16. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi

9-12 Eylül 2025

Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

BİLDİRİ ÖZETLERİ KİTABI

EDİTÖRLER

Prof. Dr. Turgay PEKDEMİR

Dr. Öğretim Üyesi Özlem ATEŞ DURU

Arş. Gör. Ayşe DİŞKAYA

Kasım 2025

Bu kitabın tüm yayın hakları Pen Akademic Yayıncılık Yazılım Ltd. Şti. aittir.
Kitapta yer alan tüm çalışmaların etik ve yasal sorumlulukları yazarlarına aittir.

Yayın Tarihi:11.03.2026
ISBN: 978-625-93630-2-8

ÖNSÖZ

İki yılda bir düzenlenen Ulusal Kimya Mühendisliği Kongre Serisi (UKMK-S) Türkiye'nin en köklü ve kapsamlı bilimsel etkinliklerinde önemli bir yere sahiptir. Türkiye'nin en genç Kimya Mühendisliği Bölümü olarak böyle önemli bir kongrenin 16. sını (UKMK-16) evrensel ölçütlerde hizmet ve eğitim veren, insanlık yararına bilgi, sanat ve teknoloji üreten kalite odaklı doğanın kalbindeki Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi (BAİBÜ) Gölköy Yerleşkesi Konferans Merkezinde düzenlemiş olmaktan onur duyuyoruz.

UKMK-16, alanında deneyimli akademik ve endüstriyel uzmanlar ve bilim insanları, sanayi, odalar, yönetim ve stratejik kurum temsilcileri, lisans ve lisansüstü öğrenciler gibi genç araştırmacılar Kimya Mühendisliği ve ilgili disiplinlerdeki önemli güncel konulara değinmelerine, yenilikçi çözümler, sürdürülebilir ve temiz teknolojiler ve sektördeki son gelişmeleri paylaşıp değerlendirmelerine, işbirlikleri ve dayanışmaların gerçekleştirilmelerine yönelik etkin bir platform sunmuştur. Aynı zamanda Medeniyetin İtici Gücü: Kimya Mühendisliği: Sürdürülebilir Yaşama Doğru Değer Yaratıcı Çözümler ile Akıllı Dönüşüm mesajı ile betimlenen, UKMK-16, toplumsal refahı artıran, sanayinin ve teknolojinin gelişmesine öncülük eden, hayatın her alanında yenilikçi çözümler sunan Kimya Mühendisliği alanında akademik ve endüstriyel açıdan hızla değişen dinamikler ve dijitalleşme ekseninde bilgi ve deneyim paylaşımının ve yeni gelişmeleri yakından takip etmenin öneminin her geçen gün artması kapsamında, Kimya Mühendisliği camiasını bir araya getirerek teknolojik gelişmeye yönelik katma değer ve ortaklıklar üretmeye katkıda bulunmuştur.

Kongre kapsamında bildiriler Kimyasal Süreç, Ürün ve Tesis Tasarımı ve Geliştirme, Taşınım ve Ayırma İşlemleri, Kimyasal Reaksiyon Mühendisliği/Katalizörler ve Katalitik Tepkimeler, Biyoteknoloji, Proses Kontrol, Çevresel ve Sürdürülebilir Süreçler, Enerji, Nanoteknoloji, Malzeme Bilimi ve Teknolojileri/Polimer Bilimi ve Teknolojileri, Modelleme ve Optimizasyon, Eğitim, Dijitizasyon ve Yapay Zekâ olmak üzere 12 konu başlığı altında sunulmuştur. Kongre'de kayıtlı yazar sayısı 672 olup 36 oturumda sözlü ve poster olarak toplamda 150 bildiri sunulmuştur. Ayrıca kongrede dört genel oturum yer almıştır. 9 Eylül 2025 tarihinde gerçekleşen birinci genel oturumda davetli konusmacı olarak katılan Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu (TENMAK), Nadir Toprak Elementleri Araştırma Enstitüsü (NATEN) Başkanı, Dr. Belma SOYDAŞ SÖZER, Kritik Hammaddelerde Küresel Rekabet: Türkiye'nin Nadir Toprak Elementleri Ekosisteminde Ar-Ge ve Üretim Vizyonu'nu katılımcılar ile paylaşmıştır. Aynı gün gerçekleşen ikinci genel oturumda ise TENMAK Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN) Başkanı Dr. Berna YÜKSEL Bor Araştırma ve Uygulamalarında Küresel Senaryolar ve Türkiye'nin Bor Stratejisinde Ortak Akıl başlıklı bir sunum yapmıştır. 10 Eylül 2025 tarihinde gerçekleşen üçüncü genel oturumda, davetli konuşmacı olarak katılan Massachusetts Institute of Technology Makine Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Prof. Ahmed Ghoniem, "Yoğunlaştırılmış Güneş Enerjisi ile Hidrojen Üretimi" konusundaki gelişmeleri aktarmıştır. Aynı gün gerçekleşen dördüncü genel oturumda ise Danimarka Teknik Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Rafiqul Ghani, "Bilgisayarlar ve Yapay Zekâ Çağında Kimya Mühendisliği" konusunda konuşmuştur.

Bu oturumlara ek olarak üç davetli program gerçekleştirilmiştir. İlk çağrılı program, Prof. Canan Özgen onuruna "30. Yılında Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi" başlığı altında düzenlenmiştir. Bu programda (1) Kimya Mühendisliğinin Geçmişi, Bugünü ve Geleceği, (2) Yapay Zeka (AI)'nin Eğitime, Bilimsel Araştırmalara ve Sanayiye Etkisi ve (3) Kimya Mühendisliği Alanında Disiplinlerarası Araştırmaların Gelişimi: Örnekler oturumlarında toplam 14 sunumla ele alınmıştır. İkinci çağrılı program, Sümer Peker ve Şerife Helvacı'nın yazarı olduğu Akışkanlar Mekaniği kitabının dördüncü baskısının kutlandığı "Lisans ve Lisansüstü Akışkanlar Mekaniği Eğitimi" başlıklı

olmuştur. Tüm gün süren diğer davetli program ise “Kimyasal Tepkime Mühendisliği” konusunda gerçekleştirilmiştir. Meslek örgütümüz Kimya Mühendisleri Odası da kongrede, KMO’nun eski başkanlarından İhsan Karababa onuruna bir program düzenlemiştir. Bu programda, KMO’nun çağrılı konuşmacısı Rafiqul Gani “Ürün ve Süreç Tasarımı” başlıklı bir sunum yapmıştır. KMO’nun programı, Kimya Mühendisliği Müfredat Çalışma Grubu adına İbrahim Beylunioğlu'nun yaptığı “Kimya Mühendisliği Eğitiminde Yeni Yaklaşımlar” başlıklı sunumla sona ermiştir.

Saygılarımla,
UKMK-16 Düzenleme Kurulu adına,

Prof. Dr. Turgay PEKDEMİR
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi
Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı ve
UKMK-16 Düzenleme Kurulu Başkanı

16.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-16) Raporu ve Bildirgesi

12 Eylül 2025 – Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

16.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-16), 9-12 Eylül 2025 tarihleri arasında toplam 246 katılımcı ile Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi Kültür ve Kongre Merkezi'nde düzenlenmiştir. Kongre kapsamında gerçekleştirilen 36 oturumda, sözlü ve poster olarak toplam 150 bildiri sunulmuştur.

Toplantıda dört genel oturum yer almıştır. 9 Eylül 2025 tarihinde gerçekleşen birinci genel oturumda davetli konuşmacı olarak katılan Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu (TENMAK), Nadir Toprak Elementleri Araştırma Enstitüsü (NATEN) Başkanı, Dr. Belma SOYDAŞ SÖZER, Kritik Hammaddelerde Küresel Rekabet: Türkiye'nin Nadir Toprak Elementleri Ekosisteminde Ar-Ge ve Üretim Vizyonu'nu katılımcılar ile paylaşmıştır. Aynı gün gerçekleşen ikinci genel oturumda ise TENMAK Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN) Başkanı Dr. Berna YÜKSEL Bor Araştırma ve Uygulamalarında Küresel Senaryolar ve Türkiye'nin Bor Stratejisinde Ortak Akıl başlıklı sunumunu gerçekleştirmiştir. 10 Eylül 2025 tarihinde gerçekleşen üçüncü genel oturumda, davetli konuşmacı olarak katılan Massachusetts Institute of Technology Makine Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Prof. Ahmed Ghoniem, "Yoğunlaştırılmış Güneş Enerjisi ile Hidrojen Üretimi" konusundaki gelişmeleri aktarmıştır. Aynı gün gerçekleşen dördüncü genel oturumda ise Danimarka Teknik Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Rafiqul Ghani, "Bilgisayarlar ve Yapay Zekâ Çağında Kimya Mühendisliği" konusunda konuşmuştur.

Bu oturumlara ek olarak üç davetli program gerçekleştirilmiştir. İlk çağrılı program, Prof. Canan Özgen onuruna **"30. Yılında Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi"** başlığı altında düzenlenmiştir. Bu programda (1) kimya mühendisliğinin geçmişi, bugünü ve geleceği, (2) Yapay Zekâ (AI)'nin Eğitime, Bilimsel Araştırmalara ve Sanayiiye Etkisi ve (3) Kimya Mühendisliği Alanında Disiplinler-arası Araştırmaların Gelişimi: Örnekler oturumlarında toplam 14 sunumla ele alınmıştır. İkinci çağrılı program, Sümer Peker ve Şerife Helvacı'nın yazarı olduğu Akışkanlar Mekaniği kitabının dördüncü baskısının kutlandığı **"Lisans ve Lisansüstü Akışkanlar Mekaniği Eğitimi"** başlıklı olmuştur. Tüm gün süren diğer davetli program ise **"Kimyasal Tepkime Mühendisliği"** konusunda gerçekleştirilmiştir. Meslek örgütümüz Kimya Mühendisleri Odası da kongrede, KMO'nun eski başkanlarından İhsan Karababa onuruna bir program düzenlemiştir. Bu programda, KMO'nun çağrılı konuşmacısı Rafiqul Gani **"Ürün ve Süreç Tasarımı"** başlıklı bir sunum yapmıştır. KMO'nun programı, Kimya Mühendisliği Müfredat Çalışma Grubu adına İbrahim Beylunioğlu'nun gerçekleştirdiği **"Kimya Mühendisliği Eğitiminde Yeni Yaklaşımlar"** başlıklı sunumla sona ermiştir. Bu programlarda yer alan sunum başlıkları ve konuşmacılarla ilgili bilgiler ekli Çizelgelerde verilmektedir.

Kongre kapsamında yürütülen çalışmalar, aşağıda sıralanan sonuçlara işaret etmektedir:

1. Eğitim

- Öğrencilerin temel mühendislik bilgi ve becerilerinin yanı sıra dijitalleşme, sürdürülebilirlik-yeşil dönüşüm ve döngüsel ekonomi gibi alanlarda yetkinlik kazanmalarının teşvik edilmesi amacıyla, kongre bünyesinde gerçekleştirilen eğitim çalıştaylarının yaygınlaştırılması büyük yarar sağlayacaktır.

• Eğitim çalıştayları, dünyada ve ülkemizdeki gelişmeleri yansıtmalıdır. Bu kapsamda kimya mühendisliğinin yanında biyoloji ve biyoteknoloji alanlarına da yer verilmesi önemlidir.

• Bu çalıştaylar, öğretim kadrolarının gelişimine destek olacak şekilde eğitim ve danışmanlık süreçlerini de kapsamalıdır.

• Çalıştaylarda, akademik ve bilimsel üretkenliği artıracak şekilde, yurt içi ve yurt dışındaki üniversite ve araştırma kuruluşlarıyla işbirliği imkânlarından yararlanılmalıdır.

2. Sanayi ve Teknoloji

• Sanayi kuruluşlarının, mezunlarımızın bilgi birikimi ve mesleki donanımlarına ilişkin gereksinimlerinin daha iyi anlaşılabilmesi için kongrelere katılımlarının teşvik edilmesi önem taşımaktadır.

• Ürün tasarım süreçleri, özellikle sanayinin talepleri ve katma değeri yüksek ürünlerin geliştirilmesi (biyoteknoloji, ileri malzemeler, sağlık teknolojileri, yenilenebilir kimyasal enerji kaynakları) kimya mühendisliği eğitimine ve araştırmalara dâhil edilmelidir. Bunun yanında, kimya mühendisliğinin temelini oluşturan çekirdek programlardaki (taşınım olayları, birim işlemler, kinetik ve reaktör tasarımı) eğitim ve araştırma çalışmalarının da sürdürülmesi gerekmektedir.

• Döngüsel ekonomi ve atıkların kimyasal dönüşüm yoluyla yeniden kazanımı üzerine çalışmaların yaygınlaştırılması, iklim krizi açısından büyük önem taşımaktadır.

• Ar-Ge merkezlerine sahip şirketlerdeki araştırmacıların kongrede sunum yapmaya teşvik edilmesi, işbirliği imkânlarının geliştirilmesine ve uzun vadeli bakış açılarının kazanılmasına katkı sağlayacaktır.

3. Kamu Politikaları ve Kurumsal Yapılar

• Akademik çevrelerin kamu politikaları ve kurumsal yapılar hakkında bilgilenmesi için, TÜBİTAK ve bakanlıklardan konuşmacıların yer alacağı oturumlar düzenlenmelidir.

• Bu oturumlarda, yetkili kişiler tarafından yapılacak sunumlar aracılığıyla ulusal ve uluslararası fonlar, yeşil mutabakat, iklim değişikliğiyle mücadele ve sanayi dönüşüm politikaları hakkında bilgilendirme ve işbirliği sağlanacaktır.

4. Sonuç

• Uluslararası alanda kabul gören vizyon belgelerinin (örneğin, 2017'de yayımlanan Barcelona Deklarasyonu'nun) işaret ettiği gibi, kimya mühendisliğinin geleceği; sürdürülebilirlik, çevre dostu teknolojiler, döngüsel ekonomi ve dijitalleşme ekseninde şekillenecektir. Bizler de bu küresel yaklaşımın bir parçası olarak, enerji, su ve hammadde verimliliğini artıran, atıkları ve emisyonları azaltan çözümler geliştirmeye kararlıyız.

• Gelecekte kimya mühendislerinin sorumlulukları daha da artacaktır. İklim krizi, enerji dönüşümü, yapay zekâ destekli tasarım ve üretim süreçleri, biyoteknoloji ve ileri malzemeler gibi alanlarda kimya mühendisliği bilimi şimdiden ön saflarda yer almaktadır. Bu alanlarda geliştirilecek çözümler, yalnızca ekonomik kalkınmaya değil, aynı zamanda toplumsal refaha ve gezegenimizin sürdürülebilirliğine hizmet edecektir.

• Sonuç olarak, bu kongre bir kez daha göstermiştir ki; kimya mühendisliği yalnızca bir meslek değil, aynı zamanda insanlığın karşılaştığı sorunlara çözüm üreten ve geleceği şekillendiren bir vizyonun adıdır. Buradan edindiğimiz bilgiler, kurduğumuz işbirlikleri ve geliştirdiğimiz ortak hedeflerle yolumuza devam edeceğiz.

Saygılarımızla,

Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Düzenleme Kurulu

01.10.2026, Saat 14:00 da toplanmış UKMK-16 Danışma Kurulu onayı ile

Düzenleme Kurulu

Prof. Dr. Turgay PEKDEMİR	Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi
Prof. Dr. Tijen Ennil BEKTAŞ	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Prof. Dr. Murat ELİBOL	Ege Üniversitesi
Prof. Dr. Osman Nuri ATA	Atatürk Üniversitesi
Prof. Dr. Osman Nuri ŞARA	Bursa Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Ayla ÖZER	Mersin Üniversitesi
Prof. Dr. Deniz ÜNER	Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Feza GEYİKÇİ	Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Prof. Dr. Nazlı BALDAN PAKDİL	Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi
Prof. Dr. Tuba YETİM	Erzurum Teknik Üniversitesi
Cengiz TOYGÜR	TMMOB Kimya Mühendisliği Odası Genel Merkez Yön. Kur. Üye.
Doç. Dr. Musa BÜYÜKADA	Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi
Doç. Dr. Güler Bengüsu TEZEL TANRISEVER	Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi
Doç. Dr. Sevgi POLAT	Marmara Üniversitesi
Doç. Dr. Gediz UĞUZ	Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Cem GÖL	Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Özlem ATEŞ DURU	Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Elif CAN ÖZCAN	Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Berrak ÇALIŞKAN	Atatürk Üniversitesi
Arş. Gör. Ayşe DİŞKAYA	Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

Bilim Kurulu

Prof. Dr. Emine Bayraktar	Ankara Üniversitesi
Prof. Dr. Emine Yağmur	Ankara Üniversitesi
Prof. Dr. Özlem Korkut	Atatürk Üniversitesi
Prof. Dr. Levent Değirmenci	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
Prof. Dr. Nurgül Özbay	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
Prof. Dr. Hülya Koyuncu	Bursa Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Sıdıka Polat Çakır	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Prof. Dr. Sermet Koyuncu	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Prof. Dr. Barış Şimşek	Çankırı Karatekin Üniversitesi
Prof. Dr. Nalan Kabay	Ege Üniversitesi
Prof. Dr. Gülin Ersöz	Ege Üniversitesi
Prof. Dr. Neşe Öztürk	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Prof. Dr. Filiz Kar	Fırat Üniversitesi
Prof. Dr. Fatih Akkurt	Gazi Üniversitesi
Prof. Dr. Esra Bilgin Şimşek	Gebze Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. A. Mehmet Yüceer	İnönü Üniversitesi
Prof. Dr. Hüseyin Karaca	İnönü Üniversitesi
Prof. Dr. Sinan Yapıcı	İnönü Üniversitesi
Prof. Dr. Ahmet Baysar	İnönü Üniversitesi
Prof. Dr. Ş. Birgül Tantekin Ersolmaz	İstanbul Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Alper Sarıoğlan	İstanbul Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Gülin Selda Pozan Soylu	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Prof. Dr. Ayben Top	İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Prof. Dr. Aslı Yüksel Özşen	İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Prof. Dr. Ferhan Tümer	Kırgızistan-Türkiye Manas Üniversitesi
Prof. Dr. Seda Kızılel	Koç Üniversitesi
Prof. Dr. Ayşe Nilgün Akın	Kocaeli Üniversitesi
Prof. Dr. Bağdagül Karaağaç	Kocaeli Üniversitesi
Prof. Dr. Mehmet Kodal	Kocaeli Üniversitesi
Prof. Dr. Ayşe Aytaç	Kocaeli üniversitesi
Prof. Dr. Mustafa Esen Martı	Konya Teknik Universitesi
Prof. Dr. Handan Kamış	Konya Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Perviz Sayan	Marmara Universitesi
Prof. Dr. Sibel Titiz Sargut	Marmara Üniversitesi
Prof. Dr. Bahadır K. Körbahti	Mersin Üniversitesi
Prof. Dr. Ayla Özer	Mersin Üniversitesi
Prof. Dr. Feza Geyikçi	Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Prof. Dr. Gürkan Karakaş	Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Naime Aslı Sezgi	Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Yusuf Uludağ	Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Arzu Yakar	Pamukkale Üniversitesi
Prof. Dr. Saba Samatya Ölmez	Siirt Üniversitesi
Prof. Dr. Ayten Ateş	Sivas Cumhuriyet Üniversitesi
Prof. Dr. Menderes Levent	Uşak Üniversitesi
Prof. Dr. Fatma Çiğdem Güldür	Gazi Üniversitesi
Prof. Dr. Murat Elibol	Ege Üniversitesi
Prof. Dr. Alper Sarıoğlan	İstanbul Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Sibel Sargut	Marmara Üniversitesi
Prof. Dr. Mustafa Esen Martı	Konya Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Bahadır Kürşad Körbahti	Mersin Üniversitesi
Prof. Dr. Esin Varol	Eskişehir Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Oğuzhan Alagöz	Afyon Kocatepe Üniversitesi
Doç. Dr. Hakan Temür	Atatürk Üniversitesi
Doç. Dr. Tuba Hatice Doğan	Atatürk Üniversitesi
Doç. Dr. Arzu Kanca	Atatürk Üniversitesi
Doç. Dr. Adife Şeyda Yargıç	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
Doç. Dr. Gamze Gündüz Meriç	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
Doç. Dr. Elif Yaman Çamlı	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
Doç. Dr. Gamzenur Özsin	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
Doç. Dr. Veli Şimşek	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
Doç. Dr. Betül Uralcan Kılavuz	Boğaziçi Üniversitesi
Doç. Dr. Hilal Taymaz Nikerel	Boğaziçi Üniversitesi
Doç. Dr. Halit Levent Hoşgün	Bursa Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Derya Ünlü	Bursa Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Savaş Gürdal	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Doç. Dr. Nilay Gizli	Ege Üniversitesi
Doç. Dr. Emir Zafer Hoşgün	Eskişehir Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Levent Akyalçın	Eskişehir Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Sema Akyalçın	Eskişehir Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Ercan Aydoğmuş	Fırat Üniversitesi
Doç. Dr. M. Oluş Özbek	Gebze Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Yunus Önal	İnönü Üniversitesi
Doç. Dr. Aslı Gök	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Doç. Dr. Sevgi Kılıç Özdemir	İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Doç. Dr. Ömür Aras	Kırgızistan-Türkiye Manas Üniversitesi
Doç. Dr.Turgay Tunç	Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Doç. Dr. Erdal Aydın	Koç Üniversitesi
Doç. Dr. Çisem Kırbıyık Kurukavak	Konya Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Berçem Kıran Yıldırım	Marmara Üniversitesi
Doç. Dr. Berker Fıçıcılar	Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Doç. Dr. Emre Büküşoğlu	Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Çerağ Dilek Hacıhabiboğlu	Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Seçkin Karagöz	Qatar University
Doç. Dr. Tülin Avcı Ansu	Siirt Üniversitesi
Doç. Dr. Salih Özbay	Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi
Doç. Dr. F. Fulya Taktak	Uşak Üniversitesi
Doç. Dr. Ayşe Pınar Tüzüm Demir	Uşak Üniversitesi
Doç. Dr. Pınar Şen	Üsküdar Üniversitesi
Doç. Dr. Hilal Çelik Kazıcı	Van Yüzüncü yıl Üniversitesi
Doç. Dr. Mehmet Selçuk Mert	Yalova Üniversitesi
Doç. Dr. Hatice Hande Mert	Yalova Üniversitesi
Doç. Dr. Betül Ünlüsü	Yeditepe Üniversitesi
Doç. Dr. Ecem Müge Andoğlu Çoşkun	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
Doç. Dr. Duygu Kuru	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
Doç. Dr. Ceren Orak	Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Hayrunisa Mazlumoğlu	Atatürk Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Serdar Aral	Atatürk Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Ayşenur Öztürk Aydın	Atatürk Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Duygu Kuru	Bilecik Şeyh Edabali Üniversite
Dr. Öğr. Üyesi Gözde Geçim	Bursa Teknik Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Kadir Yılmaz	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Hanife Erden	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Zehra Gülten Yalçın	Çankırı Karatekin Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Seda Hoşgün	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Uğur Selengil	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Murat Tamer	Eskişehir Teknik Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Merve Gördesel Yıldız	Gazi Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Hande Günan	Hacettepe Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Adil Koç	İnönü Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Kevser Temizkan Özdamar	İstanbul Sağlık ve Teknoloji Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Nükte Topraksever	İstanbul Sağlık ve Teknoloji Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi İsmail Bayram	Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Demet Hayriye Özaltun	Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Selmi Erim Bozbağ	Koç Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Hatice Burak	Siirt Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Memduha Ergüt	Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Duygu Anaklı	Sivas Cumhuriyet Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Seza Özge Gönen	Üsküdar Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Levent Organ	Yeditepe Üniversitesi
Arş. Gör. Dr. Muhammed Raşit	Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi

Danışma Kurulu

BÖLÜM BAŞKANI	ÜNİVERSİTE
Prof. Dr. Cemal ÇİFCİ	Afyon Kocatepe Üniversitesi
Prof. Dr. Ali KARADUMAN	Ankara Üniversitesi
Prof. Dr. Osman Nuri ATA	Atatürk Üniversitesi
Prof. Dr. Murat KAYA	Atılım Üniversitesi
Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
Prof. Dr. Ahmet ERHAN AKSOYLU	Boğaziçi Üniversitesi
Prof. Dr. Turgay PEKDEMİR	Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi
Doç. Dr. Halit Levent HOŞGÜN	Bursa Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Zehra ÖZBAŞ	Çankırı Karatekin Üniversitesi
Prof. Dr. Uğur CENGİZ	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Prof. Dr. Deniz YILDIRIM	Çukurova Üniversitesi
Prof. Dr. Saadet YAPAR	Ege Üniversitesi
Prof. Dr. Belgin KARABACAKOĞLU	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Prof. Dr. Elif AKBAY	Eskişehir Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Tuba YETİM	Erzurum Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Filiz KAR	Fırat Üniversitesi
Prof. Dr. Suna BALCI	Gazi Üniversitesi
Prof. Dr. Ercan ÖZDEMİR	Gebze Teknik Üniversitesi
Prof Dr. S. Ali TUNCEL	Hacettepe Üniversitesi
Prof. Dr. Çetin ÇAKANYILDIRIM	Hitit Üniversitesi
Prof. Dr. Ayşe SARIMEŞELİ PAÇACI	İnönü Üniversitesi
Prof. Dr. Alper SARIOĞLAN	İstanbul Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. İSMAİL İNCİ	İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa
Prof. Dr. Funda TIHMINLIOĞLU	İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Doç. Dr. Ferda CİVAN ÇAVUŞOĞLU	İstanbul Beykent Üniversitesi
Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK	İstanbul Sağlık ve Teknoloji Üniversitesi
Prof. Dr. Jülide ERKMEN	Kars Kafkas Üniversitesi
Prof. Dr. Başar UYAR	Kocaeli Üniversitesi
Prof. Dr. Alper UZUN	Koç Üniversitesi
Prof. Dr. Mahmut KUŞ	Konya Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Turgay TUNÇ	Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Prof. Dr. Ferhan TÜMER	Kırgızistan-Türkiye Manas Üniversitesi
Prof. Dr. Atıf KOCA	Marmara Üniversitesi
Prof.Dr. Tonguç ÖZDEMİR	Mersin Üniversitesi
Prof. Dr. Selim CEYLAN	Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Prof. Dr. Yusuf ULUDAĞ	Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Feridun DEMİR	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi
Prof. Dr. Nazan KARAPINAR	Pamukkale Üniversitesi
Prof. Dr. Ünsal AÇIKEL	Sivas Cumhuriyet Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi İbrahim KORKUT	Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi
Prof.Dr. Saba Samatya ÖLMEZ	Siirt Üniversitesi
Prof. Dr. Kerim YAPICI	Süleyman Demirel Üniversitesi
Prof. Dr. Menderes LEVENT	Uşak Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Mert Mehmet OYMAK	Üsküdar Üniversitesi
Prof. Dr. Fehime Julide HIZAL YÜCESOY	Yalova Üniversitesi
Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN	Yıldız Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Erde Can ŞAFAK	Yeditepe Üniversitesi
Dr. Engin ÇÖRÜŞLÜ	Kimya Mühendisleri Odası

DÜZENLENEN ULUSAL KİMYA MÜHENDİSLİĞİ KONGRELERİ

1. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 13-16 Eylül 1994, Ankara

2. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 9-13 Eylül 1996, İstanbul

3. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Atatürk Üniversitesi, 1-4 Eylül, 1998, Erzurum

4. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İstanbul Üniversitesi, 4-7 Eylül 2000, İstanbul

5. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Ankara Üniversitesi, 2-5 Eylül, 2002, Ankara

6. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Ege Üniversitesi, 7-10 Eylül, 2004, İzmir

7. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Anadolu Üniversitesi, 5-8 Eylül, 2006, Eskişehir

8. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İnönü Üniversitesi, 26-29 Ağustos 2008, Malatya

9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Gazi Üniversitesi, 22-25 Haziran 2010, Ankara

10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Koç Üniversitesi, 3-6 Eylül 2012, İstanbul

11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 2-5 Eylül, 2014, Eskişehir

12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 23-26 Ağustos 2016, İzmir

13. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, 3-6 Eylül 2018, an

14. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Konya Teknik Üniversitesi,10-12 Haziran 2021 (online), Konya

15. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, 4-7 Eylül 2023 , Çanakkale

Sponsorlar

Taşkesti

Tömer BAİBÜ

Tübitak

SCHMID Pekintaş Energy

Hampton by Hilton

BAŞOĞLU Kablo ve Profil Sanayi ve Tic. A.Ş.

Abant RARE&PURE

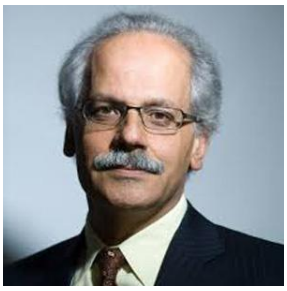
NARVEN

mefa

DEXODE

The purest solutions

Davetli Konuşmacılar



Prof. Ahmed F. Ghoniem

Massachusetts Institute of Technology

Solar Thermochemical Hydrogen Production Using Redox Active Materials

Ahmed Ghoniem, MIT'de Ronald C. Crane Makine Mühendisliği Profesörü olup Enerji ve Tahrik Araştırmaları Merkezi ile Tepkimeli Gaz Dinamiği Laboratuvarı'nın Müdürüdür. Lisans ve yüksek lisans derecelerini Kahire Üniversitesi'nden, doktora derecesini ise Kaliforniya Üniversitesi, Berkeley'den almıştır. Araştırmaları; türbülans ve yanma uygulamalarına yönelik hesaplamalı mühendislik, çok fazlı akış ve çok ölçekli süreçler, CO_2 yakalamaya odaklanan temiz enerji teknolojileri, yenilenebilir enerji ve alternatif yakıtları kapsamaktadır.

Araştırmaları, çok ölçekli simülasyonlar, termokimya, yanma dinamiği, enerji sistemleri ve malzeme kimyası alanlarında temel katkılar sağlamıştır. Yüzün üzerinde yüksek lisans, doktora ve doktora sonrası araştırmacıya danışmanlık yapmış olup bu kişilerin pek çoğu akademi, sanayi ve yönetimlerde lider konumlara gelmiştir. Önde gelen dergi ve konferanslarda 500'den fazla hakemli makale yayımlamış; dünya çapında kapsamlı dersler vermiş ve havacılık, otomotiv ile enerji sektörlerine danışmanlık yapmıştır.

Amerikan Makine Mühendisleri Derneği (ASME), Amerikan Fizik Enstitüsü (APS) ve Yanma Enstitüsü (CI) üyesi, Amerikan Havacılık ve Uzay Bilimleri Enstitüsü (AIAA) ise yardımcı üyesidir. Termodinamik alanındaki ASME James Harry Potter Ödülü, AIAA Propellant and Combustion ödülü, KAUST Araştırmacı Ödülü ve MIT'de verilen "Committed to Caring Professor" gibi pek çok prestijli ödülün sahibidir.



Prof. Rafigul Gani

PSCE for SPEED

Chemical Engineering in the Era of Computers and AI

Dr. Rafiqul Gani, Danimarka Teknik Üniversitesi Kimya ve Biyokimya Mühendisliği Bölümü'nde sistem tasarımı profesörü olarak 2017 yılı sonunda emekli olmuştur. Bilgisayar Destekli Proses Mühendisliği Merkezi'nin (CAPEC) eski başkanı ve kurucu ortağıdır. Dergilerde ve bildiri kitaplarında yaklaşık 550 hakemli makale ve kitap bölümü yayınlamış ve dünya çapındaki uluslararası konferanslarda, kurumlarda ve şirketlerde 350'den fazla ders, seminer ve genel/ana konuşma yapmıştır.

Profesör Gani, Bilgisayarlar ve Kimya Mühendisliği dergisinin eski genel yayın yönetmeni (2009-2015), Elsevier CACE kitap serisinin editörü, Sürdürülebilir Üretim ve Tüketim dergisinin editörüdür ve Bilgisayarlar ve Kimya Mühendisliği ile Güncel Kimya Mühendisliğinde Görüş dergilerinin yayın danışma kurullarında görev yapmaktadır.



Dr. Berna Yüksel

TENMAK

Bor Araştırma ve Uygulamalarında Küresel Senaryolar ve Türkiye'nin Bor Stratejisinde Ortak Akıl

Dr. Berna Yüksel, lisans eğitimini Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde tamamlamış olup kariyerine Orta Doğu Teknik Üniversitesi'nde Araştırma Görevlisi olarak başlamış, Kimya Mühendisliği alanında yüksek lisans eğitimini, zeolit membran sentezi karakterizasyonu ve membran sistemlerinde uygulamaları alanında tamamlamıştır. Doktora çalışmalarını ise yine Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yürütmüştür. Doktora çalışmasında Dünya'da öncü Ülkemizde ise ilk kömür külünde nadir toprak elementi referans malzemesi üretimi sürecinin tasarlanmasını ve üçü taban külü, üçü uçucu kül olmak üzere altı adet referans malzeme üretimini takım olarak gerçekleştirmiştir.

Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'na bağlı Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü'nde analiz laboratuvarları ve yatırım planlama alanlarında görev almış; ardından Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu (TENMAK) Başkanlık bünyesinde Uluslararası İlişkiler Koordinatörü olarak çalışmıştır. Sonrasında TENMAK Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN) çatısı altında Ürün ve Teknoloji Geliştirme Departmanını yönetmiş, Ocak 2025'ten beri Bor Enstitüsü Başkanlığı görevini üstlenmiştir. Avrupa Komisyonu EIC ve SME programlarında Bağımsız Değerlendirici, CERN Konseyi ve OECD NEA platformlarında ise üst düzey karar organlarında Türkiye temsilcisi olarak görev yapmıştır.

Halen TENMAK Bor Araştırma Enstitüsü'nde Enstitü Başkanı olarak görev yapmaktadır. Bu görev kapsamında, Enstitü 'deki Araştırma ekibi ile borun stratejik kullanım alanlarını genişletmeye yönelik Ar-Ge projeleri geliştirmekte; enerji, sağlık, tarım ve çevre gibi disiplinler arası alanlarda bor temelli çözümler üretmektedir. Dr. Yüksel, üniversiteler ve araştırma merkezleriyle iş birliği içinde yürüttüğü projelerle, borun bilimsel ve teknolojik potansiyelini ulusal kalkınma hedefleriyle buluşturmayı amaçlamaktadır. Aynı zamanda genç araştırmacıların yetişmesine katkı sağlayan mentorluk faaliyetleriyle akademik camiada etkin bir rol üstlenmektedir. 15 yıllık kamu Ar-Ge ve yöneticilik tecrübesine sahiptir.



Dr. Belma Soydaş Sözer

TENMAK

Kritik Hammaddelerde Küresel Rekabet: Türkiye'nin Nadir Toprak Elementleri Ekosisteminde Ar-Ge ve Üretim Vizyonu

1979 yılında Konya'da doğmuştur. 2002 yılında Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde lisans; 2009 yılında ise ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü'nde doktora eğitimini tamamlamıştır. Doktora eğitimi sırasında TÜBİTAK bursuyla Amerika Birleşik Devletleri'nde Colorado Üniversitesi'nde ziyaretçi araştırmacı olarak çalışmalarını sürdürmüştür. Doktorada yaptığı çalışmalar nedeniyle 2009 yılında "ODTÜ Yılın Tezi Ödülü"ne layık görülen Dr. Belma Soydaş Sözer'in membran ve malzeme sentezi-karakterizasyonu konularında ulusal ve uluslararası bilimsel yayınları, kongre ve seminer bildirileri bulunmaktadır. Akademik dergilerde yaptığı hakemliklerin yanı sıra 2017-2018 yılları arasında IRENA ADFD (The International Renewable Energy Agency Abu Dhabi Fund for Development) Proje Panelinde uzman hakem; 2017-2019 yılları arasında da EUROELECTRIC bünyesinde kurulan "By products, Residues & Waste" Çalışma Grubunda asil üye olarak görev almıştır.

2002-2009 yılları arasında ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi, 2009-2013 yılları arasında Yüzüncü Yıl Üniversitesi'nde Yardımcı Doçent; 2013-2019 yılları arasında da Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Enerji İşleri Genel Müdürlüğü'nde Biyokütle Enerjisi Grup Koordinatörü olarak görev yapmıştır. Eylül 2019-Mayıs 2020 tarihleri arasında Nadir Toprak Elementleri Araştırma Enstitüsü'nde Ar-Ge Koordinatörü olarak görev yapan Dr. Sözer 27 Mayıs 2020 tarihinde Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu, Nadir Toprak Elementleri Araştırma Enstitüsü Başkanı olarak atanmış olup halen bu görevi yürütmektedir.

İyi derecede İngilizce bilen Dr. Sözer evli ve bir çocuk annesidir.

Poster Bildiriler

1.Konu Başlığı: Malzeme Bilimi ve Teknolojileri/Polimer Bilimi ve Teknolojileri
Dayanıklı Şeffaf Kaplamaların Geliştirilmesi ve Uygulamaları Hatice Pınar Kırlı (TR), Ayda Yari Ilkhchi, F. Seniha Güner
Pinus Brutia Taneni Katkılı Supramoleküler, Enjekte Edilebilir, Kendini Onaran Pektin–Jelatin Hidrojeli: Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu Elif Zügül, Afra Çalışkan, Naciye Merve Şentürk Ülüş, Çisem Dila Akbal (TR), Ahsen Ezel Bildik Dal, Gülşah Torkay, Ayça Bal Öztürk, Banu Kocaaga
Pişirici Grubu ve Kalsiyum Karbonat Katkısının Kauçuk Karışımlarının Reolojik ve Mekaniksel Özellikleri Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi Cemal Güner, Cennet Çavdaroğlu, Burak Güner (TR), Ismail Kaşkaş, Emre Durmaz
Etilen ve ENB oranının EPDM Kauçuk Esaslı Karışımların Reolojisi ve bu karışımlardan hazırlanan Elastomerlerin Mekanik Özelliklerine Etkisi Cemal Güner (TR), Cennet Çavdaroğlu , Burak Güner , Ismail Kaşkaş , Emre Durmaz
Gıda Ambalajı Uygulamaları için Kâğıt Yüzeyine Pektin/PVP Tabanlı, Alfa-Terpineol Katkılı Doğal Hidrojel Kaplama Sistemleri Geliştirilmesi Afra Çalışkan (TR), Nazlıcan Demircan, Sarp Ilgıner, Banu Kocaaga, Gurbuz Gunes, Hatice Funda Karbancıoğlu Güler, Ahsen Ezel Bildik Dal
Düşük Viskoziteli UV Kürlenebilir Epoksi Akrilat Sentezi ve Amin Modifikasyonu Selin Ulu (TR), Emine Topaloğlu
Klorlu ve Bromlu Butil Kauçukların Reolojik ve Mekanik Özelliklerinin Karşılaştırılması Selda Öztürk, Ezgi Erbek Cömez (TR), H. Levent Hoşgün
Kendini İyileştiren Aljinat-PVP Hidrojeller: Enjekte Edilebilir Hemostatik Sistemler Öykünaz Duranlar (TR), Ö. Zeynep Güner Yılmaz, Anıl Yılmaz, Gülşah Torkay, Ayça Bal Öztürk, Hanzade Açma, Serdar Yaman, F. Seniha Güner
Vanadyum Redoks Akış Bataryaları İçin Elektrospun MOF-808 Kompozit Membranlarının Üretimi ve Karakterizasyonu Elif Çolak, Seniyecan Kahraman (TR), Filiz Uğur Nigiz, Buse Çetin, Derya Ünlü
Karbon Siyahına Alternatif Olarak Pirinç Kabuğu ve Kömür Karışımı Külü: EPDM Kompozitlerinde Performans Değerlendirmesi Rumeysa Yıldırım, Yusuf Güner, Kemal Cellat, Burak Südemen, Güralp Özkoç, Mehmet Kodal (TR)
Kendi Kendini Onarabilen Termoset Polimer Matrisli Kompozit Üretiminde Kapsül Yapısının İncelenmesi ve Geliştirilmesi Sinem Yıldız (TR), Fatma Çiğdem Güldür
Sararma Direnci Yüksek Kısa Yağlı Alkidlerin Geliştirilmesi ve Ahşap Kaplama Uygulamaları Samet Sarıca (TR), Süleyman Eren Kabil, Yakup Atıcı, Cemil Dızman
Üretim Firesi EPDM Temelli Kapı Fitillerinin Devulkanizasyonuna Devulkanizasyon Kimyasalının Etkisinin İncelenmesi Rumeysa Yıldırım, Beyza Bayram, Merve Gökmen, Zehra Nur Akçay, Sinemnur Gökçek, Yeşim Aslan, Nihal Erbay, Mehmet Kodal (TR)
Yeni Nesil Zincir Uzatıcı Ajanların Poliamit 6'nın Tekrarlı Geri Dönüştürülebilirlik Özelliklerine Olan Etkisinin İncelenmesi Beyza Bayram (TR), Rumeysa Yıldırım, Mehmet Kodal
Cam Elyaf ve Kenevir Elyaf Takviyeli Poliamit Kompozitlerinin Özelliklerinin İncelenmesi: Elyaf Yükleme Protokolünün Etkisi Rumeysa Yıldırım, Beyza Bayram, Merve Gökmen (TR), Zehra Nur Akçay, Sinemnur Gökçek, Güralp Özkoç, Olcay Mert, Mehmet Kodal
Çoklu Epoksi Grubu İçeren POSS ile Uyumlaştırılmış Poliamit 6/Termoplastik Elastomer Karışımlarının Karakterizasyonu Rumeysa Yıldırım (TR), Hürol Koçoğlu, Güralp Özkoç, Olcay Mert, Mehmet Kodal

Sülfahidrazin içeren Sodyum Aljinat ve Zeolit Kompozitinin Hazırlanması, Yapısal Karakterizasyonu ve Termal Kararlılığı Kevser Temizkan Özdamar (TR)
2.Konu Başlığı: Enerji
Manyetik Özellikli Cu/SiO_2@Fe_3O_4 Katalizörü ile Amonyak Boran Hidrolizinden Hidrojen Üretimi Selin Güzel (TR), Yusuf Başar Koymatlı, Selina Küçükhasanoğlu, Ercan Özdemir
Amonyak Boranın Hidrolizinden Hidrojen Üretimi İçin Soy Metal İçermeyen Aktif Karbon Destekli Ni-Cu Bimetalik Katalizörlerin Geliştirilmesi Iclal Imamefendi, Yaren Şura Şen (TR), Selina Küçükhasanoğlu, Ercan Özdemir
Dizel Yakıt İle Hidrojen Üretiminin Enerji Verimliliğinin Termodinamik Olarak Aspen HYSY ® ile İncelenmesi Kerem Talu (TR), Deniz Üner
PEM Yakıt Pilleri için MIL-68(Fe) Katkılı SPEEK Kompozit membranların geliştirilmesi Yavuz Yağızatlı (TR), Berdan Ulaş
Biyokütle Bileşenlerinin Piroliz Süreçleri ve Katı Ürün Oluşumuna Etkileri Burcu Kiren (TR), Ağah Yıldız, Murat Kılıç, Esin Varol
Nano-TiO_2 Dolgulu İyon Değiştirici Kompozit Membranın Li-S Pillerde Seperatör Olarak Uygulanması Şeyma Dombaycıoğlu (TR)
3.Konu Başlığı: Kimyasal Reaksiyon Mühendisliği/Katalizörler ve Katalitik Tepkimeler
Gözenekli Malzemelerde NMR Relaksometre ile Ölçülen Gözenek Boyutu Dağılımı Dolgulu Yatak Basınç Düşümü İlişkisi Çalışması Orhun Akbaş (TR), Deniz Üner, Seyithan Deniz Ergül, Oğuzhan Coşğun
Makine öğrenimi kullanılarak atıksudan TiO_2 fotokatalizörü ile boyar madde giderimini etkileyen faktörlerin belirlenmesi Sedanur Tokuş (TR), Mehmet Bozdemir, Metin Bilgin, H. Levent Hoşgün
Selüloz Asetat Tabanlı Filtre Atıklarından Aktif Karbon Sentezi ve Karakterizasyonu Mehmet Şenkon, Berin Altuntaş, Altay Usta, Birce Pekmezci Karaman (TR)
Titanyum Dioksit Nanotüpler Üzerinde Elektrokimyasal Olarak Sentezlenen Metal Organik Çerçevelerin Fotoelektrokimyasal Performansının İncelenmesi Ibrahim Kaba (TR), Nida Hilal Elmalı, Atıf Koca
Farklı W- Oranlarındaki Aktif Karbon Destekli Katalizörler ile H_2S'ten H_2 Üretimi Ceren Şahin (TR), Yaren Ataseven, Mert Yekta Doğan, Sena Yaşyerli, Nail Yaşyerli, Hüseyin Arbağ, H. Mehmet Taşdemir
Metan Piroliz Reaksiyonu İçin Pd-B/Al_2O_3 Katalizörünün Geliştirilmesi Zeynep Zuhal Bozbay (TR), Fatma Çiğdem Güldür
4.Konu Başlığı: Kimyasal Süreç, Ürün ve Tesis Tasarımı ve Geliştirme
Antibakteriyel Emaye Kaplama Malzemesi Üretimi ve Karakterizasyonu Ali Rıza Emre Aksu (TR), Mualla Öner
Deodorant Formülasyonlarında Trietil Sitrat Kullanımının Teneke Ambalajlarda Korozyona Etkisi: XRF Yöntemiyle Değerlendirme Esma Baykal (TR), Ayşe Bozseki
5.Konu Başlığı: Çevresel ve Sürdürülebilir Süreçler
Sürdürülebilir Analitik Laboratuvarlar: Cihaz ve Kullanım Bazlı Yeşil Uygulamalar Ayşenur Yalçın , Nihal Dolapcı , Hümeyra Funda Vardar , Filiz Demir , Serdar Ünlü
Odaklanmış Güneş Enerjisi ile Ultra-Hızlı Biyokütle Pirolizi Sonucunda Oluşan Ürünlerin Termogravimetrik Analiz (TGA) ve NMR Spektroskopisi ile Karakterizasyonu Ayla Rasimgil (TR), Deniz Üner, Seyithan Deniz Ergül
Derin Ötektik Çözücü Katkılı Aljinat Boncuklarla Kristal Violet Boya Giderimi Nükte Topraksever (TR), Rabıa Nur Bozkurt, Baran Işbiter, Mustafa Çatal, Tuğrul Gülbaş

Paracetamol ve Ibuprofen Üretiminde Yeşil Çözücü Kullanımının Çevresel ve Emisyon Etkilerinin Değerlendirilmesi Sena Nur Yalman , Deniz Ece Karakaya
Küresel İklim Değişikliği Politikaları ve Türkiye'nin Rolü Üzerine Bir Değerlendirme Şeyma Kılıç , Turgay Pekdemir , Gamze Doğdu Yücetürk
Karaman Kimyonu (Carum Carvi)" Tohumundan Çevre Dostu Yöntemle Bioaktif Bileşen Ekstraksiyonu Rabia Fırat (TR), Buse Ormancı, Aslı Gök, Özge Demir, Şah Ismail Kırbaşlar, Kemal Özgür Boyanay
Kentsel Polimer Atıkların Geri Kazanımı: Karakterizasyon ve Uygulama Elif Can Özcan (TR), Zeynep Us, Hande Saçal
Bor İçerikli Bir Malzeme Kullanarak Sulardan Kongo Kırmızısı Boyar Maddesinin Uzaklaştırılması Handan Kunat Gün (TR), Ilhan Pekgözlü
6.Konu Başlığı: Taşınım
Farklı Yüzey Aktif Maddelerle Sentezlenen Silikaların α-Tokoferol Adsorpsiyon Kapasitesinin Değerlendirilmesi Ayşegül Arikan Asan (TR), H. Levent Hoşgün
Kozmetik Ürünlerindeki Benzen, Toluen, Ksilen (BTX) Bileşiklerinin Adsorpsiyon Yoluyla Giderilmesinde Sıvı Saatlik Boşluk Hızı (LHSV) Parametresinin Etkisinin İncelenmesi Halil Ibrahim Ceyhan (TR), Gizem Nur Ayan, Mesut Barbaros
Sürekli Akış Koşullarında İyon Değiştirici Kolon Kullanılarak Çinko İyonlarının Giderimi Aleyna Kandil (TR), Gözde Yalınız-Bayraktar, Sevgi Polat
Thymbra Spıcata L. Bitkisinden Antioksidan Bileşenlerin Derin Ötektik Çözücüler ile Özütlenmesi Şevval Altun (TR), Özge Demir, Şah Ismail Kırbaşlar
Farklı Anyon Değişim Reçineleri ve Hindistan Cevizi Bazlı Aktif Karbon Kullanılarak Seftriakson Sodyumun Adsorpsiyonu Esma Baykal (TR), Aslı Gök, Şah Ismail Kırbaşlar
Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonunda Glisil-L-Serin Dipeptidinin Rolü Ayşe Öykü Yıldız (TR), Gözde Yalınız-Bayraktar, Sevgi Polat
Potaysum β-alaninat Çözeltisi ile Karıştırmalı Hücre Siteminde CO_2 absorpsiyonunun incelenmesi Eda Baki(TR), Irem Koçyiğit Çapoğlu , Duygu Uysal , Özkan Murat Doğan , Bekir Zühtü Uysal
Karıştırmalı Hücre Sisteminde Triasetin Çözeltisinin Karbon Dioksit Absorpsiyonunun İncelenmesi Merve Yılmaz (TR), Irem Koçyiğit Çapoğlu, Duygu Uysal, Özkan Murat Doğan, Bekir Zühtü Uysal
7.Konu Başlığı: Biyoteknoloji
Kahvedeki Kafeinin Belirlenmesinde Farklı Demleme ve Analiz Koşullarının Etkisi Damla Kardeşlik, Ebru Kahraman, Hilal Pek, Esra Yavuz, Cemile Yerlikaya (TR)
Çeşitli Tibbi ve Aromatik Bitkilerin Toplam Fenolik Madde ve Antioksidan İçeriklerinin Belirlenmesi Sezer Yiğit, Tijen Ennil Bektaş, Zeynep Taşkapılı (TR)
Lipozomal Kapsülleme Verilerinin Analizi için Makine Öğrenmesine Dayalı Literatür Madenciliği Kibar Azra Doğan (TR), Erkan Şenses, Gülşah Gül
Işkın Otunda Toplam Fenolik Madde Analizi: Soxhlet ve Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon Yöntemlerinin Karşılaştırılması Sezer Yiğit (TR), Tijen Ennil Bektaş, Tuğba Başaran
8.Konu Başlığı: Nanoteknoloji
Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Ampisilin Yüklü Diskler Üzerine p(NIPAAm-HPMA) Kopolimer Sentezi ve Kontrollü İlaç Salımının İncelenmesi Emine Sevgili Mercan, Gözde Koygun, Mustafa Karaman

Kobalt-Tungstofosforik Asit ile Fonksiyonelleştirilmiş g-C3N4 Nanokompozitlerinin Yapısal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi Elif Akbay (TR), Melike Kopal, Alattin Çakan
Kükürt Katkılı CQD/n-Si Heteroeklem Fotodedektörlerin Optoelektronik Özellikleri ve Elektriksel Performansının Makine Öğrenimi ile Modellenmesi Mütahire Tok, Kurtuluş Yılmaz (TR), Çisem Kırbıyık Kurukavak, Ali Akbar Hussaini, Ahmet Toprak, Murat Yıldırım
Havacıva (Alkanna tinctora) Kökü Ekstraktı ile Titanyum Dioksit Nanopartikül Sentezi, Karakterizasyonu ve Antioksidan Özelliklerin Değerlendirilmesi Rabıa Nur Bozkurt (TR), Rümeysa Çevik, Sena Yılmaz
9.Konu Başlığı: Dijitizasyon ve Yapay Zekâ
Çam Talaşının Termokimyasal Gazlaştırılmasının Matematiksel Downdraft Reaktör Modeliyle İncelenmesi Uğur Özveren , Dicle Eren , Idil Sena Bayrak , Tuğçe Diricanlı

Konu Başlığı: Malzeme Bilimi Ve Teknolojileri/Polimer Bilimi ve Teknolojileri
Pem Yakıt Hücrelerinde Kullanılmak Üzere Polibenzimidazol (PBI) Membranların Alternatif Bir Yaklaşım Olarak İncelenmesi Elif Cirit (TR), Fahriye Dönmez Dayı , Nezihe Ayas
Antimikrobiyel Özellik Kazandırmak İçin Titanyum Plakalara Yüzey Modifikasyonu Hulya Genc(TR), Irem Molla , Elanur Camak , Dila Berre Ülker , Merve Bilgin , Furkan Dündar
Üç Komponentli Poliamid/Akrilonitril Bütadien Stiren Harmanların Mekanik ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi Ramazan Bedirhan Yıldız(TR), F. Seniha Güner
Güneş Işığında Polistiren Eliminasyonu İçin Bor Katkılı Fotokatalizör Geliştirilmesi Esma Gülsüm Yavuz(TR), Beren Kara , Tuğba Bayat , Gülü Nisa Akbaba , Furkan Dündar
Yenilenebilir Malzemelerle Termal Dayanımı Yüksek Tekstil Ürünlerinin Geliştirilmesi Erşan Dursun , Dilşad Dolunay Eslek Koyuncu , Aleyna Akdoğan(TR), Ayça Zeynep Akkan , Özlem Çabık
Aljinat – Kaolin Biyokompozit Mikroküreler ile Kontrollü İlaç Salınımı Levent Nuralın , Mustafa Serhat Ekinci(TR)
Doğal Dolgu Maddelerinin Epokside Doğal Kauçuk Esaslı Karma Matrisli Membranların Gaz Ayırma Performansına Etkisi Tuba Ünügül Yavuz(TR), Filiz Uğur Nigiz , Bağdagül Karaağaç
Epokside Doğal Kauçuk Esaslı Lastik Tamir Hamurlarında Farklı Tip Karbon Karası Kullanımının Yapışma ve Yorulma Özelliklerine Etkisi Enes Kılıç , Tuba Ünügül Yavuz (TR), Derya Kaya , Merve Ercan Kalkan , Bağdagül Karaağaç
Bor Fosfatın (BPO_4) Sentezi, Karakterizasyonu ve Boyar Maddeler için Adsorpsiyon Kapasitesinin İncelenmesi Işıl Maytalman(TR), Pelin Özcan , Gülin Akkan , Sertan Yeşil
Propolis Katkılı Enjekte Edilebilir Antioksidan Dialdehit Pektin–Jelatin Hidrojeli Sarp Ilgıner(TR), Nazlıcan Demircan , Banu Kocaaga
ZIF-90'ın Elektrik Alan Altındaki Yapısal Dinamiklerinin ve H_2 Adsorpsiyon Performansının Teorik Yöntemlerle Araştırılması Güllüsüm Tunç(TR), Yeliz Gürdal Durğun
Beta Glukanın Fizikokimyasal Özelliklerinin Analizi ile Endüstriyel Uygulamalarının Değerlendirilmesi Ayşe Nur Usta (TR) , Suna Ertunç , Zeynep Yılmazer Hitit , Gözde Yeni , Fatma Karslıoğlu , Bülent Akay
Termal İzolasyon Uygulamaları İçin C–S–H Ara Fazlarından Wollastonit Üretimi: Hidrotermal Sentez Parametrelerinin Etkisi Gülce Açıl(TR), Fatma Suna Balcı , Hanifi Çinici
Sülfonlama Tekniği ile Polifenilsülfon (PPSU) Membranların Üretimi ve Karakterizasyonu Ayşenur Katırcı(TR), Özde Ipsalalı , Yaren Çöte , Neslihan Sarıoğlu , Filiz Uğur Nigiz
Sürdürülebilir Taşıyıcı Sistem Olarak Biyoçar: Prokain Yükleme ve BSA Kaplama Etkisi Ö. Zeynep Güner Yılmaz(TR) , Irem Gül Memişoğlu , Irem Turan , Anıl Yılmaz , Hanzade Açma , Serdar Yaman , F. Seniha Güner
Bor Modifiyeli Benzoksazin Reçinesinin Termal ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi Rüveyda Özdemir(TR), Derya Ünlü
β-Glisinin α-Formuna Dönüşümünde Ca^{2+} İyonlarının Rolü Selin Sancar(TR), Ayşe Öykü Yıldız , Perviz Sayan , Sevgi Polat

Siloksan Zincir Uzunluğunun Epoksi Akrilat Kaplamaların Termal, Mekanik ve Kimyasal Özellikleri Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi Yakup Atıcı(TR), Serkan Emik , Şah Ismail Kırbaşlar
AC@ZIF-8 Kompozitinde Aktif Karbon-[BMIM][BF4] İyonik Sıvı Miktarının Yüzey Alanı ve $CO_2/N_2/CH_4$ Adsorpsiyonuna Etkisinin XGBoost Makine Öğrenimi ile İncelenmesi Cem Cemal Köroğlu(TR), Hazal Öztan , Duygu Uysal , Özkan Murat Doğan , Bekir Zühtü Uysal
Kemik Doku Mühendisliği İçin Enjekte Edilebilir Geopolimer Tabanlı HA-Kaolin Kompozitler Zaid Kareem(TR), Ersan Eyiler
Konu Başlığı: Enerji
Ultrasonik Etki ile PVDF-HFP Düz Levha Membran Performansının İncelenmesi Ayşe Dişkaya(TR), Turgay Pekdemir , Osman Nuri Ata
Biyokütle Kaynaklı Sentez Gazından Yakıt Hücresi Sınıfı Hidrojen Saflaştırması İçin Gelişmiş Vakum Basınç Salınımlı Adsorpsiyon (VPSA Ayrımı Salahaldeen M. A. Aljafreh , Şehnaz Genç(TR) , Nezihe Ayas
PEM Yakıt Hücresi Sistemi için Sodyum Borhidrür Bazlı Hidrojen Jeneratörü Geliştirilmesi Şeydanur Tetik(TR), Melcenur Kılıç , Fatma Nur Şan , Selina Küçükhasanoğlu , Ercan Özdemir
Elektrokimyasal Hidrojen Üretimi İçin Siyah Fosfor Temelli Katalizör Geliştirilmesi Deniz Onaylı(TR), Derya Özgür , Bengisu Toprak
Endemik Kasnak Meşesi (Quercus Vulcanica) Kabuğunun Piroliz Davranışının İncelenmesi Ali Umut Şen(TR)
Modifiye Edilmiş NANO-ZnO Katkılı, Parafin Bazlı Faz Değiştiren Malzeme İçeren Kompozit Filmlerin Fotopolimerizasyonla Üretimi ve Karakterizasyonu Meltem Sözbir(TR) , Hatice Hande Mert , Mehmet Selçuk Mert , Emine Hilal Mert
Biyokömür Destekli Organik Esaslı Kompozit Faz Değiştiren Malzemelerin Üretilmesi ve Isıl Özelliklerinin Belirlenmesi Semanur Sağlam(TR), Hatice Hande Mert , Muhammet Çelik , Mehmet Selçuk Mert
Peynir Altı Suyundan Yeniden Yapılandırma Yöntemi ile Hidrojen Üretimi Beyza Çoşkun (TR), Özgü Yörük, Duygu Uysal, Özkan Murat Doğan, Bekir Zühtü Uysal
Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Kokteyl Duyarlılaştırıcı Etkisi Berrak Çalışkan(TR), Enes Şayan
Konu: Kimyasal Reaksiyon Mühendisliği/Katalizörler ve Katalitik Tepkimeler
Kusurlu Bakır (II) Oksit Yüzeylerinde CO Hidrojenasyonu Yoluyla Metanol Sentezinin Hesaplamalı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ile Analizi Fatıma Büşra Aslan(TR), Murat Oluş Özbek
Gliserolün Furfural ile Asetalizasyonu Reaksiyonuyla Biyoyakıt Katkılarının Sentezinde ZnO Katalizörün Etkinliğinin İncelenmesi Gamze Özçakır (TR), Çağlayan Açıkgöz
Klorlanmış Polipropilen-Hematit Fibröz Matriksin Geliştirilmesi ve Fotokatalitik Oksidasyon Performansının Belirlenmesi Sitem Merve Şahin (TR), Damla Çetin Altındal , Menemşe Gümüşderelioğlu , Zeynep Ilhan
APTES ve TEA ile Modifiye Silika Sütunlu Kil: Katalitik Verimlilikte Yeni Yaklaşımlar Meltem Somuncu(TR), Kübranur Aktan , Dilan Tüzün , Fatma Suna Balcı
Atomik Ölçekte Metanol Dönüşümleri: Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı ile Kuramsal İnceleme Murat Oluş Özbek (TR)
Doğrudan Gliserol Yakıt Pilleri için Aktif Karbon Destekli Ni-Mn Katalizörlerinin Elektrokimyasal Performansının İncelenmesi Yavuz Yağızatlı(TR), Alpay Şahin
Bor Karbon Nitrür Esaslı Heteroeklemlerin Fotokatalitik Özelliklerine Dair Deneysel ve Hesaplamalı Bir İnceleme Nurseli Görener Erdem(TR), Fatıma Büşra Aslan , Murat Oluş Özbek , Esra Bilgin Şimşek

Sr, Ce ve Mg ile Katkılanmış La2O3 ve La2O2CO3 Nanotel Katalizörlerin Düşük Sıcaklık Metanın Oksidatif Birleşme Reaksiyonundaki Katalitik Performanslarının Karşılaştırılması Emel Engintepe (TR), Ayşe Nilgün Akın
Konu: Taşınım ve Ayırma İşlemleri
Manyetoreolojik Akışkanların Reolojik Özelliklerinin Belirlenmesi ve Modellenmesi Ilyas Bozdoğan(TR)
Fosfojipsten Amonyum Sülfat Üretiminde Kristalizasyon Katkısı Olarak H_2SO_4 Kullanımının Etkisi Cemre Avşar Kaya(TR), Suna Ertunç , Didem Tümük , Ahmet Ozan Gezerman
Ultrasonik Ön İşlemin Kaffir Limonu Yapraklarının Kurutma Kinetikleri, Biyoaktif Bileşen İçerikleri, Renk Özellikleri ve Kurutma Verimliliği Üzerine Etkisi Veranur Güngör-Bilgiçer(TR), Murat Özdemir
Türkiye'nin Çeşitli Bölgelerinde Yetiştirilen Soğan Kabuklarından Antioksidan Bileşiklerin Derin Ötektik Çözücüler Kullanılarak Ekstraksiyonu Özge Demir(TR), Şah Ismail Kırbaşlar
Metronidazolün Sulu Çözeltilerinden Adsorpsiyonla Ayrılması Şah Ismail Kırbaşlar(TR), Özge Demir , Muhammed Elrayani
Makine Öğrenmesi ile Metilen Mavisi Adsorpsiyon Mekanizmasının Tahmini Özge Akyavaşoğlu(TR), Hülya Koyuncu
Glisinin Polimorfik Faz Dönüşümünün Çinko İyonu Varlığında İncelenmesi Ayşe Öykü Yıldız(TR), Perviz Sayan , Sevgi Polat
Sodyumβ -Alaninat Çözeltisi ile Karıştırmalı Hücre Sisteminde Karbon Dioksit Absorpsiyonu Ebru Nur Gören(TR), Irem Koçyiğit Çapoğlu , Duygu Uysal , Özkan Murat Doğan , Bekir Zühtü Uysal
Demir İyonlarının Lityum Karbonat Kristallerinin Yapısal ve Morfolojik Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi Aleyna Kandil(TR), Sevgi Polat
Konu: Çevresel ve Sürdürülebilir Süreçler
Katı Hal Kurutucu Sistemleri İçin Farklı Elektrokatalizörlerle MEA Tasarımı ve Performans Analizi Gülü Nisa Akbaba(TR), Edanur Batur , Ayberk Çelik , Şevval Biçkioğlu , Furkan Dündar
İmidazolin Temelli Sürdürülebilir Tekstil Yumuşatıcısının Geliştirilmesi Nevriye Urhan(TR) , Abdullah Akdoğan , Begüm Gülce Bizimyer , Melike Güçlü , Buse Eldemir , Ibrahim Atış , Ömer Ali Harmandar , Fatmanur Selçukoğlu
Mikrodalga Destekli MOF Sentezi ve CO_2 Gideriminde Adsorban Olarak Kullanımı Damla Dumlu(TR), Nezihe Ayas
Şeker Fabrikası Atıklarının Hidrojen İçeren Sentez Gazı Üretimi Yoluyla Değerlendirilmesi Serkan Karadeniz(TR) , Şehnaz Genç , Salahaldeen M. A. Aljafreh , Tolga Kaan Kanatlı , Nasrin Pourmoghaddam , Nezihe Ayas
Atıktan Adsorbana: Yangın Atıklarından Fiziksel Aktivasyon ile Elde Edilen Biyokömürün Tekstil Atık Suyundaki Anyonik Boyar Madde Adsorpsiyon Potansiyeli Lütfi Erden(TR), Hanife Erden , Berfin Fatma Koca
Orman Yangını Atıklarının Değerlendirilmesi: Tekstil Atıksularından Katyonik Boya Giderimi İçin Yenilikçi Biyokömür Üretimi Lütfi Erden(TR), Hanife Erden , Ceren Aydın
Derin Ötektik Çözücüler ile Kurşun Geri Kazanımı Ömer Şahin(TR), Ömer Faruk Dilmaç
İklim Değişikliğine Karşı Etkin Bitki Besleme ve Yeni Nesil Gübreler Tuğba Tecim Gelen(TR) , Didem Tümük , Ahmet Ozan Gezerman , Cemre Avşar Kaya , Murat Atun , Tuba Demirci , Didem Değirmenbaşı Bay
Reaktif Siyah 5'in CuFe2O4 Varlığında Fotokatalitik Oksidasyon ile Giderimi Ceren Orak(TR), Kübra Köşe Kaya , Tülay Aksoy , Sabit Horoz
BiFeO3 Fotoanotlu Fotokatalitik Yakıt Hücresi ile Oksitetrasiklin İçeren Atık Suların Arıtımı ve Eşzamanlı Enerji Üretimi Ceren Orak (TR), Ecem Nur Özpaça

BiFeO3 Fotoanotlu Fotokatalitik Yakıt Hücresi ile Oksitetrasiklin İçeren Atık Suların Arıtımı ve Eşzamanlı Enerji Üretimi Ecem Nur Özpaça , Ceren Orak(TR)
Fermantasyon Ortamından Etanol ve Bazı Karboksilik Asitlerin Ayrıştırılması Amacıyla Membran Sistemlerinin Kullanılması Zeynep Yılmazer Hitit , Murat Kaan Gülsoy(TR) , Suna Ertunç , Bülent Akay
Biyokütle Tabanlı Adsorban ile Mikroplastiklerin Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması Sıla Mert, Emine Ekinci, Birce Pekmezci Karaman (TR), Nuray Oktar
Biyobozunur Malç Alternatifleri: Sentetik Film Sorununa Yerli ve Ekolojik Bir Yaklaşım Ibtihal Allavi(TR) , Gediz Uğuz , Mehmet Tütüncü , Sinem Kaya , Rana Pelin Mutlu , Mert Soylu , Merve Yürekli , Şevval Küçükyılmaz
Esnek Poliüretan Sünger Üretiminde Bitkisel Yağlar ve Alternatif Dolgu Maddelerinin Etkilerinin İncelenmesi Zeynep Yılmazer Hitit, Berivan Küçük (TR), Suna Ertunç, Emine Usta, Bülent Akay
Kahve Posasından Elde Edilen Biyokömüre Uygulanan Yüzey Aktivasyonlarının Su Tutma Performansına Etkisi Şefket Tugay Çavuş , Burcu Kiren(TR), Esin Varol
Chlorella Vulgaris Mikroalgleri İçin Piroliz Sürecinin Deneysel Optimizasyonu Sevgi Polat(TR) , Ömer Faruk Kılıç
Tanen ve Formaldehit-Tanen Katkılı $BaTiO_3$ Kompozitleri ile Görünür Işık Altında Tetrasiklin Giderimi Eylül Acar (TR), Serhat Sezer, Tuğba Hayri Şenel, Ebru Kahraman, Nalan Erdöl Aydın, Gülhayat Saygılı
Atık Polistiren Bazlı PS/GO Kompozitinin Atık Sulardan Siprofloksasin Adsorpsiyonuna Yönelik Performansının Değerlendirilmesi Yasemin Akan(TR) , Tuğba Hayri Şenel , Serhat Sezer , Ebru Kahraman , Nalan Erdöl Aydın , Gülhayat Saygılı
Hayıt (Vitex Agnus Castus L.) Bitkisinden Derin Ötektik Çözücüler ile Antioksidan Bileşenlerin Ekstraksiyonu Buse Ormancı(TR), Özge Demir , Aslı Gök , Şah Ismail Kırbaşlar
Konu Başlığı: Kimyasal Süreç, Ürün ve Tesis Tasarımı ve Geliştirme
Yüksek Seçicilik ve Sürdürülebilirlik Odaklı Metan Klorinasyonu ile Endüstriyel Ölçekte Diklorometan (Metilen Klorür) Üretimi Pelin Özcan(TR), Ataberk Ediz Toksoy , Fatma Sude Kaya , Müge Dede , Selen Sopacı , Sude Efza Mete , Enver Güler , Sertan Yeşil
Tekstil Sektöründe Reaktif Boyamada Kullanılan İyon Tutucu ve Dispergatör Özellikli Biyobozunur Terpolimer Sentezi ve Karakterizasyonu Sinem Cansu Açıkgöz(TR), Ibrahim Beylunioğlu , Murat Ateş , Göksu Gençtürk , Onur Şanlı
İki Tanecik Fazından Oluşan Bulamaçların Karıştırılması – Tanktaki Akış Yapısı Ve Hız Profillerinin Udv ile İncelenmesi Hasan Görkem Yılmaz(TR), Yusuf Uludağ , Inci Ayrancı
Tanecik Özelliklerinin İki Tanecikli Bulamaçlarda İç Bulut Yüksekliğine Etkisinin İncelenmesi Hande Balaban(TR), Inci Ayrancı
Pigment Baskılı Açık ve Orta Tonlu Pamuklu Dokuma Kumaşlarda Fikseleme Adımının Kaldırılmasıyla Enerji Verimliliği ve Sürdürülebilirlik Sağlanması Hanife Zeybekci(TR), Saynur Sobay , Salim Karadayı
Pamuklu Dokuma Kumaşlarda Eş Zamanlı Haşıl Sökme ve Kasar Prosesinin Sürdürülebilirlik Üzerine Etkisi Saynur Sobay(TR), Nihal Durmuş , Hanife Zeybekci
Sıvı Sıvı Ekstraksiyon Tesisi Hat Çözeltilerinin Hurda Bakır Kullanılarak Safsızlık Giderimi ve Saf Bakır Sülfat Pentahidrat Üretimi Herkail Özen(TR), Bahadır Kaya , Celil Elitaş
Konu Başlığı: Modelleme ve Optimizasyon

Romatoid Artrit Tedavisinde Nanopartikül Tabanlı Sistemlere Ait Sitotoksisite Belirleyicilerinin Bibliyografik Analizi Elif Yıldırım(TR), Irem Çakır , Nazar Ileri Ercan
AL@ZIF-8 Kompozit Hidrojeli Üzerinde PB(II) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi Uğur Özveren , Derya Ozan Kaya(TR)
Gelişmiş Örnekleme Simülasyonu ile Protein Konformasyonel Değişimlerinin İncelenmesi Duygu Kaya(TR), Türkan Haliloğlu , Betül Uralcan
Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Matematiksel Modellemesi ve Performans Analizi Uğur Özveren , Dicle Eren(TR)
Konu Başlığı: Nanoteknoloji
Hidrofobik PSA İnce Filmlerin CVD ile Sentezi ve Yapışma Performansının Optimizasyonu Kurtuluş Yılmaz(TR), Mehmet Gürsoy , Mustafa Karaman
Fonksiyonel Yüzey Kimyasının Etkisiyle Borat İyonlarının Seçici Uzaklaştırılması İçin Moleküler Dinamik Simülasyonları Ayşe Saliha Korkut(TR), Betül Uralcan Kılavuz
Doğadan Nanoya: Erica Arborea ile Yeşil AgNP Sentezi ve Karakterizasyonu Nükte Topraksever , Azra Gürbin Kahvecioğlu(TR)
Mxene Yüzeylerinin Altın Nanopartiküllerle Fonksiyonelleştirilmesi ve Boya Gideriminde Kullanımı Hayrunnisa Mazlumoğlu(TR), Şule Binici
Konu Başlığı: Biyoteknoloji
Enjekte Edilebilir Hücre Taşıyıcısı Olarak PBAT Mikrotaşıyıcıların Geliştirilmesi ve Hücresel Etkileşimlerinin İncelenmesi Sena Koç Akbayrak (TR), Menemşe Gümüşderelioğlu
Hiperpigmentasyon Tedavisi İçin Metilkobalamin Yüklü Ultra Esnek Lipozomların Üretimi, Karakterizasyonu ve in-vitro Etkinliğinin Araştırılması Tülay Selin Erkut(TR), Menemşe Gümüşderelioğlu , Sema Coşkun
Sponjin/Hidroksiapatit Biyohibrit Doku İskelelerinin Geliştirilmesi, Osteojenik ve Antibakteriyel Aktivitelerinin İncelenmesi Demet Çakır(TR), Menemşe Gümüşderelioğlu
İskelet Kası Rejenerasyonu için Piezoelektrik Matriksler ve Elektromekanik Uyarımlı Hibrit Biyoreaktör ile İşlevsel Mikroçevre Tasarımı Elvan Konuk Tokak (TR), Menemşe Gümüşderelioğlu
Sodyum Aljinat/Pektin/Karboksimetil Selüloz Esaslı Biyo-Kompozit Aerojeller ile pH Duyarlı Kontrollü 5-Amino Salisilik Asit Salımı Kaan Erdoğan(TR), Zilan Avşar , Zeynep Şahin , Müge Sennaroğlu Bostan
Konu Başlığı: Dijitizasyon ve Yapa Zekâ
Kimyasal Tartım Süreçlerinde Tesisler Arası Dijital İzlenebilirlik: Otomatik Tartım Makinesi Entegrasyonu ve Barkod Tabanlı Takip Uygulaması Cengiz Özdemir(TR)
Metal Sülfürlü Fotokatalizörlerle Hidrojen Üretiminin Makine Öğrenmesiyle Analizi Ramazan Yıldırım , Beyza Yılmaz , Sümeyye Ebrar Budak , Erva Softaoğlu(TR)
Nano TiO_2 İndirgeme Koşullarının Bant Aralığı ve İndirgenme Oranına Etkilerinin Yapay Öğrenme ile İncelenmesi Pınar Özdemir(TR), Ramazan Yıldırım
Derin Sinir Ağları ve Gradyan Artırma Regresörü-Parçacık Sürüsü Optimizasyon Çerçevesi Kullanılarak PEM Elektrolizörlerinin Çok Amaçlı Optimizasyonu Niyazi Alper Tapan(TR), M. Erdem Günay
Hidrokarbon Yakıt Çözücülerinde Tek ve Karışık N-Alkanların (C16-C23) Kristalizasyonun Random Forest Algoritması ile Modellenmesi Uğur Özveren , Dicle Eren(TR), Derya Ozan Kaya
Konu Başlığı: Proses Kontrol
Süper-Yapı Tabanlı Çok Katmanlı Model Öngörülü Kontrol Sistemlerinin Tasarımı Olcay Dagdevıren Gunay(TR), Oleksiy V Klymenko

Konu Başlığı: Kimya Mühendisliğinde Tarihsel Gelişim, Gelecek Açılımları ve Ar-Ge Yaklaşımları
Kimyanın ve Kimya Mühendisliğinin Kısa Tarihi Engin Çörüşlü, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası
Kimya Mühendisliğinin Gelecekteki Açılımları ve Gerekli Eğitiminde Yeni Yaklaşımlar Kimya Mühendisleri Odası Engin Çörüşlü (KMO), İbrahim Beylunioğlu (KMO), Metin Türkay (Koç Üniversitesi), Özlem Ateş Duru (BAİBU), Güngör Gündüz (ODTÜ, emekli),
Farklı Ülkelerde Oluşturulan ArGe Ortamlarının Karşılaştırmalı İncelenmesi Mustafa Tunçgenç, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası

İçindekiler

Sıvı Sıvı Ekstraksiyon Tesisi Hat Çözeltilerinin Hurda Bakır Kullanılarak Safsızlık Giderimi ve Saf Bakır Sülfat Pentahidrat Üretimi 1

Pamuklu Dokuma Kumaşlarda Eş Zamanlı Haşıl Sökme ve Kasar Prosesinin Sürdürülebilirlik Üzerine Etkisi 6

Pigment Baskılı Açık ve Orta Tonlu Pamuklu Dokuma Kumaşlarda Fikseleme Adımının Kaldırılmasıyla Enerji Verimliliği ve Sürdürülebilirlik Sağlanması 10

Deodorant Formülasyonlarında Trietil Sitrat Kullanımının Teneke Ambalajlarda Korozyona Etkisi: XRF Yöntemiyle Değerlendirme 16

Antibakteriyel Emaye Kaplama Malzemesi Üretimi ve Karakterizasyonu 20

Tanecik Özelliklerinin İki Tanecikli Bulamaçlarda İç Bulut Yüksekliğine Etkisinin İncelenmesi 25

İki Tanecik Fazından Oluşan Bulamaçların Karıştırılması – Tanktaki Akış Yapısı ve Hız Profillerinin UDV ile İncelenmesi 29

Tekstil Sektöründe Reaktif Boyamada Kullanılan İyon Tutucu ve Dispergatör Özellikli Biyobozunur Terpolimer Sentezi ve Karakterizasyonu 32

Yüksek Seçicilik ve Sürdürülebilirlik Odaklı Metan Klorinasyonu ile Endüstriyel Ölçekte Diklorometan (Metilen Klorür) Üretimi 35

Demir İyonlarının Lityum Karbonat Kristallerinin Yapısal ve Morfolojik Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi 39

Sodyum β-Alaninat Çözeltisi İle Karıştırmalı Hücre Sisteminde Karbon Dioksit Absorpsiyonu 42

Karıştırmalı Hücre Sisteminde Triasetin Çözeltisinin Karbon Dioksit Absorpsiyonunun İncelenmesi 47

Potaysum β-Alaninat Çözeltisi İle Karıştırmalı Hücre Siteminde Co_2 Absorpsiyonunun İncelenmesi 51

Glisinin Polimorfik Faz Dönüşümünün Çinko İyonu Varlığında İncelenmesi 55

Makine Öğrenmesi ile Metilen Mavisi Adsorpsiyon Mekanizmasının Tahmini 58

Metronidazolün Sulu Çözeltilerinden Adsorpsiyonla Ayrılması 63

Türkiye'nin Çeşitli Bölgelerinde Yetiştirilen Soğan Kabuklarından Antioksidan Bileşiklerin Derin Ötektik Çözücüler Kullanılarak Ekstraksiyonu 68

Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonunda Glisil-L-Serin Dipeptidinin Rolü 71

Farklı Anyon Değişim Reçineleri ve Hindistan Cevizi Bazlı Aktif Karbon Kullanılarak Seftriakson Sodyumun Adsorpsiyonu 74

Thymbra Spıcata L. Bitkisinden Antioksidan Bileşenlerin Derin Ötektik Çözücüler İle Özütlenmesi 80

Ultrasonik Ön İşlemin Kaffir Limonu Yapraklarının Kurutma Kinetikleri, Biyoaktif Bileşen İçerikleri, Renk Özellikleri ve Kurutma Verimliliği Üzerine Etkisi 84

Sürekli Akış Koşullarında İyon Değiştirici Kolon Kullanılarak Çinko İyonlarının Giderimi 89

Kozmetik Ürünlerindeki Benzen, Toluen, Ksilen (Btx) Bileşiklerinin Adsorpsiyon Yoluyla Giderilmesinde Sıvı Saatlik Boşluk Hızı (Lhsv) Parametresinin Etkisinin İncelenmesi 92

Farklı Yüzey Aktif Maddelerle Sentezlenen Silikaların α-Tokoferol Adsorpsiyon Kapasitesinin Değerlendirilmesi 96

Fosfojipsten Amonyum Sülfat Üretiminde Kristalizasyon Katkısı Olarak H2SO4 Kullanımının Etkisi 102

Manyetoreolojik Akışkanların Reolojik Özelliklerinin Belirlenmesi ve Modellenmesi 106

Sr, Ce ve Mg ile Katkılanmış La2O3 ve La2O2CO3 Nanotel Katalizörlerin Düşük Sıcaklık Metanın Oksidatif Birleşme Reaksiyonundaki Katalitik Performanslarının Karşılaştırılması 113

Bor Karbon Nitrür Esaslı Heteroeklemlerin Fotokatalitik Özelliklerine Dair Deneysel ve Hesaplamalı Bir İnceleme 117

Metan Piroliz Reaksiyonu İçin Pd-B/Al2O3 Katalizörünün Geliştirilmesi 120

Doğrudan Gliserol Yakıt Pilleri için Aktif Karbon Destekli Ni-Mn Katalizörlerinin Elektrokimyasal Performansının İncelenmesi 123

Farklı W- Oranlarındaki Aktif Karbon Destekli Katalizörler ile H2S'ten H2 Üretimi 128

Atomik Ölçekte Metanol Dönüşümleri: Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı ile Kuramsal İnceleme 131

APTES ve TEA ile Modifiye Silika Sütunlu Kil: Katalitik Verimlilikte Yeni Yaklaşımlar 135

Titanyum Dioksit Nanotüpler Üzerinde Elektrokimyasal Olarak Sentezlenen Metal Organik Çerçevelerin Fotoelektrokimyasal Performansının İncelenmesi 139

Selüloz Asetat Tabanlı Filtre Atıklarından Aktif Karbon Sentezi ve Karakterizasyonu 142

Klorlanmış Polipropilen-Hematit Fibröz Matriksin Geliştirilmesi ve Fotokatalitik Oksidasyon Performansının Belirlenmesi 145

Gliserolün furfural ile asetalizasyonu reaksiyonuyla biyoyakıt katkılarının sentezinde ZnO katalizörün etkinliğinin incelenmesi 148

Makine Öğrenimi Kullanılarak Atıksudan TiO2 Fotokatalizörü İle Boyar Madde Giderimini Etkileyen Faktörlerin Belirlenmesi 152

Kusurlu Bakır(II) Oksit Yüzeylerinde CO Hidrojenasyonu Yoluyla Metanol Sentezinin Hesaplamalı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ile Analizi 155

Gözenekli Malzemelerde NMR Relaksometre ile Ölçülen Gözenek Boyutu Dağılımı Dolgulu Yatak Basınç Düşümü İlişkisi Çalışması 158

Işkın Otunda Toplam Fenolik Madde Analizi: Soxhlet ve Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon Yöntemlerinin Karşılaştırılması 165

Sodyum Aljinat/Pektin/Karboksimetil Selüloz Esaslı Biyo-Kompozit Aerojeller İle pH Duyarlı Kontrollü 5-Amino Salisilik Asit Salımı 169

İskelet Kası Rejenerasyonu için Piezoelektrik Matriksler ve Elektromekanik Uyarımlı Hibrit Biyoreaktör ile İşlevsel Mikroçevre Tasarımı 172

Sponjin/Hidroksiapatit Biyohibrit Doku İskelelerinin Geliştirilmesi, Osteojenik ve Antibakteriyel Aktivitelerinin İncelenmesi 176

Hiperpigmentasyon Tedavisi için Metilkobalamin Yüklü Ultra Esnek Lipozomların Üretimi, Karakterizasyonu ve İn-vitro Etkinliğinin Araştırılması 181

Enjekte Edilebilir Hücre Taşıyıcısı Olarak PBAT Mikrotaşıyıcıların Geliştirilmesi ve Hücresel Etkileşimlerinin İncelenmesi 184

Lipozomal Kapsülleme Verilerinin Analizi için Makine Öğrenmesine Dayalı Literatür Madenciliği 188

Çeşitli Tibbi ve Aromatik Bitkilerin Toplam Fenolik Madde ve Antioksidan İçeriklerinin Belirlenmesi 192

Kahvedeki Kafeinin Belirlenmesinde Farklı Demleme ve Analiz Koşullarının Etkisi 198

Süper-Yapı Tabanlı Çok Katmanlı Model Öngörülü Kontrol Sistemlerinin Tasarımı 202

Hayıt (Vitex Agnus Castus L.) Bitkisinden Derin Ötektik Çözücüler ile Antioksidan Bileşenlerin Ekstraksiyonu 207

Atık Polistiren Bazlı PS/GO Kompozitinin Atık Sulardan Siprofloksasin Adsorpsiyonuna Yönelik Performansının Değerlendirilmesi 210

Tanen ve Formaldehit-Tanen Katkılı $BaTiO_3$ Kompozitleri ile Görünür Işık Altında Tetrasiklin Giderimi 214

Bor İçerikli Bir Malzeme Kullanarak Sulardan Kongo Kırmızısı Boyar Maddesinin Uzaklaştırılması 218

Chlorella vulgaris Mikroalgleri için Piroliz Sürecinin Deneysel Optimizasyonu 221

Kahve Posasından Elde Edilen Biyokömüre Uygulanan Yüzey Aktivasyonlarının Su Tutma Performansına Etkisi 224

Kentsel Polimer Atıkların Geri Kazanımı: Karakterizasyon ve Uygulama 227

Esnek Poliüretan Sünger Üretiminde Bitkisel Yağlar ve Alternatif Dolgu Maddelerinin Etkilerinin İncelenmesi 230

Biyobozunur Malç Alternatifleri: Sentetik Film Sorununa Yerli ve Ekolojik Bir Yaklaşım 235

Biyokütle Tabanlı Adsorban ile Mikroplastiklerin Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması 239

"Karaman Kimyonu (Carum Carvi)" tohumundan çevre dostu yöntemle bioaktif bileşen ekstraksiyonu 242

Fermantasyon Ortamından Etanol ve Bazı Karboksilik Asitlerin Ayrıştırılması Amacıyla Membran Sistemlerinin Kullanılması 245

Küresel İklim Değişikliği Politikaları ve Türkiye'nin Rolü Üzerine Bir Değerlendirme 252

BiFeO3 Fotoanotlu Fotokatalitik Yakıt Hücresi ile Oksitetrasiklin İçeren Atık Suların Arıtımı ve Eşzamanlı Enerji Üretimi 256

Reaktif Siyah 5'in CuFe2O4 varlığında Fotokatalitik Oksidasyon ile Giderimi 259

İklim Değişikliğine Karşı Etkin Bitki Besleme ve Yeni Nesil Gübreler 262

Derin Ötektik Çözücüler ile Kurşun Geri Kazanımı 266

Paracetamol ve Ibuprofen Üretiminde Yeşil Çözücü Kullanımının Çevresel ve Emisyon Etkilerinin Değerlendirilmesi 270

Orman Yangını Atıklarının Değerlendirilmesi: Tekstil Atıksularından Katyonik Boya Giderimi İçin Yenilikçi Biyokömür Üretimi 275

Atıktan Adsorbana: Yangın Atıklarından Fiziksel Aktivasyon ile Elde Edilen Biyokömürün Tekstil Atık Suyundaki Anyonik Boyar Madde Adsorpsiyon Potansiyeli 279

Şeker Fabrikası Atıklarının Hidrojen İçeren Sentez Gazı Üretimi Yoluyla Değerlendirilmesi 282

Mikrodalga Destekli MOF Sentezi ve CO2 Gideriminde Adsorban Olarak Kullanımı 287

İmidazolin Temelli Sürdürülebilir Tekstil Yumuşatıcısının Geliştirilmesi 291

Katı Hal Kurutucu Sistemleri İçin Farklı Elektrokatalizörlerle Mea Tasarımı ve Performans Analizi 294

Derin Ötektik Çözücü Katkılı Aljinat Boncuklarla Kristal Violet Boya Giderimi 299

Odaklanmış Güneş Enerjisi ile Ultra-Hızlı Biyokütle Pirolizi Sonucunda Oluşan Ürünlerin Termogravimetrik Analiz (TGA) ve NMR Spektroskopisi ile Karakterizasyonu 303

Sürdürülebilir Analitik Laboratuvarlar: Cihaz ve Kullanım Bazlı Yeşil Uygulamalar 308

Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Kokteyl Duyarlılaştırıcı Etkisi 311

Peynir Altı Suyundan Yeniden Yapılandırma Yöntemi İle Hidrojen Üretimi..... 318

Nano-TiO_2 Dolgulu İyon Değiştirici Kompozit Membranın Li-S Pillerde Seperatör Olarak Uygulanması..... 322

Biyokömür Destekli Organik Esaslı Kompozit Faz Değiştiren Malzemelerin Üretilmesi ve Isıl Özelliklerinin Belirlenmesi..... 325

Modifiye Edilmiş Nano-ZnO Katkılı, Parafin Bazlı Faz Değiştiren Malzeme İçeren Kompozit Filmlerin Fotopolimerizasyonla Üretimi ve Karakterizasyonu 328

Biyokütle Bileşenlerinin Piroliz Süreçleri ve Katı Ürün Oluşumuna Etkileri 331

Endemik Kasnak Meşesi (Quercus vulcanica) Kabuğunun Piroliz Davranışının İncelenmesi 335

PEM Yakıt Pilleri için MIL-68(Fe) Katkılı SPEEK Kompozit membranların geliştirilmesi 339

Elektrokimyasal Hidrojen Üretimi İçin Siyah Fosfor Temelli Katalizör Geliştirilmesi 343

PEM Yakıt Hücresi Sistemi İçin Sodyum Borhidrür Bazlı Hidrojen Jeneratörü Geliştirilmesi..... 347

Dizel Yakıt İle Hidrojen Üretiminin Enerji Verimliliğinin Termodinamik Olarak Aspen Hysys ® İle İncelenmesi..... 351

Amonyak Boranın Hidrolizinden Hidrojen Üretimi İçin Soy Metal İçermeyen Aktif Karbon Destekli Ni-Cu Bimetalik Katalizörlerin Geliştirilmesi..... 357

Biyokütle Kaynaklı Sentez Gazından Yakıt Hücresi Sınıfı Hidrojen Saflaştırması için Gelişmiş Vakum Basınç Salınımlı Adsorpsiyon (VPSA) Ayrımı 361

Ultrasonik Etki ile PVDF-HFP Düz Levha Membran Performansının İncelenmesi 368

Manyetik Özellikli Cu/SiO2@Fe3O4 Katalizörü ile Amonyak Boran Hidrolizinden Hidrojen Üretimi..... 372

MXene yüzeylerinin altın nanopartiküllerle fonksiyonelleştirilmesi ve boya gideriminde kullanımı 377

Havacıva (Alkanna tinctora) Kökü Ekstraktı ile Titanyum Dioksit Nanopartikül Sentezi, Karakterizasyonu ve Antioksidan Özelliklerin Değerlendirilmesi 382

Doğadan Nanoya: Erica Arborea ile Yeşil AgNP Sentezi ve Karakterizasyonu 386

Fonksiyonel Yüzey Kimyasının Etkisiyle Borat İyonlarının Seçici Uzaklaştırılması İçin Moleküler Dinamik Simülasyonları..... 390

Hidrofobik PSA İnce Filmlerin CVD ile Sentezi ve Yapışma Performansının Optimizasyonu..... 395

Kükürt Katkılı CQD/n-Si Heteroeklem Fotodedektörlerin Optoelektronik Özellikleri ve Elektriksel Performansının Makine Öğrenimi ile Modellenmesi 398

Kobalt-Tungstofosforik Asit ile Fonksiyonelleştirilmiş g-C3N4 Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu..... 402

Kobalt-Tungstofosforik Asit ile Fonksiyonelleştirilmiş g-C3N4 Nanokompozitlerinin Yapısal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi..... 407

Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Ampisilin Yüklü Diskler Üzerine p(NIPAAm-HPMA) Kopolimer Sentezi ve Kontrollü İlaç Salımının İncelenmesi 414

‘Sülfahidrazin içeren Sodyum Aljinat ve Zeolit Kompozitinin Hazırlanması, Yapısal Karakterizasyonu ve Termal Kararlılığı‘ 418

Çoklu Epoksi Grubu İçeren Poss İle Uyumlaştırılmış Poliamit 6/Termoplastik Elastomer Karışımlarının Karakterizasyonu 422

Cam Elyaf ve Kenevir Elyaf Takviyeli Poliamit Kompozitlerinin Özelliklerinin İncelenmesi: Elyaf Yükleme Protokolünün Etkisi 425

Yeni Nesil Zincir Uzatıcı Ajanların Poliamit 6’nın Tekrarlı Geri Dönüştürülebilirlik Özelliklerine Olan Etkisinin İncelenmesi 429

Üretim Firesi Epdm Temelli Kapı Fitillerinin Devulkanizasyonuna Devulkanizasyon Kimyasalının Etkisinin İncelenmesi 433

Kemik Doku Mühendisliği İçin Enjekte Edilebilir Geopolimer Tabanlı HA-Kaolin Kompozitler . 436

AC@ZIF-8 Kompozitinde Aktif Karbon-[BMIM][BF4] İyonik Sıvı Miktarının Yüzey Alanı ve CO2/N2/CH4 Adsorpsiyonuna Etkisinin XGBoost Makine Öğrenimi ile İncelenmesi..... 440

Siloksan Zincir Uzunluğunun Epoksi Akrilat Kaplamaların Termal, Mekanik ve Kimyasal Özellikleri Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi 443

Sararma Direnci Yüksek Kısa Yağlı Alkidlerin Geliştirilmesi ve Ahşap Kaplama Uygulamaları .. 447

β-Glisinin α-Formuna Dönüşümünde Ca^{2+} İyonlarının Rolü 450

Kendi Kendini Onarabilen Termoset Polimer Matrisli Kompozit Üretiminde Kapsül Yapısının İncelenmesi ve Geliştirilmesi 454

Bor Modifiyeli Benzoksazin Reçinesinin Termal ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi 461

Karbon Siyahına Alternatif Olarak Pirinç Kabuğu ve Kömür Karışımı Külü: EPDM Kompozitlerinde Performans Değerlendirmesi 465

Sürdürülebilir Taşıyıcı Sistem Olarak Biyoçar: Prokain Yükleme ve BSA Kaplama Etkisi 469

Sülfonlama Tekniği ile Polifenilsülfon (PPSU) Membranların Üretimi ve Karakterizasyonu 473

Vanadyum Redoks Akış Bataryaları İçin Elektrospun MOF-808 Kompozit Membranlarının Üretimi ve Karakterizasyonu 476

Termal İzolasyon Uygulamaları için C–S–H Ara Fazlarından Wollastonit Üretimi: Hidrotermal Sentez Parametrelerinin Etkisi 480

Beta Glukanın Fizikokimyasal Özelliklerinin Analizi ile Endüstriyel Uygulamalarının Değerlendirilmesi 484

ZIF-90’ın Elektrik Alan Altındaki Yapısal Dinamiklerinin ve H_2 Adsorpsiyon Performansının Teorik Yöntemlerle Araştırılması 489

Kendini İyileştiren Aljinat-PVP Hidrojeller: Enjekte Edilebilir Hemostatik Sistemler 494

Klorlu ve Bromlu Butil Kauçukların Reolojik ve Mekanik Özelliklerinin Karşılaştırılması 498

Propolis Katkılı Enjekte Edilebilir Antioksidan Dialdehit Pektin–Jelatin Hidrojeli 502

Bor Fosfatın (BPO_4) Sentezi, Karakterizasyonu ve Boyar Maddeler için Adsorpsiyon Kapasitesinin İncelenmesi 506

Epokside doğal kauçuk esaslı lastik tamir hamurlarında farklı tip karbon karası kullanımının yapışma ve yorulma özelliklerine etkisi 510

Doğal dolgu maddelerinin epokside doğal kauçuk esaslı karma matrisli membranların gaz ayırma performansına etkisi 513

Düşük Viskoziteli UV Kürlenebilir Epoksi Akrilat Sentezi ve Amin Modifikasyonu..... 516

Gıda Ambalajı Uygulamaları için Kâğıt Yüzeyine Pektin/PVP Tabanlı, Alfa-Terpineol Katkılı Doğal Hidrojel Kaplama Sistemleri Geliştirilmesi 519

Aljinat – Kaolin Biyokompozit Mikroküreler İle Kontrollü İlaç Salınımı 523

Etilen ve ENB oranının EPDM Kauçuk Esaslı Karışımların Reolojisi ve bu karışımlardan hazırlanan Elastomerlerin Mekanik Özelliklerine Etkisi 527

Pişirici Grubu ve Kalsiyum Karbonat Katkısının Kauçuk Karışımlarının Reolojik ve Mekaniksel Özellikleri Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi 531

Yenilenebilir Malzemelerle Termal Dayanımı Yüksek Tekstil Ürünlerinin Geliştirilmesi 534

Pinus brutia taneni katkılı supramoleküler, enjekte edilebilir, kendini onaran pektin–jelatin hidrojeli: geliştirilmesi ve karakterizasyonu 537

Dayanıklı şeffaf kaplamaların geliştirilmesi ve uygulamaları 540

Güneş Işığında Polistiren Eliminasyonu İçin Bor Katkılı Fotokatalizör Geliştirilmesi 544

Üç komponentli Poliamid/Akrilonitril Bütadien Stiren Harmanların Mekanik ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi 550

Antimikrobiyel Özellik Kazandırmak İçin Titanyum Plakalara Yüzey Modifikasyonu 556

Pem Yakıt Hücrelerinde Kullanılmak Üzere Polibenzimidazol (PBI) Membranların Alternatif Bir Yaklaşım Olarak İncelenmesi 562

Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Matematiksel Modellemesi ve Performans Analizi 568

Gelişmiş Örnekleme Simülasyonu ile Protein Konformasyonel Değişimlerinin İncelenmesi 572

Al@Zıf-8 Kompozit Hidrojeli Üzerınde Pb(Iı) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi. 576

Romatoid Artrit Tedavisinde Nanopartikül Tabanlı Sistemlere Ait Sitotoksisite Belirleyicilerinin Bibliyografik Analizi 583

Derin Sinir Ağları ve Gradyan Artırma Regresörü-Parçacık Sürüsü Optimizasyon Çerçevesi Kullanılarak PEM Elektrolizörlerinin Çok Amaçlı Optimizasyonu 587

Nano TiO_2 İndirgeme Koşullarının Bant Aralığı ve İndirgenme Oranına Etkilerinin Yapay Öğrenme ile İncelenmesi 592

Çam Talaşının Termokimyasal Gazlaştırılmasının Matematiksel Downdraft Reaktör Modeliyle İncelenmesi 598

Hidrokarbon Yakıt Çözücülerinde Tek ve Karışık n-Alkanların (C16-C23) Kristalizasyonun Random Forest Algoritması İle Modellenmesi 603

Metal Sülfürlü Fotokatalizörlerle Hidrojen Üretiminin Makine Öğrenmesiyle Analizi 609

Kimyasal Tartım Süreçlerinde Tesisler Arası Dijital İzlenebilirlik: Otomatik Tartım Makinesi Entegrasyonu ve Barkod Tabanlı Takip Uygulaması 614

Kimya Mühendisliğinin Gelecekteki Açılımları ve Gerekli Eğitiminde Yeni Yaklaşımlar 618

Kimyanın ve Kimya Mühendisliğinin Kısa Tarihi 641

Farklı Ülkelerde Oluşturulan ArGe Ortamlarının Karşılaştırmalı İncelenmesi 653

Fenolik Vanilin ve Arjinin ile Katkılı OP–GelMA Hidrojel Matriksi: Hemostatik Etki ve Anjiyogenezi Destekleyen Enjekte Edilebilir Hidrojellerin Geliştirilmesi 703

Dialdehit fonksiyonlandırılmış Pektin ve Polietilen imin ilavesinin kağıt fiziksel direnci üzerine etkileri 707

Pem Yakıt Pili Hücrelerinin Proton İletkenlik Özelliğinin İncelenmesi İçin Membran Geliştirilmesi Ve Karakterizasyonu 711

Sıvı Sıvı Ekstraksiyon Tesisi Hat Çözeltilerinin Hurda Bakır Kullanılarak Safsızlık Giderimi ve Saf Bakır Sülfat Pentahidrat Üretimi

Herkail Özen [1,*], Bahadır Kaya [1] & Celil Elitaş [3]
[1] Asos Proses Makina Sanayi ve Tic A.Ş.
herkail@asos.com.tr

Özet

Bakır; yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, korozyon direnci ve mekanik işlenebilirliği sayesinde pek çok sektörde vazgeçilmez bir hammaddedir. Bu yaygın kullanım, aynı zamanda çeşitli endüstriyel süreçlerden ortaya çıkan atık çözeltilerde yüksek miktarda çözünmüş bakırın bulunmasına neden olur. Özellikle sıvı sıvı ekstraksiyon gibi hidrometalurjik işlemlerde, işlem sonrası elde edilen atık çözeltiler, 15–40 g/L aralığında bakır içerebilir. Bu çözeltiler yalnızca ekonomik açıdan değil, çevresel sürdürülebilirlik açısından da değerlendirilmesi gereken önemli bir kaynaktır.

Bu çalışmada, sıvı sıvı ekstraksiyon tesisinden çıkan ve 23,87 g/L Cu içeren asidik atık çözeltiden, hurda bakır kullanılarak metalik yer değiştirme (sementasyon) tepkimesi ile yüksek saflıkta bakır sülfat pentahidrat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) kristalleri elde edilmesi amaçlanmıştır. Sürecin temel amacı hem hurda bakırın değerlendirilmesi hem de çevresel açıdan zararlı atık çözeltinin bertarafı yerine geri kazanımıdır. Bu yönüyle proses hem ekonomik hem de çevresel kazanımları bünyesinde barındırmaktadır.

Prosesin ilk adımında, hurda bakır malzeme yüzeyindeki oksitlerin uzaklaştırılması amacıyla alevle oksitlenmiştir. Daha sonra bu malzeme, 80 °C sıcaklıkta ve pH 0,06 olan bakır içeren atık çözeltinin içine daldırılmıştır. Burada gerçekleşen redoks tepkimesi sonucunda, çözeltideki Fe^{2+} iyonları yükseltgenerek çözelti fazından uzaklaşmış, eş zamanlı olarak hurda bakır yüzeyinde kontrollü çözünme sağlanmıştır. Bu aşamada reaksiyon süresi, sıcaklık ve karıştırma hızı (600 rpm) verimin optimize edilmesinde kritik parametrelerdir.

Tepkime sonrasında sistem süzülerek çözünmeyen kalıntı ve safsızlıklar uzaklaştırılmış, ardından çözeltideki bakır sülfat evaporasyon ve kristalizasyon aşamalarından geçirilmiştir. Bu aşamalarda, doygunluğa ulaştırılan çözeltiden bakır sülfat kristalleri çöktürülmüş, ardından santrifüjleme işlemi ile sıvı fazdan ayrıştırılmıştır. Son olarak kurutma işlemiyle nem içeriği %0,5'in altına düşürülerek nihai ürün elde edilmiştir.

Elde edilen $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ürünü; açık mavi renkte, homojen kristal yapılı ve endüstriyel kullanım standartlarına uygun saflıktadır. Ürün; özellikle tarım sektöründe fungusit katkısı olarak, elektrolitik kaplama banyolarında ve kimya sanayinde hammadde olarak değerlendirilebilir. Bu çalışma, atık çözeltiden geri kazanımın sürdürülebilir ve ekonomik bir yöntemle nasıl gerçekleştirilebileceğine dair başarılı bir örnek sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Hurda Bakır, Bakır Sülfat Üretimi

Problem Durumu

Sanayileşmenin artmasıyla birlikte bakırın endüstriyel kullanımı da büyük ölçüde artış göstermiştir. Elektrik ve elektronik sektörü başta olmak üzere inşaat, otomotiv, kimya ve savunma sanayi gibi birçok alanda bakıra olan talep sürekli yükselmektedir. Bu durum, bakır üretimi ve tüketimi sonucunda önemli miktarda atık oluşmasına da neden olmaktadır. Özellikle sıvı sıvı ekstraksiyon gibi süreçlerden sonra ortaya çıkan ve bakır içeren atık çözeltiler hem ekonomik açıdan bir kaynak hem de çevre açısından potansiyel bir kirlilik tehdididir. Bu atık çözeltiler, genellikle 15–40 g/L aralığında çözünmüş bakır içermekte olup geri kazanım yapılmadığı takdirde hem değerli bir metal kaybı yaşanmakta hem de bu metallerin doğaya salınımı ile ekosistem zarar görmektedir.

Ayrıca bu çözeltiler yalnızca bakır değil, aynı zamanda demir, nikel, çinko gibi safsızlık içeren metal iyonlarını da barındırmaktadır. Bu safsızlıklar, doğrudan geri kazanımı zorlaştırmakta, ürün kalitesini düşürmekte ve yüksek saflıkta $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ üretimini zorlaştırmaktadır. Özellikle atık bakır çözeltilerinden değerli metal kazanımı sürecinde karşılaşılan bu durum hem çevresel açıdan hem de ekonomik olarak iyileştirme gereksinimi doğurur [5]. Safsızlıkların çözeltiden ayrıştırılmadan yapılan kristalizasyon işlemleri, ürün saflığını ciddi şekilde düşürmekte, ayrıca re-kristalizasyon (tekrarlı kristalizasyon) ihtiyacını doğurmaktadır [4]. Safsızlıkların giderilmesi için uygulanabilecek klasik yöntemler çöktürme, iyon değişimi veya membran teknolojileriyle giderimin %100 mümkün olması sonucunda bile bu yöntemler çoğunlukla yüksek maliyetli, enerji yoğun ya da proses karmaşıklığı açısından tercih edilmemektedir. Ayrıca bizim prosesimizde hedefimiz bakır olması ve demir ile yakın pH aralıklarında çökmesinden dolayı bakır kaybı da problem teşkil etmektedir. Dolayısıyla hem ekonomik hem de sürdürülebilir bir çözüm arayışı söz konusudur.

Hurda bakır ise birçok sektörde açığa çıkan, düşük ekonomik değere sahip ancak kimyasal olarak aktif bir malzemedir. Bu nedenle hurda bakırın değerlendirilerek çözeltideki değerli metallerle kontrollü şekilde reaksiyona sokulması hem atık azaltımı hem de kaynak geri kazanımı açısından dikkate değer bir alternatif sunmaktadır. Özellikle tel çekme gibi üretim süreçlerinden kalan bakır atıkları, geri kazanım süreçlerinde hem hammadde kaynağı hem de indirgeme ajanı olarak kullanılabilecek potansiyele sahiptir [1]. Ancak bu yöntemlerin çoğunda reaksiyon ortamının pH dengesi, sıcaklık ve karıştırma koşulları gibi parametreler yeterince optimize edilmemiştir. Literatürde bu parametrelerin göz ardı edilmesi sonucu ürün verimi ve saflığında dalgalanmalar gözlenmiştir [6]. Optimum parametrelerde çalışıldığında ise, sıvı sıvı ekstraksiyon tesisi çıkışlı hat çözeltilerinden, hurda bakır kullanılarak saf bakır sülfat pentahidrat üretimi hem çevresel sorunun çözümüne hem de ekonomik katma değere yönelik potansiyel barındıran bir yaklaşımdır.

Yöntem

Bu çalışmada kullanılan yöntem, sıvı sıvı ekstraksiyon tesisinden elde edilen ve ortalama 23,87 g/L Cu içeren asidik atık çözeltilerden, hurda bakır yardımıyla redoks reaksiyonu yoluyla saf bakır sülfat pentahidrat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) üretimine dayanmaktadır. Uygulanan yöntem hem kimyasal hem de fiziksel adımları içermekte olup laboratuvar ölçeğinde kademeli olarak tasarlanmıştır.

İlk aşamada, tel çekme atıklarından elde edilen hurda bakır yüzeyleri, oksidatif tabakadan arındırmak amacıyla alevle ısıtılmıştır. Bu uygulama, indirgeme reaksiyonlarının verimliliğini artırmak için önerilmektedir [1]. Böylece hurda bakır yüzeyinin reaksiyon kabiliyeti artırılmak amacıyla ön aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemde hurda bakır malzeme alevle ısıtılarak yüzeydeki oksit ve pas tabakaları uzaklaştırılmış, metalin aktif yüzeyi açığa çıkarılmıştır.

Hazırlanan hurda bakır, 80 °C'ye kadar ısıtılmış pH 0,06 olan bakır içeren atık çözeltiye belirli oranda daldırılmış ve sabit 600 rpm karıştırma hızı altında metalik yer değiştirme reaksiyonu başlatılmıştır. Bu yöntem sementasyon (yer değiştirme) olarak adlandırılmakta olup endüstriyel ölçekte $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ üretim proseslerinde kullanılmaktadır [2]. Reaksiyon süresi boyunca çözelti düzenli olarak seviye takibi yapılmış ve buharlaşma ile oluşan su kaybı önlenmiştir. Reaksiyon yaklaşık olarak 15-18 saat sürmüştür.

Redoks tepkimesi neticesinde çözelti içerisindeki Cu^{2+} iyonları indirgenirken, hurda bakırdan sistem içine Fe^{2+}, Zn^{2+} gibi iyonların geçişi kısmen gerçekleşmiştir. Bu safsızlıklar, reaksiyon sonrası süzme işlemiyle ortamdan uzaklaştırılmıştır. Elde edilen berrak çözelti, buharlaştırma yoluyla 170–190 g/L seviyelerine kadar konsantre edilmiştir [4]. Hedef konsantreye gelindiğinde bakır kristallendirmeye alınmıştır.

Çözelti yavaş soğutma yöntemiyle 40°C'ye düşürülmüştür. Bazı kaynaklarda 25-30 0C de kristal çekirdeği oluşumu sağlanmaktadır. Bu sıcaklıkta kristalizasyon aralığı ve optimum bakır derişiminin olacağı belirtilmektedir [3]. Bizim çalışmamızda kristalizasyon aşamasında, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$'nun doygunluk sınırı, Linke ve Seidell [7] tarafından bildirilen çözünürlük verileri esas alınarak belirlenmiştir. Kristal oluşumu tamamlandıktan sonra çöken kristaller santrifüj cihazı yardımıyla sıvı fazdan ayrıştırılmıştır. Elde edilen kristaller yaklaşık 40–60 °C sıcaklık aralığında kurutularak nem oranı azaltılmış ve rafine ürün elde edilmiştir. Nihai ürün, mavi renkli, homojen morfolojide ve %98'in üzerinde saflığa sahip $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ olarak sınıflandırılmıştır.

Yöntemin geçerliliğini test etmek amacıyla tekrarlı deneyler yapılmış, proses verimi, geri kazanım yüzdesi ve kristal saflığı parametreleri değerlendirilmiştir. Ayrıca, kullanılan hurda bakırın türü ve boyutu, reaksiyon süresi, sıcaklık, pH ve çözelti-hurda oranı gibi faktörler üzerine deneysel varyasyonlar uygulanarak sürecin optimizasyonu sağlanmıştır.

Çalışmada Kullanılan Sıvı Sıvı Tesisi Atık Çözeltisine ait Analiz Sonucu													
Al g/L	Ca g/L	Co g/L	Cr g/L	Cu g/L	Fe g/L	K g/L	Mg g/L	Mn g/L	Na g/L	Ni g/L	Si g/L	Zn g/L	S ppm
0,26	0,272	0,075	0,0009	23,876	0,791	0,214	0,17	0,01	0,01	0,035	0,01	0,28	47872

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında yürütülen deneysel süreç başarı ile tamamlanmış olmakla birlikte, elde edilen kristallerin $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ saflığı %99,96dır. Kristaller ticari kalitede (>99,9%) ve yüksek verimde elde edilebilmesi hem proses verimliliği hem de çevresel açıdan olumlu sonuçlar doğurmaktadır. Benzer çalışmaların çıktılarıyla karşılaştırıldığında, bu yöntemin daha düşük maliyetli ve daha sürdürülebilir bir çözüm sunduğu öngörülmektedir [4]. Bulgular, analiz sonuçları ve literatür destekli yaklaşımlar doğrultusunda süreçten beklenen sonuçlar oldukça açıktır. Öncelikle, sıvı sıvı ekstraksiyon tesisinden çıkan ve yüksek oranda çözünmüş bakır içeren atık çözeltilerin, hurda bakır ile redoks reaksiyonu aracılığıyla arıtılması, çevresel açıdan sürdürülebilir ve ekonomik bir çözüm sunmaktadır. Hurda bakırın bu tür proseslerde kullanımı hem düşük maliyetli bir reaktif hem de geri dönüşüm ilkesine uygun bir yöntem olarak değerlendirilmektedir.

Reaksiyonun verimli şekilde gerçekleşmesi ile birlikte, çözelti fazındaki Cu^{2+} iyonlarının önemli bir kısmının indirgenerek kristal yapıda $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ formuna dönüşmesi sağlanmıştır. Bu dönüşüm, özellikle tarım, elektroliz ve kimya sanayilerinde kullanılabilir nitelikte nihai bir ürünün elde edilmesini sağlayacaktır. Araştırma sonucunda elde edilen kristallerin, saflık oranı açısından ≥ %98

seviyesine ulaşmış olması ve morfolojik olarak da iyi olması ticari bakır sülfat standartlarını karşılamaktadır.

Uygulanan bu prosesle yaklaşık olarak bakırın tamamının geri kazanımı mümkün görünmektedir. Aynı zamanda süzme ve kurutma gibi fiziksel işlemlerle sistemde biriken safsızlıkların uzaklaştırılması, ürün kalitesinin artırılması açısından da olumlu sonuçlar vermektedir. Süreç sonunda elde edilen kristallerin renk, yapısal homojenlikleri endüstriyel kalite kriterlerine uygunluk göstermektedir.

Ek olarak, bu yöntemin diğer geleneksel yöntemlere kıyasla enerji tüketimi açısından daha düşük olması, prosesin sürdürülebilirlik yönünü de ön plana çıkarmaktadır. Elde edilen veriler hurda bakırın yalnızca ekonomik değil aynı zamanda çevresel fayda sağlayan bir çözüm aracı olarak da kullanılabileceğini ortaya koymaktadır. Söz konusu yöntem, geri kazanım oranı yüksek, uygulanabilirliği kolay ve atık minimizasyonunu temel alan bir model sunmaktadır.

Sonuç olarak, bu çalışmadan elde edilmesi beklenen genel çıktı hem sıvı sıvı ekstraksiyon atıklarının zararsızlaştırılması hem de yüksek katma değerli bir ürün olan bakır sülfat pentahidratın üretilmesi yoluyla, döngüsel ekonomi yaklaşımına katkı sağlanmasıdır. Sürecin laboratuvar düzeyinde başarılı sonuçlar vermesi de pilot ve endüstriyel ölçekte uygulanabilirliğine ışık tutmaktadır.

Elde Edilen Kristal Ürün														
Al %	Ca %	Cd %	Co %	Cr %	Cu %	Fe %	K %	Mg %	Mn %	Na %	Ni %	Si %	Zn %	S ppm
0,003	0,003	<0.001	0,015	<0.001	25,44	0,007	<0.001	<0.001	<0.001	0,002	<0.001	<0.001	0,007	128350



Kaynakça

Ayala, J., & Fernández, B., Synthesis of commercial products from copper wire-drawing waste. Jom, 66(6), 1099-1105, (2014).

Buchi Gatica, J. D., Plant for obtaining copper sulphate pentahydrate (Patent No. WO2020142856A1). World Intellectual Property Organization, (2020). https://patents.google.com/patent/WO2020142856A1/en

Li, Y., Method for producing copper sulfate pentahydrate by combination of zinc and copper systems based on chlorine removal as link (Patent No. CN104131171A). China National Intellectual Property Administration, (2014). https://patents.google.com/patent/CN104131171A/en

Marković, R., Stevanović, J., Avramović, L., Nedeljković, D., Jugović, B., Stajić-Trošić, J., & Gvozdenović, M., Copper-sulfate pentahydrate as a product of the waste sulfuric acid solution treatment. Metallurgical and Materials Transactions B, 43, 1388-1392, (2012).

Ying-lin, P., Ya-jie, Z., Wen-ke, Z., & Wen-mi, C., Separation and recovery of Cu and As during purification of copper electrolyte. Transactions of nonferrous metals Society of China, 22(9), 2268-2273, (2012).

Zhao, Y., Method of recovering waste copper foil (Patent No. CN1414123A). China: State Intellectual Property Office, (2003). Retrieved from https://patents.google.com/patent/CN1414123A/en

William F. Linke, Atherton Seidell, Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds, Volume I, Fourth Edition, D. Van Nostrand Company, Inc., (1958).

Pamuklu Dokuma Kumaşlarda Eş Zamanlı Haşıl Sökme ve Kasar Prosesinin Sürdürülebilirlik Üzerine Etkisi

Saynur Sobay [1,*], Nihal Durmuş [1] & Hanife Zeybekci [1]
[1] Halmer Tekstil
saynursobay@halmertekstil.com

Özet

Tekstil terbiyesinde çevresel sürdürülebilirlik, günümüz tekstil endüstrisinin öncelikli hedeflerinden biri haline gelmiştir. Artan çevresel farkındalık, yasal düzenlemeler ve ekolojik standartlar doğrultusunda, terbiye işlemlerinde kullanılan kimyasalların seçimi daha büyük bir önem kazanmıştır. Kimyasalların tamamen kullanım dışı bırakılması mevcut endüstriyel gerçeklikler göz önüne alındığında mümkün olmasa da; çevreyle daha uyumlu, biyolojik olarak parçalanabilir, düşük toksisiteye sahip maddelerin ve yenilikçi proses teknolojilerinin tercih edilmesi gereklidir. Bu bağlamda sürdürülebilir kimya ilkeleriyle uyumlu proses tasarımları, hem çevre koruması hem de üretim verimliliği açısından önem arz etmektedir [1],[5],[7].

Bu proje kapsamında, pamuklu dokuma kumaşların reaktif boyama işleminden önce uygulanan geleneksel ön terbiye aşamalarından biri olan haşıl sökme işlemi, sürecin verimliliğini artırmak ve çevresel etkileri azaltmak amacıyla soğuk kasar (cold bleaching) prosesi ile birleştirilerek tek adımda gerçekleştirilmek üzere yeniden yapılandırılmıştır.

Haşıl maddeleri (nişasta, polivinil alkol, CMC vb.) dokuma sırasında ipliğe mukavemet ve düzgünlük kazandırmak amacıyla uygulanmakta; ancak boyama ve terbiye işlemlerinden önce bu maddelerin kumaştan tamamen uzaklaştırılması gerekmektedir. Geleneksel proseslerde bu işlem genellikle sıcak ortamda, ayrı bir yıkama veya enzimatik haşıl sökme aşaması ile yapılmakta ve ardından kasar işlemi uygulanmaktadır. Bu iki ayrı proses; yüksek su, enerji ve kimyasal tüketimi ile çevreye önemli yük oluşturmaktadır [3],[6].

Projede geliştirilen yeni yaklaşımda, tek bir proses adımıyla hem haşıl sökme hem de kasar işleminin eş zamanlı gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla ;

- Soğuk kasar yöntemiyle çalışılmış,
- Uygun kimyasal formülasyonlar (örneğin düşük sıcaklıkta etkili oksitleyici ajanlar, deterjanlar, ıslatıcılar ve kompleks yapıcılar),
- Uygun proses parametreleri (sıcaklık, süre, pH, mal-kimyasal oranı) optimize edilmiştir.

Yapılan laboratuvar ve pilot ölçekli çalışmalarda, bu bütünleşik prosesin, pamuk elyafındaki doğal renk verici safsızlıkların giderilmesinde etkili olduğu, aynı zamanda haşıl maddelerinin çözünerek ortamdan uzaklaştırılabildiği gözlemlenmiştir. Elde edilen kumaşlarda hem beyazlık derecesi, hem de boyama öncesi su emme kapasitesi (ıslanabilirlik) gibi performans kriterleri olumlu sonuçlar vermiştir.

Anahtar Kelimeler: Tekstil Terbiye, Kimyasal Tüketimi, Sürdürülebilir Tekstil, Çevre Dostu Prosesler

Problem Durumu

Tekstil sektöründe pamuklu dokuma kumaşların boyanabilir hâle getirilmesi için uygulanan ön terbiye işlemleri, üretim sürecinin en kritik ve aynı zamanda en fazla kaynak tüketen aşamalarından biridir. Reaktif boyama öncesinde gerçekleştirilen haşıl sökme ve kasar işlemleri, geleneksel yöntemlerde ayrı ayrı uygulanmakta olup bu durum; uzun işlem süresi, yüksek enerji ve su tüketimi, fazla miktarda kimyasal kullanımına bağlı çevresel kirlilik, artan üretim maliyetleri, yüksek iş gücü ihtiyacı gibi pek çok soruna yol açmaktadır [2],[4],[8].

Özellikle haşıl sökme işlemi, çözgü ipliklerine uygulanan haşıl maddelerinin kumaş üzerinden uzaklaştırılmasını sağlamak için genellikle yüksek sıcaklıkta çalışabilen kimyasallar kullanılarak yapılır. Ardından kumaş kasar işlemine alınır. Bu iki işlem ardışık şekilde yürütüldüğünde, ekstra zaman, enerji, su ve kimyasal tüketimi ortaya çıkar. Ayrıca her iki işlemden sonra oluşan atık su yükü de çevreye verilen zararı artırır ve arıtma maliyetlerini yükseltir [6].

Bu geleneksel yapı, hem çevresel sürdürülebilirlik hem de üretim verimliliği açısından yetersiz kalmaktadır. Artan çevre bilinci, sürdürülebilir üretim baskısı ve maliyetleri düşürme ihtiyacı doğrultusunda, daha yenilikçi, entegre ve kaynak kullanımını azaltan proseslere duyulan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır.

Yöntem

Bu proje kapsamında araştırma yöntemlerinden ; deneysel ve karşılaştırmalı yöntem kullanılmıştır.

İlk olarak tedarikçi firmadan temin edilen **128 g/m2 40/1 saten** deneme yapılacak ham kumaş üzerinde haşıl tespiti yapılmıştır. **Potasyum iyodür** çözeltisi damlatılan kumaş üzerinde nişasta haşılı tespit edilmiştir. Deneme yapılacak kumaş için sırasıyla aşağıdaki reçete ve uygun miktarlar hazırlanmıştır ;

Organik stabilizatör %15-%20

Ekolojik stabilizatör %17 - %20

Kostik %15 - % 20

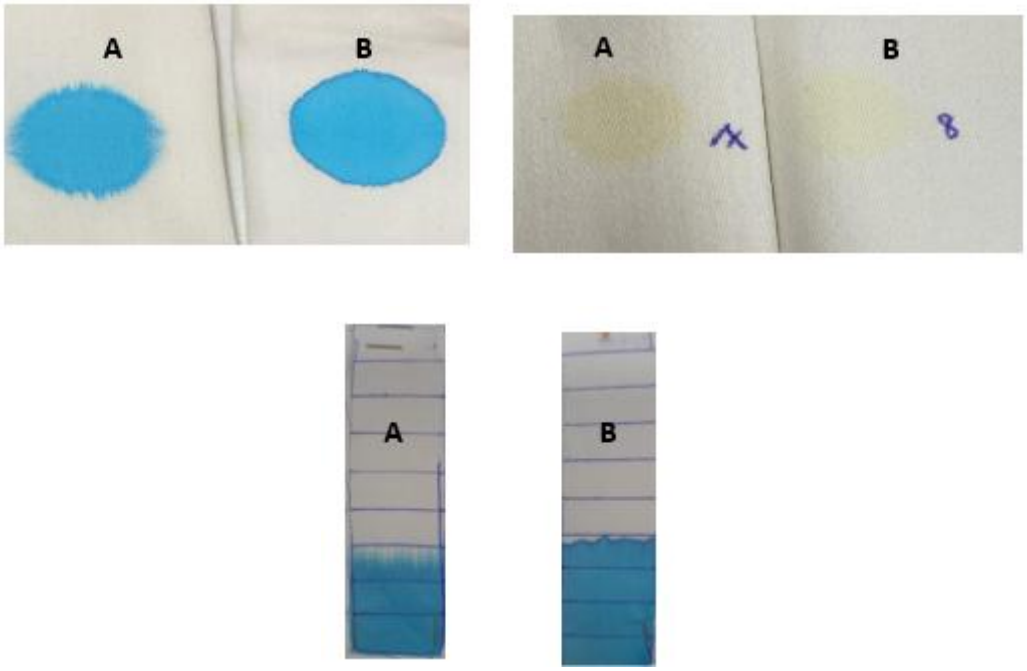
Peroksit %60

üniversal yıkama maddesi %5 - %9

Kimyasallarla birlikte banyoya yumuşak su çektirilmiştir. Hazırlanan çözeltinin pH’ı 11-12 olarak ölçülmüştür. Deneme yapılacak kumaş hazırlanan çözelti ile 55 m/dk hız ile cold pad batch (soğuk bekletme) yöntemiyle sarılmış, 37 ° C 20 saat süre ile bekletilmiştir. Rotasyon süresi sonunda her kabin sıcaklığı 98 °C , son kabinde de nötralizasyon işlemi yapılacak şekilde 40m/dk hızla yıkama işlemi yapılmıştır.

İşletme içinde standartlaşmış haşıl sökme işlemi uygulandıktan sonra kasar işlemine alınan kumaşın prosesi de mevcut koşullarda gerçekleştirilmiş ; sonucunda her iki kumaş için de hidrofilite, kapilarite, berger (beyazlık derecesi), tegewa ve pH değerlerine bakılmış ve karşılaştırma yapılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar



Şekil 1. Damlatma hidrofilite, Tegewa ve Kapilarite test sonuç görselleri (A klasik yöntemi ; B ise Entegre prosesi göstermektedir).

Yapılan testler sonucunda, entegre proseste elde edilen hidrofilite değeri mevcut prosese göre daha başarılı sonuçlanmıştır. Nişasta haşılının iki kumaş üzerinde de söküldüğü gözlemlenmiş, kapilarite değerlerinde ise gözle görülür bir fark gözlemlenmiştir. Klasik yöntemde 5 dakika sonunda 15 mm olan yükselme seviyesi entegre proseste 29 mm olarak ölçülmüştür. Reaktif boyama ya da baskı öncesi zemin beyazlık kontrolleri spektrofotometre ile yapılmış A kumaşının beyazlık değeri 69 berger ; B kumaşının beyazlık değeri ise 73 olarak ölçülmüştür.

Tablo 1. Reçete maaliyet hesaplamasına ait karşılaştırma.

KLASİK YÖNTEM REÇETE + PROSES MALİYETİ	ENTEGRE PROSESTE REÇETE + PROSES MALİYETİ
0,66 €	0,6 €

Bu deneme ile haşıl sökme ve haşıl sonu yıkama proses adımı ortadan kaldırılacağı için metre bazında **0,06 €** civarında bir kar elde edilecek ve de haşıl sonu bekleme süresinin önüne geçilmiş olup terminde kısalma sağlayacaktır. Haşıl sökme ve yıkama adımı ortadan kaldırıldığında elektrik, doğal gaz, su tüketimi, buhar ve iş gücü kazançları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 2. Önerilen prosesle elde edilen kazanımların maaliyet hesaplama değerleri.

	ELEKTRİK MALİYETİ €/m	DOĞAL GAZ MALİYETİ €/m	SU TÜKETİM MALİYETİ €/m	BUHAR/BARABAN MALİYETİ €/m	BUHAR /YIKAMA MALİYETİ €/m	İŞGÜCÜ MALİYETİ €/m
KLASİK YÖNTEM MALİYETLERİ	0,0157	0,00561	0,009	0,04	0,124	0,07
ENTEGRE PROSES MALİYETLERİ	0,0138	0,00284	0,00711	0,0315	0,098	0,065
KAZANÇ	0,0019	0,00277	0,00189	0,0085	0,026	0,005

Aylık bazda üretimler göz önünde bulundurulduğunda entegre prosese geçiş sağlanması sonucu firma nezdinde yaklaşık **7040 €** gibi bir kazanç sağlanmış olacaktır. Bu entegre prosesin uygulanması sayesinde :

- İşlem süresi kısalacak, üretim hattındaki tıkanıklıklar azalacaktır.
- Su ve enerji tüketimi minimuma indirgenecek.
- Kimyasal kullanımı azalacak, böylece atık su yükü düşürülecek ve arıtma ihtiyacı minimize edilecektir.
- Karbon ayak izi azaltılarak, tekstil işletmesinin çevresel etkisi düşürülecektir.
- Sürecin sadeleştirilmesi sayesinde ekonomik kazanımlar elde edilecek, işletme maliyetleri düşürülecektir [8].

Kaynakça

Emel Ceyhun SABIR* Çiğdem SARPKAYA Anahtar Kelimeler: Keywords: Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümü, 01330 Sarıçam /ADANA

Burcu SANCAR, Nevruz PAKSOY, Onur BALCI, Nurcan KURTOĞLU (2012): Pamuklu Dokuma Kumaşların Boyamaya Hazırlık İşlemlerinde Enzim Kullanım Olanaklarının İncelenmesi ve Kombine Proses Geliştirilmesi, Tekstil ve Mühendis, 19: 86, 7-13.

(Körlü, A., Altay, P., (2009), Enzimlerle Yün Terbiyesi, Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, 3(2), 81-91 , (Duran, N., Duran, M., (2000), Enzyme Application in the Textile Industry, Rev. Prog. Colouration, 30, 41-44).

Türkiye'nin Su ayak izi raporu, (2014). WWF-Türkiye. (Sf- 6, 7, 11, 12, 16, 32, 33)

Can, Ö., & Ayvaz, K. (2017). Tekstil ve Modada Sürdürülebilirlik. Akademia Doğa Ve İnsan Bilimleri Dergisi, 3(1), 110-119.

Doğan, Z. (2011). Tekstil Sektöründe Atık Ekolojisi Uygulamaları. Akdeniz Sanat, 4(8).

Ç.Ü Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi Yıl 2019 Cilt: 38-3

Pamuklu Kumaşların Ozon-Hidrojen Peroksit Kombinasyonu İle Ağartılması Ve Doğal Boyalar İle Renklendirilmesi Hüseyin BENLİ 1* M. İbrahim BAHTİYARİ 2 1 Erciyes Üniversitesi, Mustafa Çıkrıkçıoğlu MYO, Kimya Tek. Bölümü, Kayseri, Türkiye 2 Erciyes Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Kayseri, Türkiye

Pigment Baskılı Açık ve Orta Tonlu Pamuklu Dokuma Kumaşlarda Fikseleme Adımının Kaldırılmasıyla Enerji Verimliliği ve Sürdürülebilirlik Sağlanması

Hanife Zeybekci [1,*], Saynur Sobay [2] & Salim Karadayı [2]

[1] Kimya Mühendisliği Halmer Tekstil

[2] Tekstil Mühendisliği Halmer Tekstil

hanifezeybekci@halmertekstil.com

Özet

Pigment baskı, tekstil sanayinde en yaygın kullanılan baskı yöntemlerinden biri olup, başta pamuklu kumaşlar olmak üzere birçok farklı lif türüne kolayca uygulanabilmesi, yüksek üretim hızı ve düşük atık su üretimi gibi avantajlarıyla öne çıkmaktadır. Bu yöntem, liflere kimyasal bağ yapmayan, suda çözünmeyen pigment boyar maddelerin, binder adı verilen polimer esaslı bağlayıcılar yardımıyla kumaş yüzeyine fiziksel olarak tutundurulması esasına dayanır. Standart proses akışında pigment baskı sonrasında yüksek sıcaklıkta (150–180 °C, 3–6 dakika) fikseleme işlemi uygulanır. Bu işlem sırasında binder polimerize olur ve pigmentleri kumaş yüzeyine sabitler. Ardından kumaş, apre (terbiye) işlemlerine alınır.

Bu proje kapsamında temel amaç; açık ve orta tonlardaki pigment baskılı kumaşlarda, geleneksel yüksek sıcaklık fikseleme işlemini atlayarak doğrudan apre prosesine geçilmesidir. Böylece üretim sürecinde ciddi oranda enerji ve doğal gaz tasarrufu sağlanması, proses süresinin kısaltılması, üretim verimliliğinin artırılması ve çevresel etkinin azaltılması hedeflenmektedir.

İşletmede uygulanan yeni proses akış şeması şu şekildedir:

Ham Kumaş → Ön Terbiye → Pigment Baskı → Apre (Mekanik/Kimyasal) → Kalite Kontrol

Proje kapsamında farklı kumaş türlerinde, çeşitli pigment tonlarında fiksesiz pigment baskının haslık performansları detaylı olarak incelenmiş ve proses optimizasyonları yapılmıştır. Uygun kumaş tipi ve çalışma koşulları altında fikse işlemi yapılmadan da yüksek kalitede baskı sonuçları elde edilebileceği gösterilmiştir.

Bu yeni yöntemle koyu tonlar hariç, açık ve orta tonlardaki kumaşlarda fikseleme adımı kaldırılmıştır. Yapılan ölçümlere göre, fikseleme makinesinden geçen yaklaşık 8.000 metre uzunluğunda ve 12.000 m² alandaki kumaş için yaklaşık 600 m³ doğal gaz tüketilmektedir. Aylık ortalama 100.000 metre kumaş fikseleme işlemine alınmakta, bu da 7.500 m³ doğal gaz tüketimine yol açmaktadır. Bu yöntemle yılda yaklaşık 90.000 m³ doğal gaz tasarrufu sağlanabileceği hesaplanmıştır. Bu tasarruf sadece enerji maliyetlerini azaltmakla kalmayacak, aynı zamanda işletmenin karbon ayak izini de önemli ölçüde azaltacaktır.

Bu proje, sürdürülebilir tekstil üretimi adına yenilikçi ve çevreci bir adım olup, enerji verimliliğini artırırken üretim maliyetlerini de önemli ölçüde düşürmeyi hedeflemektedir.

Anahtar Kelimeler: Rotasyon Baskı, Enerji Verimliliği, Pigment Boya

Problem Durumu

TÜİK verilerine göre, Türkiye'de sera gazı emisyonlarının en büyük kısmını enerji kaynaklı emisyonlar oluşturmaktadır. 2023 yılı itibarıyla Türkiye'nin toplam sera gazı emisyonu, 552,2 milyon ton CO_2 eşdeğeri olarak hesaplanmıştır. Bu miktarın yaklaşık %71,6'sı olan 395,4 milyon ton CO_2 eşdeğeri, enerji sektörüne ait olup, sektörel bazda en yüksek katkıyı sunmaktadır. Bu durum, enerji sektöründe karbon emisyonlarının azaltılmasına yönelik çalışmaların kritik önemini gözler önüne sermektedir [1].

Sanayi sektörü özelinde incelendiğinde, 2023 yılı itibarıyla nihai enerji tüketimi 1.706.480 terajul (TJ) olarak kaydedilmiştir. Bu tüketim içerisinde tekstil ürünleri imalatı yaklaşık olarak 127.986 TJ enerji kullanımı ile toplamın %7,5'ine karşılık gelmektedir. Bu oran, tekstil sektörünün enerji yoğun yapısını ve dolayısıyla karbon ayak izine olan etkisini açıkça ortaya koymaktadır [2].

Örnek bir tekstil işletmesinin enerji kullanım profili incelendiğinde, tablo 1'e göre karbon ayak izi dağılımında doğal gaz tüketiminin %33,7 oranında önemli bir yer tuttuğu görülmektedir. Tablo 1 karbon izi kaynakları ve karbon ayak izi miktarı verilmiştir. Bu oran, doğal gazın hâlâ temel enerji kaynağı olarak kullanıldığını ve çevresel etkisinin küçümsenemeyeceğini göstermektedir. Halmer Tekstil gibi bir işletmede bu dağılımla benzer değerlere ulaşıldığı varsayılırsa, enerji verimliliği ve emisyon azaltımı odaklı yapılan iyileştirmelerin, özellikle doğal gaz tüketimi üzerinde anlamlı bir düşüş sağlayabileceği öngörülmektedir [3].

Tablo 1. Bir tekstil işletmesinden örnek bir karbon ayak izi kaynakları ve karbon ayak izi miktarı tablosu[3].

Karbon Ayak İzi Kaynakları	**Karbon Ayak İzi (CO_2e/yıl)**
Elektrik tüketimi	173,827,000
Servis aracı	15,877,500
Atık su	7,452,395.3
Doğal Gaz	100,186,399.2
Toplam	297,343 ton

İşletme süreçlerinde pigment baskı, kullanılan boya gramajına göre genellikle üç renk grubu altında sınıflandırılmaktadır:

- Açık tonlar (0,01–5 g/kg),
- Orta tonlar (5–10 g/kg),
- Koyu tonlar (10 g/kg ve üzeri).

Bu sınıflandırma, hem renk yoğunluğunu hem de fikseleme işlemine duyulan ihtiyacı belirlemekte önemli rol oynar. Özellikle koyu tonlarda, pigment konsantrasyonunun yüksek olması nedeniyle fikseleme işlemi yapılmaksızın yeterli sürtme haslığı sağlanamaz [4]. Bu nedenle koyu tonlarda fiksaj zorunludur. Ancak, açık ve orta tonlarda boya gramajının düşük olduğu durumlarda (genellikle 10 g/kg altı), eğer yapılan sürtme haslığı testleri (rubbing/crocking fastness) ve yıkama haslığı testleri sonucunda olumlu değerler elde ediliyorsa, fikseleme işleminin atlanabileceği gözlemlenmiştir.

Bu kapsamda yürütülen çalışmada, pigment baskı işlemlerinde kullanılan enerji tüketimi detaylı biçimde analiz edilmiştir. Fikseleme işlemi, enerji tüketimi açısından en yoğun adımlardan biri olarak öne çıkmaktadır. Fikse makinesinin istenilen sıcaklığa ulaşabilmesi için yaklaşık 45 dakikalık bir ısınma süresine ihtiyaç duyulmakta, bu süreçte yoğun şekilde doğal gaz tüketimi gerçekleşmektedir. Doğal gazın, diğer fosil yakıtlara kıyasla çevresel etkileri görece düşük olsa da, bu süreç işletmenin toplam karbon ayak izi üzerinde kayda değer bir artışa neden olmaktadır.

Sonuç olarak, tekstil sektöründe özellikle ıslak proseslerde yoğunlaşan enerji tüketimi ve buna bağlı karbon emisyonları, çevre dostu üretim anlayışıyla yeniden ele alınmalıdır. Fikseleme gibi yüksek enerji gerektiren proseslerin daha verimli hale getirilmesi; ısı geri kazanım sistemleri, düşük flotte oranlı prosesler veya alternatif enerji kaynaklarının kullanımı gibi çözümlerle desteklenmelidir. Böylelikle hem çevresel sürdürülebilirlik sağlanabilir hem de işletme düzeyinde enerji maliyetleri optimize edilebilir [5], [6], [7] .

Yöntem

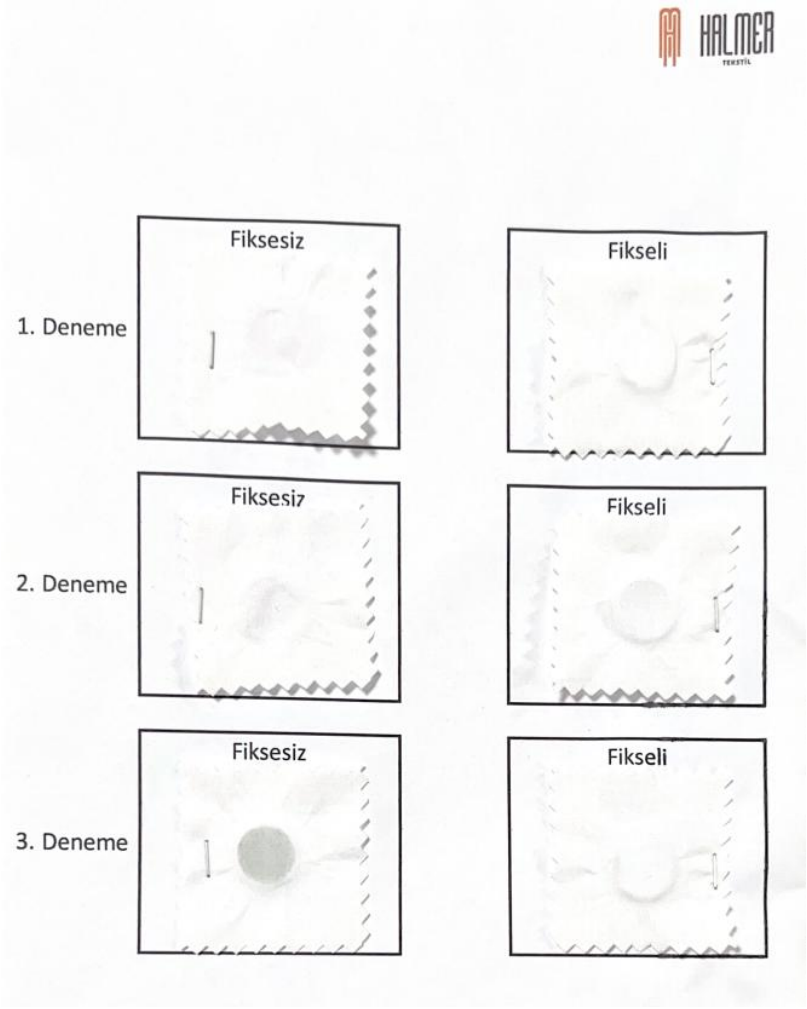
Aynı boya reçetesi ile rotasyon baskı uygulanmış kumaşlar üzerinde yapılan çalışmada, fikseleme işlemi sonrasında apre uygulanan kumaşlar ile fikseleme adımı atlanarak doğrudan apre uygulanan kumaşlar karşılaştırılmıştır. Görsel renk değerlendirmeleri sonucunda her iki yöntem arasında gözle görülür bir renk farkı olmadığı tespit edilmiştir.

Tablo 2. Kumaş cinsi ve kullanılan boya reçeteleri kıyaslaması.

Deneme No	Kullanılan Kumaş Cinsi	1. Renk Reçetesi (g/kg)	2. Renk Reçetesi (g/kg)
1	Ranforce	Blue-0,05 Red-0,08 Black-0,29	Blue-0,02 Red-0,03 Black-0,09
2	Ranforce	Yellow-0,17 Red-0,45 Black-0,22	Yellow-0,04 Red-0,17 Black-0,02
3	Ranforce	Yellow-13,34 Blue-6 Black-8	Yellow-4 Navy-2 Black-2

Yukarıdaki tabloya göre 1 ve 2 numaralı denemeler açık renkli sınıfına girerken 3 numaralı deneme kumaşı koyu renk sınıfına girmektedir. Şekil 1'de TS EN ISO 105X-12 standardına göre yapılan yaş sürtme haslık testinin görseli sunulmuştur [8].

Şekil 1. Sürtme haslık testi sonuçları



Şekil 1'de görüldüğü üzere, TS EN ISO 105-X12 standardına göre gerçekleştirilen yaş sürtme haslığı testinde, 1. ve 2. fiksesiz deneme kumaşlarının test sonuçları 5 olarak belirlenmiştir. Buna karşın, 3. fiksesiz deneme kumaşında elde edilen test sonucunun 3 olması ve bu değerin işletme kalite standartlarının altında kalması nedeniyle, fikseleme adımının koyu tonlu pigment baskı üretim sürecinden çıkarılmaması yönünde karar alınmıştır.

Bu bulgular doğrultusunda, süreçlerin enerji tüketimi yönünden karşılaştırılması amacıyla ısı transferine ilişkin temel formüller kullanılarak enerji hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen enerji tüketim değerleri kumaş birim maliyetlerine yansıtılarak maliyet analizleri yapılmıştır.

Bu çalışma, fikseleme adımının atlanmasının enerji maliyetleri açısından tasarruf sağladığını, aynı zamanda ürün kalitesi üzerinde olumsuz bir etki yaratmadığını ortaya koymuştur.

Fikseleme işleminde kullanılan doğal gaz miktarı fikse makinesinde bulunan doğal gaz sayacı değerleri okunarak elde edilmiştir. Ardından ısı transferi formüllerinden konveksiyonel ve radyasyonel ısı transferi formülleri kullanılarak tüketilen enerji miktarı yaklaşık olarak 8000 metre ve 12000 m2 kumaşın 549.300 kcal harcanarak fikselendiği hesaplanmıştır. Bu durumda bu metrajlardaki kumaşın ne kadar yüksek bir enerjide fikselendiği gözlemlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Geleneksel pigment baskı proseslerinde, baskı sonrası uygulanan fikseleme işlemi, genellikle 140–150 °C sıcaklıkta ve 3-6 dakikalık süreyle gerçekleştirilmektedir. Bu işlem, özellikle açık ve orta tonlardaki kumaşlar için gerekli olduğu varsayılsa da, söz konusu tonlardaki düşük boya konsantrasyonu dikkate alındığında, fikseleme adımı enerji tüketimini artırmakta, üretim süresini uzatmakta ve çevresel sürdürülebilirlik açısından olumsuz sonuçlar doğurmaktadır.

Bu proje kapsamında amaçlanan; fikseleme aşaması uygulanmaksızın pigment baskının kumaş üzerinde kalıcı hale getirilmesidir. Özellikle açık ve orta tonlarda, uygun pigment reçetesi ve çalışma koşulu seçimiyle yeterli sürtme ve yıkama haslık değerlerinin sağlanabileceği öngörülmekte ve bu doğrultuda alternatif bir üretim süreci geliştirilmektedir.

Fikse adımının üretim hattından kaldırılması, aşağıdaki katkıları sağlamaktadır:

- Enerji ve doğal gaz tasarrufu,
- Üretim süresinde kısalma ve proses verimliliği artışı,
- Karbon salımının azaltılması ve çevresel etki minimizasyonu,
- Pigment baskı teknolojisine çevre dostu, düşük maliyetli ve sürdürülebilir bir alternatif sunulması,
- Tekstil endüstrisinde fikseleme adımını ortadan kaldırabilecek yenilikçi üretim hatlarının geliştirilmesi,
- Malzeme bilimi ve üretim mühendisliği alanlarında disiplinlerarası AR-GE katkısı sağlanması.

Uygulamalı çalışmalarda, işletme verilerine göre fikseleme makinesinden geçen 8.000 metre uzunluğunda ve 12.000 m² alandaki kumaş için yaklaşık 600 m³ doğal gaz tüketildiği belirlenmiştir. Aylık ortalama 100.000 metre (150.000 m²) kumaş fikseleme işlemine tabi tutulduğunda bu değer 7.500 m³ doğal gaz tüketimine, yıllık bazda ise yaklaşık 90.000 m³ doğal gaz tasarrufu potansiyeline karşılık gelmektedir. Bu durumun yıllık maliyete yansıması yaklaşık 1.305.000 TL seviyesindedir.

Ayrıca, TÜİK verileri doğrultusunda karbon ayak izi yüksek sektörlerden biri olan tekstil sanayinde, bu proje ile enerji tüketiminin azaltılabileceği ve böylece sektörel karbon salımında anlamlı bir düşüş sağlanabileceği öngörülmektedir [1], [2].

Sonuç olarak, proje yalnızca üretim maliyetlerinin düşürülmesine değil, aynı zamanda çevresel sürdürülebilirliğin sağlanmasına da önemli katkılar sunmakta; tekstil üretiminde enerji verimliliği ve düşük emisyon temelli yeni yaklaşımların geliştirilmesine öncülük etmektedir [5].

Kaynakça

Türkiye İstatistik Kurumu, » [Çevrimiçi]. Available: https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Sera-Gazi-Emisyon-Istatistikleri-1990-2023-53974. [Erişildi: 20 07 2025].

Türkiye İstatistik Kurumu, » [Çevrimiçi]. Available: https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Sanayi-Sektoru-Nihai-Enerji-Tuketim-Istatistikleri-2023-53806 . [Erişildi: 20 07 2025].

T. T. G. M. F. B. Yusuf Başoğul, «Bir Tekstil Fabrikasının Karbon Ayak İzinin Değerlendirilmesi,» Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, pp. 146-150, 2021.

D. Orhan, Pigment Baskılı Kumaşlarda Yıkama ve Sürtme Haslığının Geliştirilmesi, Denizli, 2010.

D. S. Hooda, «Eco-friendly advances in textile printing: A review,» International Journal of Home Science, cilt 11, no. 1, pp. 585-588, 2025.

M. R. M. Asaduzzaman Mr., «Effects of Binder and Thickeners of Pigment Printing Paste on fastness properties of printed fabric,» ResearchGate, pp. 710-716, 2016.

K. H. E.-S. N. S. Elshemy1*, «A Critique on Synthesis and Application of Binders in Textiles Pigment,» Egyptian Journal of Chemistry, no. 65, pp. 539-549, 2022.

T. S. Enstitüsü, «TSE.net,» [Çevrimiçi]. Available: https://intweb.tse.org.tr/standard/standard/Standard.aspx?081118051115108051104119110104055047105102120088111043113104073089077080082051052115069117116055. [Erişildi: 12 08 2025].

Deodorant Formülasyonlarında Trietil Sitrat Kullanımının Teneke Ambalajlarda Korozyona Etkisi: XRF Yöntemiyle Değerlendirme

Esma Baykal [1,*] & Ayşe Bozseki [2]
[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
[2] Ar-Ge Merkezi Sora Kozmetik
esma.bykltr@gmail.com

Özet

Korozyon, metal yüzeylerin çevresel ya da kimyasal etkilerle bozulması sonucu ortaya çıkan elektro-kimyasal bir süreçtir. Özellikle gıda, kozmetik ve ilaç endüstrilerinde kullanılan metal ambalajların içerikle uzun süreli temasında meydana gelen korozyon, hem ürün kalitesini hem de kullanıcı güvenliğini olumsuz yönde etkileyebilir. Aerosol ürünlerde sıklıkla tercih edilen teneke ambalajlar da içerik bileşenleriyle reaksiyona girerek mikroskobik düzeyde metal çözünmesine neden olabilir. Bu çalışma, kozmetik sektöründe kullanılan aerosol formülasyonlarının teneke ambalajlarla kimyasal uyumluluğunu değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Farklı içerik ve pH değerine sahip üç ayrı deodorant formülasyonu hazırlanmış, her biri üç farklı pH seviyesinde test edilmiştir. Deney grubundaki numuneler, teneke ambalaj içinde 55 °C'de 7 gün süreyle şartlandırılmış; kontrol grubundaki numuneler ise ambalajla temas etmemiştir. Şartlandırma sonrası tüm numuneler XRF (X-ray Fluorescence) yöntemiyle analiz edilmiştir. Elementel analizde özellikle kalay (Sn), demir (Fe) ve kadmiyum (Cd) elementlerinin çözünme düzeyleri incelenmiştir. Sonuçlar, düşük pH değerine sahip formülasyonlarda ambalaj malzemesinden metal geçişinin belirgin şekilde arttığını göstermiştir. Görsel korozyon gözlenmemekle birlikte, XRF verileri ambalaj bütünlüğünün mikroskobik düzeyde zedelenmiş olabileceğini göstermektedir. Bu analizler, formülasyon tasarımı sürecinde ambalajla uyumluluğun önemini vurgulamakta ve formülasyonların raf ömrünü uzatacak şekilde optimize edilmesi için önemli bir karar desteği sunmaktadır. Sonuçlar, ambalaj-ürün etkileşimini yalnızca görsel değerlendirmeyle sınırlı bırakmanın yetersiz olduğunu; raf ömrü, stabilite ve tüketici güvenliği açısından detaylı kimyasal analizlerin kritik önemde olduğunu ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Korozyon, Trietil Sitrat, Teneke Ambalaj, Aerosol, Formülasyon, XRF.

Problem Durumu

Metal ambalaj malzemeleri, özellikle de teneke kutular, aerosol ürünlerinde hem maliyet avantajı hem de yapısal dayanıklılık nedeniyle yaygın şekilde kullanılmaktadır [1]. Ancak bu tür ambalajlar, içerikle uzun süreli temas halinde kimyasal reaksiyonlara girebilir ve bu durum korozyon oluşumuna yol açabilir. Korozyon; ambalajın bütünlüğünü bozarak ürünün kimyasal stabilitesini etkileyebilir, raf ömrünü kısaltabilir ve nihayetinde kullanıcı güvenliğini tehdit edebilir [2]. Bu nedenle, özellikle pH değeri düşük olan kozmetik formülasyonlarda ambalaj malzemesiyle etkileşim riski daha yüksektir [1, 3, 4]. Ambalaj korozyonunun erken aşamada tespiti, formülasyonların uygun ambalajlarla eşleştirilmesinde kritik bir rol oynar.

Kozmetik sektöründe genellikle yalnızca görsel korozyon değerlendirmeleriyle yetinilmekte, bu da mikroskobik düzeydeki metal geçişlerinin gözden kaçmasına neden olabilmektedir. Oysa bu tür geçişler, ürünün içeriğinde istenmeyen elementel kalıntılara yol açabilir. Mevcut çalışmada bu soruna sistematik ve ölçülebilir bir yaklaşım getirilmiş, farklı bileşim ve pH seviyelerine sahip üç ayrı deodorant formülasyonu değerlendirilmiştir. Her formülasyon üç farklı pH düzeyinde hazırlanmış ve hem deney (teneke ambalaj içinde 55 °C'de 7 gün şartlandırılmış) hem de kontrol (ambalajla temas etmemiş) grupları oluşturulmuştur. Şartlandırma süresince her gün görsel inceleme yapılmış ancak herhangi bir gözle görülür korozyon belirtisi tespit edilmemiştir. Bu da, yalnızca görsel gözlemle yapılan korozyon kontrolünün yetersizliğini ortaya koymuştur.

Deney sonrasında numuneler XRF (X-ray Fluoresans) cihazı ile analiz edilerek, başta kalay (Sn), demir (Fe) ve kadmiyum (Cd) olmak üzere çeşitli metallerin içerikteki varlığı araştırılmıştır. X-ışını teknikleri, malzeme özelliklerinde, kalınlığında veya element bileşiminde meydana gelen değişiklikleri değerlendirerek korozyon izleme amacıyla kullanılabilmektedir [5]. Kullanılan metodoloji ile basit, hızlı ve güvenilir bir yöntemdir. Aynı zamanda düşük maliyetli olmasıyla avantaja sahiptir [6]. Sonuçlar, özellikle düşük pH seviyelerinde metal çözünmesinin daha fazla olduğunu ve Trietil Sitrat'ın bu çözünmeye karşı kısmen koruyucu etki gösterebildiğini ortaya koymuştur. Bu bağlamda, çalışmanın amacı yalnızca bir formülasyonun ambalajla uyumluluğunu değerlendirmek değil; aynı zamanda, mikroskobik düzeyde gerçekleşen korozyon süreçlerini erken aşamada saptayabilecek analitik yöntemlerin kozmetik sektörü için ne kadar önemli olduğunu vurgulamaktır.

Yöntem

Bu çalışmada, farklı pH seviyelerine ve içerik bileşenlerine sahip üç farklı deodorant formülasyonunun teneke ambalajlarla etkileşimi değerlendirilmiştir. Her bir formülasyon için üç farklı pH düzeyi hedeflenmiş ve toplamda dokuz farklı kombinasyon elde edilmiştir: Formül 1 (%0,2 Trietil Sitrat), Formül 2 (%0,5 Trietil Sitrat) ve Formül 3 (katkısız baz formül). Formülasyonlar etil alkol, esans, MPG ve katkı maddelerinden oluşmuş; her biri 100 kg ölçeğinde planlanmıştır.

Çalışma iki ana gruba ayrılmıştır:

Deney Grubu: Hazırlanan formülasyonlar, teneke kutulara doldurularak 55 °C'de 7 gün boyunca etüvde şartlandırılmıştır. Her gün düzenli olarak görsel korozyon kontrolü yapılmış; kutuların iç yüzeyinde veya dış gövdesinde gözle görülebilir herhangi bir korozyon bulgusuna rastlanmamıştır.

Kontrol Grubu: Aynı formülasyonlara ait numuneler, hiçbir şekilde teneke kutu ile temas ettirilmeden saklanmıştır. Böylece, metallerin içeriğe geçiş düzeyi yalnızca ambalaj temasına bağlı olarak izlenebilir hale getirilmiştir.

Yedi günün sonunda, deney grubundaki teneke kutular özel kesici ekipmanlarla delinmiş ve içerdikleri sıvılar laboratuvar beherlerine alınmıştır. Tüm numunelere, Oxford Instruments X-Met 8000 Optimum taşınabilir X-ray floresans (XRF) spektrometresi kullanılarak elementel analiz uygulanmıştır. Analizlerde özellikle kalay (Sn), demir (Fe) ve kadmiyum (Cd) elementlerinin çözünme düzeyleri ölçülmüş, deney ve kontrol grupları arasındaki farklar (ΔCd, ΔSn, ΔFe) hesaplanarak karşılaştırmalı değerlendirmeler yapılmıştır.

Bu yöntem sayesinde, yalnızca görsel değil, aynı zamanda mikroskobik seviyede metal geçişi saptanmış ve farklı formülasyonların ambalaj materyaliyle etkileşim profili kantitatif olarak ortaya konmuştur. Ayrıca içerikteki katkı maddelerinin metal çözünmesini azaltıcı potansiyeli de bu karşılaştırmalarla değerlendirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yapılan XRF analizleri, özellikle düşük pH'a sahip deodorant formülasyonlarının teneke ambalajlarla etkileşiminde metal migrasyonunun anlamlı düzeyde arttığını ortaya koymuştur. En dikkat çekici bulgu, pH 3,95 olan ve Trietil Sitrat içermeyen Formül 3'te gözlemlenen kalay (Sn) çözünmesidir. Bu numunede ΔSn değeri -85 ppm olarak ölçülmüş, aynı formülde demir (Fe) çözünmesi de artış göstermiştir. Bu durum, asidik ortamın teneke ambalaj kaplamasını zayıflatarak metal migrasyonunu artırdığını doğrulamaktadır.

Buna karşılık, %0,2 ve %0,5 oranlarında Trietil Sitrat içeren Formül 1 ve Formül 2 numunelerinde metal geçişlerinin daha sınırlı kaldığı tespit edilmiştir. Özellikle %0,2 oranında katkı içeren Formül 1'de ΔSn ve ΔFe değerlerinin en düşük seviyelerde gözlemlenmiş olması, Trietil Sitrat'ın bu dozda korozyon engelleyici bir etki gösterebildiğini düşündürmektedir. Ancak bu etkinin doğrusal olmadığı, %0,5 oranında katkı içeren Formül 2'de bazı elementlerin (örneğin Fe ve Sn) geçişinin yeniden arttığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç, yüksek doz katkı kullanımının yüzeyde homojenlikten uzak bir film oluşumuna neden olmuş olabileceği ve bu durumun bazı bölgelerde metal geçişini artırmış olabileceği şeklinde yorumlanabilir.

Test süresi boyunca ambalajlarda görsel korozyon izlenmemiş olması, reaksiyonun makroskobik düzeyde henüz başlamadığını, ancak mikroskobik ölçekte metal çözünmesinin başladığını göstermektedir. Bu bulgu, sadece görsel gözlemlere dayanan korozyon analizlerinin yetersiz kalabileceğini ve özellikle XRF gibi kantitatif yöntemlerin ürün güvenliği açısından kritik öneme sahip olduğunu vurgulamaktadır. Korozyon sadece ambalaj bütünlüğünü değil, ürün formülasyonunun stabilitesini ve dolaylı olarak tüketici sağlığını da etkileyebilecek potansiyel riskler barındırmaktadır.

İleriye dönük çalışmalar kapsamında, daha uzun süreli şartlandırma deneyleri yapılması, farklı iç kaplama türlerine sahip teneke ambalajların test edilmesi ve yüzeylerdeki değişimlerin SEM/EDX gibi ileri görüntüleme teknikleriyle incelenmesi önerilmektedir. Ayrıca katkı maddelerinin optimum kullanım aralıklarının belirlenmesi için farklı dozlarda sistematik karşılaştırmalar yapılması önemlidir. Bu yaklaşım, ürün-ambalaj etkileşiminin daha kapsamlı anlaşılmasını sağlayarak raf ömrü optimizasyonuna ve ürün güvenliğine katkı sunacaktır.

