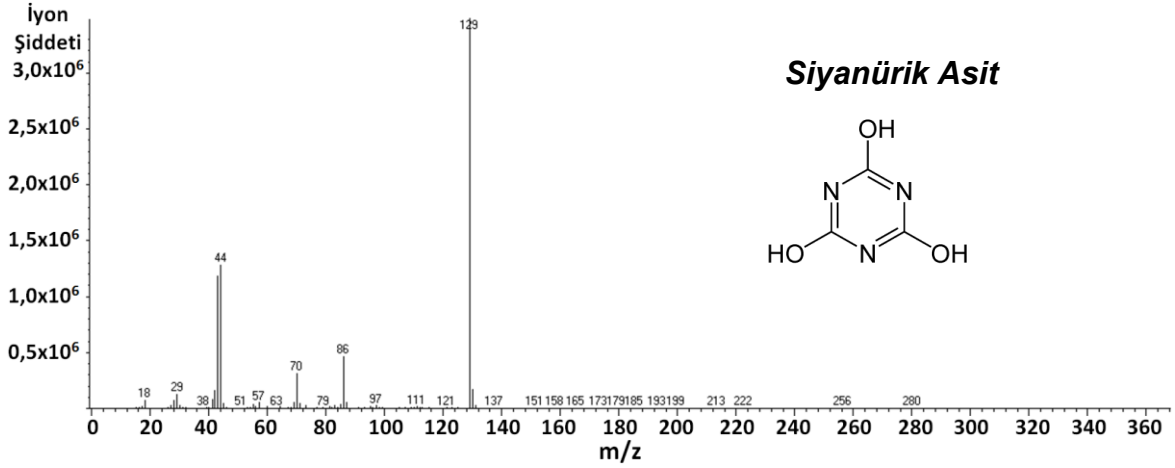


Şekil 4.10. Saf ürenin Katı Prop-MS kütle spektrumu.

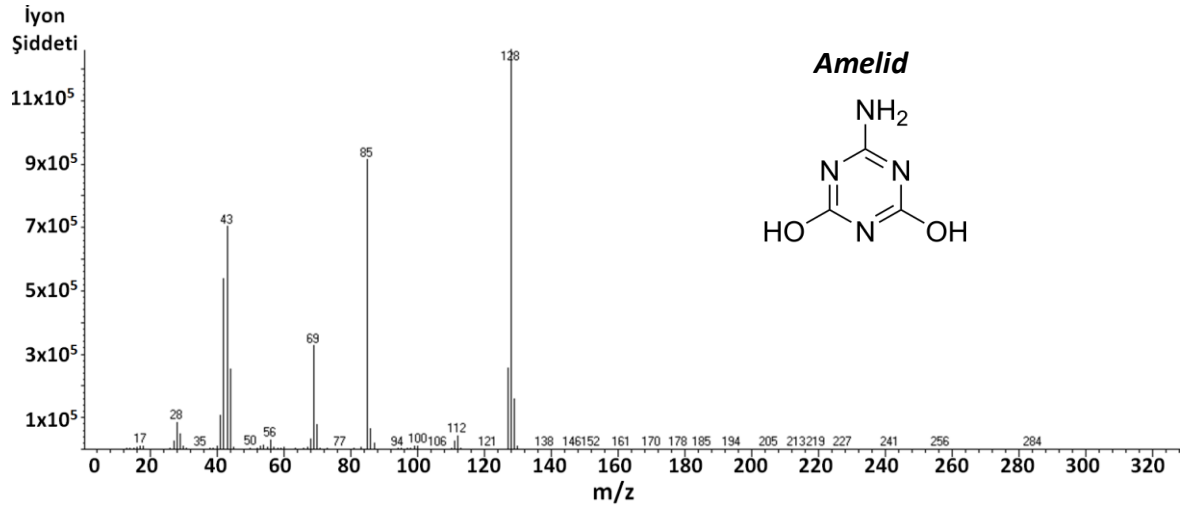


Şekil 4.11. Üreden elde edilen ham siyanürik asidin Katı Prop-MS de alınmış toplam iyon kromatogramı.



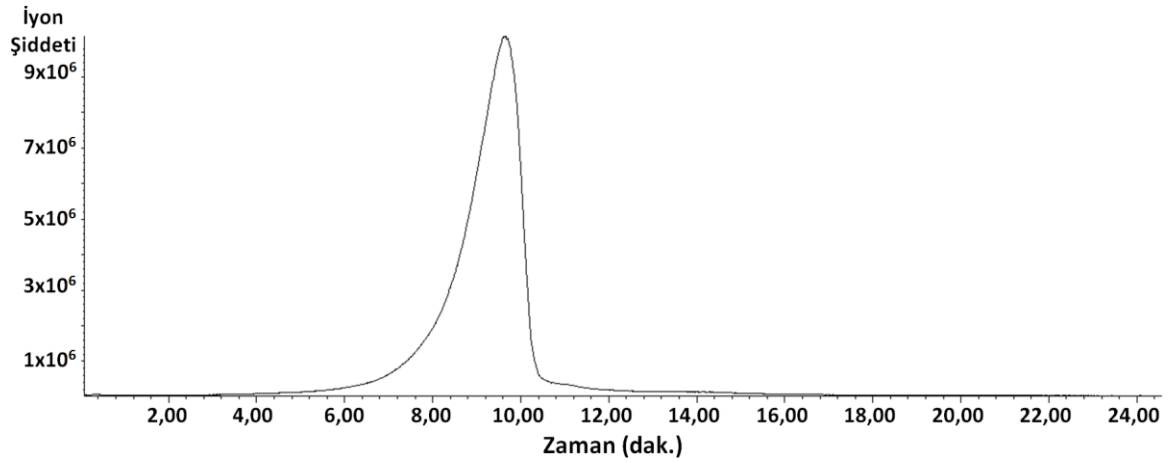


Şekil 4.12. Üreden elde edilen ham siyanürik asidin toplam iyon kromatogramındaki 1 no'lu pike ait kütle spektrumu. Bu pik siyanürik asidi karakterize etmektedir.

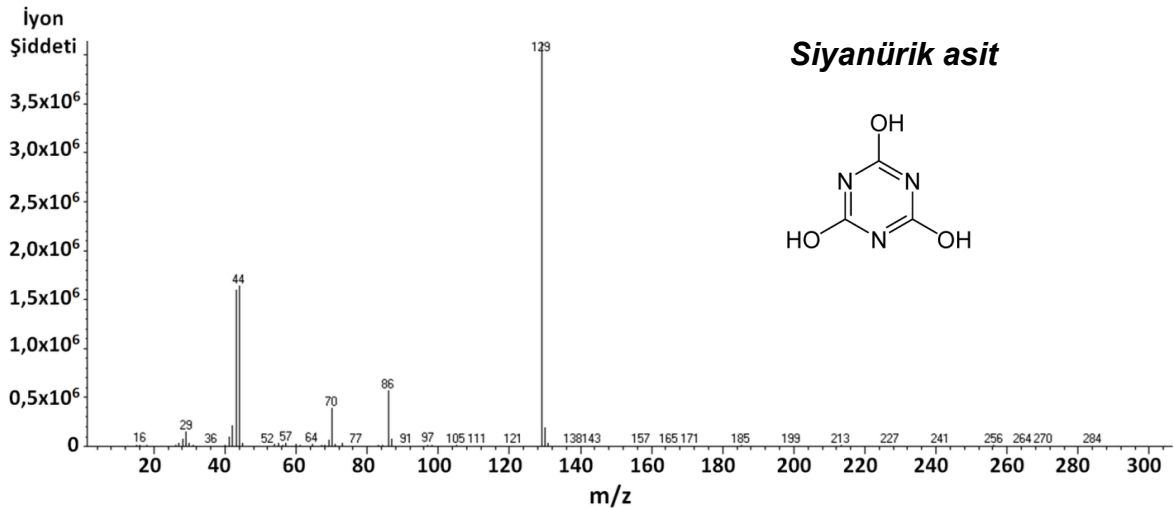


Şekil 4.13. Üreden elde edilen ham siyanürik asidin toplam iyon kromatogramındaki 2 no'lu pike ait olan kütle spektrumu. Bu pik amelidi karakterize etmektedir.

0,5 M HCl ile aminotriazinlerin hidroliz işlemi gerçekleştirildikten sonra ise örnek içerisinde bulunan amelidin, literatür araştırmalarına dayanarak tahmin edildiği gibi başarılı bir şekilde siyanürik asite dönüştürüldüğü, saflaştırılmış örneğin toplam iyon kromatogramı ve kütle spektrumu incelenerek tespit edilmiştir (Şekil 4.14 ve 4.15).

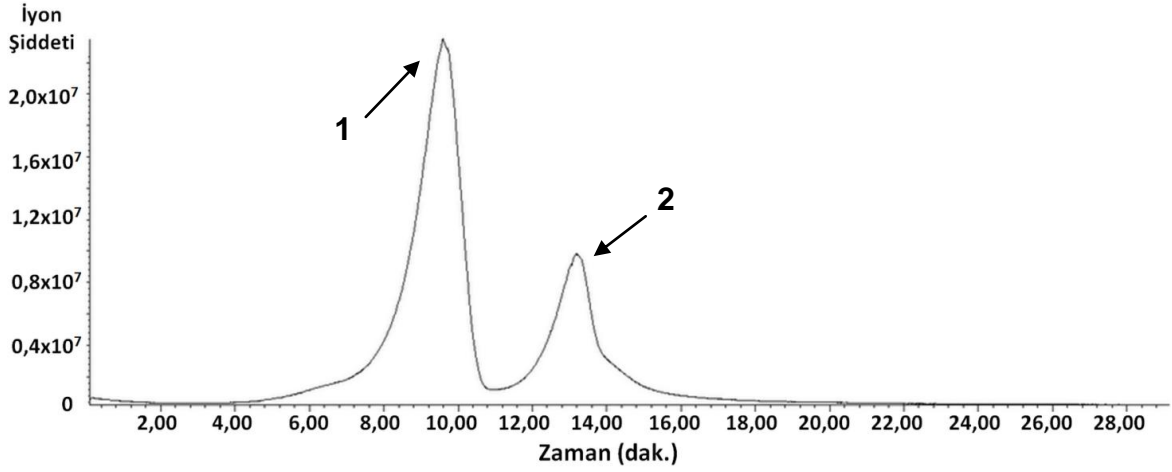


Şekil 4.14. Üreden elde edilen ve HCl ile içerisindeki aminotriazinlerin siyanürik aside dönüştürülmesinden sonra elde edilen örneğin Katı Prop-MS de alınmış toplam iyon kromatogramı.

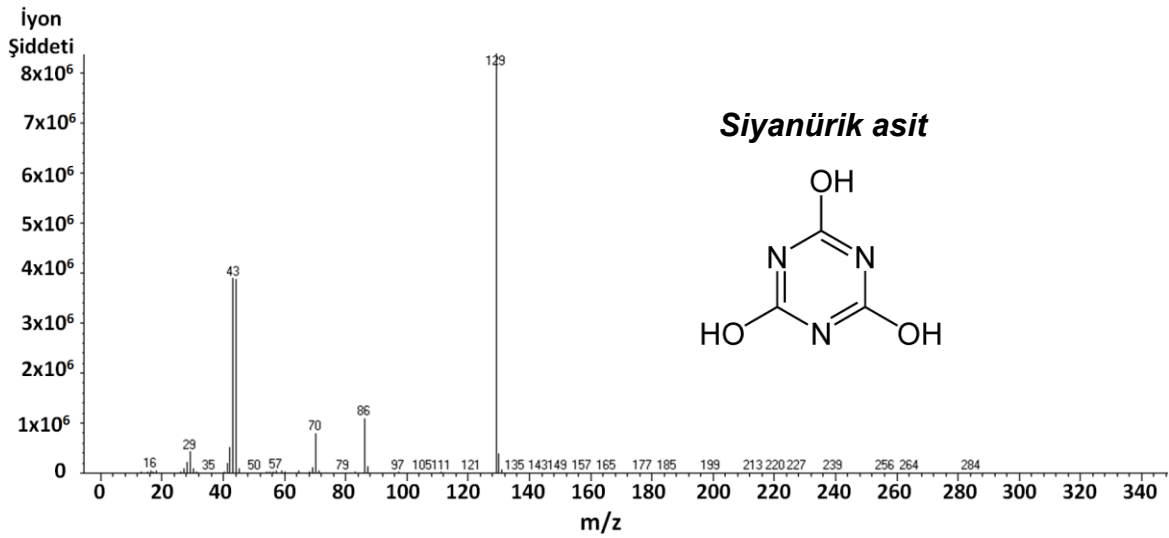


Şekil 4.15. Üreden elde edilen ve HCl ile içerisindeki aminotriazinlerin siyanürik aside dönüştürülmesinden sonra elde edilen örneğin kütle spektrumu.