Kaynakça

Ansari, F. A., Siddiqui, Y. S., Quraishi, M. A. Corrosion of tin can and its inhibition: A review. International Journal of Corrosion and Scale Inhibition, 8(4), 816-834, 2019. DOI:10.17675/2305-6894-2019-8-4-3

Almukainzi, M., Alotaibi, L., Abdulwahab, A., Albukhary, N., El Mahdy, A. M. Quality and safety investigation of commonly used topical cosmetic preparations. Scientific Reports, 12(1), 18299, 2022. DOI:10.1038/s41598-022-21771-7

Sulistiawaty, L., Solihat, I., Putra, A. P. Leaching of iron and zinc into food simultant from tin can packaging. Jurnal Kimia Valensi, 5(2), 224-230, 2019. DOI:10.15408/jkv.v5i2.12526

Ismail, A., Kar, S. L., Ibrahim, H. Corrosion performance of aluminum and stannum as beverage packaging. Key Engineering Materials, 791, 88-94, 2018. DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.791.88

Vasagar, V., Hassan, M. K., Abdullah, A. M., Karre, A. V., Chen, B., Kim, K., Al-Qahtani, Cai, T. Non-destructive techniques for corrosion detection: A review. Corrosion Engineering, Science and Technology, 59(1), 56-85, 2024. DOI:10.1177/1478422X241229621

Figueiredo, F. M., Carretas, J. M., Leal, J. P., Sardinha, J. M. Fast, accessible and reliable method for elemental analysis of metals in solution by ED-XRF spectroscopy. Journal of Analytical Science and Technology, 15(1), 29, 2024. DOI:10.1186/s40543-024-00442-4

Antibakteriyel Emaye Kaplama Malzemesi Üretimi ve Karakterizasyonu

Ali Rıza Emre Aksu [1,*] & Mualla Öner [1]
[1] Kimya Mühendisliği Yıldız Teknik Üniversitesi
aremreaksu@gmail.com

Özet

Bu çalışmada, gümüş nitrat ($AgNO_3$) ve çinko oksit (ZnO) katkılı antibakteriyel emaye kaplama malzemelerinin üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Antibakteriyel özellik kazandırılmış emaye kaplamalar, hijyen gerektiren alanlarda kullanılan metal yüzeylerde mikrobiyal kontaminasyonu önlemek amacıyla geliştirilmiştir.

Çalışmada, farklı oranlarda gümüş nitrat ve çinko oksit içeren beş farklı kompozisyon hazırlanmıştır. Standart numune herhangi bir antibakteriyel ajan içermezken, DNM1-DNM5 numuneleri %0-2 aralığında değişen oranlarda $AgNO_3$ ve ZnO içermektedir. Antibakteriyel ajanlar, emaye friti ile birlikte bilyalı değirmende öğütülerek homojen karışım elde edilmiştir [1,2]. Hazırlanan karışımlar metal substratlar üzerine püskürtme yöntemiyle uygulanmış ve 820-850°C sıcaklık aralığında fırınlanarak emaye kaplama oluşturulmuştur [3].

Üretilen kaplamaların karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile morfolojik analizler ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ile elementel analizler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, kaplamaların kesit görüntüleri alınarak kaplama kalınlığı ve ara yüzey özellikleri incelenmiştir.

EDS analiz sonuçları, tüm numunelerde emaye yapısının temel bileşenlerini oluşturan Si, O, Na, Al, K, Ca, Ti, Fe ve Zn elementlerinin varlığını göstermiştir. Gümüş içeren numunelerde (DNM1, DNM2, DNM3, DNM5) Ag piklerinin tespit edilmesi, gümüşün emaye matris içerisinde başarıyla dağıldığını kanıtlamıştır. Kesit analizleri, kaplamaların homojen bir yapıda olduğunu ve metal substrat ile iyi bir adezyona sahip olduğunu ortaya koymuştur.

Sonuç olarak, gümüş nitrat ve çinko oksit katkılı antibakteriyel emaye kaplamaların başarıyla üretildiği ve karakterize edildiği görülmüştür. Bu kaplamaların hastane ekipmanları, mutfak gereçleri ve kamusal alanlarda kullanılan metal yüzeylerde uygulanma potansiyeli bulunmaktadır [4].

Anahtar Kelimeler: Antibakteriyel Kaplama, Emaye, Gümüş Nitrat, Çinko Oksit, Üretim, Karakterizasyon

Problem Durumu

Günümüzde hastane enfeksiyonları, gıda kaynaklı hastalıklar ve kamusal alanlardaki mikrobiyal kontaminasyon, toplum sağlığını tehdit eden ciddi sorunlar arasında yer almaktadır. Özellikle metal yüzeyler, mikroorganizmaların kolayca tutunup çoğalabileceği uygun bir ortam sunduğundan, bu alanlarda çapraz kontaminasyon riski oldukça yüksektir. Bu durum; hastane ekipmanları, endüstriyel mutfak gereçleri ve kalabalık kullanım alanlarındaki hijyen standartlarını doğrudan etkileyerek enfeksiyon riskini artırmaktadır.

Mevcut emaye kaplamalar, kimyasal dayanım, mekanik mukavemet ve korozyon direnci açısından üstün olsa da [5], antibakteriyel özelliklerinin sınırlı olması nedeniyle mikrobiyal kontaminasyonun önüne geçmede yetersiz kalmaktadır. Piyasadaki bazı antibakteriyel kaplama alternatifleri ise genellikle organik bazlıdır ve bu tür kaplamalar yüksek sıcaklıklara (820-850°C) dayanamadığı gibi, kullanım süresi boyunca etkinliğini koruma açısından da sınırlı bir ömre sahiptir [4].

Bu çalışmada ele alınan dört temel problem bulunmaktadır:

- Hijyen problemi, metal yüzeylerde bakteri kolonizasyonunu ve bulaşıcı riskleri artırmaktadır.
- Teknik problem, yüksek sıcaklıklarda bozulmadan kalabilecek antibakteriyel ajanların kaplama içine entegre edilmesini zorlaştırmaktadır [6].
- Malzeme problemi, gümüş nitrat ve çinko oksit gibi katkı maddelerinin emaye matris içinde homojen dağılımını sağlamak ve fırınlama sırasında meydana gelen malzeme kayıplarını minimize etmeyi gerektirmektedir [7].
- Optimizasyon problemi, antibakteriyel etkinliği artırırken kaplama kalitesinden ödün verilmemesi zorunluluğunu doğurmaktadır.

Bu sorunların çözümü, özellikle hastane, gıda üretim tesisleri ve kamusal alanlar gibi yüksek hijyen gerektiren ortamlarda kullanılabilecek, uzun ömürlü, yüksek sıcaklığa dayanıklı ve etkin antibakteriyel emaye kaplamaların geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu bağlamda geliştirilecek yeni nesil kaplamalar, sadece yüzey hijyenini artırmakla kalmayacak, aynı zamanda kamu sağlığına yönelik tehditlerin azaltılmasında da önemli rol oynayacaktır.

Yöntem

Bu çalışmada deneysel araştırma yöntemi kullanılarak, antibakteriyel özelliklere sahip emaye kaplamaların geliştirilmesi hedeflenmiştir. Araştırma, sistematik bir yaklaşımla dört temel aşamada gerçekleştirilmiş ve her adım dikkatle planlanarak yürütülmüştür.

1. Numune Hazırlama ve Üretim:

Çalışmanın ilk aşamasında, farklı antibakteriyel katkı oranlarına sahip toplam beş farklı kompozisyon tasarımı (Standart, DNM1-DNM5) oluşturularak kontrollü deney grupları hazırlanmıştır. Gümüş nitrat ($AgNO_3$) ve çinko oksit (ZnO) katkıları %0 ila %2 oranlarında emaye friti ile birleştirilmiş ve bu karışımlar bilyalı değirmende 1 saat öğütülerek homojen bir yapı elde edilmiştir [2]. Hazırlanan karışımlar, metal substratlar üzerine elektrostatik püskürtme yöntemiyle uygulanmış, ardından 820-850°C sıcaklık aralığında kontrollü bir şekilde fırınlama işlemi gerçekleştirilmiştir [1,3].

2. Karakterizasyon Çalışmaları:

Üretilen numuneler üzerinde kapsamlı karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Morfolojik analizler, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile 1000x ila 10000x büyütme seviyelerinde yapılmış, kaplama yüzeyindeki mikroyapı incelenmiştir.

Elementel analizler, Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) ile gerçekleştirilmiş ve kaplamalardaki gümüş ile çinko elementlerinin konsantrasyonları kantitatif olarak belirlenmiştir.

Kesit analizlerinde, numuneler epoksi ile kalıplanmış ve metalografik olarak hazırlanarak kaplama kalınlığı ve metal-emaye ara yüzey ilişkisi detaylı şekilde değerlendirilmiştir.

3. Veri Analizi:

Her bir numuneden en az 5 farklı noktadan EDS analizi yapılarak istatistiksel güvenilirlik sağlanmıştır. Ayrıca nokta, alan ve haritalama analizleri ile antibakteriyel ajanların yüzey ve matris içindeki dağılımları ortaya konmuştur. Hedeflenen ve ölçülen konsantrasyonlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilerek, katkı maddelerinin fırınlama sonrası ne ölçüde korunduğu analiz edilmiştir.

4. Kontrol Parametreleri:

Çalışmada kullanılan sıcaklık, süre ve karışım oranları gibi deneysel değişkenler sabit tutularak tekrarlanabilirlik sağlanmıştır. Elde edilen tüm veriler, referans (standart) numune ile karşılaştırılarak gözlemlenen değişimlerin yalnızca antibakteriyel ajan tipine ve oranına bağlı olup olmadığı ortaya konmuştur.

Bu sistematik deneysel yaklaşım sayesinde, hem gümüş hem de çinko oksit katkılarının emaye kaplamalar üzerindeki etkileri detaylı bir şekilde incelenmiş ve antibakteriyel ajanların kaplama morfolojisi, kalınlığı, dağılımı ve kimyasal kararlılığı üzerindeki etkileri objektif verilerle desteklenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmadan elde edilen ilk bulgular, gümüş nitrat ($AgNO_3$) ve çinko oksit (ZnO) katkılı antibakteriyel emaye kaplamaların, geleneksel üretim proseslerine başarıyla entegre edilebildiğini ve istenen teknik özelliklerin büyük ölçüde sağlandığını göstermektedir. Çalışmanın ilk aşamasında üretim süreçleri, kaplama morfolojisi, elementel dağılım ve yüzey-kalite ilişkisi açısından umut verici sonuçlar vermiştir.

1. Üretim Başarısı:

Geliştirilen antibakteriyel kompozisyonlar, standart emaye üretim koşullarında (820–850°C) başarılı bir şekilde uygulanmıştır [3]. Elektrostatik püskürtme yöntemi ile gerçekleştirilen kaplamalar tüm numunelerde 80–120 μm kalınlığında, homojen ve uniform bir yapıda oluşmuş, bu da kaplama kalitesinin yüksek olduğunu göstermiştir. Ayrıca, metal substrat ile emaye kaplama arasındaki adezyon kuvveti güçlü olup, soyulma ya da çatlama gözlemlenmemiştir. Bu durum, uzun süreli kullanımlarda mekanik stabilitenin sağlanabileceğine işaret etmektedir.

2. Antibakteriyel Ajan Varlığı:

Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) ile yapılan analizlerde, tüm numunelerde hem gümüş hem de çinko elementlerinin kaplama içerisinde bulunduğu doğrulanmıştır. Gümüş konsantrasyonu %0.55 ile %0.96 arasında, çinko konsantrasyonu ise %0.67 ile %1.62 arasında ölçülmüştür. Bu değerler, başlangıçta kullanılan teorik oranların sırasıyla %30–50'si ve %35–80'i arasında olduğunu göstermektedir. Bu kısmi kayıplar, yüksek sıcaklıktaki fırınlama sırasında meydana gelen buharlaşma, ayrışma veya matrise gömülme gibi mekanizmalarla açıklanabilir [6].

3. Kritik Bulgular:

Çalışmada öne çıkan önemli gözlemlerden biri, gümüş elementinin kaplama yüzeyine yakın bölgelerde yoğunlaşmasıdır. Bu durum, bakterilerin ilk temas ettiği yüzeyde etkin bir antibakteriyel koruma sağlaması açısından önemli bir avantaj sunmaktadır [8,9]. Gümüş iyonlarının bu şekilde yüzeye göç etmesi, temasla bulaşan patojenlerin hızlı şekilde etkisiz hale getirilmesine katkı sağlayabilir [10].

Buna karşın ZnO'nun emaye matris içinde daha homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür. Bu dağılım yapısı, uzun vadede yavaş salınım yoluyla sürekli bir antibakteriyel etkinlik sunma potansiyeli taşımaktadır [11]. Her iki katkı maddesinin bu farklı davranışları, hibrit etki mekanizması açısından olumlu değerlendirilmiştir.

Ancak, fırınlama süreci sonunda elde edilen konsantrasyonlarda meydana gelen düşüş, başlangıç formülasyonlarının optimizasyonunun zorunlu olduğunu ortaya koymuştur. Ajanların etkili ve stabil kalması için daha uygun oranların, katkı biçimlerinin veya alternatif taşıyıcı sistemlerin araştırılması gereklidir.

Genel olarak, elde edilen sonuçlar, antibakteriyel özellikli emaye kaplamaların endüstriyel üretime uygun, uygulanabilir ve etkili olabileceğini göstermektedir. Bu bağlamda çalışma, hem bilimsel hem de uygulamalı katkı sağlama potansiyeli yüksek bir yenilik sunmaktadır.

Kaynakça

Andrews, A.I. (1961). Porcelain Enamels: The Preparation, Application, and Properties of Enamels (2nd ed.). Garrard Press.

Güncellenmiş versiyon: Pagliuca, S., & Faust, W.D. (2011). Porcelain (Vitreous) Enamels and Industrial Enamelling Processes. The International Enamellers Institute, Mantova.

Bragina, L.L., & Zubehin, A.P. (2003). Technology of Enamels and Protective Coatings. Kharkov National University Press.

Chen, M., Wang, M., Yang, Z., & Wang, X. (2017). A review on antimicrobial coatings for biomaterial implants and medical devices. Journal of Biomedical Nanotechnology, 13(11), 1370-1385. DOI: 10.1166/jbn.2017.2469

Eppler, R.A., & Eppler, D.R. (2000). Glazes and Glass Coatings. American Ceramic Society.

Dizaj, S.M., Lotfipour, F., Barzegar-Jalali, M., Zarrintan, M.H., & Adibkia, K. (2014). Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles. Materials Science and Engineering: C, 44, 278-284. DOI: 10.1016/j.msec.2014.08.031

Pagliaro, M. (2009). Silica-Based Materials for Advanced Chemical Applications. RSC Publishing. ISBN: 978-1-84755-898-5

Morones, J.R., Elechiguerra, J.L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J.B., Ramírez, J.T., & Yacaman, M.J. (2005). The bactericidal effect of silver nanoparticles. Nanotechnology, 16(10), 2346-2353. DOI: 10.1088/0957-4484/16/10/059

Sondi, I., & Salopek-Sondi, B. (2004). Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria. Journal of Colloid and Interface Science, 275(1), 177-182. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.02.012

Biological and bactericidal properties of Ag-doped bioactive glass in a natural extracellular matrix hydrogel with potential application in dentistry. Wang, Y.Y., Chatzistavrou, X., Faulk, D., Badylak, S., Zheng, L., Papagerakis, S., Ge, L., Liu, H., & Papagerakis, P. (2015). European Cells and Materials, 29, 342-355. DOI: 10.22203/ecm.v029a26

Sirelkhatim, A., Mahmud, S., Seeni, A., Kaus, N.H.M., Ann, L.C., Bakhori, S.K.M., Hasan, H., & Mohamad, D. (2015). Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism. Nano-Micro Letters, 7(3), 219-242. DOI: 10.1007/s40820-015-0040-x

Tanecik Özelliklerinin İki Tanecikli Bulamaçlarda İç Bulut Yüksekliğine Etkisinin İncelenmesi

Hande Balaban [1,*] & Inci Ayrancı [1]
[1] Kimya Mühendisliği Orta Doğu Teknik Üniversitesi
handeba@metu.edu.tr

Özet

Bu çalışmanın amacı iki tanecik fazından oluşan bulamaçlarda karıştırma esnasında oluşabilen iç bulut yüksekliğinin (BYİ) tanecik özellikleri, karıştırma hızı ve tank geometrisine göre nasıl değiştiğinin tespit edilmesidir. BYİ'nin hesaplanması, çok fazlı karışımların optimize edilmesi ve enerji verimliliği yüksek karıştırma koşullarının tespit edilmesinde önemli bir role sahip olabilir. Bunun yanında endüstriyel reaktör tasarımına katkı sunma potansiyeli taşımaktadır. İç bulut yüksekliği ölçülürken ağır taneciğin hareketi takip edilmiştir. Bu hareket tankın duvarına yakın oluşan, karışımda ağır taneciğin baskın olduğu ve hafif taneciğin baskın olduğu bölgeleri birbirinden ayıran bir ara faz olarak gözlemlenmiştir. Bu ara fazın karıştırma süreci esnasında hareket halinde olup ulaştığı en düşük ve en yüksek yükseklikler her ölçüm bölgesinde izlenmiş ve kaydedilmiştir.

Deneylerde, orta boy cam (MG), büyük boy cam (LG), garnet (GR), çelik (ST) ve reçine (RN) tanecikleri kullanılmış ve farklı konsantrasyonlarda iki tanecikli bulamaçlar hazırlanmıştır. Deneyler, iç çapı T=0.24 m olan, dört eşit aralıklı engelin olduğu silindirik, düz tabanlı bir pleksiglas tankta gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işlemi için çapı D = T/3 olan ve aşağı yönlü akış sağlayan 45° eğimli bıçaklı bir karıştırıcı (PBT) kullanılmıştır. Sıvı yüksekliği, tank çapına eşit olacak şekilde (H = T) ayarlanmıştır. Her bir bulamaç için farklı karıştırma hızlarında iç bulut yüksekliği (BYİ) ve toplam bulut yüksekliği (BYT) ölçülmüştür.

Elde edilen bulgulara göre; BYİ, karıştırıcı hızına, taneciklerin özelliklerine, konsantrasyon oranlarına ve tank geometrisine bağlı olarak değişebilmektedir. Bir parametrenin etkisi tanecik çiftlerinin özelliklerine ve konsantrasyonlarına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Örneğin toplam tanecik konsantrasyonu arttıkça, BYİ bazen artma bazen azalma göstermiştir; bazı durumlarda ağır tanecik oranındaki küçük artışlar, sistem davranışını etkili biçimde değiştirmektedir. Elde edilen tüm veriler, BYİ'nin; göreceli karıştırma hızı, toplam tanecik konsantrasyonu, tanecik oranları, yoğunluk ve boyut gibi parametrelerin karmaşık bir fonksiyonu olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: İç Bulut Yüksekliği, Karıştırmalı Tank, Tanecik Süspansiyonu, Çok Fazlı Karışımlar

Problem Durumu

Katı taneciklerin sıvı faz içinde karıştırılması proseslerinde karıştırma kalitesinin anlaşılması verimli bir karıştırma yapabilmek için önemlidir. Taneciklerin süspansiyonu ve tank içerisindeki dağılımı, reaksiyon veriminden ürün kalitesine kadar pek çok parametreyi etkileyebilmektedir. Bu yüzden karıştırma esnasında taneciklerin tank içindeki dağılımını öngörebilmek önemlidir.

İki tanecik fazı içeren bulamaçlarda, karıştırma esnasında özgün bir faz davranışı gözlemlenmektedir. Bu sistemlerde, karıştırmanın etkisiyle tank içerisinde biri daha hafif taneciklerin, diğeri ise daha ağır taneciklerin baskın olduğu iki ayrı faz oluşabilir. Ağır taneciklerin daha yoğun şekilde bulunduğu alt bölge ile daha seyrek bulunan üst bölge arasında belirgin bir geçiş bölgesi oluşur. Bu çalışmada, bahsedilen geçiş bölgesi iç bulut yüksekliği (BYİ) olarak tanımlanmıştır.

İç bulut yüksekliği, özellikle iki farklı özellikte taneciğin bir arada bulunduğu bulamaçlarda, ağır taneciğin yoğunlaştığı bölgenin üst sınırını tanımlar. Başka bir deyişle, BYİ; taneciklerin karıştırma ile homojen bir şekilde dağılmadığı, bunun yerine yoğunluk ve boyut farklılıkları nedeniyle belirgin bir ayrışmanın yaşandığı sistemlerde, ağır taneciklerin oluşturduğu bulutun ne kadar yükseldiğini gösteren fiziksel bir parametredir. Bu yükseklik, sistemdeki süspansiyon kalitesinin ve karıştırmanın başarısının dolaylı bir göstergesi olarak değerlendirilebilir.

Endüstriyel uygulamalarda, özellikle çok bileşenli katalizörlerin veya mineral süspansiyonlarının kullanıldığı sistemlerde, farklı fiziksel özelliklere sahip taneciklerin bir arada bulunması yaygındır. Böyle durumlarda iç bulut yüksekliğinin doğru şekilde belirlenememesi, taneciklerin aktif yüzey alanlarının etkin kullanılmamasına, reaksiyon bölgelerinin sınırlanmasına ve sonuç olarak proses veriminde düşüşe neden olabilir (Baldi et al., 1978). Dolayısıyla, BYİ'nin doğru bir şekilde tespit edilmesi, karıştırma sistemlerinin tasarımı ve optimizasyonu açısından büyük önem taşımaktadır.

Laboratuvar ölçeğinde, BYİ belirli bir karıştırma hızı ve bulamaç özellikleri için tank duvarına yakın noktalarda görsel olarak tespit edilebilir. Ancak endüstriyel ortamlarda, ölçek büyümesi ve proses koşullarındaki değişkenlik nedeniyle görsel tespitin kullanımı pratik olmaktan çıkmaktadır. Bu nedenle, BYİ'nin güvenilir ve tekrarlanabilir bir şekilde hesaplanabilmesi için deneysel verilere dayalı bir korelasyonun geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu doğrultuda, karıştırma sistemlerinin tasarımında yüksek katı konsantrasyonları için özel tasarım kurallarının geliştirilmesi gerekliliği önceki çalışmalarda da vurgulanmıştır (Ayranci ve Kresta, 2011).

Bu çalışmada, söz konusu bilgi eksikliğini gidermek amacıyla farklı boyut ve yoğunlukta tanecikler içeren iki fazlı bulamaç sistemleri hazırlanmıştır. Karıştırma hızı, tanecik konsantrasyonu ve tank geometrisi gibi parametrelerin BYİ üzerindeki etkisi sistematik olarak incelenmiştir. Elde edilen veriler, ilerleyen çalışmalarda BYi'nin tespiti için bir korelasyon önerilmesinde faydalı olacaktır.

Yöntem

Tüm deneylerde sıvı faz olarak musluk suyu tercih edilmiş, tanecik fazları olarak ise farklı yoğunluk ve boyutlarda beş tür tanecik kullanılmıştır: Orta boy cam (MG), büyük cam (LG), garnet (GR), çelik (ST) ve reçine (RS).

Deneylerde iç çapı 0.24 m olan silindirik, düz tabanlı bir pleksiglas tanktan kullanılmıştır. Tank içerisinde dört eşit aralıklı dikey karıştırma engeli yer almaktadır. Karıştırma işlemi, çapı T/3 olan, aşağı yönlü akış sağlayan 45° eğimli bıçaklı bir PBT karıştırıcı ile gerçekleştirilmiştir. Sıvı yüksekliği her deneyde tank çapına (H = T) eşit olacak şekilde sabit tutulmuştur.

Hazırlanan bulamaçlar iki tanecik fazı içerecek şekilde oluşturulmuştur. Her bir bulamaç, tanecik fazlarının farklı hacimsel oranlarında hazırlanmış ve bu bulamaçlar belirli karıştırma hızlarında test edilmiştir. Karıştırma hızı, her bulamaç için önce minimum süspansiyon hızı (Nmin) belirlenerek buna göre 0.8Nmin, Nmin ve 1.2Nmin değerlerinde ayarlanmıştır. Nmin değeri, (Zwietering, 1958) metoduna uygun olarak, taneciklerin tank tabanında en fazla 1–2 saniye hareketsiz kaldığı minimum hız olarak gözlem yoluyla belirlenmiştir. Bu yaklaşım, taneciklerin tamamen süspanse olması için gereken karıştırma koşullarının belirlenmesinde uzun süredir yaygın şekilde kullanılmaktadır (Ayranci ve Kresta, 2014). Deneyler, karıştırıcının tank tabanına olan mesafesi (C) her deneyde C = T/3 olacak şekilde yapılmıştır.

İç bulut yüksekliği ölçümleri, tank içerisinde taneciklerin oluşturduğu iç katman sınırının alt ve üst limitlerinin belirlenmesi ile yapılmıştır. Ölçümler üç farklı bölgeden alınmıştır: engelin arkasında (BB), engelin ortasında (MB) ve engelin önünde (FB). Bu bölgelerden elde edilen ölçümler, tek bir gözlemci tarafından yaklaşık üç dakika boyunca yapılan gözlem ile kaydedilmiş ve her deney iki kez tekrarlanarak ortalama değer alınmıştır. Deneysel tekrarlardan kaynaklanan ortalama hata payı 0.8 cm olarak hesaplanmıştır. Benzer deneysel çalışmalarda da bu seviyede belirsizlikler rapor edilmiştir (Kresta ve Wood, 1993).

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Elde edilen geçici sonuçlar, BYi'nin tek bir parametreyle açıklanamayacak kadar çok bileşenli ve karmaşık bir olgu olduğunu göstermektedir.

Karıştırma hızının, Nmin'in altında veya üstünde seçilmesinin BYi üzerindeki etkisi detaylı şekilde incelendiğinde, çoğu karışımda Nmin'e yaklaşıldıkça BYi değerlerinde artış eğilimi gözlemlenmiştir. Ancak bu artışın şekli ve şiddeti, tanecik kombinasyonuna ve konsantrasyon seviyesine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Bu durum, hafif taneciklerin süspansiyon davranışının ağır taneciklerin hareketine hem olumlu katkı sağlayabildiğini hem de olumsuz yönde etki edebildiğini göstermektedir. Yani hafif tanecikler, bulamaç içerisindeki akış dinamiğine bağlı olarak ağır tanecikleri hem yukarı doğru sürükleyebilir hem de onların hareketini kısıtlayabilir. Bu çift yönlü etki, BYi üzerinde karmaşık ve doğrusal olmayan bir etki profili oluşturur.

Toplam tanecik konsantrasyonunun ve tanecik konsantrasyon oranlarının BYİ üzerindeki etkisi değerlendirildiğinde, hafif ve ağır tanecik konsantrasyonlarının değişiminin BYİ'yi farklı şekillerde etkileyebildiği ve bu etkinin özellikle yüksek toplam konsantrasyon seviyelerinde daha belirgin hale geldiği tespit edilmiştir. Ağır taneciğin konsantrasyonunun artması, tanecikler arasındaki yoğunluk farkına da bağlı olarak, BYİ'yi hafif taneciğe kıyasla %16 oranında daha fazla etkileyebildiği durumlara yol açmıştır. Ancak bu etkinin doğrusal bir eğilim göstermediği, yani artan konsantrasyonun her zaman artan BYİ anlamına gelmediği görülmüştür. Bu durum, karışım esnasında süspanse olan tanecik miktarının değişkenliğiyle açıklanabilir. Çünkü taneciklerin birbirini sürükleme ve birbirine karşı oluşturduğu baskılama kuvvetleri, sistemin hidrodinamiğini etkileyerek BYİ'nin artış veya azalış yönünde değişmesine neden olabilmektedir. Bu durumun daha önce benzer sistemlerde gözlemlendiği, taneciklerin süspansiyon davranışında küçük değişkenliklerin ciddi profil farklılıklarına yol açabildiği bilinmektedir (Bittorf ve Kresta, 2003).

Tanecik boyutunun BYİ üzerindeki etkisi analiz edildiğinde; boyut farkının önemli bir parametre olduğu ortaya konmuştur. Fakat yüksek konsantrasyon ve yüksek karıştırma hızlarında tanecik boyutu oranının BYİ üzerindeki etkisinin azaldığı gözlemlenmiştir. Düşük karıştırma hızı ve konsantrasyon seviyelerinde ise tanecik boyut farkının etkisi daha belirgin hale gelmektedir. Bu bulgu, özellikle düşük enerjili karıştırma sistemlerinin tasarımı için önem taşımaktadır (Armenante ve Nagamine,

1998). Bu durum, süspanse olmuş taneciklerin birbirini yukarıya taşıma veya hareketini engelleme potansiyeliyle doğrudan ilişkilidir. Başka bir deyişle, düşük hızlarda tanecikler arasındaki fiziksel etkileşimler, BYİ'nin oluşumunu ve seviyesini belirleyici hale geldiğini gösteriyor olabilir.

Tanecik yoğunluğunun BYİ üzerine etkisini incelemek için MG-GR ve MG-ST, MG-GR ve MG-RS ile yapılan ölçümler karşılaştırılmıştır. Bu bulamaçlarda taneciklerden biri (MG) sabit yoğunlukta tutulmuş, ikinci tanecik değiştirilmiştir. Ayrıca MG, GR ve ST taneciklerinin boyutlarının benzer olması, bu karşılaştırmada boyut faktörünü dışlayarak sadece yoğunluk farkının etkisinin analiz edilmesini sağlamıştır. Nmin karıştırma hızında, düşük konsantrasyon koşullarında tanecik boyutu oranı arttıkça BYİ'de genel bir artış eğilimi gözlenmiştir. Ancak yüksek konsantrasyonlarda bu etkinin azalım yönünde seyredebildiği saptanmıştır. Bu bulgu, sistemin tanecik etkileşimleriyle birlikte konsantrasyonun oluşturduğu fiziksel sınırlamaların da BYİ üzerinde etkili olabileceğini düşündürmektedir.

Sonuç olarak, yürütülen deneysel çalışmalar ışığında, iki fazlı tanecikli bulamaçlarda iç bulut yüksekliğinin tahmin edilebilirliğini artırmak adına altyapı oluşturulmuştur.

Kaynakça

Armenante, P.M., Nagamine, E.U., 1998. Effect of low off-bottom impeller clearance on the minimum agitation speed for complete suspension of solids in stirred tanks. Chem. Eng. Sci. 53, 1757–1775.

Ayranci, I., Kresta, S.M., 2011. Design rules for suspending concentrated mixtures of solids in stirred tanks. Chem. Eng. Res. Des. 89 (10), 1961–1971.

Ayranci, I., Kresta, S.M., 2014. Critical analysis of Zwietering correlation for solids suspension in stirred tanks. Chem. Eng. Res. Des. 92 (3), 413–422. https://doi.org/ 10.1016/j.cherd.2013.09.005

Baldi, G., Conti, R., Alaria, E., 1978. Complete suspension of particles in mechanically agitated vessels. Chem. Eng. Sci. 33, 21–25.

Bittorf, K.J., Kresta, S.M., 2003. Prediction of cloud height for solid suspension in stirred tanks. Trans. IChemE 81(A), 568–577.

Kresta, S.M., Wood, P.E., 1993. The mean flow field produced by a 451 pitched blade turbine: changes in the circulation pattern due to off bottom clearance. Can. J. Chem. Eng. 71, 42–53.

Zwietering, Th.N., 1958. Suspending of solid particles in liquid by agitators. Chem. Eng. Sci. 8, 244–253.

İki Tanecik Fazından Oluşan Bulamaçların Karıştırılması – Tanktaki Akış Yapısı ve Hız Profillerinin UDV ile İncelenmesi

Hasan Görkem Yılmaz [1,*], Yusuf Uludağ [1] & Inci Ayrancı [1]
[1] Kimya Mühendisliği Orta Doğu Teknik Üniversitesi
yilmaz.gorkem@metu.edu.tr

Özet

Karıştırmalı tanklar, kimya, ilaç ve gıda endüstrilerinde homojen karıştırma, ısı transferi ve kütle transferi verimliliğinde önemli bir rol oynar. Bu çalışmanın amacı, yüksek katı konsantrasyonlarına sahip bulamaçların hız profillerinin incelenerek bir tanecik fazına ikinci bir tanecik fazı eklenmesinin hız profilleri üzerine etkilerini incelemektir. Deneyler T = 24 cm iç çapa sahip tam engelli bir silindirik tank içerisinde D = T/3 çapında, 45° açılı eğimli bıçaklı karıştırıcının (PBT) C = T/3 tabandan yüksekliğe konumlandırıldığı durumda gerçekleştirilmiştir. Kullanılan tanecikler, 232 µm boyutunda garnet ve 200µm, 384µm ve 70µm boyutundaki cam kürelerdir. Deneyler üç aşamada gerçekleştirilmiştir: (i) yalnızca su referans olarak ölçülmüştür; (ii) garnet sabit (%5 v/v) bırakılarak, cam küre konsantrasyonu %1'den %20'ye kadar artırılmıştır; (iii) cam küre sabit (%5 v/v) tutularak, garnet oranı %1 ile %20 v/v arasında değiştirilmiştir. Ölçümler engelin önünde (FB), iki engelin arasında (MB) ve engelin arkasında (BB) olmak üzere üç farklı konumda gerçekleştirilmiştir. Hız verileri, ultrasonik Doppler hız Ölçer (UDV) cihazı ile elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, ikinci fazın konsantrasyonundaki artışın hız profilinde önemli değişimlere yol açtığını göstermiştir. Ayrıca, UDV tekniğinin şu an için %25 v/v toplam katı yüküne kadar tutarlı sinyal sağlaması, optik tabanlı yöntemlere kıyasla avantaj sunduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Karıştırmalı Tank; Ultrasonik Doppler Hız Ölçer (UDV); İki Tanecik Fazlı Bulamaç

Problem Durumu

Karıştırmalı tanklar içindeki akış hareketleri, çok fazlı süspansiyon süreçlerinin verimliliği ve ölçeklenebilirliği üzerinde doğrudan etkisi olan temel fiziksel olaylardandır. Bilimsel yayınların çoğunda, örneğin Armenante ve Nagamine (1998) [1], Hosseini, Patel, Ein-Mozaffari ve Mehrvar (2010) [4], Chudacek (1982) [5], tek katı fazlı, çok düşük konsantrasyonlu araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Ancak bu yaklaşım, pratikte kullanılan kimyasal reaktörler, biyoreaktörler veya atık su arıtma sistemlerinde yaygın olan opak ve çok katı fazlı süspansiyonlar için yeterli değildir. Bu tür sistemlerde tanecik-tanecik ve tanecik-sıvı etkileşimleri, geometrik engellerin varlığı ve yüksek opaklık, optik bazlı yöntemlerin (PIV, LDA vb.) sinyal kalitesini önemli ölçüde azaltmaktadır. Bu sebeple böyle karmaşık sistemlerde bu tür yöntemler ile ölçüm alınamamaktadır. Örneğin Nouri ve Whitelaw (1992) [2] LDA ile düşük konsantrasyonlarda çalışmıştır. Genellikle sistemin makroskobik parametreleri incelenmiş ve bölgesel hız dağılımları, yerel varyans ve asimetri gibi mikro düzey özelliklere nadiren dikkat edilmiştir. Bu durum, proses optimizasyonu ve endüstriyel ölçeklendirme çalışmaları açısından hayati bir bilgi boşluğuna yol açmaktadır. Bu açığı kapatmak için, opak ve yüksek yoğunluklu süspansiyonlarda güvenilir hız ölçümü yapma kapasitesine sahip alternatif yöntemlerin araştırılması oldukça önemlidir.

Ultrasonik Doppler Hız Ölçer (UDV), opak ortamlar için uygun bir yöntemdir; çünkü ultrasonik dalgalar, yüksek yoğunluktaki süspansiyonlarda bile derinlemesine nüfuz ederek hız profilini ölçme kapasitesine sahiptir. Bu da optik yöntemlere kıyasla önemli bir avantaj sağlar. Taşkın (2021) [3] UDV'nin güvenilirliğini ve opak ortamlarda kullanışlılığını ispatlamıştır.

Bu çalışma içinde, UDV'nin iki katı fazlı süspansiyon sistemlerindeki (örneğin garnet-cam küre kombinasyonu) performansı sistematik bir şekilde incelenmiştir. Elde edilen hız profillerinin bölgesel (FB, MB, BB) özellikleri detaylı bir biçimde analiz edilerek literatürdeki sınırlı uygulama alanına önemli bir katkı sağlaması hedeflenmiştir. Böylece, proses tasarımı ve ölçeklendirme çalışmaları için gereken yerel akış karakteristiklerini de içeren kapsamlı bir bilgi sunulması amaçlanmıştır.

Yöntem

Deneyde kullanılan ekipman, T=24 cm iç çapa sahip tam engelli bir silindirik tank, D = T/3 çaplı 45 derece eğimli bıçaklı karıştırıcıdan (PBT) oluşmaktadır. Karıştırıcı, tank tabanından C = T/3 mesafeye yerleştirilmiştir. Engellerin genişliği W = T/10 olarak ayarlanmıştır. Sıvı seviyesi H = T olarak ayarlanmıştır. Deneyin adımları şu şekildedir: İlk olarak sadece su varken hız, referans olarak ölçülür. Daha sonra birinci faz olarak 232 µm boyutunda garnet tanecikler %5 v/v oranı olarak sabit tutulurken, ikinci faz olarak cam küreler %1 – %20 v/v aralığında kademeli olarak eklenmiştir. Üçüncü aşamada cam küre oranı 5v/v sabit tutulurken, 232 µm garnet konsantrasyonu %1 – %20 v/v oranı arasında sisteme eklenmiştir. Burada cam fazı olarak kullanılan cam küreler 70 µm, 200 µm ve 384 µm cam kürelerden oluşmaktadır. Veriler, UDV sensörünün tankın altına 90 derece açı ile sabitlenmesi ile alınmıştır. Çalışılan konumlar engel önü (FB), iki engel arası (MB) ve engel arkası (BB)bölgeleridir. Her bölge için 5 dakikalık toplam 6500 veriden oluşan bir ölçüm yapılmıştır ve bu verilerin ortalaması alınmıştır.

Veriler, birimsiz hız olarak Vz/Vtip ve taneciklerin tank içindeki boyutu yani yükseklik olarak da z/T birimsiz ifade kullanılmıştır. Bulunan tüm sonuçlar karşılıklı kıyaslanarak taneciklerin sisteme olan net etkileri araştırılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

FB (Engel Önü) bölgesinde yapılan ölçüm sonuçlarına göre, 200 µm cam küre üzerine 232 µm garnet eklendiğinde veya tersi durumda, toplam katı konsantrasyonu artarken ortalama hızda düşüş tespit edilmiştir. Özellikle 384 µm cam küre üzerine 232 µm garnet eklenmesi durumunda bu hız düşüşü daha da belirgin hale gelmiş ve tanecik boyutunun artmasıyla akış direncinin de arttığı anlaşılmıştır. 232 µm garnet üzerine 70 µm cam küre eklendiğinde de benzer bir hız düşüşü söz konusu olmasına rağmen daha az belirgin olduğu görülmüştür. Bu durum, daha küçük cam taneciklerinin akış üzerindeki etkisinin sınırlı kaldığını göstermektedir.

MB (İki Engel Arası) bölgesinde, 200 µm cam küre üzerine 232 µm garnet eklenmesiyle hem pik hız bölgesinde hem de geri döngü bölgesinde konsantrasyon arttıkça ortalama hızın azaldığı görülmüştür.

232 µm garnet üzerine 200 µm cam küre eklendiğinde benzer bir eğilim mevcuttur ancak bazı farklılıklar olduğu gözlemlenmiştir. 70 µm cam küre ile yapılan deneylerde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Özellikle üzerine 232 µm garnet eklenince hız düşüşü eğilimi daha da belli olmuştur. 384 µm cam küre üzerine 232 µm garnet eklendiğinde bu eğilim daha netleşmiş ve istatistiksel anlamda da anlamlı hale gelmiştir.

BB (Engel Arkası) bölgesinde sonuçlar daha karmaşıktır. 200 µm cam üzerine 232 µm garnet eklendiğinde pik bölgesinde açık bir eğilim gözlemlenememiştir. Ancak geri döngü bölgesinde artan konsantrasyonla birlikte ortalama hızın azaldığı bir eğilim tespit edilmiştir. 70 µm cam küre üzerine 232 µm garnet eklendiğinde ise bu eğilim daha net görülmüştür. 384 µm cam küre ile yapılan deneylerde belirsizliklerin olmasıyla birlikte genelde benzer bir eğilimin varlığı dikkat çekmiştir.

Ayrıca, 232 µm garnet ve farklı boyutlardaki cam tanecikleri kombinasyonlarında, düşük konsantrasyonlarda (5 v/v'ye kadar) karışımın ağır olan fazı takip ettiği, daha yüksek konsantrasyonlarda ise yüksek konsantrasyonlu fazın baskın olduğu gözlemlenmiştir.

Bu eğilim FB, MB ve BB bölgelerinde tutarlı bir şekilde görülmüştür. Cam tanecik boyutu arttıkça 232 µm garnetin akış üzerindeki etkisinin azaldığı, boyut küçüldükçe ise etkisinin arttığı belirlenmiştir.

Kaynakça

Armenante, P. M., & Nagamine, E. U. (1998). Determination of correlations to predict the minimum agitation speed for complete solid suspension in agitated vessels. Chemical Engineering Research and Design, 76(6), 737–744

Nouri, J. M., & Whitelaw, J. H. (1992). Particle velocity characteristics of dilute to moderately dense suspension flows in stirred reactors. International Journal of Multiphase Flow, 18(1), 21–33

Taşkın, A. F. (2021). Analysis of velocity profiles in concentrated solid-liquid mixtures using ultrasound doppler velocimetry (Master's thesis, Middle East Technical University, Department of Chemical Engineering). Middle East Technical University Repository.

Hosseini, S. H., Patel, D., Ein-Mozaffari, F., & Mehrvar, M. (2010). Study of solid–liquid mixing in agitated tanks through computational fluid dynamics modeling. Industrial & Engineering Chemistry Research, 49(9), 4426–4435.

Chudacek, M. W. (1982). Relationships between solids suspension criteria, mechanism of suspension, tank geometry and scale-up parameters in stirred tanks. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 21(3), 391–401.

Tekstil Sektöründe Reaktif Boyamada Kullanılan İyon Tutucu ve Dispergatör Özellikli Biyobozunur Terpolimer Sentezi ve Karakterizasyonu

Sinem Cansu Açıkgöz [1,*], Ibrahim Beylunioğlu [1], Murat Ateş [2], Göksu Gençtürk [3] & Onur Şanlı [1]

[1] Ar-Ge Erca Group Kimya San. ve Tic. A.Ş.

[2] Kimya Bölümü Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

[3] Kimya Mühendisliği Eskişehir Teknik Üniversitesi

cansu.acikgoz@ercagroup.com.tr

Özet

Tekstil sektöründe çevresel sürdürülebilirlik, günümüzde en kritik ihtiyaçlardan biri haline gelmiştir. Geleneksel tekstil yardımcı kimyasallarının çoğu biyobozunur olmayan sentetik polimerlerden oluşmakta ve bu durum hem atık su yükünü artırmakta hem de çevresel risk oluşturmaktadır. Bu bağlamda, proje kapsamında çevre dostu, biyobozunur, suda yüksek çözünürlüğe sahip ve tekstil boyama süreçlerinde metal iyonlarını etkin şekilde tutabilen yeni bir terpolimer geliştirilmiştir. Tasarlanan poli(akrilik asit-ko-maleik anhidrit-ko-polisakkarit) [Poli(AA-ko-MA-ko-PS)], fonksiyonel grup sayısının artırılmasıyla hem iyon tutma kapasitesini hem de dispergatör özelliğini geliştirmeyi hedeflemiştir. Sentez sürecinde RAFT yöntemi kullanılmış; FTIR, NMR, GPC, SEM-EDX ve TGA analizleriyle yapısal ve fonksiyonel doğrulama yapılmıştır. İyon tutma ($Fe^{+}3$, $Cu^{+}2$, $Ca^{+}2$), dispergatör performansı, haslık testleri ve biyobozunurluk analizleri uygulanmıştır. Sonuçlar, biyobozunurluğun homopolimer ve kopolimerlere kıyasla iyon tutma kapasitesinde bir miktar düşüşe yol açmasına rağmen, ürünün dispergatör özelliği ve haslık performansında %100 başarı sağladığını göstermiştir. Literatüre dayalı toprağa gömme testi yapılmış ve biyobozunurluk doğrulanmıştır. Proje ürünü, saha denemelerinde yüksek performans göstermiş, proje bitmeden önce 840 kg satışı gerçekleştirilerek ticarileşmiş ve Teknoloji Hazırlık Seviyesi (THS) 8'e ulaşmıştır.

Anahtar Kelimeler: Terpolimer, Nişasta, Biyobozunur Polimerler, Tekstil Yardımcı Kimyasalları

***Teşekkür:** Yazarlar, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) Proje Numarası 3230657 ile desteklediği için teşekkür ederler.

Problem Durumu

Tekstil boyama süreçlerinde en büyük zorluklardan biri, özellikle $Ca^{+}2$, $Cu^{+}2$, $Fe^{+}3$ gibi metal iyonlarının sudaki varlığıdır. Bu iyonlar, suyun sertliğini artırarak çözünmeyen metal kompleksleri oluşturmakta, boyar maddelerin etkinliğini azaltmakta ve ürün kalitesinde ciddi bozulmalara yol açmaktadır. Örneğin, ağartma işlemleri sırasında ortaya çıkan demir iyonları hidrojen peroksitin hızlı parçalanmasına neden olmakta; bu da tekstil yüzeylerinde lekelenmelere ve lif yapısında bozulmalara sebebiyet vermektedir. Geleneksel iyon tutucular, şelatlama mekanizmalarıyla bu iyonları bağlayarak etkisiz hale getirse de çoğu biyobozunur değildir ve çevresel riskler taşır. Ayrıca, tekstil endüstrisinde kullanılan polielektrolitlerin boyar maddeleri askıda tutma gücü yüksek olsa da, biyobozunur seçeneklerin sınırlı olması sektörün sürdürülebilirlik hedeflerine ulaşmasını zorlaştırmaktadır. Bu noktada, hem iyon tutuculuk hem de dispergatör özellikleri taşıyan, aynı zamanda biyobozunur bir polimer geliştirilmesi, endüstri için kritik bir ihtiyacı karşılamaktadır. Projemiz, akrilik asit ve maleik anhidritin anyonik gruplarının iyon tutucu özelliklerini, hidrolize nişastanın biyobozunurluk avantajıyla birleştirerek çevre dostu ve etkin bir çözüm sunmayı amaçlamaktadır. Böylece, hem su ve enerji tüketiminde azalma hem de kalite parametrelerinde iyileşme sağlanarak tekstil sektörünün çevresel yükü azaltılabilecektir.

Yöntem

Proje kapsamında, biyobozunur terpolimer sentezi için kontrollü serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle, önceden belirlenen parametrelerle ürün sentezlenmiş ve literatürde benzer çalışmalarla desteklenen bir yaklaşım benimsenmiştir [1-3]. Sentezde RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer) yöntemi tercih edilmiştir. RAFT metodu, polimer zincir uzunluğu ve dağılımını kontrol etmedeki etkinliği nedeniyle özellikle uygundur ve maleik anhidritin halka açılma aşamasında polimer zincirine katılmasını kolaylaştırmaktadır [4,5].

Polimerizasyon parametreleri, literatürde belirtildiği üzere başlatıcı ve zincir transfer ajanı çeşidi, monomer besleme oranı, kullanılan solvent, sıcaklık, basınç ve polimerizasyon süresi gibi faktörlere bağlı olarak optimize edilmiştir [6,7]. Bu parametreler dikkatle seçilerek reaksiyon koşulları belirlenmiş, optimum polimerizasyon koşullarının elde edilmesi için deneysel çalışmalar yapılmıştır.

Ürün karakterizasyonu için FTIR-ATR ve NMR (^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR) ile yapısal doğrulama; Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile molekül ağırlığı tayini; SEM-EDX ile morfolojik ve elementel analiz; TGA-DTA ile ısıl davranış incelenmiştir. Performans testlerinde iyon tutma, Modifiye Hampshire metoduna göre Fe+3, Cu+2 ve Ca+2 iyonları için ölçülmüş; dispergatör performansı aktif karbon testiyle değerlendirilmiştir. Haslık testleri gri renk haslık skalası ile yapılmıştır. Literatür destekli toprağa gömme metodu ile biyobozunurluk belirlenmiştir [8]. Bu yöntemle elde edilen sonuçlar, biyobozunur referans ürünlerle karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiş ve ürünün biyobozunurluğu doğrulanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

GPC analizlerinde proje ürünü GTM24-TK050'nin molekül ağırlığı (Mw) değeri yaklaşık 400.000 g/mol olarak ölçülmüştür. Bu değer, biyobozunur olduğu bilinen akrilik maleik kopolimerinin aynı cihazla elde edilen 700.000 g/mol bağıl molekül ağırlığı ile karşılaştırıldığında, ürünün biyobozunurluk karakteri açısından uygunluğunu göstermektedir. Literatüre göre bu tür ürünlerin gerçek molekül ağırlıkları 20.000–80.000 g/mol aralığında olup, cihaz bazlı bağıl ölçüm farkları dikkate alınarak ürünün biyobozunurluğu teknik olarak doğrulanmıştır. İyon tutma testlerinde

biyobozunur olmayan ürünlerin nispeten daha yüksek performans göstermesi öngörülmekteydi; buna rağmen proje ürünü hedef değerlere yakın sonuçlar vermiştir (Fe: 442 mg/g, Cu: 488 mg/g, Ca: 152 mg/g). Dispergatör performansı ve haslık testlerinde ise %100 başarı sağlanmıştır. Haslık testleri, ürünün yıkama banyosu sayısını azaltarak su tasarrufu sağladığını ortaya koymuştur. Toprağa gömme yöntemi ile gerçekleştirilen biyobozunurluk testleri, OECD 302B referans ürünleri ile uyumlu sonuçlar vermiştir. Saha denemelerinde ürün, başlangıçta hedeflenen pamuklu kumaşlar dışında poliamid kumaşlarda yıkama sabunu olarak test edilmiş ve bir tekstil firması tarafından yüksek performansıyla onaylanmıştır. Bunun sonucunda proje tamamlanmadan 840 kg satış gerçekleştirilmiş ve ürün ticarileştirilmiştir. Bu gelişmeyle birlikte ürünün Teknoloji Hazırlık Seviyesi (THS) 8'e ulaşmıştır. Çalışmanın sonucunda, biyobozunur polimerlerin tekstil yardımcı kimyasallarında etkin şekilde kullanılabileceği, çevresel sürdürülebilirlik ve ticari başarıyı bir arada sunabileceği kanıtlanmıştır. İlerleyen süreçlerde ürünün farklı tekstil segmentlerinde yaygınlaştırılması ve fikri mülkiyet koruması altına alınması önerilmektedir.

Kaynakça

Mondal, H., Karmakar, M., Ghosh, N. N., Maiti, D. K., Chattopadhyay, P. K., Singha, N. R., One-pot synthesis of sodium alginate-grafted-terpolymer hydrogel for As(III) and V(V) removal: In situ anchored comonomer and DFT studies on structures, Journal of Environmental Management, 294, 112932, 2021.

Wilson, L. D., Pratt, D. Y., Kozinski, J. A., Preparation and sorption studies of β-cyclodextrin–chitosan–glutaraldehyde terpolymers, Journal of Colloid and Interface Science, 393, 271-277, 2013.

Ghobashy, M. M., Elbarbary, A. M., Hegazy, D. E., Gamma radiation synthesis of a novel amphiphilic terpolymer hydrogel pH-responsive based chitosan for colon cancer drug delivery, Carbohydrate Polymers, 263, 117975, 2021.

Krivorotova, T., Jonikaite-Svegzdiene, J., Radzevicius, P., Makuska, R., Synthesis by RAFT polymerization and properties of anionic cylindrical molecular brushes bearing poly(acrylic acid) side chains, Reactive and Functional Polymers, 76, 32-40, 2014.

Şengöz, O., Maleik anhidrit içeren kopolimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve modifikasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Anabilim Dalı, Konya, 2014.

Ng, W. K., Tam, K. C., Jenkins, R. D., Rheological properties of methacrylic acid/ethyl acrylate co-polymer: comparison between an unmodified and hydrophobically modified system, Polymer, 42(1), 249-259, 2001.

Singh, A., Sheikh, J., Preparation of mosquito repellent, antibacterial and UV protective cotton using a novel, chitosan-based polymeric dye, Carbohydrate Polymers, 290, 119466, 2022.

Üçgül, İ., Özdemir Küçükçapraz, D., Elibüyük, U., Selüloz esaslı tekstil maddelerinin biyobozunurluğu ve toprağa gömme testi, SDU Teknik Bilimler Dergisi, 2 (5), 60-67, 2015.

Yüksek Seçicilik ve Sürdürülebilirlik Odaklı Metan Klorinasyonu ile Endüstriyel Ölçekte Diklorometan (Metilen Klorür) Üretimi

Pelin Özcan [1,*], Ataberk Ediz Toksoy [1], Fatma Sude Kaya [1], Müge Dede [1], Selen Sopacı [1], Sude Efza Mete [1], Enver Güler [1] & Sertan Yeşil [1]

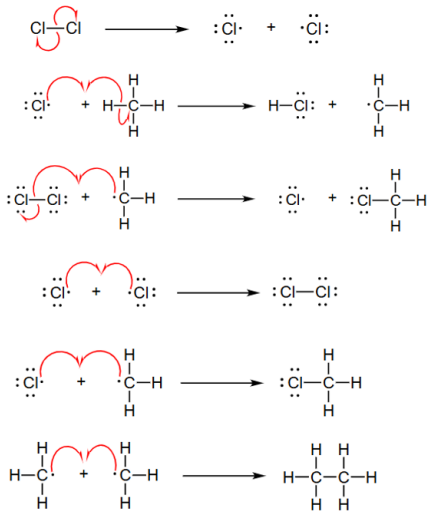
[1] Kimya Mühendisliği Atılım Üniversitesi

ozcan.pelin@student.atilim.edu.tr

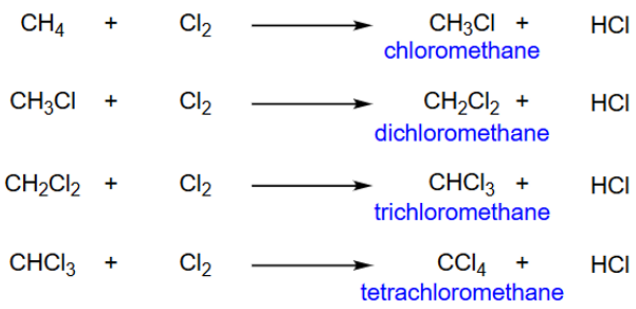
Özet

Bu tasarım dersi kapsamında yapılan çalışmada, metan klorinasyonu yöntemiyle yıllık 35.000 ton kapasiteli diklorometan (DCM) üretim tesisinin kavramsal tasarımı gerçekleştirilmiştir. Amaç, yüksek saflıkta (%99) DCM üretimini teknik, ekonomik ve çevresel açıdan uygulanabilir bir sistem ile sağlamak, yan ürünlerin yönetimini optimize etmek ve proses güvenliğini endüstri standartlarına uygun şekilde tasarlamaktır. Tasarım sürecinde hem serbest radikal zincir mekanizması hem de grafit katalizörlü klorinasyon yöntemi değerlendirilmiş [2,3]; ancak literatürde katalitik reaksiyon için hız denklemlerinde kullanılacak güvenilir kinetik verilerin bulunmaması nedeniyle tasarım ve hesaplamalar serbest radikal zincir mekanizması üzerinden yürütülmüştür [1]. Proses akış diyagramı ve kütle-enerji dengesi hesaplamaları, uygun ve uygulanabilir üniteler için Aspen Plus simülasyonları ile desteklenmiş; diğer kısımlar ise manuel hesaplama ve literatür verileri kullanılarak modellenmiştir. Reaktör, absorpsiyon kolonu, distilasyon üniteleri, ısı değiştiriciler ve diğer ana ekipman, sürekli ve kararlı endüstriyel işletmeye uygun şekilde boyutlandırılmıştır. Kütle dengesi hesaplamaları sonucunda, yan reaksiyonlar ve geri dönüş/separasyon ünitelerindeki beklenen kayıplar nedeniyle yıllık üretim miktarı 31.696 ton olarak belirlenmiş, bu değer hedeflenen kapasitenin %9,4 altında kalmıştır. Üretim kaybının temel nedenleri arasında kloroform ($CHCl_3$) ve karbon tetraklorür (CCl_4) gibi yan ürünlerin oluşumu öne çıkmıştır [1,2]. Buna rağmen proses, seçicilik, termal kararlılık ve güvenlik açısından belirlenen kriterleri karşılamıştır. Proses güvenliği, HAZOP analizi ile değerlendirilmiş [3]; reaktör besleme hatları, klor depolama üniteleri ve distilasyon kolonları kritik düğümler olarak tanımlanmıştır. Analiz sonucunda mevcut güvenlik katmanlarına ek olarak acil kapatma sistemleri, sızıntı dedektörleri ve yedek soğutma sistemlerinin uygulanması önerilmiştir. Çevresel değerlendirmede, atık HCl gazının nötralizasyonu ve yan ürünlerin kontrollü satışı ile çevresel etkilerin minimize edilebileceği belirlenmiştir [4]. Elde edilen sonuçlar, tasarlanan tesisin teknik olarak uygulanabilir, güvenli işletmeye uygun, ekonomik açıdan kârlı ve çevresel yönden sürdürülebilir olduğunu göstermektedir. Bu yönüyle çalışma, endüstriyel ölçekte uygulanabilecek güvenli ve verimli bir DCM üretim süreci sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Diklorometan Üretimi, Metan Klorinasyonu, Radikal Zincir Mekanizması, Seçicilik Optimizasyonu, HAZOP Analizi, Proses Tasarımı



Şekil 1. Diklorametan'ın Radikal Zincir Mekanizması [5]



Şekil 2. Metan Klorinasyonu [5]

Problem Durumu

Diklorometan (DCM), düşük kaynama noktası, iyi çözücü özellikleri ve geniş kullanım alanı ile öne çıkan önemli bir organik kimyasaldır. Endüstride boya sökücülerden farmasötik üretime kadar farklı sektörlerde tercih edilmektedir. Ancak, çözücü olarak sağladığı avantajlara rağmen DCM çevre, sağlık ve güvenlik açısından riskler barındırmaktadır. Uçucu bir organik bileşik olarak hava kirliliğine katkıda bulunmakta, insanlarda uzun süreli maruziyet merkezi sinir sistemi üzerinde baskılayıcı etkilere ve karaciğer-böbrek hasarına yol açabilmektedir. Ayrıca olası kanserojen etkisi ve üretim sırasında açığa çıkan toksik yan ürünler nedeniyle dikkatli kontrol ve güvenlik önlemleri gerektirmektedir [1]. DCM üretiminde en yaygın yöntemlerden biri, metanın klorinasyonudur [2]. Literatürde bu reaksiyon için hem serbest radikal zincir mekanizması hem de katalitik klorinasyon yöntemleri tanımlanmıştır [3]. Katalitik yöntemin potansiyel avantajları olmasına rağmen, güvenilir kinetik verilerin eksikliği tasarım sürecinde önemli bir belirsizlik yaratmaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada serbest radikal zincir mekanizması tercih edilmiştir. Bu yöntemdeki en önemli teknik problemlerden biri, istenmeyen yan ürün oluşumudur. Reaksiyon sırasında kloroform ($CHCl_3$) ve karbon tetraklorür (CCl_4) gibi yan ürünler oluşmakta, bu durum hem ürün verimini düşürmekte hem de ayrıştırma ve bertaraf maliyetlerini artırmaktadır [4]. Ayrıca bu yan ürünler toksik özellikleri nedeniyle çevresel risk oluşturmaktadır. Proses güvenliği açısından, klor gazının depolanması ve transferinde sızıntı, reaktörde sıcaklık kontrolünün kaybedilmesi ve distilasyon kolonlarında basınç

dengesizlikleri gibi riskler öne çıkmaktadır [6]. Bu risklerin önlenebilmesi için HAZOP çalışmalarıyla kritik düğüm noktalarının belirlenmesi ve gerekli güvenlik önlemlerinin uygulanması gerekmektedir. Çevresel açıdan, üretim sürecinde açığa çıkan hidrojen klorür (HCl) gazının atmosfere salınması önemli bir sorundur. Bu emisyonların önlenmesi için uygun gaz arıtma ve nötralizasyon sistemleri gereklidir [6]. Sonuç olarak, DCM üretiminde karşılaşılan başlıca problemler; güvenilir kinetik verilerin eksikliği, yüksek oranda yan ürün oluşumu, proses güvenliği riskleri ve çevresel etkilerin kontrol gerekliliğidir. Bu çalışma, söz konusu problemlere yönelik teknik ve ekonomik açıdan optimize edilmiş bir proses tasarımı geliştirmeyi hedeflemektedir.

Yöntem

Bu çalışmada, diklorometan (DCM) üretimi için metan klorinasyonu prosesi esas alınmıştır. Öncelikle literatürde yer alan katalitik ve serbest radikal zincir mekanizması yöntemleri incelenmiş, güvenilir kinetik verilerin bulunmaması nedeniyle serbest radikal zincir mekanizması tercih edilmiştir [1,2]. Tasarım süreci, ham madde ve ürün akışlarının belirlenmesiyle başlamış; reaksiyon stokiyometrisi ve yan ürün oluşumları dikkate alınarak kütle dengesi hesaplamaları yapılmıştır [6,7]. Enerji dengeleri, reaktör ve ayrıştırma ünitelerinin ısıtma-soğutma gereksinimlerini belirlemek amacıyla oluşturulmuştur [7,8]. Elde edilen veriler doğrultusunda proses akış diyagramı hazırlanmış ve ana ekipmanlar (reaktör, distilasyon kolonları, ısı değiştiriciler vb.) endüstriyel ölçekli sürekli işletme koşullarına göre boyutlandırılmıştır [7,8]. Boyutlandırma hesaplamalarında tasarım denklemleri ve mühendislik korelasyonları kullanılmış, gerekli görülen aşamalarda proses simülasyon yazılımlarından yararlanılmıştır [8]. Ekonomik analiz kapsamında sabit sermaye yatırımı, işletme maliyetleri, ürün satış gelirleri ve kârlılık göstergeleri hesaplanmıştır [4,9]. Proses güvenliği değerlendirmesi, HAZOP (Hazard and Operability) metodolojisi kullanılarak yapılmış; kritik düğümler, olası tehlikeler, nedenler ve önleyici tedbirler sistematik olarak tanımlanmıştır [3,10]. Bu adımlar sonucunda teknik, ekonomik ve güvenlik açısından uygulanabilir bir proses tasarımı ortaya konmuştur.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

“Bu çalışmada, metan klorinasyonu yoluyla yıllık 35.000 ton kapasiteli diklorometan üretim tesisinin kavramsal tasarımı gerçekleştirilmiştir. Yapılan kütle dengesi hesapları sonucunda, üretim kapasitesi yaklaşık 31.696 ton/yıl olarak belirlenmiş ve bu değer hedefin %90,6’sına karşılık gelmiştir. Recycle uygulanması olmasına karşılık hedef üretim miktarına tam olarak ulaşılamamış olsa da, yan ürün oluşumuna rağmen proses genelinde iyi bir selektivite elde edilmiştir. Bu durum, radikal zincir mekanizmasının doğası gereği ortaya çıkan kloroform ($CHCl_3$) ve karbon tetraklorür (CCl_4) gibi yan ürünlerin varlığına bağlanmaktadır [1,2]. Elde edilen sonuçlar, prosesin teknik ve ekonomik açıdan uygulanabilir olduğunu ortaya koymuştur. %99 olarak hedeflenen saflık %99.7 ile ulaşılmıştır. Ancak seçiciliğin artırılması, çevresel etkilerin azaltılması ve kârlılığın yükseltilmesi için bazı iyileştirmeler gerekmektedir. Reaksiyon sıcaklığı, metan/klor oranı ve kalma süresinin hassas kontrolü, aşırı klorinasyonu engelleyerek istenmeyen yan ürün miktarını düşürebilir. Yan ürünlerin geri kazanımı ise hem çevresel sürdürülebilirliği hem de ekonomik getiriyi artırma potansiyeline sahiptir. Özellikle $CHCl_3$ ve CCl_4’ün ticari değerleri göz önüne alındığında, bu akımların atık olarak bertaraf edilmesi yerine satışa sunulması önerilmektedir [3,4]. Prosesin çevresel performansını iyileştirmek için HCl ve Cl_2 geri dönüşümünün sağlandığı kapalı devre gaz sistemleri uygulanabilir. Ayrıca, asit gaz nötralizasyon ünitesinin optimize edilmesi, fazla klor beslemesinin önlenmesiyle birlikte asit yükünün azaltılmasına yardımcı olacaktır. Reaktör çıkışındaki CH_4 ve Cl_2’nin geri kazanılarak prosese beslenmesi, hammadde kullanımını azaltacak ve proses verimliliğini artıracaktır. Enerji entegrasyonu

açısından, ekzotermik olan metan klorinasyonu reaksiyonunda açığa çıkan ısının besleme gazlarının ön ısıtılmasında değerlendirilmesi enerji maliyetlerini düşürecektir. Bu amaçla pinch analizi ile ısı değiştirici ağının yeniden yapılandırılması önerilmektedir. Ayrıca, yakın kaynama noktalarına sahip klorinli metanların ayrımı için distilasyon kolonlarında yapılandırılmış dolgu veya gelişmiş tepsi teknolojilerinin kullanılması hem ayırma verimini hem de enerji verimliliğini artırabilir [6,7]. Sonuç olarak, mevcut tasarım teknik, ekonomik ve çevresel açıdan uygulanabilir bulunmuştur. Ancak önerilen optimizasyonların hayata geçirilmesi ile prosesin selektivitesi, enerji verimliliği, kârlılığı ve çevresel sürdürülebilirliği önemli ölçüde artırılabilecektir.

Kaynakça

J. C. Whitwell and A. R. Richardson, “Kinetics of methane chlorination,” Chem. Eng. Sci., vol. 21, pp. 105–112, 1966.

J. K. Edwards, et al., “Chlorination of methane over graphite catalysts,” Applied Catalysis A: General, vol. 233, no. 1–2, pp. 235–245, 2002.

W. F. Stevens and D. A. Smith, “HAZOP Studies for Process Safety,” Loss Prevention Bulletin, no. 102, pp. 9–15, 1990.

S. A. Reid, “Environmental considerations in chlorinated hydrocarbon production,” Environ. Prog., vol. 15, no. 1, pp. 27–34, 1996.

Libretexts. (2020, July 14). 3.4: Chlorination of methane: The Radical Chain Mechanism. Chemistry LibreTexts. https://chem.libretexts.org

Encyclopaedia Britannica, “Dichloromethane,” 2020.

F. W. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley, 2004.

M. Sinnott and G. Towler, Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, 2012.

Peters, M. S., Timmerhaus, K. D., and West, R. E., Plant Design and Economics for Chemical Engineers, 5th ed., McGraw-Hill, 2003.

Demir İyonlarının Lityum Karbonat Kristallerinin Yapısal ve Morfolojik Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi

Aleyna Kandil [1] & Sevgi Polat [1,*]
[1] Kimya Mühendisliği Marmara Üniversitesi
sevgi.polat@marmara.edu.tr

Özet

Günümüzde enerji depolama teknolojilerinin hızla gelişmesiyle birlikte, lityum iyon bataryalara olan talep önemli ölçüde artmaktadır. Bu bataryaların temel hammaddelerinden biri olan lityum karbonat (Li_2CO_3), hem yüksek enerji yoğunluğu hem de çevreye duyarlı özellikleri nedeniyle tercih edilmektedir. Ancak lityum kaynaklarının sınırlı olması, geri kazanım süreçlerini kritik hale getirmektedir. Özellikle kullanılmış bataryalardan lityumun geri kazanımı sırasında ürünün saflık derecesi, tane boyutu ve kristal morfolojisi gibi özellikler batarya performansını doğrudan etkilemektedir. Bu açıdan bu çalışma kapsamında lityum karbonatın kristalizasyonu üzerine Fe^{3+} metal iyonunun etkisi incelenmiştir. Reaktif kristalizasyon yöntemi kullanılarak saf ve farklı metal iyonu konsantrasyonunda lityum karbonat kristalleri üretilmiş, kristallerin yapısal ve morfolojik özellikleri, XRD, FTIR ve SEM ve kullanılarak incelenmiştir. SEM analiz sonuçları lityum karbonatın metal iyonu varlığında morfolojik değişme uğradığını göstermiş ve kristallerin aglomerasyon eğiminin önemli ölçüde azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca, demir iyonlarının kristalizasyon ortamında bulunması durumunda üretilen lityum karbonat kristallerinin en/boy oranlarının ve yüzey yüklerinin değiştiği belirlenmiştir. Sonuç olarak, bu çalışma ile hem lityum karbonat üretiminin optimizasyonuna hem de sürdürülebilir geri dönüşüm stratejilerinin geliştirilmesine yönelik önemli veriler sağlayacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Kristalizasyon, Lityum Karbonat, Katkı Maddesi, Karakterizasyon.

Teşekkür: Bu çalışma, TUBİTAK 2209-A Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı kapsamında 1919B012426160 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Problem Durumu

Lityum iyon bataryaların artan kullanım oranı hem hammaddeye olan talebi hem de çevresel sürdürülebilirliği gündeme getirmiştir. Lityum karbonat, bu bataryaların katot malzemesi olarak en yaygın kullanılan bileşiklerinden biridir. Ancak lityum kaynaklarının sınırlılığı ve geleneksel üretim yöntemlerinin maliyetli ve çevresel açıdan sorunlu olması, geri dönüşüm temelli üretim modellerine olan ilgiyi artırmaktadır. Özellikle kullanılmış bataryalardan lityum karbonatın geri kazanımı sırasında, ortamda bulunan safsızlıklar (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+} gibi metal iyonları) kristal morfolojisi, tane boyutu ve ürün saflığını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu durum, bataryaların şarj-deşarj performansında düşüşe neden olmakta, aynı zamanda üretim proseslerinin verimliliğini de azaltmaktadır. Literatürde bu metal iyonlarının kristalizasyon süreçlerine etkileri kısmen incelenmiş olsa da, kristal yapıya adsorpsiyon mekanizmaları, inhibisyon etkileri ve bu etkilerin kinetik açıdan değerlendirilmesine yönelik çalışmalar oldukça sınırlıdır. Bu açıdan, Fe^{3+} başta olmak üzere bazı geçiş metallerinin, lityum karbonat kristallerinin yapısına, morfolojisine, aglomerasyonuna ve yüzey yüklerine etkilerinin detaylı olarak araştırılması bilimsel ve endüstriyel açıdan büyük önem taşımaktadır.

Yöntem

Bu çalışmada, lityum karbonat kristalizasyonu Fe^{3+} metal iyonu varlığında reaktif kristalizasyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Deneyler, çift ceketli cam reaktör içeren laboratuvar ölçekli bir kristalizasyon sisteminde yürütülmüştür. Deneylerin başlangıcında kristalizör içerisine 250 ml hacminde lityum klorür çözeltisi konmuş ve 30 °C'de termal dengeye gelmesi için beklenmiştir. Termal dengeye erişildikten sonra 250 ml hacmindeki sodyum karbonat çözeltisi peristaltik pompa aracılığıyla kristalizöre beslenmiş ve lityum karbonat kristalizasyonu gerçekleştirilmiştir. Kristalizör içi sıcaklığı termostat aracılığıyla 30 °C'de sabit tutulmuştur. Karıştırma işlemi üç kanatlı bir karıştırıcı eleman yardımı ile yapılmıştır. Deneyler farklı metal iyon konsantrasyonunda ve 300 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Deney süresi boyunca süspansiyonun iletkenliği sürekli olarak kaydedilmiştir. İletkenlik verileri kullanılarak hem kristalizasyon süreci takip edilmiş hem de kullanılan katkı maddesinin etkisi incelenmiştir. Deney sonunda ele geçen lityum karbonat kristalleri filtrelenerek ana çözeltisinden ayrılmış, distile su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Kurutulan nihai numunenin yapısı X-Işını difraksiyon (XRD), morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM), fonksiyonel grupları Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), yüzey yükleri zeta potansiyeli analizleri yapılarak belirlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Saf ortamda ve Fe^{3+} metal iyonu varlığında elde edilen kristallerin yapısal özellikleri, XRD analiz yöntemiyle incelenmiştir. Elde edilen XRD sonuçları, hem saf ortamda hem de farklı metal iyonu konsantrasyonlarında elde edilen kristallerin lityum karbonat yapısında olduğunu göstermiş ve farklı bir faz oluşumuna rastlanmamıştır. XRD analiz sonuçları, yapılan FTIR analiz sonuçları ile desteklenmiştir. Saf ortamda üretilen kristaller, XRD analizinde de belirtildiği üzere lityum karbonat yapısındadır. ~1800-700 cm^{-1} bant aralığında görülen pikler, kristal yapısında bulunan karbonat grubunun varlığını temsil etmektedir. 1450, 1100 ve 850 cm^{-1} civarında görülen pikler ise lityum karbonatın yapısındaki C=O titreşim bağlarının varlığını göstermektedir. Fe^{3+} metal iyonu varlığında elde edilen FTIR spektrumları, saf ortam ile karşılaştırıldığında, pik şiddetlerinin değiştiğini ve metal iyonunun lityum karbonatın yüzeyine fiziksel olarak bağlandığını ortaya koymuştur. Ayrıca,

kullanılan metal iyonunun lityum karbonat kristallerinin yüzey yük değerlerine etkisi ve katkı maddesinin adsorplanma potansiyelinin tespiti, zeta potansiyelinin ölçülmesi ile belirlenmiştir. Zeta potansiyeli sonuçları; FTIR analiz sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde, kullanılan katkı maddesinin lityum karbonatın yüzeyine zayıf Van der Waals kuvvetleriyle bağlandığını göstermektedir. Saf ortamda ve Fe^{3+} metal iyonu varlığında elde edilen lityum karbonat kristallerinin morfolojilerindeki değişim, SEM analizi ile belirlenmiştir. Saf ortamda elde edilen lityum karbonat kristalleri, yüksek oranda aglomerasyon eğilimine sahip düzensiz yapıda ve birbirleri üzerinde büyüyen kristallerden meydana gelmektedir. Katkı maddesinin kullanımı, kristallerin aglomerasyon eğilimlerinin önemli ölçüde azalmasına katkı sağlamıştır. Sonuç olarak, bu çalışma ile sürdürülebilir batarya geri dönüşüm stratejilerine katkı sağlanması ve proses optimizasyonuna yönelik veri oluşturacağı düşünülmektedir.

Kaynakça

K. Gu, W. Feng, H. Wei, L. Dang, The Factors Influencing Lithium Carbonate Crystallization in Spent Lithium-Ion Battery Leachate, Processes, 12, 753, 2024. https://doi.org/10.3390/pr12040753

C. Xu, Q. Dai, L. Gaines, M. Hu, A. Tukker, B. Steubing, Future material demand for automotive lithium-based batteries, Communication Materials,1, 99 2020. https://doi.org/10.1038/s43246-020-00095-x

M. Azevedo, M. Baczyńska, K. Hoffman, A. Krauze, , Lithium mining: How new production technologies could fuel the global EV revolution, McKinsey Global Publishing, 2022.

C. Peng, F. Liu, Z. Wang, B. Wilson, M. Lundstörm, Selective extraction of lithium (Li) and preparation of battery grade lithium carbonate (Li2CO3) from spent Li-ion batteries in nitrate system, Journal of Power Sources 415, 179–188, 2019. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.01.072

P. Lu, X. Song, H. Chen, Y. Sun, J. Yu, The Effect of Boron Forms on the Crystallization Process of Lithium Carbonate, Cryst. Res. Technol 55, 1900169, 2020. https://doi.org/10.1002/crat.201900169

B. Han, R.A. Haq, M. Louhi-Kultanen M, Lithium carbonate precipitation by homogeneous and heterogeneous reactive crystallization, Hydrometallurgy, 195, 105-386, 2020. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105386

A. Suárez, A. Jara, R. Castillo, K. Castillo, Analysis of Trace Impurities in Lithium Carbonate, ACS Omega, 9, 20129−20134, 2024. https://doi.org/10.1021/acsomega.4c00085

J. Lu, M. Tian, J. Cao, J. Liu J. Guo, Y. Sun, S. Pang, G. Qian, Z. Wang, Preparation of battery-grade lithium carbonate by microbubble enhanced CO2 gas–liquid reactive crystallization, Green Chemistry, 24,9084, 20. https://doi.org/10.1039/D2GC03375E

S. Zhao, J. Gao, S. Ma, C. Li, Y. He, J. Gong, F. Zhou, W.Tang, Mechanism and Modelling of Reactive Crystallization Process of Lithium Carbonate, Processes 7, 248, 2019. https://doi.org/10.3390/pr7050248

J. Xie, Y. Lu, A retrospective on lithium-ion batteries, Nature Communications, 2499, 2020. https://doi.org/10.1038/s41467-020-16259-9

C. Wu, L. Jiang, W. Wang, B. Dong, Z. Chan, D. Wei, H. Anwar, M. Zhang, D. Gao, Crystallization of battery-grade lithium carbonate with high recovery rate via solid-liquid reaction, Particuology 92, 95-105, 2024. https://doi.org/10.1016/j.partic.2024.05.001

Sodyum β-Alaninat Çözeltisi İle Karıştırmalı Hücre Sisteminde Karbon Dioksit Absorpsiyonu

Ebru Nur Gören [1], Irem Koçyiğit Çapoğlu [1,*], Duygu Uysal [1], Özkan Murat Doğan [1] & Bekir Zühtü Uysal [1]

[1] Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi

iremkocyigit@gazi.edu.tr

Özet

İklim değişikliği, özellikle sanayi devriminden bu yana artan karbon dioksit (CO_2) emisyonları nedeniyle, küresel ekosistemleri ve insan yaşamını ciddi biçimde tehdit etmektedir. Bu çalışma, CO_2 emisyonlarının azaltılmasına yönelik kimyasal absorpsiyon temelli bir çözüm olarak amino asit tuzlarının potansiyelini incelemektedir. Özellikle, sodyum β-alaninat çözeltisinin CO_2 absorpsiyonu üzerindeki etkinliği deneysel ve teorik yöntemlerle değerlendirilmiştir. Geleneksel amin bazlı çözücülerin yüksek enerji tüketimi, kimyasal bozunma ve korozyon gibi dezavantajlarına karşın, amino asit tuzları çevresel açıdan daha güvenli ve sürdürülebilir bir alternatif sunmaktadır. Ayrıca amino asit tuzları geleneksel aminler ile (MEA gibi) aynı fonksiyonel gruba sahip olmaları sebebiyle ticari amin çözeltilerinin yerini kolayca alabilecek potansiyele sahiplerdir.

Bu çalışmada, farklı konsantrasyon (0,1 M, 0,25 M, 0,50 M, 0,75 M) ve farklı sıcaklık (20-50°C) parametrelerinde sodyum β-alaninat çözeltisinin viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca CO2'in sodyum β-alaninat çözeltisi içerisindeki çözünürlüğünü incelemek için teorik olarak Henry sabiti değerleri belirlenmiştir. Literatürde difüzyon katsayısının belirlenmesinde kullanılan Stokes-Einstein modeline göre sodyum β-alaninatın viskoziteleri yardımıyla difüzyon katsayıları belirlenmiştir. Son olarak, dört farklı konsantrasyondaki sodyum β-alaninat çözeltisinin CO_2 absorpsiyon kapasiteleri ve çözünme hızları karıştırmalı hücre sistemi kullanılarak belirlenmiştir. En yüksek performans, 0,382 mol CO_2/Lçözelti absorpsiyon kapasitesiyle 0,75 M konsantrasyona sahip çözeltide gözlemlenmiştir. Absorpsiyon deneyleri süresince pH değişimleri de izlenmiş ve CO_2 absorpsiyonu sonucunda çözeltinin pH'ında düşüşler gözlemlenmiştir. Bu durum, CO_2'nin çözeltideki kimyasal reaksiyonlarının bir sonucu olarak ortamda bulunan karbamat, bikarbonat ve proton (H+) iyonlarının pH'ı etkilediğinin bir göstergesidir. Elde edilen bulgular, amino asit tuz çözeltisi olan sodyum β-alaninatın geleneksel amin çözücülerine bir alternatif oluşturabileceğini göstermektedir. Sodyum β-alaninatın yüksek kararlılığı, düşük uçuculuğu ve çevreyle uyumlu yapısı, sürdürülebilir karbon yönetimi hedefleri doğrultusunda önem kazanmaktadır. Bu bağlamda, bu çalışma literatürde var olan boşluğu doldururken yeni bir amino asit tuz çözeltisi için kapsamlı bir çalışma sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Karbon Dioksit; Kimyasal Absorpsiyon; Amino Asit; Kütle Transferi

Problem Durumu

İklim değişikliği, günümüzde en önemli çevresel sorunlardan biridir. Özellikle sanayi devriminden sonra artan fosil yakıt kullanımı, atmosfere büyük miktarlarda sera gazı salınmasına neden olmuş, bu da küresel ısınmayı tetikleyerek iklim sisteminin doğal dengesini bozmuştur [1]. Atmosferdeki sera gazları arasında en büyük paya sahip olan CO_2, başta enerji üretimi, ulaşım, sanayi ve tarım olmak üzere çeşitli insan faaliyetleri sonucunda oluşup, küresel ortalama sıcaklıkların artışına yol açmaktadır [2]. TÜİK verilerine göre toplam sera gazı emisyonlarında 2020 yılında CO2 eşd. olarak en büyük payı %70,2 ile enerji kaynaklı emisyonlar alırken bunu sırasıyla %14 ile tarım, %12,7 ile endüstriyel işlemler/ürün kullanımı ve %3,1 ile atık sektörü takip etmiştir [3]. Ayrıca NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration)'a göre 1960 yılından 2025 yılına kadar atmosferdeki CO_2 yoğunluğunun (ppm cinsinden) sürekli arttığı görülmektedir. 1960'larda yaklaşık 315 ppm seviyelerinde olan CO_2 konsantrasyonu, 2025 yılı Nisan ayında 429.64 ppm'e ulaşmıştır [4]. Eğilim doğrusalın ötesinde, ivmelenen bir artış göstermektedir.

Hükümetlerarası İklim Değişikliği Paneli (IPCC) raporlarına göre, mevcut CO_2 emisyonlarının önlem alınmaksızın devam etmesi durumunda, 2100 yılına kadar küresel sıcaklık artışı 2°C'nin üzerine çıkacak ve bu durum, deniz seviyesinin yükselmesi, kuraklık, sel, biyoçeşitlilik kaybı gibi geri döndürülemez etkiler yaratacaktır. Bu nedenle CO_2 emisyonlarının azaltılması, iklim değişikliğiyle mücadelede en öncelikli hedeflerden biri olarak kabul edilmektedir [5].

Bu bağlamda, karbon yakalama ve depolama teknolojileri (Carbon Capture and Storage - CCS), CO_2 salımı yapan sabit kaynaklardan atmosfere salınmadan önce CO_2'yi ayrıştırmayı ve güvenli şekilde depolamayı hedefleyen bir çözüm sunmaktadır [6]. Bu teknolojiler arasında kimyasal absorpsiyon yöntemi, yüksek seçicilik ve verimlilik avantajı sayesinde en yaygın kullanılan yöntemlerden biri haline gelmiştir [7]. Kimyasal absorpsiyon, CO_2'nin gaz akımı içerisinden sıvı çözücülerle kimyasal reaksiyon yoluyla ayrıştırılmasına dayanır [8]. Bu işlemde en yaygın kullanılan çözücüler, aminler olup, monoetanolamin (MEA), dietanolamin (DEA) gibi çözücülerle yüksek oranda CO_2 yakalama performansı sağlanabilmektedir [7].

Ancak geleneksel aminlerin, özellikle rejenerasyon sonucunda yüksek enerji gerektirmesi, sınırlı CO2 yükleme kapasiteleri, oksidatif bozunma ve ekipman korozyonuna sebep olması gibi dezavantajları bulunmaktadır [9]. Bu durum, çevre dostu alternatif çözücü arayışlarını gündeme getirmiştir. Son yıllarda, aminlere bir alternatif olarak amino asit tuz çözeltileri hakkında araştırmalar ön plana çıkmaktadır. Amino asit tuz çözeltileri, düşük sıcaklıkta yüksek reaktivite göstermektedir, oksidatif ve termal bozunmaya karşı dirençlidir ve düşük uçuculuk gibi avantajlara sahiptir. Ayrıca, amino asit tuzları yüksek yüzey gerilimi ve CO_2 absorplama kapasitesi ile dikkat çekmektedir [10]. Bu çözeltiler CO_2 emisyonlarını kontrol altına alacak bir çözüm sunmayı hedeflemektedir. Amino asit tuzları ile CO_2'nin tutulması, sera etkisini sınırlamak için hızlı ve etkili bir yöntem oluşturmaktadır [11].

Bu çalışmada, amino asit tuzlarından biri olan sodyum β-alaninat çözeltisinin CO_2 absorpsiyon performansı incelenerek, karbon yakalama teknolojileri için potansiyel bir alternatif olup olamayacağı değerlendirilmiştir. Literatürde Sodyum β-alaninat çözeltisi ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Çalışmada, sodyum β-alaninat çözeltisinin CO_2 absorplama kapasitesi, çözünme hızı, viskozite değerleri belirlenerek bu çözelti ile ilgili literatüre katkı sağlanması amaçlanmıştır. Çözeltinin viskozite değerleri ile difüzyon katsayısı verileri ve teorik olarak Henry sabiti değerleri de elde edilmiştir. Elde edilen verilerle amino asit tuz çözeltisi olan sodyum β-alaninat ile CO_2 absorpsiyonuna yeni bir alternatif sunulmaktadır.

Yöntem

Bu çalışmadaki ana hedef Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Eylem Planı içerisindeki karbon dioksit emisyonu sorununa yönelik, çevreci bir yaklaşımla alternatif bir karbon dioksit absorpsiyon çözeltisi hakkında güncel bir çalışma ortaya koymaktır.

Çalışmada karbon dioksitin sodyum β-alaninat tarafından kimyasal absorpsiyon davranışı incelenmiştir. Bu inceleme esnasında amino asit olarak β-alanin ve alkali çözelti olarak sodyum hidroksit kullanılmıştır. Bu çözeltilerin eş molar olarak birbiri ile karıştırılması sonucunda sodyum β-alaninat amino asit tuz çözeltilerinin oluşturulması ve karbon dioksit absorpsiyonundaki performanslarının incelemesi yapılmıştır. İlk olarak farklı konsantrasyon (0,1 M, 0,25 M, 0,50 M, 0,75 M) ve farklı sıcaklık (20-50°C) parametrelerinde sodyum β-alaninat çözeltisinin viskozite ölçümleri PCE-RVI2 rotasyonel viskozimetre yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Devamında elde edilen viskozite değerleri Stokes-Einstein modeli kullanılarak difüzyon katsayılarının belirlenmesini sağlamıştır. Bu model CO_2'nin sıvı çözünürlükleri ve çözünme hızları hakkında teorik tahminler yaparken sıklıkla kullanılmakta olan bir modeldir [12].

CO_2 absorpsiyonunda CO_2'nin çözeltiler içerisindeki çözünürlüğünü yani Henry sabitlerini belirlemek oldukça önemlidir. Bu çalışmada sunulan sodyum β-alaninat amino asit tuz çözeltisinin Henry sabitleri Weisenberger ve Schumpe (1996) tarafından önerilen ve literatürde oldukça kabul görmüş model ile farklı sıcaklık ve konsantrasyon değerlerinde teorik olarak belirlenmiştir [13].

Sodyum β-alaninat amino asit tuz çözeltisinin atmosferik basınç (91 kPa) ve ortam sıcaklığında, 0,1-0,75 M konsantrasyon aralığında karbon dioksit absorplama kapasitesi ve çözünme hızları deneysel olarak incelenmiştir. Çözeltiye ait bir nicelik olan toplam CO_2 absorplama kapasitesi, bir çözeltinin mililitre (mL) veya litre (L) başına ne kadar CO_2 absorplayabildiğini belirten bir ifadedir. Birimi genellikle [molCO_2/Lçözelti] veya [gCO_2/Lçözelti] olarak ifade edilir. Çözünme hızı ise zamanla karbon dioksitin çözelti içerisinde ne kadar çözündüğünü ifade eden bir niceliktir ve birimi [mol/s] olarak ifade edilir. Deneyler karıştırmalı hücre sisteminde gerçekleştirilmiş olup, bu sistem absorplama kapasitesinin belirlenmesinde literatürde oldukça kullanılan bir sistemdir [14]. Karıştırmalı hücre sistemi gaz-sıvı temas sistemleri arasında bilinen bir ekipmandır. Karıştırmalı hücre sistemi bir sıvı hazne ve bir gaz hazneden meydana gelmektedir. Sıvı hazneye absorplama performansı incelenecek çözelti koyulurken gaz hazneye de saf CO_2 gazı beslenmektedir. Sistemden belirli bir süre CO_2 gazı geçirildikten sonra gaz haznede bulunan vanalar aynı anda kapatılarak sistem içerisine CO_2 gazı hapsedilmiştir. Aynı zamanda ara yüzeyde meydana gelebilecek kütle transfer dirençlerini engellemek için sıvı haznede bulunan çözelti bir manyetik karıştırıcı ile yüzeyde vorteks oluşmayacak şekilde sürekli olarak karıştırılmaktadır. CO_2 gazının çözelti tarafından absorplanması sonucu gaz haznede zamanla meydana gelen basınç düşüşü anlık olarak bir basınç algılayıcı ve veri kaydedici ile kaydedilmektedir. Basınç düşüşü verileri ve ideal gaz denklemi yardımıyla çözeltinin ne kadar CO_2 absorpladığı ve absorplama hızı belirlenmiştir.

Son olarak absorpsiyon deneyleri süresince pH değişimleri de izlenmiş ve CO_2 absorpsiyonu sonucunda çözeltinin pH'ındaki düşüşler değerlendirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, farklı derişimlerdeki (0,10 M, 0,25 M, 0,50 M, 0,75 M) sodyum β-alaninat çözeltilerinin sıcaklıkla değişen viskozite (cp) değerleri incelenmiştir. Elde edilen bulgular, sıcaklık artışıyla birlikte viskozitenin azaldığını, konsantrasyon artışıyla ise viskozitenin yükseldiğini göstermektedir. Bu eğilim, sıcaklık arttıkça moleküllerin kinetik enerjisinin artmasıyla açıklanabilir. Sodyum β-alaninat

çözeltisine ait viskozite verilerine literatürde doğrudan rastlanmamış olmakla birlikte, elde edilen sonuçlar; diğer amino asit tuzlarına ilişkin literatür verileriyle karşılaştırıldığında benzer eğilimleri doğrulamaktadır. Yapılan çalışmalarda vizkozite değerlerinin sıcaklık arttıkça 1,5-0,9 kg/m-s aralığında azaldığı gözlemlenmiştir [13] [14] [15]. Bu da yapılan çalışma sonuçlarıyla uyumludur.

CO_2'nin sodyum β-alaninat çözeltisi içerisindeki çözünürlüğünü değerlendirmek amacıyla teorik olarak hesaplanan Henry sabiti katsayılarının, sıcaklıkla birlikte arttığı görülmüştür. Bu durum, sıcaklık arttıkça CO_2'nin çözünürlüğünün azaldığını ortaya koymaktadır. Ayrıca, çözeltideki sodyum β-alaninat derişimi yükseldikçe Henry sabitinin de arttığı belirlenmiştir. Bu sonuçların, literatüre göre 2710-7554 Pa-m3/mol aralığında olması beklenmektedir [13]. Elde edilen sonuçlar 2731-5951 Pa-m3/mol aralığında gözlenmiş ve literatür verileriyle uyum içerisindedir.

Difüzyon katsayısı (D), sıcaklık artışıyla birlikte artış göstermiştir. Bu artış, moleküllerin kinetik enerjisindeki yükselme ve çözeltinin viskozitesindeki düşüş ile paralel olup, Stokes-Einstein denklemiyle teorik olarak da desteklenmiştir. Bu durum Stokes-Einstein modeline göre viskozite ve difüzyon katsayısı arasındaki ilişkiden dolayı, artan viskozite ile difüzyon katsayısının azalmasıyla açıklanmaktadır. Literatür araştırmalarına göre sonuçların 1,67 x 10^9 – 2,66 x 10^9 m2/s aralığında olması beklenmektedir [13]. Elde edilen sonuçların 1,68 x 10^9-2,98 x 10^9 m2/s aralığında ve benzer eğilimlerde olduğu gözlemlenmiştir. Bu da çalışmanın literatür sonuçları ile desteklendiğini göstermektedir.

Deneysel veriler ve hesaplamalar sonucunda, çözeltinin derişimi arttıkça CO_2'nin çözünme hızı (w), absorpsiyon hızı (r) ve toplam absorpsiyon kapasitesinin belirgin biçimde arttığı görülmüştür. Özellikle 0,10 M'den 0,75 M'e kadar yapılan derişim artışı, absorpsiyon hızında yaklaşık dört katlık bir artışa neden olmuştur. Toplam absorplama kapasitesi açısından değerlendirme yapıldığında eğilimin literatüre göre 0,15-1,15 molCO_2/L olması beklenmektedir [13] [14]. Bu çalışmadan elde edilen toplam CO_2 absorplama kapasitesi sonuçları 0,1-0,3 molCO_2/L aralığında elde edilmiş olup literatür verileri ile benzer eğilim göstermektedir.

Bu çalışma ile sodyum β-alaninat çözeltisinin CO_2 absorpsiyonu çalışmalarında kullanılabilirliği değerlendirilerek farklı parametrelerde deneysel çalışmalar yürütülmüş aynı zamanda da literatür ile uyumluluğu incelenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen genel bulgular, sodyum β-alaninat çözeltisinin ticari çözeltilere bir alternatif olabileceğini göstermektedir.

Kaynakça

Uysal, D. 2016. Kalsiyum Asetat Çözeltisi ile Karbon Dioksitin Absorpsiyonu, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara.

Olajire A. A. 2010. "CO2 capture and separation technologies for end-of-pipe applications–A review." Energy, 35(6) 2610-2628.

Türkiye İstatistik Kurumu. (2022, 30 Mart). Sera gazı emisyon istatistikleri, 1990–2020. https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Sera-Gazi-Emisyon-Istatistikleri-1990-2020-45862

National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). (n.d.). Trends in atmospheric carbon dioxide. NOAA Global Monitoring Laboratory. https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/ Erişim Tarihi: 06.06.2025

IPCC. (2018). Global warming of 1.5°C: IPCC Special Report. Working Group I of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 12, 16-39.

Zhang, Z., Huisingh, D. (2017). Carbon dioxide storage schemes: Technology, assesment and deployment. Journal of Cleaner Production, 142(2), 1055-1064.

Kim, Y. E., Lim, A. J., Jeong, K. S., Yoon, Y., Bae, T. S., Nam, S. C. (2013). Comparison of Carbon dioxide Absorption in Aqueous MEA, DEA, TEA and AMP Solutions. Bulletin of the Korean Chemical Society, 34(3), 783-787.

Koçyiğit Çapoğlu, İ., Uysal, D. & Doğan, Ö.M. 2024a. "Mass Transfer studies for CO2 absorption into carbitol acetate as an effective physical absorbent using a laboratory-scale packed column". Heat Mass Transfer 60, 133–145.

Ahn S., Song H.-J., Park J.-W., Lee J.H., Lee I.Y., Jang, K.-R. 2010. "Characterization of metal corrosion by aqueous amino acid salts for the capture of CO2", Korean Journal of Chemical Engineering, 27, 1576-1580.

Ochedi, F. O., Yu, J., Yu. H., Liu. Y., Hussain, A. 2021. "Carbon dioxide capture using liquid absorption methods: a review", Environmental Chemistry Letters 19, 77-109.

Sefidi, V. S., Luis, P. 2019. "Advanced Amino Acid-Based Technologies for CO2 Capture:A Review Industrial & Engineering Chemistry and Research, 58, 20181–20194.

van Holst, J., Versteeg, G. F., Brilman, D. W. F., & Hogendoorn, J. A. (2009). Kinetic study of CO_2 with various amino acid salts in aqueous solution. Chemical Engineering Science, 64(1), 59–68. doi:10.1016/j.ces.2008.09.015

Portugal, A. F., Sousa, J. M., Magalhães, F. D., & Mendes, A. 2007. "Solubility of CO_2 in aqueous solutions of amino acid salts". Chemical Engineering Science, 64(10), 1993-2002.

Koçyiğit Çapoğlu, İ., Öztan, H., Uysal, D., & Doğan, Ö. M. (2025). Investigation of carbon dioxide absorption with glycerol and glycerol + sodium hydroxide hybrid solutions using stirred cell reactor. Journal of the Indian Chemical Society, 102, 101685. https://doi.org/10.1016/j.jics.2025.101685

Kumar, P., Hogendoorn, J., et al., 2001. Density, viscosity, solubility, and diffusivity of N2O in aqueous amino acid salt solutions. Journal of Chemical and Engineering Data 46 (6), 1357–1361.

Karıştırmalı Hücre Sisteminde Triasetin Çözeltisinin Karbon Dioksit Absorpsiyonunun İncelenmesi

Merve Yılmaz [1], Irem Koçyiğit Çapoğlu [1,*], Duygu Uysal [1], Özkan Murat Doğan [1] & Bekir Zühtü Uysal [1]

[1] Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi

iremkocyigit@gazi.edu.tr

Özet

Küresel ısınma ve iklim değişikliği, insan faaliyetleri kaynaklı sera gazı salımlarının artışıyla giderek daha ciddi bir tehdit haline gelmektedir. Bu kapsamda geliştirilen karbon yakalama ve depolama (CCS) teknolojileri, özellikle fosil yakıt tüketiminin yoğun olduğu enerji ve sanayi sektörlerinde CO_2 emisyonlarını azaltmayı hedeflemektedir. CCS teknolojileri içinde absorpsiyon yöntemi, mevcut altyapılara entegrasyon kolaylığı ve yüksek ayırma kapasitesi nedeniyle öne çıkmaktadır. Ancak yaygın kullanılan kimyasal çözücüler; yüksek enerji tüketimi, çözücü bozunması ve ekipmanlara zarar verebilecek korozyon gibi dezavantajlara sahiptir. Fiziksel absorpsiyon yöntemleri, daha düşük enerji gereksinimi ve kolay rejenerasyon avantajları ile çevre dostu bir alternatif sunmaktadır. Bu çalışma ile, düşük uçuculuğu, düşük viskozitesi ve yapısındaki karboksil ve ester gruplarıyla dikkat çeken triasetin ($C_9H_{14}O_6$) çözeltisi ile CO_2 absorpsiyonu incelenmiştir.

Çalışmada, farklı konsantrasyon (kütlece %2-%5) ve farklı sıcaklıklardaki (20-50°C) triasetin çözeltilerinin viskozite ölçümleri yapılmış; Stokes-Einstein denklemi kullanılarak CO_2 difüzyon katsayıları yine farklı sıcaklık ve konsantrasyon değerleri için hesaplanmıştır. Ayrıca, karıştırmalı hücre sisteminde triasetin çözeltisinin CO_2 absorplama kapasitesi ve çözünme hızı belirlenmiştir. Gerçekleştirilen absorpsiyon deneyleri sonucunda, %5'lik Triasetin çözeltisinin hem en yüksek absorpsiyon kapasitesine (0,0595 mol CO_2/Lçözelti) hem de en yüksek çözünme hızına sahip olduğu belirlenmiştir. Deneyler, atmosferik basınçta (91 kPa) ve ortam sıcaklığında (20°C) gerçekleştirilmiştir. Deneylerde çözeltinin pH'ı absorpsiyon öncesi ve sonrasında ölçülerek kaydedilmiştir. Sonuçlar, artan triasetin derişiminin absorpsiyon performansını artırdığını, fakat artan viskozitenin difüzyon oranını azalttığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Karbon Dioksit; Fiziksel Absorpsiyon; Karıştırmalı Hücre; Kütle Transferi

Problem Durumu

Sanayileşme, fosil yakıt kullanımı ve kentleşme gibi insan faaliyetleri atmosferdeki sera gazı konsantrasyonlarını önemli ölçüde artırmıştır. Bu artış, küresel ısınma ve iklim değişikliği gibi çok boyutlu çevresel krizleri beraberinde getirmiştir. Özellikle karbondioksit (CO_2), tüm sera gazları içinde en yüksek oranla atmosfere salınan gazdır ve uzun ömürlü etkileriyle iklim dengesini tehdit etmektedir [1, 2]. Buzulların erimesi, deniz seviyesinin yükselmesi, su kıtlığı ve tarımsal verimde azalma gibi etkiler doğrudan CO_2 artışıyla ilişkilidir. Karbon salımının azaltılmasında karbon yakalama teknolojileri hayati rol oynamaktadır. Özellikle yanma sonrası yakalama süreçlerinde en yaygın kullanılan yöntem absorpsiyondur [3]. Ancak amin bazlı kimyasal çözücüler yüksek enerji gereksinimi, çözücü bozunması ve ekipmanlara zarar verici etkileri nedeniyle uzun vadede sürdürülebilir değildir [4]. Bu nedenle, düşük enerji maliyetli, kimyasal kararlılığı yüksek ve çevresel etkileri sınırlı alternatif çözücülerin geliştirilmesi kritik öneme sahiptir.

CO_2 absorpsiyon sistemlerinde kullanılan çözücülerden beklenen temel özellikler; yüksek çözünürlük, düşük enerji tüketimi, kimyasal kararlılık, düşük viskozite ve çevre dostu yapı olarak sıralanabilir [3, 5]. Bu açıdan değerlendirildiğinde, triasetin fiziksel özellikleriyle CO_2 absorpsiyonu için uygun bir çözücü adayı olarak öne çıkmaktadır. Düşük uçuculuğu ve yüksek kaynama noktası sayesinde, rejenerasyon sırasında buharlaşma kaynaklı çözücü kayıplarını minimize eder. Bu durum özellikle rejenerasyon esnasında düşük enerji gerektirerek çözelti geri kazanım maliyetini düşürerek verimliliği de olumlu yönde etkiler. Ayrıca amin bazlı kimyasal çözücülerde sıkça karşılaşılan bozunma ve korozyon sorunları, triasetin gibi ester bazlı çözücülerde daha az gözlemlenmektedir. Bu da ekipman ömrünü uzatmakta ve bakım maliyetlerini azaltmaktadır [6]. Triasetin, bu avantajlı yönleriyle alternatif fiziksel çözücü arayışlarında dikkate alınabilecek önemli bir fiziksel çözücü adayıdır. Ancak literatürde triasetinin CO_2 absorpsiyonu konusundaki deneysel verileri oldukça sınırlıdır [7]. Bu çalışma ile triasetinin CO_2 absorpsiyonu ile ilgili hem deneysel hem de teorik bir çalışma gerçekleştirilerek literatüre katkı sağlanması hedeflenmiştir.

Yöntem

Bu çalışmada, CO_2'nin farklı konsantrasyonlardaki (kütlece %2-%5) triasetin çözeltileri içinde absorpsiyon davranışı deneysel olarak araştırılmıştır. Öncelikle kütlece %2, %3, %4 ve %5 oranlarında triasetin çözeltileri hazırlanmış, bu çözeltilerin viskozite değerleri 20 °C ile 50 °C arasında olmak üzere 7 farklı sıcaklık değerinde ölçülmüştür. Ölçümler PCI-RVI2 model rotasyonel viskozimetre ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel doğruluğun sağlanması için her ölçüm en az üç kez tekrarlanmıştır. Elde edilen viskozite verileri, modifiye edilmiş Stokes-Einstein denklemi yardımıyla difüzyon katsayılarının teorik hesaplanmasında kullanılmıştır. Stokes-Einstein denklemi CO_2 absorpsiyon çözeltilerinin difüzyon katsayısının belirlenmesinde literatürde sıkça kullanılmakta olan bir modeldir [8]. Ek olarak CO_2'nin çözeltideki Henry sabitleri, Sechenov, Weisenberger ve Schumpe modeli temel alınarak literatürden sağlanan gaz-spesifik parametreleri ile teorik olarak hesaplanmıştır [8, 9]. Bu yöntem, triasetin çözücüsünün CO_2 ile etkileşimini sayısal olarak değerlendirmek için kullanılmıştır. Daha sonra deneysel absorpsiyon çalışmaları, karıştırmalı hücre sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karıştırmalı hücre sistemi, literatürde absorplama çalışmalarında sıklıkla kullanılan sistemlerden biridir [10]. Sistem gaz ve sıvı hazneden meydana gelen iki ayrı bölmeden oluşmaktadır. Sisteme saf CO_2 gazı verilerek içerideki hava uzaklaştırılmış; daha sonra vanalar kapatılarak sistemde CO_2 gazı hapsedilmiştir. Bu esnada sıvı haznedeki çözelti sürekli olarak manyetik karıştırıcı ile yüzeyde vorteks oluşmayacak şekilde karıştırılmıştır. Bunun sebebi çözelti içerisindeki homojenliği sağlayarak yüzeyde herhangi bir kütle transferi direnci oluşmasını engellemek içindir.

Sistem içerisinde CO_2'nin çözeltiye absorpsiyonu gerçekleşmekte ve hücre içerisindeki basınç değişimi, basınç algılayıcı kullanılarak ölçülmüş ve bir veri kaydedici yardımıyla veriler dijital ortamda anlık olarak kaydedilmiştir. Elde edilen zamana bağlı basınç değişimi ve ideal gaz denklemi yardımıyla CO_2'nin çözeltideki çözünme hızı (mol/s) ve toplam absorplama kapasitesi (mol CO_2/L çözelti) hesaplanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda, triasetin çözeltilerinin derişiminin artmasıyla CO_2 absorpsiyon performansının, özellikle çözünme hızı ve absorpsiyon kapasitesi açısından olumlu sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Bu durum, çözeltide bulunan karboksil ve ester gruplarının CO_2'yi tutma potansiyelinin arttığını ve kütle transferinin daha etkili şekilde gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Öte yandan, artan triasetin konsantrasyonu ile birlikte viskozite değerlerinde de yükselme kaydedilmiştir. Difüzyon katsayısı ile viskozite arasındaki ters orantılı ilişki nedeniyle, artan viskoziteye bağlı olarak difüzyon katsayılarında düşüş yaşanmıştır. Özellikle %5'lik triasetin çözeltisinde absorpsiyon kapasitesi en yüksek seviyeye ulaşırken, difüzyon katsayısı en düşük değeri göstermiştir. Bu bulgu, fiziksel absorpsiyon sistemlerinde viskozitenin difüzyon süreçlerini sınırlayıcı bir faktör olduğunu ortaya koymaktadır [11].

CO_2 absorpsiyonunda alternatif çözücüler hakkında bilgi edinmek ve bu çözücülerin performanslarını değerlendirmek, bu çalışmanın temel hedefini oluşturmuştur. Bu doğrultuda, literatürde hakkında sınırlı bilgi bulunan triasetin, düşük uçuculuğu, çevre dostu yapısı ve uygun fiziksel özellikleri nedeniyle potansiyel bir fiziksel çözücü olarak ele alınmıştır. Triasetin çözeltilerine ait viskozite değerleri farklı sıcaklıklarda deneysel olarak belirlenmiş; bu verilerden yararlanılarak Stokes-Einstein denklemi ile difüzyon katsayısı teorik olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Henry sabiti, literatürde yer alan Sechenov, Weisenberger ve Schumpe parametreleriyle teorik olarak elde edilmiştir [8, 9].

Düşük buhar basıncına ve yüksek termal kararlılığa sahip fiziksel çözücüler, yeniden kullanım ve rejenerasyon süreçlerinde önemli enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu tür çözücüler kimyasal reaksiyona girmedikleri için bozunmaya uğramazlar ve sistemde korozyon riski yaratmazlar. Fiziksel çözücülerin çoğu, düşük sıcaklık ve yüksek basınç koşullarında etkili çalışmaktadır.

Bu genel özellikler doğrultusunda fiziksel çözeltiler hakkında yapılan araştırmalar sonucunda karboksil ve ester grubuna sahip triasetin çözeltisi dikkati çekmiştir. Karboksil ve ester yapısı sayesinde CO_2 ile fiziksel etkileşim kurma potansiyeline sahip olan triasetin, düşük uçuculuğu sayesinde çözücü kayıplarını azaltabilir ve çevreye salınan uçucu organik bileşik miktarını sınırlayabilir. Bu çalışmada deneyler atmosferik basınç şartlarında gerçekleştirilmiştir ve yüksek basınçlarda triasetin çözeltisinin yüksek derişimlerde daha iyi sonuçlar vermesi beklenmektedir. Bu çalışma ile fiziksel çözeltideki konsantrasyon artışının CO_2 absorplama kapasitesi ve çözünme hızı üzerindeki etkisi incelenmiş olup, çözeltiye ait viskozite, Henry sabiti ve difüzyon katsayısı gibi özellikler elde edilmiştir.

Kaynakça

IPCC. (2018). Global warming of 1.5°C: IPCC Special Report. Working Group I of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 12, 16-39.

Beşballı, S. G. (2023). Çevre sorunları çerçevesinde küresel iklim değişikliği. Artvin Çoruh Üniversitesi Uluslararası Sosyal Bilimler Dergisi, 9(2), 500-521.

Mohammad, M., Isaifan, R.J., Weldu, Y.W., Rahman, M.A. and Al-Ghamdi, S.G. (2020). 'Progress on carbon dioxide capture, storage and utilisation', Int. J. Global Warming, Vol. 20, No. 2, pp.124–144.

Danaei Kenarsari, S., Yang, D., Jiang, G., Zhang, S., Wang, J., Russell, A. G., Wei, Q., & Fan, M. (2013). Review of recent advances in carbon dioxide separation and capture. RSC Publishing, 3, 22739-22773.

N. S. Sifat, Y. Haseli. (2019). A Critical Review of CO2 Capture Technologies and Prospects for Clean Power Generation. Energies, 12, 4143.

D'Alessandro, D. M., Smit, B., & Long, J. R. (2010). Carbon dioxide capture: Prospects for new materials. Angewandte Chemie International Edition, 49(35), 6058–6082.

Kim, J., Hong, W., & Hong, Y. (2015). Solubility measurement of carbon dioxide in alkylcarbonates and triacetin at high pressure. Clean Technology, 21(2), 124–129.

Uysal, D. (2016). Kalsiyum Asetat Çözeltisi ile Karbon Dioksitin Absorpsiyonu, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara.

Weisenberger, S., Schumpe, A. (1996). Estimation of Gas Solubilities in Salt Solutions

at Temperatures from 273 K to 363 K. AIChE Journal, 42,1, 298-300.

Kucka, L., Richter, K., Kenig, E.Y., Górak, A. (2003). "Determination of gas/liquid reaction kinetics with a stirred cell reactor", Separation and Purification Technology, 31, 163-175.

Ramdin, M. (2015). CO2 Capture with ionic liquids: experiments and molecular simulations. Doctorate Thesis, Delft University of Technology.

Potaysum β-Alaninat Çözeltisi İle Karıştırmalı Hücre Siteminde Co_2 Absorpsiyonunun İncelenmesi

Eda Baki [1], Irem Koçyiğit Çapoğlu [1,*], Duygu Uysal [1], Özkan Murat Doğan [1] & Bekir Zühtü Uysal [1]

[1] Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi

iremkocyigit@gazi.edu.tr

Özet

Günümüzde iklim değişikliğiyle mücadelede en etkili stratejilerden biri, enerji üretimi gibi sabit kaynaklardan atmosfere salınan karbon dioksitin (CO_2) etkin biçimde tutulmasını sağlayan karbon yakalama teknolojilerinin geliştirilmesidir. Karbon dioksit, sera etkisi oluşturarak küresel ısınma ve iklim değişikliğinin başlıca sebeplerinden biri olarak değerlendirilmektedir. Bu durum, CO_2 emisyonlarının azaltılmasını küresel ölçekte çevresel sürdürülebilirliğin sağlanması açısından zorunlu kılmaktadır. Günümüzde yaygın olarak kullanılan kimyasal absorpsiyon yöntemi, karbon yakalama süreçlerinde öne çıkmakta; bu yöntemde monoetanolamin (MEA) ve benzeri amin bazlı çözücüler tercih edilmektedir. Ancak bu çözücüler, yüksek rejenerasyon enerjisi gereksinimi, sınırlı CO_2 yükleme kapasitesi ve ekipman korozyonuna neden olma gibi önemli dezavantajlara sahiptir.

Bu çalışmada, çevre dostu bir alternatif olarak değerlendirilen ve literatürde sınırlı sayıda çalışmaya konu olan potasyum β-alaninat (KβAla) çözeltisinin CO_2 absorpsiyon performansı deneysel olarak incelenmiştir. KβAla, düşük toksisitesi, biyolojik olarak parçalanabilirliği, düşük buhar basıncı ve yüksek kimyasal kararlılığı ile dikkat çeken amino asit bazlı bir çözücüdür. Ayrıca, yapısında bulunan amin fonksiyonel grubu sayesinde CO_2 ile benzer reaksiyon mekanizmalarına girmesi, bu çözeltinin mevcut endüstriyel karbon yakalama sistemlerine entegrasyon potansiyelini artırmaktadır. Deneysel çalışmalar kapsamında, farklı konsantrasyonlardaki (0.10, 0.25, 0.50 ve 0.75 M) KβAla çözeltileri ile karıştırmalı hücre sisteminde atmosferik basınç (91 kPa) ve ortam sıcaklığında (20°C) CO_2 absorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, çözücü konsantrasyonunun artmasıyla birlikte çözünme hızı ve CO_2 tutma kapasitesinin belirgin şekilde yükseldiğini göstermiştir. Özellikle 0.75 M KβAla çözeltisinin, saf suya kıyasla yaklaşık 5.2 kat daha fazla CO_2 absorpladığı tespit edilmiştir. Ayrıca, sıcaklığa bağlı olarak çözelti viskozitesindeki değişimler ölçülmüş ve bu veriler kullanılarak Stokes–Einstein modeli yardımıyla difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Sıcaklık artışının difüzyon hızını artırdığı gözlemlenmiştir. Ayrıca Henry sabiti değerleri ise Weisenberger–Schumpe modeli kullanılarak farklı sıcaklık ve konsantrasyon değerleri için hesaplanmıştır.

Elde edilen bulgular, potasyum β-alaninatın çevresel zarar potansiyelinin düşük olması ve yüksek CO_2 tutma kapasitesi sayesinde sürdürülebilir karbon yakalama teknolojileri için güçlü bir alternatif oluşturduğunu ortaya koymaktadır. Bu bağlamda, KβAla çözeltisi, Türkiye'nin sınırda karbon düzenlemeleri ve Avrupa Yeşil Mutabakatı hedefleri doğrultusunda yerli ve yenilikçi çözücü arayışlarına önemli katkı sağlayabilecek niteliktedir.

Anahtar Kelimeler: Karbon Dioksit; Amino Asit; Kimyasal Absorpsiyon; Kütle Transferi

Problem Durumu

İklim değişikliği, günümüzde küresel ölçekte çevresel, ekonomik ve sosyal tehditlerin başlıca kaynağıdır. Bu sorunun temel nedenlerinden biri, fosil yakıtların yoğun kullanımı sonucu atmosfere salınan karbondioksit emisyonlarının hızla artmasıdır. CO_2, sera etkisi oluşturarak küresel ısınmaya yol açmakta; bu da deniz seviyelerinin yükselmesi, ekstrem hava olaylarının artışı ve ekosistem dengesizlikleri gibi sonuçlar doğurmaktadır. Bu nedenle, CO_2'nin atmosferden uzaklaştırılması veya kaynağında tutulması, iklim krizine karşı etkili ve öncelikli bir mücadele stratejisidir [1]. Mevcut karbon yakalama teknolojileri arasında kimyasal absorpsiyon yöntemi, teknik uygulanabilirliği ve yüksek verimliliği nedeniyle en yaygın kullanılan yöntemdir. Ancak bu sistemlerde yaygın olarak kullanılan monoetanolamin (MEA) gibi ticari amin çözücülerin yüksek rejenerasyon enerjisi gereksinimi, kimyasal bozunma, toksisite ve ekipman korozyonuna yol açma gibi ciddi sınırlılıkları bulunmaktadır [2, 3, 4].

Bu sınırlamaların aşılabilmesi için, son yıllarda çevre dostu, biyolojik olarak parçalanabilir, düşük toksisiteli ve daha düşük enerjiyle rejenerasyon sağlayan amino asit tuz çözeltileri alternatif çözücüler olarak dikkat çekmektedir. Amino asit tuzları, aminlerle benzer reaksiyon mekanizmasına sahip olmalarının yanı sıra, oksidatif ve termal bozunmaya karşı daha dirençlidirler ve düşük buhar basınçları sayesinde sistem stabilitesini artırırlar. Bu bağlamda, özellikle potasyum β-alaninat (KβAla) çözeltisi, çevresel özellikleri ve kimyasal kararlılığıyla öne çıkan amino asit bazlı bir çözücü olarak potansiyel göstermektedir. β-alanin molekülünün yapısında yer alan amin grubu, CO_2 ile reaksiyona girerek karbamat ve bikarbonat bileşikleri oluşturabilmekte, bu da gazın sıvı ortamda daha kararlı şekilde tutulmasına imkân tanımaktadır. Ayrıca KβAla, düşük buhar basıncı ve viskozite özellikleriyle hem enerji tüketimi açısından avantaj sağlamakta hem de kimyasal absorpsiyon sürecine etkin katkı sunmaktadır [5].

Literatürde potasyum β-alaninat çözeltisinin CO_2 absorpsiyon davranışına dair sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu nedenle, çalışmada KβAla çözeltisinin viskozite, difüzyon katsayısı ve Henry sabiti gibi temel özellikleri deneysel ve teorik yöntemlerle belirlenmiş; ardından karıştırmalı hücre sistemi ile absorpsiyon performansı değerlendirilmiştir. Elde edilen bulgular, çevreci, yenilikçi ve sürdürülebilir çözücüler geliştirmesine katkı sağlamayı amaçlamaktadır.

Yöntem

Bu çalışmada, β-alanin bazlı amino asit tuzu olan potasyum β-alaninat (KβAla) çözeltisinin karbon dioksit absorpsiyonundaki performansını belirlemeye yönelik hem teorik hem de deneysel yöntemler bir arada kullanılmıştır. Araştırma süreci üç temel aşamada yürütülmüştür.

İlk aşamada, hazırlanan farklı molar konsantrasyonlardaki (0.10 M, 0.25 M, 0.50 M ve 0.75 M) potasyum β-alaninat çözeltilerinin termo-fiziksel özellikleri belirlenmiştir. Bu kapsamda çözeltilerin sıcaklığa bağlı olarak değişen viskozite değerleri deneysel olarak ölçülmüş ve elde edilen veriler, difüzyon hesaplamaları için temel oluşturmuştur. Viskozite ölçümleri 20-50°C sıcaklık aralığında PCE-RVI2 rotasyonel viskozimetre yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

İkinci aşamada, çözeltilerin viskozite verilerinden yararlanılarak Stokes–Einstein modeli ile karbon dioksitin çözelti içerisindeki difüzyon katsayıları hesaplanmıştır [6]. Stokes-Einstein modeli, viskozitesi ve difüzyon katsayısı bilinen bir çözelti yardımıyla difüzyon katsayısını tahmin etmeye yarayan bir modeldir. Burada viskozite ve difüzyon katsayısı bilinen çözelti olarak saf su kullanılmıştır. Potasyum β-alaninat viskozitesi deneysel olarak belirlendikten sonra bu veriler kullanılarak difüzyon katsayıları da bu modele göre hesaplanmıştır. Ayrıca, çözücü-sıcaklık-

konsantrasyon ilişkisi çerçevesinde Weisenberger–Schumpe korelasyonu kullanılarak, CO_2'nin KβAla çözeltisi içindeki Henry sabitleri de teorik olarak belirlenmiştir [7, 8]. Böylece, sıcaklık ve konsantrasyon değişimlerinin çözücünün CO_2 çözünürlüğü üzerindeki etkisi analiz edilmiştir.

Üçüncü aşamada ise, hazırlanan KβAla çözeltileri ile karıştırmalı hücre sistemi kullanılarak CO_2 absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Karıştırmalı hücre sistemi gaz ve sıvı hazneden meydana gelmektedir. Sıvı hazneye absorpsiyon çözeltisi yerleştirildikten sonra sisteme belirli bir süre boyunca CO_2 gazı beslenerek içerideki hava süpürülmüştür. Daha sonra gaz haznede bulunan vanalar aynı anda kapatılarak sistem içerisine CO_2 gazı hapsedilmiştir. Bu deneysel düzende absorpsiyon süreci boyunca gaz haznedeki basınç düşüşü takip edilmiş, elde edilen veriler ve ideal gaz denklemi yardımıyla çözeltilerin toplam CO_2 absorplama kapasitesi ve absorpsiyon hızları hesaplanmıştır [9]. Aynı zamanda çözeltilerin absorpsiyon öncesi ve sonrasında pH ölçümleri de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerin CO_2 tutma performanslarını karşılaştırmalı olarak değerlendirmeye olanak sağlamıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, potasyum β-alaninat (KβAla) çözeltisinin CO_2 absorpsiyonunda kullanılabilirliği değerlendirilmiş ve ticari amin çözeltilerine alternatif oluşturabilecek bir absorbent olarak performansı araştırılmıştır. Çalışma başlangıcında, KβAla'nın çevre dostu yapısı, düşük toksisitesi, düşük uçuculuğu ve kimyasal kararlılığı nedeniyle umut vadeden bir çözücü olduğu düşünülmüştür. Ayrıca amin fonksiyonel grubunun CO_2 ile reaksiyon verebilme potansiyeli göz önünde bulundurularak yüksek absorpsiyon kapasitesi göstermesi beklenmiştir.

Gerçekleştirilen deneyler sonucunda özellikle 0.75 M KβAla çözeltisi, saf suya kıyasla yaklaşık 5.2 kat daha fazla CO_2 absorplamıştır. Bu durum, çözeltideki aktif grupların CO_2 ile kimyasal bağ oluşturarak absorpsiyonu artırmasıyla ilişkilendirilmiştir. Ayrıca sıcaklık artışıyla birlikte viskozite değerlerinde belirgin bir düşüş gözlemlenmiş; bu da Stokes–Einstein modeli kullanılarak hesaplanan difüzyon katsayılarının sıcaklıkla birlikte arttığını ortaya koymuştur [6]. Yani, sıcaklık yükseldikçe CO_2'nin çözelti içinde yayılma hızı da artmıştır. Bu eğilim, kütle transferi açısından doğrudan önem taşımaktadır. Bu çalışmada 0.1 – 0.75 M konsantrasyon aralığında ve 293.15–323.15 K sıcaklık aralığında yapılan ölçümler sonucunda KβAla çözeltilerinin viskozite değerleri yaklaşık 0.59–1.23 mPa·s arasında bulunmuştur. Literatürde ise potasyum β-alaninat çözeltilerine ait viskozite değerlerinin 0.546–3.245 mPa·s aralığında değiştiği, bu değerlerin genellikle 298–333 K sıcaklık ve benzer konsantrasyon düzeylerinde elde edildiği rapor edilmiştir [10]. Bu durum, elde edilen deneysel verilerin literatürle uyumlu olduğunu ve KβAla çözeltisinin viskozite açısından stabil bir yapıda olduğunu göstermektedir. Öte yandan, Henry sabiti değerleri, Weisenberger–Schumpe korelasyonu ile hesaplanmış ve sıcaklık arttıkça bu sabitlerin de yükseldiği; buna karşılık çözücü konsantrasyonu arttıkça Henry sabitinin azaldığı belirlenmiştir [7, 8]. Bu da yüksek konsantrasyonlu çözeltilerin CO_2'yi daha iyi tutabildiğini göstermektedir.

Sonuç olarak, elde edilen veriler, potasyum β-alaninatın yalnızca çevresel açıdan değil, aynı zamanda performans bakımından da geleneksel amin çözücülere güçlü bir alternatif oluşturabileceğini göstermektedir. Bu çözelti, sürdürülebilir karbon yakalama teknolojilerinde uygulanabilir, yenilikçi bir seçenek olma potansiyeline sahiptir.

Kaynakça

Gül, A. (2020). Baca gazından karbon dioksitin absorpsiyon yöntemiyle giderilmesi.

Luis, P. (2016). Use of monoethanolamine (MEA) for CO_2 capture in a global scenario: Consequences and alternatives. Desalination, 38, 93–99.

Dubey, A., & Arora, A. (2022). Advancements in carbon capture technologies: A review. Journal of Cleaner Production, 373, 133932. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133932

Uysal Ziraman, D., Doğan, Ö. M., & Uysal, B. Z. (2020). Kinetics of chemical absorption of carbon dioxide into aqueous calcium acetate solution. International Journal of Chemical Kinetics, 52(4), 251–265. https://doi.org/10.1002/kin.21347

Majchrowicz, M. E. (2014). Karbondioksit yakalama için amino asit tuzu çözeltileri (Doktora tezi, Twente Üniversitesi). GildePrint. https://doi.org/10.3990/1.9789036537803

Versteeg, G. F., & Oyevaar, M. H. (1989). The reaction between CO_2 and diethanolamine at 298 K. Chemical Engineering Science, 44, 1264–1268.

Kumar, P. S., Hogendoorn, J. A., & Versteeg, G. F. (2003). Kinetics of the reaction of CO_2 with aqueous potassium salt of taurine and glycine. AIChE Journal, 49(1), 203–213.

Portugal, A., Derks, P., Versteeg, G., Magalhães, F., & Mendes, A. (2007). Characterization of potassium glycinate for carbon dioxide absorption purposes. Chemical Engineering Science, 62, 6534–6547.

Uysal, D. (2016). Kalsiyum asetat çözeltisi ile karbon dioksitin absorpsiyonu (Doktora tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Zhang, Z., Li, Y., Zhang, W., Wang, J., Soltanian, M. R., & Olabi, A. G. (2018). Effectiveness of amino acid salt solutions in capturing CO_2: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 98, 179–188.

Glisinin Polimorfik Faz Dönüşümünün Çinko İyonu Varlığında İncelenmesi

Ayşe Öykü Yıldız [1], Perviz Sayan [1] & Sevgi Polat [1,*]
[1] Kimya Mühendisliği Marmara Üniversitesi
sevgi.polat@marmara.edu.tr

Özet

Glisin, basit yapısı ve düşük moleküler ağırlığıyla hem biyolojik hem de kristal mühendisliğinde önemli bir amino asittir. α, β ve γ olmak üzere üç farklı polimorf formuna sahip olup termodinamik kararlılık sırası γ > α > β şeklindedir [1,2]. Glisinin farklı polimorfları, çözünürlük, yoğunluk, ısıl iletkenlik, erime noktası, kristal morfolojisi gibi fiziksel özelliklerde önemli farklılıklar göstermektedir. Bu farklılıklar, özellikle ilaç ve gıda endüstrilerinde nihai ürün kalitesi üzerinde belirleyici rol oynamaktadır. Üretim sırasında yaşanabilecek istenmeyen faz dönüşümleri ve ürün kararlılığı açısından ciddi sorunlara yol açabileceğinden, kristalizasyon sürecini etkileyen tüm parametrelerin kontrol edilmesi gerekmektedir. Literatürde, pH, sıcaklık, başlangıç derişimi ve çeşitli katkı maddelerinin faz dönüşüm üzerindeki etkileri detaylı şekilde incelenmiş, özellikle inorganik katkılar (sodyum klorür, potasyum klorür) ve bazı karboksilik asitlerin glisin polimorfları üzerindeki etkileri ortaya konmuştur [3-7].

Bu çalışmada, glisinin polimorfik faz dönüşümü, tane boyut dağılımı ve filtrasyon karakteristiği, saf ortam ve çinko iyonu varlığında incelenmiştir. Polimorfik faz dönüşüm süreci ultrasonik hızın gerçek zamanlı olarak izlenmesi yoluyla takip edilmiştir. Elde edilen kristallerin yapısı XRD analiziyle, fonksiyonel grupları FTIR analiziyle belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, çinko iyonlarının glisinin polimorfları üzerinde önemli etkileri olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Polimorfizm, Glisin, Kristalizasyon, Karakterizasyon.

Problem Durumu

Kristalizasyon, ilaç, gıda ve gübre endüstrileri gibi birçok sektörde ayırma ve saflaştırma amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır [8]. Özellikle ilaç üretiminde, kristal yapının ve polimorfik formların kontrolü büyük önem taşımaktadır; çünkü bu formlar, ilacın çözünürlüğünü, biyoyararlanımını ve terapötik etkinliğini doğrudan etkileyebilir. Farmasötik ürünlerin onay sürecinde, saflık, kristal form ve parçacık boyutu gibi kalite standartlarına uyum zorunludur. Kristal formdaki değişiklikler, üretim sürecindeki granülasyon ve tabletleme gibi adımları da etkileyebilir. Örneğin parasetamolün farklı polimorfik formları tabletleme davranışında büyük farklılıklar göstermektedir [9]. Bu açıdan değerlendirildiğinde, kristalizasyon sırasında oluşabilecek polimorfik dönüşümlerin kontrolü büyük önem arz etmektedir. Polimorf oluşumunu etkileyen parametreler arasında sıcaklık, pH, katkı maddeleri ve çözücü ortam gibi faktörler yer alır. Glisin, kristal mühendisliğinde sıkça model bileşik olarak kullanılan ve aynı zamanda çok sayıda ilaçta yardımcı madde olarak yer alan önemli bir amino asittir. Bu nedenle glisinin farklı ortamlardaki polimorfik davranışlarının araştırılması, yeni ilaç geliştirme süreçleri açısından önem taşımaktadır.

Bu çalışmada, çinko iyonunun glisinin polimorfik faz dönüşümü üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çinko iyonları, ilaç endüstrisinde yaygın kullanılan mineral katkılar arasında yer almakta olup, bu kapsamda model sistem olarak değerlendirilmiştir.

Yöntem

Kristalizasyon deneyleri, sıcaklığı 25 ± 0,1 °C'de sabit tutulan, ceketli cam bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Glisin çözeltisi, 25 °C'deki çözünürlük verilerine göre hazırlanmış ve filtre edilerek reaktöre aktarılmıştır. Karıştırma işlemi, hız kontrollü manyetik karıştırıcı ile yapılmıştır. Çözelti termal dengeye ulaştıktan sonra, ortama anti-solvent olarak etil alkol ilave edilerek β-glisin kristallerinin oluşumu sağlanmıştır. Daha sonra bu yapıların α-glisine dönüşümü, çözelti içindeki ultrasonik ses hızındaki değişim ölçülerek izlenmiştir. Ultrasonik hız ölçümü için, kristalizör içine yerleştirilen verici ve alıcıdan oluşan LiquiSonic 30 (SensoTech GmbH, Almanya) cihazı kullanılmıştır. Ölçülen ses hızı verileri, bir işlemci aracılığıyla anlık olarak bilgisayara aktarılmış ve bu veriler dönüşüm süresinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

Deneyler, katkı maddesi olarak kullanılan çinko iyonu katkısı varlığında üç farklı konsantrasyonda yapılmıştır. Her deneyde, faz dönüşüm süreci boyunca belirli aralıklarla numuneler alınmış, hızlıca filtrelenmiş ve katı ürünler analiz için ayrılmıştır. Kristallerin morfolojilerinin incelenmesi amacıyla SEM analizi, kristallerin yapısının belirlenmesi için ise XRD ve FTIR analizleri yapılmıştır. Ayrıca, katı ürünlerin tane boyutu dağılımları belirlenmiş ve filtrasyon hızları da ölçülmüştür.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Ultrasonik ses hızındaki değişimin ölçülmesiyle tespit edilen glisinin polimorfik faz dönüşüm sürecinin üç aşamada gerçekleştiği tespit edilmiştir. İlk adımda, antisolvent ilavesiyle β-glisin oluşmakta; ikinci adımda, β-glisinden α-glisin kristalleri meydana gelmekte; son adımda ise oluşan α-glisin kristallerinin büyümesi gözlemlenmiştir. Ortama Zn^{2+} iyonlarının eklenmesiyle, saf ortama kıyasla faz dönüşüm süreci, katkı maddesi konsantrasyonunun artışına bağlı olarak yavaşlamıştır. Faz dönüşümündeki kristal yapılar ve yapısal değişimler XRD analizi ile takip edilmiştir. Başlangıçta (t=0) β formunda bulunan glisin kristalleri, dönüşüm sürecinin tamamlanmasıyla α formuna dönüşmüştür. Aynı durum Zn^{2+} iyonları varlığında da gözlemlenmiş ve süreç sonunda kristallerin tamamının α-glisin formunda olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar, FTIR analiz sonuçlarıyla da desteklenmiştir.

Farklı Zn^{2+} iyonu konsantrasyonunda elde edilen XRD verileri karşılaştırıldığında, tüm kristallerin α formunda olduğu ve Zn^{2+} konsantrasyonundaki artışın pik şiddetlerinde değişime neden olduğu belirlenmiştir. Zn^{2+} iyonlarının α-glisin kristallerinin morfolojisi üzerindeki etkisini değerlendirmek amacıyla yapılan tane boyutu analizi ve filtrasyon testleri, tüm konsantrasyonlarda Zn^{2+} ilavesinin kristallerin en/boy oranını değiştirdiğini göstermiştir. Filtrasyon testleri ayrıca Zn^{2+} konsantrasyonunun artmasıyla spesifik kek direncinin arttığını ve porozitenin azaldığını ortaya koymuştur. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, glisin faz dönüşüm sürecinin metal iyonlarının varlığıyla modifiye edilebileceğini göstermiştir. Bu sayede, morfolojik olarak daha düzgün yapıya sahip, homojen ve dar tane boyut dağılımına sahip kristaller üretilebilecektir. Bu durum, glisin üretim sürecinin verimliliğini artıracak ve nihai ürün spesifikasyonlarının iyileştirilmesine katkı sağlayacaktır.

Kaynakça

Iitaka, Y. (1960) The Crystal Structure of β -Glycine. Acta Cryst. B, 13, 35-45.

Jonsson, P.G., Kvick, A. (1972) Precision Neutron Diffraction Structure Determination of Protein And Nucleic Acid Components. III. The Crystal and Molecular Structure of The Amino Acid A-Glycine. Acta Cryst., B. 28, 1827-1833

Zbigniew T., Piotr B., (2014) Transformation From γ to α Modification in Glycine Crystal, A Multinational Journal Volume 87, 2014 - Issue 10-11

Shoichi S., Crystal Structure And Phase Transition of (Glycine) 2HNO3 I. Crystal Structure Determination of Ferro- and Paraelectric Phases, Journal of The Physical Society of Japan, July 15, 1968, Vol. 25, No. 1 : Pp. 185-201.

Polat S., Sayan P., (2018) Kinetic Analysis and Polymorphic Phase Transformation of Glycine in The Presence of Lauric Acid, Journal of Crystal Growth, Volume 481, Pages 71-79

Pyne1 A., Suryanarayanan R., (2001) Phase Transitions Of Glycine in Frozen Aqueous Solutions and During Freeze-Drying, Pharmaceutical Research, Vol. 18, No. 10, October 2001 (© 2001)

Tung, H.H., Paul, E.L., Midler, M., McCauley, J.A. (2009) Crystallization of Organic Compounds an Industrial Perspective, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA.

Geetha B., Bipul S., Ashwini K.N.,(2021) Crystal Engineering and Pharmaceutical Crystallization, Hot Topics in Crystal Engineering, Pages 157-229.

Fiora A., Roberto P., (2018) Surface-Induced Crystallization of Pharmaceuticals and Biopharmaceuticals: A Review, International Journal of Pharmaceutics 547, 190–20.

Makine Öğrenmesi ile Metilen Mavisi Adsorpsiyon Mekanizmasının Tahmini

Özge Akyavaşoğlu [1,*] & Hülya Koyuncu [1]
[1] Kimya Mühendisliği Bursa Teknik Üniversitesi
ozge.akyavasoglu@btu.edu.tr

Özet

Metilen mavisi (MB) endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılan bir organik boyadır. Oldukça kararlı ve dayanıklı olan bu boyanın, atık sulardan adsorpsiyon ile giderimi karmaşık bir süreçtir. Bu karmaşıklığın temel sebebi MB yapısında yer alan aromatik halka, azot sülfür gibi yapılardır. Bu nedenle MB adsorpsiyonuyla ilgili literatürde 8 farklı adsorpsiyon mekanizması bildirilmiştir. Kapsamlı bir adsorspiyon çalışmasında reaksiyon mekanizmasını belirlemek için Taramalı Elektron mikroskopu (SEM), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Yüzey Analiz ve Porozite Cihazı (BET), Diferansiyel termal analiz/Termogravimetrik analiz (DTA/TGA), X-ışını floresansı (XRF) gibi karakterizasyon yöntemlerinin yanında adsorpsiyon deneylerinden elde edilen izoterm, kinetik ve termal analiz sonuçları kullanılmaktadır. Bu çalışmada literatürde yer alan biyosorbentler ile MB adsorpsiyonu sonuçlarından yola çıkılarak makine öğrenmesi yardımıyla karakterizasyon çalışmalarındaki iş yükünü azaltma hedeflenmiştir. BET, FTIR ve pH ve adsorpsiyon deney sonuçları (izoterm kinetik ve termal analiz) temel alınarak MB adsorpsiyon mekanizması öngörüsü hedeflenmiştir. Bu amaçla literatürde yer alan çalışmaların verileri kullanılmıştır. İlk aşamada, adsorpsiyon öncesi ve sonrası biyosorbent üzerinde yapılan FTIR analiz pik değişimleri, maksimum Langmuir, Freundlich, ve Temkin izotermleri, adsorpsiyon kinetik modelleri sabitleri (Birinci derece kinetik, İkinci derece kinetik ve Parçacık içi difüzyon modeli) kullanılmıştır. Etkin olmayan değişkenler elenerek tutma validasyonu ile model oluşturulmuştur ve kimyasal adsorpsiyon mekanizmasının bir parçası olan OH piki değişimi öngörüsünün mümkün olduğu görülmüştür. Sonuç olarak adsorpsiyon mekanizması belirlemede makine öğrenmesinin rolü incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Makine Öğrenmesi, Adsorpsiyon Mekanizması, Biyosorban, Metilen Mavisi

Problem Durumu

Metilen mavisi endüstriyel işlemlerde sıklıkla kullanılan katyonik bir organik boyadır. 2018 yılında organik dünyada organik boya tüketimi 7 milyon ton iken (Rani ve Chaudhary, 2022) ve bu boyaların bir kısmı atık sulara karışmaktadır. Örneğin tekstil atık suyunda MB konsantrasyonu 50-150 mg/L aralığında değişmektedir (Fito vd., 2020). Oluşan bu yüksek miktarda atık sular MB adsorpsiyonunda ucuz ve etkin adsorban arayışını güncel tutmaktadır (Liu vd., 2018). Kolay üretilebilen sürdürülebilir bitki bazlı biyosorbentler bu ihtiyacı karşılamak için oldukça ilgi çekicidir (Mehmandost vd., 2022). Bir bitki atığının MB adsorpsiyonunda kullanılması için içeriğinde yer alan lignin selüloz ve yarı selüloz içerikleri göz önüne alınmaktadır. Bunun nedeni adsorbanın MB ile oluşturacağı bağın hipofilik yapısı ve adsorbanın fenotik bileşikler için yeterli düzeyde elektronik çekim sağlayabilmesidir Bunun sonucu olarak uygun içerikteki bir biyosorbent ile ilk anda etkin bir adsorpsiyon sağlamaktadır (Haque vd., 2022).

Bu karmaşık yapı işlem sırasında sdsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesi için ilk olarak adsorpsiyon denklem (1-3) aralığında yer alan adsorpsiyon izotermleri incelenir. Ce=adsorpsiyon işlemi dengeye ulaştığı andaki boya konsantrasyonu (mg/L), KL (L/mg), KF (mg/g), KT (L/mg), qm (mg/g), 1/n, bT (J/mol) model sabitleridir. R=8,314 J/molK gaz sabiti, T(K) sıcaklıktır. Langmuir izotermi (1) tek katmanlı homojen adsorpsiyonu gösterirken Freundlich izotermi (2) çok katmanlı heterojen adsorpsiyonu belirtir. Temkin izoterminde (3) ise adsorpsiyon ısısı giderek azalmaktadır (Araujo vd., 2018).

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

$$q_e = B \ln(A C_e) \quad (3)$$

Adsorpsiyon İzotermlerine ek olarak, Birinci derece kinetik (4) ile fiziksel adsorpsiyon, ikinci derece kinetik (5) ile kimyasal adsorpsiyon belirtilirken, parçacık içi difüzyon modeli (6) gözenek difüzyonunu temsil eder (Zhang vd., 2024). Modellerde, k1 (1/min), k2 (g/mg min), ki (mg/g min1/2) hız sabitleridir.

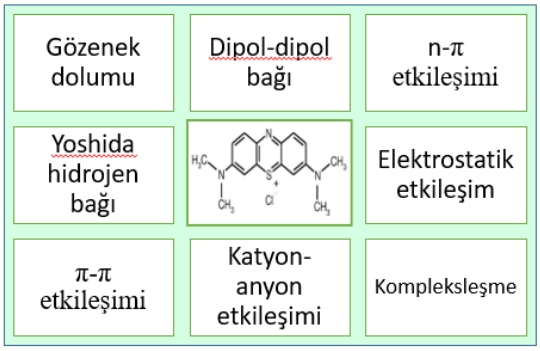
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

$$q_t = k_{\mathrm{id}} t^{1/2} + C \quad (6)$$

Adsorpsiyon entalpisi (ΔHo, kJ/mol) ve entropisi (ΔSo, kJ/mol K) de adsorpsiyon mekanizması belirlemede kullanılır. Ayrıca, pH ve sıfır yük noktası da adsorpsiyonun hangi yük ortamında gerçekleştiğini belirleyen önemli parametrelerdendir. Mekanizma belirlemek için FTIR ile tanen ve fenotik gruplarındaki değişim, BET analizi ile adsorbanın yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı, XFR ile adsorbandaki metal kompozisyonu, TGA ile lingin yapılarının bozulma SEM görüntüleri ile de

yüzey morfolojisindeki değişiklikler incelenir (Hevira vd., 2021). Bu prosedür ile yapılan çalışmalarda MB'nun karmaşık organik yapısında apılan incelemeler sonucunda **Şekil 1'**de yer alan 8 farklı adsorpsiyon mekanizması belirlenmektedir.



Şekil 1 : MB adsorpsiyon mekanizması

Günümüzde oldukça popüler olan makine öğrenmesi kavramı adsorpsiyon mekanizma öngörüsünde de kullanılmaktadır. Bu amaçla adsorban tipi, sıfır yük noktası, bet yüzey alanı, maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile adsorpsiyon mekanizması başarılı şekilde sınıflandırılarak öngörü yapılabilmektedir. Bu çalışmalar özellikle parametreler arasında klasik yollarda görülemeyen ilişkileri öngörme açısından oldukça başarılırdır (Nguyen vd., 2022). Bir diğer örnekte mekanizma öngörüsü için %80 validasyon %20 test veriseti ile yapılan çalışmada R2=0,96 uyumda model elde edilmiş elde edilen model bireysel etki analizleri ile yorumlanmıştır (Xiong vd., 2023).

Adsorpsiyon mekanizmasını belirleme noktasında daha çok değişkenlerin etkisi üzerine yoğunlaşan bu makine öğrenmesi uygulamalarının deneysel yükü azaltacak noktada yönlendirilmesi arayışı sürmektedir. Adsorpsiyon izoterm, kinetik ve termal analizlerinden elde edilecek sonuçların FTIR ve BET ve pH çıktıları ile bir araya getirilerek yorumlanması adsorpsiyon mekanizmasını belirmeme noktasında faydalı olabilir.

Yöntem

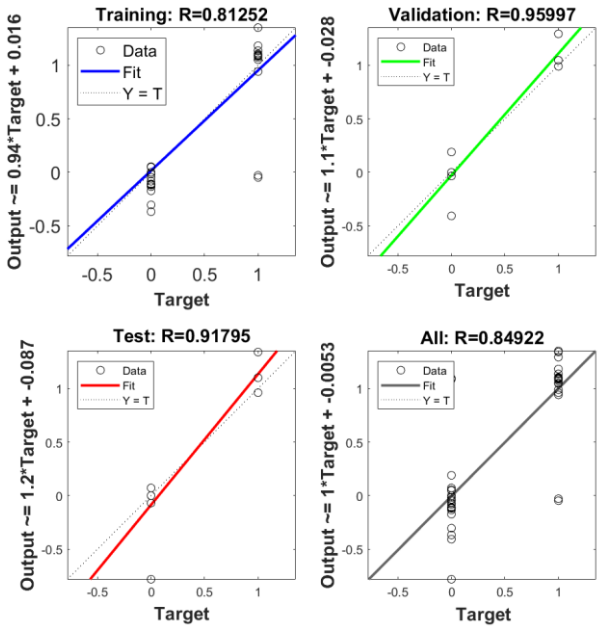
MB literatüde en çok çalışılan toksin maddelerden biridir. Günümüzden geçmişe doğru yapılacak olan literatür çalışmalarında mekanik işlem görmüş bitki bazlı adsorbanlar ile yapılan son çalışmalar taranmıştır. Her bir çalışmanın pH, sıcaklık, bet yüzey alanı, biyosorban üzerinde görülen pikler, adsorpsiyon izorterm ve kinetik değerleri, adsorpsiyon entalpi ve entropi değerleri not edilerek tablo haline getirilmiştir. Bu sırada deney sonuçları ile uyuşmayan R2

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Adsorpsiyon mekanizma öngörüsü için oluşturulacak bu yeni öngörü yöntemiyle, biyosorbent üzerinde MB adsorpsiyonunun öngörülebilir hale getirilmesi sağlanmıştır. Oluşturulan modelin öğrenme validasyon ve test veri setlerinde korelasyon katsayının 0,95'ten daha yüksek olması beklenmektedir. Böylelikle model içerisinde fazla uyumlanma ve az uyumlanma sorunlarının olmadığı sonucuna varılır.

Bu amaçla ilk aşamada 21 farklı biosorbent incelenmiştir. Çalışmalarda yer alan FTIR grafiklerinin -OH, C=H, dipol-dipol ve Van der Waals pikleri değişimleri Güçlü, Orta, Zayıf, ve Yok olarak

sınıflandırılmış ve bu sonuçlar çıktı (Y) değerleri olarak etiketlenmiştir. ANN model olarak Girdi (X) değerleri ise Lagmuir, Freundlich ve Temkin model sabitleri ile PSO ve PFO model sabitleri olarak listelenmiştir. Bu çalışmalar içerisinde Parçacık içi difuzyon (IPD) modeline uygun sadece 1 çalışma olduğu görülmüş, bu nedenle IPD modeli ihmal edilmiştir. Her bir FTIR piki için ayrı ANN model oluşturulmuştur. Elde edilen modellerin, OH piki üzerinde değerlendirme sonuçları **şekil 2**'de yer almaktadır. 10 katlı model ile sadece 21 çalışma ile oluşturulan bu model çalışma sayısı arttırılarak daha uyumlu hale getirilebilir. Ayrıca, kullanılan biosorbentlerin yüzey alanı, zeta potansiyeli, pH değişimleri değişkenleri de daha uygun ANN model üretmek için kullanılabilir.



Şekil 2. ANN model ile OH piki değişimi öngörüsü

Bu yöntem ile her bir adsorpsiyon mekanizmasının ayrı ayrı çalışılması şimdiye kadar iç içe geçmiş bir sınıflandırılma ile modellenen adsorpsiyon mekanizmasına yeni bir bakış açısı sağlanmıştır. Böylelikle, biyosorbentlerin daha iyi tanınıp, olası bağ yapısı ve yüzey boyutu belli olan bir biyosorbentin adsorpsiyon sonrası durumunun öngörülmesinde makine öğrenmesinin katkıları araştırılmıştır. Bu yöntem ile makine öğrenmesi ile adsorpsiyon mekanizması öngörüsü sağlanarak iş yükünün azaltılmasının olasılığı ortaya çıkarılmıştır.

Kaynakça

Abu Musa, Md., Chowdhury, S., Biswas, S., Nur Alam, S. M., Parvin, S., Abdus Sattar, Md. 2024. "Removal of aqueous methylene blue dye over Vallisneria Natans biosorbent using artificial neural network and statistical response surface methodology analysis". Journal of Molecular Liquids, 393, 123624.

Araújo, C. S. T., Almeida, I. L. S., Rezende, H. C., Marcionilio, S. M. L. O., Léon, J. J. L., de Matos, T. N. 2018. "Elucidation of mechanism involved in adsorption of Pb(II) onto lobeira fruit (Solanum lycocarpum) using Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms". Microchemical Journal, 137, 348-354.

Fito, J., Abrham, S., Angassa, K. 2020. "Adsorption of Methylene Blue from Textile Industrial Wastewater onto Activated Carbon of Parthenium hysterophorus". International Journal of Environmental Research, 14(5), 501-511.

Haque, A. N. M. A., Sultana, N., Sayem, A. S. M., Smriti, S. A. 2022. "Sustainable Adsorbents from Plant-Derived Agricultural Wastes for Anionic Dye Removal: A Review". Sustainability, 14(17), 11098.

Hevira, L., Zilfa, Rahmayeni, Ighalo, J. O., Aziz, H., Zein, R. 2021. "Terminalia catappa shell as low-cost biosorbent for the removal of methylene blue from aqueous solutions". Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 97, 188-199.

Liu, J., Wang, Y., Fang, Y., Mwamulima, T., Song, S., Peng, C. 2018. "Removal of crystal violet and methylene blue from aqueous solutions using the fly ash-based adsorbent material-supported zero-valent iron". Journal of Molecular Liquids, 250, 468-476.

Mehmandost, N., Goudarzi, N., Arab Chamjangali, M., Bagherian, G. 2022. "Removal of methylene blue and crystal violet in binary aqueous solution by magnetic Terminalia catappa kernel shell biosorbent using Box–Behnken design". Journal of the Iranian Chemical Society, 19(9), 3769-3781.

Nguyen, X. C., Ly, Q. V., Nguyen, T. T. H., Ngo, H. T. T., Hu, Y., Zhang, Z. 2022. "Potential application of machine learning for exploring adsorption mechanisms of pharmaceuticals onto biochars". Chemosphere, 287, 132203.

Rani, S., Chaudhary, S. 2022. "Adsorption of methylene blue and crystal violet dye from waste water using Citrus limetta peel as an adsorbent". Materials Today: Proceedings, 60, 336-344.

Xiong, T., Cui, J., Hou, Z., Yuan, X., Wang, H., Chen, J., … Leng, L. 2023. "Prediction of arsenic adsorption onto metal organic frameworks and adsorption mechanisms interpretation by machine learning". Journal of Environmental Management, 347, 119065.

Zein, R., Satrio Purnomo, J., Ramadhani, P., Safni, Alif, M. F., Putri, C. N. 2023. "Enhancing sorption capacity of methylene blue dye using solid waste of lemongrass biosorbent by modification method". Arabian Journal of Chemistry, 16(2), 104480.

Zhang, J., Li, Y., Wang, X., Zhao, S., Du, Q., Pi, X., … Jin, Y. 2024. "Polydopamine coating for enhanced electrostatic adsorption of methylene blue by multiwalled carbon nanotubes in alkaline environments". Journal of Colloid and Interface Science, 675, 263-274.

Metronidazolün Sulu Çözeltilerinden Adsorpsiyonla Ayrılması

Şah Ismail Kırbaşlar [1,*], Özge Demir [2] & Muhammed Elrayani [3]

[1] Kimya Mühendisliği Bölümü. Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

[2] Kimya Mühendisliği Bölümü Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

[3] Kimya Mühendisliği Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

kirbaslar@iuc.edu.tr

Özet

Bu çalışmanın amacı, çevresel atık sularda sıklıkla tespit edilen ve farmasötik kirleticiler arasında yer alan metronidazolün sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında adsorpsiyon yönteminin etkinliğini araştırmaktır. Aynı zamanda, farklı adsorbanların performansını karşılaştırarak en uygun adsorbanı belirlemektir. Ön değerlendirme aşamasında beş farklı adsorban (Aktif karbon, Amberlit XAD-1180N, Amberlit IRA-67, Amberlit A-21, Amberlit XAD-4) test edilmiştir. Düşük verimli ve uzun denge süresine sahip olanlar elenmiş, en iyi sonuçları veren aktif karbon ve Amberlit XAD-1180N ile detaylı deneysel çalışmalar yapılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği izoterm modellerinden Langmuir, Freundlich ve Temkin modelleri incelenmiş olup ilaveten termodinamik parametreler de belirlenmiştir.

Aktif karbon % 87,2 giderim verimi ile Langmuir izoterm modeline yüksek uyum göstermiştir (q_m = 78,62 mg/g; R^2 = 0,998). Amberlit XAD-1180N ise 75 dakikada dengeye ulaşarak % 81,3 verim sağlamıştır. Her iki adsorpsiyon süreci ekzotermik ($\Delta H° < 0$) ve kendiliğinden olmayan ($\Delta G° > 0$) karakter göstermiştir.

Aktif karbon yüksek kapasite sağlarken, Amberlit XAD-1180N daha kısa sürede denge derişimine ulaşmıştır. Bu sonuçlar, metronidazol gibi dirençli bileşiklerin gideriminde adsorpsiyonun etkili ve sürdürülebilir bir yöntem olduğunu ortaya koymuştur.

Araştırmanın metronidazolün atık sulardan giderimi için sürdürülebilir ve yenilikçi adsorpsiyon arıtma teknolojilerinin geliştirilmesine katkı sağlayabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Metronidazol, Adsorpsiyon, Amberlit XAD-1180N ve Aktif Karbon.

Problem Durumu

Antibiyotikler, insan ve hayvan sağlığı alanında yaygın olarak kullanılmakta olup, bu kimyasalların atık sulara karışması ciddi çevresel sorunlar oluşturmaktadır. Bu durum, antibiyotiklerin sulu ekosistemlere sürekli olarak salınmasına ve zamanla birikmesine yol açmakta, buda hem ekolojik dengeyi hem de insan sağlığını tehdit eden bir unsur haline gelmektedir (Domínguez ve Meza-Rodriguez, 2019). İnsan vücudu antibiyotikleri tam olarak metabolize edemez ve bu maddeler çevreye atık olarak karışır. Antibiyotik kullanımı, evsel, endüstriyel ve klinik alanlarda hızlı bir şekilde artmaktadır ve bu artış genellikle kontrolsüzdür (O'Rourke ve diğ., 2020). Evsel ve tarımsal faaliyetler sonucu antibiyotikler nehirler, göller, denizler, yer altı suları vb. gibi su kaynaklarına ulaşmaktadır. Bu durum, bakteriyel direnç gelişimini teşvik ederek antibiyotik tedavilerinin etkinliğini azaltmaktadır. Ayrıca, antibiyotikler suda yaşayan canlılar üzerinde toksik etkilere neden olarak biyolojik dengeyi bozmaktadır. İnsanlar açısından, içme suyundaki antibiyotik kalıntıları sağlık riskleri oluşturabilmekte ve dirençli bakteri türlerinin gelişimine katkı sağlayabilmektedir. Bu nedenle, gıda üretiminde kullanılan hayvanlara antibiyotik verilmesinin sınırlandırılması önerilmektedir (Sosa-Hernández ve diğ., 2021).

Metronidazol, bir antibiyotik türü olarak birçok ülkede hem insanlar hem de hayvanlar için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu nedenle, içme suyunda ve gıdalarda yüksek miktarlarda metronidazol antibiyotiklerine sıkça rastlanmaktadır. Ancak, metronidazolün gram-negatif anaeroblar (örneğin, Bacteroides) ve gram-pozitif anaeroblar (örneğin, Clostridia) tarafından neden olunan enfeksiyonların tedavisinde popüler hale gelmesi 1970'li yıllara kadar gerçekleşmemiştir. Günümüzde metronidazol, düşük maliyeti, iyi doku penetrasyonu ve nispeten hafif yan etkileri ile bağırsak ameliyatları sonrası anaerobik enfeksiyonlara karşı profilaksi amacıyla ve yara apsesi tedavisinde çoğu hastanede yaygın olarak kullanılmaktadır (Mohammadian N., 2024; Samuelson J., 1999). Metronidazol ($C_6H_9N_3O_3$) çeşitli formlarda mevcuttur ve en yaygın kullanım şekli oral dozajlardır. Karaciğer, metronidazolü hidroksilasyon ve asetilasyon yoluyla metabolize eder. Ancak metronidazolün yan etkileri arasında mide bulantısı, karın ağrısı ve nadir durumlarda nörotoksisite gibi hafif ve orta dereceli etkiler bulunmaktadır. Metronidazol, biyolojik olarak parçalanmaya dirençli olup çevrede birikir ve olumsuz etkilere yol açar. Ayrıca, toprak ve sulu ortamlardaki kalıntıları, dirençli bakteri suşlarının ortaya çıkmasına neden olarak insan sağlığı için tehdit oluşturmaktadır. Bu nedenle, metronidazolün olumsuz etkilerinin kontrol altına alınması ve çevreden uzaklaştırılması önemlidir (Ghosh S., 2023). Metronidazol, biyolojik olarak parçalanmaya dirençli olup, çevrede birikerek olumsuz etkilere yol açmaktadır. Potansiyel bir insan kanserojeni ve mutajen olabileceği düşünülmekte ve canlı organizmalar üzerinde toksikolojik etkileri bulunmaktadır. Ayrıca, toprak ve sucul ortamlardaki metronidazol kalıntıları, dirençli bakteri suşlarının ortaya çıkmasına neden olarak insan sağlığı için tehdit oluşturur. Metronidazolün olumsuz etkilerinin kontrol altına alınması ve ortadan kaldırılması önemlidir; bu nedenle, su kaynaklarına giden atık sulardaki metronidazolün arıtma yöntemlerinin araştırılması gerekmektedir. Metronidazolün biyolojik olarak zor bozunur olması ve suda çözünürlüğü yüksek olması, geleneksel yöntemlerle uzaklaştırılmasını zorlaştırmakta ve biyolojik bozulmaya güvenmek mümkün olmamaktadır(Stamova S., ve diğ., 2021). Metronidazolün giderimi için mevcut çeşitli arıtma yöntemleri arasında nano-fotoliz, oksidasyon, redüksiyon, biyolojik bozunuma ve ozonlama gibi teknikler bulunmaktadır. Düşük biyolojik bozunabilirliği ve yüksek çözünürlüğü, metronidazolü geleneksel yöntemlerle sulu ortamlardan uzaklaştırmayı zorlaştıran iki önemli özelliktir. Oksidasyon gibi geleneksel işlemler, genellikle orijinal bileşikten daha toksik ara ürünler oluşturduğundan, metronidazolün gideriminde adsorpsiyon yöntemine odaklanmak daha tercih edilir hale gelmektedir. Adsorpsiyon, ucuz, verimli, basit ve yenilenebilir olması nedeniyle en popüler ve etkili ayırma işlemi olarak öne çıkmaktadır (Ghosh S., ve diğ., 2023).

Yöntem

Metronidazol: Suda yüksek çözünürlüğe ve düşük biyolojik bozunabilirliğe sahip bir farmasötik madde olarak, sucul ekosistemlerde birikme eğilimindedir. Metronidazol sucul canlıları üzerinde olumsuz etkilere yol açabilmektedir. Yapılan araştırmalar, hastane atık sularında 1,8 ile 9,4 mikrogram/litre arasında değişen derişimlerde bulunduğunu göstermiştir (Aarab ve diğ., 2020). Ayrıca, dezenfeksiyon sırasında klor veya ozon ile reaksiyona girerek zararlı yan ürünlerin oluşmasına sebep olabilmektedir. Bu nedenle, bu tür bileşiklerin sudan uzaklaştırılmasında etkili yöntemlerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu yöntemlerden biri olan adsorpsiyon, aktif karbon veya organik reçineler gibi gelişmiş adsorban malzemeler kullanılarak gerçekleştirilebilir ve bu teknik, sulu ortamlardan kirleticilerin yüksek verimle uzaklaştırılmasını sağlamaktadır.

Aktif Karbon: Aktif karbon, organik maddelerin uzaklaştırılmasında etkili bir adsorban olarak geniş yüzey alanı ve yüksek gözenekli yapısıyla öne çıkar. Metronidazol gibi antibiyotiklerin sulu ortamlardan giderilmesinde aktif karbonun etkinliği üzerine yapılan çalışmalar, bu malzemenin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir (Carrales-Alvarado ve diğ., 2014).

Amberlit XAD-1180N: Yeni nesil reçinelerden biri olup, oldukça yüksek yüzey alanı ve homojen mikro gözenek yapısına sahiptir. Apolar yapısı sayesinde bazı antibiyotikler ve pestisitler gibi düşük derişimli organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında oldukça etkilidir. Ayrıca, yüzeyine fonksiyonel gruplar eklenerek performansı daha da artırılabilir (Demir ve diğ., 2023; İsayev ve diğ., 2022).

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Adsobsiyon Denge Süresi ve Kinetiği: Metronidazolün iki farklı adsorban için adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresini ve zamanla değişen adsorpsiyon davranışını inceleyerek sürecin kinetiğini belirlenmesi amaçlanmıştır.

Aktif Karbon Sonuçları: Metronidazol derişiminin zamanla belirgin şekilde azaldığı gözlemlenmiştir. En düşük değere 180. dak. ulaşılmış olup, bu noktada giderim verimi % 87,20 ve adsorpsiyon kapasitesi 21,80 mg/g olarak hesaplanmıştır. Metronidazol derişiminde 180. dakikadan sonra önemli bir değişim tespit edilmemiş olup sistem dengeye ulaşmıştır.

Amberlit XAD-1180N Sonuçları: XAD-1180N için denge süresi daha kısa olup, 75. dakikada sabit değere ulaşılmıştır. Bu sürede giderim verimi % 25,21 ve adsorpsiyon kapasitesi 6,30 mg/g olarak tespit edilmiştir. Metronidazol derişiminde 75. dakikadan sonra kayda değer bir değişim tespit edilememiştir. Bu durum, adsorbanın kısa sürede maksimum kapasitesine ulaştığını göstermektedir.

Adsorpsiyon İzotermleri: Bu çalışma, metronidazolün farklı derişimlerde adsorban malzemelere karşı gösterdiği adsorpsiyon kapasitesini değerlendirmeyi ve adsorpsiyon etkileşiminin doğasını belirlemeyi amaçlamaktadır. Bu kapsamda, Langmuir ve Freundlich gibi izoterm modellerine uygunluk analiz edilmiştir.

Aktif Karbon Sonuçları: Elde edilen bulgular, aktif karbonun tüm derişimlerde % 87'nin üzerinde yüksek giderim verimine sahip olduğunu göstermiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, en yüksek derişimde 21,80 mg/g olarak belirlenmiştir. Başlangıç derişimi adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişki, Langmuir izoterm modeli ile yüksek uyum göstermektedir. Bu durum, adsorpsiyonun tek tabakalı yapıda gerçekleştiğini göstermektedir.

Amberlit XAD-1180N Sonuçları: XAD-1180N adsorbanı, aktif karbona kıyasla daha düşük bir performans sergilemiştir. Metronidazol giderim verimi % 20 ile % 33 arasında gerçekleşmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık 6,30 mg/g olarak ölçülmüştür. Denge süresinin kısa

olmasına rağmen (75 dak.), adsorpsiyon performansı aktif karbondan daha düşük bulunmuştur. XAD-1180N adsorbanı sonuçlarının Freundlich izoterm modeli ile daha uyumlu olduğu bulunmuştur.

Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Sürecine Etkisi

Başlangıç metronidazol derişimi sabit tutulmuş ve 100 mg/L olarak belirlenmiştir. Çalışmada iki farklı adsorban kullanılmıştır; aktif karbon ve Amberlite XAD-1180N. Adsorban miktarı olarak 0,20; 0,25; 0,30; 0,35 ve 0,40 gramlık dozlar seçilmiş ve her biri 50 mL'lik metronidazol çözeltisine eklenmiştir.

Elde edilen sonuçlar, adsorban miktarındaki artışın adsorpsiyon verimini artırdığını göstermektedir. Daha yüksek dozda adsorban kullanımı, yüzeyde daha fazla aktif bölge sunarak metronidazol moleküllerinin tutulmasını kolaylaştırmıştır. Ancak buna karşılık, adsorpsiyon kapasitesi (qe, mg/g) adsorban miktarının artışıyla birlikte azalma eğilimi göstermiştir. Bu durum, çözeltideki adsorplanabilir madde miktarının artan adsorban kütlesine göre daha düşük kalmasından kaynaklanmaktadır.

Aktif karbon 0,40 g dozunda % 91,69 gibi yüksek bir giderim verimi ve 11,46 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ile en yüksek performansı göstermiştir. XAD-1180N ise %25,21 ile %35,11 arasında değişen verim değerleri ve 6,30 ile 4,38 mg/g arasında değişen kapasite değerleri ile daha düşük performans sergilemiştir. Bu bulgular, aktif karbonun hem yüksek adsorpsiyon kapasitesi hem de verim açısından uygun adsorban olduğunu ortaya koymaktadır. XAD-1180N ise hızlı dengeye ulaşması açısından (75 dak.) avantajlı olsa da adsorpsiyon kapasitesi olarak aktif karbondan daha düşük bulunmuştur.

Sıcaklığın Adsorpsiyon Verimi ve Kapasitesi Üzerindeki Etkisi

Aktif Karbon Sonuçları: Elde edilen bulgulara göre, adsorpsiyon verimi 35 °C'de hafif bir artış göstermiş, ancak 45 °C'de önemli ölçüde azalmıştır. Bu durum, aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonun ekzotermik bir süreç olduğunu göstermektedir.

Amberlit XAD-1180N Sonuçları: XAD-1180N için elde edilen veriler, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon verimi ve kapasitesinde belirgin bir düşüş olduğunu göstermektedir. Bu da adsorbsiyon sürecinin ekzotermik karakterini doğrulamaktadır.

Kaynakça

Domínguez, D.C., Meza-Rodriguez, S.M., 2019, Development of antimicrobial resistance: Future challenges, Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology Emerging Contaminants and Micro Pollutants, Elsevier. ISBN: 9780128161890.

Ghosh S., ve diğ., 2023, Recent progress on the remediation of metronidazole antibiotic as emerging contaminant from water environments using sustainable adsorbents: a review, Journal of Water Process Engineering.

Mohammadian N., ve diğ. 2024, PW12/Fe3O4/biochar nanocomposite as an efficient adsorbent for metronidazole removal from aqueous solution: Synthesis and optimization, Surfaces and Interfaces. Elsevier.

O'Rourke, A. ve diğ., 2020, Mechanism-of-action classification of antibiotics by global transcriptome profiling, Antimicrobial Agents and Chemotherapy, American Society for Microbiology.

Samuelson J., 1999, Why Metronidazole Is Active against both Bacteria and Parasites, Antimicrobial Agents and Chemotherapy.

Sosa-Hernández, J.E. ve diğ., 2021, Sources of antibiotics pollutants in the aquatic environment under SARS-CoV-2 pandemic situation, Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, Elsevier Ltd.

Stamova S., ve diğ, . 2021, In Silico Predicting Metabolic Activation of Metronidazole, Proceeding of University of Ruse, volume 60, book 10.1.

Türkiye'nin Çeşitli Bölgelerinde Yetiştirilen Soğan Kabuklarından Antioksidan Bileşiklerin Derin Ötektik Çözücüler Kullanılarak Ekstraksiyonu

Özge Demir [1,*] & Şah Ismail Kırbaşlar [1]
[1] Kimya Mühendisliği Bölümü Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
ozge.demir@iuc.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, önemli bir soğan ihracatçısı olan Türkiye'de yetiştirilen dört farklı renk soğan kabuğunun (mor, kırmızı, kahverengi ve beyaz) antioksidan içerikleri araştırılmıştır. Öncelikle, yedi farklı kolin klorür-alkol bazlı derin ötektik çözücü (DES) sentezlenmiş ve bu çözücülerin karakterizasyonu Fourier-dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), viskozite, yoğunluk, pH ve kırılma indeksi ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Mor soğan kabuğu ekstraktının toplam antioksidan kapasitesine ilişkin CUPRAC yöntemi ile elde edilen değerlere göre en etkili DES seçilmiştir. Ardından, en uygun DES seçildikten sonra, ultrason destekli ekstraksiyon (UAE) parametreleri Box-Behnken yöntemi ile optimize edilmiştir. Bu optimal koşullar altında, mor, kırmızı, kahverengi ve beyaz soğan kabuğu örneklerinin antioksidan analizleri yapılmıştır. Analizler kapsamında toplam antioksidan kapasite (TAC), toplam fenolik madde miktarı (TPC), toplam flavonoid miktarı (TFC) ile 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) ve 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin-6-sülfonik asit) (ABTS) yöntemleriyle radikal süpürücü aktiviteleri ölçülmüştür. Ayrıca, her ekstraktın fenolik ve flavonoid içerikleri yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile ayrı ayrı incelenmiştir. Ek olarak, ekstraktlarda mikrobiyel aktivite bulguları da görülmüştür. Bu araştırmanın bulguları, soğan kabuklarından antioksidan bileşiklerin elde edilmesi amacıyla DES, MAE ve UAE tekniklerinin kullanılması yoluyla atıkların katma değerli ürünlere dönüştürülmesi alanına önemli katkılar sağlayabilir.

Anahtar Kelimeler: Soğan Kabuğu, Derin Ötektik Çözücüler, Antioksidan, CUPRAC, Design-Expert, HPLC, Mikrobiyel Aktivite

Problem Durumu

Oksidatif stres, vücutta serbest radikaller ve reaktif oksijen türlerinin artışı ile antioksidan savunma mekanizmalarının yetersiz kalması sonucu hücresel dengenin bozulmasıdır. Bu süreçte meydana gelen oksidan birikimi, DNA, protein ve lipitler gibi hücresel yapıların hasar görmesine neden olarak yaşlanma, kardiyovasküler hastalıklar, kanser, nörodejeneratif hastalıklar ve diyabet gibi kronik hastalıkların gelişiminde rol oynayabilir. Antioksidanlar, serbest radikallerin zararlı etkilerini azaltan ve bu bileşikleri toksik olmayan ürünlere dönüştüren moleküllerdir. Vücutta hem endojen olarak sentezlenebilen hem de beslenme yoluyla alınabilen antioksidanlar; başta meyveler, sebzeler, tam tahıllar, kuruyemişler ve tohumlarda bulunur. C vitamini, E vitamini, beta-karoten ve selenyum yaygın olarak bilinen antioksidanlardır [1], [2]. Antioksidanların optimal düzeyde olması, oksidatif stresin etkilerini hafifletmek ve bağışıklık sistemi ile inflamasyonu düzenlemek açısından önemlidir. Sonuç olarak, yeterli miktarda antioksidan alımı, hücresel zararın önlenmesinde ve kronik hastalıkların riskinin azaltılmasında temel bir rol oynamaktadır. Sağlıklı ve dengeli bir diyet, bu koruyucu bileşiklerin doğal olarak vücuda alınmasını destekler [3].

Türkiye, zengin bitki çeşitliliği ve farklı ekosistemlere sahip olması nedeniyle birçok endemik bitki türüne ev sahipliği yapmaktadır. Soğan türleri de bu zenginliğin bir parçasını oluşturur. Endemik ve coğrafi işaretli soğan türleri, hem genetik çeşitlilik açısından hem de ekonomik ve kültürel değerler açısından önem taşır. Türkiye'de coğrafi işaret tesciline sahip birkaç soğan çeşidi bulunmaktadır. Kapıdağ mor soğan, Çorum kırmızı soğan, Karacabey kahverengi soğan ve Erdek beyaz soğan bu çalışmada kullanılmış coğrafi işaretli soğanlardır.

Yöntem

DES sentezinde, kolin klorür (KK) hidrojen bağı alıcısı (HBA) olarak kullanılırken; etilen glikol, dietilen glikol, trietilen glikol, tetraetilen glikol, 1,4-bütandiol ve 1,2-propandiol gibi polioller ise hidrojen bağı vericisi (HBD) görevini üstlenmiştir. Öncelikle, KK ve seçilen HBD maddeleri, ± 0,001 g hassasiyetli analitik teraziyle hassas bir şekilde tartılmıştır. Sonrasında KK, HBD ve distile su (hacimce %30 oranında) bir beherde birleştirilmiş ve 333,15 K sıcaklıkta, ısıtmalı manyetik karıştırıcı üzerinde homojen bir sıvı elde edilene dek karıştırılmıştır [4]. Sentezlenen DES'e belirli miktarda su eklenmesi, viskoziteyi azaltarak daha etkin bir difüzyona olanak sağlar. Ancak, fenolik bileşiklerin suda çözünürlüğünün düşük olması ve aşırı su ilavesinin DES ile hedef bileşikler arasındaki etkileşimi azaltabilmesi nedeniyle su miktarı %30 (v/v) ile sınırlandırılmıştır [5]. Sentezlenen DES'lerin yoğunlukları, 25 °C'de Anton Paar marka bir yoğunluk ölçüm cihazı (Graz, Avusturya) ile belirlenmiştir. pH ölçümleri, dijital bir pHmetre (Mettler Toledo, SevenMulti) kullanılarak yapılmıştır. Viskozite ölçümleri ise, 25 °C'de dönme reometresi (Discovery Hybrid Rheometer-1, DHR-1, TA, ABD) ile kesme hızı (1-100 s^{-1}) aralığında gerçekleştirilmiştir. Kimyasal yapı ve fonksiyonel grupların analizinde, FTIR spektrumları 4000-650 cm^{-1} aralığında, Cary 630 spektrofotometresi (Agilent, ABD) ve KBr diskleri (örnek/KBr = 1/200) kullanılarak kaydedilmiştir.

Hasarlı kısımlarından ayrılan soğan kabukları, distile su ile yıkanarak temizlenmiştir. Ardından, 55 °C sıcaklıkta üç gün süreyle etüvde kurutulmuştur. Yapılan denemeler sonucunda, mikrodalga ve ultrasonik destekli ekstraksiyonda toplam antioksidan kapasite bakımından en etkili çözücünün 1,4-bütandiol-kolin klorür karışımı olduğu belirlenmiştir. Ek olarak, mikrodalga ve ultrasonik destekli ekstraksiyon uygulamalarının optimizasyonu Design-Expert programı ile gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullar tespit edildikten sonra, HPLC analizleri ile örneklerin fenolik ve flavonoid madde içerikleri incelenmiştir. Analizler sonucunda, yalnızca mor soğan kabuklarında mirisetin tespit

edilmiştir. Kuersetin ise beyaz soğan kabukları dışında tüm örneklerde bulunmuş olup, soğan kabuklarında en yüksek oranda bulunan flavonoid olduğu belirlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Mikrodalga destekli ekstraksiyon optimum çalışma koşulları 290 Watt, 120 sn, 21 çözücü (ml) /soğan kabuğu oranı (g) olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda en yüksek toplam antioksidan kapasiteyi (TAC = 263 mg Troloks/g bitki kütlesi) Erdek mor soğanı vermiştir. Erdek beyaz soğanı ise en düşük toplam antioksidan kapasiteyi (TAC = 2,82 mg Troloks/g bitki kütlesi) vermiştir. Ultrasonik destekli ekstraksiyon yönteminde optimum koşullar 600 Watt, 30 dk, 100 çözücü/soğan kabuğu oranı olarak belirlenmiş olup, en yüksek antioksidan kapasiteye mor soğan kabuğu ile ulaşılmıştır (423,7 mg-Troloks/gram bitki kütlesi). En düşük toplam antioksidan kapasiteye ise beyaz soğan kabuğu ekstraktı ile ulaşılmıştır (12,17 mg-Troloks/gram bitki kütlesi). Mikrodalga destekli ekstraksiyon toplam antioksidan kapasite cinsinden, ultrasonik destekli ekstraksiyona göre daha düşük sonuçlar vermiştir. Ancak, mikrodalga destekli ekstraksiyon özütlerinin HPLC analizlerinde daha yüksek miktarda kersetin elde edildiği görülmüştür.

Kuersetin güçlü bir antioksidandır ve serbest radikallerle savaşarak hücre hasarını önlemeye yardımcı olur. Ayrıca anti-inflamatuar özelliklere sahiptir, bağışıklık sistemini destekler, alerjik reaksiyonları azaltabilir ve bazı çalışmalarda kalp sağlığını koruyucu etkileri olduğu belirtilmiştir [6]. Bazı araştırmalar antiviral ve antikanser potansiyeli olabileceğini de göstermektedir. Kuersetin, fonksiyonel gıdalar, besin takviyeleri, sporcu ürünleri, enerji barları ve içecekler gibi çeşitli gıda ürünlerine eklenebilir. Ayrıca yaşlanma karşıtı serumlar, cilt kremleri ve güneşten koruyucu ürünler gibi kozmetiklerde de antioksidan ve koruyucu amaçlarla kullanılabilmektedir [7].

Kaynakça

M. Picardo and M. L. Dell'Anna, "Oxidative stress," Vitiligo, pp. 231–237, 2010, doi: 10.1007/978-3-540-69361-1_27.

T. Yuji and Y. NAITO, "Toshikazu and Yuji," Oxidative Stress What, vol. 124, no. 11, pp. 271–276, 2002.

C. S. Dzah, H. Zhang, V. Gobe, D. Asante-Donyinah, and Y. Duan, "Anti- and pro-oxidant properties of polyphenols and their role in modulating glutathione synthesis, activity and cellular redox potential: Potential synergies for disease management," Adv. Redox Res., vol. 11, no. April, p. 100099, 2024, doi: 10.1016/j.arres.2024.100099.

M. Bener et al., "Microwave-assisted extraction of antioxidant compounds from by-products of Turkish hazelnut (Corylus avellana L.) using natural deep eutectic solvents: Modeling, optimization and phenolic characterization," Food Chem., vol. 385, no. February, 2022, doi: 10.1016/j.foodchem.2022.132633.

B. Ozturk, C. Parkinson, and M. Gonzalez-Miquel, "Extraction of polyphenolic antioxidants from orange peel waste using deep eutectic solvents," Sep. Purif. Technol., vol. 206, no. May, pp. 1–13, 2018, doi: 10.1016/j.seppur.2018.05.052.

S. S. Baghel, N. Shrivastava, R. S. Baghel, and S. Rajput, "I S S N 2278 – 4357 a Review of Quercetin : Antioxidant and Anticancer Properties," World J. Pharm. Pharm. Sci., vol. 1, no. 1, pp. 146–160, 2012.

A. W. Boots, G. R. M. M. Haenen, and A. Bast, "Health effects of quercetin: From antioxidant to nutraceutical," Eur. J. Pharmacol., vol. 585, no. 2–3, pp. 325–337, 2008, doi: 10.1016/j.ejphar.2008.03.008.

Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonunda Glisil-L-Serin Dipeptidinin Rolü

Ayşe Öykü Yıldız [1], Gözde Yalınız-Bayraktar [1] & Sevgi Polat [1,*]
[1] Kimya Mühendisliği Marmara Üniversitesi
sevgi.polat@marmara.edu.tr

Özet

Böbrek taşları, dünya nüfusunun yaklaşık %12'sini etkileyen yaygın bir sağlık sorunu olup, bu taşların en yaygın bileşeni kalsiyum oksalat (CaOx) kristalleridir. CaOx; monohidrat (COM), dihidrat (COD) ve trihidrat (COT) olmak üzere üç farklı hidrat formunda bulunabilir. Termodinamik olarak en kararlı form olan COM, patolojik taşlarda baskın olarak bulunur ve yüksek yapışma eğilimi nedeniyle idrar yollarından atılması daha zordur. Bu nedenle, özellikle COM kristallerinin oluşumunu engellemeye yönelik çalışmalar büyük önem taşımaktadır. Glisin (Gly) ve serin (Ser) amino asitlerinin CaOx kristalizasyonu üzerindeki bireysel etkileri daha önce araştırılmış olsa da, birlikte etkisi literatürde henüz araştırılmamıştır.

Bu çalışmada, Gly, Ser ve bunların dipeptit formu olan Glisil-L-Serin'in (Gly-Ser) CaOx kristallerinin oluşumu ve morfolojisi üzerindeki etkileri in vitro ortamda incelenmiştir. Kristaller, XRD, FTIR, TGA ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, özellikle Gly-Ser dipeptitinin kalsiyum oksalat kristallerinin büyümesini engellediğini, aglomerasyon eğilimlerini azalttığını ve kristal morfolojisinde belirgin değişimlere yol açtığını göstermiştir. Bu sonuçlar, Gly-Ser'in CaOx kristalizasyon sürecini modifiye etme potansiyeline sahip olduğunu ortaya koymakta ve böbrek taşı oluşumunun önlenmesine yönelik yeni tedavi stratejileri geliştirilmesine katkı sağlayabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Kristalizasyon, Kalsiyum Oksalat, Morfoloji, Peptit

Problem Durumu

Böbrek taşları, idrar yollarında oluşan ve dünya nüfusunun yaklaşık %12'sini etkileyen yaygın bir sağlık sorunudur [1]. Genellikle idrarda yüksek konsantrasyonlarda bulunan kalsiyum, oksalat ve fosfat gibi iyonların aşırı doygunluğa ulaşmasıyla başlayan bu süreç; nükleasyon, kristal büyümesi, aglomerasyon, yüzeye tutunma ve büyüme aşamalarından oluşan çok adımlı ve karmaşık bir kristalizasyon mekanizmasına sahiptir. Böbrek taşlarının yaklaşık %70–80'ini oluşturan kalsiyum oksalat (CaOx) kristalleri, taş oluşumunda en yaygın bileşen olarak öne çıkmaktadır. CaOx; kalsiyum oksalat monohidrat (COM), dihidrat (COD) ve trihidrat (COT) olmak üzere üç farklı hidrat formunda kristallenebilir [2]. Bu formlar arasında COM, termodinamik olarak en kararlı yapıdadır ve patojenik taşlardaki baskın kristal formudur. COM kristallerinin yüzeylere güçlü şekilde tutunması, idrardan uzaklaştırılmasını zorlaştırmakta ve taş oluşumuna zemin hazırlamaktadır [3-5]. Mevcut cerrahi, farmakolojik ve ultrasonik tedavi yöntemleri taşları geçici olarak ortadan kaldırabilse de, yüksek tekrar etme oranları ve kalıcı çözümler sunamamaları nedeniyle yeni yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu açıdan, CaOx kristallerini inhibe eden doğal veya sentetik katkı maddeleri üzerine yapılan çalışmalar giderek artmaktadır. Özellikle amino asitler, peptitler, karboksilli asitler ve polimerler gibi katkı maddeleri kristallerin yapısal ve morfolojisini değiştirme potansiyeline sahiptir [6-8]. Bu çalışmada, Gly-Ser dipeptitinin CaOx kristallizasyonu sürecine olan etkisi detaylı olarak incelenmiştir.

Yöntem

Bu çalışmada kalsiyum oksalat (CaOx) kristallerinin üretimi, termostatlı bir soğutucuya bağlı, çift ceketli cam kristalizörde gerçekleştirilmiştir. Kristalizasyon süresince karıştırma işlemi, sabit hızda çalışan bir mekanik karıştırıcı ile sağlanmıştır. Kristalizasyon deneylerinde reaktif olarak analitik saflıkta kalsiyum klorür ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$) ve sodyum oksalat ($Na_2C_2O_4$) kullanılmıştır. Katkı maddesi olarak glisin (Gly), serin (Ser) amino asitleri ve bunların dipeptit formu olan Glisil-L-Serin (Gly-Ser) kullanılmıştır. Kristalizasyon işlemine başlamadan önce kristalizör içerisine kalsiyum klorür çözeltisi konulmuş ve çözeltinin termal dengeye ulaşması sağlanmıştır. Ardından, sodyum oksalat çözeltisi peristaltik pompa aracılığıyla sabit bir hızda kristalizöre beslenmiştir. Kristalizasyon süresince süspansiyonun pH'ı, kristalizöre yerleştirilen bir pH elektrodu ile sürekli izlenmiş ve pH'ın istenilen seviyede sabit kalması için seyreltilmiş HCl ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır.

Sentetik üre ortamında yapılan deneylerde çözeltinin bileşimi şu şekilde hazırlanmıştır: 0,01695 M Na_2SO_4, 0,00385 M $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,0455 M NH_4Cl, 0,0637 M KCl, 0,1055 M NaCl, 0,0323 M NaH_2PO_4 ve 0,00321 M $Na_3C_6H_5O_7$. Belirtilen katkı maddeleri bu çözelti ortamına ilave edilmiştir. Sodyum oksalat çözeltisinin beslenmesinin tamamlanmasının ardından süspansiyon 30 dakika boyunca karıştırılmış ve daha sonra nihai numuneler toplanmıştır. Elde edilen kristaller filtrelenmiş, saf su ile yıkanmış ve düşük sıcaklıkta kurutulmuştur. Kristallerin yapısal karakterizasyonu XRD ve FTIR analizi ile morfolojis ise SEM analiz yöntemiyle belirlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, kalsiyum oksalat kristallerinin oluşum süreci üzerine Gly-Ser dipeptidinin etkisi, hem sulu çözelti ortamında hem de sentetik üre ortamında detaylı olarak incelenmiştir. XRD analiz sonuçları, saf su ortamında elde edilen kristallerin baskın olarak monoklinik yapıda kalsiyum oksalat monohidrat (COM) formunda olduğunu, sentetik üre ortamında ise tetragonal yapıda kalsiyum oksalat dihidrat (COD) kristallerinin oluştuğunu ortaya koymuştur. Gly-Ser katkısı ortamda yeni faz oluşumuna neden olmamış, ancak mevcut fazların XRD pik şiddetlerinde değişimlere sebep olmuştur.

Bu durum, katkı maddesinin kristal yüzeyine fiziksel adsorpsiyon yoluyla bağlandığını ve kristal büyüme mekanizmasını etkilediğini göstermektedir. Kristallerin yapısal karakterizasyonuna yönelik yapılan FTIR analizleri, temel fonksiyonel gruplar olarak O–H, C=O ve C–C gerilme titreşimlerinin varlığını ortaya koymuştur. Özellikle sentetik üre ortamında COM'dan COD formuna geçiş, O–H bölgesindeki spektral değişikliklerle desteklenmiştir. TGA-DTG analizleri ise COM kristallerinde tek aşamalı, COD kristallerinde ise iki aşamalı hidrat kaybına işaret etmiş ve bu fark yapılar arasındaki termal kararlılığı yansıtmıştır. SEM analizleri, Gly-Ser katkısının kristal morfolojisini anlamlı biçimde değiştirdiğini göstermiştir. Saf ortamda elde edilen tipik hegzagonal COM kristalleri, katkı varlığında %30 oranında küçülmüş ve düzensizleşmiştir. COD kristalleri ise katkı ile birlikte daha düzgün ve belirgin bipiramidal morfolojiye sahip olmuştur. Zeta potansiyel analizleri, Gly-Ser'in kristallerin yüzey yükünü daha negatif değerlere taşıyarak aglomerasyon eğilimini azalttığını göstermiştir.

Sonuç olarak, Gly-Ser dipeptidinin hem COM hem de COD kristalleri üzerinde kristal büyümesini ve aglomerasyonu inhibe edici etkiler gösterdiği; kristal boyutunu küçültüp morfolojiyi değiştirerek potansiyel olarak böbrek taşı oluşumunu engelleyebileceği tespit edilmiştir.

Kaynakça

S. Polat, H.B. Eral, Effect of L-alanyl-glycine dipeptide on calcium oxalate crystallization in artificial urine, J. Cryst. Growth 566 (2021), https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2021.126176.

V. Tazzoli, C. Domeneghetti, The crystal structures of whewellite and weddellite: re-examination and comparison, Am. Mineral. 65 (1980) 327–333.

T. Barker, M. Boon, F. Jones, The role of zinc ions in calcium oxalate monohydrate crystallization, J. Cryst. Growth 546 (2020), 125777, https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125777.

J. Zhang, L. Wang, W. Zhang, C.V. Putnis, Role of Hyperoxaluria/Hypercalciuria in controlling the hydrate phase selection of pathological calcium oxalate mineralization, Cryst. Growth Des. (2020), https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c0151.

S. Saha, A. Mishra, A facile preparation of rutin nanoparticles and its effects on controlled growth and morphology of calcium oxalate crystals, J. Cryst. Growth 540 (2020), 125635, https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125635.

O.A. Golovanova, V.V. Korolkov, Thermodynamics and kinetics of calcium oxalate crystallization in the presence of amino acids, Crystallogr. Rep. 62 (2017) 787–796, https://doi.org/10.1134/S1063774517050078.

O.A. Golovanova, V.V. Korolkov, Y.O. Punin, A.S. Vysotskiy, Effect of amino acids on the crystallization kinetics of calcium oxalate monohydrate, Chem. Sustain. Dev. 21 (2013) 381–388.

A. Stanković, N. Mlinarić, J. Kontrec, B. Džakula, D. Lyons, B. Marković, D. Kralj, Influence of amino acids on calcium oxalate precipitation in systems of different chemical complexity, Crystals 14 (2024), 599, https://doi.org/10.3390/cryst14070599.

Farklı Anyon Değişim Reçineleri ve Hindistan Cevizi Bazlı Aktif Karbon Kullanılarak Seftriakson Sodyumun Adsorpsiyonu

Esma Baykal [1,*], Aslı Gök [1] & Şah Ismail Kırbaşlar [2]
[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
[2] Kimya Mühendisliği Bölümü. Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
esma.bykltr@gmail.com

Özet

Günümüzde su kaynaklarının farmasötik bileşiklerle, özellikle de antibiyotiklerle kontaminasyonu çevresel açıdan önemli bir sorun olarak öne çıkmaktadır. Bu tür kirleticilerin kaynakları arasında farmasötik üretim tesislerinden kaynaklanan atık sular, kullanılmayan ilaçların uygunsuz bertarafı ve ilaçların insan metabolizması sonucu değişmeden çevreye atılması yer almaktadır. Antibiyotikler; tıbbi, veterinerlik ve tarımsal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmakta olup, beta-laktam antibiyotikleri bu grubun en sık tercih edilen sınıflarından biridir. Bu çalışmada, beta-laktam sınıfına ait seftriakson sodyumun (CFX-Na) sulu çözeltilerden giderimi amacıyla adsorpsiyon süreci incelenmiştir. Adsorban materyali olarak üç farklı anyon değişim reçinesi (Amberlite IRA-96, Amberlyst A-21 ve Amberlyst A-26) ile hindistan cevizi bazlı aktif karbon kullanılmıştır. Adsorpsiyon üzerine etkili parametreler olarak adsorban dozajı, temas süresi, başlangıç CFX-Na konsantrasyonu, sıcaklık ve pH incelenmiş; elde edilen deneysel veriler çeşitli adsorpsiyon izoterm ve kinetik modelleri ile değerlendirilmiş ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Ayrıca desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilerek yeniden kullanılabilirlik potansiyeli araştırılmıştır. İzoterm analizleri neticesinde, Amberlite IRA-96 için Flory-Huggins, Amberlyst A-21 ve aktif karbon için Henry ve Amberlyst A-26 için Temkin modellerinin adsorpsiyon sürecini en iyi şekilde temsil ettiği belirlenmiştir. Kinetik modellemelerde ise tüm adsorbanlar için psödo-ikinci mertebeden kinetik modelin uygunluk gösterdiği saptanmıştır. Desorpsiyon deneyleri, alkali çözeltilerin distile suya kıyasla daha etkili olduğunu ortaya koymuştur. En yüksek adsorpsiyon verimi, 298,15 K sıcaklıkta, 100 mg/L CFX-Na başlangıç konsantrasyonu ve 180 dakikalık temas süresiyle 0,025 g Amberlite IRA-96 kullanıldığında elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Seftriakson Sodyum, Adsorpsiyon, Amberlite IRA-96, Amberlyst A-21, Amberlyst A-26, Aktif Karbon

Problem Durumu

Günümüzde çevresel sürdürülebilirlik açısından büyük bir tehdit oluşturan farmasötik atıklar, özellikle antibiyotik kalıntıları, su sistemlerinde birikerek antibiyotik dirençli bakterilerin gelişimini tetiklemektedir [1]. Bu kalıntılar genellikle biyolojik olarak parçalanamaz nitelikte olup, çevrede uzun süre kalıcı etkiler yaratmaktadır. Antibiyotiklerin çevreye yayılmasında başlıca sorumlular arasında ilaç endüstrisi yer almakta; ayrıca son kullanma tarihi geçmiş ilaçların evsel atık veya kanalizasyon sistemlerine bilinçsizce atılması da önemli bir problem oluşturmaktadır [2–4]. Antibiyotik direncinin başlıca nedenlerinden biri farmasötik üretim süreçleri iken, diğeri yetersiz atık su arıtma altyapısıdır. Yapılan araştırmalar, atık su arıtma tesislerinde antibiyotik giderim veriminin %12 ile %43 arasında değiştiğini göstermektedir; bu da mevcut sistemlerin yetersizliğini ortaya koymaktadır [5].

Seftriakson (CFX), β-laktam sınıfında yer alan üçüncü kuşak bir sefalosporin antibiyotiktir [6–8]. Bu antibiyotik sınıfı, dünya genelinde en yaygın kullanılan antibiyotikler arasında olup, toplam kullanımın %50 ila %70'ini oluşturmaktadır [9, 10]. CFX, hem Gram pozitif hem de Gram negatif bakterilerin neden olduğu enfeksiyonların tedavisinde, özellikle zatürre, bakteriyel menenjit, mide-bağırsak ve idrar yolu enfeksiyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Moleküler yapısının zorlu bozunabilirliği nedeniyle çevrede uzun süre kalıcı olabilir ve hem insan sağlığına hem de ekosisteme zarar verebilir [4, 11, 12]. Uzun süreli ve düşük seviyeli maruziyetler; sarılık, eozinofili, agranülositoz, mide bulantısı, kusma, ishal ve yanma hissi gibi çeşitli sağlık problemlerine yol açabilmektedir [13, 14].

Bu olumsuz etkilerin önüne geçebilmek adına CFX'in sulu ortamlardan etkin biçimde giderilmesi gereklidir. Bu amaçla, membran filtrasyonu, ileri oksidasyon, iyon değişimi, adsorpsiyon, ters ozmoz, elektrokoagülasyon ve biyolojik arıtma gibi çeşitli teknikler araştırılmıştır. Ancak antibiyotiklerin faydalı mikroorganizmaları öldürmesi nedeniyle biyolojik yöntemlerin etkinliği sınırlı kalmaktadır. Diğer yöntemler ise kimyasal kullanımı, yüksek maliyet, çamur oluşumu ve sınırlı tekrar kullanılabilirlik gibi çeşitli dezavantajlar taşımaktadır. Bu bağlamda, adsorpsiyon yöntemi; düşük maliyeti, basit uygulanabilirliği, düşük sıcaklık ve basınç gereksinimi ile zararlı yan ürün oluşturmaması gibi avantajları nedeniyle ilaç giderimi açısından en etkili yöntemlerden biri olarak değerlendirilmektedir. Ancak etkin bir adsorpsiyon için uygun özelliklere sahip adsorbanların seçilmesi gereklidir [27].

Bu çalışmada, CFX-Na'nın sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında Amberlite IRA-96, Amberlyst A-21, Amberlyst A-26 anyon değişim reçineleri ile hindistan cevizi bazlı aktif karbonun adsorban olarak performansları incelenmiştir. Adsorpsiyon süreci; adsorban miktarı, temas süresi, başlangıç CFX-Na konsantrasyonu, sıcaklık ve pH gibi değişkenler altında sistematik olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon mekanizmalarını anlamak amacıyla izoterm, kinetik ve termodinamik modellere başvurulmuş; adsorbanların yeniden kullanılabilirlik potansiyelini belirlemek üzere desorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Yöntem

Başlangıç CFX-Na'nın konsantrasyonu 100 mg/L olarak belirlenmiştir. Öncelikle, her adsorban için optimum miktarın belirlenmesi amacıyla, farklı miktarlarda (0,005–0,15 g) adsorban 5 mL'lik 100 mg/L CFX-Na çözeltisiyle 298,15 K'de, 120 rpm hızda 4 saat çalkalanmıştır. Çözeltiler süzüldükten sonra 4500 rpm'de 30 dakika santrifüjlenmiş ve 241 nm dalga boyunda UV/Vis spektrofotometrede analiz edilmiştir. Bu veriler doğrultusunda, Amberlite IRA-96 için 0,025 g, Amberlyst A-21 için 0,01

g, Amberlyst A-26 için 0,005 g ve aktif karbon için 0,075 g optimum adsorban miktarı olarak belirlenmiştir.

Denge süresinin belirlenmesi amacıyla, bu miktarlar kullanılarak adsorpsiyon işlemi 5–360 dakika aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilere göre Amberlite IRA-96 ve aktif karbon için 180 dakika, Amberlyst A-21 ve A-26 için 240 dakika optimum süre olarak bulunmuştur. Bu veriler, aynı zamanda adsorpsiyon kinetiğinin değerlendirilmesinde kullanılmıştır.

Ardından, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. 10–100 mg/L arasında değişen CFX-Na çözeltileriyle, her adsorban için üç sıcaklıkta (298,15, 308,15 ve 318,15 K) deneyler yürütülmüştür. Deney süreleri, her adsorbanın denge süresine uygun şekilde ayarlanmış; sonuçlar, izoterm modellerinin değerlendirilmesinde kullanılmıştır.

pH etkisinin araştırılması amacıyla, 100 mg/L CFX-Na çözeltisi hazırlanmış ve pH 2–10 aralığında ayarlanmıştır. Optimum miktarlarda adsorban içeren erlenlere, bu çözeltiler eklenmiş ve denge süresince çalkalanmıştır. Sonuçlar, pH'a bağlı adsorpsiyon davranışlarını ortaya koymuştur.

Son olarak, desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işleminden sonra adsorbanlar saf su ve pH=8 alkali su ile ayrı ayrı muamele edilerek yeniden çalkalanmış; desorpsiyon verimi analiz edilmiştir. Bu işlemler her adsorban için tekrar edilmiştir.

Tüm deneysel veriler, adsorpsiyon kapasitesi (qe, mg/g) ve giderim verimi (%R) hesaplamalarında kullanılmış; bu parametreler Denklem 1 ve Denklem 2 ile hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$\% R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} x100 \quad (2)$$

Burada, C_0 ve C_e sırasıyla sulu çözeltideki CFX-Na'nın başlangıç ve denge konsantrasyonlarını (mg/L) ifade etmektedir; V, çözeltinin hacmini (L), m ise kullanılan adsorbanın kütlesini (g) göstermektedir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, CFX-Na'nın maddesinin adsorpsiyonu, üç farklı anyon değişim reçinesi (Amberlite IRA-96, Amberlyst A-21 ve Amberlyst A-26) ile hindistan cevizi bazlı aktif karbon kullanılarak, değişen çalışma parametreleri altında incelenmiştir. CFX-Na'nın uzaklaştırılması için belirlenen optimum koşullar şu şekilde tespit edilmiştir: Amberlite IRA-96 için 0,025 g adsorban miktarı, 180 dakika temas süresi, 298,15 K sıcaklık ve pH=2; Amberlyst A-21 için 0,01 g, 240 dakika, 318,15 K ve pH=2; Amberlyst A-26 için 0,005 g, 240 dakika, 318,15 K ve pH=4; aktif karbon için ise 0,075 g, 180 dakika, 318,15 K ve pH=2. En yüksek giderim verimi %95,78 ile, başlangıç CFX-Na konsantrasyonunun 100 mg/L olduğu koşullarda Amberlite IRA-96 adsorbanı kullanılarak elde edilmiştir.

Adsorbanlarla elde edilen en iyi verimler; Amberlite IRA-96 için %95,78 (qe=19,156 mg/g), Amberlyst A-21 için %84,90 (qe=42,452 mg/g), Amberlyst A-26 için %94,01 (qe=94,007 mg/g) ve aktif karbon için %75,26 (qe=5,017 mg/g) değerleriyle elde edilmiştir.

Çalışmada Freundlich, Temkin, Dubinin-Redushkevich, Halsey, Jovanovic, Flory Huggins, Harkin-Jura, Henry ve Redlich-Peterson izoterm modelleri incelenmiştir (Tablo 1). Denge modellemesi sonuçlarına göre, Amberlite IRA-96 adsorpsiyon verileri Flory-Huggins izoterm modeliyle en iyi uyumu göstermiştir (R^2=0,9937). Amberlyst A-21 ve aktif karbon için Henry modeli (R^2=0,9243 ve 0,9277), Amberlyst A-26 için ise Temkin modeli (R^2=0,9297) en uygun modeller olarak belirlenmiştir. Bu farklılıklar, adsorbanlar arasında farklı etkileşim mekanizmalarının etkin olduğunu göstermektedir.

Tablo 1. İzoterm model parametreleri

İzoterm Modeli	Parametre	Amberlite IRA-96	Amberlyst A-21	Amberlyst A-26	Aktif Karbon
Freundlich	K_F (L/mg)	0,0098	1,1205	0,8266	0,3425
	n	0,1839	0,6773	0,3818	1,1482
	R^2	0,9079	0,6528	0,8348	0,7834
Temkin	b_T (j/mol)	67,2139	94,3370	26,3608	1379,4944
	K_T (L/g)	0,3890	0,3874	0,4007	0,5792
	R^2	0,8533	0,8696	0,9297	0,8786
Dubinin-Redushkevich	q_m (mg/g)	140,8929	66,6530	177,1683	4,2721
	β_{DR} (mol^2/j^2)	$7x10^{-6}$	$7x10^{-6}$	$5x10^{-6}$	$3x10^{-6}$
	E (kj/mol)	267,2612	267,2612	316,2278	408,2483
	R^2	0,9265	0,8915	0,8824	0,9014
Halsey	K_H (L/mg)	2,3410	0,9258	1,0754	3,4228
	n_H (L/mg)	-0,1839	-0,6773	-0,3818	-1,1482
	R^2	0,9079	0,6528	0,8348	0,7834
Jovanovic	q_m (mg/g)	0,0295	5,3127	2,5148	0,8816
	K_J (L/g)	-1,6127	-0,1574	-0,5988	-0,0764
	R^2	0,8745	0,5032	0,7961	0,6305
Flory Huggins	K_{FH} (L/min)	0,3281	0,1799	0,4197	0,0239
	n_{FH}	1,0864	1,1549	1,3073	0,1097
	R^2	0,9937	0,5918	0,9283	0,0020
Henry	K_{HE} (L/g)	3,0718	3,1302	11,9180	0,2162
	R^2	0,8174	0,9243	0,9130	0,9277
Redlich-Peterson	K_R (L/g)	0,0098	1,1205	0,8266	0,3425
	β_R	-4,4376	-0,4764	-1,6195	0,1291
	R^2	0,8678	0,1637	0,6588	0,0736

Kinetik model olarak yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe, Elovich ve partikül içi difüzyon modelleri incelenmiştir (Tablo 2). Tüm sistemler, kinetik açıdan yalancı ikinci mertebeden modele (R^2>0,95) uyum sağlamış, bu da baskın mekanizmanın kimyasal adsorpsiyon olduğunu ortaya koymuştur.

Tablo 2. Kinetik model parametreleri

Kinetik Model	Parametre	Amberlite IRA-96	Amberlyst A-21	Amberlyst A-26	Aktif Karbon
Yalancı birinci mertebe	k_1 (min^{-1})	0,0225	0,0060	0,0046	0,0030
	q_e (mg/g)	12,7380	31,3617	53,1741	2,4553
	R^2	0,9769	0,9934	0,9160	0,8829
Yalancı ikinci mertebe	k_2 (g/(mg.min))	0,0082	0,0091	0,0005	0,0132
	q_e (mg/g)	23,8095	23,5849	98,0392	5,0277
	R^2	0,9995	0,9997	0,9710	0,9550
Elovich	β (g/mg)	0,2977	0,3289	0,0921	1,7690
	α (mg/(g.min))	29,8842	45,7229	122,9288	8,2405
	R^2	0,9158	0,8876	0,7551	0,7937
Partikül içi difüzyon	k_{dif} (mg/(g.$min^{0.5}$))	0,9751	0,7793	3,4411	0,1917
	C (mg/g)	12,4790	13,5310	40,0010	2,1848
	R^2	0,7602	0,6999	0,9099	0,8994

Termodinamik analizler (Tablo 3), Amberlite IRA-96 ile gerçekleştirilen adsorpsiyon sürecinin ekzotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini, diğer adsorbanlarla yapılan işlemlerin ise endotermik karakterde olduğunu göstermiştir. Aktif karbonla yapılan adsorpsiyon işleminde tüm sıcaklıklarda pozitif Gibbs serbest enerji değerleri elde edilmesi, sürecin kendiliğinden olmadığını ve termodinamik açıdan sınırlı bir uygunluk gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Tablo 3. Termodinamik parametreler

Adsorban	T (K)	ΔG^0 (j/mol)	ΔH^0 (j/mol)	ΔS^0 (j/(molK))
Amberlite IRA-96	298,15	-3749,323	-18707,331	-49,827
	308,15	-3570,319		
	318,15	-2738,654		
Amberlyst A-21	298,15	-2563,024	19405,707	74,012
	308,15	-3609,919		
	318,15	-4029,710		
Amberlyst A-26	298,15	-6823,563	3985,150	36,259
	308,15	-7192,481		
	318,15	-7548,468		
Aktif karbon	298,15	3955,661	7644,390	12,513
	308,15	3699,068		
	318,15	3711,223		

Amberlite IRA-96, Amberlyst A-21, Amberlyst A-26 ve aktif karbonun CFX-Na giderim kapasiteleri, adsorbanların fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişmiştir. Amberlite IRA-96, makroporoz yapısı ve zayıf bazik poliamin grupları sayesinde yüksek iyon değişim kapasitesi göstererek en yüksek giderimi sağlamıştır. Amberlyst A-21, dimetilamin içeren zayıf bazik yapısıyla daha sınırlı etkileşim sunmuştur. Amberlyst A-26, kuaterner amonyum grupları sayesinde güçlü elektrostatik etkileşimler kurarak yüksek teorik adsorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır. Aktif karbon ise geniş yüzey alanına rağmen iyon değişim grubu içermediğinden daha düşük fiziksel adsorpsiyon göstermiştir. Bu sonuçlar, adsorbanların iyonik yapısı, yüzey kimyası ve gözenek özelliklerinin, CFX-Na gibi ilaçların uzaklaştırılmasında belirleyici olduğunu göstermektedir.

Kaynakça

Levy, S. B., Marshall, B., Antibacterial resistance worldwide: Causes, challenges and responses. Nature Medicine, 10(12), 122-S129, 2004.

Grenni, P., Ancona, V., Caracciolo, A. B. Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: A review. Microchemical Journal, 136, 25-39, 2018.

Huang, R., Yang, J., Cao, Y., Dionysiou, D. D., Wang, C., Peroxymonosulfate catalytic degradation of persistent organic pollutants by engineered catalyst of self-doped iron/carbon nanocomposite derived from waste toner powder. Separation and Purification Technology, 291, 120963, 2022.

Noudeh, G. D., Asdaghi, M., Noudeh, N. D., Dolatabadi, M., Ahmadzadeh, S., Response surface modeling of ceftriaxone removal from hospital wastewater. Environmental Monitoring and Assessment, 195(1), 217, 2023.

Fan, G., Yang, S., Du, B., Luo, J., Lin, X., Li, X., Sono-photo hybrid process for the synergistic degradation of levofloxacin by FeVO4/BiVO4: Mechanisms and kinetics. Environmental Research, 204, 112032, 2022.

Pinto, P. S., Medeiros, T. P., Ardisson, J. D., Lago, R. M., Role of [FeOx (OH) y] surface sites on the adsorption of β-lactamic antibiotics on Al2O3 supported Fe oxide. Journal of Hazardous Materials, 317, 327-334, 2016.

Richards, D. M., Brogden, R. N., Ceftazidime: A review of its antibacterial activity, pharmacokinetic properties and therapeutic use. Drugs, 29(2), 105-161, 1985.

Olusegun, S. J., Mohallem, N. D., Ciminelli, V. S., Reducing the negative impact of ceftriaxone and doxycycline in aqueous solutions using ferrihydrite/plant-based composites: Mechanism pathway. Environmental Science and Pollution Research, 29(44), 66547-66561, 2022.

Rahimi, S., Moattari, R. M., Rajabi, L., Derakhshan, A. A., Keyhani, M., Iron oxide/hydroxide (α, γ-FeOOH) nanoparticles as high potential adsorbents for lead removal from polluted aquatic media. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 23, 33-43, 2015.

Pinto, P. S., Lanza, G. D., Souza, M. N., Ardisson, J. D., Lago, R. M., Surface restructuring of red mud to produce FeO x (OH) y sites and mesopores for the efficient complexation/adsorption of β-lactam antibiotics. Environmental Science and Pollution Research, 25, 6762-6771, 2018.

Badi, M. Y., Azari, A., Pasalari, H., Esrafili, A., Farzadkia, M., Modification of activated carbon with magnetic Fe3O4 nanoparticle composite for removal of ceftriaxone from aquatic solutions. Journal of Molecular Liquids, 261, 146-154, 2018.

Amiri, S., Reza Sohrabi, M., Motiee, F., Optimization removal of the ceftriaxone drug from aqueous media with novel zero-valent iron supported on doped strontium hexaferrite nanoparticles by response surface methodology. ChemistrySelect, 5(19), 5831-5840, 2020.

Zhao, Y., Liang, X., Wang, Y., Shi, H., Liu, E., Fan, J., Hu, X., Degradation and removal of Ceftriaxone sodium in aquatic environment with Bi2WO6/g-C3N4 photocatalyst. Journal of Colloid and Interface Science, 523, 7-17, 2018.

Abdullah, M., Iqbal, J., Rehman, M. S. U., Khalid, U., Mateen, F., Arshad, S. N., Al-Sehemi, A. G., Algarni, H., Al-Hartomy, O. A., Fazal, T., Removal of ceftriaxone sodium antibiotic from pharmaceutical wastewater using an activated carbon based TiO2 composite: Adsorption and photocatalytic degradation evaluation. Chemosphere, 317, 137834, 2023.

Thymbra Spıcata L. Bitkisinden Antioksidan Bileşenlerin Derin Ötektik Çözücüler İle Özütlenmesi

Şevval Altun [1,*], Özge Demir [1] & Şah Ismail Kırbaşlar [1]
[1] Kimya Mühendisliği Bölümü Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
sewalaltun2000@gmail.com

Özet

Bu çalışma kapsamında, zahter (Thymbra spicata L.) bitkisinin yaprakları kullanılarak fenolik bileşikleri elde etmek amacıyla ultrasonik destekli ekstraksiyon (UAE) işlemi uygulanmıştır. UAE yöntemi optimize edilerek derin ötektik çözücüler (DES) ile geleneksel çözücüler kullanılarak antioksidan kapasiteleri analiz edilmiştir. Analiz yöntemi olarak CUPRAC, toplam antioksidan kapasite (TAC), DPPH, ABTS, toplam fenolik içerik (TPC) ve toplam flavonoid içerik (TFC) yöntemleri kullanılmıştır. Deneysel tasarımlar için Box-Behnken modeli kullanılmış olup ANOVA analizleri ve 3D yüzey grafik yorumları ile analiz sonuçları değerlendirilmiştir.

Antioksidan kapasite analiz sonuçlarında etanol ile daha yüksek sonuç elde edilmiştir. CUPRAC yönteminde DES ile 5,275 mmol TR/g, etanol ile 6,084 mmol TR/g sonuçları elde edilmiştir. Diğer analiz sonuçları incelendiğinde DES ile yapılan analizlerin sonuçları daha yüksek gelmiştir. ABTS için DES ile yapılan analiz sonucu 0,280 mmol TR/g, etanol ile yapılan analiz sonucu 0,225 mmol TR/g olarak bulunmuştur. DPPH analizinde ise sonuçlar DES için 0,303 mmol TR/g, etanol için 0,167 mmol TR/g olarak hesaplanmıştır. TPC analizlerinde elde edilen sonuçlar DES için 10,062 mmol gallik asit/g-kuru örnek, etanol içinse 0,731 mmol gallik asit/g-kuru örnek şeklinde bulunmuştur. Son olarak TFC analiz sonuçlarında DES ile yapılan ekstraksiyona ait analiz sonucu 0,412 mmol kuersetin/g-kuru örnek ve etanol ile yapılan ekstraksiyona ait analiz sonucu 0,348 mmol kuersetin/g-kuru örnek olarak bulunmuştur. Sonuçlara bakıldığında, DES kullanılarak yapılan UAE işleminde ABTS, DPPH, TPC ve TFC analiz sonuçları daha yüksek bulunmuştur. Tüm bulgular değerlendirildiğinde doğa dostu, çevreye zarar vermeyen, maliyeti düşük ve uçucu olmayan yeşil çözücü olan DES'in geleneksel çözücülere alternatif olarak kullanımın uygun olduğu ve daha iyi sonuçlar verdiği ortaya koyulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Zahter (Thymbra spicata L.), Antioksidan, Derin Ötektik Çözücü (DES) ve Ultrasonik Destekli Ekstraksiyon (UAE).

Problem Durumu

Günümüzde insanların çevre üzerinde yarattığı olumsuz etkiler daha belirgin bir şekilde gözlemlenmektedir. Bu nedenle, bilim insanları doğaya zarar vermeyen yeni çözücüler geliştirme yönünde çalışmalar yürütmektedir. Çevreyle uyumlu bu çözücülere "Yeşil Çözücüler" adı verilmektedir. Bu çözücülerin en temel özelliği, toksik madde içermemeleridir. Aynı zamanda yeşil çözücüler; geri dönüştürülebilir olmaları, düşük maliyetle üretilebilmeleri, enerjiye ihtiyaç duymamaları ve uçucu olmamalarıyla öne çıkmaktadır. [1]

Derin Ötektik Çözücüler (DES), ilk kez 2003 yılında Abbott ve çalışma arkadaşları tarafından tanımlanmıştır. Bu çözücüler, iki ya da üç bileşenin bir araya gelmesiyle oluşan özel çözücü sistemleridir. DES'lerin öne çıkan avantajları arasında düşük maliyetli olmaları, kolay hazırlanabilmeleri, yüksek biyouyumluluk göstermeleri ve işlem sonrasında saflaştırma gerektirmemeleri yer almaktadır. Bu nitelikleri sayesinde, yalnızca geleneksel organik çözücülere değil, aynı zamanda bazı iyonik sıvı çözücülere (IL) de alternatif olabilecek potansiyele sahiptirler. Son yıllarda, farklı hidrojen bağı alıcısı (HBA) ve hidrojen bağı vericisi (HBD) bileşenleri içeren çeşitli DES türleri üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Ancak, HBA olarak kolin klorür (ChCl) kullanılan sistemler hâlen en yaygın olanlarıdır. Bu nedenle, ChCl ile DES oluşturmak amacıyla karbonhidratlar, yenilenebilir polioller, amidler, alkoller, aminler ve karboksilik asitler gibi çeşitli HBD bileşenlerinden yararlanılmıştır. [2]

Zahter bitkisi yaz mevsiminde kırmızı renkte çiçekler açan, kekik benzeri görünüme sahip odunsu bir bitkidir. Gövdesi dik yapılı, dört köşeli ve iki yüzü tüylerle kaplıdır. Yaprakları yaklaşık 10–15 mm uzunluğunda, 2,3 mm genişliğindedir. İnce, uzun ve sert olan yapraklar, tüysüzdür ve üzerinde küçük noktalar bulunur. Çiçekleri yoğun bir biçimde dizilmiş olup silindir şeklindedir. Meyveleri ise oval formda ve pürüzsüz bir yüzeye sahiptir.[3]

Toplam antioksidan kapasitenin ölçümünde çeşitli analiz yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler, temel olarak iki ana gruba ayrılır: hidrojen atomu transferine (HAT) dayalı reaksiyonlar ve tek elektron transferine (SET) dayalı reaksiyonlar. HAT temelli analiz yöntemleri arasında oksijen radikali absorpsiyon kapasitesi (ORAC), toplam radikal yakalayıcı antioksidan parametresi (TRAP) ve karotenoid (krosin) ağartma testleri yer almaktadır. Öte yandan, SET mekanizmasına dayanan başlıca teknikler arasında Folin-Ciocalteu reaktifi (FCR), Trolox eşdeğeri antioksidan kapasite (TEAC), demir (III) iyonu indirgeyici antioksidan kapasite (FRAP), DPPH radikal giderme testi ve CUPRAC olarak bilinen Cu (II) iyonlarının kullanıldığı toplam antioksidan potansiyel yöntemi bulunmaktadır. [4]

Yöntem

Derin Ötektik Çözücüler (DES), farklı molar oranlarda iki veya daha fazla bileşenin cam bir erlen içerisinde, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ve manyetik karıştırıcı çubuğu (balık) kullanılarak basit bir şekilde karıştırılmasıyla elde edilmiştir. İlk olarak bileşenler, analitik terazi (Mettler Toledo) ile hassas bir şekilde tartılmış ve istenen molar oranlarda bir araya getirilmiştir. Elde edilen karışım, yaklaşık 60 °C sıcaklıkta 60 dakika boyunca karıştırılmış ve şeffaf, homojen bir sıvı oluşana kadar işlem sürdürülmüştür. Hazırlanan DES örnekleri oda sıcaklığında saklanmıştır. [5]

Ultrasonik destekli ekstraksiyon (UAE) yöntemi kapsamında, ultrasonik homojenizasyon işlemi için Vibra Cell marka VCX 750 model (CT, ABD) ve 20 kHz frekans ile 125 Watt güç kapasitesine sahip bir cihaz kullanılmıştır. Ekstraksiyon sırasında sıcaklığın sabit tutulabilmesi amacıyla 300 mL hacminde ceketli ekstraktör tercih edilmiştir. İstenen sıcaklık seviyesine ulaşmak ve bunu korumak

için, ceketli ekstraktör, 13 L/dak pompa kapasiteli sirkülasyonlu soğutmalı su banyosuna (JSR model) bağlanmıştır. Su banyosunda sıcaklık kontrolünü sağlamak amacıyla, monoetilen glikol ve su karışımı (2:1 hacim oranında) kullanılmıştır. [6]

Tartımı yapılmış örnekler ekstraktöre yerleştirildikten sonra, her birine 90 mL hacminde farklı derin ötektik çözücüler ilave edilmiştir. Ultrasonik işlem, 500 Watt gücünde çalıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Zahter yapraklarına, daha önce belirlenen dört farklı derin ötektik çözücü ile %70 etanol kullanılarak, değişen sıvı:katı oranları (100–200 mL/g), ekstraksiyon süreleri (15–45 dakika), ultrasonik güç seviyeleri (300–700 Watt) ve farklı darbe aralıkları (%50–%90) altında ekstraksiyon işlemleri uygulanmıştır.

Ultrason destekli ekstraksiyon yöntemi optimize edilerek, hem derin ötektik çözücüler (DES) hem de geleneksel çözücüler kullanılarak örneklerin antioksidan kapasiteleri analiz edilmiştir. Antioksidan kapasitenin belirlenmesinde CUPRAC, DPPH, ABTS, toplam fenolik içerik (TPC) ve toplam flavonoid içerik (TFC) analiz yöntemlerinden yararlanılmıştır. Deneysel çalışmalar, Box-Behnken tasarım modeli doğrultusunda planlanmış; elde edilen veriler ANOVA analizleri ile istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve üç boyutlu (3 D) yüzey grafiklerinin yorumlanmasıyla desteklenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çalışmada toplam antioksidan kapasitesi üzerinde etkili olan temel değişkenler ultrasonik süre, ultrasonik güç, sıvı/katı oranı ve darbe oranı olarak belirlenmiştir. Üç boyutlu (3D) grafikler, bu parametrelerin farklı kombinasyonlarına bağlı olarak toplam antioksidan kapasitesindeki değişimleri net bir şekilde ortaya koymaktadır.

Ultrasonik Güç ve Gücün Etkisi: Ultrasonik sürenin ve gücün eş zamanlı artırılmasının toplam antioksidan kapasitesini anlamlı biçimde yükselttiği gözlemlenmiştir. Özellikle bu iki parametrenin yüksek seviyelerine ulaşıldığında, kapasite değerlerinde zirve noktaya ulaşıldığı dikkat çekmektedir. Bu durum, hücre yapısının daha etkin şekilde parçalanması ve daha fazla antioksidan bileşiğin ekstrakte edilmesiyle açıklanabilir.

Sıvı/katı Oranı ve Ultrasonik Gücün Etkisi: Sıvı/katı oranının azalması (daha yoğun ortamlar) ve ultrasonik gücün artırılmasıyla toplam antioksidan kapasitesinin arttığı görülmektedir. Katı fazın artması, ultrasonik dalgaların aktarımını kolaylaştırmakta ve ekstraksiyon verimliliğini yükseltmektedir.

Darbe Oranı ve Ultrasonik Gücün Etkisi: Darbe oranı ve güç parametrelerinin orta seviyelerinde toplam antioksidan kapasitesinin maksimuma ulaştığı saptanmıştır. Çok yüksek darbe oranı veya güç değerleri ise antioksidan bileşiklerin zarar görmesi ya da degradasyona uğrama riskini artırabilir; bu nedenle orta seviyeler optimum koşulları sağlamaktadır.

Ekstraksiyon Süresinin ve Sıvı/katı Oranı Etkisi: Ekstraksiyon süresinin uzaması ve sıvı/katı oranının azalmasıyla toplam antioksidan kapasitenin arttığı görülmektedir. Uzun süreli işlemlerde, katı madde oranının yüksek olduğu daha konsantre ortamların ekstraksiyonun etkinliğini artırdığı anlaşılmaktadır.

Darbe Oranı ve Ekstraksiyon Süresinin Etkisi: Darbe oranı ile ekstraksiyon süresi kombinasyonunun orta seviyelerinde toplam antioksidan kapasitesinin en yüksek değere ulaştığı görülmüştür. Çok kısa veya çok uzun süreler ile aşırı düşük ya da yüksek darbe oranları optimum verimi engellemekte, ancak orta düzeyde bu iki parametrenin uyumu en yüksek kapasiteyi sağlamaktadır.

Darbe Oranı ve Sıvı/katı Oranının Etkisi: Darbe oranının artması ve sıvı/katı oranının azalmasıyla toplam antioksidan kapasitenin yükseldiği tespit edilmiştir. Bu, darbe oranının ekstraksiyon

verimliliğinde kritik bir rol oynadığını ve sıvı/katı oranının düşürülmesinin ultrasonik enerjinin etkisini yoğunlaştırdığını göstermektedir.

Zahter bitkisinin CUPRAC, DPPH ve ABTS serbest radikal temizleme aktiviteleri, optimum ekstraksiyon koşulları altında hesaplanmış ve sonuçlar etanol çözücüsünün antioksidan kapasite değerleri ile karşılaştırılmıştır. Toplam antioksidan kapasite (TAC) değerleri, ABTS ve DPPH değerlerine kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Etanol ile gerçekleştirilen ekstraksiyonda TAC değeri yüksek olmasına rağmen, ABTS ve DPPH değerleri DES ile yapılan ekstraksiyona göre daha düşük çıkmıştır. Bu bulgu, seçilen derin ötektik çözücünün (DES) daha etkili bir serbest radikal temizleyici olduğunu göstermektedir. Bu durum, DES ile bitki matriksi arasındaki güçlü hidrojen bağı etkileşimlerinden kaynaklanabilir.

Toplam fenolik içerik (TPC) analizlerinde ise DES ile yapılan ekstraksiyonun, etanol ekstraksiyonuna göre çok daha yüksek fenolik madde içerdiği belirlenmiştir. Benzer şekilde, toplam flavonoid içerik (TFC) değerleri açısından da DES ekstraktlarının, etanol ekstraktlarına kıyasla daha yüksek flavonoid düzeylerine sahip olduğu saptanmıştır.

Kaynakça

Saraçlar Eker, E. B., 2024, Deniz Ürünlerindeki Bazı Eser Türlerin Magnetik Derin Ötektik Çözücüler ile Mikroekstraksiyonu ve Tayini İçin Yeşil Bir Yöntem Geliştirilmesi, Yüksek Lisans, https://openaccess.hacettepe.edu.tr/xmlui/handle/11655/36001

Wang, H., Liu, S., Zhao, Y., Wang, J., ve Yu, Z., 2019, Insights into the Hydrogen Bond Interactions in Deep Eutectic Solvents Composed of Choline Chloride and Polyols, ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 7(8), 7760–7767. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06676

Joma, M. H., 2018, Thymbra spicata L. var. spicata (Zahter) Bitki Özütlerinin DNA Koruyucu Aktivitelerinin ve stenotrophomonas maltophilia üzerine etkilerinin araştırılması, Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Büyüktuncel, E. (2014). Toplam fenolik içerik ve antioksidan kapasite tayininde kullanılan başlıca spektrofotometrik yöntemler. Marmara Pharmaceutical Journal, 17(2), 93-103. https://doi.org/10.12991/mpj.22340

Erden, İ. E., 2024, Derin ötektik çözücüler kullanılarak lityum içeren borlu atıklardan lityum ekstraksiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans, Hacettepe Üniversitesi.

Hajiyev, V., 2023, Sıcak asit ve ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemleri ile barbunya fasulyesi (phaseolus vulgarıs l. var. pınto) kabuklarından pektin ekstraksiyonu ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Pamukkale Üniversitesi.

Ultrasonik Ön İşlemin Kaffir Limonu Yapraklarının Kurutma Kinetikleri, Biyoaktif Bileşen İçerikleri, Renk Özellikleri ve Kurutma Verimliliği Üzerine Etkisi

Veranur Güngör-Bilgiçer [1,*] & Murat Özdemir [1]
[1] Kimya Mühendisliği Gebze Teknik Üniversitesi
v.gungor2020@gtu.edu.tr

Özet

Kaffir limonu (Citrus hystrix) zengin fenolik ve flavonoid içeriği ile yüksek antioksidan aktiviteye sahip aromatik bir narenciye türüdür. Ancak taze Kaffir limonu yaprakları, mikrobiyal bozulma ve enzimatik reaksiyonlar nedeniyle kalitelerini kısa süre içinde kaybetmektedir. Bu nedenle, yaprakların uzun süre muhafazası için kurutma ekonomik bir muhafaza yöntemi olarak öne çıkmaktadır. Kurutma işlemi sırasındaki kurutma sıcaklığı, biyoaktif bileşiklerin aktivitesini etkileyen en önemli parametredir. Yüksek sıcaklıklar fenolik bileşiklerin, flavonoidlerin ve klorofilin bozulmasına neden olurken; düşük sıcaklıklar kuruma süresini uzatarak mikrobiyal riskleri artırmaktadır.

Kaffir limonu yapraklarına ilk önce 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda 5, 10 ve 15 dakikalık sürelerle ultrasonik ön işlem uygulanmış ve ön işlemin biyoaktif bileşenler üzerindeki etkileri belirlenmiştir. En yüksek toplam fenolik içerik (TPC: 129,80 mg GAE/g kuru numune), toplam flavonoid içerik (TFC: 17,85 mg QE/g kuru numune), antioksidan aktivite (DPPH: 192,74 mg TE/g kuru numune) ve klorofil içeriği (6,60 mg/g kuru numune) 40 °C sıcaklıkta 10 dakika süre ile ultrasonik ön işlem uygulanan Kaffir limonu yapraklarında elde edilmiştir. Bu nedenle, tüm kurutma işlemleri 40 °C sıcaklıkta 10 dakika süreyle ultrasonik ön işlem uygulanmış Kaffir limonu yaprakları ile gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik ön işlem uygulanan ve uygulanmayan Kaffir limonu yaprakları farklı sıcaklıklarda (40, 50, 60, 70 ve 80 °C) kurutulduktan sonra kurutma kinetikleri, toplam fenolik içerik (TPC), toplam flavonoid içerik (TFC), antioksidan aktivite (DPPH), klorofil miktarları, renk değişimleri ve kurutma verimlilikleri incelenmiştir. Ultrasonik ön işlem, hücre duvarlarında kavitasyon etkisi oluşturarak suyun daha hızlı difüze olmasını sağlamış ve kurutma süresini, ultrasonik ön işlem uygulanmayan örneklere kıyasla %40'a kadar kısaltmıştır.

Kurutma sıcaklıkları karşılaştırıldığında, ultrasonik ön işlem uygulanan ve 60 °C sıcaklıkta kurutulan örneklerde en yüksek TPC (45,27 mg GAE/g), TFC (9,49 mg QE/g) ve DPPH (84,55 mg TE/g) değerleri elde edilmiştir. En yüksek klorofil içeriği (0,81 mg/g kuru numune) ise ultrasonik ön işlem uygulanarak 50 °C sıcaklıkta kurutulan Kaffir limonu yapraklarında gözlenmiştir. Ultrasonik ön işlem uygulanmamış numunelere kıyasla, ultrasonik ön işlem uygulaması ile Kaffir limonu yapraklarının TPC, TFC, DPPH antioksidan aktivite ve klorofil içerikleri sırasıyla %64,2, %28,8, %119,8 ve %19,8 oranında daha iyi korunmuştur. Renk analizleri, ultrasonik ön işlemin renk pigmentlerini %41,7 oranında daha iyi koruduğunu ve kahverengileşme indeksi (BI) değerlerini %11,3'e kadar azalttığını göstermiştir. Bu durum, kurutma öncesi uygulanan ultrasonik ön işlemin, Kaffir limonu yapraklarındaki fenolik ve flavonoid bileşikler ile klorofilin muhafazasında ve Kaffir limonu yapraklarının renk değerlerinin korunmasında etkili bir yöntem olduğunu ortaya koymuştur.

Kurutma verimliliği açısından, ultrasonik ön işlem özgül enerji tüketimini (SEC) %42,9'a kadar azaltırken, özgül nem uzaklaştırma oranını (SMER) ve nem uzaklaştırma oranını (MER) %75'e kadar

artırmıştır. Bu sonuçlar, ultrasonik ön işlemin yalnızca Kaffir limonu yapraklarının kalitesinin korunması yanında enerji verimliliği yönünden de avantajlar sağladığını ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Kaffir limonu yaprağı, Ultrasonik ön işlem, Polifenol, Flavonoid, Antioksidan aktivite, Klorofil

Problem Durumu

Kaffir limonu (Citrus hystrix), Güneydoğu Asya kökenli, özellikle aromatik yaprakları ile dikkat çeken bir narenciye türüdür. Yaprakları, yoğun limon benzeri aroması sayesinde başta Tayland ve Endonezya mutfakları olmak üzere birçok geleneksel yemekte aroma verici olarak kullanılmaktadır (Pradechboon ve ark., 2024). Fenolik ve flavonoid bileşenler açısından zengin olan Kaffir limonu yaprakları, bu içerikleri sayesinde antioksidan aktivite göstermekte ve serbest radikallere karşı biyolojik koruma sağlayarak insan sağlığı üzerinde olumlu etkiler yapmaktadır (Mohideen ve ark., 2021). Kaffir limonu yaprakları taze olarak kullanılmakla birlikte, mikrobiyal gelişim, enzimatik reaksiyonlar ve nem içeriğine bağlı etkenlerden dolayı kolayca bozulabilmekte ve antioksidan aktivitelerini önemli ölçüde kaybedebilmektedirler. Bu nedenle kurutulmuş formda muhafaza edilmeleri, ihracat, depolama ve nakliye süreçlerinde ekonomik ve lojistik açıdan önemli avantajlar sağlamaktadır (Ozdemir ve ark., 2024a).

Kurutma fırınında kurutma işlemi sırasında sıcaklık kritik bir parametredir. Düşük sıcaklıklar, kuruma süresini uzatarak mikrobiyal kontaminasyon riskini artırırmakta; yüksek sıcaklıklar ise yapraklardaki uçucu bileşiklerin, polifenoller, flavonoidler ve klorofil gibi sıcaklığa hassas biyoaktif bileşiklerin bozulmasına neden olmaktadır (Ozdemir ve ark., 2024a). Bu nedenle, suyun yapraklardan etkin bir şekilde uzaklaştırılması, yapraklardaki biyoaktif bileşenlerin, klorofilin ve diğer renk pigmentlerinin en yüksek oranda muhafazası için en uygun kurutma koşullarının belirlenmesi büyük önem arz etmektedir.

Günümüzde, kurutma verimliliğini artırmak ve biyoaktif bileşenlerin kaybını azaltmak amacıyla, kurutma öncesi çeşitli ön işlemler uygulanmakta olup, bu işlemler arasında ultrasonik ön işlem öne çıkmaktadır (Nakra ve ark., 2025). Kaffir limonu yapraklarının kurutulmasından önce uygulanan ultrasonik ön işlem, yüksek frekanslı ses dalgalarının oluşturduğu kavitasyon etkisiyle hücre duvarlarında mikro düzeyde yapısal değişiklikler meydana getirerek, suyun hücre içinden hücre dışına difüzyonunu kolaylaştırmaktadır (Iranshahi ve ark., 2023). Ultrasonik ön işlem sayesinde kuruma süresi kısalmakta, düşük sıcaklıklarda etkin kurutma elde edilebilmekte, sıcaklığa duyarlı biyoaktif bileşiklerin, klorofil ve renk pigmentlerinin daha iyi korunumu sağlanmakta ve enerji tüketimi de azalmaktadır (Oladejo ve ark., 2023). Ancak, kurutulmuş üründe istenen özelliklerin en iyi şekilde sağlanabilmesi için en uygun kurutma koşullarının kullanılmasının yanında kurutma öncesi uygulanacak ultrasonik ön işlem parametrelerinin de belirlenmesi büyük önem taşımaktadır.

Literatürde konvansiyonel yöntemlerle bitki yapraklarının kurutulması ile ilgili çalışmalar bulunmasına karşın, Kaffir limonu yapraklarının kurutulması ile ilgili sınırlı sayıda araştırma mevcuttur. Özellikle Kaffir limonu yapraklarının ultrasonik ön işlem uygulaması sonrası farklı sıcaklıklarda kurutularak en yüksek TPC, TFC, DPPH, klorofil ve renk değerlerinin elde edilmesine yönelik kapsamlı bir çalışma literatürde bulunmamaktadır. Elde edilen bulguların, bu değerli aromatik bitkinin fonksiyonel ürünlerde etkin olarak kullanımına katkı sağlaması beklenmektedir.

Yöntem

Ultrasonik ön işlem uygulaması için uzunlukları ortalama 4,5 ± 1 cm, genişlikleri ise 1,5 ± 0,5 cm aralığında olan toplam 360 adet ve kontrol grubu olarak ultrasonik ön işlem uygulanmamış 30 adet taze Kaffir limonu yaprağı seçilmiştir. Yapraklar, deiyonize su ile 5 saniye süreyle yıkanmış ve ardından kâğıt havlu ile nazikçe kurulanmıştır. Kurutma öncesinde uygulanan ultrasonik ön işlemin etkinliğini belirlemek amacıyla, taze Kaffir limonu yapraklarına dijital sıcaklık kontrollü bir ultrasonik banyoda (Isolab, 621.05.006, Eschbach, Almanya) 20, 30, 40 ve 50 °C (±1 °C) sıcaklıklarda 5, 10 ve 15 dakikalık sürelerle 180 W ultrases gücü ve 40 kHz frekansta ultrasonik ön işlem uygulanmıştır. Her bir sıcaklık ve süre için 10 adet Kaffir limonu yaprağı kullanılmış olup, ultrasonik ön işlem denemeleri üç tekrarlı olarak geçekleştirilmiştir.

Yaprakların başlangıç nem içeriğinin belirlenmesi için 10 adet taze Kaffir limonu yaprağı, 105 °C sıcaklıkta 48 saat süreyle etüvde kurutulmuştur (AOAC, 925.10). Ultrasonik ön işlem uygulanmamış 150 adet ve 40 °C sıcaklıkta 10 dakika süre ile ultrasonik ön işlem uygulanmış 150 adet taze Kaffir limonu yaprağı 40, 50, 60, 70 ve 80 °C sıcaklıkta kurutma fırını (Ecocell 55, MMM Medcenter Einrichtungen GmbH, Münih, Almanya) kullanılarak kurutulmuşlardır. Kurutma süresi boyunca numuneler her 30 dakikada bir hassas terazi (Mettler Toledo PB 03-S, Columbus, OH, ABD) kullanılarak tartılmış, ağırlık değişimleri kaydedilmiş ve numunelerin ağırlığı sabit tartıma ulaşana kadar (0,028 ± 0,001 g H2O/g kuru madde) kurutma işlemine devam edilmiştir. Her bir kurutma işleminde 10 adet Kaffir limonu yaprağı kullanılmış ve işlemler üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçların ortalamaları alınarak standart sapmaları hesaplanmıştır. Kurutma süreci, ince tabaka kurutma yöntemlerinden Fick'in ikinci yasası temel alınarak sonsuz levha modeline göre gerçekleştirilmiş olup; başlangıç neminin ürünün her tarafında homojen olduğu, nem transferinin yalnızca tek boyutta difüzyon yoluyla gerçekleştiği, yüzeydeki nem içeriğinin denge nem içeriğine eşit olduğu, nem difüzyonuna karşı dış direncin ihmal edilebileceği, kurutma sırasındaki hacim değişikliğinin ve sıcaklıkla difüzyon katsayısının değişiminin göz ardı edilebileceği varsayılmıştır (Ozdemir ve ark., 2024a; Doymaz, 2025). Taze ve kurutulmuş Kaffir limonu yapraklarının TPC değerleri Ozdemir ve ark. (2024b), TFC değerleri Nurcholis ve ark. (2021), DPPH antioksidan aktiviteleri Zhang ve ark. (2018), klorofil içerikleri ise Nguyen ve ark. (2023) tarafından kullanılan yöntemlere göre belirlenmiştir. Kaffir limonu yapraklarındaki renk ölçümü ve kahverengileşme indeksi (BI) Kumar ve ark. (2024) tarafından verilen yöntemlere göre yapılmıştır. Ultrasonik ön işlem ve kurutma denemeleri sırasında tüketilen enerji miktarı, dijital bir elektrik enerji sayacı (LogiLight EM0003, 2direct GmbH, Schalksmühle, Almanya) kullanılarak ölçülmüştür. Ultrasonik ön işlem ve kurutma işleminin etkinlikleri özgül enerji tüketimi (SEC), özgül nem uzaklaştırma oranı (SMER) ve nem uzaklaştırma oranı (MER) değerleri Ozdemir ve ark. (2024a) tarafından verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Kaffir limonu yapraklarına 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda 5, 10 ve 15 dakikalık sürelerle ultrasonik ön işlem uygulanmıştır. En yüksek TPC (129,80 mg GAE/g kuru numune), TFC (17,85 mg QE/g kuru numune), DPPH antioksidan aktivite (192,74 mg TE/g kuru numune) ve klorofil (6,60 mg/g kuru numune) değerleri 40 °C sıcaklıkta 10 dakika süre ile ultrasonik ön işlem uygulanan Kaffir limonu yapraklarında elde edilmiştir. Bu nedenle, kurutma işlemleri 40 °C sıcaklıkta 10 dakika süreyle ultrasonik ön işlem uygulanmış Kaffir limonu yaprakları ile gerçekleştirilmiştir.

Taze Kaffir limonu yapraklarının nem içeriği 0,248 ± 0,001 g H2O/g kuru madde olarak belirlenmiştir. 40 °C sıcaklıkta 10 dakika süre ile ultrasonik ön işlem uygulanmış Kaffir limonu yapraklarının 40, 50,

60, 70 ve 80 °C sıcaklıkta sabit tartıma gelene kadar kurutma süreleri sırasıyla 540, 270, 210, 120 ve 90 dakika olarak ölçülmüştür. Ultrasonik ön işlem uygulanmamış numunelerin aynı sıcaklıklardaki kurutma süreleri 720, 420, 330, 210 ve 150 dakika olmuştur. Ultrasonik ön işlem uygulaması ultrasonik ön işlem uygulanmamış duruma göre, kurutma sürelerini 40 °C sıcaklıkta %25, 50 °C sıcaklıkta %35,7, 60 °C sıcaklıkta %36,4, 70 °C sıcaklıkta %42,9 ve 80 °C sıcaklıkta %40 kısaltmıştır. Bu sonuçlar, ultrasonik ön işlemin tüm kurutma sıcaklıklarında kurutma süresini belirgin şekilde azalttığını göstermektedir. Ultrasonik ön işlem, Kaffir limonu yapraklarında kavitasyon etkisiyle hücre yapısında mikro gözenekler ve çatlaklar oluşturarak kütle transferini artırmış ve böylece kurutma performansını belirgin şekilde iyileştirmiştir (Ozdemir ve ark., 2024b). Farklı sıcaklıklarda, ultrasonik ön işlem uygulanmış ve uygulanmamış örnekler için etkin difüzyon katsayısı (Deff) değerlerinin hesaplanması amacıyla nem oranlarının doğal logaritmalarına karşı kuruma süresi grafikleri çizilmiştir ($R^2 > 0.985$). Tüm sıcaklıklarda ultrasonik ön işlem uygulanan Kaffir limonu yapraklarında Deff değerleri $1{,}10\times10^{-11}$-$6{,}76\times10^{-11}$ m²/s arasında değişmiştir. Ultrasonik ön işlem uygulanmayan örneklerin Deff değerleri ise $0{,}82\times10^{-11}$-$4{,}06\times10^{-11}$ m²/s aralığında olmuştur. Ultrasonik ön işlem uygulaması Kaffir limonu yapraklarının kurutulmasında Deff değerini %66,5'e kadar artırmıştır.

Ultrasonik ön işlem uygulanmış ve 60 °C sıcaklıkta kurutulmuş Kaffir limonu yapraklarında yapılan analizlerde en yüksek TPC (45,27 mg GAE/g kuru numune), TFC (9,49 mg QE/g kuru numune) ve DPPH (84,55 mg TE/g kuru numune) değerlerine ulaşılmıştır. En yüksek klorofil içeriği (0,81 mg/g kuru numune) ultrasonik ön işlem uygulanan ve 50 °C sıcaklıkta kurutulan Kaffir limonu yapraklarında elde edilmiştir. Ultrasonik ön işlem uygulaması kurutulmuş Kaffir limonu yapraklarının TPC değerini %64,2, TFC değerini %28,8 ve DPPH antioksidan aktivitesini %119,8 oranında daha iyi muhafaza etmesini sağlamıştır. Ultrasonik ön işlem uygulanmayan numunelere kıyasla, aynı koşullarda kurutulan ultrasonik ön işlem uygulanan numunelerde klorofil içeriği %19,8 oranında daha iyi muhafaza edilmiştir. Ultrasonik ön işlem uygulaması sonrası kurutulan Kaffir limonu yapraklarının ultrasonik ön işlem uygulanmadan kurutulan numunelere kıyasla renk pigmentlerini %41,7 oranında daha iyi koruduğu belirlenmiştir. Ultrasonik ön işlem uygulandıktan sonra kurutulan Kaffir limonu yapraklarının kahverengileşme indeksi (BI) değerleri, ultrasonik ön işlem uygulanmadan kurutulan yapraklara göre %11,3'e kadar daha az olmuştur.

Ultrasonik ön işlem uygulanan Kaffir limonu yapraklarının kurutulması sırasında SEC değeri %42,9'a kadar azalmış; SMER ve MER değerlerinde ise %75'e varan artışlar olmuştur. Bu sonuçlar, ultrasonik ön işlemin kurutma sürecinin enerji verimliliğini ve kurutma performansını önemli ölçüde iyileştirdiğini ortaya koymuştur.

Kaynakça

AOAC, Official Methods of Analysis, 22nd ed., Association of Official Analytical Collaboration, Rockville, MD, 2023.

Doymaz, İ. (2025). The impact of temperature, slice thickness and pretreatment solution on convective drying and rehydration capacity of radish slices. Chemical Engineering Communications, 1-10. https://doi.org/10.1080/00986445.2025.2512796

Iranshahi, K., Psarianos, M., Rubinetti, D., Onwude, D. I., Schlüter, O. K., Defraeye, T. (2023). Impact of pre-treatment methods on the drying kinetics, product quality, and energy consumption of electrohydrodynamic drying of biological materials. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 85, 103338. https://doi.org/10.1016/j.ifset.2023.103338

Kumar, A., Kumar, A., Rout, R. K., Rao, P. S. (2024). Drying kinetics and quality attributes analysis of moringa (Moringa oleifera) leaves under distinct drying methods. Journal of Food Process Engineering, 47(1), e14530. https://doi.org/10.1111/jfpe.14530

Mohideen, M., HazmieIdris, M. I., Abidin, N. S. Z., Kamaruzaman, N. A. (2021). Review on extraction methods of essential oil from kaffir lime (Citrus hystrix) leaves. International Journal of Pharmacognosy, 8(2), 41-48. https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.IJP.8(2).41-48

Nakra, S., Tripathy, S., Srivastav, P. P. (2025). Drying as a preservation strategy for medicinal Plants: Physicochemical and functional outcomes for food and human health. Phytomedicine Plus, 100762. https://doi.org/10.1016/j.phyplu.2025.100762

Nguyen, Q. V., Doan, M. D., Thi, B. H. B., Nguyen, M. T., Minh, D. T., Nguyen, A. D., Le, T. M., Nguyen, T. H., Nguyen, T. D., Tran, V. C., Hoang, V. C. (2023). The effect of drying methods on chlorophyll, polyphenol, flavonoids, phenolic compounds contents, color and sensory properties, and in vitro antioxidant and anti-diabetic activities of dried wild guava leaves. Drying Technology, 41(8), 1291-1302. https://doi.org/10.1080/07373937.2022.2145305

Nurcholis, W., Putri, D. N. S., Husnawati, H., Aisyah, S. I., Priosoeryanto, B. P. (2021). Total flavonoid content and antioxidant activity of ethanol and ethyl acetate extracts from accessions of Amomum compactum fruits. Annals of Agricultural Sciences, 66(1), 58-62. https://doi.org/10.1016/j.aoas.2021.04.001

Oladejo, A. O., Nkem, O. M., Alonge, A. F., Akpan, M. G., Etti, C. J., Okoko, J. U., Etuk, N. N. (2023). Influence of ultrasound-pretreated convective drying of Roselle (Hibiscus sabdariffa L) leaves on its drying kinetics and nutritional quality. Scientific African, 20, e01704. https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2023.e01704

Ozdemir, M., Pehlivan, S., Gungor-Bilgicer, V. (2024a). Ultrasound-assisted vacuum drying of limequat peels and characterization of thermal, morphological and functional properties. Thermal Science and Engineering Progress, 54, 102841. https://doi.org/10.1016/j.tsep.2024.102841

Ozdemir, M., Gungor, V., Melikoglu, M., Aydiner, C. (2024b). Solvent selection and effect of extraction conditions on ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from galangal (Alpinia officinarum). Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants, 38, 100525. https://doi.org/10.1016/j.jarmap.2023.100525

Pradechboon, T., Dussadee, N., Unpaprom, Y., Chindaraksa, S. (2024). Effect of rotary microwave drying on quality characteristics and physical properties of Kaffir lime leaf (Citrus hystrix DC). Biomass Conversion and Biorefinery, 14(4), 5601-5610. https://doi.org/10.1007/s13399-022-02722-8

Zhang, H., Yang, Y. F., Zhou, Z. Q. (2018). Phenolic and flavonoid contents of mandarin (Citrus reticulata Blanco) fruit tissues and their antioxidant capacity as evaluated by DPPH and ABTS methods. Journal of Integrative Agriculture, 17(1), 256-263. https://doi.org/10.1016/S2095-3119(17)61664-2

Sürekli Akış Koşullarında İyon Değiştirici Kolon Kullanılarak Çinko İyonlarının Giderimi

Aleyna Kandil [1], Gözde Yalınız-Bayraktar [1] & Sevgi Polat [1,*]
[1] Kimya Mühendisliği Marmara Üniversitesi
sevgi.polat@marmara.edu.tr

Özet

Ağır metal iyonlarının su kaynaklarında oluşturduğu toksik etkiler, özellikle gelişmekte olan ülkelerde ciddi çevresel ve halk sağlığı sorunlarına yol açmaktadır. Bu çalışmada, endüstriyel atıksularda yaygın olarak bulunan çinko (Zn^{2+}) iyonlarının, sürekli akış koşullarında çalışan iyon değiştirici kolon sistemi kullanılarak giderilmesi amaçlanmıştır. Pleksiglas malzemeden imal edilen, 55 cm uzunluğunda ve 8 cm çapında tasarlanan kolonda, yüksek seçiciliğe sahip bir katyon değiştirici reçine kullanılmıştır. Sisteme sabit debili peristaltik pompa ile besleme çözeltisi verilmiştir. Deneysel çalışmalar 1000, 2500 ve 5000 ppm başlangıç derişimlerinde yürütülmüştür. En yüksek derişim seviyesinde, adsorpsiyon verimi yaklaşık %50 olarak belirlenmiş; adsorpsiyon kapasitesi ise 102,86 mg/g olarak hesaplanmıştır. Kolon performansı, kırılma eğrileri ve kütle aktarımı parametreleri üzerinden analiz edilmiştir. Artan derişimin, reçine yatağının doygunluk süresini önemli ölçüde azalttığı gözlemlenmiştir. Elde edilen veriler, sistemin yüksek derişimli çinko çözeltilerinde dahi etkili giderim sağladığını göstermektedir. Ayrıca, reçine yatağı yüksekliğinin artırılması, debinin azaltılması ve rejenerasyon döngülerinin entegrasyonu gibi sistem parametrelerinin optimizasyonu ile verimliliğin artırılabileceği sonucuna varılmıştır. Sonuç olarak, bu çalışma, düşük maliyetli adsorban kullanımı ve sürekli sistem tasarımıyla, ağır metal içeren atıksuların etkin ve sürdürülebilir bir şekilde arıtılabileceğini ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Ayırma İşlemleri, Adsorpsiyon, Kolon Tasarımı, Çinko Giderimi

Problem Durumu

Son yıllarda hızla artan sanayileşme, su kaynaklarının başta ağır metaller olmak üzere çeşitli kirleticilerle kontamine olmasına neden olmuş ve bu durum ciddi çevresel ve sağlık sorunlarını beraberinde getirmiştir [1]. Ağır metaller doğada parçalanamaz özellikte olup, biyolojik birikim yoluyla canlı organizmalarda toksik etkilere neden olmaktadır [2]. Bu metallerden biri olan çinko (Zn^{2+}), özellikle madencilik, galvanizasyon, boya, pil, plastik ve metal işleme gibi endüstrilerden kaynaklanan atık sular aracılığıyla çevreye yayılmaktadır [3]. Zn^{2+} iyonları, gıda zinciri üzerinden canlılara geçerek sinir sistemi bozuklukları, bağışıklık zayıflığı ve kanser gibi ciddi sağlık sorunlarına yol açabilmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), içme suyunda çinko için maksimum 3,0 mg/L sınır değeri belirlemiş olmasına rağmen, endüstriyel atıksularda bu sınırın çok üzerinde konsantrasyonlarla karşılaşılmaktadır [4,5]. Geleneksel arıtma yöntemleri çoğu zaman yetersiz kalmakta ya da yüksek maliyetli olmaları nedeniyle sürdürülebilir bulunmamaktadır. Bu nedenle, bu çalışmanın amacı; endüstriyel atıksularda bulunan Zn^{2+} iyonlarının sürekli akışlı bir iyon değiştirici kolon sistemi kullanılarak giderimini sağlamak ve sistem performansını farklı konsantrasyon koşullarında değerlendirerek etkili, ekonomik ve sürdürülebilir bir çözüm önerisi sunmaktır.

Yöntem

Bu çalışmada, çinko (Zn^{2+}) iyonlarının sulu çözeltiden uzaklaştırılması amacıyla sürekli akış koşullarında çalışan sabit yataklı iyon değiştirici kolon sistemi kullanılmıştır. Deneysel süreç üç ana aşamadan oluşmaktadır: kolon sisteminin tasarımı ve kurulumu, deneylerin yürütülmesi ve sonuçların analizi. İlk aşamada, pleksiglas malzemeden üretilmiş, 55 cm uzunluğunda ve 8 cm çapında bir kolon hazırlanmış; içerisine yaklaşık 14 cm yüksekliğinde katyon değiştirici reçine yerleştirilmiştir. Kolonun alt ve üst kısımlarına bağlantılar yapılarak sistem, sabit debili bir peristaltik pompa ile sürekli akış sağlayacak şekilde kurulmuştur. Deneylerde, başlangıç derişimleri 1000, 2500 ve 5000 ppm olan çinko sülfat çözeltileri hazırlanmış ve 3,65 mL/sn sabit debiyle kolona beslenmiştir. Çıkış çözeltisi belirli zaman aralıklarıyla toplanmış ve Zn^{2+} iyon derişimleri titrasyon yöntemiyle analiz edilmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda kolonun performansı, adsorpsiyon kapasitesi, ve giderim verimi ve kırılma eğrileri gibi parametreler üzerinden detaylı olarak değerlendirilmiştir. Böylece, sistemin farklı derişim koşullarındaki etkinliği ve performansı karşılaştırmalı olarak ortaya konmuş ve optimum işletme koşulları belirlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, 1000, 2500 ve 5000 ppm olmak üzere üç farklı başlangıç derişiminde, sabit yataklı iyon değiştirici kolon kullanılarak çinko iyonlarının sürekli akış koşullarında giderimi detaylı şekilde araştırılmıştır. Artan çinko derişimi ile birlikte reçinenin adsorpsiyon kapasitesi 28,94 mg/g'den 102,86 mg/g'a yükselmiştir. Buna karşın, giderim verimi başlangıçta %61,62 iken derişimin artmasıyla %43,80'e düşmüştür. Bu durum, yüksek derişimlerde kütle transfer sürükleyici kuvvetin artması sayesinde daha fazla çinko iyonunun reçine tarafından tutulabilmesine rağmen, reçine yatağının daha hızlı doygunluğa ulaştığını göstermektedir. Düşük ve orta başlangıç konsantrasyonlarında ise doygunluk süresi daha uzun olmuş, kolon sistemi daha verimli çalışmıştır. Özellikle 1000 ile 2500 ppm aralığında adsorpsiyonun daha homojen dağıldığı ve aktif yüzey alanının etkin kullanıldığı tespit edilmiştir. Yüksek derişimlerde ise proses verimliliğinin sürdürülebilirliğini sağlamak amacıyla kolon tasarımında iyileştirmeler gerekmektedir. Bu kapsamda, reçine yatağının yüksekliğinin artırılması, akış debisinin azaltılması veya çok kademeli kolon sistemlerinin

kullanılması önerilmektedir. Böylelikle sistem performansı optimize edilebilir ve uzun vadede ekonomik işletme sağlanabilir.

Kaynakça

H. M. Zwain, M. Vakili, and I. Dahlan, “Waste material adsorbents for zinc removal from wastewater: A comprehensive review,” International Journal of Chemical Engineering, vol. 2014, 347912, 2014.

J. Kumar, C. Balomajumder, and P. Mondal, “Application of agro-based biomasses for zinc removal from wastewater–A review,” CLEAN–Soil, Air, Water, vol. 39, no. 7, pp. 641–652, 2011.

U. Mishra, S. Paul, and M. Bandyopadhaya, “Removal of zinc ions from wastewater using industrial waste sludge: A novel approach,” Environmental Progress & Sustainable Energy, vol. 32, no. 3, pp. 576–586, 2013.

T. Vengris, R. Binkienė, and A. Sveikauskaitė, “Nickel, copper and zinc removal from wastewater by a modified clay sorbent,” Applied Clay Science, vol. 18, no. 3–4, pp. 183–190, 2001.

X. Chen, P. Ren, T. Li, J. P. Trembly, and X. Liu, “Zinc removal from model wastewater by electrocoagulation: Processing, kinetics and mechanism,” Chemical Engineering Journal, vol. 349, pp. 358–367, 2018

Kozmetik Ürünlerindeki Benzen, Toluen, Ksilen (Btx) Bileşiklerinin Adsorpsiyon Yoluyla Giderilmesinde Sıvı Saatlik Boşluk Hızı (Lhsv) Parametresinin Etkisinin İncelenmesi

Halil Ibrahim Ceyhan [1,*], Gizem Nur Ayan [2] & Mesut Barbaros [1]

[1] Kimya Mühendisliği Aygaz A.ş.

[2] Kimya Aygaz A.ş.

hceyhannn@gmail.com

Özet

Son yıllarda deodorant, saç spreyi ve benzeri aerosol kozmetik ürünlerde tespit edilen benzen, toluen ve ksilen (BTX) bileşikleri, insan sağlığına olumsuz etkilerinden dolayı önemli bir tartışma konusu hâline gelmiştir. Bu bileşiklerin kanserojen etkileri, hem tüketici güvenliği hem de üretici sorumluluğu açısından kritik riskler barındırmaktadır. Piyasadan toplatılan bazı aerosol ürünlerinde yüksek BTX seviyelerinin rapor edilmesi, BTX içeriğinin giderimi için araştırmalar yapılmasını zorunlu kılmıştır. Bu kapsamda, aerosol ürünlerinde esans ve diğer çeşitli kimyasalların yanında itici gaz olarak kullanılan LPG'nin, potansiyel olarak BTX bileşikleri içerebileceği ihtimali gündeme gelmiştir. Bu çalışma, söz konusu ihtimali göz önünde bulundurarak, BTX bileşiklerinin adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesini incelemektedir. Çalışmada, üç farklı ticari zeolitin BTX adsorpsiyon performansı, iki farklı saatlik boşluk hızı (LHSV) değerinde dinamik deney düzeneği kullanılarak deneysel olarak değerlendirilmiştir. Deneylerde, BTX içeren akışkanın zeolit yatağından geçirilmesiyle dinamik koşullar altında adsorpsiyon verileri elde edilmiş; böylece gerçek proses koşullarına yakınlaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar, daha düşük LHSV değerlerinde zeolitlerin BTX bileşiklerini tutma kapasitesinin belirgin şekilde arttığını göstermektedir. Ayrıca, kullanılan farklı zeolit tiplerinin gözenek yapısı ve yüzey alanı gibi özelliklerinin adsorpsiyon performansı üzerindeki etkileri karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, BTX kirliliğinin minimize edilmesinde LHSV parametresinin optimize edilmesinin önemli bir katkı sağlayabileceğini ortaya koymaktadır. Bu çalışma, deodorant, kuru şampuan vb. kozmetik ürünlerde BTX bileşiklerinin konsantrasyonunun belirli bir seviyenin altına alınmasına yönelik olarak, sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) özelinde adsorpsiyon temelli proses tasarımının değerini vurgulamaktadır. Böylece, ürün güvenliğinin artırılması ve uluslararası regülasyonlara uyum açısından sektöre yönelik sürdürülebilir çözümler geliştirilmesine katkı sağlamayı amaçlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, BTX Giderimi, Sıvılaştırılmış Petrol Gazı (LPG), Zeolit, Saatlik Boşluk Hızı (LHSV)

Problem Durumu

Aerosol formda sunulan kozmetik ürünlerde (deodorant, kuru şampuan vb.) insan sağlığına zararlı olabilecek seviyelerde birçok farklı bileşen bulunabilmektedir, metilen klorit [1], triklosan [2] ve kloroflorokarbon [3] bu tür kimyasallara örnek olarak gösterilebilir. BTX bileşiklerinin tespit edilmesi, ürün güvenliğine ilişkin kaygıları gündeme getirmiştir. Bu gelişmeler doğrultusunda, ilgili regülasyon kurumları tarafından kozmetik ürünlerde bulunmasına izin verilen maksimum BTX konsantrasyonu 2 ppm ile sınırlandırılmıştır [4]. Amerika Birleşik Devletleri menşeli önde gelen bir kozmetik firmasının üretmiş olduğu bazı deodorant ve kuru şampuan ürünlerinde bu sınırın üzerinde BTX konsantrasyonlarına rastlanması, şirketin söz konusu ürünleri pazardan gönüllü olarak geri çekmesine neden olmuştur. Firma tarafından yapılan açıklamada, tespit edilen BTX içeriğinin olası kaynakları arasında ürünün kokulandırıcı bileşenleri ile ürünün bulunduğu basınçlı kapta kullanılan itici gazın yer aldığı belirtilmiştir [5]. Bu açıklama, BTX kontaminasyonunun yalnızca formülasyondan değil, aynı zamanda üretimde kullanılan yardımcı bileşenlerden de kaynaklanabileceği ihtimalini gündeme getirmiştir. Bu kapsamda, özellikle aerosol ürünlerde yaygın olarak kullanılan itici gazlardan biri olan LPG içerisindeki BTX bileşiklerinin giderimine yönelik araştırmalar önem kazanmıştır [6]. Bu çalışmada, LPG içerisindeki BTX bileşiklerinin adsorpsiyon yöntemiyle ayrıştırılabilirliği üzerine odaklanılmıştır. Adsorpsiyon, düşük maliyetli ve verimli bir arıtma yöntemi olması nedeniyle tercih edilmiş; özellikle bu sürecin en kritik tasarım parametrelerinden biri olan LHSV parametresinin adsorpsiyon verimliliğine etkisi incelenmiştir. Bu bağlamda, üç farklı özel amaçlı üretilen ticari zeolit kullanılarak iki farklı LHSV değeri altında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarla, BTX bileşiklerinin etkin şekilde adsorpsiyonu değerlendirilmiş ve LHSV parametresinin proses performansı üzerindeki etkisi ortaya konmuştur.

Yöntem

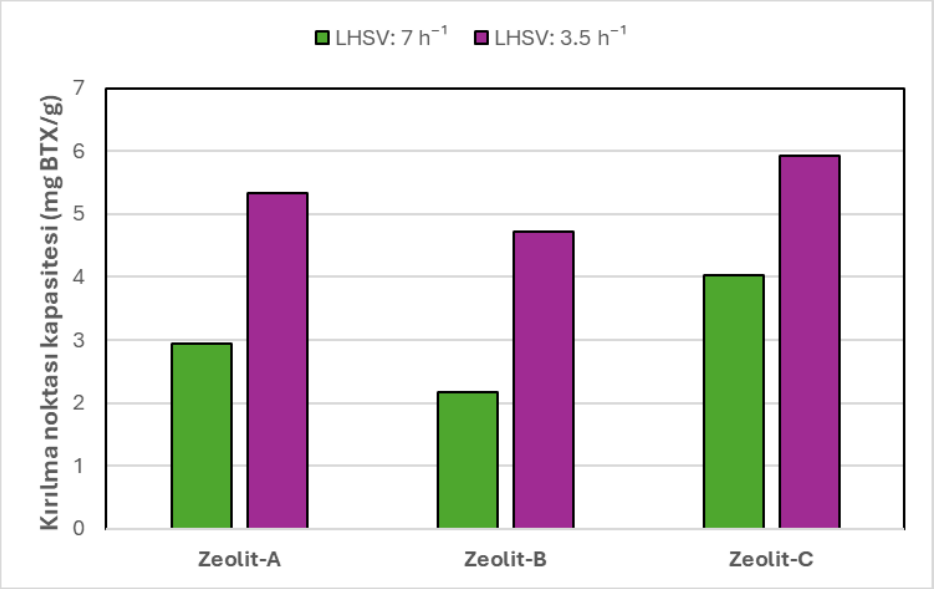
Bu çalışmada, BTX bileşiklerinin adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesine yönelik deneysel çalışmalar, pilot ölçekli bir adsorpsiyon düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel sistemde, 13X tipi farklı markalara ve yapısal özelliklere sahip üç farklı ticari zeolit kullanılmıştır. Zeolitler, adsorban yatağına eşit hacimlerde yerleştirilmiş ve tüm testlerde aynı fiziksel koşullarda değerlendirilmiştir. Deneylerde kullanılan LPG, yaklaşık 100 ppm BTX bileşiği içermekte olup bu değer tüm test koşullarında sabit tutulmuştur. LPG, sistemde bulunan basınçlı kaplara aktarılmış ve bu kaplardan zeolit içeren adsorban yataklarına beslenmiştir. Besleme işlemi, iki farklı LHSV değeri için ayrı ayrı yürütülmüştür. LHSV değeri 7 h^{-1} olarak ayarlandığında LPG debisi 8 L/h, LHSV değeri 3,5 h^{-1} olarak ayarlandığında ise debi 4 L/h olarak pompa yardımıyla sisteme beslenmiştir. Her bir zeolit numunesi, belirlenen LHSV koşulları altında ayrı ayrı test edilmiş ve adsorpsiyon sonrası çıkış gazındaki BTX konsantrasyonları ölçülerek performans değerlendirmesi yapılmıştır.

Bu yöntemle elde edilen veriler, hem kullanılan zeolit tiplerinin hem de farklı LHSV koşullarının BTX bileşiklerinin giderilmesindeki etkinliğini karşılaştırmalı olarak değerlendirme imkânı sunmuştur. Tüm deneyler sabit 25 °C ve 6–6,5 bar basınçta gerçekleştirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yürütülen altı ayrı deney seti sonucunda, üç farklı ticari zeolit kullanılarak gerçekleştirilen sıvı faz LPG süzme testlerinde, temas süresinin artırılmasıyla birlikte adsorpsiyon performansında belirgin bir artış gözlemlenmiştir. Temas süresi, proses debisinin kontrolüyle dolaylı olarak ayarlandığından, sadece adsorpsiyon kapasitesi değil, aynı zamanda elde edilen temiz LPG miktarı da değerlendirme

kapsamına alınmıştır. Bu bağlamda, her bir testte uygulanan farklı LHSV değerleri için adsorpsiyon verimleri hesaplanarak karşılaştırmalı analiz yapılmıştır.



Şekil 1. Özel amaçlı üretilen farklı zeolit tiplerinin BTX kırılma noktası kapasiteleri

Şekil 1'de sunulan grafik, Zeolit-A, Zeolit-B ve Zeolit-C ile gerçekleştirilen deneylerde, BTX (benzen, toluen, ksilen) moleküllerinin kırılma noktası konsantrasyonlarının ortalaması esas alınarak GC/MS analiz cihazı ile elde edilen verilere dayanmaktadır. Grafikte de görüldüğü üzere, LHSV değerinin düşürülmesiyle birlikte LPG'nin zeolit yatağında geçirdiği temas süresi uzamış, buna bağlı olarak her üç zeolitin kırılma noktası kapasitelerinde anlamlı artışlar kaydedilmiştir. LPG debisinde yaklaşık %50 azalma sağlandığında, zeolit miktarları sabit tutulmak koşuluyla temiz LPG üretim hızı %50 oranında düşerken, Zeolit-A, Zeolit-B ve Zeolit-C'nin kırılma noktası kapasiteleri sırasıyla %55, %46 ve %68 oranında artmıştır. Ortalama kapasite artışı ise %59 olarak hesaplanmıştır.

Sonuçlar, LHSV'nin azaltılmasıyla birlikte zeolitlerin adsorpsiyon kapasitesinin önemli ölçüde artırılabileceğini göstermektedir. Ancak, debideki azalma nedeniyle üretilen temiz LPG miktarının düşmesi ekonomik açıdan dikkatle değerlendirilmelidir. Bu nedenle, optimum LHSV değerinin belirlenmesinde; zeolit maliyetleri, ham ve temiz LPG fiyatları, zeolit yatağı yüksekliği gibi teknik ve ekonomik parametrelerin bütüncül biçimde göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Bu çalışma, özel amaçlarla geliştirilen yüksek maliyetli zeolitlerin verimliliğini artırmak adına LHSV ayarlamasının önemli bir optimizasyon aracı olduğunu ortaya koymaktadır.

Kaynakça

European Commission. Ban on the use of methylene chloride in cosmetic products. Annex II to Regulation (EC) No 1223/2009 on Cosmetic Products, 2004.

U.S. Food and Drug Administration (FDA). FDA issues final rule on safety and effectiveness of antibacterial soaps. 2016. https://www.fda.gov/news-events/press-announcements

United Nations Environment Programme (UNEP). Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer. 1987.

International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use (ICH). ICH guideline Q3C (R8) on impurities: Guideline for residual solvents (Step 4 version). 2021.

U.S. Food and Drug Administration (FDA). P&G issues voluntary recall of aerosol dry conditioner spray products and aerosol dry shampoo spray products. 17 December 2021. https://www.fda.gov

Kapp, T. G., Liu, B., MacManus-Spencer, L. A., Helmig, D., & Dodson, R. E. Benzene in consumer aerosol sprays: An emerging health concern and the importance of post-market surveillance. Environmental Science & Technology, 57(13), 5059–5067, 2023. https://doi.org/10.1021/acs.est.2c09260

Farklı Yüzey Aktif Maddelerle Sentezlenen Silikaların α-Tokoferol Adsorpsiyon Kapasitesinin Değerlendirilmesi

Ayşegül Arikan Asan [1,*] & H. Levent Hoşgün [2]
[1] Katkı ve Mikotoksin Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü
[2] Deparment of Chemicals Engineering Bursa Teknik University
aysegularikan@hotmail.com

Özet

Yağda çözünen vitaminlerden olan E vitamini, iyi bir antioksidandır ve gıda ve yemlerde çeşitli formları (tokoferoller ve tokotrienoller) bulunmaktadır. Gıda ve yemlerde E vitamini analizi için ekstraksiyon ve saflaştırılmada genellikle sabunlaştırma sonrası sıvı-sıvı ekstraksiyon (LLE) metodu kullanılmaktadır. Bu tip yöntemler çok miktarda organik çözücü kullanıldığı için çevrenin daha çok kirlenmesine sebep olmaktadır. Ayrıca bu yöntemin düşük doğruluk ve kesinlik, otomatizasyon zorluğu, uzun zaman alması gibi çeşitli dezavantajları vardır. Sıvı-sıvı ekstraskyion yöntemi dışında katı faz ekstraksiyon (SPE) yöntemi de E vitamini analizlerinde kullanılabilmektedir. Katı faz ekstraksiyonu yöntemlerinde adsorban olarak kullanılabilecek malzemelerin sentezi önem arz etmektedir. Silika (SiO2) bu amaç için kullanılacak malzemelerden birisidir. Yüzey aktif maddeler silika sentezinde kalıp olarak kullanılabilmektedir.

Bu çalışmada, CTAB, P123 ve SDS gibi farklı yüzey aktif maddeler kullanılarak sentezlenen silikaların α-tokoferol adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırılması ve Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izoterm modellerine uyumlarının incelenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlar, E vitamini çalışmaları için model bileşik olan α-tokoferol adsorpsiyonu için uygun silika yapılarını tasarlamak adına yol gösterici olacaktır.

Anahtar Kelimeler: Silika, Yüzey Aktif Madde, α-Tokoferol, Adsorpsiyon

Problem Durumu

α-tokoferol, güçlü bir antioksidan olarak bilinen ve vücutta çeşitli biyolojik fonksiyonlara katkıda bulunan bir bileşik olup yağda çözünen vitaminlerden birisidir. E vitamini gıdalarda tokoferoller ve tokotrionoller olarak bulunur ve bu bileşiklerden α-tokoferol E vitamini çalışmaları için model bileşiktir. Bu nedenle E vitamininin katı yüzeylere adsorpsiyonu oldukça ilgi çeken bir konudur [1]. E vitamininin gıda ve yemlerdeki kalitatif analizleri için kullanılabilecek katı faz ekstraksiyonu yöntemi çevre dostu bir yaklaşım olarak bilinmektedir. Katı faz ekstraksiyon yöntemlerinde çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır.

Gözenekli malzemeler adsorpsiyon, ayırma, kataliz ve sensörler gibi geniş bir alanda kullanıldığından sentezleri ve özelliklerinin belirlenmesi çalışmaları önemsenmektedir [2]. Silika aerojelleri de bu amaçla kullanılan yapılardır ve sol-gel işlemi ile üretilirler. Başlatıcının tipi, katalizör, sıcaklık, ek yüzey işlemleri ve kurutma koşulları elde edilecek ürünün özelliklerine etki etmektedir. Bu tip yapıların sentezinde yüzey aktif madde kalıplarının kullanılması morfoloji ve boyutu control etmek için sıklıkla kullanılan yöntemlerden birisidir [3].

Adsropsiyon izotermleri ilgili bileşiğin konsantrasyonu ve sabit sıcaklıkta adsorbentte birikme derecesi arasındaki spesifik ilişkiyi göstermektedir [4]. Literatürde bu amaç için uygulanan çeşitli adsorpsiyon izoterm modelleri bulunmaktadır ancak bunlardan başlıca kullanılanlar Langmuir ve Freundlich izoterm modelleridir.

Bu çalışma, CTAB, P123 ve SDS gibi farklı yüzey aktif maddeler kullanılarak üretilen silikaların α-tokoferol adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmayı ve Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izoterm modellerine uyumlarını incelemeyi amaçlamaktadır. Elde edilen sonuçlar, α-tokoferol gibi biyolojik olarak önemli bileşiklerin adsorpsiyonu için uygun silika yapılarını tasarlamak adına yol gösterici olacaktır.

Yöntem

Silika Üretimi: Silika sentezinde Yang ve ark.'nın yaptığı çalışmadaki silika sentez yöntemi bazı modifikasyonlar yapılarak baz alınmıştır [5]. Sentez koşulları çalışma öncesinde Taguchi Orthogonal L9 tasarımına göre optimize edilmiştir. Daha sonra silika, farklı yüzey aktif maddeler (CTAB, P123, SDS) kullanılarak ayrı ayrı sentezlenmiştir. Sentez kısaca şu şekilde özetlenebilir: Etanol üzerine TEOS damla damla eklenir. Ayrı bir yerde CTAB/ P123/ SDS suda çözülür. Hazırlanılan yüzey aktif madde çözeltisi yavaş bir şekilde etanol/TEOS çözeltisine karıştırılarak damla damla eklenir. Daha sonra asetik asit eklenerek 1 saat karıştırılır. 120°C'de 72 saat bekletildikten sonra 110°C'de 12 saat kurutulur. Öğütüldükten sonra 72 mesh elekten geçirilir. 1 °C/dakika ısıtma hızı, 550 ºC sıcaklık ve 6 saat süre ile kalsine edilir.

α-Tokoferol Adsorpsiyon Deneyleri: Sentezlenen silikalar kullanılarak α-tokoferol adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri için, farklı başlangıç α-tokoferol konsantrasyonlarındaki (yaklaşık 100 ppm - 5000 ppm) 20mL hekzan ile hazırlanmış α-tokoferol çözeltisine 0,1g silica eklendikten sonra 2 saat karıştırılmıştır. Adsorpsiyon sonrasında çözelti 0,45µm'lik filtreden süzülerek 1:5 oranında metanol ile seyreltilerek HPLC ile analize alınmıştır.

Adsorplanan α-Tokoferol miktarı aşağıdaki eşitliklere göre hesaplanmıştır [6]

$$qe = \left(\frac{Co - Ci}{m}\right) * V$$

qe: gram silika tarafından adsorplanan α-Tokoferol miktarı (mg)

Co: Adsropsiyon öncesi çözeltinin α-Tokoferol miktarı (mg/L)

Ci: Adsorpsiyon sonrası belirli bir zamandaki α-Tokoferol miktarı

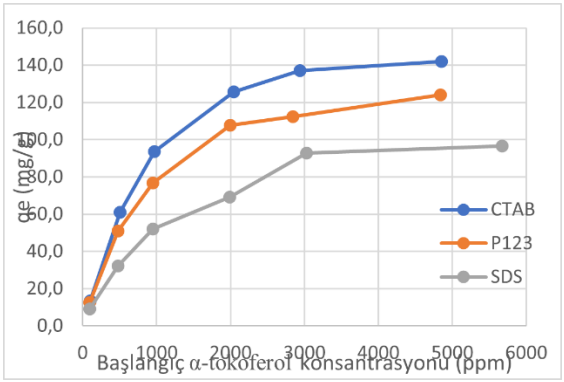
m: silika miktarı (g)

V: Çözelti hacmi (L)

α-Tokoferol Analizi: Çalışma InertSustain C18 4,6x250mm, 5µm (GL Sciences) kolonu ile HPLC (Agilent 1260 Infinity) cihazında izokratik olarak yapılmıştır. Mobil faz olarak 95:5 (Metanol:Su) kullanılmış 45°C kolon fırını sıcaklığı ve 1,5mL/dakika akış hızında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Saptama 292nm'de UV-DAD detector ile yapılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, farklı yüzey aktif maddeler (CTAB, P123 ve SDS) kullanılarak üretilen silikaların α-tokoferol adsorpsiyon kapasitesi incelenmiş ve adsorpsiyon verileri, Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarına göre adsorpsiyon profilleri Şekil 1'deki gibidir.

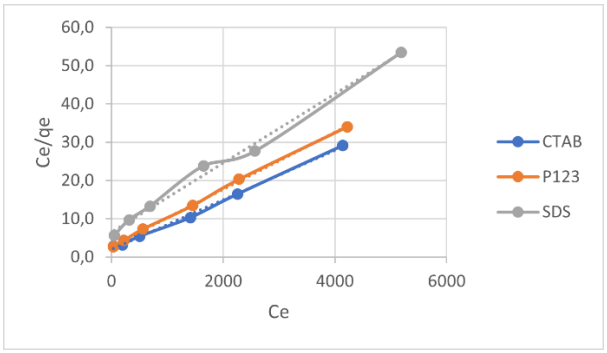


Şekil 1. Adsorpsiyon profilleri

Şekil 1'den görülebileceği gibi CTAB ile üretilen silika, diğer yüzey aktif maddelere kıyasla en yüksek α-tokoferol adsorpsiyon kapasitesine sahip olmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi, başlangıç α-tokoferol konsantrasyonunun artışıyla birlikte sürekli olarak artmıştır ve en yüksek kapasiteye ulaşmıştır. Elde edilen verilere göre adsorpsiyon izoterm modellerine göre linearize eşitlikler [7] aşağıda ve oluşturulan grafikler Şekil 2, Şekil 3 ve Şekil 4'de verilmiştir.

Langmuir izotermi eşitliği ;

Ceqe=1qmaxKL+Ceqmax



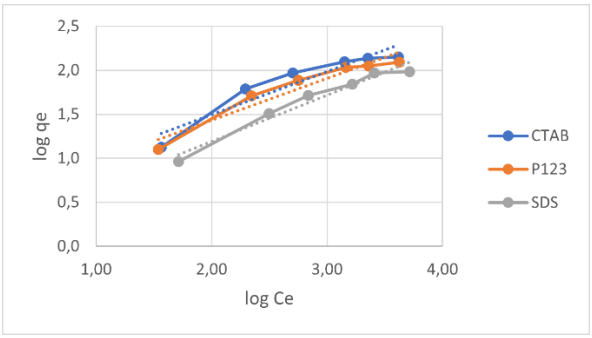
Şekil 2. Langmuir adsorpsiyonu izotermi linerarize grafik

Freundlich izotermi eşitliği;

qe=KFCe1/n

Linearize form;

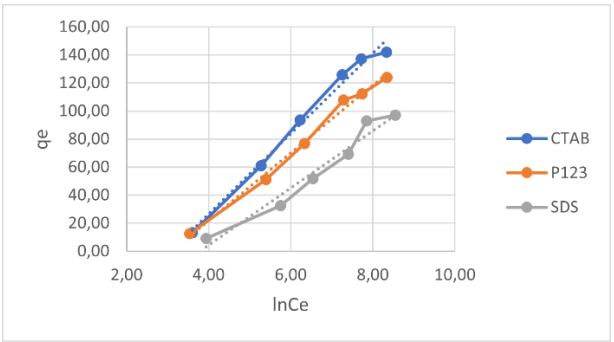
logqe=logKF+1nlogCe



Şekil 3. Freundlich adsorpsiyonu izotermi linerarize grafik

Temkin izotermi eşitliği;

qe=B1 (lnKT+lnCe)



Şekil 4. Temkin adsorpsiyonu izotermi linerarize grafik

Bu grafiklere göre elde edilen değerler Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. α-tokoferolün CTAB, P123 ve SDS ile sentezlenmiş silikalara adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin Adsorpsiyon izoterm parametreleri

		CTAB	P123	SDS
Langmuir izotermi	qmax	153,85	133,33	111,11
	K_L	0,0033	0,0027	0,0014
	R_L aralık	0,06-0,75	0,07-0,79	0,11-0,88
	R^2	0,9978	0,9992	0,9918
Freundlich izotermi	1/n	0,49	0,47	0,52
	K_F	0,52	0,49	0,14
	R^2	0,8919	0,9301	0,9615
Temkin izotermi	B1	28,69	24,15	20,32
	KT	0,0464	0,0450	0,0228
	R^2	0,9887	0,9913	0,9604

Tüm silikaların, α-tokoferol adsorpsiyonu için R^2 değerlerinin yüksek olması (0,99'a kadar) ve RL değerlerinin 0-1 aralığında olması nedeniyle Langmuir adsorpsiyon izotermine oldukça iyi uyum gösterdiği görülmektedir. Langmuir modelinin uygunluğu, adsorpsiyonun monolayer (tek katman) şeklinde gerçekleştiğini ve her bir silika örneğinin belirli bir kapasiteye kadar α-tokoferol adsorpladığı göstermektedir. Ayrıca, Freundlich modeli verileri, heterojen yüzeylerin varlığını ve farklı adsorpsiyon bölgelerinin mevcut olduğunu göstermiştir. SDS ile üretilen silika için Freundlich modelinin R^2 değeri (0.9615) en yüksek çıkmıştır. Temkin modeli ise, her üç silika örneğinin de α-tokoferol adsorpsiyonunu iyi şekilde tanımlamaktadır. Ancak en iyi uyum P123 ile üretilen silika için (R2 değeri 0,9913) gözlemlenmiştir. Sonuçlar, α-tokoferol adsorpsiyonunun farklı mekanizmalarla tanımlanabileceğini, ancak Langmuir modelinin en uygun model olduğunu ortaya koymaktadır. Ancak, R^2 değerlerinin en yüksek olduğu model Langmuir olduğundan, bu model α-tokoferol adsorpsiyonunun en iyi tanımlandığı model olarak kabul edilmiştir.

Sonuç olarak; bu çalışmada, farklı yüzey aktif maddeler (CTAB, P123, ve SDS) ile üretilen silikaların α-tokoferol adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiş ve üç farklı adsorpsiyon izoterm modeli (Langmuir, Freundlich, ve Temkin) ile değerlendirilmiştir. Elde edilen bulgular, α-tokoferol adsorpsiyonunun silica sentezinde kullanılan yüzey aktif maddelere bağlı olarak farklılık gösterdiğini ve adsorpsiyon verilerinin Langmuir modeline daha çok uyduğunu ortaya koymuştur. CTAB ile üretilen silikaların, α-tokoferol adsorpsiyon kapasitesinin diğer yüzey aktif maddelere göre belirgin şekilde daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu sonuç, silika sentezinde kullanılan yüzey aktif maddelerin adsorpsiyon mekanizmasını ve kapasitesini etkileyebileceğini göstermektedir.

Bu çalışmanın devamında farklı sıcaklık, süre ve pH koşullarının α-tokoferol adsorpsiyonu üzerindeki etkisi daha geniş bir şekilde araştırılabilir. Bunların dışında farklı yüzey aktif maddeler ile yapılan silika sentezlerinin α-tokoferol adsorpsiyonuna olan etkisi araştırılabilir.

Kaynakça

Martin Hartmann, A. Vinu, G. Chandrasekar, Adsorption of Vitamin E on Mesoporous Carbon Molecular Sieves, Chemistry of Materials, 7, 829-833, 2005

Zeid A. ALOthman, A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials, Materials, 5, 2874-2902, 2012

Kyu-Yeon Lee, Dinesh B. Mahadik, Vinayak G. Parale, Hyung-Ho Park, Composites of Silica Aerogels with Organics: A Review of Synthesis and Mechanical Properties, Journal of the Korean Ceramic Society, 57, 1-23,2020

Cleide S.T. Araujo, Ione L.S. Almeida, Helen C. Rezende, Suzana M.L.O. Marcionilio, Jose J.L. Leon, Tulio N. de Matos, Elucidation of Mechanism İnvolved in Adsorption of Pb (II) onto LobeiraFruit (Solanum Lycocarpum) Using Langmuir, Freundlich and Temkin Isoterms, Microchemical Journal, 137, 348-354, 2018

Hao Yang, Pihui Pi, Zhi-Qi Cai, Xiufang Wen, Xibo Wang, Jiang Cheng, Zhuo-ru Yang, Facile Preparation of Super-Hydrophobic and Super-Oleophilic Silica Film on Stainless Steel Mesh via Sol–Gel Process, Applied Surface Science, 256, 4095–4102, 2010

Tuba Bayram, Serap Bucak, Dilara Öztürk, BR13 Dye Removal Using Sodium Dodecyl Sulfate Modified Montmorillonite: Equilibrium, Thermodynamic, Kinetic and Reusability Studies, Chemical Engineering & Processing: Process Intensification, 158, 108186, 2020

Saddam Charaabi, Lucien Tchara, Christelle Marminon, Zouhair Bouaziz, Gerard Holtzinger, Anne-Marie Pense-Lheritier, Mare Le Borgne, Samar Issa, A comparative adsorption study of benzophenone-3 onto synthesized lipophilic organosilicate, laponite and montmorillonite, Applied Clay Science, 170, 114-124, 2019

Fosfojipsten Amonyum Sülfat Üretiminde Kristalizasyon Katkısı Olarak H2SO4 Kullanımının Etkisi

Cemre Avşar Kaya [1,*], Suna Ertunç [2], Didem Tümük [3] & Ahmet Ozan Gezerman [3]

[1] Arge Bölümü Toros Tarım Sanayi ve Ticaret A.ş.

[2] Kimya Mühendisliği Ankara Üniversitesi

[3] Arge Merkezi Toros Tarım Sanayi ve Ticaret A.ş.

cemre.avsar@toros.com.tr

Özet

Fosfojips (PG) yaş proses ile fosforik asit üretiminde oluşan yan ürün olarak tanımlanmakta olup, yıllık oluşum hızı 300 milyon tona ulaşmıştır. Oluşum hızına oranla sadece %15'lik geri dönüşüm hızına sahip olması sebebiyle, PG'nin geri kazanımı hususunda alternatif yöntemlerin geliştirilmesi son 20 yılda gittikçe önem kazanmıştır. Kimyasal açıdan doğal alçıya olan benzerliği (CaSO4.2H2O) ve safsızlık olarak yapısında yaklaşık kütlece %1 oranında proses artığı P2O5 bulundurması sebebiyle "fosfojips" olarak adlandırılan bu yan ürün, kalsiyum ve kükürt içeriği sebebiyle farklı endüstriyel uygulamalarda kullanım hususunda büyük potansiyel taşımaktadır. Amonyum sülfat, amonyum formunda kütlece %21 azot, sülfat formunda kütlece %24 kükürt içeren bir gübre türüdür. Bu çalışmada alkali koşullarda PG ve H3PO4 reaksiyonu ile amonyum sülfat üretimi çalışmaları farklı partikül boyutu, pH ve katı/sıvı oranı koşullarında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen filtrat (sıvı AS çözeltisi) kristalizasyonu aşamasında filtratın kütlece %2, %4 ve %6'sı oranında katkı malzemesi olarak H2SO4 kullanılmıştır. Elde edilen amonyum sülfat kristallerinin hiç katkı kullanılmadan elde edilen kristallere göre kimyasal içerik karşılaştırması yapılmıştır. Nihai kristallerin karakterizasyon sonuçlarına göre kristalizasyon aşamasında optimum H2SO4 kullanım oranı ise kütlece %2 olarak belirlenmiş olup, H2SO4 miktarı arttıkça amonyum sülfat kristalinin azot içeriğinde düşme meydana gelmiştir

Anahtar Kelimeler: Fosfojips, Amonyum Sülfat, Kristalizasyon, Verim, Optimizasyon

Problem Durumu

Yaş proses ile fosforik asit üretimi esnasında oluşan ve kalsiyum sülfat dihidrat ($CaSO_4.2H_2O$) yapısındaki yan ürün PG, kimyasal yapı olarak doğal alçıya benzemesine PG, kimyasal proses artığı birtakım safsızlıklar barındırması sebebiyle "fosfojips" olarak adlandırılmaktadır [1]. Fosforik asit, fosfatlı gübrelerin üretiminde kullanılan ana girdidir. Küresel nüfus artışı ve gıda talebi ihtiyacının karşılanması amacıyla kimyasal gübre kullanımında artış gözlemlenmekte, bu durum da fosforik asit üretim kapasitesini arttırmaktadır. Yaş proses stokiyometrisine göre 1 ton fosforik asit üretimi için ortalama 4-5 ton da PG üretilmektedir. Güncel durumda PG üretimi yıllık 300 milyon ton kadar yüksek bir kapasiteye ulaşmış olup, sadece %15'lik bir geri dönüşüm oranı bulunması sebebiyle dünya genelinde birikmiş olan PG miktarı 6 milyar tona ulaşmıştır [2, 3]. Dolayısıyla fosfatlı gübre üretimi yapan işletmeler PG'nin geri dönüşümünü sağlamaya yönelik proseslerin geliştirilmesi konusuna odaklanmıştır [4]. PG'nin döngüsel ekonomi uygulamaları kapsamında kullanım alanını yaygınlaştırmak ve ikincil hammadde kaynağı olarak kullanımına yönelik çeşitli çalışmalar sürdürülmektedir. İçeriğindeki yüksek kükürt oranı sebebiyle sülfat tuzlarının üretiminde kullanım için uygun bir potansiyel hammadde olma özelliği taşımaktadır [5, 6, 7]. Bu çalışmada alkali koşullarda PG ve fosforik asitin reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon dizisi eşitlik 1 ve 2'de verilmiştir:

$$5\ CaSO_4.2H_2O + 3\ H_3PO_4 \rightarrow Ca_5(PO_4)_3OH + 5\ H_2SO_4 + 9\ H_2O \quad (1)$$

$$10\ NH_4OH + 5\ H_2SO_4 \rightarrow 5\ (NH_4)_2SO_4 + 10\ H_2O \quad (2)$$

Reaksiyon sonrası elde edilen amonyum sülfat kristali verimini arttırmak amacıyla filtratın kütlece %2-6'sı oranında H_2SO_4 eklenmesinin nihai ürün kalitesi ve miktarına etkisi araştırılmıştır.

Yöntem

Deneysel çalışmalar Toros Tarım Sanayi ve Ticaret A.Ş. ARGE Merkezi'nde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda kullanılan PG numunesi da Toros Tarım Sanayi ve Ticaret A.Ş. Mersin İşletmesinden temin edilmiştir. Söz konusu numune yapılan yığın örneklemesini takiben kaba elekten geçirilmiş ve ve

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Optimum reaksiyon parametrelerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneyler ve elde edilen amonyum sülfat kristallerinin amonyum, azot, sülfat ve kükürt içerikleri Tablo 1'de özetlenmiştir:

Tablo 1. Optimum reaksiyon parametrelerinin belirlenmesi çalışmaları

Partikül boyutu	k/s (g/mL) oranı	pH	NH4 (%)	N (%)	SO4 (%)	S (%)
	1/5	9	16,8	19,56	52,52	17,50
		10	20,25	20,3	66,31	22,10
		11	20,47	20,44	66,84	22,28
	1/7,5	9	23,581	19,724	59,465	19,822
		10	24,589	20,653	65,502	21,834
		11	23,931	20,669	65,993	21,998
	1/10	9	23,996	18,91	65,844	21,948
		10	**26,926**	**21,79**	**72,25**	**24,083**
		11	25,337	20,71	70,02	23,340
	1/5	9	23,885	20,33	57,54	19,181
		10	22,919	20,45	54,47	18,159
		11	26,71	20,56	68,39	22,798
	1/7,5	9	22,192	19,428	56,183	18,728
		10	25,158	21	66,373	22,124
		11	23,485	20,967	62,413	20,804
	1/10	9	23,603	20,07	65,078	21,693
		10	25,03	21,29	70,298	23,433
		11	23,467	19,43	65,994	21,998
Referans amonyum sülfat			27,43	21,22	72,01	24,00

Amonyum sülfat kütlece %27,27 NH4 ve %72,72 SO4 içermektedir. Bu oran kütlece %21 N ve %24 S'e tekabül etmektedir. Tablo 1'de özetlenmiş olan bulgular doğrultusunda çalışmada üretilen amonyum sülfat ürünlerinden referans değer aralıklarına en yakın ürün

Tablo 2. Kristalizasyon katkısı olarak H2SO4 kullanımı sonuçları

		%SO42-	%S	%NH4+	%N
k/s 1/10, pH 10	Katkısız	64,782	21,59	25,07	19,499
	%2 H2SO4	**71,409**	**23,80**	**19,512**	**15,176**
	%4 H2SO4	72,484	24,16	20,558	15,990
	%6 H2SO4	82,885	27,63	16,459	12,801

Tablo 2'ye göre kristalizasyon aşamasında kullanılan H2SO4 miktarı arttıkça elde edilen amonyum sülfat kristallerinin kükürt miktarında referans aralığa göre artış, azot miktarında ise azalma meydana gelmektedir. %2 H2SO4 kullanımı deneyinde elde edilen nihai kristallerin tartım sonuçlarına göre ise katkı kullanılmayan duruma oranla %26 oranında daha fazla amonyum sülfat kristali elde edilmiştir. Deneysel çalışmalarda elde edilen bulgulara göre filtratın kütlece %2'si kadar H2SO4 kullanımı ile nihai ürün miktarında artış gözlemlenmekte ve kristallerin azot/kükürt içeriklerinde referansa göre kabul edilebilir düzeyde sapma meydana gelmektedir.

Kaynakça

Huang, Y.; Qian, J.; Kang, X.; Yu, J.; Fan, Y.; Dang, Y.; Zhang, W.; Wang, S. Belite-calcium sulfoaluminate cement prepared with phosphogypsum: Influence of P2O5 and F on the clinker formation and cement performances. Constr. Build. Mater., **2019**, 203: 432-442.

Zhu, G.; Yang, Y.; He, L.; Li, H.; Meng, Z.; Zheng, G.; Li, F.; Su, X.; Xi, B.; Li, Z. Novel synergistic process of impurities extraction and phosphogypsum crystallization control in wet-process phosphoric acid. ACS Omega, **2023**, 8(31): 28112-28132.

Yang, J.; Dong, S.; Ma, L.; Dai, Q.; Zheng, D.; Huang, B.; Sun, M.; Hu, B.; Du, W.; Xie, L.; duan, L.; Yan, X. Review on high-value utilization of phosphogypsum: Utilization of calcium and oxygen resources present in phosphogypsum. Sep. Purif. Technol., **2024**, 334: 127246.

Xiao, J., Lu, T., Zhuang, Y. ve Jin, H. A novel process to recover gypsum from phosphogypsum. Materials, **2022**, 15(5):1944.

Kanwal, Q., Li, J. ve Zeng, X. Mapping recyclability of industrial waste for anthropogenic circularity: A circular economy approach. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, **2021**, 9(35):11927-11936.

Zmemla, R., Chaurand, P., Benjdidia, M., Elleuch, B. ve Bottero, J. Y. Characterization and pH dependent leaching behavior of Tunisian phosphogypsym. American Scientific Research Journal for Engineering, Technology and Sciences, **2016**, 24(1): 230-244.

Hammas-Nasri, I., Elgharbi, S., Ferhi, M., Horchani-Naifer, K. ve Ferid, M. Investigation of phosphogypsum valorization by the integration of the Merseburg method. New Journal of Chemistry, **2020**, 44: 8010-8017.

Avşar, C. Fosfojipsten amonyum sülfat ve hidroksiapatit üretimi prosesi geliştirilmesi ve optimizasyonu, Doktora Tezi (Danışman: Doç. Dr. Suna Ertunç), Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2023**.

Manyetoreolojik Akışkanların Reolojik Özelliklerinin Belirlenmesi ve Modellenmesi

Ilyas Bozdoğan
Kimya Mühendisliği Inönü Üniversitesi
bozdoganilyas@gmail.com

Özet

Manyetoreolojik akışkanlar (MR), manyetik özelliklere sahip metal partiküllerin bir taşıyıcı sıvı içinde dağıtılmasıyla oluşan ve manyetik alan etkisiyle akış özellikleri kontrol edilebilen akışkanlardır. Manyetik alan altında reolojik özelliklerinin hızlı ve geri dönüşümlü olarak değişmesi, bu akışkanları son yıllarda oldukça popüler hale getirmiştir. MR akışkanlarla ilgili çalışmaların artmasıyla, bu akışkanların kullanıldığı farklı uygulama alanları ortaya çıkmıştır. Titreşim ve darbe gibi dış etkilerden kaynaklanan hareketleri sönümleme yetenekleri sayesinde MR akışkanlar, otomotiv, inşaat mühendisliği, uzay ve havacılık gibi birçok sektörde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, bazı araştırmalar MR akışkanların tıp ve biyomedikal alanlarda da uygulanabilir olduğunu göstermektedir.

Bu çalışmada, kayısı çekirdeği yağı kullanılarak farklı MR akışkanlar hazırlanmış ve bunların reolojik davranışları analiz edilmiştir. Manyetik partikül konsantrasyonu ve manyetik alan şiddeti parametreleri temel alınarak, hazırlanan akışkanların reolojik özellikleri çeşitli manyetik alan koşullarında incelenmiştir. Piyasadan elde edilen yüksek demir içerikli lazer yazıcı toner tozu kullanılarak MR akışkanlar hazırlanmıştır. Akışkan için %15, %30 ve %45 oranlarında üç farklı manyetik partikül konsantrasyonu kullanılarak manyetik alanlı ve alansız ortamlardaki reolojik davranışları değerlendirilmiştir. Sonuçlar, hazırlanan MR akışkanının Bingham akışkanı modeline uyduğunu, manyetik partikül konsantrasyonu ve uygulanan manyetik alan şiddetinin artmasıyla akışkanın viskozite ve eşik kayma gerilimi değerlerinin yükseldiğini ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Manyetoreolojik Akışkan, Reoloji, Manyatik Alan

Problem Durumu

Manyetoreolojik (MR) akışkanlar uygun bir taşıyıcı sıvı ortamı içerisinde dağıtılmış manyetik özelliğe sahip mikron boyutunda metal tanecikler içeren özel akışkanlardır (Gadekar, 2017; Uzun, 2008). MR akışkanlar, hızlı cevap süresi, kolay homojen karışım oluşturma, geç çökelme, yüksek dinamik akma gerilmesi, düşük plastik viskozite, geniş sıcaklık bandında çalışabilme (-40 °C, 150 °C), imalat ve kullanımdan kaynaklanabilecek kirlenmelerden etkilenmeme gibi önemli özelliklere sahiptir (Paksoy, 2013).

MR akışkanların, enerji tüketimlerinin düşük olması, uzun ömürlü olmaları, sıvı kararlılığını sağlamak üzere çeşitli katkı maddelerinin güvenle kullanımına olanak sağlamaları gibi üstünlükleri vardır (Paksoy, 2013; Spaggiari, 2013). MR akışkanlar hazırlanırken, kullanılan manyetik partiküllerin tanecik boyutu, boyut dağılımı, tanecik şekli, manyetik doygunluk, koersivite ve taşıyıcı sıvı özellikleri göz önüne alınması gereken parametrelerdir (Uzun, 2008; Güler, 2010). MR akışkanların katılığı, uygulanan manyetik alana, partiküllerin boyut dağılımına (partikülün küçük olması çökelmeyi engellerken partikülün büyük olması akma gerilmesi değerini yükseltir) ve partiküllerin hacimsel oranına bağlıdır (Özsoy, 2011). MR Akışkana manyetik alan uygulandığında, kutuplaşma oluşur ve MR akışkan içerisinde dağınık halde bulunan manyetik partiküller manyetik alanın uygulanması ile manyetik alan yönüne paralel olarak düzgün bir zincir şeklinde dizilirler (Doğdu, 2015). Bu manyetik partiküllerin zincir şeklinde dizilmesi akışkanın hareketini engellediğinden MR akışkanın akma gerilmesi değeri yükselir. Manyetik partiküller manyetik alan etkisinde belirli bir eşik kayma gerilmesine kadar zincir dizilimlerini muhafaza eder; ancak, eşik kayma gerilmesi değeri aşıldığında sahip oldukları zincir yapı bozulur ve madde akmaya başlar. Akışkanların akmaya başladığı manyetik alan ile kontrol edilebilen bu kayma gerilmesine "akma gerilmesi" denir ve bu değişim; hızlı ve tersinirdir (Güler, 2010). Akma gerilimine eşit veya akma geriliminden büyük bir dış kuvvet uygulandığında, MR akışkan akabilir (Uzun, 2008; Güler, 2010).

Akışkanın viskozitesi, manyetik alan ile milisaniyeler mertebesinde önemli oranda artar ve akışkan, bir katı gibi davranmaya başlar (Gadekar, 2017; Güler, 2010; Uzun, 2008). Manyetik alan uygulanması sonlandırıldığında ise akışkan aynı hızla eski haline dönmektedir. Uygulanan manyetik alanın şiddetinin artması ile akışkanın eski konumuna dönmesi için uygulanması gereken enerji artar. Ayrıca akışkan viskozitesi de uygulanan manyetik alanın şiddeti ile değişir.

MR akışkanların uygulanan manyetik alan ile reolojik özelliklerinin kontrol altına alınması bazı elektromekanik cihazlarda kullanılmasını sağlamıştır (Uzun, 2008; Güler, 2010). MR akışkanlar hazırlanırken, manyetik partikülün büyüklüğü, şekli, büyüklük ve şekil dağılımı, derişimi, yoğunluğu, taşıyıcı sıvının özellikleri, kullanılan katkı maddeleri, uygulanan manyetik alan, sıcaklık ve diğer faktörler akışkanın reolojik davranışını, kararlılığını ve çökme/tekrar karışma özelliğini etkileyen önemli parametrelerdir. (Doğdu, 2015; Gadekar, 2017)

Akdoğan çalışmasında diz üstünden bacağını kaybetmiş insanların farklı yürüyüş hızlarında yürümesini sağlayan pnömatik ve MR silindirli iki elektronik diz üstü protezi üretmiştir. Oluşturduğu protezlerin yürüyüş esnasındaki hareket başarısını denemek için sağlıklı bir insanın da protezleri kullanabileceği özel soket geliştirmiştir. Protezsiz ve bu soketi giyerek tasarlanan protezlerle belirli hızda yürüyen sağlıklı kişinin yürüyüşlerinde görüntü tabanı HİS (eylemsizlik duyargalarından oluşan çeşitli hareket inceleme sistemi) ile yapılan ölçüm sonuçlarında MR silindirli protez ile yapılan yürüyüş periyodunun doğal yürüyüş periyoduna daha yakın, pnömatik silindirli protez ile yapılan yürüyüşün ise en çok diz açısının doğal verilere uygun olduğu gözlemlenmiştir. Kullanıcının MR silindirli protezde yürüyüşün duruş evresinde, pnömatik silindirli protezde ise salınım evresinde daha rahat ve etkin olduğu görülmüştür (Akdoğan, 2011).

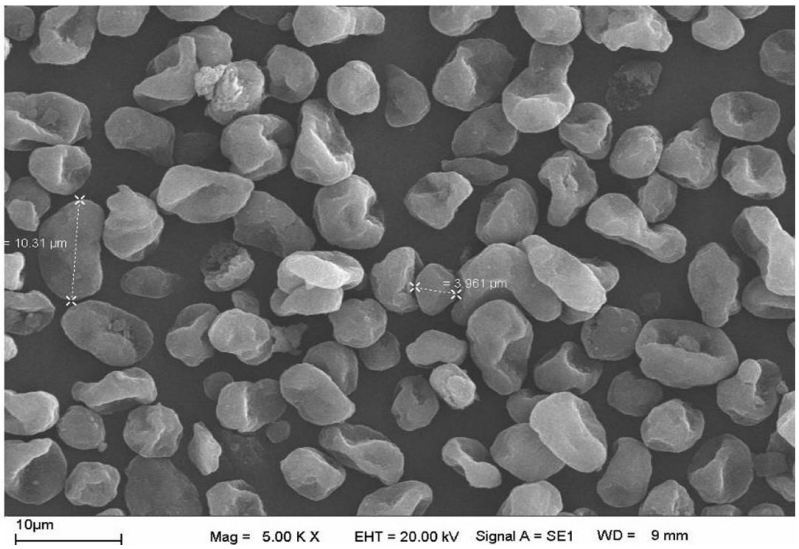
Yöntem

Bu çalışmada, MR akışkanı hazırlamak için bu yapıdaki akışkanların temel maddesini oluşturan taşıyıcı sıvı olarak Malatya ili ve çevresinde bolca bulunan, yerel piyasada kolaylıkla temin edilebilen ve ekonomik değere sahip kayısı çekirdeği yağı kullanılmıştır.

Manyetik partikül olarak ise yine piyasadan temin edilen demir içeriği yüksek (% 90) lazer yazıcı toner tozu seçilmiştir. Kullanılan bu tozların partikül boyutları SEM analizi yapılarak belirlenmiştir. Buna göre lazer yazıcı toner tozunun partikül boyutlarının yaklaşık olarak 2,893 – 10,31 um aralığında gözlemlenmiştir. (Şekil 1a ve 1b).



Şekil 1a. Farklı büyütme değerlerindeki lazer yazıcı toner tozunun SEM görüntüsü

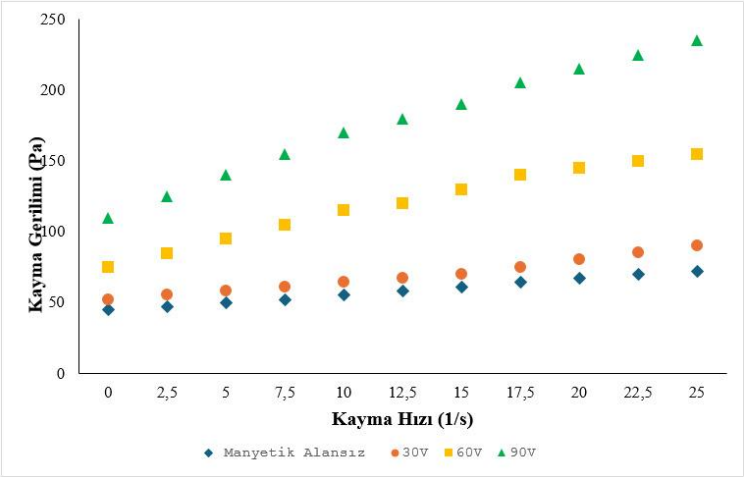


Şekil 1b. Farklı büyütme değerlerindeki lazer yazıcı toner tozunun SEM görüntüsü

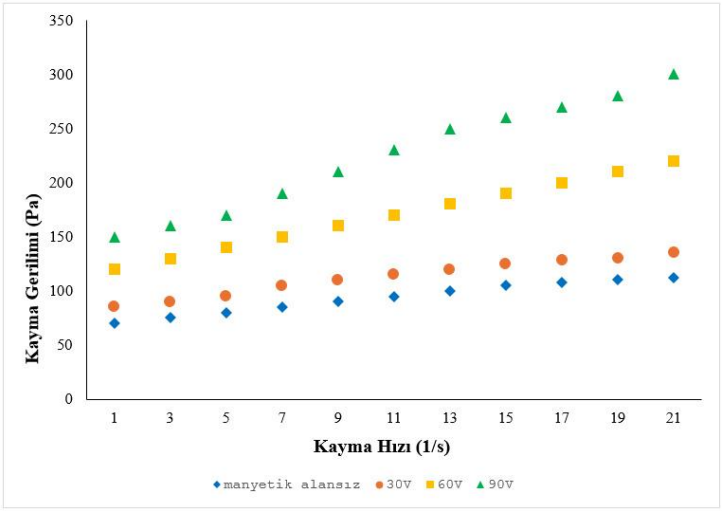
Katkı maddesi olarak kullanılan gres yağı yardımı ile taşıyıcı sıvı ile manyetik tanecik arasındaki yoğunluk farkı dengelenerek, manyetik taneciklerin sıvı içerisinde homojen dağılmaları ve geç çökelmeleri sağlanmıştır.

Hazırlanan MR akışkanın reolojik özelliklerini belirlemek için Fungilab marka dönel viskozimetre kullanılmıştır. Dönel viskozimetrenin test bölgesine manyetik alan oluşturması amacıyla uygun büyüklükte bir bobin takılmıştır. Farklı manyetik alanlarda akım verilerek dönel viskozimetrede ölçümler yapılmıştır. Üç farklı konsantrasyon için hazırlan MR akışkanların manyetik alanlı ve manyetik alansız ortamlarda ölçümleri yapıldı. Dönel viskozimetrede akışkanların manyetik alanlı ve manyetik alansız ortamlar için kayma gerilimi ve viskozite değerleri elde edilmiştir.

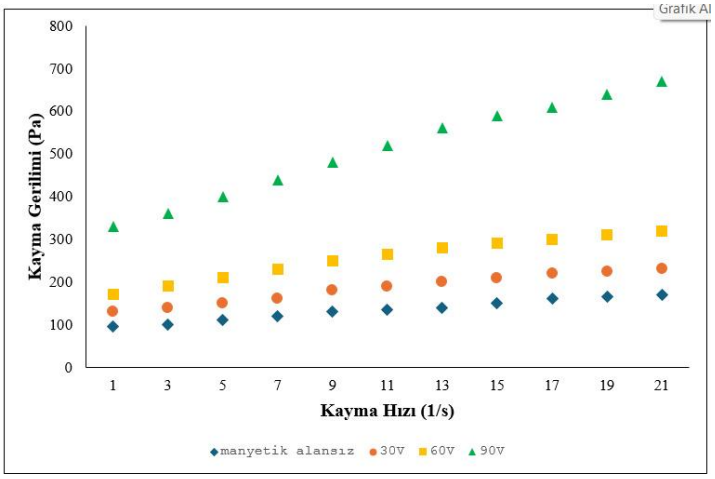
Her sonuç için kayma hızına karşı kayma gerilimi grafikleri çizilmiştir.



Şekil 2a. %15 oranında lazer yazıcı toner tozu içeren MR akışkanın reolojik davranışı



Şekil 2b. %30 oranında lazer yazıcı toner tozu içeren MR akışkanın reolojik davranışı



Şekil 2c. %45 oranında lazer yazıcı toner tozu içeren MR akışkanın reolojik davranışı

Grafikler incelendiğinde MR akışkan hazırlanırken belirlenen parametrelerin akışkanın genel reolojik davranışında bir değişiklik oluşturmadığı tüm MR akışkan örneklerinin Bingham modeline uyduğu belirlenmiştir. Ancak manyetik partikül konsantrasyonu ve manyetik alan şiddeti arttıkça MR akışkanın akımı zorlaştığından akışın başlaması için uygulanması gereken eşik kayma gerilimi değerinin arttığı görülür. Çizelge 1' de lazer yazıcı toner tozu ile hazırlanan MR akışkanların farklı konsantrasyon ve manyetik alan şiddetlerindeki reolojik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1. Lazer yazıcı toner tozu ile hazırlanan MR akışkanların reolojik özellikleri

Konsantrasyon	Akım (V)	Eşik Kayma Gerilimi (Pa)	Viskozite (Pa·s)	R^2	Bingham Denklemi
%15	0	41,67	1,563	0,997	$\tau = 1{,}563\dot{\gamma} + 41{,}67$
	30	48,21	1,717	0,999	$\tau = 1{,}717\dot{\gamma} + 48{,}21$
	60	76,28	3,131	0,999	$\tau = 3{,}131\dot{\gamma} + 76{,}28$
	90	100,90	5,524	0,999	$\tau = 5{,}524\dot{\gamma} + 100{,}90$
%30	0	65,89	3,377	0,997	$\tau = 3{,}377\dot{\gamma} + 65{,}89$
	30	79,10	4,079	0,998	$\tau = 4{,}079\dot{\gamma} + 79{,}13$
	60	115,30	5,822	0,997	$\tau = 5{,}822\dot{\gamma} + 115{,}30$
	90	177,70	5,886	0,995	$\tau = 5{,}886\dot{\gamma} + 177{,}70$
%45	0	89,25	4,440	0,998	$\tau = 4{,}440\dot{\gamma} + 89{,}25$
	30	121,00	5,906	0,998	$\tau = 5{,}906\dot{\gamma} + 121{,}00$
	60	170,00	8,271	0,997	$\tau = 8{,}271\dot{\gamma} + 170{,}00$
	90	339,80	Grafik Alanı	0,998	$\tau = 16{,}860\dot{\gamma} + 339{,}80$

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde manyetik alanlı ve manyetik alansız ortamlarda konsantrasyonun artması ile kayma geriliminin yanı sıra viskozite değerlerinin de arttığı gözlemlenmiştir. Bu durumu taşıyıcı miktarı sabit kalıp manyetik tanecik miktarının artması akışkanın akımını zorlaştırır, manyetik alan uygulandığı ortamlar için ise manyetik tanecik konsantrasyonunun artması ile akışkan içinde daha fazla miktarda zincir dizilimi oluşacağından akışkanın akması zorlaşır şeklinde açıklayabiliriz. Ayrıca manyetik alan şiddeti arttıkça akışkan içerisindeki manyetik partiküllerin zincir dizilimi

kuvvetlendiğinden bu dizilimin deformasyonu zorlaşır ve akımın gerçekleşmesi için uygulanması gereken kayma gerilimi artar.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Malzeme biliminin geliştirilmesinde ve çeşitli alanlarda uygulanmasında malzemenin reolojik davranışının belirlenmesi ve modellenmesi önemli rol oynar (Yılmaz, 2017). Günümüzde teknolojide kaydedilen büyük ilerlemelerle birlikte, MR (manyetoreolojik) akışkanlar önemli bir yer edinmiştir. Uygulanan manyetik alanın etkisiyle reolojik özellikleri hızla değişen bu akışkanlar, geniş kullanım alanlarına sahiptir. MR akışkanlar, mekanik sistemleri kısa sürede kontrol altına alabilmesi ve sessiz çalışma imkânı sunması nedeniyle birçok uygulamada tercih edilmektedir. Bu çalışma kapsamında, kayısı çekirdeği yağı kullanılarak hazırlanan MR akışkanların reolojik davranışları araştırılmıştır. %15, %30 ve %45 konsantrasyonlarında hazırlanan MR akışkanların, manyetik partikül konsantrasyonları ve manyetik alan şiddeti parametrelerindeki reolojik davranışları incelenmiştir. Bu parametreler doğrultusunda hazırlanan üç farklı MR akışkanın kayma hızlarına karşılık kayma gerilimi değerleri grafiklere aktarılmıştır. Grafiklerin incelenmesi sonucunda, hazırlanan MR akışkanların hem manyetik alanlı hem de manyetik alansız ortamlarda Bingham akış modeline uyum sağladığı gözlemlenmiştir. Manyetik partikül konsantrasyonu ve uygulanan manyetik alan şiddetindeki artışın, akışkanın viskozitesini ve akımın başlaması için gerekli olan eşik kayma gerilimi değerlerini yükselttiği belirlenmiştir. Ayrıca, bu çalışma kapsamında, manyetik partikül konsantrasyonundaki artışın, manyetik alan şiddeti ile eşik kayma gerilimi arasındaki ilişkiye etkisi de değerlendirilmiştir. Elde edilen veriler, manyetik partikül konsantrasyonu arttıkça, manyetik alanın eşik kayma gerilimine bağlılığını gösteren üssün de arttığını ortaya koymuştur. Çalışmanın sonucunda, manyetik alana duyarlı ve çökme oranı oldukça düşük MR akışkanlar elde edilmiştir. Hazırlanan bu akışkanların, damperler, otomobil sektöründe fren ve debriyaj sistemleri, motosiklet direksiyonları gibi sönümleme ve mekanik kontrol gerektiren çeşitli uygulamalarda kullanılabilirliğinin değerlendirilmesi için daha kapsamlı deneysel çalışmalar yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Kaynakça

Gadekar P., Kanthale V.S., Khaire N.D.(2017). Magnetorheological fluid and its applications. Int. J. Curr. Eng. Technol., 7, 2277-4106, 2347-5161.

Uzun H.E. (2008). Manyetoreolojik akışkanların sentezi. Yüksek Lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Paksoy M. (2013). Taşıt titreşimlerinin MR sönümleyici ile yarı aktif bulanık kontrolü. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız teknik Üniversitesi, İstanbul.

Spaggiari A. (2013). Properties and applications of magnetorheological fluids. Frattura Integr. Strutt., 23, 57-61.

Güler S. (2010). Manyetoreolojik akışkanların sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Özsoy K. (2011). Manyeto-Reolojik malzemelere ait matematiksel bir model ve manyeto-reolojik cihazlar. Yüksek Lisans tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.

Doğdu N. (2015). Manyetoreolojik sıvılar için yeni bir model geliştirilmesi ve sönümleme özelliklerinin tayini. Doktora tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.

Akdoğan K. E. (2011). Pnömatik ve manyetoreolojik silindirli elektronik diz üstü protezlerin tasarımı ve geliştirilen hareket inceleme sistemleri ile karşılaştırılması. Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

Taşcıoğlu Y. (2017). Kampana tipi ve disk tipi manyetoreolojik frenlerin sayısal yöntemlerle karşılaştırılması. Fen Bil. Derg., 5: 1- 10

Kaya E. (2019). Manyetoreolojik Akışkanların Sentezi ve Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya

Sr, Ce ve Mg ile Katkılanmış La2O3 ve La2O2CO3 Nanotel Katalizörlerin Düşük Sıcaklık Metanın Oksidatif Birleşme Reaksiyonundaki Katalitik Performanslarının Karşılaştırılması

Emel Engintepe [1,*] & Ayşe Nilgün Akın [1]
[1] Kimya Mühendisliği Kocaeli Üniversitesi
emel.engintepe@kocaeli.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, metanın oksidatif birleşme (OCM) reaksiyonunda kullanılmak üzere sentezlenen La_2O_3 ve $La_2O_2CO_3$ nanotel katalizörlerine Sr (Stronsiyum), Ce (Seryum) ve Mg (Magnezyum) katkılamasının yapısal, morfolojik ve katalitik performans üzerindeki etkisi detaylı olarak araştırılmıştır. Katalizörler hidrotermal yöntemle hazırlanmış, katkı elementleri sentez aşamasında La-tabanlı katalizörlere entegre edilmiştir. X-ray difraksiyonu (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopis (FTIR), alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ve sıcaklık programlı CO_2 desorpsiyonu (CO_2-TPD) analizleri ile katalizörlerin yapısal ve yüzey özellikleri karakterize edilmiştir. Katalitik aktiviteler 350–700 °C sıcaklık aralığında sabit yataklı reaktörde değerlendirilmiştir. Sr katkılı katalizörler katkılanmamış $La_2O_2CO_3$ ve La_2O_3 katalizörlere görece daha düşük dönüşümle birlikte daha yüksek C_2+ seçiciliği sunmuştur. Ce katkısı oksijen taşıma kapasitesini artırmasına rağmen, dönüşüm ve seçicilik üzerinde sınırlı bir iyileşme sağlamıştır. Mg katkısı ise bazik yüzey özelliklerini artırarak CH_4 aktivasyonunu desteklemiş, ancak aynı zamanda yan reaksiyonları da tetikleyerek C_2+ verimini düşürmüştür. Bu sonuçlar, katkı elementlerinin La-tabanlı nanoyapılı katalizörlerin performansını belirgin biçimde etkilediğini ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Metan Oksidatif Birleşmesi (OCM), Katalizör, La_2O_3, $La_2O_2CO_3$, Nanotel.

Problem Durumu

Metanın oksidatif birleşme reaksiyonu (OCM), CH_4 gazının doğrudan değerli C_2 hidrokarbonlarına dönüştürüldüğü önemli bir yöntem olarak ön plana çıkmaktadır. Bu reaksiyon sayesinde doğalgaz ve kaya gazı gibi düşük maliyetli ve bol bulunan kaynaklar, başta etilen ve etan olmak üzere yüksek katma değerli petrokimyasal ürünlere dönüştürülebilmektedir [1]. Bu yönüyle OCM, çok adımlı geleneksel metan dönüşüm süreçlerine kıyasla daha çevreci, daha ekonomik ve enerji verimliliği açısından daha üstün bir alternatif olarak değerlendirilmektedir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan buhar krakingi yöntemi yüksek enerji gereksinimi, dolaylı reaksiyon adımları ve karbon ayak izi gibi dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle doğrudan metan dönüşümüne odaklanan OCM, petrokimya endüstrisinde sürdürülebilir bir alternatif üretim yolu olarak son yıllarda yeniden dikkat çekmektedir [2-5].

Ancak, OCM reaksiyonunun yaygın endüstriyel uygulaması bazı temel sınırlamalarla karşı karşıyadır. Bunlar arasında; yüksek reaksiyon sıcaklığı gereksinimi (>750 °C), düşük C_2+ seçiciliği ve zamanla katalizör kararlılığında yaşanan bozulmalar öne çıkmaktadır. Bu nedenle düşük sıcaklıklarda da yüksek CH_4 dönüşümü ve C_2 seçiciliği sağlayabilecek yeni nesil katalizör sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu bağlamda lantanyum bazlı oksitler, özellikle La_2O_3 ve $La_2O_2CO_3$, oksijen taşıma kapasitesi ve uygun yüzey bazikliği sayesinde OCM için umut vadeden katalizör adayları olarak gösterilmektedir. Ayrıca, katkı elementlerinin (Sr, Ce, Mg gibi) bu sistemlere entegre edilmesiyle; oksijen taşınım kapasitesi, yüzey bazikliği, kristal faz yapısı ve morfolojik özellikler gibi pek çok parametrede önemli değişiklikler ortaya çıkmakta, bu değişiklikler doğrudan katalitik performansı etkilemektedir.