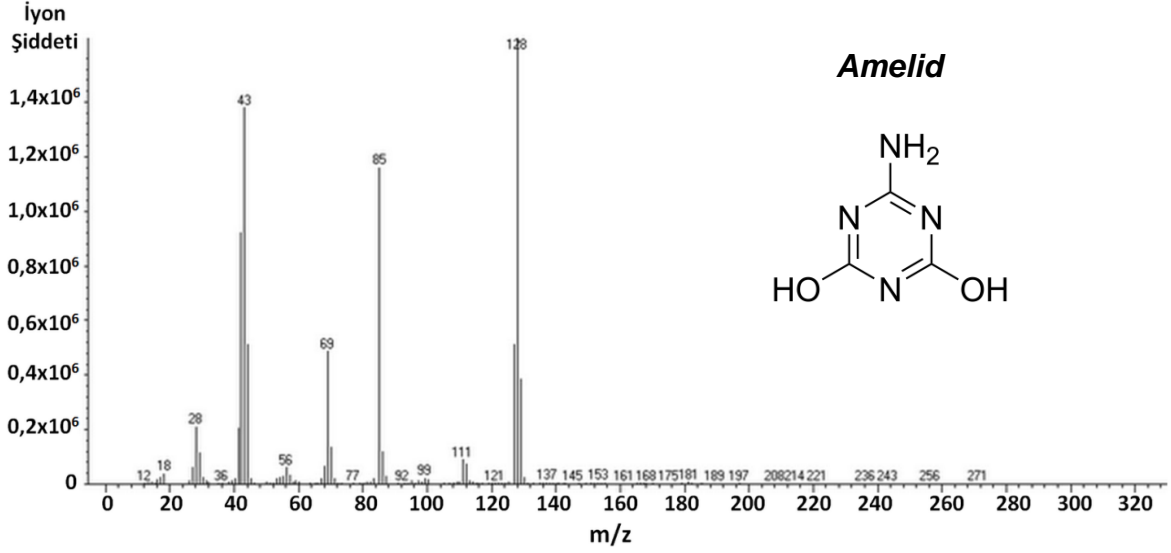
Siyanürik asidin sentezi için ürenin yakılmasına ek olarak maliyeti azaltmak amacıyla sentetik gübre içerisindeki ürenin yakılması sağlanarak reaksiyonun gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Gübrenin doğrudan yakılması sonucunda ürünün karakterizasyonu yine katı prob kütle spektrometresinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen spektrumlar incelendiğinde saf üreden siyanürik asit sentezi sonucunda elde edilen sonuçlar ile benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. (Şekil 4.16 ve Şekil 11)



Şekil 4.16. Gübre içerisindeki ürenin yakılması ile elde edilen ham siyanürik asidin Katı Prop-MS de alınmış toplam iyon kromatogramı.

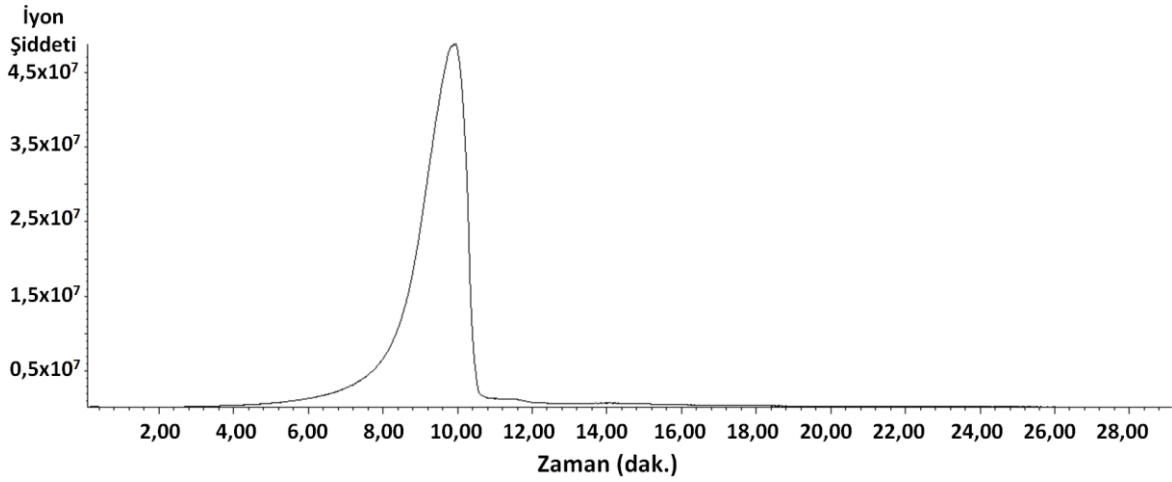


Şekil 4.17. Gübre içerisindeki ürenin yakılması ile elde edilen ham siyanürik asidin toplam iyon kromatogramındaki 1 no'lu pike (siyanürik asit'i tanımlamaktadır) ait kütle spektrumu.

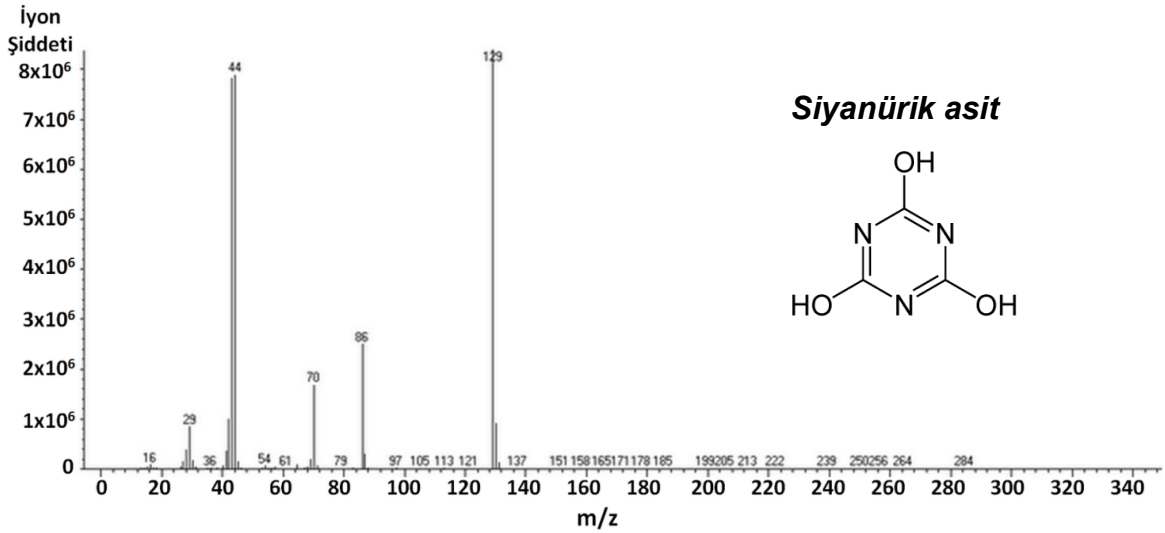


Şekil 4.18. Gübre içerisindeki ürenin yakılması ile elde edilen ham siyanürik asidin toplam iyon kromatogramındaki 2 no'lu pike (amelid'i tanımlamaktadır) ait kütle spektrumu.

Ürenin yakılması ile elde edilen ürün için uygulanan asit ile çevrilme işlemi gübrenin yakılması ile elde edilen ürün için de uygulanmıştır. Örneklerin karakterizasyonu gerçekleştirildikten sonra sonuçlar, saf üreden elde edilen aminotriazin türevlerine, uygulanan asit ile çevrilme işlemi sonucunda elde edilen kütle spektrumları karşılaştırılmıştır. Spektrumlar incelendiğinde gübredeki ürenin yakılması ile elde edilen ham siyanürik asit içerisindeki aminotriazin türevlerinin başarılı bir şekilde siyanürik aside çevrildiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.19 ve Şekil 4.20).

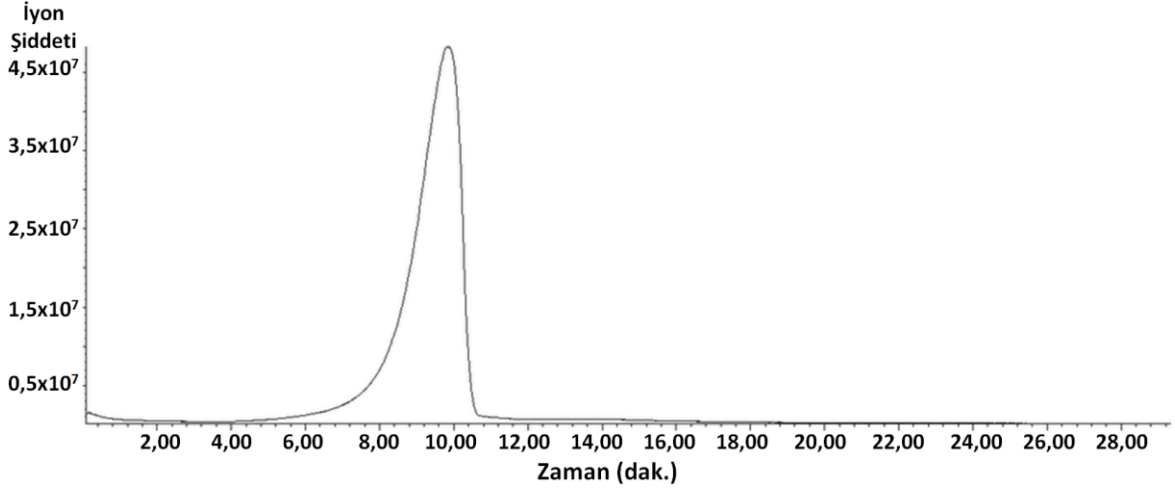


Şekil 4.19. Gübre içerisindeki ürenin yakılması ile elde edilen ham siyanürik asidin 0,5 M HCl içerisinde geri soğutucu altında kaynatılması sonucunda Katı Prop-MS de alınmış toplam iyon kromatogramı.

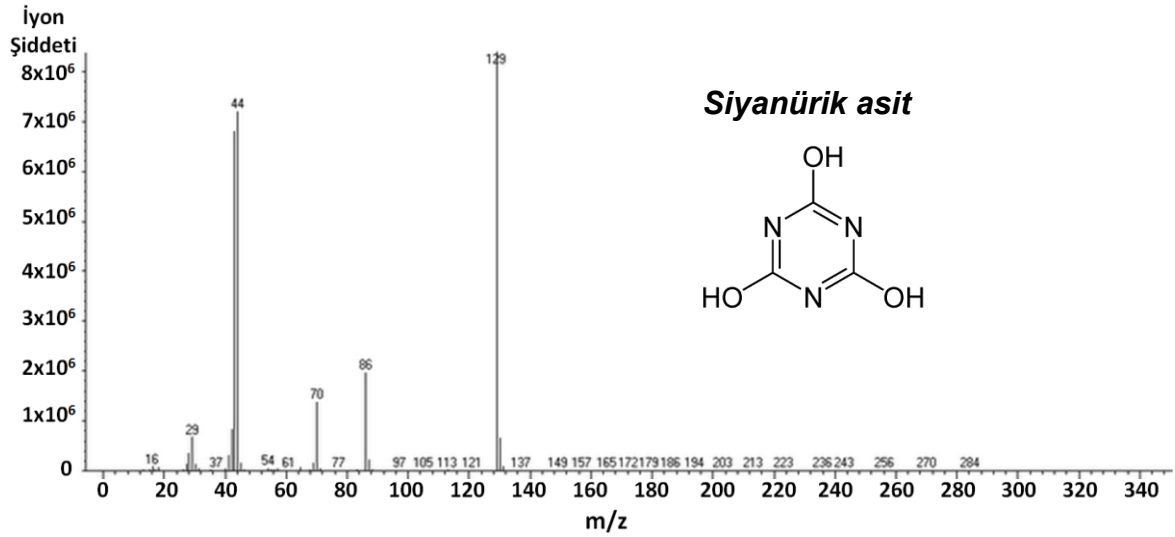


Şekil 4.20. Gübre içerisindeki ürenin yakılması ile elde edilen ham siyanürik asidin 0,5 M HCl içerisinde geri soğutucu altında kaynatılması sonucunda elde edilen kütle spektrumu.

Uygulanan bu saflaştırma işlemi için örnek, HCl yerine aynı zamanda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde de kaynatılarak aminotriazin türevlerinin hidrolizi sağlanmıştır. Katı prob-kütle spektrometresi analizleri sonucunda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'in de bu çevrilme işleminde uygun bir asit olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.21 ve Şekil 4.22).



Şekil 4.21. Gübredeki ürenin yakılması ile elde edilen ham siyanürik asidin 0,5 M  $H_2SO_4$  içerisinde geri soğutucu altında kaynatılması sonucunda Katı Prop-MS de alınmış toplam iyon kromatogramı.