Mevcut literatürde, katkı elementlerinin OCM katalizörleri üzerindeki etkilerine dair pek çok çalışma olmasına rağmen, bu katkıların nanotel yapıdaki lantan oksit sistemlerinde (La_2O_3 ve $La_2O_2CO_3$) nasıl sonuçlar verdiği doğrudan karşılaştırmalı olarak yeterince araştırılmamıştır. Ayrıca, özellikle düşük sıcaklık aralığında (350–700 °C) katkılanmış nanotel yapılı La-tabanlı katalizörlerin performansı, yapı-özellik-reaktivite ilişkisi bağlamında halen açıklığa kavuşturulması gereken bir alandır.

Bu çalışmada, Sr, Ce ve Mg elementleriyle katkılanmış La_2O_3 ve $La_2O_2CO_3$ nanotel katalizörlerin yapısal, morfolojik ve katalitik özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiş; katkıların katalizör davranışı üzerindeki etkisi farklı sıcaklıklarda detaylı biçimde değerlendirilmiştir. Böylece, katkı elementlerinin hangi sistemde daha etkili olduğu ve hangi performans çıktılarında öne çıktığı belirlenerek, OCM için optimize katalizör tasarımı yolunda önemli bir katkı sağlanması hedeflenmiştir.

Yöntem

Bu çalışmada, ağırlıkça %10 (wt%) Sr, Ce ve Mg ile katkılanmış La_2O_3 ve $La_2O_2CO_3$ nanotel katalizörleri hidrotermal yöntemle hazırlanmıştır.

Sr katkılı sistemler için 2 mmol $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ve hesaplanan miktarda $Sr(NO_3)_2$, 40 mL deiyonize su içerisinde çözülmüş, ardından %10'luk NH_3 çözeltisi ile pH=12 olacak şekilde çöktürülmüştür. Çözelti oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldıktan sonra 50 mL'lik Teflon kaplı otoklavlara alınarak 200 °C'de 16 saat süreyle etüvde tutulmuştur. Soğutulan çözelti süzülerek deiyonize su ve etanol ile yıkanmış, ardından 70 °C'de 12 saat kurutulmuş ve son olarak 500 °C ve 700 °C'de 2'şer saat kalsine edilmiştir.

Mg katkılı sistemlerde pH 10.5 olacak şekilde çöktürme yapılmış, katkı tuzu olarak $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılmıştır. Ce katkılı sistemlerde ise çöktürme pH=9'da gerçekleştirilmiş, katkı kaynağı olarak $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ kullanılmıştır. Her üç katkı sistemi için hidrotermal işlem, kurutma ve kalsinasyon koşulları aynıdır.

Elde edilen katalizörlerin kristal yapıları X-ışını kırınımı (XRD), yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile analiz edilmiştir. Katalizörlerin bazik yüzey özellikleri, CO_2 ile sıcaklık programlı desorpsiyon (CO_2-TPD) yöntemiyle belirlenmiştir. Katalitik aktivite testleri ise, 200 mg katalizör ile 6 mm iç çapındaki kuvars reaktörde gerçekleştirildi. Besleme içeriği CH4/O2 = 3 ve CH4/O2/N2 = 72/24/4 oranı kullanılarak toplam 100 ml/dakika'da (Besleme hızı (GHSV) = 30000 l/kgsa) sabit tutuldu.. Katalitik aktiviteler, 350–700 °C sıcaklık aralığında yapılan metan oksidatif birleşme (OCM) testleri ile değerlendirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, metanın oksidatif birleşme (OCM) reaksiyonunda kullanılmak üzere %10 ağırlıkça Sr, Ce ve Mg katkılı La_2O_3 ve $La_2O_2CO_3$ nanotel katalizörleri hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ve katalitik performansları karşılaştırılmıştır. Sentezlenen katalizörler, yapısal ve yüzey karakterizasyon teknikleri ile detaylı olarak analiz edilmiştir. XRD analizleri ile faz oluşumları doğrulanmış, FE-SEM görüntülemeleri ile katkı elementlerinin nanotel morfolojisi üzerindeki etkileri gözlemlenmiştir. CO_2-TPD analizleri ile yüzey bazikliği değerlendirilmiştir.

Katalitik aktivite testleri, 350–700 °C sıcaklık aralığında sabit yataklı bir akışkan yatak reaktör sisteminde gerçekleştirilmiş ve metan dönüşümü ile C_2+ seçicilik değerleri incelenmiştir. Deneysel veriler, katkı elementinin türü ve ana oksit matrisi (La_2O_3 veya $La_2O_2CO_3$) ile katalitik performans arasında belirgin bir ilişki olduğunu göstermiştir. Sr katkılı La_2O_3 katalizörü, yüksek sıcaklıklarda hem dönüşüm hem de C_2+ seçicilik açısından en iyi performansı göstermiştir. Ce katkılı sistemlerde oksijen taşınım kapasitesinin artmasına rağmen dönüşüm ve seçicilik üzerindeki etkiler sınırlı kalmıştır. Mg katkılı sistemlerde ise yüzey bazikliğinin artması CH_4 aktivasyonunu desteklemiş, ancak aynı zamanda yan reaksiyonları artırarak C_2+ veriminin düşmesine neden olmuştur. Sonuç olarak, katkı elementlerinin hem yapısal hem de yüzey özelliklerini modifiye ederek katalitik performans üzerinde çok yönlü etkiler yarattığı belirlenmiştir.

Kaynakça

Karakaya, C., Zhu, H., Zohour, B., Senkan, S., Kee, R. J. (2017). Detailed reaction mechanisms for the oxidative coupling of methane over La2O3/CeO2 nanofiber fabric catalysts. ChemCatChem, 9(24), 4538-4551. https://doi.org/10.1002/cctc.201701172.

Onoja, O. P., Wang, X., Kechagiopoulos, P. N. (2019). Influencing selectivity in the oxidative coupling of methane by modulating oxygen permeation in a variable thickness membrane reactor. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 135, 156-167. https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.11.016.

Wang, W. N., Widiyastuti, W., Ogi, T., Lenggoro, I. W., Okuyama, K. (2007). Correlations between crystallite/particle size and photoluminescence properties of submicrometer phosphors. Chemistry of Materials, 19(7), 1723-1730. https://doi.org/10.1021/cm062887p

Schwach, P., Pan, X., Bao, X. (2017). Direct conversion of methane to value-added chemicals over heterogeneous catalysts: challenges and prospects. Chemical reviews, 117(13), 8497-8520. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00715.

Liu, J., Yue, J., Lv, M., Wang, F., Cui, Y., Zhang, Z., Xu, G. (2022). From fundamentals to chemical engineering on oxidative coupling of methane for ethylene production: A review. Carbon Resources Conversion, 5(1), 1-14. https://doi.org/10.1016/j.crcon.2021.11.001.

Bor Karbon Nitrür Esaslı Heteroeklemlerin Fotokatalitik Özelliklerine Dair Deneysel ve Hesaplamalı Bir İnceleme

Nurseli Görener Erdem [1,*], Fatıma Büşra Aslan [1], Murat Oluş Özbek [1] & Esra Bilgin Şimşek [1]

[1] Kimya Mühendisliği Gebze Teknik Üniversitesi

ngorener@gtu.edu.tr

Özet

Günümüzde hızlı nüfus artışı endüstrileşmeye bağlı olarak yer altı ve yüzey suları, kalıcı organik kirleticilerle ciddi şekilde kirlenmektedir. Mevcut endüstriyel arıtma yöntemleri bu tür kirleticilerin gideriminde yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle oksidasyon, adsorpsiyon ve fotokatalitik bozunma gibi çeşitli ileri arıtım teknolojileri geliştirilmektedir. Sürdürülebilir ve çevre dostu bir yöntem olarak öne çıkan güneş ışığıyla çalışan fotokatalitik prosesler, dirençli organik kirleticileri etkili bir şekilde zararsız bileşiklere dönüştürebilmektedir.

Fotokataliz alanında son yıllarda, farklı yarı iletken malzemeler arasında oluşturulan heteroeklem yapılar; yük taşıyıcı ayrışmasını iyileştirme, ışık absorpsiyonunu artırma ve katalitik aktiviteyi geliştirme potansiyelleri sayesinde ön plana çıkmaktadır. Bu bağlamda, metal tungstatlar; ayarlanabilir bant yapıları ile son yıllarda fotokatalitik degradasyon proseslerinde incelenmektedirler. Ce2(WO4)3 geniş pH aralığında kararlı yapısı ile solar enerjinin dönüşümünde etkin bir katalizör olarak bilinmekte; ancak, yüksek bant boşluk değeri, hızlı rekombinasyon ve düşük yüzey alanı ile fotokatalitik aktivitesi sınırlanmaktadır. Bu nedenle optik ve fotokatalitik özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Diğer yandan, bor karbon nitrür (BCN) gibi iki boyutlu yarı iletken malzemelerin sahip oldukları elektronik özellikleri, yüksek mekanik dayanımları, geniş yüzey alanları ve görünür ışık altında aktive olmaları ile katalizörlerin özelliklerini iyileştirdikleri bilinmektedir.

Bu çalışma kapsamında, Ce2(WO4)3 katalizörü iki boyutlu BCN ile birlikte sentezlenerek yeni bir heteroeklem yapı oluşturulmuştur. Farklı ağırlık oranlarında sentezlenen hibrit yapılar, yapılar, ultrason destekli fiziksel karıştırma yöntemi ile hazırlanmış; XRD, SEM/EDS, XPS, PL ve UV-Vis DRS gibi karakterizasyon teknikleri ile analiz edilmiştir. Bu çalışma, BCN destekli metal tungstat katalizörlerinin, atık sulardan antibiyotik giderimine yönelik etkili ve gelecek vadeden bir alternatif olarak değerlendirilebileceğini ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Bor Karbon Nitrür, Fotokataliz, Metal Tungstat. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Problem Durumu

Günümüzde sanayileşme ve hızlı nüfus artışıyla birlikte kimyasal maddelerin günlük yaşamın her alanında kullanımı önemli ölçüde artmıştır. Bu durum, su ortamlarında kirletici konsantrasyonlarının yükselmesine yol açmakta ve mikro kirleticilerin çeşitliliği ile küresel ölçekte çevresel sorunların başlıca nedenleri arasında yer almaktadır [1]. Özellikle tekstil, tarım ve ilaç gibi çeşitli endüstriyel sektörlerden kaynaklanan organik boyar maddeler, pestisitler ve antibiyotikler gibi kirleticiler; tatlı su kaynakları ve içme suyu temini açısından ciddi tehditler oluşturmaktadır [2]. Bununla birlikte, konvansiyonel arıtma sistemleri, bu dirençli kirleticilerin etkin şekilde uzaklaştırılmasında yetersiz kalmakta, bu nedenle ileri arıtım teknolojilerinin geliştirilmesi kaçınılmaz hale gelmektedir. Bu bağlamda, temiz su kaynaklarının korunması ve sürdürülebilir biçimde kullanımı amacıyla, yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan güneş ışığı kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik prosesler su arıtımı için çevre dostu ve etkili bir çözüm sunmaktadır.

Son yıllarda, metal tungstatlar ayarlanabilir enerji boşlukları, yapısal/boyut değişiminin kolaylığı, termal ve kimyasal kararlılıkları, kolay sentezlenebilmeleri ve düşük toksisiteleri sebebi ile oldukça dikkat çekmektedir. Fakat; elektron/boşluk çiftlerinin yüksek rekombinasyon hızı sebebiyle kullanımları sınırlıdır [3]. Diğer yandan, metal içermeyen iki boyutlu bor karbon nitrür ayarlanabilir bant yapısı, üstün kimyasal kararlılığı, yapısal esnekliği ve bor, karbon ve azot atomlarının tek bir kafes içinde birleşmesinden kaynaklanan kendine özgü fizikokimyasal özellikleri sayesinde fotokatalitik uygulamalarda oldukça önemli bir yere sahiptir [4]. Bu bağlamda, mevcut çalışmada, iki boyutlu BCN ile Ce2(WO4)3 katalizörünün iyileştirilmesi ve atıksularda yaygın olarak bulunan dirençli kirleticilerden biri olan tetrasiklin antibiyotiğinin etkin bir şekilde giderilmesini amaçlayan fotokatalitik sistemin geliştirilmesi hedeflenmektedir.

Yöntem

Bor karbon nitrür (BCN), melamin ve borik asidin 90 ºC'de termal olarak karıştırılması ve ardından 550 ºC'de 5 ºC/dk sabit ısıtma hızında kül fırında muamele edilmesi ile sentezlenirken, saf Ce2(WO4)3, Na2WO4.2H2O metal başlatıcıları ile bazik ortamda çöktürme yöntemi ile sentezlenerek ve ardından 550 ºC'de kalsine edilmiştir [5]. CeW/BCN kompozit katalizörleri ise impregnasyon yöntemi kullanılarak; farklı BCN ağırlık oranlarında olacak şekilde ultrasonik işlem sonrası 24 saat karıştırılarak elde edilmiş olup, kompozit yapıdaki BCN oranının (%) katalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir. Hetero yapılar Taramalı elektron mikroskopu- Enerji dağılımı spektrometresi (SEM−EDS), X−ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), X−ışını difraksiyonu (XRD), UV-vis difüz reflektans (DRS), Fotolüminesans (PL) gibi karakterizasyon testleri ile incelenmiştir.

Farklı oranlarda sentezlenen hibrit malzemelerin fotokatalitik aktiviteleri görünür ışık altında tetrasiklin antibiyotiğine karşı farklı ortam koşullarında (pH, antibiyotik konsantrasyonu, farklı iyonların ve ağır metallerin varlığı) test edilmiştir. Ayrıca, fotokatalitik proseste etkin radikallerin belirlenmesi için radikal tutum deneyleri 1,4 benzokinon (BQ), etilendiamin tetraasetik asit (EDTA-2Na), ve izopropil alkol (IPA) varlığında gerçekleştirilmiştir. Son aşamada; hibrit katalizörlerin tekrar kullanım potansiyelleri döngü deneyleri ile test edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, bor karbon nitrürün (BCN), Ce2(WO4)3 ile birleştirilerek elde edilen kompozit malzemenin optik özelliklerinin iyileştirilmesi ve fotokatalitik aktivitelerinin artırılması amaçlanmıştır. Farklı oranlarda sentezlenen katalizörlerin fotokatalitik ve foto-Fenton katalitik

performansları, tetrasiklin antibiyotiğinin degredasyonu üzerindeki etkileri incelenerek değerlendirilmiştir. Elde edilen katalizörlerin morfolojik özellikleri ve kristal yapısı SEM ve XRD analizleri ile incelenmiştir. SEM sonuçlarına göre saf BCN silindirik çubuk yapıda bir morfolojiye sahipken saf Ce2(WO4)3 küresel benzeri yapıya sahiptir. XRD analizleri ile saf Ce2(WO4)3 kristallerinin monoklinik wurtzite yapısı ile başarılı bir şekilde sentezlendiği ortaya konulmuş olup hibridizasyon sonrasında kristal yapının korunduğu görülmektedir. UV−vis DRS ve PL analizleri analizleri ile katalizörlerin optik özelliklerindeki iyileşme incelenmiş olup hibridizasyon sonrası katalizörlerin bant boşluklarında düşme olduğu ve görünür ışık absorpsiyon kapasitelerinin arttığı gözlenmiştir. Bununla birlikte, elektron/boşluk çiftlerinin rekombinasyon oranlarının belirlendiği PL analizlerinde; saf katalizörlerin hibridizasyon sonrası rekombinasyon hızlarının azaldığı gözlenmiştir. Fotokatalitik aktivite testlerinde, elde edilen katalizörlerin performansları tetrasiklin antibiyotiği degradasyonuna karşı incelenmiş olup saf saf Ce2(WO4)3 katalizörlerünün katalitik performansı 54.7% olarak belirlenirken; BCN ile hibridizasyon sonrasında degradasyon verimi 87.5% olarak ölçülmüştür. Elde edilen bu iyileşmeler, hibridizasyon ile birlikte hetero yapılarda oluşan Type II mekanizması ile açıklanmıştır. Yapılan döngü deneyleri sonrasında elde edilen SEM ve XRD analizleri, hibrit yapıların morfolojik ve kristal özelliklerinde belirgin bir değişim olmadığını ve fotokatalizörlerin yeniden kullanımda da yüksek performanslarını koruduklarını ortaya koymuştur. Hesaplamalı modelleme çalışmaları, hibrit yapıda bor karbon nitrürün bor atomları üzerinde deprotonize olmuş hidroksil grupları aracılığıyla tercihli kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiğini ve Ce ile W atomları üzerinde kararlı adsorpsiyonun oluştuğunu ortaya koymuştur. Mevcut çalışma ile çevre dostu bor karbon nitrür ile fotokatalizörlerin özelliklerinin ve katalitik performanslarının etkin şekilde iyileştirildiği belirlenmiştir.

Kaynakça

N.H. Solangi, R.R. Karri, S.A. Mazari, N.M. Mubarak, A.S. Jatoi, G. Malafaia, A.K. Azad, MXene as emerging material for photocatalytic degradation of environmental pollutants, Coord Chem Rev 477 (2023). https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214965.

Y. Jin, J. Geng, J. Wang, F. Ren, Z. chen, Z. Sun, C. Yan, P.G. Ren, Recent advances of MXenes in the photocatalytic pollutant degradations for environmental applications: A mini review, J Environ Chem Eng 11 (2023). https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110052.

P. Sharma, A. Kumar, P. Dhiman, G. Sharma, G. Tessema Mola, F.J. Stadler, Recent progress in photocatalytic applications of metal tungstates based Z-scheme and S-scheme heterojunctions, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 132 (2024) 1–21. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.11.004.

K. Sivaprakash, M. Induja, P. Gomathipriya, S. Karthikeyan, S.T. Umabharathi, Single-step synthesis of efficient nanometric boron carbon nitride semiconductor for photocatalysis, Mater Res Bull 134 (2021). https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111106.

H.W. Zhang, Y.Y. Li, W.Q. Huang, B.X. Zhou, S.F. Ma, Y.X. Lu, A.L. Pan, G.F. Huang, Hollow BCN microrods with hierarchical multichannel structure as a multifunctional material: Synergistic effects of structural topology and composition, Carbon N Y 148 (2019) 231–240. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.03.074.

Metan Piroliz Reaksiyonu İçin Pd-B/Al2O3 Katalizörünün Geliştirilmesi

Zeynep Zuhal Bozbay [1,*] & Fatma Çiğdem Güldür [1]
[1] Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi
zeynepbozbay.123@gmail.com

Özet

Metan pirolizi, yalnızca hidrojen ve katı karbon üretimiyle düşük karbon salımlı enerji dönüşümüne katkı sağlayan çevreci bir yöntemdir. Ancak reaksiyon sırasında katalizör yüzeyinde biriken karbon, aktif merkezleri pasifleştirerek katalizör ömrünü kısaltmakta ve sürecin ekonomik uygulanabilirliğini sınırlandırmaktadır. Bu çalışma, karbon birikimini azaltmaya yönelik olarak Pd/Al_2O_3 katalizörüne bor katkısı eklenerek yeni nesil katalizör sistemlerinin geliştirilmesini amaçlamaktadır. Literatürde bor katkısının Pd bazlı sistemlerde metan pirolizi özelinde incelenmemiş olması, çalışmanın özgün yönünü oluşturmaktadır. Ayrıca Pd-B/Al_2O_3 dışında Pd-Ni-B/Al_2O_3 ve Pd-Co-B/Al_2O_3 katalizörleri de sentezlenerek borun farklı aktif metallerle etkileşimi değerlendirilmiştir. Tüm katalizörler sabit parametrelerle ıslak emdirme yöntemiyle hazırlanmış ve XPS analizi ile karakterize edilmiştir. Ni içeren katalizörde yaklaşık 855 eV ve 873 eV merkezli piklerin Ni–B bağlarına, Co içeren katalizörde ise 779 eV'de Co–B bağını temsil eden piklerin gözlemlenmesi, borun aktif metal ile bağ yaptığına işaret etmektedir. Her iki bimetalik sistemde 198 eV civarında gözlenen B–O piki, borun destek malzemesi olan Al_2O_3 ile de kimyasal etkileşim kurduğunu göstermektedir. Öte yandan, yalnızca Pd içeren sistemde Pd–B bağını temsil edecek herhangi bir karakteristik pik tespit edilememiştir. Bu bulgular, yalnızca bimetalik sistemlerin hedeflenen yapısal özellikleri sağladığını ortaya koymaktadır. Reaksiyon sonrası yapılacak XPS analizleri ile bu hipotezler desteklenecek ve bor katkısının karbon birikimi üzerindeki etkisi detaylandırılacaktır. Çalışma, sürdürülebilir hidrojen üretim süreçleri için daha uzun ömürlü katalizörlerin geliştirilmesine yönelik araştırmalara katkı sağlayabilecek niteliktedir.

Anahtar Kelimeler: Metan Pirolizi, Karbon Birikimi, Bor, Bimetalik Katalizör.

Problem Durumu

Fosil yakıtların çevresel etkileri ve enerji dönüşüm süreçlerindeki karbon salınımları, alternatif ve sürdürülebilir teknolojilerin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu bağlamda, güçlü bir sera gazı olan metanın, karbondioksit gibi yan ürünler oluşturmadan hidrojen ve katı karbon gibi değerli ürünlere dönüştürüldüğü metan pirolizi süreci, çevre dostu bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Metandan hidrojen üretimi sağlayan diğer yöntemlerin aksine, metan pirolizi sırasında hiçbir sera gazı emisyonu oluşmamakta ve bu yönüyle proses, sıfır emisyon hedefli enerji dönüşüm teknolojileri arasında öne çıkmaktadır. Ancak bu teknolojinin yaygınlaşmasının önündeki en önemli engel, reaksiyon sonucunda oluşan karbonun katalizör yüzeyinde birikerek katalizörün deaktive olmasına neden olmasıdır. Oluşan karbon, katalizörün aktif yüzeylerinde birikerek bu yüzeyleri bloke eder; katalitik aktiviteyi giderek azaltır ve kısa bir süre içinde sistemi tamamen etkisiz hâle getirir. Bu durum, metan pirolizinin uzun süreli ve ekonomik olarak sürdürülebilirliğini sınırlamaktadır. Bu nedenle, karbon birikimini azaltabilecek, daha stabil ve uzun ömürlü katalizörlerin geliştirilmesi hem çevresel sürdürülebilirlik hem de proses verimliliği açısından büyük önem taşımaktadır.

Yöntem

Bu çalışmada, metan pirolizi reaksiyonunda karbon birikimini azaltmaya yönelik olarak bor katkılı Pd bazlı katalizör sistemleri sentezlenmiştir. Paladyumlu sistemlerde bor katkısının etkisini değerlendirebilmek amacıyla, biri bor katkılı, diğeri katkısız olmak üzere iki farklı Pd/Al_2O_3 katalizörü hazırlanmıştır. Bor katkısının bimetalik sistemlerdeki etkisini karşılaştırmalı olarak değerlendirebilmek amacıyla ise $Pd\text{-}Ni\text{-}B/Al_2O_3$ ve $Pd\text{-}Co\text{-}B/Al_2O_3$ olmak üzere iki farklı bimetalik katalizör daha sentezlenmiştir. Katalizör sentezinde destek malzemesi olarak Al_2O_3 kullanılmış, aktif metal oranı tüm katalizörlerde %3 olarak sabit tutulmuştur. Katalizörler, ıslak emdirme yöntemiyle hazırlanmış; ardından sabit kurutma ve kalsinasyon adımlarıyla aktive edilmiştir. Metan pirolizi deneyleri, 750 °C sıcaklıkta, 25 ml/dk metan gazı debisiyle, yatay tüp fırında 20 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sırasında oluşan gaz ürünlerini izlemek üzere reaktör çıkışına su dolu bir gaz yıkama tüpü bağlanmıştır. Hidrojen üretimi, çıkış hattına bağlanan su dolu gaz yıkama tüpünde gözlemlenen kabarcık oluşumuyla nitel olarak doğrulanacaktır. Sentezlenen katalizörler, reaksiyon öncesi ve sonrası XPS analiziyle karakterize edilmiş; borun yüzeydeki bağ yapısı, paladyum ile etkileşimi ve karbon birikiminin kimyasal karakteri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Reaksiyon öncesi XPS analizleri sonucunda, $Pd\text{-}B/Al_2O_3$ katalizöründe aktif metal ve destek malzemesine ait karakteristik pikler gözlemlenmiştir. Katkı malzemesi olan bora ait 1s piki ~191 eV civarında belirlenmiş; ayrıca B–O bağına karşılık gelen karakteristik pik ise ~198 eV civarında tespit edilmiştir. Ancak Pd–B bağının varlığına dair doğrudan bir XPS sinyali saptanamamıştır. Buna karşın, $Pd\text{-}Ni\text{-}B/Al_2O_3$ katalizöründe beklenildiği üzere aktif metal ve destek malzemesine ait karakteristik piklerin yanı sıra, ~855 eV ve ~873 eV enerji seviyelerinde Ni–B bağlarını temsil eden pikler tespit edilmiştir. Benzer şekilde, $Pd\text{-}Co\text{-}B/Al_2O_3$ katalizöründe de ~779 eV civarında Co–B bağını gösteren belirgin pikler gözlemlenmiştir. Bu veriler, bor katkısının tüm katalizörlerde destek malzemesiyle bağ yapmış olabileceğini; ancak yalnızca bimetalik sistemlerde aktif metallerle doğrudan bağ oluşturabildiğini net biçimde ortaya koymaktadır. Karbon birikimini farklı sistemlerde inceleyen literatür çalışmaları da göz önünde bulundurulduğunda, bimetalik sistemlerin bu birikimi azaltmada daha etkili olabileceği öngörülmektedir. Reaksiyon sonrası yapılacak XPS analizleriyle karbonun bağ

yapısı incelenecek; bor katkısının karbon birikiminin türü ve miktarı üzerindeki etkisi detaylı olarak değerlendirilecektir. Bu sonuçlar, literatürde metan pirolizi özelinde incelenmemiş olan bor katkısının karbon birikimi üzerindeki etkisini açıklamayı amaçlamaktadır.

Kaynakça

Ogihara, H., Takenaka, S., Yamanaka, I., Tanabe, E., Genseki, A., & Otsuka, K. (2006). Formation of highly concentrated hydrogen through methane decomposition over Pd-based 46 catalysts. Journal of Catalysis, 238(2), 353–360.

Rahman, S. H. S. Z. A. (2004). The effect of catalyst support on the decomposition of methane to hydrogen and carbon. IIUM Engineering Journal, 5(1).

Korányi, T. I., Németh, M., Beck, A., & Horváth, A. (2022). Recent advances in methane pyrolysis: Turquoise hydrogen with solid carbon production. Energies, 15(17), 6342.

Xu, J., & Saeys, M. (2006). Improving the coking resistance of Ni-based catalysts by promotion subsurface boron. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.05.029 Journal of Catalysis, 242(1), 217–226.

Pudukudy, M., & Yaakob, Z. (2015). Methane decomposition over Ni, Co and Fe based monometallic catalysts supported on sol gel derived SiO2 microflakes. Chemical Engineering Journal, 262, 1009-1021.

Dumeignil, F., Sato, K., Imamura, M., Matsubayashi, N., Payen, E., & Shimada, H. (2006). Characterization and hydrodesulfurization activity of CoMo catalysts supported on boron doped sol–gel alumina. Applied Catalysis A: General, 315(1).

Doğrudan Gliserol Yakıt Pilleri için Aktif Karbon Destekli Ni-Mn Katalizörlerinin Elektrokimyasal Performansının İncelenmesi

Yavuz Yağızatlı [1,*] & Alpay Şahin [1]
[1] Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi
yavuzyagizatli@gazi.edu.tr

Özet

Yakıt pilleri, yüksek enerji verimi, uzun çalışma süresi ve düşük emisyon gibi avantajlarıyla fosil yakıtlara alternatif olarak dikkat çekmektedir. Ancak hidrojen beslemeli yakıt pilleri, yakıtın taşınması, depolanması ve yüksek maliyetli katalizörlerin kullanılması gibi dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle, hidrojen beslemeli yakıt pilleri yerine sıvı beslemeli yakıt pilleri giderek daha fazla ilgi görmektedir. Gliserol, biyodizel üretiminden yüksek miktarda ve düşük maliyetle elde edilebilmesi, yüksek enerji yoğunluğu, kolay depolanabilirliği ve çevre dostu özellikleriyle son derece uygun bir yakıttır. Gliserolün moleküler yapısının karmaşıklığı, oksidasyon sürecini çok kademeli ve kinetik açıdan zor hale getirmektedir. Bu durum, reaksiyon ara ürünlerinin katalizör yüzeyinde birikmesine ve performansın düşmesine yol açmaktadır. Bu nedenle, gliserol elektrooksidasyon reaksiyonu (GEOR) için düşük maliyetli, yüksek aktiflik ve seçicilik sunan, aynı zamanda ara ürünlere karşı yüksek toleransa sahip anot katalizörlerin geliştirilmesi kritik öneme sahiptir.

Bu çalışmada, aktif karbon (AC) destekli Ni-Mn bimetalik katalizörlerinin, doğrudan gliserol yakıt pillerinin anot tarafında gerçekleşen gliserol elektrooksidasyonu (GEOR) reaksiyonu için elektrokimyasal aktiviteleri ve kararlılıkları incelenmiştir. Katalizörler, kütlece %90 oranında destek ve %10 oranında toplam metal içerecek şekilde, metal fazı Ni/Mn bileşenleri sırasıyla %90-%10, %80-%20 ve %70-%30 molar oranlarında olacak şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen AC destekli Ni-Mn katalizörlerinin elektrokimyasal performansları, döngüsel voltametri (CV), doğrusal taramalı voltametri (LSV), kronoamperometri (CA) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile değerlendirilmiştir. Elektrokimyasal testlerin yanı sıra, katalizörlerin yapısal ve yüzey özellikleri Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), X-ışını kırınımı (XRD) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile karakterize edilmiştir. 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilen CV çalışmaları sonucu Ni oranı en yüksek olan Ni90Mn10@AC katalizörünün yaklaşık 0.6 V'da 2.96 mA/cm2 ile en yüksek akım yoğunluğunu sergilediği ve nikelin gliserol elektrooksidasyonunda ana aktif merkez olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, CA analizleri uzun süreli stabilite açısından farklı bir eğilim ortaya koymuştur. Kütlece %80 Ni ve %20 Mn içeren katalizör (Ni80Mn20@AC), 1000 saniye sonunda yaklaşık 1.5 mA/cm2 ile en yüksek sabit akım yoğunluğunu korumuştur. Bu durum, Mn'nin katalizör yüzeyinde adsorplanan ara türlerin desorpsiyonunu kolaylaştırarak zehirlenmeyi engellediğini göstermiştir. EIS sonuçları da bu durumu desteklemiştir. Ni80Mn20@AC, en düşük yük transfer direncine sahiptir ve bu da elektron transfer kinetiğinin bu katalizörde daha verimli gerçekleştiğini göstermiştir. Bu durum Mn katkısının yüzey hidroksil türlerini stabilize ederek yük transferini hızlandırıcı bir rol oynadığına işaret etmiştir.

Sonuçlar, Ni ve Mn arasındaki bileşim oranının gliserol elektrooksidasyonu üzerindeki elektrokimyasal aktivite, kararlılık ve yük transfer kinetiği açısından belirleyici olduğunu ve uygun oranlarda sağlanan sinerjik etkinin katalizör performansını önemli ölçüde artırabildiğini göstermiştir. Geçiş metallerine dayalı Ni-Mn bimetalik katalizörlerin, düşük maliyetli, yüksek performanslı ve kararlı yapılarıyla gliserol elektrooksidasyonu için umut vadeden anot katalizör adayları arasında yer

alacağını ve bu alandaki platin dışı alternatiflerin geliştirilmesine katkı sağlayabileceğini ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Gliserol, GEOR, Yakıt Pili, Anot Katalizör, Döngüsel Voltametri

Problem Durumu

Artan enerji talebi, fosil yakıtların sınırlı rezervleri ve çevresel etkileri nedeniyle sürdürülebilir ve çevre dostu enerji üretim yöntemlerinin geliştirilmesi küresel bir zorunluluk haline gelmiştir. Bu bağlamda, yakıt pilleri yüksek enerji verimi, uzun ömür, düşük çevresel etki ve sessiz çalışma gibi avantajları sayesinde fosil yakıtların yerini alabilecek çevre dostu enerji sistemleri olarak değerlendirilmektedir. Ancak hidrojenin üretim, depolama ve taşınma süreçlerindeki zorluklar, hidrojen beslemeli yakıt pillerinin yaygın olarak kullanımını sınırlamaktadır. Bu dezavantajları aşmak amacıyla doğrudan sıvı beslemeli yakıt pilleri (DSBYP) son yıllarda önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir [1,2]. Özellikle gliserol gibi çevre dostu, yüksek enerji yoğunluğuna sahip ve biyodizel üretiminin yan ürünü olarak bolca bulunabilen yakıtlar oldukça dikkat çekmektedir [3-5]. Ancak gliserolün çok fonksiyonlu yapısı nedeniyle elektrooksidasyonu oldukça karmaşık bir süreçtir ve bu süreçte oluşan ara türler, anot katalizör yüzeyinde birikerek zehirlenmeye ve performans kaybına neden olmaktadır [6,7]. Bu nedenle, gliserol elektrooksidasyonu (GEOR) için yüksek aktiviteye, seçiciliğe ve CO toleransına sahip katalizörlerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Soy metaller yüksek elektroaktiviteye sahip olmakla birlikte, yüksek maliyetleri ve düşük zehirlenme toleransları nedeniyle ticari uygulanabilirliklerini sınırlandırmaktadır [7, 8]. Bu nedenle, soy metal içermeyen alternatif katalizör sistemleri üzerinde yoğun çalışmalar yürütülmektedir.

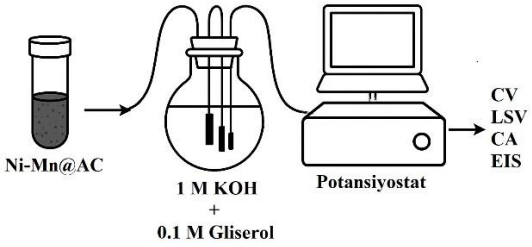
Nikel, gliserol elektrooksidasyon reaksiyonunda -OH gruplarına karşı yüksek elektrofilik etkileşim göstermesi, alkalin ortamda aktif hidroksit türleri oluşturarak reaksiyonu düşük potansiyellerde başlatabilmesi ve platin gibi soy metallere kıyasla düşük maliyeti nedeniyle sıkça tercih edilen bir anot katalizörüdür [9, 10]. Ancak, nikelin elektrokimyasal kararlılığı sınırlı olup, ara ürünlerin yüzeyde birikmesi nedeniyle zehirlenmeye karşı dayanıklılığı düşüktür. Mangan ise, aktif hidroksit türlerinin oluşumunu destekleyerek reaksiyon ara ürünlerin daha kolay desorbe edilmesini sağlamakta ve bu sayede hem yük transfer kinetiğini iyileştirmekte hem de katalizörün uzun süreli kararlılığını artırmaktadır [11, 12]. Bununla birlikte, yüksek elektroaktiviteye sahip olmayan aktif karbon (AC), yüksek özgül yüzey alanı ve kimyasal kararlılık gibi özellikleri sayesinde partiküllerin homojen dağılmasını sağlamakta ve aktif bölgelerin artmasına katkıda bulunmaktadır [10]. Bu çalışmada, farklı molar oranlarda sentezlenen AC destekli Ni-Mn bimetalik katalizörlerin GEOR üzerindeki elektrokimyasal aktiviteleri ve kararlılıkları incelenerek, en uygun metal bileşiminin belirlenmesi ve platin içermeyen, düşük maliyetli, yüksek performanslı anot katalizör geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Yöntem

Aktif karbon destekli Ni-Mn katalizörleri sodyum bor hidrür (NaBH4) ile indirgeme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Sentez çalışmalarında Ni kaynağı olarak Nikel (II) nitrat ve Mn kaynağı olarak da Mangan klorür kullanılmıştır. Ni-Mn metallerinin oranları molce %90-%10, %80-%20 ve %70-%30 olacak şekilde bu tuzlar tartılmış, oda sıcaklığında sürekli karıştırma altında deiyonize su içerisinde çözülmüştür. Eş zamanlı olarak destek malzemesi olan aktif karbon da çözücü olarak kullanılan etanol içerisinde çözülmüştür. Burada metal/destek malzemesi kütlesel oranı %10-%90 olacak şekilde sabit tutulmuştur. Homojen çözeltiler elde edildikten sonra, metal çözeltileri destek çözeltisine ilave edilmiş, ardından elde edilen çözeltiye damla damla NaBH4 ilave edilerek indirgeme işlemi yapılmıştır. İndirgeme işlemi tamamlandıktan sonra fazla NaBH4 ve metal tuzlarının

giderilmesi amacıyla süzme ve takiben yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yıkama işleminden sonra elde edilen malzemeler etüvde 1 gün boyunca 80oC sıcaklıkta kurutulmuştur.

Sentezlenen katalizörlerin gliserol elektrooksidasyonundaki aktiviteleri döngüsel voltametri (CV), doğrusal taramalı voltametri (LSV), kronoamperometri (CA) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile incelenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler 3 elektrotlu potansiyostatta gerçekleştirilmiştir. Referans, karşıt ve çalışma elektrotu olarak sırasıyla Ag/AgCl, Pt ve camsı karbon kullanılmıştır. Ölçümler 1 M KOH ve 0.1 M gliserol içerisinde yürütülmüştür (Şekil 1). Elektrokimyasal testlerin yanı sıra, sentezlenen katalizörler Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), X-ışını kırınımı (XRD) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile karakterize edilmiştir.



Şekil 1. Elektrokimyasal deneylerin yürütüldüğü sistem

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, aktif karbon (AC) destekli Ni-Mn bimetalik katalizörlerin doğrudan gliserol beslemeli yakıt pilleri (DGBYP) için anot malzemesi olarak elektrokimyasal performansları değerlendirilmiştir. CV sonuçları, özellikle 50 mV/s tarama hızında Ni90Mn10@AC katalizörünün yaklaşık 2.96 mA/cm² pik akım yoğunluğu ile en yüksek elektrokimyasal aktiviteyi sergilediğini göstermiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Sentezlenen AC destekli Ni-Mn katalizörlerinin 50 mV/s tarama hızındaki akım yoğunlukları

Katalizör	**Akım Yoğunluğu @0.6V (mA/cm2)**
Ni90Mn10@AC	2.96
Ni80Mn10@AC	2.34
Ni70Mn10@AC	1.53

Bu, nikelin gliserol elektrooksidasyonundaki ana aktif merkez olduğunu göstermiştir. LSV ölçümleri ile ise, Ni90Mn10@AC katalizörünün en yüksek akım yoğunluğunu koruduğunu ve düşük aşırı potansiyelde reaksiyon başlatma kapasitesine sahip olduğunu belirlenmiştir. Bu sonuç Ni ağırlıklı katalizörün kinetik açıdan daha avantajlı olduğunu ortaya koymaktadır. Katalizörlerin kararlılığı, CA testleri ile değerlendirilmiş ve Ni80Mn20@AC katalizörü yaklaşık 3 mA/cm² ile en yüksek başlangıç akım yoğunluğuna sahiptir. Ayrıca, 1000 saniye sonunda bu değer yaklaşık 1.85 mA/cm2 akım yoğunluğuna düşmesine rağmen kararlılığı en yüksek katalizör olmuştur. Diğer katalizörlerde ise akım yoğunluğu zamanla daha fazla azalmıştır. Bu sonuçlar, optimum Mn katkısının katalizör zehirlenmesini azaltarak uzun vadeli dayanıklılığı artırabileceğini göstermiştir. EIS analizine ait Nyquist diyagramları, Ni80Mn20@AC katalizörünün en düşük yük transfer direnci ile en verimli elektron transferine sahip olduğunu ortaya koymuştur. Bu durum Mn katkısının uygun oranlarda

kullanıldığında yük transfer kinetiğini iyileştirdiğini ancak aşırı Mn oranının iletkenliği ve elektoaktiviteyi olumsuz etkileyebileceğini göstermiştir. XRD analiz sonuçlarında, AC destekli katalizörlerde keskin ve belirgin kristal fazlara ait yansımalardan ziyade, geniş ve düşük yoğunluklu pikler gözlemlenmiştir. Bu durum, aktif karbonun amorf karakterinin katalizör yapısına da yansıdığını göstermektedir.

Bu çalışmada, aktif karbon destekli Ni-Mn bimetalik katalizörlerin gliserol elektrooksidasyonundaki aktivitesi ve kararlılığı ayrıntılı olarak incelemiştir. Mn katkısının ara ürünlerin desorpsiyonunu kolaylaştırarak zehirlenmeyi engellediğini, yük transfer kinetiğini hızlandırdığını ve böylece Ni/Mn oranının performans üzerinde belirleyici olduğunu göstermiştir. Elde edilen bulgular Ni-Mn katalizörlerin düşük maliyetli, platin içermeyen bir anot malzemesi olarak umut vadetmektedir. Bimetalik ve metal oksit katalizörlere yönelik araştırmalarda yenilikçi katalizörlerin geliştirilmesi, reaksiyon mekanizmalarının derinlemesine anlaşılması doğrudan sıvı beslemeli yakıt pilleri için ucuz, kolay bulunabilir katalizör geliştirilmesi açısından gelecekteki çalışmalara katkı sağlayacaktır. Çalışmanın ilerleyen aşamalarında Ni/Mn oranının optimize edilmesinin yanı sıra, Ni-Mn katalizörlerine üçüncü bir element veya heteroatom dopingleri eklenerek elektron yapısının ve aktif bölgelerin iyileştirilmesi planlanmaktadır.

Kaynakça

E. Antolini, E.R. Gonzalez, Alkaline direct alcohol fuel cells, Journal of Power Sources 195 (2010) 3431-3450. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.145.

Z. Zhang, L. Xin, W. Li, Electrocatalytic oxidation of glycerol on Pt/C in anion-exchange membrane fuel cell: Cogeneration of electricity and valuable chemicals, Applied Catalysis B: Environmental 119-120 (2012) 40-48. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.02.009.

R.S.B. Zakari, M. Elkadi, M.I. Hassan Ali, A. Raj, Advancing crude glycerol electro-oxidation via fuel cell technology: Progress, challenges, and opportunities for sustainable energy applications, Energy Conversion and Management: X (2025) 101160. https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2025.101160.

M. Braun, C.S. Santana, A.C. Garcia, C. Andronescu, From waste to value – Glycerol electrooxidation for energy conversion and chemical production, Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry 41 (2023) 100829. https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2023.100829.

Q. Yin, X. Xie, L. Xu, S. Geng, Boosting electrocatalytic glycerol oxidation reaction to formate based on Mn-doped Ni7P3, Journal of Alloys and Compounds 1022 (2025) 179867. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.179867.

T. Li, D.A. Harrington, An Overview of Glycerol Electrooxidation Mechanisms on Pt, Pd and Au, ChemSusChem 14 (2021) 1472-1495. https://doi.org/10.1002/cssc.202002669.

E. Antolini, 2019. Glycerol Electro-Oxidation in Alkaline Media and Alkaline Direct Glycerol Fuel Cells. Catalysts. 9. https://doi.org/10.3390/catal9120980.

L. Fan, B. Liu, X. Liu, N. Senthilkumar, G. Wang, Z. Wen, Recent Progress in Electrocatalytic Glycerol Oxidation, Energy Technology 9 (2021) 2000804. https://doi.org/10.1002/ente.202000804.

V.L. Oliveira, C. Morais, K. Servat, T.W. Napporn, G. Tremiliosi-Filho, K.B. Kokoh, Studies of the reaction products resulted from glycerol electrooxidation on Ni-based materials in alkaline medium, Electrochimica Acta 117 (2014) 255-262. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.127.

R.S.B. Zakari, G.D.J. Guerrero Peña, A.H. Pasanaje, M. Elsayed, S. Kuppireddy, M.I. Hassan Ali, A. Raj, M. Elkadi, Effect of phosphorus on the physicochemical and electrochemical properties of Ni/Carbon

electrodes for glycerol electrooxidation, Case Studies in Chemical and Environmental Engineering 10 (2024) 100768. https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100768.

Y. Zhao, E.M. Björk, Y. Yan, P. Schaaf, D. Wang, Recent progress in transition metal based catalysts and mechanism analysis for alcohol electrooxidation reactions, Green Chemistry 26 (2024) 4987-5003. https://doi.org/10.1039/D4GC00227J.

M. Song, Y. Bai, J. Li, X. Qi, Efficient strategies for the preparation of non-noble metal catalysts for electrocatalytic glycerol oxidation towards high-value-added chemicals, RSC advances 15 (2025) 20513-20529. https://doi.org/10.1039/D5RA02222C

Farklı W- Oranlarındaki Aktif Karbon Destekli Katalizörler ile H2S'ten H2 Üretimi

Ceren Şahin [1,*], Yaren Ataseven [1], Mert Yekta Doğan [1], Sena Yaşyerli [1], Nail Yaşyerli [1], Hüseyin Arbağ [1] & H. Mehmet Taşdemir [1]

[1] Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi

cerenshn9797@gmail.com

Özet

Hidrojen sülfür (H2S), doğalgaz üretimi, petrol rafinasyonu ve çeşitli endüstriyel proseslerin yan ürünü olarak açığa çıkan, yüksek toksisiteye sahip ve çevresel açıdan zararlı bir gazdır [1]. H2S'in çevreye olan olumsuz etkilerini minimize etmek ve aynı zamanda bu zararlı atığı değerli bir enerji kaynağı olan hidrojene dönüştürmek, sürdürülebilir enerji ve çevre teknolojileri açısından büyük önem taşımaktadır [2]. H2S'in hidrojen ve elementel kükürde ayrışması endotermik ve kendiliğinden gerçekleşmeyen bir süreçtir ve yalnızca yüksek sıcaklıklarda termodinamik olarak mümkün hâle gelir [3]. Bu nedenle, yüksek dönüşüm oranlarına ulaşmak için termal olarak kararlı, seçici ve katalitik olarak aktif malzemelerin kullanılması gereklidir. Bu süreç, COx içermeyen hidrojen üretimi için iyi bir yol olmakla kalmayıp aynı zamanda karbon nötr enerji vizyonuyla da örtüşen uygulanabilir bir alternatifi temsil etmektedir.

Bu çalışmada atık talaştan H3PO4 kimyasal aktivasyonuyla aktif karbon (AC) malzemeleri sentezlenmiştir. Yüksek grafitizasyon sağlamak amacıyla 900 oC'de 1 saat boyunca karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından, W etkisini araştırmak amacıyla, aktif karbon üzerine kütlece %1, %5 ve %10 oranlarında W metali yüklenerek monometalik katalizörler ıslak emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Katalizörlerin yapısal özelliklerini değerlendirmek amacıyla, reaksiyon öncesi ve sonrası XRD analizleri gerçekleştirilmiş; kristal yapıdaki değişimler ve olası faz dönüşümleri incelenmiştir.

Katalitik aktivite testleri, konvansiyonel ısıtmalı sistemde 800 °C, mikrodalga ısıtmalı sistemde ise 600 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Besleme gazı olarak %1 H2S içeren (yüksek saflıkta N2 ile dengelenmiş) ve 100 mL/dakika akış hızına sahip bir gaz karışımı kullanılmıştır. Elde edilen aktivite testleri incelendiğinde, mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde 1W@AC, 5W@AC ve 10W@AC katalizörleri ile sırasıyla %39, %46 ve %36 H2S dönüşüm oranları elde edilmiştir. Aynı katalizörlerle konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde ise sırasıyla %28, %32 ve %31 dönüşüm değerleri kaydedilmiştir. Bu sonuçlar, 5W@AC katalizörünün her iki sistemde de en yüksek dönüşümü sağladığını göstermektedir. Konvansiyonel sistemde elde edilen maksimum dönüşüm oranı (%32), 800 °C'deki teorik termodinamik denge dönüşümüne (%28) oldukça yakındır. Mikrodalga reaktör sisteminde elde edilen dönüşüm değeri (%46) 600 °C'deki termodinamik denge dönüşümünden (%6) oldukça yüksek olup bu durum katalizör yüzeyindeki lokal sıcaklıkların reaktörün ölçülebilen sıcaklığından daha yüksek değerlere ulaşması ile açıklanabilir [4,5].

Sonuç olarak, talaş kaynaklı aktif karbon destekli W katalizörlerinin mikrodalga ısıtmalı reaktör sisteminde gösterdiği yüksek performans, H2S'in çevreci bir şekilde bertarafı ve COx içermeyen hidrojen üretimi için etkili bir çözüm sunmaktadır. Mikrodalga ısıtmanın sağladığı kinetik ve enerji verimliliği avantajlarıyla düşük sıcaklıklarda dahi termodinamik sınırların aşılması mümkün olmuştur. Bu çalışma, atık geri dönüşümü ve sürdürülebilir enerji üretimini birleştiren, endüstriyel ölçekte uygulanabilir çevre dostu bir yöntem ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Aktif Karbon, H2S'in Katalitik Ayrışması, H2 Üretimi, W

Teşekkür: Gazi Üniversitesi'nden Prof. Dr. Gülşen DOĞU'nun bu çalışmaya sağladığı değerli katkılar için teşekkür ederiz. Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 122M400 numaralı proje kapsamında ve 2247-C Stajyer Araştırmacı Burs Programı (STAR) ile desteklenmiştir. TÜBİTAK'a verdikleri destek için teşekkür ederiz.

Problem Durumu

Hidrojen sülfür (H_2S), doğal gaz rezervleri, petrol rafinerileri, jeotermal enerji sistemleri ve bazı endüstriyel prosesler gibi çeşitli kaynaklardan açığa çıkan, keskin kokulu, son derece toksik ve korozif özelliklere sahip bir gazdır [1]. Bu zararlı bileşiğin atmosfere kontrolsüz salınımı, hem çevresel ekosistemler hem de insan sağlığı açısından ciddi tehditler oluşturmaktadır. Bu nedenle, H_2S'in etkin, güvenli ve çevre dostu yöntemlerle bertaraf edilmesi veya dönüştürülmesi büyük önem arz etmektedir [6]. Diğer yandan, H_2S'in içeriğinde bulunan hidrojenin geri kazanımı, bu atık bileşiğin sadece zararsız hale getirilmesiyle kalmayıp aynı zamanda ekonomik değeri yüksek bir enerji taşıyıcısına dönüştürülmesini sağlamaktadır. Bu kapsamda, karbon salınımı içermeyen, sürdürülebilir bir yöntem olarak H_2 üretimi dikkat çekmektedir. H_2S'in termal ayrışması teorik olarak yüksek sıcaklıklarda mümkün olsa da, bu süreçler genellikle yüksek enerji gereksinimi ve düşük dönüşüm verimi gibi sınırlayıcı faktörlere sahiptir. Bu noktada, katalizörlerin geliştirilmesiyle reaksiyon veriminin artırılması ve özellikle mikrodalga ısıtma gibi alternatif enerji kaynaklarının süreçlere entegre edilmesi, H_2S ayrışmasının daha ekonomik, çevre dostu ve sürdürülebilir bir yaklaşımla gerçekleştirilmesini mümkün kılmaktadır [7].

Yöntem

Hidrojen sülfürün (H_2S) katalitik ayrışmasıyla hidrojen üretimi amacıyla, destek malzemesi olarak talaştan aktif karbon (AC) sentezlenmiş ve üzerine farklı oranlarda tungsten (W) metal yüklemesi yapılmıştır. Aktif karbon, 900 °C'de 1 saat süreyle karbonize edilmiştir ve bu işlem sonucunda malzemenin yüzey alanı ile gözenek yapısının optimize edilmesi sağlanmıştır. Ardından, %1, %5 ve %10 oranlarında W yüklemesi, ıslak emdirme (wet impregnation) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem, metalin aktif karbon yüzeyine homojen şekilde dağılmasını mümkün kılmaktadır. Hazırlanan katalizörlerin aktivite performansları, %1 H_2S içeren (yüksek saflıkta N_2 ile dengelenmiş) ve 100 mL/dakika akış hızına sahip bir gaz karışımı kullanılarak hem mikrodalga ısıtmalı hem de konvansiyonel ısıtmalı reaktör sistemlerinde test edilmiştir. Bu testler sırasında reaksiyon koşullarının katalizör verimliliği üzerindeki etkileri detaylı şekilde incelenmiştir. Reaksiyon sonunda oluşan gazlar, gaz kromatografisi (GC) ile analiz edilerek H_2S dönüşüm oranları belirlenmiştir. Bu yöntem, katalizörlerin performansını karşılaştırmak ve farklı ısıtma sistemlerinin katalitik ayrışma üzerindeki etkisini incelemek amacıyla kullanılmıştır. Ayrıca, katalizörlerin yapısal özelliklerini değerlendirmek amacıyla, reaksiyon öncesi ve sonrası XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizler, katalizör yüzeyinde oluşabilecek yapısal değişimleri ortaya koymakta ve katalizör stabilitesine dair önemli bilgiler sağlamaktadır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda, mikrodalga destekli ısıtma sisteminde, %5 W yüklü aktif karbon katalizörü (5W@AC) ile 600 °C'de en yüksek H_2S dönüşümü %46 olarak elde edilmiştir. Bu sıcaklık ve metal yükleme oranı kombinasyonu, katalizörün optimum aktivite ve stabilite gösterdiği koşullar olarak belirlenmiştir. Mikrodalga ısıtmanın, katalizör yüzeyinde homojen ve hızlı ısı dağılımı sağlaması nedeniyle, reaksiyonun verimliliğinde artış sağladığı düşünülmektedir. Konvansiyonel ısıtmalı sistemde ise aynı katalizör kullanılarak 800 °C'de %32 dönüşüme ulaşılmıştır; bu durum, mikrodalga ısıtmanın enerji tasarrufu ve daha düşük sıcaklıklarda yüksek performans sunduğunu göstermektedir. %1 W yüklü katalizörde, katalizör yüzeyinde yeterli aktif metal bulunmaması sebebiyle H_2S dönüşüm oranlarının düşük kaldığı gözlemlenmiştir. Öte yandan, %10 W yüklemeli katalizörde dönüşümün azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum, yüksek W yüklemesinin katalizör yüzeyindeki aktif bölgeleri tıkaması, gözenek yapısının bozulması ve metalin sinterleşmesi sonucu reaksiyon alanının daralmasıyla açıklanabilir. Bu bulgular, mikrodalga ısıtma sistemlerinin geleneksel yöntemlere kıyasla daha etkili olduğunu ve %5 gibi optimize edilmiş tungsten içeriğinin katalizör performansını maksimize ettiğini açıkça ortaya koymaktadır

Kaynakça

Chan, Y., et al. (2023). Hydrogen sulfide (H2S) conversion to hydrogen (H_2) and value-added chemicals: Progress, challenges and outlook. Chemical Engineering Journal, 458, 141398.

Lou, M., et al. (2024). Advances and challenges toward efficient utilization of H2S for H2 production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 199, 114529.

Lou, M., et al. (2024). Advances and challenges toward efficient utilization of H2S for H2 production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 199, 114529.

Zhang, X., Hayward, D. O., & Mingos, D. M. P. (1999). Apparent equilibrium shifts and hot-spot formation for catalytic reactions induced by microwave dielectric heating. Chemical Communications, 11, 975–976.

Zhao, Z., Cai, D., Liu, J., Zou, G., Zhang, Q., Song, Z., Wang, C., & Li, L. (2023). H2S cracking to produce H2 through microwave discharge catalysis of graphitized petroleum coke. Chemical Engineering Journal, 476, 146711.

Güldal, N., Figen, H., & Baykara, S. (2015). New catalysts for hydrogen production from H_2S: Preliminary results. International Journal of Hydrogen Energy, 40(24), 7452–7458.

Dogan, M. Y., Tasdemir, H. M., Arbag, H., Yasyerli, N., & Yasyerli, S. (2024). H2 production via H2S decomposition over activated carbon supported Fe- and W- catalysts. International Journal of Hydrogen Energy, 75, 483–495.

Atomik Ölçekte Metanol Dönüşümleri: Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı ile Kuramsal İnceleme

Murat Oluş Özbek
Kimya Mühendisliği Gebze Teknik Üniversitesi
olus.ozbek@gtu.edu.tr

Özet

Metanol (CH_3OH), yenilenebilir enerji sistemlerinde kilit bir rol oynayan, çok yönlü bir moleküldür. Yakıt hücrelerinden kimya sanayisine kadar geniş bir kullanım yelpazesi sunmakla beraber hem sıvı yakıt hem de hidrojen taşıyıcısı olarak değerlendirilmektedir [1]. Ayrıca, metanolün yüksek sıcaklıklı koşullarda parçalanması yoluyla hidrojen üretimi, özellikle proton değişim membran (PEM) yakıt hücreleri için önemlidir [2]. Günümüzde CO ve CO_2 gibi karbon kaynaklarının H_2 ile katalitik olarak dönüştürülmesiyle sentezlenebilir ve üretimde kullanılan sentez gazının [3]yenilenebilir kaynaklardan eldesi, metanol üretimi için yenilenebilir bir alternatif sunmaktadır [4]. Ayrıca, doğrudan metanın (CH_4) metanole dönüşümü zeolitik yapılar üzerinde mümkün hale gelmiş olup, doğalgazın kolayca taşınabilir sıvı ürüne çevrilmesi açısından stratejik öneme sahiptir. Bu çalışmada, CO ve CO_2'den başlayarak metanol sentezi ve ayrışmasının farklı bakır ve bakır içeren yüzeylerdeki mekanizmaları detaylı şekilde incelenmiştir. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) kullanılarak Cu, Zn, Zr gibi metallerin saf ve katkılı yüzeylerinde gerçekleşen CO/CO_2 hidrojenasyonu ile CH_3OH ayrışması adımları modellenmiştir. Zn ve Zr katkılarının bağlanma enerjileri, geçiş durumları ve ürün seçiciliğine etkileri değerlendirilmiştir. Ayrıca, metanol dönüşümlerinde metal–oksit ara yüzeylerinin rolü incelenmiş; ZrO_2 kümeleri ve ZnO katkılarının reaktivite üzerindeki etkileri ortaya konmuştur. Elde edilen atomistik bulgular, deneysel sonuçlarla tutarlılık göstermekte ve gelecekteki katalizör tasarımlarına yön verecek öngörüler sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: DFT, Methanol, Katalizör

Problem Durumu

Metanol, hem bir enerji taşıyıcısı hem de hidrojen üretimi için önemli bir geçiş molekülüdür. Endüstride yaygın olarak kullanılan $Cu/ZnO/Al_2O_3$ katalizörleri [5,6], yüksek seçicilikle CO_2'den metanol üretimi sağlasa da, bu seçiciliğin atomistik nedenleri hâlâ net değildir. Özellikle, CO'ya kıyasla termodinamik olarak daha kararlı olan CO_2'nin ana karbon kaynağı olması bir paradoks yaratmakta ve kırılması gereken C–O bağının yüksek enerji gereksinimi süreci zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, $Cu/ZnO/Al_2O_3$ sisteminde aktif yüzey yapısının ve $CO–CO_2$ seçiciliğini belirleyen parametrelerin netleştirilmesi gerekmektedir.

Buna ek olarak, metanolün doğrudan metandan (CH_4) elde edilmesine yönelik çalışmalar da önem kazanmaktadır. Özellikle Fe katkılı ZSM-5 ve FER zeolit yapılarında yapılan teorik ve deneysel araştırmalar, $CH_4 \rightarrow CH_3OH$ dönüşümünün uygun aktif merkezlerde ve kontrollü oksidatif koşullarda mümkün olabileceğini göstermiştir. Bu yaklaşım, doğalgazın sıvı formda taşınabilir kimyasal yakıtlara dönüştürülmesi açısından stratejik fırsatlar sunmaktadır.

Öte yandan, metanol bir hidrojen taşıyıcısı olarak düşünüldüğünde, sentez rotasının tersi olan ayrışma mekanizması da önem kazanmaktadır. Bu bağlamda, özellikle kübik BN ile iki boyutlu petek yapısındaki BN, AlN ve TiN yüzeyleri; yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklılıkları nedeniyle yakıt hücrelerinin reformer [7]ünitesinde kullanılmak üzere kuramsal olarak test edilmiştir. Ayrıca, Cu yüzeylerine Zr veya ZrO_2 eklenmesinin metanol ayrışma performansını artırdığı deneysel olarak gösterilmiştir; ancak bu bulguların atomistik düzeyde kuramsal açıklaması eksiktir. Zn katkısının ve Cu/Zn yer değiştirmenin sentez mekanizmasına etkileri de hâlâ açık değildir. Bu bilgi boşlukları, daha seçici ve etkili katalizörlerin rasyonel tasarımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle, hem sentez hem de ayrışma reaksiyonlarında aktif yüzey yapılarını, geçiş durumlarını ve ara ürünleri belirlemek, katalitik sistemlerin mekanistik anlaşılmasına kritik katkı sağlayacaktır.

Yöntem

Bu çalışmada, metanol sentezi ve ayrışma reaksiyonları, yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) tabanlı hesaplamalar ile sistematik olarak modellenmiştir. Tüm hesaplamalar VASP yazılımı kullanılarak, projeksiyonla artırılmış dalga (PAW) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Değişim-korelasyon etkileri için PBE ve RPBE fonksiyonelleri kullanılmış, dispersiyon etkileşimleri Grimme'nin D3 düzeltmesi ile hesaba katılmıştır. Cu üzerindeki yerel korelasyon etkilerini daha doğru temsil edebilmek amacıyla Cu–d orbitallerine Hubbard U düzeltmesi uygulanmıştır.

Metanol sentez mekanizması için, CO ve CO_2 hidrojenasyonu reaksiyonları dört farklı metalik Cu yüzeyi (Cu(100), Cu(110), Cu(111), Cu(211)) ve üç farklı Zn yüzeyi (Zn(0001), Zn(1000), Zn(1100)) üzerinde incelenmiştir. Her iki karbon kaynağı için de C–O bağ kırılması, H eklenmesi, ara ürünlerin stabilitesi ve geçiş durumları detaylı olarak haritalanmıştır. Zn katkısı ve Cu/Zn yer değiştirmelerinin bağlanma ve aktivasyon enerjileri üzerindeki etkileri analiz edilmiştir.

Ayrıca doğrudan metan → metanol dönüşümünü modellemek amacıyla, Fe katkılı MOR ve FER tipi zeolit yapıları üzerinde CH_4 oksidasyonu hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Bu yapıların farklı oksijen köprüleme modları içeren $[Fe_2(\mu\text{-}O)]^{2+}$ ve $[Fe_2O_2]^{2+}$ gibi aktif merkezleri üzerinde CH_4 adsorpsiyonu, O atomu transferi ve CH_3OH oluşumu senaryoları enerji profilleriyle birlikte değerlendirilmiştir. Zeolit kafes geometrisi, aktif türün stabilitesi ve oluşan metanolün desorpsiyon eğilimi gibi faktörler göz önünde bulundurularak, metan aktivasyonu açısından en elverişli yapılar belirlenmiştir.

Ayrışma çalışmaları kapsamında, Cu(100) ve Cu(110) yüzeylerine tekil Zr atomları ve küçük ZrO_2 kümeleri yerleştirilerek $CH_3OH \rightarrow CO + 2H_2$ tepkimesi modellenmiştir. Ayrıca Cu katkılı kübik BN(110) ile 2D petek yapısındaki BN, AlN ve TiN yüzeylerinde metanol bozunması tepkimeleri değerlendirilmiştir. Bu farklı yüzeyler üzerinden elde edilen reaksiyon profilleri ve geçiş durumları, seçicilik ve kinetik engeller açısından karşılaştırılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yapılan hesaplamalar, katkısız Cu(100) ve Cu(111) yüzeylerinin metanol dehidrojenasyonu için düşük görünür enerji bariyerleri sunduğunu göstermektedir. Ancak bu yüzeylerde ara ürünler genellikle pozitif enerji seviyelerinde yer almakta ve bu da reaksiyonun termodinamik olarak zayıf şekilde stabilize olduğunu göstermektedir. Buna karşılık, Zr ve özellikle ZrO_2 katkılı yüzeyler (özellikle Cu(100)–ZrO_2 ve Cu(111)–ZrO_2) ara ürünleri güçlü biçimde stabilize etmekte, CH_3O^* ve $CH_2O^* + 2H^*$ gibi türler negatif enerji seviyelerinde tutulmaktadır. Ancak bu güçlü stabilizasyon, geçiş durumlarına ulaşmak için yüksek enerji bariyerlerine yol açmakta ve yüzey reaktivitesini sınırlamaktadır. Görünür enerji bariyerleri, katkısız Cu(100) ve Cu(111) yüzeylerinde sırasıyla 235 ve 262 kJ/mol iken, Zr katkılı yüzeylerde 464–469 kJ/mol, ZrO_2 katkılı yüzeylerde ise 336–358 kJ/mol düzeyindedir. ZrO_2 katkılı sistemler, görünür bariyer ve termodinamik profil açısından orta düzeyde aktivite göstermekte ve aşırı stabil ara ürün oluşumu olmadan selektif dönüşüm olasılığı sunmaktadır.

Hidrojen desorpsiyon enerjileri ZrO_2 katkılı yüzeylerde daha yüksektir; bu da yüzeye bağlı H türlerinin daha kararlı olduğunu ve H_2 oluşumunun kinetik olarak zorlaştığını göstermektedir. Bu bağlamda, gerçek katalizör sistemlerinde katkılı ve katkısız alanların birlikte bulunması, H atomlarının katkısız Cu bölgelerine difüze olarak burada kolayca $H_2(g)$ olarak desorbe olabilmesini mümkün kılabilir. Bu durum, yüzey morfolojisinin, metal–oksit sınır etkilerinin ve aktif merkez heterojenliğinin reaktiviteye doğrudan etkisi olabileceğini göstermektedir.

Ek olarak, Cu katkılı 2D petek yapısındaki BN, AlN ve TiN yüzeyleri arasında, BN yüzeyinin daha düşük enerji profili sunduğu ve metanol ayrışması için daha elverişli olmakla beraber, Cu katkılı kübik BN(110) yüzeyi de parçalanma mekanizması açısından aktif bir platform sunmaktadır. Çalışılmış tüm sistemler arasında, en dengeli performans ZrO_2 katkılı Cu(100) ve Cu(111) yüzeylerinde elde edilmiştir; burada görünür bariyerler çok yüksek olmamakta, aynı zamanda reaksiyon ara ürünleri aşırı şekilde stabilize edilmemektedir.

Zeolitik sistemlerde, Fe-MOR [8] ve FER [9]yapılarına yönelik hesaplamalarda doğrudan $CH_4 \rightarrow CH_3OH$ dönüşümünü mümkün kılan aktif bölgeler ve tepkime mekanizmaları belirlenmiştir. Bu sistemlerde, $[Fe_2(\mu\text{-}O)]^{2+}$ ve $[Fe_2O_2]^{2+}$ türleri en olası aktif yapı adayları olarak tespit edilmiştir.

Metalik Cu ve Zn yüzeylerinde CO hidrojenasyonuna yönelik hesaplamalarda, reaksiyonun büyük oranda HCO ara türü üzerinden ilerlediği bulunmuştur. Bu mekanizma için en düşük bariyerleri sağlayan yüzeyler Cu(100), Cu(110), Cu(111) ve Zn(1100) olarak belirlenmiştir. Özellikle Cu(211) yüzeyinin bu tepkimede düşük aktivite göstermesi dikkat çekicidir.

CO_2 hidrojenasyonu hesaplamaları ise, OCHO ara türü üzerinden ilerleyen bir mekanizmayı desteklemektedir. Bu yolda en düşük bariyerlere sahip yüzeyler Cu(100), Cu(110) ve Zn(1100) olarak bulunmuş, Cu(111) ve Cu(211) yüzeylerinin bu mekanizma için tercih edilmediği gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, yüzey morfolojisi ve kristal yöneliminin reaktivite ve seçicilik üzerindeki belirleyici etkisini göstermektedir.

Kaynakça

A. Ullah, N.A. Hashim, M.F. Rabuni, M.U. Mohd Junaidi, A Review on Methanol as a Clean Energy Carrier: Roles of Zeolite in Improving Production Efficiency, Energies 2023, Vol. 16, Page 1482 16 (2023) 1482. https://doi.org/10.3390/EN16031482.

M. Usman, T. Yamada, Methanol Reforming for Hydrogen Production: Advances in Catalysts, Nanomaterials, Reactor Design, and Fuel Cell Integration, ACS Engineering Au (2025). https://doi.org/10.1021/ACSENGINEERINGAU.5C00031.

F. Hong, Y. Qi, Z. Yang, L. Yu, X. Guan, J. Diao, B. Sun, H. Liu, Recent advances of CO2 hydrogenation to methanol, DeCarbon 8 (2025) 100111. https://doi.org/10.1016/J.DECARB.2025.100111.

S.S. Araya, V. Liso, X. Cui, N. Li, J. Zhu, S.L. Sahlin, S.H. Jensen, M.P. Nielsen, S.K. Kær, A Review of The Methanol Economy: The Fuel Cell Route, Energies 2020, Vol. 13, Page 596 13 (2020) 596. https://doi.org/10.3390/EN13030596.

D. Xu, P. Wu, B. Yang, Origin of CO2 as the main carbon source in syngas-to-methanol process over Cu: theoretical evidence from a combined DFT and microkinetic modeling study, Catal Sci Technol 10 (2020) 3346–3352. https://doi.org/10.1039/D0CY00602E.

J. Nakamura, T. Uchijima, Y. Kanai, T. Fujitani, The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts, Catal Today 28 (1996) 223–230. https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00240-5.

H. Jeong, K.I. Kim, T.H. Kim, C.H. Ko, H.C. Park, I.K. Song, Hydrogen production by steam reforming of methanol in a micro-channel reactor coated with Cu/ZnO/ZrO2/Al2O3 catalyst, J Power Sources 159 (2006) 1296–1299. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2005.11.095.

I. Gokce, M.O. Ozbek, B. Ipek, Conditions for higher methanol selectivity for partial CH4 oxidation over Fe-MOR using N2O as the oxidant and comparison to Fe-SSZ-13, Fe-SSZ-39, Fe-FER, and Fe-ZSM-5, J Catal 427 (2023) 115113. https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2023.115113.

A. Yilmaz, M.O. Ozbek, F. Al, G. Celik, B. Ipek, Continuous selective oxidation of methane to methanol on H + -ferrierite having a sheet-like morphology, Chemical Communications 61 (2025) 10099–10102. https://doi.org/10.1039/D5CC00719D

APTES ve TEA ile Modifiye Silika Sütunlu Kil: Katalitik Verimlilikte Yeni Yaklaşımlar

Meltem Somuncu [1,*], Kübranur Aktan [1], Dilan Tüzün [1] & Fatma Suna Balcı [1]
[1] Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi
meltemsomuncu50@gmail.com

Özet

Silika sütunlu kil (SSK) yapılar, yüksek yüzey alanı ve düzenli gözenek mimarisi ile katalitik uygulamalarda önemli avantajlar sunmaktadır. SSK, Kilin katmanlarının uygun yüzey aktif madde ile açılması ve ardından misel formuna dönüşen aktif madde uçlarına silikanın bağlanması ile kil katmanların arasının gözenekli yapıda sütun elemanı ile açılması prensibine dayanır. Silika-kil etkileşiminin yetersiz kalmasıyla amorf yapıda malzeme oluşumu kaçınılmaz bir durumdur. Bu çalışmada, kilin modifikasyonu ile silika-kil etkileşiminin artırılması ile kontrollü bir şekilde yerleştirilen silika yapıları aracılığıyla yapıdaki düzensizlikleri gidererek hidrofilik karakteri artırmak ve böylece mezogözenekli bir yapı oluşturarak potansiyel katalitik verimliliği yükseltmek amaçlanmıştır. Kilin silika modifikasyonunda APTES (3-aminopropiltrietoksisilan) ve TEA (triethanolamin) gibi amin gruplu kimyasalların kullanılmasıyla, silika-kil arayüzünde daha güçlü bağlar kurarak yapısal ve fonksiyonel bütünlüğü artırıp artırmadığı karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Montmorillonit tipi kil olan STx-1 kil minerali CTAB (Setiltrimetilamonyum bromür) ile modifiye edilmiştir. Silika kaynağı olarak kullanılan TEOS (Tetraetil Orto Silikat), APTES/TEOS ve TEA/TEOS 1/4 ve 1/14 oranlarda olacak şekilde 4 farklı modifiye silika kaynağı elde edilmiştir. Daha sonra ayrı ayrı modifiye edilmiş silika kaynağı ve kil OA (oktilamin) eklenerek bir araya getirilmiş ve silika sütunlu kil sentezi tamamlanmıştır. En son aşamada kalsinasyon ile çalışma tamamlanmıştır. Düşük açılı XRD analizleri, 1/14 oranında APTES ya da TEA kullanımı durumunda daha düzenli sütun yapıları ve geniş bazal aralıklar elde edildiğini ortaya koymuştur. Her iki modifikasyon ajanı ile düşük oranlarda gerçekleştirilen modifikasyonlar, silikanın kontrollü yoğunlaşmasına imkân tanımış ve kil tabakaları arasına homojen olarak yerleşmesini sağlamıştır. Geniş açılı XRD sonuçları ise, yüksek oranda kullanılan TEA ve APTES'in silika yoğunlaşmasını hızlandırarak serbest amorf faz oluşumuna neden olduğunu, bu durumun yapı bütünlüğünü olumsuz etkilediğini göstermektedir.

Sonuç olarak, bu çalışmada silika-kil arayüzündeki etkileşimi artırmak amacıyla APTES ve TEA gibi amin gruplu modifikasyon ajanlarının farklı oranlarda kullanımı araştırılmıştır. Elde edilen bulgular, düşük oranda (1/14) kullanılan modifikasyon ajanlarının silikanın daha kontrollü yoğunlaşmasını sağladığını ve kil tabakaları arasına homojen şekilde yerleşerek düzenli sütunlu yapılar oluşturduğunu göstermiştir. Buna karşılık, yüksek oranlarda (1/4) kullanılan APTES ve TEA, yoğunlaşma hızını artırarak amorf faz oluşumuna neden olmuş ve yapısal düzenliliği olumsuz etkilemiştir. Sonuçlar, silika sütunlu kil yapıların tasarımında modifikasyon ajanı tipi ve oranının, hem yapısal düzenlilik hem de potansiyel katalitik performans açısından kritik bir rol oynadığını ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Silika Sütunlu Kil, APTES, TEA, Silika Modifikasyonu, Gözenek Yapısı

Problem Durumu

Gözenekli yapıya sahip fonksiyonel malzemeler, özellikle katalitik uygulamalar için oldukça önemlidir. Bu bağlamda silika sütunlu killer (SSK), hem doğal kilin yüksek yüzey alanı ve iyon değişim kapasitesi hem de silikanın yapı taşı olarak sunduğu kararlılık ve düzenli gözenek mimarisi sayesinde dikkat çeken ileri malzemelerdir. Silika sütunlu kil (SSK) yapılarının sentezinde en büyük sorunlardan biri, silika kaynaklarının kil matrisiyle yeterli düzeyde etkileşim kuramamasıdır. Modifiye edilmemiş silika kaynakları, yapıya dağınık bir şekilde yerleşmekte; bu da serbest amorf faz oluşumuna, yapısal düzensizliğe ve fonksiyonel yüzeylerin azalmasına yol açmaktadır. Önceki çalışmalarda doğrudan TEOS kullanımıyla elde edilen yapılarda amorf fazlar oluştuğu, kil katmanları dışında kalan silika fazlarının hedeflenen katalitik özellikleri engellediği tespit edilmiştir. Bu çalışma, mevcut literatürde yüksek yüzey alanı elde edilmesine rağmen homojen olmayan dağılım ve amorf silika oluşumu gibi yapısal dezavantajların giderilmesine odaklanmaktadır. Bu doğrultuda, silika öncüllerinin amin gruplu reaktiflerle (APTES ve TEA) modifikasyonu ile daha etkin, homojen ve kararlı yapılar elde edilip edilemeyeceği araştırılmıştır. Modifikasyonda kullanılmak üzere seçilen kimyasal ajanlardan APTES, yüzeydeki amin grubu sayesinde kil katmanlarıyla hidrojen bağı ve elektrostatik etkileşim kurabilme yeteneğiyle ön plana çıkarken; TEA, silikanın kondenzasyon hızını kontrol ederek morfolojik homojenlik sağlamayı hedeflemektedir [1,2,3,4]. Söz konusu kimyasal ajanların gözenek dağılımı ve kil-silika etkileşimi açısından etkileri değerlendirilmiştir. Ek olarak, çalışmada kilin ön modifikasyonu da kritik rol oynamaktadır. CTAB gibi katyonik yüzey aktif maddelerle yapılan kil modifikasyonu sayesinde kil tabakaları arasına giren organik yapılar, katmanlar arası mesafesini artırmakta ve silika sütunlarının daha kolay yerleşmesine olanak tanımaktadır. Böylece hem yapısal kararlılık hem de gözenek mimarisi optimize edilebilmektedir [5].

Yöntem

Sentez çalışmaları kil modifikasyonu, silika modifikasyonu ve silika sütunlu kil sentezi olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, montmorillonit tipi kil olan STx-1 kil minerali CTAB (katyonik yüzey aktif madde) ile modifiye edilerek tabakalar arası mesafe artırılmış ve silika yerleşimine uygun bir yapı oluşturulmuştur.

İkinci aşamada, silika kaynağı olan TEOS, iki farklı modifikasyon ajanı olan APTES veya TEA ile 1/4 ve 1/14 oranlarında modifiye edilmiştir. APTES (3-aminopropiltrietoksisilan) ile yapılan modifikasyonda etkileşim yüzeyini artıran amin grupları; TEA (triethanolamin) ile yapılan modifikasyonda ise kontrollü yoğunlaşma sağlayan bazik ortam hedeflenmiştir. Çözücü olarak her iki sistemde de etanol kullanılmıştır [6].

Son aşamada, modifiye kil, modifiye silika ve oktilamin sabit oranlarla karıştırılarak sentez gerçekleştirilmiştir. Oktilaminin, silika misel oluşumunu stabilize etmesi ve kil-silika etkileşimini artırarak sütunlaşmayı desteklemesi hedeflenmiştir. Sentez işleminden sonra süzme yapılarak kararlı yapı oluşumu için 550 °C'de kalsinasyon uygulanmıştır [6] . Elde edilen yapılar X-Işını Difraktometresi (XRD) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) teknikleriyle analiz edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Farklı oranlarda APTES veya TEA ile modifiye edilmiş silika kaynağı kullanılarak sentezlenen SSK numunelerinin karşılaştırmalı analizleri sonucunda, modifikasyon tipi ve oranının hem yapısal düzenlilik hem de potansiyel fonksiyonellik üzerinde belirleyici olduğu öngörülmektedir.

İlk olarak XRD sonuçları incelendiğinde saf kilin bazal aralığına göre SSK yapısında daha yüksek bir bazal aralık elde edilmesi kil katmanlarının arasının başarı ile açıldığını göstermiştir [7] . Her iki modifikasyon ajanı için 1/14 oranında yapılan modifikasyonlar, yapıdaki silika yoğunlaşmasının daha kontrollü bir şekilde gerçekleşmesini sağlamış, düşük açılı XRD desenlerinde daha belirgin ve simetrik pike neden olmuştur. Bu da daha düzenli sütun yapıların oluştuğunu ve silikanın kil tabakaları arasında başarılı bir şekilde yerleştiğini göstermektedir. APTES modifikasyonlu numunede geniş açılı kırınımda 22° civarında ortaya çıkan amorf silika piki, daha düşük APTES oranında daha belirgin ve simetrik görünmüş, bu da düzenli gözenek yapısını desteklemiştir . TEA modifikasyonlu yapılarda ise düşük TEA/TEOS oranına sahip numunede, düşük açılı XRD deseninde 2–3° aralığında daha keskin ve belirgin pikin gözlemlenmesi, silika sütunlarının daha düzenli dizildiğini ve mezogözenek yapının daha kontrollü oluştuğunu göstermektedir [7,8,9,10] . Böylece her iki modifikasyon ajanı da farklı mekanizmalarla gözenek düzenliliğini artırmış; ancak düşük oranlarda kullanıldığında daha kararlı ve işlevsel yapıların elde edilmesini mümkün kılmıştır. FTIR analizinde ise, her iki modifikasyonlu yapıda da yaklaşık 1080 cm^{-1}'de gözlenen Si–O–Si asimetrik gerilme titreşimi piki, silika iskeletinin oluşumunu temsil etmektedir. Özellikle 1/14 APTES/TEOS oranına sahip yapıda bu pik daha keskin ve yüksek şiddetlidir; bu durum silika ağının daha düzenli ve yoğun biçimde oluştuğunu göstermektedir. Benzer şekilde, TEA modifikasyonlu örneklerde de bu pik daha net gözlenmiş; ayrıca 960 cm^{-1} civarındaki Si–OH deformasyon bandında pik şiddetinin azalması, silanol gruplarının kondenzasyonu sonucu daha az yüzey hidroksil kaldığını ve dolayısıyla daha yoğun bir silika ağı oluştuğunu işaret etmektedir [11,12].

APTES ve TEA modifikasyonları karşılaştırıldığında; TEA daha çok yapısal organizasyonu, APTES ise yüzey fonksiyonelliğini artırmaktadır. APTES'in sunduğu amin grupları sayesinde elde edilen yapıların potansiyel katalitik aktivitesinin daha yüksek olacağı öngörülmekte, aynı zamanda kontrollü yüzey dağılımı, güçlü kil-silika etkileşimi ve düşük amorf faz oluşumu gibi avantajlar sağladığı görülmektedir. TEA modifikasyonu ise silikanın kontrollü polimerizasyonunu teşvik ederek daha düzenli bir gözenek mimarisi sunmakta, ancak bu yapısal düzenliliğin korunması için modifikasyon oranının dikkatli belirlenmesi gerektiği anlaşılmaktadır. Her iki modifikasyon ajanı da belirli oranlarda kullanıldığında silika sütunlu kil sentezinde başarılı sonuçlar vermekte; APTES daha fonksiyonel, TEA ise daha yapısal odaklı avantajlar sunmaktadır. Bu çalışma, modifikasyon parametrelerinin nihai yapı özelliklerine etkisini karşılaştırmalı olarak ortaya koyarak literatüre katkı sağlamaktadır. Gelecekte gerçekleştirilecek gaz adsorpsiyonu, TEM ve katalitik performans testleri, bu ön sonuçların uygulama alanlarındaki geçerliliğini daha net biçimde ortaya koyacaktır.

Kaynakça

Guo, Y., Wu, Z., & Zhang, J. (2009). Surface modification of mesoporous silica with organosilanes: Effects on adsorption properties. Applied Surface Science, 255(20), 8509–8515.

Rahman, I. A. and Padavettan, V. (2012). Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol Gel: Size-

Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica Polymer Nanocomposites. A Review. Journal of Nanomaterials, 1–15.

Talevera-Pech, W., Rangel-Mendez, J. R., & Lara, V. H. (2015). Influence of surfactant type and concentration on the synthesis of organo-montmorillonites: Textural and structural characteristics. Applied Clay Science, 115, 160–167.

Manning, J. R. H., Brambila, C., & Patwardhan, S. V. (2021). Unified mechanistic interpretation of amine-assisted silica synthesis methods to enable design of more complex materials. Molecular Systems Design & Engineering, 6(3), 170–196.

Alothman, Z. A. (2012). A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. Materials, 5(12), 2874–2902.

Dincer, B. Y., Balcı, S., & Tomul, F. (2020). In-situ mesoporous silica pillared clay synthesis and effect of titanium and iron incorporation to structural properties. Microporous and Mesoporous Materials, 305, 110342

Yeter Dinçer, B., (2019). Metal Yüklenmiş Mezogözenekli Silika Sütunlu Kil Yeni Nesil Katalizörlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Talavera-Pech, W. A., Esparza-Ruiz, A., Quintana-Owen, P., Vilchis-Nestor, A. R., Carrera-Figueiras, C. and Ávila-Ortega, A. (2016). Effects of different amounts of APTES on physicochemical and structural properties of amino-functionalized MCM 41-MSNs. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 80(3), 697–708.

Gârea, S. A., Mihai, A. I., Ghebaur, A., Nistor, C. and Sârbu, A. (2015). Porous clay heterostructures: A new inorganic host for 5-fluorouracil encapsulation. International Journal of Pharmaceutics, 491(1-2), 299–309.

Musyarofah, Soontaranon, S., Limphirat, W., Triwikantoro and Pratapa, S. (2019). XRD, WAXS, FTIR, and XANES studies of silica-zirconia systems. Ceramics International.45(12), 15660-15670.

Tüzün, D. (2019). Silika modifikasyonunun hetero kil yapıların özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi (Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü).

Liu, C., Liu, S., Wu, P., Dai, Y., Tran, L., Zhu, N. and Sohoo, I. (2016). Enhancing the adsorption behavior and mechanism of Sr(II) by functionalized montmorillonite with different 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) ratios. RSC Advances, 6(86), 83288–83295.

Titanyum Dioksit Nanotüpler Üzerinde Elektrokimyasal Olarak Sentezlenen Metal Organik Çerçevelerin Fotoelektrokimyasal Performansının İncelenmesi

Ibrahim Kaba [1,*], Nida Hilal Elmalı [1] & Atıf Koca [1]
[1] Kimya Mühendisliği Marmara Üniversitesi
ibrahim.kaba@marmara.edu.tr

Özet

Bu çalışmada geniş yüzey alanları, mükemmel yük taşıma kabiliyetleri ve benzersiz yapılarıyla bilinen titanyum dioksit nanotüpler (TNT), bu üretim sürecinde fotoelektrokimyasal performansı iyileştirmek amacıyla üretilmiştir. Anodize nanotüp yapıları, kristalin bir anataz fazı oluşturmak için 450°C'de kalsine edilmiştir. Değişen mol oranlarında Fe ve Ni içeren metal-organik çerçeveler (MOF'lar), elektrokimyasal döngüsel voltametri (CV) yöntemi kullanılarak TNT bağlantısına biriktirilmiştir. CV yöntemiyle, benzersiz, düzenli ve hassas MOF kaplama süreci elde edilmiştir ve karakterizasyonu için SEM, EDX, FTIR ve XRD teknikleri kullanılmıştır. Fotoelektrokimyasal (PEC) deneyler, 0,5 M Na2SO4 elektrolit çözeltisinde üç elektrotlu bir konfigürasyon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1 sun (100 W m-2) ışık yoğunluğunda güneş simülatörü kullanılarak gerçekleştirilen ölçümlere göre, Fe ve Ni içeren MOF kaplı TNT elektrotlarının, saf TNT'ye kıyasla üstün fotokimyasal akım yoğunluğu ve azaltılmış yük taşıyıcı rekombinasyonu sergilemiştir. MOF kaplı TNT kompozit elektrotlar, ışık altında fotoelektrokimyasal uygulamalar için şu anda değerlendirme aşamasında olup, düşük şarjlı, çevre dostu ve verimli bir güneş yakıt üretim sistemi sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Titanyum Dioksit, Metal Organik Çerçeve (MOF), Fotoelektrokimyasal Performans

Problem Durumu

Titanyum dioksit nanotüpler (TNT), fotokatalitik aktivite, kimyasal kararlılık, düşük fiyat, geniş yüzey alanı ve tek boyutlu kanal özelliklerine sahip, gelecek vaat eden bir fonksiyonel yarı iletkendir [1]. Fotojenlenmiş elektron ve boşlukların etkili bir şekilde ayrılması, güneş ışığı emiliminin yanı sıra foto dönüşüm verimliliği için de önemlidir. TNT'lerin son derece düzenli yapısı, elektron-boşluk rekombinasyon olasılığını azaltır; ancak elektron ve boşlukların yönlendirilmiş taşınması, optimum performans için olmazsa olmazdır [2]. Geniş yüzey alanları, kullanışlı boyutları ve iyileştirilmiş yük verileri, onları fotoelektrokimyasal işlemlerde etkili kılar. Ancak, geniş bant aralıkları (~3,2 eV) ve yüksek yük taşıyıcı rekombinasyon hızları, kapasitanslarını artırır. Bu nedenle, yük rekombinasyonunu en aza indirmek ve bant aralığını daraltmak için heteroyapılar, metal biriktirme ve katkılama gibi yöntemler geliştirilmektedir [3]. Aktiviteyi arttırmak için, TNT yüzeyine metal-organik çerçeveler (MOF'lar) eklenerek yapılar oluşturulmaktadır. Ayarlanabilir kimyasal bileşimleri, yüksek gözeneklilikleri ve aktif metal merkezleri sayesinde MOF'lar reaktif yüzeyler oluşturarak yük ayırma verimliliğini artırabilir, ışık emilimini ve fotoelektrokimyasal performansı daha iyileştirebilir [4]. Bu çalışmada başlangıçta, optimum koşullar altında yüksek saflıkta titanyum plakaların anodizasyonu yoluyla TiO2 nanotüplerin (TNT) hazırlanmasını içermekte ve daha sonra, elektrokimyasal bir yöntem olan döngüsel voltametri (CV), MOF yapılarını TNT yüzeyine biriktirmek için kullanılmaktadır. Çözeltideki metal iyonlarının indirgenmesi ve aynı sırada bu iyonları TNT üzerine yönlendirerek MOF'ların sentezini kolaylaştıran ortam koşullarında çalışılan CV yöntemi; MOF kaplama için enerji açısından verimli, etkili ve benzersiz bir yöntem olup, potansiyel tarama parametreleri aracılığıyla kaplama kalınlığı ve büyüme hızı üzerinde hassas kontrol sağlamaktadır [5].

Yöntem

İlk olarak yüksek saflıktaki titanyum plakaların uygun boyutlarda kesilmesi ve ardından yüzeylerinden organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılması amacıyla sırasıyla aseton, etanol ve deiyonize su ile ultrasonik olarak temizlendi. Temizlenen plakalar daha sonra doğrudan anodize edildi. Anodizasyon, titanyum plakaların anot, platin folyonun ise katot olarak görev yaptığı iki elektrotlu bir konfigürasyon kullanılarak, sabit farklı voltajlarda denenerek (40-60 V) bir NH4F/H2O/Etilen glikol çözeltisinde 1 saat gerçekleştirildi. Elde edilen nanotüp yapıları, kristal faz değişimini kolaylaştırmak için 450 °C'de 2 saat boyunca kalsine edildi [6]. Daha sonrasında, farklı Fe ve Ni metal oranları ve organik bağlayıcı olarak trimestik asit: BTC (1,3,5 trikarboksilik asit) içeren MOF yapılarının elektrokimyasal sentezleri, üç elektrotlu bir hücre sisteminde Gamry Potentiostat/Galvanostat/ZRA cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Çalışma elektrotu olarak TNT, karşı elektrot olarak Pt ve referans elektrot olarak SCE kullanıldı. Elektrolit çözeltilerinin havadan izolasyonu için sistemden N2 geçirildi ve ardından sabit tarama hızında belirli döngü sayısınca CV ölçümleri gerçekleştirildi ve herhangi bir bağlayıcı kullanılmadan sentezlenen TNT yüzeylerine metal-organik çerçeveler (MOF'lar) kaplandı. Bu yaklaşımla üretilen kompozit yapılar Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), X-ışını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi (SEM-EDX) teknikleri kullanılarak incelendi. Son olarak el yapımı üç elektrotlu hücre düzeneğinde gerçekleştirilen ölçümlerde 0,5 M Na2SO4 çözeltisi kullanılarak; modifiye edilmiş TNT elektrodu çalışma elektrodu, platin tel karşıt elektrot olarak ve Ag/AgCl referans elektrot olarak kullanıldı. Fotoelektrokimyasal hidrojen üretim analizi kapsamında güneş ışığı simülatörü kullanılarak (1 sun = 100 Wm-2), döngüsel voltametri (LSV), açık devre potansiyeli (OCP), kronoamperometri (CA) ve mott-schottky (MS) ölçümleri gerçekleştirildi.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Anodizasyon yöntemiyle modifiye edilen TNT yüzeyine ait SEM görüntüsünde tüpler açık ve homojen bir dağılım gösterdiği gözlenmiştir. XRD desenleri TNT yüksek kristalliğe sahip ve baskın olarak anatase fazında kristallendiğini göstermektedir. Bu düzenli yapı, anodizasyon işleminin başarılı bir sonucu olarak değerlendirilebilir. Fe ve Ni içeren MOF kaplı TNT elektrotların SEM görüntülerinde, yüzeye iyi dağılmış kristalin yapılar görülmekte, bu yapıların aktif yüzey alanını arttırarak fotoelektrokimyasal performansa katkı sağladığı değerlendirilmektedir. Ayrıca Fe ve Ni içeren MOF kaplı TNT fotoelektrokatalizörüne ait FTIR spektrumu, MOF yapısının başarılı bir şekilde oluşturulduğunu göstermektedir. MOF'ların sentezinde organik bağlayıcı olarak kullanılan H3BTC (1,3,5 trikarboksilik asit)'ye ait -OH, C=O ve aromatik halka fonksiyonel gruplarına ait karakteristik pikler gözlenmiştir. Karboksilat (COO-) gruplarına ait titreşimlerin 1715 cm-1'den 1600-1557 cm-1 aralığına kayması metal- ligant etkileşimlerini doğrulamaktadır. Ayrıca 620-458 cm-1 arasında gözlenen pikler Fe–O ve Ni–O bağlarının varlığına işaret ederek, Fe ve Ni iyonlarının BTC ligantına başarıyla koordinelendiğini göstermektedir. Fotoelektrokimyasal ölçümlerde; OCP ışık açıldığında sentezlenen katalizör yüksek foto yanıt üretmiştir. LSV ölçümleri 0,8 mA/cm2'lik bir akım yoğunluğu gösteriştir; bu, suyun elektrot yüzeyinde hidrojen ve oksijene ayrıştığı anlamına gelmektedir. Son olarak, CA test sonuçları, katalizörün zaman içinde kararlı ve aktif olduğunu göstermektedir. Fe ve Ni içeren MOF kaplı TNT, ışık her açıldığında farklı bir foto tepki vererek kararlı olduğunu ve ışıkta aynı şekilde çalıştığını göstermektedir. Bu nedenle, malzemenin zamanla bozulmadan çalışabilme kapasitesi, katalizörün uzun süreli fotokatalitik kullanım için uygun olduğu düşünülmektedir.

Kaynakça

H. Wang, W. Liang, W. Zhang, D. Zhou, Photoelectric performance of TiO2 nanotube array film of highly transparent vs nontransparent on FTO glass, Mater Sci Semicond Process 71 (2017) 50–53. https://doi.org/10.1016/J.MSSP.2017.07.005.

Q. Kang, S. Liu, L. Yang, Q. Cai, The Photoelectric Performances of TiO2 Nanotube Arrays-Sensitized with Organometallic Complexes, Anal Lett 44 (2011) 1371–1380. https://doi.org/10.1080/00032719.2010.512680.

M. Machreki, T. Chouki, G. Tyuliev, D. Žigon, B. Ohtani, A. Loukanov, P. Stefanov, S. Emin, Defective TiO2 Nanotube Arrays for Efficient Photoelectrochemical Degradation of Organic Pollutants, ACS Omega 8 (2023) 21605–21617. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.3C00820/ASSET/IMAGES/LARGE/AO3C00820_0013.JPEG.

C. Wang, X. Liu, N. Keser Demir, J.P. Chen, K. Li, Applications of water stable metal–organic frameworks, Chem Soc Rev 45 (2016) 5107–5134. https://doi.org/10.1039/C6CS00362A.

C. Argirusis, M.E. Katsanou, N. Alizadeh, N. Argirusis, G. Sourkouni, Recent Advances in the Application of MOFs in Supercapacitors, Batteries 2025, Vol. 11, Page 181 11 (2025) 181. https://doi.org/10.3390/BATTERIES11050181.

Y. Zhang, X. Xu, J. Cai, Y. Pan, M. Zhou, Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by a novel photoelectrocatalysis/photoelectro-Fenton process using Blue-TiO2 nanotube arrays as the anode, Chemosphere 266 (2021) 129063. https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.129063.

Selüloz Asetat Tabanlı Filtre Atıklarından Aktif Karbon Sentezi ve Karakterizasyonu

Mehmet Şenkon [1], Berin Altuntaş [1], Altay Usta [1] & Birce Pekmezci Karaman [1,*]
[1] Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi
bircepekmezci@gazi.edu.tr

Özet

Çalışma kapsamında çevresel açıdan zararlı bir atık türü olan sigara filtresi atıklarının, yüksek katma değerli bir malzeme olan aktif karbona dönüştürülmesini amaçlamaktadır. Filtre atıkları, içerdiği toksik bileşikler nedeniyle doğada uzun yıllar bozunmadan kalmakta ve çevre sağlığı için tehdit oluşturmaktadır. Çalışmada kimyasal aktivasyon yöntemi ile hazırlanan aktif karbonların fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine aktifleştici türünün etkisi araştırılmıştır. Elde edilen numunelerin yüksek yüzey alanına ve mikro-mezogözenek yapısında olduğu görülmüştür. $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonların yüzey alanı 1108 m^2/g olarak belirlenirken ve mikro gözenekli yapı baskıntır. Ancak KOH ile yapılan aktivasyonlarda ise mezogözenek oluşumu baskın olarak gözlenmiştir. XRD analizleri, karbonların amorf yapıda olduğunu ortaya koyarken; FTIR sonuçları, selüloz temelli yapının uzaklaştığını göstermektedir. Bu sonuçlar, sentezlenen aktif karbonların yüksek yüzey alanı ve kontrollü gözenek yapıları sayesinde başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir. Ayrıca aktif karbonların, özellikle mikroplastik gibi çevresel kirleticilerin adsorpsiyonu amacıyla etkin şekilde kullanılabileceği belirlenmiştir. Böylece çalışmada filtre atıkları, hem kullanılabilir bir adsorban malzemeye dönüşmekte hem de sürdürülebilir atık yönetimi için faydalı bir çözüm sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Aktif Karbon; Kimyasal Aktivasyon; KOH; ZnCl2

Problem Durumu

Atık sigara filtreleri, günümüzde çevre kirliliğine önemli ölçüde katkı sağlayan zararlı atık türlerinden biridir. Bu filtreler, üretiminde kullanılan selüloz asetat adlı yarı sentetik bir polimer sayesinde doğada oldukça yavaş bir şekilde parçalanmaktadır. Çözünme süreci genellikle 10 ila 15 yılı bulurken, bu süreçte çevreye başta nikotin, arsenik, kurşun ve kadmiyum gibi toksik maddeler salınır. Bu kimyasallar hem toprakta birikerek tarımsal verimliliği azaltmakta hem de su kaynaklarına sızarak içme suyu kalitesini düşürmektedir [1-2]. Özellikle şehir içi alanlarda ve kıyı bölgelerinde sigara izmaritlerinin yaygın olarak bulunması, bu kirliliğin kontrol altına alınmasını daha da güç hale getirmektedir. Bu durum, atık yönetimi açısından yeni ve yaratıcı çözümlerin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu nedenle, atık sigara filtrelerinin işlenerek aktif karbon gibi yüksek katma değerli ve işlevsel malzemelere dönüştürülmesi, hem ekonomik fayda yaratmakta hem de çevre koruma açısından sürdürülebilir bir yaklaşım sunmaktadır [3-4]. Türkiye'nin 12. Kalkınma Planı'nda da vurgulandığı üzere, çevresel sürdürülebilirlik ve atıkların geri kazanımı öncelikli politika alanlarından biridir. Bu tür dönüşümler, döngüsel ekonomi ilkelerine uygun olup, kaynakların verimli kullanımına da önemli katkı sağlamaktadır.

Yöntem

Çalışma kapsamında atık sigara filtrelerinden kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, sigara filtreleri bir gün süreyle suda bekletilerek yapısal safsızlıklardan ve dış kâğıt kaplamasından arındırılmıştır. Ardından, kurutulan filtreler KOH ve $ZnCl_2$ olmak üzere iki farklı aktifleştirici ajanla, 1:4 oranında emprenye edilmiştir. Hazırlanan karışımlar oda sıcaklığında 24 saat bekletildikten sonra 110°C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur. Karbonizasyon işlemleri, 800°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Elde edilen karbon ürünleri, kalıntılardan arındırmak amacıyla yoğun HCl çözeltisiyle yıkanmış, ardından deiyonize su ile durulanarak pH dengesi sağlanmıştır. Son aşamada ürünler 100°C'de bir gün süreyle kurutulmuş ve elde edilen aktif karbonların verimi hesaplanmıştır. Üretilen aktif karbonların yapısal ve kimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla çeşitli karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Yüzey alanı ve gözenek özellikleri BET analizi ile, kristal yapı XRD analizi ile, morfolojik yapı SEM ile ve yüzeydeki fonksiyonel gruplar FTIR ile incelenmiştir. Bu analizler, kullanılan aktivasyon ajanlarının ürün üzerindeki etkilerini belirlemeye olanak sağlamış, elde edilen aktif karbonların ticari ürünlerle karşılaştırılabilir düzeyde performans gösterdiği tespit edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çalışma sonucunda, atık sigara filtrelerinden elde edilen aktif karbonların yüksek yüzey alanı ve mikro–mezogözenekli yapıları sayesinde özellikle adsorpsiyon uygulamaları için son derece uygun malzemeler olduğu belirlenmiştir. Kimyasal aktivasyon yöntemiyle sentezlenen karbonlar arasında, $ZnCl_2$ kullanılarak elde edilen aktif karbonların yüzey alanı 1108 m^2/g olarak ölçülmüştür. BET analizine göre bu numunelerde mikro gözenekli yapı baskın olup, ortalama gözenek çapı 2.1 nm'dir. Ancak, KOH ile aktifleştirilen karbonlarda gözenek çapında artış gözlenmiş, daha mezogözenekli bir yapı elde edilmiştir. SEM analizi, aktif karbonların yüzey morfolojisini değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Ham filtre malzemesinin görüntüsünde yüzeyin düzensiz ve girintili-çıkıntılı bir yapıya sahip olduğu gözlemlenirken, $ZnCl_2$ ile kimyasal olarak aktifleştirilmiş karbonlarda karbonizasyon sonrası belirgin gözenek oluşumu belirlenmiştir. Bu durum, uçucu bileşenlerin uzaklaşmasıyla birlikte gözenek oluşumunun arttığını göstermektedir. SEM görüntüleri, aktif karbon

sentezinin başarılı olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, FTIR analizleri ile de desteklenmiştir. FTIR analizinde belirlenen –OH, C=O ve C–O gibi fonksiyonel grupların varlığı, yüzey reaktivitesinin arttığını ve filtre yapısındaki selüloz esaslı bileşenlerin tamamen uzaklaştırıldığını göstermektedir. Sonuç olarak, elde edilen aktif karbonlar, özellikle su ve atık sularda bulunan mikroplastiklerin giderimi gibi çevresel uygulamalarda yüksek performanslı adsorbanlar olarak değerlendirilebilecek niteliktedir.

Kaynakça

Wu, Y.-F., Hsiao, Y.-C., Ou, Y.-J., Kubendhiran, S., Huang, C.-Y., Yougbaré, S., & Lin, L.-Y. (2022) . Synthesis of cigarette filter-derived activated carbon using various activating agents for flexible capacitive supercapacitors. Journal of Energy Storage, vol.54, 105379.

Zhang, X., Xu, J., Lv, Z., Wang, Q., Zhang, L., Li, H., & Zhao, X. (2020) . Preparation and utilization of cigarette filters based activated carbon for removal of CIP and SDS from aqueous solutions. Chemical Physics Letters, vol.747, 137343.

Antonelli, L., Grasso, S., De Cesaris, M. G., & Felli, N. (2025) . Composite microbeads of cellulose acetate upcycled from waste for water remediation. Green Analytical Chemistry, vol. 5, 100097.

El Fadili, H., Ali, M. B., Moussadik, A., & El Mahi, M. (2024) . Synthesis of eco-friendly alkali-activated materials based on incineration by-products and cigarette filters: A novel approach to address cigarette pollution. Cleaner Engineering and Technology, vol.14, 100198

Klorlanmış Polipropilen-Hematit Fibröz Matriksin Geliştirilmesi ve Fotokatalitik Oksidasyon Performansının Belirlenmesi

Sitem Merve Şahin [1,*], Damla Çetin Altındal [2], Menemşe Gümüşderelioğlu [2] & Zeynep Ilhan [2]

[1] Genetik ve Biyomühendislik Hacettepe Üniversitesi

[2] Kimya Mühendisliği Hacettepe Üniversitesi

mervebiyomedikal@gmail.com

Özet

Gıda, kâğıt, tekstil ve deri gibi endüstriyel alanlarda kullanılan boyaların oluşturduğu atık suların zararsız ürünlere dönüştürülmesinde "fotokatalitik oksidasyon yöntemi" yeni bir bakış açısı oluşturmaktadır [1]. Sunulan çalışma kapsamında, fotokatalitik oksidasyon sistemlerinde kullanılan matrikslerin yetersiz yüzey alanına ve düşük gözeneklere sahip olması nedeniyle fotokatalizörün matrikse düşük adsorpsiyonu ve kullanılan fotokatalizörün atık suda kontaminasyona yatkınlığı gibi sorunları gidermek amacıyla etkin bir matriks-fotokatalizör sistemi geliştirilmesi hedeflenmiştir. Klorlanmış polipropilen (PP-Cl) polimerik matriksi ile hematit nanopartiküllerinden oluşan fotokatalitik sistemin, model boyar maddeler olarak seçilen metilen mavisi (MM) ve metil turuncusunun (MO) fotokatalitik oksidasyon verimliliği üzerindeki etkisi incelenmiştir.

PP-Cl polimeri elektroeğirme yöntemiyle üretilerek fotokatalitik bir sistemde polimerik matriks olarak ilk kez kullanılmış ve elde edilen optimal özellikteki PP-Cl fiberlerin çapı 3.3 ± 0.4 μm olarak belirlenmiştir. Faz ayrılma mekanizmalarından yararlanarak PP-Cl fibröz matrikslerine nanotopografik detaylar kazandırılmıştır. Fotokatalizör işlevi gören hematit nanopartikülleri termal ayrıştırma yöntemiyle sentezlenmiştir. Hematit nanopartiküllerin ortalama çapı yaklaşık 50 nm olarak belirlenmiş olup, bu partiküllerin zayıf antiferromanyetik özellik gösterdiği belirlenmiştir.

Hematit nanopartikülleri, PP-Cl matriksine elektroeğirme, elektropüskürtme ve döndürerek kaplama yöntemleri kullanılarak üç farklı şekilde immobilize edilmiştir. Matrikslerin tekrar kullanılabilirlik testleri yapılmış ve beş döngü sonrasında fotokatalitik aktivitelerinin %90 oranında korunarak stabil özellik sergilediği belirlenmiştir. PP-Cl/hematit kompozit matrikslerin fotokatalitik degradasyon etkinlikleri karşılaştırılmış; matriks başına düşen hematit nanopartikül miktarları, elektroeğirme, elektropüskürtme ve döndürerek kaplama yöntemleri için sırasıyla 0.45 mg/cm², 0.75 mg/cm² ve 27 mg/cm² olarak hesaplanmıştır. Elektroeğirme yöntemiyle elde edilen PP-Cl/hematit kompozit matriksindeki hematit nanopartiküllerin miktarı diğer iki yönteme göre az olmasına rağmen fotokatalitik degradasyon veriminin en yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. MM ve MO boyar maddelerinin 60-90 dk sonunda tamamen degradasyona uğradığı Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) analizi ile doğrulanmıştır. Böylece, atık su arıtımında kullanılabilecek maliyet-etkin, stabil ve tekrar kullanılabilir bir matriks-fotokatalizör sistemi elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Klorlanmış Polipropilen, Hematit, Fotokatalitik Oksidasyon, Metilen Mavisi, Metil Turuncusu, Elektroeğirme

Bu çalışma Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi tarafından FHD-2023-20847 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

Problem Durumu

Teknolojik ilerlemenin hız kazanması ve endüstrileşmeyle birlikte artan nüfus, atık su miktarında ciddi bir artışa neden olmuş ve bu durum çevre kirliliği açısından önemli bir sorun haline gelmiştir. Özellikle endüstriyel süreçlerde kullanılan boyaların oluşturduğu kirleticiler, toprağa nüfuz ederek yeraltı sularına ulaşmakta ve su ekosisteminde ciddi tehditler oluşturmaktadır. Bu kirleticiler, suda yaşayan bitkiler, deniz canlıları ve mikroorganizmalar tarafından biyolojik olarak birikmekte ve besin zinciri yoluyla insan vücuduna kadar ulaşabilmektedir. Oluşan toksik maddeler; kanser, gastrointestinal hastalıklar, kalp ve böbrek rahatsızlıkları gibi ciddi sağlık sorunlarına yol açabilmektedir.

Kirleticilerin uzaklaştırılmasında membran filtrasyonu, adsorpsiyon, ozonlama, hidroliz ve ters osmoz gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Ancak ikincil atık oluşturmaması, çevresel koşullarda uygulanabilirliği ve maliyet etkinliği sayesinde, ileri oksidasyon proseslerinden biri olan heterojen fotokatalitik oksidasyon yöntemi geleneksel arıtım yöntemlerine alternatif olarak öne çıkmaktadır [2]. Bununla birlikte, mevcut fotokatalitik oksidasyon sistemlerinde bazı önemli sorunlar bulunmaktadır. Özellikle, kullanılan matrikslerin düşük yüzey alanına ve sınırlı adsorpsiyon kapasitesine sahip olması, fotokatalizörlerin ise arıtım sonrası ortamda kontaminasyon riski oluşturması bu yöntemlerin etkinliğini azaltmaktadır [3]. Ayrıca, fotokatalitik degradasyon veriminin artırılabilmesi için; fotokatalizör yüzeyinde oluşan elektron/hol boşluğu (e^-/h^+) çiftlerinin rekombinasyonunun minimize edilmesi [4], matriks–fotokatalizör sisteminin ölçeklenebilir olması [5] ve malzemenin yüksek tekrar kullanılabilirlik özelliği göstermesi büyük önem taşımaktadır.

Yöntem

Bu çalışmada, PP-Cl polimerik matriksi, elektroeğirme yöntemiyle üretilmiştir. Fotokatalizör olarak kullanılan hematit (α-Fe_2O_3) nanopartiküller ise termal ayrıştırma yöntemiyle elde edilmiştir. Sentezlenen hematit nanopartiküllerinin morfolojik özellikleri Kriyo Geçirimli Elektron Mikroskobu (CTEM) ile incelenmiştir. Kristal yapıları X-Işını Kırınımı (XRD) analiziyle, manyetik özellikleri Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi (PPMS) ile, bant boşluk enerjisi Tauc eğrisiyle belirlenmiştir.

Hematit nanopartiküllerinin PP-Cl matriksi içerisine veya yüzeyine immobilizasyonu üç farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir. Matris içerisine immobilizasyon için elektroeğirme ve elektropüskürtme yöntemleri uygulanmış; matris yüzeyine immobilizasyon ise döndürerek kaplama yöntemiyle yapılmıştır. Bu sayede farklı morfolojilere sahip PP-Cl/hematit kompozit yapılar elde edilmiştir. Kompozit matrikslerin termal özellikleri Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ile, kimyasal bileşimi ve fonksiyonel grupları ise Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve Raman spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Mekanik özellikleri belirlemek amacıyla çekme testi uygulanmıştır.

Model kirleticiler olarak seçilen MM ve MO boyar maddelerinin fotokatalitik oksidasyonu kesikli tip fotoreaktörde gerçekleştirilmiştir. Kompozit matrikslerin stabilitesi ve tekrar kullanılabilirliği, çoklu döngü testleriyle değerlendirilmiştir. Boyar maddelerin degradasyonu, Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ile doğrulanmıştır. Ayrıca, fotokatalitik reaksiyonların kinetik davranışını incelemek amacıyla uygun kinetik modeller geliştirilmiş ve reaksiyon hız sabitleri hesaplanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çalışma sonucunda, PP-Cl/hematit fibröz matrikslerin fotokatalitik oksidasyon süreçlerinde etkinliğini artırmaya yönelik olarak geliştirilen yaklaşımlar sonucunda önemli bulgular elde edilmiştir:

- Elektroeğirme yöntemiyle üretilen PP-Cl fibröz matrikslere kazandırılan nanotopografik yüzey detaylarının, yüzey alanını artırarak fotodegradasyon verimini önemli ölçüde iyileştirdiği belirlenmiştir.
- PP-Cl/hematit kompozit matriksler üç farklı yöntemle (elektroeğirme, elektropüskürtme ve döndürerek kaplama) hazırlanmış ve fotodegradasyon verimleri karşılaştırılmıştır.
- Elektroeğirme yöntemiyle elde edilen PP-Cl/hematit kompozit matriks, hematit nanopartiküllerinin matriks içinde daha homojen dağılmasını sağlayarak fotokatalitik oksidasyon verimini artırmış ve böylece diğer yöntemlere kıyasla en yüksek performansı göstermiştir.
- Elde edilen kompozit matrikslerin, model kirleticiler olan MM ve MO boyar maddelerinin gideriminde yüksek fotokatalitik verim sağladığı belirlenmiştir.
- MM ve MO boyar maddelerinin fotokatalitik oksidasyon verimleri karşılaştırıldığında, MM'nin yapısında bulunan metil gruplarından kaynaklı ışık kaynağıyla bozunmaya daha dirençli olduğu için MO boyar maddesinin fotodegradasyon verimi daha yüksek ve daha kısa sürede gerçekleşmiştir.
- Geliştirilen PP-Cl/hematit kompozit yapıların, çevre dostu, geri kullanılabilir ve ölçeklenebilir fotokatalitik arıtım sistemleri olarak potansiyel gösterdiği görülmüştür.

Kaynakça

Tayyab M., Jemai J., Lim H., Sarkar B., A sustainable development framework for a cleaner multi-item multi-stage textile production system with a process improvement initiative, Journal of Cleaner Production, 246, 119055, 2020.

Inbaraj D.J., Chandran B., Mangalaraj C., Synthesis of CoFe2O4 and CoFe2O4/g-C3N4 nanocomposite via honey mediated sol-gel auto combustion method and hydrothermal method with enhanced photocatalytic and efficient Pb+2 adsorption property, Materials Research Express, 6, 055501, 2019.

Noor Haida Mohd K., Ahmad Fahdil R., Rohana A., Mohd I., Sirikanjanha T., Siti Y., Effective strategies, mechanisms, and Photocatalytic Efficiency of Semiconductor Nanomaterials Incorporating rGO for Environmental Contaminant Degradation, Catalysts, 302, 11 (3), 2021.

J.J.M. H., Oost F.W.A., Coehoorn R., Bobbert P.A., Electron-hole recombination in disordered organic semionductors: Validity of the Langevin formula, Physical Review B, 80, 2352202, 2009.

Sagar V.K., Abhijit N. K., Dattaraya J. S., Nanostructured TiO2 sensitized with MoS2 nanoflowers for enhanced photodegradation efficiency toward methyl orange, ACS Omega, , 17071-17085, 2021.

Gliserolün furfural ile asetalizasyonu reaksiyonuyla biyoyakıt katkılarının sentezinde ZnO katalizörün etkinliğinin incelenmesi

Gamze Özçakır [1,*] & Çağlayan Açıkgöz [1]
[1] Kimya Mühendisliği Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
gamze.ozcakir@bilecik.edu.tr

Özet

Gliserol, biyodizelin yan ürünü olarak ortaya çıkan ucuz, erişilebilir ve çevre-dostu bir kimyasaldır. Oksijenli bileşiklerle (aseton, benzaldehit, furfural gibi) reaksiyona sokulduğunda gliserolden yakıt katkısı olarak kullanılabilecek değerli kimyasalların sentezi mümkündür. Benzer şekilde, furfural biyokütle temelli olarak ortaya çıkan değerli ve çevre dostu bir kimyasaldır. Bu çalışmada, gliserol ve furfuralın ZnO katalizör varlığında reaksiyonu ile dioksan ve dioksolan yakıt katkılarının üretimi amaçlanmaktadır. Bu doğrultuda, ZnO katalizör sentezlenmiş ve XRD, N2 sorpsiyonu, FT-IR, SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Katalitik testler, ZnO katalizörün aktivitesine çeşitli reaksiyon parametrelerinin (süre, sıcaklık, gliserol:furfural molar oranı ve katalizör miktarı) etkisinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu durumda, gliserol dönüşümü (%69) ve dioksolan seçiciliğini (%63) en yüksek sağlayan reaksiyon koşulları, 15 dakika reaksiyon süresi, 95°C sıcaklık, 1:5 gliserol:furfural molar oranı ve %20 katalizör yüklemesi olarak belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, reaksiyon sıcaklığı ve gliserol:furfural molar oranının dioksan ve dioksolan sentezinde en önemli parametreler olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmayla literatürde ilk kez ZnO katalizörün, yenilenebilir iki reaktif olan gliserol ve furfuraldan değerli kimyasalların eldesindeki etkisi test edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Gliserol, Furfural, Dioksan, Dioksolan, Metal-Oksit, Asetal

Problem Durumu

Gliserol, endüstriyel olarak biyodizel üretimi sonucu ortaya yüksek miktarda çıkan bir yan üründür. Günümüzde, gliserolün oksijenli bileşiklerle yakıt katkısı üretmek üzere reaksiyonu önemli bir araştırma alanı oluşturmaktadır. Söz konusu yakıt katkıları, biyodizel ile karıştırıldığında, yakıtın hidrokarbon, partikül madde ve karbon monoksit emisyonlarını düşürmektedir. Bu reaksiyonlar, genellikle metal varlığında heterojen katalitik olarak ilerler. Mekanizması incelenecek olursa, ilk aşamada metal katyonu oksijenli bileşiğin karbonil grubuna (C=O) bağlanır. İkinci aşamada, karbonil grubunun, gliserolün hidroksil grubuna (-OH) nükleofilik atağı gerçekleşir. Gliserolün asetalizasyonu reaksiyonu sonucu izomerik iki asetal ürün meydana gelir [1]. Bu reaksiyonda kullanılan oksijenli bileşik reaktant, aseton, benzaldehit, formaldehit veya furfural olabilir [1-4]. Reaksiyonda katalizör olarak, zeolit, heteropoli asit, iyon-değiştirici reçine veya metal-oksit katalizörler tercih edilebilir [1]. Literatürde, çinko metali içeren katalizörlerin gliserolün aseton ile reaksiyonunda kullanıldığı görülmüştür [5-6]. Furfural, pentosanca zengin biyokütleden sentezlenen, biyo-temelli kimyasal üretiminde kullanılabilen değerli bir kimyasaldır [7]. Gliserolün furfural ile asetalizasyonu ile asetallerin eldesinde literatürde ZnO katalizörün kullanımına yönelik bir çalışma mevcut değildir.

Bu çalışmanın amacı, biyokütle türevi furfural ve gliserolden ZnO varlığında yakıt katkısı olarak kullanılabilecek 1,3-dioksan (2-(furan-2-il)-1,3-dioksan-5-ol) ve 1,3-dioksolan (2-(furan-2-il)-1,3-dioksolan-4-il)metanol)'ün sentezinin gerçekleştirilmesidir. Bu kapsamda gliserol dönüşümü, dioksan ve dioksolan seçicilikleri belirlenmiştir. Katalitik test öncesi, XRD, BET, SEM ve FT-IR analizleri ile katalizör karakterize edilmiştir.

Yöntem

ZnO sentezi, literatürde var olan basit piroliz yönteminin modifikasyonu ile gerçekleştirilmiştir [8]. Bu bağlamda, çinko nitrat hekzahidrat tuzu 2'şer gram tartılarak 30 mL'lik porselen krozelere yerleştirilmiştir. Ağzı alüminyum folyo ile kapatılan krozeler 550°C'de 2 saat durgun hava atmosferinde tutulmuşlardır.

Katalizörün karakterizasyonu için XRD analizi, 5-70°/dk aralığında yapılmıştır. FT-IR analizi ATR tekniği kullanılarak 4000-400 cm-1 dalgaboyu aralığında gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri 500, 1000 ve 2500 kat büyütme altında kaydedilmiştir. Katalizörün yapısal özelliklerini belirlemede N2 sorpsiyonundan yararlanılmıştır.

Katalitik test kapsamında, sırasıyla reaksiyon süresi, sıcaklık, katalizör miktarı ve besleme molar oranı parametrelerinin gliserol dönüşümü ve ürün seçiciliği (dioksolan ve dioksan) üzerine etkisi değerlendirilmiştir. Ürün ve besleme numunelerinin analizi gaz kromatografi cihazı kullanılarak yapılmıştır. Gliserol ve furfuralın kalibrasyonu metanolün iç (internal) standart olarak kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Dioksan ve dioksolan ticari olarak kolaylıkla erişilebilir kimyasallar olmadığından cevap faktörleri literatürde oksijenli bileşikler için kullanılan bir formülden yararlanılarak hesaplanmıştır [9]. Tüm gaz kromatografi enjeksiyonları üçer kere tekrarlanmış olup ortalama değerler üzerinden hesaplamalar yürütülmüştür.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Sentezlenen ZnO, XRD desenine göre kristal özelliktedir. Desendeki piklerin keskin oluşu kristal özelliğin baskın oluşunu açıklar niteliktedir. Bu bulgu, SEM görüntüleri ile desteklenmektedir. Bu çalışmada sentezlenen ZnO katalizörün XRD deseni literatür ile uyumludur [8]. FT-IR analizi, ZnO

katalizörün yapısında birden fazla fonksiyonel grubu bir arada bulundurduğunu göstermektedir. Katalizöre katalitik test öncesi kalsinasyon prosedürü uygulanmamıştır. Hidroksil grupları kaynaklı bu fonksiyonel grupların kalsinasyon uygulanması halinde su buharı şeklinde yapıdan uzaklaşabileceği bilinmektedir [10]. Katalizörün BET yüzey alanı 0,0098 m2/g ve mikrogözenek hacmi 0,000048 cm3/g olarak tespit edilmiştir. Düşük yüzey alanı, yapıda ZnO kristal boyutunun büyük olması ile ilişkilendirilebilir [11]. ZnO nanoparçacık haline getirilse bile yüzey alanı genellikle 10 m2/g'ın altında kalmaktadır. Yüzey alanını arttırmak için MOF gibi yüksek yüzey alanlı malzemelerden faydalanılabilir [12].

Reaksiyon süresinin ZnO katalizörün aktivitesine olan etkisi, 1:5 Gliserol:Furfural molar oranında beslemeyle %20 katalizör yüklemesi ve 95°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. 3 saat süresince 15 dakika aralıklarla numune derişimleri kaydedilmiştir. Sonuçta, en yüksek gliserol dönüşümü %69 olarak reaksiyonun 15. dakikasında alınmıştır. Dioksolan ve dioksan seçiciliğinin ise reaksiyon süresinden etkilenmediği söylenebilir. Genel olarak seçicilik değeri dioksolan için %63, dioksan için ise %37 olarak kaydedilmiştir.

Reaksiyon sıcaklığının ZnO katalizörün aktivitesine olan etkisi, 1:5 Gliserol:Furfural molar oranında beslemeyle %20 katalizör yüklemesi ile 95 ve 105°C'lerde incelenmiştir. Bu amaçla, reaksiyon sıcaklığına ulaşıldıktan 45 dk sonra alınan numuneler analizlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığındaki artışın gliserol dönüşümünü düşürdüğü belirlenmiştir. Çalışılan sıcaklık aralığında dioksolan ve dioksan seçicilik değerleri kaydadeğer bir değişim göstermemiştir. Oda sıcaklığında katalizör test edildiğinde ise 15 dakikalık reaksiyonun ardından dönüşüm ve seçicilik alınmadığı görülmüştür. Bu durumda, kromatogram sonucu besleme ile aynıdır.

Katalizör miktarının katalitik aktiviteye olan etkisi, 1:5 Gliserol:Furfural molar oranında beslemeyle 95°C'de 15 dakika reaksiyon süresi koşullarında incelenmiştir. Katalizör yüklemesi gliserolün kütlece yüzde 10 ve 20'si alınarak deneysel çalışma yürütülmüştür. Katalizör miktarının azaltılmasının gliserol dönüşümünü %69'dan 24'e düşürdüğü görülmüştür. Sıcaklık değişimi ile benzer şekilde, katalizör miktarındaki değişimin dioksolan ve dioksan seçicilik değerlerini önemli ölçüde değiştirmediği görülmüştür.

Beslemedeki gliserol:furfural molar oranının değişiminin ZnO katalizörün aktivitesine etkisinin değerlendirilmesi amacıyla ise, 1:2, 1:4, ve 1:5 molar oranlarda denemeler yapılmıştır. Çalışma koşulları, 95°C, %20 katalizör yüklemesi, 15 dakika olmak üzere uygulanmıştır. Gliserol:Furfural molar oranının dioksolan ve dioksan eldesinde önemli bir parametre olduğu belirlenmiştir. Nitekim, 1:2 gliserol:furfural besleme molar oranında ürün seçiciliği alınamamıştır. Bununla birlikte, beslemedeki furfural miktarının düşüşü, gliserol dönüşümünün azalmasına neden olmuştur. Bu gözlenen, az miktardaki dönüşümün gliserolün ya da furfuralın çözücü metanol ile reaksiyona girerek oluşturduğu yan üründen dolayı olabileceği düşünülmektedir. Nitekim, ürün karışımında, bu çalışmadaki seçicilik hesabına dahil edilmeyen bir pik daha gözlenmiştir. Çözücüsüz olarak reaksiyonun yürütülmesi mümkün değildir, çünkü gliserol furfuralda çözünmemektedir.

Bu çalışma ile %20 ZnO katalizör yüklemesi, 1:5 gliserol:furfural molar oranı, 95°C sıcaklık ve 15 dakika reaksiyon süresi koşullarında %69 gliserol dönüşümü ve %63 dioksolan seçiciliğine ulaşılmıştır. Literatürde ise, modifiye edilmiş MCM-41 ile 15 dakikalık reaksiyon sonucunda 90°C'de %64 dönüşüm ve %56 dioksolan seçiciliği elde edildiği görülmüştür [13]. Bu kapsamda, bu çalışmada sentezlenen ZnO katalizörün gliserol ve furfuraldan dioksolan ve dioksan yakıt katkılarının sentezinde başarılı sonuç verdiği söylenebilir.

Kaynakça

Guerrero-Ruiz, F., Yara-Varon, E., Gonzalez, M. D., Torres, M., Salagre, P., Canela-Garayoa, R., & Cesteros, Y. (2022). Use of biobased crude glycerol, obtained biocatalytically, to obtain biofuel additives by catalytic acetalization of furfural using SAPO catalysts. Fuel, 319, 123803.

Chen, L., Nohair, B., Zhao, D., & Kaliaguine, S. (2018). Glycerol acetalization with formaldehyde using heteropolyacid salts supported on mesostructured silica. Applied Catalysis A: General, 549, 207-215.

Doukeh, R., Râpă, M., Matei, E., Prodan, D., Győrgy, R., Trifoi, A., & Banu, I. (2023). An evaluation of glycerol acetalization with benzaldehyde over a ferromagnetic heteropolyacid catalyst. Catalysts, 13(4), 782.

Goncalves, M., Rodrigues, R., Galhardo, T. S., & Carvalho, W. A. (2016). Highly selective acetalization of glycerol with acetone to solketal over acidic carbon-based catalysts from biodiesel waste. Fuel, 181, 46-54.

Zhang, S., Zhao, Z., & Ao, Y. (2015). Design of highly efficient Zn-, Cu-, Ni-and Co-promoted M-AlPO4 solid acids: The acetalization of glycerol with acetone. Applied Catalysis A: General, 496, 32-39.

Priya, S. S., Selvakannan, P. R., Chary, K. V., Kantam, M. L., & Bhargava, S. K. (2017). Solvent-free microwave-assisted synthesis of solketal from glycerol using transition metal ions promoted mordenite solid acid catalysts. Molecular Catalysis, 434, 184-193.

Gutierrez-Acebo, E., Guerrero-Ruiz, F., Centenero, M., Martinez, J. S., Salagre, P., & Cesteros, Y. (2018). Effect of using microwaves for catalysts preparation on the catalytic acetalization of glycerol with furfural to obtain fuel additives. Open Chemistry, 16(1), 386-392.

Huang, N., Shu, J., Wang, Z., Chen, M., Ren, C., & Zhang, W. (2015). One-step pyrolytic synthesis of ZnO nanorods with enhanced photocatalytic activity and high photostability under visible light and UV light irradiation. Journal of Alloys and Compounds, 648, 919-929.

Kretzschmar, N., Seifert, M., Busse, O., & Weigand, J. J. (2022). Prediction of retention indices and response factors of oxygenates for GC-FID by multilinear regression. Data, 7(9), 133.

Nundy, S., Eom, T. Y., Song, K. Y., Park, J. S., & Lee, H. J. (2020). Hydrothermal synthesis of mesoporous ZnO microspheres as NOX gas sensor materials—Calcination effects on microstructure and sensing performance. Ceramics International, 46(11), 19354-19364.

Han, C., Gao, Y., Qin, L., Cao, Y., Wang, S., & Li, J. (2025). Modulating electronic structure and exposed surface area of Cu-based catalysts by Pd doping for enhanced CO2 hydrogenation to methanol. Separation and Purification Technology, 354, 128852.

Xia, Y., Wang, J., Chen, R., Zhou, D., & Xiang, L. (2016). A review on the fabrication of hierarchical ZnO nanostructures for photocatalysis application. Crystals, 6(11), 148.

Appaturi, J. N., Ramalingam, R. J., Al-Lohedan, H. A., Khoerunnisa, F., Ling, T. C., & Ng, E. P. (2021). Selective synthesis of dioxolane biofuel additive via acetalization of glycerol and furfural enhanced by MCM-41-alanine bifunctional catalyst. Fuel, 288, 119573.

Makine Öğrenimi Kullanılarak Atıksudan TiO2 Fotokatalizörü İle Boyar Madde Giderimini Etkileyen Faktörlerin Belirlenmesi

Sedanur Tokuş [1], Mehmet Bozdemir [2], Metin Bilgin [2] & H. Levent Hoşgün [3,*]

[1] Kimya Mühendisliği Bursa Teknik Üniversitesi

[2] Bilgisayar Mühendisliği Bursa Uludağ Üniversitesi

[3] Deparment of Chemicals Engineering Bursa Teknik University

hlevent.hosgun@btu.edu.tr

Özet

Günümüzde çevre ile ilgili problemlerden biri endüstriyel atıksuların arıtımıdır. Tekstil endüstrisinin atıksularında bulunan boyalar, çevreye estetik ve toksik etkilerle ciddi zararlar vermektedir. Bu boyalar, sucul yaşamı tehdit ederken, özellikle azo boyalarının kimyasal yapısı nedeniyle biyolojik olarak parçalanmaları zordur. Bu nedenle, ileri oksidasyon prosesleri (AOP) gibi gelişmiş arıtma yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. AOP'ler, hidroksil radikalleri üreterek organik kirleticileri etkili biçimde parçalayabilir. Fotokatalitik oksidasyon bu yöntemlerden biridir ve en yaygın kullanılan katalizör ise TiO_2'dir. TiO_2'nin UV ışığı altında aktifleşmesi, toksik olmaması ve kimyasal stabilitesi gibi özellikleri nedeniyle tercih edilir. Ancak boyaların giderim verimliliği; pH, katalizör miktarı, ışık türü, substrat konsantrasyonu gibi birçok faktöre bağlıdır.

Bu çalışmada, TiO_2 ile fotokatalitik boya giderimi sürecinde etkili parametreleri belirlemek amacıyla makine öğrenmesi teknikleri kullanılmıştır. Deneysel veriler toplanmış, modeller geliştirilmiş ve sonuçlar analiz edilmiştir. Python programlama dili ile makine öğrenmesi algoritmalarından olan Random Forest kullanılarak parametrelerin etkililiği değerlendirilmiş ve en uygun koşullar tespit edilmiştir. Bu yaklaşım, geleneksel yöntemlere göre daha hızlı ve ekonomik çözümler sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: TiO2, Atıksu Arıtımı, Makine Öğrenmesi

Problem Durumu

Tekstil endüstrisi, oluşturduğu atıksu ile ciddi çevresel kirlilik sorunlarına yol açmaktadır. Her yıl yaklaşık 100.000 ticari boya çeşidinden 700.000 ton çeşitli boya üretildiği tahmin edilmektedir [1]. Atıksu da yer alan boyalar atık suya estetik açıdan rahatsız edici renkler verirken, aynı zamanda ışığın geçişini engelleyerek sucul yaşamı tehdit eder. Ayrıca, toksik etkileriyle su canlıları ve mikroorganizmalar için ciddi sağlık riski oluştururlar. Atıksuların arıtımında kimyasal, biyolojik ve fiziksel-kimyasal arıtma yöntemleri araştırılmakta ve uygulanmaktadır [2]. Ancak özellikle azo boyaları, kimyasal yapıları gereği zor parçalanır ve düşük biyolojik parçalanabilirliğe sahiptir. Bu nedenle, atık su arıtımında ileri oksidasyon prosesleri (AOP) gibi gelişmiş teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır. AOP'ler, hidroksil radikalleri (OH•) üreterek organik kirleticileri etkili bir şekilde parçalayabilir ve ikincil kirletici üretmeden yüksek verim sağlar. Fotokatalitik oksidasyon, Fenton reaksiyonu, ozonlama ve elektrokimyasal oksidasyon gibi farklı AOP teknikleri kullanılmaktadır [3].

TiO2, yüksek fotokatalitik aktivitesi ve sulu çözeltideki yüksek kararlılığı nedeniyle en yaygın kullanılan katalizördür. [4]. TiO2'nin, UV ışığı ile zahmetsiz aktivasyonu, toksik olmayan doğası, çevre dostu olması, kimyasal stabilitesi, uygun bant aralığı enerjisi gibi proses için uygun niteliklerinden dolayı en çok tercih edilen fotokatalizörlerden birisi olmuştur. [5]. TiO2 fotokatalizör varlığında boyaların bozunmasının pH, katalizör konsantrasyonu, substrat konsantrasyonu ve oksidanların varlığı gibi çeşitli parametrelere bağlı olduğu görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığı ve ışığın yoğunluğu da boyaların bozulmasını etkiler. Partikül boyutu, BET yüzey alanı ve TiO2'nin farklı mineral formları da bozunma hızı üzerinde etkilidir.

Makine öğrenmesi, heterojen katalizörler de dahil olmak üzere birçok farklı çalışma alanına uygulanabilen bir yöntemdir. Makine öğrenmesi, verileri bir hedef doğrultusunda analiz edip tahminler yapmasını sağlayan bir dizi yöntem, araç ve algoritmayı ifade eder. Veri kümeleri üzerinde eğitildikten sonra, yeni bilgilere uygulanabilir ve böylece tahmin doğruluğunu artırabilir.

Bu çalışmada, atık sudan fotokatalitik yöntemle TiO2 fotokatalizör kullanarak boyar madde giderimini etkileyen faktörleri belirlemeyi ve bunların etkileşimlerini daha doğru tahmin edebilmek için makine öğrenimi tekniklerinin kullanımı araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, fotokatalitik süreçler ile boya içeren atıksuların gideriminde proses tasarlamak adına yol gösterici olacaktır.

Yöntem

Bu çalışmada, üç ana aşama kullanılmıştır: veri toplama, Makine Öğrenmesi ile model geliştirme ve modelin çıktılarının yorumlanması [6].

Veri Toplama

İlk olarak, atık sulardan fotokatalitik TiO2 ile boyar madde giderimi ile ilişkili deneysel veriler toplanmıştır. Laboratuvarimizda bulunan deney düzenegini kullanarak ve literaturde bulunan onceki calismalardan elde edilen veriler, bir veri setinde derlenmiştir. pH, süre, karıştırma hızı, katalizör miktarı, ışık türü, ışık miktarı, boya, boya türü, boya konsantrasyonu faktörlerinden oluşmuştur ve boya giderim verimliliği bağlı parametre olarak seçilmiştir.

Makine Öğrenmesi Model Geliştirme

Veri toplama aşamasının ardından, elde edilen veriler üzerinde makine öğrenimi algoritmalarından olan Random Forest kullanılarak modellenmiştir. Bu modeller, deneysel verilere dayalı olarak korelasyonlar ve karmaşık etkileşimleri keşfetmek için kullanılır.

Modelin Çıktılarının Yorumlanması

Elde edilen veriler yorumlanıp atık sulardan TiO2 ile fotokatalitik boyar madde giderimi prosesinde en etkili parametreler belirlenir. Bu sayede, geleneksel deneysel yöntemlere kıyasla daha hızlı, ekonomik ve esnek bir çözüm sunmaktadır. Elde edilen sonuçlar, laboratuvarmizdaki deney düzeneginde test edildikten sonra test sonuçlarına göre modelin performansı yetersiz bulunursa model yeniden eğitilir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Tekstil atıksularında bulunan boyarmaddeler, sucul yaşamı tehdit eden toksik ve kalıcı kirleticilerdir. Bu maddelerin giderimi için fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler mevcuttur. Ileri oksidasyon yöntemlerinden biri olan fotokatalitik arıtma yöntemleri, çevre dostu ve etkili bir çözüm sunar. TiO_2 gibi fotokatalizörler, UV ışığı altında aktifleşerek hidroksil radikalleri üretir ve organik boyar maddeleri parçalar. Bu süreçte pH, katalizör miktarı, ışık şiddeti gibi parametreler verimliliği etkiler. Makine öğrenmesi ile bu parametrelerin optimizasyonu sağlanarak, daha hızlı ve ekonomik arıtma koşulları belirlenebilir. Böylece, gelişmiş atıksu arıtma sistemleri tasarlanabilir.

Veri setinde yer alan pH, süre, karıştırma hızı, katalizör miktarı, ışık türü, ışık miktarı, boya, boya türü, boya konsantrasyonu faktörleri ve boya giderim verimliliği bağlı parametresi kullanılarak python ile makine öğrenmesi algoritmaları geliştirilmiştir. Bu algoritmalar ile parametreler setinden violin plot grafikleri, pearson korelasyonu, kendall korelasyonu ve spearman korelasyonları hazırlanmaktadır. Makine ögrenmesi modelleri ile elde edilen veriler ile laboratuvar ortaminda deney yapilarak dogrulama gerceklestirilir. Elde edilen sonuçlar ile atık sulardan TiO2 ile fotokatalitik boyar madde giderimi prosesinde en etkili parametreler ve aralıkları belirlenecektir.

Kaynakça

M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review Adv. Colloid Interface Sci., 209 (2014), pp. 172-184.

C.D. Raman, S. Kanmani, Textile dye degradation using nano zero valent iron: a review J. Environ. Manage., 177 (2016), pp. 341-355.

D. Ma, H. Yi, C. Lai, X. Liu, X. Huo, Z. An, L. Li, Y. Fu, B. Li, M. Zhang, L. Qin, S. Liu, L. Yang, Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment, Chemosphere, 275 (2021), Article 130104.

Cebeci, M. S., & Selçuk, S. F. (2020). Atıksudan fotokatalitik yöntemle boya giderimi ve mineralizasyonu. Academic Platform-Journal of Engineering and Science, 8(3), 533-539.

Mousavi, S. M., Meraji, S. H., Sanati, A. M., & Ramavandi, B. (2023). Phenol red dye removal from wastewater using TiO2-FSM-16 and Ni-FSM-16 photocatalysts. Heliyon, 9(3).Tuba Bayram, Serap Bucak, Dilara Öztürk, BR13 Dye Removal Using Sodium Dodecyl Sulfate Modified Montmorillonite: Equilibrium, Thermodynamic, Kinetic and Reusability Studies, Chemical Engineering & Processing: Process Intensification, 158, 108186, 2020.

Aydın, T., Bozkurt, F. ve Karademir, R.M. (2025). Makine Öğrenimi ve Derin Öğrenme Metotları Kullanılarak Hurma Meyvesi Türü Tespiti. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 382-395.

Kusurlu Bakır(II) Oksit Yüzeylerinde CO Hidrojenasyonu Yoluyla Metanol Sentezinin Hesaplamalı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ile Analizi

Fatıma Büşra Aslan [1,*] & Murat Oluş Özbek [1]
[1] Kimya Mühendisliği Gebze Teknik Üniversitesi
fatimabusraaslan@gtu.edu.tr

Özet

Metanol (CH_3OH), enerji depolama, sıvı yakıt üretimi, çözücü ve kimyasal ara madde sentezi gibi geniş kullanım alanlarına sahip temel bir C_1 bileşiğidir. Küresel enerji talebindeki artış, karbon nötr teknolojiler ve sürdürülebilir yakıt dönüşüm süreçlerine olan ihtiyacı artırmakta, bu durum da metanol sentezini stratejik bir öneme taşımaktadır. Endüstride yaygın olarak kullanılan $Cu/ZnO/Al_2O_3$ katalizörleri genellikle CO_2 hidrojenasyonu üzerinden çalışmakta olup yüksek sıcaklık (493–573 K) ve basınç (5–10 MPa) koşullarını gerektirmekte, bu da enerji verimliliğini sınırlamaktadır. Buna karşılık, CO'nun doğrudan hidrojenasyonu C–O bağının kırılmasını gerektirmediğinden daha düşük enerji bariyerleriyle ilerleyebilir ve süreç verimliliğini artırabilecek alternatif bir yol sunar.

Ancak, CO hidrojenasyonunun CuO tabanlı yüzeylerde nasıl gerçekleştiği, yüzey morfolojisinin ve kusurların sürece etkisi literatürde tam olarak açıklığa kavuşmamıştır. Özellikle oksijen boşlukları, katalitik aktif merkezlerin elektronik özelliklerini değiştirebilmekte, ara türlerin kararlılığını etkileyebilmekte ve reaksiyon enerji bariyerlerini azaltabilmektedir. Buna rağmen, metanol sentezinde oksijen boşluklarının rolünü sistematik olarak inceleyen kapsamlı çalışmalar oldukça sınırlıdır.

Bu çalışmada, oksijen boşluklarına sahip CuO (100) ve CuO (111) yüzeylerinde CO hidrojenasyon mekanizması periyodik Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory, DFT) tabanlı hesaplamalar ile detaylı şekilde incelenmiştir. Yüzey modelleri, Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) yazılımı kullanılarak Projektör Artırılmış Dalga (Projector Augmented-Wave, PAW) yöntemi ve Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) değişim-korelasyon fonksiyoneli ile oluşturulmuştur. Hesaplamalarda Grimme-D3 dispersiyon düzeltmeleri ve DFT+U yöntemi kullanılmıştır; DFT+U, yerel d-orbitallerde elektronların kendinden etkileşim hatalarını düzeltmek için uygulanan bir yaklaşımdır ve bu çalışmada U = 10 eV olarak alınmıştır. Bu sayede etkileşim enerjileri ve elektronik yapı analizlerinin doğruluğu artırılmıştır.

Reaksiyon yolları hem kusursuz hem de oksijen boşluklu yüzeylerde modellenmiş; ara türlerin geometrileri optimize edilmiş, geçiş durumları tırmanan görüntü yöntemi (Climbing Image–Nudged Elastic Band, CI-NEB) ile belirlenmiş ve titreşim analizleri ile doğrulanmıştır. Ara türlerin adsorpsiyon (bağlanma) enerjileri, aktivasyon bariyerleri ve termodinamik kararlılıkları karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

Ön bulgular, oksijen boşluklarının CO hidrojenasyonundaki enerji bariyerlerini azalttığını, metoksi (CH_3O) ara türünü stabilize ettiğini ve metanol oluşumunu kolaylaştırdığını göstermektedir. Kusursuz yüzeylerde (111) yüzeyi, koordinasyon özellikleri nedeniyle (100) yüzeyine kıyasla daha yüksek katalitik aktivite sergilerken, kusurlu yüzeylerde (100) yüzeyi daha üstün performans ortaya koymuştur. Bu sonuçlar, düşük sıcaklık ve basınç koşullarında verimli çalışabilen yeni nesil Cu bazlı katalizörlerin tasarımına katkı sağlayacak niteliktedir.

Anahtar Kelimeler: Metanol Sentezi, CO Hidrojenasyonu, Oksijen Boşlukları, CuO Yüzeyleri, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Problem Durumu

Endüstriyel metanol üretimi genellikle $Cu/ZnO/Al_2O_3$ katalizörleri ile CO_2 hidrojenasyonu üzerinden yürütülmektedir. Bu yöntem, yüksek sıcaklık (493–573 K) ve basınç (5–10 MPa) [1] gerektirdiğinden enerji tüketimi ve işletme maliyetleri açısından dezavantajlıdır. Ayrıca, CO_2 hidrojenasyonu yüksek aktivasyon enerjisine sahip olup kinetik olarak yavaş ilerleyen bir süreçtir.

CO hidrojenasyonu ise termodinamik açıdan daha avantajlıdır [2] ve C–O bağının kırılmasını gerektirmediği için daha düşük enerji bariyerleri ile çalışabilir. Buna rağmen, CuO tabanlı yüzeylerde CO hidrojenasyonunun atomistik mekanizması, yüzey morfolojisi, aktif merkezlerin doğası ve kusurların etkisi literatürde net olarak ortaya konmamıştır [3].

Literatürdeki çalışmaların çoğu adsorpsiyon enerjilerine odaklanmış, geçiş halleri ve reaksiyon mekanizmaları derinlemesine incelenmemiştir [4]. Yüzey kusurlarının, özellikle oksijen boşluklarının, katalitik aktiviteye etkisi birçok metal oksit sisteminde gözlenmiş olsa da metanol sentezi bağlamında sistematik karşılaştırmalar yapılmamıştır. Ayrıca oksijen boşluklarının katalitik aktiviteye etkisi, metanol sentezi bağlamında sınırlı sayıda çalışmada ele alınmıştır. Bu eksiklik, yüzey kusurlarının CO hidrojenasyon mekanizmasındaki rolünün anlaşılmasını ve daha verimli katalizör tasarımını engellemektedir.

Bu çalışmanın amacı, oksijen boşluklu CuO (100) ve CuO (111) yüzeylerinde CO hidrojenasyonunun atomistik mekanizmasını ortaya koymak, aktivasyon bariyerlerini belirlemek ve ara türlerin kararlılıklarını karşılaştırarak katalitik seçicilik üzerindeki etkilerini açıklamaktır.

Yöntem

Bu çalışmada periyodik Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory, DFT) hesaplamaları uygulanmıştır. Öncelikle CuO yığın yapısı optimize edilmiş ve ardından (100) ve (111) yüzeyleri p(3×3) süperhücre (supercell) boyutunda modellenmiştir. Z yönünde 15 Å vakum boşluğu eklenmiş, Brillouin bölgesi örneklemesi Monkhorst–Pack yöntemi ile (4×4×1) k-noktası örgüsünde gerçekleştirilmiştir.

Hesaplamalar, Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) yazılımı [5,6], Projektör Artırılmış Dalga (Projector Augmented-Wave, PAW) yöntemi [7] ve Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) değişim-korelasyon fonksiyoneli [8] kullanılarak yapılmıştır. Dispersiyon etkileri Grimme-D3 yöntemi [9] ile, d-elektron lokalizasyon etkileri ise Hubbard U düzeltmesi (DFT+U, U = 10 eV) ile hesaba katılmıştır. Oksijen boşlukları yüzey tabakasından oksijen atomlarının çıkarılmasıyla modellenmiştir; bu işlem, deneysel olarak yüzeydeki fazla oksijenlerin inert bir gaz ile uzaklaştırılmasına benzetilebilir.

Bu kusurlu yüzeylerde CO hidrojenasyonu mekanizması incelenmiştir. Reaksiyon rotaları literatürde kabul gören ara türler olan formil (HCO), formaldehit (H_2CO), metoksi (CH_3O) ve metanol (CH_3OH) [3] üzerinden modellenmiştir.

Ara türlerin geometri optimizasyonları yapılmış, bağlanma enerjileri (binding energies) hesaplanmış, geçiş halleri tırmanan görüntü yöntemi (Climbing Image–Nudged Elastic Band, CI-NEB) ile belirlenmiş ve titreşim analizi ile doğrulanmıştır. Kusursuz ve kusurlu yüzeyler arasındaki aktivasyon bariyerleri, enerji profilleri ve ara tür kararlılıkları karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Oksijen boşluklarının CO hidrojenasyonunda aktivasyon enerjilerini düşürerek reaksiyonun kinetik olarak daha hızlı ilerlemesini sağlayacağı öngörülmektedir. Özellikle metoksi (CH_3O) ara türünün oksijen boşluklu yüzeylerde daha kararlı hâle gelmesi, metanol oluşumunu kolaylaştıracaktır. Bu durum, CO'dan metanol üretiminde toplam enerji profilini iyileştirerek düşük sıcaklık ve basınç koşullarında çalışabilen yüksek verimli katalizörlerin geliştirilmesine imkân tanıyacaktır.

Kusursuz yüzey koşullarında, koordinasyon ortamının sağladığı avantajlar nedeni ile (111) yüzeyi, (100) yüzeyine kıyasla enerji profilinde daha kararlı katalitik aktivite sergilemiştir. Ancak oksijen boşluğu içeren kusurlu yüzeylerde, (100) yüzeyi daha kararlı bir reaksiyon mekanizması ortaya koymuştur. Bu bulgu, aktif merkezlerin geometrik düzeni ve elektronik yapısının, yüzey reaktivitesi üzerindeki belirleyici rolünü açıkça ortaya koymaktadır.

Elde edilecek bulgular, yüzey kusurlarının katalitik seçicilik ve aktivite üzerindeki etkilerini açıklığa kavuşturarak düşük sıcaklık ve basınçta çalışan, enerji verimliliği yüksek yeni Cu bazlı katalizörlerin tasarımına katkı sunacaktır. Ayrıca, bu çalışma, deneysel araştırmalar için yol gösterici veriler sağlayarak teorik ve uygulamalı kataliz çalışmaları arasındaki bağı güçlendirecektir.

Kaynakça

J. Bao, G. Yang, Y. Yoneyama, and N. Tsubaki, "Significant advances in C1 catalysis: Highly efficient catalyst and catalytic reactions," ACS Catalysis, vol. 9, no. 4, pp. 3026–3053, 2019, doi: 10.1021/acscatal.8b03924.

C. E. Björck, P. D. Dobson, and J. Pandhal, "Biotechnological conversion of methane to methanol: Evaluation of progress and potential," AIMS Bioengineering, vol. 5, no. 1, pp. 1–38, 2018, doi: 10.3934/bioeng.2018.1.1.

L. C. Grabow and M. Mavrikakis, "Mechanism of methanol synthesis on Cu through CO_2 and CO hydrogenation," ACS Catalysis, vol. 1, no. 4, pp. 365–384, 2011, doi: 10.1021/cs200055d.

Y. Y. Song and G. C. Wang, "A DFT study and microkinetic simulation of propylene partial oxidation on CuO (111) and CuO (100) surfaces," Journal of Physical Chemistry C, vol. 120, no. 48, pp. 27430–27442, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b09621.

G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set," Physical Review B, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186, 1996, doi: 10.1103/PhysRevB.54.11169.

G. Kresse and J. Hafner, "Ab initio molecular dynamics for liquid metals," Physical Review B, vol. 47, no. 1, pp. 558–561, 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.47.558.

G. Kresse and D. Joubert, "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method," Physical Review B, vol. 59, no. 3, pp. 1758–1775, 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.59.1758.

J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," Physical Review Letters, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu," Journal of Chemical Physics, vol. 132, no. 15, p. 154104, 2010, doi: 10.1063/1.3382344.

Gözenekli Malzemelerde NMR Relaksometre ile Ölçülen Gözenek Boyutu Dağılımı Dolgulu Yatak Basınç Düşümü İlişkisi Çalışması

Orhun Akbaş [1,*], Deniz Üner [1], Seyithan Deniz Ergül [1] & Oğuzhan Coşğun [1]
[1] Kimya Mühendisliği Orta Doğu Teknik Üniversitesi
orhunakbas1@gmail.com

Özet

Bu çalışmanın amacı, dolgulu yatak malzemelerinin kullanıldığı sistemlerde, çıkış debisinin ölçülmesiyle, dolgulu yatak malzemesinin gözenekliliğinin ölçümü için hidrodinamik bir metot geliştirilmesidir. Çalışmada akışkan olarak hava kullanılırken, solar piroliz ile elde edilen ve elek analizi yöntemi ile farklı parçacık boyutlarında elde edilen pirinç kabuğu külü örnekleri dolgulu yatak malzemesi olarak kullanıldı. Sabit basınç düşümünde, farklı parçacık boyutu ve gözeneklilik özelliklerine sahip dolgulu yatak malzemelerinin çıkış gaz debisini nasıl değiştirdiği incelendi. Dolgulu yatak malzemelerin analizini gerçekleştirmek ve bu malzemelerin gözenek boyutu dağılımını elde etmek için ise nükleer manyetik rezonans (NMR) relaksometre yöntemi kullanıldı. Gözenekli malzeme içindeki suyun T2 sabitinin dağılımının dolgulu yatak malzemesinin gözenek boyutu dağılımı ile ilişkisi kuruldu. Ek olarak, bu sonuçlar kullanılarak dolgulu yatak malzemesinin gözeneklerinin yapısı ve by malzemelerin yüzey alanlarına ulaşıldı. Ulaşılan sonuçlara göre malzemede mezo ve makro gözenek oranı arttıkça, sabit basınç düşümünde çıkış debisinde artış görüldü. Bu yöntemler kullanılarak tepkime sırasında gözenek boyutu değişiminin izlenmesi öngörülmektedir.

Anahtar Kelimeler: NMR, Gözenek Boyutu, Basınç Düşümü

Problem Durumu

Dolgulu yataklarda gerçekleşen tepkimelerde kok oluşumu gözenekleri tıkar ve akış hidrodinamiğini etkiler. Örneğin, metanın kuru reformlama, buhar reformlama gibi reaksiyonları sırasında koklaşma oluşumu ve bu nedenle katalizörün gözenekliliğinin azalması söz konusudur. Kok birikimi nedeniyle azalan gözeneklilik basınç düşümünü artırabilir ya da sabit basınç düşmesi altında çıkış debisini azaltabilir [1].

Dolgulu yataklarda, dolgu malzemesi boyunca meydana gelen basınç düşümünün hesaplanması için Ergun Denklemi (1) kullanılır.

Ergun Denklemi:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150\mu}{d_p^2} \times \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \times v + \frac{1.75\rho}{d_p} \times \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \times v^2 \qquad (1)$$

Ergun Denkleminde görülebileceği üzere, basınç düşümü, dolgulu yatak malzemesinin gözenekliliği ile ters orantılıdır. Yani, malzemenin gözenekliliği azaldıkça, sistemde meydana gelen basınç düşümü artmaktadır. Örneğin, metan reformlama reaksiyonlarındaki gibi koklaşma oluşumundan dolayı katalizörün porozitesinin zamanla düştüğü durumları hızla gözlemleyebilmek ve çalışma koşullarını hızla değiştirerek bu durumu kontrol altına almak teknik ve ekonomik avantaj sağlayabilir [1].

Bu bağlamda malzemenin gözenekliliğinin ölçümü de değer kazanmaktadır. Bu yöntemlerden biri daha çok büyük çapı gözeneklerin ölçümü için kullanılın cıva porozimetri yöntemidir. Bu yöntem cıvanın, malzemenin gözeneklerine girmesi için basınç uygulanmaktadır. Cıvaya uygulanan basınç arttıkça malzemenin gözeneklerinin çapı da Washburn Denkelmine (2) göre azalmaktadır [2].

$$P = 2\sigma\cos\left(\frac{\theta}{r}\right) \qquad (2)$$

$\sigma - cıvanın\ yüzey\ gerilimi, \quad \theta - temas\ açısı, \quad r - gözenek\ yarıçapı, \quad P - Basınç$

Malzemelerin gözenek yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı için kullanılan bir diğer yöntem ise azot adsorpsiyon porozimetri yöntemidir. Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi kullanılarak, 77 K sıcaklıkta gerçekleştirilen azot adsorplanması ölçümlerinin desorplama bölümü kullanılarak yapılan bu analizde Kelvin denklemi kullanılarak gözenek boyutu dağılımı belirlenir [3].

Farklı gözenek boyutları olan karbon temelli pirinç kabuğu külü ve hava kullanılarak, herhangi bir reaksiyonun gerçekleşmediği çalışma planlandı. Bu çalışmada, sabit ağırlıkta ve farklı gözenek boyutlarında malzemeden hazırlanmış dolgulu yatakta, sabit basınç düşümünde çıkış debileri ölçüldü. Gözenek boyutunu belirlemek için NMR relaksometre yöntemi kullanıldı. Bu yöntemde farklı boyutta gözenekleri içinde bulunan suyun T2 değerlerinin farklı olacağı ve bu farklı T2 değerlerinin istatistiksel dağılımının gözenek boyutu dağılımı ile ilişkili olduğu bilgisi kullanıldı [4]. NMR spin-spin gevşeme süresi farklı, CPMG eko süreleri ve final eko süresi değiştirilerek elde edilen sonuçların ters Laplace Dönüşümü yöntemi ile T2 dağılımı elde edildi. Çözücü sıvının, malzemenin farklı türdeki porlarında yayılma süresi de farklı olduğundan dolayı, NMR sonuçları, çoklu üstel davranış sergileyerek azalacak şekilde elde edildi. Bu davranışı tekli üstel sonuçlar haline getirip dağılım sonucu elde etmek için ters Laplace Dönüşümü kullanıldı [5].

Yöntem

1. Malzemenin Hazırlanması

70 cm çapı olan içbükey ayna güneş ışınlarını yoğunlaştırmak için kullanıldı. Uzunluğu 8 cm, çapı 9 cm olan paslanmaz çelik reaktör, solar piroliz reaktörü olarak kullanılmıştır. Güneş ışınlarının geri ışımasından oluşan ısı kayıplarını minimalize etmek için silisyum karbürden üretilen seramik köpük filtre (10x10x2 cm) solar piroliz reaktörünün altına yerleştirilmiştir. Pirinç kabuğu külü üretmek için pirinç kabuğu, 5 gramlık setler halinde 10 dakika boyunca karıştırılarak güneş enerjisi ile piroliz edilmiştir.

2. Sabit Basınç Düşümü Altında Gözenek Boyutunun Gaz Akış Hızına Olan Etkisinin Ölçülmesi

Parçacık boyutunun ve parçacığın gözenek boyutunun, sabit basınç düşümünde çıkış debisine olan etkisini incelemek için, reaksiyonun gerçekleşmediği bir deney sisteminde modellendi. Bu sistemde, solar piroliz ile elde edilen pirinç kabuğu külü dolgulu yatak malzemesi olarak kullanılırken hava ise gaz akışı olarak kullanıldı. Gaz çıkışının debisini ölçmek için rotametre kullanılırken, elde edilen debi değerlerini kontrol etmek için rotametre gaz çıkışı da sabun-baloncuk akım ölçerine bağlandı. Sisteme pompa ile beslenen hava 1 bar ve 1.1 bar olmak üzere iki farklı basınçta sisteme gönderildi.

Dolgulu yatak malzemesi olarak kullanılan pirinç kabuğu külü havan kullanılarak öğütüldükten sonra 125 ve 297 mikronluk elekler kullanılarak 10 dakika vibrasyon uygulanarak parçacık boyutuna göre ayırıldı. Elde edilen parçacıkların Gauss dağılımı sergilediği varsayılarak, ortalama parçacık boyutları **Tablo 1.**'te gösterildiği gibi elde edildi.

Tablo 1. Ortalama Parçacık Boyutları

Ortalama Parçacık Boyutu (dp_{mean})	62.5 μm	170 μm	260 μm

Bu 3 farklı parçacık boyutundaki pirinç kabuğu külü farklı oranlarda karıştırarak 8 farklı dolgulu yatak malzemesi örneği elde edildi. Örneklerin ortalama parçacık boyutunu belirlemek için ağırlıklı ortalama metodu kullanıldı. Örneklerin ortalama parçacık boyutu **Tablo 2.**'te gösterilmiştir.

Tablo 2. Örneklerin Ortalama Parçacık Boyutu

Örnek Numarası	**dp_{mean}**
1	260 μm
2	170 μm
3	62.5 μm
4	215 μm
5	116 μm
6	164 μm
7	188 μm
8	139 μm

- **NMR Relaksometre Yöntemi ile Gözenek Boyutunun Ölçülmesi**

Dolgulu yatak malzemesinin gözenekliliklerini elde etmek için nükleer manyetik rezonans (NMR) cihazı, spin-spin gevşeme süresini belirlemek için T2 modunda kullanıldı. Örneklerin gözenek boyutu dağılımını elde etmek için her örneğe 30 mikrolitre su eklendi ve NMR örnekleri hazırlandı. NMR örnekleri NMR cihazına yerleştirildikten sonra T2 analizi modunda analiz gerçekleştirildi. Farkı Final Eko süreleri ve CPMG Eko sürelerinde analizler tekrarlandı. Analiz sonucu elde edilen T2(s) vs Alan

grafiğinin Ters Laplace Dönüşümünü alarak, dolgu malzemesinin gözeneklerine biriken su miktarı belirlendi. NMR cihazındaki kullanılan parametreler aşağıda gösterilmiştir. Örneklerin gözenek boyutu dağılımlarını elde ettikten sonra malzemelerin gözenek yapısının yüzey alanı ve hacimlerini elde etmek için matematiksel işlemler uygulandı.

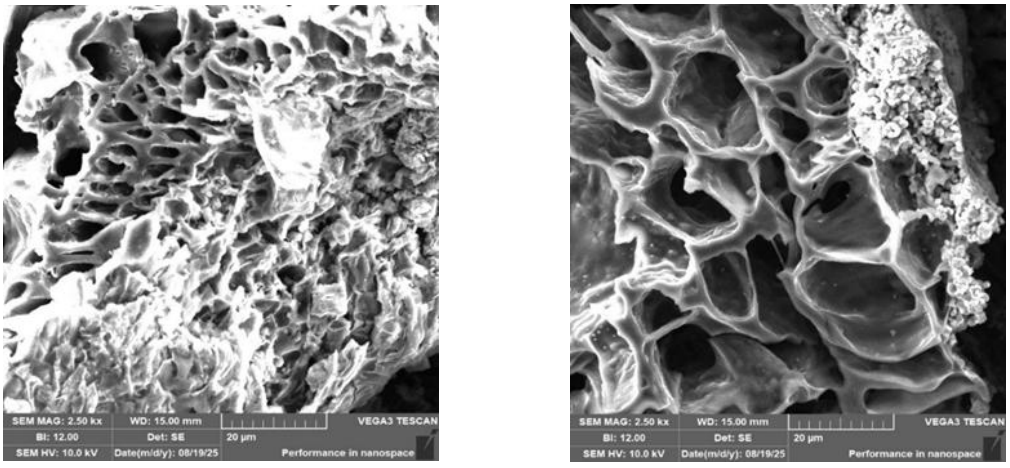
Tablo 3. NMR T2 Parametreleri

Tarama Sayısı	4
Adım Sayısı	20
Edinme Süresi	6.4 s
Tekrar Süresi	10 s
Final Eko Süresi	2s – 500 ms
CPMG Eko Süresi	1 ms – 0.5 ms – 0.2 ms – 0.1 ms

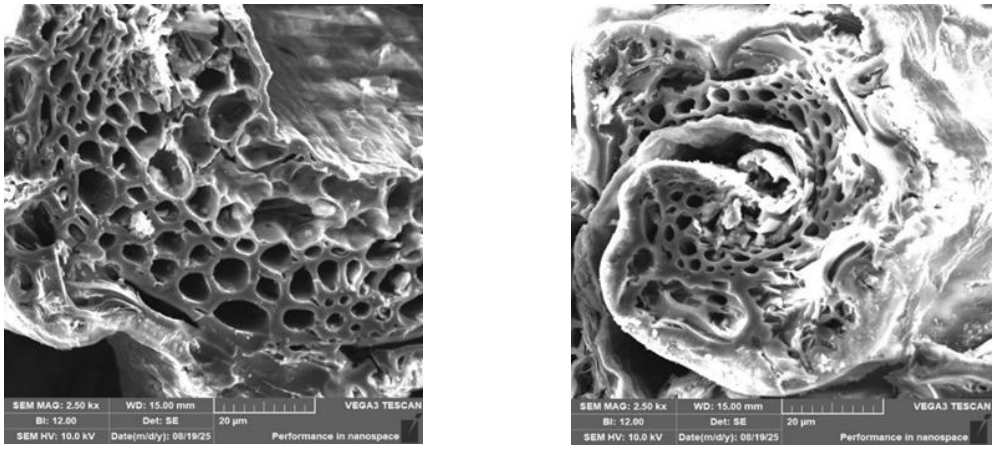
Beklenen/Geçici Sonuçlar

1. Malzemenin Morfolojik Karakterizasyonu

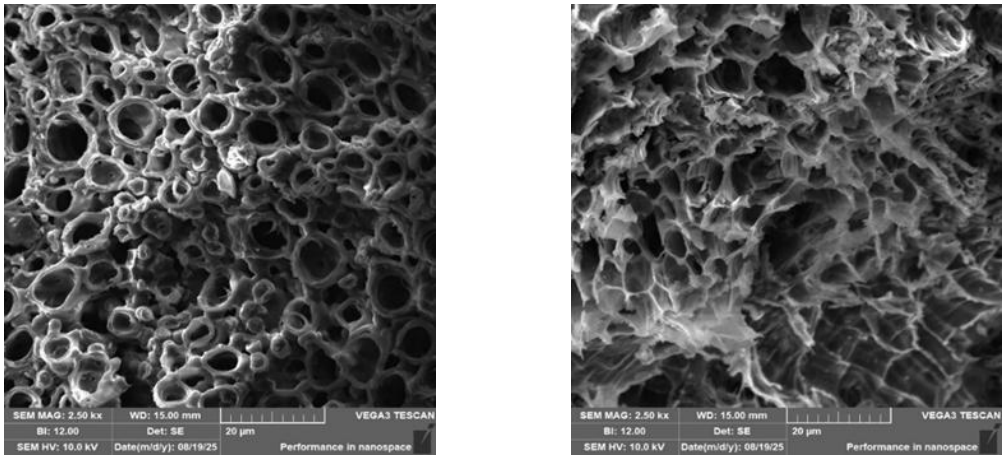
Malzemenin morfolojik karakterizasyonu TESCAN VEGA 3 SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri aşağıdaki şekillerde verilmiştir. Şekillerde görülebileceği üzere pirinç kabuğunun solar pirolizi sonucunda damar yapısının korunduğu görülmüştür. **Şekil 2.**'de görülebileceği üzere, boyutu 125 mikron ile 297 mikron arasında olan parçacıkların yapıları daha düzenliyken, tanecik boyutu 125 mikrondan küçük parçacıklarının öğütülme sırasında bu düzenli yapıyı kaybettiği de görülmektedir.



Şekil 1. dp < 125 mikron



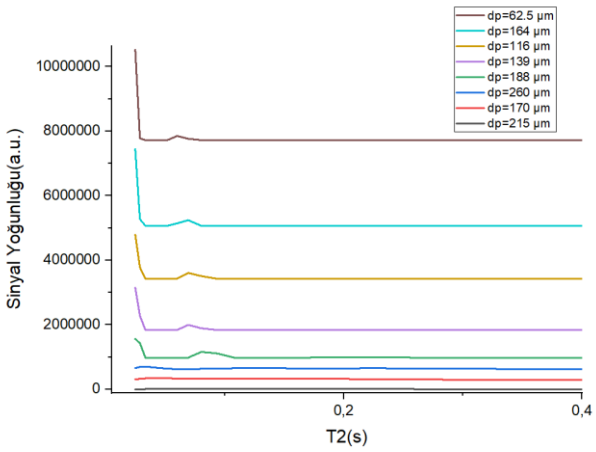
Şekil 2. 125 mikron



Şekil 3. dp > 297 mikron

2. NMR Relaksometre Yöntemi ile Gözenek Boyutunun Ölçülmesi

NMR'dan elde edilen T2(s) vs Alan sonuçlarının Ters Laplace Dönüşümü alındıktan sonra elde edilen gözenek boyutu dağılımı sonuçları ise aşağıdaki gibidir.



Şekil 4. Dolgulu Yatak Malzemesi Örneklerinin Gözenek Boyutu Dağılımları

Tablo 4. Dolgulu Yatak Malzemesinin Gözenek Boyutu Dağılımı Oranları

dp(µm)	τ1	A1	τ2	A2	τ3	A3
62,5	0,025	96,04	0,0601	3,88	0,299	0,05
116	0,025	88,4	0,06995	11,37	0,224	0,21
139	0,025	89,58	0,06995	9,55	0,193	0,72
164	0,025	93,39	0,0695	6,44	0,224	0,16
170	0,0448	36,58	0,144	63,41		
188	0,025	68,98	0,0804	26,67	0,224	4,33
215	0,0804	100				
260	0,0335	24,38	0,125	28,34	0,224	47,27

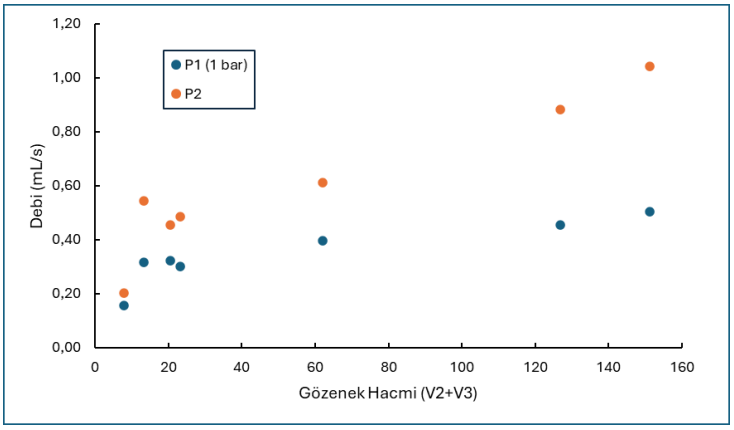
Tablo 5. Dolgulu Yatak Malzemesinin Gözenek Boyutu Dağılımı, Yüzen Alanları ve Hacimleri

dp(µm)	Mikro Gözenek Yüzey Alanı/Katı Miktarı1 (m2/g)	Mezo Gözenek Hacmi(V2)(µL/g)	Makro Gözenek Hacmi(V3)(µL/g)
62,5	354,31	7,76	0,1
116	326,13	22,74	0,42
139	330,48	19,1	1,44
164	344,54	12,88	0,32
170	134,95	126,82	0
188	254,48	53,34	8,66
215	368,92	0	0
260	89,94	56,68	94,54

Elde edilen sonuçlara göre, malzemenin hangi T2 değerinde ne kadarlık bir sinyal verdiğine göre, malzemenin por yapısı hakkında çıkarımlar yapıldı. Daha düşük tau değerlerinde elde edilen tepe noktaları ve alanlar, malzemenin mikropor bakımından daha zengin olduğunu gösterirken, daha yüksek tau değerlerinde malzemede makropor özelliğinin daha baskın olduğunu gösterir. Ek olarak, parçacık boyutunun artmasına bağlı olarak alan değerlerinin nasıl değiştiği incelendiğinde, tau değerinin artması durumunda katı davranışından sıvı davranışa geçiş olduğu görüldü.

3. Sabit Basınç Düşümü Altında Gözenek Boyutunun Gaz Akış Hızına Olan Etkisinin Ölçülmesi

Hava sisteme belirli bir basınçta beslendiği ve sistemden de atmosferik basınçta ayrıldığı için basınç düşümü her örnek için eşit kabul edildi. Dolayısıyla deneyler sabit basınç düşümünde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen mezo ve makro gözenek hacimlerine bağlı olarak çıkış debisinde de artış görülmüştür.



Şekil 5. Çıkış Debisinin Gözenek Boyutuna Göre Değişimi

SONUÇ

Çıkış debisinin ölçülmesi ile dolgulu yatak gözenekliliğini ve basınç düşümü arasında ilişki üzerine çalışma gerçekleştirildi. Pirinç kabuğu külü kullanılarak farklı parçacık boyutlarında ve farklı gözenek boyutu dağılımlarında hazırlanan örnekler kullanılarak hazırlanan dolgulu yataklarda debi ölçüldü. Sabit basınç düşümünde gerçekleştirilen deneylerde malzemenin sıvı davranışı arttıkça çıkış debisinde de artış görüldü. Ergun Denklemine göre, çıkış debisinin artması, malzemenin gözenekliliğinin de arttığını gösterir. Gözenek boyutu dağılımı, yaklaşık ama hızlı bir yöntem olan NMR relaksometre ile belirlendi. İlerleyen çalışmalarda, elde edilen sonuçların tutarlılığının ölçülmesi adına deneyler tekrarlanıp, daha fazla örnek sayısı kullanılarak, sonuçların geçerliliği hakkında çıkarımlar yapılması planlanmıştır.

Kaynakça

Rostrup Nielsen, J. R., & Hansen, J. H. B. (1993). CO2- Reforming of Methane over Transition Metals. Journal of Catalysis, 144 (1), 38 – 49. https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1312

Karageorgıou, V., & Kaplan, D. (2005). Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis. Biomaterials, 26 (27), 5474 – 5491. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.02.002

Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. Journal of the American Chemical Society, 73 (1), 373 – 380. https://doi.org/10.1021/ja01145a126

Barrie, P. J. (2000). Characterization of porous media using NMR methods. Annual Reports on NMR Spectroscopy, 265 – 316. https://doi.org/10.1016/s0066-4103(00)41011-2

Chen, J. J., Kong, X., Sumida, K., Mary Anne Manumpil, Long, J. R., & Reimer, J. A. (2013). Ex Situ NMR Relaxometry of Metal – Organic Frameworks for Rapid Surface-Area Screening. Angewandte Chemie International Edition, 52 (46), 12043 – 12046. https://doi.org/10.1002/anie.201305247

Işkın Otunda Toplam Fenolik Madde Analizi: Soxhlet ve Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Sezer Yiğit [1,*], Tijen Ennil Bektaş [1] & Tuğba Başaran [1]
[1] Kimya Mühendisliği Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
23414983009@ogr.comu.edu.tr

Özet

Türkiye, coğrafi konumu, iklim ve bitki çeşitliliği, tarımsal potansiyeli ve geniş yüzölçümü sayesinde tıbbi ve aromatik bitkiler alanında önemli bir çalışma potansiyeline sahiptir. Bu doğal zenginliğin, özellikle Ar-Ge çalışmaları ile sağlık, gıda ve kozmetik gibi katma değeri yüksek sektörlere entegre edilerek ekonomik faydaya dönüştürülmesi mümkündür. Tıbbi ve aromatik bitkiler; hastalıkları önleme, tedavi etme, yaşam kalitesini artırma ve bağışıklığı güçlendirme amacıyla geleneksel ve modern tıpta yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, ışkın otu (Rheum ribes) bitkisinden elde edilen özütlerdeki toplam fenolik madde miktarı incelenmiştir. Ekstraksiyon işlemleri, Soxhlet ve mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiş; çözücü olarak metanol, etanol, aseton ve n-hekzan tercih edilmiştir. Toplam fenolik madde miktarı, Folin-Ciocalteu yöntemi ile belirlenmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda, en yüksek toplam fenolik madde miktarı Soxhlet yöntemi ile 24 saat süresince metanol kullanılarak yapılan ekstraksiyonda, 26,33 mg GAE/10 g KM olarak tespit edilmiştir. Bu sonuca bağlı olarak, mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemi sadece metanol çözücüsü ile uygulanmıştır. Mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemi ile ışkın otu ve metanol kullanılarak yapılan çalışmada, 4 dakika mikrodalga işlemi ardından 6 saat süreyle gerçekleştirilen ekstraksiyon sonucunda, toplam fenolik madde miktarı 10,352 mg GAE/10 g KM olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Antioksidan, Işkın Otu, Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon

Problem Durumu

Türkiye, zengin bitki çeşitliliğine sahip olması nedeniyle tıbbi ve aromatik bitkiler açısından önemli bir potansiyele sahiptir. Bu bitkiler arasında yer alan ışkın otu (Rheum ribes), halk arasında çeşitli sağlık sorunlarına karşı tedavi amaçlı geleneksel olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Özbek vd., 2002; Tosun ve Kızılay, 2003). Ancak, bu bitkinin içerdiği biyolojik aktif bileşenlerin, özellikle de toplam fenolik madde miktarının, farklı ekstraksiyon yöntemleri ve çözücüler kullanılarak bilimsel düzeyde yeterince incelenmediği görülmektedir.

Günümüzde ilaç, gıda ve kozmetik sanayilerinde doğal antioksidan kaynaklarına olan talep giderek artarken, bu alanda yapılacak çalışmalar büyük önem arz etmektedir. Özellikle ekstraksiyon yöntemlerinin (Soxhlet, mikrodalga vb.) verimliliği ve kullanılan çözücü türünün fenolik bileşenlerin elde edilmesindeki etkisi hâlâ araştırmaya açıktır. Bu durum, ışkın otu gibi değerli bir tıbbi bitkinin daha etkin bir şekilde değerlendirilmesini engellemekte, potansiyelinin ve ekonomik değerinin tam olarak ortaya konulmasına olanak tanımamaktadır (Cimanga ve diğ., 2002; Madhuri ve Pandey, 2009). Bu nedenle daha fazla çalışma yapılmasına ihtiyaç duyulmaktadır.

Yöntem

Bu çalışmada kullanılan Işkın otu (Rheum ribes) örnekleri, Diyarbakır ili Kulp ilçesinin yüksek rakımlı bölgelerinden temin edilmiştir. Bitkilerin gölgede kurutulan kısımları, laboratuvar tipi öğütücüde öğütülerek 1,15 mm partikül boyutuna getirilmiştir. Işkın bitkisinin geleneksel kullanımıyla kökleri, genç kökleri ve gövdesi ön plandadır. Özellikle kök kısmı, tanen bakımından zengin olup, çeşitli sağlık uygulamalarında kullanılmaktadır. Çalışmalarda genellikle tüm bitki kısmı veya kökleri içermektedir; ancak, sadece sap veya yaprak gibi belirli bölümlerin kullanılması, ekstraksiyon verimini etkileyebilir ve verimi artırma potansiyeli bulunmaktadır.

Bu çalışmada, bitkinin kök ve yaprak bölümleri kullanılmıştır. Nem içeriğinin tamamen giderilmesi amacıyla numuneler, 3 saat boyunca etüvde kurutulmuş ve ekstraksiyon işlemi için hazır hale getirilmiştir.

Tanecik boyutu, ekstraksiyon verimliliğine doğrudan etki eden önemli bir parametredir. Daha küçük tanecik boyutları, yüzey alanını artırır ve çözücünün madde ile temasını güçlendirir. Bu nedenle, genellikle küçük partiküllü tanecikler tercih edilir. Mikrodalga destekli ekstraksiyon gibi yöntemlerde, tanecik boyutunun küçültülmesi ile mikrodalgaların penetrasyonu ve enerji transferi daha etkin hale gelir; böylece, ekstraksiyon süresi ve verimi artırılabilir. Bu çalışmada tanecik boyutu ekstraksiyonda parametre olarak kullanılmamış; ancak kullanılan küçük partikül boyutunun ekstraksiyon süresini kısaltarak verimi artırdığı gözlemlenmiştir.

Katı/sıvı oranı, literatürdeki bilgiler doğrultusunda belirlenmiş olup; 10 gram bitki materyali için 300 mL çözücü kullanılmıştır. Her bir ekstraksiyon işlemi için, 10 gram öğütülmüş bitki numunesi filtre kağıdı ile sarılarak Soxhlet ekstraksiyon ünitesine yerleştirilmiştir. Şilifli cam balon içerisine çözücü (etanol, metanol, aseton, n-hekzan) ilave edilmiş ve üzerine yoğunlaştırıcı takılmıştır. Isıtıcı çalıştırılarak ekstraksiyon işlemi başlatılmıştır. Ekstraksiyon işlemleri, her bir çözücü için 6 saat ve 24 saat olmak üzere iki farklı sürede gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon sonucunda elde edilen çözücü–ekstrakt karışımından çözücüyü uzaklaştırmak amacıyla, IKA marka döner buharlaştırıcı ve PC 3001 VARIO Pro diyaframlı vakum pompası kullanılmıştır. Bu işlem 40 °C sıcaklıkta, 142–175 mbar basınç aralığında ve 45–85 rpm dönüş hızıyla gerçekleştirilmiştir.

Ek olarak, ışkın otu ve metanol kullanılarak yapılan ekstraksiyon işleminde numune, 4 dakika mikrodalga ışınımına maruz bırakıldıktan sonra 6 saatlik Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Elde edilen bitki özütü, 500 kat seyreltilerek Folin-Ciocalteu yöntemi ile analiz edilmiş ve toplam fenolik madde miktarı gallik asit eşdeğeri (GAE) cinsinden hesaplanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Işkın otu bitkisinde teorik olarak bulunması beklenen başlıca fenolik bileşikler arasında emodin, chrysophanol ve aloe-emodin yer almaktadır. Bu bileşikler, antioksidan, antienflamatuar, antibakteriyel ve antiviral etkileriyle dikkat çekmektedir. Hücreleri oksidatif stresten koruyarak sağlık takviyeleri ve kozmetik ürünlerde koruyucu madde olarak kullanılabilirler. Ayrıca, inflamasyon giderici özellikleriyle farmasötik ürünlerde, özellikle iltihaplı hastalıkların tedavisinde potansiyel taşımaktadırlar. Antimikrobiyal etkileri sayesinde enfeksiyon önleyici ajan olarak değerlendirilebilirler. Yatıştırıcı ve yara iyileştirici özellikleri ile dermatolojik ve kozmetik uygulamalarda da kullanım alanı bulmaktadırlar.

Tablo 1. Işkın otunun farklı çözücü ve sürelerdeki Toplam Fenolik Madde Miktarı (TFM miktarı)

Bitki+ Çözücü	Süre(saat)	Toplam Fenolik Madde Miktarı (mg GAE/ 10 g KM)
Işkın otu+ Metanol	6	6,786
Işkın otu+ Metanol	24	26,33
Işkın otu+ Etanol	6	6,015
Işkın otu+ Etanol	24	7,40
Işkın otu + Aseton	6	2,16
Işkın otu + Aseton	24	3,06
Işkın otu + n- Hekzan	6	0,116
Işkın otu + n- Hekzan	24	0,311

Yukarıdaki sonuçlara göre, ışkın otu ile 24 saat süreyle metanol kullanılarak yapılan ekstraksiyon, en yüksek TFM miktarına ulaşarak fenolik madde açısından en verimli sonuç vermiştir. Tüm çözücülerde 24 saatlik ekstraksiyon süresi, 6 saatlik sürelere göre daha yüksek değerler vermiştir. Bu durum, ekstraksiyon süresi arttıkça çözünen fenolik madde miktarının da arttığını göstermektedir.

Mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen sinir otu özütünün toplam fenolik madde miktarı 10,3 mg GAE/10 g KM, klasik Soxhlet ekstraksiyon yöntemi ile ise 6,78 mg GAE/10 g KM olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuç, mikrodalga destekli yöntemin fenolik bileşiklerin ekstraksiyonunda daha etkili olduğunu göstermektedir. Literatür araştırmalarına göre, bu farkın temel nedeni mikrodalga radyasyonunun çözücü ve bitki hücrelerindeki polar molekülleri doğrudan uyararak hızlı ve homojen bir ısıtma sağlamasıdır. Bu durum, hücre zarlarının daha kolay parçalanmasına ve fenolik bileşiklerin daha etkin bir şekilde serbest bırakılmasına neden olmaktadır. Ayrıca mikrodalga işlemi sırasında bitki dokusunda oluşan iç basınç, hücre duvarlarını parçalayarak içerikteki fenolik maddelerin çözücüye geçişini kolaylaştırır. Kısa sürede uygulanan bu yöntem, fenolik bileşiklerin ısıya bağlı bozunmasını da minimuma indirerek verimi artırmaktadır. Tüm bu faktörler bir araya geldiğinde, mikrodalga destekli ekstraksiyonun klasik Soxhlet yöntemine kıyasla daha verimli olduğu anlaşılmaktadır.

Kaynakça

Cimanga, K., Kambu, K., Tona, L., Apers, S., De Bruyne, T., Hermans, N., & Vlietinck, A. J. (2002). Correlation between chemical composition and antibacterial activity of essential oils of some aromatic medicinal plants growing in the Democratic Republic of Congo. Journal of Ethnopharmacology, 79(2), 213- 220.

Dehpour, A. A., Ebrahimzadeh, M. A., Fazel, N. S. ve Mohammad, N. S. (2009). ‘’Antioxidant Activity of the Methanol Extract of Ferula assafoetida and Its Esential Oil Composition’’. Grasas Y Aceites, 60 (4), 405-411.

Madhuri, S., Pandey, G. (2009). Some anticancer medicinal plants of foreign origin. Current Science, 96, No. 6, 25.

Özbek T, Güllüce M, Şahin F, Özkan H, Sevsay S, Ökan H, Barış Ö. Investigation of the Antimutagenic Potentials of the Methanol Extract of Origanum vulgare L. subsp. Vulgare in the Eastern Anatolia Region of Turkey Turkish Journal of Biology , 32: 271-276, 2008.

Tosun, F. ve Kızılay, Ç. A. (2003). ‘’Anthraquinones and flavonoids from rheum ribes’’. Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi, 32 (1), 31-35.

Sodyum Aljinat/Pektin/Karboksimetil Selüloz Esaslı Biyo-Kompozit Aerojeller İle pH Duyarlı Kontrollü 5-Amino Salisilik Asit Salımı

Kaan Erdoğan [1], Zilan Avşar [1], Zeynep Şahin [1] & Müge Sennaroğlu Bostan [1,*]
[1] Kimya Mühendisliği Marmara Üniversitesi
msennaroglu@marmara.edu.tr

Özet

5-Aminosalisilik asit (5-ASA), Crohn hastalığı ve ülseratif kolit gibi inflamatuvar bağırsak hastalıklarının tedavisinde yaygın olarak kullanılan etkin bir ilaçtır [1]. Ancak oral yolla alındığında, gastrointestinal sistemde bozulmaya uğrayarak hedef bölgeye ulaşamamakta ve bu durum yüksek doz ihtiyacını beraberinde getirmektedir. Yüksek doz uygulamaları ise sistemik yan etki riskini artırmaktadır. Bu bağlamda, aerojeller; ilacın gastrointestinal sistemin zorlu koşullarından korunarak doğrudan hedef bölgeye taşınmasını sağlayabilir ve daha düşük dozlarla etkin bir tedavi sunabilir. Böylece tedavi etkinliği artırılırken sistemik yan etkiler de azaltılabilir [2,3,4].

Bu projede, sodyum aljinat (SA), pektin (PEK) ve karboksimetil selüloz (CMC) bileşenlerinden oluşan biyo-kompozit aerojellerin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Aerojellerin gözenek yapısı optimize edilerek 5-ASA'nın yüksek oranda enkapsülasyonu sağlanmış ve hedef bölgeye ulaştıktan sonra kontrollü salımı gerçekleştirilmiştir. Seçilen polisakkaritler biyobozunur, pH duyarlılığına sahip ve aralarında güçlü fiziksel bağlar kurabilen doğal biyopolimerlerdir. Ayrıca, Ca^{2+} iyonları ile iyonik jel oluşturabilme özellikleri bulunmaktadır. Kompozit yapının mekanik dayanımını artırmak amacıyla bileşenler sitrik asit ile çapraz bağlanmıştır.

Literatür taramalarına göre, SA/PEK/CMC üçlü kompozit aerojel sisteminin 5-ASA salımı amacıyla kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu yönüyle proje, literatüre özgün bir katkı sunmaktadır. Çalışma kapsamında, polisakkarit karışımları için uygun kompozisyonlar belirlenmiş, çapraz bağlanma sağlanmış ve liyofilizasyon yöntemi ile biyo-kompozit aerojeller elde edilmiştir. Aerojellerin karakterizasyonu Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile gerçekleştirilmiş; her üç polisakkarite ait karakteristik yapıların aerojel matrisinde korunduğu gözlemlenmiştir. Sitrik asit ile çapraz bağlanmış örneklerde ise daha yüksek çapraz bağ derecelerine ulaşıldığı saptanmıştır.

İlaç salım çalışmaları sonucunda, kontrollü salım performansı açısından en uygun davranışın SA:PEK:CMC oranının 10:10:1 olduğu kompozisyonda gözlemlendiği belirlenmiştir. Bu yapıda; sodyum aljinatın yapıya mekanik dayanım kazandırdığı, pektinin pH ve mide ortamına duyarlılığı artırdığı, CMC'nin ise hidrofilik özellik ve elastisite sağladığı anlaşılmıştır. Sitrik asit ile sağlanan çapraz bağlanmanın ise hem yapısal stabiliteyi artırdığı hem de ilacın daha uzun sürede ve optimum dozlarda salınmasını mümkün kılarak kontrollü salımı iyileştirdiği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: 5-Amino Salisilik Asit (5-ASA), Aerojel, Sodyum Aljinat (SA), Pektin (PEK), Karboksimetil Selüloz (CMC)

Problem Durumu

5-Aminosalisilik asit (5-ASA), inflamatuvar bağırsak hastalıkları , özellikle Crohn hastalığı ve ülseratif kolit gibi kronik inflamatuvar bozuklukların tedavisinde kullanılan yaygın bir antiinflamatuvar ilaçtır. Ancak 5-ASA'nın oral yolla sistemik uygulaması, gastrointestinal sistemin zorlu çevresel koşullarına maruz kalması nedeniyle farmakokinetik açıdan ciddi sınırlamalar göstermektedir. Düşük pH'lı mide ortamında ilacın degradasyona uğraması, ince bağırsakta erken absorpsiyon veya inaktivasyon, terapötik etkinliği azaltmakta ve ilacın hedef bölge olan kalın bağırsağa ulaşmasını engellemektedir. Bu durum, tedavi etkinliğini sağlamak için yüksek doz gereksinimi doğurmakta, dolayısıyla sistemik yan etki riskini artırmaktadır. Geleneksel farmasötik formülasyonlar, bu problemi çözmede yetersiz kalmakta; bu nedenle, çevresel koşullara duyarlı, biyobozunur ve hedefe yönelik salım sağlayabilen taşıyıcı sistemlerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Doğal polimer esaslı aerojeller, yüksek gözeneklilikleri, düşük yoğunlukları ve kontrollü salım potansiyelleri sayesinde ilaç taşıyıcısı olarak ön plana çıkmaktadır. Literatürde sodyum aljinat, pektin ve karboksimetil selüloz gibi biyopolimerlerin tekil veya ikili kombinasyonlarla kullanıldığı çalışmalar yer almakta; ancak bu üç bileşenin birlikte kullanıldığı SA/PEK/CMC üçlü kompozit aerojel sistemine rastlanmamaktadır. Bu da çalışmanın literatürdeki özgün boşluğu doldurmasına ve yeni nesil kontrollü salım sistemlerinin geliştirilmesine yönelik önemli bir katkı sunmasına olanak tanımaktadır.

Yöntem

Bu çalışmada, 5-Aminosalisilik asit (5-ASA)'nin hedefe yönelik ve kontrollü salımını sağlamak amacıyla, sodyum aljinat (SA), pektin (PEK) ve karboksimetil selüloz (CMC) kullanılarak biyobozunur, pH duyarlı ve mekanik olarak dayanıklı üçlü kompozit aerojeller geliştirilmiştir. Çalışma kapsamında, çeşitli oranlarda hazırlanan polisakkarit çözeltileri, Ca^{2+} iyonları içeren kalsiyum klorür banyosuna damlatılarak iyonik jel oluşumu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen jel yapılar, kimyasal stabilite ve dayanım kazandırmak amacıyla sitrik asit ile çapraz bağlanmış, ardından liyofilizasyon (dondurarak kurutma) yöntemi uygulanarak düşük yoğunluklu, yüksek poroziteli aerojel yapısına dönüştürülmüştür. Aerojellerin kimyasal ve yapısal özellikleri Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) kullanılarak analiz edilmiş, çapraz bağ dereceleri ve karakteristik fonksiyonel gruplar detaylı şekilde incelenmiştir. Ayrıca, 5-ASA'nın enkapsülasyon verimi hesaplanmış ve farklı pH koşulları altında gerçekleştirilen in vitro salım testleriyle kontrollü salım kinetikleri değerlendirilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, SA:PEK:CMC oranının 10:10:1 olduğu kompozisyonda en uygun salım profili elde edilmiştir. Bu yapı, hedefe yönelik ilaç taşıyıcı sistemler için son derece uygun bir aday olduğunu göstermektedir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yürütülen araştırmalar sonucunda, sodyum aljinat (SA), pektin (PEK) ve karboksimetil selüloz (CMC) içeren üçlü kompozit aerojel yapılarının, 5-aminosalisilik asit (5-ASA) ilacının kontrollü salımı açısından oldukça etkili, yenilikçi ve gelecek vadeden bir ilaç taşıyıcı sistem sunduğu belirlenmiştir. Aerojellerin sahip olduğu gözenekli ve hafif yapı, aktif bileşiğin yüksek oranda enkapsülasyonuna olanak sağlamış, bu da ilacın hedef bölgeye daha verimli bir şekilde iletilmesini mümkün kılmıştır. Özellikle kolonik salım gerektiren durumlarda bu sistem, terapötik etkinliği artırmak için önemli bir avantaj sunmaktadır. Sitrik asit aracılığıyla gerçekleştirilen kimyasal çapraz bağlanma işlemi, aerojelin yapısal dayanıklılığını önemli ölçüde artırmış, aynı zamanda ilacın salım

süresini uzatarak kontrollü bir salım profili elde edilmesini sağlamıştır. Yapılan in vitro salım testlerinde, SA:PEK:CMC oranının 10:10:1 olduğu kompozisyonun en ideal salım karakteristiğini gösterdiği tespit edilmiştir. Bu sayede, daha düşük dozlarda ilaç kullanımıyla istenen terapötik etki sağlanabilirken, sistemik yan etkilerin oluşma riski de en aza indirgenebilmektedir. Elde edilen bulgular, SA/PEK/CMC temelli kompozit aerojellerin pH duyarlı, biyobozunur ve hedefe yönelik ilaç taşıyıcı sistemler alanında literatüre bilimsel anlamda değerli ve özgün katkılar sunabileceğini göstermektedir.

Kaynakça

Bostan, M. S., Senol, M., Cig, T., Peker, I., Goren, A. C., Ozturk, T., & Eroglu, M. S. (2013). Controlled release of 5 aminosalicylic acid from chitosan-based pH and temperature sensitive hydrogels. International Journal of Biological Macromolecules, 52, 177–183.

Alaghawani, N. A., Alkhatib, H., Elmancy, L., & Daou, A. (2024). Harmonizing innovations: An in-depth comparative review on the formulation, applications, and future perspectives of aerogels and hydrogels in pharmaceutical sciences. Gels, 10(10), 663 .

García-González, C. A., Sosnik, A., Kalmár, J., De Marco, I., Erkey, C., Concheiro, A., & Alvarez-Lorenzo, C. (2021). Aerogels in drug delivery: From design to application. Journal of Controlled Release, 332, 40–63 .

Nkafamiya, I. I., Jude, E. E., Jen, D. B., & Ernest, I. (2019). Physicochemical characterization and FTIR spectroscopic study of pectin from Bombax ceiba (Bamta) fruit. Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research, Series A: Physical Sciences, 62A(2), 82–91.

İskelet Kası Rejenerasyonu için Piezoelektrik Matriksler ve Elektromekanik Uyarımlı Hibrit Biyoreaktör ile İşlevsel Mikroçevre Tasarımı

Elvan Konuk Tokak [1,*] & Menemşe Gümüşderelioğlu [1]
[1] Kimya Mühendisliği Hacettepe Üniversitesi
elvankonuk2368@gmail.com

Özet

Çalışmada, hizalı P3HB/PBA nanofiber matriksler kullanılarak mekanik, elektriksel ve elektromekanik uyarımların miyojenik farklılaşma üzerindeki etkileri sistematik olarak incelenmiştir. Aynı zamanda, bu uyarımların matrikslerin morfolojik ve mekanik özellikleri üzerindeki etkileri analiz edilmiş ve yapısal bozulmaların önlenmesi için uygun parametrelerin belirlenmesi hedeflenmiştir. Özellikle matrikslerin piezoelektrik özelliklerinin, uygulanan elektromekanik uyarımlarla sinerjistik etkileşimi miyojenik farklılaşma sürecinde belirleyici rol oynamıştır. Mekanik uyarım ön çalışmalarında, düşük frekanslı (0,5-1 Hz) ve kısa süreli (20 dk çekme/2 sa dinlenme veya 1 sa çekme/5 sa dinlenme) döngüsel gerilme uygulamalarının matrikslerin çekme dayanımını koruduğu gözlemlenmiştir. Buna karşılık, yüksek frekanslı (2 Hz) ve uzun süreli gerilme uygulamalarının (6 sa çekme/18 sa dinlenme) mekanik bütünlüğü olumsuz etkilediği tespit edilmiştir. Elektriksel uyarım ön çalışmalarında ise düşük voltajın (0,4 V) matrikslerin piezoelektrik özellikleriyle uyumlu şekilde çekme dayanımını artırdığı, buna karşın yüksek voltajın (1,2 V) yapısal bozulmalara yol açtığı belirlenmiştir. Hücre kültürü çalışmalarında, belirlenen optimal mekanik ve elektriksel uyarım parametreleri kullanılmıştır. Mekanik ve elektriksel olarak uyarılan gruplarda, frekans, gerinim, döngüsel uyarı süresi ve atım periyodunun miyojenik hücre canlılığı, morfolojisi, miyojenik gen ekspresyonu, miyojenik belirteçler ve mekanik özellikler üzerindeki etkileri detaylı şekilde analiz edilmiştir. En başarılı miyojenik farklılaşma sonuçları veren mekanik ve elektriksel koşullar kombine edilerek elektromekanik uyarım deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elektromekanik uyarım altında, hücrelerin matriksin derinliklerine doğru yayılım gösterdiği ve belirgin şekilde daha kalın, çok çekirdekli dokular oluşturduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, nöromusküler kavşak benzeri yapıların oluşumu tespit edilmiştir. Elektromekanik uyarımın çekme dayanımını %105 oranında artırdığı ve miyojenik belirteçlerden MHC, NF-H ile AChR-α'nın ekspresyon seviyelerinde önemli artışlar sağladığı belirlenmiştir. Özellikle, MHC ekspresyonunda 110 kat, NF-H ekspresyonunda 6800 kat ve AChR-α ekspresyonunda 140 kat artış kaydedilmiştir. Bu bulgular, kas dokusu gelişiminde elektromekanik uyarımın kritik rolünü ortaya koymakta ve malzeme özelliklerine uygun mekanik ve elektriksel uyarım parametrelerinin belirlenmesinin önemini vurgulamaktadır. Piezoelektrik hizalı P3HB/PBA nanofiber matrikslerin elektromekanik uyarımı ile birlikte fonksiyonel iskelet kas dokusunun in vitro oluşumu başarıyla gösterilmiş ve gelecekteki in vivo çalışmalar için önemli bir temel oluşturulmuştur.

Anahtar Kelimeler: P3HB, İskelet Kası Doku Mühendisliği, Mekanik Uyarım, Elektriksel Uyarım, Elektromekanik Uyarım, Miyojenik Farklılaşma.

Bu çalışma, Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi tarafından FBA-2017-14509 ve FDK-2020-18612 numaralı projeler kapsamında ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu tarafından 122M374 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

Problem Durumu

İnsan hareket kabiliyetinin temelini oluşturan iskelet kas dokusu, ciddi yaralanmalar veya hacimsel kas kaybı durumlarında kendini yenileme yeteneğini büyük ölçüde kaybetmektedir [1]. Mevcut klinik tedavi yöntemleri, otolog kas transferi gibi cerrahi teknikler ve fizik tedavi uygulamalarını içermektedir. Ancak bu yöntemler donör bölge morbiditesi, enfeksiyon ve greft başarısızlığı gibi komplikasyonlara açıktır. Özellikle büyük hacimli kas kayıplarında, bu yöntemler fonksiyonel rejenerasyonu sağlayamamakta ve hastaların yaşam kalitesini düşüren kalıcı hareket kısıtlılıklarına yol açmaktadır [1]. Bu nedenle, iskelet kası rejenerasyonunu hedefleyen doku mühendisliği yaklaşımları büyük önem kazanmaktadır.

İskelet kası, nano ve mikro ölçekte hizalı bir morfolojiye sahip, elektroaktif ve mekanik uyaranlara duyarlı kompleks bir dokudur. Fonksiyonel kas dokusunun in vitro olarak üretilebilmesi için, bu özellikleri taklit edebilen biyomalzemelerin geliştirilmesi ve uygun biyoreaktör sistemlerinin tasarlanması gerekmektedir [1]. Ancak mevcut biyomalzemeler, kas dokusunun morfolojik, mekanik ve elektriksel özelliklerini aynı anda karşılamada yetersiz kalmaktadır [2, 3]. Örneğin, doğal polimerler biyouyumluluk sağlasa da mekanik dayanımları düşüktür. Sentetik polimerler ise mekanik olarak uygun olsa da elektroaktif özelliklerden yoksundur. Ayrıca, piezoelektrik malzemeler elektriksel uyaran iletimini sağlasa da biyobozunur olmamaları nedeniyle kullanımları sınırlıdır.

Kas rejenerasyonunda bir diğer kritik faktör, hücrelerin miyojenik farklılaşma ve olgunlaşmasını destekleyen dinamik kültür koşullarının sağlanmasıdır [3]. Mekanik uyaranlar, miyojenik farklılaşmayı tetiklerken, elektriksel uyaranlar nöromusküler bağlantıların oluşumunu ve fonksiyonel maturasyonu teşvik etmektedir [4]. Ancak literatürdeki mevcut biyoreaktör çalışmaları, bu uyaranların tek başına veya senkronize bir şekilde uygulanmasına yönelik sistematik bir yaklaşım sunmamaktadır. Özellikle elektromekanik uyaranların kombinasyonunu hedefleyen hibrit biyoreaktör tasarımları oldukça sınırlıdır ve bu sistemlerde uyaran parametrelerinin optimizasyonu henüz tam olarak araştırılmamıştır.

Daha önceki çalışmamızda, poli(3-hidroksibutirat) (P3HB) ve poli-β-alanin (PBA) temelli piezoelektrik hizalı nanofiber matriksler kullanılarak, kas dokusunun morfolojik, mekanik ve elektriksel özelliklerini bir arada taklit edebilen bir doku iskelesi geliştirilmiştir [5]. Sunulan çalışmamızda ise, mekanik ve elektriksel uyaranları senkronize bir şekilde uygulayabilen hibrit bir biyoreaktör sistemi geliştirilerek, bu matriksler üzerinde miyojenik farklılaşma ve olgunlaşma süreçleri incelenmiştir [6]. Bu kapsamda, malzeme-uyaran etkileşimlerinin sistematik olarak karakterize edilmesi ve fonksiyonel kas dokusu elde edilmesi hedeflenmiştir. Çalışma, iskelet kası rejenerasyonunda malzeme tasarımı ve dinamik kültür koşullarının optimizasyonuna yönelik önemli bir adım olarak değerlendirilmektedir.

Yöntem

Çalışmada, hizalı P3HB/PBA nanofiber matriksler kullanılarak mekanik, elektriksel ve elektromekanik uyarımların iskelet kası dokusu mühendisliği üzerindeki etkileri sistematik olarak incelenmiştir. Çalışma dört temel aşamadan oluşmaktadır: malzeme üretimi, biyoreaktör tasarımı, ön çalışmalar ile parametre belirleme ve hücre kültürü deneyleri.

1. Malzeme Üretimi

Doku iskelelerinin üretimi için poli[(R)-3-hidroksibütirik asit] (P3HB) ve poli-β-alanin (PBA) kullanılmıştır. Belirli oranda P3HB:PBA içeren karışım uygun organik çözücüde çözdürülmüş ve hizalı elektroeğirme işlemi NE300 elektroeğirme sisteminde (Inovenso, Türkiye) döner toplayıcılı başlık kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yirmi kV gerilim, 1 mL/saat akış hızı, 2000 rpm toplayıcı dönüş hızı ve 25 cm iğne-toplayıcı mesafesi ile hizalı nanofiber matriksler üretilmiştir. Üretilen matrikslerin karakterizasyonu daha önceki çalışmamızda detaylı olarak yapılmıştır [5].

2. Hibrit Biyoreaktör Tasarımı

Çalışmada kullanılan özel olarak tasarlanmış hibrit biyoreaktör (Axolotl, Türkiye) üç farklı uyarım modunu entegre etmektedir. Mekanik uyarım 0,01 mm çözünürlüklü olup 0,5-4 mm aralığında iki yönlü çekme hareketi sağlamaktadır. Elektriksel uyarım 1 mA çözünürlüklü olarak 1-40 Hz frekans aralığında ayarlanabilir sinyal üretebilmektedir. Elektromekanik uyarım ise mekanik ve elektriksel uyarımların senkronize şekilde uygulanmasıyla gerçekleştirilmektedir.

3. Ön Çalışmalar ve Parametrelerin Belirlenmesi

Mekanik uyarım deneylerinde %15 gerilim ve 2 Hz frekans gibi limit değerler test edilmiştir. Elektriksel uyarımda ise 0,4 V (minimum) ve 1,2 V (maksimum) gerilimler ile 6 ms atım periyodu uygulanmıştır. Yapılan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri ve mekanik testler sonucunda hücre kültürü çalışmaları için optimal parametreler belirlenmiştir.

4. Hücre Kültürü Deneyleri

C2C12 fare miyoblast hücreleri, hizalı P3HB/PBA matrikslerine statik koşullarda ekilmiştir. Üç gün boyunca statik kültürde büyüme ortamına tutulan hücreler, 3. gün sonunda farklılaşma ortamına alınmıştır. 7. günde örnekler biyoreaktöre transfer edilerek uyarım başlatılmıştır. İki fazlı bir analiz protokolü uygulanmıştır.

Faz 1 (Genel Analizler): Mekanik ve elektriksel uyarım tüm gruplarına uygulanmıştır. Hücre canlılığı MTT (3-[4,5-dimetiltiazol-2-il]-difenil tetrazolyum bromür) testi ile ölçülmüştür. Morfolojik değerlendirme SEM görüntüleme ile yapılmıştır. Hücre tutunması ve dağılımı ise F-aktin/DAPI boyama yöntemi ile analiz edilmiştir.

Faz 2 (İleri Analizler): Mekanik ve elektriksel uyarım, Faz 1'de en iyi performans gösteren gruplar seçilerek uygulanmıştır. Mekanik özellikler çekme testleri ile değerlendirilmiştir. Moleküler analizler kapsamında Gerçek Zamanlı-Polimeraz Zincir Reaksiyonu (RT-Qpcr) ile MyoD, Myogenin, MHC, NF-H ve AChR-α gen ekspresyonları incelenmiştir. Protein düzeyindeki değerlendirmeler immünohistokimyasal boyama yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

Elektromekanik Uyarım Çalışmaları: Faz 1 ve Faz 2 sonuçlarına göre belirlenen optimal parametreler (5% gerilim, 0,5 Hz frekans, 2 dk çekme/2 sa dinlenme döngüsü, 0,4 V gerilim, 2 ms atım periyodu) kombine edilerek elektromekanik uyarım deneyleri yapılmıştır. Bu aşamada, mekanik ve elektriksel uyarımların sinerjistik etkileri detaylı olarak incelenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çalışmada hizalı P3HB/PBA nanofiber matriksler kullanılarak mekanik, elektriksel ve elektromekanik uyarımların iskelet kası dokusu mühendisliği üzerindeki etkileri sistematik olarak incelenmiştir.

Mekanik uyarım çalışmalarında en başarılı sonuçlar %5 gerinim, 0,5 Hz frekans ve 20 dk çekme/2 sa dinlenme parametreleri altında elde edilmiştir. Bu koşullarda çekme dayanımı %36 artış göstermiş, MyoD ekspresyonunda 7 kat, Myogenin'de 5 kat ve MHC ekspresyonunda 5 kat artış gözlenmiştir. Elektriksel uyarım çalışmalarında 0,4 V voltaj, 2 ms atım periyodu ve 20 dk uyarım/2 sa dinlenme protokolü optimal sonuçlar vermiştir. NF-H ekspresyonunda 720 kat, AChR-α ekspresyonunda ise 105 kat artış tespit edilmiştir. Elektromekanik uyarım grubunda ise en çarpıcı sonuçlar elde edilmiştir. Çekme dayanımı %105 artış göstermiş, MHC ekspresyonunda 110 kat, NF-H ekspresyonunda 6800 kat ve AChR-α ekspresyonunda 140 kat artış gözlenmiştir. Ayrıca hücrelerin matriks derinliğine kadar yayılım gösterdiği (85-90 μm), kalın (30-35 μm) ve uzun (500-550 μm) miyofibriller oluşturduğu ve çok sayıda nöromusküler kavşak geliştirdiği tespit edilmiştir.

Bu çalışma, piezoelektrik özellikli P3HB/PBA matrikslerinin elektromekanik uyarımla birlikte kullanımının iskelet kası dokusu mühendisliği için oldukça umut verici olduğunu göstermektedir. Malzeme özellikleri ile uyarım parametrelerinin uyumunun başarıda kritik rol oynadığı anlaşılmıştır. Gelecek çalışmalarda, bu yöntemlerin in vivo modellerde test edilmesi ve klinik uygulamalara yönelik ölçeklendirme çalışmalarının yapılması önerilmektedir. Bu bulgular, iskelet kası rejenerasyonu ve doku mühendisliği alanında önemli bir adım olarak değerlendirilebilir. Çalışma, gelecekteki doku mühendisliği uygulamaları için önemli bir temel oluşturmaktadır.

Kaynakça

[1] T.H. Qazi, D.J. Mooney, M. Pumberger, S. Geissler, G.N. Duda, Biomaterials based strategies for skeletal muscle tissue engineering: existing technologies and future trends, Biomaterials, 53 (2015) 502-521.

[2] J. Liu, D. Saul, K.O. Böker, J. Ernst, W. Lehman, A.F. Schilling, Current methods for skeletal muscle tissue repair and regeneration, BioMed research international, 2018 (2018).

[3] B. Maleiner, J. Tomasch, P. Heher, O. Spadiut, D. Rünzler, C. Fuchs, The importance of biophysical and biochemical stimuli in dynamic skeletal muscle models, Frontiers in Physiology, 9 (2018) 1130.

[4] A. Bach, J. Beier, J. Stern-Staeter, R. Horch, Skeletal muscle tissue engineering, Journal of cellular and molecular medicine, 8 (2004) 413-422.

[5] E. Konuk Tokak, D. Çetin Altındal, Ö. E. Akdere, M. Gümüşderelioğlu, In-vitro effectiveness of poly-β-alanine reinforced poly (3-hydroxybutyrate) fibrous scaffolds for skeletal muscle regeneration. Materials Science and Engineering: C, 131, (2021) 112528.

[6] Tokak, Elvan Konuk. Poli(3-hidroksibutirat) (P3HB) - poli-β-alanin (PBA) fibröz doku iskelelerinin iskelet kası rejenerasyonundaki etkinliğinin incelenmesi. Danışman: Prof. Dr. Menemşe Gümüşderelioğlu. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı, 2024, Doktora Tezi.

Sponjin/Hidroksiapatit Biyohibrit Doku İskelelerinin Geliştirilmesi, Osteojenik ve Antibakteriyel Aktivitelerinin İncelenmesi

Demet Çakır [1,*] & Menemşe Gümüşderelioğlu [1]
[1] Kimya Mühendisliği Hacettepe Üniversitesi
demetcakr92@gmail.com

Özet

Başarılı bir kemik doku mühendisliği uygulaması için uygun bir iskele seçimi büyük önem taşımaktadır. Sentetik polimerlerin mekanik olarak ayarlanabilir yapıları ile doğal materyallerin biyouyumluluğunu birleştiren biyohibrit iskeleler, son yıllarda dikkat çeken yenilikçi çözümler arasında yer almaktadır. Bu çalışmada, doğal kemik dokusunun mimarisine benzer bir yapı elde etmek amacıyla, deniz süngeri Sarcotragus foetidus (Sf)'tan izole edilen sponjin kullanılarak biyohibrit iskeleler geliştirilmiştir. İskelelerin mekanik dayanımı ve osteokondüktif özelliklerini artırmak amacıyla, yapılar hidroksiapatit (HAp) ve bor katkılı hidroksiapatit (B-HAp) ile kaplanarak fonksiyonelleştirilmiştir.

Mikro-bilgisayarlı tomografi (μCT) analizleri, tüm iskele gruplarında %70'in üzerinde birbirine bağlı porozite bulunduğunu ortaya koymuş; bu yapı özelliğinin, besin ve gaz alışverişi ile hücre göçünü desteklediği gösterilmiştir. Elementel analiz sonuçları, kemik yenilenmesi için kritik öneme sahip olan karbon, oksijen, kalsiyum ve fosfor elementlerinin iskele yapısında bulunduğunu doğrulamıştır. Mekanik testler, kaplama sonrası elastik modülünde artış olduğunu göstermiş; bu bağlamda, Sf/HAp iskeleleri yaklaşık 20 kPa, Sf/B-HAp iskeleleri ise yaklaşık 22 kPa değerlerine ulaşmıştır.

Yirmi bir günlük in vitro analizler, özellikle Sf/B-HAp iskelelerinin, mineralizasyon, alkalen fosfataz (ALP) aktivitesi, kolajen üretimi ve ekstraselüler matriks (ECM) oluşumu bakımından en yüksek performansı sergilediğini göstermiştir. Bu sonuçlar, Sf/B-HAp iskelelerinin osteojenik potansiyelinin oldukça yüksek olduğunu ortaya koymaktadır. Ek olarak, yapılan antibakteriyel testlerde de Sf/B-HAp grubunun belirgin bir antimikrobiyal etki gösterdiği belirlenmiştir.

Genel sonuç olarak, Sf bazlı iskeleler, hücrelerin yüzeye tutunmasını, çoğalmasını ve farklılaşmasını desteklemiş; özellikle Sf/B-HAp grubu iskeleler, üstün mekanik dayanımı, osteokondüktif ve osteoindüktif özelliklerinin yanı sıra antibakteriyel etkisiyle, ileri düzey kemik doku mühendisliği uygulamaları için güçlü bir aday olarak değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sarcotragus Foetidus, Kemik Doku İskelesi, Hidroksiapatit, Bor, Osteojenik Aktivite, Antibakteriyel Aktivite

Bu çalışma Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi tarafından FDK-2020-18871 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

Problem Durumu

Travma, hastalık ve dejeneratif süreçlere bağlı kemik kayıplarının artması, kemik onarımı ve yenilenmesine yönelik gelişmiş yöntemlere olan ihtiyacı artırmıştır. Bu doğrultuda, donör bölgesinde hasar, sınırlı doku temini ve bağışıklık reddi gibi sorunlar içeren geleneksel greftleme yöntemlerine alternatif olarak, doku mühendisliğine dayalı iskele yaklaşımları öne çıkmaktadır .

Doku mühendisliği uygulamalarında deniz süngerlerinden elde edilen doğal iskeleler, yüksek gözeneklilikleri, biyouyumlulukları ve biyobozunurlukları sayesinde kemik doku mühendisliğinde biyomalzemeler olarak umut vadetmektedir [1]. Porifera şubesine ait süngerler, özellikle Demospongiae sınıfı organik ve inorganik iskeletlerden oluşan fibröz bir yapıya sahiptir. Bu iğnemsi yapıdaki iskeletler, içsel destek görevi görerek besin taşınımı ve metabolik değişim için uygun bir mikroçevre sağlar. Yapılan in vitro çalışmalar, Demospongiae süngerlerinin biyouyumlu olduğunu ve hücre canlılığı ile proliferasyonunu desteklediğini ortaya koymuştur [2]. Ancak, bu doğal yapıların sınırlı osteoindüktif kapasitesi [3], araştırmacıları daha gelişmiş biyohibrit sünger temelli iskelelerin geliştirilmesine yönlendirmiştir. Bu hibrit yapılar, hücresel destek, mekanik dayanım ve işlenebilirlik açısından daha üstün özellikler sunmaktadır.

Bu kapsamda, Akdeniz kökenli bir Demospongiae türü olan Sarcotragus foetidus, 3B sponjin bazlı nanofibröz iskeleti, içerdiği kolajen ve skleroproteinler sayesinde yüksek mekanik dayanım sergilemektedir. Ayrıca, gözenekli ve birbirine bağlı yapısı ile hücre adezyonu ve göçünü destekleyen, ECM benzeri biyoaktif yüzeyi, bu süngeri kemik rejenerasyonu için son derece uygun bir iskele adayı hâline getirmektedir [4].

Kemik, organik faz (özellikle kolajen) ve inorganik mineral faz (esas olarak hidroksiapatit, HAp) içeren bir biyoseramik kompozittir. HAp, yüksek biyouyumluluğu ve osteokondüktif özellikleriyle öne çıkmakta ve iskele kaplamaları ile kemik defekti tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. HAp kaplamaları için plazma sprey, döndürerek kaplama gibi çeşitli yöntemler kullanılsa da, mikrodalga destekli kaplama yöntemi; düşük maliyeti, homojen partikül dağılımı, basit uygulanabilirliği ve daha düşük sıcaklık gereksinimi ile dikkat çekmektedir [5].

HAp'ın özelliklerini artırmak amacıyla çalışılan iyon katkıları arasında bor elementi özellikle ilgi görmektedir. Bor; hormon regülasyonu, enzim aktivitesi, yara iyileşmesi ve sert doku rejenerasyonunda biyolojik olarak aktif rol oynamaktadır. Ayrıca borun, kemik doku mühendisliği modellerinde osteojenik farklılaşmayı teşvik ettiği gösterilmiştir [6]. Bu nedenle, çalışmamızda Sarcotragus foetidus sünger iskeleleri, bor katkılı HAp (B-HAp) ile kaplanarak, hücresel farklılaşmanın artırılması ve doğal kemik yapısının daha iyi taklit edilmesi amaçlanmıştır.

Bu bilgiler ışığında, bu çalışmanın temel amacı, Sarcotragus foetidus süngerinden 3B sponjin esaslı iskele izole etmek ve bu iskelelerin B-HAp ile kaplanarak yapısal ve osteoindüktif özelliklerini artırmak suretiyle biyohibrit bir iskele geliştirmektir. Çalışmamızın hipotezi, Sarcotragus foetidus süngerinin doğal sponjin yapısının osteojenik farklılaşmayı teşvik edeceği ve bu etkinin B-HAp kaplamasıyla daha da güçlenerek ilave farklılaşma yollarını aktive edeceğidir. Bu hipotezi değerlendirmek amacıyla, geliştirilen iskelelerin morfolojik, kimyasal, mekanik ve şişme özellikleri ilk olarak karakterize edilmiştir. Ardından, bu iskeleler üzerinde kültüre edilen preosteoblastik hücrelerin canlılığı, osteojenik farklılaşması ve Gram-negatif ve Gram-pozitif bakteri suşlarına karşı antibakteriyel aktiviteleri in vitro olarak değerlendirilmiştir.

Bu çalışma; Sarcotragus foetidus süngerinden elde edilen iskelelerin HAp ve B-HAp ile kaplanıp, osteojenik ve antibakteriyel etkilerinin birlikte değerlendirildiği ilk çalışmadır. Ayrıca, sponjin ile B-

HAp kombinasyonunun kemik rejenerasyonu üzerindeki sinerjik etkileri, literatürde ilk kez bu çalışmada detaylı olarak araştırılmıştır.

Yöntem

Sarcotragus foetidus süngerleri Muğla/Ortaca/Sarıgerme/Baba adası kıyısından avlanmıştır. Avlanan Sarcotragus foetidus süngerlerinin nanofibröz iskelet yapılarının izole edilerek 3B sponjin doku iskelelerinin elde edilmesi için süngerlere demineralizasyon ve deproteinizasyon işlemleri uygulanmıştır. Sponjin doku iskelelerinin karakterizasyonu kapsamında, kimyasal yapı ve morfolojik analizler gerçekleştirilmiş; ayrıca iskelelerin su tutma kapasiteleri belirlenmiştir. Karakterizasyonu tamamlanan doku iskelelerinin hücre canlılığına etkisi MC3T3-E1 fare preosteoblastik hücre hattı ile in vitro koşullarda incelenmiştir. Doku iskeleleri 9 mm çapta ve 2 mm kalınlıkta olacak şekilde hazırlanarak 1 sa boyunca %70 (h/h)'lik etanol çözeltisi içerisinde bekletilmiş, ardından, 1 sa boyunca UV ışık altında bekletilerek steril edilmiştir. Hücre ekili iskeleler 7 günlük kültür süresi boyunca hücresel fonksiyonlar açısından takip edilmiştir. Hücre canlılığı ve uyumluluğu kültürün belirli günlerinde gerçekleştirilen MTT analizi ile belirlenmiştir. Yapılan karakterizasyon ve hücre canlılığı testlerinin sonuçlarına göre en uygun sponjin iskele belirlenmiş ve sonraki biyohibrit iskele üretimi bu grup üzerinden gerçekleştirilmiştir. Sponjin iskelelerin hem biyolojik aktivitesini hem de mekanik performansını artırmak amacıyla iskeleler hidroksiapatit (HAp) ve bor katkılı hidroksiapatit (B-HAp) ile kaplanmıştır. Kaplama işlemlerinde, önceki çalışmalarımızda optimize edilen on kat derişik yapay vücut sıvısı (10xSBF) HAp kaplaması için, 10 mg/mL borik asit içeren versiyonu (10xB-SBF) ise B-HAp kaplaması için kullanılmıştır [5, 6].

Sponjin bazlı biyohibrit iskelelerin kimyasal yapıları ATR-FTIR spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Termal özellikler, TGA ve DSC yöntemleri ile değerlendirilmiştir. TGA analizinde numuneler, azot atmosferi altında 25°C'den 700°C'ye kadar, 10°C/dk ısıtma hızıyla ısıtılmıştır. DSC analizinde ise örnekler 0-400°C sıcaklık aralığında ısıtılarak termal geçişleri belirlenmiştir. Biyobozunurluk çalışmaları, lizozim içeren PBS çözeltisinde 37°C'de 40 gün boyunca yürütülmüştür. Her hafta, iskele örnekleri ortamdan alınarak dondurularak kurutulmuş ve kuru ağırlıkları kaydedilerek kütle kayıpları (%) hesaplanmıştır. Mekanik testler için, iskeleler silindirik formda kesilerek sıkıştırılmıştır. Testler, 50 N yük altında ve 1.8 mm/dakika hız ile gerçekleştirilmiştir. İskelelerin morfolojik özellikleri ve kaplama üzerindeki HAp ve B-HAp partiküllerinin dağılımı SEM ile incelenmiştir. Elementel bileşimler ise SEM cihazına entegre Enerji Dağılımlı X-Işını (EDX) mikroanalizörü ile belirlenmiştir. Gözenek yapısının detaylı incelenmesi mikro-bilgisayarlı tomografi (μCT) yöntemiyle gerçekleştirilmiş ve porozite (%), açık ve kapalı gözenek oranları CTAn yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır.

İskelelerin hücre canlılığına ve kemik dokuya farklılaşma üzerindeki etkilerini değerlendirmek amacıyla, MC3T3-E1 preosteoblast hücre hattı ile 21 gün süren osteojenik in vitro kültür çalışmaları gerçekleştirilmiş; MTT ile hücre canlılığı, SEM ile hücre morfolojisi incelenmiştir. Osteojenik farklılaşmayı değerlendirmek için 7., 14. ve 21. günlerde alkalin fosfataz (ALP) aktivitesi, 7. ve 14. günlerde kolajen sentezi (Hyp testi) ölçülmüştür. Osteojenik farklılaşmanın moleküler düzeyde değerlendirilmesi amacıyla, kültürün 21. gününde gerçek zamanlı polimeraz zincir reaksiyonu (RT-PCR) analizi yapılmıştır. Geç dönem osteojenik belirteçler olan osteokalsin (Ocn) ve tip I kolajen (Col1a1) gen ekspresyonları kantitatif olarak incelenmiştir. Analizlerde kontrol geni olarak β-aktin kullanılmış ve elde edilen veriler normalize edilerek bağıl gen ifade düzeyleri hesaplanmıştır. Ayrıca, farklılaşma ve mineralizasyonu kalitatif olarak değerlendirmek için Hematoksilen&Eozin, ALP, Alizarin Red ve Von Kossa boyamaları gerçekleştirilmiştir.

Bakteri kültürü çalışmaları kapsamında, CLSI (Clinical and Laboratory Standards Institute) standartları doğrultusunda agar difüzyon ve optik yoğunluk yöntemleri kullanılarak sponjin bazlı biyohibrit doku iskelelerinin antibakteriyel aktiviteleri değerlendirilmiştir. Bu analizlerde model mikroorganizma olarak Gram-pozitif Staphylococcus aureus ATCC 25923 ve Gram-negatif Escherichia coli ATCC 25922 suşları kullanılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çalışma bulguları şu şekilde özetlenebilir:

- İlk olarak, doku iskelelerinin su alım kapasitesi, gözenek boyutu ve gözeneklilik oranları değerlendirilmiş ve iskelelerin yüksek oranda su tutma kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. HAp ve B-HAp kaplamalarının iskelelerin şişme kapasitesini artırdığı, ancak gözeneklilik oranlarında anlamlı bir düşüşe neden olmadığı gözlemlenmiştir.
- Tüm gruplarda %70'in üzerinde bağlantılı gözeneklilik oranı ile birlikte uygun gözenek açıklıkları olduğu gözlenmiştir. Yapısal bütünlüğü koruyan bu üç boyutlu iskelelerin, hücrelerin penetrasyonunu ve besin/metabolit taşınımını desteklediği sonucuna ulaşılmıştır.
- Elementel analizlerde, karbon, oksijen, kalsiyum ve fosforun yanı sıra B-HAp kaplı grupta bor elementinin de başarıyla yapıya katıldığı doğrulanmıştır.
- Mekanik testler sonucunda, HAp ve B-HAp kaplamalarının iskelelerin elastik modülünü anlamlı şekilde artırdığı ve bu değerin Sf/HAp için yaklaşık 20 kPa, Sf/B-HAp için ise 22 kPa olduğu tespit edilmiştir.
- Hücre kültürü çalışmaları kapsamında, MC3T3-E1 preosteoblast hücreleri kullanılarak iskelelerin biyouyumlulukları ve osteojenik potansiyelleri incelenmiştir. MTT analizleri, sponjin bazlı iskelelerin hücre canlılığını desteklediğini ve özellikle B-HAp kaplı iskelelerde proliferasyonun daha fazla olduğunu ortaya koymuştur. SEM görüntüleri ise hücrelerin iskele gözeneklerine başarılı bir şekilde infiltrasyon gösterdiğini ve ECM üretiminin özellikle kaplı iskelelerde daha belirgin olduğunu desteklemiştir. ALP aktivitesi ve hidroksiprolin miktarı analizleri, osteojenik farklılaşmanın ve matriks sentezinin özellikle kaplamalı iskelelerde zamanla arttığını göstermiştir. RT-PCR analizleri de Col1a1 ve Ocn gen ekspresyonlarının B-HAp kaplı iskelelerde anlamlı şekilde arttığını ortaya koymuştur.
- Hematoksilen&Eozin boyaması, tüm iskele gruplarında hücrelerin yüzeye tutunduğunu, çoğaldığını ve yapı boyunca organize olduğunu göstermiş; özellikle B-HAp kaplı iskelelerde daha yoğun hücresel yerleşim ve ECM üretimi gözlenmiştir. ALP boyamaları, 21. günde osteojenik farklılaşmanın erken evresinin devam ettiğini ve B-HAp kaplı grupta ALP aktivitesinin belirgin şekilde arttığını ortaya koymuştur. Alizarin Red boyaması, tüm gruplarda kalsiyum birikimini gösterirken, en yoğun mineralizasyonun Sf/B-HAp grubunda olduğu belirlenmiştir. Von Kossa boyamasında ise kaplı iskelelerde, özellikle Sf/B-HAp grubunda, yoğun mineralize alanlar gözlenmiştir. Bu histolojik bulgular, kaplama işlemlerinin hücresel organizasyon, osteoblastik farklılaşma ve matriks mineralizasyonu üzerinde olumlu etkiler yarattığını göstermiş; RT-PCR sonuçlarıyla da uyumlu şekilde, özellikle B-HAp kaplamanın sponjin yapı ile sinerjik etki oluşturarak osteojenik süreci desteklediğini doğrulamıştır.
- Yapılan antibakteriyel analizler sonucunda hem Escherichia coli ATCC 25922 hem de Staphylococcus aureus ATCC 25923 bakterilerine karşı sponjin bazlı iskelelerin

bakteriyostatik etki gösterdiği ve B-HAp kaplamanın antibakteriyel etkinliği artırdığı belirlenmiştir.

Kaynakça

[1] H. Wang, X. Li, M. Xuan, R. Yang, J. Zhang, J. Chang, Marine biomaterials for sustainable bone regeneration, Giant, (2024) 100298. https://doi.org/10.1016/j.giant.2024.100298

[2] R.N. Granito, M.R. Custódio, A.C.M. Rennó, Natural marine sponges for bone tissue engineering: The state of art and future perspectives, Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 105 (2017) 1717-1727. https://doi.org/10.1002/jbm.b.33706

[3] S. Clarke, S. Choi, M. McKechnie, G. Burke, N. Dunne, G. Walker, E. Cunningham, F. Buchanan, Osteogenic cell response to 3-D hydroxyapatite scaffolds developed via replication of natural marine sponges, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 27 (2016) 1-11. https://doi.org/10.1007/s10856-015-5630-0

[4] M. Pozzolini, E. Tassara, A. Dodero, M. Castellano, S. Vicini, S. Ferrando, S. Aicardi, D. Cavallo, M. Bertolino, I. Petrenko, Potential biomedical applications of collagen filaments derived from the marine demosponges ircinia oros (Schmidt, 1864) and sarcotragus foetidus (Schmidt, 1862), Marine Drugs, 19 (2021) 563. https://doi.org/10.3390/md19100563

[5] T.T. Demirtaş, G. Kaynak, M. Gümüşderelioğlu, Bone-like hydroxyapatite precipitated from 10× SBF-like solution by microwave irradiation, Materials Science and Engineering: C, 49 (2015) 713-719. https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.01.057

[6] E.Ö. Tunçay, T.T. Demirtaş, M. Gümüşderelioğlu, Microwave-induced production of boron-doped HAp (B-HAp) and B-HAp coated composite scaffolds, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 40 (2017) 72-81. http://dx.doi.org/10.1016/j.jtemb.2016.12.005

Hiperpigmentasyon Tedavisi için Metilkobalamin Yüklü Ultra Esnek Lipozomların Üretimi, Karakterizasyonu ve İn-vitro Etkinliğinin Araştırılması

Tülay Selin Erkut [1,*], Menemşe Gümüşderelioğlu [1] & Sema Coşkun [2]
[1] Kimya Mühendisliği Hacettepe Üniversitesi
[2] Biyomühendislik Hacettepe Üniversitesi
tulayselinertekin@gmail.com

Özet

Hiperpigmentasyon çeşitli uyaranların etkisiyle fazla melanin salgılanması sonucu deri renginin normalden fazla koyulaştığı dermatolojik bir rahatsızlıktır. Günümüzde, hiperpigmentasyon tedavisi için çeşitli tedavi yöntemleri geliştirilmiş olmasına rağmen, uygulanan yöntemlerin güvenilirliği ve etkinliği hala tartışılmaktadır. Bu çalışmada, ultra esnek lipozomlardan salınan metilkobalaminin melanosit homeostazisi üzerindeki etkisini araştırılmış ve hiperpigmentasyon tedavisindeki antioksidan özelliği değerlendirilmiştir. Ultra esnek lipozomlar, ince film hidrasyon yöntemi ile soya fosfatidilkolin ve sodyum kolat kullanılarak hazırlanmıştır. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda, üretilen boş ve metilkobalamin yüklü lipozomların partikül boyutları sırasıyla 118 ± 9 nm ve 124 ± 3 nm olarak bulunmuş ve tüm lipozomal formülasyonların hücre zarlarına benzer şekilde negatif yüzey yüküne sahip olduğu belirlenmiştir. Stabilite çalışmaları, esnek yapıdaki lipozomların hem partikül boyutunun hem de zeta potansiyelinin 4 haftaya kadar stabil kaldığını ve formülasyonun yapısal bütünlüğünü koruduğunu göstermiştir. Franz difüzyon hücresi kullanılarak domuz kulak derisinde gerçekleştirilen in vitro difüzyon deneylerinde metilkobalamin yüklü lipozomların, serbest ilaca kıyasla deride daha derine nüfuz ettiği saptanmıştır. İnsan dermal fibroblastlar (HDF) ile gerçekleştirilen hücre kültürü çalışmaları, ultra esnek lipozomların hücreler üzerinde toksik etki göstermediğini; melanosit hücreleri ile yapılan in vitro deneyler ise metilkobalaminin antioksidan özelliğini öne çıkarmıştır. Elde edilen bulgular, metilkobalamin yüklü ultra esnek lipozomların, pigmentasyon bozukluklarının tedavisi için umut verici nanotaşıyıcılar olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Hiperpigmentasyon; Metilkobalamin; Melanosit; Tirozinaz; Melanin.

Bu çalışma TÜBİTAK (Proje No: 123M118) tarafından desteklenmiştir.

Problem Durumu

Melanositler epidermiste yer alan melanin sentezinden sorumlu özelleşmiş hücrelerdir. Nöral krestin hücrelerinde köken alan melanositlerin en önemli görevi, vücudun ilk savunma hattı olan cildi çeşitli iç ve dış uyaranlara karşı korumaktır [1]. Örneğin ultraviyole (UV) ışınları gibi dış faktörlerin varlığında melanositler melanin sentezini artırarak derinin epidermis tabakasında yer alan hücreleri bir şapka gibi koruyarak, DNA'larının parçalanmasını engellemektedir. Ancak melanositlerdeki melanin sentezinin UV ışınları gibi dış faktörler varlığında normalden fazla salgılanması sonucu, hiperpigmentasyon olarak adlandırılan dermatolojik bir rahatsızlık ortaya çıkmaktadır. Ölümcül bir etkisi olmamasına rağmen, hiperpigmentasyon sonucu özellikle yüz ve boyun bölgesinde meydana gelen koyu renkli lekeler hastaların fiziksel görünüşlerini olumsuz etkilemekte, dolayısıyla psikolojik ve ruhsal açıdan hayat kalitelerini düşürmektedir. Literatürde hiperpigmentasyon tedavisi için geliştirilmiş birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler arasında topikal uygulamalar ilk sırada yer almaktadır, ancak bu yöntemde cilt beyazlaştırıcı olarak kullanılan arbutin ya da salisik asit gibi topikal ajanların ciltte hipopigmentasyona veya soyulmalara yol açtığı bildirilmiştir. İkincil en çok uygulanan yöntem ise oral ilaçlardır. Fakat söz konusu bu tedavi yöntemlerinde ajanların yüksek derişimlerde kullanılması endişe vericidir. Bu nedenle hiperpigmentasyon tedavisinde güvenilirliği ve etkisi kanıtlanmış yeni tedavi yöntemlerinin geliştirilmesi önem arz etmektedir [2].

Yöntem

Boş ultra esnek lipozomlar ince film hidrasyon yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır [3]. Bu amaçla soyafosfatidilkolin (SPC) ve sodyum kolat (NaChol) 10:3 molar oranında birleştirilmiştir. Azot gazı ile organik çözücülerin uçurulması sonucu oluşan ince lipit filmlerin HEPES tampon çözeltisi (30 mM, pH=7.4) ile son lipit konsantrasyonu 10 mg/mL olana kadar hidrasyonu gerçekleştirilmiştir. HEPES çözeltisi içerisine dağılmış haldeki lipit süspansiyonu 100 nm'lik polikarbonat filtrelerinden geçirilerek ekstrüde edilmiş ve elde edilen lipozomlar karakterizasyon çalışmaları için +4°C'de muhafaza edilmiştir. Metilkobalamin yüklü ultra esnek lipozomların üretiminde, boş lipozomlar ile aynı deneysel metot uygulanmıştır. Elde edilen lipozomların ortalama boyut dağılımı ve zeta potansiyeli dinamik ışık saçılımı spektrometresi (DLS) kullanılarak belirlenmiştir. Lipozomların morfolojik görüntüleri geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile analiz edilmiştir. Stabilite analizi için üretilen ultra esnek lipozomların boyutları 5 hafta boyunca haftada bir gün zeta sizer cihazı ile ölçülmüştür. Deformasyon testi için boş ve metilkobalamin yüklü lipozomlar, 50 nm'lik ekstrüder düzeneğine oturtulmuş polikarbonat membranlardan 0.5 MPa basınç uygulanarak ekstrüde edilmiştir. Ekstrüzyondan öncesi ve sonrasında lipozomların boyutları DLS ile analiz edilmiş ve deformasyon indeksi hesaplanmıştır. Metilkobalamin yüklü lipozomların transdermal geçirgenliği Franz difüzyon hücresi ile analiz edilmiştir. Domuz kulağı derisi, Franz difüzyon hücresinin donör ve reseptör bölmeleri arasına, stratum korneum tabakası donör tarafa bakacak şekilde yerleştirilmiştir. On iki saatlik difüzyonun ardından deri Franz difüzyon hücresinden çıkarılıp epidermis ve dermis katmanlarında bulunan metilkobalamin miktarı spektrofotometrik olarak ölçülmüştür [3]. Metilkobalamin yüklü lipozomların hücre içine alım çalışmaları insan dermal melanosit hücreleri kullanılarak gerçekleştirilmiş ve hücreler optik ve floresans mikroskop altında görüntülenmiştir. Ultra-esnek lipozomlardan metilkobalamin salımının incelenmesi için metilkobalamin yüklü lipozomlar selüloz diyaliz membran (MWCO: 14 kDa) içerisine konulmuş ve salım çalışmaları, 37˚C sıcaklık ve 100 rpm karıştırma hızındaki çalkalamalı etüv içerisinde 24 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Lipozomlardan salınan metilkobalamin miktarı mikroplaka okuyucu ile spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. Ölçüm sonucu elde edilen kümülatif salım verilerinin çeşitli salım kinetik modellerine uygunluğu, lineer regresyon katsayı (R2) değerlerine bakılarak incelenmiştir. Boş ve metilkobalamin

yüklü lipozomların hücreler üzerinde toksik bir etkiye neden olup olmadığı, direkt kontakt sitotoksisite testi ileinsan dermal fibroblast hücreleri (HDF) kullanılarak incelenmiş olup, hücrelerin mitokondriyal aktiviteleri kültürün 1. ve 3. günde 3-(4,5-dimetiltiyazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolyumbromür (MTT) analizi ile ölçülmüştür. Ayrıca, metilkobalamin yüklü lipozom varlığında melanositlerdeki hücresel aktiviteler, kültürün 1 ve 2. gününde melanin miktarının, tirozinaz aktivitesinin ve kültürün 3. gününde ROS seviyesinin belirlenmesi ile incelenmiştir [4,5].

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Soyafosfatidilkolin ve sodyum kolat kullanılarak son lipid derişimi 10 mM olan ultra esnek lipozomlar ince film hidrasyon yöntemi ile başarıyla üretilmiştir. Üretilen boş ve metilkobalamin yüklü ultra esnek lipozomların boyut dağılımları sırasıyla 118 ± 9 nm ve 124 ± 3 nm olarak ölçülmüştür. Stabilizasyon testi sonucunda hem boş hem metilkobalamin yüklü lipozomların saklama koşulu olan +4˚C'de ilk dört hafta boyunca stabilitelerini korudukları, çap ve zeta potansiyelinin değişmediği görülmüştür. Üretilen boş ve metilkobalamin yüklü lipozomların ultra esneklikleri deformasyon testi ile incelenmiş ve deformabilite indeksleri sırasıyla 0.89 ± 0.08 ve 0.88 ± 0.03 bulunmuştur. Metikobalamin yüklü lipozomların enkapsülasyon verimi %42.5 olarak hesaplanmış olup, metilkobalaminin lipozomlardan yaklaşık %70'nin difüzyon mekanizması ile kontrollü bir şekilde salındığı görülmüştür. Domuz kulağı derisi ile gerçekleştirilen in vitro difüzyon çalışmalarında lipozomların, derinin epidermis ve dermis tabakalarına difüze olduğu belirlenmiştir. Sitotoksisite çalışmalarında tüm derişim ve gruplarda, kontrol grubuna kıyasla %100'e yakın ya da %100'den fazla canlılık gözlenmiş olup, melanositler ile gerçekleştirilecek hücre kültür çalışmalarında son lipid derişimi 1 mM olan lipozom derişiminin kullanılmasına karar verilmiştir. Melanosit hücrelerinin özgül üreme hızı (μ) 0.0064 sa-1 olarak, ikilenme süreleri ise 108 sa (~4.5 gün) olarak hesaplanmıştır. Boş ultra esnek lipozomların melanosit hücreleri tarafından içselleştirilerek, sitoplazmasında ve çekirdek etrafında biriktiği gözlenmiştir. Metilkobalamin yüklü ultra esnek lipozomlarla etkileştirilen melanosit hücrelerinde melanin sentezi, tirozinaz aktivitesi ve ROS seviyelerinde azalma meydana gelmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda melanosit hücrelerinde tirozinaz aktivitesini inhibe ederek, melanin ve ROS sentezini azaltan metilkobalamin yüklü lipozomların, hiperpigmentasyon tedavisi için kullanım potansiyelinin üç boyutlu kültür ortamında incelenmesi önerilmektedir.

Kaynakça

[1] M. Cichorek, M. Wachulska, A. Stasiewicz, and A. Tyminska, "Skin melanocytes: biology and development", Postep Derm Alergol, vol. 30, no. 1, pp. 30-41, 2013.

[2] S. R. Desai, "Hyperpigmentation therapy: a review", J Clin Aesthet Dermatol, vol. 7, no. 8, pp. 13-7.

[3] M. F. Peralta et al., "Liposomes can both enhance or reduce drugs penetration through the skin," (in English), Sci Rep-Uk, vol. 8, pp. 1-11, 2018.

[4] P. R. Upadhyay, R. J. Starner, V. B. Swope, K. Wakamatsu, S. Ito, and Z. A. Abdel-Malek, "Differential Induction of Reactive Oxygen Species and Expression of Antioxidant Enzymes in Human Melanocytes Correlate with Melanin Content: Implications on the Response to Solar UV and Melanoma Susceptibility", pp. 1-18, 2022.

[5] M. Kim, T. Shibata, S. Kwon, T. J. Park, and H. Y. Kang, "Ultraviolet-irradiated endothelial cells secrete stem cell factor and induce epidermal pigmentation", Sci Rep-Uk, vol. 8, pp. 1-9, 2018.

Enjekte Edilebilir Hücre Taşıyıcısı Olarak PBAT Mikrotaşıyıcıların Geliştirilmesi ve Hücresel Etkileşimlerinin İncelenmesi

Sena Koç Akbayrak [1,*] & Menemşe Gümüşderelioğlu [1]
[1] Kimya Mühendisliği Hacettepe Üniversitesi
sena.koc11@hacettepe.edu.tr

Özet

Enjekte edilebilir hücre tedavileri, geleneksel cerrahi yöntemlere kıyasla hızlı iyileşme süresi ve düşük enfeksiyon riski gibi çeşitli avantajlar sunmaktadır. Ancak buradaki en önemli sorun hem enjeksiyon sırasında hem de sonrasında hücre canlılığını koruyan ve biyouyumlu hücre taşıyıcılarının geliştirilmesindeki zorluktur. Bu çalışmada, hasarlı doku veya organların tedavisinde kullanılmak üzere doğrudan enjekte edilebilen ve yüksek hücre canlılığına imkân veren yenilikçi polimerik mikrotaşıyıcıların geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, öncelikle emülsiyon hazırlama-çözücü buharlaştırma tekniği kullanılarak ~100 µm çap dağılımına sahip poli (bütilen adipat-ko-tereftalat) (PBAT) mikrotaşıyıcılar geliştirilmiştir. PBAT mikrotaşıyıcıların fiziksel, kimyasal ve termal karakterizasyon çalışmalarının ardından bu mikrotaşıyıcıların hücresel aktiviteleri, L929 fare fibroblastları, MC3T3-E1 fare pre-osteoblastları ve sıçan adipoz kökenli mezenkimal hücreleri (AdMSC'ler) kullanılarak 7 gün boyunca in vitro statik kültür koşullarında değerlendirilmiştir. Hücre canlılığı analizi sonuçları ve mikroskop görüntüleri, PBAT mikrotaşıyıcıların pre-osteoblast ve kök hücrelerin yapışma ve çoğalma özelliklerini artırdığını, ancak L929 fibroblastlarının mikrotaşıyıcı yüzeyinin belirli bölgelerine yapışarak kümeler oluşturduğu ve yüzeyde yayılmadığını göstermiştir. Bu sonuçlar, PBAT mikrotaşıyıcılarının özellikle kök hücre tedavilerinde enjekte edilebilir taşıyıcılar olarak kullanılabileceğini ancak farklı hücre tipleri için yüzey özelliklerinin modifiye edilmesi gerektiğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Mikrotaşıyıcı, Poli (bütilen adipat-ko-tereftalat), Fibroblast, Pre-Osteoblast, Kök Hücre

Bu çalışma TÜBİTAK (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu) tarafından mali olarak desteklenmektedir (Hibe No: 122M609).

Problem Durumu

Hücrelerin ilgili hasarlı bölgeye etkili bir şekilde iletilebilmesi, doku onarımı için umut vadeden bir strateji olarak nitelendirilmektedir. Ancak bu stratejide hedef bölgeye nakledilecek hücre sayısı istenen düzeyde olmayabilir. Ek olarak, enjeksiyon işlemi sırasında mekanik darbeden sonra hücre apoptozu meydana gelebilir [1]. Bu dezavantajlardan kaçınmak için alternatif biyomalzeme destekli hücre iletim sistemlerini (mikrotaşıyıcı vb.) geliştirilmesi gerekmektedir.

Mikrotaşıyıcıların avantajlarından biri, minimal invaziv şekilde uygulanabilmeleridir; örneğin mikrotaşıyıcıların enjeksiyon yoluyla verilmesiyle açık ameliyatlara gerek kalmaz, komplikasyon riski azalır ve iyileşme süresi hızlanır. Tüm bunlara ek olarak, mikrotaşıyıcıların bir diğer avantajı ise doku defekti ya da hasar bölgesinin şekline uyum sağlayabilmeleridir. Bu durum, mikrotaşıyıcıların çevre doku ile daha iyi bütünleşmesini sağlayabilir ve ayrıca doku mühendisliği yaklaşımlarının etkinliğini artırabilir [2].

Mikrotaşıyıcı olarak doğal polimerler (jelatin, kitosan, aljinat, ipek fibroin vb.) ve türevleri sıklıkla tercih edilmektedir, çünkü bu malzemeler kolay elde edilebilir, biyouyumlu ve düşük maliyetlidir. Ancak, bu polimerlerin mekanik kararlılıklarının yetersiz olması ve yapısal özelliklerinin istikrarsızlığı gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır [3]. Bu nedenle günümüzde, biyouyumlu ve biyobozunur sentetik polimerlerden (polilaktik-ko-glikolik asit (PLGA), polilaktik asit (PLA) ve poli(ε-kaprolakton) (PCL) vb.) mikrotaşıyıcı üretimi üzerine araştırmalar artmaktadır. Ancak, sentetik polimerler de iyi mekanik özelliklere sahip olmalarına rağmen, hücre yapışması için uygun yüzey özellikleri sağlayamayabilir ve bozunurlukları sınırlıdır [4]. Alifatik poliesterler ise kontrol edilebilir biyobozunur özellikleri sayesinde doku mühendisliği ve rejeneratif tıp uygulamalarında sıkça kullanılsa da her uygulama için yeterli termal ve mekanik özellik göstermeyebilir. Öte yandan, aromatik poliesterler iyi mekanik özellikler sunar, fakat biyobozunma süreçleri yavaştır [5]. Tüm bunlar göz önüne alındığında, yüksek mekanik dayanım gösteren aynı zamanda üstün biyobozunur özelliklere sahip yenilikçi alifatik-aromatik kopolimerlerden üretilmiş mikrotaşıyıcı sistemlerinin geliştirilmesine ihtiyaç olduğu görülmektedir.

Yöntem

Çalışma kapsamında ilk olarak PBAT esaslı mikrotaşıyıcıların üretimi ve çok yönlü karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Mikrotaşıyıcıların üretimi için emülsiyon hazırlama-çözücü buharlaştırma yöntemi optimize edilmiş ve bu yöntem sayesinde homojen yapıda, kontrol edilebilir çap dağılımına sahip mikrotaşıyıcılar elde edilmiştir. Üretilen mikrotaşıyıcıların yüzey özellikleri ve morfolojik yapıları, optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile detaylı olarak incelenmiştir [5].

Mikrotaşıyıcıların kimyasal bileşimi ve fonksiyonel gruplarının varlığı Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile değerlendirilmiştir. Bu analiz ile PBAT yapısına ait karakteristik pikler doğrulanmış ve üretim sonrası kimyasal bütünlük teyit edilmiştir. Ayrıca termal stabilite analizleri termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile gerçekleştirilmiş, bu yöntemler sayesinde mikrotaşıyıcıların ısıya karşı dayanıklılığı ve erime/camsı geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir [5].

Mikrotaşıyıcıların biyobozunurluk deneyleri gerçekleştirilmiş ve su alım kapasiteleri şişme testleriyle araştırılmıştır. Son aşamada ise PBAT mikrotaşıyıcıların biyouyumluluğu ve hücre etkileşimleri değerlendirilmiştir. L929 fibroblastlar, MC3T3-E1 pre-osteoblastlar ve sıçan yağ dokusundan izole edilen mezenkimal kök hücreler (AdMSC'ler) ile yürütülen 7 günlük statik in vitro hücre kültürü

çalışmaları sonucunda, mikrotaşıyıcıların hücre adezyonu, proliferasyonu ve genel biyolojik performansı 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolyum bromür (MTT) analizi ile kantitatif, optik mikroskop ve SEM görüntüleriyle kalitatif olarak incelenmiştir.

Tüm deneysel analizler üç tekrar halinde (n=3) gerçekleştirilmiş ve farklı grupların istatistiksel karşılaştırması için tek yönlü ANOVA testi (GraphPad Software Inc., San Diego, CA) kullanılarak *p<0.05 olan durumlar anlamlı kabul edilmiştir [5].

Beklenen/Geçici Sonuçlar

- İki farklı iğne çapına sahip (18G ve 21G) enjektörle yapılan çalışmalar sonucunda, PBAT mikrotaşıyıcıların enjekte edilebilir formda üretilebildiği ve biyolojik sistemlerde hücre canlılığını ve tutunmasını destekleyebilecek özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Bu özellik, doku mühendisliği ve hücre temelli tedavi uygulamalarında mikrotaşıyıcıların hücre taşıyıcı sistem olarak etkin şekilde kullanılabileceğini ortaya koymaktadır.
- PBAT'ın biyobozunurluk deneylerinde, vücut içinde çözünürken toksik olmayan ara ürünler oluşturduğu ve bu nedenle biyouyumlu bir malzeme olduğu doğrulanmıştır. PBAT mikrotaşıyıcılarının 1 aylık biyobozunurluk çalışmaları sonucunda kütle kaybı %35 olarak hesaplanmıştır. Üstelik bozunma süresinin diğer yaygın sentetik biyopolimerlere (PLA vb.) kıyasla daha kısa olması [6], tedavi sonrası implant kalıntılarının vücutta uzun süre kalmasının önüne geçilmesine olanak tanımaktadır.
- Paralel plaka yöntemiyle yapılan çalışmada, PBAT mikrotaşıyıcılarının su temas açısı 115° ± 14° olarak hesaplanmıştır. PBAT'ın kimyasal yapısı gereği hidrofobik özellik göstermesi, mikrotaşıyıcıların sıvı ortamda aşırı şişmesini engelleyen önemli bir avantaj sağlamaktadır. Mikrotaşıyıcıların fosfat tampon çözeltisi (PBS) içerisinde bekletilmesiyle gerçekleştirilen su alım kapasitesi analizlerinde, mikrotaşıyıcı çapının ilk saatte yaklaşık %6 oranında arttığı ve bu değerin 12 saat boyunca değişmediği gözlemlenmiştir. Bu sayede, hücre kültürü ortamlarında mikrotaşıyıcıların boyutsal stabilitelerini korudukları doğrulanmış ve enjeksiyon sırasında oluşabilecek tıkanıklık veya hedeflenen hücrelere mekanik zarar gibi istenmeyen durumların oluşma riskinin düşük olduğu sonucuna varılmıştır.
- Hücre kültürü deneylerinden elde edilen bulgular, PBAT mikrotaşıyıcılarının hücre tipi spesifik etkileşimlere sebep olduğunu ortaya koymuştur. Özellikle MC3T3-E1 pre-osteoblast hücreleri ve AdMSC'lerin, L929 fibroblastlara kıyasla (**p<0.01 ve ***p<0.001) mikrotaşıyı yüzeyine etkin şekilde tutunduğu ve çoğaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum, PBAT mikrotaşıyıcılarının kemik ve yumuşak doku mühendisliği gibi uygulamalarda taşıyıcı sistem olarak kullanılma potansiyelini desteklemektedir. L929 fibroblast hücreleri ile yapılan çalışmalarda ise bu hücrelerin mikrotaşıyıcı yüzeyinin belirli bölgelerine tutunarak kümelenme eğiliminde olduğu ve yüzey boyunca yayılmadığı tespit edilmiştir. Bu da bazı hücre tipleri için PBAT yüzey özelliklerinin modifiye edilmesi gerektiğine işaret etmektedir.

Genel olarak bu sonuçlar, PBAT mikrotaşıyıcıların biyomedikal uygulamalarda umut vadeden, fonksiyonel ve özelleştirilebilir bir platform sunduğunu göstermektedir.

Kaynakça

[1] Yuan, Z., Yuan, X., Zhao, Y., Cai, Q., Wang, Y., Luo, R., ... & Xiong, C. (2021). Injectable GelMA cryogel microspheres for modularized cell delivery and potential vascularized bone regeneration. Small, 17(11), 2006596. https://doi.org/10.1002/smll.202006596

[2] Bu, S., Yu, M., Chen, Q., Chen, D., Xia, P., Li, G., ... & Yin, J. (2022). Construction of poly-(γ-benzyl-l-glutamate) composite microcarriers with osteogenic and angiogenic properties for the restoration of alveolar bone defects. Composites Part B: Engineering, 242, 110085. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110085

[3] Amini, S., Salehi, H., Setayeshmehr, M., & Ghorbani, M. (2021). Natural and synthetic polymeric scaffolds used in peripheral nerve tissue engineering: Advantages and disadvantages. Polymers for Advanced Technologies, 32(6), 2267-2289. https://doi.org/10.1002/pat.5263

[4] Li, B., Wang, X., Wang, Y., Gou, W., Yuan, X., Peng, J., ... & Lu, S. (2015). Past, present, and future of microcarrier-based tissue engineering. Journal of Orthopaedic Translation, 3(2), 51-57. https://doi.org/10.1016/j.jot.2015.02.003

[5] Koç, S., & Gümüşderelioğlu, M. (2024). Versatile cell cultivation on injectable poly (butylene adipate-co-terephthalate) microcarriers: Impact of surface properties across different cell types. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 112(9), e35464. https://doi.org/10.1002/jbm.b.35464

[6] Wang, P., Wang, M., Wei, X., Xie, L., Tian, L., Yang, Z., ... & Chen, H. (2024). In vitro and in vivo degradation profile, biocompatibility of poly-L-lactic acid porous microspheres. International Journal of Biological Macromolecules, 272, 132876. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.132876

Lipozomal Kapsülleme Verilerinin Analizi için Makine Öğrenmesine Dayalı Literatür Madenciliği

Kibar Azra Doğan [1], Erkan Şenses [1] & Gülşah Gül [1,*]
[1] Kimya ve Biyoloji Mühendisliği Koç Üniversitesi
gugul@ku.edu.tr

Özet

Lipozomlar, fosfolipit çift tabakadan oluşan, yapıları gereği hidrofilik, hidrofobik ve amfipatik molekülleri taşıyabilen biyouyumlu ve biyobozunur nanoparçacıklardır. Özellikle ilaç taşıma sistemlerinde stabiliteyi artırma, hedeflenmiş iletim sağlama ve toksisiteyi azaltma gibi avantajlarıyla dikkat çekmektedir. Ancak bir ilacın lipozomal sisteme etkili biçimde yüklenebilmesi; ilacın hidrofobikliği, moleküler ağırlığı, polaritesi ve çözünürlük değerleri gibi fizikokimyasal özelliklerin yanı sıra, lipozomun lipit bileşimi, faz geçiş sıcaklığı ve yüzey yükü gibi parametrelere de bağlıdır. Bu çok boyutlu parametrelerin etkileşimini anlamak ve en uygun formülasyonları belirlemek, çoğunlukla yoğun deneysel çalışmalar ve deneme-yanılma yöntemleriyle gerçekleştirilmektedir; bu da zaman ve maliyet açısından önemli sınırlılıklar yaratmaktadır. Bu çalışmada, literatürde yayımlanmış lipozomal formülasyonlara ait deneysel verilerden yola çıkılarak, makine öğrenmesi temelli bir modelleme yaklaşımı geliştirilmiştir. Web of Science veri tabanından seçilen 50 özgün araştırma makalesi analiz edilerek lipozomal sistemlere ait fiziksel özellikler (lipit bileşimi, hidrodinamik boyut, polidispersite indeksi (PDI), zeta potansiyeli), ilaçlara ait parametreler (hidrofobiklik, partisyon katsayısı (logP), çözünürlük katsayısı (logS), moleküler ağırlık) ve deneysel koşullar (hazırlama yöntemi, sıcaklık, boyut ayarlama metodu, donma-çözülme döngüleri) çıkarılmıştır. Elde edilen 317 örnekten oluşan veri seti, Birliktelik Kuralı Madenciliği yöntemiyle analiz edilmiş ve enkapsülasyon verimliliğini etkileyen önemli parametreler belirlenmiştir. Analiz sonucunda, hidrofobik ilaçların daha yüksek oranda lipozomlara yüklendiği, doymuş lipit içeren sistemlerin (DPPC, SPC) doymamış lipitlere (DOPC) kıyasla daha yüksek enkapsülasyon verimi sağladığı, kolesterol oranı %0–10 arasında olan formülasyonların daha elverişli olduğu ve logS [-7, –6] ile logP [3, 6] aralığında yer alan ilaçların daha verimli enkapsüle edildiği görülmüştür. Veri seti genişletildikçe farklı makine öğrenmesi algoritmaları ile modelleme çalışmaları sürdürülecek olup, bu yaklaşımın gelecekte yapılacak deneysel çalışmalara yön veren bir ön değerlendirme aracı sağlaması hedeflenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Lipozom, Kapsülleme Verimliliği, Makine Öğrenmesi, İlaç Taşınımı, Nanoformülasyon

Problem Durumu

Lipozomlar, biyolojik sistemlerle yüksek uyumluluk gösteren ve kontrollü şekilde bozunabilen yapıları sayesinde terapötik ajanların hedefe yönelik taşınmasında etkili bir taşıyıcı sistem olarak öne çıkmaktadır [1]. Lipozomların terapötik etkinliği ve sistem içi kararlılığı; enkapsülasyon verimliliği (EE), partikül boyutu, yüzey yükü (zeta potansiyeli) ve faz geçiş sıcaklığı (Tm) gibi çeşitli fizikokimyasal parametrelerle yakından ilişkilidir. Bununla birlikte, lipozomal formülasyonlar; kullanılan fosfolipit tipi (doymuş/doymamış, kısa/uzun zincirli), kolesterol oranı, PEG ile modifikasyon gibi katkı maddeleri açısından geniş bir çeşitliliğe sahiptir. Ayrıca, yüzey fonksiyonelleştirmesi ile hedefe yönelik ligandlar (örneğin antikor, aptamer) eklenerek biyolojik davranışları değiştirilebilir. Tüm bu parametreler yalnızca enkapsülasyon verimliliğini değil, aynı zamanda sistemin biyoyararlanımını, dolaşım süresini ve hedefleme kapasitesini de önemli ölçüde etkilemektedir [1-3].

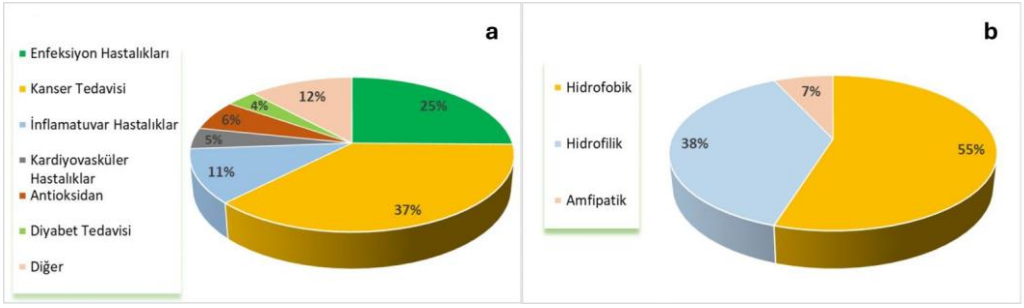
Ancak bu çok boyutlu parametrelerin birbiriyle olan etkileşimleri, oldukça karmaşık bir yapı oluşturmaktadır. Öte yandan, lipozomal formülasyon geliştirme süreçleri geleneksel olarak yoğun deneysel çalışmalarla veya bireysel deneme-yanılma yaklaşımlarıyla yürütülmektedir. Bu yöntemler zaman alıcı, maliyetli ve çoğu zaman sistematik bir öngörü sunmaktan uzaktır. Her ne kadar literatürde farklı formülasyonlara ilişkin deneysel veriler raporlanmış olsa da, bu sonuçların bütüncül bir yaklaşımla analiz edildiği, değişkenler arası ilişkilerin istatistiksel olarak değerlendirildiği ve önceden tahmin yapılmasına olanak tanıyan modellemelerle desteklendiği çalışmalar oldukça sınırlıdır [4]. Bu bağlamda, literatürde yayımlanmış veriler üzerinden oluşturulan kapsamlı bir veri seti aracılığıyla makine öğrenmesi tabanlı modellemelerle lipozomal enkapsülasyon verimliliğinin öngörülmesi, alandaki önemli bir boşluğu dolduracaktır. Bu da, hem deneysel kaynakların verimli kullanımına katkı sunacak hem de erken aşamada formülasyon alternatifleri arasında daha rasyonel seçimler yapılmasını sağlayacaktır.

Yöntem

Bu çalışmada, literatürde yayımlanmış lipozomal formülasyonlara ait nicel ve nitel veriler, veri madenciliği yöntemleriyle derlenerek analiz edilebilir nitelikte bir veri seti oluşturulmuştur. Web of Science (WoS) veri tabanı kullanılarak "liposome", "encapsulation", "drug loading" ve yaygın kullanılan fosfolipit türleri olan "DMPC", "DSPC", "POPC", "DPPC" ve "DOPC" anahtar kelimeleriyle, 2000–2025 yılları arasını kapsayan sistematik bir tarama gerçekleştirilmiştir. İncelenen yayınlarda, bağımlı değişken olarak EE yüzdesi baz alınırken, bağımsız değişkenler lipozomun hazırlanma yöntemi, boyut ayarlama tekniği, lipit bileşenlerinin oranları, yüklü ilaca ait özellikler ve deneysel parametreler olarak belirlenmiştir. İlaç moleküllerine ait logP, logS, moleküler ağırlık gibi farmasötik veriler, makalelerde açıkça belirtilmediği durumlarda PubChem veri tabanından [5] temin edilmiştir. Grafiksel olarak sunulan EE verileri ise WebPlotDigitizer [6] yazılımı kullanılarak sayısal formata dönüştürülmüştür. Sonuç olarak, toplam 317 örnek formülasyon verisi elde edilmiş ve bu verilerin ön analizinde Birliktelik Kuralı Madenciliği yöntemi kullanılarak %70 ve üzeri güven aralığına sahip ilişkiler belirlenmiştir. EE değerleri, modelleme süreçlerinde sınıflandırmalı analizlere uygun hale getirilmiş ve %50 eşik değeri kullanılarak "high" (≥ %50) ve "low" (< %50) olarak iki sınıfa ayrılmıştır. Sayısal veriler ise biyolojik tutarlılık ve veri aralıkları dikkate alınarak uygun sınıflandırmalarla düzenlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Veri setinin ön analizine göre, formülasyonların %54'ü yüksek enkapsülasyon verimliliği (high), %46'sı ise düşük verimlilik (low) göstermektedir. Bu sınıflandırma, modelin performansını değerlendirmek ve formülasyon parametreleri ile çıktılar arasındaki ilişkileri ortaya koymak açısından önemli bir temel teşkil etmektedir. Veri setinde 49 farklı benzersiz ilaç molekülü yer almakta olup, bu çeşitlilik modelin farklı ilaç sınıflarına genellenebilirliğini artırmakta ve uygulama alanını genişletmektedir. Ayrıca, örneklerin yaklaşık %40'ının kanser tedavisi amacıyla geliştirilmiş olması (bkz. Şekil 1), bu alanda yeni lipozomal taşıyıcı sistemlerin geliştirilmesine katkı sağlayacaktır.



Şekil 1. Veri setinde bulunan lipozom formülasyonlarının hedef hastalıkları (a), yüklenen ilaçların hidrofobisite dağılımı (b).

Mevcut çalışmada, 317 formülasyon örneğinden oluşan veri seti, Birliktelik Kuralı Madenciliği yöntemiyle analiz edilmiş ve %70 ve üzeri güven aralığına sahip ilişkiler kullanılarak lipozomal enkapsülasyon verimliliğini etkileyen önemli parametreler belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, hidrofobik özellikteki ilaçların lipozomlarda daha yüksek enkapsülasyon verimliliği gösterdiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, doymuş lipitlerden (örneğin DPPC ve SPC) oluşan formülasyonların, doymamış lipitler (DOPC) içerenlere kıyasla daha yüksek yükleme başarısı sağladığı tespit edilmiştir. Formülasyonlarda kolesterol oranının %0 ile %10 arasında olması da enkapsülasyon açısından avantajlı bulunmuştur. İlaçların farmakokimyasal özellikleri incelendiğinde ise, logP değerleri 3 ile 6 arasında olan moleküllerin daha verimli bir şekilde lipozomlara yüklendiği ve moleküler ağırlığın yükleme üzerinde önemli bir etkisi olmadığı saptanmıştır. Bu bulgular, lipozomal formülasyonların optimize edilmesinde kritik rol oynayan parametrelerin anlaşılmasına önemli katkılar sunmaktadır.

Gelecekte, veri setinin genişletilmesiyle birlikte özellik seçimi ve korelasyon analizleri yapılacak, formülasyon parametrelerinin enkapsülasyon verimliliği üzerindeki etkileri daha ayrıntılı olarak ortaya konacaktır. Özellikle PEG içeriği, kolesterol oranı ve fosfolipit tipi gibi değişkenlerin modeldeki ağırlıkları belirlenerek, biyofiziksel yapı ve performans ilişkileri veri odaklı şekilde incelenecektir. Modelleme aşamasında, Karar Ağaçları ve Destek Vektör Makinaları gibi algoritmalar kullanılarak hem doğrusal hem de doğrusal olmayan ilişkilerin kapsamlı şekilde modellenmesi planlanmaktadır. Bu sayede, literatürde test edilmemiş formülasyonların teorik enkapsülasyon verimlilikleri tahmin edilerek, potansiyel optimize yapıların ön görülmesi mümkün olacaktır.

Kaynakça

[1] Akbarzadeh A, Rezaei-Sadabady R, Davaran S, Joo SW, Zarghami N, Hanifehpour Y, Samiei M, Kouhi M, Nejati-Koshki K. Liposome: classification, preparation, and applications. Nanoscale Res Lett. 2013;8(1):102.

[2] Lombardo D, Kiselev MA. Methods of Liposomes Preparation: Formation and Control Factors of Versatile Nanocarriers for Biomedical and Nanomedicine Application. Pharmaceutics. 2022;14(3):543.

[3] Sharma A, Sharma S, Khuller GK. Liposomes: classification, preparation, and applications. Molecules. 2022;27(4):1372.

[4] Han R, Ye Z, Zhang Y, Cheng Y, Zheng Y, Ouyang D. Predicting liposome formulations by the integrated machine learning and molecular modeling approaches. Asian Journal of Pharmaceutical Sciences. 2023;18(3):100811.

[5] Kim S, Chen J, Cheng T, Gindulyte A, He J, He S, Li Q, Shoemaker BA, Thiessen PA, Yu B, Zaslavsky L, Zhang J, Bolton EE. PubChem 2025 update. Nucleic Acids Research. 2025;53(D1):D1516–D1525.

[6] Rohatgi A. WebPlotDigitizer - Computer vision assisted data extraction from images. Automeris. [Accessed Feb 20, 2025]. Available from: https://automeris.io

Çeşitli Tibbi ve Aromatik Bitkilerin Toplam Fenolik Madde ve Antioksidan İçeriklerinin Belirlenmesi

Sezer Yiğit [1,*], Tijen Ennil Bektaş [1] & Zeynep Taşkapılı [1]
[1] Kimya Mühendisliği Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
23414983009@ogr.comu.edu.tr

Özet

Çeşitli tıbbi ve aromatik bitkilerin toplam fenolik madde miktarı (TFM) ve antioksidan içeriklerinin belirlenmesi, bitkilerin özütlerinin hem medikal alanında hem de kozmetik alanında kullanılmasının artışından kaynaklı dünyada önemli bir rol oynamaktadır. Türkiye'de de bu alanda artış gözlemlenmektedir. Aynı zamanda ülkemiz farklı bitki çeşitliliğinde coğrafi açıdan geniş bir alana sahiptir. Türkiye, farklı bitki türlerine olan doğal ilişkisi ve zenginliği nedeniyle bitki antioksidanları tedarikçisi konumundadır. Fenolik bileşikler, cilt yaşlanmasını geciktirme, inflamasyonu azaltma gibi etkileriyle cilt bakım ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmalar, doğal ürünlerin bilimsel olarak desteklenmesini sağlayarak, medikal, kozmetik ve ilaç endüstrilerine sürdürülebilir ve etkin hammadeler sunmaktadır.

Bu çalışmada akgünlük, meyan kökü, ardıç tohumu ve yeşil çay bitkilerinden elde edilen özütlerdeki fenolik madde miktarları ve antioksidan içerikleri incelenmiştir. Ekstraksiyon işlemi Soxhlet cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ekstraksiyon işleminde çözücü olarak etanol ve metanol kullanılmıştır. Ekstraksiyon işlemlerinden sonra döner buharlaştırıcıda çözücünün uzaklaştırılması sağlanmıştır. Yapılan deneylerin sonucunda spektrofotometrede okunan en yüksek toplam fenolik madde miktarı 4090,75 mg GAE/ mg kuru madde olarak akgünlük tespit edilmiştir. DPPH yöntemi antioksidan aktivite ölçümünde en yüksek yüzde inhibisyon değeri metanol ile yapılan ekstraksiyon sonucunda %99,9278 akgünlük olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fenolik Bileşikler, Antioksidan Aktivite, Tıbbi ve Aromatik Bitkiler

Problem Durumu

Tıbbi ve aromatik bitkiler perspektifinde bakıldığı zaman Türkiye bu bitkilerin yetiştirilmesi ve kullanılması konusunda büyük bir avantaja sahiptir[1] Ardıç bu bitkilerden biridir. Ardıç ağacının hem Türk kültürünün önemli bir ağacı olduğu hem de bu ağaçtan ekstrakte edilen yağın pek çok farmasötik amaçla kullanıldığı bilinmeketedir. Ancak bütün bu katkılarına rağmen ülkemizdeki bulunurluğu yüksek risk altına girmektedir[2]. Bu durum yüksek yarar ve kazanç sağlanacak bir bitkinin Türkiye'de tam verimle kullanılmadığı anlamına gelmektedir. Aynı zamanda ardıç ağacı ve ondan elde edilen maddeler hakkında günümüzde verimli çalışmalar yapılmadığı göze çarpmaktadır.

Günümüz bilimi ve sanayi çalışmalarında ilaç ve kozmetik gibi sanayilerde doğal hammadde talebi artmaktadır. Bitkiler; kozmetik, beslenme ve farmasötik sanayilerde değerlendirilen, antioksidan ve antimikrobiyal özelliklere sahip çeşitli biyoaktif bileşenler içermektedir[3]. Bu hammaddeler arasında farmasötik kullanımlarında getirdiği avantajlar sayesinde sadece ardıç ağacı değil meyan kökü, yeşil çay [4] ve akgünlük gibi bitkilerin de yağının ya da ekstraktının çıkartılması ve bunların kozmetik nedenlerle kullanılıp bir değere dönüştürülmesi büyük önem arz etmektedir. Ekstraksiyon yöntemlerinin verimlilikleri ve kullanılan çözücü türü ile fenolik bileşik miktarına ve antioksidan miktarına etkileri için araştırmalar ve çalışmalar yapılması gerekmektedir. Bu araştırmalar ve çalışmalar yapılırsa önemli tıbbi ve aromatik bitkilerimiz için ki özellikle ardıç tohumu gibi bir bitkinin daha etkin ve verimli kullanılması sağlanılabilmektedir.

Yöntem

Yapılan çalışmada tıbbi ve aromatik özelliklere sahip **meyan kökü (Glycyrrhiza glabra), ardıç tohumu (Juniperus communis), yeşil çay (Camellia sinensis)** ve **akgünlük (Boswellia serrata)** bitkileri kullanılmıştır. Bu deneysel çalışmada, katı örneğin çözücü içersinde doğrudan ısıtılarak ekstrakte edildiği klasik yöntemlere kıyasla daha yüksek verimlilik sunan Soxhlet ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır [5]. Meyan kökü, yeşil çay ve ardıç tohumu örneklerinden her biri doğrudan olmak üzere, akgünlük ise havanda öğütülerek hassas terazi kullanılarak 10 gram alınmıştır. Tüm bitki örnekleri sarılı olan filtre kâğıdına konulup Soxhlet ekstraksiyon ünitesine yerleştirilmiştir. Ekstraksiyon işlemleri iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir:

- Etanol Ekstraksiyonu

Şilifli cam balona 300 mL etanol ilave edilerek, yoğunlaştırıcı takılı Soxhlet ekstraksiyonu ünitesinde 4 saat süreyle ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. İşlem tamamlandıktan sonra ekstraktlar 30 dakika bekletilip, çözücü uzaklaştırma işlemi Rotavapor cihazında 50 °C'de yaklaşık 25 dakika boyunca uygulanmıştır.

- Metanol Ekstraksiyonu

Aynı bitkilerin örneklerinden etanol yerine metanol kullanımı ile aynı adımlar takip edilerek yürütülmüştür.

Toplam Fenolik Madde Tayini (Folin-Ciocalteu Yöntemi)

Elde edilen ekstraktlar 100 kat oranla seyreltilip analiz edilmiştir. Folin çözeltisi 5 ml Folin-Ciocalteu reaktifi ile 45 ml saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Sodyum karbonat çözeltisi için de 7,5 gram Na_2CO_3'ı saf su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır. Her bir ekstrakt için 25 ml'lik balon jojelere; 0,5 ml ekstrakt, 1ml Na_2CO_3 çözeltisi ve 2 ml Folin çözeltisi eklenmiştir. Kontrol için aynı işlemler 0,5 ml distile su kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan tüm çözeltiler karanlık ortamda 30 dakika bekletilmiştir.

Bekleme işleminden sonra spektrofotometrede 750 nm dalga boyunda, kör numune ile kalibrasyon sağlanarak absorbans değerleri ölçülmüştür. Toplam fenolik madde miktarı Gallik Asit Eşdeğeri (GAE) cinsinden hesaplanılmıştır.

Ekstraksiyon süresi fenolik madde verimi üzerinde etkisi vardır. Üzüm posasında fenolik bileşiklerin özellikle ilk 4 saatte hızlı bir şekilde ekstrakt olduğu gözlenmektedir. Ekstraksiyon işlemi 4 saati aştığında ekstrakt miktarındaki artışının sınırlı kaldığı bulunmuştur [6]. Diğer bir araştırmada optimum ekstraksiyonun 2-6 saat aralığında gerçekleştiği ve daha uzun sürelerde fenolik madde miktarının bozunma riskinin arttığı vurgulanmıştır [7]. Literatür araştırmasının da sonuçlarına bakıldığında 4 saatlik bir ekstraksiyon süresinin hem verimlilik hem de bileşik stabilitesi açısından uygun bir süre olduğu düşünülmektedir.

Antioksidan Aktivite Tayini (DPPH Yöntemi)

Antioksidan kapasite tayini için DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) radikal giderme yöntemi kullanılmıştır. Antioksidan deneyinde DPPH indirgendiğinde mor renk yok olmakta ve bu işlem spektrofotometre ile izlenebilmektedir. Antioksidanların DPPH radikalini indirgeme kapasitesi bu yöntemle belirlenmektedir. DPPH radikali ile antioksidanların tepkimesi farklı zaman aralıklarında gerçekleşmektedir[8]. Bu amaçla, 0,004 gram DPPH tartılarak 5-10 ml etanol içerisinde 3 saat manyetik karıştırıcıda çözdürülmüştür. Elde edilen çözelti balon jojeye alınarak metanol ile 100 ml tamamlanmıştır. Deneyde şahit numune 0,6 ml (1mM) DPPH ve 5,4 ml metanol şeklinde hazırlanmıştır. Her bir ekstrakt için örnekler 0,05 ml bitki ekstraktı, 0,1 ml DPPH ve 5,85 ml metanol alınarak hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm tüpler 30 dakika karanlık ortamda bekletilmiştir. Spektrofotometre 6ml %100 metanol ile 517 nm dalga boyuna ayarlanarak ölçümler yapılmıştır. Şahit numuneden başlayarak tüm örneklerin absorbans değerleri belirlenmiş ve elde edilen sonuçlardan % inhibisyon değerleri hesaplanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Toplam Fenolik Madde Miktarı Tayini (TFM)

Çalışmada kullanılan tıbbi ve aromatik bitkilerin toplam fenolik madde miktarları, Folin-Ciocalteu yöntemi ile belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo1'de verilmiştir.

Tablo1. Tıbbi ve Aromatik Bitkilerin İki Farklı Çözücü Kullanılarak Yapılan Toplam Fenolik Madde Miktarı

Bitki + Çözücü	Ekstraksiyon Süresi (Saat)	Toplam Fenolik Madde Miktarı (mg GAE/ 10 g KM)
Yeşil Çay + Etanol	4	3929,41
Ardıç Tohumu + Etanol	4	2947,89
Meyan Kökü + Etanol	4	1457,56
Akgünlük + Etanol	4	4090,75
Yeşil Çay + Methanol	4	828,99
Ardıç Tohumu + Methanol	4	311,76
Meyan kökü + Metanol	4	1093,69
Akgünlük + Methanol	4	106,72

Sonuçlara göre, etanol kullanılan ekstraksiyonlarda fenolik madde miktarı metanol kullanılanlara göre daha yüksek bulunmuştur; en yüksek toplam fenolik madde akgünlük + etanol ekstraktında (4090,75 mg GAE/10 g KM) elde edilmiştir

Bu bulgular, çözücü seçiminin fenolik bileşiklerin ekstraksiyon verimliliğinde kritik olduğunu göstermektedir. Etanol, fenoliklerin çözünürlüğünü artırırken hücre duvarlarının parçalanmasını kolaylaştırmıştır. Sabit ekstraksiyon sıcaklığı bileşiklerin bozulmasını sınırlarken, 4 saatlik süre optimum koşul olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak, bitki türü ve çözücü seçimi fenolik madde verimi üzerinde doğrudan etkilidir.

Literatür taraması yapıldığında yeşil çay bitkisinden elde edilen ekstraktların fenolik içerikleri incelendiğinde çözücü olarak metanol kullanıldığında toplam fenolik madde miktarı 283,6 mg GAE/g-1 ve çözücü olarak etanol kullanıldığında ise 276,5 mg GAE/ g-1 olarak bulunmuştur[9]. Meyan kökü bitkisinden çözücü olarak metanol kullanıldığında 229,20 mg GAE/g olarak bulunmuştur [10]. Ardıç tohumu için yapılan araştırmalarda çözücü olarak etanol kullanıldığında 189,82 mg GAE/g [11] ve çözücü olarak metanol kullanıldığında 131,48 mg GAE/g değerleri bulunmuştur[12]. Akgünlük bitkisi için ise çözücü olarak metanol kullanıldığında 2,54 mg GAE/g ve etanol çözücü olarak kullanıldığında 1,72 mg GAE/ g bulunmuştur[13].

Yapılan deneyler ve literatür tarama sonuçları karşılaştırıldığında etanolik ekstraktların fenolik içeriklerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu farklılığın sebepleri; kullanılan ekstraksiyon süresi, sıcaklık, çözücü oranı, bitkinin yetiştiği bölge ve analitik yöntem kalibrasyonu olabilir.

Antioksidan Aktivite Deneyi (DPPH Yöntemi)

Ekstraktların antioksidan aktiviteleri DPPH serbest radikal giderme yöntemi ile belirlenmiştir. % İnhibisyon= (A0 – An / A0) x 100 denklemi kullanılarak işlemler yapılmıştır. A0 şahit numunenin absorbans değeri 1,247'dir. Elde edilen absorbans değerleri ve hesaplanan inhibisyon yüzdeleri Tablo 2'de sunulmuştur.

Tablo 2. Tıbbi ve Aromatik Bitkilerin İki Farklı Çözücü Kullanılarak Yapılan Antioksidan Değerleri

Bitki + Çözücü	Ölçülen Absorbsiyon Değerleri	% İnhibisyon Değerleri
Yeşil Çay + Etanol	0,2558	79,4867
Ardıç Tohumu + Etanol	0,1863	85,0601
Meyan Kökü + Etanol	1,0019	19,6551
Akgünlük + Etanol	0,0982	92,1251
Yeşil Çay + Metanol	0,4736	62,0208
Ardıç Tohumu + Metanol	0,0115	99,0777
Meyan kökü + Metanol	0,7607	38,9976
Akgünlük + Metanol	0,0009	99,9278

Antioksidan deneyi, maddenin serbest radikalleri etkisiz hale getirme kapasitesini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Deney sonuçlarına göre en yüksek aktivite akgünlük + metanol (%99,93), en düşük ise meyan kökü + etanol (%19,66) ekstraktında gözlemlenmiştir. Çözücü farklılığı, antioksidan aktivitede önemli değişikliklere yol açmaktadır; örneğin akgünlük ve ardıç tohumu için metanol, yeşil çay için ise etanol daha yüksek inhibisyon sağlamıştır. Antioksidan kapasiteleri Akgünlük > Ardıç Tohumu > Yeşil Çay > Meyan Kökü şeklinde sıralanmıştır. Bulgular, fenolik bileşikler ve antioksidan aktivitelerin yalnızca bitki türüne değil, kullanılan çözücüye de bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Antioksidan kapasitesi yüksek bitkiler, oksidatif stres, hücre hasarı, yaşlanma ve kronik hastalıklara karşı potansiyel koruyucu etki sağlayabileceği değerlendirilmektedir.

Literatür taraması yapıldığında;

Tablo3. Araştırma Sonuçları[9], [10], [11], [12], [13].

Bitki + Çözücü	DPPH sonuçları (µg/ml)
Yeşil Çay + Etanol	9,017
Ardıç Tohumu + Etanol	636,76
Meyan Kökü + Etanol	55,19
Akgünlük + Etanol	28,55
Yeşil Çay + Metanol	13,49
Ardıç Tohumu + Metanol	90
Meyan kökü + Metanol	20,97
Akgünlük + Metanol	515,46

Antioksidan deney sonuçları ve literatür taramaları değerlendirildiğinde, özellikle akgünlük ve ardıç tohumu örneklerinin inhibisyon değerlerinin oldukça yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, fenolik dışı bileşiklerin, örneğin uçucu yağlar ve diterpenlerin, DPPH radikali ile reaksiyona girmesinden kaynaklanabilir. Yeşil çay bitkisinde hem fenolik madde miktarı hem de antioksidan aktivite yüksek olduğundan, uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Meyan kökü literatürde güçlü Meyan kökü literatürde güçlü antioksidan olarak belirtilmesine rağmen bu çalışmada düşük inhibisyon göstermiştir. Öte yandan, ardıç tohumu ve akgünlük ise literatüre göre çok daha güçlü antioksidan aktivitesi göstermiştir.

Kaynakça

[1]: Alçay Ü. A., Akgül C., Badayman M., Dinçel E. (2018). Ardıç Meyve ve Yağının Kullanım Alanları. Aydın gastronomy; 2 (2): 45-60.

[2]: Ding, Y., Brand, E., Wang, W., & Zhao, Z. (2022). Licorice: Resources, applications in ancient and modern times. Journal of ethnopharmacology, 298, 115594.

[3]: Madhuri, S. ve Pandey, G. (2009). ‘’Some anticancer medicinal plants of foreign origin’’. Current Science, 96 (6), 779-783.

[4]: Ding, Y., Brand, E., Wang, W., & Zhao, Z. (2022). Licorice: Resources, applications in ancient and modern times. Journal of ethnopharmacology, 298, 115594.

[5]: Demir, A. (2015). Onosma Halophila’ nın Farklı Ekstraksiyon Yöntemleri İle Ekstraksiyonu ve Ekstraksiyon Verimlerinin Karşılaştırılması (Yüksek Lisans Tezi). Mersin Ünviversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.

[6]: Spigno G., Tramelli L., De Faveri D. M.(2007). Effects of extraction time, temperature and solvent on concentration and antioxidant activity of grape marc phenolics. Journal of Food Engineering, 81(1), 200–208. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.10.021

[7]: Naczk M., Shahisi F. (2004). Extraction and analysis of phenolics in food. Journal of Chromatography A, 1054(1–2), 95–111. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.08.059

[8]: Huang, D., Ou, B. ve Prior, R. L. (2005). ‘’The chemistry behind antioxidant capacity assays’’. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 53 (6), 1841-1856.

[9]: Erol Türkmen N., Sarı F., Polat G., Velioğlu S. Y. (2009). Antioxidant and Antibacterial Activities of Various Extracts and Fractions of Fresh tea Leaves and Green Tea. Tarım Bilimleri Dergisi, 15 (4), 371-378. DOI: 10.1501/Tarimbil_0000001113

[10]: Semenescu L., Avram S., Similie D., Minda D., Diaconeasa Z., Muntean D., Lazar E. A., Gurgus D., Danciu C. (2024). Pytochemical, Antioxidant, Antimicrobial and Safety Profile of Glycyrrhiza glabra L. Extract Obtained from Romania. Plants(Basel), 21;13(23):3265. Doi: 10.3390/plants13233265

[11]: Zivic N. (2019). Phytochemical and antioxidant screening of Junperus communis. Czech Journal of food Sciences.

[12]: Mrid B. R., Bouchmaa N., Bouargalne Y., Ramdan B., Karrouchi K., Kabach I., Krbane M., Idir A., Zyad A., Nhiri M. (2019). Pyhtochemical Characterization, Antioxidant and in Vitro Ctotoxic Activit Evaluation of Junprus Oxycedrus Subsp. Oxycedrus Needles and Berries, 30;24(3):502. Doi:10.3390/molecules24030502

[13]: Mohammadi A., Arabshahi-Dlouee S., Zinoviadou G. K., Galanakis M. C. (2017). Antioxidant Properties of Various Solvent Exctracts of Indian Frankincense (Boswellia Serrata) Oleogum Resin. Iranian food science an technology Research Journal, 13(39:2-38. Doi:10.22067/ifstrj.v1396i3.61520

Kahvedeki Kafeinin Belirlenmesinde Farklı Demleme ve Analiz Koşullarının Etkisi

Damla Kardeşlik [1], Ebru Kahraman [1], Hilal Pek [1], Esra Yavuz [1] & Cemile Yerlikaya [1,*]
[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Teknik Üniversitesi
yerlikayace@itu.edu.tr

Özet

Kahve, lezzeti yanı sıra içerisindeki kafeinin uyku açma, dikkat yükseltme, enerji verme gibi özellikleri nedeniyle günümüzde en çok tüketilen içeceklerden birisidir. Kahve bitkisinin tohumu olan kahve çekirdeği kurutulup kavrulur ve istenilen boyutlarda öğütüldükten sonra kahverengi renginde demlemeye uygun kahve elde edilir. Kafein, kimyasal formülü C8H10N4O2 olan bir alkaloiddir. Kafein, ideal miktarda tüketildiğinde sağlık üzerinde çeşitli faydalar sağlamaktadır. Ancak yüksek miktarlarda kafein alımının insan sağlığına olumsuz etkileri olduğu bazı araştırmalarda gözlemlenmiştir. Bunların başında kaygı bozukluğu, kalp çarpıntısı, sinirlilik, titreme ve uykusuzluk gösterilebilir. Dünya'da sudan sonra en çok tüketilen sıvılar çay ve kahve olduğu için içerdikleri kafein miktarının bilinmesi gerekmektedir. Kahve kafeinin analizine dair birçok çalışma bulunmasına rağmen, UV spektrofotometre cihazı daha pratik ve erişilebilir olduğu için birçok çalışmada UV spektrofotometre kullanılmaktadır. Kahvedeki kafein çeşitli demleme ve ekstraksiyon yöntemleri ile ektrakte edilmiş, sonrasında UV spektrofotometre kullanılarak analiz edilmiştir. Durgun şartlarda oda sıcaklığında çalışılmış (Maserasyon), karıştırmalı ısıtıcıda riflaks ortamında hem çözücüler hem de su ile denemeler yapılmıştır. Yapılan denemelerde su ile kaynama sıcaklığında kısa sürede kafein suya geçebilmektedir. Etanol-su çözeltisi düşük sıcaklıkta bile etkili olabilmektedir. Kloroform ile oda şartlarında kahve kafeini çok az alınabilmekte fakat kaynama sıcaklığında kafeinin çözünürlüğü artmaktadır. Su ile demleme şartlarında Kahve/Su (Katı/Sıvı; K/S; m/v) oranı, demleme süresi ve analiz sırasındaki Dem/Kloroform (D/K, v/v) oranı önemlidir.

Anahtar Kelimeler: Kahve, Kafein, UV-Vis Spektrofotometri, Etanol, Kloroform

Problem Durumu

Çay ve kahvenin kafein içeriğini analiz etmek ve ölçmek için, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), ultraviolet-görünür spektroskopi (UV-Vis), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), nükleer manyetik rezonans (NMR), iyon kromatografisi ve sıvı kromatografisi gibi yöntemler kullanılmaktadır [1]. Çoğu akademik araştırma faaliyetleri kromatografik yöntemlere odaklanmıştır ancak hızlı sonuç vermesi, yüksek doğruluk oranı ve tekrarlanabilir özelliği nedeniyle spektrofotometrik yöntemler en çok tercih edilen yöntemlerdir. HPLC cihazı, pahalı ve her laboratuvarda bulunmayan bir cihazdır. UV-Vis spektrofotometre ise her laboratuvarda bulunan ve geniş bir yelpazede analiz yapabilen, uygun fiyatlı bir cihazdır. Kahveden kafeinin analizi için de UV spektrofotometre yöntemi oldukça uygundur ve hem kahveden doğrudan ekstraksiyon ile edilen çözeltilerde hem de kahve deminden kloroform kullanılarak yapılan ekstraksiyon ile elde edilen çözeltilerde ölçüm mümkündür. Demin doğrudan ölçümü ile yapılan çalışmalar az sayıdadır. Kafeinin kahveden ekstraksiyonu için öncelikle kahvenin demlenmesi gerekmektedir. Katı/sıvı (K/S) oranı, karıştırma hızı, sıcaklık, demleme süresi ve tanecik boyutunun etkisi deme geçen kafein miktarını etkilemektedir. Katı/Sıvı oranı çalışmalarında genellikle katı miktarının artırılması ile daha yüksek kafein sonuçları elde edilebileceği düşünülse de, ölçülen kafein miktarları düşük bulunmaktadır. Katı miktarının fazla olması kafeinin demdeki difüzyonunu düşürmektedir. Karıştırma elbette ki difüzyon hızını artırmakta ve ölçülen kafein miktarını etkilemektedir. Süre de önemli bir faktör olup, çalışmacıların denediği bir deney şartıdır [2,3,4]. Kafein analizlerinin tartışılacağı bu çalışmalarda öncelikle kafeinin doğrudan ektrakte edildiği çalışmalara yer verilecektir, daha sonra demleme yapılarak analizlerin yürütüldüğü çalışmalar tartışılacaktır.

Yöntem

Kafeinin kahveden ekstraksiyonunda çözücüler, çözücü karışımları ve su kullanılabilmektedir [4]. Bu çalışmada su, %50 (v/v) etanol-su karışımı, kloroform çözücü olarak kullanılmış ve çözücülerle yapılan çalışmalar “ekstraksiyon” su ile yapılan denemeler ise “demleme” olarak isimlendirilmiştir. Oda sıcaklığında uzun sürelerde (2 gün) maserasyon her üç çözücü için denenmiştir. Çözücülerin kaynama sıcaklıklarında riflaks altında ekstraksiyon çalışmaları yapılmıştır. Etanol-su ile maserasyonda yüksek kafein değerleri elde edilebilmiş fakat su ve kloroform ile düşük sonuçlara ulaşılmıştır. Isı uygulandığında her üç çözelti kısa sürelerde yüksek kafein sonuçları sağlamaktadır fakat etanol ve kloroform kullanılması uçucu olduklarından çok dikkat gerektirmektedir. Bu nedenle su ile çalışılarak çalışma derinleştirilmiş, demleme ve UV öncesi analiz aşamaları için farklı denemeler yapılmıştır. Kahve/Su (Katı/Sıvı; K/S; m/v) oranı değiştirilmiş ve ekstraksiyon süresinin etkisi incelenmiştir. Ayrıca UV analizi öncesi demden kafeinin alınması için yapılan işlemde Dem/Kloroform (D/K, v/v) oranı değiştirilerek kafein değerine etkisi izlenmiştir. Tüm çalışmalar 3 tekrarlı yapılmış, sonuçlar SPSS programında Tek yönlü Anova (One way ANOVA) uygulanarak, farklılıklar yorumlanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Kloroform, doğrudan ekstraksiyon ve su ile demleme sonrası kafeinin demden alınması için en çok kullanılan çözücüdür [4,5]. Oda sıcaklığında kloroform ile doğrudan yapılan ekstraksiyon çalışmalarından düşük kafein değerleri elde edilmiştir. Kloroformun kaynama sıcaklığında çalışılarak yüksek kafein değerlerine ulaşılmıştır. EtOH-Su (%50 v/v) ile oda sıcaklığında yapılan maserasyon çalışmalarında kloroform ve suya göre daha yüksek kafein değerleri elde edilmiştir. Su ile demleme

çalışmaları karıştırmalı ısıtıcıda, 98-100 ℃' ler arasında yapılmıştır. K/S oranına ait çalışmalarda demleme süresi 10 dk. olarak alınmıştır. 1/100 ve 2/100 K/S oranları için kafein değeri % 2' nin üstündedir fakat oran arttıkça düşme olmuştur (3/100 ve 4/100 için % 1.965). Demde artan kafein ve diğer kahve bileşenleri kloroform ile ekstraksiyon sırasında köpüklenme ve bulanıklık oluşturmuş fakat karıştırma ile köpük kırılmış ve berrak organik faz elde edilebilmiştir. Bu çalışma için açıktır ki, sabit miktar çözücü içinde kafein miktarı arttığı için konsantrasyon farkı düşmüş ve kafein difüzyonu bir miktar azalmıştır. Demleme süresinin etkisinin incelendiği çalışmada K/S oranı 1/100 alınmış ve demleme süresi 2,4,6,10,15,60 dk. olarak seçilmiştir. 10 dk. süresine dek % kafein değeri artmış (%1.813'ten %2.073' e) fakat daha sonra %1.829 kafein değerine düşme göstermiştir. Açıktır ki, deme geçen kafein yüksek sıcaklıkta uzun sürelerde tutulduğunda yapısında bozulma olmakta ve % kafein değeri düşmektedir. Elde edilen demden kafeinin çekilmesi için kullanılan kloroform miktarı D/K oranı olarak ifade edilebilir. Bu çalışmada D/K oranı 1/5, 2/5, 3/5, 4/5, 5/5 alınarak çalışmalar yürütülmüştür. 98-100 ℃' ler arasında, 10 dk. süre ile yürütülen bu çalışma sonucuna göre 2/5' ten yüksek D/K oranlarında % kafein değerinde düşme olmaktadır. Türk çayı ile yapılan bir çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir[5]. Artan dem miktarlarında aynı hacim kloroform kullanılması kafeinin ortamdan çekilmesinde yetersiz kalabilir. Bir diğer neden ise oluşan köpüklenme ve bulanıklıktır. Karıştırma ile köpük kırılabilmiş fakat bulanıklık kalmıştır. Bu durum UV-Vis okumalarını etkilemektedir. Su ile demleme yöntemi kullanılarak 12 çeşit kahve analiz edilmiştir (K/S:1/00, D/K:2/5, Süre: 10 dk. Ölçülen miktar: 1 mL). 8 farklı markalı Türk kahvesinde ise değerler % 1.46 ve % 3.163 arasında değişmektedir. 1 adet çözünebilir kahve çeşidinde % 2.752 ve 1 adet granül kahve çeşidinde ise % 2.232 kafein değeri bulunmuştur. Kahvenin kafein miktarı % 2 olarak bildirilmektedir [6]. Farklı markalı kahvelerin kafein değerleri %1.3-%2.6 arasında değişebilmektedir [7]. Bu çalışmada Türkiye' de çok yaygın bir marka için en yüksek değer %2.2 olarak bulunmuştur ve literatür ile uyumludur. Türkiye' de kahve üretilmemektedir fakat hazırlanış biçimi olarak "Türk kahvesi" ismi literatürde sıkça kullanılmaktadır [6]. En yüksek kafein değerine ulaşmayı hedefleyen bu çalışma Türk kahvesinin kafein içeriğinin en yüksek değerlerinin bilinmesi açısından faydalı olacaktır. Türk kahvesinin hazırlanışında genel olarak 1 fincan su (65 mL) için isteğe göre 1 ya da 2 çay kaşığı (3-6 g) kahve kullanılır. En yüksek kafein değeri (%2.2) kullanılarak kafein konsantrasyonu 3 g için 66 mg/65 mL kahve ve 6 g için 132 mg/65 mL kahve olarak ifade edilebilir. Avrupa Gıda Güvenliği Birliği (EFSA) yetişkinler için günlük kafein alım sınır değerini 400 mg/gün olarak belirlemiştir [7]. Bu durumda, Türk kahvesi tüketimini 1 ya da 2 fincanla sınırlamak sağlık için faydalı olacaktır.

Kaynakça

[1] Tadesse Wondimkun, Z. (2016). The Determination of Caffeine Level of Wolaita Zone, Ethiopia Coffee Using UV-visible Spectrophotometer. American Journal of Applied Chemistry, 4(2), 59–63.

[2] Uslu, N. (2022). The influence of decoction and infusion methods and times on antioxidant activity, caffeine content and phenolic compounds of coffee brews. European Food Research and Technology, 248(8), 2021–2030.

[3] Sereshti, H., & Samadi, S. (2014). A rapid and simple determination of caffeine in teas, coffees and eight beverages. Food Chemistry, 158, 8–13

[4] Köseoğulları B.N, (2021), "Çaydaki Kafeinin Analiz Yöntemlerinin İncelenmesi", Bitirme Çalışması, İTÜ Kimya Müh. Böl.

[5] Yerlikaya C., (2023), "Çaydaki Kafein Miktarına Farklı Demleme ve Analiz Şartlarının Etkisi", Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi 10 (2), 363-372.

[6] Church D.D., Hoffman J.R., LaMonica M.B., Riffe J.J, Hoffman M.W., Baker K.M., Varanoske A.N., Wells A.J., Fukuda D.H. and Stout J.R. (2015), "The effect of an acute ingestion of Turkish coffee on reaction time and time trial performance", Journal of the International Society of Sports Nutrition, 12:37.

[7] Sanchez J. M., (2017), "Methylxanthine Content in Commonly Consumed Foods in Spain and Determination of Its Intake during Consumption" Foods, 6, 109.

Süper-Yapı Tabanlı Çok Katmanlı Model Öngörülü Kontrol Sistemlerinin Tasarımı

Olcay Dagdevıren Gunay [1,*] & Oleksiy V Klymenko [2]
[1] Department of Chemical and Process Engineering University of Surrey
[2] Kimya ve Süreç Mühendisliği University of Surrey
dagdevirenolcay@gmail.com

Özet

Birden fazla etkileşimli alt sistemden oluşan büyük ölçekli kimyasal proseslerde, kontrol mimarisinin seçiminin operasyonel performansla eş zamanlı ve bütünleşik olarak ele alınması gerekmektedir. Bu bildiride, hiyerarşik kontrol mimarilerinin tasarımı ile Model Öngörülü Kontrol (MPC) politikalarının ayarlanmasını tek bir optimizasyon çatısı altında birleştiren superstructure (süper-yapı) tabanlı bir yaklaşım sunulmaktadır. Önerilen çerçeve, mimari kararları (koordinatör-yerel denetleyici atamaları, iletişim topolojisi) ikili değişkenlerle temsil eden bir kontrol süper-yapısı, izleme hatası–kontrol eforu–iletişim yükü–hesaplama gereksinimini dengeleyen normalize çok-amaçlı bir amaç fonksiyonu ve temsilî işletim ufuklarını değerlendiren çoklu yuvarlanan ufuk (Multi-Rolling Horizon, MRH) stratejisinden oluşur. MRH, tasarım aşamasında aday mimarilerin yapılabilirliğini ve beklenen davranışlarını örnek ufuklar üzerinde kontrol ederek, merkezi/dağıtık/dağıtılmış/işbirlikçi MPC yaklaşımlarını tek çatı altında uyumlu şekilde kurgulamaya imkân verir. Çerçeve; modelleme varsayımları, ikili karar değişkenleri, hiyerarşik kısıtlar ve ölçeklenebilir çözüm akışını tanımlar. Yöntemin işleyişi temsilî bir vaka üzerinden nitel düzeyde gösterilecektir; kapsamlı nicel değerlendirmeler ayrı bir çalışmada sunulacaktır. Sunum, yöntem bileşenlerinin tasarım-işletim bütünleşmesi açısından nasıl bir araya geldiğini ve hangi metriklerle değerlendirileceğini diyagramlar ve akış şemalarıyla somutlaştıracaktır.

Anahtar Kelimeler: Model Öngörülü Kontrol, Hiyerarşik Kontrol, Süper-Yapı Optimizasyonu, Proses Kontrolü, Karışık Tamsayı Programlama, Çok Alt-Sistem Koordinasyonu

Problem Durumu

Kimyasal süreç endüstrisinde çoklu alt sistemli tesislerde (distilasyon kolonları, reaktör-ayırıcı sistemleri, polimer üretim hatları gibi) kontrol problemi, merkezi MPC'nin ölçek arttıkça karşılaştığı hesaplama yükü ve model boyutu artışı [1], dağıtık/dağıtılmış MPC'nin ise yüksek bant genişliği gereksinimi [2], senkronizasyon gecikmeleri ve güvenilirlik sorunları nedeniyle karmaşık bir hal almaktadır. Bu sistemlerde alt sistemler arası kuvvetli madde, enerji ve bilgi akışı etkileşimleri bulunurken, sıcaklık, basınç, seviye ve konsantrasyon gibi kritik değişkenlerin eşzamanlı kontrolü gerekmektedir.

Mevcut yaklaşımların temel sınırlılıkları:

- **Merkezi (Centralized) MPC**: Tüm alt sistemleri tek kontrolcüde toplar → Ns artışında üstel hesaplama yükü
- **Dağıtık (Decentralized) MPC**: Alt sistemleri bağımsız kontrol eder → Global optimallik kaybı ve kararlılık sorunları
- **Dağıtılmış (Distributed) MPC**: Kontrolcüler arası bilgi paylaşımı → Yüksek iletişim yükü ve ağ gecikmeleri

Bu durum, mimari tasarım ile operasyonel ayarların ayrı kanallarda değil, birlikte ve sistematik biçimde ele alınmasını zorunlu kılar. Literatürde hiyerarşik MPC'ye dair kapsamlı incelemeler bulunsa da kontrol mimarisi seçimi (katman sayısı, denetleyici-alt sistem eşlemesi, bilgi akışı) ile MPC ayarlarının tek bir matematiksel çerçevede eşzamanlı optimize edildiği bütünleşik yaklaşımlar sınırlıdır [3],[4].

Endüstriyel ölçekte ortaya çıkan ek zorluklar:

- Çoklu zaman ölçekleri (hızlı akış kontrolü vs. yavaş sıcaklık kontrolü)
- Ölçüm/eylemci erişilebilirlik kısıtları
- Ağ üstünden iletişimin kesikli/doğrusal olmayan doğası
- Katmanlar arası uyuşmazlık ve tutarsız hedefler[5]
- Performans (izleme doğruluğu) ile kaynak kullanımı (iletişim ve hesaplama maliyeti) arasında nicel denge kurma zorluğu

Bu çalışmada ele alınan problem; (i) Tüm aday mimarileri kapsayan kontrol süper-yapısının kurulması (ii) İzleme-efor-iletişim-hesaplama terimlerini ortak ölçekte dengeleyen normalize çok-amaçlı fonksiyonun tasarlanması [6],[7] (iii) Tasarım aşamasında temsilî iç ufuklarla mimari yapılabilirlik ve davranışın sınanması için Multi-Rolling Horizon (MRH)'nin entegrasyonu (iv) Tüm bunların tek bir MINLP formülasyonunda ifade edilmesidir [8].

Amaç: Kimyasal süreç sistemleri için yöntemsel boşluğu kapatan bu birleşik tasarım-işletim çerçevesini ve değerlendirme ilkelerini ortaya koymak, bunu da temsilî bir vaka üzerinden nitel düzeyde somutlaştırmaktır.

Bu çalışmada **kimyasal süreç sistemleri** bağlamında aşağıdaki karakteristiklere sahip sistemler ele alınmaktadır:

Sistem Özellikleri

- **Çoklu alt sistemler**: Ns alt sistemden oluşan süreç tesisleri
- **Kuvvetli etkileşimler**: Alt sistemler arası madde, enerji ve bilgi akışı
- **Karmaşık dinamikler**: Doğrusal olmayan davranış sergileyen süreç birimleri
- **Hiyerarşik yapı**: Çok katmanlı kontrol gereksinimleri

Tipik Uygulama Alanları

Bu çerçeve, özellikle şu sistem türleri için tasarlanmıştır:

Kimyasal Süreç Endüstrisi:

- Distilasyon kolonları zincirleri
- Reaktör-ayırıcı sistemleri
- Çoklu tank sistemleri
- Isı değiştirici ağları (heat-exchanger)
- Polimer üretim tesisleri

Operasyonel Gereksinimler:

- Sıcaklık, basınç, seviye kontrolü
- Konsantrasyon ve akış oranı yönetimi
- Enerji optimizasyonu
- Güvenlik kısıtlarının sağlanması

Yöntem

Önerilen çalışma, karmaşık çok-alt sistemli işletmeler için hiyerarşik kontrol mimarisi seçimi ve operasyonel Model Öngörülü Kontrol (MPC) uygulamasını tek bir entegre çerçevede birleştiren yenilikçi bir metodoloji sunar.

Süper-yapı tabanlı Temsil: Sistemdeki tüm olası kontrol yapıları—merkezi, dağıtık, dağıtılmış ve hibrit konfigürasyonlar—tek bir matematiksel süper-yapıda kodlanır. İkili değişkenler ile denetleyici-alt sistem atamaları ve denetleyiciler arası iletişim kanalları tanımlanır. Yapısal uygunluk kısıtları (her alt sistemin en fazla bir denetleyici tarafından kontrol edilmesi, hiyerarşik iletişim kuralları, asılı düğüm eliminasyonu) açıkça modellenmiştir.

Normalize Çok-amaçlı Maliyet Fonksiyonu: Tasarım maliyeti dört bileşenden oluşur:

Tasarım Maliyeti = İşletme Maliyeti (regülasyon maliyeti, kontrol eforu) + İletişim Maliyeti + Hesaplama Maliyeti

Bu fonksiyon izleme doğruluğu (regülasyon maliyeti), kontrol eforu, iletişim yükü ve hesaplama karmaşıklığını dengeler. Her bileşen, en kötü durum senaryolarına göre normalize edilerek sayısal baskınlık önlenir ve mühendislik önceliklerine göre ağırlıklandırılabilir hale getirilir.

Çoklu Yuvarlanan Ufuk (MRH) Stratejisi: Geleneksel MINLP yaklaşımlarının aksine, tasarım optimizasyonu içinde temsili işletim ufukları kullanılarak aday mimarilerin dinamik davranışı değerlendirilir. Bu yaklaşım küresel yapılabilirlik sorunlarını azaltır ve çözüm izlenebilirliğini artırır.

Uygulama Akışı:

- Model kurulumu ve alt sistem ayrıklaştırması
- İkili (mimari) ve sürekli (operasyonel) karar değişkenlerinin tanımlanması
- Yapısal uygunluk ve dinamik kısıtların formülasyonu
- Ağırlık parametrelerinin belirlenmesi (μ, κ, λ)
- MINLP çözücüsü ile eş-zamanlı optimizasyon
- Elde edilen yapının operasyonel MPC için uygulaması

Metodoloji Pyomo modelleme ortamında uygulanmıştır ve Gurobi çözücüsü kullanılarak test edilmiştir. Sunum, değişken/kısıt sözlüğü, akış şeması ve mimari diyagramlarla desteklenecek; temsilî bir vaka akışı eşliğinde yöntem adımları somutlaştırılacaktır. Kapsamlı nicel karşılaştırmalar makale çalışmasına bırakılacaktır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışma, hiyerarşik kontrol mimarisi seçimi ile MPC ayarlarının tek bir birleşik optimizasyon çerçevesinde ele alınmasını mümkün kılan bir yaklaşım sunmaktadır. Süper-yapı tabanlı formülasyonumuz; mimari kararların ikili değişkenlerle gösterimi, yapısal fizibiliteyi garanti eden hiyerarşik kısıtlar ve tasarım sırasında davranış kontrolünü sağlayan çoklu yuvarlanan ufuk (MRH) stratejisinin entegrasyonu ile, farklı ölçek ve etkileşim desenlerine sahip süreç sınıflarında yapısal olarak fizibil mimariler üretmiştir. Eşzamanlı tasarım–işletim kurgusu, temsilî nominal/bozucu/set-değişimi senaryolarında hedef izleme, kontrol eforu, iletişim ve hesaplama maliyeti arasında izlenebilir tasarım uzlaşmaları oluşturur.

Ön bulgular, kısıt-baskın çalışma koşullarında kapalı çevrim tepki ve çözüm kalitesinin geniş bir ayar aralığında belirgin sıçramalar göstermediğine işaret etmektedir. Bu gözlem, mimari seçimin MRH ile birlikte ele alınmasının ayar parametrelerine duyarlılık üzerinde azaltıcı bir etki oluşturma potansiyeli bulunduğunu düşündürmektedir. Bununla birlikte çıkarımlar sınırlı kapsamlı ön değerlendirmelere dayanmaktadır; sistematik duyarlılık taraması ve vaka-bazlı kıyaslamalar hakemli dergi makalesinde ayrıntılandırılacaktır.

Sınırlılıklar ve gelecek çalışmalar: Çalışma kapsamı deterministik ve tam/iyi tahrikli örneklerle sınırlıdır. Kısmi tahrik, model belirsizliği ve farklı ağ topolojilerinde iletişim bütçesi altında dayanıklılık sistematik olarak değerlendirilecektir. Ayrıca çevrimiçi yapısal adaptasyon, robust/stokastik MPC uzantıları ve büyük ölçekli sistemlerde ayrıştırma–koordinasyon stratejileri planlanmaktadır.

Kaynakça

[1] Jia, D. & Krogh, B. H., 2001. Distributed model predictive control. Arlington, VA, USA, Proceedings of the 2001 American Control Conference, IEEE.

[2] Zhang, Y. & Li, S., 2007. Networked model predictive control based on neighbourhood optimization for serially connected large-scale processes. Journal of Process Control, Volume 17, pp. 37-50.

[3] Stewart, B. T., Rawlings, J. B. & Wright, S. J., 2010. Hierarchical cooperative distributed model predictive control. Marriott Waterfront, Baltimore, MD, USA, 2010 American Control Conference.

[4] Stanković, M. S., Stipanović, D. M. & Stanković, S. S., 2010. Consensus Based Multi-Agent Control Algorithms. In: J. Mohammadpour & K. Grigoriadis, eds. Efficient Modeling and Control of Large-Scale Systems. Boston: Springer, pp. 197-218.

[5] Negenborn, R. R. & Maestre, J. M., 2014. Distributed Model Predictive Control: An Overview and Roadmap of Future Research Opportunities. IEEE Control Systems Magazine, 34(4), pp. 87-97.

[6] Gutierrez, G., Ricardez, L., Budman, H. & Prada, C., 2011. Integration of Design and Control using an MPC-based superstructure for control structure selection. IFAC Proceedings Volumes, Volume 44, p. 7648–7653.

[7] Marler, R. T. & Arora, J. S., 2004. Survey of Multi-Objective Optimization Methods for Engineering. Structural and Multidisciplinary Optimization, Volume 26, p. 369–395.

[8] Hart, W. E., Watson, J.-P. & Woodruff, D. L., 2011. Pyomo: modeling and solving mathematical programs. Mathematical Programming Computation, Volume 3, p. 219–260.

[9] Pourkargar, D. B., Almansoori, A. & Daoutidis, P., 2017. The impact of decomposition on distributed model predictive control: A process network case study. Industrial & Engineering Chemistry Research, 56(34), p. 9606−9616.

Hayıt (Vitex Agnus Castus L.) Bitkisinden Derin Ötektik Çözücüler ile Antioksidan Bileşenlerin Ekstraksiyonu

Buse Ormancı [1,*], Özge Demir [2], Aslı Gök [1] & Şah Ismail Kırbaşlar [3]

[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

[2] Kimya Mühendisliği Bölümü Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

[3] Kimya Mühendisliği Bölümü. Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

buseormanci8@gmail.com

Özet

Bu çalışma, hayıt (Vitex Agnus-Castus L.) bitkisinin yaprak, çiçek ve tohum kısımlarından antioksidan bileşiklerin verimli bir şekilde elde edilmesini amaçlamış ve bu doğrultuda mikrodalga destekli ekstraksiyon (MAE) ile ultrasonik destekli ekstraksiyon (UAE) yöntemleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Ekstraksiyon süreçleri, 5 farklı derin ötektik çözücü (DES) ve 2 farklı geleneksel organik çözücü kullanılarak yürütülmüş, elde edilen ekstraktların toplam antioksidan kapasitesi (TAC), CUPRAC, ABTS ve DPPH analiz yöntemleri ile test edilmiştir. Box-Behnken deneysel tasarım modeli kullanılarak optimize edilen deneylerde, ANOVA analizleri ve 3D yüzey grafikler ile model uyumu ve parametre etkileri değerlendirilmiştir. Sonuçlara göre, MAE yöntemi daha yüksek model uyumu ($R^2 = 0.9955$) ve tahmin gücü ($R^2t = 0.9274$) ile UAE yöntemine göre daha verimli bulunmuştur. Yaprak ekstraktları tüm analizlerde en yüksek antioksidan aktiviteye sahip kısım olurken, MAE-DES kombinasyonu ile CUPRAC analizinde 0,5297 mmol TR/g gibi yüksek bir değer elde edilmiştir. Tohum ekstraktlarında ise UAE-DES ve DPPH analizinde 0,3859 mmol TR/g gibi dikkat çekici bir sonuç elde edilmiştir. Analiz yöntemleri arasında CUPRAC yöntemi, hem hidrofilik hem lipofilik bileşiklere karşı geniş duyarlılığı ve stabilitesi nedeniyle genel olarak daha kapsamlı sonuçlar sunmuştur. Elde edilen bulgular, antioksidan ekstraksiyonunda yöntem ve çözücü seçiminin önemli olduğunu ve DES sistemlerinin geleneksel çözücülere alternatif olarak çevre dostu, etkin bir yaklaşım sunduğunu ortaya koymuştur. Bu çalışma, hayıt bitkisinden antioksidan bileşiklerin yeşil kimya prensiplerine uygun şekilde elde edilmesine yönelik katkı sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Hayıt (Vitex Agnus-Castus L.), Antioksidan, Derin Ötektik Çözücü (DES), Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon (MAE), Ultrasonik Destekli Ekstraksiyon

Problem Durumu

Günümüzde artan çevresel stres faktörleri, endüstriyel kirlilik, gıda katkı maddeleri ve düzensiz yaşam tarzları, insan organizmasında reaktif oksijen türlerinin (ROS) birikmesine ve buna bağlı olarak oksidatif stresin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Oksidatif stres, hücresel yapıların bozulmasına, yaşlanmanın hızlanmasına ve kardiyovasküler, nörolojik ve kanser gibi pek çok kronik hastalığın gelişimine zemin hazırlamaktadır [1]. Bu nedenle, vücudu serbest radikal hasarından koruyabilecek doğal antioksidanlara olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır.

Bitkisel kaynaklı fenolik bileşikler, bu ihtiyacı karşılayabilecek güçlü antioksidan potansiyele sahip doğal moleküller olarak öne çıkmaktadır [2]. Hayıt (Vitex agnus-castus L.) bitkisi, geleneksel tıpta yaygın kullanımı olan ve yaprak, çiçek ve tohum gibi farklı morfolojik kısımlarında zengin biyoaktif bileşikler barındıran bir türdür. Ancak, bu bileşiklerin elde edilmesinde kullanılan geleneksel ekstraksiyon yöntemleri genellikle uzun süre, yüksek enerji ve toksik organik çözücü gereksinimi ile çevresel ve verimsel açıdan dezavantajlara sahiptir [3].

Bu bağlamda, mikrodalga destekli ekstraksiyon (MAE) ve ultrasonik destekli ekstraksiyon (UAE) gibi yeni nesil, çevre dostu ekstraksiyon teknikleri ile doğal derin ötektik çözücüler (DES) kullanılarak antioksidan bileşiklerin daha verimli, kısa sürede ve sürdürülebilir biçimde elde edilmesi önem kazanmaktadır [4]. Ayrıca, bu ekstraktların antioksidan kapasitelerinin CUPRAC, ABTS ve DPPH gibi farklı spektrofotometrik yöntemlerle karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi, bitkisel antioksidanların etkinliğini ortaya koymak açısından gereklidir [5].

Yöntem

Bu çalışmada, hayıt (Vitex agnus-castus) bitkisinin yaprak, çiçek ve tohum kısımlarından elde edilen antioksidan bileşiklerin miktar ve etkinliği, farklı ekstraksiyon yöntemleri ve çözücü sistemleri ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Modern ve çevre dostu ekstraksiyon teknikleri olan mikrodalga destekli ekstraksiyon (MAE) ve ultrasonik destekli ekstraksiyon (UAE) yöntemleri uygulanmıştır. Her iki yöntem için güç, süre ve katı/sıvı oranı gibi işlem parametrelerine ait deneysel planlama, üç faktörlü Box-Behnken deney tasarımı ile gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Design Expert yazılımı aracılığıyla varyans analizi (ANOVA) ile istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. [6]

Çözücü olarak hem geleneksel çözücüler hem de doğal derin ötektik çözücüler (DES) kullanılmıştır. DES sistemleri, kolin klorür ve uygun bir hidrojen bağlayıcı bileşiğin belirli mol oranlarında karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Bu sistemler, fenolik bileşiklerin çözünürlüğünü artırarak daha verimli ve çevreci ekstraksiyon sağlamayı amaçlamaktadır [4].