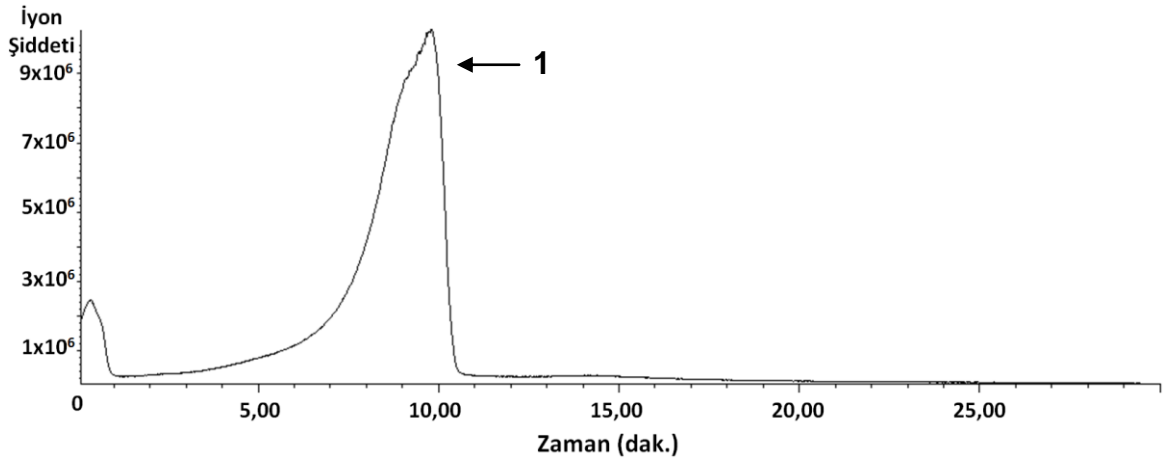


Şekil 4.22. Gübre içerisindeki ürenin yakılması ile elde edilen ham siyanürik asidin 0,5 M  $H_2SO_4$  içerisinde geri soğutucu altında kaynatılması sonucunda elde edilen kütle spektrumu.

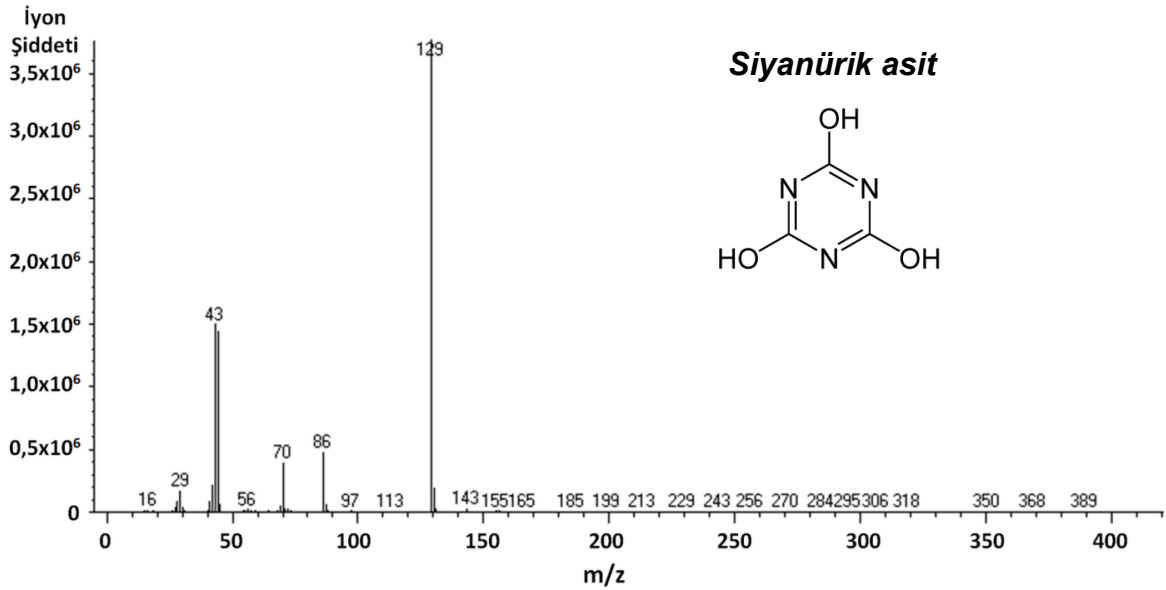
#### 4.2.3. Sıvı-faz siyanürik asit sentezi

Siyanürik asidin, ürenin doğrudan yakılmasına alternatif olarak yüksek kaynama noktasına sahip çözücü içerisinde sentezlenmesi için gereken çalışmalara gidilmesinin en büyük nedeni, katı fazda ürenin yakılması ile üreden elde edilen siyanürik asidin reaksiyon kabında taşlaşması ve ayrılmasında büyük zorluklar olması ve böylece üretim işleminde yüksek maliyet artışlarına neden olacağı

düşüncesidir. Ayrıca, yüksek kaynama sıcaklığına sahip olan çözücüler içerisinde siyanürik asit üretilmesi sonucu oluşan ürünün, o çözücüdeki çözünürlüğünün az olması ve hızlı bir şekilde saf olarak kristallendirilmesi mümkün olup herhangi bir maliyet artışına neden olmamaktadır. Sıvı faz siyanürik asit sentezi için, çözücünün yüksek kaynama noktasına sahip ve içerisinde siyanürik asidin çözünürlüğünün az olması gerektiği belirlenmiştir. Bu nedenle reaksiyon öncelikle kaynama noktası 196-202°C olan dietilen glikol monoetil eter içerisinde gerçekleştirilmiştir.



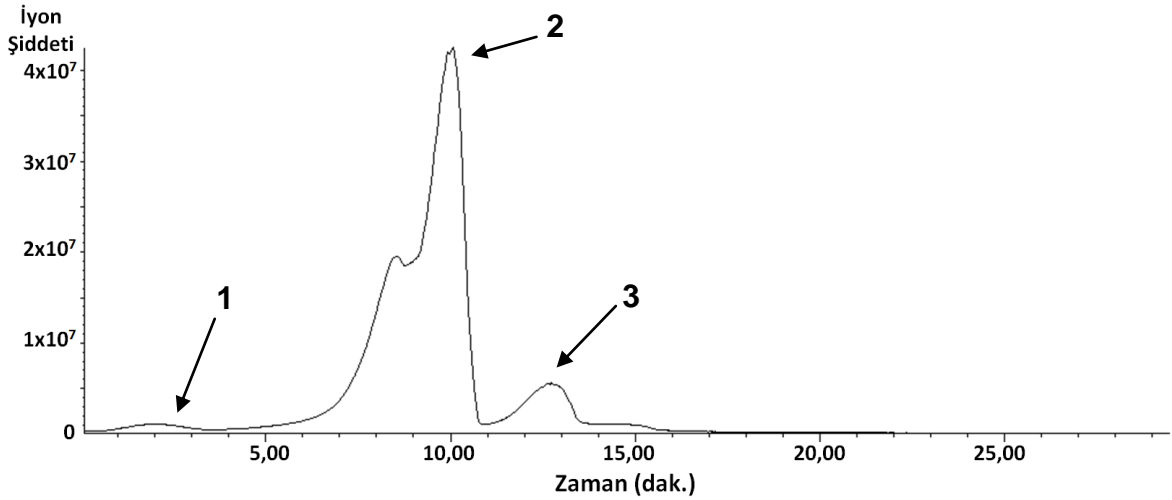
Şekil 4.23. Dietilen glikol monotil eter içerisinde gerçekleştirilen sıvı faz siyanürik asit sentezi sonucunda elde edilen ürünün asit ile hidroliz işlemi gerçekleştirildikten sonra Katı Prop-MS de alınmış toplam iyon kromatogramı.



Şekil 4.24 Dietilen glikol monotil eter içerisinde gerçekleştirilen sıvı faz siyanürik asit sentezi sonucunda elde edilen ürünün asit ile hidroliz işlemi gerçekleştirildikten

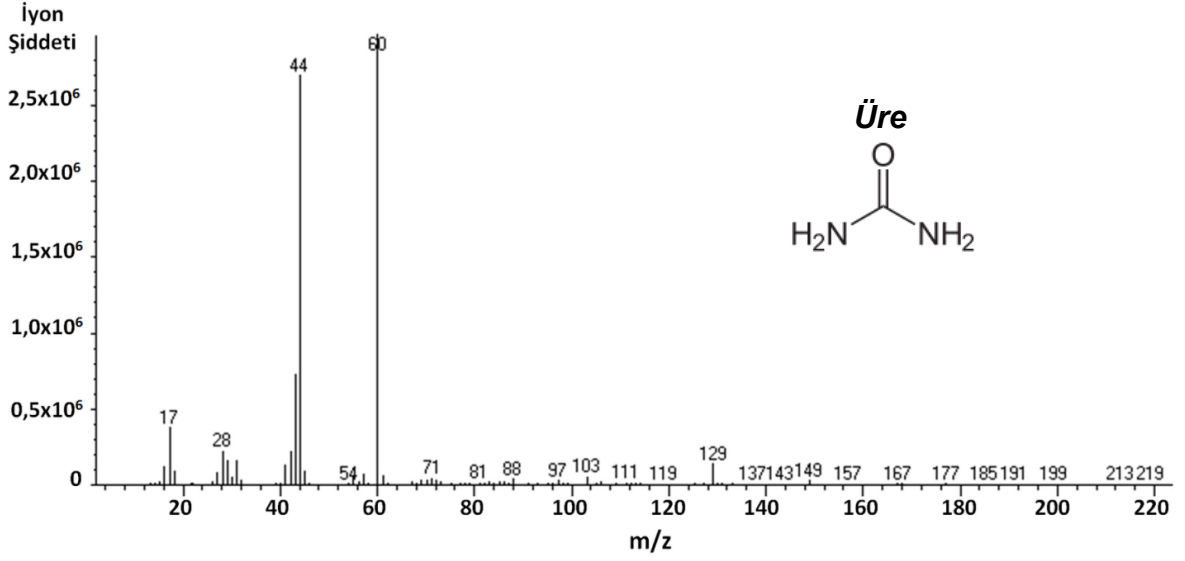
sonraki toplam iyon kromatogramında gözlenen 1 numaralı pike ait kütle spektrumu.

Dietilen glikol monoetil eter içerisinde gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen ürünün katı prob kütle spektrumları incelendiğinde istenilen ürünün başarılı bir şekilde sentezlendiği tespit edilmiştir (Şekil 4.23 ve Şekil 4.24). Fakat dietilen glikol monoetil eter dışında kullanılan bir diğer çözücü kerosenin (gaz yağı) bu reaksiyon için daha kullanışlı olduğu yapılan deneyler sonucu belirlenmiştir. Dietilen glikol monoetil eter içerisinde çözünen siyanürik asidin, kerosen içerisinde çözünmediği görülmüştür. Böylece reaksiyon sırasında siyanürik asit oluştuğunda reaksiyon karışımı içerisinde çökmesi, ürünün çok daha kolay bir şekilde karışımdan ayrılmasını sağlamıştır.

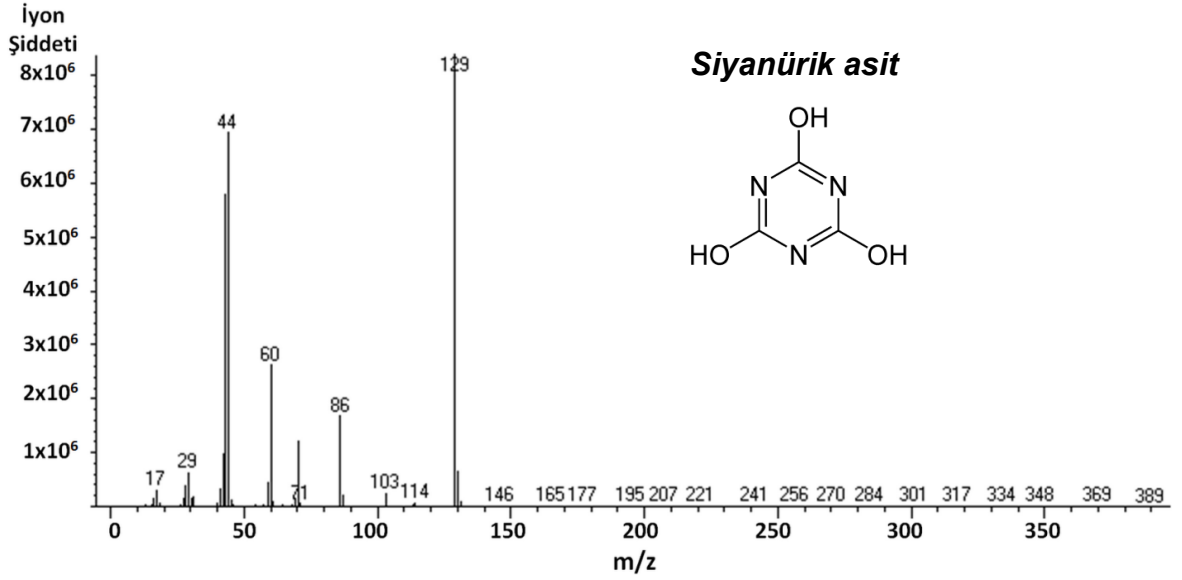


Şekil 4.25. Kerosen içerisinde gerçekleştirilen sıvı faz siyanürik asit sentezi sonucunda elde edilen ürünün Katı Prop-MS de alınmış toplam iyon kromatogramı.