Elde edilen ekstraktların antioksidan kapasiteleri, CUPRAC, ABTS ve DPPH gibi spektrofotometrik yöntemlerle belirlenmiştir. Kullanılan antioksidan kapasite tayin yöntemlerinin duyarlılıkları, ölçüm sonuçları ve ölçüm parametreleri karşılaştırılmıştır [5]. Tüm analiz sonuçları varyans analizine tabi tutularak, ekstraksiyon koşullarının istatistiksel anlamlılığı ve model uyumu değerlendirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında hayıt bitkisinin yaprak, çiçek ve tohum kısımları hem geleneksel organik çözücüler ile hem de derin ötektik çözücüler (DES) ile ekstraksiyonları değerlendirilmiştir. Bu denemelerde Mikrodalga destekli ekstraksiyon (MAE) ve ultrasonik destekli ekstraksiyon (UAE) kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, MAE yöntemi UAE'ye kıyasla daha verimli bulunmuş ve bu durum literatürde beklenilen sonuçlara göre uyumlu çıkmıştır [7]. MAE sisteminin fenolik

bileşiklerin yapısını bozmadan etkin bir şekilde çıkarmasını destekleyen kontrollü sıcaklık ve basınç avantajları ile ilişkisi, UAE sisteminin bitkisel materyallerde hücre duvarlarını parçalayarak hücre içi bileşiklerin dışarı taşınmasını hızlandırması ve bu nedenle daha kısa sürede yüksek verim elde etmesi literatürde beklenen sonuçları ve elde edilen sonuçları açıklamaktadır [7,8]. Burada elde edilen sonuçlara göre de bitki materyalinin yaprak kısımları çiçek ve tohum kısımlarına göre daha yüksek fenolik içeriği bulundurduğu gözlemlenmektedir.

DES çözücülerinin kullanımının da literatürle uyumlu biçimde antioksidan ekstraksiyonunu anlamlı derecede iyileştirdiği gözlemlenmiştir [9]. DES sistemlerinin fenolik bileşiklerin çözünürlüğünü artırarak yeşil kimya prensiplerine uygun çözücüler olduğu sonucu elde edilmektedir.

Analiz yöntemleri arasında CUPRAC yönteminin öne çıkması da literatüre dayalı olarak anlamlıdır. CUPRAC yönteminin hem hidrofilik hem de lipofilik antioksidanlara karşı duyarlı olduğunu ve nötr pH'ta çalışması sebebiyle biyolojik sistemlere daha yakın koşullar sunduğunu vurgulamıştır. Çalışmada da CUPRAC analizleri genellikle ABTS ve DPPH'ye kıyasla daha yüksek değerler vermiş, bu da yöntemin güvenilirliğini desteklemektedir [5].

Kaynakça

[1] V. Lobo, A. Patil, A. Phatak, and N. Chandra, “Free radicals, antioxidants and functional foods: Impact on human health,” Pharmacogn. Rev., vol. 4, no. 8, pp. 118–126, 2010, doi: 10.4103/0973-7847.70902.

[2] J. Dai and R. J. Mumper, “Plant phenolics: Extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties,” Molecules, vol. 15, no. 10, pp. 7313–7352, 2010, doi: 10.3390/molecules15107313.

[3] F. Chemat et al., “Review of green food processing techniques. Preservation, transformation, and extraction,” Innov. Food Sci. Emerg. Technol., vol. 41, pp. 357–377, 2017, doi: 10.1016/j.ifset.2017.04.016.

[4] M. H. Zainal-Abidin, M. Hayyan, A. Hayyan, and N. S. Jayakumar, “New horizons in the extraction of bioactive compounds using deep eutectic solvents: A review,” Anal. Chim. Acta, vol. 979, pp. 1–23, 2017, doi: 10.1016/j.aca.2017.05.012.

[5] R. Apak, K. Güçlü, M. Özyürek, and S. E. Karademir, “CUPRAC method: A novel antioxidant capacity index for dietary polyphenols and vitamins C and E,” J. Agric. Food Chem., vol. 52, no. 26, pp. 7970–7981, 2004, doi: 10.1021/jf048741x.

[6] S. L. C. Ferreira et al., “Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods,” Anal. Chim. Acta, vol. 597, no. 2, pp. 179–186, 2007, doi: 10.1016/j.aca.2007.07.011.

[7] V. Mandal, Y. Mohan, and S. Hemalatha, “Microwave assisted extraction—An innovative and promising extraction tool for medicinal plant research,” Pharmacogn. Rev., vol. 1, no. 1, 2007.

[8] F. Chemat et al., “Ultrasound assisted extraction of food and natural products: Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review,” Ultrason. Sonochem., vol. 34, pp. 540–560, 2017.

[9] K. Rajbhar, H. Dawda, and U. Mukundan, “Polyphenols: Methods of extraction,” Sci. Rev. Chem. Commun., vol. 5, no. 1, pp. 1–6, 2015.

[10] Y. Dai, J. D. Spronsen, G. J. Witkamp, R. Verpoorte, and Y. H. Choi, “Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology,” Anal. Chim. Acta, vol. 766, pp. 61–68, 2013.

Atık Polistiren Bazlı PS/GO Kompozitinin Atık Sulardan Siprofloksasin Adsorpsiyonuna Yönelik Performansının Değerlendirilmesi

Yasemin Akan [1], Tuğba Hayri Şenel [1,*], Serhat Sezer [1], Ebru Kahraman [1], Nalan Erdöl Aydın [1] & Gülhayat Saygılı [1]

[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Teknik Üniversitesi

hayri16@itu.edu.tr

Özet

Günümüzde, su kaynaklarında artan farmasötik kirleticiler, özellikle de antibiyotikler, çevresel sürdürülebilirlik ve sağlık açısından ciddi tehditler oluşturmaktadır. Antibiyotiklerin kontrolsüz kullanımı sonucunda sulara karışan bu tür kirleticiler, ekosistemde antibiyotik dirençli bakterilerin gelişimine katkı sağlamakta ve bu durum halk sağlığı açısından küresel bir risk oluşturmaktadır. Bu çalışmada hedef kirletici olarak seçilen siprofloksasin, yaygın olarak kullanılan bir antibiyotik olup, biyolojik olarak zor parçalanması nedeniyle geleneksel arıtma yöntemleri ile sudan tamamen uzaklaştırılamamaktadır. Bu bağlamda, sudaki siprofloksasin'in etkin, ekonomik ve sürdürülebilir yöntemlerle giderilmesine yönelik yeni yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışma kapsamında, atık tek kullanımlık çatal/kaşıktan elde edilmiş polistiren (PS) ile grafen oksitin (GO) birleştirilmesiyle sentezlenen PS/GO kompozitinin, siprofloksasin giderimindeki adsorpsiyon performansı detaylı olarak araştırılmıştır. Polistiren, yapısal olarak stiren monomerlerinin polimerleşmesiyle elde edilen bir termoplastiktir ve yaygın olarak tek kullanımlık ürünlerde kullanılmaktadır. Çevreyi tehdit eden bu atıkların yeniden değerlendirilmesiyle, sürdürülebilir atık yönetimine ve çevresel döngüye katkı sağlanması amaçlanmıştır. Polistiren, GO'nun aglomerasyonunu önleyerek kompozitin stabilitesini ve mekanik dayanımını artırmakta; aynı zamanda sahip olduğu aromatik halkaları, organik kirleticilerle güçlü etkileşimler kurmasına olanak sağlamaktadır. Grafen oksit ise, geniş yüzey alanı ve yüzeyinde taşıdığı karboksil, hidroksil ve epoksi grupları sayesinde yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Bu iki malzemenin bir araya getirilmesiyle, kompozit yapının hem mekanik stabilitesini hem de adsorpsiyon kapasitesini artırarak daha verimli bir adsorban elde edilmesi hedeflenmiştir.

Bu hedefe yönelik olarak, öncelikle PS-GO kompoziti sentezlenmiştir. Elde edilen kompozitin karakterizasyonu FTIR, SEM, BET ve zeta potansiyeli analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Kirletici olarak seçilen siprofloksasin çözeltisinde PS/GO'nun adsorpsiyon performansı detaylı şekilde incelenmiş ve deneysel tasarım için Box-Behnken yöntemi kullanılarak pH, adsorban miktarı ve başlangıç konsantrasyonu değişkenlerinin adsorpsiyon performansı üzerine etkisi araştırılmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre, PS/GO kompoziti ile %97'ye varan giderim verimi elde edilmiş; izoterm analizleri, adsorpsiyonun heterojen ve çok katmanlı bir yapıda gerçekleştiğini göstermiştir. Kinetik çalışmalar ise adsorpsiyon sürecinin ağırlıklı olarak kimyasal adsorpsiyon mekanizmasıyla ilerlediğini ve süreçte hem fiziksel hem de kimyasal etkileşimlerin bir arada gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Bu çalışma, atık polistiren kullanılarak elde edilen düşük maliyetli ve çevre dostu PS/GO kompozitinin, siprofloksasin gibi kalıcı farmasötik kirleticilerin gideriminde etkili bir alternatif sunduğunu ve atık malzemelerin işlevsel çevre teknolojilerine dönüştürülebileceğini ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Polistiren, Grafen Oksit, Adsorpsiyon, Atık Su Arıtımı, Siprofloksasin, Çevre Dostu Kompozit, Box-Behnken Tasarımı

Problem Durumu

Endüstriyel atıksuların çevreye kontrolsüz deşarjı, su kaynaklarının kirlenmesine ve ciddi ekosistem hasarlarına yol açmaktadır. Özellikle antibiyotik ve sentetik boyar madde katkıları, çevresel açıdan öne çıkan kalıcı ve toksik organik kirleticiler arasında yer almaktadır. Bu bileşiklerin düşük konsantrasyonlarda dahi canlılar üzerinde toksik etkiler oluşturduğu bilinmektedir. Bu nedenle, bu tür kirleticilerin etkili bir şekilde uzaklaştırılmasına yönelik yeni ve etkin malzeme ve su arıtım teknolojileri yöntem arayışları önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir [1-6]. Geleneksel adsorbanların yetersiz performansı, süreç sonunda ortamdan uzaklaştırılmasındaki yaşanan sorunlardan kaynaklı geri kazanım güçlüğü gibi nedenlerle kullanım alanları sınırlı kalmaktadır. Antibiyotik kirleticilerinden biri olan siprofloksasin, yaygın kullanımı ve biyolojik olarak zor parçalanabilir yapısı nedeniyle, yüzey suları, yer altı suları ve hatta içme suyu sistemlerinde bile tespit edilmektedir. Siprofloksasin'in çevresel ortamlarda varlığını sürdürmesi, antibiyotik direncinin yayılmasına katkı sağlayarak hem çevre sağlığını hem de insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu sebeple çevre ortamından uzaklaştırılmaları için yüksek verimlilikte kullanılabilecek, çevre dostu adsorban malzemelerin geliştirilmesi gerekmektedir [7-10]. Son yıllarda literatürde, geniş yüzey alanı, oksijen içeren fonksiyonel grupları ve π-elektron sistemleri ile grafen oksit (GO) gibi fonksiyonel nanomalzemeler dikkat çekmektedir. GO, katyonik kirleticilerle güçlü elektrostatik ve π–π etkileşimler kurarak yüksek adsorpsiyon potansiyeli sunmaktadır. Ancak tek başına GO'nun sulu ortamda aglomerasyona eğilimli olması ve uygulama stabilitesinin sınırlı kalması, bu malzemenin doğrudan kullanımını kısıtlamaktadır. Benzer şekilde, polistiren (PS) gibi polimerler, hidrofobik yapıları ve yapısal dayanımları nedeniyle organik kirleticilerle etkileşime uygundur; fakat yüzey fonksiyonelliği sebebiyle bu tip malzemelerin de yine kullanımları sınırlıdır. Bu noktada, grafen oksit ile polistirenin birleştirilmesiyle oluşturulan hibrit PS/GO kompozitleri, her iki malzemenin avantajlı yönlerini bir araya getirerek daha stabil, fonksiyonel ve etkili adsorban sistemler sunma potansiyeline sahiptir. Özellikle bu çalışmada kullanılan polistiren, atık plastiklerin (tek kullanımlık çatal, kaşık vb.) tekrar kullanımları ile çevreci bir yaklaşım benimsenmiş ve sürdürülebilir malzeme geliştirilmesi hedeflenmiştir [11-13]. Dolayısıyla bu çalışmanın problemi; su kaynaklarında kalıcı farmasötik kirleticilerden biri olan siprofloksasini çevre dostu, düşük maliyetli ve etkin bir yöntemle uzaklaştırmak, bu amaçla atık malzemelerin tekrar kullanımı ile elde edilmiş PS ile PS/GO kompoziti hazırlayarak bir adsorban geliştirmek ve bu malzemenin adsorpsiyon performansını deneysel olarak optimize ederek ortaya koymaktır. Bu, hem plastik atıkların yeniden işlenmesini sağlayarak atık yönetimi sorununa çözüm sunmakta hem de farmasötik kirleticilerin etkin giderimiyle çevre koruma hedeflerine katkı sağlamaktadır.

Yöntem

Bu araştırmada, farmasötik atıklar arasında yer alan siprofloksasinin sudan etkin şekilde uzaklaştırılmasını sağlayacak kullanılmış plastik atıklardan elde edilen polistiren (PS) ve grafen oksit (GO) birleştirilerek çevre dostu ve düşük maliyetli bir kompozit malzeme sentezlenmiş ve bu malzemenin adsorpsiyon performansı sistematik olarak incelenmiştir. Sentez sürecinde öncelikle GO (25 mg), dimetilformamid (DMF) içerisinde 30 dakika boyunca ultrasonik homojenizasyon ile dağıtılmış; ardından polistiren parçacıkları (500 mg), kloroform ve etanol karışımı bulunan bir çözeltiye eklenmiştir. Son karışım birer saat hem ultrasonik banyo hem de manyetik karıştırmaya tabi tutularak GO'nun PS matrisi içerisinde homojen halde dağılması sağlanmıştır. Bunun ardından çözücünün buharlaşması için 24 saat süreyle çeker ocakta bekletilmiştir. Elde edilen PS/GO kompoziti, distile su ile yıkanmış, 40 °C'de kurutulmuş ve belirli parçacık boyutlarına elenerek kullanıma hazır hale getirilmiştir. Elde edilen PS/GO kompozitinin adsorpsiyon performansının

belirlenmesi için kirletici olarak siprofloksasin tercih edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri karanlık ortamda, manyetik karıştırma altında ve 20 ml kirletici çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözeltinin adsorpsiyon öncesi ve sırasındaki konsantrasyonu UV–Vis spektrofotometre ile takip edilmiş ve bu analizler sırasında ilacın maksimum absorbans gösterdiği dalga boyu (277 nm) esas alınmıştır. Bu adsorpsiyon deneyleri, farklı pH (3,7,11), adsorban miktarı (10, 20, 30 mg) ve başlangıç konsantrasyonları (5, 15, 25 mg/L) altında yürütülmüştür. Adsorpsiyon kinetiği ve denge davranışı, belirli zaman aralıklarında alınan örneklerle izlenmiştir. Yapılacak deneylerin belirlenmesinde, Box-Behnken Tasarımı (BBD) kullanılmış, 3 faktör 3 seviyeli bir matris üzerinden 15 deney planlanmıştır. Bahsedilen bu pH, adsorban miktarı, başlangıç siprofloksasin konsantrasyonu parametrelerinin adsorpsiyon süreci üzerine etkisi incelenmiştir. Bu deneylerden elde edilen % giderim verileri yanıt değişkeni olarak kullanılmış ve prosese ait model ortaya koyulmuştur. Varyans analizi (ANOVA) ile modelin anlamlılığı değerlendirilmiştir. Modelin uyumu F-değeri, p-değeri, R^2 ve diğer istatistiksel göstergelerle doğrulanmıştır [14]. Adsorpsiyon izoterm davranışı; Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin–Radushkevich modelleri ile incelenmiştir. Bu analizler sayesinde, adsorpsiyonun yüzey homojenliği, tek/multi katmanlılığı ve mekanizması hakkında detaylı bilgiler elde edilmiştir [15]. Ayrıca pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich ve Weber–Morris modelleri ile kinetik analizler yapılmıştır. Bu sayede adsorpsiyon hızının hangi mekanizma ile kontrol edildiği ve adsorpsiyon sürecinin kimyasal mı yoksa fiziksel etkileşimlere mi dayandığı ortaya konmuştur [16]. Kompozit malzemenin karakterizasyonu için SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ile yüzey morfolojisi incelenmiş; FTIR (Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi) ile fonksiyonel gruplar belirlenmiş; BET (yüzey alanı analizi) ile toplam yüzey alanı ve gözenek yapısı değerlendirilmiş; ayrıca zeta potansiyel analizi ile yüzey yükü ölçülmüştür.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu araştırmanın temel hedefi, atık plastiklerin tekrar kullanılması ile sentezlenen polistiren-grafen oksit (PS/GO) kompozitinin, siprofloksasin giderimindeki etkinliğini ortaya koymaktır. Çalışma sonucunda ulaşılması beklenen en önemli çıktı, çevre dostu üretim yaklaşımına sahip PS/GO kompozitinin yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergileyerek yenilikçi ve sürdürülebilir bir adsorban olarak tanımlanmasıdır. FTIR ve SEM analizleri, kompozit yapının homojenliğini ve PS ile GO arasında etkileşim olduğunu doğrulamıştır. Adsorpsiyon deneyleri, Box-Behnken Deney Tasarımı (BBD) yöntemi ile planlanmış ve pH, adsorban miktarı ve başlangıç kirletici konsantrasyonu değişkenleri optimize edilmiştir. En uygun koşullar pH 7, 30 mg adsorban dozu ve 5 mg/L başlangıç konsantrasyonu olarak belirlenmiş; bu koşullarda %98'e varan siprofloksasin giderim verimi elde edilmiştir. İstatistiksel analizler sonucunda elde edilen modelin p-değeri

Kaynakça

[1] Doğan, A. (1989). Bir pamuklu tekstil fabrikası atıksuyunun adsorpsiyon yöntemiyle arıtılabilirliğinin incelenmesi [Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı].

[2] Mishra, S., & Sundaram, B. (2023). A review of the photocatalysis process used for wastewater treatment. Materials Today: Proceedings.

[3] Rashed, M. N. (2013). Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater. In Organic pollutants-monitoring, risk and treatment. IntechOpen.

[4] Adebayo, O. A., & Zhang, Y. (2024). Advanced techniques in wastewater treatment: A comprehensive review. Asian Journal of Environment & Ecology, 24(3), 112–130. https://doi.org/10.9734/ajee/2024/v24i3765

[5] Ahtasham Iqbal, M., Akram, S., Khalid, S., Lal, B., Hassan, S.U., Ashraf, R., Kezembayeva, G., Mushtaq, M., Chinibayeva, N., & Hosseini-Bandegharaei, A. (2024). Advanced Photocatalysis as a Viable and Sustainable Wastewater Treatment Process: A Comprehensive Review. Environmental research, 118947.

[6] Matilainen, A., Vepsäläinen, M., & Sillanpää, M. (2010). Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. Chemosphere, 80(4), 351-365. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.04.067

[7] Kabaş, N. G. (2007). Modifiye edilmiş ponza ile ağır metal uzaklaştırılması [Yüksek lisans tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı].

[8] Eren, M. H. (2003). Selüloz üzerinde Kongo kırmızısının adsorpsiyonunun incelenmesi [Deney raporu, Fizikokimya III].

[9] Çiçek, H. (2012). Fizikokimya laboratuvarı-II deney föyü. Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Kimya Bölümü.

[10] Aycan, H. Ş., & Arslan, Z. K. (2017). Adsorpsiyon-yüzey ilişkisi konusunun öğretiminde aletli analiz uygulamalarının fen bilgisi öğretmen adaylarının akademik başarılarına etkisi. Türkiye Kimya Derneği Dergisi, Kısım C: Kimya Eğitimi, 2(2), 107–126.

[11] Chen, L. C., Lei, S., Wang, M. Z., Yang, J., & Ge, X. W. (2016). Fabrication of macroporous polystyrene/graphene oxide composite monolith and its adsorption property for tetracycline. Chinese Chemical Letters, 27(4), 511-517.

[12] Chen, W., Luan, J., Yu, X., Wang, X., & Ke, X. (2021). Preparation of core- shell structured polystyrene@ graphene oxide composite microspheres with high adsorption capacity and its removal of dye contaminants. Environmental Technology, 42(24), 3840-3851

[13] Hsissou, R., Seghiri, R., Benzekri, Z., Hilali, M., Rafik, M., & Elharfi, A. (2021). Polymer composite materials: A comprehensive review. Composite structures, 262, 113640.

[14] Montgomery, D.C. (2017). Design and Analysis of Experiments (9th Ed.). Wiley.

[15] Zhu, X., Tsang, D. C., Chen, F., Li, S., & Yang, X. (2015). Ciprofloxacin adsorption on graphene and granular activated carbon: kinetics, isotherms, and effects of solution chemistry. Environmental technology, 36(24), 3094-3102.

[16] Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal, 156(1), 2–10. https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013

Tanen ve Formaldehit-Tanen Katkılı $BaTiO_3$ Kompozitleri ile Görünür Işık Altında Tetrasiklin Giderimi

Eylül Acar [1], Serhat Sezer [1], Tuğba Hayri Şenel [1,*], Ebru Kahraman [1], Nalan Erdöl Aydın [1] & Gülhayat Saygılı [1]

[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Teknik Üniversitesi

hayri16@itu.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, yaygın kullanılan bir antibiyotik olan tetrasiklin'in atık sulardan görünür ışık altında etkin biçimde uzaklaştırılabilmesi amacıyla geliştirilen kalsine edilmiş tanen katkılı baryum titanat (K-TB) ve kalsine edilmiş formaldehit-tanen katkılı baryum titanat (K-FTB) kompozitlerinin fotokatalitik performansı incelenmiştir. Tanen katkısı, yüzey özelliklerini iyileştirmek ve bant aralığını görünür ışıkla aktive edilebilecek seviyeye çekmek amacıyla tercih edilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında tanen katkılı baryum titanat (TB) ve formaldehit-tanen katkılı baryum titanat (FTB) kompozitleri sentezlenmiş; ardından bu numuneler 700 °C'de kalsinasyon işlemine tabi tutularak nihai fotokatalizörler (K-TB ve K-FTB) elde edilmiştir. Elde edilen kompozitler FTIR, XRD, UV-DRS ve BET analiz teknikleriyle karakterize edilmiştir. Fotokatalitik deneylerde, 10 ppm tetrasiklin çözeltisi, pH 6.8 ve 15 mg katalizör miktarında K-FTB ile %94 giderim verimi elde edilmiştir ve bu değer K-TB'ye kıyasla daha yüksek bulunmuştur. UV-DRS analizleri sonucunda K-FTB'nin bant aralığı 2.6 eV olarak belirlenmiştir. BET analizleri sonucunda ise K-FTB'nin 99.8 m^2/g yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir. Süreç kinetiği Langmuir–Hinshelwood modeli kullanılarak analiz edilmiş ve reaksiyonun pseudo birinci dereceden kinetik modele yüksek uyum gösterdiği tespit edilmiştir ($R^2 > 0.98$). Bu sonuçlar, K-FTB kompozitinin çevre dostu, etkili ve sürdürülebilir bir antibiyotik giderim malzemesi olarak değerlendirilmesini desteklemektedir.

Anahtar Kelimeler: Tetrasiklin, Fotokataliz, Baryum Titanat ,Tanen, Kalsinasyon

Problem Durumu

Su kaynakları üzerindeki en önemli çevresel tehditlerden biri, geleneksel arıtma sistemlerinin etkin şekilde uzaklaştıramadığı farmasötik kalıntıların, özellikle yaygın kullanılan antibiyotiklerin, su ortamlarında birikmesidir [1]. Tetrasiklin grubu antibiyotikler, geniş spektrumlu etkileri ve yüksek çözünürlükleri nedeniyle hem insan hem de veterinerlik uygulamalarında yoğun şekilde kullanılmaktadır [2]. Ancak bu özellikleri, onların doğrudan atık su arıtma tesislerinde parçalanmasını zorlaştırmakta ve sucul ortamlarda kalıcı hale gelmelerine neden olmaktadır [3]. Yapılan araştırmalar, tetrasiklin ve benzeri antibiyotiklerin sucul canlılarda toksisite oluşturduğunu ve uzun vadede antibiyotik direncini artırarak ekosistem sağlığını tehdit ettiğini göstermektedir [4]. Bu kirleticilerin varlığı, yalnızca çevresel açıdan değil, halk sağlığı açısından da büyük bir risk teşkil etmektedir [5]. Nitekim atık sularda antibiyotik kalıntılarının tespiti, konvansiyonel biyolojik arıtma sistemlerinin bu kirleticileri yeterli oranda uzaklaştıramadığını ortaya koymaktadır [6]. Bu bağlamda, sürdürülebilir, düşük maliyetli ve çevre dostu alternatif arıtma yöntemlerinin geliştirilmesi kritik bir gereklilik olarak öne çıkmaktadır [7]. Son yıllarda fotokatalitik degradasyon, özellikle güneş ışığı gibi doğal enerji kaynaklarıyla aktive edilebilmesi, toksik ikincil ürünler oluşturmaması ve geniş bir kirletici yelpazesine uygulanabilirliği sayesinde ön plana çıkmıştır [8]. Bununla birlikte, fotokatalitik süreçlerin verimliliği doğrudan kullanılan fotokatalizörün bant aralığı ve yüzey özelliklerine bağlıdır [9]. Yaygın kullanılan fotokatalizörlerin çoğu, yalnızca UV ışığı altında aktif olan geniş bant aralığına sahip olduğu için görünür ışıkta düşük performans göstermektedir [10]. Bu nedenle, son yıllarda yapılan çalışmalar, görünür ışık altında etkinliği artırmak amacıyla yüzey modifikasyonu, katkı maddesi doping'i ve kompozit yapıların geliştirilmesi gibi stratejilere yönelmiştir [11]. Bu çalışmada da bu eksiklikler göz önüne alınarak, doğal bir polifenol olan tanen ve formaldehit-tanen katkısıyla modifiye edilmiş baryum titanat ($BaTiO_3$) kompozitleri tasarlanmış; böylece hem bant aralığı mühendisliği yapılması hem de yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir [12].

Yöntem

Bu çalışmada fotokatalizör sentezi için öncelikle titanyum bütoksit ve baryum klorür dihidrat kullanılarak hidrotermal yöntem uygulanmıştır [143. Sentez sırasında doğal bir polifenol olan tanen ve ayrıca formaldehit ile modifiye edilmiş tanen katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Elde edilen ara ürünler, 700 °C'de 24 saat süreyle kalsinasyona tabi tutulmuş ve bu işlem sonunda sırasıyla tanen katkılı baryum titanat (K-TB) ve formaldehit-tanen katkılı baryum titanat (K-FTB) fotokatalizörleri elde edilmiştir. Üretilen kompozitler, yapısal ve optik özelliklerini belirlemek amacıyla FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi), XRD (X-Işını Kırınımı), BET (Brunauer-Emmett-Teller yüzey alanı analizi) ve UV-DRS (Ultraviyole-Görünür Difüz Reflektans Spektroskopisi) teknikleri ile kapsamlı şekilde karakterize edilmiştir. Bu analizler ile yüzey fonksiyonel grupları, kristal faz saflığı, spesifik yüzey alanı ve optik bant aralığı değerlendirilmiştir. Fotokatalitik deneylerde, başlangıç konsantrasyonu 10, 20 ve 30 ppm olan tetrasiklin çözeltileri kullanılmıştır. pH koşulları 3.0, 6.8 ve 11.0 olmak üzere üç farklı değerde seçilmiş; katalizör miktarları ise 5 mg, 15 mg ve 25 mg aralıklarında incelenmiştir. Her deneyde, yalnızca kullanılan fotokatalizör tipi değiştirilmiş, diğer parametreler sabit tutulmuştur. Bu sayede K-TB ve K-FTB kompozitlerinin fotokatalitik etkinlikleri doğrudan karşılaştırılmıştır. Giderim verimi UV-vis spektrofotometre ile takip edilmiş ve zaman bazlı konsantrasyon değişimleri değerlendirilmiştir. Fotokatalitik süreçlerin kinetik analizi, Langmuir–Hinshelwood modeli doğrultusunda yapılmış ve elde edilen veriler hem sıfırıncı hem de pseudo birinci dereceden kinetik modellere uyum açısından karşılaştırılmıştır [14]. Böylece sentezlenen kompozitlerin reaktivitesi ve kararlılığı sayısal verilerle ortaya konmuştur.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Ön veriler, özellikle formaldehit-tanen katkılı baryum titanat (K-FTB) fotokatalizörünün, tetrasiklin gideriminde yüksek performans sergilediğini ortaya koymaktadır. Yapılan fotokatalitik deneylerde 10 ppm tetrasiklin çözeltisi, pH 6.8 ve 15 mg katalizör miktarında %93.9 giderim verimi elde edilmiş ve K-FTB'nin çalışmada kullanılan en etkili fotokatalizör olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, daha yüksek yüzey alanı (99.8 m^2/g) ve geliştirilmiş gözenek yapısı sayesinde K-FTB, 5–15 mg aralığındaki katalizör miktarlarında K-TB'ye kıyasla daha üstün performans göstermiştir. Bu sonuçlar, K-FTB'nin görünür ışık altında etkin fotokatalitik aktivite sergilediğini ve elde edilen yüksek giderim verimini destekleyen karakterizasyon verileriyle uyumlu olduğunu göstermektedir. Süreç kinetiği analizleri, reaksiyonun pseudo birinci dereceden kinetik modele yüksek uyum gösterdiğini ortaya koymuştur ($R^2 > 0.98$). Bu bulgular ışığında, K-FTB'nin çevre dostu, düşük maliyetli ve sürdürülebilir bir alternatif olarak atık sulardan antibiyotik gideriminde kullanılabileceği değerlendirilmektedir. İlerleyen aşamalarda, K-FTB'nin gerçek atık su örneklerinde test edilmesi ve barit gibi doğal destekleyici minerallerle hibrit yapıların geliştirilmesi hedeflenmektedir. Elde edilen veriler, farklı pH koşulları ve konsantrasyonlarda yapılacak ileri çalışmalar için yol gösterici niteliktedir. Ayrıca, K-FTB'nin uzun süreli kullanımda kararlılığının değerlendirilmesi, malzemenin pratik uygulamalara geçişinde önemli bir adım olarak planlanmaktadır.

Kaynakça

[1] Kümmerer, K. (2009). Antibiotics in the aquatic environment–a review–part I. Chemosphere, 75(4), 417–434.

[2] Michael, I., Rizzo, L., McArdell, C. S., Manaia, C. M., Merlin, C., Schwartz, T., & Fatta- Kassinos, D. (2013). Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: A review. Science of the Total Environment, 447, 345–360.

[3] Watkinson, A. J., Murby, E. J., Kolpin, D. W., & Costanzo, S. D. (2009). The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water. Science of the Total Environment, 407(8), 2711–2723.

[4] Kümmerer, K., Dionysiou, D. D., Olsson, O., & Fatta-Kassinos, D. (2018). A critical review on advanced oxidation processes (AOPs) for the removal of antibiotics in water and wastewater. Current Opinion in Environmental Science & Health, 7, 8–15.

[5] Ternes, T. A. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. Water Research, 32(11), 3245–3260.

[6] Jux, U., Rosner, G., Cavallo, D., & Osenbrück, K. (2002). Nonylphenol and bisphenol A in German rivers. Chemosphere, 49(1), 113–122.

[7] Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. Á., Prados-Joya, G., & Ocampo-Pérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. Chemosphere, 93(7), 1268–1287.

[8] Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. Water Research, 44(10), 2997–3027.

[9] Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., & Dionysiou, D. D. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. Applied Catalysis B: Environmental, 125, 331–349.

[10] Di Paola, A., García-López, E., Marcì, G., & Palmisano, L. (2012). A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. Journal of Hazardous Materials, 211–212, 3–29.

[11] Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., & Taga, Y. (2001). Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. Science, 293(5528), 269–271.

[12] Pelaez, M., Falaras, P., & Dionysiou, D. D. (2016). Visible light-active photocatalysts for environmental applications. Catalysts, 6(3), 56.

[13] Zhang, H., Banfield, J. F. (2000). Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO_2. Journal of Materials Chemistry, 10(7), 1411–1420.

[14] Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis Today, 53(1), 115–129.

Bor İçerikli Bir Malzeme Kullanarak Sulardan Kongo Kırmızısı Boyar Maddesinin Uzaklaştırılması

Handan Kunat Gün [1,*] & Ilhan Pekgözlü [1]
[1] Çevre Mühendisliği Karabük Üniversitesi
kunat_89@hotmail.com

Özet

Tekstil ve boya sanayilerinde yaygın olarak kullanılan azo grubu boyar maddeler, özellikle suda çözünürlükleri ve yapısal kararlılıkları nedeniyle çevresel kirlenmenin ana kaynaklarından biri haline gelmiştir. Kongo Krmızısı (KK) gibi anyonik azo boyar maddelerin doğrudan alıcı ortamlara deşarjı, insan sağlığı ve ekosistem üzerinde toksik, mutajen ve kanserojen etkiler doğurmaktadır.[1-3]. Bu bağlamda, çalışmada çevresel açıdan güvenli, düşük maliyetli ve bazik özellikte bir adsorban olan baryum diboratın (BaB_2O_4) Kongo Kırmızısı (KK) gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Baryum diborat, bor elementi içeriği sayesinde hem yüzey kimyası açısından hem de alkalin yapısı nedeniyle boyar maddelerle güçlü elektrostatik etkileşim kurma potansiyeli taşımaktadır. BaB_2O_4 adsorbanı sentezlenmiş ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri, başlangıç konsantrasyonu, adsorban dozajı, sıcaklık ve temas süresi parametreleri altında yürütülmüştür. Adsorpsiyon deneylerinin renk giderim ölçümü bir spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır. Kalibrasyon grafiği kullanılarak konsantrasyon hesaplamaları yapılmıştır. Daha sonra renk giderim verimi tablo ve grafiklerde gösterilmiştir.

Bu çalışma, hem yeni bir adsorban malzeme hem de az çalışılmış bir sistem kombinasyonu sunması açısından literatürde boşluğu doldurmayı amaçlamaktadır. Literatürde daha önce KK gideriminde kullanılmamış olan baryum diboratın etkili bir adsorban olduğu gösterilmiş; bu durum, borat esaslı yeni nesil malzemelerin atık su arıtımında değerlendirilmesine yönelik özgün ve katkı sağlayan bir yaklaşım sunmuştur. Çalışma sonucunda BaB_2O_4'ün sürdürülebilir, çevreci ve teknik açıdan uygulanabilir bir adsorban olarak öne çıktığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Baryum Diborat, Kongo Kırmızısı, Adsorpsiyon, Boyar Madde Giderimi

Problem Durumu

Modern zamanlarda, özellikle baskı, boyama ve boya endüstrisindeki işletmeler hızla artmış ve bu da boya içeren büyük miktarda atık su oluşumuna yol açmıştır [4-6]. Bu endüstrilerden kaynaklanan arıtılmamış atık sular, çevre üzerinde ve havzalarında yaşayan insanların sağlığı üzerinde zararlı bir etkiye sahiptir. Bu atık sular, organik madde içeriğinin artmasına, kimyasal oksijen ihtiyacının değişmesine ve nihayetinde sudaki organizmaların ölümüne neden olmaktadır [7]. Boyar maddelerin nitro ve amino bileşiklerin yanı sıra bakır, çinko ve arsenik gibi bazı ağır metal elementleri içerdiği bilinmektedir. Bu kirleticiler yeraltı suyuna su dolaşımı yoluyla karışır ve ayrıca organizmalarda biyolojik olarak birikme potansiyeline sahiptir, bu da toksisite seviyelerinin artmasına neden olur [8–10]. Boyalarla ilgili bu sorun nedeniyle, boya içeren atık suyun çevreye salınmadan önce arıtılması çok önemlidir. Anyonik bir boya olan Kongo Kırmızısı (KK), yapısal stabilitesi ve iyi boyama etkisi nedeniyle pamuk, kenevir, ipek, deri ve kağıt ürünlerinin boyanmasında kullanılır. Atık suya deşarj edilen KK çevreye ciddi zararlar verebilir. Ayrıca KK, bilinen bir insan kanserojeni olan benzidine metabolize edilebilir. Bu nedenle KK'nin çözeltiden uzaklaştırılması gerekir.

Yöntem

Yapılan çalışma deneysel olup başlıca üç kısımdan oluşur.

1.Basamak: Adsorban Sentezi ve Karakterizasyonu: Baryum diborat (BaB2O4) yanma yöntemi kullanılarak sentezlenecektir. Ba(NO3)2, H3BO3 ve (NH2)CO(NH2) sentez için kullanılacak başlangıç maddeleridir. İlk önce bu kimyasal maddelerin stokiyometrik miktarları hassas bir terazide tartılır. Tartılan başlangıç maddeleri bir porselen kapsüle konup bir miktar saf suyla çözülür. Porselen kapsül bir fırına konur ve 500 ºC'de 30 dakika bekletilir. Sonra fırından çıkartılıp soğutulur. Soğutulan malzeme ezilir, öğütülür ve homojen hale getirilir. Sonra, toz halindeki malzeme alümina bir krozeye konur. Alumina kroze bir fırına konur 4 saat 800 ºC'de bekletilir. Soğutulup fırından çıkarılan malzeme toz haline getirilir. Sonra elde edilen toz numuneler karakterizasyon için XRD ve FTIR analizlerine gönderilir. Sentezlenen ve karakterize edilen Baryum diborat anyonik boyar madde giderimi (Kongo kırmızısı) için kullanılır.

2.Basamak: Adsorpsiyon Deneyleri: Sentezlenen adsorban kullanarak farklı parametrelerde (başlangıç konsantrasyonu, adsorban madde miktarı, temas süresi, sıcaklık) Kongo kırmızısının uzaklaştırılması yapılır.

3.Basamak: Ölçüm ve Hesaplama: Adsorpsiyon deneylerinin renk giderim ölçümü bir spektrofotometre kullanılarak yapılır. Kalibrasyon grafiği kullanılarak konsantrasyon hesaplamaları yapılır. Daha sonra renk giderim verimi tablo ve grafiklerde gösterilir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Sulardan Kongo kırmızı boyar maddesinin giderilmesi için organik ve inorganik bir çok farklı adsorban kullanılmıştır. Bu çalışma, hem yeni bir adsorban malzeme hem de az çalışılmış bir sistem kombinasyonu sunması açısından literatürde boşluğu doldurmayı amaçlamaktadır. Literatürde daha önce Kongo kırmızısı (KK) gideriminde kullanılmamış olan baryum metaboratın etkili bir adsorban olduğu gösterilmiş; bu durum, borat esaslı yeni nesil malzemelerin atık su arıtımında değerlendirilmesine yönelik özgün ve katkı sağlayan bir yaklaşım sunmuştur. Çalışma sonucunda BaB_2O_4'ün sürdürülebilir, çevreci ve teknik açıdan uygulanabilir bir adsorban olarak öne çıktığı görülmüştür. Boyar maddelerin çevre sağlığına olan olumsuz etkilerinin azaltılması beklenmektedir,

ayrıca insan sağlığı için de son derece zararlı olan bu boyar maddelerin zararlı etkilerinin azalması beklenmektedir. Bu çalışma ile bor elementi (B) içeren bir malzeme olan Baryum diborat ilk defa kullanılmıştır. Sentetik Baryum diboratın (BaB_2O_4) bir adsorban olarak boyar madde gideriminde kullanıldığına dair herhangi bir literatüre rastlanılmamıştır. Bu açıdan çalışma konusu orijinal olup araştırılmaya değerdir. Elde edilen sonuçlarda %90'ın üzerinde renk giderim verimi gözlenmiştir.

Kaynakça

[1] Forgacs, E., Cserháti, T., & Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. Environment International, 30(7), 953–971.

[2] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technology, 77(3), 247–255.

[3] Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. Bioresource Technology, 97(9), 1061–1085.

[4] Tan, K. B., Vakili, M., Horri, B. A., Poh, P. E., Abdullah, A. Z., & Salamatinia, B. (2015). Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. Separation and Purification Technology, 150, 229–242.

[5] Wang, P. F., Cao, M. H., Wang, C., Ao, Y. H., Hou, J., & Qian, J. (2014). Kinetics and thermodynamics of adsorption of methylene blue by a magnetic graphene–carbon nanotube composite. Applied Surface Science, 290, 116–124.

[6] Iqbal, M., & Abbas, M. (2019). Bioassays based on higher plants as excellent dosimeters for ecotoxicity monitoring: A review. Chemistry International, 5, 1–80.

[7] Seftel, E. M., Ciocarlan, R. G., Michielsen, B., Meynen, V., Mullens, S., & Cool, P. (2018). Insights into phosphate adsorption behavior on structurally modified Zn-Al layered double hydroxides. Applied Clay Science, 165, 234–246.

[8] Bocher, P., Caurant, F., Miramand, P., Cherel, Y., & Bustamante, P. (2003). Influence of the diet on the bioaccumulation of heavy metals in zooplankton-eating petrel at Kerguelen Archipelago, Southern Indian Ocean. Polar Biology, 26, 759–765.

[9] Begum, A., Amin, M. N., Kaneco, S., & Ohta, K. (2005). Selected elemental composition of the muscle tissue of three species of fish, Tilapia nilotica, Cirrhina mrigala, and Clarius batrachus, from the freshwater Dhanmondi Lake in Bangladesh. Food Chemistry, 93, 439–443.

[10] Iqbal, M. (2016). Bioassay for environmental toxicity monitoring: A review. Chemosphere, 144, 785–802.

Chlorella vulgaris Mikroalgleri için Piroliz Sürecinin Deneysel Optimizasyonu

Sevgi Polat [1,*] & Ömer Faruk Kılıç [1]
[1] Kimya Mühendisliği Marmara Üniversitesi
sevgi.polat@marmara.edu.tr

Özet

Yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelik artan ilgi, çevre dostu ve sürdürülebilir biyoyakıt üretim yöntemlerinin önemini her geçen gün artırmaktadır. Bu açıdan mikroalgler; yüksek biyokütle verimi, hızlı büyüme oranı ve karbondioksiti etkin bir biçimde dönüştürebilme özellikleri sayesinde alternatif enerji kaynakları arasında dikkat çekmektedir. Bu çalışmanın amacı, mikroalg türlerinden Chlorella vulgaris'in piroliz sürecine etki eden proses parametrelerinin deneysel yöntem kullanarak optimize edilmesidir. Deneysel tasarım yaklaşımı olarak Box-Behnken tasarımına dayalı yanıt yüzey metodolojisi (Response Surface Methodology –RSM) uygulanmış ve sıcaklık, ısıtma hızı ile azot akış hızı gibi temel deneysel parametrelerin etkileri sistematik olarak detaylı bir şekilde incelenmiştir. Gerçekleştirilen deneylerde, farklı koşullar altında elde edilen piroliz sıvı ürün verimleri hesaplanmış ve en yüksek verimin sağlandığı optimum deney koşulları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, Chlorella vulgaris biyokütlesinin piroliz yoluyla enerji dönüşümünde etkili bir biyoyakıt hammaddesi olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir. Bu çalışma, mikroalg tabanlı biyokütlelerin termokimyasal dönüşüm süreçlerinin optimize edilmesi ve sürdürülebilir enerji üretiminde kullanım potansiyelinin artırılması açısından önemli katkılar sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Yenilenebilir Enerji, Chlorella Vulgaris, Sürdürülebilirlik, Optimizasyon

Teşekkkür: Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 224M617 numaralı proje ve Marmara Üniversitesi BAP Birimi tarafından FYL-2024-11408 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Problem Durumu

Artan küresel enerji ihtiyacı ve fosil yakıtların çevresel zararları, yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına olan ilgiyi her geçen gün artırmaktadır. Fosil yakıtların sınırlı rezervleri ve neden oldukları sera gazı emisyonları; iklim değişikliği, çevre kirliliği ve ekosistem bozulmaları gibi ciddi çevresel sorunlara yol açmaktadır [1]. Bu durum, temiz enerji üretiminde yeni ve yenilikçi kaynakların değerlendirilmesini gerekli kılmaktadır. Bu kapsamda, mikroalgler; yüksek fotosentetik verimlilikleri, kısa çevrim süreleri, hızlı biyokütle üretim kapasiteleri ve CO_2'yi etkin şekilde dönüştürebilme özellikleri sayesinde alternatif enerji kaynakları arasında önemli bir potansiyele sahiptir [2]. Ayrıca mikroalgler, atıksu arıtımı ve karbondioksit giderimi gibi çevresel faydalar da sağlayabilmektedir. Mikroalglerin piroliz yöntemiyle değerlendirilmesi ise biyoyakıt üretimi açısından umut vadeden bir termokimyasal dönüşüm yöntemi olarak öne çıkmaktadır [3-5]. Ancak piroliz sürecinde elde edilen ürünlerin miktarı ve kalitesi, sıcaklık, ısıtma hızı ve azot akış hızı gibi işlem parametrelerine doğrudan bağlıdır. Bu nedenle bu değişkenlerin optimize edilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada, Chlorella vulgaris mikroalg türü kullanılarak piroliz koşullarının deneysel yöntemlerle optimize edilmesi ve böylece mikroalg tabanlı enerji üretiminde verimliliğin artırılması hedeflenmektedir.

Yöntem

Bu çalışmada, Chlorella vulgaris mikroalglerinin piroliz sürecine etki eden parametrelerin optimizasyonu deneysel yöntemlerle kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. İlk aşamada, mikroalg biyokütlesinin karakterizasyonunu sağlamak amacıyla ön analiz ve elementel analiz gerçekleştirilmiştir. Ön analizde, nem, kül ve uçucu madde oranları belirlenmiş; elementel analizle ise karbon, hidrojen, azot gibi temel elementlerin yüzdesel dağılımı tespit edilmiştir. Ayrıca, mikroalg numunesinin ısıl değeri de hesaplanmıştır. Bu veriler, biyokütlenin piroliz süreci için uygunluğunu değerlendirmesi açısından önemlidir. Deneysel çalışmalarda, sıcaklık, ısıtma hızı ve azot gazı akış hızı olmak üzere üç temel parametre seçilmiş ve bu parametrelerin sıvı ürün verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Deney tasarımı için Box-Behnken temelli yanıt yüzey metodolojisi (Response Surface Methodology - RSM) uygulanmıştır. Farklı parametre kombinasyonlarında yürütülen deneyler sonucunda, en yüksek sıvı ürün verimi elde edilen optimum koşullar belirlenmiştir. Ayrıca, optimum koşullarda elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünler karakterize edilmiştir. Katı ürünler SEM ve BET analizi ve gaz ürünler TGA-FTIR sistemi ile analiz edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Chlorella vulgaris mikroalglerinin piroliz süreci, ilk olarak termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termogravimetrik (DTG) yöntemleriyle incelenmiştir. Yaklaşık 150 °C'de gözlemlenen ilk kütle kaybı, mikroalglerdeki bağlı nemin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Ana piroliz bölgesi ise 160–500 °C aralığında gerçekleşmiş olup, bu aşamada lipitler, karbonhidratlar ve proteinlerin termal ayrışması sonucu uçucu bileşikler açığa çıkmıştır. TGA-FTIR analizleriyle piroliz sırasında açığa çıkan gazlar gerçek zamanlı olarak belirlenmiş; suyun yanı sıra aldehit, keton, alkol ve fenol gibi fonksiyonel gruplar tespit edilmiştir. Optimizasyon çalışmasında piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve azot akış hızı parametrelerinin etkileri deneysel yöntemlerle değerlendirilmiştir. Sonuçlar, ısıtma hızı ve piroliz sıcaklığının sıvı ürün verimi üzerinde önemli etkisi olduğunu gösterirken, azot akış hızının etkisinin daha az olduğu belirlenmiştir. Bu bulgular, Chlorella vulgaris mikroalglerinin piroliz koşullarının uygun şekilde optimize edilmesinin, biyokütleden enerji üretiminde verimliliğin artırılması açısından önemli olduğunu göstermektedir.

Kaynakça

[1] A. Demirbas and G. Arin, An Overview of Biomass Pyrolysis. Energy Sources 24(5) (2002) 471–482. https://doi.org/10.1080/00908310252889979

[2] A. L. Esipovich, E. A. Kanakov, T. A. Charykova, K. V. Otopkova, Y. A. Mityukova, and A. S. Belousov, Processing of lipid-enriched microalgae Chlorella biomass into biofuels and value-added chemicals. Fuel 381 (2025) 133484. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.133484

[3] A. Agrawal and S. Chakraborty, A kinetic study of pyrolysis and combustion of microalgae Chlorella vulgaris using thermo-gravimetric analysis. Bioresource Technology 128 (2013) 72-80. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.043

[4] C. Chen, S. He, S. Qiu, S. Wan, H. Ling, and Y. Wei, Characterization and product analysis of Chlorella vulgaris microalgae and oil seed biomass waste by microwave co-pyrolysis. Journal of the Energy Institute 111 (2023) 101434. https://doi.org/10.1016/j.joei.2023.101434

[5] K. Azizi, M. K. Moraveji, and H. A. Najafabadi, Characteristics and kinetics study of simultaneous pyrolysis of microalgae Chlorella vulgaris, wood and polypropylene through TGA. Bioresource Technology 243 (2017) 481-491. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.155

Kahve Posasından Elde Edilen Biyokömüre Uygulanan Yüzey Aktivasyonlarının Su Tutma Performansına Etkisi

Şefket Tugay Çavuş [1], Burcu Kiren [1,*] & Esin Varol [1]
[1] Kimya Mühendisliği Eskişehir Teknik Üniversitesi
burcukiren@gmail.com

Özet

Günümüzde kahve tüketiminin küresel ölçekte artış göstermesiyle birlikte, kahve posası önemli miktarda organik atık oluşturmakta ve bu atığın sürdürülebilir şekilde değerlendirilmesi çevresel açıdan kritik bir hale gelmektedir. Kahve posası, geri dönüştürülebilir yapısı sayesinde potansiyel bir kaynak olarak değerlendirilmekte ve bu doğrultuda özellikle tarım ve çevre teknolojilerinde alternatif uygulamalara olanak sunmaktadır [1]. Bu çalışmada, kahve posasından elde edilen biyokömüre çeşitli yüzey aktivasyonu uygulanarak, su tutma kapasitesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Uygulanan aktivasyon işlemleri için hidrojen peroksit (H_2O_2), nitrik asit (HNO_3), fosforik asit (H_3PO_4) ve buhar aktivasyonu ayrı ayrı kullanılmıştır. Aktivasyon işlemleri sonrası elde edilen biyokömür örnekleri farklı karakterizasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu işlemler arasında Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), yığın ve gerçek yoğunluk, pH analizi, nem tayini ve sıfır yük noktası (PZC) ölçümleri yer almaktadır. Ardından, yüzey aktivasyon işlemi uygulanan biyokömür örneklerinin Su Tutma Kapasitesi (WAC) deneyleri yapılmıştır. Elde edilen veriler, uygulanan aktivasyonların biyokömürün fizikokimyasal özelliklerini önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir. Özellikle buhar aktivasyon işleminin su tutma kapasitesi açısından en yüksek iyileşmeyi sağladığı belirlenmiştir. Ayrıca pH ve PZC değerleri, toprağın asit-baz dengesi açısından uygun bir ortam sunduğunu ortaya koymuştur. Bu çalışma, kahve posasının yalnızca geri dönüştürülerek değerlendirilmesinin ötesine geçerek, yüzey aktivasyonları sayesinde biyokömürün toprak iyileştirme potansiyelini artırabileceğini göstermektedir. Bu çalışma, sürdürülebilir tarım ve çevre dostu malzeme geliştirme yaklaşımları açısından umut verici bir katkı sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Kahve Posası, Piroliz, Biyokömür, Aktivasyon, Su Tutma Kapasitesi

Problem Durumu

Artan küresel kahve tüketimi, beraberinde önemli miktarda kahve posası atığını da getirmektedir. Bu atıkların çoğu, hâlen organik içeriklerine rağmen çöpe atılmakta veya geleneksel yollarla kompost işlemine tabi tutulmaktadır. Ancak kahve posası, karbon açısından zengin yapısı sayesinde biyokömür üretimi için son derece elverişli bir hammadde olup, uygun yöntemlerle geri kazanıldığında çevre dostu ve işlevsel bir malzemeye dönüştürülebilmektedir. Bu noktada biyokömür, hem atık yönetimi hem de toprak iyileştirme stratejilerinde çift yönlü fayda sağlayan bir alternatif olarak ön plana çıkmaktadır. Biyokömür, hem toprak düzenleyici olarak işlev gören hem de karbon depolama özelliğiyle iklim değişikliğiyle mücadeleye katkı sağlayan bir malzemedir. Ancak tek başına üretimi her zaman yeterli değildir; yüzey özelliklerinin geliştirilmesi, performansını doğrudan etkilemektedir [1]. Bu çalışmada, kahve posasından üretilen biyokömüre dört farklı yüzey aktivasyonu (H_2O_2, HNO_3, H_3PO_4 ve su buharı) uygulanarak, biyokömürün tarım alanlarında kullanım potansiyeli ile su tutma kapasitesi incelenmiş ve düşük maliyetli, işlevsel bir toprak düzenleyici katkı materyali geliştirilmiştir. Böylece hem atık yönetimi problemine, hem de sürdürülebilir tarım uygulamalarına katkı sağlayabilecek bir yaklaşım ortaya konmuştur.

Yöntem

Bu çalışmada yerel kahve zincirlerinden alınan kahve posası kurutulmuş ve elek analizi uygulanarak ortalama parçacık boyutu belirlenmiştir. Kahve posasından biyokömür üretimi için GüderGlobal-CarboVeg / Pilot ölçekli piroliz ekipmanı kullanılarak kurutulmuş örnekler piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Piroliz işlemi, 500-700 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiş ve yaklaşık 2 saat sürmüştür. Elde edilen katı ürün (biyokömür), hava ile temas ettirilmeden desikatörde soğutulmuş ve analizler için uygun koşullarda saklanmıştır. Yüzey modifikasyonu için biyokömür örneklerine hidrojen peroksit (H_2O_2), nitrik asit (HNO_3), fosforik asit (H_3PO_4) ve su buharı olmak üzere dört farklı yüzey aktivasyon işlemi uygulanmıştır. Aktivasyon işlemleri sırasında belirlenen süre (24 sa), sıcaklık (oda sıcaklığı) ve konsantrasyon (ağırlıkça %1) koşulları sabit tutulmuştur. Yüzey aktivasyonunun ardından biyokömür örnekleri çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi için analiz edilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında yığın ve gerçek yoğunluk tayini ile örneklerin yoğunlukları belirlenmiştir. Biyokömürün kimyasal ve yüzeysel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla pH, nem tayini ve sıfır yük noktası (PZC) analizleri yapılmıştır. Bununla birlikte FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) ve SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ile materyalin fonksiyonel grupları, yüzey morfolojisi ve gözeneklilik özellikleri değerlendirilmiştir. Ek olarak, su damlası test yöntemiyle biyokömür yüzeyinin hidrofilik/hidrofobik özellikleri belirlenmiştir [2]. Ardından, su tutma kapasitesi (WAC) analizi ile biyokömürleri yüzey modifikasyon işleminin su emme performansına etkisi incelenmiştir. Su tutma kapasitesi deneylerinde 0,1 g biyokömür üzerine 100 mL su eklenmiş ve 24 saat sabit aralıklarda oda sıcaklığında bekletildikten sonra süzülerek ölçümler alınmıştır [3], [4].

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Atık kahve posasından piroliz yoluyla elde edilen biyokömüre uygulanan FTIR analizi, termokimyasal dönüşüm sırasında biyokütlenin uçucu bileşenlerini başarıyla kaybettiğini ve sonuç olarak karbonca zengin bir yapıya sahip biyokömür örneklerinin oluştuğunu göstermiştir. Biyokütle ve biyokömür örneklerinin yığın ve gerçek yoğunluk sonuçları kıyaslandığında piroliz deneyleri sonrası biyokütle yapısında bulunan uçucuların yapıdan uzaklaşması ile gözenek oluşumunun gerçekleştiği ve biyokömür örneklerinin yoğunluk değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu analizinde elde edilen görüntülerde, biyokütlenin piroliz işlemi sonrasında yüzey gözenekliliğinin arttığı ve biyokömür yüzey aktivasyon işlemlerinin farklı yüzey özellikleri sergilediği belirlenmiştir. Biyokömür, özellikle toprağın su tutma kapasitesini artırarak kuraklığa dayanıklılığı yükseltme ve besin maddesi tutulumunu iyileştirme gibi alanlarda kullanılmaktadır [5]. Su tutma kapasitesi deney sonuçlarında ise buhar aktivasyon işlemi uygulanan biyokömür örneklerinin kendi ağırlıklarının yaklaşık 3 katı (%337±13) su tutma kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, kimyasal aktivasyon yerine fiziksel aktivasyon işlemi uygulanarak en yüksek su tutma kapasitesine sahip örneklerin elde edildiği bu çalışmanın sürdürülebilir tarım alanında potansiyel kullanım için umut vaat ettiği belirlenmiştir.

Kaynakça

[1] R. Campos-Vega, G. Loarca-Piña, H. A. Vergara-Castañeda, and B. D. Oomah, “Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects,” Trends Food Sci. Technol., vol. 45, no. 1, pp. 24–36, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.tifs.2015.04.012.

[2] L. Usevičiūtė and E. Baltrėnaitė, “Methods for Determining Lignocellulosic Biochar Wettability,” Waste Biomass Valorization, vol. 11, no. 8, pp. 4457–4468, Aug. 2020, doi: 10.1007/s12649-019-00713-x.

[3] S. Adhikari, M. A. P. Mahmud, M. D. Nguyen, and W. Timms, “Evaluating fundamental biochar properties in relation to water holding capacity,” Chemosphere, vol. 328, p. 138620, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.138620.

[4] Y. Yang, M. Zhong, X. Bian, Y. You, and F. Li, “Preparation of carbon-based material with high water absorption capacity and its effect on the water retention characteristics of sandy soil,” Biochar, vol. 5, no. 1, p. 61, Sep. 2023, doi: 10.1007/s42773-023-00260-8.

[5] E. Varol, A. Aliyev, M. Kiliç, G. Özsin, and M. Nazhipnsky, “Improving the water holding capacity of sandy soil by sustainable biochar utilization: Effect of particle size”, XII International Symposium 'Combustion and Plasmochemistry. Physics and Chemistry of Material Science', 12-13 October 2021, Almaty, Kazakhstan.

Kentsel Polimer Atıkların Geri Kazanımı: Karakterizasyon ve Uygulama

Elif Can Özcan [1,*], Zeynep Us [1] & Hande Saçal [1]
[1] Kimya Mühendisliği Ondokuz Mayıs Üniversitesi
elif.can@omu.edu.tr

Özet

Termoplastikler, düşük maliyetleri, işlenebilirlikleri ve çok yönlü kullanım alanlarıyla endüstride yaygın olarak tercih edilmektedir. Ancak bu malzemelerin atık yönetimi ve sürdürülebilir geri dönüşümü hâlâ önemli bir çevresel sorun olarak varlığını sürdürmektedir. Bu çalışmada, belediye atık biriminden temin edilen kullanılmış faraş ve tramvay koltukları, sırasıyla yıkama, kurutma, kırma, ekstrüzyon ve enjeksiyon işlemlerine tabi tutularak mekanik olarak geri dönüştürülmüştür. Elde edilen granül, dog-bone ve çubuk formundaki numuneler TGA, DSC, XRD, FT-IR, SEM ve EDS gibi yöntemlerle karakterize edilmiş; ayrıca çekme, basma ve üç nokta eğme testleriyle mekanik özellikleri incelenmiştir. Yapılan analizler, faraş malzemesinin polipropilen, tramvay koltuğunun ise polietilen esaslı olduğunu göstermiştir. SEM-EDS ve XRD analizleri, tramvay koltuklarında brom ve iterbiyum gibi alev geciktirici ve mukavemet arttırıcı katkılar ile faraşta kalsiyum bazlı sertleştirici tuzların varlığını ortaya koymuştur. XRD analizleri, koltuk numunesinde yüksek kristaliniteli kalsit ($CaCO_3$) dolgusu, faraş numunesinde ise yarı kristal yapı tespit etmiştir. SEM-EDS analizleri, numunelerde karbon ve oksijenin yanı sıra yüksek oranda kalsiyum ve silisyum gibi elementlerin varlığını göstermiştir. Ana katkı maddelerinin silisyum dioksit (SiO_2) ve kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) olduğu belirlenmiştir. FTIR analizleri, faraş numunesinin polipropilen ile, koltuk numunesinin ise polietilen ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Termal analizlerde, faraş numunesinde tek bir bozunma görülürken, koltuk numunesinde iki adımlı bozunma tespit edilmiştir. DSC analizlerinde, koltuk numunesi yaklaşık 70 °C'de camsı geçiş sıcaklığına ulaşmış ve 130 °C'de kristallenmeye başlamış, 180 °C'de tamamlanmıştır. Faraş numunesinde ise yaklaşık 70 °C'de camsı geçiş sıcaklığına ulaşılmış ve 115 °C'de kristallenmeye başlamış, 170 °C'de tamamlanmıştır. Yaşlandırma testleri kapsamında, numuneler 3 ay boyunca güneş ışığına ve/veya yağmura maruz bırakıldıktan sonra çekme ve üç nokta eğme testlerine tabi tutulmuştur. Çekme testlerinde, faraş numunesinin çekme dayanımının çevresel etkilere maruz kaldıkça arttığı, koltuk numunesinde ise düştüğü gözlenmiştir; faraş numunesinde rijitlik artarken süneklik azalmış, koltuk numunesinde ise polimer yapısı zayıflayarak daha kırılgan hale gelmiştir. Üç nokta eğme testlerinde, faraş numunesinde maksimum yük kapasitesi (kontrol numunesi 45.7 N, güneş ve yağmur maruziyeti 46.7 N, sadece güneş maruziyeti 44.6 N) açısından anlamlı bir fark oluşmamış, koltuk numunelerinde de benzer şekilde anlamlı bir farklılık gözlenmemiştir. Her iki numunede de yaşlanma süreciyle uzama miktarlarında azalmalar ve rijitlikte artışlar belirlenmiş; eğilme modülünde faraş numunesinde hafif, koltuk numunesinde ise belirgin bir azalma kaydedilmiştir. Geri dönüştürülen termoplastikler, fosfor tozu katkılanarak silikon kalıplarda eritilmiş ve çeşitli ikaz işareti formlarında şekillendirilmiştir. Bu uygulamayla, geri dönüştürülmüş plastiklerin karanlık ortamlarda görünürlüğü arttırılarak tabela sistemlerinde kullanımı önerilmektedir. Ayrıca her iki malzeme, 3D yazıcılarda filament olarak kullanılmak üzere ekstrüder cihazıyla şekillendirilmiş ve özellikle faraştan elde edilen filamentin baskıya uygun yapıda olduğu uygulama ile ortaya konmuştur. Bu çalışma TUSAŞ Lift-Up programı ve TÜBİTAK 2209-B kapsamında desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Geri Dönüşüm, Termoplastik, Sürdürülebilirlik

Problem Durumu

Termoplastiklerin düşük maliyetleri, üstün işlenebilirlikleri ve geniş kullanım alanları, onları modern endüstrinin vazgeçilmez malzemelerinden biri haline getirmiştir. Ancak, bu yaygın kullanım beraberinde ciddi bir çevresel sorun olan plastik atık yönetimi ve sürdürülebilir geri dönüşüm ihtiyacını da ortaya çıkarmaktadır. Günümüz çevre politikaları ve bilimsel araştırmalar, sınırlı doğal kaynakların korunması ve atık miktarının azaltılması adına geri dönüşüm teknolojilerinin geliştirilmesini önceliklendirmektedir. Literatürde, çeşitli plastik türlerinin geri dönüşüm yöntemleri üzerine birçok çalışma bulunsa da [1-6], kentsel atıklardan elde edilen spesifik termoplastik akışlarının (örneğin, kullanılmış faraşlar ve tramvay koltukları) detaylı karakterizasyonu, mekanik geri dönüşüm süreçleri ve geri dönüştürülmüş ürünlerin yeni uygulama alanlarındaki performanslarının incelenmesi konularında hala önemli boşluklar mevcuttur. Bu çalışma, tam da bu noktaya odaklanarak, belediye atık biriminden temin edilen polipropilen esaslı faraş ve polietilen esaslı tramvay koltuklarının yıkama, kurutma, kırma, ekstrüzyon ve enjeksiyon gibi mekanik geri dönüşüm adımlarına tabi tutulmasını ve elde edilen granül, dog-bone ve çubuk formundaki numunelerin kapsamlı fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinin belirlenmesini amaçlamıştır. Bu araştırmanın sonuçları, söz konusu atık malzemelerin sürdürülebilir bir şekilde nasıl değerlendirilebileceğine dair bilimsel bir temel sunmakta ve geri dönüştürülmüş plastiklerin ikaz işaretleri ve 3D yazıcı filamentleri gibi yenilikçi alanlarda kullanım potansiyelini göstererek döngüsel ekonomiye katkıda bulunmaktadır.

Yöntem

Bu çalışma, kentsel atıklardan termoplastiklerin mekanik geri dönüşümünü ve geri dönüştürülen malzemelerin karakterizasyonu ile potansiyel uygulama alanlarını incelemektedir. Araştırma süreci, Samsun Büyükşehir Belediyesi Geri Dönüşüm Merkezi'nden temin edilen atık faraşlar (polipropilen esaslı) ve tramvay koltukları (polietilen esaslı) ile başlamıştır. Toplanan atık malzemeler, öncelikle küçük granüllere ayrılarak fiziksel olarak hazırlanmıştır; bu hazırlık sürecinde alkol bazlı yüzey temizleyicilerle temizleme ve kurutma adımları uygulanmıştır. Daha sonra, ekstrüzyon ve enjeksiyon teknikleri kullanılarak karakterizasyon analizleri ve mekanik testler için granül, dog-bone ve çubuk formunda numuneler elde edilmiştir. Elde edilen numunelerin kapsamlı karakterizasyonu, XRD, SEM-EDS, FTIR, TGA ve DSC gibi ileri analitik yöntemlerle gerçekleştirilmiştir; bu analizler, malzemelerin kristal yapısını, morfolojisini, elemental ve kimyasal bileşimini, ayrıca termal bozunma ve geçiş davranışlarını ortaya koymuştur. Mekanik özellikler ise çekme ve üç nokta eğme testleriyle belirlenmiş, ayrıca numuneler 3 ay boyunca güneş ışığına ve/veya yağmura maruz bırakılarak yaşlandırma testlerine tabi tutulmuş ve çevresel etkilerin malzeme performansı üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Son olarak, geri dönüştürülen termoplastiklerin fosfor tozu ile katkılandırılarak ikaz işaretleri gibi uygulamalarda ve 3D yazıcılarda filament olarak kullanılabilirliği test edilerek, atık malzemelerin katma değerli ürünlere dönüştürülme potansiyeli gösterilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Elde Edilen Sonuçlar: Bu çalışmada, Samsun Büyükşehir Belediyesi'nden temin edilen atık faraş ve tramvay koltukları başarılı bir şekilde mekanik olarak geri dönüştürülmüştür. Karakterizasyon analizleri sonucunda, faraş malzemesinin polipropilen (PP), tramvay koltuğu malzemesinin ise polietilen (PE) esaslı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, tramvay koltuklarında alev geciktirici ve mukavemet arttırıcı brom ve iterbiyum gibi katkıların, faraşta ise kalsiyum bazlı sertleştirici tuzların varlığı tespit edilmiştir. Termal analizler (TGA ve DSC), her iki malzemenin de kendine özgü termal

bozunma ve geçiş sıcaklıklarını ortaya koymuştur. Yaşlandırma testleri, faraş numunesinin çekme dayanımının çevresel etkilere (güneş ışığı ve/veya yağmur) maruz kaldıkça arttığını, koltuk numunesinde ise düştüğünü göstermiştir. Üç nokta eğme testlerinde ise maksimum yük kapasitesinde anlamlı bir değişiklik gözlenmezken, her iki numunede de uzama miktarında azalmalar ve rijitlikte artışlar belirlenmiştir. Elde edilen geri dönüştürülmüş termoplastikler, fosfor tozu katkısıyla ikaz işaretleri olarak şekillendirilmiş ve özellikle faraştan elde edilen malzemenin 3D yazıcılarda filament olarak kullanıma uygun olduğu uygulama ile kanıtlanmıştır.

Beklenen Sonuçlar: Bu projenin beklenen temel sonuçları, kentsel plastik atıklarının (faraş ve tramvay koltukları gibi) etkin mekanik geri dönüşüm süreçleri ile ekonomik ve çevresel fayda sağlayacak şekilde değerlendirilmesidir. Geri dönüştürülen malzemelerin detaylı karakterizasyonu ile mühendislik özelliklerinin belirlenmesi, onların potansiyel uygulama alanlarına yönelik güvenilir veriler sunmayı hedeflemiştir. Ayrıca, çevresel yaşlandırma koşullarının geri dönüştürülmüş plastiklerin mekanik performansı üzerindeki etkilerinin anlaşılması ve bu malzemelerin yeni ürünlerde (örneğin ikaz işaretleri ve 3D yazıcı filamentleri) kullanılabilirliğinin gösterilmesi, sürdürülebilir atık yönetimi stratejilerine bilimsel ve pratik katkılar sağlaması beklenmiştir. Bu yolla, atık döngüsünün kapatılarak kaynak verimliliğinin artırılması ve döngüsel ekonomiye geçişin desteklenmesi amaçlanmıştır.

Kaynakça

[1] Appiah, H., Bar-Ziv, E., Klinger, J. L., & McDonald, A. G. (2025). Exploring new applications of municipal solid waste. Sustainability, 17(8), 3719. https://doi.org/10.3390/su17083719

[2] Oladele, I. O., Okoro, C. J., Taiwo, A. S., Onuh, L. N., Agbeboh, N. I., Balogun, O. P., Olubambi, P. A., & Lephuthing, S. S. (2023). Modern trends in recycling waste thermoplastics and their prospective applications: A review. Journal of Composites Science, 7(5), 198. https://doi.org/10.3390/jcs7050198

[3] Zeyrek, B., Aydoğan, B., Dilekcan, E., & Öztürk, F. (2023). Recycle potential of thermoplastic composites [Termoplastik kompozitlerin geri dönüşüm potansiyeli]. Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 7(2), 919-925. https://doi.org/10.28948/ngmuh.1258388

[4] Mahakur, V.K., Paul, R., Kumar, S. et al. Evaluating the physical, mechanical, structural and tribological functionality of ecological composites constituted of bio-fillers extracted from eggshell residues. J Mater Cycles Waste Manag **27**, 960–972 (2025). https://doi.org/10.1007/s10163-024-02149-5

[5] Islam, S., Bhat, G. & Mani, S. Life cycle assessment of thermal insulation materials produced from waste textiles. J Mater Cycles Waste Manag **26**, 1071–1085 (2024). https://doi.org/10.1007/s10163-023-01882-7

[6] Demircan O, Al-darkazali A, İnanç İ, Eskizeybek V. Investigation of the effect of CNTs on the mechanical properties of LPET/glass fiber thermoplastic composites. Journal of Thermoplastic Composite Materials. 2019;33(12):1652-1673. doi:10.1177/0892705719833105

Esnek Poliüretan Sünger Üretiminde Bitkisel Yağlar ve Alternatif Dolgu Maddelerinin Etkilerinin İncelenmesi

Zeynep Yılmazer Hitit [1,*], Berivan Küçük [2], Suna Ertunç [2], Emine Usta [2] & Bülent Akay [2]

[1] Department of Chemical Engineering Ankara University

[2] Kimya Mühendisliği Ankara Üniversitesi

zyilmazer@ankara.edu.tr

Özet

Polimer endüstrisinin birçok ihtiyacına hizmet eden yaygın üretim malzemelerinden biri olan esnek poliüretan sünger, günlük yaşamda çevremizde sıkça karşılaştığımız çeşitli yapılarda kullanılmaktadır. Bu malzemenin üretiminde oldukça önemli bir yere sahip olan stabilizatörün silikon yağı olması, söz konusu polimerin üretiminde finansal zorluklara yol açmaktadır. Bu durumdan hareketle, yapılan literatür taraması sonucunda; silikon yağına alternatif olarak zeytinyağı, kanola yağı, çay tohumu yağı ve soya fasulyesi yağının esnek poliüretan sünger üretimine etkileri araştırılmıştır. Deneyler sırasında bu doymamış yağlar, sünger üretim sürecine %0, %25, %50, %75 ve %100 oranlarında dahil edilmiştir. Elde edilen süngerler üzerinde sertlik, yoğunluk, kopma uzaması ve destek katsayısı gibi kalite testleri gerçekleştirilmiş; ancak %100 oranında yağ kullanılan örneklerde süngerlerin çökmesi nedeniyle bu numuneler değerlendirme dışı bırakılmıştır. Yağ katkılı deneylerden elde edilen veriler, kontrol grubuyla karşılaştırıldığında, üretime %50 oranında dahil edilen yağların sünger kalite testleri üzerinde genel olarak olumlu etkiler sağladığını göstermiştir. Bununla birlikte, dolgu malzemesi olarak kullanılan kalsitin alternatiflerine yönelik araştırmalar da sürdürülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Esnek Poliüretan Sünger Üretimi , Yüzey Aktif Madde, Doymamış Yağlar, Silikon Yağı, Dolgu Malzemesi, Kalsit

Problem Durumu

Son yıllarda poliüretan köpüklerin, doğal ve sentetik lateks teknolojilerinin yerine tercih edilmeye başlanması dikkat çekici bir gelişmedir [1, 2]. Bu gelişmenin temel nedeni, poliüretanın güçlü moleküler yapısı sayesinde yüksek yükleri etkin bir şekilde taşıyabilmesi ve aynı yük taşıma kapasitesine sahip lateks köpüklere kıyasla çok daha düşük yoğunlukta üretilebilmesidir [2, 3]. Poliüretan sünger üretimi; köpükleştirici veya şişirici kimyasallar, yüzey aktif maddeler ve stabilizatörler gibi katkı maddelerinin varlığını gerektirir [1, 2].

Yüzey aktif maddeler (surfaktantlar), genellikle sulu çözeltilerde çözündüklerinde yüzey gerilimini azaltan kimyasal bileşiklerdir [3]. Aynı zamanda bu maddeler, iki sıvı arasındaki ara yüzey gerilimini etkileyerek emülsiyonların stabilitesini artırır [2]. Özellikle sistem dispersiyonu, kabarcık büyümesi, kabarcık stabilizasyonu ve hava odacıklarının oluşumu gibi süreçlerde silikon bazlı surfaktantlar sünger üretiminde önemli rol oynar [4, 5]. Geleneksel olarak esnek sünger üretiminde silikon yağı kullanılmakta ve poliüretan sünger için etkili bir köpük stabilizatörü olarak görev yapmaktadır [2, 6].

Yüzey aktivitesi kullanılarak yumuşak, sert, yarı rijit ve yüksek elastikiyetli sünger türleri üretilebilmektedir [3, 4]. Ayrıca alev geciktirici silikon bazlı stabilizatörlerin uygulamaları da giderek yaygınlaşmaktadır [7]. Silikon yağı, teknik olarak silikon-polialkilen oksit kopolimeri olup, uyumsuz bileşenleri bir araya getirerek emülsiyon oluşturur, kimyasal karışımı homojenleştirir ve yüzey gerilimini düşürür [5, 8]. Bu madde, karıştırma sırasında kabarcık oluşumunu teşvik eder, ilave edilen katı maddelerin deformasyon etkisini azaltır ve sünger genleşmesi sırasında hücre duvarlarının stabilitesini sağlar [2, 5]. Hücre duvarlarının stabilizasyonu, köpük üretim sürecinin en kritik aşamalarından biridir. Bu stabilizasyon sağlanmadığında, köpük viskoz hale gelir ve neredeyse kaynayan bir sıvı gibi davranır [9]. Ancak bu kritik rolüne rağmen silikon yağı yüksek maliyetli bir hammaddedir [2, 7].

Bu nedenle silikon yağına daha ekonomik ve çevresel açıdan sürdürülebilir alternatiflerin araştırılması yönünde çalışmalar hız kazanmıştır [7, 8]. Bitkisel yağların yapısında doğal olarak değişen yağ miktarları ile etkin ekstraksiyon teknikleri, silikon yağının yerine bu yağların köpük üretiminde kullanılmasını mümkün kılmıştır [1, 5, 6]. Bu yaklaşım yalnızca maliyet avantajı sağlamakla kalmayıp, çevresel etkilerin azaltılmasına da katkı sunmaktadır [10, 11].

Bu çalışma kapsamında yaygın olarak temin edilebilen bir bitkisel yağ olan zeytinyağı ile silikon yağı, %0, %25, %50, %75 ve %100 oranlarında karıştırılarak poliüretan sünger sentezinde kullanılmıştır. Bitkisel yağlar genellikle 12-hidroksil-9-oktadekanoik asit tipi esterler içermektedir [2, 3]. Zeytinyağı, geleneksel olarak Akdeniz havzasında yetiştirilen zeytin ağacının meyvesi olan zeytin tohumlarından elde edilir. Bu yağ, solvent ekstraksiyonu veya mekanik presleme yöntemleriyle üretilmektedir [9, 12]. Kompozisyonunda yaklaşık olarak %76 oleik asit, %10 linoleik asit, %1 stearik asit ve eser miktarda linolenik asit bulunur; bunların tamamı doymamış yağ asitleridir [2].

Silikon yağının doğal özellikleri ve yüksek maliyeti nedeniyle bu maddeye alternatiflerin araştırılması önem kazanmıştır. Bu kapsamda, zeytinyağının yanı sıra kanola, çay tohumu ve soya fasulyesi gibi tohum yağlarının da poliüretan elastomerler, yapıştırıcılar, kaplamalar ve benzeri ürünlerin üretiminde izosiyanat reaksiyonları için kullanıldığı literatürde bildirilmektedir [2, 4, 13].

Bu doğrultuda çalışmanın temel amacı, esnek poliüretan sünger üretiminde silikon yağı yerine, çevre dostu ve ekonomik bitkisel yağların stabilizatör olarak kullanılabilirliğini değerlendirmektir. Farklı oranlarda uygulanan yağların sünger kalitesi üzerindeki etkileri incelenmiş, sürdürülebilir üretim anlayışına katkı sağlayacak alternatif katkı maddelerinin belirlenmesi hedeflenmiştir.

Yöntem

Sünger üretiminde fiziksel özelliklerin iyileştirilmesi için genellikle tek seferlik yöntem kullanılır. Bu yöntemde, poliol, izosiyanat, yüzey aktif madde, su ve katalizör tüm bileşenler bir araya getirilerek tek seferde sünger üretilir. Reaksiyonun çok hızlı gerçekleşmesi ve beş bileşen arasındaki viskozite ve diğer fiziksel etkileşimlerin karmaşıklığı nedeniyle, bu bileşenlerin sayısını azaltmak istenir. Bu ihtiyacı karşılamak için yarı-prepolimer yöntemi geliştirilmiştir.

Tek seferlik yöntemle üretilen süngerlerde, toksik ve tahriş edici diizosiyanat ile doğrudan temas riski oldukça yüksektir. Ayrıca, bu yöntemde sünger reaksiyonları çok yüksek sıcaklıklar üretir, bu da birçok durumda süngerin merkezi veya çekirdeğinin kavrulmasına neden olabilir. Bu sorun, özellikle büyük sünger parçalarında daha belirgindir.

Geleneksel tek seferlik prosedür, esnek sünger kalıplarında yaygın olarak kullanılır. Ancak geçmişte bu yönteme yönelik ana eleştiriler, yüksek ekipman maliyetleri ve süngerin yeniden üretilememesi olmuştur. Tek seferlik işlem, potansiyel olarak en ekonomik yöntem olduğu için geniş bir şekilde tercih edilmektedir.

Deney Düzeneği

Deneyin gerçekleştirilesi için aşağıdaki araç ve ekipmanlar kullanılmıştır:

- Çıkarılabilir, ince kahverengi kağıtlarla kaplanmış karton kutu,
- Elektronik laboratuvar tartım terazisi ve kronometre
- Temizlik solventi (metilen klorür)
- Metal karıştırıcı (IKA marka), Açılı türbin tipi
- Plastik bardak ve kaplar (tartım işlemlerinde ve reaktör olarak)
- Pastör pipetleri

Deneyde kullanılan karıştırıcı ve bıçak tipi Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. Deneysel çalışmalarda kullanılan karıştırıcı ve bıçak tipi

Deneyin Yapılışı

1. Adım: Döküm işlemi için uygun ölçülerde bir kalıp hazırlanmıştır. Kalıp olarak kullanılan karton kutunun iç yüzeyi, süngerin duvarlara yapışmasını önlemek amacıyla kahverengi ince kâğıt ile kaplanmıştır. Kalıbın ağırlığı ölçülerek kaydedilmiştir. Poliol karışımını hazırlamak amacıyla standart poliol ile %25 oranında modifiye poliol tartılmış ve bu iki bileşen, 1000 rpm hızında çalışan bir mikser yardımıyla 1 dakika süreyle karıştırılmıştır.

2. Adım : Kalsiyum karbonat (kalsit) tartılarak, ilk karıştırmanın ardından poliol karışımına ilave edilmiştir. Kalsit içeren bu karışım, 1 dakika daha karıştırılmıştır. Sürenin sonunda karışımdan bir miktar alınarak ayrı bir kaba aktarılmıştır. Ana karışım, kalay eklenene kadar 1 dakika daha karıştırılmaya devam edilmiştir. Ayrılan kısma kalay tartılarak eklenmiş ve karıştırılmıştır. Hazırlanan bu alt karışım, tekrar ana karışıma ilave edilerek 10 dakika boyunca karıştırılmıştır.

3. Adım: Su tartılarak üzerine sırasıyla silikon ve amin eklenmiştir. Bu karışım, bir kaşık yardımıyla nazikçe karıştırılmıştır. Aynı zamanda, TDI (toluen diizosiyanat) tartılarak reaksiyon için hazır bekletilmiştir.

4. Adım: Su-silikon-amin karışımı, deney başlangıcından itibaren ana karışıma eklenmiştir. Bu karışım, belli bir süre daha karıştırıldıktan sonra mikser durdurulmuştur. Mikserin hızı 2000 rpm olarak ayarlanmıştır. Hazır bekletilen TDI karışıma ilave edilmiş ve karışım yüksek hızda (2000 rpm) karıştırılmıştır. Karışım, reaksiyonun hemen ardından kalıba hızlıca dökülerek köpük oluşumu sağlanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, esnek poliüretan sünger üretiminde kullanılan silikon ve kalsit gibi geleneksel hammaddelere alternatif olarak önerilen bitkisel yağlar ve dolgu maddelerinin sünger özellikleri üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Deneysel bulgular doğrultusunda, doymamış yağ asitlerince zengin bitkisel yağların süngerlerin sertlik, yoğunluk, uzama ve gerilme gibi mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkilediği görülmektedir. Özellikle zeytinyağı ve kanola yağı, süngerlerin uzama kapasitesini artırma potansiyeli taşırken, çay tohumu yağının bu değeri düşürdüğü tespit edilmiştir. Soya yağının ise yüksek oranlarda kullanıldığında sünger çökmesine neden olabileceği gözlemlenmiştir. Sertlik değerleri açısından değerlendirildiğinde, %25 oranında eklenen kanola yağı maksimum sertliği sağlarken, aynı oranda çay tohumu yağı minimum sertlik değerine neden olmuştur. Gerilme değerleri açısından en olumlu etki, doymamış yağ asitlerince zengin yağ grubunda gözlemlenirken, kanola yağı bu değeri azaltmıştır. Dolgu maddeleri bakımından ise boraksın sünger yoğunluğunu artırdığı, talaşın ise hacmi genişletici etkide bulunduğu belirlenmiştir. Kalsit-boraks-talaş karışımlarının belirli oranlarda yoğunluk üzerinde etkili olmadığı, ancak uzama değerlerinde farklılık yarattığı görülmüştür. Tüm bu bulgular, bitkisel yağların ve alternatif dolgu maddelerinin poliüretan sünger üretiminde işlevsel ve çevre dostu birer seçenek olabileceğini ve üretim parametrelerinin dikkatle optimize edilmesi gerektiğini göstermektedir.

Kaynakça

[1] Saçak, M. (2010). Polimer kimyası (5. Baskı). Gazi Kitabevi Yayınları.

[2] Ashida, K. (2006). Polyurethane and related foams: Chemistry and technology. Taylor & Francis.

[3] Szycher, M. (1999). Szycher’s handbook of polyurethanes. CRC Press.

[4] Ashida, K., Morimoto, K., & Yufu, A. (1995). Properties and performance of flexible polyurethane foams using novel isocyanate formulations. Journal of Cellular Plastics, 31(4), 330–337.

[5] Ashida, K. (1995). Thermosetting foams. In A. H. Landrock (Ed.), Handbook of plastic foams (pp. 11–40). Noyes Publications.

[6] Ashida, K. (n.d.). Urethane modified isocyanurate foams: Chemical structure and fire endurance. In International progress in urethanes (Vol. 3, pp. 115–130). Technomic Publishing.

[7] Saiki, K., Sasaki, K., & Ashida, K. (1994). Flame-retardant properties of flexible polyurethane foams. Journal of Cellular Plastics, 30(6), 470–478.

[8] Ulrich, H. (1978). Recent advances in urethane science and technology. In K. C. Frisch & S. L. Reegan (Eds.), Advances in urethane science and technology (Vol. 5, pp. 49–80). Technomic Publishing.

[9] Appaco Foam Company. (n.d.). Manual on the properties and physical testing of flexible polyurethane foam. Agbor Delta State, Nigeria.

[10] Molina, M. J., & Rowland, F. S. (1974). Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom-catalysed destruction of ozone. Nature, 249(5460), 810–812. https://doi.org/10.1038/249810a0

[11] United Nations Environment Programme. (1987). Montreal Protocol on substances that deplete the ozone layer. UNEP.

[12] Goto, J., Sasaki, K., & Ashida, K. (1995). Mechanical properties of flexible polyurethane foams: Influence of cell structure. Journal of Cellular Plastics, 31(6), 548–555.

[13] Ashida, K. (1994). U.S. Patent No. 5,336,696. U.S. Patent and Trademark Office.

Biyobozunur Malç Alternatifleri: Sentetik Film Sorununa Yerli ve Ekolojik Bir Yaklaşım

Ibtihal Allavi [1], Gediz Uğuz [2,*], Mehmet Tütüncü [3], Sinem Kaya [4], Rana Pelin Mutlu [2], Mert Soylu [2], Merve Yürekli [2] & Şevval Küçükyılmaz [2]

[1] Kimya Mühendisliği Ondokuz

[2] Kimya Mühendisliği Ondokuz Mayıs Üniversitesi

[3] Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü Ondokuz Mayıs Üniversitesi

[4] Çevre Mühendisliği T.c. Çevre, Şehircilik ve Iklim Değişikliği Bakanlığı Orta Karadeniz Temiz Hava Merkez Müdürlüğü

gediz.uguz@omu.edu.tr

Özet

Günümüzde plastik atıkların çevreye ve insan sağlığına olan olumsuz etkileri, özellikle tarımsal üretimde kullanılan sentetik malç filmlerinin sürdürülebilir alternatiflerle değiştirilmesini zorunlu kılmıştır. Bu doğrultuda yürütülen bu çalışmada, şeker pancarı üretiminden elde edilen yan ürünler olan melas ve şilempe kullanılarak, silika ve gliserol katkılı, biyobozunur ve yerli üretim malç filmlerin geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Araştırmanın ilk aşamasında, pektin esaslı polimer filmler, farklı oranlarda silika katkısı ile sentezlenmiş ve %33 silika içeren filmlerin mekanik olarak en uygun özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bu bilgi ışığında, aynı silika oranı korunarak melas ve şilempe katkıları ile yeni film örnekleri üretilmiştir. Geliştirilen filmler, çekme-kopma ve yırtılma dayanımı açısından test edilmiş ve 4 ml melas (PM4) ve 4 ml şilempe (PŞ4) kodlu filmler en yüksek dayanıklılığı göstermiştir.

İkinci aşamada, bu filmlerin tarımsal kullanım potansiyeli, 29 gün süresince domates ve biber fideleri üzerinde değerlendirilmiştir. Deneme sonuçlarına göre, biyobozunur malç kullanılan fideler, doğal yetiştirilen örneklere kıyasla daha hızlı ve sağlıklı gelişmiş, aynı zamanda yabani ot oluşumu gözle görülür biçimde azalmıştır. Bu da biyobozunur malçların hem bitki büyümesini desteklediğini hem de yabancı ot kontrolünü etkili şekilde sağladığını ortaya koymuştur.

Ayrıca kekik yağı ilavesiyle filmlerin küf oluşumuna karşı dayanımı artırılmış, raf ömrü uzatılmıştır. Bu sayede, ürünlerin hem üretim hem de depolama aşamalarında avantaj sağladığı görülmüştür.

Çalışmanın sonunda geliştirilen biyobozunur filmlerin, hem çevresel etkileri azaltan, hem de ekonomik açıdan avantajlı bir çözüm sunduğu tespit edilmiştir. Özellikle ithal sentetik malç filmlere kıyasla kokusuz, ucuz, yerli ve kolay uygulanabilir olması; bu ürünlerin pazarda rekabetçi bir alternatif olabileceğini göstermektedir.

Bu çalışma, tarımda sürdürülebilirliği destekleyen ve yerli atıkların değerlendirilmesine dayanan bir üretim modeliyle, hem akademik hem de endüstriyel düzeyde uygulanabilirliği yüksek bir çözüm ortaya koymaktadır. Sonuçlar, biyobozunur film teknolojilerinin tarımda yaygınlaştırılmasıyla çevre dostu üretim modellerine geçişin mümkün olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Biyobozunur Polimer, Malç Filmi, Melas, Şilempe, Tarımsal Sürdürülebilirlik, Polimer

Problem Durumu

Günümüzde tarımda verimliliği artırmak, yabancı ot kontrolünü sağlamak ve toprak nemini korumak amacıyla yaygın olarak sentetik plastik malç filmleri kullanılmaktadır. Ancak bu malzemeler doğada yüzlerce yıl çözünmeden kalabilmekte, toprakta mikroplastik birikimine neden olmakta ve çevre kirliliğini artırmaktadır. Aynı zamanda bu sentetik malçlar, üretimlerinde fosil kaynaklara bağımlı olmaları nedeniyle hem ekonomik hem de ekolojik açıdan sürdürülebilir değildir. Ayrıca, bertaraf edilme süreçleri ek maliyet ve iş gücü gerektirirken, toprak yapısına ve mikroorganizmalara zarar verebilme potansiyeli taşımaktadır.

Bu sorunlara rağmen, mevcut piyasada biyo-esaslı ve biyobozunur malç alternatifleri hâlâ sınırlı sayıda olup yüksek maliyetli veya ithalata bağımlı ürünlerden oluşmaktadır. Yerli tarım atıklarının değerlendirilerek çevreye zarar vermeyen, ekonomik ve işlevsel biyobozunur malç filmlerinin geliştirilmesine olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Özellikle şeker pancarı endüstrisinden elde edilen melas ve şilempe gibi yan ürünlerin, hem atık yönetimine katkı sunması hem de polimer üretiminde hammadde olarak kullanılması sürdürülebilir bir çözüm sunabilir. Bu noktada, bu tür atıkların değerlendirilerek tarımsal amaçlı biyobozunur malç film üretimi, çevresel sorunları azaltma, ekonomik kalkınmayı destekleme ve yerli kaynakları verimli kullanma açısından önemli bir araştırma problemidir.

Yöntem

Biyobozunur Malç Alternatifleri: Sentetik Film Sorununa Yerli ve Ekolojik Bir Yaklaşım

Bu çalışmada, şeker pancarı üretiminden elde edilen atıklar olan melas ve şilempe kullanılarak silika katkılı biyobozunur polimer filmler üretilmiştir. Araştırma süreci laboratuvar ortamında deneysel olarak gerçekleştirilmiştir ve iki temel aşamadan oluşmuştur.

Ana bağlayıcı olarak pektin, plastikleştirici olarak gliserol, takviye edici olarak ise farklı oranlarda silika (SiO_2) kullanılmıştır.

Film çözeltileri, döküm yöntemi (solvent casting) ile hazırlanmış ve etüvde kurutulmuştur.

İlk aşamada yalnızca silika katkısı ile farklı oranlarda filmler (P0–P4) üretilmiş, %33 silika oranı en uygun değer olarak belirlenmiştir.

Belirlenen %33 silika oranı sabit tutularak, melas (PM1–PM5) ve şilempe (PŞ1–PŞ5) katkıları ile yeni film grupları hazırlanmıştır.

Filmlere küflenmeye karşı kekik yağı eklenmiştir.

Üretilen filmlerin çekme-kopma ve yırtılma testleri, ASTM D882-10 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

En yüksek dayanımı gösteren PM4 ve PŞ4 kodlu filmler seçilmiştir.

Seçilen filmler, domates ve biber fideleri ile 29 gün boyunca karşılaştırmalı olarak denenmiştir.

Bitki gelişimi, yabancı ot kontrolü ve genel performans açısından gözlemler yapılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çalışma sonucunda, doğada kısa sürede bozunabilen, toksik olmayan, çevre dostu biyobozunur malç filmlerin başarıyla sentezlenmesi beklenmektedir. Geliştirilen filmlerin yabancı ot kontrolü, toprak neminin korunması ve bitki büyümesi üzerindeki olumlu etkileriyle, geleneksel sentetik malçlara sürdürülebilir bir alternatif oluşturması öngörülmektedir [1-3]. Melas ve şilempe gibi yerli ve düşük maliyetli tarım atıklarının değerlendirilmesiyle, tarımsal üretim için ekonomik ve ithalata bağımlı olmayan bir çözüm sunulması beklenmektedir. Silika katkısı sayesinde üretilen biyobozunur filmlerin, yeterli çekme ve yırtılma mukavemetine sahip olması, tarımsal uygulamalarda fiziksel olarak dayanıklı bir yapı sunması beklenmektedir [4-6]. Filmlerin kullanıldığı bitkilerde (biber ve domates fideleri) daha hızlı kök gelişimi, daha az yabani ot oluşumu ve genel bitki sağlığında iyileşme görülmesi öngörülmektedir.Çalışmanın, biyobozunur polimer teknolojileri ve sürdürülebilir tarım uygulamaları alanında hem akademik literatüre hem de yerli üretim politikalarına katkı sağlaması beklenmektedir [7].

Bu çalışmanın sonunda, şeker pancarı endüstrisinin yan ürünleri olan melas ve şilempe kullanılarak çevre dostu, ekonomik ve biyobozunur malç filmlerin başarıyla sentezlenmesi beklenmektedir. Geliştirilen bu filmlerin, özellikle %33 silika oranı ile güçlendirilmiş versiyonlarının, tarımsal uygulamalarda yeterli mekanik dayanıklılığa ve toprakta kullanılabilirliğe sahip olacağı öngörülmektedir. Film üretiminde kullanılan pektin, gliserol ve silika gibi katkı maddeleri sayesinde, hem elastikiyet hem de çekme-kopma dayanımı açısından performansı yüksek ürünlerin elde edilmesi beklenmektedir.

Ayrıca, üretilen filmlerin domates ve biber fideleri gibi yaygın tarım ürünleri üzerinde yapılan saha testlerinde, bitki gelişimini desteklediği, yabancı ot oluşumunu azalttığı ve toprak neminin korunmasına katkı sağladığı gözlemlenecektir. Filmlere eklenen kekik yağı sayesinde ürünlerin raf ömrünün uzaması ve küflenmeye karşı direncinin artması da beklenen olumlu sonuçlar arasındadır.

Sonuç olarak, bu biyobozunur malç filmlerin, geleneksel sentetik malçlara sürdürülebilir bir alternatif sunarak hem ekonomik hem de çevresel anlamda önemli faydalar sağlayacağı düşünülmektedir. Üstelik bu ürünlerin yerli atıklardan üretilmesi, dışa bağımlılığı azaltacak ve döngüsel ekonomi yaklaşımına katkı sunacaktır. Tarım sektöründe çevreye duyarlı uygulamaların yaygınlaşmasına öncülük edebilecek bu çalışma, aynı zamanda biyopolimer teknolojileri alanında da yenilikçi bir adım olacaktır.

Kaynakça

[1] Bajpai, P. K., Singh, I., & Madaan, J. (2014). Development and characterization of PLA-based green composites: A review. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 27(1), 52–81. https://doi.org/10.1177/0892705712439571

[2] Ekinci, M., & Dursun, A. (2006). Sebze Yetiştiriciliğinde Malç Kullanımı. Derim Dergisi, 23(1), 20-27.

[3] Haider, T. P., Völker, C., Kramm, J., Landfester, K., & Wurm, F. R. (2019). Plastics of the Future? The Impact of Biodegradable Polymers on the Environment and on Society. Angewandte Chemie International Edition, 58(1), 50-62. https://doi.org/10.1002/anie.201805766

[4] Malinconico, M. (2017). Soil Degradable Bioplastics for a Sustainable Modern Agriculture. Springer International Publishing.

[5] Muthuraj, R., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2018). Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A review. Polymer Reviews, 58(3), 420–462. https://doi.org/10.1080/15583724.2017.1351466.

[6] Rujnić-Sokele, M., & Pilipović, A. (2017). Challenges and opportunities of biodegradable plastics: A mini review. Waste Management & Research, 35(2), 132–140. https://doi.org/10.1177/0734242X16683272

[7] Scarascia-Mugnozza, G., Sica, C., & Russo, G. (2012). Plastic materials in European agriculture: actual use and perspectives. Journal of Agricultural Engineering, 43(3), 45–51. https://doi.org/10.4081/jae.2012.3.45

Biyokütle Tabanlı Adsorban ile Mikroplastiklerin Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması

Sıla Mert [1], Emine Ekinci [1,*], Birce Pekmezci Karaman [1] & Nuray Oktar [1]
[1] Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi
eminekaya@gazi.edu.tr

Özet

Plastikler, çok yönlülükleri, dayanıklılıkları ve düşük maliyetleri sayesinde modern yaşamın hemen her alanında vazgeçilmez malzemeler hâline gelmiştir. Ancak bu malzemelerin yaygın ve uzun süreli kullanımı, özellikle sulu ortamlarda giderek artan mikroplastik (MP) kirliliği ile ciddi çevresel sorunları da beraberinde getirmektedir. Genellikle 5 mm'den küçük plastik parçacıklar olarak tanımlanan mikroplastikler, yalnızca çevrede kalıcı olmakla kalmaz; aynı zamanda toksik kirleticilerin taşıyıcısı olarak ekosistemleri tehdit eder.

Bu çalışmanın amacı, mikroplastik kirliliğini azaltmaya yönelik ekonomik, çevre dostu ve yüksek verimli yeni adsorbanlar geliştirmektir. Bu doğrultuda, adsorban materyal olarak ağaç kabuğundan aktif karbon sentezlenmiştir. Sentezlenen adsorbanların fiziksel ve kimyasal özellikleri çeşitli fizikokimyasal karakterizasyon yöntemleri ile analiz edilmiş ve mikroplastik giderimine yönelik adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir.

Yüksek yüzey alanı ve zengin fonksiyonel gruplara sahip olması, sentezlenen aktif karbonu etkili bir mikroplastik adsorbanı olarak öne çıkarmaktadır. Elde edilen deneysel veriler doğrultusunda, adsorpsiyon süreci denge izotermleri (Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin–Radushkevich) ile değerlendirilmiş; ayrıca kinetik analizler yardımıyla adsorpsiyon mekanizmasının zamana bağlı davranışı detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Mikroplastik, Adsorpsiyon, Aktif Karbon, Biyosorbent, Su Arıtımı

Bu çalışma, Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (FGA-2023-8918 kodlu proje) tarafından desteklenmiştir.

Problem Durumu

Plastik kullanımındaki artış, çevresel etkileri de beraberinde getirmiştir. Özellikle 5 mm'den küçük plastik parçacıkları olan mikroplastikler (MP'ler), sucul ortamlarda hızla yayılmakta ve ciddi ekosistem tehditleri oluşturmaktadır [1,2]. Bu parçacıklar uzun süre doğada kalabilirken, aynı zamanda ağır metaller, antibiyotikler ve kalıcı organik kirleticileri de yüzeylerinde taşıyabilirler. Bu durum, mikroplastikleri hem fiziksel hem de kimyasal risk kaynağı hâline getirmektedir. Mevcut su arıtma teknolojileri (membran filtrasyonu, kimyasal koagülasyon-flokülasyon, ileri oksidasyon prosesleri vb.) etkin sonuçlar sunsa da, maliyet, enerji tüketimi, membran tıkanması gibi çeşitli sınırlamalar barındırmaktadır [3-5]. Bu nedenle, düşük maliyetli, ölçeklenebilir ve çevre dostu alternatiflere duyulan ihtiyaç artmaktadır. Son yıllarda adsorpsiyon prosesi umut vadeden bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Çalışmada, ağaç kabuğu gibi yenilenebilir ve bol miktarda bulunabilen tarımsal atıklardan elde edilen çevre dostu adsorbanların mikroplastik giderimindeki etkisi incelenmiştir. Bu malzemelerin kimyasal aktivasyonla yüksek yüzey alanına ve fonksiyonel gruplara sahip hale getirilmesi, hem atık yönetimi hem de su arıtımı açısından çifte fayda sağlamaktadır.

Yöntem

Çalışmada, tarımsal atık kaynaklı biyosorbentlerin, sudaki mikroplastiklerin giderimindeki etkinliği araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar üç ana aşamadan oluşmaktadır: (i) biyosorbent/adsorban sentezi, (ii) detaylı fizikokimyasal karakterizasyon çalışmaları ve (iii) mikroplastiklerin adsorpsiyonuna yönelik deneysel uygulamalar.

İlk aşamada, adsorban malzemelerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Yerel ve düşük maliyetli tarımsal atık olan ağaç kabuğu, aktif karbon üretiminde ham madde olarak kullanılmıştır. Kimyasal aktivasyon yöntemiyle potasyum hidroksit (KOH) kullanılarak hammadde ile aktivatör arasındaki oran 4:1 olacak şekilde belirlenmiştir. Karışım 24 saat boyunca karıştırılmış ve ardından 100 °C'de kurutulmuştur. Karbonizasyon işlemi, inert atmosferde (argon gazı altında) 800 °C sıcaklıkta bir saat süreyle sabit yataklı cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen karbon malzemesi, konsantre HCl ile reaktif kalıntı ve kül giderimi sağlanarak saflaştırılmış, ardından saf suyla yıkanarak nötr pH'a ulaştırılmış ve son olarak kurutulmuştur. Kurutulan aktif karbon, adsorban olarak kullanılmıştır.

İkinci aşama, sentezlenen adsorbanların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesini içermektedir. Bu amaçla; yüzey morfolojisi ve elementel analiz için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS), kristal yapı analizi için X-Işını Difraksiyonu (XRD), yüzey fonksiyonel gruplar için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve özgül yüzey alanı ölçümleri için Brunauer–Emmett–Teller (BET) analizleri yapılmıştır.

Üçüncü aşamada, mikroplastik adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan mikroplastik çözeltilerine adsorban eklenmiş ve karışımlar 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilerek dengeye ulaşması sağlanmıştır. Denge sonrasında santrifüj ile katı-sıvı ayrımı yapılmış ve süzüntüde kalan mikroplastik konsantrasyonu UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak ölçülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesi, başlangıç ve denge konsantrasyonları arasındaki fark esas alınarak hesaplanmıştır. Deneylerde ayrıca adsorbanların yeniden kullanılabilirliği de test edilmiştir. Elde edilen deneysel veriler detaylı olarak yorumlanmış ve adsorpsiyon denge verilerinin izoterm modellerine uyumluluk durumu araştırılmıştır. Ayrıca kinetik analizi amacıyla deneysel verilere yalancı birinci ve ikinci derece kinetik model uygulanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Ağaç kabuklarından sentezlenen aktif karbonların kristal yapılarını belirlemek amacıyla X-ışını kırınımı (XRD) analizi gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonun XRD desenleri sonucunda, amorf grafit karbona karşılık gelen pikler belirlenmiştir. Ayrıca aktif karbonun (AC) bazı fiziksel özelliklerini incelemek için N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiş ve yüksek yüzey alanına sahip olduğu (>750 m^2/g) tespit edilmiştir. Ayrıca, aktif karbonların hedeflendiği şekilde IUPAC sınıflandırmasına göre mikro-mezogözenekli bir yapıda olduğu belirlenmiştir. Ağaç kabuğundan elde edilen aktif karbonların yapısındaki elementlerin yüzdesi de analiz edilmiştir. Ağaç kabuğunun yapısında yaklaşık %60 oranında karbon bulunduğu görülmüş; ancak karbonizasyon işlemi sonucunda bu oran %95'e kadar yükseltilmiştir. Ayrıca SEM analizlerinde homojen gözenekli bir yapı gözlenmiş olup karakterizasyon analizleri sonucunda aktif karbonun başarıyla sentezlendiği belirlenmiştir.

Sentezlenen aktif karbon ile mikroplastik adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel veriler farklı adsorpsiyon izoterm modelleri (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich) ile analiz edilmiştir. Buna ek olarak, kinetik mekanizmaların anlaşılması amacıyla yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri uygulanmıştır. Bu analizler sayesinde adsorpsiyon süreçlerinin hangi modele daha uygun olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda da mikroplastik gideriminde atık ağaç kabuğundan elde edilen aktif karbonun diğer adsorbentlere alternatif bir adsorbent olarak kullanılabileceği görülmüştür.

Kaynakça

[1]: Andrady, A. L. (2011). Microplastics in the marine environment. Marine Pollution Bulletin, 62(8), 1596-1605. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030

[2]: Dey, T.K., Uddin, M., Jamal, M., (2021). Detection and removal of microplastics in wastewater: evolution and impact. Environ. Sci. Pollut. Control Ser. 28 (14),16925–16947. https://doi.org/10.1007/s11356-021-12943-5

[3]: Ganie, Z. A., Khandelwal, N., Tiwari, E., Singh, N., & Darbha, G. K. (2021). Biochar-facilitated remediation of nanoplastic contaminated water: Effect of pyrolysis temperature induced surface modifications. Journal of Hazardous Materials, 417, 126096. doi:10.1016/j.jhazmat.2021.126096

[4]: Thompson, R. C., Olsen, Y., Mitchell, R. P., Davis, A., Rowland, S. J., John, A. W. G., McGonigle, D. & Russell, A. E. (2004) Lost at sea: where is all the plastic? Science 304, 838–838. (doi:10.1126/science.1094559)

[5]: Verma, A., Sharma, G. , Kumar, A. , Dhiman, P. , Mola, G. T. , Shan, A., & Si, C. (2024). Microplastic pollutants in water: A comprehensive review on their remediation by adsorption using various adsorbents. Chemosphere, 352, 141365. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141365

"Karaman Kimyonu (Carum Carvi)" tohumundan çevre dostu yöntemle bioaktif bileşen ekstraksiyonu

Rabia Fırat [1,*], Buse Ormancı [1], Aslı Gök [1], Özge Demir [2], Şah Ismail Kırbaşlar [3] & Kemal Özgür Boyanay [4]

[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

[2] Kimya Mühendisliği Bölümü Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

[3] Kimya Mühendisliği Bölümü. Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

[4] Temel Işlemler ve Termodinamik Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

rabia.firat@ogr.iuc.edu.tr

Özet

Bu çalışma, Carum carvi (Karaman kimyonu) tohumlarından toplam antioksidan kapasitesi (TAC) yüksek özütlerin çevre dostu ekstraksiyon teknikleri ile elde edilmesini amaçlamaktadır. Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon (MAE) ve Ultrasonik Destekli Ekstraksiyon (UAE) yöntemleri değerlendirilmiş; süreç optimizasyonu Design Expert yazılımı kullanılarak Box-Behnken deney tasarımı çerçevesinde modellenmiştir. Ekstarksiyon süreçleri, 3 farklı derin ötektik çözücü ile (DES) yürütülmüş, elde edilen ekstrakların toplam antioksidan kapasitesi (TAC) CUPRAC analiz yöntemi ile test edilmiştir. Deneysel veriler varyans analizi (ANOVA) ile test edilmiş gerekli modellemeler oluşturulmuştur.

Sonuçlara göre, MAE modelinin determinasyon katsayısı (R^2) 0.9605 olarak bulunmuş, bu değer UAE yöntemine ait modelin R^2 değeri olan 0.9436'dan daha yüksek çıkmıştır. Yöntemlerin regresyon katsayıları karşılaştırıldığında, MAE modelinin UAE modeline kıyasla daha yüksek istatistiksel doğruluk ve açıklayıcılık sunduğu gözlemlenmiştir. MAE yöntemiyle gerçekleştirilen ekstraksiyon çalışmalarında en yüksek TAC değeri 0.3108 mmol Trolox ekivalanı/g örnek olarak elde edilirken; aynı DES çözücüsü ile gerçekleştirilen UAE ekstraksiyon modelinde en yüksek TAC değeri 0.1647 mmol Trolox ekivalanı/g örnek olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bu TAC değerleri, nötr pH koşullarında çalışan ve geniş spektrumda antioksidan kapasitesi ölçümü sağlayan CUPRAC (Cupric Reducing Antioxidant Capacity) yöntemi ile analiz edilmiştir. Bu yöntem ile elde edilen ölçümler, regresyon modelleri ile uyumlu ve doğrusal sonuçlar vermiştir.

Regresyon katsayıları temelinde yapılan değerlendirmede; MAE yöntemi daha fazla sayıda değişkenin ve etkileşim teriminin modele anlamlı katkı sağladığı, dolayısıyla daha kompleks fakat yüksek verimli bir sistem ortaya koyarken; UAE yöntemi ise daha sade yapıda, belirli parametrelerin baskın olduğu ve model kararlılığının yüksek olduğu bir yapı sergilemektedir.

Anahtar Kelimeler: Carum Carvi, MAE, UAE, DES, ANOVA

Problem Durumu

Günümüzde insan sağlığını tehdit eden başlıca moleküler etkenlerin başında reaktif oksijen türleri (ROS) gelmektedir. Serbest radikallerin neden olduğu oksidatif stres, DNA, protein ve lipid yapılarında geri dönüşü olmayan hasarlara yol açmakta; kanser, Alzheimer, Parkinson ve kardiyovasküler hastalıklar gibi birçok dejeneratif hastalığın patofizyolojisinde temel rol oynamaktadır [1]. Bu süreci engellemenin en etkili yolu, dışarıdan alınan doğal antioksidan bileşikler aracılığıyla serbest radikalleri nötralize etmektir. Antioksidanlar yalnızca sağlık açısından değil, aynı zamanda gıda, kozmetik ve farmasötik endüstride ürünlerin raf ömrünü uzatma, kaliteyi koruma ve fonksiyonel değer katma açısından da büyük öneme sahiptir [2].

Sentetik antioksidanların toksik ve kansorejenik etkiler göstermesi nedeniyle doğal kaynaklara yönelim artmıştır. Doğal antioksidan elde etmek amacı ile yapılan çalışmalarda ise geleneksel çözücülerle yapılan ekstraksiyon işlemleri çevresel açıdan zararlı, maliyetli ve zaman alıcı bulunmaktadır. Bu noktada yeşil ekstraksiyon teknikleri arasında bulunan Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon (MAE) ve Ultrasonik Destekli Ekstraksiyon (UAE) teknikleri, hem enerji verimliliği hem de daha yüksek verim sağlama açısından ön plana çıkmaktadır [3]. Ancak bu yöntemlerde kullanılan çözücülerin çevre dostu ve biyolojik olarak uyumlu olması kritik bir gerekliliktir.

Bu bağlamda, Doğal Derin Ötektik Çözücüler (DES), düşük toksisite, biyobozunurluk ve geri dönüştürülebilirlik gibi avantajlarıyla sürdürülebilir ekstraksiyon teknolojilerinin temel bileşenleri arasında yer almaktadır [4]. Çalışmanın temel problemi, Karaman kimyonu gibi biyolojik potansiyeli yüksek yerel bir türden, geleneksel yöntemlerin yerine yeşil çözücü ve teknikler ile maksimum antioksidan kapasiteye ulaşabilmektir. Bu aynı zamanda hem çevresel hem de ekonomik açıdan sürdürülebilir bir çözüm modeli oluşturmaktadır.

Yöntem

Bu çalışmada, Karaman kimyonu örneklerinden antioksidan bileşiklerin ekstraksiyonu için iki farklı yeşil ekstraksiyon yöntemi olan MAE ve UAE uygulanmıştır. Çalışmanın deneysel tasarımı için Box-Behnken Tasarımı (BBD) kullanılmış, böylece üç bağımsız değişkenin (güç, süre, katı/sıvı oranı) TAC (Toplam Antioksidan Kapasite) üzerindeki etkileri optimize edilmiştir. Design Expert yazılımı kullanılarak oluşturulan deney setleri, optimum olarak belirlenen çözelti için 17 koşulda gerçekleştirilmiş ve yanıt değişkeni olarak CUPRAC yöntemiyle belirlenen antioksidan değerleri kullanılmıştır.

Ekstraksiyon işlemleri sırasında çözücü olarak yalnızca üç farklı DES sistemi tercih edilmiştir: kolin klorür ile 1,4 butanediol, D sorbitol ve üre'nin 1:2 oranında karışımları, her biri %30 (w/w) su içermektedir. Bu çözücüler, hidrojen bağı oluşturma kapasitesi, viskozite ve polarite açısından farklılık gösterdiğinden, ekstraksiyon veriminde önemli varyasyonlara neden olmuştur. Her üç sistem de literatürde bitkisel matrikslerden polifenol ekstraksiyonu için önerilmiş olup, çevresel sürdürülebilirlikleri nedeniyle tercih edilmiştir [4], [5].

Oluşturulan modellerin istatistiksel anlamlılığı varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilmiş; p-değerleri, F-değerleri ve R^2, ayarlanmış R^2 ve tahmin edilebilir R^2 gibi uyum istatistikleri dikkate alınarak modelin geçerliliği analiz edilmiştir. Ayrıca, 3 boyutlu yüzey grafiklerinden yararlanılarak değişkenler arası etkileşimler görsel olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, gelecekte farklı bitkisel türler ve DES kombinasyonları için öngörü sağlayabilecek matematiksel modeller sunmaktadır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yürütülen ön analizler sonucunda hem MAE hem de UAE yöntemlerinin, Karaman kimyonu örneklerinden antioksidan bileşiklerin elde edilmesinde yüksek verimlilik sağladığı gözlemlenmiştir. UAE yöntemi için oluşturulan kuadratik modelin F-değeri 72.43 olup $p < 0.0001$ düzeyinde anlamlı bulunmuştur. R^2 değeri 0.9436, ayarlanmış R^2 0.9305 ve tahmin edilebilir R^2 0.8902 olarak hesaplanmış, bu da modelin hem güçlü hem de öngörülebilir olduğunu göstermektedir. MAE yöntemi için ise modelin R^2 değeri 0.9605 olup, özellikle katı/sıvı oranı ($p = 0.0001$) gibi bazı faktörlerin yüksek anlamlılık düzeyinde etkili olduğu ortaya konmuştur.

Geçici verilere göre, özellikle Kolin Klorür : Üre içeren DES sistemiyle gerçekleştirilen MAE işleminde en yüksek CUPRAC değerine ulaşılmıştır. Literatürde de benzer şekilde, bu çözücü sistemlerinin fenolik bileşikler üzerinde yüksek çözünürlük sağladığı bildirilmiştir [4], [6]. Ayrıca UAE'nin düşük sıcaklıkla çalışması nedeniyle, ısıya duyarlı bileşiklerin bozulmadan ekstrakte edilmesine olanak tanıdığı ve bu açıdan daha stabil sonuçlar verdiği düşünülmektedir [1].

Bu çalışma sonucunda elde edilen matematiksel modellerin, farklı bitkisel materyaller üzerinde yapılacak ileri çalışmalar için temel teşkil etmesi beklenmektedir. Ayrıca, yeşil çözücü ve enerji verimli ekstraksiyon yöntemlerinin bir araya getirilmesi sayesinde, gıda ve farmasötik endüstriler için sürdürülebilir üretim süreçlerine katkı sunulması hedeflenmektedir.

Kaynakça

[1] H. Chemat, Z. Rombaut, A. Meullemiestre, et al., "Review of green food processing techniques. Preservation, transformation, and extraction," Innovative Food Science & Emerging Technologies, vol. 41, pp. 357–377, 2017.

[2] V. Lobo, A. Patil, A. Phatak and N. Chandra, "Free radicals, antioxidants and functional foods: Impact on human health," Pharmacognosy Reviews, vol. 4, no. 8, pp. 118–126, 2010.

[3] G. Cravotto, C. Binello, A. A. Merizzi and A. M. Avogadro, "Food applications of microwave and ultrasound: green tools for process intensification," Frontiers in Nutrition, vol. 5, pp. 75, 2018.

[4] N. P. E. Hikmawanti et al., "Natural Deep Eutectic Solvents (NADES): Phytochemical Extraction Efficiency and Applications in Pharmaceuticals," Molecules, vol. 26, no. 23, p. 7237, 2021.

[5] D. Dai and R. J. Mumper, "Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties," Molecules, vol. 15, no. 10, pp. 7313–7352, 2010.

[6] A. García-Roldán et al., "Natural deep eutectic solvents as green extraction media for phenolic compounds from spent coffee ground," Frontiers in Plant Science, vol. 13, pp. 1072592, 2022.

Fermantasyon Ortamından Etanol ve Bazı Karboksilik Asitlerin Ayrıştırılması Amacıyla Membran Sistemlerinin Kullanılması

Zeynep Yılmazer Hitit [1,*], Murat Kaan Gülsoy [2], Suna Ertunç [2] & Bülent Akay [2]

[1] Department of Chemical Engineering Ankara University

[2] Kimya Mühendisliği Ankara Üniversitesi

zyilmazer@ankara.edu.tr

Özet

Fermantasyon yoluyla biyoetanol üretimi, fosil kaynaklara olan bağımlılığın azaltılması ve sürdürülebilir enerji ihtiyacının karşılanması açısından önemli bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. Ancak bu süreçte etanolün yanı sıra karboksilik asitler gibi bazı istenmeyen yan ürünler de oluşmakta, bu da ürün saflığını azaltmakta ve ileri saflaştırma işlemlerinin enerji maliyetini artırmaktadır. Bu çalışmada, fermantasyon kaynaklı bu yan ürünlerin ayrıştırılabilirliğini incelemek amacıyla, geleneksel yüksek enerjili teknikler yerine membran filtrasyon sistemlerinin kullanımı araştırılmıştır.

Çalışma kapsamında, etanol, asetik asit, propiyonik asit, bütirik asit ve hekzanoik asit içeren sentetik çözeltiler hazırlanmış ve altı farklı filtrenin yer aldığı bir sistemde bu çözeltiler filtrelenmiştir. Deney boyunca her filtrenin çıkışından belirli aralıklarla numuneler alınmış ve bu örnekler üzerinde pH, iletkenlik ve gaz kromatografisi (GC) analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler, filtrelerin hem etanol hem de karboksilik asitleri belirli oranlarda tutabildiğini göstermiştir. Ayrıca filtreleme sonrasında çözeltinin pH ve iletkenlik değerlerinde anlamlı değişiklikler gözlenmiştir.

Bu bulgular, membran filtre sistemlerinin yalnızca geleneksel su arıtımı için değil, aynı zamanda biyoproseslerden kaynaklanan atıkların arıtılmasında da kullanılabileceğini ortaya koymakta; düşük enerji gereksinimi ve maliyet avantajıyla bu sistemlerin sürdürülebilir biyoyakıt üretim süreçlerinde etkili bir alternatif sunabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Biyoetanol, Membran Filtrasyon, Karboksilik Asitler, Ters Ozmoz, İletkenlik, Alternatif Downstream Yöntemleri, Sürdürülebilirlik

Problem Durumu

Dünya nüfusunun hızla artması, endüstri ve kentleşmenin de hız kazanmasıyla birlikte dünya genelinde enerji ihtiyacı her geçen gün artmaktadır [1]. Dünyanın enerji ihtiyacı büyük oranda petrol, kömür, doğalgaz gibi fosil yakıtlar ile karşılanmaktadır [2]. Yakın gelecekte konvansiyonel enerji kaynaklarının artan enerji ihtiyacını tek başına karşılayamayacağı düşünülmektedir [3,4]. Fosil yakıtların kullanımının çevreye ciddi zararlarının olduğu, çok miktarda salınan sera gazının ısıyı hapsedeceği ve küresel ısınmayı hızlandıracağı da bilinmektedir [5]. Bu nedenle birçok araştırmacı sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi ve kullanımı üzerinde çalışmalar yapmaktadır [6]. Son yıllarda, küresel petrol rezervlerinin yavaş yavaş tükenmesi ve iklim değişikliği konusunun gündemde olması nedeniyle biyo-bazlı yakıtlara olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır [7,8]. Biyoyakıt, azalan fosil yakıt kaynaklarını desteklemek için önemli bir yenilenebilir enerji kaynağı olarak kabul edilmiştir [9]. Biyoyakıtlar esas olarak transesterifikasyon, fermantasyon, gazlaştırma gibi farklı işlemlerle üretilen biyoetanol, biyogaz ve biyodizelden oluşur [8, 10,11]. Biyoetanol %34.7 oksijen içerdiği için çevre dostu oksijenli bir yakıttır. Bu durum neticesinde etanol benzinden %15 daha yüksek yanma verimliliğine sahiptir. Böylece yakıt olarak etanol kullanımı partikül ve azot oksitlerin emisyonunu düşürür [12]. Gıda güvenliğinin ve arzının etkilenmemesi ve sürdürülebilir üretim gibi nedenlerle fermantasyon yolu ile gıda ve tarımsal ürünler dışındaki kaynaklardan biyoyakıtların üretilmesi daha cazip bir seçenek haline gelmektedir [7, 13-15]. Biyoetanol üretiminde kullanılan fermentasyon prosesleri çevre dostu ve sürdürülebilir bir yöntem sunarken, bu süreçte yalnızca etanol değil; asetik, bütirik ve hekzanoik asit gibi karboksilik asitler de yan ürün olarak oluşmaktadır [16-19]. Bu asitlerin ve safsızlıkların varlığı, biyoetanolün saflaştırılmasını zorlaştırmakta ve nihai ürün verimliliğini düşürmektedir [16]. Geleneksel olarak bu tür karışımların ayrıştırılmasında kademeli damıtma veya ekstraktif damıtma gibi işlemler kullanılmaktadır [16]. Ancak bu teknikler yüksek enerji tüketimi, operasyonel zorluk ve maliyetli ekipman kullanımı nedeniyle sürdürülebilir üretim hedefleriyle tam uyum göstermemektedir. Bu durum, daha düşük enerji tüketimli ayırma teknolojilerine duyulan ilgiyi son yıllarda önemli ölçüde artmıştır.

Dünya genelinde atık su ve içme suyu arıtma proseslerinde çoğunlukla membran filtreler kullanılmaktadır. Membran arıtma prosesleri çözünmüş ve kolloidal bileşenlerin sudan gideriminde kullanılır. Partiküller zorunlu olarak membran üzerindeki ince açıklıklarda tutulurlar. Esasında membran teknolojisinin su arıtımındaki esas kullanım alanları filtrasyon, mikroorganizma giderimi, sertlik, uçucu organikler, diğer çözünebilir organiklerin giderimi ve biyolojik arıtmadır [20]. Membran filtrelerin belirtilen özellikleri ve literatürdeki çeşitli kullanımların incelenmesi [17,20-24] ile, membranlı filtre setlerinin fermentasyon ortamından etanolün ve diğer safsızlıkların ayrılmasındaki etkinliği bu çalışmada araştırılmıştır. Deney sistemi kurulurken membran filtrelerin tıkanmasını ve kirlenmesini minimize etmek ve sistem maliyetlerini düşürmek amacıyla 1 adet Polipropilen Sediment (tortu) Filtre, 1 adet Granül Aktif Karbon (GAC) Filtre, 1 adet Sıkıştırılmış Aktif Karbon Blok (CTO) Filtre, 1 adet Ultrafiltrasyon Filtre ve 2 adet Ters Ozmoz Filtre kullanılmış ve 6 aşamalı bir filtrasyon sistemi hazırlanmıştır. Her filtre çıkışında etanol ve diğer organik maddelerin geçirgenliği değerlendirilmiştir.

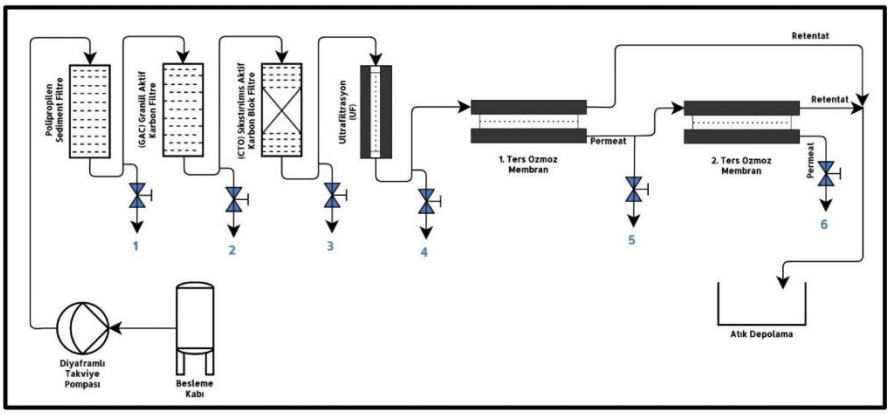
Karboksilik asitler suda çözündüklerinde zayıf asit özelliği göstererek kısmi iyonlaşma ile H^+ ve karboksilat ($R\text{-}COO^-$) iyonları oluşturur. Bu iyonlar, çözeltinin elektriksel iletkenliğine önemli ölçüde katkı sağlar. Bir filtrasyon sürecinin çıkışında gözlenen iletkenlik azalması, iyonik türlerin (özellikle karboksilatların) tutulduğuna işaret eder. Bu nedenle her filtre çıkışının iletkenlik değerleri ölçülerek iyon giderimi nicel olarak analiz edilmiştir.

Yöntem

Fermentasyon ile biyoetanol üretiminde ana ürün olan etanol ve yan ürünlerin ayrılması işleminde genellikle damıtma gibi yüksek maliyetli ve yüksek enerji gerektiren teknikler kullanılmaktadır. Fermentasyon ortamındaki inhibisyonlarıengellemek amacıyla çeşitli membran teknolojileri kullanılmış olsa da etanol ve yan ürünlerin ayırımında membran teknolojisinin kullanımına dair yeterli çalışmalar yapılmamıştır. Bu çalışmada asetik, propiyonik, bütirik ve hekzanoik asitler ile Etanol içeren bir çözelti hazırlanarak fermentasyon ortamı simüle edilmiştir. Bu sentetik biyolojik çözelti, arıtma filtrelerinden oluşan bir sistemden geçirilerek test edilmiştir. Ayrıca tüm filtre çıkışlarından alınan örneklere pH ve iletkenlik ölçümü yapılarak iyonların uzaklaşıp uzaklaşmadığı kontrol edilmiş ve detaylı Gaz Kromatografisi analiziyle de tüm filtrelerin etkinliği araştırılmıştır.

Deney Düzeneği

Deneyin gerçekleştirilmesi için aşağıda Şekil 1'de P&ID diyagramı verilen ve elemanları aşağıda tanıtılacak olan deney sistemi kurulmuştur.



Şekil 1. Deney Sisteminin P&ID Diyagramı

Deney sistemi kurulurken ve deney gerçekleştirilirken aşağıdaki araç ve ekipmanlar kullanılmıştır:

- Besleme akışı yapılması için 5 Litrelik beher
- Diyaframlı Takviye Pompası
- Sediment Filtre
- GAC Granul Carbon Filtre
- Quick CTO Carbon Block Filtre
- Ultrafiltrasyon filtresi
- Ters Osmoz Membran Filtre 1
- Ters osmoz Membran Filtre 2
- Akış hızı ölçümü ve çözelti hazırlanması için dereceli silindirler
- Erlenler
- Karıştırıcı

Deney Yöntemi

Yukarıda değinilen problemin çözümü için iki farklı deney planlanmıştır. Deney1'de besleme sıvısına 5'er mM Asetik Asit, Propiyonik Asit, Bütirik Asit ve Hekzanoik Asit eklenmesi kararlaştırılmış ve 5 Litrelik çözelti hazırlanmıştır. Bu sayede ortamda etanol olmadan karboksilik asitlerin hangi filtrelerde tutulduğu gözlemlenmiştir. Sonrasında ise Deney2 olarak aynı çözeltiye 5 mM etanol de eklenerek etanol varlığında filtrelerin performansı gözlemlenmiştir. Deneylerin yapılış prosedürü aşağıda adım adım detaylıca açıklanmıştır.

İlk olarak fermentasyon ortamını simüle etmek için çözeltiler hazırlanır. Bu amaçla Asetik, Propiyonik, Bütirik ve Hekzanoik Asit (Sigma-Aldrich) ve Etanol (Sigma-Aldrich, absolute ≥99.8% (GC)) kullanılmıştır ve herbir asitin son derişimi 5 mM olacak şekilde 5 litre çözelti hazırlanmıştır. Çözeltiler etanol içeren ve içermeyen şekilde aynı verilerle 1. ve 2. Deneyde kullanılmak üzere her deney için deneyin hemen öncesinde hazırlanmıştır.

Hazırlanan çözeltilerden deneye başlanmadan önce Falcon tüplerine numune alınarak ağzı kapatılmıştır. Ardından filtrelere gönderilmek üzere diyafram pompadan gelen emiş hortumu çözeltinin bulunduğu besleme kabına daldırılmış ve sistem çalıştırılmıştır. Sırası ile hızlı bir şekilde 1 numaralı musluktan başlayarak musluklar açılıp Falcon Tüplerine numune alımı gerçekleştirilmiştir. Retentat (Atık) akımından da numune alınarak deney sonlandırmıştır. Alınan numunelerin İletkenlik, pH ve Gaz Kromatografisi analizleri yapılmıştır. Analizler yapılırken homojenliği sağlamak ve iyi karışmış bir ortam oluşturmak amacıyla Falcon tüpleri iyice çalkalanmalıdır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

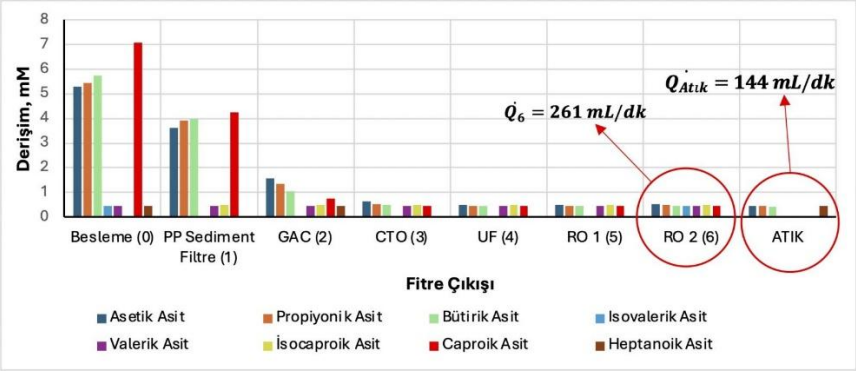
Bu çalışmada, etanol ve karboksilik asitlerin su arıtımında yaygın olarak kullanılan membran filtrelerle ayrıştırılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla iki deney tasarlanmış, ilk deneyde yalnızca karboksilik asit içeren bir çözelti, ikinci deneyde ise aynı çözeltiye 5 mM etanol ilave edilerek filtreleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Numune musluklarından alınan örneklerde GC, iletkenlik ve pH analizleri yapılmış ve Şekil 4-8'de verilmiştir.

GC analizleri sonucunda, başlangıçta yalnızca asetik (C2), propiyonik (C3), bütirik (C4) ve hekzanoik (C6) asitler bulunan çözeltilerde, zamanla izovalerik, valerik, isokaproik, caproik ve heptanoik asitlerin de oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu durum, karboksilik asitlerin çözeltide birbirleriyle kimyasal dönüşüme uğradığını göstermektedir. Etanolün ilave edildiği ikinci deneyde ise ikincil asit türlerinin daha az oluştuğu belirlenmiştir. Bu, etanolün çözeltideki redoks dengesine ve çözünürlük ortamına etki ederek karboksilik asit dönüşümlerini baskıladığını göstermektedir.

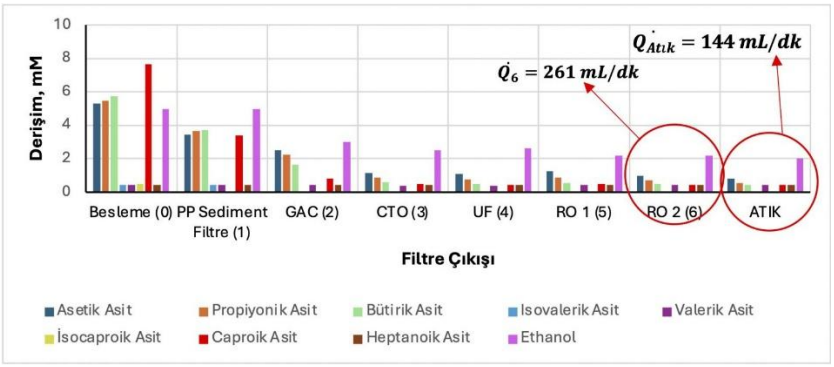
Şekil 2-4'te filtre performansları detaylı olarak incelendiğinde; PP sediment filtre yalnızca fiziksel tortuları tutmuş, kimyasal bileşenlerde düşük etki göstermiştir. GAC filtre, karbon yüzey adsorpsiyonu sayesinde özellikle bütirik ve caproik asitlerin yanı sıra etanol miktarında da anlamlı azalma sağlamıştır. CTO filtrede ise propiyonik asit %80'in üzerinde azaltılmıştır. UF filtre, beklendiği üzere büyük molekülleri tutarken karboksilik asitlere karşı düşük verim göstermiştir. Beşinci ve altıncı filtre çıkışlarında toplam asit derişimi 25.93 mM'den 3.58 mM'ye, etanol derişimi ise 5 mM'den 2.2 mM'ye düşmüştür. Ancak etanolde yaklaşık %50 tutulum, sistemin seçiciliğinin artırılması gerektiğini göstermektedir.

Genel olarak, filtre sırası ilerledikçe hem karboksilik asit hem de etanol konsantrasyonlarında düşüş gözlenmiş, bu da membran filtrelerin biyoproseslerde kullanım potansiyelini ortaya koymuştur.

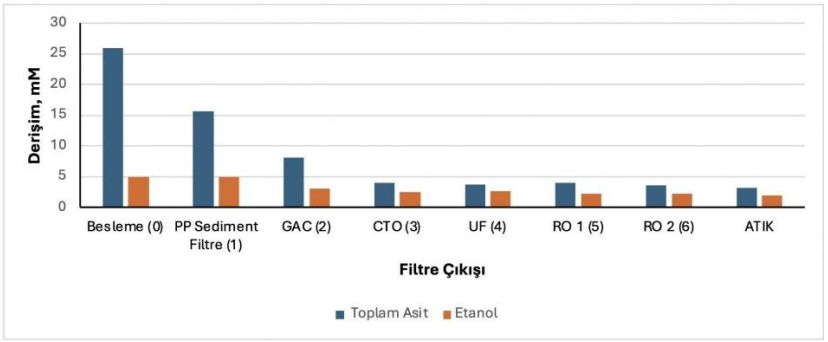
Özellikle RO filtrelerinin iyonik türlerin gideriminde etkili olduğu belirlenmiş, sistemin düşük enerji ve maliyet gereksinimiyle sürdürülebilir üretim stratejileri için uygun olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 2. Deney1'in GC analiz sonuçları

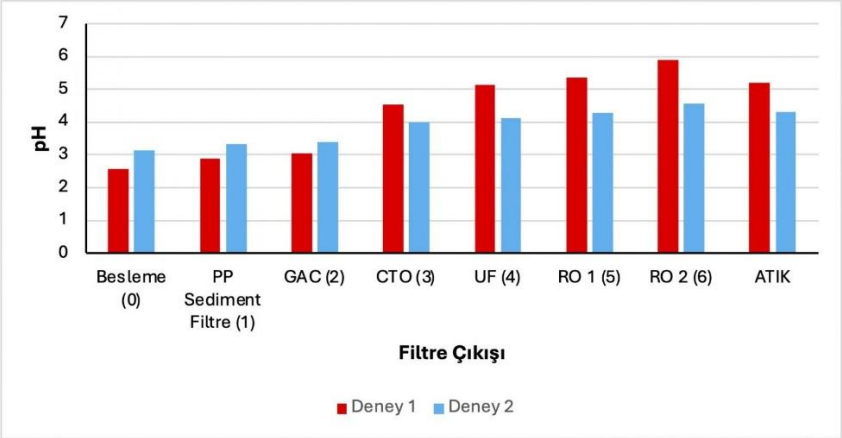


Şekil 3. Deney2'nin GC analiz sonuçları



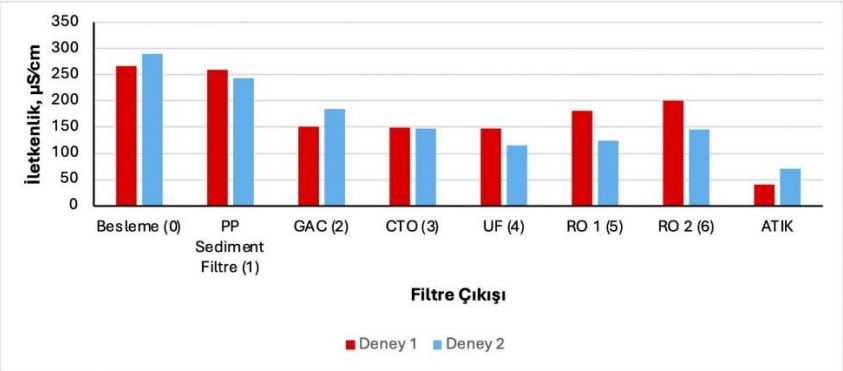
Şekil 4. Deney2'nin filtre çıkışlarındaki toplam asit derişimi ve etanol derişimi

Sistemde en baştan en sona gidildikçe pH değerlerinde gözle görülür bir artış izlenmiştir. Asetik asit gibi proton veren türlerin çözeltiden uzaklaşması, ortamın daha az asidik hale gelmesini sağlamıştır. GAC Filtreden itibaren belirgin artışlar gözlemlenmiş, Filtre 6 ve atık çıkışlarında pH'ın neredeyse birim bazında değiştiği tespit edilmiştir. İki deney içinde benzer bulgular gözlenmiş olup bu bulgular aşağıda Şekil 5'te verilen grafikte gösterilmiştir.



Şekil 5. Deney1 ve Deney2'nin karşılaştırmalı pH analizi

Karboksilat iyonları ($R\text{-}COO^-$) çözeltideki elektriksel iletkenliğin ana kaynağıdır. İletkenlik, filtre boyunca kademeli olarak düşmüş, 2. Ters osmoz filtrenin çıkışında %80'in üzerinde azalma gerçekleşmiştir. Bu sonuç, membranların iyonik türleri büyük oranda tuttuğunu göstermektedir. İletkenlik testinin sonuçları Şekil6'da detaylıca gösterilmiştir. Bu veriler, membranların yalnızca fiziksel ayrım değil, aynı zamanda kimyasal seçicilik ve iyon giderimi sağladığını da ortaya koymuştur.



Şekil 6. Deney1 ve Deney2'nin karşılaştırmalı iletkenlik analizi

Kaynakça

[1] Cotter, J. L., Chinn, M. S., Grunden, A. M. ve , (2009). Enzyme And Microbial Technology, 44(5), 281-288.

[2] Cherwoo, L., Gupta, I., Flora, G., Verma, R., Kapil, M., Arya, S. K., Ravindran, B., Khoo, K. S., Bhatia, S. K., Chang, S. W., Ngamcharussrivichai, C., & Ashokkumar, V. (2023). Sustainable Energy Technologies and Assessments, 60, 103503.

[3] Shafiee, S., & Topal, E. (2009). Energy Policy, 37(1), 181-189.

[4] Melikoğlu, M. & Albostan, A. (2011). Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 26 (1), 0.

[5] Sipilä, K., Johansson, A., & Saviharju, K. (1993). Bioresource Technology, 43(1), 7-12.

[6] Gross, R., Leach, M., & Bauen, A. (2003). Environment International, 29(1), 105-122.

[7] Abubackar, H. N., Veiga, M. C. ve Kennes, C. (2015). Bioresource Technology, 186, 122-127.

[8] Chia, S. R., Ong, H. C., Chew, K. W., Show, P. L., Phang, S.-M., Ling, T. C., Nagarajan, D., Lee, D.-J., & Chang, J.-S. (2018). Renewable Energy, 129, 838-852.

[9] Demirbas, A. (2007). Progress in Energy and Combustion Science, 33(1), 1-18.

[10] Demirbas, A. (2009). Energy Conversion and Management, 50(4), 923-927.

[11] Kwon, E. E., Jeon, Y. J., & Yi, H. (2012). Bioresource Technology, 123, 673-677.

[12] Özdemïr, Z. Ö., & Günduğar, K. (2019). Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 7(3), 1290-1298.

[13] Park, S., Ahn, B. ve Kim, Y. (2019). Bioresource Technology Reports, 6, 237-240.

[14] Trevethick, S. R., Bromley, J. C., Simpson, S. D., & Khosla, V. (2011, March 10).

[15] Köpke, M., Mïhalcea, C., Bromley, J. C. ve Simpson, S. D. (2011). Current Opinion İn Biotechnology, 22(3), 320-325.

[16] Taherzadeh, M. J., & Karimi, K. (2007). Bioresources., 2(3), 472-499.

[17] Kuglarz, M., & Grübel, K. (2017). Desalination and Water Treatment, 69, 35-42.

[18] Prodanović, J. M., & Vasić, V. M. (2013). Desalination and Water Treatment, 51(16-18), 3325-3334.

[19] Taherzadeh, M. J., & Karimi, K. (2011). Biofuels (ss. 287-311). Elsevier.

[20] Yıldız, S., Namal, O. Ö., & Çekim, M. (2013). Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim Ve Teknoloji Dergisi, 1(1), 55-67.

[21] Ahmad, A., & Azam, T. (2019). Water Purification Technologies. Içinde Bottled and Packaged Water (ss. 83-120). Elsevier.

[22] Chen, Y., Olcay, H., Tan, E. C. D., Woodworth, S. P., Miscall, J., Aromolaran, A., Saboe, P. O., Linger, J. G., & Beckham, G. T. (2025). ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 13(16), 5889-5905.

[23] Cho, Y. H., Lee, H. D., & Park, H. B. (2012). Industrial & Engineering Chemistry Research, 51(30), 10207-10219.

[24] Schlosser, Š., Kertész, R., & Marták, J. (2005). Separation and Purification Technology, 41(3), 237-266.

Küresel İklim Değişikliği Politikaları ve Türkiye'nin Rolü Üzerine Bir Değerlendirme

Şeyma Kılıç [1,*], Turgay Pekdemir [2] & Gamze Doğdu Yücetürk [1]
[1] Çevre Mühendisliği Bolu Abant Izzet Baysal Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Bolu Abant Izzet Baysal Üniversitesi
symaklic40@gmail.com

Özet

İklim değişikliği, günümüzde artık sonuçları gözle görülebilen, sonuçlarının tüm canlıların hayatını etkilediği, acil önlem alınması ve adapte olunması gereken küresel bir kriz haline gelmiştir[1]. Bu çalışmada, Hükümetler arası İklim Değişikliği Paneli (IPCC)'nin 1990'dan günümüze yayımladığı değerlendirme raporlarının karşılaştırmalı içeriği ve bu raporların uluslararası politikalara etkisi açıklanmıştır [1]. Kyoto Protokolü'nden Paris Anlaşması'na [2] ve COP28 ile şekillenen güncel karar süreçlerine [3] kadar olan dönemde, kararların uygulanabilirliği eleştirel biçimde incelenmiştir. Türkiye özelinde ise 1992'den 2025'e kadar geçen süreçteki politika gelişmeleri, Paris Anlaşması'na katılma süreci [4], 2053 Net Sıfır Emisyon Hedefi ve 2025 yılında onaylanan İklim Kanunu'nun içeriği incelenmiştir [5]. Bunun yanında, politika bağlamında alınan kararların iklim değişikliği ile mücadeleye olan etkisi analiz edilmiş, yayınlanan raporlar incelenmiştir [6,7]. Son olarak, iklim değişikliğini etkileyen faktörlerden biri olan gıda israfı, yaşam döngüsü analizi ve karbon ayak izi temelli yaklaşımlarla açıklanmış bunun azımsanmayacak ölçüde karbon emisyonuna sebep olduğu ortaya koyulmuştur [8,9]. Bu çalışma, bilimsel raporların politika üzerindeki etkisini somutlaştırırken, politika kararlarının uygulanabilirliği ve günümüze kadar olan süreçteki eksiklikler, gıda israfının karbon ayak izine katkısı ve alınması gereken tedbirleri değerlendirmektedir.

Anahtar Kelimeler: İklim Değişikliği, İklim Kanunu, IPCC Raporları, COP Zirveleri, Türkiye İklim Politikası, Gıda İsrafı, Karbon Ayak İzi

Problem Durumu

Küresel ölçekte yayımlanan iklim raporları ile ülkelerin taahhüt ve uygulamaları arasında önemli bir boşluk bulunmaktadır [7,10]. IPCC raporları, sıcaklık artışının 1.5°C ile sınırlandırılmasının aciliyetini ortaya koyarken [1], Paris Anlaşması kapsamındaki mevcut Ulusal Katkı Beyanlarının (NDC) bu hedefle uyumlu olmadığı, ortaya net çözüm uygulamaları çıkarmadığı bilinmektedir [7]. COP zirvelerinde alınan kararların çoğu bağlayıcılıktan uzak kalmış [3], yeni bir ticaret istemi olmaktan öteye geçememiş, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler arasındaki sorumluluk paylaşımı adil bir çerçevede ilerlememiştir [2]. Türkiye'de ise durum pek farklı olmamış; 2053 Net Sıfır hedefi açıklanmasına rağmen bu hedefe yönelik net adımlar atılmamış, sektör bazlı gerçekçi uyum ve değişim stratejileri geliştirilmemiştir [6,5]. Geç de olsa hazırlanan kanun, çözüm odaklı olmamakla birlikte iklim değişikliği ile mücadele sürecinde yetersiz kalmıştır [11]. Bununla beraber, küresel emisyona kayda değer katkıda bulunan gıda israfı konusu ise iklim politikalarının çoğunda geri planda kalmaktadır [9,8]. Oysa gıda israfı, yalnızca karbon salınım kaynağı değil aynı zamanda küresel gıda krizinin de habercisidir[9].Bu nedenle bu çalışma, iklim değişikliğiyle mücadelede bilimsel veriler, politik adımlar, yasal düzenlemeler ve uygulanabilir stratejiler arasında kurumsal ve yapısal düzeydeki boşlukları tespit etmeyi ve çözümcül yaklaşımla eleştirmeyi amaçlamaktadır.

Yöntem

Bu çalışmada, niteliksel araştırma yöntemlerinden biri olan belgesel analiz tekniği kullanılmıştır [12]. Bu yöntem, yazılı belgelerin sistematik olarak incelerken sosyal, politik ve kurumsal düzeyde analiz etmeye yardımcı olur. Özellikle strateji belgeleri, yasa metinleri, politika raporları gibi resmi dokümanlar üzerinden yapılan analizler, araştırmacılara mevcut uygulamaları çok yönlü değerlendirmeye ve eleştirel yaklaşım yapmaya yardımı olur [12]. Bu yöntemin pratikte uygulaması; bir ülkenin fosil yakıtlardan çıkış hedefine ulaşma yeterliliğini değerlendirmek amacıyla ülkedeki yasa metinlerinin, meclis tutanaklarının ve çevre stratejisi belgelerinin incelenmesi örnek olarak gösterilebilir. Bu çalışmada da benzer bir yaklaşım benimsenmiş; IPCC raporları, UNFCCC belgeleri, COP kararları ve Türkiye'nin 2025 İklim Kanunu gibi belgeler analiz edilerek, bilimsel çalışmalardan elde edilen bulgular ile politik adımlar arasındaki paralellik sorgulanmıştır. Araştırmanın temel hedefi, iklim değişikliği alanında yapılan bilimsel çalışmalardan elde edilen bulgular ile alınan politik kararlar ve bu kararların uygulamadaki yerinin ne ölçüde olduğunu tespit etmektir [13].Bu amaçla, IPCC tarafından 1990–2023 yılları arasında yayımlanan değerlendirme raporları incelenmiş ve raporlar arası karşılaştırmalar yapılmıştır [2]. Bununla beraber UNFCCC belgeleri, COP zirvelerinde alınan kararlar, FAO ve UNEP gibi kuruluşların yayımladığı küresel politika metinleri ile Türkiye Cumhuriyeti Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı'nın yayınladığı resmi belgeler araştırmada temel araştırma kaynağı olarak kullanılmıştır [12,4,5,10,16,6,7].Bunların yanında, son yıllarda yayımlanan hakemli bilimsel yayınlar ve güncel akademik çalışmalar incelenmiştir [14].Türkiye özelinde ise 2025 yılında yürürlüğe giren İklim Kanunu, TBMM tutanakları ve yasanın gerekçeleri üzerinden değerlendirilmiştir [15]. Böylece, bilimsel verilerle şekillenen bilgi üretimi ile uygulamaya yansıyan politika kararları arasındaki uyum, eksiklikler, elde edilen sonuçlar bütüncül ve eleştirel bir bakış açısıyla değerlendirilmiştir [16]. Sonuç olarak bu çalışmada belgesel analiz yöntemi, bilimsel çalışmalar ile ulusal ve uluslararası düzeydeki politika kararları arasında karşılaştırma yapabilmek, eleştirel yaklaşım ile yorumlayabilmek amacıyla kullanılmıştır [12].

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çalışma kapsamında elde edilen bulgular, IPCC ve UNEP gibi kuruluşlar tarafından yayımlanan iklim raporlarının, iklim politikalarının şekillenmesinde önemli bir rol oynadığını göstermektedir [1,2,8]. Ancak bu politikaların uygulamaya geçmesi, hızlı ve çözüm odaklı karar alma süreçlerinde yetersiz kaldığı görülmektedir [19]. Politik kararların uygulanabilir olması amacı da taşıyan Paris Anlaşması'nın ardından sunulan Ulusal Katkı Beyanlarının büyük bir kısmı, küresel sıcaklık artışını 1.5°C ile sınırlandırma hedefi için yetersiz kalmaktadır [8]. Aynı şekilde, COP süreçlerinde alınan kararların bağlayıcılıktan uzak olması ve güçlü yaptırım mekanizmalarının eksikliği, fosil yakıtlardan uzaklaşmaması iklim eylemlerinin etkinliğini sınırlandırmaktadır [4]. Türkiye özelinde değerlendirildiğinde, 2025 İklim Kanunu önemli bir politik adımdır. Karbon bütçesi tanımı, emisyon ticaret sistemlerinin oluşturulması ve izleme-raporlama mekanizmalarının güçlendirilmesi gibi yönleriyle ileriye dönük bir çerçeve sunmaktadır. Ancak belirlenen hedeflere ulaşma, uyum stratejileri, fosil yakıtlardan uzaklaşma gibi noktalarda yetersiz kaldığı görülmüştür [6,11]. Gıda israfı ise iklim değişikliğiyle mücadelede göz ardı edilen ancak etkisi yüksek bir konudur [8,9]. Gıda israfının hem küresel hem de Türkiye özelinde daha kapsamlı stratejiler geliştirilerek ve iklim değişikliği hedeflerine entegre edilerek üzerinde daha fazla durulması gerekilen bir konu olduğu görülmüştür.

Kaynakça

[1] IPCC. (1990–2023). Assessment Reports 1–6. Intergovernmental Panel on Climate Change. https://www.ipcc.ch

[2] UNFCCC. (2015). Paris Agreement Text. United Nations Framework Convention on Climate Change. https://unfccc.int

[3] UNFCCC. (2023). COP28 Decision Texts. https://unfccc.int

[4] UNFCCC. (2024). COP29 Turkey National Statement. https://unfccc.int

[5] MoEUCC. (2025). Türkiye İklim Değişikliği Kanunu ve Gerekçesi. T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı.

[6] MoEUCC. (2023). Türkiye İklim Değişikliği Strateji ve Eylem Planı 2024–2030. T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı.

[7] UNEP. (2023). Emissions Gap Report 2023. United Nations Environment Programme. https://www.unep.org

[8] Poore, J., & Nemecek, T. (2018). Reducing food's environmental impacts through producers and consumers. Science, 360(6392), 987–992. https://doi.org/10.1126/science.aaq0216

[9] FAO. (2022). The State of Food and Agriculture 2022. Food and Agriculture Organization of the United Nations. https://www.fao.org

[10] Climate Action Tracker. (2024). Turkey – Climate Action Tracker Country Assessment. https://climateactiontracker.org

[11] Erdoğan, A., & Kılıç, Ş. (2025). Türkiye İklim Kanunu'nun değerlendirilmesi: Hukuki ve kurumsal analiz. Çevre ve İklim Araştırmaları Dergisi, 9(2), 45–62.

[12] Bowen, G. A. (2009). Document analysis as a qualitative research method. Qualitative Research Journal, 9(2), 27–40. https://doi.org/10.3316/QRJ0902027

[13] van der Hel, S. (2016). New science for global sustainability? The institutionalization of knowledge co-production in Future Earth. Environmental Science & Policy, 61.

[14] Hickmann, T., Stehle, F., Fuhr, H., & Lederer, M. (2022). The fragmentation of climate policy governance: Consequences for scientific analysis and policymaking. Wiley Interdisciplinary Reviews: Climate Change, 13(1), e746. https://doi.org/10.1002/wcc.746

[15] Türkiye Büyük Millet Meclisi. (2025). İklim Kanunu (Kanun No: 7552). Resmî Gazete, (32951), 9 Temmuz 2025. https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2025/07/20250709-1.htm

[16] Beck, S., & Mahony, M. (2018). The politics of anticipation: The IPCC and the negative emissions technologies experience. Global Sustainability, 1, e8. https://doi.org/10.1017/sus.2018.7

BiFeO3 Fotoanotlu Fotokatalitik Yakıt Hücresi ile Oksitetrasiklin İçeren Atık Suların Arıtımı ve Eşzamanlı Enerji Üretimi

Ceren Orak [1,*] & Ecem Nur Özpaça [1]
[1] Kimya Mühendisliği Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi
crn.orak@gmail.com

Özet

Bu çalışmada, oksitetrasiklin (OTC) içeren farmasötik atık suyun arıtımı ve eşzamanlı enerji üretimi amacıyla fotokatalitik yakıt hücresi (PFC) sistemi geliştirilmiştir. TC, yaygın olarak veterinerlik uygulamalarında kullanılan bir antibiyotik olup, doğaya kontrolsüz salınımı durumunda antibiyotik direnç genlerinin yayılmasına, sucul canlılar üzerinde ekotoksik etkilere ve dolaylı yoldan insan sağlığı üzerinde tehditlere yol açabilmektedir. Konvansiyonel arıtım yöntemleri, OTC gibi dirençli bileşikler üzerinde yeterli performans gösteremediğinden, yeni nesil sürdürülebilir yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu kapsamda, anot olarak görünür ışığa duyarlı bir fotokatalizör olan BiFeO3, katot olarak ise hava geçirgen karbon bezi kullanılmıştır. BiFeO3'ün kristal fazı XRD ile, morfolojisi SEM ile ve özgül yüzey alanı BET ile analiz edilmiştir (45.6 m2/g). Görünür ışık altında yapılan deneylerde, 120 dakikada %93 OTC giderimi ve %88 KOİ giderimi sağlanmıştır. Aynı süreçte 0.85 V maksimum gerilim ve 0.42 mW/cm2 güç yoğunluğu elde edilmiştir. Bu sonuçlar, BiFeO3 tabanlı PFC sisteminin OTC gibi dirençli kirleticilerin uzaklaştırılmasında ve sürdürülebilir enerji üretiminde umut vadeden bir yaklaşım sunduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: BiFeO3, Oksitetrasiklin, Fotokatalitik Yakıt Hücresi

Problem Durumu

Günümüzde antibiyotiklerin yaygın ve kontrolsüz kullanımı, çevresel sistemler üzerinde ciddi tehditler oluşturmaktadır. Özellikle oksitetrasiklin (OTC) gibi geniş spektrumlu antibiyotikler, hem veteriner hem de insan sağlığında yoğun olarak kullanılmakta olup, atık sular aracılığıyla doğrudan su kaynaklarına karışmaktadır. OTC, düşük biyobozunurluğu, suda yüksek çözünürlüğü ve dirençli yapısı nedeniyle konvansiyonel arıtma sistemleri ile yeterli düzeyde giderilememektedir. Bu da antibiyotik direnç genlerinin çevreye yayılmasına, sucul canlılar üzerinde toksik etkilere ve nihayetinde insan sağlığı açısından dolaylı risklere yol açmaktadır [1,2,3].

Mevcut fizikokimyasal ve biyolojik arıtım yöntemleri, OTC gibi farmasötik kirleticiler üzerinde sınırlı etkinlik göstermektedir. Özellikle biyolojik sistemler, bu tür kompleks ve toksik bileşiklere karşı yetersiz kalmakta, ileri oksidasyon süreçleri ise yüksek enerji ve kimyasal tüketimi nedeniyle sürdürülebilirlikten uzak kalmaktadır. Bu bağlamda, hem çevre dostu hem de enerji verimli sistemlerin geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir [4-6].

Fotokatalitik yakıt hücreleri (PFC'ler), bu gereksinimi karşılayan yenilikçi sistemler arasında yer almaktadır. PFC sistemleri, güneş ışığı gibi yenilenebilir bir enerji kaynağını kullanarak hem organik kirleticilerin parçalanmasını sağlamakta hem de bu süreçten elektrik enerjisi üretmektedir. Bu çift işlevli yaklaşım, enerji-çevre etkileşimini pozitif yönde kullanarak sürdürülebilir arıtım teknolojilerine katkı sağlamaktadır [2,6].

Bu çalışmada, görünür ışık altında yüksek fotokatalitik aktivite gösteren $BiFeO_3$ fotokatalizörü [7], anot olarak PFC sistemine entegre edilmiştir. Hava geçirgen karbon bezi katotla birlikte oluşturulan sistem, OTC içeren sentetik atık suyun hem arıtımı hem de eş zamanlı enerji üretimi için kullanılmıştır. Böylece, çevresel açıdan kalıcı ve dirençli bir kirletici olan OTC'nin etkili şekilde giderilmesi amaçlanmış; aynı zamanda düşük maliyetli, sürdürülebilir bir enerji üretimi hedeflenmiştir.

Yöntem

Bu çalışmada, oksitetrasiklin (OTC) içeren farmasötik atık suyun arıtımı ve eşzamanlı enerji üretimi amacıyla fotokatalitik yakıt hücresi (PFC) sistemi laboratuvar ölçeğinde tasarlanmış ve değerlendirilmiştir. Sistem, görünür ışığa duyarlı bir fotokatalizör olan bismut ferrit ($BiFeO_3$) kullanılarak yapılandırılmıştır. $BiFeO_3$ fotokatalizörü, sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş; elde edilen toz malzeme 500 °C'de 2 saat süreyle kalsine edilmiştir.

Sentezlenen $BiFeO_3$'ün kristal yapısı X-ışını difraksiyonu (XRD) ile, yüzey morfolojisi ve parçacık dağılımı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. BET (Brunauer–Emmett–Teller) yüzey alanı ise BET analizi ile belirlenmiştir. Fotokatalizör, florin katkılı kalay oksit (FTO) cam yüzeyine kaplanarak anot elektrot olarak hazırlanmıştır. Katot olarak ise hava geçirgen özellikteki karbon bezi kullanılmıştır.

PFC sistemi, tek hücreli konfigürasyonda tasarlanmış ve anot kısmı görünür ışık kaynağı ile aydınlatılmıştır. Elektrotlar, sentetik OTC içeren atık su çözeltisi (10 mg/L OTC, başlangıç pH: 6.5) içerisinde yerleştirilmiştir. Deneyler manyetik karıştırıcılı, açık devre koşullarında gerçekleştirilmiştir. Arıtım verimliliği, belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde UV-Vis spektrofotometre ile OTC konsantrasyonu ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ölçülerek takip edilmiştir. Aynı zamanda, sistemin elektriksel çıktıları dijital multimetre aracılığıyla kaydedilerek maksimum gerilim (V), akım (I) ve güç yoğunluğu (mW/cm^2) hesaplanmıştır.