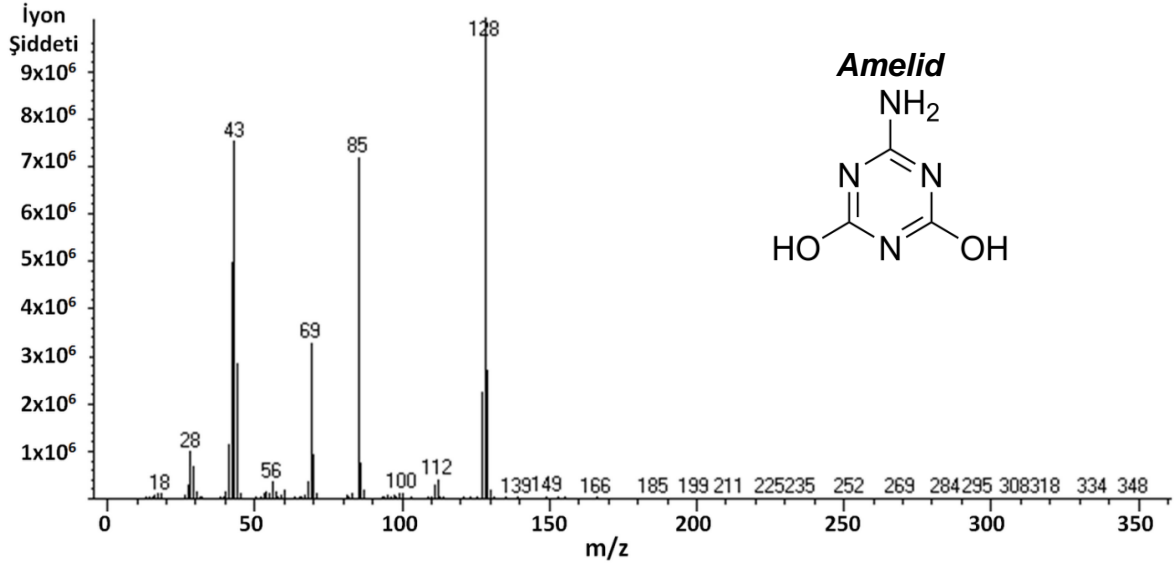




Şekil 4.26. Kerosen içerisinde gerçekleştirilen sıvı faz siyanürik asit sentezi sonucunda elde edilen ürüne ait toplam iyon kromatogramındaki 1 numaralı pike ait kütle spektrumu.

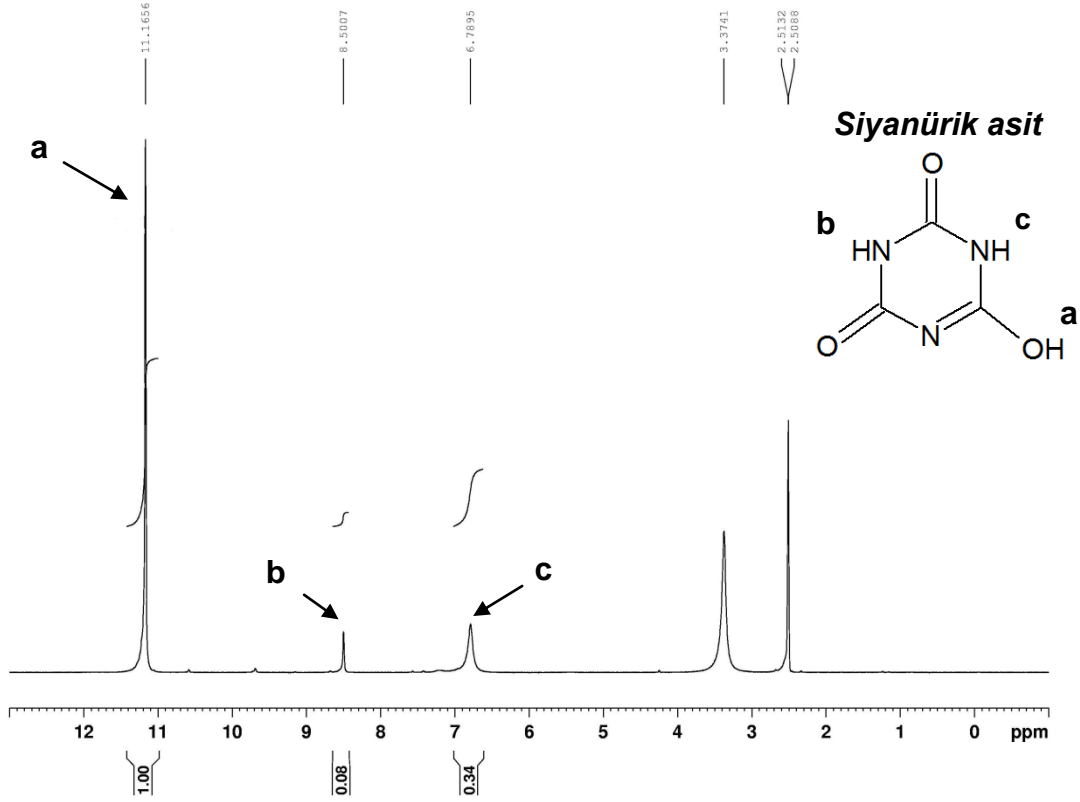


Şekil 4.27. Kerosen içerisinde gerçekleştirilen sıvı faz siyanürik asit sentezi sonucunda elde edilen ürüne ait toplam iyon kromatogramındaki 2 numaralı pike ait kütle spektrumu.



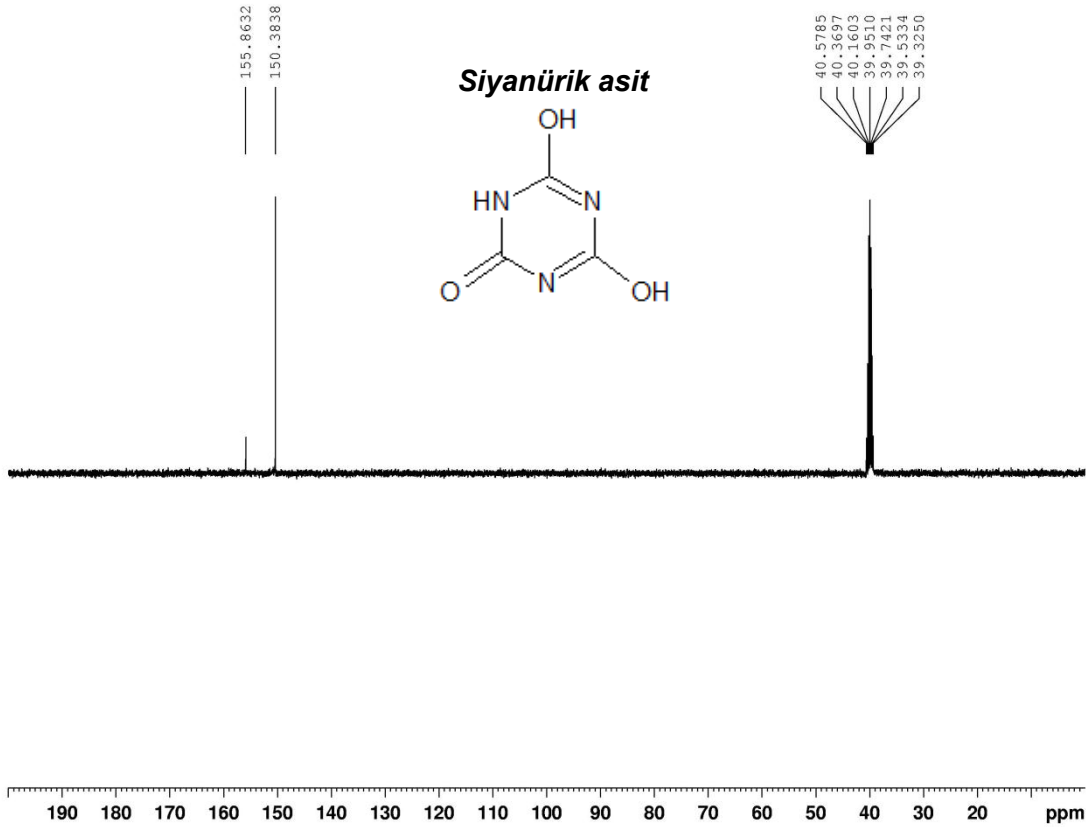
Şekil 4.28. Kerosen içerisinde gerçekleştirilen sıvı faz siyanürik asit sentezi sonucunda elde edilen ürüne ait toplam iyon kromatogramındaki 3 numaralı pike ait kütle spektrumu.

Katı prob kütle spektrometresinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde kerosen içerisinde gerçekleştirilen reaksiyon sonucu siyanürik asidin başarılı bir şekilde sentezlendiği (Şekil 4.24 ve Şekil 4.26) buna ek olarak yine önceki deneylerde olduğu gibi aminotriazin türevlerinden bir miktar amelidin de oluştuğu görülmüştür (Şekil 4.24 ve 4.27). Ayrıca elde edilen ürün içerisinde bir miktar reaksiyona girmemiş olan üre bulunduğu da tespit edilmiştir (Şekil 4.24 ve 4.25).



Şekil 4.29. Kerosen içerisinde gerçekleştirilen sıvı faz siyanürik asit sentezi sonucunda oluşan ham siyanürik asidin 0,5 M HCl ile hidroliz işlemi gerçekleştirildikten sonra elde edilen ürüne ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (Çözücü: dötero dimetil sülfoksit).

Ürün içerisindeki amelidin hidroliz işlemi gerçekleştirildikten sonra elde edilen ürünün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde siyanürik asidin enol formunda olması durumunda sahip olduğu hidroksil grubuna ait protondan gelen pik (Şekil 4.29, pik a) net bir şekilde görülmektedir. Buna ek olarak kimyasal kayma değerleri 6 ile 9 arasında olan, siyanürik asidin keto formunda olması durumundaki azot atomlarına bağlı protonlara ait pikler de (Şekil 4.29, pik b ve c)  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda görülmektedir. 2 ile 4 arasındaki pikler ise çözücüdeki safsızlığa (dimetil sülfoksit) ait piklerdir.



Şekil 4.30. Kerosen içerisinde gerçekleştirilen sıvı faz siyanürük asit sentezi sonucunda oluşan ham siyanürük asidin 0,5 M HCl ile hidroliz işlemi gerçekleştirildikten sonra elde edilen ürüne ait APT  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu (Çözücü: dötero dimetil sülfoksit).

Aynı ürüne ait APT NMR spektrumu incelendiğinde de 155 ppm' de karbonil grubuna ait, 150 ppm'de ise hidroksil grubuna bağlı karbonlara ait pikler görülmektedir. 40 ppm' de gözlenen pik ise çözücüdeki safsızlıklara ait piklerdir.

Elde edilen bu sonuçlara göre kerosenin, hem ekonomik açıdan diğer çözücülere göre daha uygun olması hem de oluşan siyanürük asidin çözücü içerisinde çözünmemesi ve böylece ürünün de daha kolay ayrılabilirdiği için sıvı faz siyanürük asit sentezi için uygun bir çözücü olduğu belirlenmiştir. Bunun üzerine klorlama aşamasında kullanılmak üzere yaklaşık 1 kg siyanürük asit elde edilene kadar reaksiyon 6 litrelik balonda tekrarlanmıştır. İlk olarak 1 kg üre 5 litre kerosen içerisinde geri soğutucu altında yaklaşık 4 saat kaynatılmış ve sistem bir sonraki gün devam ettirmek amacıyla kapatılmıştır. Fakat reaksiyon karışımının bir gün boyunca daha sonra devam ettirmek üzere kapalı bırakılması nedeniyle 4 saatlik

kaynama süresi içerisinde oluşan ürün balon içerisinde soğuduktan sonra dibe çöküp katılmıştır. Reaksiyon karışımı bu şekilde tekrar kaynatılamayacağı için reaksiyon erken bitirmek zorunda kalmıştır. Bu noktada reaksiyon erken kesildiği ve bu nedenle reaksiyona girmemiş olan üre miktarı fazla olduğu için asit ile hidroliz işlemi sırasında ürenin parçalanması sonucu yüksek miktarda CO<sub>2</sub> gazı çıkışı gözlenmiştir. Yaklaşık 2 saat sürdürülen asit ile hidroliz işlemi sonunda 1 kg üreden elde edilmiş olan saf siyanürik asit miktarı 350 g olmuştur (% 49,14 verim). Böylece daha sonraki denemelerde, verimi ve çözücü/reaktif oranını arttırmak amacıyla 600 g üre 5 L kerosen içerisinde 6 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Reaksiyon sonrasında bir önceki denemede olduğu gibi asit ile hidroliz işlemi gerçekleştirildikten sonra elde edilen saf siyanürik asit miktarı 320 g olmuştur (% 74,45 verim).

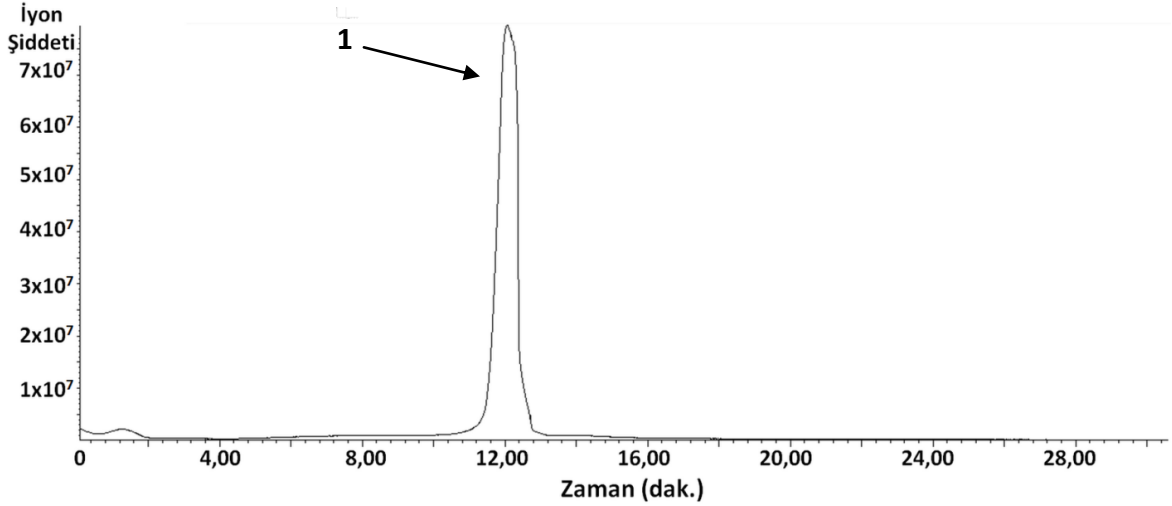
Sonuç olarak NaDCC' nin üretimi için kullanılacak olan siyanürik asidin üretimi için ürenin doğrudan yakılması işleminden, uygulama açısından, daha kolay sentez yöntemi oluşturulmuştur. Ayrıca hammadde olarak sentetik gübre ve çözücü olarak da kerosen kullanılabilmesi oluşturulan prosesi ekonomik açıdan çok daha uygun hale getirmiştir.

#### **4.3. Siyanürik Asidin Klorlanması (NaDCC Sentezi)**

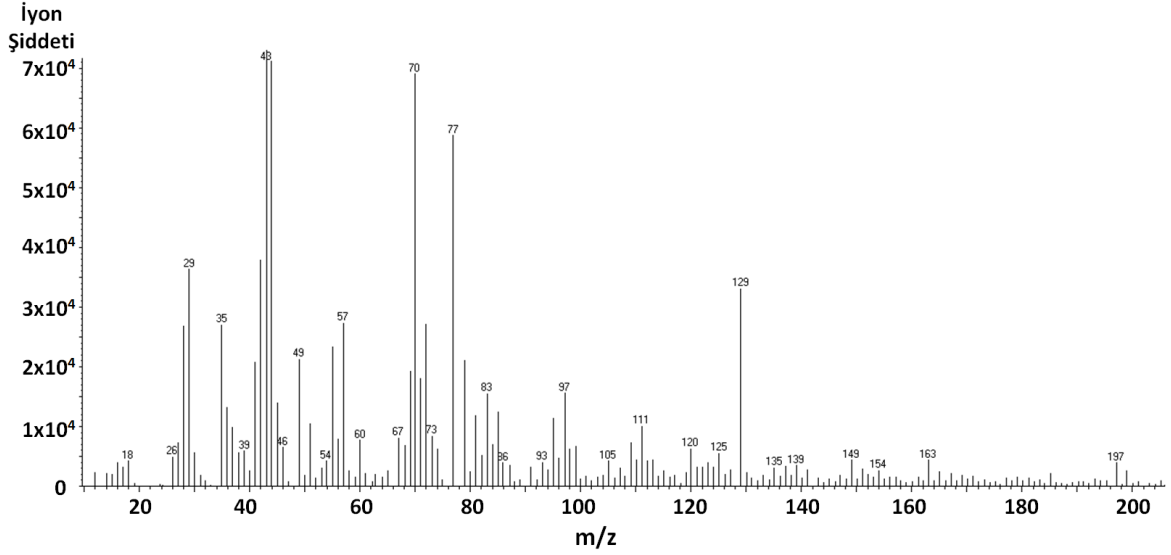
Siyanürik asidin klorlanması sırasında, reaksiyon pH'sinin yaklaşık 4'ün altına inmesi durumunda triazin halkası üzerindeki bütün azotların klorlanması ve böylece trikloroizosiyaniik asit oluşarak verimin azalmasına ve pH' in 8'in üzerindeki değerlere çıkması durumunda ise triazin halkasının parçalanabileceği ve tehlikeli bir gaz olan azot triklorür (NCl<sub>3</sub>) çıkışına neden olabileceği yapılan literatür taramaları sonucunda belirlenmiştir. Bu nedenle kurulan sistemde dikkat edilen en önemli nokta sürekli olarak pH ve sıcaklık kontrolü sağlanması olmuştur. Böylece verimi yüksek tutabilmek amacıyla klor gazı beslemesi, pH reaksiyon süresince 8 ile 6 arasında kalacak şekilde ayarlanmıştır. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün süzülerek soğuk deiyonize su ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen ürün miktarı 482 g olmuştur (% 96,4 verim).

Elde edilen ürünün karakterizasyonu için katı prob kütle spektrumu incelendiğinde toplam iyon kromatogramına göre ürünün yeterince saf olduğu tespit edilmiştir

(Şekil 4.31). Yaklaşık 12. dakikada gelen pike ait kütle spektrumu incelendiğinde  $\text{Cl}_2^+$  iyonun ait pik ve izotop pikleri net bir şekilde gözlenmiştir (Şekil 4.31,  $m/z=70$ , 72 ve 74). NaDCC tuzuna ait moleküler iyon piki net bir şekilde gözlenememiştir fakat protone olmuş dikloroizosiyanürat iyonuna ait pik  $m/z=197$  değerinde görülmektedir. Ayrıca  $m/z=163$ 'te gözlenen pikin tek bir klor kopmasını  $m/z=129$ 'da gözlenen pikin ise çift klor kopmasını gösterdiği belirlenmiştir. Toplam iyon kromatogramında gözlenen 1 no'lu pikin tepe noktasına yaklaştıkça alınan kütle spektrumlarında siyanürat iyonuna ait olduğu düşünülen ve  $m/z=129$  değerinde gözlenen pikin şiddetinin hızlı bir şekilde azaldığı ve  $m/z=42$  değerinde gözlenen CNO iyonuna ait pikin şiddetinde ise artış olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun sıcaklık arttıkça triazin halkasının hızlı bir şekilde parçalanmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.



Şekil 4.31. Sentezlenen NaDCC'a ait Katı Prop-MS de alınmış toplam iyon kromatogramı.



Şekil 4.32. Sentezlenen NaDCC'a ait toplam iyon kromatogramında 1 no'lu pike ait kütle spektrumu.

#### 4.4. Efervesan Tablet Formülasyonları

##### 4.4.1. Uygun asit-baz çiftinin belirlenmesi

Oluşturulan çeşitli efervesan formülasyonlarına göre basılan tabletler su içerisine atılarak incelendikten sonra, öncelikle efervesan işleminin istenilen şekilde hızlı (yaklaşık 2.0–2.5 dakika) gerçekleşmesi için asit–baz çiftinin yüzde oranının tablet yüzdesine göre % 50 olması gerektiği tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra baz olarak sodyum/potasyum bikarbonat kullanılan tabletlerde diğer bazların kullanıldığı tabletlere göre efervesan reaksiyonunun çok daha etkili bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Bu nedenle bir sonraki aşamada oluşturulan formülasyonlarda baz olarak potasyum bikarbonat ya da sodyum bikarbonatın kullanılması uygun görülmüştür.

Basılan tabletlerde kullanılan farklı asitler için efervesan reaksiyonunun hızında ciddi bir değişiklik olduğu belirlenmiştir. Fakat okzalik, tartarik ve sitrik asit kullanılan tabletlerde su içerisindeki efervesan reaksiyonu sonucunda çözünmeyen bir miktar madde kaldığı ve suda bulanıklık oluşturduğu tespit edilmiştir. Ayrıca tartarik ve sitrik asit kullanılan tabletlerin diğer efervesan ajanlarının kullanıldığı tabletlere göre çok daha yumuşak olduğu gözlemlenmiştir. Sonuç olarak denenen dört farklı asit içerisinde adipik asidin hem tablet sertliği

hem de efervesan olayı sonucunda suda çözünmeyen bir madde kalmaması veya bulanıklık oluşturmaması açısından ilerleyen çalışmalarda oluşturulacak formülasyonlar için uygun bir seçim olduğu belirlenmiştir.

#### **4.4.2. NaDCC içerikli efervesan tablet formülasyon çalışmaları**

Uygun asit-baz çifti belirlendikten sonra aktif madde olarak NaDCC içeren örneklerdeki çözünme probleminin neden kaynaklandığından emin olmak amacıyla farklı stokiometrik oranlarda asit-baz içeren formülasyonlar hazırlanarak efervesan özellikleri incelenmiştir. Yapılan denemeler sonucunda daha önce hazırlanan örneklerde kullanılan sitokiometrik oranlarda (asit/baz=1:2) hazırlanmış olan NaDCC içermeyen tabletlerde efervesan işlemi tamamlandıktan sonra su içerisinde çözünmeyen madde kalmadığı tespit edilmiştir. Böylece daha önce hazırlanan (aktif madde içeren) tabletlerde, efervesan sonucunda geriye kalan maddenin NaDCC olduğu kesinleştirilmiştir. Aktif maddenin çözünmesi probleminin, kullanılan NaDCC'nin tanecik boyutu ile tablet içerisindeki diğer kimyasalların tanecik boyutları arasındaki farktan dolayı ortaya çıktığı düşünülerek, kullanılan granüler formdaki NaDCC' nin tanecik boyutu havanda dövülerek bir miktar küçültülmeye çalışılmıştır. Fakat bu noktada öğütme işlemi sırasında ortaya çıktığı düşünülen örneklerin nem çekmesi sorunu ile karşı karşıya kalınmıştır. Bunun üzerine formülasyon içerisinde bir miktar yüksek oranda kristal suyu barındırabilen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kullanılması uygun görülmüştür. Tablet içerisinde kütlece %2 ve %4 olacak şekilde hazırlanan her iki örnek karışımında da nem çekme oranının  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kullanılmadan hazırlanan örneklere göre çok daha az olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca nemi tutması için çok az miktarda  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'ın yeterli olması, tablet içerisindeki NaDCC' nin miktarının % 50 gibi yüksek bir oranda tutulabilmesine olanak sağladığı tespit edilmiştir.

En iyi formülasyonu yakalamak amacıyla farklı örnek karışımları ile hazırlanan tabletler arasında sertlik açısından daha zayıf olanlarda su tablet içerisine çok daha hızlı işlediği için efervesan işleminin çok hızlı gerçekleştiği ve bu nedenle tabletin su içerisinde parçalandığı gözlenmiştir. Tablet su içerisinde hızlı bir şekilde parçalanması durumunda içerdiği aktif maddenin büyük bir kısmının çözünmediği de yapılan çalışmalar sonucunda tespit edilmiştir. Bu nedenle tablet sertliğini arttırmak için bağlayıcı olarak laktoz eklenerek hazırlanan karışımlardan



elde edilen tabletlerin her açıdan istenilen kalitede olduğu gözlenmiştir. Bu noktada tablet içerisinde kütlece % 0,6 olacak şekilde karışıma laktoz eklenmesinin yeterli olduğu tespit edilmiş fakat daha sonra aynı tablet sertliği, karışıma laktoz gibi herhangi bir bağlayıcı eklemeyen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aynı oranda artırılarak ve sadece baskı makinesinin sertlik ayarı ile oynayarak da elde edilmiştir.

Yapılan literatür taramaları sonucunda NaDCC'ın sahip olduğu klor miktarının su içerisinde yaklaşık % 60'ını serbest aktif klor olarak ortama saldığı bilinmektedir. Böylece 2,5 g NaDCC içeren tabletlerin sulu çözeltilerinin ortalama 1,5 g aktif klor içermesi beklenmektedir. Yapılan analizler sonucunda tabletlerin klor içeriklerinin de istenilen miktarda olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.1).

	<b>Hazırlanan NaDCC tabletleri</b>	<b>Ticari olarak kullanılan NaDCC tabletleri</b>
<b>Çözünme süresi</b>	4:56	4:59
<b>Aktif klor (g/L)</b>	1,46	1,53

Çizelge 4.1. Hazırlanan NaDCC içerikli efervesan tabletler ile ticari olarak kullanılan NaDCC tabletlerin aktif klor içerikleri.

<b>Kullanılan madde</b>	<b>Kütlece %</b>
Sodyum dikloroizosiyanürat (NaDCC)	% 50
Sodyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	% 4,6
Sodyum bikarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ )	% 24,2
Adipik Asit ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ )	% 21,2

Çizelge 4.2. Aktif madde olarak NaDCC içeren 5 g'lık efervesan tablet formülasyonu (aktif klor içeriği tablet başına ~1,4 g).

Son olarak oluşturulan bu formülasyon (Çizelge 4.2) ile birlikte dezenfektan amaçlı tüm dünyada yaygın olarak kullanılan NaDCC tabletleri oluşturulan efervesan içerik ile birlikte ciddi bir kullanım kolaylığı sağlanmıştır. Buna ek olarak hızlı ve kalıntı bırakmadan çözünen, en az ticari olarak yurt dışında kullanılan NaDCC tabletleri kadar etkili dezenfeksiyon amaçlı kullanılan efervesan özellik gösteren tabletlerin ülkemizde de üretiminin gerçekleştirilebilmesi sağlanmıştır.