Elde edilen veriler kullanılarak OTC giderim kinetiği analiz edilmiş ve enerji üretimi ile arıtım performansı arasında olası ilişkiler değerlendirilmiştir. Bu yöntem, OTC gibi dirençli kirleticilerin arıtımı ile birlikte yenilenebilir enerji üretiminin entegre olarak gerçekleştirilebileceği sürdürülebilir bir yaklaşım sunmaktadır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, BiFeO3 fotoanotlu fotokatalitik yakıt hücresi (PFC) sisteminin, oksitetrasiklin (OTC) içeren farmasötik atık suların ileri düzey arıtımında oldukça etkili olduğu gözlemlenmiştir. Görünür ışık altında 120 dakikalık işletme süresinde, %93 OTC giderimi ve %88 oranında kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi sağlanmıştır. Bu yüksek giderim verimi, BiFeO3 fotokatalizörünün düşük bant aralığına sahip olması sayesinde görünür ışığı etkili bir şekilde absorbe edebilmesine ve aynı zamanda 45.6 m2/g düzeyindeki özgül yüzey alanının reaksiyon yüzeyini artırmasına bağlanmaktadır. Ayrıca sistem, eş zamanlı olarak 0.85 V maksimum gerilim ve 0.42 mW/cm2 güç yoğunluğu üreterek enerji verimliliği açısından da başarılı sonuçlar vermiştir.

Elde edilen bulgular, fotokatalitik reaksiyonların yalnızca kirleticileri uzaklaştırmakla kalmayıp, aynı zamanda elektrik enerjisi üretimiyle entegre edilebileceğini göstermektedir. Bu durum, OTC gibi dirençli ve kalıcı kirleticilerin sürdürülebilir yöntemlerle giderilmesini mümkün kılmakta, aynı zamanda arıtım süreçlerini enerji üretimiyle destekleyen hibrit sistemlerin geliştirilmesine zemin hazırlamaktadır. Düşük enerji girdisiyle çalışması, kimyasal reaktif gerektirmemesi ve güneş ışığından doğrudan faydalanması nedeniyle sistem çevre dostu ve ekonomik bir çözüm sunmaktadır. Gelecek çalışmalarda, sistemin farklı farmasötik bileşiklere karşı etkinliği, gerçek endüstriyel atık su örnekleriyle performansı ve çok hücreli PFC konfigürasyonları üzerinde optimizasyon çalışmaları planlanmaktadır. Böylece, sistemin ölçeklenebilirliği ve saha uygulanabilirliği detaylı olarak değerlendirilecektir.

Kaynakça

[1] Orak, Ceren, and Gülin Ersöz. "Heterogeneous photo-fenton-like degradation of oxytetracycline containing wastewater." Journal of Advanced Research in Natural and Applied Sciences 10.1 (2024): 182-189.

[2] He, Yun, et al. "Photocatalytic fuel cell–A review." Chemical Engineering Journal 428 (2022): 131074.

[3] Pelosato, Renato, et al. "Applications of heterogeneous photocatalysis to the degradation of oxytetracycline in water: a review." Molecules 27.9 (2022): 2743

[4] Arabacı, Bahriyenur, et al. "Integrating experimental and machine learning approaches for predictive analysis of photocatalytic hydrogen evolution using Cu/g-C3N4." Renewable Energy 237 (2024): 121737.

[5] Bakır, Rezan, Ceren Orak, and Aslı Yüksel. "Optimizing hydrogen evolution prediction: A unified approach using random forests, lightGBM, and Bagging Regressor ensemble model." International Journal of Hydrogen Energy 67 (2024): 101-110.

[6] Li, Penghui, et al. "Approaches for enhancing wastewater treatment of photocatalytic fuel cells: a review." Materials 17.9 (2024): 2139.

[7] Orak, Ceren, Süheyda Atalay, and Gülin Ersöz. "Degradation of ethylparaben using photo-Fenton-like oxidation over BiFeO3." Anadolu University Journal of Science and Technology A-Applied Sciences and Engineering 17.5 (2016): 915-925.

Reaktif Siyah 5'in CuFe2O4 varlığında Fotokatalitik Oksidasyon ile Giderimi

Ceren Orak [1,*], Kübra Köşe Kaya [1], Tülay Aksoy [1] & Sabit Horoz [1]
[1] Kimya Mühendisliği Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi
crn.orak@gmail.com

Özet

Reaktif Siyah 5 (RB5), tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir sentetik azo boyadır. Ancak, bu boyanın su ekosistemleri üzerindeki olumsuz etkileri ciddi çevre sorunlarına yol açmaktadır. RB5, doğada biyolojik olarak kolayca parçalanmayan ve toksik özellikler gösterebilen bir bileşiktir. Atık sulara karışan bu boya, suyun rengini değiştirir, ışığın geçişini engeller ve fotosentez yapan su organizmalarının yaşamını tehdit eder. Ayrıca, RB5'in hidroliz ürünleri ve yan ürünleri, toksik ve mutajenik özellikler gösterebilir, bu da su yaşamını ve insan sağlığını olumsuz etkileyebilir. CuFe2O4 fotokatalizörü, tekstil atık boyalarının arıtılması için etkin bir seçenek olarak değerlendirilmiştir. Bu çalışmada, Reactive Black 5 (RB5) boyasının fotokatalitik oksidasyonla giderilmesi üzerine yapılan araştırmada, CuFe2O4 fotokatalizörünün etkinliği incelenmiştir. Fotokatalitik süreç, ışık altında gerçekleştirilen reaksiyonlarla RB5'in mineralizasyonunu hedeflemiştir. Çalışma kapsamında, CuFe2O4 fotokatalizörünün morfolojik yapısı, yüzey alanı ve kimyasal bileşimi SEM, BET ve FTIR analizleriyle detaylı şekilde karakterize edilmiştir. SEM analizi, CuFe2O4 nanoparçacıklarının homojen dağılımını ve düzgün bir yüzey yapısını ortaya koymuştur. BET analizi, fotokatalizörün yüksek yüzey alanına sahip olduğunu ve bu özelliğin reaksiyon verimliliği üzerinde olumlu bir etkisi olduğunu göstermiştir. FTIR analizi, fotokatalizör yüzeyindeki fonksiyonel grupları belirlemiş ve bu grupların reaksiyon sürecindeki rolünü ortaya koymuştur. Deneysel sonuçlar, CuFe2O4'ün RB5'in fotokatalitik bozunmasında yüksek etkinlik gösterdiğini ve bu malzemenin tekstil endüstrisinden kaynaklanan atık suyun arıtılmasında potansiyel bir çözüm sunduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Reaktif Siyah 5, CuFe2O4, Fotokatalitik Oksidasyon

Problem Durumu

Tekstil endüstrisi, dünya genelinde önemli bir su kirliliği kaynağı olup, kullanılan boyalar ve kimyasallar nedeniyle çevreye ciddi zararlar vermektedir. Özellikle, sentetik azo boyalar, biyolojik olarak parçalanmaya dirençli olmaları ve toksik özellikler göstermeleri nedeniyle su ekosistemlerine büyük tehditler oluşturur [1]. Reaktif Siyah 5 (RB5), tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir azo boyadır ve doğada uzun süre kalıcı olup, çevresel ve ekotoksik riskler taşır. Bu boya, su kaynaklarına karıştığında suyun rengini değiştirir, ışığın geçişini engeller ve fotosentez yapan su organizmalarının yaşamını tehdit eder [2,3]. Ayrıca, RB5'in hidroliz ürünleri ve yan ürünleri, toksik ve mutajenik özellikler göstererek su yaşamını olumsuz etkiler. Bu bağlamda, RB5 içeren atık suların arıtılması, çevre koruma açısından büyük bir önem taşımaktadır. Geleneksel arıtma yöntemleri bu tür kirlilikle başa çıkmada yetersiz kalırken, fotokatalitik oksidasyon gibi ileri arıtma teknolojileri, çevre dostu ve verimli bir çözüm sunmaktadır [4,5]. Fotokatalitik reaksiyonlar, özellikle UV ışığı ve fotokatalizörler kullanılarak, su kirliliği azaltılabilir ve organik kirleticilerin mineralizasyonu sağlanabilir. Bu çalışmada, yüksek fotokatalitik etkinlik gösteren $CuFe_2O_4$ fotokatalizörünün [6,7] RB5'in fotokatalitik oksidasyonu ile giderilmesi ve bu sürecin etkinliği araştırılmıştır.

Yöntem

Bu çalışmada, $CuFe_2O_4$ fotokatalizörünün Reaktif Siyah 5 (RB5) boyasının fotokatalitik oksidasyonu ile giderilme verimliliği araştırılmıştır. İlk olarak, $CuFe_2O_4$ fotokatalizörü sentezlenmiş ve fotokatalizörün morfolojik, yapısal ve kimyasal özellikleri SEM, BET ve FTIR analizleriyle detaylı olarak karakterize edilmiştir. SEM analizi, fotokatalizörün yüzey morfolojisini ve belirlerken BET analizi ise yüzey alanı bilgisini ortaya koymaktadır. FTIR analizi, fotokatalizör yüzeyindeki fonksiyonel grupların varlığını ve bu grupların fotokatalitik reaksiyon sürecindeki rolünü incelemek için yapılmıştır. Fotokatalitik oksidasyon deneyleri, farklı pH değerleri, fotokatalizör yüklemesi, H_2O_2 konsantrasyonu ve ışık şiddeti gibi değişken parametrelerle gerçekleştirilmiştir. Bu parametrelerin RB5'in fotokatalitik bozunma verimliliği üzerindeki etkileri titizlikle değerlendirilmiş ve reaksiyon koşullarının optimizasyonu için çeşitli deneysel düzenlemeler yapılmıştır. Özellikle, pH değerinin fotokatalitik reaksiyon üzerindeki etkisi, fotokatalizör yüklemesinin etkinliği ve H_2O_2 konsantrasyonunun reaksiyon hızına olan katkısı araştırılmıştır. Reaksiyon süresince boya giderimi, UV-Vis spektrofotometri ile izlenmiş ve her bir parametrenin giderim verimliliği üzerindeki etkisi hesaplanmıştır. UV-Vis spektrofotometrik ölçümler, RB5'in bozunma oranlarını ve reaksiyonun ilerleyişini takip etmek için kullanılmış, böylece fotokatalitik oksidasyonun verimliliği daha doğru bir şekilde belirlenmiştir. Bu yöntemle, $CuFe_2O_4$ fotokatalizörünün RB5'in fotokatalitik oksidasyonunda yüksek etkinlik gösterip göstermediği ve farklı parametrelerin bu süreç üzerindeki etkileri detaylı bir şekilde ele alınmış ve sistemin optimize edilmesi sağlanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, $CuFe_2O_4$ fotokatalizörünün Reaktif Siyah 5 (RB5) boyasının fotokatalitik oksidasyonu ile giderilme verimliliği üzerine yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar, fotokatalitik reaksiyonun oldukça etkili olduğunu göstermektedir. İlk aşamada, $CuFe_2O_4$ fotokatalizörünün sentezi ve karakterizasyonu, SEM, BET ve FTIR analizleriyle doğrulanmıştır. SEM analizi, homojen bir nanoparçacık dağılımı ve düzgün bir yüzey yapısını ortaya koymuş, BET analizi ise fotokatalizörün yüksek yüzey alanına sahip olduğunu göstermiştir. FTIR analizi, fotokatalizör yüzeyindeki aktif grupların varlığını ve bu grupların fotokatalitik reaksiyon sürecindeki rolünü doğrulamıştır.

Fotokatalitik oksidasyon deneylerinden elde edilen veriler, RB5'in giderim verimliliğinin, pH değeri, fotokatalizör yüklemesi ve H_2O_2 konsantrasyonu gibi parametreler ile anlamlı şekilde arttığını göstermektedir. Özellikle, optimum pH ve fotokatalizör yüklemesi ile yüksek giderim verimliliği sağlanmıştır. H_2O_2 konsantrasyonunun artışı da reaksiyon hızını olumlu etkilemiş ve boyanın daha hızlı bozunmasını sağlamıştır. UV-Vis spektrofotometrik ölçümler, reaksiyon sürecinde RB5'in bozunma oranlarının arttığını ve fotokatalitik oksidasyonun başarılı bir şekilde ilerlediğini doğrulamaktadır.

Elde edilen sonuçlara göre, $CuFe_2O_4$ fotokatalizörünün, RB5'in fotokatalitik oksidasyonunda yüksek etkinlik gösterdiği ve bu süreçte parametrelerin optimizasyonunun önemli bir rol oynadığı görülmektedir. Bu bulgular, fotokatalitik oksidasyonun çevre dostu ve verimli bir arıtma yöntemi olarak kullanılabileceğini ve $CuFe_2O_4$ fotokatalizörünün tekstil endüstrisinden kaynaklanan su kirliliğinin giderilmesinde etkili bir çözüm sunduğunu göstermektedir.

Kaynakça

[1] Holkar, Chandrakant R., et al. "A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches." Journal of environmental management 182 (2016): 351-366

[2] Eren, Zeynep, and Filiz Nuran Acar. "Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies." Desalination 194.1-3 (2006): 1-10.

[3] Jager, David, et al. "Degradation of Reactive Black 5 by electrochemical oxidation." Chemosphere 190 (2018): 405-416.

[4] Jalali Sarvestani, Mohammad Reza, and Zohreh Doroudi. "Removal of reactive black 5 from waste waters by adsorption: a comprehensive review." Journal of Water and Environmental Nanotechnology 5.2 (2020): 180-190.

[5] Kritikos, Demetrios E., et al. "Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation." Water research 41.10 (2007): 2236-2246

[6] Keerthana, S. P., et al. "Pure and Ce-doped spinel $CuFe_2O_4$ photocatalysts for efficient rhodamine B degradation." Environmental Research 200 (2021): 111528.

[7] Li, Ruobai, et al. "Construction of heterostructured $CuFe_2O_4$/g-C_3N_4 nanocomposite as an efficient visible light photocatalyst with peroxydisulfate for the organic oxidation." Applied Catalysis B: Environmental 244 (2019): 974-98.

İklim Değişikliğine Karşı Etkin Bitki Besleme ve Yeni Nesil Gübreler

Tuğba Tecim Gelen [1,*], Didem Tümük [1], Ahmet Ozan Gezerman [1], Cemre Avşar Kaya [1], Murat Atun [1], Tuba Demirci [1] & Didem Değirmenbaşı Bay [1]

[1] Arge Merkezi Toros Tarım Sanayi ve Ticaret A.ş.

tugbatecim@gmail.com

Özet

Dünya nüfusundaki artış gıda ihtiyaçlarını arttırmakta olup, iklim değişikliği ve yanlış tarımsal uygulamalar sonucu ekilebilir tarım arazilerinin azalması da gıda krizini arttıran bir etken olmaktadır. 21. Yüzyıl Dünyasının odaklandığı temel kavram olan "sürdürülebilirlik" tarımsal uygulamalarda da önem kazanmakta olup, tarımsal uygulamaların temel girdilerinden olan gübre sektörünün de sürdürülebilir hammaddeler ve proseslere ihtiyacı doğmaktadır. [1-2]

Avrupa Birliğinin Yeşil Mutabakat hedefleri içinde yer alan bitkilerin gübrelerdeki besin maddesinden faydalanma oranının (Nutrient Use Efficiency) arttırılması ve bununla ilişkili olarak gübre uygulama miktarlarının da kademeli olarak azaltılması tarımsal üretim yapılan toprakların verimliliğinin korunması ve tarımda sürdürülebilirliğin sağlanması açısından oldukça kritik bir öneme sahiptir. [3-4]

Gübre sektörü çıktılarından olan kimyevi, organik ve organomineral gübrelerin içeriğindeki N (azot) ve P (fosfor) gibi temel besin maddelerin büyük bir kısmı (%50-%70) tarımsal uygulamalar sırasında, gerek doğal süreçler (yağışlarla yıkanma, topraktaki kimyasal süreçler, mikrobiyal faaliyetler ve topraktan buharlaşan gaz formları) gerekse aşırı sulama gibi uygulamalar yoluyla bitkiler tarafından kullanılamaz formlara dönüşmektedir. [5-9]

Bu çalışmada, üre gübresine yavaş salım mekanizması kazandırılarak geliştirilen gübrelerin, TÜBİTAK-TEYDEB 1501 çağrısı kapsamında yapılan performans testleri ve zirai verim sonuçları incelenecektir. Yavaş salım özelliği kazandırılmış gübrelerin uygulama dozları, normal üre gübresi uygulama dozları ile aynı olacak şekilde, %15 ve %30 azaltılmış dozlarda olmak üzere 4 tekerrürlü olarak, kireçli ve az kireçli toprak yapısına sahip çiftçi arazilerinde mısır bitkisinde denenmiştir.

Yavaş salımlı üre gübresi dozları, normal üre gübresi uygulaması ile karşılaştırıldığında %15 ile %30 daha az dozda uygulandığında bile, gübre dozu ve toprak kireç düzeyine göre değişmekle birlikte, %2 - %8 oranında tarla koşullarında dane verimi artışı gözlemlenmiştir. Ayrıca, yavaş salım ajanları ile kaplanan gübrelerin az kireçli ve kireçli arazilerde azot kullanım etkinliğini (NUE) üre gübresine kıyasla %77 ve %50 oranlarında arttırdığı da görülmüştür. Yavaş salım özelliği kazandırılmış üre gübrelerinin, daha az gübre uygulaması ile normal üre gübresinin %100 doz uygulamalarına eşit ve daha fazla dane verimi sağlaması, çiftçinin tarlaya uygulayacağı yüksek azotlu üst gübre maliyetlerini düşürdüğünden karlılığın artmasına ve ürünün kullanımı kaynaklı dolaylı emisyonların azaltılmasına, yani tarımsal üretim kaynaklı karbon ayak izinin azaltılmasına da katkı sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Gübre Kaplama Teknolojisi, Yavaş Salım, Bitki Besin Maddesi/Azot Kullanım Etkinliği (Nutrient Use Efficiency)

Problem Durumu

Sürdürülebilir bitki besleme hedefleri doğrultusunda, gübrelerdeki besin maddelerinin bitkilerin daha fazla faydalanabileceği formlarda kalmasını sağlayan mühendislik uygulamaları geliştirilmektedir. Özellikle yağışlar ve sulama ile yıkanan besin elementlerinin kayıplarının önlenmesi için yavaş salım özelliklerine sahip gübre teknolojileri geliştirilmektedir. Özellikle yüksek azot kaynağı olan üst gübreler (üre, amonyum sülfat, amonyum sülfat nitrat, amonyum nitrat vb.) suda çözünme ve toprak mikroorganizmalarının faaliyetleri sonucu uygulama sonrası ilk haftalarda ya topraktan azotun amonyum formunda buharlaşması ya da nitrat formunda yeraltı sularına karışması ile büyük oranda azot kaybına uğramaktadır. [5-7] Fosfat içerikli MAP, DAP, TSP, NP, NPK ve organomineral kompoze gübrelerdeki P (fosfor) besin elementleri ise toprakta Ca, Fe, Al gibi katyonlara bağlanarak suda çözünmeyen fosfat yapıları oluşturmakta ve bitkinin gübreden yararlanacağı fosfat oranları azalmaktadır. [8-9]

Son yıllarda karbon ayak izini azaltmaya yönelik hedefleri ortaya koyan Yeşil Mutabakat ile birlikte AB tarafından destek sağlanan çağrı programları ile tarımda besin kayıplarının önlenmesi ve gübre uygulama miktarlarının azaltılarak sera gazı salım miktarlarının düşürülebilmesi için kimya ve gübre sektörlerinin ARGE'lerinde, üniversite ve enstitülerde yeni nesil gübreler ve gübre teknolojilerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yürütülmektedir. [3]

Yüksek azotlu gübrelerin en temel hammaddesi olan amonyak tükenir bir kaynak olan doğalgazdan üretilmektedir. [10] Fosfatlı gübrelerin üretimindeki temel girdi olan fosforik asit de tükenir bir kaynak olan fosfat kayasının sülfürik asit ile reaksiyonundan elde edilmektedir. Tükenir kaynaklara bağımlı bir tarımsal girdi olan gübrelerin tarımda doğru kullanımı ve bu gübrelerdeki besin elementlerinden bitkinin maksimum oranda faydalanması dolaylı olarak gıda üretimini etkileyeceğinden oldukça kritik bir hedeftir. [11]

Yöntem

Bu çalışmada, sürdürülebilir tarım uygulamalarına katkı sağlamak amacıyla yeni nesil yavaş salımlı gübreler için geliştirilmiş yavaş salınım ajanları ve çalışma mekanizmaları ve yeni nesil gübrelerin üretim teknolojileri ele alınacaktır. Granül tanecik formundaki gübrelerin kaplama teknolojileri, gübrelere iç katkı olarak eklenen hammaddelerin seçimi, hammaddelerin sisteme entegrasyonu ve proses şartları üzerinde durulacaktır. Ayrıca yavaş salımlı gübrelerin etkin bitki beslemeye katkıları, bitki besin maddesi kullanım etkinliğini (NUE) arttırması ve dolayısıyla tarımda uygulanması gereken gübre dozlarını ne seviyede düşürebileceği de tartışılacaktır. Tarımsal kaynaklı sera gazı salımlarının azaltılmasına katkı sağlayabilecek bu ürünlerin karbon ayak izinin azaltılması ve aynı zamanda çiftçi karlılığını arttırmadaki etkileri de incelenecektir.

Toprakta azot döngülerinin yavaşlatılması açısından değerlendirilen katkı maddeleri [12-16] ile ayrı ayrı kaplanan üre gübrelerinin azalan dozlarının tarlada mısır bitkisinde dane verimine, etkin bitki besleme göstergesi olarak bitki besin maddesi/azot kullanım etkinliğine (NUE) etkisi iki farklı lokasyon ve toprak tipinde (az kireçli ve kireçli olmak üzere) incelenmiş olup, yine bu toprak tiplerinde inkübasyon süreçleri de 6 hafta boyunca incelenerek nitrifikasyon sürecine etkileri de analiz edilmiştir. Tarla denemeleri sonunda, normal üre uygulama dozu (%100) ile azalan dozların (%85 ve %70) verim açısından kıyaslaması yapılarak, yavaş salınımlı gübrelerin uygulama dozlarının ne derece düşürülebileceği konusunda bilgi edinilmiştir. Böylece Yeşil Mutabakat hedeflerinden "Bitki besin maddesi alımının arttırılması" ve "Gübre uygulama dozlarının azaltılması" hedeflerine katkıda bulunabilecek ürün formülasyonlarının belirlenmesi sağlanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yavaş salınımlı gübre dozları, normal üre gübresi uygulaması ile karşılaştırıldığında, kireçli ve az kireçli arazilerdeki uygulamalara göre değişmekle birlikte %15 ile %30 daha az dozda uygulandığında bile %2 - %8 verim artışı sağlamaktadır. Hasat sonucu elde edilen dane verimindeki artışın yanı sıra birim alana uygulanan gübre miktarı, gübreleme sayısı ve dolayısıyla gübreleme kaynaklı maliyetler azaltılmıştır. Bunun yanında, yavaş salım ajanları ile kaplanan gübrelerin az kireçli ve kireçli arazilerde azot kullanım etkinliğini (NUE) üre gübresine kıyasla %77 ve %50 oranlarında arttırdığı da görülmüştür. Yapılan çalışmada elde edilen veriler, toprağa uygulanan miktarının %50-%70'i bitkiler tarafından kullanılamadan kayba uğrayan üre gübresinin [17], yavaş salım mekanizmaları sayesinde toprağa uygulama miktarının azaltılabileceğini, uygulanan gübre dozu azaltılmasına rağmen dane/mahsül veriminde artış sağlanabileceğini, buna bağlı olarak daha az gübre maliyeti ve daha yüksek verim eldesi ile tarımsal üretim maliyetlerinin düşürülerek çiftçi karlılığının arttırılabileceğini göstermiştir. Ayrıca, endüstride dolaylı emisyonlar altında yer alan üretilen ürünün kullanımı kaynaklı emisyonlar da gübre uygulama dozlarının düşürülmesi ile azalacak, çiftçi tarafında ise kullanılan hammadde kaynaklı emisyonlar ve dolayısı ile karbon ayakizi azaltılmış olacaktır.

Kaynakça

[1] M.E. Trenkel, International Fertilizer Industry Association – Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers Booklet, 2010.

[2] Plant Nutrition for Food Security: A guide for integrated Nutrient Management, FAO Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin, Rome, 2006.

[3] EUGreenDeal, Farm to Fork Strategy: For a fair, healthy and environmentally-friendly food system, 2020.

[4] ROBERTS, T. L (2008). Improving Nutrient Use Efficiency. Turkish Journal of Agriculture and Forestry 32 (3): 177-182.

[5] Swify, S., Mažeika, R., Baltrusaitis, J., Drapanauskaitė, D., & Barčauskaitė, K. (2023). Review: Modified Urea Fertilizers and Their Effects on Improving Nitrogen Use Efficiency (NUE). Sustainability, 16(1), 188. https://doi.org/10.3390/su16010188

[6] Govindasamy, P., Muthusamy, S. K., Bagavathiannan, M., Mowrer, J., Jagannadham, P. T. K., Maity, A., Halli, H. M., G. K., S., Vadivel, R., T. K., D., Raj, R., Pooniya, V., Babu, S., Rathore, S. S., L., M., & Tiwari, G. (2023). Nitrogen use efficiency—a key to enhance crop productivity under a changing climate. Frontiers in Plant Science, 14. https://doi.org/10.3389/fpls.2023.1121073

[7] Alonso-Ayuso, M., Gabriel, J. L., & Quemada, M. (2016). Nitrogen use efficiency and residual effect of fertilizers with nitrification inhibitors. European Journal of Agronomy, 80, 1–8. https://doi.org/10.1016/j.eja.2016.06.008

[8] Yu, X., Keitel, C., & Dijkstra, F. A. (2021). Global analysis of phosphorus fertilizer use efficiency in cereal crops. Global Food Security, 29, 100545. https://doi.org/10.1016/j.gfs.2021.100545

[9] Roberts, T. L., & Johnston, A. E. (2015). Phosphorus use efficiency and management in agriculture. Resources, Conservation and Recycling, 105, 275–281. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.09.013

[10] OECD/IEA. World Energy Balances Overview; International Energy Agency: Paris, France, 2021.

[11] Bertau, M., Wellmer, F., Scholz, R. W., Mew, M., Zenk, L., Aubel, I., Fröhlich, P., Raddant, M., & Steiner, G. (2025). The Future of Phosphoric Acid Production –Why We Have to Leave Trodden Paths. ChemSusChem, 18(3). https://doi.org/10.1002/cssc.202401155

[12] Gioacchini, P., Nastri, A., Marzadori, C., Giovannini, C., Vittori Antisari, L., & Gessa, C. (2002). Influence of urease and nitrification inhibitors on N losses from soils fertilized with urea. Biology and Fertility of Soils, 36(2), 129–135. https://doi.org/10.1007/s00374-002-0521-1

[13] Linquist, B. A., Liu, L., van Kessel, C., & van Groenigen, K. J. (2013). Enhanced efficiency nitrogen fertilizers for rice systems: Meta-analysis of yield and nitrogen uptake. Field Crops Research, 154, 246–254. https://doi.org/10.1016/j.fcr.2013.08.014

[14] McKenzie, R. H., Middleton, A. B., Pfiffner, P. G., & Bremer, E. (2010). Evaluation of Polymer-Coated Urea and Urease Inhibitor for Winter Wheat in Southern Alberta. Agronomy Journal, 102(4), 1210–1216. https://doi.org/10.2134/agronj2009.0194

[15] Modolo, L. v., da-Silva, C. J., Brandão, D. S., & Chaves, I. S. (2018). A minireview on what we have learned about urease inhibitors of agricultural interest since mid-2000s. Journal of Advanced Research, 13, 29–37. https://doi.org/10.1016/j.jare.2018.04.001

[16] Sha, Z., Ma, X., Wang, J., Lv, T., Li, Q., Misselbrook, T., & Liu, X. (2020). Effect of N stabilizers on fertilizer-N fate in the soil-crop system: A meta-analysis. Agriculture, Ecosystems & Environment, 290, 106763. https://doi.org/10.1016/j.agee.2019.106763

[17] Anas, M., Liao, F., Verma, K.K. et al. Fate of nitrogen in agriculture and environment: agronomic, eco-physiological and molecular approaches to improve nitrogen use efficiency. Biol Res **53**, 47 (2020). https://doi.org/10.1186/s40659-020-00312-4

Derin Ötektik Çözücüler ile Kurşun Geri Kazanımı

Ömer Şahin [1] & Ömer Faruk Dilmaç [1,*]
[1] Kimya Mühendisliği Çankırı Karatekin Üniversitesi
ofdilmac@karatekin.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, ülkemizde faaliyet gösteren bir hurda akü geri kazanım tesisinden tedarik edilen kurşun pasta ($PbSO_4$, PbO_2, PbO ve Pb'den oluşan karışım), yüksek sıcaklık gerektiren ergitme işlemlerine ihtiyaç duyulmadan, düşük sıcaklıkta, daha az enerji ile sürdürülebilir kurşun kazanım metodu geliştirilmiştir. İlk aşamada kurşun pastanın $PbSO_4$ içerisindeki kükürt, sodyum karbonat (Na_2CO_3) ile uzaklaştırılmıştır. Kükürtten arındırılmış kurşun pasta, kolin klorür (ChCl) ile sırasıyla malonik asit (MA) $C_3H_4O_4$ ve sitrik asit (SA) $C_6H_8O_7$ 1:1 mol oranında kullanılarak hazırlanan ChCl-MA ve ChCl-SA derin ötektik çözücüler (DÖÇ) ile karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. Kurşun pastanın çözünürlük değerleri, İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) cihazı ile yapılan analizler ile değerlendirilmiştir. Çözündürme işlemi sonrasında elektroliz deneylerinde kurşun geri kazanımı sağlanmıştır. Elektroliz deneylerinde çözücü konsantrasyonu, sıcaklık, akım gibi üç farklı faktörden oluşan her biri iki seviyeli tam faktöriyel deney tasarımı kullanılarak elektro-kazanım deney parametrelerinin katodik akım verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu şekilde optimum elektroliz çalışma şartları tespit edilmiş ve elde edilen kurşun numunesinin karakterizasyonuna ilişkin analizler yapılarak değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Derin Ötektik Çözücüler, Kurşun Geri Kazanımı, Elektrokimya, Deneysel Tasarım, Sürdürülebilirlik

Problem Durumu

Kurşun kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle eski çağlardan beri kullanılan bir metaldir. Kurşun asit aküler, dünyadaki toplam kurşun tüketiminin yaklaşık %85'ini oluşturmaktadır. [1-4]. Tüm ticari ürünler içerisinde kurşun asit aküler en yüksek geri kazanım oranına sahip olan atıklardır [5]. Ömrünü tamamlamış aküler yasal mevzuatlar çerçevesinde toplanarak kurşuna dönüştürülmekte ve yeni akü üretiminde kullanılmaktadır. Geri kazanıma tabi tutulan hurdalar öncelikle kırma ayrıma işlemlerinden geçirilerek plastik ve asidik bileşenlerinden ayrılmaktadır. Bu işlemler sonrasında elde edilen PbSO4, PbO2 PbO ve Pb içeren kurşun pasta, metalik formda kurşuna dönüştürülmektedir [6]. Bu dönüşüm genel olarak pirometalurjik yöntemlerle 1200 °C sıcaklıkta ve doğalgaz veya fuel-oil gibi fosil yakıtların kullanıldığı fırınlarda gerçekleşmektedir. Bu üretim prosesinde CO2, CO, SO2, SO3 gibi emisyonlar oluşmakta ve bunlar atmosfere yayılmaktadır [7]. Emisyonların ana sebepleri ise kullanılan yakıtların ve redoks tepkimelerinin ürünleridir. Emisyonlar dışında ise proses artığı olarak cüruflar oluşmaktadır. Oluşan bu atıkların ise bertarafı ilave maliyet ve çevre problemlerine neden olmaktadır [8]. Çevresel etkileri ve doğadaki karbon ayak izini azaltmak için mevcut proseslere alternatif geliştirmek üzere derin ötektik çözücü (DÖÇ) olarak bilinen organik çözücüler (deep eutectic solvents “DESs”) ile kurşun bileşiklerinin çözündürülerek elektrokimyasal olarak saf kurşun elde edilmesi planlanmaktadır. Bu sayede geri kazanım teknolojilerindeki çevresel faydaların artırılması, mevcut tekniklerin iyileştirilmesi, fosil yakıtların kullanımının azaltılması gibi kazanımlar hedeflenmiştir.

Yöntem

Kolin Klorür ile sitrik asit ve malonik asit gibi organik asitler kullanılarak derin ötektik çözücüler (DÖÇ) hazırlanmıştır. Hazırlanan çözücüler içerisinde hurda akülerinden elde edilen kurşun pasta çözündürülmüş ve kurşunun çözünürlüğü tespit edilmiştir. Kurşunun elektrokimyasal olarak geri kazanılması çözündürme işleminin verimine bağlıdır. Kurşun pastayı yapısındaki sülfat iyonlarından arındırmak için sodyum karbonat ile çözelti ortamında 100 dakika karıştırarak kurşun karbonat elde edilmiştir. Sülfattan arındırılmış kurşun pasta (PbCO3, PbO2, PbO) derin ötektik çözücüler içerisinde 24 saat süreyle 30 °C sabit sıcaklık ve 600 rpm karıştırma hızında çözündürülmüştür [9]. Bu işlem sonrasında süzülen filtrata elektrokazanım işlemleri uygulanmıştır. Elektrokazanım deneylerinin voltaj akım sıcaklık ve konsanrasyon gibi değişkenleri literatür verileri ve ön deney çalışmaları ile belirlenmiştir [10]. Elektrokazanım deneylerinde 23 tam faktöriyel ve iki tekrarlı deney tasarım yöntemi kullanılmıştır. Minitab[X] 17 programı yardımıyla konsantrasyon, sıcaklık ve akım şiddetinin gibi değişkenlerin katodik verim üzerine etkileri incelenmiş ve süreç optimizasyonu yapılmıştır. Deneylerde kullanılan akü pastası ICP veya XRF ve XRD cihazları yardımıyla analiz edilmiştir. Elde edilen kurşun ise SEM, ICP ve X-Işını difraktometri (XRD) cihazları ile analiz edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Kolin klorür-Malonik asit (ChCl-MA) ve Kolinklorür-Sitrik asit (ChCl-SA) DÖÇ içerisinde kurşun bileşenlerinin çözünürlüğü ICP cihazı ile analiz edilmiştir [9, 11-12].

ChCl-MA çözeltisinin elektroliz deneylerinde ortalama olarak en yüksek katodik akım verimi 60 °C sıcaklık 3M ChCl-MA konsantrayon ve 50 A/m2 akım yoğunluğunda ulaşılmıştır. ChCl-SA deney setinde en yüksek katodik verim ortalama 60 °C sıcaklık 0,5M ChCl-SA konsantrasyon ve 50 A/m2 akım yoğunluğunda ulaşılmıştır. Tam faktöriyel deney tasarımı ile elektroliz hücresinin katodik akım verimi üzerine, sıcaklık, konsantrasyon ve akım şiddeti gibi parametlerin etkileri incelenmiştir.

Konsantrasyon ve elektrik akım şiddeti değişikliklerinin katodik akım verimi üzerinde daha etkili oldukları görülmüştür.

Geleneksel endüstriyel geri kazanım yöntemlerinde 1 ton kurşun geri kazanımı için gereken enerji miktarı yaklaşık 8.000 kWh iken, bu çalışmada geliştirilen yeni yaklaşımla enerji tüketimi 781,5-1.625 kWh aralığında değiştiği bulunmuş ve literatür [13] ile uyumlu olduğu değerlendirilmiştir. Bu sonuçlar, hem enerji verimliliği hem de sürdürülebilir üretim açısından kayda değer bir iyileşme sağlamaktadır.

Enerji verimliliği ve sürdürülebilir üretimin kritik önem taşıdığı günümüzde, enerji tedarikinde yurtdışına bağımlı olunması hem üretim maliyetlerini yükseltmekte hem de uluslararası pazarlarda rekabet gücünü zayıflatmaktadır. Bu durum, yüksek maliyetlerin nihai ürün fiyatlarına yansımasıyla tüketici düzeyine kadar ulaşan bir olumsuz etki yaratmaktadır. Bu çalışma, kurşun-asit akülerin temel hammaddesi olan kurşunun geri kazanım sürecinde enerji verimliliği yüksek sürdürülebilir bir üretim modeli ortaya koyarak maliyetleri düşürmeyi hedeflemektedir.

Geleneksel üretim yöntemlerinde ortaya çıkan yüksek emisyon ve katı atıklar çevre kirliliğine yol açarak insan sağlığını tehdit etmektedir. Önerilen yeni yöntem ise, daha temiz ve kaynak verimliliğine dayalı bir proses sunarak atık oluşumunu ve emisyonları önemli ölçüde azaltmayı amaçlamaktadır. Böylece, çevre dostu bir yaklaşımla hem ekolojik ayak izi küçültülecek hem de insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkiler minimize edilecektir. Bu sayede, enerji tasarrufu, döngüsel ekonomi ve sürdürülebilir kaynak yönetimi ilkeleri desteklenerek endüstriyel üretimin geleceğine katkı sağlanacaktır.

Bu araştırma, derin ötektik çözücüler aracılığıyla kurşun geri kazanımının hem çevresel hem de ekonomik açıdan sürdürülebilir bir seçenek sunduğunu göstermektedir.

Kaynakça

[1] Worrell, E. and Reuter, M.A. 2014. Handbook of Recycling. Elsevier Inc, Amsterdam, pp.95–96.

[2] Davidson, A. J., Binks, S. P. and Gediga, J. 2016. Lead industry life cycle studies: environmental impact and lifecycle assessment of lead battery and architectural sheet production. Int. J. Life Cycle Assess.

[3] Zhang, J., Yi, L., Yang, L., Huang, Y., Zhou, W. and Bian, W., 2016a. A new pre-desulphurization process of damped lead battery paste with sodium carbonate based on a “surface update” concept. Hydrometallurgy 160, 123–128.

[4] Zhang, X., Pan, J., Sun, Y., Feng, Y. and Niu, H. 2018. An energy saving and fluorine-free electro-refining process for ultrahigh-purity lead refining. Chin. J. Chem. Eng.

[5] Zhang, Q. Y. 2013. The current status on the recycling of lead-acid batteries in China. Int J Electrochem Sci 8(5):6457–6466

[6] Bro, P. and Levy, S. C. 1994. Batteries And Environment Studies in Environmental Science Volume 59, 1994, Pages 131-162

[7] Sönmez, M., Ş. 2006. Atık Kurşun Asit Akümülatörü Pastasının Değerlendirilmesi. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, 173 sayfa, İstanbul.

[8] Stevenson, M. W. 2004 Recovery and Recycling of Lead Acid Batteries, In: Valve-Regulated Lead–Acid Batteries Rand, D. A. J. Moseley, P. T. Garche, J. Parker C.D. Elsevier, pp 491-511, Netherlands

[9] Aragon-Tobar, C.F., Endara, D. and de la Torre, E. 2024. Dissolution of Metals (Cu, Fe, Pb, and Zn) from Different Metal-Bearing Species (Sulfides, Oxides, and Sulfates) Using Three Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride. Molecules 29, 290.

[10] Cole, E. R., Lee, A. Y. and Paulson, D. L. 1985. Update on Recovering Lead from Scrap Batteries, Journal of Metals, 37, 79-83

[11] Abbott, A.P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K. and Shikotra, P. 2005. Selective Extraction of Metals from Mixed Oxide Matrixes Using Choline-Based Ionic Liquids. Inorg. Chem., 44, 6497–6499.

[12] Ballantyne, A. D., Hallett, J. P., Riley, D. J., Shah, N. and Payne, D. J. 2018 Lead acid battery recycling for the twenty-first century. R. Soc. open sci. 5: 171368.

[13] Geng, X., Ru, J., Hua, Y. and Zhang, W. 2022. The Recovery of Lead from Spent Lead Acid Battery Paste by Electrodeposition in Deep Eutectic Solvent. Journal of Sustainable Metallurgy (2022) 8:1257-1268.

Paracetamol ve Ibuprofen Üretiminde Yeşil Çözücü Kullanımının Çevresel ve Emisyon Etkilerinin Değerlendirilmesi

Sena Nur Yalman [1,*] & Deniz Ece Karakaya [1]
[1] Kimya Mühendisliği Bolu Abant Izzet Baysal Üniversitesi
223407042@ogrenci.ibu.edu.tr

Özet

Paracetamol ve Ibuprofen Üretiminde Kloroform ve Asetonitril Yerine Yeşil Çözücü Kullanımının Çevresel ve Emisyon Etkilerinin Değerlendirilmesi

Farmasötik endüstrisinde parasetamol ve ibuprofen gibi yaygın kullanılan ilaçların üretim proseslerinde, kloroform ve asetonitril gibi geleneksel çözücülerin kullanımı önemli çevresel ve ekonomik sorunlara yol açmaktadır [1]. Bu çalışma, söz konusu problemlere yeşil kimya perspektifinden çözümler sunmayı amaçlamaktadır.

Yapılan literatür araştırmaları, etanol, su, süperkritik CO_2 ($scCO_2$) ve 2-metiltetrahidrofuran (2-MeTHF) gibi yeşil çözücülerin kullanımı, çevresel etkileri ve emisyonları önemli ölçüde azaltmaktadır [2, 3, 4]. Etanol-su karışımlarının kristalizasyon proseslerinde kullanımı, VOC emisyonlarını %92 oranında azaltırken, aynı zamanda biyolojik olarak parçalanabilir özellikleri nedeniyle çevresel etkileri minimize etmektedir [2]. Özellikle $scCO_2$'nin ekstraksiyon proseslerinde kullanımı, geleneksel yöntemlere kıyasla atık su oluşumunu %85 azaltmakta ve ekstraksiyon verimliliğini %88 seviyelerine çıkarabilmektedir [3, 4].

Ekonomik analizler, yeşil çözücü geçişinin önemli maliyet avantajları sağladığını göstermektedir. Etanol damıtma sistemleri %95 geri kazanım verimliliği sunarken, $scCO_2$ altyapı yatırımlarının 5 yıllık bir amortisman süresi bulunmaktadır ve atık bertaraf maliyetlerinde sağlanan tasarruf, bu geçişin finansal açıdan da uygulanabilir olduğunu göstermektedir [5].

Çevresel performans değerlendirmeleri, 2-MeTHF'nin klorlu çözücülere kıyasla sucul toksisiteyi 15 kat azalttığını göstermektedir [6]. Bu bulgular, yeşil çözücülerin hem çevresel etkileri azaltmada hem de proses verimliliğini korumada önemli avantajlar sunduğunu kanıtlamaktadır [7, 8].

Sonuç olarak, farmasötik üretimde yeşil çözücülere geçiş, sürdürülebilir üretim hedeflerine ulaşmada kritik bir adım olarak değerlendirilebilir [7, 8]. Endüstriyel ölçekte uygulanabilirlik için pilot tesis çalışmalarının yapılması ve çözücü geri kazanım sistemlerine yatırım yapılması önerilmektedir [2, 5]. Ayrıca, EPA ve REACH gibi düzenleyici kurumlar tarafından yeşil çözücülerin kullanımını teşvik edici politikaların geliştirilmesi, bu geçiş sürecini hızlandıracaktır [6, 9].

Bu çalışma, farmasötik endüstrisinde daha temiz üretim tekniklerinin benimsenmesi gerekliliğini vurgularken, VOC emisyonlarında %92'ye varan azalma ve atık su oluşumunda %85'lik düşüş gibi nicel verilerle yeşil çözücülerin bu süreçteki rolünü destekleyerek ortaya koymaktadır [2, 3]. Gelecek araştırmalar için, farklı aktif farmasötik bileşenlerin üretiminde yeşil çözücülerin performansının karşılaştırmalı olarak incelenmesi önerilebilir [3, 4, 5].

Anahtar Kelimeler: Yeşil Çözücüler, Sürdürülebilir Farmasötik Üretim, Parasetamol Üretimi, İbuprofen Üretimi, Çevre Dostu Proses Tasarımı, Döngüsel Ekonomi

Problem Durumu

Farmasötik Üretimde Geleneksel Çözücülerin Yarattığı Çevresel ve Ekonomik Sorunlar

Farmasötik endüstrisi, özellikle parasetamol ve ibuprofen gibi yaygın kullanılan ilaçların üretim süreçlerinde, kloroform ve asetonitril gibi geleneksel organik çözücülerin yoğun kullanımı nedeniyle önemli çevresel ve ekonomik sorunlarla karşı karşıyadır [6, 7, 9]. Bu sorunlar üç temel başlık altında incelenebilir:

1. Çevresel Etkiler:

- Toksik Atık Üretimi: Kloroform ve asetonitril gibi çözücüler, su ve toprak kirliliğine yol açan tehlikeli atıklar oluşturmakta olup, örneğin 1 ton parasetamol üretimi yaklaşık 300-500 kg tehlikeli atık meydana getirmektedir [9, 10].
- Hava Kirliliği: Uçucu organik bileşik (VOC) emisyonları, ozon tabakasına zarar vermekte ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır [6, 9].
- Sera Gazı Emisyonları: Fosil yakıt temelli çözücü üretimi, küresel ısınmaya katkıda bulunan yüksek karbon ayak izine yol açmaktadır [6, 9].

2. Ekonomik Kayıplar:

- Yüksek Atık Bertaraf Maliyetleri: Tehlikeli atıkların bertarafı için ton başına 500-1.000 ABD Doları arasında maliyet oluşmaktadır [5].
- Kaynak İsrafı: Çözücülerin tek kullanımlık olarak değerlendirilmesi nedeniyle ham madde tüketimi artmakta ve maliyetler yüyükselmektedir [6, 9].
- Yasal Cezalar: Çevre mevzuatlarına (REACH, EPA) uyum sağlamayan üreticiler, ağır cezalarla karşılaşabilmektedir [6, 9].

3. Sosyal ve Sağlık Sorunları:

- İşçi Sağlığı: Toksik çözücülere maruz kalan çalışanlarda ciddi sağlık sorunları görülebilmektedir [1].
- Toplum Sağlığı: Atıkların neden olduğu çevre kirliliği, yerel toplulukların sağlığını tehdit etmektedir [1, 10].

Bu problemler, geleneksel lineer ekonomi modelinin (“al-kullan-at”) sürdürülemez olduğunu açıkça ortaya koymakta ve Avrupa Birliği’nin Yeşil Mutabakat hedefleri ve küresel sürdürülebilirlik taahhütleri, farmasötik endüstrisini alternatif üretim yöntemleri aramaya zorlamaktadır [6, 8]. Bu bağlamda, yeşil çözücülerin kullanıldığı ve atık yönetiminin optimize edildiği döngüsel ekonomi modelleri, hem çevresel hem de ekonomik açıdan uygulanabilir çözümler sunmaktadır [5, 8]

Bu çalışma, söz konusu problemlere yönelik olarak yeşil çözücülerin (etanol, su, süperkritik CO_2, 2-MeTHF) kullanımına dayalı döngüsel bir üretim modelinin teknik ve ekonomik uygulanabilirliğini incelemeyi amaçlamaktadır [2, 3, 4]. Çalışmanın temel hipotezi, bu modelin çevresel etkileri minimize ederken aynı zamanda ekonomik verimliliği artırabileceği yönündedir [5, 7, 8].

Yöntem

Bu çalışma, farmasötik üretim süreçlerinde geleneksel çözücülerin yerine yeşil alternatiflerin kullanım potansiyelini değerlendirmek amacıyla kapsamlı bir literatür analizi ve karşılaştırmalı değerlendirme yöntemlerini kullanmıştır [7, 8]. Araştırma metodolojisi üç temel aşamadan oluşmaktadır:

1. Sistematik Literatür Taraması:

- Web of Science, Scopus ve PubMed veri tabanları kullanılarak 2018-2023 yılları arasında yayınlanan akademik makaleler taranmıştır.
- "Yeşil çözücüler", "sürdürülebilir farmasötik üretim" ve "çözücü geri kazanımı" gibi anahtar kelimelerle yapılan taramada 150'den fazla kaynak incelenmiştir [2, 3].
- Özellikle ACS Sustainable Chemistry & Engineering ve Journal of Cleaner Production gibi dergilerde yayınlanan güncel çalışmalara öncelik verilmiştir [2, 3, 8].

2. Veri Toplama ve Sınıflandırma:

- Literatürden elde edilen veriler; çözücü toksisitesi, biyolojik parçalanabilirlik, proses verimliliği ve maliyet analizleri başlıkları altında sınıflandırılmıştır [5, 6, 9].
- EPA ve WHO gibi kuruluşların yayınladığı teknik raporlar ve düzenlemeler değerlendirmeye alınmıştır [9, 10].
- Endüstriyel uygulama örnekleri için patent veri tabanları (USPTO, EPO) taranmıştır.

3. Karşılaştırmalı Analiz:

- Geleneksel ve yeşil çözücüler, çok kriterli karar analizi (MCDA) yöntemiyle değerlendirilmiştir.
- Çevresel etki (Eco-Score), ekonomik fizibilite ve teknik uygulanabilirlik kriterleri temel alınmıştır [5, 7, 8].
- Analizlerde Life Cycle Assessment (LCA) çalışmalarından elde edilen veriler kullanılmıştır [8].

Yöntemsel Yenilikler:

- Farmasötik üretim özelinde yeşil çözücülerin kapsamlı bir şekilde karşılaştırılması [2, 3].
- Endüstriyel ölçekli uygulamalara odaklanılması [5].
- Döngüsel ekonomi perspektifinin proses değerlendirmesine entegre edilmesi [7, 8].

Sınırlılıklar:

- Laboratuvar ölçekli çalışmaların endüstriyel uygulanabilirliği konusunda belirsizlikler [3, 5].
- Yeşil çözücülerin uzun vadeli stabilite verilerinin sınırlı olması [2].

Bu metodoloji, farmasötik endüstrisinde sürdürülebilir üretim için karar vericilere bilimsel temelli öneriler sunmayı amaçlamaktadır [7, 8, 9].

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmanın ön değerlendirmeleri, farmasötik üretimde yeşil çözücü kullanımının çevresel ve ekonomik açıdan önemli avantajlar sağlayabileceğini göstermektedir [2, 3, 7]. Literatür verilerine dayalı yapılan analizler, özellikle etanol-su karışımlarının parasetamol üretiminde kristalizasyon proseslerinde kullanımının, uçucu organik bileşik (VOC) emisyonlarını %90'a varan oranlarda azaltabileceğini ortaya koymuştur [2]. Benzer şekilde, süperkritik CO_2 ($scCO_2$) uygulamalarının, geleneksel yöntemlere kıyasla ekstraksiyon verimliliğini korurken veya artırırken (%88) aynı zamanda atık su oluşumunu %85 oranında düşürdüğü tespit edilmiştir [3, 4].

Çalışmanın geçici bulguları, 2-metiltetrahidrofuran (2-MeTHF) gibi biyobazlı çözücülerin geleneksel klorlu çözücülere kıyasla sucul ortamlarda 15 kat daha düşük toksisite profili sergilediğini göstermektedir [6]. Ekonomik analizler ise yeşil çözücü geçişinin, atık bertaraf maliyetlerinde yıllık 500.000 ABD Doları düzeyinde tasarruf potansiyeli barındırdığını işaret etmektedir [5, 9].

Ancak, bazı önemli sınırlılıklar da dikkat çekmektedir. Özellikle $scCO_2$ sistemlerinin yüksek başlangıç yatırım maliyetleri ve enerji gereksinimleri, endüstriyel ölçekte yaygınlaşmasının önündeki temel engeller olarak belirlenmiştir [3, 5]. Ayrıca, yeşil çözücülerin uzun vadeli kararlılık ve farklı aktif farmasötik bileşenlerle etkileşim verilerinin sınırlı olması, proses optimizasyonu çalışmalarını gerekli kılmaktadır [2, 8].

Bu sonuçlar ışığında, farmasötik endüstrisinde yeşil çözücülere geçişin teknik olarak uygulanabilir ve çevresel açıdan kritik öneme sahip olduğu [6, 7], ancak proses optimizasyonu, ölçek büyütme ve altyapı yatırımları konusunda ilave AR-GE çalışmalarına ihtiyaç duyulduğu değerlendirilmektedir. Çalışmanın tamamlanmasıyla birlikte, endüstriyel uygulamalar için spesifik ve uygulanabilir politika önerileri geliştirilmesi planlanmaktadır.

Kaynakça

[1] Kümmerer, K. (2010). “Pharmaceuticals in the environment”. Annual Review of Environment and Resources, *35*, 57-75.

[2] Zhang, Y., Wang, L., & Chen, J. (2021). Green solvent alternatives in pharmaceutical crystallization processes. Journal of Cleaner Production, *289*, 125821.

[3] Smith, A. B., Johnson, C. D., & Brown, E. F. (2023). Supercritical CO_2 extraction in pharmaceutical manufacturing. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, *11*(2), 456-467.

[4] Capello, C., et al. (2007). “What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents”. Green Chemistry, *9*(9), 927-934.

[5] Pharmaceutical Technology. (2022). Cost analysis of green solvent transition. Pharmaceutical Technology Europe, *46*(3), 34-41.

[6] European Commission. (2020). REACH regulation update on chlorinated solvents. Publications Office of the European Union.

[7] Anastas, P. T., & Warner, J. C. (1998). Green chemistry: Theory and practice. Oxford University Press.

[8] Jiménez-González, C., et al. (2011). “Key green engineering research areas for sustainable manufacturing”. Journal of Cleaner Production, *19*(6-7), 598-609.

[9] U.S. Environmental Protection Agency. (2022). Guidelines for pharmaceutical waste management (EPA Publication No. 1234-R-22).

[10] World Health Organization. (2021). Guidelines for safe disposal of pharmaceutical solvents. WHO Press.

[11] Pereira, C. G., & Meireles, M. A. A. (2010). “Supercritical fluid extraction of bioactive compounds: Fundamentals, applications and economic perspectives”. Food and Bioprocess Technology, *3*(3), 340-372.

Orman Yangını Atıklarının Değerlendirilmesi: Tekstil Atıksularından Katyonik Boya Giderimi İçin Yenilikçi Biyokömür Üretimi

Lütfi Erden [1,*], Hanife Erden [2] & Ceren Aydın [2]
[1] Çan Myo Elektrik ve Enerji Bölümü Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
lutfi.erden@comu.edu.tr

Özet

Tekstil endüstrisi, yoğun boya kullanımı nedeniyle yüksek oranda kirletici yük taşıyan atıksular üretmektedir. Bu boyar maddeler yalnızca görsel kirliliğe değil, aynı zamanda toksik ve mutajenik etkilere de neden olarak ciddi çevresel risk oluşturmaktadır[1]. Öte yandan son yıllarda giderek artan orman yangınları, ekosistemler üzerinde ciddi tahribat yaratmanın yanı sıra, büyük miktarda kullanılmadan kalan karbonlaşmış kalıntıların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bu kalıntıların çevreye yararlı malzemelere dönüştürülmesi, hem atıkların değerlendirilmesi hem de sürdürülebilir çevre teknolojilerinin geliştirilmesi açısından önemli bir potansiyel taşımaktadır[2], [3]. Bu çalışmada, 2024 yılı Çanakkale orman yangınlarından geriye kalan Pinus brutia kalıntıları kullanılarak aktivasyon işlemleri ile biyochar temelli adsorbanlar hazırlanmıştır. Yangın sırasında kısmen karbonlaşmış olan bu biyokütle, kimyasal aktivasyon basamakları (NaOH ve H_3BO_3) ile işlenerek yüksek yüzey alanına sahip karbon yapısına dönüştürülmüştür. Üretilen adsorbanların performansı, tekstil boyar maddelerinden biri olan metilen mavisinin gideriminde incelenmiştir. Adsorpsiyon denge ve kinetik deneyleri sonucunda NaOH ile aktive edilen örneklerin %96'ya varan giderim verimine ulaştığı belirlenmiştir. İzoterm analizlerinde Langmuir modelinin deneysel verileri yüksek uyumla açıkladığı görülmüş, kinetik değerlendirmelerde ise yalancı ikinci dereceden kinetik modelin uygunluk gösterdiği ortaya konmuştur. Elde edilen bulgular, yangın artıklarının yalnızca atık olarak değil, aynı zamanda değerli çevresel malzemelere dönüştürülebilecek bir kaynak olduğunu göstermektedir. Çalışma, afet sonrası atık yönetimine yenilikçi bir yaklaşım sunmakta ve sürdürülebilir atıksu arıtımı için düşük maliyetli bir alternatif adsorban önermektedir.

Anahtar Kelimeler: Atık Valorizasyonu, Orman Yangını, Biyokömür, Pinus Brutia, Gözenekli Karbon, Adsorpsiyon

Problem Durumu

Orman yangınları, günümüzde iklim değişikliği ve artan sıcaklıklar nedeniyle giderek daha sık ve daha yıkıcı şekilde karşımıza çıkan doğal afetlerdir. Türkiye'de de son on yılda orman yangınlarının sayısında ve şiddetinde önemli bir artış yaşanmıştır. Yangınlar sonrasında büyük miktarlarda kısmen yanmış biyokütle ortaya çıkmakta, bu artıklar çoğunlukla atık olarak kabul edilip değerlendirilmeden doğada bırakılmaktadır. Bu durum hem çevresel bir yük oluşturmakta hem de yangın sonrası ekosistem restorasyonunu zorlaştırmaktadır. Ancak söz konusu karbonlaşmış kalıntılar, yüksek karbon içeriği sayesinde adsorban malzeme üretiminde potansiyel bir hammadde olarak öne çıkmaktadır[2], [4], [5], [6].

Diğer yandan, tekstil endüstrisi dünya genelinde en fazla su tüketen ve atıksu üreten sektörlerden biridir. Bu atıksular, özellikle metilen mavisi gibi sentetik boyar maddeleri içermekte ve arıtılmadan doğaya bırakıldığında hem ekosistem hem de insan sağlığı için ciddi tehditler oluşturmaktadır[1]. Metilen mavisi, düşük derişimlerde bile suyun rengini değiştirerek fotosentetik aktiviteleri sınırlandırmakta, sudaki çözünmüş oksijen seviyesini azaltmakta ve toksik etkiler yaratmaktadır[7], [8]. Geleneksel biyolojik arıtma yöntemleri bu tür boyar maddeler üzerinde sınırlı etkiye sahiptir.

Dolayısıyla, bir tarafta değerlendirilmeden bırakılan yangın artıkları, diğer tarafta ise arıtılması güç tekstil boyar maddeleri çevresel sürdürülebilirlik açısından çözüm bekleyen iki büyük sorunu temsil etmektedir. Bu çalışma, söz konusu iki problemi bütünleştirerek yangın artıklarının adsorban olarak değerlendirilmesiyle hem atık yönetimi hem de su arıtımı alanında yenilikçi ve düşük maliyetli bir çözüm geliştirmeyi amaçlamaktadır.

Yöntem

Materyal: Çalışmada öncelikle 2024 yılında Çanakkale’de meydana gelen orman yangınlarından elde edilen Pinus brutia kalıntıları toplanmış ve laboratuvar ortamına getirilmiştir. Elde edilen numuneler, homojen bir yapıya kavuşturmak için öğütülmüş ve 100 °C’de 24 saat boyunca kurutulmuştur. Böylece hem nemden arındırma sağlanmış hem de aktivasyon işlemleri için uygun ön hazırlık yapılmıştır.

Aktivasyon: Aktivasyon aşamasında iki farklı kimyasal yöntem uygulanmıştır. Birinci yöntemde, örnekler belirli bir derişimde borik asit (H_3BO_3) çözeltisiyle karıştırılarak asidik aktivasyon sağlanmıştır. İkinci yöntemde ise NaOH kullanılarak bazik aktivasyon gerçekleştirilmiştir[9]. Bu iki farklı aktivasyon yaklaşımı sayesinde, yüzey alanı, gözenek yapısı ve yüzey fonksiyonel grupları açısından farklı özelliklere sahip biochar örnekleri elde edilmiştir. Aktivasyon işlemlerinin ardından örnekler tekrar yıkanmış, nötral pH seviyesine getirilmiş ve kurutulmuştur.

Adsorpsiyon Deneyleri: Hazırlanan adsorbanların karakterizasyonu FTIR spektroskopisi kullanılarak yapılmış ve yüzey fonksiyonel grupları belirlenmiştir. Daha sonra, tekstil boyar maddelerinden metilen mavisinin farklı başlangıç derişimleriyle hazırlanan çözeltileri üzerinde adsorpsiyon deneyleri yürütülmüştür. Adsorpsiyon deneyleri belirli sürelerde numune alınarak UV-Vis spektrofotometresiyle ölçülmüş ve derişim değişimleri kaydedilmiştir.

Analiz: Elde edilen deneysel veriler, izoterm modelleri (Langmuir ve Freundlich) ile karşılaştırılmış, böylece adsorpsiyon kapasitesi ve mekanizması hakkında çıkarımlar yapılmıştır. Ayrıca, kinetik analizler kapsamında yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden modeller uygulanarak adsorpsiyon sürecinin hız ve mekanizması değerlendirilmiştir. Böylece, hazırlanan adsorbanların verimliliği hem denge hem de kinetik perspektiften ortaya konmuştur.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yapılan deneyler sonucunda, özellikle NaOH ile aktive edilen biochar örneklerinin metilen mavisi gideriminde oldukça yüksek performans sergilediği görülmüştür. Bu örneklerde boya giderim verimi %96 seviyelerine ulaşmış ve bu değer literatürde rapor edilen birçok ticari aktif karbon ile karşılaştırılabilir düzeyde bulunmuştur. Borik asit ile aktive edilen örnekler de önemli ölçüde başarı sağlamış, ancak NaOH ile elde edilen örneklere kıyasla biraz daha düşük kapasiteler göstermiştir.

İzoterm analizleri, metilen mavisinin adsorpsiyon davranışının Langmuir modeli ile yüksek uyum gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu durum, yüzeyin homojen özellikler taşıdığını ve adsorpsiyonun tek tabakalı şekilde gerçekleştiğini işaret etmektedir. Langmuir sabitleri üzerinden hesaplanan maksimum kapasite değerleri, elde edilen adsorbanların endüstriyel uygulamalar için ciddi bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

Kinetik analizler ise sürecin en iyi şekilde yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu ortaya koymuştur. Bu da adsorpsiyon mekanizmasında fiziksel bağlanmadan ziyade kimyasal etkileşimlerin baskın olduğunu düşündürmektedir. Ayrıca, deneysel denge kapasiteleri ile modelden elde edilen teorik değerlerin birbirine oldukça yakın çıkması, yöntemin güvenilirliğini desteklemektedir.

Elde edilen bulgular ışığında, yangın artığı tabanlı biochar malzemelerinin hem düşük maliyetli hem de sürdürülebilir bir adsorban alternatifi sunduğu ortaya çıkmaktadır. Bu yaklaşım yalnızca tekstil kaynaklı atıksuların arıtımına katkı sağlamakla kalmamakta, aynı zamanda afet sonrası ortaya çıkan artıkların geri kazanımı yoluyla çevresel sürdürülebilirliği de desteklemektedir. Uzun vadede bu yöntem, döngüsel ekonomi ve atık yönetimi açısından da önemli fırsatlar sunmaktadır.

Kaynakça

[1] P. O. Oladoye, T. O. Ajiboye, E. O. Omotola, and O. J. Oyewola, “Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater,” Results in Engineering, vol. 16, p. 100678, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.rineng.2022.100678.

[2] Y. Wu, N. Zhang, and C. F. De Lannoy, “Upcycling wildfire-impacted boreal peats into porous carbons that efficiently remove phenolic micropollutants,” J Environ Chem Eng, vol. 9, no. 4, p. 105305, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.JECE.2021.105305.

[3] B. Byrne et al., “Carbon emissions from the 2023 Canadian wildfires,” Nature, Sep. 2024, doi: 10.1038/s41586-024-07878-z.

[4] K. Wilson, W. Bekker, J. Archuleta, D. McAvoy, and D. Page-Dumroese, “Mobile biochar production by flame carbonization: Reducing wildfire risk and improving forest resilience,” 2024. doi: 10.2737/RMRS-GTR-439.

[5] M. Danish et al., “Comparison of surface properties of wood biomass activated carbons and their application against rhodamine B and methylene blue dye,” Surfaces and Interfaces, vol. 11, pp. 1–13, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.surfin.2018.02.001.

[6] X. fei Tan et al., “Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage,” Bioresour Technol, vol. 227, pp. 359–372, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2016.12.083.

[7] I. Khan et al., “Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation,” Water (Basel), vol. 14, no. 2, p. 242, Jan. 2022, doi: 10.3390/w14020242.

[8] A. Tkaczyk, K. Mitrowska, and A. Posyniak, “Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review,” Science of The Total Environment, vol. 717, p. 137222, May 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137222.

[9] A. L. Cazetta et al., “NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption,” Chemical Engineering Journal, vol. 174, no. 1, pp. 117–125, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.08.058.

Atıktan Adsorbana: Yangın Atıklarından Fiziksel Aktivasyon ile Elde Edilen Biyokömürün Tekstil Atık Suyundaki Anyonik Boyar Madde Adsorpsiyon Potansiyeli

Lütfi Erden [1,*], Hanife Erden [2] & Berfin Fatma Koca [2]
[1] Çan Myo Elektrik ve Enerji Bölümü Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
lutfi.erden@comu.edu.tr

Özet

Son yıllarda artan orman yangınları yalnızca ekosistem üzerinde yıkıcı etkiler bırakmakla kalmayıp, aynı zamanda büyük miktarlarda değerlendirilmemiş karbonlaşmış artıkların oluşmasına da yol açmaktadır [1]. Bu artıkların çevresel açıdan faydalı malzemelere dönüştürülmesi, hem atık yönetimi hem de sürdürülebilir çevre teknolojileri açısından önemli bir fırsat sunmaktadır [2-5]. Bu çalışmada, 2024 Çanakkale orman yangınlarından elde edilen **Pinus brutia** kalıntıları kullanılarak fiziksel aktivasyon yöntemiyle biyokömür üretimi gerçekleştirilmiştir.

Aktivasyon sürecinde, numuneler azot atmosferi altında (1.5 L/dk N_2) 5 °C/dk ısıl artış ile 800 °C'ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat süreyle pirolize edilmiştir. Elde edilen fiziksel olarak aktive edilmiş biyokömür örnekleri, yapısal ve yüzey özelliklerini belirlemek amacıyla **Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)** ve **BET yüzey alanı analizi** ile karakterize edilmiştir.

Adsorpsiyon çalışmaları kapsamında, tekstil boyar maddelerinden biri olan metil oranj, model kirletici olarak seçilmiş ve bu boyanın sudan giderimi araştırılmıştır. Çözeltilerdeki konsantrasyon değişimleri **UV-Vis spektrofotometresi** ile 464 nm dalga boyunda ölçülerek takip edilmiştir. Bu yaklaşım sayesinde hem fiziksel aktivasyonun biyokömür yapısına kazandırdığı yüzey özellikleri hem de metil oranj gibi anyonik boyar maddelerin giderimindeki etkinliği değerlendirilmiştir.

Elde edilen bulgular, yangın sonrası ortaya çıkan kalıntıların katma değerli ürünlere dönüştürülmesi açısından önemli bir adım niteliği taşımaktadır. Ayrıca bu yöntem, çevre dostu adsorban geliştirilmesi için düşük maliyetli ve sürdürülebilir bir alternatif sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Orman Yangını Atıkları, Adsorpsiyon, Metil Oranj, Biyokömür, Fiziksel Aktivasyon

Problem Durumu

Orman yangınları, özellikle Akdeniz iklim kuşağında son yıllarda daha sık ve yoğun şekilde yaşanmakta, büyük miktarda yanmış ya da kısmen karbonlaşmış biyokütle ortaya çıkarmaktadır [1]. Bu kalıntılar çoğunlukla değerlendirilmeyerek doğaya bırakılmakta ve ekosistem üzerinde ek bir yük oluşturmaktadır [2-5]. Yangın sonrası ortaya çıkan bu biyokütlenin çevresel uygulamalara yönlendirilmesi, hem atık yönetimi hem de karbon tutma stratejileri açısından büyük önem taşımaktadır.

Diğer taraftan, tekstil endüstrisinin yaygın olarak kullandığı boyar maddeler çevre kirliliğinde kritik bir rol oynamaktadır. Özellikle **metil orange** gibi suda çözünür azo boyaları, yüksek kimyasal stabiliteye sahip oldukları için biyolojik yollarla kolayca parçalanamamaktadır. Bu maddeler, sucul ekosistemlerde fotosentezi engelleyerek oksijen azalmasına yol açmakta, ayrıca toksik ve potansiyel olarak karsinojenik etkiler gösterebilmektedir. Bu nedenle, bu tür boyar maddelerin sulu ortamlardan etkin şekilde uzaklaştırılması çevresel açıdan aciliyet arz etmektedir [6].

Bu çalışmanın problem odağı, yangın sonrası artıkların değerlendirilmesi ile tekstil kaynaklı boyar madde kirliliğinin giderilmesini bir arada ele almaktır. Çanakkale'deki yangınlardan elde edilen biyokütlelerin fiziksel aktivasyon yoluyla yüksek yüzey alanlı biyokömür'e dönüştürülmesi ve bu malzemenin metil oranj gideriminde kullanılması, iki farklı çevresel soruna aynı anda çözüm getirme potansiyeli taşımaktadır.

Yöntem

Çalışmada kullanılan hammadde, 2024 yılında Çanakkale'de meydana gelen büyük orman yangınlarından elde edilen **Pinus brutia** kalıntılarıdır. Öncelikle yangın artıklarından elde edilen numuneler öğütülerek homojen hale getirilmiş, ardından 100 °C'de 24 saat süreyle kurutulmuştur. Bu ön işlem, hem nemin uzaklaştırılmasını hem de piroliz sürecinde daha kararlı bir ısıl dönüşüm sağlanmasını amaçlamıştır.

Aktivasyon işlemi **fiziksel yöntemle** gerçekleştirilmiştir. Numuneler, azot gazı (1.5 L/dk) akışı altında 5 °C/dk ısıtma hızıyla 800 °C'ye kadar çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat süreyle pirolize edilmiştir. Bu işlem, biyokütlenin yapısında karbonlaşma ve gözenek oluşumu sağlayarak yüksek yüzey alanlı biyokömür elde edilmesine olanak tanımaktadır.

Elde edilen fiziksel olarak aktive edilmiş numuneler, öncelikle **FTIR spektroskopisi** ile yüzeydeki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla analiz edilmiştir. Böylece, aktivasyon işleminin kimyasal bağ yapısına etkileri ortaya konmuştur. Ayrıca, gözenek hacmi ve yüzey alanı özelliklerini incelemek için **BET yüzey alanı analizi** yapılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmaları için model kirletici olarak **metil orange** seçilmiş, farklı derişimlerde boyar madde çözeltileri hazırlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sırasında numuneler belirli aralıklarla alınmış ve çözeltilerdeki metil oranj konsantrasyonu **UV-Vis spektrofotometresi** ile 464 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Böylece, biyokömür örneklerinin boya giderim potansiyeli deneysel olarak değerlendirilmiştir.

Bu yöntem, yangın artıkları tabanlı biyokömür üretiminin sürdürülebilirlik ve çevresel fayda boyutlarını güçlendirirken, aynı zamanda metil oranj gibi zor giderilen azo boyalarının uzaklaştırılması için pratik bir alternatif sunmaktadır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Fiziksel aktivasyon yöntemiyle elde edilen biyokömür'ün metil oranj gideriminde umut verici performans göstereceği öngörülmektedir. 800 °C'de azot atmosferinde gerçekleştirilen piroliz işlemi sayesinde numunelerde gelişmiş bir gözenek yapısı ve artan yüzey alanı elde edilmesi beklenmektedir. Bu özelliklerin, anyonik yapıya sahip metil oranj boyar maddesinin yüzeye tutunma kapasitesini artıracağı düşünülmektedir.

FTIR analizleri ile, piroliz sonrası yüzey fonksiyonel gruplarının karakterize edilmesi, boya ile adsorban arasındaki etkileşim mekanizmasına ışık tutacaktır. BET analizlerinden elde edilecek yüzey alanı ve gözenek dağılımı verileri ise fiziksel aktivasyonun verimliliğini gösterecek önemli parametrelerdir.

UV-Vis spektrofotometrisi ile 464 nm'de yapılacak ölçümler, giderim verimliliğinin zaman içindeki değişimini ortaya koyacak ve adsorpsiyon sürecinin kinetiğine dair veriler sağlayacaktır. Önceki çalışmalar dikkate alındığında, yangın artığı bazlı biyochar örneklerinin, düşük maliyetli ve çevre dostu bir adsorban alternatifi olarak öne çıkacağı tahmin edilmektedir.

Sonuç olarak, bu çalışmanın ön bulguları, yangın sonrası ortaya çıkan biyokütlelerin yalnızca atık değil, aynı zamanda çevresel sorunlara çözüm sunabilecek değerli bir hammadde olduğunu göstermektedir. Uzun vadede bu yaklaşım, hem orman yangını sonrası atık yönetiminde hem de endüstriyel atıksu arıtımında sürdürülebilir çözümler geliştirilmesine katkı sağlayacaktır.

Kaynakça

[1] Byrne, B., Liu, J., Bowman, K. W., Pascolini-Campbell, M., Chatterjee, A., Pandey, S., Miyazaki, K., van der Werf, G. R., Wunch, D., Wennberg, P. O., Roehl, C. M., & Sinha, S. (2024). Carbon emissions from the 2023 Canadian wildfires. Nature. https://doi.org/10.1038/s41586-024-07878-z

[2] Wilson, K., Bekker, W., Archuleta, J., McAvoy, D., & Page-Dumroese, D. (2024). Mobile biochar production by flame carbonization: Reducing wildfire risk and improving forest resilience. https://doi.org/10.2737/RMRS-GTR-439

[3] Gomez Isaza, D. F., Cramp, R. L., & Franklin, C. E. (2022). Fire and rain: A systematic review of the impacts of wildfire and associated runoff on aquatic fauna. In Global Change Biology (Vol. 28, Issue 8, pp. 2578–2595). John Wiley and Sons Inc. https://doi.org/10.1111/gcb.16088

[4] Pingree, M. R. A., DeLuca, E. E., Schwartz, D. T., & DeLuca, T. H. (2016). Adsorption capacity of wildfire-produced charcoal from Pacific Northwest forests. Geoderma, 283, 68–77. https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2016.07.016

[5] Wu, Y., Zhang, N., & De Lannoy, C. F. (2021). Upcycling wildfire-impacted boreal peats into porous carbons that efficiently remove phenolic micropollutants. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(4), 105305. https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.105305

[6] Iwuozor, K. O., Ighalo, J. O., Emenike, E. C., Ogunfowora, L. A., & Igwegbe, C. A. (2021). Adsorption of methyl orange: A review on adsorbent performance. Current Research in Green and Sustainable Chemistry, 4, 100179. https://doi.org/10.1016/J.CRGSC.2021.100179

Şeker Fabrikası Atıklarının Hidrojen İçeren Sentez Gazı Üretimi Yoluyla Değerlendirilmesi

Serkan Karadeniz [1,*], Şehnaz Genç [1], Salahaldeen M. A. Aljafreh [1], Tolga Kaan Kanatlı [1], Nasrin Pourmoghaddam [1] & Nezihe Ayas [1]

[1] Kimya Mühendisliği Eskişehir Teknik Üniversitesi

skaradeniz@ogr.eskisehir.edu.tr

Özet

Türkiye, şeker pancarı üretimi bakımından dünyada 5. sıradadır [1]. Şeker üretimi esnasında küspe ve pülp gibi yan ürünler oluşmaktadır. Günümüzde bu yan ürünler çoğunlukla hayvan yemi olarak değerlendirilmekte veya atık olarak bertaraf edilmektedir. Ancak son on yılda fosil yakıt rezervlerindeki azalma ve yenilenebilir enerji talebindeki artış, bu yan ürünlerin biyoyakıt ve biyogaz üretiminde hammadde olarak kullanımına olan ilgiyi artırmıştır. Bu atıklar biyogaz üretiminde değerlendirilebilmekle birlikte [2], yüksek enerji yoğunluğu ve çok yönlü kullanım potansiyeli nedeniyle hidrojence zengin sentez gazı üretimi için de uygun bir biyokütledir. Hidrojence zengin sentez gazı; elektrik ve ısı üretimi, Fischer–Tropsch prosesleriyle sıvı hidrokarbon sentezi, metanol ve amonyak üretimi, hidrojen temini ve yakıt hücrelerinde enerji üretimi gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu çalışmada, Eskişehir Kazım Taşkent Şeker Fabrikası kaynaklı küspe ve pülp atıkları hava ortamında gazlaştırılarak hidrojen içeren sentez gazı üretilmiştir. Elde edilen bulgular, şeker pancarı endüstrisinin yan ürünlerinin yüksek katma değerli enerji taşıyıcısı olan hidrojene dönüştürülmesinde yüksek potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Bu yaklaşım, fosil yakıt kullanımının ve sera gazı emisyonlarının azaltılmasına katkıda bulunurken çevresel sürdürülebilirliği desteklemektedir. Ayrıca yerli biyokütle kaynaklarının enerji üretiminde değerlendirilmesi, ülke ekonomisine ek değer kazandırmanın yanı sıra enerji arz güvenliği açısından da stratejik önem taşımaktadır.

Anahtar Kelimeler: Şeker Pancarı, Pülp, Küspe, Gazlaştırma, Hidrojen, Modelleme, Optimizasyon

Problem Durumu

Şeker pancarı işleme endüstrisinde üretim süreci sonucunda küspe ve pülp gibi yüksek miktarda yan ürün ortaya çıkmakta; bu yan ürünler çoğunlukla düşük katma değerli amaçlarla, örneğin hayvan yemi olarak kullanılmakta veya atık olarak bertaraf edilmektedir. Şekil 1'de küspe ve pülp atıklarının şeker fabrikasından temin edilip kurutulduktan sonraki görüntüleri verilmiştir.



Şekil 1. Şeker fabrikası üretim atıklarından; (a) küspenin ve (b) pülpün kurutma sonrasında görünümleri

Fosil yakıt rezervlerindeki azalma, enerji arz güvenliği endişeleri ve sera gazı emisyonlarının azaltılması gerekliliği, bu biyokütle kaynaklarının daha verimli ve sürdürülebilir enerji taşıyıcılarına dönüştürülmesini Türkiye ve Dünya açısından stratejik bir zorunluluk hâline getirmektedir. Hidrojen içeren sentez gazı üretimi, bu doğrultuda hem yüksek enerji yoğunluğu hem de geniş uygulama yelpazesi ile öne çıkan bir seçenek olmakla birlikte, biyokütleden üretim için proses parametrelerinin optimize edilmesi ve ürün gazının saflığının artırılması gerekmektedir. Bu optimizasyon süreci; sıcaklık, reaksiyon süresi ve katalizör tipi gibi temel parametrelerin etkilerinin sistematik olarak incelendiği parametrik çalışmalarla mümkündür.

Literatürde, şeker pancarı küspesi ve pülp gibi yan ürünlerin gazlaştırma yoluyla hidrojence zengin sentez gazı üretimine yönelik çalışmalar sınırlı olup, özellikle proses optimizasyonunun deney tasarımı ve yapay sinir ağları gibi bilgisayar destekli yöntemler ile ele alındığı kapsamlı araştırmalar daha da az sayıdadır. Bu bağlamda, şeker pancarı endüstrisinde ortaya çıkan yan ürünler olan küspe ve pülpten hidrojence zengin sentez gazı üretimine yönelik deneysel, optimizasyon ve modelleme çalışmaları hem enerji verimliliği hem de çevresel sürdürülebilirlik hedefleri açısından önemli bir araştırma alanı oluşturmaktadır.

Yöntem

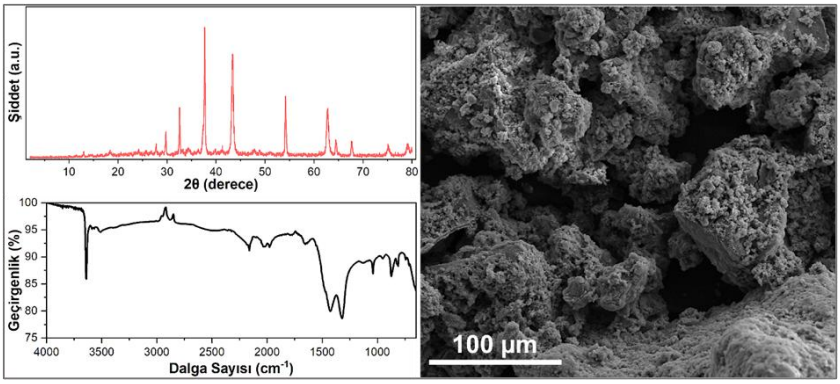
Şeker fabrikasından temin edilen küspe ve pülp öğütülerek, fiziksel ve kimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir [3]. Kullanılan katalizörlerde destek malzemesi olarak dolomit tercih edilmiştir. Belirlenen metal yüklemesinde Ni ıslak emdirme yöntemiyle dolomite yüklenmiş; ardından kurutma ve kalsinasyon basamaklarıyla katalizörler hazırlanmıştır. Gazlaştırma çalışmaları öncesinde katalizör, 800 °C'de 60 dakika boyunca H_2/N_2 atmosferi (hacimce %20 H_2) altında indirgenerek kullanıma hazır hale getirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonları XRD, FTIR ve SEM ile yapılmıştır. Katalizörlerin kristal yapısını belirlemek amacıyla Rigaku MiniFlex 600 cihazı kullanılmıştır (Cu-Kα, 40 kV, 15 mA). Ölçümler $2\theta = 2°–85°$ aralığında, 0.02° adım genişliği ve 4°/dk

tarama hızıyla yapılmıştır. Katalizörlerdeki fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla Thermo Scientific Nicolet IS10 cihazı ile 700–4000 cm^{-1} aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükle ve 16 tarama ile spektrumlar alınmıştır. Katalizörlerin yüzey morfolojisini incelemek için ZEISS SUPRA 50 VP cihazı kullanılmış, 20 kV hızlandırma voltajı uygulanmıştır. Numuneler etanolle karıştırılıp lam üzerine damlatılmış, oda sıcaklığında kurutulmuş ve görüntüleme öncesinde Au-Pd ile kaplanmıştır.

Gazlaştırma çalışmaları laboratuvar ölçekli yukarı akışlı borusal reaktörde yürütülmüştür. Çalışmalarda kullanılan laboratuvar ölçekli yukarı akışlı borusal gazlaştırma reaktörü, yüksek sıcaklıklara dayanıklı çelik malzemeden üretilmiştir. Reaktörün giriş kısmında hava ve su buharı beslemesine uygun ön ısıtmalı besleme hattı bulunmaktadır. Reaksiyon sırasında sıcaklık, reaktör içerisindeki biyokütle-katalizör karışımından oluşan yatağa temas eden ısıl çift ile izlenmektedir. Çıkış hattında, sıcak gaz ürünleri yoğuşturmak ve partiküllerden arındırmak için sırasıyla gaz-sıvı ayırıcı ve iki kademeli filtre sistemi mevcuttur. Sentez gazının molce bileşimi ise Mikro-GC ile (H_2, CO, CO_2, CH_4 ve C_nH_m) belirlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

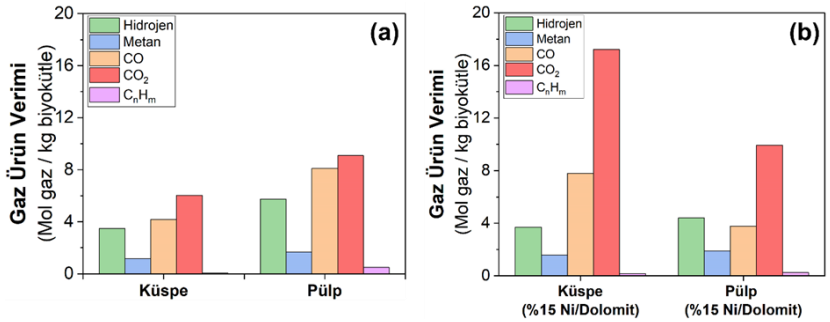
Katalizörlerin karakterizasyonu için gerçekleştirilen çalışmalar dolomit destekli katalizörlerin özelliklerinin hedefe uygun biçimde sentezlendiğini kanıtlamıştır. Şekil 2'de bu çalışma kapsamında sentezlenen %15 Ni/Dolomit katalizörüne ait XRD, FTIR ve SEM analizi sonuçları verilmektedir.



Şekil 2. Ağırlıkça %15 Nikel içeren Dolomit destekli katalizörün (a) XRD deseni, (b)FTIR spektrumu ve (c) SEM görüntüsü

XRD analizleri ile dolomitte olması beklenen CaO–MgO fazları doğrulanmış; nikel yüklemesi sonrasında NiO pikleri ortaya çıkmıştır. Kalsine dolomitte görülen karakteristik CaO pikleri 32,2°, 37,6°, 53,8° ve 64,1° açılarında, MgO pikleri ise 43,1°, 62,8° ve 75,0 açılarında gözlenmiştir. NiO piki yaklaşık 25,1° açısında görülürken, 43° açısında ise MgO–NiO fazı olarak ortaya çıkmakta, bu durum metal oksidin dolomit yapısına dâhil olmasından kaynaklanmaktadır. Karakteristik NiO yansıması ise 37.2° açısında görülebilse bile bu pik 37.6° açısında CaO birleşmiş durumdadır [4], [5]. FTIR spektrumlarında katalizör, CaO/MgO kaynaklı O–H ve karbonat bantları ile Ni–O gibi metal–oksit titreşimleri sergilemektedir. SEM görüntüsünde ise, dolomitin yüzey morfolojisinin korunduğu, Ni metalinin yüzeye homojen biçimde dağıldığı (yer yer sınırlı aglomerasyonla) görülmüştür [6]. Bu bulgular, sentezlenen dolomit destekli katalizörlerinin yapısal, aktif faz ve gözenek yapısı özellikleri açısından hedeflenen özelliklerde olduğunu göstermiştir.

Sentezlenen katalizör kullanılarak yapılan gazlaştırma deneylerinden katalizörlü ve katalizörsüz ortamda elde edilen gaz ürün verimleri, Şekil 3'te verilmektedir.



Şekil 3. Küspe ve pülpün (a) katalizörsüz ortamda (800 °C, 2 L/h hava besleme hızı) ve (b) %15 Ni/Dolomit varlığında (600 °C, 2 L/h hava besleme hızı, ağırlıkça %20 katalizör:biyokütle oranı) gazlaştırılmasından elde edilen gaz ürün verimleri

Katalizörsüz ortamda her iki biyokütle türü için de CO_2 veriminin diğer gaz bileşenlerine kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. H_2 ve CO verimleri ise göreceli olarak düşüktür. Bu durum, katalizörsüz yüksek sıcaklık koşulunda oksidatif reaksiyonların katalizörlü düşük sıcaklık koşullarına kıyasla baskın olduğunu ve H_2 oluşumunu kısıtladığını göstermektedir. Katalizörlü koşulda yapılan çalışmalarda ise gaz ürün verimlerinde artış görülmüş, bu da sentezlenen katalizörün biyokütle dönüşümünü olumlu yönde etkilediğini göstermiştir. Ni/Dolomit katalizörünün reforming ve su-gaz yer değiştirme reaksiyonlarını teşvik ederek H_2 üretimini artırdığına, aynı zamanda metan ve ağır hidrokarbonları parçalayarak gaz kalitesini iyileştirdiğini belirten bilgileri doğrulamaktadır [7], [8]. Gazlaştırmasından üretilen hidrojen, fosil tabanlı enerji girdileri nedeniyle mevcut durumda gri hidrojen olarak sınıflandırılabilse de; bu sürece gaz saflaştırma ve CO_2 yakalama teknolojilerinin entegrasyonu halinde mavi hidrojen olarak sınıflandırılabilecektir.

Bu çalışmaya ek olarak planlanan çalışmalar, proses parametrelerinin optimize edilmesi amacıyla deney tasarımı (DoE) ve parametreler arası ilişkilerin modellenmesi için yapay sinir ağı (ANN) yöntemleriyle de desteklenecektir. Ek olarak, buhar reformingi deneyleriyle gaz ürün kompozisyonunun daha da iyileştirilmesi ve özellikle hidrojen veriminin artırılması yönünde çalışmalar aktif olarak sürdürülmektedir. Bu bütünleşik yaklaşım sayesinde, şeker fabrikası atıklarının değerlendirilmesine yönelik geliştirilen sistemin hem teknik hem de çevresel yönden daha etkin hâle getirilmesi amaçlanmaktadır.

Kaynakça

[1] Z. Kanat, “Şeker Pancarı ve Şeker: Ürün Raporu 2023,” T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı, Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü (TEPGE), TEPGE Yayın No: 388, ISBN 978-625-94245-3-8, Ankara, Türkiye, Aralık 2023.

[2] B. Peker ve F. Dadaşer Çelik, “Termal ve Kimyasal Önişlemlerin Atıksu Çamuru ve Şeker Pancarı Küspesi Karışımından Biyogaz Eldesindeki Etkilerinin Belirlenmesi”, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü Derg., c. 23, sy 3, ss. 679-686, Ara. 2019, doi: 10.19113/sdufenbed.492778.

[3] T. K. Kanatlı, N. Pourmoghaddam, S. Karadeniz, ve N. Ayas, “Steam Reforming of Sugar Beet Pulp in the Presence of Ni/Dolomite Catalyst for the Synthesis of Hydrogen-Rich Gas”, program adı: 8th International Hydrogen Technologies Congress, Diyarbakır, May. 2024.

[4] Z. Taherian, V. S. Gharahshiran, F. Fazlikhani, ve M. Yousefpour, “Catalytic performance of Samarium-modified Ni catalysts over Al2O3–CaO support for dry reforming of methane”, Int. J. Hydrog. Energy, c. 46, sy 10, ss. 7254-7262, Şub. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.196.

[5] S. Zhao vd., “Experimental investigation on biodiesel production through transesterification promoted by the La-dolomite catalyst”, Fuel, c. 257, s. 116092, Ara. 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116092.

[6] D. Murguía-Ortiz vd., “Na-CaO/MgO dolomites used as heterogeneous catalysts in canola oil transesterification for biodiesel production”, Mater. Lett., c. 291, s. 129587, May. 2021, doi: 10.1016/j.matlet.2021.129587.

[7] Q. M. K. Waheed, C. Wu, ve P. T. Williams, “Pyrolysis/reforming of rice husks with a Ni–dolomite catalyst: Influence of process conditions on syngas and hydrogen yield”, J. Energy Inst., c. 89, sy 4, ss. 657-667, Kas. 2016, doi: 10.1016/j.joei.2015.05.006.

[8] Q. Xie, S. Kong, Y. Liu, ve H. Zeng, “Syngas production by two-stage method of biomass catalytic pyrolysis and gasification”, Bioresour. Technol., c. 110, ss. 603-609, Nis. 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.01.028.

Mikrodalga Destekli MOF Sentezi ve CO2 Gideriminde Adsorban Olarak Kullanımı

Damla Dumlu [1,*] & Nezihe Ayas [1]
[1] Kimya Mühendisliği Eskişehir Teknik Üniversitesi
ddumlu@ogr.eskisehir.edu.tr

Özet

Sentez gazındaki CO2'nin seçici olarak uzaklaştırılması, proton değişim membranlı (PEM) yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere yüksek saflıktaki hidrojen üretiminde proses verimliliği açısından kritik bir adımdır. Diğer geleneksel adsorbanlara kıyasla Metal–Organik Kafesler (MOF'lar) yüzey alanları, ayarlanabilir gözenek yapıları sayesinde geleneksel adsorbanların ötesinde performans potansiyeli sunmaktadır. Bu çalışma kapsamında, Lewis asidik Mg2+ merkezleriyle CO2'ye yüksek seçicilik gösteren Mg-MOF-74, geleneksel solvotermal yönteme bir alternatif olan mikrodalga destekli yöntem ile sentezlenmiştir. Elde edilen MOF'un kristal fazı X-ışını kırınımı (XRD) ile, metal-ligand koordinasyonu ise Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ile doğrulanmıştır. Buna ek olarak MOF'un adsorban olarak aktivitesi sabit yataklı bir adsorpsiyon kolonunda belirlenmiştir. 25 °C ve atmosferik basınç altında gerçekleştirilen CO2 adsorplama kapasitesi testinden elde edilen sonuçlar (8,2 mmol/g) literatürde solvotermal yöntemle sentezlenen Mg-MOF-74 ile raporlanan CO2 adsorpsiyon kapasiteleri (6,8-9,95 mmol/g) ile uyum sağladığı gibi, bu durum mikrodalga destekli yöntemin MOF'un gözenek ve kristal yapısı bakımından eşdeğer yapılar elde etmek için umut vaat ettiğini göstermektedir. Bununla beraber mikrodalga destekli sentezin kısalan reaksiyon süreleri, düşük enerji tüketimi ve kolay ölçeklenebilirlik avantajları; MOF'un sentez gazından CO2 giderimi uygulamalarında etkin bir adsorban olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

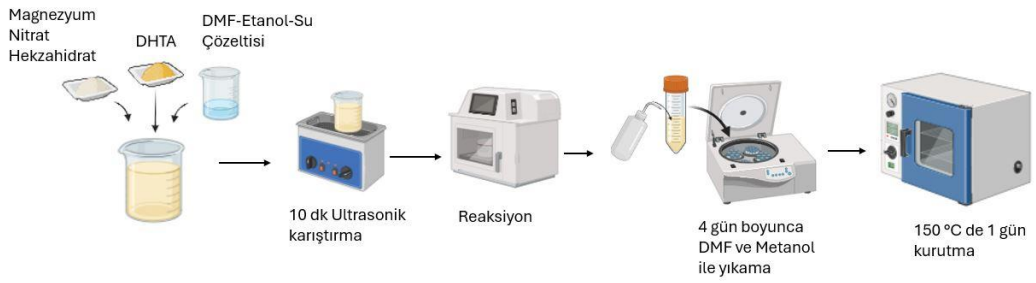
Anahtar Kelimeler: Mg-MOF-74, Mikrodalga Destekli, Adsorban, Karbondioksit

Problem Durumu

Son yıllarda, metal iyonlarının organik ligandlarla bağlanması sonucu oluşan gözenekli bir malzeme sınıfı olan MOF'lar yüksek yüzey alanı ve ayarlanabilir gözenek hacimleri sayesinde dikkat çekmektedirler. Özellikle aktif karbon, zeolit gibi geleneksel adsorbanlara göre yüksek adsorpsiyon kapasitelerinden dolayı gaz ayrımı uygulamalarında dikkat çekici performans sergilerler [1]. Farklı MOF malzemeleri arasında, benzersiz topolojisi nedeniyle Mg-MOF-74 öne çıkanlardan biridir. Özellikle güçlü Lewis asidik merkezleri sayesinde CO2'ye karşı seçiciliği yüksektir [2]. MOF'ların sentezinde yaygın olarak kullanılan solvotermal sentez yöntemi, saatler hatta günler sürebilen uzun ısıl işlemler ve yüksek solvent/enerji tüketimi gerektirir; dolayısıyla ölçek büyütme ve maliyet açısından kısıtlayıcıdır. Bu yüzden alternatif sentez yöntemleri geliştirilmektedir. Mikrodalga destekli sentezde hızlı ve homojen sıcaklık dağılımı sağlayarak reaksiyon kinetiklerini önemli ölçüde hızlandırır ve daha kısa sürede homojen kristaller elde edilmesine imkân tanır [3,4]. Bu sayede hem enerji verimliliği artar hem de süreç ölçeklenebilir üretim açısından daha elverişli hâle gelir. Bu çalışma kapsamında da Mg-MOF-74 mikrodalga destekli yöntem ile sentezlenerek kristal yapısı incelenmiş ve sentez gazındaki CO2 gideriminde adsorban olarak gösterdiği performans incelenmiştir.

Yöntem

Mg-MOF-74 daha önce Wu ve arkadaşları tarafından raporlanan yöntem kullanılarak sentezlenmiştir [3]. 2,5-dihidroksitereftalik asit (DHTA) ve magnezyum nitrat hekzahidrat, 15:1:1 oranındaki dimetilformamid (DMF), etanol ve su karışımında ultrasonik karıştırıcıda 10 dk çözdürülmüştür. Çözelti kaba aktarılmış ve mikrodalga reaktör sistemine yerleştirilerek reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün 4 gün boyunca DMF ve metanol ile yıkanmıştır. Ardından 150 °C de 1 gün kurutulmuştur. MOF sentez akış şeması Şekil 1'de verilmektedir.



Şekil 1. MOF Sentez Akış Şeması

Sentezlenen MOF'un kristal yapılarının belirlenmesi amacıyla Rigaku Miniflex 600 cihazı ile CuKα radyasyonu kullanılarak 5-45° aralığında XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. MOF'ların fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla FT-IR analizi Thermo 103 Fisher Scientific Nicolet IS10 kullanılarak 525-4000 cm-1 aralığında ve 4 cm-1 çözünürlükte gerçekleştirilmiştir.

MOF'un adsorban olarak aktivitesi sabit yataklı bir adsorpsiyon sisteminde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon öncesinde MOF 150 °C de 2 saat boyunca aktive edilmiştir. Ardından adsorpsiyon kolonunda 2 kat cam yününün arasına yerleştirilerek sabit bir yatak oluşturulmuştur. 130 °C' de 1 saat boyunca 30 mL/dk N2 akışı altında aktive edildikten sonra MOF doyma noktasına ulaşana kadar 6

mL/dk CO2 akışı altında adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. MOF'ların CO2 adsorplama kapasiteleri aşağıda verilen denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

$$Q_{ads} = \frac{F \int_0^t C_{i,0} - C_i(t)dt}{m}$$

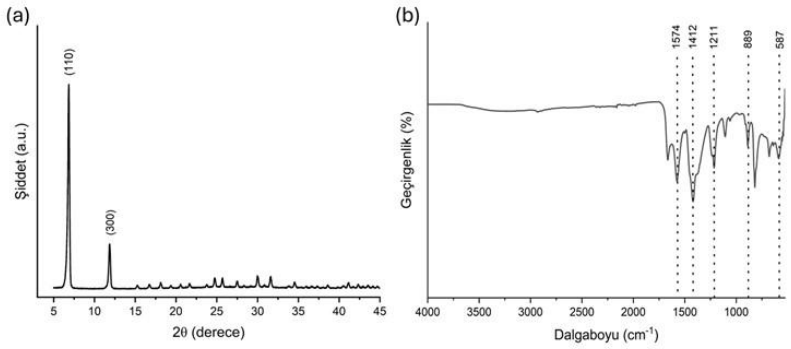
Qads= Adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g)

F= Gaz Akış hızı (mL/dk)

m= Adsorban kütlesi (g)

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Sentezlenen MOF'un XRD deseni Şekil 2a'da verilmiştir. 6,7° ve 11,7°'de görülen pikler Mg-MOF-74'e ait karakteristik piklerdir ve MOF oluşumunu kanıtlamaktadır [3,5]. Şekil 2b'de verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde ise 1574 cm-1'deki titreşimin 2,5-dihidroksikarboksilik asitteki C=O bağına; 1412 cm-1 ve 1214 cm-1'deki titreşimlerin sırasıyla aromatik halkadaki C=C ve C=O bağlarına aittir. 587 cm-1'deki titreşim ise Mg–O bağlarına karşılık gelmekte ve metal–ligand koordinasyonunun gerçekleştiğini, dolayısıyla MOF yapısının başarıyla oluştuğunu göstermektedir [5,6]. Elde edilen veriler, mikrodalga sentezinin klasik solvotermal yaklaşımla benzer yapısal özellikler sağladığını göstermektedir.



Şekil 2. Sentezlenen MOF'un a) XRD deseni ve b) FT-IR spektrumu

Sentezlenen Mg-MOF-74'ün adsorban olarak performansını değerlendirmek amacıyla sabit yataklı adsorpsiyon testi gerçekleştirilmiştir. 25 °C ve atmosferik basınç altında CO2 adsorpsiyon kapasitesi 8,2 mmol/g olarak bulunmuştur. Literatürde solvotermal yöntemle sentezlenen Mg-MOF-74'ün CO2 adsorplama kapasitesi 6,8-9,95 mmol/g aralığında raporlanmıştır [3,7,8]. Elde edilen sonuçların bu değerler ile uyumlu olması, mikrodalga destekli sentezin kristal ve gözenek yapısı bakımından gerekli yapıyı sağlayabildiğini göstermektedir. Dolayısıyla mikrodalga destekli Mg-MOF-74 sentezinin adsorpsiyon uygulamalarında umut vadeden bir yöntem olduğu görülmektedir.

Kaynakça

[1] Safaei M, Foroughi MM, Ebrahimpoor N, Jahani S, Omidi A, Khatami M. A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications. TrAC Trends in Analytical Chemistry 2019;118:401–25. https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.007.

[2] Wang C, Jia L, Jin Y, Qin S. Study on regeneration mechanism of composite adsorbent by Mg-MOF-74-based modified biochar. Science of The Total Environment 2024;946:173944. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173944.

[3] Wu X, Bao Z, Yuan B, Wang J, Sun Y, Luo H, et al. Microwave synthesis and characterization of MOF-74 (M = Ni, Mg) for gas separation. Microporous and Mesoporous Materials 2013;180:114–22. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.06.023.

[4] Chen C, Feng X, Zhu Q, Dong R, Yang R, Cheng Y, et al. Microwave-Assisted Rapid Synthesis of Well-Shaped MOF-74 (Ni) for CO2 Efficient Capture. Inorg Chem 2019;58:2717–28. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03271.

[5] Than-ardna B, Hiranphinyophat S, Matsumoto M, Meeyoo V, Kitiyanan B. Synthesized structure of Mg-MOF-74 decorated on ZIF-8 as solid adsorbent for CO2 capture. Resources Chemicals and Materials 2025;4:100116. https://doi.org/10.1016/j.recm.2025.100116.

[6] Guo L, Xu Z, Wang J, Chang Q, Zhang L, Deng S, et al. Integrated durable superhydrophobic PDMS/DTMS/Mg-MOF-74 composite coating on wood membrane for continuous oily wastewater purification. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2025;708:135980. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.135980.

[7] Yang D-A, Cho H-Y, Kim J, Yang S-T, Ahn W-S. CO2 capture and conversion using Mg-MOF-74 prepared by a sonochemical method. Energy Environ Sci 2012;5:6465–73. https://doi.org/10.1039/C1EE02234B.

[8] Ma M, Zhou A, Hong T, Jia X, Liu M. Tailored porous structure and CO2 adsorption capacity of Mg-MOF-74 via solvent polarity regulation. Chemical Engineering Journal 2023;476:146845. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146845.

İmidazolin Temelli Sürdürülebilir Tekstil Yumuşatıcısının Geliştirilmesi

Nevriye Urhan [1,*], Abdullah Akdoğan [1], Begüm Gülce Bizimyer [1], Melike Güçlü [1], Buse Eldemir [1], Ibrahim Atış [1], Ömer Ali Harmandar [1] & Fatmanur Selçukoğlu [1]

[1] Nf Kimya Sanayi ve Dış Ticaret A.Ş.

arge@nfkimya.com.tr

Özet

Tekstil üretim süreçlerinde; ön terbiye kimyasalları, boya yardımcıları, elyaf bitim kimyasalları, optik beyazlatıcılar, baskı kimyasalları ve özel apre kimyasalları gibi çok çeşitli kimyasal gruplar kullanılmaktadır. Bu kimyasallar, üretimin farklı aşamalarında proses performansını artırmakla birlikte, su ve toprak kirliliği, toksik artık oluşumu, enerji yoğunluğu ve sera gazı emisyonları gibi çevresel sorunlara neden olabilmektedir. Özellikle bitim işlemlerinde kullanılan yumuşatıcılar, tekstil yüzeyine kalıcı olarak temas eden ve kullanım ömrü boyunca çevresel etkisi sürebilen kimyasal gruplardan biridir. Ancak bu tür yardımcı kimyasalların çevresel etkileri çoğu zaman sistematik olarak değerlendirilmemekte; sürdürülebilirlik kriterleri ürün geliştirme ve seçim süreçlerinde geri planda kalmaktadır. Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan yumuşatıcıların üretim süreçlerini daha sürdürülebilir, çevre dostu ve yerli üretime dayalı hale getirmeyi hedeflemektedir. Bu bağlamda, geliştirilecek imidazolin temelli sürdürülebilir yumuşatıcı, hem çevresel etkileri azaltmayı hem de performans açısından mevcut yumuşatıcılara rekabetçi bir alternatif sunmayı hedeflemektedir. Proje kapsamında tasarlanan formülasyon, toksik içeriği minimize edilmiş ve işletme proses koşullarında dahi etkinliğini koruyabilen katyonik yüzey aktif maddeden oluşacaktır. Böylece, tekstil bitim işlemlerinde hem ürün kalitesini artıran hem de su, toprak ve hava kirliliğini azaltan bir çözüm geliştirilerek, tekstil sanayisinde sürdürülebilir üretim anlayışının güçlendirilmesine katkı sağlanacaktır.

Anahtar Kelimeler: Tekstil Yumuşatıcısı, Çevre Dostu Tekstil Kimyasalları, Yeşil Kimya

"İmidazolin Temelli Sürdürülebilir Tekstil Yumuşatıcısının Geliştirilmesi" konulu projemiz TÜBİTAK TEYDEB 1501 (Sanayi AR-GE Projeleri Destekleme Programı) kapsamında desteklenmektedir. Bu destek, gelecekteki AR-GE faaliyetlerimizi güçlendirerek inovasyon alanındaki çabalarımızı daha da ileriye taşımaktadır.

Problem Durumu

Tekstil endüstrisi, yüksek su ve enerji tüketiminin yanı sıra yoğun kimyasal kullanımı nedeniyle çevresel etkilerin en fazla görüldüğü sektörlerden biridir [1,2]. Projemizin ana hedefi, tekstil sanayisinde yaygın olarak kullanılan yumuşatıcıların üretim süreçlerini daha sürdürülebilir ve çevre dostu hale getirmektir. Bu kapsamda, imidazolin temelli yumuşatıcı, tekstil mamullerinin üretim sürecinde kullanılmak üzere tasarlanmış yenilikçi bir çözüm sunmaktadır. Bu çözüm, iplikten kumaş haline gelene kadar olan tüm aşamalarda etkili bir şekilde kullanılabilecektir.

Bu özel yumuşatıcı formülasyon, tekstil sektöründeki firmalar tarafından geniş bir yelpazede kullanılabilecektir. Ürünümüz, uygulandığı tekstil mamullerine mükemmel bir yumuşaklık, kayganlık ve tutum sağlar. Aynı zamanda elyaf kırılmalarını ve tozlanmayı önler, sentetik elyaf ürünlerde antistatik özellik gösterir ve sentetik elyafların optik özellikleriyle uyumludur.

Bu çerçevede projemiz, geleneksel yumuşatıcı üretim süreçlerinde karşılaşılan bazı önemli sorunlara çözüm sunmayı hedefler. Özellikle, diğer yumuşatıcılar genellikle su oranı yüksek ve toksik içeriklere sahip olabilirken, imidazolin temelli katyonik bileşenler kullanarak bu sorunlara alternatif bir çözüm getirmeyi amaçlarız [3,4].

Mevcut tekstil yumuşatıcılarının sert sularda optimal performans gösterememektedir. Bu proje kapsamında geliştireceğimiz katyonik yüzey aktif madde, özellikle sert sularda yüksek etkileşim sağlayabilme kapasitesine sahip olacaktır. Bu bağlamda, geliştireceğimiz yeni tekstil yumuşatıcısı ile örgü kumaşlara önemli ölçüde tuşe efekti kazandırma potansiyelini değerlendiriyoruz. Ayrıca, havlu kumaşlara da yumuşaklık kazandırılacağı düşünülmektedir.

Projemizin odak noktası, Türkiye'nin ithalata bağımlı olduğu mevcut tekstil yumuşatıcı pazarındaki eksiklikleri gidermeye yöneliktir. Yapılan araştırmalar, mevcut yumuşatıcıların genellikle daha toksik içeriklere sahip olduğunu, ayrıca Türkiye'de bu alandaki yerli üretimin sınırlı olduğunu ortaya koymaktadır [5]. Bu durum, yerli bir alternatifin geliştirilmesinin ve yerli üretiminin artırılmasının kritik bir öneme sahip olduğunu göstermektedir.

Yöntem

Bu çalışmada, imidazolin bazlı çevre dostu bir tekstil yumuşatıcısının sentezi ve performans değerlendirmesi amacıyla hem laboratuvar hem de pilot ölçekli deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Araştırma süreci üç ana basamaktan oluşmuştur: kimyasal sentez ve formülasyon geliştirme, tekstil performans testleri ve karşılaştırmalı çevresel analiz.

1. Kimyasal Sentez ve Formülasyon Geliştirme: İlk aşamada, yağ asidi ve DETA’dan diamidoamin bileşiği sentezlenmiş, ardından yüksek sıcaklık ve vakum altında imidazolin yapısı elde edilmiştir [6]. Kuarterner imidazolin sentezi de çalışma kapsamında gerçekleştirilmiştir. Hammadde imidazolin, belirli oranlarda katyonik yüzey aktif maddeler ile karıştırılarak yumuşatıcı formülasyonları hazırlanmıştır.

Oluşturulan imidazolin bazlı yumuşatıcı numunelerinin kimyasal bağ yapılarının incelenmesi ve esterifikasyon derecesinin belirlenmesi amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi yapılmıştır. Esterifikasyon derecesi, FTIR spektrumlarındaki serbest karboksil ve esterleşmiş gruplara ait pik alan değerleri kullanılarak hesaplanmıştır.

2. Tekstil Performans Testleri: Hazırlanan yumuşatıcılar pamuk, polyester ve karışım kumaşlar üzerinde uygulanmıştır. Numuneler, standart tekstil terbiye reçetelerine uygun şekilde işlenmiştir [7] . Testlerde;

- Yumuşaklık değerlendirmesi (subjektif ve objektif yöntemler),
- Antistatik etki testi,
- Renk ve optik özellik uyumu belirlenmiştir.

3. Karşılaştırmalı Analiz ve Sürdürülebilirlik Değerlendirmesi: Elde edilen imidazolin bazlı yumuşatıcılar, piyasadaki geleneksel yumuşatıcılarla aynı koşullarda karşılaştırılmıştır. Çevresel performans analizi için Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi (LCA) yöntemi uygulanacaktır. Su ve enerji tüketimi, sera gazı salımı ve toksisite potansiyeli gibi parametreler değerlendirilecektir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu proje sonucunda, yüksek imidazolin içeriğine sahip, çevre dostu ve sürdürülebilir özellikler taşıyan yenilikçi bir tekstil yumuşatıcısı endüstriyel ölçekte üretilebilir hale gelmiştir. Geliştirilen ürün; pamuk, polyester ve karışım kumaşlarda yumuşaklık, kayganlık ve tutum artırma özelliklerini başarıyla sağlamış, sentetik elyaflarda ise antistatik etki göstermiştir. Yapılan testler, yumuşatıcının sert su koşullarında dahi performansını koruduğunu ve yıkama sonrası kalıcılığının yüksek olduğunu ortaya koymuştur. Proje kapsamında elde edilen teknik bilgi birikimi, sadece tekstil sektörü için değil; korozyon inhibitörü, deterjan üretiminde performans artırıcı bileşen gibi farklı alanlarda da uygulanabilecek potansiyel ürünlerin geliştirilmesine olanak tanımaktadır.

Türkiye'nin ithalata bağımlı olduğu mevcut tekstil yumuşatıcı pazarındaki eksiklikleri gidermeye yöneliktir. Yapılan araştırmalar, mevcut yumuşatıcıların genellikle daha toksik içeriklere sahip olduğunu, ayrıca Türkiye'de bu alandaki yerli üretimin sınırlı olduğunu ortaya koymaktadır [5]. Bu durum, yerli bir alternatifin geliştirilmesinin ve yerli üretiminin artırılmasının kritik bir öneme sahip olduğunu göstermektedir.

Kaynakça

[1] UNFCCC, UN helps fashion industry shift to low carbon, 2018. Erişim: https://unfccc.int/news/un-helps-fashion-industry-shift-to-low-carbon

[2] Niinimäki, K., Peters, G., Dahlbo, H., Perry, P., Rissanen, T., & Gwilt, A., "The environmental price of fast fashion", Nature Reviews Earth & Environment, 1(4), 189–200, 2020. https://doi.org/10.1038/s43017-020-0039-9

[3] Roos, S., Towards sustainable use of chemicals in the textile industry: How life cycle assessment can contribute, Chalmers Tekniska Högskola, Sweden, 2015.

[4] Xu, C., Yu, H., Zhang, S., Shen, C., Ma, C., Wang, J., & Li, F., "Comparative analysis of cleaner production evaluation systems in textile industry from the perspective of life cycle assessment", Science of the Total Environment, 913, 169632, 2024. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169632

[5] Kırkan, İ., Tekstil yardımcı kimyasalları üretiminin çevreye verdiği etkilerin yaşam döngüsü analizi ile belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2023.

[6] Tyagi, R., Tyagi, V. K., & Pandey, S. K., "Imidazoline and its derivatives: An overview", Journal of Oleo Science, 56(6), 211–221, 2007. https://doi.org/10.5650/jos.56.211

[7] Özbarutcu, B., Farklı tip yumuşatıcıların pamuk, viskon ve poliester örme kumaşlar üzerindeki etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2019.

Katı Hal Kurutucu Sistemleri İçin Farklı Elektrokatalizörlerle Mea Tasarımı ve Performans Analizi

Gülü Nisa Akbaba [1,*], Edanur Batur [1], Ayberk Çelik [1], Şevval Biçkioğlu [1] & Furkan Dündar [2]

[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Sağlık ve Teknoloji Üniversitesi

[2] Mekatronik Mühendisliği Istanbul Sağlık ve Teknoloji Üniversitesi

glnskbb@gmail.com

Özet

Ortamdaki nemin giderilmesi, hassas malzemelerin performansını korumak ve yüzey bozulmalarını önlemek için kritik öneme sahiptir. Geleneksel yöntemler arasında ısıtmalı kurutucular ve silika jel bazlı nem alıcılar yer almakla birlikte, bu sistemler yüksek enerji tüketimi, hacimsel büyüklük ve sınırlı verimlilik gibi dezavantajlara sahiptir. Ayrıca, yüksek hassasiyet gerektirmeyen ancak uzun süreli çalışması gereken kompakt sistemler için pratik çözümler sunmamaktadır. Son yıllarda elektrokimyasal nem giderimine dayalı solid-state dehumidifier (SSD) sistemleri dikkat çekmektedir. SSD'ler, proton iletken membran (PEM) ve katalizör kaplı elektrotlar aracılığıyla havadaki su moleküllerini iyonlaştırarak protonları membran boyunca transfer eder ve katotta tekrar suya dönüştürerek sistem dışına atar. Hareketli parça içermemeleri, 3 V gibi düşük voltajlarda çalışabilmeleri, sessiz ve kompakt yapıları ile geleneksel yöntemlere kıyasla çevreci ve enerji verimli bir alternatif sunmaktadır. Bu özellikleri sayesinde SSD'ler, özellikle ısıya duyarlı polimerler veya elektronik bileşenler içeren malzemelerin nemden korunmasında ideal bir teknoloji olarak öne çıkmaktadır. Benzer şekilde, PLA ve ABS gibi yaygın kullanılan 3D yazıcı filamentlerinin ortam nemini absorbe etmesi, baskı kalitesi ve mekanik dayanım üzerinde olumsuz etkilere yol açtığından, SSD'ler bu alanda da etkili bir çözüm potansiyeli taşımaktadır. Bu çalışmada, karbon destekli farklı elektrokatalizörler(RuO_2/C, Co_3O_4/C, NiO/C, Ru-B/C, Co-Ni-B/C) sentezlenmiş, çeşitli anot–katot kombinasyonlarında Nafion 212 membran kullanılarak MEA'lar hazırlanmıştır. Yapılan ilk performans testleri sonucunda, RuO_2 tabanlı elektrotların yüksek akım yoğunluğu sağladığı, geçiş metali oksitlerinin ise maliyet–performans açısından dikkate değer bir alternatif sunduğu gözlemlenmiştir. Bor katkılı katalizörler ise proton indirgenmesini kolaylaştırarak düşük voltajlarda anlamlı akım yoğunluğu üretmiştir. Literatürde genellikle pahalı değerli metal katalizörlere odaklanılmışken, bu çalışma karbon destekli geçiş metali katalizörlerin SSD uygulamalarında kullanılabilirliğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Solid-State Dehumidifier, Oksijen Evrim Reaksiyonu (OER), Geçiş Metali Oksit Katalizörleri, Elektrokimyasal Nem Giderimi

Problem Durumu

Son yıllarda nem giderimi, özellikle higroskopik özellik gösteren malzemelerin korunması ve kullanılabilirliklerinin artırılması açısından kritik bir konu haline gelmiştir. Nem, birçok endüstriyel ürünün yanı sıra PLA ve ABS gibi 3D yazıcı filamentleri için de ciddi bir problem oluşturmaktadır. Bu filamentlerin ortam havasındaki nemi absorbe etmesi sonucunda baskı sırasında gözenek oluşumu, yüzey kalitesinin bozulması, ipliklenme ve mekanik dayanım kaybı gibi olumsuzluklar meydana gelmektedir [1]. Bu nedenle, filamentlerin uygun şekilde depolanması ve nemden arındırılması, baskı kalitesini artırmak ve malzeme performansını korumak açısından büyük önem arz etmektedir.

Geleneksel nem giderme yöntemleri arasında yer alan ısıtmalı kurutucular ve silika jel gibi desikantlar, sınırlı etkinlikleri nedeniyle yetersiz kalmaktadır. Isıtmalı kurutucular, sürekli enerji tüketimi gerektirdikleri için yüksek maliyet sorunlarını beraberinde getirirken; silika jel gibi desikantlara dayalı sistemler ise sınırlı nem alma kapasitesine sahiptir ve sık sık yenilenmeleri gerekmektedir [2,3]. Bu sebeple, daha verimli, sürdürülebilir ve düşük enerji tüketimli yeni nesil nem giderim teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu bağlamda, son yıllarda öne çıkan yaklaşımlardan biri elektrokimyasal nem giderimine dayalı solid-state dehumidifier (SSD) sistemleridir. SSD'ler, proton iletken membran (PEM) ve katalizörlü elektrotlar kullanarak ortam havasındaki nemi iyonlaştırır, protonları membran boyunca transfer eder ve karşı tarafta yeniden suya dönüştürerek dışarı atar. Hareketli parça veya soğutucu gaz içermemeleri sayesinde sessiz, kompakt ve çevreci bir yapıya sahiptirler. Ayrıca düşük voltajlarda çalışarak enerji tüketimini minimize eder, düşük sıcaklıkta işlev gördükleri için ısıya duyarlı malzemelerin kurutulmasında avantaj sağlarlar [4].

Bununla birlikte, SSD sistemlerinin verimliliği büyük ölçüde anot tarafında gerçekleşen oksijen üretimi reaksiyonu (OER) ile sınırlanmaktadır. OER, dört elektron transferi gerektiren çok adımlı bir reaksiyon olup özellikle O–O bağının oluşumu kinetik olarak yavaş ilerleyen sınırlayıcı basamak olarak öne çıkar [5]. Bu nedenle, SSD performansını artırmak için kararlı ve düşük potansiyelli OER katalizörleri geliştirilmesi önemlidir.

Literatürde yaygın olarak kullanılan IrO_2 ve RuO_2 katalizörleri, OER kinetiğini önemli ölçüde hızlandırmaktadır [6-10]. Ancak bu değerli metallerin yüksek maliyetleri, geniş ölçekli uygulamalarda kullanımını sınırlamaktadır. Bu nedenle, araştırmalarda maliyet–performans dengesi açısından geçiş metali bazlı oksitler ön plana çıkmaktadır [11-13]. Bu çalışmada geleneksel yapılar karbon destekle modifiye edilerek yüzey alanı ve iletkenlik artırılmıştır; bu sayede OER performansının iyileştirilmesi ve sistem verimliliğinin artırılması hedeflenmektedir. Bu yaklaşım, SSD teknolojilerinde enerji verimliliği ve maliyet etkinliği açısından kayda değer bir potansiyel sunmaktadır.

Yöntem

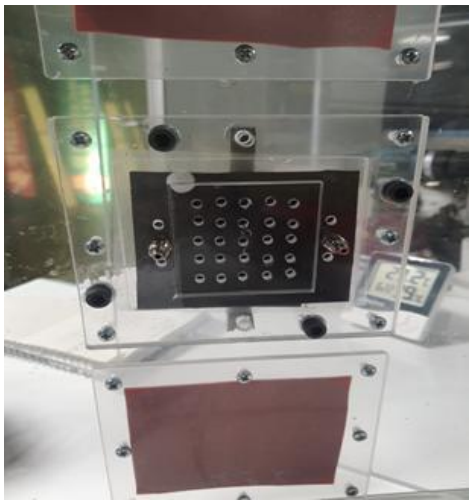
Araştırma yöntemi kapsamında, öncelikle farklı elektrokatalizörlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. İlk olarak Ru-B/C ve Co-Ni-B/C katalizörleri indirgeme-çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. Co-Ni-B/C katalizörü, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ tuzlarından hazırlanmıştır. Metal tuzları içeren çözelti 0 °C'ye kadar soğutulmuş, ayrı bir ortamda aktif karbon alkol karışımı içinde disperse edilmiş ve bu çözeltide -5 °C'ye kadar soğutulmuştur. Daha sonra $NaBH_4$ indirgeme ajanı olarak karbon çözeltisine eklenmiş ve karbon çözeltisinin metal tuzları içeren çözeltiye hızlıca eklenmesiyle sentez tamamlanmıştır. Daha sonra katalizörler vakum filtrasyon ile yıkanıp süzülmüş daha sonra etüvde kurutularak son ürün elde edilmiştir. Aynı metot ile RuCl3·2,4H2O'den Ru-B/C katalizörü sentezlenmiştir.

RuO_2/C ve diğer metal oksit katalizörleri çöktürme metoduyla sentezlenmiştir. Bunun için 1 mmol Ru içeren 25 mL metal tuzu çözeltisine 0.9 g aktif karbon eklenmiş ve karışım 5 dk ultrasonik horndan geçirildikten sonra 100°C'de manyetik karıştırıcıda 10 dk boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra karışıma 1 M NaOH çözeltisinden 1 mL eklenerek RuOH öncüsü oluşturulmuştur. Karışım 100°C'de manyetik karıştırıcıda 45 dk daha karıştırıldıktan sonra vakum filtrasyon ile yıkanıp süzülmüş ve etüvde 80°C'de 5 saat kurutulmuştur. Son aşamada kalsinasyon için 2 saat 450°C'de kül fırında bekletilerek RuO_2 fazı elde edilmiştir. Aynı prosedür ve koşullarda Co_3O_4/C ve NiO/C katalizörleri de sentezlenmiştir.

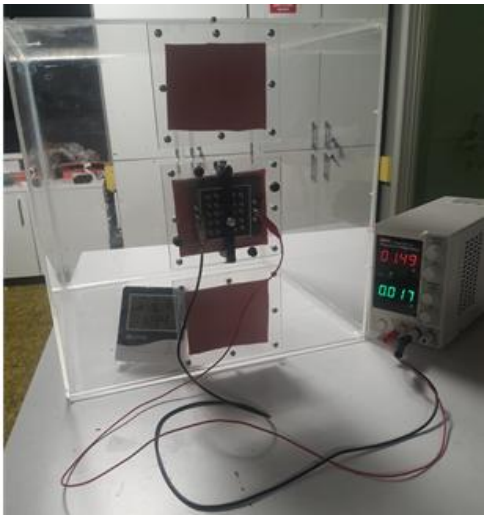
Katalizör mürekkebi, su–etanol–propandiol karışımı ve %20'lik Nafion çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır. Burada çözücüler katalizör tozunun etkin dağılmasını sağlarken, etanol hızlı buharlaşma ile kuruma süresini kısaltmış, propandiol ise karışımın vizkozitesini arttırarak mürekkebin reolojik özelliklerini dengelemiştir. Nafion çözeltisi yalnızca bağlayıcı olarak değil, aynı zamanda proton iletken bir faz sağlayarak katalizör parçacıkları arasındaki mekanik bütünlüğü güçlendirmiştir. Elde edilen süspansiyon ultrasonik işlemden geçirilerek homojen dağılım elde edilmiştir.

Kaplama aşamasında serigrafi baskı yöntemi kullanılmıştır. Hazırlanan mürekkep belirli gözenek açıklığına (140 Mesh) sahip ipek elek üzerinden karbon kağıdı yüzeyine aktarılmış ve böylece elektrot tabakası oluşturulmuştur. Serigrafi yöntemi, hızlı uygulanabilirliği, kontrollü kalınlıkta kaplama yapabilmesi ve geniş yüzeylerde homojen tabaka oluşturabilmesi nedeniyle tercih edilmiştir. Bu yöntem sayesinde aktif katalizör tabakasının bütünlüğü korunmuş ve proton iletimi için uygun elektrot–membran arayüzü sağlanmıştır.

Sıcak presleme aşamasında, kaplanan elektrotlar Nafion 212 membran ile birleştirilmiş ve 140 °C'de 4 dakika boyunca makinenin yok denecek kadar az basınç uygulanarak farklı anot–katot kombinasyonlarına sahip MEA'lar hazırlanmıştır. Elde edilen MEA'lar kurutucu kutu için hazırlanan düzeneğe iki gözenekli karbon kağıdı arasına yerleştirilerek bu karbon kağıtlarına Şekil 1'de görüldüğü üzere Krom kaplı pirinç malzemeler üzerinden gerilim uygulanmış ve ilk çalışma akım değerleri gerilime bağlı olarak ölçülmüştür. Bu testlerde ayrıca akım yoğunluğu hesaplanarak OER aktivitesi değerlendirilmiştir. Uzun dönemli kararlılığı incelemek amacıyla 4 mm pleksi glass malzemeden 40 cm x 40 cm x 40 cm'lik bir kutu hazırlanıp bu kutunun içerisine sıcaklık ve nem ölçen bir ölçü aleti yerleştirilmiştir. Bu düzenek Şekil 2'de gösterilmektedir.



Şekil 1. Solid-State Dehumidifier sisteminde kullanılan hücre düzeneği



Şekil 2. MEA'ların ilk performans testi için deney düzeneği

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yapılan elektrokimyasal testler sonucunda hazırlanan sekiz farklı MEA kombinasyonu değerlendirilmiş ve anot–katot çiftlerinin birlikte çalışmasının performans üzerindeki etkisi incelenmiştir. Anotta oksijen üretimi reaksiyonu (OER) üzerinden suyun parçalanması gerçekleşirken, katotta protonlar Nafion membran üzerinden taşınıp elektronlarla birleşerek suya dönüştürülmektedir. Bu nedenle ölçülen akım yoğunluğu yalnızca anot tarafındaki OER aktivitesine değil, katot tarafında proton ve elektron transferinin etkinliğine de bağlıdır.

Şekil 3'deki polarizasyon eğrileri, hazırlanan farklı MEA kombinasyonlarının elektrokimyasal performanslarını karşılaştırmak için değerlendirilmiştir. Genel olarak, RuO_2 içeren elektrotlar yüksek akım yoğunluklarında daha etkin bir performans sergilemiştir. MEA 1 (RuO_2/C–RuO_2/C) yüksek akım yoğunluğuna ulaşan kombinasyondur ve bu çalışma için bir standart belirlemiştir. RuO_2/C anot, yüksek OER aktivitesi ile suyun proton ve elektron üretimini artırırken, RuO_2/C katot da bu elektronların etkin şekilde kullanılmasına olanak sağlamıştır. MEA 4 (RuO_2/C–NiO/C) ise anot tarafındaki yüksek OER aktivitesini korumasına rağmen, NiO/C katot nedeniyle akım yoğunluğu orta düzeyde kalmıştır; bu durum, NiO/C'nin sınırlı iletkenliği ve proton iletim kapasitesi ile açıklanabilir.

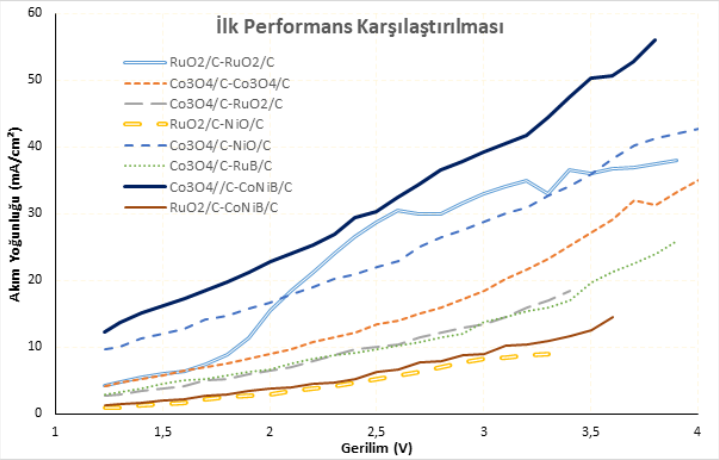
Geçiş metali oksitler arasında yer alan Co_3O_4/C ve NiO/C elektrotları, OER kinetiği açısından RuO_2/C kadar etkin olmasa da, enerji verimliliği ve maliyet avantajları sunmaktadır. MEA 2 (Co_3O_4/C–Co_3O_4/C) kombinasyonu, her iki elektrot tarafının sınırlı OER ve proton iletim kapasitesi nedeniyle RuO_2/C kombinasyonlarının gerisindedir. MEA 5 (Co_3O_4/C–NiO/C) anot ve katot tarafındaki sınırlı iletkenlik nedeniyle daha düşük akım yoğunlukları göstermiştir. MEA 3 (Co_3O_4/C–RuO_2/C) kombinasyonu ise Co_3O_4/C anotun sınırlı OER performansını, RuO_2/C katot ile kısmen dengeleyerek orta seviyede akım yoğunluğu elde edilmesini sağlamıştır.

Bor katkılı elektrotlar ise proton indirgenmesini ve elektron transferini artırarak genel elektrokimyasal performansı iyileştirdiği gözlemlenmiştir. MEA 6 (Co_3O_4/C–Ru-B/C), MEA 7 (Co_3O_4/C–Co-Ni-B/C) ve MEA 8 (RuO_2/C–Co-Ni-B/C) kombinasyonları, borun sağladığı yüksek yüzey alanı sayesinde düşük voltajlarda anlamlı akım yoğunluğu sergileyerek anot ve katot görev paylaşımının optimize edilebileceğini göstermektedir. MEA 8'in hazırlık aşamasında gözden kaçan bir hata olduğunu düşünmekteyiz. Bu MEA'nın daha yüksek performans göstermesi beklenirdi. Bor katkısı, özellikle

katot tarafında protonların suya dönüşümünü kolaylaştırmakta ve böylece nem uzaklaştırma sürecinin etkinliğini artırmaktadır.

Tüm MEA'larda gerilim yükseldikçe ani performans düşüşü gözlemlenmiştir. Bunun sebebini yüzeyde oluşan difüzyon kayıpları olarak değerlendirmekteyiz. Performans düşüşü başlayınca deney sonlandırılmıştır. Ayrıca tüm MEA'larda pasif besleme gerçekleştiği için performans düşük kalmıştır. İç ve dış yüzeylere çok az elektrik harcayan fanların yerleştirilmesi durumunda performansın çok yükseleceğini öngörmekteyiz.

Henüz nem giderme testleri tamamlanmamış olsa da, akım yoğunluğunu düşük voltajlarda sürdürebilen MEA kombinasyonlarının, gelecekteki nem ölçüm deneylerinde daha etkin su buharı uzaklaştırması sağlayacağı, enerji tasarrufu ve uzun süreli kullanım açısından SSD sistemlerinin dayanıklılığını artıracağı öngörülmektedir.



Şekil 3. MEA'ların ilk performanslarının karşılaştırması

Kaynakça

[1] Gao, M., Zhang, G., Jiao, Y., & Xie, J. (2025). Reducing additional energy costs via the factor-contribution-based multi-objective optimization of a microchannel internal-cooling dehumidifier with corrugated fins. Applied Thermal Engineering, 274. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2025.126670

[2] Kešelj, D., Lazić, D., Bogićević, Ž., Petrović, Z., & Drljača, D. (2025). Modeling Water Sorption Capacity of Silica Gel. 8. https://doi.org/10.3390/engproc2025099008

[3] Quader, R., Dramko, E., Grewell, D., Randall, J., & Narayanan, L. K. (2024). Characterizing the Effect of Filament Moisture on Tensile Properties and Morphology of Fused Deposition Modeled Polylactic Acid/Polybutylene Succinate Parts. 3D Printing and Additive Manufacturing, 11(3), e1151–e1161. https://doi.org/10.1089/3dp.2022.0222

[4] Sakuma, S., Yamauchi, S., & Takai, O. (2010). Estimation of dehumidifying performance of solid polymer electrolytic dehumidifier for practical application. Journal of Applied Electrochemistry, 40(12), 2153–2160. https://doi.org/10.1007/s10800-010-0197-4

[5] Song, J., Wei, C., Huang, Z. F., Liu, C., Zeng, L., Wang, X., & Xu, Z. J. (2020). A review on fundamentals for designing oxygen evolution electrocatalysts. In Chemical Society Reviews (Vol. 49, Issue 7, pp. 2196–2214). Royal Society of Chemistry. https://doi.org/10.1039/c9cs00607a

Derin Ötektik Çözücü Katkılı Aljinat Boncuklarla Kristal Violet Boya Giderimi

Nükte Topraksever [1], Rabıa Nur Bozkurt [2,*], Baran Işbiter [1], Mustafa Çatal [1] & Tuğrul Gülbaş [1]

[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Sağlık ve Teknoloji Üniversitesi

[2] Kimya Mühendisliği Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

rabianurbozkurt97@gmail.com

Özet

Tekstil, kağıt ve boya endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan kristal violet (KV) gibi katyonik boyalar, yüksek çözünürlükleri ve toksik özellikleri nedeniyle önemli çevresel sorunlara yol açmaktadır. Bu nedenle çevre dostu, ekonomik ve etkin giderim yöntemlerinin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada, sürdürülebilir bir yaklaşım olarak derin ötektik çözücü (DES) katkılı aljinat boncuklar hazırlanmış ve KV'nin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. DES, hidrojen bağ donörü (HBD) ve hidrojen bağ alıcısı (HBA) bileşenlerinden oluşan, düşük uçuculuk ve biyouyumluluk gibi avantajlara sahip yeşil çözücüler arasında yer almaktadır. Bu çalışmada kullanılan DES, amonyum asetat (HBA) ile laktik asit (HBD) karışımı ile hazırlanmıştır [1,2].

Aljinat boncukların hazırlanması sırasında, sodyum aljinat çözeltisine belirli oranlarda DES ilave edilerek homojen karışımlar elde edilmiş ve kalsiyum klorür banyosunda iyonik çapraz bağlama yöntemi ile boncuk formuna dönüştürülmüştür [2]. Elde edilen DES katkılı boncuklar, saf aljinat boncuklarla karşılaştırılarak yapısal ve yüzeysel özellikleri Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir KV giderimi üzerine pH, başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi ve adsorban miktarı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, DES katkısının aljinat boncukların adsorpsiyon kapasitesini artırdığını göstermiştir.

Sonuç olarak, amonyum asetat:laktik asit bazlı DES katkılı aljinat boncukların KV boyasının gideriminde etkili, çevre dostu ve yeniden kullanılabilir bir adsorban olduğu belirlenmiştir. Bu yaklaşımın, atıksu arıtımında yeşil kimya prensipleri ile uyumlu yeni nesil biyopolimer tabanlı malzemelerin geliştirilmesi için önemli bir potansiyele sahip olduğu düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Derin Ötektik Çözücü; Kristal Violet; Adsorbsiyon

Problem Durumu

Sanayi devrimi ile birlikte hızla artan tekstil, kağıt, boya ve kozmetik endüstrilerinde kullanılan sentetik boyalar, günümüzde en önemli çevre kirliliği kaynakları arasında gösterilmektedir. Bu boyaların çoğu, aromatik halkalar ve konjuge yapılar içermeleri nedeniyle çevrede kalıcı olup biyolojik olarak kolay parçalanmamaktadır. Özellikle katyonik bir boya olan KV, hem yüksek çözünürlüğü hem de toksik ve mutajenik etkileri sebebiyle sucul canlılar ve insan sağlığı açısından ciddi tehdit oluşturmaktadır [2]. KV'nin biyobirikime eğilim göstermesi, ekotoksik etkilerini daha da artırmakta ve bu boyanın atıksulardan etkin şekilde uzaklaştırılmasını zorunlu kılmaktadır.

Atıksulardan boya giderimi için koagülasyon, flokülasyon, ozonlama, membran filtrasyonu ve kimyasal oksidasyon gibi birçok yöntem uygulanmasına rağmen bu yöntemler genellikle yüksek maliyetli, ikincil atık üretme potansiyeli olan ve operasyon açısından karmaşık süreçlerdir. Bu nedenle, araştırmacılar son yıllarda özellikle adsorpsiyon tabanlı yöntemlere yönelmektedir. Adsorpsiyon, düşük maliyet, yüksek etkinlik ve yeniden kullanılabilirlik gibi avantajları nedeniyle ön plana çıkmaktadır [1].

Bu bağlamda, çevre dostu ve biyouyumlu bir biyopolimer olan sodyum aljinat, metal iyonları ve boyaların uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak aljinat boncukların gözeneklilik, yüzey alanı ve mekanik dayanım gibi özellikleri sınırlı kalmakta; bu da adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması için modifikasyon ihtiyacını ortaya çıkarmaktadır. Son yıllarda bu amaçla kullanılan yeni yaklaşımlardan biri de DES'lerin polimerik sistemlere entegre edilmesidir [3].

DES'ler, düşük uçuculuk, biyobozunurluk ve kolay hazırlanabilirlik gibi avantajlara sahip yeşil çözücülerdir. Özellikle hidrojen bağı etkileşimleri sayesinde biyopolimerlerin yapısal özelliklerini iyileştirebilmekte, gözenek yapısını geliştirerek adsorpsiyon kapasitesini artırabilmektedir. Literatürde aljinat boncukların çeşitli modifikasyonlarla boyar madde gideriminde kullanıldığı rapor edilmekle birlikte [1], amonyum asetat:laktik asit tabanlı DES katkılı aljinat boncuklarla KV giderimine ilişkin çalışmalar sınırlıdır. Bu durum, hem literatürdeki boşluğu hem de araştırmanın özgün değerini ortaya koymaktadır.

Yöntem

Bu çalışmada, KV boyasının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanılmak üzere amonyum asetat:laktik asit tabanlı DES katkılı aljinat boncuklar hazırlanmıştır.

İlk aşamada, DES hazırlanması için amonyum asetat (HBA) ve laktik asit (HBD) 1:1 molar oranında karıştırılarak 80 °C'de manyetik karıştırıcı altında homojen, berrak bir çözelti elde edilene kadar ısıtılmıştır. Hazırlanan DES, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra aljinat çözeltisine eklenmek üzere saklanmıştır.

İkinci aşamada, adsorban materyalin hazırlanması gerçekleştirilmiştir. Belirli derişimde sodyum aljinat çözeltisi hazırlanmış, DES ile karıştırılmıştır. Elde edilen homojen çözelti, damlatma yöntemi ile %2'lik (a/h) CaCl2 çözeltisine eklenmiş ve iyonik çapraz bağlama mekanizmasıyla boncuklar elde edilmiştir. Hazırlanan boncuklar saf su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Üçüncü aşamada, hazırlanan boncukların yapısal ve morfolojik karakterizasyonu yapılmıştır. FTIR ile fonksiyonel gruplar analiz edilmiş ve SEM ile yüzey morfolojisi incelenmiştir.

Son aşamada, adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. KV çözeltisi belirlenen derişimlerde hazırlanmış ve farklı parametrelerin (pH, başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi, adsorban

miktarı) adsorpsiyon verimine etkisi araştırılmıştır. Çözelti içerisindeki kalan boya miktarı UV-Vis spektrofotometresi ile λmax = 590 nm'de ölçülmüştür. Elde edilen veriler kinetik ve izoterm modellerine uygulanmış; böylece adsorpsiyon mekanizması ve kapasitesi değerlendirilmiştir.

Bu yöntem ile geliştirilen DES katkılı aljinat boncukların, KV gideriminde etkinliği ortaya konulmuş ve sonuçlar literatürdeki diğer adsorbanlarla karşılaştırılarak çalışmanın yenilikçi yönü tartışılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada hazırlanan amonyum asetat:laktik asit tabanlı DES katkılı aljinat boncukların, KV gideriminde saf aljinat boncuklara kıyasla daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği belirlenmiştir.

FTIR analizleri sonucunda, saf aljinat boncuklarda gözlenen 3420 cm^{-1} civarındaki geniş bant –OH gerilme titreşimlerinin DES katkısıyla daha belirgin hale geldiği, ayrıca 2920 cm^{-1}'deki C–H gerilmelerinin ve 1730 cm^{-1}'deki C=O gerilme bandının şiddetinde artış gözlendiği belirlenmiştir. Bu durum, DES'in içerdiği hidroksil ve karboksil gruplarının aljinat yapısına entegre olduğunu göstermektedir. Ayrıca 1630 cm^{-1}'deki COO^- asimetrik gerilme bandında kayma gözlenmiş, bu da DES ile aljinat arasında güçlü hidrojen bağlarının oluştuğunu işaret etmiştir [1,3].

SEM görüntüleri incelendiğinde, saf aljinat boncukların yüzeyinin daha düzgün ve kompakt olduğu; DES katkılı boncukların ise daha pürüzlü, gözenekli ve düzensiz yapıda olduğu görülmüştür. Gözeneklerin artışı ve yüzeydeki çatlak benzeri yapıların, boyar madde moleküllerinin adsorpsiyonunu kolaylaştırdığı sonucuna varılmıştır [2].

Adsorpsiyon deneylerinde, optimum koşullarda ≈%90'a varan KV giderimi sağlanmıştır. Kinetik analizlerde veriler yalancı ikinci derece modeline yüksek korelasyon ($R^2 > 0.99$) ile uyum göstermiştir. İzoterm çalışmalarında ise Langmuir modeli en uygun bulunmuştur.

Yeniden kullanılabilirlik testlerinde, DES katkılı boncukların üç döngü sonrasında başlangıç veriminin ≈%85'ini koruduğu saptanmıştır. Bu sonuç, geliştirilen materyalin çevre dostu ve yeniden kullanılabilir bir adsorban olduğunu ortaya koymuştur.

Sonuç olarak, DES katkılı aljinat boncukların KV gideriminde yüksek verim, güçlü adsorpsiyon kapasitesi ve yeniden kullanım avantajı sunduğu belirlenmiştir. Bu yaklaşım, yeşil kimya perspektifinden atıksu arıtımı için umut vadeden bir yöntemdir

Kaynakça

[1] Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. Chemical Reviews, 114(21), 11060-11082.

[2] Gök, A., & Öztürk, D. (2022). Alginate-based beads for dye removal: Modification strategies and adsorption performance. Journal of Environmental Chemical Engineering, 10(5), 108345.

[3] Zhang, Q., Vigier, K. D. O., Royer, S., & Jérôme, F. (2012). Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. Chemical Society Reviews, 41(21), 7108-7146.

[4] Sen, N., Shefa, N. R., Reza, K., Shawon, S. M. A. Z., & Rahman, M. W. (2024). Adsorption of crystal violet dye from synthetic wastewater by ball-milled royal palm leaf sheath. Scientific Reports, 14(1), 5349.

[5] Loulidi, I., Boukhlifi, F., Ouchabi, M., Amar, A., Jabri, M., Kali, A., ... & Aziz, F. (2020). Adsorption of crystal violet onto an agricultural waste residue: kinetics, isotherm, thermodynamics, and mechanism of adsorption. The Scientific World Journal, 2020(1), 5873521.

[6] Huang, Y. P., Niu, H. B., Jin, L., Jiao, L., Johnson, D., Tian, H. L., ... & Fang, Y. F. (2023). Selective adsorption of Crystal Violet via hydrogen bonded water bridges by InVO4. Chemical Engineering Journal Advances, 15, 100508.

Odaklanmış Güneş Enerjisi ile Ultra-Hızlı Biyokütle Pirolizi Sonucunda Oluşan Ürünlerin Termogravimetrik Analiz (TGA) ve NMR Spektroskopisi ile Karakterizasyonu

Ayla Rasimgil [1,*], Deniz Üner [1] & Seyithan Deniz Ergül [1]
[1] Kimya Mühendisliği Orta Doğu Teknik Üniversitesi
aylarsmgl@gmail.com

Özet

Bu çalışmada, güneş enerjisinin kimyasal bağlarda uzun süreli depolanmasını sağlamak amacıyla atık biyokütlelerin yoğunlaştırılmış güneş enerjisi ile piroliz edilmesi, ve elde edilen ürünlerin karakterize edilmesi amaçlandı. Bu amaç ile temelde bir parabolik ayna tipi yoğunlaştırıcı ve içerisine katı hammadenin taşınması için contalar ve zincir tipi konveyör entegre edilmiş kuvartz borudan oluşan bir piroliz düzeneği tasarlandı. Deneylerde atık biyokütle olarak pirinç kabuğu kullanıldı. Alıkonuş süresinin ürünler üzerindeki etkisini test etmek amacıyla her deneyde 1 gramlık örnekler 1 dakika, 2 dakika, ve 3 dakika olmak üzere üç farklı alıkonuş süresi altında piroliz edildi. Farklı alıkonuş sürelerinde oluşan katı ürünler termal-gravimetrik analiz (TGA) ile analiz edildi. Bu analizler sonucunda 1 dakikalık bir alıkonuş süresinin hammadeyi piroliz etmek için yeterli olduğu, daha uzun sürelerin önemli değişimlere yol açmadığı görüldü. Kuvartz boruda birikmiş olan katran, etanole batırılmış pamuk yardımıyla toplandı. Pamuk üzerindeki katran, C6D6 çözgeni içinde çözülerek ve katranlı pamuk katı halde çözgensiz şekilde nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi yöntemiyle analiz edildi. Her iki örnekten elde edilen sonuçlar kıyaslandı.

Anahtar Kelimeler: Piroliz, Biyokütle, Güneş Enerjisi

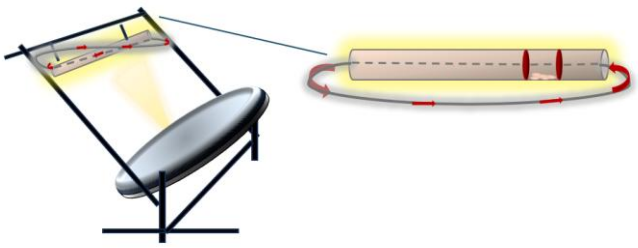
Problem Durumu

Güneş enerjisinin uzun süreli depolanabilmesi ancak kalıcı kimyasal bağlar oluşturulması ile mümkündür. Doğal evrimde fotosentezin başlaması ile canlı organizmalar güneş enerjisini kimyasal bağlarda depolamayı başarmış ve güneş erişiminin olmadığı durumlarda sentezledikleri molekülleri enerji kaynağı olarak kullanarak, bu günkü Dünya'mızdaki karmaşık ekosistemin tohumunu atmışlardır. [1] Fosil yakıtlara dayalı enerji ekonomisinden uzaklaşılmasının öneminin anlaşıldığı günümüzde, güneş enerjisinin alternatif kullanım teknolojileri arasında piroliz yöntemi ile atık organik maddelerin ve biyokütlenin yakıta dönüştürülebilmesi konusu bu çalışmada incelenmektedir. Yüksek sıcaklıktaki fotonların odaklayıcı aynalar aracılığı ile yüksek güce yoğunlaştırılarak kullanıldığı yoğunlaştırılmış güneş enerjisi sistemleri (YGE) yüksek bir ısı akışı sağlar. [2] 5000 K sıcaklığın üst limit olduğu yüksek sıcaklıktaki yüksek ısı akısı kullanılarak, piroliz süreçlerinin gereksinim duyduğu endotermik enerjinin sağlanması sonucunda, güneş enerjisinin kimyasal bağlarda uzun süre depolanması gerçekleştirilmektedir. Atık organik madde ve biyokütle dönüşüm proseslerinde enerji talebinin önemli bir boyutunu bu malzemelerdeki suyun giderimi oluşturmaktadır. [3] Odaklanmış güneş enerjisi teknolojiler bu basamağın da verimli bir şekilde gerçekleştirilmesini sağlamaktadır.

Piroliz, organik materyallerin yanıcı gazların bulunmadığı ortamlarda yüksek sıcaklık altında bozunmasıdır. Piroliz sonucunda üç fazda ürün elde edilir: katı (biyokömür), sıvı (katran), ve gaz. Biyokömür, yapıca kömüre benzeyen ve yaklaşık %85 karbondan oluşan bir ürüdür. Katran, oksijenli hidrokarbonlardan oluşan oldukça karmaşık bir karışımdır. Gaz ürünler ise küçük hidrokarbonlar, ve CO, CO2, ve H2 gibi yoğuşmayan gazlardan oluşur. Katı ve gaz piroliz ürünleri doğrudan yakıt olarak kullanılabilme, sıvı ürünler ise reformlama gibi farklı prosesler ile yakıta dönüştürülebilme potansiyeli taşımaktadır. [3]

Yöntem

Yoğunlaştırılmış güneş enerjisi ile piroliz çalışmaları, katı hammaddenin bir kuvartz boru içinde zincir konveyör tipi bir tasarımla taşınarak gerçekleştirilmiştir. Bu tasarım Şekil 1'de görülebilir. Yoğunlaştırılmış güneş enerjisi parabolik ayna tipi bir odaklayıcı ile sağlanmıştır. Parabolik aynanın enerji çıktısı daha önceki çalışmalarda 300 W olarak ölçülmüştür. [4] Aynanın odak noktası güneşin açısına bağlı olarak kuvartz borunun ortasında kalacak şekilde manuel olarak ayarlanmıştır. Hammade olarak bir atık biyokütle olan pirinç kabuğu kullanılmıştır.



Şekil 1. YGE-Piroliz Düzeneği

Biyokütlenin odakta alıkonuş süresi ve biyokütle miktarının piroliz hızına ve elde edilen ürün niteliğine etkisi incelenmiştir. Bu amaç ile, 1 gramlık katı hammadde örnekleri 1 dakika, 2 dakika, ve 3 dakika olmak üzere üç farklı alıkonuş süresi altında piroliz edilmiştir. Örneklerin isimlendirilmesi

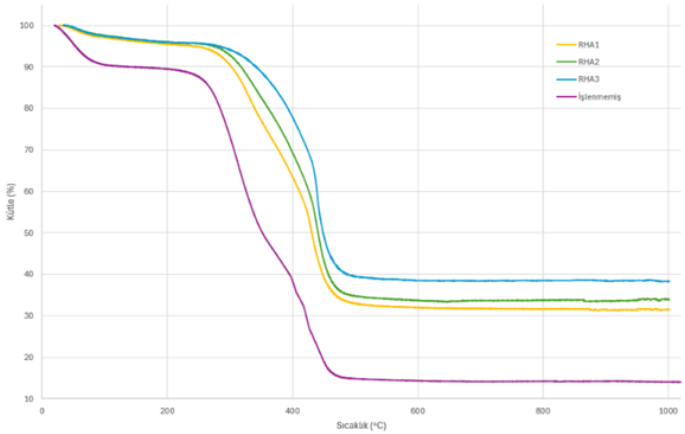
güneş enerjisine maruz kaldiklari süreye gore yapılmıştır. RHA x güneş enerjisine x dakika maruz kalmış örneği belirtmektedir.

İşlenmemiş pirinç kabukları, daha önceki bir çalışmada TGA ile analiz edilmiştir.[5] Ürünler ise TGA ile hem hava akışı hem de inert ortam sağlamak amacıyla argon akışı altında analiz edilmiştir.

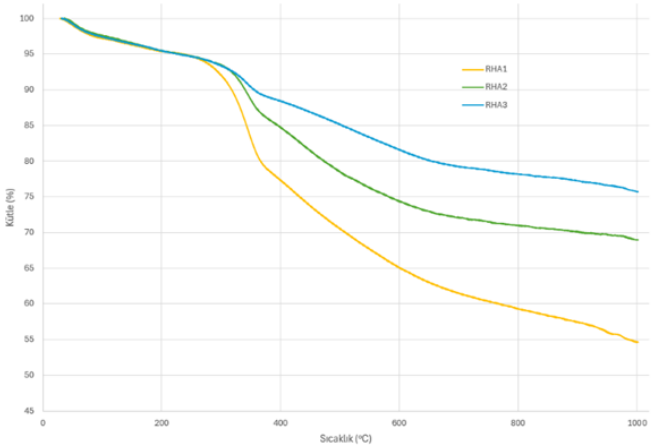
Piroliz tamamlandıktan sonra kuvartz reaktörün duvarlarında biriken katran etanole batırılmış pamukla toplanmış, ve C6D6 çözgeni içinde ayrılarak 1H NMR yöntemi ile analiz edilmiştir. Buna ek olarak pamuk, çözgensiz katı fazda da 1H NMR yöntemi ile incelenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

TGA Sonuçları



Şekil 2. İşlenmemiş pirinç kabuğunun, RHA 1, RHA 2, ve RHA 3'ün hava TGA eğrileri



Şekil 3. RHA 1, RHA 2, ve RHA 3'ün argon TGA eğrileri

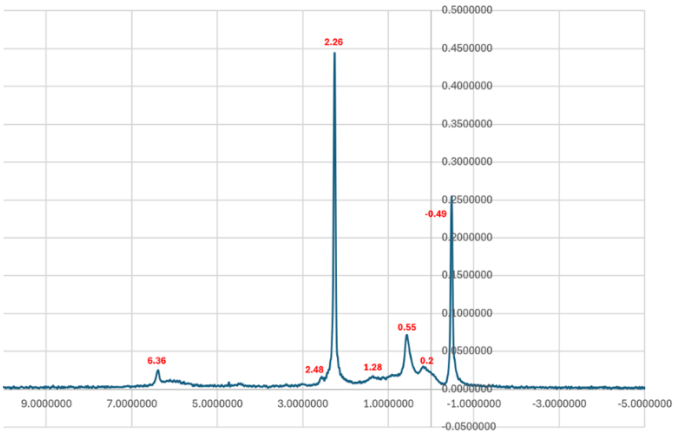
Şekil 2 ve Şekil 3'te görüldüğü üzere her üç örneğin hem hava hem de argon eğrilerinde 20-270 oC arasında yaklaşık %7'lik bir kütle kaybı görülmektedir. Bu kütle kaybı örneklerdeki nemin buharlaşmasına karşılık gelmektedir.

Argon analizinde deney ortamında oksijen bulunmadığı ve dolayısıyla yanma gerçekleşmediği için gözlemlenen kütle kaybı örneklerdeki uçucuların buharlaşmasına atfedilebilir. Örneklerin argon eğrilerine bakıldığında nem kaybından sonra her üç örnekte de 370 oC'ye kadar hızlı (yüksek eğimli) bir kütle kaybı görülmektedir . Böylece, nem kaybından sonraki ilk kayıp, örneklerdeki uçucu maddenin buharlaşmasına atfedilmiştir. Bu bölgedeki kütle kaybı ilk örnek için %14, ikinci örnek için %8, ve üçüncü örnek için %4 olarak hesaplanmıştır. Uçucu madde kaybının gerçekleştiği sıcaklık aralığının üç örnek için birbirine çok yakın olması, üç örnekte de aynı kimyasal sürecin gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durum ise 1 dakika veya daha kısa sürede pirolizin tamamlandığına ve 1 dakikadan uzun piroliz sürelerinin yeni kimyasal dönüşümlere yol açmadığına işaret etmektedir. Her iki Şekil'de de görüldüğü üzere aynı durum hava ile yapılmış TGA deneylerinde de gözlemlenmiştir. Bu deneylerde ikinci bozunma aşamasının her örnekte yaklaşık aynı sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmüştür.

Örneklerin hava eğrileri, oksijen ortamından dolayı örneklerdeki yanabilir madde ve kül miktarları hakkında bilgi verir. Her üç örneğin hava eğrilerinde yine 270 oC' ye kadar yaklaşık %7'lik bir nem kaybı görülmektedir. Şekil 2'de işlenmemiş örnekte 105 oC'ye kadar %10'luk bir nem kaybı olduğu görülmektedir. İşlenmemiş örnekteki toplam kütle kaybı %85.7, diğer örneklerde ise sırasıyla %68.43, %65.99, ve %61.73'tür.

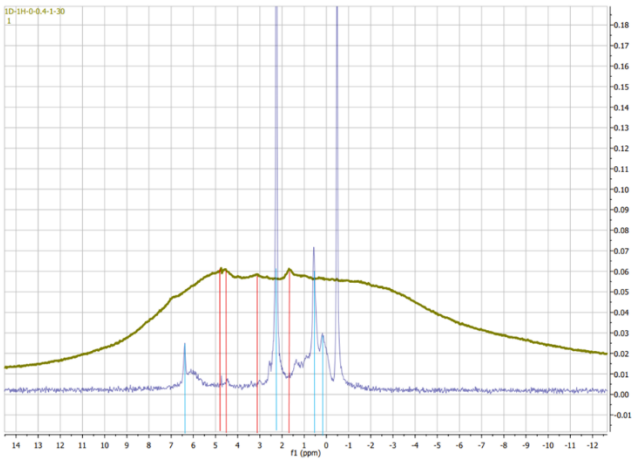
Örneklerdeki artan sürede ağırlık kaybının azalması, kül miktarının artışını, yani yanabilir maddelerin azalmış olduğunu göstermektedir.

NMR Sonuçları



Şekil 4. C6D6 çözgeninde çözülmüş katran örneğinin 1H NMR sonuçları

C6D6 çözgeni içinde çözünmüş örneğin sonuç eğrisi Şekil 4'te verilmiştir. Bu çözgen içinde ilk olarak 7.16 ppm'de çözgene ait bir pik'e, ve 0.96 ppm'de etil alkolün CH3 hidrojenine, 3.34 ppm'de ise etil alkolün CH2 hidrojenine rastlanılması beklenmiştir. 6.36, 2.26, ve 0.55 ppm'de gözlemlenen piklere bakıldığında, beklenen bu üç pikin yaklaşık 1 ppm geri kaydığı görülebilir. Bunlara ek olarak 2.48, 1.28 ve 0.2 ppm'lerde 3 pik gözlemlenmiştir. [6]



Şekil 5. C6D6 çözgeninde çözülmüş ve pamuk üzerindeki katran örneklerinin 1H NMR sonuçları

Şekil 5'te C6D6 çözgeni içinde çözülmüş ve çözgensiz olarak pamuk üzerinde analiz edilmiş örneklerin karşılaştırması görülmektedir. Burada mavi ile belirtilmiş pikler yalnızca C6D6'da çözülmüş örnekte gözlemlenmiş olan ve etil alkole ve çözgenin kendisine atfedilmiş olan piklerdir. Kırmızı ile belirtilmiş pikler ise C6D6 örneği ve pamuk örneği arasında yakın benzerlik olan piklerdir. Kırmızı piklere bakıldığında çözgensiz örnekte daha zayıf olmakla birlikte her iki örnekte de benzer piklere rastlanmıştır. Bu ön deneyin sonuçları katran örneklerinin çözgene alınmadan pamuk üzerinde de NMR ile analiz edilebileceğini göstermektedir. Sadece tek bir 1H sinyali üzerinden yorum yapılmasının yeterli olmayacağı düşüncesi ile sinyal bileşenlerinin tanımları yapılmamış, NMR analizinin katranın üzerine biriktiği liflerle birlikte yapılabildiği vurgulanmak istenmiştir.

Kaynakça

[1] R. E. Blankenship, Molecular mechanisms of photosynthesis. Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons, Inc, 2014.

[2] G. Ferruzzi et al., "Concentrating Solar Power: The State of the Art, Research Gaps and Future Perspectives," Energies, vol. 16, no. 24, p. 8082, Jan. 2023, doi: https://doi.org/10.3390/en16248082.

[3] Prabir Basu, Biomass gasification and pyrolysis : practical design and theory. Burlington, Ma: Academic Press, 2010.