#### 4.4.3. DPD içerikli efervesan tablet formülasyon alışmaları

DPD içerikli efervesan tablet formülasyonları oluşturulurken, analiz sırasında tabletin aynı zamanda analiz çözeltisinin pH'sinin istenilen aralığa (6,2-6,5) gelmesini sağlayacak olan tamponu da içermesi için gerekli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bunun için efervesan özellik kazandırmak amacıyla eklenen asit-baz çiftinin (adipik asit – NaHCO<sub>3</sub>) oranının, çözelti pH'sinin belirtilen aralığa gelmesini sağlayacak şekilde belirlenmesi uygun görülmüştür. Böylece tampon oluşturması için tablet içerisine ekstra bir kimyasal eklenmesine gerek kalmamıştır. Yapılan alışmalar sonucunda tablet içerisinde, NaHCO<sub>3</sub>'n adipik aside kütlece oranının 1,72 olarak ayarlanmasının uygun olduğu tespit edilmiştir. 0,3 g'lık hazırlanan DPD içerikli efervesan tabletler kullanılarak yapılan klor ölçümleri sırasında analiz çözeltisinin pH'si tablet tamamen çözüldükten sonra yaklaşık 6,250 olarak ölçülmüştür.

Sonuç olarak yapılan bu ek çalışma sonucunda, günümüzde ezerek ve farklı bir kapta çözülerek kullanılan DPD indikatör tabletlerine alternatif olarak çok daha hızlı çözünen ve doğrudan analiz çözeltisine atılabilen klor ölçümlerinde kullanılmak üzere efervesan içerikli tabletler hazırlanmıştır. Oluşturulan bu tablet formülasyonu için de patent başvurusu yapıldı.

#### 4.4.4. Ca(OCl)<sub>2</sub> içerikli tablet formülasyon alışmaları

Günümüzde aktif madde olarak Ca(OCl)<sub>2</sub> içeren dezenfeksiyon amaçlı kullanılan tabletler piyasada bulunmaktadır, fakat bu tabletler efervesan özellik içermemekle birlikte su içerisinde tamamıyla çözünmesi çok zaman almaktadır. Bu nedenle bu tez kapsamında NaDCC içerikli tabletlere ek olarak aktif madde olarak Ca(OCl)<sub>2</sub> kullanılan efervesan tablet formülasyonlarının oluşturulabilmesi için de çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan bu formülasyonlarda NaDCC içerenlerden farklı olarak adipik asit yerine sitrik asit kullanılması uygun görülmüştür. Sitrik asidin adipik aside göre hem biraz daha hızlı bir efervesan işlemi gerçekleşmesini sağladığı, hem de Ca(OCl)<sub>2</sub>'nin suda çözünmesi sırasında suyun bulanmasına sebep olan Ca(OH)<sub>2</sub>'in oluşmasını engellediği için bu tabletlerin hazırlanan formülasyonlarında asit olarak sitrik asit tercih edilmiştir.

0,3 g ağırlığındaki  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  efervesan tabletlerinde, su içerisindeki istenilen serbest klor derişimi 2,5 – 4,0 ppm aralığında olduğu için NaDCC içeren 5 g efervesan tabletlerden farklı olarak tablet başına çok daha az aktif madde kullanılmıştır. İlk denemelerde tablet başına 4,0 mg  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  kullanılmış fakat kullanılan  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  granüllerinin yapılan spektroskopik analizler sonucu su içerisinde yaklaşık % 50 'sinin aktif klor içerdđiği tespit edilmiştir. Bunun üzerine tablet formülasyonları 0,3 g'lık tablet içerisinde 9 mg aktif madde olacak şekilde hazırlanmıştır.

İlk olarak NaDCC içeren efervesan tablet formülasyonuna benzer şekilde hazırlanarak basılan 9 mg aktif madde içeren 0,3 g'lık tabletlerde aktif klor derişimlerinde hızlı bir düşüş olduğu ve tabletlerin çabuk bozunduğu yapılan kararlılık testleri sonucunda tespit edilmiştir. Bunun üzerine, aktif madde olarak kullanılan  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 'in asidik ortamda daha hızlı bozunduğu düşünülerek efervesan karışımına sodyum bikarbonata ek olarak sodyum karbonat eklenerek tabletlerin daha kararlı olmasını sağlamak amaçlanmıştır. Böylece oluşturulan formülasyonlarda sırasıyla sitrik asit,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{NaHCO}_3$ 'ün mol cinsinden birbirine göre oranı yaklaşık 2:3:6 olacak şekilde ayarlanmıştır.

Tarih	Aktif $\text{Cl}_2$ Derişimi (ppm)
	1 litrede 10 tabletin ortalaması
19.03.2012	6,10
20.03.2012	4,70
23.03.2012	4,50
26.03.2012	3,97
30.03.2012	4,40
02.04.2012	4,20
05.04.2012	4,20
09.04.2012	4,16
17.04.2012	4,25
09.05.2012	2,81
23.05.2012	2,55

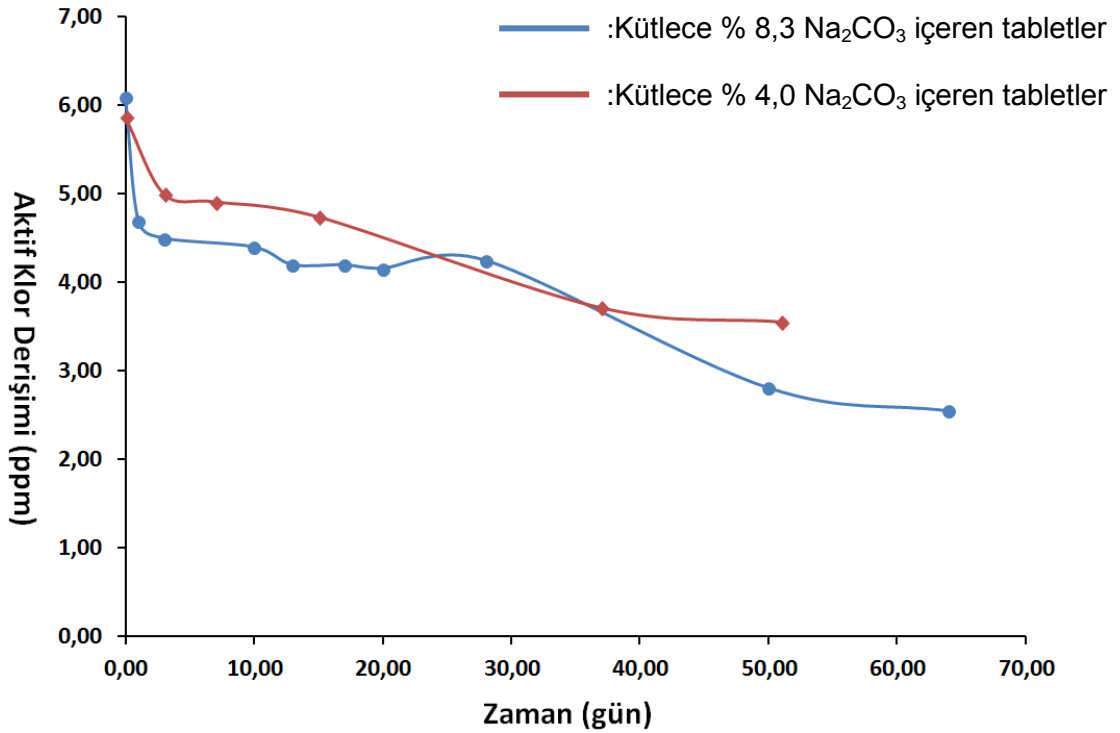
Çizelge 4.3. 9 mg aktif madde ( $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ ) içeren 0,3 g'lık tabletlere ait farklı tarihlerde gerçekleştirilen aktif klor derişimi analiz sonuçları (Sırasıyla 2:3:6 oranında sitrik asit,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{NaHCO}_3$  içerir).

Bir süre uygulanan kararlılık testleri onucunda tablet formülasyonuna  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eklenmesi ile aktif klor derişiminin uzun bir süre sabit kalması sağlanmıştır (Çizelge 4.3). Fakat hazırlanan bu son örnekte basım esnasında tabletlerde kırılmalar meydana geldiği görülmüştür. Bunun üzerine kararlılık testleri devam ederken hem lubrikant özelliğinden yararlanmak hem de tabletin sağlamlığını arttırmak amacıyla çeşitli bağlayıcı maddeler kullanılmıştır. Belirlenen çeşitli lubrikantlar arasından ilk olarak denenen magnezyum stearatın çok etkili bir lubrikant olduğu tespit edilmiş ve tabletler hiç kırılmadan rahat bir şekilde basılmıştır. Fakat tabletin yüzeyini tamamen kaplaması ve hidrofobik özelliğe sahip olmasından dolayı suyun tablet içerisine işlemesine engel olduğu ve bu nedenle de efervesan özelliğinin ciddi bir şekilde azaldığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak oluşturulan farklı formülasyonlara göre hazırlanan örnekler incelendikten sonra, etkili bir lubrikant olduğu ve tabletin basım esnasında kırılmasını engellediği için sodyum benzoat ile, etkili bir bağlayıcı olduğu için, karboksimetil selülozün beraber kullanılması uygun görülmüştür.

9 mg  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  içeren 0,3 g'lık tabletlerde sodyum bikarbonatın yanında sodyum karbonatın da eklenmesi ile tabletlerin daha kararlı kalması sağlanmış fakat efervesan oluşumu açısından bakıldığında tablet içerisindeki baz miktarı aside göre çok daha fazla olduğu için efervesansın hızlı sonlanıp tabletin bir kısmının çözünmeden kaldığı tespit edilmiştir. Bu sorunu çözmek amacıyla tablet kararlılığını bozmadan formülasyon içerisindeki  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ' in miktarının olabildiğince azaltılması için gerekli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bunun için önceki formülasyonda  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kütlece miktarı yaklaşık % 8,3 iken kütlece % 4'e indirilmiştir. Ayrıca yeniden hazırlanan bu formülasyonda önceki çalışmalarda belirlenen karboksimetil selüloz ve sodyum benzoat da bağlayıcı ve lubrikant olarak sırasıyla kütlece % 0,1 ve % 0,2 olacak şekilde eklenmiştir. Basılan tabletlerin, diğer formülasyonlara göre hazırlanan tabletler ile beraber kararlılık testlerine devam edilmiştir.

Tarih	Aktif Cl <sub>2</sub> Derişimi (ppm)
	1 litrede 10 tabletin ortalaması
02.04.2012	5,87
05.04.2012	5,00
09.04.2012	4,91
16.04.2012	4,17
17.04.2012	4,74
09.05.2012	3,71
23.05.2012	3,55

Çizelge 4.4. 9 mg aktif madde (Ca(OCl)<sub>2</sub>) içeren 0,3 g'lık tabletlere ait farklı tarihlerde gerçekleştirilen aktif klor derişimi analiz sonuçları (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> miktarı kütlece % 8,3' ten % 4,0'e indirilmiştir).



Şekil 4.33. Kütlece % 8,3 ve % 4,0 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> içeren 0,3 g'lık efervesan Ca(OCl)<sub>2</sub> tabletlerine ait aktif klor derişimi analiz sonuçları.

9 mg aktif madde içeren 0,3 g'lık efervesan tabletler için oluşturulan formülasyonlarda son olarak Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> miktarı biraz daha azaltılarak kütlece % 2'ye indirilmiştir. Fakat bu şekilde basılan tabletlerin çok hızlı bozunduğu, içerdikleri

aktif klor miktarlarını ölçmeye gerek kalmadan oluşan sararmadan ve zamanla artan yoğun klor kokusundan anlaşılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda uygun sodyum karbonat miktarının tabletlerin kararlılığı açısından kütlece % 4 olduğu belirlenmiştir. Son olarak 23.05.2012 tarihinde yapılan aktif klor analizlerinde her iki tablet türünde de (kütlece % 8,3 ve % 4 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> içeren tabletler) aktif klor derişimlerinde azalma olduğu görülmüştür (Çizelge 4.3 ve 4.4). Her iki formülasyona göre hazırlanan tabletlerde de yaklaşık 5 hafta sonrasında aktif klor miktarlarında azalma olduğu tespit edilmiştir.

Son olarak, Ca(OH)<sub>2</sub>'in kloru tutma özelliğinden yararlanmak ve böylece basılan tabletlerin kararlılığını arttırmak amacıyla yeni bir formülasyon hazırlanmıştır. Oluşturulan bu son formülasyona göre Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> karışım içerisinden tamamen çıkarılmış onun yerine tablet içerisindeki oranı kütlece % 2,5 olacak şekilde Ca(OH)<sub>2</sub> eklenmiştir. Bunun dışında yine önceki formülasyonlarda olduğu gibi tablet içerisindeki oranı kütlece % 2 olacak şekilde Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklemiş ve asit – baz çifti olarak adipik asit ve NaHCO<sub>3</sub> kullanılmıştır.

Tarih	Aktif Cl <sub>2</sub> Derişimi (ppm)
	1 litrede 10 tabletin ortalaması
01.10.2012	6,80
08.10.2012	6,84
12.10.2012	6,82
19.10.2012	7,19
30.10.2012	7,15
06.11.2012	7,16
04.12.2012	7,11
02.01.2013	7,11

Çizelge 4.5. 9 mg aktif madde (Ca(OCl)<sub>2</sub>) içeren 0,3 g'lık tabletlere ait farklı tarihlerde gerçekleştirilen aktif klor derişimi analiz sonuçları (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> formülasyondan çıkarılmış, miktarı kütlece % 2,5 olacak şekilde Ca(OH)<sub>2</sub> eklenmiştir).

Yapılan son analizler incelendiğinde, Ca(OH)<sub>2</sub> eklenerek hazırlanan tabletlerin çok daha uzun süre kararlılığını koruduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.5). Böylece

yapılan bu son çalışmalar sonucunda, aktif madde olarak  $\text{Ca}(\text{OCI})_2$  içeren tabletlere efervesan özellik katılarak hızlı ozlen dezenfeksiyon amaçlı kullanılan tablet formülasyonları geliştirilmiştir. Bunun zerine son olarak hazırlanan formülasyona göre  $\text{Ca}(\text{OCI})_2$  içerikli 0,3 g efervesan özellik gösteren dezenfektan tabletinin patentini alabilmek için gerekli başvuruda bulunulmuştur.

## 5. SONUÇLAR

- N,N-dietil-p-fenilendiamin (DPD) reaktifi kullanılarak UV - Görünür bölge spektroskopisi ile gerçekleştirilen klor analiz yöntemi oluşturulmuştur. Analizlerin 510 nm dalga boyunda absorpsiyondaki değişim değerlendirilerek gerçekleştirilmesinin uygun olduğu tespit edilmiştir.
- Uygulanan prosedürde kullanılan DPD çözeltisinin bozunmasını engellemek amacıyla çözeltiliye bir miktar derişik  $H_2SO_4$  eklenerek DPD reaktifi DPD sülfat çözeltisi şeklinde hazırlanmıştır. Bunun için hazırlanan stok çözeltilide; DPD derişimi  $4.2 \times 10^{-3}$  M,  $H_2SO_4$  derişimi ise 0.05 M olacak şekilde ayarlanmıştır.
- Hazırlanan örneklerde, DPD çözeltisi eklenmesi sonucunda oluşan rengin kalıcı olmadığı gözlenmiştir. Bunun üzerine yüksek pH değerlerinde reaksiyon sonucu renksiz imin formunun oluşumunu azaltmak ve oluşan rengin daha kalıcı olabilmesini sağlamak için hazırlanan örneklerde pH'si 6,2'ye ayarlanmış olan 0,1 M fosfat tamponu eklenmiştir. Örnek karışımı içerisinde tampon kullanılması sonucunda oluşan rengin uzun bir süre kalıcı olduğu tespit edilmiştir.
- Her analiz için hazırlanan örnek karışımlarındaki aktif klor içeren örnek çözeltisi ( $Ca(OCl)_2$ 'ya da NaDCC çözeltisi), DPD ve tampon çözelti oranı sırasıyla hacimce 20:1:1 olacak şekilde ayarlanmıştır.
- Örnek çözeltisi içerisindeki serbest klorun hızlı bir şekilde bozunmasından dolayı oluşabilecek hataya engel olabilmek amacıyla analizler örnek karışımı hazırlandıktan sonra hızlı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Özellikle de  $Ca(OCl)_2$  içeren örneklerin analizlerinde,  $Ca(OCl)_2$ 'in NaDCC'a kıyasla sahip olduğu tüm aktif klor çözelti içerisinde serbest klor formunda dağıldığı için, ölçümlerin olabildiğince hızlı gerçekleştirilmesine dikkat edilmiştir.
- DPD reaktifi kullanılarak gerçekleştirilen analiz yöntemi standartlaştırıldıktan sonra aktif klor ölçümleri için bir kalibrasyon oluşturulmuştur. Bu noktada 5 ppm' in üzerinde kalibrasyon eğrisinde sapma olduğu gözlemlenmiştir. Bunun üzerine kalibrasyon için 5 ppm ile 0,5 ppm aralığında  $Ca(OCl)_2$  çözeltileri hazırlanmıştır. Sonuç olarak elde edilen eğrinin, basılan aktif klor



içerikli tabletlerin serbest klor analizlerinde kalibrasyon eğrisi olarak kullanılması için uygun olduğu belirlenmiştir.

- Siyanürik asidin üretimi için üre yüksek sıcaklıkta vakum altında çalışabilen fırın içerisinde 260°C sıcaklıkta 4 saat yakılmıştır. Elde edilen ürünün karakterizasyonu katı prob kütle spektrometresi ile gerçekleştirildikten sonra reaksiyon sonucunda beklenildiği gibi siyanürik asit ve çeşitli aminotriazin türevlerinin karışımından oluşan ham siyanürik asidin olduğu gözlenmiştir.
- Farklı derişimlerde analizleri yapılan örneklerin kromatogramları incelendiğinde; yüksek derişimlerde elde edilen pikler arasında ayrılmanın düzgün olduğu gözlemlenmiş fakat bunların arasında siyanürik asit piki kesin olarak tanımlanamamıştır. Özellikle düşük derişimlere inildiği zaman ise, yapılan standart analizlerine göre siyanürik asit pikinin gözlemlenmesi gereken bölgede pikte çatallanma olduğu belirlenmiştir. Bunun da reaksiyon sonucu yüksek miktarda oluşan amelidten kaynaklandığı düşünülmekte ve ürenin yakılması ile elde edilen ürün içerisinde siyanürik asidin, karakterizasyonu ve miktar tayini için uygulanan HPLC yönteminin yetersiz olduğunu göstermektedir.
- HPLC analizleri sonucunda, elde edilen literatür bilgilerine de dayanarak, üreden siyanürik asit sentezi sonucunda oluşan aminotriazin türevlerinin yoğunlukta olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle sentez sonucunda elde edilen ürün içerisinde siyanürik asidin karakterizasyonu için farklı analiz yöntemlerine başvurulması gerektiği belirlenmiştir. Bu amaçla katı prob kütle spektrometresinden yararlanılmıştır.
- Spektrumlar incelendiğinde siyanürik asit ve üreye ait moleküler iyon pikleri net bir şekilde gözlenmiştir. Ham siyanürik asidin analizinden elde edilen toplam iyon kromatogramında ise siyanürik asit ile birlikte amelidin de reaksiyon sonucu yüksek oranda olduğu görülmüştür. Aynı toplam iyon kromatogramında üreye ait pikin gözlenmemesi de ürenin neredeyse tamamının yanarak reaksiyona girmiş olduğunu göstermektedir.
- Sentezlenen ham siyanürik asit örneğinin toplam iyon kromatogramına göre, ürenin yakma işlemi sonucunda oluşabilecek olan diğer aminotriazin

türevlerinin (melamin ve ammelin), sentez sonucu örnek içerisinde oluşmadığı belirlenmiştir.

- Sentezlenen ham siyanürik asit örnekleri içerisindeki aminotriazin türevlerinin siyanürik aside çevrilmesi için uygun bir metot oluşturulmuştur. Saflaştırma işlemi için yaklaşık 1 g ham siyanürik asit örneği 20 mL 0,5 M HCl içerisinde geri soğutucu altında 1 saat kaynatılmıştır. Örnek süzülüp kurutulduktan sonra katı prob kütle spektrometresinde analizleri yapılmıştır.
- Örnek içerisinde bulunan amelidin, literatür araştırmalarına dayanarak tahmin edildiği gibi başarılı bir şekilde siyanürik asite dönüştürüldüğü, saflaştırılmış örneğin toplam iyon kromatogramı ve kütle spektrumu incelenerek tespit edilmiştir.
- Proses maliyetini azaltmak amacıyla sentetik gübre içerisindeki ürenin yakılması sağlanarak reaksiyonun gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Gübrenin direk olarak yakılması sonucunda ürünün karakterizasyonu yine katı prob kütle spektrometresinde gerçekleştirilmiştir.
- Gübre içerisindeki ürenin yakılması sonucunda elde edilen ürüne ait kütle spektrumları incelendiğinde saf üreden siyanürik asit sentezi sonucunda elde edilen sonuçlar ile benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir.
- Ürenin yakılması ile elde edilen ürün için uygulanan asit ile çevrilme işlemi gübrenin yakılması ile elde edilen ürün için de uygulanmıştır. Spektrumlar incelendiğinde gübredeki ürenin yakılması ile elde edilen ham siyanürik asit içerisindeki aminotriazin türevlerinin başarılı bir şekilde siyanürik aside çevrildiği gözlenmiştir.
- Siyanürik asidin, saf ürenin ve gübre içerisindeki ürenin doğrudan yakılarak sentezlenmesine ek olarak, sıvı fazda sentezi ile ilgili çalışmalar da gerçekleştirilmiştir.
- Yüksek kaynama sıcaklığına sahip olan çözücüler içerisinde siyanürik asit üretilmesi sonucu oluşan ürünün, o çözücüdeki çözünürlüğünün az olması

ve hızlı bir şekilde saf olarak kristallendirilmesi mümkün olup herhangi bir maliyet artışına neden olmadığı tespit edilmiştir.

- Dietilen glikol monoetil eter içerisinde gerçekleştirilen reaksiyon sonucu istenilen ürünün başarılı bir şekilde sentezlendiği tespit edilmiştir. Fakat dietilen glikol monoetil eter dışında kullanılan bir diğer çözücü kerosenin bu reaksiyon için daha kullanışlı olduğu yapılan deneyler sonucu belirlenmiştir.
- Katı prob kütle spektrometresinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde kerosen içerisinde gerçekleştirilen reaksiyon sonucu siyanürik asidin başarılı bir şekilde sentezlendiği buna ek olarak yine önceki deneylerde olduğu gibi aminotriazin türevlerinden bir miktar amelidin de oluştuğu görülmüştür. Ayrıca elde edilen ürün içerisinde bir miktar reaksiyona girmemiş olan üre bulunduğu da tespit edilmiştir.
- Sonuç olarak NaDCC'nin üretimi için kullanılacak olan siyanürik asidin üretimi için ürenin direk yakılması işleminden uygulama açısından daha kolay sentez yöntemi oluşturulmuştur. Ayrıca hammadde olarak sentetik gübre ve çözücü olarak da kerosen kullanılabilmesi oluşturulan prosesi maddi açıdan çok daha uygun hale getirmiştir.
- Siyanürik asit, su içerisinde karıştırıldıktan sonra karışım içerisine klor gazı beslemesi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresince ortam pH'si 6-8 arasında sabit kalacak şekilde sodyum hidroksit eklenmiştir. Reaksiyon süresince sıcaklığın 15°C'nin üzerine çıkmamasına dikkat edilmiştir.
- Yaklaşık 1-1,5 saat boyunca NaOH beslemesi gerçekleştirildikten sonra 20 dk daha klor gazı verilerek reaksiyon sonlandırılmıştır. Reaksiyon sırasında ürünün (NaDCC) oluştuğu reaksiyon karışımı içerisinde çöktüğü gözlemlenmiştir. Elde edilen ürün (NaDCC) miktarı 482 g olmuştur (% 96,4 verim).
- Aktif madde olarak  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  içeren efervesan tablet formülasyonlarının oluşturulması için yapılan ilk çalışmalar sonucunda basılan tabletlerin iki aydan az raf ömrüne sahip olduğu yapılan çalışmalar sonucunda tespit edilmiştir.

- $\text{Ca(OH)}_2$ 'in kloru tutma özelliğinden yararlanmak ve böylece basılan tabletlerin kararlılığını arttırmak amacıyla yeni bir formülasyon hazırlanmıştır. Yapılan son analizler incelendiğinde,  $\text{Ca(OH)}_2$  eklenerek hazırlanan tabletlerin çok daha uzun süre kararlılığını koruduğu tespit edilmiştir. Böylece yapılan bu son çalışmalar sonucunda, aktif madde olarak  $\text{Ca(OCl)}_2$  içeren tabletlere efervesan özellik katılarak hızlı çözülen dezenfeksiyon amaçlı kullanılan tablet formülasyonları geliştirilmiştir.
- Son olarak hazırlanan formülasyona göre  $\text{Ca(OCl)}_2$  içerikli 0,3 g efervesan özellik gösteren dezenfektan tabletinin patentini alabilmek için gerekli başvuru yapılmıştır.
- Günümüzde ezerek ve farklı bir kapta çözülerek kullanılan DPD indikatör tabletlerine alternatif olarak çok daha hızlı çözünen ve doğrudan analiz çözeltisine atılabilen, klor ölçümlerinde kullanılmak üzere efervesan içerikli tabletler hazırlanmıştır. Oluşturulan bu tablet formülasyonu için de patent başvurusu yapılmıştır.
- Aktif madde olarak NaDCC içeren efervesan tabletler için oluşturulan formülasyon ile birlikte, hızlı ve kalıntı bırakmadan çözünen, en az ticari olarak en az yurt dışında kullanılan NaDCC tabletleri kadar uygun ve dezenfeksiyon açısından etkili olan tabletlerin ülkemizde de üretiminin gerçekleştirilmesi sağlanmıştır.

## KAYNAKLAR

- Adam, L.C., Gordon, G., 1999, Hypochlorite ion decomposition: effects of temperature, ionic strength and chloride ion, *Inorg. Chem.* 38, 1299-1304
- Aleta, E.M., Roberts, P.V., 1998, Henry constant of molecular chlorine in aqueous solution, *J. Chem. Eng. Data.* 31, 51-53
- Bagnall, E.A., Guiliano, B.A., Pfeffer, H.A., 1981, Continuous process for the manufacture of cyanuric acid, United States Patent. 4,294,962
- Bartoszek, J.A., Hirdler, L.C., 1980, Process for the production of concentrated cyanuric acid slurries, United States Patent. 4,237,285
- Berkowitz, S., 1971, Preparation of cyanuric acid, United States Patent. 3,563,987
- Berkowitz, S., 1976, Crude cyanuric acid purification, United States Patent. 3,969,352
- Berkowitz, S., 1980, Cyanuric acid chlorination with alkali metal hypochloride, United States Patent. 4,208,519
- Berkowitz, S., D'Angelo, J., 1977, Process for purifying crude cyanuric acid, United States Patent. 4,031,091
- Biswas, K., Craik, S., Smith, D.W., Belosevic, M., 2003, Synergistic inactivation of *Cryptosporidium parvum* using ozone followed by free chlorine in natural water, *Water Research.* 37, 4737-4747
- Brady, A.P., Sancier, K.M., Sirine, G., 1963, Equilibria in solutions of cyanuric acid and its chlorinated derivatives, *Journal of the American Chemical Society.* 85(20), 3101-3104
- Carlsson, K., Moberg, L., Karlberg, B., 1999, The miniaturisation of the standard method based on the N,N'-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) reagent for the determination of free or combined chlorine, *Wat. Res.* 33(2), 375-380
- Cho, M., Yoon, J., 2006, Enhanced bactericidal effect of O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> followed by Cl<sub>2</sub>, *Ozone: Science and Engineering.* 28, 335-340
- Christian, J.D., 1960, Process for preparing trichloroisocyanuric acid, United States Patent. 2,956,056
- Clasen, T., Edmondson, P., 2006, Sodium dichloroisocyanurate (NaDCC) tablets as an alternative to sodium hypochloride for the routine treatment of drinking water at the household level, *International Journal of Hygiene and Environmental Health.* 209, 173-181
- Corona-Vasquez, B., Samuelson, A., Rennecker, J.L., Marinas, B.J., 2002, Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts with ozone and free chlorine, *Water Research.* 36, 4053-4063

- den Otter, M.J.A.M., Hawinkels, L.P.G., Schouteten, A.P.H., 1979, Process for preparing cyanuric acid, United States Patent. 4,174,444
- DeSenna, R.A., Dawson, H., 2000, Disinfectant effervescent tablet formulation, United States Patent. 6,099,861
- Finnegan, M., Linley, E., Denyer, S.P., McDonnell, G., Simons, C., Maillard, J., 2010, Mode of action of hydrogen peroxide and other oxidizing agents: differences between liquid and gas forms, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*. 65, 2108–2115
- Formaini, R.L., 1963, Production of cyanuric acid, United States Patent. 3,093,641
- Fuchs, H., Billet, R., Goelz, H., Suter, H., Von Erden, K., 1976, Continuous production of cyanuric acid, United States Patent. 3,954,751
- Goelz, H., Suter, H., 1973, Continuous manufacture of dichloroisocyanuric acid, United States Patent. 3,755,320
- Hallinan, F.J., Thomp, W.R., 1939, A critical study of the thiosulfate titration of chlorine, *Journal of the American Chemical Society*. 61(2), 265-270
- Hammond, W.H., Shaffer, J.H., Woljowicz, J.A., Ward, L.R., Borcz, J.M., 1993, Process for producing chloroisocyanurate compounds with concentrated salt-free hypochlorous acid, United States Patent. 5,223,617
- Harp, D.L., 2002, Current technology of chlorine analysis for water and wastewater, Technical Information Series, Booklet No. 17, Hach Company.
- Hoffmann, S., 1984, Silver sulfadiazine: an antibacterial agent for topical use in Burns, *Scand. J. Plast. Reconstr. Surg.* 18, 119-126
- Hunt, P., Trelford, A.M., 1981, Tableting process, United States Patent. 4,265,847
- Hwang, M.G., 2006, Effect of intracellular resuscitation of *Legionella pneumophila* in *Acanthamoeba polyphage* cells on the antimicrobial properties of silver and copper, *Environ. Sci. Technol.* 40, 7434-7439
- Knox, W.E., Stumpf, P.K., Green, D.E., Auerbach, V.H., 1948, The inhibition of sulfhydryl enzymes as the basis of the bactericidal action of chlorine, *Journal of Bacteriology*. 55(4), 451-458
- Kralovic, R.C., Levin, D.Z., Lindemann, L.D.H., 1994, Cold sterilant with extended active life, United States Patent. 5,350,563
- Kuznesof, P.M., 2004, Sodium dichloroisocyanurate (NaDCC-anhydrous and dihydrate), Chemical and Technical Assessment (CTA). 61st JECFA

- Kuzuhara, N., Takada, M., Numa, M., 1999, Method for determining total chlorine amount and a kit for determining total chlorine amount, United States Patent. 5,972,713
- Külekçi, G., 2005, Klor verici dezenfektanların kullanım ilkeleri hangi şartlarda, hangi amaçlarda kullanılır? Türevleri nelerdir?, 4. Ulusal Sterilizasyon Dezenfeksiyon Kongresi. 207-219
- Lee, R.E., Effervescent tablets: Key facts about a unique, effective dosage form, Tablets & Capsules CSC Publishing.
- Lee, W.W., Sancier, K.M., 1964, Bleaching, sterilizing and disinfecting tablet and method of preparation, United States Patent. 3,120,378
- Levesque, K.J., Alexander, R.P., 1992, Effervescent tablets having increased disintegration rates, United States Patent. 5,114,647
- Levesque, K.J., Alexander, R.P., 1992, Effervescent tablets having increased disintegration rates, United States Patent, 5,114,647
- Li, H., Finch, G.R., Smith, D.W., Belosevic, M., 2001, Sequential inactivation of *Cryptosporidium parvum* using ozone and chlorine, *Water Research* 35(18), 4339–4348
- Lifshitz, A., Perlmutter-Hayman, B., 1960, The kinetics of the hydrolysis of chlorine. I. reinvestigation of the hydrolysis in pure water, *The Journal of Physical Chemistry*, 64(11), 1663-1665
- Lishka, R.J., McFarren, E.F., 1971, Water Chlorine (Residual) No. 2, Analytical Reference Service Report No. 40, United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio.
- Mackay, J.S., 1950, Production of cyanuric acid, United States Patent. 2,527,316
- Marks, H.C., Strandkov, F.B., 1950, Halogens and their mode of action, *Annals New York Academy of Sciences*. 53(1), 163-171
- Marks, H.C., Wyss, O., Strandkov, F.B., 1945, Studies on the mode of action of compounds containing available chlorine, *Journal of Bacteriology*. 45, 299 – 305.
- McDonnell, G. Russell, A.D., 1999, Antiseptics and disinfectants: activity, action and resistance, *Clinical Microbiology Reviews*, Jan. 147–179
- Melchert, W.R., Oliveira, D.R., Rocha, F.R.P., 2010, An environmentally friendly flow system for high-sensitivity spectrophotometric determination of free chlorine in natural waters, *Microchemical Journal*. 96, 77-81
- Mesiah, R.N., 1973, Purification of crude cyanuric acid, United States Patent. 3,761,474

- Moberg, L., Karlberg, B., 2000, An improved N,N'-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) method for the determination of free chlorine based on multiple wavelength detection, *Analytica Chimica Acta*. 407, 127-133
- Mohan, M., Gupta, S.K., Kalra, V.K., Vajpayee, R.B., Sachdev, M.S., 1988, Topical silver sulphadiazine- a new drug for ocular keratomycosis, *British Journal of Ophthalmology*. 72, 192-195
- Morris, J.C., 1946, The mechanism of the hydrolysis of chlorine, *Journal of the American Chemical Society*. 68, 1692-1694
- Nelson, G.D., 1978, Production of cyanuric acid from urea, United States Patent. 4,093,808
- Ohata, Y., Aihara, M., 1976, Method for producing cyanuric acid, United States Patent. 3,953,443
- Rennecker, J.L., Driedger, A.M., Rubin, S.A., Marinas, B.J., 2000, Synergy in sequential inactivation of *Cryptosporidium parvum* with ozone/free chlorine and ozone/monochloramine, *Water Research*. 34(17), 4121-4130
- Robinson, W.L., 1960, Method of producing chloroisocyanuric acids, United States Patent. 2,964,525
- Rutala, W.A., Weber, D.J. and the Healthcare Infection Control Practices Advisory Committee (HICPAC), 2008, Guideline for Disinfection and Sterilization in Healthcare Facilities.
- Samastı, M., 2008, Hastanelerde dezenfeksiyon kullanım esasları, yapılan hatalar, İ.Ü. Cerrahpaşa Tıp Fak. Sürekli Tıp Eğitimi Etkinlikleri Sempozyum Dizisi. No:60, 143-168
- Schaber, P.M., Colson, J., Higgins, S., Thielen, D., Anspach, B., Brauer, J., 2004, Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel, *Thermochimica Acta*. 424, 131-142
- Serrat, F.B., 1998, Kit for determination of residual chlorine in water with 3,3', 5,5' – tetramethylbenzidine, United States Patent. 5,783,149
- She, D., Yu, H., Huang, Q., Li, F., Li, C., 2010, Liquid-phase synthesis of cyanuric acid from urea, *Molecules*. 15, 1898-1902
- Stephan, K.F., 1990, Cyanuric acid production by controlled pyrolysis of biuret, United States Patent. 4,894,452
- Symes, W.F., 1962, Processes for preparing sodium and potassium dichloroisocyanurate, United States Patent. 3,035,056
- Tribit, S.W., 1961, Halogenation of cyanuric acid, United States Patent. 2,970,998
- Westfall, R.H., 1960, Production of cyanuric acid from urea, United States Patent. 2,943,088



- White, C.D., Levy, A.A., 1985, Bactericidal tableting composition and tablets formed therefrom, United States Patent. 4,536,389
- Wiese, P.M., 2011, Detection of free chlorine in water, United States Patent. US 8,065,906 B2
- Wojtowicz, J.A., 1977, Production of alkali metal salts of dichloroisocyanuric acid, United States Patent. 4,024,1401
- Wojtowicz, J.A., 1987, Process for producing cyanuric acid from urea hydrohalides, United States Patent. 4,656,271
- Wojtowicz, J.A., 2001, Cyanuric acid technology, Journal of the Swimming Pool and Spa Industry. 4(2), 9-16
- Wojtowicz, J.A., 2001, Reevaluation of chloroisocyanurate hydrolysis constants, Journal of Swimming Pool and Spa Industry. 2(2), 14-22
- Wojtowicz, J.A., 2001, Relative bactericidal effectiveness of hypochlorous acid and chloroisocyanurates. Journal of the Swimming Pool and Spa Industry, 2(1):34-41
- Wojtowicz, J.A., 2001, Relative bactericidal effectiveness of hypochlorous acid and chloroisocyanurates, Journal of the Swimming Pool and Spa Industry. 2(1), 34-41
- Wojtowicz, J.A., 2004, Cyanuric acids and isocyanuric acids, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Vol. 8 John-Wiley & Sons Inc. pp: 199-219.
- Wojtowicz, J.A., 2004, Effect of cyanuric acid on swimming pool maintenance, Journal of the Swimming Pool and Spa Industry. 5(1), 15-19
- World Health Organization (WHO), 2007, Sodium dichloroisocyanurate in drinking water, WHO Guidelines for Drinking-Water Quality.
- Wu, W.H., 1998, Broad range total available chlorine test strip, United States Patent. 5,811,254

### **Kitaplar**

- Harms, L.L., O'Brian, W.J., 2010, Chlorine: history, manufacture, properties, hazards and uses, White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants 5<sup>th</sup> Edition John-Wiley & Sons Inc. Chapter 1, pp: 1-65
- Randtke, S.J., 2010, Chemistry of aqueous chlorine, White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants 5<sup>th</sup> Edition John-Wiley & Sons Inc. Chapter 2, pp: 68-173
- Randtke, S.J., 2010, Determination of chlorine residuals in water and wastewater, White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants 5<sup>th</sup> Edition John-Wiley & Sons Inc. Chapter 3, pp: 174-229

Wojtowicz, J.A., 2004, Cyanuric acids and isocyanuric acids, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Vol. 8 John-Wiley & Sons Inc. pp: 199-219.

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Selim GERİŞLİOĞLU

**Doğum Yeri** : İZMİR

**Doğum Yılı** : 1989

**Medeni Hali** : Bekar

### **Eğitim ve Akademik Durumu:**

**Lise** : 2003 - 2006 Karşıyaka Anadolu Lisesi, İZMİR

**Lisans** : 2006 - 2010 Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, ANKARA

**Yüksek Lisans** : 2010 - 2013 Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü,  
Fizikokimya Anabilim Dalı, ANKARA

**Yabancı Dil** : İngilizce

**İş Tecrübesi** :