[4] Y. G. Bak, S. Deniz Ergül, C. Güvenç Oğulgönen, and Deniz Uner, "Process Intensification of Air Separation and Autothermal Bi-reforming Reactions Enabled by MnO/Mn2O3 Redox Pair," Energy & Fuels, Jul. 2025, doi: https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5c00347.

[5] Coşğun, "Synthesis and Characterization of Solar Pyrolyzed Rice Husk Ash as a Catalyst Support", M.S. Thesis, Dept. of Chemical Engineering, Middle East Technical Univ. Ankara, Türkiye, 2025

[6] P. Cdcl, Co, and C. Cd, "NMR Chemical Shifts of Common Solvents as Trace Impurities 1 H NMR Chemical Impurity Shifts Table." Available: https://www.carlroth.com/medias/INT-NMR-Shift2022.pdf?context=bWFzdGVyfGRvY3VtZW50c3wxMzExMDl8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfFpHOWpkVzFsYm5SekwyaG1ZUzlvWVRJdk9UQTRORFE1TVRjNU1qUXhOQzV3WkdZfGYzNmM3ZWEzYWUxNDhhMjg0OTU0MTBkMTA2NGIwZmVhZDEwMTE1ZTQ1ODlmYmUwYzRlZTU3MTU5MDQyYmU4NDQ

Sürdürülebilir Analitik Laboratuvarlar: Cihaz ve Kullanım Bazlı Yeşil Uygulamalar

Ayşenur Yalçın [1], Nihal Dolapcı [1,*], Hümeyra Funda Vardar [2], Filiz Demir [3] & Serdar Ünlü [2]

[1] Kimya Mühendisliği Ali Raif Ilaç Sanayi A.ş.

[2] Ar-Ge Ali Raif Ilaç Sanayi A.ş.

[3] Ar-Ge Ali Raif Ilaç A.ş.

nihaldolapci@gmail.com

Özet

Bu çalışma, Ali Raif İlaç Arge Merkezi Analitik Analiz Laboratuvarında kullanılan başlıca cihazlar (HPLC, GC, dissolüsyon sistemleri) ve genel çalışma süreçlerine yönelik çevre dostu uygulamaları değerlendirmektedir. Yeşil Kimya prensiplerine uygun olarak, organik çözücü kullanımının azaltılması, yenilenebilir ve daha güvenli alternatiflerin tercih edilmesi, enerji verimliliği ve atık minimizasyonun pratikte uygulanan yöntemleri ön planda tutulmuştur. Örneğin, HPLC sistemlerinde UHPLC ve HPLC metodlarının yeşil çözücülerle dönüşümü; GC cihazlarında helyum yerine nitrojen ve azot kullanımının önerilmesi gibi uygulamalar tartışılmaktadır[1]. Gerçekleştirilen iyileştirme uygulamalarına örnek olarak izomerik safsızlıkların analizi verilebilir. İzomerik safsızlıklar, etkin maddenin kalite kontrolü sürecinde kritik bir rol oynar ve bu analizler genellikle farmakopelerde tanımlanan spesifikasyonlara göre gerçekleştirilir. Örneğin, ICH Q6A'da, etkin maddelerde izomerik safsızlıkların sınırlandırılması gerektiği vurgulanırken, aynı gereklilik bitmiş ürün için her zaman zorunlu kılınmamaktadır. Bunun nedeni, üretim sürecinde kullanılan etkin maddenin zaten farmakopeye uygun şekilde kontrol edilmiş olması ve bitmiş üründe artmadığının gerekçelendirilmesidir. Bu yaklaşım, yeşil kimya ilkeleri ile de uyumludur; gereksiz analizlerin ve kimyasal tüketiminin azaltılması, laboratuvar atıklarını en aza indirerek çevresel etkilerin düşürülmesine katkı sağlar. Dolayısıyla, bitmiş üründe izomerik safsızlık analizinin tekrarlanmaması hem bilimsel hem çevresel açıdan rasyonel bir uygulamadır.[2] Ayrıca, genel laboratuvar operasyonlarında su tüketiminin azaltılması, atık yönetimi stratejileri, personel eğitimi ve Yeşil Kimya ilkelerinin benimsenmesinin sürdürülebilirlik açısından kritik olduğu vurgulanmaktadır[3]. Sonuç olarak bu çalışmanın hem akademik literatüre katkı sunduğu, hem de pratik laboratuvar uygulamaları için yol haritası oluşturduğu değerlendirilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Yeşil Kimya, HPLC, GC, Sürdürülebilir Laboratuvar, Çevreci Metot

Problem Durumu

Analitik cihazların yüksek doğruluk ve hassasiyeti sağlama kapasitesine rağmen, HPLC, GC ve dissolüsyon sistemlerinde yoğun organik çözücü, su ve enerji tüketimi yoluyla çevre üzerinde belirgin etkiler oluşmaktadır. Geleneksel HPLC yöntemlerinde asetonitril ve metanol gibi toksik çözücüler hem insan sağlığı hem çevre açısından risk taşımakta, ayrıca atık yönetimi maliyetlerini artırmaktadır[4-5-6]. GC'de kullanılan helyum, yenilenemez bir kaynak olup, alternatif gaz kullanımına yönelik ihtiyaç yaratmaktadır. Dissolüsyon yöntemlerinde yüksek hacimli su banyoları, enerji tüketimini ve atık miktarını artıran önemli bir sorun olarak öne çıkmaktadır. Bunun yanı sıra laboratuvar genelinde tek kullanımlık malzemelerin aşırı kullanımı, yetersiz atık ayrıştırması ve enerji verimsiz cihazlar çevresel yükü daha da artırmaktadır. Dolayısıyla, bu cihazlara ve genel uygulamalara yönelik sürdürülebilir stratejiler geliştirmek, hem çevresel etkiyi azaltmak hem de ekonomik ve yasal uyum açısından kritik önemdedir[7]. Kalite kontrol süreçlerinde analizler yoğun olarak gerçekleşmektedir. İzomerik safsızlık gibi analizlerinin yalnızca etkin madde düzeyinde değil de bitmiş üründe de yapılması gereksiz analiz sürecine yol açmaktadır.

Yöntem

Bu çalışma, analitik ilaç analiz laboratuvarlarında yeşil kimya ilkeleri doğrultusunda sürdürülebilir uygulamaların incelenmesi ve iyileştirilmesine yönelik olarak tasarlanmıştır. Çalışmanın temelini, kapsamlı bir literatür taraması ile analitik laboratuvarların günlük operasyonel koşullarının birlikte değerlendirilmesi oluşturmaktadır. İlk aşamada, yeşil analitik kimya ve sürdürülebilir laboratuvar yönetimi konularında yayımlanmış güncel akademik çalışmalar detaylı biçimde incelenmiştir. Bu inceleme kapsamında özellikle HPLC, GC ve dissolüsyon gibi yaygın kullanılan cihazların çevresel etkileri; solvent kullanımı, enerji tüketimi ve atık oluşumu açısından değerlendirilmiştir. Ayrıca, laboratuvar ortamında enerji verimliliği, su kullanımı ve kimyasal atıkların yönetimine dair sürdürülebilirlik odaklı uygulamalar sistematik olarak sınıflandırılmıştır. Tüm bu bilgiler ışığında, hem teknik verimliliği koruyan hem de çevresel etkileri en aza indiren bütüncül bir öneri çerçevesi oluşturulmuştur. Farmakopeler ve klavuzlar doğrultusunda analiz yükü kalite kontrol süreçlerinde nasıl azaltılabilir sorgulaması gerçektirildi ve bu amaçla çeşitli yaklaşımlar geliştirildi. Bu yaklaşımların klavuzlara uygun olarak gerekçelendirilmesi sağlandı. Tüm süreçteki önerilenin, akademik geçerlilik, uygulanabilirlik ve uzun vadeli sürdürülebilirlik kriterleri dikkate alınarak yapılandırıldı.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında laboratuvarda gerçekleştirilen sürdürülebilirlik uygulamaları sayesinde, UHPLC ve HPLC sistemlerinde yeşil çözücülere geçilerek çözücü tüketimi önemli ölçüde azaltılmış, laboratuvarın genel çevresel etkisi düşürülmüştür. Özellikle su bazlı ve biyo-türevi çözücülerin tercih edilmesiyle, kimyasal atık üretimi azalmış, aynı zamanda enerji verimliliği sağlanmıştır. Ayrıca dijital veri yönetimine geçilerek hem kağıt kullanımı ortadan kaldırılmış hem de veri güvenliği ve izlenebilirlik artırılmıştır. Bu çevreci yaklaşımlar yalnızca ekolojik fayda sunmakla kalmamış; aynı zamanda operasyonel maliyetleri düşürmüş, iş sağlığı ve güvenliğini güçlendirmiş ve yasal çevre düzenlemelerine uyumu kolaylaştırmıştır. Ancak, bu dönüşüm süreci başlangıçta bazı zorluklar içermiştir. Yeni sistemlerin devreye alınması, analiz yöntemlerinin validasyonu, personelin eğitimi ve altyapı düzenlemeleri belirli bir zaman ve kaynak gerektirmiştir. Bu nedenle, sürdürülebilirliğin kurumsal bir kültüre dönüşebilmesi için laboratuvara özgü hazırlanmış bir Yeşil Laboratuvar Kılavuzu

oluşturulması ve tüm çalışanlara bu kapsamda düzenli eğitimler verilmesi önem arz etmektedir. Ayrıca, UHPLC gibi çevre dostu analiz sistemlerine kademeli geçiş sürdürülmeli, GC cihazlarında alternatif taşıyıcı gazlara uyumlu altyapılar yaygınlaştırılmalıdır. Enerji, su ve atık performanslarının düzenli olarak izlenmesini sağlayacak dijital takip sistemleri laboratuvar altyapısına tam entegre edilmelidir.

Kaynakça

[1] Cutillas, V. (2025). Green analytical approaches for contaminants: Sustainable alternatives to conventional chromatographic methods. Journal of Chromatography A.

[2] International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use. (1999, October 6). Q6A: Specifications: Test procedures and acceptance criteria for new drug substances and new drug products: Chemical substances (Current Step 4 version). ICH. https://database.ich.org/sites/default/files/Q6A%20Guideline.pdf

[3] Meher, A. K., & Zarouri, A. (2025). Green analytical chemistry—Recent innovations. Analytica, 6(1), 10.

[4] ChromatographyOnline. (2025, April 18). How green is the future of chromatography? ChromatographyOnline. (https://www.chromatographyonline.com/view/how-green-is-the-future-of-chromatography-)

[5] El Deeb, S. (2024). Enhancing Sustainable Analytical Chemistry in Liquid Chromatography: Guideline for Transferring Classical High-Performance Liquid Chromatography and Ultra-High-Pressure Liquid Chromatography Methods into Greener, Bluer, and Whiter Methods. Molecules, 29(13), 3205.

[6] Freese, T. (2024). The relevance of sustainable laboratory practices. PMC.

[7] Dasari, V. V., & Suresh, A. K. (2025). The plastic problem in research laboratories: A call for sustainability. ACS Sustainable Resource Management, 2, 564-568.

Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Kokteyl Duyarlılaştırıcı Etkisi

Berrak Çalışkan [1,*] & Enes Şayan [1]
[1] Kimya Mühendisliği Atatürk Üniversitesi
berrak.c@atauni.edu.tr

Özet

Boya duyarlı güneş hücreleri (BDGH), yenilenebilir enerji üretimi ve sürdürülebilir enerji çözümleri açısından önemli bir potansiyele sahiptir. Son yıllarda, bu hücrelerde kullanılan doğal boyaların verimliliği, güneş ışığını daha etkin bir şekilde absorbe etmek amacıyla artan bir ilgi görmektedir. Bu çalışmada, N-719 boyalı, Hibiskus boyalı ve bu iki boyanın karışımından elde edilen kokteyl boyalı hücrelerin fotovoltaik performansları karşılaştırılmıştır. Hücrelerde katot olarak rGO, anot olarak ise TiO_2 kullanılmıştır. Oluşturulan BDGH'lerin fotovoltaik performasları için J-V analizi, Gelen Fotonu Akıma Dönüştürme Verimliliği (IPCE) ve Empedans Spektroskopisi (EIS) analizleri yapılmıştır. TiO2-Kokteyl-rGO hücresinin PEC ve IPCE değerleri sırasıyla; %1,34, %6,4 elde edilmiştir. J-V analizleri, kokteyl boyalı hücrenin veriminin N-719 boyalı hücreye yakın olduğunu, ancak Hibiskus boyalı hücrenin verimliliğinin daha düşük olduğunu ortaya koymuştur. IPCE analizleri, kokteyl boyalı hücrenin geniş dalga boyu aralığında daha yüksek foton dönüşüm verimliliği gösterdiğini, N-719 boyalı hücrenin ise belirli dalga boylarında daha iyi performans sağladığını göstermektedir. EIS analizi kullanılarak, BDGH'lerinin fotoelektrokimyasal süreçlerindeki kinetik davranışlar detaylı bir şekilde incelenmiş ve ara yüzeylerdeki direnç değişimleri belirlenmiştir. Sonuçlar, kokteyl boyaların sinerjik etkisini ve doğal boyaların BDGH'lerin verimliliğini artırma potansiyelini vurgulamaktadır. Ayrıca, Hibiskus boyasının verimliliğinin iyileştirilmesi gerektiği ve gelecekteki çalışmaların bu yönde yoğunlaşması gerektiği anlaşılmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Boya Duyarlı Güneş Hücresi, İndirgenmiş Grafen Oksit, Kokteyl Boya

Problem Durumu

Artan küresel nüfus ve sanayileşme, enerji talebini sürekli artırmakta; fosil yakıtların çevresel etkileri ise temiz ve sürdürülebilir enerji kaynaklarını zorunlu hale getirmektedir. Bu bağlamda, güneş enerjisi sınırsız, çevre dostu ve yenilenebilir yapısıyla öne çıkar. Güneş ışığını doğrudan elektriğe dönüştürebilen fotovoltaik teknolojiler, enerji üretiminde yeni bir çağ başlatmıştır.[1][2] Üçüncü nesil güneş hücrelerinden boya duyarlı güneş hücreleri (BDGH), düşük maliyetli üretim, esneklik ve şeffaflık gibi avantajlarıyla dikkat çekmektedir. Bu hücrelerde, boya molekülleri ışığı soğurur, uyarılmış elektronlar yarı iletken bir tabakaya aktarılır ve elektrik üretimi sağlanır. Temel bileşenleri boya, yarı iletken elektrot (fotoanot), karşı elektrot (katot) ve elektrolit olan bu yapılar, özellikle iç mekân uygulamaları için uygundur.[3][4]

Ticari olarak sık kullanılan rutenyum kompleksli boyalar (örneğin N-719), yüksek performansa rağmen pahalı ve çevre açısından sürdürülebilir değildir. Bu nedenle, hibiskus gibi bitkilerden elde edilen doğal boyalar, çevre dostu alternatifler olarak araştırılmaktadır. Ancak doğal boyaların termal kararlılığı ve ışık dayanımı düşüktür. Bu sebeple farklı doğal boyaların birleştirilmesiyle oluşturulan "kokteyl" boyalar performans iyileştirmede umut vaat etmektedir.

Örneğin, Yitagesu et al. (2024), T. schimperi çiçeğinden elde edilen boya ile %1,37 verimlilik elde ederken [5]; Cao et al. (2021), hibiskus kullanarak 0,65 V açık devre voltajı raporlamıştır [6]. Rajkumar et al. (2019), hibiskus ve Murraya Koenigii meyvesi karışımı ile voltajı artırmış [7], Chang et al. (2010) ise nar ve dut özütlerinden oluşan kokteyl boya ile %0,722 verimlilik elde etmiştir [8].

Fotoanot olarak yaygın kullanılan TiO_2, uygun bant yapısı, yüksek yüzey alanı ve düşük maliyet gibi özellikleriyle BDGH'lerde tercih edilmektedir. Sol-jel yöntemi, TiO_2'nin homojen, kontrollü ve düşük sıcaklıkta sentezi için ideal bir tekniktir [9].

Karşı elektrot için yaygın olan platin, yüksek maliyeti nedeniyle sınırlıdır. Bunun yerine, grafen türevlerinden indirgenmiş grafen oksit (rGO), yüksek iletkenlik ve kararlılığı ile dikkat çeker. . rGO, düşük maliyetli üretim malzemesine, yüksek kararlılığa, mükemmel iletkenliğe ve yüksek özgül yüzey alanına sahip olması nedeniyle ayrıca, düşük direnç seviyesine ve yüksek iletkenliğe sahip olduğu için fotovoltaik performansı da iyileştirebilir, bu nedenle BDGH'de katot yapma potansiyeline sahiptir [10].

Bu çalışmada, sol-jel yöntemiyle elde edilen TiO_2 tabakası fotoanot olarak, Hummers yöntemiyle sentezlenen rGO ise katot olarak kullanılmıştır. Duyarlılaştırıcı olarak ise N-719 ile hibiskus ekstraktı birlikte kullanılarak kokteyl boya ile oluşturulan BDGH'lerin performansı J-V, IPCE ve EIS analizleriyle değerlendirilmiştir.

Yöntem

- **Materyal**

Bu çalışmada kullanılan Flor katkılı kalay oksit cam (FTO), DMF, grafit, asetik asit, N-719, 1-bütil-3-metilimidazolyum iyodür, 3-metoksipropiyonitril, Sigma-Aldrich'ten temin edilen TiO_2, etanol, İsolab marka 4-tert-bütilpiridin, iyot (I_2), Acros Organics'ten sağlanan P25 Degussa, lityum iyodür hidrat ve Triton-X 100 (Afg Bioscience LLC) ticari olarak temin edilmiştir.

- **Foto-Anotların Hazırlanması**

TiO_2 foto-anotları sol-jel yöntemi ile yapılmıştır. İlk olarak, 1,7 mL TTIP etanolde karıştırılmış, ardından 8 mL etanol ve 3 mL asetik asit eklenerek karıştırılmıştır. Bu karışım 48 saat bekletildikten sonra, TiO_2 pastası için 0,5 mL sentez, 0,25 g P25 TiO_2, 0,5 mL asetik asit ve birkaç damla Triton-X 100 eklenmiştir. Karışım FTO yüzeyine 'Doctor Blade' yöntemiyle uygulanmış ve 500°C'de 1 saat kalsinasyon yapılmıştır [11].

- **Elektrolitin Hazırlanması**

Sıvı elektrolit çözeltisi, 3-metoksipropiyonitril çözücüsü içerisinde; 0,1 M 4-tert-bütilpiridin, 0,01 M iyot, 0,6 M 1-bütil-3-metilimidazolyum iyodür ve 0,1 M lityum iyodür hidratın homojen şekilde karıştırılmasıyla hazırlanmıştır.

- **N-719 ve Hibiskus Boyalarının Hazırlanması**

5×10^{-4} M N-719 boya çözeltisi, etanol içinde hazırlanarak 1 saat karıştırılmıştır. Hibiskus yaprakları saf su ile yıkanarak kurutulmuş, ardından öğütülmüştür. 2 g hibiskus, 20 mL etanolde 24 saat bekletildikten sonra süzülmüş ve elde edilen ekstrakt, 60 °C'de etüvde 6 mL'ye kadar konsantre edilmiştir. N-719 ve hibiskus boyaları 1:2 oranında karıştırılarak foto-anot yüzeyine adsorpsiyon için 24 saat bekletilmiştir.

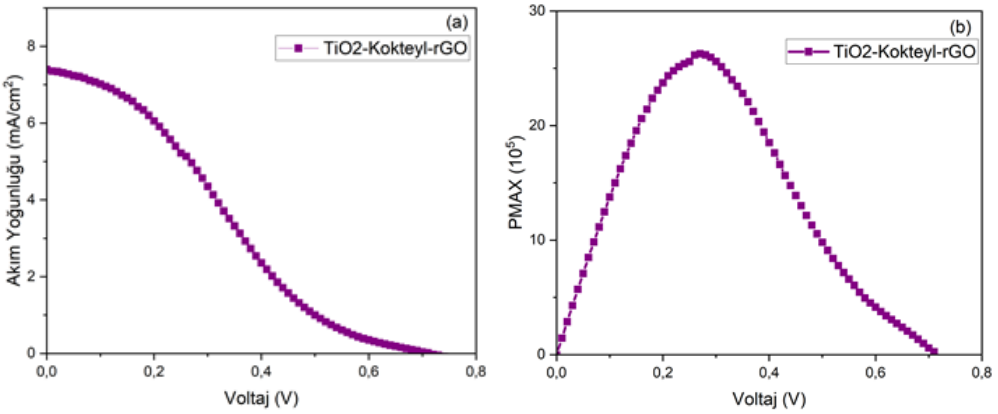
- **Foto-katotların Hazırlanması**

Grafen oksit (GO), 'Hummers Yöntemi' ile sentezlenmiştir. Sentezlenen GO, indirgenmiş grafen oksit (Rgo) için 6 saat reflux işlemi yapılmış ve 60 °C'de kurutulmuştur. 0,44 g rGO, %1,0 (w/w) SDS ve 20 mL deiyonize su, 1 saat boyunca ultrasonik dispersiyonla karıştırılmıştır. rGO-PVP ince filmi için, grafenin aglomerasyonunu engellemek amacıyla %1,0 (w/w) PVP eklenmiş ve 1 saat daha karıştırılmıştır. Ardından, pastası 50°C'de kurutulmuştur. rGO-PVP temizlenmiş FTO yüzeyine 'Doctor Blade' yöntemiyle uygulanarak 350°C'de 15 dakika tavlanmıştır [11].

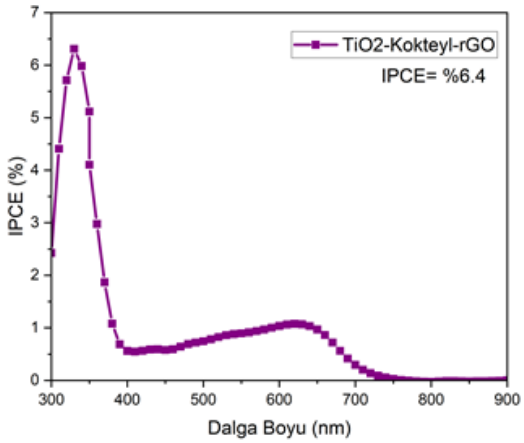
- **DSSC'lerin Hazırlanması**

Foto-anot, N-719 veya hibiskus kokteyl duyarlılaştırıcı ile adsorplanıp sıvı elektrolit ile kaplandıktan sonra, rGO-PVP ile kaplanmış foto-katot yüzeyleri, sandviç şeklinde birleştirilerek klipslendi. BDGH'lerin performans testleri, Keithley 2400 ile gerilim uygulanarak ve akım değerleri kaydedilerek yapılmış; testler AM 1.5 G standardında, 100 mW/cm^2 ışık altında HelioSim CL60 solar simülatörüyle gerçekleştirilmiştir. Fotovoltaik parametreler (FF, VOC, PMAX, η) ilgili formüllerle hesaplanmış, kuantum verim analizleri ise Sciencetech PTS-2-QE cihazıyla yapılmıştır. BDGH'lerin EIS karakterizasyonu, 10^{-2}–10^5 Hz aralığında, karanlıkta ve oda sıcaklığında çalışan bir potansiyostat ile Voc altında 10 mV AC sinyali uygulanarak yapılmıştır. Nyquist diyagramları, yazılımdaki eşdeğer devre modeliyle simüle edilmiş, direnç değerleri EC-Lab ile analiz edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar



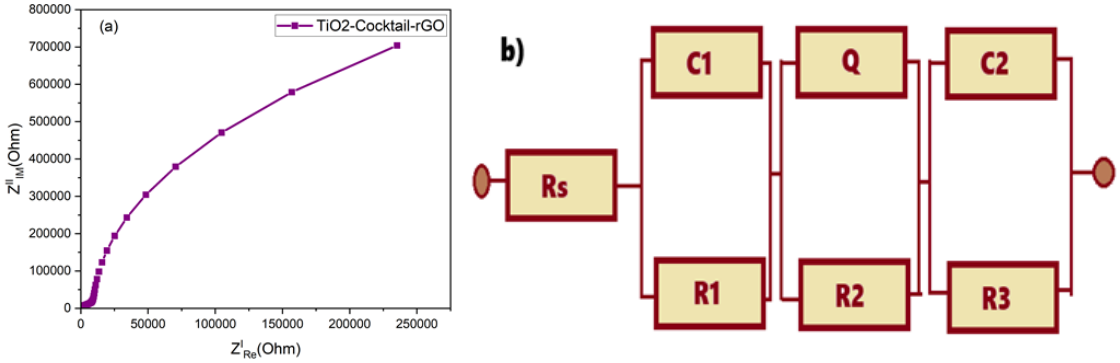
Şekil 1: TiO2- Kokteyl-(rGO) BDGH'sinin a) J-V b) Pmax-V grafiği



Şekil 2: TiO2-Kokteyl-rGO BDGH'sinin foton-akım dönüşüm verimi

Tablo 1: BDGH'lerinin performans sonuçları

Foto-Anot	**Boya**	**Foto-Katot**	**Hücre Kodu**	**J_{SC} (mA/cm2)**	**V_{OC} (V)**	**P_{MAX} (10^5)**	**FF**	**PCE (η) (%)**	**IPCE (%)**	**Ref.**
TiO2	N-719	rGO	TiO2-N719-rGO	8.39	0,69	30	0.51	1.5	6.15	[11]
TiO2	Kokteyl	rGO	TiO2-Kokteyl-rGO	7.4	0.71	26	0.50	1.34	6.4	Bu çalışma
TiO2	Hibiskus	rGO	TiO2-H-rGO	0.59	0.56	3	0.55	0.15	4.09	[11]



Şekil 3: TiO2-Kokteyl-rGO BDGH'sinin a) Nyquist diyagramı b) Devre Modeli

Tablo 2: BDGH'lerinin Direnç Değerleri

Hücre	Rs (Ω)	C1 (µF)	R1 (Ω)	Q (10^{-6})	R2 (Ω)	C2 (µF)	R3 (Ω)	Ref.
TiO2-N719-rGO	10.07	37.09	0.091	18.06	441.7	27.44	0.0005	[11]
TiO2-Kokteyl-rGO	18,58	38,26	0.085	20.5	24.21	14,67	0.0007	Bu çalışma
TiO2-Hibiskus-rGO	12.06	24.05	0.017	31.33	43.7	20.28	0.0009	[11]

N-719 boyası ile hazırlanan güneş hücresinin güç dönüşüm verimi %1.5 iken hibiskus bitkisinden ekstrakte edilerek hazırlanan doğal boya ile hazırlanan hücrenin verimi %0.15 çıkmıştır. Bu düşük verim, doğal boyanın ışık soğurma kapasitesinin sınırlı olmasından ve moleküler yapısının TiO_2 yüzeyine bağlanma etkinliğinin düşük olmasından kaynaklanabilir. Ancak her iki boyanın birlikte kullanımıyla oluşturulan kokteyl boya sistemi, %1.34 verim ile dikkat çekici bir sonuç vermiştir. Bu çalışmada, N-719 ve Hibiskus bitkisinden elde edilen boyalardan oluşturulan kokteyl boyanın hücrenin güç dönüşüm verimi üzerindeki etkisi incelenmesi amaçlanmıştır. Hibiskus bitkisiyle elde edilen hücrenin düşük verimli olması, N-719 ile oluşturulan hücrenin maliyetinin yüksek olması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu dezavantajları gidermek amacıyla kokteyl boya oluşturulmuş ve sonuçta N-719 ile oluşturulan hücrenin verime oldukça yaklaşıldığı ayrıca ticari boyalara alternatif boyaların oluşabildiği görülmektedir. Bir BDGH'nin fotokimyasal etkinliğini etkileyen pek çok faktör bulunmaktadır. Foto-anotun yüzey alanı, kullanılan boya moleküllerinin spektral duyarlılığı ve elektron taşıma özellikleri, ayrıca elektrotların özellikleri, bu bileşenlerin başlıca etki alanlarıdır. IPCE analizleri, her bir hücrenin foton akıma dönüşüm verimliliğini incelemiş ve kokteyl boyalı hücrenin, geniş dalga boyu aralığında daha yüksek foton verimliliği gösterdiği saptanmıştır. Bu, kokteyl boyaların foton emiliminde sağladığı sinerjik etkiden kaynaklanmakta olup, özellikle görünür ışık bölgesinde hibiskus boyasının katkısı önemli bir rol oynamaktadır. Ancak, N-719 boyalı hücrenin spesifik dalga boylarında daha yüksek verim göstermesi, N-719'un daha optimize edilmiş yapısının, belirli ışık aralıklarında daha verimli çalışmasına olanak tanıdığına işaret etmektedir. EIS analizleri, hücrelerin yük taşınım özelliklerini ve elektroaktif yüzeylerin davranışlarını incelemek için kullanılmıştır. Bu analizlerde kullanılan ve Şekil 3b'de gösterilen eşdeğer devre modeli, Lohar (2020) çalışmasıyla uyum göstermektedir [12]. Düşük frekanslarda doğrusal bir eğilim gösteren yapı, yüksek frekanslarda ise yarım daire şeklinde bir eğilim sergilemektedir. Yarım dairelerin genişliği, Faraday reaksiyonları sonucu oluşan yük transfer direncini yansıtır; bu yapıların küçülmesi, elektroaktif

yüzeylerde yük transferinin daha kolay gerçekleştiğini ve elektron taşınım kapasitesinin arttığını gösterir. Elde edilen sonuçlar, düşük yük transfer direncinin, daha yüksek elektron taşıma kapasitesi ile doğrudan ilişkili olduğunu göstermektedir. Seri direnç olan Rs, devrede TCO camının tabaka direncini ve elektrolit ile hücre arasındaki temas direncini temsil etmektedir. C//R1, FTO/TiO_2/Elektrolit sisteminin;Q//R2, elektrolitin ve C//R3, FTO//rGO//Elektrolit sisteminin dirençlerini yansıtmaktadır. Buradaki C elemanları, kapasitif davranış gösteren sabit faz elemanlarını simgeler. Düşük direnç değerleri, ara yüzeyde daha az rekombinasyon ve daha iyi iletkenlik olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, kokteyl boyalı hücrelerin fotovoltaik performansı, hem N-719 hem de Hibiskus boyalı hücrelerle karşılaştırıldığında umut verici sonuçlar göstermektedir. Bu çalışma, doğal boyaların ve boyaların kombinasyonlarının, gelecekteki BDGH uygulamaları için potansiyel faydalarını ortaya koymaktadır.Ancak, Hibiskus boyası gibi doğal boyaların verimliliğinin daha da iyileştirilmesi gerektiği aşikardır. Gelecekteki araştırmalar, bu boyaların yapısal optimizasyonları ve kombinasyonlarıyla daha iyi performans elde edilmesine olanak sağlayabilir.Bu çalışma, doğal boyaların ve boyaların kombinasyonlarının, gelecekteki BDGH uygulamaları için potansiyel faydalarını ortaya koymaktadır.Ancak, Hibiskus boyası gibi doğal boyaların verimliliğinin daha da iyileştirilmesi gerektiği aşikardır.Gelecekteki araştırmalar, bu boyaların yapısal optimizasyonları ve kombinasyonlarıyla daha iyi performans elde edilmesine olanak sağlayabilir.

Kaynakça

[1] L. Roza, E. R. Mawarnis, R. Yudianti, M. Y. A. Rahman, and A. Wafi, “Nanoscale metal oxide–carbon-based materials heterostructure as photoanode for dye-sensitized solar cells: a review,” Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 2025.

[2] G. Maddala et al., “Extraction of Exfoliated MoS2 Quantum Dots for Efficient Dye-Sensitized Solar Cell Applications,” ACS Appl Energy Mater, 2025.

[3] R. S., V. M.R., A. Ammasi, and J. Kaliyamurthy, “Anthocyanin and betalain pigments assisted green synthesis of TiO_2: A sustainable and cost-effective approach for dye-sensitized solar cells photoanodes,” Opt Mater, vol. 160, 2025.

[4] N. A. S. Aziz, M. Y. A. Rahman, A. A. Umar, E. R. Mawarnis, and A. W. M. Zuhdi, “Dye-sensitized solar cells utilizing aurum-palladium bimetal film counter electrode,” Ionics, 2025.

[5] C. Cao, T. Yang, and G. Chen, “Hibiscus leachate dye-based low-cost and flexible dye-sensitized solar cell prepared by screen printing,” Materials, vol. 14, no. 11, 2021.

[6] S. Rajkumar, M. Nirmal Kumar, K. Suguna, S. Muthulakshmi, and R. A. Kumar, “Enhanced performance of dye-sensitized solar cells using natural cocktail dye as sensitizer,” Optik, vol. 178, pp. 224–230, 2019.

[7] H. Chang and Y. J. Lo, “Pomegranate leaves and mulberry fruit as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells,” Solar Energy, vol. 84, no. 10, pp. 1833–1837, 2010.

[8] H. SARIGÜL and İ. SORAR, “Sol-Jel Yöntemiyle Hazırlanan TiO2 Filmlerin Optik ve Elektrokromik Özellikleri,” Marmara Fen Bilimleri Dergisi, vol. 28, no. 2, 2016.

[9] N. A. S. Aziz, M. Y. A. Rahman, A. A. Umar, E. R. Mawarnis, and A. W. M. Zuhdi, “Dye-sensitized solar cells utilizing aurum-palladium bimetal film counter electrode,” Ionics (Kiel), 2025.

[10] F. M. Lima et al., “Tin Dioxide-Based Photoanodes Integrated Into the Dye Sensitized Solar Cells Structure,” Materials Research, vol. 27, 2024.

[11] B. ÇALIŞKAN, E. ŞAYAN "Metal Katkılı TiO2 ve İndirgenmiş Grafen Oksit Temelli Elektrotlar Kullanılarak Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Üretilmesi, Karakterizasyonu ve Performanslarının İncelenmesi." Doktora Tezi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 2024.

[12] G. M. Lohar, D. V Rupnawar, R. V Shejawal, and A. V Fulari, Preparation of natural dyes from salvia and spathodea for TiO 2-based dye-sensitized solar cells (DSSCs) and their electrochemical impedance spectroscopic study under light and dark conditions, Bulletin of Materials Science, 43 (236), 2020.

Peynir Altı Suyundan Yeniden Yapılandırma Yöntemi İle Hidrojen Üretimi

Beyza Çoşkun [1,*], Özgü Yörük [1], Duygu Uysal [1], Özkan Murat Doğan [1] & Bekir Zühtü Uysal [1]

[1] Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi

beyzacsk21@gmail.com

Özet

Bu projede peynir altı suyunun (PAS) elektroliz yöntemiyle hidrojen üretiminde kullanılabilirliği araştırılmış ve sistem performansını optimize etmek amacıyla deneyler iki aşamalı olarak kurgulanmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında, tek bölmeli bir elektroliz hücresinde gerçekleştirilen ön deneyler ile elektrolit türü, sıcaklık, konsantrasyon ve katkı maddesi gibi temel parametreler sistematik olarak değerlendirilmiştir. Bu ön çalışmalardan elde edilen bulgular, en uygun elektrot ve elektrolit koşullarının belirlenmesine olanak sağlamış; sistemde en yüksek verimin 60°C sıcaklık, 0.08 M H_2SO_4 çözeltisi ve 0.1 M $FeSO_4$ katkı maddesi ile elde edildiği ortaya konmuştur. Bu ön çalışmaların sağladığı deneysel veri ve gözlemler doğrultusunda, çalışmanın ikinci aşamasında iki bölmeli membranlı elektroliz hücresi ile çalışmalara devam edilmiştir. Bu aşamada kullanılan elektroliz hücresi, toplam 1500 mL hacminde olup elektrotlar arası mesafe yaklaşık 12 cm'dir. Deneylerde anot bölmesine PAS, 0,08 M H_2SO_4 çözeltisi ve 0.1 M FeSO4 katkı maddesi ilavesi, katot bölmesine ise 0,08 M H_2SO_4 çözeltisi eklenmiştir. Sistem, 60°C sabit sıcaklıkta 0-3 V aralığında potansiyel taramasına tabi tutulmuş ve akım yoğunluğu değerleri kaydedilmiştir. Sistemin uzun süreli performansını değerlendirmek amacıyla sabit 1 V potansiyel altında 3 saatlik performans deneyi gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda sistemin kararlı bir şekilde akım yoğunluğunu koruduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, bu deney sırasında oluşan hidrojen miktarı kütle akışölçer ile belirlenmiş ve hidrojen üretim hızı 0,06 mL H2/dk olarak ölçülmüştür. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda, PAS'ın uygun elektrolit ve elektrot koşulları altında hidrojen üretimi amacıyla başarılı bir şekilde kullanılabileceği gösterilmiştir. Özellikle Zn elektrotu, H_2SO_4 ortamı ve $FeSO_4$ katkı maddesi ile elde edilen yüksek akım yoğunlukları, sistemin verimli çalıştığını ortaya koymuştur. Elde edilen bulgular, temiz enerji üretimi, çevresel kirliliğin azaltılması ve atıkların enerjiye dönüştürülmesine yönelik yeni teknolojik yaklaşımlar için önemli bir temel oluşturmuştur.

Anahtar Kelimeler: Peynir Altı Suyu; Elektroliz; Hidrojen

Problem Durumu

Gıda endüstrisinde oluşan atıkların yönetimi, çevresel sürdürülebilirlik ve enerji dönüşümü açısından büyük önem taşımaktadır. Özellikle peynir üretimi sırasında ortaya çıkan peynir altı suyu (PAS), yüksek organik madde içeriğine sahip bir yan ürün olarak genellikle yeterince değerlendirilmeyip atık şeklinde çevreye bırakılmaktadır. PAS'ın arıtılmadan deşarj edilmesi, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ ~60-80 g/L) ve biyokimyasal oksijen ihtiyacı ($BOİ_5$ ~30-50 g/L) gibi kirlilik yükleri nedeniyle alıcı ortamlarda çevresel sorunlara yol açmaktadır. Bu atığın yeterince değerlendirilememesi aynı zamanda önemli ekonomik kayıplara da neden olmaktadır. Oysa PAS içerdiği laktoz başta olmak üzere karbonhidrat ve organik bileşikler sayesinde enerji üretimi için uygun bir kaynak potansiyeli taşır. Nitekim karbonhidratça zengin atıklardan hidrojen (H_2) gibi temiz ve sürdürülebilir enerji taşıyıcıları üretimi geleceğe yönelik umut vadeden bir yaklaşım olarak değerlendirilmektedir. Hidrojen, yüksek enerji yoğunluğu ve kullanımının çevreye kirletici emisyon bırakmaması gibi avantajlarıyla dikkat çeken bir enerji taşıyıcısıdır. Bu bağlamda, bu araştırma kapsamında PAS'ın elektroliz yöntemiyle hidrojen gazına dönüştürülmesi hedeflenmektedir. Tek hücreli sistemlerle elde edilen önceki bulgular doğrultusunda, iki bölmeli membranlı bir elektroliz hücresi kullanılarak PAS'tan hidrojen üretiminin verimliliği değerlendirilecektir. Bu çalışma ile gıda endüstrisi atığı olan PAS'ın yenilikçi bir enerji dönüşüm prosesiyle çevresel yükünün azaltılması ve sürdürülebilir bir yakıta dönüştürülmesi amaçlanmaktadır.

Yöntem

Bu çalışmada, peynir üretimi sırasında oluşan peynir altı suyunun (PAS) elektroliz yöntemiyle hidrojen gazına dönüştürülmesi hedeflenmiştir. Daha önce gerçekleştirilen tek hücreli sistem deneylerinden elde edilen veriler doğrultusunda, bu araştırmada iki bölmeli membranlı bir elektroliz hücresi kullanılarak sistemin performansı detaylı şekilde değerlendirilmiştir. Elektroliz işlemleri, toplam hacmi 1500 mL olan, anot ve katot bölmeleri Nafion XL membran ile ayrılmış iki bölmeli hücrede gerçekleştirilmiştir. Elektrotlar arası mesafe yaklaşık 12 cm olarak ayarlanmış ve tüm deneyler sabit 60 °C sıcaklıkta yürütülmüştür. Anot bölmesine PAS, H_2SO_4 ve $FeSO_4$ içeren karışım; katot bölmesine ise yalnızca 0.08 M H_2SO_4 çözeltisi eklenmiştir. Sistem, öncelikle 0–3 V aralığında potansiyel uygulanarak voltaj taramasına tabi tutulmuş; ardından sabit 1 V potansiyel altında 3 saatlik performans testi yapılmıştır. Bu süreçte sistemin akım yoğunluğu değerleri izlenmiş ve katot tarafında oluşan hidrojen gazı, kütle akışölçer ile ölçülerek üretim hızı belirlenmiştir. Elde edilen deneysel veriler, PAS'ın uygun koşullar altında hidrojen üretimi için değerlendirilebileceğini göstermekte olup, bu yaklaşım atık yönetimi ve sürdürülebilir enerji üretimi açısından önemli bir alternatif sunmaktadır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada iki bölmeli membranlı elektroliz hücresinde gerçekleştirilen deneyler sonucunda, peynir altı suyunun (PAS) elektroliz yöntemiyle hidrojen üretimi açısından değerlendirilebilir bir kaynak olduğu ortaya konmuştur. Deneylerde 60 °C sıcaklıkta, 0.08 M H_2SO_4 ve 0.1 M $FeSO_4$ içeren elektrolit çözeltisi kullanılarak yürütülen elektroliz işlemi sırasında, sabit 1 V potansiyel altında sistemin kararlı bir akım yoğunluğu sergilediği gözlemlenmiştir. Kütle akışölçer ile yapılan ölçümler sonucunda, katot tarafında dakikada ortalama 0.6 mL hidrojen gazı üretimi tespit edilmiştir. Bu değer, sistemin düşük enerji tüketimiyle anlamlı miktarda hidrojen elde edebildiğini göstermektedir. Ayrıca gaz analizleri kapsamında yapılan gözlemlerde, katot bölmesinden yalnızca hidrojen (H_2) çıkışı olduğu belirlenmiş, elde edilen gaz örnekleri gaz kromatografisi (GC) cihazında analiz edilerek H_2 varlığı doğrulanmıştır.

Anot bölmesinde ise PAS'ın içerdiği organik bileşiklerin parçalanması sonucu açığa çıkan karbon dioksit (CO_2) tespit edilmiştir. Bu durum, anot reaksiyonlarında PAS'ın kimyasal yapısından kaynaklanan ikincil gaz oluşumlarını da ortaya koymaktadır. Geçici sonuçlar, PAS'ın yalnızca bir atık olarak değerlendirilmesinden öte, kontrollü koşullarda elektrokimyasal yollarla enerjiye dönüştürülebilecek potansiyel bir kaynak olduğunu göstermektedir. Elde edilen bulgular, sistemin performansının artırılmasına yönelik olarak farklı membran türlerinin, elektrot malzemelerinin ve potansiyel uygulama stratejilerinin ileriki çalışmalarda denenmesine zemin oluşturmaktadır. Bu kapsamda PAS'ın geri kazanımı ile hem çevresel sürdürülebilirlik sağlanması hem de yeşil hidrojen üretimi için ekonomik bir alternatif geliştirilmesi hedeflenmektedir.

Kaynakça

[1] Smithers, G. W. (2008). Whey and whey proteins—From 'gutter-to-gold'. International Dairy Journal, 18(7), 695-704.

[2] Gupta, V. K., & Prajapati, D. (2020). Recent developments in sustainable management of whey. Environmental Chemistry Letters, 18(2), 517–529.

[3] Yalçın, A. S., & Serdar, T. (2019). Peynir altı suyu: bileşimi ve kullanım alanları. Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi, 14(1), 1–12.

[4] Gunasekaran, S., & Ak, M. M. (2003). Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology. Academic Press.

[5] Prazeres, A. R., Carvalho, F., & Rivas, J. (2012). Cheese whey management: A review. Journal of Environmental Management, 110, 48–68.

[6] Tarım ve Orman Bakanlığı (2021). Türkiye Süt Ürünleri Sektör Raporu.

[7] Ergüder, T. H., Tezel, U., Güven, E., & Demirer, G. N. (2001). Anaerobic biotransformation and methane generation potential of cheese whey in batch and UASB reactors. Waste Management, 21(7), 643–650.

[8] Kılıç, A., & Taş, D. (2020). Yüksek KOİ içeren peynir altı suyunun çevresel etkileri ve arıtım gerekliliği. Çevre Bilimleri Dergisi, 35(4), 221–228.

[9] Yorgancıoğlu, A., & Bayraktar, E. (2021). Biyoyakıt üretimi için peynir altı suyunun değerlendirilmesi. Enerji ve Çevre Araştırmaları Dergisi, 10(2), 88–96.

[10] Ali, A., et al. (2022). Green hydrogen production from dairy waste: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 159, 112198.

[11] Turner, J. A. (2004). Sustainable hydrogen production. Science, 305(5686), 972–974.

[12] Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J., & Stolten, D. (2013). A comprehensive review on PEM water electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy, 38(12), 4901–4934.

[13] Barbir, F. (2005). PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. Solar Energy, 78(5), 661–669.

[14] Yörük, Ö., Uysal, D., & Doğan, Ö. M. (2025). Carbon-assisted hydrogen production via electrolysis at intermediate temperatures: Impact of mineral composition, functional groups, and membrane effects on current density. Fuel, 380, 133268. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.133268 (Erişim tarihi: 10 Mayıs 2025)

[15] Keskin, A., Dursun, N., & Alkan, M. (2021). Electrochemical hydrogen production from olive mill wastewater: Effect of $FeSO_4$ additive on current density and hydrogen evolution. International Journal of Hydrogen Energy, 46(58), 29718–29728. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.098 (Erişim tarihi: 23 Mayıs 2025)

[16] Yörük, Ö., Uysal Zıraman, D., Doğan, Ö. M., & Uysal, B. Z. (2019). Investigation of various parameters in hydrogen production by electrolysis method from Çan lignite. Gazi University Journal of Science Part C: Design and Technology, 7(4), 957–968. https://doi.org/10.29109/gujsc.601223 (Erişim tarihi: 18 Mayıs 2025)

[17] Yıldız, M. G., Yörük, Ö., Uysal, D., Doğan, Ö. M., & Uysal, B. Z. (2022). Parametric study on electrochemical reforming of glycerol for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy, 47(22), 40196–40203. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.027 (Erişim tarihi: 18 Mayıs 2025)

[18] Zhou, M., Chi, M., Luo, J., He, H., & Jin, T. (2020). Enhanced hydrogen production from electrolysis of wastewater using modified electrodes. International Journal of Hydrogen Energy, 45(3), 2157–2165. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.053 (Erişim tarihi: 23 Mayıs 2025)

[19] Guerra, L., Moura, K., Rodrigues, J., Gomes, J., Puna, J., Bordado, J., & Santos, T. (2018). Synthesis gas production from water electrolysis, using the Electrocracking concept. Journal of Environmental Chemical Engineering, 6(1), 604–609.

Nano-TiO_2 Dolgulu İyon Değiştirici Kompozit Membranın Li-S Pillerde Seperatör Olarak Uygulanması

Şeyma Dombaycıoğlu
Kimya Sakarya Üniversitesi
sdombaycioglu@sakarya.edu.tr

Özet

Küresel enerji tüketimi artmaya devam ettikçe fosil yakıtlara olan talep de buna bağlı olarak artmaktadır. Fosil yakıt kullanımının artması ise özellikle ulaşımda daha yüksek sera gazı emisyonuna neden olmaktadır. Bu sebeple fosil yakıtların yerine yenilenebilir kaynakların kullanılmasıyla hava kirliliği ve küresel ısınma önlenebilir. Özetle, verimli ve uygun maliyetli enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi günümüzde büyük önem arz etmektedir. Enerji depolama sistemi teknolojilerinin arasında en çok lityuma dayalı teknoloji ilgi çekmiştir. Mevcut pil sistemleri arasında lityum sülfür (Li-S) piller oldukça yüksek enerji yoğunluğuna (2600 Whkg-1) sahip olmasının yanı sıra yüksek gravimetrik kapasite (1670 mAhg-1) de sunmaktadır. Bu sebeple, büyük kapasite ve uzun pil ömrü gerektiren uygulamalarda Li-S piller dikkat çekici olmaktadır. Ancak, bu pil sisteminde çözülmesi gereken bazı problemler bulunmaktadır. Polisülfürlerin sıvı elektrolitte çözünerek anot ve katot arasında sürekli olarak gidip gelmesi bu sorunların en önemlisi olmaktadır. Bu aşamada aktif madde kaybı da yaşandığından pilin elektrokimyasal kapasitesinde düşüş meydana gelmektedir. Bu çalışmada, polisülfür geçişini azaltarak daha yüksek pil kapasitesine ve çevrim ömrüne sahip olabilmesi amacıyla, nanoyapılı TiO2 dolgulu lityumlanmış Nafion iyon değiştirici membran seperatör olarak üretilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Lityum Sülfür (Li-S) Piller, Polisülfür Adsorbanı, İyon Değiştirici Membran, CR2032 Düğme Pil

Problem Durumu

Mevcut pil sistemleri arasında, lityum sülfür (Li-S) piller, en son teknoloji ürünü Li-iyon pillerden 5 kat fazla olan 2600 Whkg-1 gibi yüksek teorik enerji yoğunluğuna sahip olması nedeniyle özellikle büyük kapasite ve uzun pil ömrü gerektiren elektrikli araçlar gibi sistemlerdeki uygulamalar için dikkat çekmektedir [1–3]. Yerkabuğunda bolca bulunması sebebiyle, kükürt düşük maliyetle elde edilebilmektedir. Toksisitesinin çok düşük olması da kükürt için bir diğer önemli özellik olarak sayılabilmektedir [4,5]. Ancak bu pil sisteminin avantajlarının yanında ticarileştirilmesinden önce çözülmesi gereken bazı problemler mevcuttur. Bunlardan en önemlisi, kükürt lityumlanırken yaygın olarak kullanılan sıvı-elektrolitte oluşan ara ürünlerin yüksek çözünürlüğe sahip olmasıdır. Böylelikle çözünür polisülfürler anot ve katot arasında mekik hareketi gerçekleştirmektedir. Bunun sonucunda aktif madde kaybı yaşanmakla beraber pilde kapasite kaybı meydana gelmektedir [6]. Li-S pillerin vazgeçilmez bir bileşeni olan seperatör, pilin elektrokimyasal performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [7]. Bu çalışmada, Li-S pilde polisülfür tuzaklamasını sağlamak amacıyla, seperatör olarak kullanılmak üzere nano-TiO2 dolgulu lityumlanmış Nafion membran üretilmiştir. Katot olarak ise, indirgenmiş grafen oksit/ kükürt (rGO/S) esnek, bağlayıcısız ve serbest kağıt formunda özgün bileşimde üretilmiş ve CR2032 düğme pilleri basılmıştır.

Yöntem

Bu çalışmada, Li-S pillerde kullanılacak seperatörlerin yapısal ve elektrokimyasal özelliklerinin iyileştirilebilmesi, dolayısıyla Li-S pillerde dezavantaj olarak bilinen mekik etkisinin önüne geçilebilmesi amacıyla iyon değiştirici lityumlanmış Nafion membrana nano-TiO2 katılarak nanodolgu takviyesi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, öncelikle nötrallik sağlanana kadar %5'lik Nafion çözeltisine LiOH ilave edilmiş, protonların Li+ iyonlarıyla yer değiştirmesi sağlanmış ve böylelikle lityumlanmış Nafion (Li-Naf) çözeltisi elde edilmiştir. Elde edilen Li-Naf çözeltisi ısıtılarak kıvamlaştırılmış, cam plakaya dökülmüş ve 80 oC'deki etüvde çözücü uçurulmuştur. Sonrasında cam yüzeyden kazınarak toz halinde Li-Naf iyonomeri elde edilmiştir. Daha sonra Li-Naf iyonomer tozuna %2 TiO2 içerecek şekilde nano-TiO2 ve uygun miktarda DMF eklenmiş, 50 oC'de ısıtılarak DMF içerisinde çözünme sağlanmıştır. Daha sonra ısıtıcıda uygun kıvama getirilmiş ve cam petri kabına dökülmüştür. 80 oC'de çözücü uçurularak film elde edildikten sonra 150 oC'deki etüvde 12 saat tutularak membranın esnekliğinin ve dayanıklılığının arttırılabilmesi için tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Son olarak üretilen film cam yüzeyinden düzgün bir şekilde alınmıştır. X-ışını difraksiyonu (XRD) ve Fourier transform infrared spektroskopi (FT-IR) ile nano TiO2 dolgulu lityumlanmış Nafion membranın karakterizasyonları yapılmıştır. Sonrasında, rGO/S katotu ile CR2032 düğme piller basılarak elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Gelecekte elektrikli araçlarda kullanılması düşünülen yeni nesil pil teknolojisi olan Li-S pillerde kapasite kaybına neden olan en önemli sebeplerden biri polisülfürlerin pilde kullanılan sıvı elektrolitte çözünmesi, daha sonra geleneksel olarak kullanılan seperatörden geçerek anot ve katot arasında gidip gelerek mekik hareketi gerçekleştirmesidir. Bu sebeple Li-S pilde mekik etkisinin önüne geçerek kapasite korunumunun sağlanabilmesi için geleneksel seperatör yerine iyon değiştirici membranların kullanılması son zamanlarda araştırma konusu olmuştur. Proton değiştirici membran olan Nafion bu amaçla kullanılabilmektedir. Bu polimerin lityumlanması ile Li-S pilde Li+ iyon değiştirici seperatör olarak kullanımı mümkün olmaktadır. TiO2 nanopartikülleri, Li-S pillerde seperatörde kullanıldığında

polisülfür mekik sorununu iyileştirmekle birlikte, Li iyon difüzyonunu iyileştirerek elektrokimyasal kinetiği de geliştirmektedir.

Bu çalışmada, mekik etkisi olarak bilinen Li-S pillerde meydana gelen kapasite düşüşünün önüne geçilmesi amacıyla, pilde seperatör olarak kullanılacak, TiO2 nanodolgu içeren kompozit iyon değiştirici membranın üretimi gerçekleştirilmiştir. Li-S pillerde geleneksel olarak kullanılan seperatörde mekik hareketi gerçekleşirken, bu polisülfür anyonları üretilen kompozit membrandan anot tarafına geçememekte ve bu sayede mekik hareketinin önüne geçilebilmektedir. Lityumlanmış Nafion iyon değiştirici membran burada Li+ iyon geçişini sağlarken çözünmüş polisülfürlerin geçişini engellemektedir. Geçiş metal oksit türlerinden TiO2 ise, polar yapıdaki polisülfürlerle etkileşimi sayesinde polisülfür adsorbenti olarak kullanılmıştır.

Kaynakça

[1] G. Zhou, H. Tian, Y. Jin, X. Tao, B. Liu, R. Zhang, Z.W. Seh, D. Zhuo, Y. Liu, J. Sun, J. Zhao, C. Zu, D.S. Wu, Q. Zhang, Y. Cui, Catalytic oxidation of Li2S on the surface of metal sulfides for Li−S batteries, PNAS 114 (2017) 840–845. https://doi.org/10.1073/pnas.1615837114.

[2] A. Fotouhi, D.J. Auger, K. Propp, S. Longo, M. Wild, A review on electric vehicle battery modelling: From Lithium-ion toward Lithium–Sulphur, Renewable and Sustainable Energy Reviews 56 (2016) 1008–1021. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.009.

[3] A. Rosenman, E. Markevich, G. Salitra, D. Aurbach, A. Garsuch, F.F. Chesneau, Review on Li-Sulfur Battery Systems: an Integral Perspective, Advanced Energy Materials 5 (2015) 1500212. https://doi.org/10.1002/aenm.201500212.

[4] M.R. Kaiser, Development of Cathode Materials for Room Temperature Lithium/Sulfur Batteries, University of Wollongong, 2017.

[5] N.B. Emerce, Effect of Electrolyte/Sulfur Ratio in the Cathode on the Electrochemical Performance of Li-S Batteries, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 2019.

[6] S. Urbonaite, T. Poux, P. Novák, Progress Towards Commercially Viable Li–S Battery Cells, Advanced Energy Materials 5 (2015) 1500118. https://doi.org/10.1002/aenm.201500118.

[7] Y. Gui, P. Chen, D. Liu, Y. Fan, J. Zhou, J. Zhao, H. Liu, X. Guo, W. Liu, Y. Cheng, TiO2 nanotube/RGO modified separator as an effective polysulfide-barrier for high electrochemical performance Li-S batteries, Journal of Alloys and Compounds 895 (2022) 162495. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162495.

Biyokömür Destekli Organik Esaslı Kompozit Faz Değiştiren Malzemelerin Üretilmesi ve Isıl Özelliklerinin Belirlenmesi

Semanur Sağlam [1,*], Hatice Hande Mert [1], Muhammet Çelik [2] & Mehmet Selçuk Mert [3]

[1] Kimya Mühendisliği Yalova Üniversitesi

[2] Inşaat Mühendisliği Yalova Üniversitesi

[3] Enerji Sistemleri Mühendisliği Yalova Üniversitesi

semanur.saglam@yalova.edu.tr

Özet

Gün geçtikçe artan nüfus, sanayileşme ve teknolojideki gelişmeler enerji talebinde de paralel bir artışı beraberinde getirmiştir. Son yıllarda enerji talebi ve üretimi arasındaki fark açıldıkça, özellikle fosil yakıt tüketimine dayalı olan geleneksel enerji sistemleri temelinde enerji ihtiyacının karşılanmasının yaratacağı olası krizlerin ve çevresel sorunların önlenmesi sürdürülebilir, çevreci ve yenilenebilir enerji teknolojileri ile uyumlu depolama sistemleriyle mümkündür. Faz değiştiren malzemeler (FDM'ler), belirli bir sıcaklıkta faz değiştirmek suretiyle ısı enerjisini gizli ısı formunda depolayan malzemelerdir. FDM'ler, binalarda enerji verimliliğinin sağlanması, tekstil sektöründe ısıl düzenlemeli giysilerin tasarımı, elektronik ekipmanların soğutulması, ısıya hassas gıda ve tıbbi ürünlerin taşınması gibi kontrollü olarak ısıl yönetimin sağlanmasını gerektiren birçok alanda çevreci bir çözüm sunmaktadır.

Bu çalışmada, n-eikosan esaslı şekilce kararlı kompozit FDM'ler çözücü destekli tek adımda impregnasyon yöntemiyle üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Kompozit malzemelerin bileşiminde, organik esaslı n-eikosan FDM olarak yer alırken, endüstriyel çay atığının pirolizi sonucunda elde edilen biyokömür şekilce kararlılığın sağlanmasında destek malzeme olarak kullanılmıştır. Farklı kompozisyonlarda başarıyla elde edilen şekilce kararlı kompozit FDM'lerin kimyasal yapıları, yüzey morfolojisi ve ısıl özellikleri analiz edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyokömür, N-eikosan, Faz Değiştiren Malzeme, Isıl Enerji Depolama

Problem Durumu

Faz değiştiren malzemeler, faz değişim süreçleri boyunca neredeyse sabit bir sıcaklıkta dış ortamdan ısı alarak depolayabilen ve aldığı ısıyı geri verebilen malzemelerdir [1]. Gizli ısı formunda depolanan enerjinin kullanılması, enerji arzı ve talebi arasındaki dengesizliği azaltabilir ve enerjinin etkili kullanımını iyileştirebilir. Ancak, organik esaslı FDM'ler katı-sıvı faz geçişi sırasında sızıntıya eğilimlidir. Bu özellik, FDM'lerin geniş ölçekli uygulamasını ciddi şekilde kısıtlayan doğal bir kusurdur. Biyokütle malzemeleri, çok çeşitli kaynaklardan gelen rezervlerde bol miktarda bulunur ve çoğu, FDM'ler için iyi bir destek malzeme olarak doğal bir gözenek yapısına sahiptir [2].

Bu çalışmada, parafin sınıfından organik bir FDM olan n-eikosanın endüstriyel çay sapı atığının pirolizi sonucunda elde edilen biyokömür destek malzemesine impregnasyonu yoluyla yapıca kararlı kompozit FDM elde edilmesi amaçlanmıştır. Bunun için, Karadeniz bölgesindeki bir tesisten temin edilen endüstriyel çay atığının piroliz ürünü olan biyokömür, yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla öncelikle alkali çözelti ile modifiye edilmiştir. Daha sonra, tek adımda çözücü destekli impregnasyon tekniğiyle farklı bileşimlerde n-eikosan esaslı kompozit FDMler üretilmiş ve karakterize edilmiştir.

Yöntem

Yapıca kararlı kompozit FDM'ler, n-eikosan faz değiştiren malzemesinin çay fabrikası atığının piroliziyle elde edilen biyokömür destek malzemesinde sınırlandırılması ve bu yapı içinde kapsüllenmesiyle hazırlanmıştır. Biyokömür diğer bilinen adıyla biyoçar (BC), su arıtma, yakıt üretimi, toprak iyileştirme, yapı malzemelerine katkı vb. gibi çeşitli alanlarda kullanılan, biyokütlenin pirolizi ile üretilen karbonlu bir malzemedir [3]. Araştırmacılar tarafından yapılan birçok çalışma da biyokömürün yapı malzemelerinde (beton ve harç, yalıtım malzemeleri, tuğla ve bloklar, asfalt ve yol malzemeleri vb. gibi) çeşitli yapı malzemelerinin özelliklerini iyileştirmek için bir katkı maddesi olarak uygulanabilirliğine yönelik sonuçlar yer almaktadır [4,5]. Diğer yandan, birçok BC türü yetersiz yüzey özellikleri veya zayıf yüzey kimyası dolayısıyla düşük adsorpsiyon kapasitesi ile karakterize edilir. Bu çalışmada öncelikle, biyokömürün yüzey özelliklerini iyileştirmek ve FDM impregnasyonu için uygun bir destek yapı formuna dönüştürülmesi amacıyla belirli konsantrasyondaki NaOH çözeltisiyle modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Uygun sıcaklıkta karıştırma, yıkama ve vakumda kurutma işlemleri sonucunda biyokömürün modifikasyonu gerçekleştirilmiş ve işlemin başarısı işlem öncesi ve sonrası gerçekleştirilen BET yüzey alanı ölçümü, Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiz teknikleriyle araştırılmıştır. Modifiye edilen biyokömür desteğine tek adımda impregnasyon yoluyla n-eikosan faz değiştiren malzemesi entegre edilmiş ve farklı kompozisyonlarda kompozit FDM'ler elde edilmiştir. Çözücü ortamında ve vakum altında gerçekleşen bu yöntem oldukça hızlı ve kolay bir metod olarak öne çıkmaktadır. Elde edilen kompozit FDM'lerin yüzey morfolojisi SEM analizi ile kimyasal yapısı FT-IR analizi ile ısıl enerji depolama özellikleri ise diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile karşılaştırmalı olarak belirlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, şekilce kararlı n-eikosan içeren biyokömür destek matrisli enerji depolama kompozitleri başarıyla hazırlanmıştır. Kütlece farklı FDM/biyokömür oranlarında seri halde kompozitler üretilmiştir. Karadeniz bölgesindeki bir tesisten temin edilen biyokömür numunesinin yüzey özellikleri yapılan alkali modifikasyonla iyileştirilmiştir. Modifikasyonun başarısı SEM, FTIR ve BET

(Brunauer-Emmett-Teller) spesifik yüzey alanı ölçümleriyle tespit edilmiştir. N-eikosan içeren kompozit FDMlerin kimyasal özellikleri FT-IR analiziyle tespit edilmiş, SEM görüntüleriyle kompozitlerin morfolojisi araştırılmıştır. FT-IR analizi matris ile FDM arasında herhangi bir kimyasal reaksiyon olmadığını ve kompozit oluşumunun fiziksel adsorpsiyonla gerçekleştiğini doğrulamıştır. Kompozitlerin SEM görüntüleri biyokömür matrisinde n-eikosan varlığını kanıtlamıştır. FDM olarak yapıda yer alan n-eikosanın ve kompozit FDM'lerin ısıl enerji depolama özellikleri 0-80 °C sıcaklık aralığında inert azot atmosferi altında 10°C/dk hızla gerçekleşen DSC analizleriyle belirlenmiştir. Bu analiz sonucuna göre üretilen tüm kompozitler n-eikosan ile benzer faz geçiş özellikleri sahip olarak ısıl enerji depolama özelliği göstermiştir. Bu analiz ile malzemelerin erime ve kristallenme sıcaklıkları ve bunlara ait gizli ısıları tespit edilmiştir. DSC analizi sonucunda kompozit malzemelerin erime sıcaklıklarının ~37 °C olduğu ve erime entalpisi değerlerinin 58-113 J/g arasında değiştiği bulunmuştur. Hazırlanan şekilce kararlı yapıdaki kompozitlerin sahip oldukları faz geçiş özellikleri ile binalarda ısıl konforunun sağlanmasına yönelik gizli ısı depolama uygulamalarında kullanılabilecek potansiyelde olduğu sonucuna varılmıştır. İlerleyen süreçte malzemelerin termal güvenilirlik testlerinin gerçekleştirilmesi planlanmaktadır.

Kaynakça

[1] MERT, M. S., & MERT, H. H. (2024). The Thermal Energy Storage Characteristics of Oleic Acid Modified ZnO-Decorated Polymer Matrix-Supported Composite Phase Change Materials: Synthesis and Characterization. Macromolecular Materials and Engineering, 309(11), 2400156.

[2] Zhang, Q., Liu, J., Zhang, J., Lin, L., & Shi, J. (2022). A review of composite phase change materials based on biomass materials. Polymers, 14(19), 4089.

[3] Tomczyk, A., Kondracki, B., & Szewczuk-Karpisz, K. (2023). Chemical modification of biochars as a method to improve its surface properties and efficiency in removing xenobiotics from aqueous media. Chemosphere, 312, 137238.

[4] Akinyemi, B. A., & Adesina, A. (2020). Recent advancements in the use of biochar for cementitious applications: A review. Journal of Building Engineering, 32, 101705.

[5] Senadheera, S. S., Gupta, S., Kua, H. W., Hou, D., Kim, S., Tsang, D. C., & Ok, Y. S. (2023). Application of biochar in concrete–a review. Cement and Concrete Composites, 143, 105204.

Modifiye Edilmiş Nano-ZnO Katkılı, Parafin Bazlı Faz Değiştiren Malzeme İçeren Kompozit Filmlerin Fotopolimerizasyonla Üretimi ve Karakterizasyonu

Meltem Sözbir [1,*], Hatice Hande Mert [2], Mehmet Selçuk Mert [3] & Emine Hilal Mert [1]

[1] Polimer Malzeme Mühendisliği Yalova Üniversitesi

[2] Kimya Mühendisliği Yalova Üniversitesi

[3] Enerji Sistemleri Mühendisliği Yalova Üniversitesi

meltem.sozbir@gmail.com

Özet

Enerji tasarrufuna yönelik önemli uygulamalardan biri, çeşitli endüstri sektörlerinde ısıl enerjinin depolanmasıdır. Isıl enerji depolama (IED) sistemleri, farklı ısıl uygulamalar açısından yüksek potansiyel sunan bir teknolojidir. Faz değiştiren malzemeler (FDM), ısıl enerjiyi absorbe ederek ve serbest bırakarak fiziksel durumunu katıdan sıvıya veya sıvıdan katıya dönüştürebilen malzemelerdir. FDM'ler, bina yalıtım sistemlerinden enerji depolama ünitelerine, mikroelektronik soğutma uygulamalarından tekstil, uzay, telekomünikasyon, ulaşım, ilaç endüstrisi ve denizaltı ekipmanlarına kadar geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir. Ancak, katı-sıvı FDM'lerin faz geçişi esnasında karşılaşılan sızıntı problemi ile düşük ısıl iletkenlikleri, bu malzemelerin pratik uygulamalarındaki en önemli kısıtlamalar olarak öne çıkmaktadır. Bu sınırlamaların aşılması amacıyla, organik FDM'lerin makro/mikro kapsülleme veya vakumda emdirme yoluyla şekil stabilizasyonu sağlanırken yüksek ısıl iletkenliğee sahip katkı maddeleri ile kompozit yapılar oluşturarak ısı iletim özellikleri de iyileştirilebilmektedir.

Bu çalışmada, organik FDM sınıfında yer alan n-oktadekan (n-OD) içerikli, nano-çinko oksit (nano-ZnO) katkılı kompozit FDM filmler üretilmiştir. Oleik asit ile modifiye edilmiş çinko oksit (ZnO@OA) nanopartikülleri içeren (ağırlıkça %0-5) kompozit FDM filmleri, yağ-içinde-yağ (O/O) emülsiyonlarının hazırlanması ve ardından fotopolimerizasyon yöntemi ile polimerleştirilmesi yoluyla sentezlenmiştir. Burada n-oktadekanın iç faz olarak kullanılması, kompozit FDM filmlerinin tek adımda üretimine olanak sağlamıştır. Elde edilen kompozit FDM filmleri, morfolojik, kimyasal ve ısıl özellikleri bakımından kapsamlı olarak karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Faz Değiştiren Malzeme, Isıl Enerji Depolama, Fotopolimerizasyon, Kompozit Film.

Problem Durumu

FDM'ler kullanılarak gerçekleştirilen gizli ısı depolama, ısıl enerjinin depolanmasında en verimli yöntemlerden biri olarak öne çıkmaktadır [1]. Organik FDM'ler; geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilmeleri, aşındırıcı olmamaları, kimyasal olarak inert yapıları, hedeflenen sıcaklık aralığında yüksek ısıl kararlılık göstermeleri, bu sayede kullanım sırasında bozunma sorunlarının yaşanmaması ve minimum hacim değişimi gibi pek çok avantaja sahiptir [2]. Ancak, düşük ısıl iletkenlikleri, ısı transfer verimliliğini sınırlamakta ve enerji depolama ile salınım süreçlerinin hızlı tepki verebilme yeteneğini olumsuz etkilemektedir [3]. Ayrıca, erimiş hallerinde meydana gelen sızıntı problemleri, organik FDM'lerin pratik uygulamalardaki en önemli dezavantajlarından biridir. Bununla birlikte, kapsülleme, vakumda emdirme, adsorpsiyon ve penetrasyon gibi çeşitli yöntemler kullanılarak hazırlanan FDM'ler, katı-sıvı faz geçişleri sırasında sızıntının önlenmesine ve ısıl kararlılıklarının artırılmasına olanak sağlamaktadır [4,5].

Bu çalışmada, organik FDM sınıfında yer alan n-OD, ZnO@OA nanopartikülleri ile birlikte fotopolimerizasyon yoluyla hazırlanan polimer matris içerisinde sınırlandırılarak, sızma probleminin önlenmesi ve ısıl kararlılığın iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda, farklı oranlarda ZnO@OA nanopartikül içeren yağ-içinde-yağ emülsiyonları hazırlanmış ve tek adımda fotopolimerizasyon yöntemiyle film formunda kompozit FDM'ler elde edilmiştir.

Yöntem

Bu çalışmada, ZnO@OA nanopartikülleri içeren O/O emülsiyonlarının fotopolimerizasyon yöntemi ile polimerleştirilmesi yoluyla kompozit FDM filmler hazırlanmıştır. Bu amaçla, n-OD iç faz olarak seçilmiş ve ZnO@OA nanopartikülleri, polimer matrisi içerisinde dağıtılarak ısıl iletkenliği arttırmak üzere kullanılmıştır. Şekilce stabilize kompozit FDM filmler, emülsiyon kalıplama ve fotopolimerizasyon süreçlerinin tek adımda gerçekleştirilmesi ile elde edilmiştir. Elde edilen kompozit FDM filmlere herhangi bir saflaştırma veya kurutma işlemi uygulanmamıştır. Böylece karmaşık saflaştırma veya uzun süreli kurutma işlemlerine gerek kalmadan, direkt uygulamaya uygun film formunda kompozit FDM'ler üretilmiştir. Hazırlanan film formundaki kompozit FDM'lerin kimyasal yapısı Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektroskopisi ile analiz edilerek ZnO@OA nanopartikülleri ve polimer matris arasındaki etkileşimler değerlendirilmiştir. Ayrıca, hazırlanan filmlerin yüzey morfolojisi, gözenek yapısı ve nanopartikül dağılımı ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile detaylı şekilde karakterize edilmiştir. Ek olarak, bu kompozit FDM filmlerin termal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla ısıl kararlılıkları termogravimetrik analiz (TGA) ile, faz değişim sıcaklıkları ve gizli ısı değerleri ise diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri ile ölçülmüştür.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, şekilce kararlı ve film formunda kompozit faz değiştiren malzemeler O/O emülsiyon kalıplama yöntemi kullanılarak, tek adımda hazırlanmıştır. Farklı oranlarda ZnO@OA nanopartikülleri içeren O/O emülsiyonlarının fotopolimerizasyon yöntemi ile polimerleştirilmesi başarı ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan kompozit FDM filmlerinde bulunan n-OD'nin varlığı FT-IR spektroskopisi ile gerçekleştirilen kimyasal yapı analizi ile kanıtlanmıştır. Ek olarak morfolojik özellikleri incelemek için yapılan SEM analizi %3 oranında nanopartikül katkısının gözenek yapısını daha homojen hale getirdiğini ve gözeneklerin n-OD ile kaplandığını doğrulamıştır. Öte yandan kompozit FDM filmlerin ısıl karakterizasyonu termogravimetrik (TG) analiz ile gerçekleştirilmiş ve %3 nanopartikül ilavesi ile termal kararlılığın arttığı tespit edilmiştir. Şekilce kararlı kompozit FDM

filmlerin gerçekleştirilen DSC analizi sonuçlarına göre ısıl enerji depolama kapasitelerinin 66-80 J/g aralığında değiştiği, faz geçiş sıcaklıklarının ise ~31 °C (Terime-pik) olduğu belirlenmiştir. Bu sonuca göre, ısıl enerji depolama kapasiteleri ve faz geçiş sıcaklıkları ile elde edilen malzemelerin morfolojik özellikleri birlikte değerlendirildiğinde, hazırlanan kompozit FDM filmlerin elektronik cihazlar ile ilgili gizli ısı depolama uygulamalarında kullanım potansiyeline sahip malzemeler olabileceği öngörülmüştür. Bir sonraki aşamada hazırlanan kompozit FDM filmlerinin ısıl performans testlerinin gerçekleştirilmesi planlanmaktadır.

Kaynakça

[1] E. Oró, A. de Gracia, A. Castell, M.M. Farid, L.F. Cabeza, Review on phase change materials (PCMs) for cold thermal energy storage applications, Applied Energy, Volume 99, Pages 513-533, 2012, https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.03.058.

[2] C.V. Podara, I.A. Kartsonakis, C.A. Charitidis, Towards Phase Change Materials for Thermal Energy Storage: Classification, Improvements and Applications in the Building Sector, Applied Sciences, Volume 11, Issue 4, 1490, 2021, http://dx.doi.org/10.3390/app11041490.

[3] J. Yang, X. Wang, Preparation and thermal properties of organic phase change energy storage materials, Chinese Journal of Analytical Chemistry, Volume 53, Issue 6, 100491, 2025, https://doi.org/10.1016/j.cjac.2025.100491.

[4] J. Tao, J. Luan, Y. Liu, D. Qu, Z. Yan, X. Ke, Technology development and application prospects of organic-based phase change materials: An overview, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 159, 112175, 2022, https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112175.

[5] H.H. Mert, A. Eslek, E.H. Mert, M.S. Mert, Preparation and characterization of shape-stable bio-based composite phase change materials for thermal energy storage: coconut oil / activated carbon from cherry stones doped composites, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, Volume 44, Issue 2, Pages 5381–5397, 2022, https://doi.org/10.1080/15567036.2022.2086946.

Biyokütle Bileşenlerinin Piroliz Süreçleri ve Katı Ürün Oluşumuna Etkileri

Burcu Kiren [1,*], Ağah Yıldız [1], Murat Kılıç [1] & Esin Varol [1]
[1] Kimya Mühendisliği Eskişehir Teknik Üniversitesi
burcukiren@gmail.com

Özet

Sürdürülebilir enerji üretimi ve atık yönetimi tüm dünyada büyük önem taşırken, karbon malzeme üretimi alanındaki teknolojik gelişmeler de giderek daha fazla dikkat çekmektedir. Bu bağlamda, biyokütle kaynaklı karbonlu malzemelerin geliştirilmesi, çevre dostu üretim süreçlerini teşvik ederek yüksek performanslı endüstriyel uygulamalara olanak sağlamaktadır. Piroliz katı ürünü, biyokütle atıklarını enerjiye dönüştürmenin yanı sıra karbon depolama, toprak iyileştirme ve su arıtma gibi çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Buna ek olarak, fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltarak karbon ayak izini düşürmeye yardımcı olmakta ve küresel çevre ile enerji güvenliği endişelerine çözüm sunmaktadır.

Bu çalışma, biyokütlenin ana bileşenleri olan hemiselüloz, selüloz ve ligninin termokimyasal dönüşümü (piroliz) sırasında katı ürün oluşumuna katkılarını ve elde edilen Katı ürünlerin özelliklerine olan etkisini incelemeyi amaçlamaktadır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda, biyokütle bileşenlerine ve farklı oranlarda bileşenlere sahip biyokütle örneklerine (pirina, ayçiçek tarla atığı, fıstık çamı kozalağı, kayın ağacı talaşı) sabit yataklı reaktörde 100 mL/dk N2 akış ortamında 10°C/dk ısıtma hızı ile 550 °C'de piroliz uygulanmıştır. En yüksek katı ürün verimleri biyokütle bileşenlerinden lignin ile %42,25, biyokütle örneklerinden fıstık çamı kozalağı ile %31,20 olarak belirlenmiştir. Elde edilen katı ürünlerin fizikokimyasal özellikleri karakterizasyon teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Piroliz işlemi ile, örneklerde sabit karbon içeriğinin artış gösterdiği ve yığın yoğunluk değerlerinin azaldığı belirlenmiş olup, piroliz işlemi sonucunda hammaddelerin uçucu bileşenlerine ait yapıların başarılı bir şekilde uzaklaştırıldığı saptanmıştır. Sonuç olarak, çalışmadan elde edilen veriler ile farklı uygulama alanları bulunan piroliz katı ürünü üretiminde hammadde bileşenlerinin etkisinin belirlenmesi sayesinde sonraki çalışmalarda biyokütle seçiminin kolaylaştırılmasının mümkün olacağı belirlenmiştir.

Problem Durumu

Fosil yakıtların olumsuz çevresel etkileri, fiyat dalgalanmaları ve kaynak sınırlaması nedeniyle, yenilenebilir enerji kaynakları bu zorlukların üstesinden gelmek için nihai çözüm olarak kabul edilmektedir [1]. Fosil yakıtların kullanımına bağlı karbon emisyonları iklim değişikliğini hızlandırırken, endüstriyel ve tarımsal atıkların bertarafı ciddi çevresel yüklere neden olmaktadır. Bu bağlamda, karbon bazlı malzemelerin geliştirilmesi, özellikle de biyokütle kaynaklı biyokömürler, bu sorunlara yönelik yenilikçi ve çevre dostu çözümler sunma potansiyeli taşımaktadır. Piroliz katı ürünü, sadece bir enerji kaynağı alternatifi olmakla kalmayıp, aynı zamanda gözenekli karbonlu malzeme olarak karbon depolama, atık kirletici giderimi, katalizör, toprak iyileştirme, su arıtma ve çeşitli endüstriyel uygulamalarda da değerlendirilebilir [2]. Bu çok yönlü kullanım potansiyeli, piroliz katı ürününün sürdürülebilir bir gelecek için kritik bir rol oynayabileceğini göstermektedir.

Ancak, piroliz katı ürününün yüksek performanslı ve spesifik uygulamalara yönelik olarak üretilebilmesi için, hammadde bileşiminin ve termokimyasal dönüşüm koşullarının katı ürün özellikleri üzerindeki etkilerinin detaylı olarak anlaşılması gerekmektedir. Biyokütle hammaddeleri, selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere üç ana bileşenden oluşur [3] ve bu bileşenlerin piroliz sırasındaki davranışları nihai katı ürünün yüzey alanı, morfolojisi, karbon yoğunluğu ve hidrofobik özellikleri üzerinde belirgin farklılıklar yaratır.

Bu çalışmanın temel amacı, biyokütlenin ana bileşenlerinden (selüloz, hemiselüloz, lignin) elde edilen biyokömürlerin fizikokimyasal özelliklerinin, biyokütlenin kendisinden (kayın ağacı talaşı, pirina, fıstık çamı kozalağı, ayçiçek tarla atığı) elde edilen katı ürün ile karşılaştırılarak detaylı bir şekilde karakterize edilmesidir. Bu karşılaştırmalı analiz, her bir bileşenin katı karbonlu malzeme özelliklerine olan katkısının anlaşılmasını sağlayacaktır. Elde edilecek bulgular, endüstriyel atıkların (örn. kayın ağacı talaşı) katma değerli ürünlere dönüştürülmesi potansiyelini de ortaya koyarak, biyokömür üretiminde hammadde seçimini optimize etme ve hedefli uygulamalar için biyokömür tasarlama konusunda bilimsel bir temel oluşturacaktır. Bu çıktılar, sürdürülebilir karbon malzeme üretimindeki yenilikçi gelişmeleri destekleyerek hem çevresel hem de ekonomik faydalar sağlayacaktır.

Anahtar Kelimeler: Biyokütle, Bileşen, Piroliz, Karbonlu Malzeme, Karakterizasyon

Yöntem

Ülkemizde biyokütle atıkları doğrudan yakılarak enerji eldesinde, ya da hayvan yemi olarak kullanılmaktadır [4]. Bu çalışmada ise biyokütle atıklarının (ayçiçek tarla atığı, pirina, fıstık çamı kozalağı, kayın ağacı talaşı) değerlendirilerek katma değeri yüksek ürüne dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla yürütülen çalışmaların ilk aşamasında karakterizasyonları tamamlanan biyokütle atıklarına ve biyokütle bileşenlerine sabit yataklı reaktörde 100 mL/dk N2 akış ortamında 10°C/dk ısıtma hızı ile 550 °C'de piroliz işlemi uygulanmıştır [5]. Piroliz ürün verimleri katı, sıvı ve gaz ürün için belirlenmiştir. Elde edilen katı ürünlerin fizikokimyasal özellikleri Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Termogravimetrik Analiz (TGA), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X Işını Difraktometresi (XRD) karakterizasyon teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Sonuç olarak, çalışmadan elde edilen veriler, farklı uygulama alanları bulunan piroliz katı ürünü üretiminde hammadde bileşenlerinin etkisinin belirlenmesine olanak sağlayacak ve sonraki çalışmalarda biyokütle seçimini kolaylaştırılmasını mümkün kılacaktır. Böylece, gelecekte gerçekleştirilecek araştırmalarda, belirli uygulamalara yönelik en uygun biyokömür üretiminde doğru hammadde tercihinin daha sistematik hale gelmesine katkı sağlayacaktır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışma sonunda elde etmeyi beklediğimiz birincil sonuç, biyokütlenin ana bileşenleri olan selüloz, hemiselüloz ve ligninin, piroliz yoluyla elde edilen katı ürünlerin fizikokimyasal özellikleri üzerindeki özgün ve farklılaştırıcı etkilerini belirlemektir. Her bir bileşenin, katı ürünün karbon içeriği, yoğunluğu, yüzey fonksiyonel grupları ve termal davranışları üzerindeki etkileri ortaya konacaktır. Örneğin, lignin bazlı katı ürünlerin, yüksek karbon içeriği ve termal stabilitesi ile diğer bileşenlerden farklılaşması; selüloz kaynaklı ürünlerin ise daha gözenekli bir yapı sergilemesi beklenmektedir. Hemiselüloz ile ise termokimyasal dönüşümünde görece daha düşük katı ürün verimine ulaşılacağı düşünülmektedir.

Bir diğer beklenen sonuç, mobilya endüstrisi atığı olan kayın ağacı talaşından elde edilecek biyokömürün özellikleri ile saf biyokütle bileşenlerinden elde edilen biyokömürlerin özelliklerinin karşılaştırmalı analizi olacaktır. Bu karşılaştırma, gerçek dünya atık kaynaklarından elde edilen biyokömürlerin ticari ve endüstriyel potansiyelini değerlendirmemize olanak tanıyacaktır. Kayın ağacı talaşından elde edilen biyokömürün, bileşenlerin sinerjik etkileri veya atık içindeki doğal bileşen oranları nedeniyle, saf bileşenlerden elde edilen biyokömürlerden farklı veya üstün özelliklere sahip olup olmadığı ortaya çıkarılacaktır. Bu karşılaştırma, özellikle atık yönetimi ve döngüsel ekonomi perspektifinden değerli bilgiler sunacaktır.

Elde edilen bulgularımız, biyokütle bileşenlerinin piroliz davranışlarında ve dolayısıyla elde edilen katı ürünlerin yapısında belirgin farklılıklar olduğunu desteklemektedir. Piroliz katı ürün verimlerinde, biyokömürlerin yığın yoğunluk, yüzey fonksiyonel gruplarında farklı özelliklerin bulunduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, bu çalışmadan elde edilecek veriler, biyokütle esaslı karbonlu malzeme üretim süreçlerinin optimizasyonu ve spesifik uygulamalara yönelik biyokömür tasarımında bilimsel bir temel oluşturarak literatüre önemli katkılar sunacaktır. Bu bilgiler, sonraki çalışmalarda biyokütle hammaddesi seçimini ve dolayısıyla piroliz katı ürününün çevresel ve ekonomik faydalarını arttırmayı kolaylaştıracaktır.

Kaynakça

[1] A.G. Olabi, K. Elsaid, K. Obaideen, M.A. Abdelkareem, H. Rezk, T. Wilberforce, H.M. Maghrabie, E.T. Sayed, Renewable energy systems: Comparisons, challenges and barriers, sustainability indicators, and the contribution to UN sustainable development goals, Int. J. Thermofluids 20 (2023) 100498. https://doi.org/10.1016/j.ijft.2023.100498.

[2] D.C.B.D. Santos, R.B.W. Evaristo, R.C. Dutra, P.A.Z. Suarez, E.A. Silveira, G.F. Ghesti, Advancing Biochar Applications: A Review of Production Processes, Analytical Methods, Decision Criteria, and Pathways for Scalability and Certification, Sustainability 17 (2025) 2685. https://doi.org/10.3390/su17062685.

[3] Z.E. Zadeh, A. Abdulkhani, O. Aboelazayem, B. Saha, Recent Insights into Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A Critical Review on Pretreatment, Characterization, and Products Upgrading, Processes 8 (2020) 799. https://doi.org/10.3390/pr8070799.

[4] K. Kaygusuz, M.F. Türker, Biomass energy potential in Turkey, Renew. Energy 26 (2002) 661–678. https://doi.org/10.1016/S0960-1481(01)00154-9.

[5] E. Apaydın Varol, Ü. Mutlu, TGA FTIR Analysis of Biomass Samples Based on the Thermal Decomposition Behavior of Hemicellulose, Cellulose, and Lignin, Energies 16 (2023) 3674. https://doi.org/10.3390/en16093674.

Endemik Kasnak Meşesi (Quercus vulcanica) Kabuğunun Piroliz Davranışının İncelenmesi

Ali Umut Şen
Enerji Sistemleri Mühendisliği Izmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
umutsen@iyte.edu.tr

Özet

Fosil yakıtlardan yenilenebilir enerji kaynaklarına geçişin desteklenmesi ağaç kabukları gibi endüstriyel olarak kullanılmayan lignoselülozik biyokütlelerin katı yakıt üretimi için hammadde olarak sistematik şekilde değerlendirilmesini gerektirmektedir. Bu çalışma, Türkiye'nin Isparta ilinden toplanan endemik kasnak meşesi (Quercus vulcanica) kabuğunun termal davranışını ve piroliz kinetiğini inceleyerek, sürdürülebilir biyoenerji ve biyokömür üretimi açısından potansiyelini değerlendirmeyi ve aynı zamanda türün korunmasına katkıda bulunmayı amaçlamaktadır. Termogravimetrik analiz (TGA), azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Piroliz kinetiği, Coats-Redfern yöntemi kullanılarak; birinci dereceden, n'inci dereceden, Avrami-Erofeev (A2) ve Jander (D3) modelleri uygulanarak analiz edilmiştir. Kabuk örneği, çok aşamalı ve örtüşen bir termal degradasyon modeli sergilemiş, yaklaşık 309 °C ve 351 °C'de gerçekleşen hemiselüloz ve selüloz ayrışmalarına bağlı olarak belirgin kütle kayıpları gözlenmiştir. Aktivasyon enerjisi 27.1 kJ/mol ile 62.5 kJ/mol arasında değişmiş, ön-üstel faktörler 1.33 ile 13,800 s^{-1} arasında bulunmuş ve determinasyon katsayıları (R^2) 0.9323 ile 0.9690 arasında değişmiştir. Sonuçlar, piroliz sürecinin hem otokatalitik (n = 1.5) hem de çekirdeklenme mekanizmalarını içerdiğini ve bu mekanizmaların termal ayrışmanın farklı aşamalarında baskın olabileceğini göstermektedir. Bu çalışma, Q. vulcanica kabuğunun sürdürülebilir bir biyoenerji hammaddesi olarak potansiyelini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Piroliz; Lignoselülozik Atık; Katı Yakıt; Aktivasyon Enerjisi; Biyokömür

Problem Durumu

Fosil yakıtların tükenmesi ve bunların kullanımının sonucu olarak ortaya çıkan çevresel sorunlardan dolayı yenilenebilir enerji türlerinin araştırılması son yıllarda önem kazanmıştır [1]. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyokütle sürdürülebilir olarak temin edilebilmesi ve geleneksel petrol rafinerilerinde olduğu gibi sıvı yakıt, malzeme ve kimyasal üretiminde de kullanılabilmesi nedeniyle önem kazanmıştır [2]. Biyokütle enerjisi günümüzde dünyada yenilenebilir enerji türleri arasında en yaygın olarak kullanılan enerji türüdür [3]. Biyokütle çok farklı türlerde bitkisel veya hayvansal kaynakları içerir. Bu kaynaklardan lignoselülozik kaynaklar yaygın olarak elde edilebilmeleri ve nispeten düşük maliyetleri nedeniyle katı, sıvı ve gaz yakıt üretiminde ve ayrıca biyokömür üretiminde değerlendirilmektedir [4]. Biyokömürler yakıt olarak kullanılabildiği gibi adsorbent olarak ya da aktif karbon ve süperkapasitör üretiminde değerlendirilebilmektedir. Lignoselülozik atık malzemeler odun gibi endüstriyel olarak kullanılmayan kabuk, yaprak, meyve vs. malzemelerdir. Bunların termokimyasal yöntemler ile yakıt ya da biyokömür gibi malzemelere dönüştürülmesi hem bu atık malzemelerin döngüsel ekonomi ile ekonomik değer kazanması hem de fosil yakıt kullanımı ile ortaya çıkan sera gazı emisyonları gibi çevresel sorunların azaltılmasına katkı sağlamaktadır [5]. Bu çalışmanın amaçları fosil yakıtlardan yenilenebilir biyoyakıtlara geçişte atık biyokütle türlerinin değerlendirilmesi amacıyla Türkiye'de yetişen endemik bir meşe olan kasnak meşesi kabuklarının piroliz davranışlarının incelenmesi, bunların biyokömür üretiminde değerlendirilmesi ve türün korunmasına katkı sağlanmasıdır.

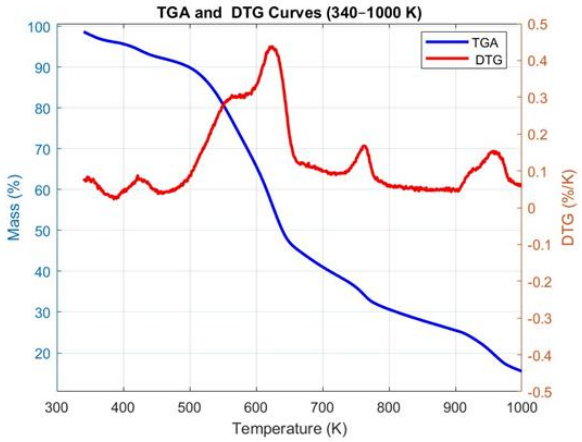
Yöntem

Araştırma materyalleri Isparta Kasnak meşesi ormanından temin edilmiştir. Yaklaşık 200 g kabuk örnekleri 60 °C de 60±1 dakika kurutulduktan sonra Retsch SM 2000 bıçaklı öğütücü ile öğütülmüş ve Retsch AS 200 analitik elek sarsma cihazı ile elenerek 250-420 µm partikül boyutlarına indirgenmiştir. Bu partikül boyutlarındaki örnekler takip eden termogravimetrik analizlerde kullanılmıştır. Termogravimetrik analiz Perkin Elmer STA 6000 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Uluslararası Termal Analiz ve Kalorimetri Konfederasyonu (ICTAC 2014) katı hal kinetik analizi önerileri dikkate alınarak [6] yaklaşık 5 mg kabuk örnekleri 20 ml/dak N2 akışı altında 30 °C den 800 °C ye kadar ısıtılarak örneklerdeki kütle kaybı incelenmiştir. Isıtma programı dört aşamadan oluşmuştur. İlk aşamada kabuk örnekleri 30 °C de 10 dakika bekletilerek stabile edilmiştir. İkinci aşamada örnekler 10 °C/dk ısıtma hızı ile 800 °C ye kadar ısıtılmıştır. Üçüncü aşamada örnekler soğutulmadan önce 800 °C de 10 dakika bekletilmiş, son aşamada da örnekler 50 °C/dk soğutma hızı ile 30 °C ye kadar soğutulmuştur. Örneklerdeki kütle kaybına bağlı olarak Coats-Redfern kinetik modeli kullanılarak 4 farklı katı hal piroliz kinetik modeli (birinci derece, n'inci derece, Avrami-Erofeev (A2), Jander (D3) test edilmiş ve böylece kabuk örneklerinin piroliz davranışı araştırılmış ve piroliz kinetik parametreleri (aktivasyon enerjisi ve ön-üstsel (frekans) faktör) hesaplanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Q. vulcanica kabuğu kimyasal olarak heterojen bir katı maddedir. Kabuğun termogravimetri ve diferansiyel termogravimetri eğrileri termal degradasyonun yaklaşık 150 °C de başlayıp yaklaşık 700 °C ye kadar devam ettiğini göstermektedir (Şekil 1). Termal degradasyon prosesleri saf maddelerin aksine çok sayıdadır bazıları aynı zamanda gerçekleşmektedir (örtüşmektedir). Bu eğri türleri heterojen biyokütlenin termal degradasyonlarında gözlenmektedir [7]. Yaklaşık 150 °C de gerçekleşen kütle kaybı, biyokütlede bulunan su, ekstraktif maddeler ve hemiselülozların kaybı sonucu

gerçekleşmektedir. Öte yandan, 310 °C de görülen omuz hemiselülozların kaybını gösterirken, 351 °C deki zirve selülozların degradasyonunu göstermektedir. 480 °C ve 680 °C de görülen zirveler ise biyokömürün ve inorganik maddelerin degradasyonu sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu termal degradasyon prosesleri kabukların pirolizinde yaygın olarak gözlemlenmektedir [8].



Şekil 1. Quercus vulcanica kabuğunun termogravimetri (TGA) ve diferansiyel termogravimetri (DTG) eğrileri

Piroliz kinetik analizleri uygulanan 4 kinetik modelin de yüksek determinasyon katsayılarına (0.9323 ile 0.9690) sahip olduğunu göstermektedir (Tablo 1). Piroliz reaksiyonunda aktivasyon enerjisi 27.1 kJ/mol ile 62.5 kJ/mol arasında değişmiş, ön-üstel faktörler ise 1.33 ile 13,800 s^{-1} arasında arasında değişmiştir. Sonuçlar, piroliz sürecinin hem otokatalitik (n = 1.5) hem de çekirdeklenme mekanizmalarını içerdiğini ve bu mekanizmaların termal ayrışmanın farklı aşamalarında baskın olabileceğini göstermektedir. Avrami-Erofeev (A2) modeli kullanılan modeller arasında en yüksek determinasyon katsayısına sahip olmasa da ön-üstsel faktör dikkate alındığında fiziksel anlam olarak en uygun model olduğu görülmektedir. Bu model daha önce de lignoselülozik maddelerin pirolizinde kullanılmıştır [9].

Tablo 1. Kinetik analiz sonuçları

Kinetik model	E_a (kJ/mol)	A (1/s)	R^2
Birinci derece	27.12	1.33	0.9466
n'inci derece	36.70	25.4	0.9690
Avrami-Erofeev (A2)	62.49	13800	0.9604
Jander (D3)	51.98	68.3	0.9321

Bu sonuçlar piroliz sırasında karbon matriksi yeniden organizasyonu ve aromatik yapıların oluşumu gibi değişimlerin olduğunu göstermektedir. Bu değişimler kabuktan biyokömür üretimini desteklemektedir.

Kaynakça

[1] Şen, U., Esteves, B., & Pereira, H. (2023). Pyrolysis and extraction of bark in a biorefineries context: a critical review. Energies, 16(13), 4848.

[2] Liu, S., Abrahamson, L. P., & Scott, G. M. (2012). Biorefinery: Ensuring biomass as a sustainable renewable source of chemicals, materials, and energy. Biomass and Bioenergy, 39, 1-4.

[3] Reid, W. V., Ali, M. K., & Field, C. B. (2020). The future of bioenergy. Global change biology, 26(1), 274-286.

[4] De Bhowmick, G., Sarmah, A. K., & Sen, R. (2018). Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products. Bioresource technology, 247, 1144-1154.

[5] Liguori, R., & Faraco, V. (2016). Biological processes for advancing lignocellulosic waste biorefinery by advocating circular economy. Bioresource technology, 215, 13-20.

[6] Vyazovkin, S., Chrissafis, K., Di Lorenzo, M. L., Koga, N., Pijolat, M., Roduit, B., ... & Suñol, J. J. (2014). ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. Thermochimica acta, 590, 1-23.

[7] Vamvuka, D., & Sfakiotakis, S. (2011). Combustion behaviour of biomass fuels and their blends with lignite. Thermochimica Acta, 526(1-2), 192-199.

[8] Fu, S., Chen, H., Yang, J., & Yang, Z. (2020). Kinetics of thermal pyrolysis of Eucalyptus bark by using thermogravimetric-Fourier transform infrared spectrometry technique. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 139(6), 3527-3535.

[9] Herrera, A., Soria, S., & de Araya, C. P. (1986). A kinetic study on the thermal decomposition of six hardwood species. Holz als Roh-und Werkstoff, 44(9), 357-360.

PEM Yakıt Pilleri için MIL-68(Fe) Katkılı SPEEK Kompozit membranların geliştirilmesi

Yavuz Yağızatlı [1,*] & Berdan Ulaş [2]
[1] Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi
[2] Maden Mühendisliği Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
yavuzyagizatli@gazi.edu.tr

Özet

Proton değişim membranlı yakıt pilleri (PEMFC), düşük çalışma sıcaklığı, yüksek enerji verimi ve çevre dostu yapılarıyla dikkat çeken enerji dönüşüm sistemleridir. Ancak, bu sistemlerin performansı doğrudan kullanılan membranın özelliklerine bağlıdır. Ticari olarak yaygın şekilde kullanılan Nafion membranlar yüksek maliyetleri ve sınırlı sıcaklık dayanımları nedeniyle alternatif membran arayışı sürmektedir. Bu çalışmada, Nafion'a alternatif olabilecek MIL-68(Fe) katkılı SPEEK membranlar sentezlenmiştir ve yakıt piline yönelik karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Metal-organik iskelet (MOF) yapısında bir katkı malzemesi olan MIL-68(Fe), hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Ardından, poli(eter eter keton) (PEEK) polimeri, proton iletkenliği yüksek bir polimere dönüştürülmek amacıyla 50 °C'de 5 saat boyunca derişik sülfürik asit (H_2SO_4) ile sülfolanarak SPEEK elde edilmiştir. Elde edilen SPEEK matrisine, katkı fazı olarak hazırlanan MIL-68(Fe) yapısı kütlece %1, %5, %10 ve %15 oranlarında ilave edilerek kompozit membranlar çözeltiden döküm yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu çalışmada geliştirilen MIL-68(Fe)/SPEEK kompozit membranların proton değişim membranlı yakıt pilleri (PEMFC) için performansı çok yönlü olarak değerlendirilmiştir.

Hazırlanan membranlar üzerinde su tutma kapasitesi, şişme oranı ve boyutsal kararlılık analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu parametreler aracılığıyla membranların yakıt piline yönelik özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca, iyon değişim kapasitesi (IEC) ölçümleri ile proton iletim potansiyeli belirlenmiş, çekme testleriyle mekanik dayanım değerlendirilmiştir. Kimyasal ve yapısal karakterizasyon için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve X-ışını kırınımı (XRD) analizleri gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen veriler, MIL-68(Fe) katkısının membran özellikleri üzerinde belirgin etkiler oluşturduğunu göstermektedir. Düşük katkı oranlarında artan su tutma ve iyon değişim kapasiteleri olumlu bir gelişme sunarken, yüksek katkı oranlarının şişme eğilimini artırdığı ve mekanik dayanımı azalttığı gözlemlenmiştir. Bu durum, katkı miktarının optimum düzeyde belirlenmesinin kritik olduğunu ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak, bu çalışma kapsamında geliştirilen MIL-68(Fe)/SPEEK kompozit membranların, Nafion gibi ticari membranlara alternatif olabilecek potansiyele sahip olduğu ve PEMFC uygulamaları açısından umut vadettiği düşünülmektedir. Ayrıca çalışma, MOF yapıların polimer elektrolit membranlara entegrasyonu konusunda literatüre katkı sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: MIL-68(Fe), SPEEK, PEMFC, Composite Membrane, MOF

Problem Durumu

Proton değişim membranlı yakıt pilleri (PEMFC), düşük çalışma sıcaklığı, çevre dostu yapısı ve yüksek enerji dönüşüm verimliliği ile sürdürülebilir enerji teknolojileri arasında ön plana çıkmaktadır. Bu sistemlerin temel bileşenlerinden biri olan proton iletim membranı (PEM), yakıt pilinin genel performansı, kararlılığı ve ekonomik uygulanabilirliği üzerinde doğrudan etkilidir. Günümüzde ticari olarak en yaygın kullanılan PEM malzemesi, perflorosülfonik asit (PFSA) bazlı bir polimer olan Nafion'dur. Nafion, yüksek proton iletkenliği (~ 0.1 S/cm) ve kimyasal dayanıklılığı nedeniyle uzun yıllardır referans membran olarak kabul edilmektedir [1]. Bununla birlikte, ekonomik ve çevresel sakıncaları nedeniyle alternatif membran arayışları sürmektedir.

Nafion'un başlıca dezavantajları; yüksek sıcaklık ve düşük bağıl nem koşullarında iletkenliğinin belirgin şekilde azalması, cam geçiş sıcaklığının (~ 110–120 °C) sınırlı olması ve dolayısıyla yüksek sıcaklıklarda mekanik kararlılığının düşmesidir [2, 3]. Ayrıca sürekli olarak ıslanma-kuruma döngülerine maruz kalan bu membranlar, zamanla mikroçatlak ve pinhole oluşumu gibi yapısal bozulmalar göstererek yakıt geçişine zemin hazırlamakta ve bu yakıt pili verimliliğini olumsuz yönde etkilemektedir [4, 5]. Ayrıca, Nafion'un üretimi florlu monomerlerin özel ve çok aşamalı sentez süreçlerini gerektirdiğinden oldukça maliyetlidir [6]. Ayrıca florlu yapısı nedeniyle bu membranlar çevresel açıdan da endişe uyandırmaktadır. Avrupa Kimyasallar Ajansı (ECHA) tarafından PFAS içeren malzemelere yönelik kısıtlayıcı düzenlemeler gündeme alınmıştır [7]. PFSA türü polimerler, doğada bozunmaya karşı son derece dirençli olup PFAS (per- ve poliflorlu alkil maddeler) olarak sınıflandırılmakta ve bu yönüyle biyobirikim potansiyeli taşımaktadır [8].

Bu bağlamda, hem performansı artıracak hem de ekonomik ve çevresel sürdürülebilirliği sağlayacak yeni PEM malzemelerinin geliştirilmesi bilimsel araştırmaların odak noktası hâline gelmiştir. Sülfolanmış aromatik polimerler, kompozit membranlar ve inorganik katkı içeren hibrit sistemler, bu kapsamda alternatif çözümler olarak değerlendirilmektedir [9]. Bu yeni nesil membranların geliştirilmesi, PEMFC teknolojisinin geniş ölçekli ticarileşmesi açısından kritik bir gerekliliktir.

Yöntem

Bu çalışmada, proton değişim membranlı yakıt pilleri için geliştirilen MIL-68(Fe) katkılı SPEEK kompozit membranların hazırlanması ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, katkı malzemesi olarak kullanılacak MIL-68(Fe), literatürde belirtilen hidrotermal yöntem esas alınarak sentezlenmiştir. Ardından, proton iletkenliği yüksek bir polimer elde etmek amacıyla PEEK polimeri, 100 °C'de ön kurutma işlemine tabi tutulmuş ve sonrasında 50 °C sıcaklıkta derişik sülfürik asit içerisinde 5 saat süreyle sülfolanarak SPEEK'e dönüştürülmüştür. Elde edilen SPEEK matrisine, kütlece %1, %5, %10 ve %15 oranlarında MIL-68(Fe) katkısı ilave edilerek homojen karışımlar hazırlanmış ve çözeltiden döküm yöntemi ile Teflon yüzeylere uygulanarak membranlar oluşturulmuştur. Bu membranlar, 60 °C'de vakumlu etüvde kurutulmuş ve film hâlinde elde edilmiştir.

Hazırlanan kompozit membranların yapısal, fiziksel ve fonksiyonel özelliklerini değerlendirmek amacıyla çeşitli karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Su tutma kapasitesi, şişme oranı ve boyutsal değişim analizleri, membranların saf su içerisinde belirli sıcaklıklarda bekletilmesi ve öncesi-sonrası ölçümlerle hesaplanmıştır. İyon değişim kapasitesi (İDK), membranların protonlama işlemine tabi tutulmasının ardından NaCl çözeltisi içinde bekletilerek, yer değiştiren H^+ iyonlarının NaOH ile titre edilmesi yoluyla belirlenmiştir. Mekanik özelliklerin incelenmesi amacıyla çekme testleri, Shimadzu marka dinamik mekanik analiz (DMA) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapısal analizler kapsamında, membranların kristal faz yapısı ve kristal boyutları X-ışını kırınımı (XRD) yöntemiyle,

fonksiyonel gruplar ise Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile analiz edilmiştir. Tüm bu yöntemlerle elde edilen veriler, geliştirilen MIL-68(Fe)/SPEEK kompozit membranların PEM yakıt pilleri için uygunluk potansiyelini ortaya koymuştur.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında sentezlenen MIL-68(Fe) katkılı SPEEK kompozit membranların, proton değişim membranlı yakıt pili (PEMFC) uygulamaları açısından çeşitli performans avantajları sunması beklenmektedir. Sentezlenen SPEEK polimerinin sülfonasyon derecesi %54.71 olarak bulunmuştur. Metal-organik iskelet (MOF) yapısında olan MIL-68(Fe)'nin yüksek yüzey alanı, porozitesi ve asidik karakteri sayesinde, sentezlenen membranların başta proton iletim özellikleri olmak üzere termal ve mekanik özelliklerini geliştireceği düşünülmektedir. Özellikle düşük katkı oranlarında (%1–%5), su tutma kapasitesinde ve iyon değişim kapasitesinde artış gözlenmiştir. Bu artışın, proton iletimi üzerinde olumlu etkiler yaratacağı düşünülmektedir. Buna karşın, yüksek katkı oranında (%15) MOF partiküllerinin fazlalığına bağlı olarak membran yapısında mikroyapısal bozulmalar, şişme davranışında artış ve mekanik dayanımda azalma meydana gelmiştir.

Yapılacak FTIR analizlerinin, MIL-68(Fe) katkısının SPEEK matrisine başarıyla entegre olduğunu ve polimer yapısındaki fonksiyonel gruplarla etkileşime geçtiğini göstermesi beklenmektedir. XRD analizleriyle katkı oranına bağlı olarak kristal yapıların dağılımında ve membran yapısının morfolojik bütünlüğünde farklılıklar gözlemlenebileceği öngörülmektedir. Sentezlenen membranların, optimum katkı oranında hem kimyasal kararlılık hem de yüksek mekanik dayanım sağlayarak, ticari membranlara kıyasla daha düşük maliyetli ve çevresel açıdan sürdürülebilir bir alternatif oluşturması hedeflenmektedir.

Sonuç olarak, bu çalışma ile MOF-temelli katkı malzemelerinin PEM membran performansına etkilerine yönelik özgün veriler elde edilmesi ve MOF-polimer kompozitlerinin enerji teknolojilerinde kullanılabilirliğine dair literatüre katkı sağlanması amaçlanmaktadır.

Kaynakça

[1] Mauritz, K. A., & Moore, R. B. (2004). State of understanding of Nafion. Chemical Reviews, 104(10), 4535–4586. https://doi.org/10.1021/cr0207123

[2] Yang, C., Costamagna, P., Srinivasan, S., Benziger, J. B., & Bocarsly, A. B. (2001). Approaches and technical challenges to high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells. Journal of Power Sources, 103(1), 1–9. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00706-2

[3] Sun, X., Simonsen, S. C., Norby, T., & Chatzitakis, A. (2019). Composite membranes for high temperature PEM fuel cells and electrolysers: A critical review. Membranes, 9(7), 83. https://doi.org/10.3390/membranes9070083

[4] Moukheiber, E., Bas, C., & Flandin, L. (2014). Understanding the formation of pinholes in PFSA membranes with the essential work of fracture (EWF). International Journal of Hydrogen Energy, 39(6), 2717-2723. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.031

[5] Xing, Y., Li, H., & Avgouropoulos, G. (2021). Research Progress of Proton Exchange Membrane Failure and Mitigation Strategies. Materials, 14(10). https://doi.org/10.3390/ma14102591

[6] Escorihuela, J., Olvera-Mancilla, J., Alexandrova, L., del Castillo, L. F., & Compañ, V. (2020). Recent Progress in the Development of Composite Membranes Based on Polybenzimidazole for High Temperature

Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell Applications. Polymers, 12(9). https://doi.org/10.3390/polym12091861

[7] European Chemicals Agency (ECHA). (2023). PFAS restriction proposal. Retrieved from: https://echa.europa.eu

[8] Lukić Bilela, L., Matijošytė, I., Krutkevičius, J., Alexandrino, D. A. M., Safarik, I., Burlakovs, J., Carvalho, M. F. (2023). Impact of per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) on the marine environment: Raising awareness, challenges, legislation, and mitigation approaches under the One Health concept. Marine Pollution Bulletin, 194, 115309. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115309

[9] Parekh, A. (2022). Recent developments of proton exchange membranes for PEMFC: A review. Frontiers in Energy Research, 10, 956132. https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.956132

Elektrokimyasal Hidrojen Üretimi İçin Siyah Fosfor Temelli Katalizör Geliştirilmesi

Deniz Onaylı [1,*], Derya Özgür [1] & Bengisu Toprak [2]
[1] Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Ankara Üniversitesi
onaylideniz@gmail.com

Özet

Son dönemlerde artan enerji ihtiyacı, fosil enerji kaynaklarında yaşanan azalış ve çevresel etkilere dair endişeler sebebi ile yenilenebilir enerji küresel anlamda önem kazanmaktadır. Hidrojen, iyi bir enerji taşıyıcısı olmak ile birlikte son derece değerli bir enerji depolama aracıdır. Üretim yöntemleri arasında maaliyet ve çevresel etkiler açısından en öne çıkanı elektrokimyasal hidrojen üretimidir. Bu reaksiyonlarda elde edilen en yüksek verim ise platin temelli katalizörlerdir. Ancak platin son derece az bulunan değerli bir maden olması nedeni ile yeni katalizör arayışı elektrokimyasal hidrojen üretimi için kaçınılmaz olmuştur. Yapılan araştırmalar sonucunda siyah fosfor, bu reaksiyonlar için güçlü bir potansiyele sahiptir. Elektriksel özellikleri yüksek, modifikasyonlara ve katalitik aktiviteye yatkın olan bu 2 boyutlu (2D) malzemelerin, metal katkılamaları ile elektrokimyasal hidrojen üretimi için verimi arttıracağı öngörülmüştür. Yapılan çalışmalar sonucunda, Katalizörlerin Doğrusal Tarama Voltametrisi (Linear Sweep Voltammetry, LSV) ve XRD sonuçları incelenmiştir. Bunun sonucunda siyah fosforun kırmızı fosfordan başarı ile üretildiği ve verimliliğin yapıya katkılanan metaller ile geliştirilmiş olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal Hidrojen Üretimi, Katalizör, Hidrojen, Siyah Fosfor, Metal Katkılama

Teşekkür: Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından [Proje No: 123M875] 1001 - Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Progrmanı kapmsamında desteklenmiştir. Yazarlar, TÜBİTAK'a desteklerinden dolayı teşekkür eder.

Problem Durumu

Yenilenebilir temiz enerji arayışı, son dönemlerde kendini gösteren ciddi enerji talepleri, fosil rezervlerindeki azalış ve çevresel endişeler ile birlikte sektörün yoğun ilgisini kazanmıştır. Bu açıdan gerek küresel anlamda gerek bilimsel araştırmalar açısından önemli bir konuma gelen yenilenebilir enerji ve bununla birlikte hidrojen enerjisi son dönemde pek çok araştırmaya konu olmaktadır. Hidrojen, enerji taşıma ve depolama kapasitesi son derece yüksek bir kaynaktır. Küresel sürdürülebilirlik hedefleri ile uyumlu olan temiz ve yenilenebilir hidrojen enerjisinin, geleceğin önemli enerji kaynaklarından biri olacağı kaçınılmaz bir şekilde ön görülmektedir. Öte yandan enerji güvenliğini sağlamada ve ekonomik kalkınmayı teşvik etmede stratejik bir unsur olarak da konumlandırılmıştır. Çeşitli yöntemler ile üretilebilen hidrojen enerjisi, tüm dünyada kabul edilen bir renk sistemi ile kategorize edilmektedir. Bu sınıflandırmada yer alan ve elektrokimyasal enerji ile üretilen yeşil hidrojen ise maaliyet, verimlilik, çevresel etkiler ve üretim kolaylığı açısından diğerlerinden daha önde gözükmektedir. Elektrokimyasal hidrojen üretimi reaksiyonlarının verimliliğini arttırmak ve maliyeti azaltmak adına pek çok çalışma yapılmaktadır. Günümüzde bu reaksiyon için kullanılabilecek en verimli katalizör platin temelli olanlar olmasına rağmen, platinin az bulunan değerli bir maden olması ve bunun sonucunda maaliyeti çok yükseltmesi uzun süredir göze çarpmakta ve sektörel anlamda geniş ölçekli kullanımını ciddi anlamda kısıtlanmaktadır. Bu sebep ile elektrokatalitik hidrojen üretimi için maaliyet açısından bu sorunu ortadan kaldıracak ve verimliliği yüksek katalizörler geliştirilmesi düşüncesi kaçınılmazdır [1,2,3,4,5].

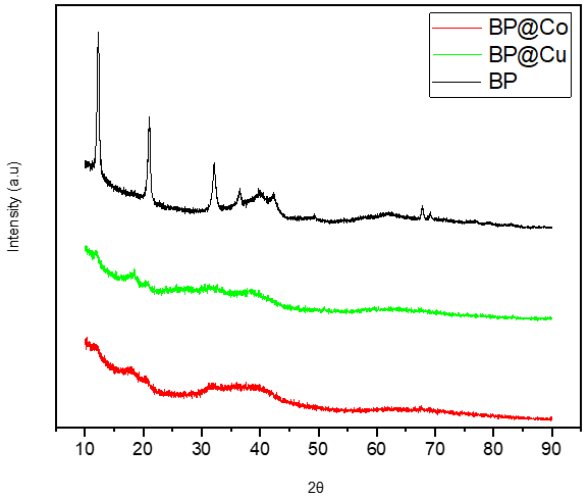
Yöntem

Siyah fosfor elektriksel iletkenlik, yüksek yüzey alanı ve yüzey modifikasyonlarına uygunluğu sebebi ile elektrokimyasal hidrojen üretimi için umut vadeden bir katalizör olarak öne çıkmaktadır [5,6]. Öte yandan metal katkılamaları ile yakalanabilecek sinerjik etkiler sayesinde elektrokimyasal hidrojen üretimi için önemli bir gelişme olacağı ön görülmüştür.

- Siyah Fosfor Üretimi: Kırmızı fosfor üzerine etilendiamin eklenir ve manyetik bir karıştırıcı yardımı ile karıştırılması sağlanır. Daha sonra teflon otoklav içerisine alınır ve belirli bir süre boyunca 165ºC'de reaksiyona bırakılır. Reaksiyon sonrasında numuneye hızlı bir soğutma yapılır ve etanol ile yıkanarak kurutulur [7].
- Metal Katkılama: Siyah fosfor üzerine etilenglikol eklemesi yapılır ve tam olarak dağılana kadar ultrasonikasyona tutulur. Eş zamanlı olarak istenilen miktarlarda metal tuzu etilen glikol içerisinde ultrasonikasyon yardımı ile çözülür. Metal tuzu çözeltisinin içerisine NaOH ve hidrazin hidrat eklemesi yapılırarak cam baget ile renk değişimi görülene kadar karıştırılması sağlanır. Renk dönüşümünün görüldüğü metal tuzu çözeltisi, siyah fosfor çözeltisi içerisine ultrasonikasyon eşliğinde eklenir. Sonrasında içerisine NaOH ve hidrazin hidrat eklenerek 100 ºC'de gliserin banyosunun içerisine yerleştirilir ve 6 saat boyunca manyetik karıştırıcı yardımı ile reaksiyona girmesi sağlanır ve kurutulur [8].
- Elde edilen katalizörler enstrümental analizler ile incelenir ve elektrokimyasal testlere tabi tutularak elektrokimyasal hidrojen üretimindeki verimleri belirlenir.

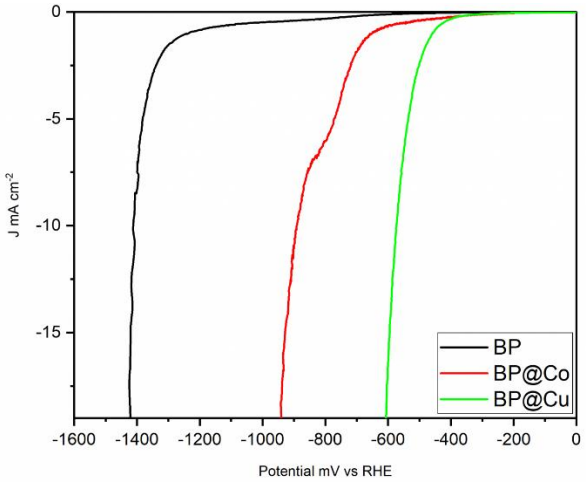
Beklenen/Geçici Sonuçlar

Siyah fosfor ve 2 farklı metal yüklemesine ait XRD sonuçları Şekil 1 ‘de; Doğrusal Tarama Voltametrisi (Linear Sweep Voltammetry, LSV) analizleri ise Şekil 2’de yer almaktadır. Siyah fosfor BP, doplamalar ise BP@T (T:Co,Cu) olarak isimlendirilmiştir.



Şekil 1. BP, BP@Co ve BP@Cu yapılarına ait XRD sonuçları

Şekil 1’de yer alan XRD sonuçları incelendiğinde, kırmızı fosfordan siyah fosfor üretiminin başarı ile gerçekleştiği açıkça görülmektedir [9,10,11]. Öte yandan yapılan metal katkılamalarında siyah fosfor sonucunda yer alan karakteristik piklerin şiddetinde belirgin bir azalma yer almaktadır. 2θ=21.1°→18.4°, 32.2°→20.1° değerindeki yoğun kaymalar bakır elementlerinin siyah fosfor içerisine nüfuz ettiklerini kanıtlamaktadır. 21.1° ve 32.2° civarındaki kırınım piklerinde gözlenen 2θ değerindeki kayma ile birlikte pik şiddetindeki azalma bakırın siyah fosfor içine yerleşerek yapıda değişiklik yaratmasının kanıtı niteliğindedir [9,11]. Kobalt metali katkılanması sonrasında ise bakır katkılanmasında olduğu gibi pik kaymaları (12.3°→11.9° ve 21.1°→18.0°) ve pik şiddetlerinin azalması durumu ortaya çıkmıştır. Kobalt katkılama sonrası XRD deseninde benzer şekilde siyah fosfora özgü piklerde şiddet düşüşü ve kayma gözlemlenmiştir [10].



Şekil 2. BP, BP@Co ve BP@Cu yapılarına ait LSV sonuçları

Şekil 2'de yer alan grafiğe bakıldığında, siyah fosfor ve iki adet metal yüklemesine (Co,Cu) ait LSV sonuçları yer almaktadır. Veriler incelendiğinde, siyah fosforun elektrokimyasal hidrojen üretiminde sağladığı verimliliğin, kobalt ve bakır ile önemli ölçüde geliştirildiği görülmektedir. Özellikle bakır metalinin katkılanmış olduğu siyah fosforun, bu reaksiyon için verimi önemli ölçüde arttırdığı belirlenmiştir.

Kaynakça

[1] Aghamohammadi, P.; Hüner, B.; Altıncı, O.C.; Akgül, E.T.; Teymur, B.; Şimşek, U.B.; Demir, M., Recent advances in the electrocatalytic applications (HER, OER, ORR, water splitting) of transition metal borides (MBenes) materials. International Journal of Hydrogen Energy **2024**, 87:179-198.

[2] Pamungkas, A.; Rahmani, FN.; Fariz, I.; Mardiana, S.; Kadja, G.T.M., MXene-based nanocomposite for electrochemical hydrogen evolution. FlatChem **2024**, 46:100692.

[3] Shen, B.; Huang, H.; Liu, H.; Jiang, Q.; He, H.; Shen, B.H., Bottom-up construction of three-dimensional. International Journal of Hydrogen Energy **2021**, 46:29984-29993.

[4] Qadeer, MA.; Zhang, X.; Farid, M.A.; Tanveer, M.; Yan, Y.; Du, S.; Huang, Z.F.; Tahir, M,; Zou, J.J., A review on fundamentals for designing hydrogen evolution electrocatalyst. Journal of Power Sources **2024**, 613:234856.

[5] Acar, EG.; Koç, BK.; Israr, M.; Aslan, E; Altan, O.; Metin, Ö., Enhancement of photocatalytic activity of carbon nitride/black phosphorus/tungsten disulfide (CN/BP/WS2) heterojunctions via nickel doping in the hydrogen evolution reaction. Journal of Environmental Chemical Engineering **2025**, 13(2):115343

[6] Chen, S.; Miao, K.; Zhou, J., Recent advances in intrinsic reactivity modulation of black phosphorus. Sustainable Materials and Technologies **2025**, 45:1170

[7] Ozawa, A.; Yamamoto, M.; Tanabe, T.; Hosokawa, S.; Yoshida, T., Black phosphorus synthesized by solvothermal reaction from red phosphorus and its catalytic activity for water Splitting. Journal of Materials Chemistry A **2020**, 8(15)

[8] Ozgur DO., A novel 0D/2D/2D hetero-layered nitrogen-doped graphene/MoS2 architecture for catalytic hydrogen evolution reaction. Fuel **2022**, 328:125538

[9] Yang, Y.; Li, H.; Xu, J.; Shang, Y.; Zhu, L.; Jiang, Y.; Song, L., Performance of cobalt doped two dimensional black phosphorus (Co-2D BP) for bifunctional hydrolysis in alkaline solution. Journal of Physics and Chemistry of Solids **2024**, 195:112294

[10] Yu X.; Li, H.; Miao, X.; Kang, N.; Yao W.; Xu, M., Robust Ambient-Stable 2D Heterostructure of Copper Oxides Intercalating Black Phosphorus for Flame Retardancy and Catalytic Removal of Carbon Monoxide. Green Energy & Environment **2025**

[11] Abellán, G.; Wild, S.; Lloret, V.; Scheuschner, N.; Gillen, R.; Mundloch, U.; Maultzsch, J.; Varela, M.; Hauke, F.; Hirsch, A., Fundamental insights into the degradation and stabilization of thin layer black phosphorus. Journal of the American Chemical Society **2017,** 139 (30), 10432-10440.

PEM Yakıt Hücresi Sistemi İçin Sodyum Borhidrür Bazlı Hidrojen Jeneratörü Geliştirilmesi

Şeydanur Tetik [1,*], Melcenur Kılıç [1], Fatma Nur Şan [1], Selina Küçükhasanoğlu [1] & Ercan Özdemir [1]

[1] Kimya Mühendisliği Gebze Teknik Üniversitesi

seydanurtetik4@gmail.com

Özet

Bu çalışmada, PEM yakıt hücresi sistemlerinde kullanılmak üzere saf hidrojen üretimi sağlayacak katalizörlerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Hidrojen üretimi, çevre dostu ve yüksek verimli bir yöntem olan sodyum borhidrürün (NaBH4) katalitik hidrolizi ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, aktif karbon destekli kobalt-bor (Co-B/AC) katalizörü sentezlenmiş ve düşük sıcaklıklarda yüksek hidrojen üretim hızı sağlama potansiyeli araştırılmıştır. Katalizör performansını artırmak ve hidrojen üretim hızına olası sinerjik etkileri incelemek amacıyla, katalizör yapısına ikincil metal olarak krom (Cr) eklenmiş ve bimetalik Co-Cr-B/AC katalizörü elde edilmiştir. Reaksiyon ortamında NaOH ve NaBH4 konsantrasyonları optimize edilerek en verimli çalışma koşulları belirlenmiştir. Deneysel sonuçlara göre, Co-B/AC katalizörü 30 °C'de 7,24 ± 0,6 L/(dk·gkat) hidrojen üretim hızına ulaşırken, Co95Cr05-B/AC katalizörü aynı sıcaklıkta 11,78 ± 0,6 L/(dk·gkat) ile en yüksek katalitik aktiviteyi göstermiştir. Aktivasyon enerjileri sırasıyla 61,52 kJ/mol ve 55,65 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen katalizörler SEM, XRD ve FTIR analizleri ile yapısal ve morfolojik olarak karakterize edilmiş, ayrıca sistemin sürekli çalışmaya uygun olacak şekilde tasarımı ve optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen Enerjisi, Sodyum Borhidrür, Hidroliz, Nanokatalizör

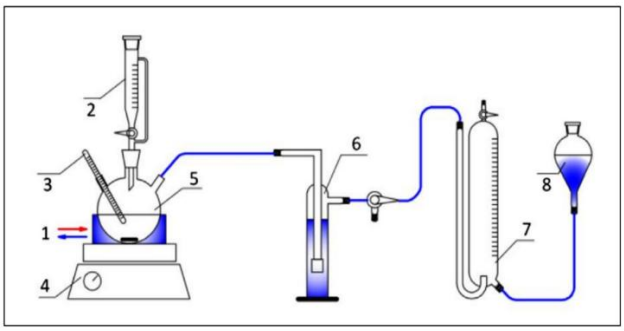
Problem Durumu

Günümüzde hızla artan nüfus ve teknolojik gelişmeler, enerjiye olan talebi her geçen gün artırmaktadır. Bu durum, fosil yakıtların sınırlı olması ve çevreye verdikleri zararlar nedeniyle, sürdürülebilir ve çevre dostu enerji kaynaklarına yönelimi zorunlu kılmaktadır. Bu çerçevede hidrojen enerjisi, yüksek enerji yoğunluğu ve çevreye zarar vermeyen yapısıyla dikkat çekmekte ve önemli bir enerji taşıyıcısı olarak öne çıkmaktadır [1]. Hidrojen sadece enerji üretiminde değil; aynı zamanda enerji depolama ve taşımacılık alanlarında da etkin bir çözüm sunmaktadır. Hidrojen depolama yöntemleri, gaz ve sıvı hâllerde özel koşullar gerektiren çeşitli teknik zorluklar barındırdığından kimyasal depolayıcılar potansiyel bir alternatif olarak değerlendirilmektedir. Kimyasal hidrojen depolayıcıların en önemlilerinden biri olan sodyum borhidrür, ağırlıkça %10,8 ile yüksek hidrojen içeriği ve kararlı yapısıyla öne çıkan bir malzemedir [2]. $NaBH_4$'ün katalitik hidrolizi, oda sıcaklığında enerji gerektirmeden gerçekleşen ekzotermik bir reaksiyon olup, 1 mol $NaBH_4$'ten 4 mol H_2 gazı üretilebilmektedir [2]. Ancak, $NaBH_4$ 'ün katalitik hidroliz reaksiyonu için etkili bir katalizör henüz geliştirilememiştir. Literatürde yaygın olarak pahalı soy metaller kullanılsa da bu çalışmada ekonomik, çevre dostu ve ulaşılabilir malzemelerle yüksek performanslı geçiş metalleri içeren katalizörlerin geliştirilmesi hedeflenmiştir [3]. Böylece hem hidrojen üretim verimliliği artırılmış hem de temiz enerji teknolojilerinin yaygınlaşmasına katkı sağlanması amaçlanmıştır.

Yöntem

Bu çalışmada, sodyum borhidrürün katalitik hidroliziyle hidrojen üretimi amacıyla aktif karbon destekli monometalik Co-B/AC ve bimetalik Co-Cr-B/AC katalizörleri kimyasal indirgeme-çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. Destek malzemesi olarak yüksek yüzey alanı ve iyi metal dispersiyonu sağlaması nedeniyle aktif karbon seçilmiştir. Monometalik katalizör için $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, bimetalik katalizör için ise ilave olarak $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ kullanılmıştır. Metal tuzları, saf su ve aktif karbon ile süspanse edilerek ultrasonik banyo ve karıştırma işlemleri uygulanmış, ardından $NaBH_4$ çözeltisiyle indirgeme gerçekleştirilmiştir. Santrifüj ile ayrılan katalizör yapıları vakum altında kurutularak hazırlanmıştır.

Hidrojen üretim miktarı, su yer değiştirme prensibine dayalı büret sistemiyle ölçülmüştür (Şekil 1). Hidrojen üretim deneyleri 30 °C'de sabit sıcaklık kontrollü cam reaktörde gerçekleştirilmiş; $NaBH_4$ ve NaOH derişimleri ile Co/$NaBH_4$ oranları optimize edilmiştir. Ayrıca reaksiyonun sıcaklığa bağlı davranışı değerlendirilmiş ve aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Taşınabilir uygulamalara yönelik olarak sürekli akışlı reaktör tasarlanmıştır.



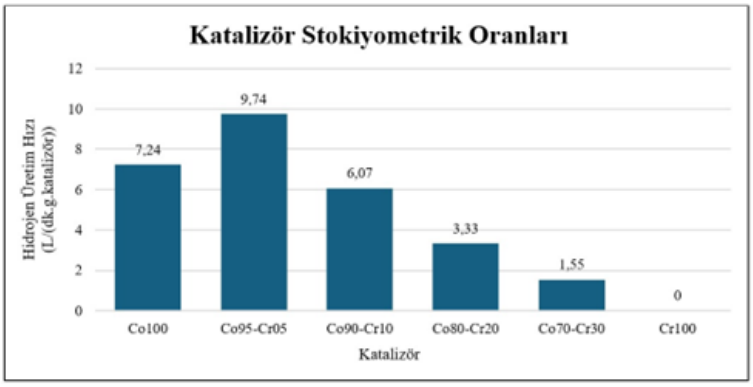
Şekil 1: Deney düzeneğinin şematik diyagramı.

Katalizörlerin yapısal, morfolojik ve kristal özellikleri SEM, EDX, FTIR ve XRD yöntemleri ile detaylı incelenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çalışmanın ilk aşamasında sodyum borhidrürün hidrolizi için yüksek katalitik aktivitesi nedeniyle aktif metal olarak kobalt tercih edilmiştir. Bu doğrultuda monometallik Co-B/AC katalizörü sentezlenmiş ve çalışma koşulları optimize edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, ağırlıkça %5 NaBH4 ve ağırlıkça %5 NaOH içeren çözeltide, Co-B/AC katalizörü en yüksek hidrojen üretim oranına ulaşmış ve bu koşullarda elde edilen en yüksek hidrojen üretim hızı 7,24 L/(dk·gkat) olarak belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen testler sonucunda aktivasyon enerjisi 61,52 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında, kobalt bazlı katalizörün katalitik performansını artırmak amacıyla yapıya ikincil metal olarak krom ilave edilmiştir. Kromun sinerjik etkisini değerlendirmek üzere, farklı stokiyometrik oranlarda Co-Cr içeren katalizörler sentezlenmiş ve bu katalizörlerin hidrojen üretim performansları karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Cr ilavesinin Co bazlı katalizörün katalitik aktivitesi üzerinde iyileştirici etkisini açıkça göstermektedir. Hidrojen üretim hızı, %5 Cr içeren Co95Cr05-B/AC kompozisyonunda 9,74 L/(dk·gkat) değeri ile maksimuma ulaşmıştır (Şekil 2).



Şekil 2: Farklı stokiyometrik oranlardaki katalizörlerin hidrojen üretim hızı değerleri.

Seçilen Co95Cr05-B/AC katalizörünün reaksiyon koşulları da ayrıca optimize edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, ağırlıkça %7,5 NaBH4 ve ağırlıkça %10 NaOH içeren çözeltide, Co95Cr05-B/AC katalizörü en yüksek hidrojen üretim oranına ulaşmış ve bu koşullarda elde edilen hidrojen üretim hızı 11,18 L/(dk·gkat) olarak belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen testler sonucunda aktivasyon enerjisi 55,94 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Çalışmanın son aşamasında ise, 1 kWe güç üretmek amacıyla geliştirilen Co95Cr05-B/AC katalizörü, sürekli akışlı reaktör sisteminde test edilmiştir. Farklı NaBH4 konsantrasyonlarıyla yapılan deneyler sonucunda ağırlıkça %5 NaBH4 içeren çözeltinin kullanıldığında sistemin en iyi performans gösterdiği belirlenmiştir. Sistem verimi göz önünde bulundurularak beslenmesi gereken NaBH4 miktarı belirlenmiş ve 1 kWe güç üretimi için yaklaşık 342,4 mL/dk gerektiği hesaplanmıştır.

Co-B/AC katalizörünün morfolojik özellikleri SEM ile tespit edilmiştir. SEM görüntüleri, parçacık boyutlarının geniş bir aralıkta dağıldığını göstermekte olup bu durum, katalizörün heterojen yapısını ve farklı boyutlardaki parçacıkların varlığını ortaya koymaktadır. EDX spektrumunda yaklaşık 0,2 keV civarında karbon, 0,4 keV civarında ise oksijen pikleri gözlemlenmiş; elementel analizde karbonun ağırlıkça %66,14, oksijenin %13,17 ve aktif metal olan kobaltın %5,68 oranında bulunduğu

belirlenmiştir. Beklenen elementler dışında yapıda istenmeyen safsızlık bulunmadığı sonucuna varılmıştır. Co-B/AC katalizörüne ait FTIR analizinde; 3360 cm-1 civarındaki geniş bant hidroksil gruplarını, 1230 cm-1 'deki pik C–O gerilme titreşimini, 1673 cm-1 ve 1350 cm-1 civarındaki pikler ise karbonil gruplarını göstermiştir. Bu bulgular, aktif karbon yüzeyinde alifatik ve aromatik yapılara bağlı hidroksil ve karbonil gruplarının bulunduğunu doğrulamaktadır. Co-B/AC katalizörüne ait XRD analizinde, 34,8°'de gözlemlenen pik kobalt oksit fazının varlığını, 26,8°'deki pik ise grafitik karbon yapısını doğrulamaktadır. Cr-B/AC katalizöründe 2θ = 21,2°, 26,8° ve 42,8° civarındaki pikler kristalin bir yapıyı göstermekte olup, özellikle 26,8°'deki pik grafitik karbonun korunduğunu (JCPDS Card Number: 41-1487), 42,8°'deki keskin pik ise Cr2O3 fazının varlığını işaret etmektedir [4]. Co95Cr05-B/AC katalizöründe ise 26,8°'deki grafitik karbon pikine ek olarak, 34,4°'de gözlemlenen pik olası Cr2O3 fazının göstergesi olarak değerlendirilmektedir (ICSD No. 00-038-1479) [5].

Kaynakça

[1] Tarhan, C., & Çil, M. A. (2021). A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods. Journal of Energy Storage, 40, 102676. https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102676

[2] Özdemir, E. (2015). Enhanced catalytic activity of Co–B/glassy carbon and Co–B/graphite catalysts for hydrolysis of sodium borohydride. International Journal of Hydrogen Energy, 40(40), 14045–14051. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.099

[3] Abdelhamid, H. N. (2021). A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. International Journal of Hydrogen Energy, 46(1), 726–765. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.158

[4] Cui, G. Y., Wang, C. Y., Xiang, G. Q., & Zhou, B. (2018). An electrochemical sensor based on nitrogen doped carbon material prepared from nitrogen-containing precursors. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 292, No. 1, 012034). IOP Publishing. https://doi.org/10.1088/1757-899X/292/1/012034

[5] Liu, J., Dong, Y., Qiu, X., Ma, H., Li, T., Liu, X., & Jia, Q. (2025). Strength and microstructure evolutions of calcium aluminate cement bonded alumina–spinel castables containing Cr2O3 in the presence of ZnO. International Journal of Applied Ceramic Technology, 22(3), e15048. https://doi.org/10.1111/ijac.15048

Dizel Yakıt İle Hidrojen Üretiminin Enerji Verimliliğinin Termodinamik Olarak Aspen Hysys ® İle İncelenmesi

Kerem Talu [1,*] & Deniz Üner [1]
[1] Kimya Mühendisliği Orta Doğu Teknik Üniversitesi
e138400@metu.edu.tr

Özet

Günümüzde hidrojen ekonomisi, gündemde sürekli tartışılan bir konudur. Varsayımsal bir gelecek ekonomik sistem olan hidrojen ekonomisi, sera gazı emisyonlarını azaltma hedefiyle ana enerji taşıyıcısı olarak hidrojen enerjisine dayanmaktadır. Hidrojen ekonomisi, yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen enerjinin hidrojen yoluyla depolanıp taşınmasını ve yakıt hücresi uygulamalarıyla yerinde enerji üretimi, sanayi ve ulaşımda kullanılmasını amaçlar. Ancak hidrojen enerjisinin emniyetli kullanımı, maliyeti yüksek malzemeler ve teknolojik sorunlar gibi zorluklar, hidrojen ekonomisinin performans ve maliyet hedeflerine ulaşmayı engellemektedir.

Hacimsel enerji yoğunluğu açısından önemli bir potansiyel hidrojen hammaddesi olarak değerlendirilen Dizel yakıtının, buhar reformlama reaksiyonları yoluyla hidrojen üretimi için kullanılmasıyla, yakıt hücresi uygulamalarında temiz ve sürdürülebilir enerji çözümlerine yönelik artan talebine yanıt verebilecek, önemli bir alternatif strateji olarak görülmektedir. Bu stratejiyle birlikte, Dizel yakıtının erişim kolaylığı ve lojistiği, hidrojen bazlı ekonomiye sorunsuz bir geçişi kolaylaştırmak için kullanılabilir. Dizel, buhar reformlama yoluyla hidrojen açısından zengin sentez gazına dönüştürülür ve sentez gazı da daha sonra saflaştırılarak yakıt hücrelerinde güç üretmek için kullanılabilir. Yakıt hücresi teknolojisinin yardımıyla, kimyasal enerjinin doğrudan elektriğe dönüştürülmesiyle enerji dönüşüm verimliliği artarken, geleneksel termal proseslerle ilişkili kayıplar önemli ölçüde azaltılabilir.

Katı Oksit Yakıt Hücresini (KOYP) besleyen Dizel buhar reformlama reaktörü ile entegre bir sistemi temel alan Aspen HYSYS simülasyon modeliyle yapılan değerlendirmeye göre, verimsizliklerden kaynaklanan herhangi bir kayba bakılmaksızın dönüşüm verimliliği, ideal bir Dizel Motor ile karşılaştırıldığında makul ölçüde artırılabilir. Bununla birlikte, endotermik reaksiyonu gerçekleştirmek için gereken yüksek enerji girdisinin üstesinden gelmek için yoğunlaştırılmış güneş enerjisi kullanıldığında, enerji dönüşümünde önemli bir iyileştirme potansiyeli de bulunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Dizel Yakıt, Reformlama, Hidrojen, Yakıt Hücresi, Simülasyon

Problem Durumu

Küresel enerji ihtiyacının ekonomik faaliyetlerle birlikte özellikle son 40 yılda yaklaşık 2 kat artması, global sera gazı emisyonlarını da yaklaşık olarak 2 katına çıkararak yıllık 40 milyar ton seviyelerine getirmiştir [1,2]. İklim değişikliği etkilerinin küresel ölçekte ortalama sıcaklığın 1.5°C'de tutulması hedefiyle alternatif ve temiz enerji kaynaklarının araştırılmasını zorunlu kılmıştır. Bu bağlamda, hidrojen enerjisi, çevreye duyarlı, yüksek enerji yoğunluğuna sahip ve farklı sektörlerde kullanılabilirliği yüksek olması nedeniyle geleceğin enerji taşıyıcısı olarak öne çıkmaktadır [3]. Net sıfır hedefleri kapsamında da özellikle düşük karbonlu hidrojen teknolojilerinin önümüzdeki yıllarda çok daha ön plana çıkmasıyla birlikte 100 milyon tonluk hidrojen talebinin 50% oranında artması beklenmektedir [4]. Hidrojenin yaygın kullanımı ise, sürdürülebilir, ekonomik ve verimli üretim yöntemlerinin geliştirilmesine bağlıdır.

Hidrojen üretiminde kullanılan başlıca yöntemler arasında doğal gazın buharla reformasyonu, suyun elektrolizi ve çeşitli hidrokarbonların termal veya katalitik yollarla parçalanması yer almaktadır [5]. Bu üretim yolları arasında hidrokarbon bazlı sıvı yakıtların, özellikle de Dizel yakıt gibi enerji yoğunluğu yüksek kaynakların, hidrojen üretiminde değerlendirilmesi potansiyel bir alternatif sunmaktadır [6-9]. Dizel yakıtın yüksek karbon içeriğine rağmen, kontrollü bir reformasyon süreci ile hidrojen üretimi mümkün olmakta, bu süreçte karbon monoksit ve karbondioksit gibi yan ürünlerin oluşumu da izlenmektedir.

Yüksek hacimsel enerji yoğunluğuna sahip olması, depolanabilir ve gelişmiş lojistik ağa sahip olması gibi avantajları nedeniyle Dizel yakıtının hidrojen üretimi için kullanılması ve çeşitli yakıt hücresi teknolojileriyle birlikte güç üretiminde kullanılmasını hedefleyen çeşitli uygulama örnekleriyle karşılaşılmaktadır [10-12].

Ancak bu tür yakıtlardan hidrojen elde edilmesi süreci oldukça karmaşıktır ve çok sayıda kimyasal reaksiyonu, termodinamik dengenin sağlanmasını ve uygun işletme koşullarının belirlenmesini gerektirir. Bu nedenle, süreçlerin simülasyonu ve optimizasyonu önem taşır. Aspen HYSYS gibi proses simülasyon yazılımları, hidrokarbonların reformasyonuna dayalı hidrojen üretim süreçlerinin modellenmesi ve termodinamik analizlerinin yapılmasına olanak tanır. Böylece laboratuvar düzeyinde zaman alıcı ve maliyetli deneylere gerek kalmadan, farklı parametrelerin etkisi detaylı şekilde değerlendirilebilir [13].

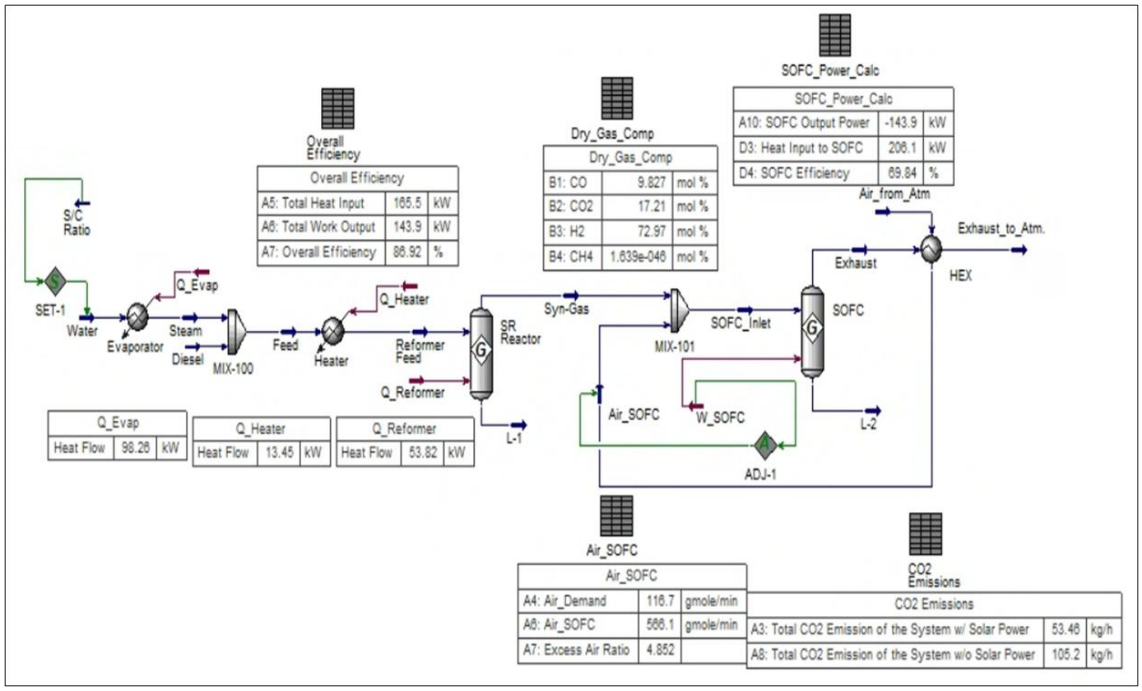
Bu çalışmada, Dizel yakıt kullanılarak hidrojen üretimi proseslerinin Aspen HYSYS yardımıyla modellenmesi, süreçte gerçekleşen reaksiyonların termodinamik dengesi, ürün verimi ve enerji dengesi gibi önemli parametrelerin analiz edilmesi amaçlanmaktadır. Bu sayede hem mevcut üretim tekniklerinin değerlendirilmesi hem de yeni teknolojilerin geliştirilmesine yönelik bilimsel bir altyapı sağlanması hedeflenmektedir. Ayrıca, Dizel gibi konvansiyonel bir yakıtın hidrojen üretimindeki potansiyeli ve bunun çevresel ve ekonomik sonuçları da ortaya konulacaktır.

Yöntem

Dizel yakıtın buharlı reformlama yöntemiyle hidrojence zengin sentez gazına dönüştürülmesi ve sonrasında da bu gazın KOYP tarafından güce dönüştürülmesi prosesi Aspen HYSYS simülasyon programında analiz edilerek termal dönüşüm verimi hesaplandı.

Dizel yakıtı doğası itibariyle çok farklı hidrokarbon bileşiklerinden oluşmaktadır. Bu nedenle Dizel yakıtının tek bir kimyasal formül ile ifade edilmesi mümkün değildir. Bu çalışmada Dizel yakıtının

yerine model yakıt olarak heksadekan (C16H34) kullanıldı. Oluşturulan model aşağıdaki şekilde verilmiştir.



Şekil.1 Aspen HYSYS Modeli

Modeldeki temel bileşenler, reformlama reaktörü, KOYP ve diğer yardımcı alt sistemlerden oluşmaktadır. Reformlama reaktörünü Gibbs Reaktör ile modellenmiştir. Buna göre buharlı reformlama için gerekli yakıt ve su miktarı sırasıyla 1 mol/dakika ve 96 mol/dakika olarak alınmıştır. Miktarlar hesaplanırken buhar karbon oranı dikkate alınmıştır. Reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan buhar miktarının çok daha üzerindeki bir miktar kok oluşturabilecek reaksiyonların baskılanması için sisteme verilmesi gereklidir. Ancak fazladan verilen her buhar için sisteme ilave buharlaştırma enerji girdisi yapılması gerekmektedir.

Bu çalışmada buhar karbon oranı, 6 olarak alınmıştır [14, 15].

Reaksiyon için gerekli su buharı ve Dizel ile çıkan bileşikler de karbonmonoksit, karbondioksit, metan ve hidrojen olarak belirlenerek, denge koşullarındaki konsantrasyonları ve 800°C sıcaklıkta reaksiyonun gerçekleşebilmesi için gerekli ısıl girdi hesaplanmıştır. Konsantrasyon değerleri, sentez gazındaki su buharı hariç olmak üzere aşağıdaki tabloda sunulmuştur.

Tablo.1 Sentez gazı kompozisyonu

Bileşik	Konsantrasyon	Birim
Hidrojen	72.97	mol %
Karbonmonoksit	9.82	mol %
Karbondioksit	17.21	mol %

KOYP modellemesi ise reaktör modellemesinden çok daha karmaşıktır. Yakıt hücresi sistemlerinde maksimum dönüşüm verimi, termodinamiğin 1. ve 2. kanunundan aşağıdaki ifade ile hesaplanmaktadır [16].

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{W_{KOYP}}{Q}$$

Q yakıt hücresine giren yakıtların yanma entalpi değerlerine eşit iken W_{KOYP} yakıt hücresinden elde edilebilecek maksimum iş değerini ifade eder ve Nerst denkleminden aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır.

$$W_{KOYP} = W_{Elek} = \Delta G = -zFE$$

Bu denklemdeki ***z***, reaksiyondaki elektron sayısını, ***F***, Faraday sabitini ve ***E*** ise bu denklemdeki tek değişken olan elektromotor kuvvetini ifade eder. ***E*** değeri reaksiyonlardan ve sıcaklık değerine göre, KOYP'ta gerçekleşen reaksiyonlar eşliğinde aşağıdaki denklemlerden hesaplanır [17];

$$E_{reak-1} = 1275 - 0.3171T - 0.0430T ln\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)$$

$$E_{reak-2} = 1462 - 0.4830T - 0.0430T ln\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)$$

Bu ifade de ise ***T*** sıcaklığı, P_{H2O}, P_{H2}, P_{CO2} ve P_{CO} ise sırasıyla su buharının, hidrojen, karbondioksit ve karbonmonoksit kısmi basınç değerlerini ifade eder.

Bu formüller Aspen HYSYS modeline hesaplama bloğu kullanılarak dahil edildi ve KOYP'un diğer kayıplarının ihmal edildiği durumda elde edilebilecek maksimum güç değeri ve yakıt hücresinin termal dönüşüm verim değerleri hesaplanarak aşağıda verilmiştir,

Tablo.2 KOYP Değerleri

İfade	Değer	Birim
W_{KOYP}	143.9	kW
$Q_{Yakıt}$	206.1	kW
Dönüşüm Verimi	69.84	%

KOYP modeli olarak Gibbs reaktörü kullanılmıştır. Ancak bu sefer hesaplamalardan elde edilen W_{KOYP} değeri reaktörden elde edilecek şekilde tanımlandı. Sistemin 800°C sabit sıcaklıkta ve adyabatik çalışması için KOYP'a giren hava miktarı ayarlanmıştır.

Bunların dışında buharlaştırıcı, ön ısıtıcı ve hava ısıtma eşanjörü gibi diğer yardımcı alt sistemlerin ısıl girdi hesaplamaları aşağıdaki tabloda özetlenmektedir.

Tablo.3 Alt Sistem Değerleri

Alt Sistem	Giriş Sıcaklığı (°C)	Çıkış Sıcaklığı (°C)	Isıl Girdi (kW)
Buharlaştırıcı	25	500	98.26
Ön Isıtıcı	400	650	13.45
Hava Isıtma Eşanjörü	25	600	-
Reformlama Reaktörü	800	800	53.82
Toplam Isıl Girdi (Q_{total})			165.5

Sonuç olarak tüm sistemin termal dönüşüm verimliliği olarak sistemden elde edilen gücün, sisteme giren toplam ısıl yüke oranı hesaplanmıştır. Sistemin termal dönüşüm verimi aşağıdaki formülde sunulmuştur.

$$\eta_{sistem} = \frac{W_{total}}{Q_{total}} = \frac{W_{KOYP}}{Q_{total}}$$

Bu değerlendirme sonucu sistemin termal dönüşüm değeri 86.92% olarak hesaplanmaktadır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında Aspen HYSYS Dizel yakıtın bir hidrojen kaynağı olarak potansiyeli değerlendirilmiştir. Buharlı reformlama yöntemiyle Dizel yakıtından hidrojence zengin sentez gazı elde edilebilirken, katı oksit (SOFC), eriyik karbonat (MCFC) ve yüksek sıcaklık proton değişim membran (HT-PEM) gibi yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt hücrelerine direkt olarak beslenebiliyorken, çeşitli saflaştırma yöntemleriyle birlikte proton değişim membran (PEM-FC) tipi düşük sıcaklıkta çalışan yakıt hücrelerine hidrojen sağlayabilmektedir.

Dizel yakıtı tüm dünyada yaygın olarak kullanıldığı için yaygın bir lojistik ağına sahiptir, depolama ve taşıma açısından altyapısı her yerde kurulmuştur. Öte yandan hidrojen üretiminin maliyeti yüksek olmakla birlikte asıl teknolojik sorunlarla depolama ve taşıma alanında karşılaşılmaktadır. Hacimsel olarak enerji yoğunluğu en yüksek sıvı yakıtlardan biri olan Dizel yakıtı bu teknolojik bariyerler aşılana kadar hidrojen üretimi için kullanılabilir. Bu sayede depolama ve taşıma için ayrıca bir yatırım yapılmasına gerek olmayacak ve taşınan yakıt hücreleriyle entegre halde yerinde üretim sistemlerinde direkt olarak güce dönüştürülebilecektir.

Bunlarla birlikte tüm hidrokarbonların buharlı reformlama reaksiyonlarında olduğu gibi Dizel yakıtının buhar ile reformlanması reaksiyonu için de 800°C mertebesinde yüksek sıcaklık ve yüksek miktarda ısıl girdi gerekliliği bulunmaktadır. Bu ısıl girdilerin Dizel yakıtının yanma enerjisiyle sağlanma durumunda sistemin termal dönüşüm verimliliği düşecek ve karbondioksit emisyonları artacaktır. Güneş enerjisinin sisteme entegre edilerek gerekli ısıl girdileri sağlaması durumunda ise bu çalışmadaki termal dönüşüm verimlerine yaklaşma olanağı artarken öngörülen karbondioksit emisyon miktarının neredeyse yarı yarıya azalma potansiyeli bulunmaktadır. Bu çalışmada sunulan modele göre güneş enerjisi entegrasyonuyla birlikte karbondioksit emisyonunun 105.2 kg/saat değerinden 53.5 kg/saat'e düşmesi mümkün görünmektedir.

Buharlı reformlama ile entegre bir KOYP sistemi termal yönetiminin sağlıklı bir şekilde yönetilmesi durumunda büyük Dizel motorları yerine örneğin denizcilik alanında değerlendirilebilir. Halihazırdaki Dizel motorların ideal termal dönüşüm verimliliği yaklaşık 55%'tir. Sonuç olarak aynı miktarda gücün elde edilmesi için yaklaşık olarak %50 fazla Dizel yakıtının kullanılması gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Bu durumda da karbondioksit emisyonu 62.4 kg/saat miktarına ulaşmaktadır.

Sonuçlardan da görüldüğü gibi Dizel yakıtından hidrojen üretimi için kullanılmasıyla yakıt hücresi teknolojisiyle birlikte verimli bir şekilde güç elde edilebilmektedir. Bu doğrultuda Dizel yakıtı hidrojen depolama ve transfer teknolojileri gelişinceye veya maliyet etkin hale gelinceye kadar karbondioksit emisyonlarının azaltılması yönünde maliyet etkin bir yöntem olarak görünmektedir. Sistem için gerekli ısının güneş enerjisiyle entegre olarak sağlanmasıyla birlikte ilave karbondioksit azalımı söz konusu olacaktır.

Kaynakça

[1] Statistical Review of World Energy, U.S. Energy Information Administration, 2024.

[2] Global Carbon Budget, Our World in Data, 2024.

[3] International Renewable Energy Agency. Global hydrogen trade to meet the 1.5◦C climate goal: Part I – Trade outlook for 2050 and way forward. Abu Dhabi; 2022.

[4] Global Hydrogen Review 2024, International Energy Agency, 2024.

[5] Xiao Z., Zhang C., Huang S., Zhang S., Tan X., Lian Z., Zou J., Zhang X., Li G., Wang D., A comprehensive review on steam reforming of liquid hydrocarbon fuels: Research advances and Prospects, Fuel, 368, 131596, 2024.

[6] Martin S., Kraaij G., Ascher T., Baltzopoulou P., Karagiannakis G., Wails D., Wörner A., Direct steam reforming of diesel and diesel–biodiesel blends for distributed hydrogen generation, International Journal of Hydrogen Energy, 40(1), 75-84, 2015.

[7] Arslan Bozdag A., Deniz Kaynar A.D., Doğu T., Sezgi, N.A., Development of ceria and tungsten promoted nickel/alumina catalysts for steam reforming of diesel, Chemical Engineering Journal, 377, 120274, 2019.

[8] Boon J., van Dijk E., de Munck, S., van den Brink R., Steam reforming of commercial ultra-low sulphur diesel, Journal of Power Sources, 196(14), 5928-5935, 2011.

[9] Fauteux-Lefebvre C., Abatzoglou N., Blanchard J., Gitzhofer F., Steam reforming of liquid hydrocarbons over a nickel–alumina spinel catalyst, Journal of Power Sources, 195(10), 3275-3283, 2010.

[10] Nehter P., Kleinohl N., Bauschulte A., Leites K., Diesel Based SOFC-APU for Marine Applications, 11th European SOFC and SOE Forum, 2014.

[11] Krummrich S., Tuinstra B., Kraaij G., Roes J., Olgun H., Diesel fuel processing for fuel cells—DESIRE, Journal of Power Sources, 160(1), 500-504, 2006.

[12] Mengel C., Konrad M., Wruck R., Lucka K., Köhne H., Diesel Steam Reforming for PEM Fuel Cells, Journal of Fuel Cell Science and Technology, 5, 2008.

[13] Amphlett J.C., Mann R.F., Peppley B.A., Roberge P.R., Rodrigues A., Salvador J.P., Simulation of a 250 kW diesel fuel processor/PEM fuel cell system, Journal of Power Sources 71, 179–184, 1998.

[14] Parmar R. D., Kundu A., Karan K., Thermodynamic analysis of diesel reforming process: Mapping of carbon formation boundary and representative independent reactions, Journal of Power Sources, 194(2), 1007-1020, 2009.

[15] Çakıryılmaz Şahingöz N., Talu K., Oktar N., Doğu T., Pamuk İ., On-site hydrogen-rich gas production from diesel: A comprehensive study on catalyst development with nickel and diverse metal oxides (MgO, La2O3, CeO2, SiO2) supported on alumina, Applied Catalysis A: General, 687, 119940, 2024.

[16] Zhu H., Kee R. J., Thermodynamics of SOFC efficiency and fuel utilization as functions of fuel mixtures and operating conditions, Journal of Power Sources, 161(2), 957-964, 2006.

[17] Huang K., Goodenough J. B., Solid oxide fuel cell technology Principles, performance and operations, CRC Press, 2009.

Amonyak Boranın Hidrolizinden Hidrojen Üretimi İçin Soy Metal İçermeyen Aktif Karbon Destekli Ni-Cu Bimetalik Katalizörlerin Geliştirilmesi

Iclal Imamefendi [1,*], Yaren Şura Şen [1], Selina Küçükhasanoğlu [1] & Ercan Özdemir [1]
[1] Kimya Mühendisliği Gebze Teknik Üniversitesi
i.imamefendi2021@gtu.edu.tr

Özet

Fosil yakıtların sınırlı rezervi ve iklim krizi gibi sebepler dolayısı ile yeni ve temiz enerji kaynakları arayışı kaçınılmaz bir araştırma konusu haline gelmiştir. Hidrojenin kütlece en yüksek enerjiye sahip, temiz bir yakıt olma özelliği pek çok çalışmanın odağı olmuştur. Hidrojen, yüksek enerji kapasitesine sahip olmasına rağmen, düşük enerji yoğunluğuna sahiptir ve bu sebeple sıkıştırma ve sıvılaştırma işlemleri enerji yoğunluğunu arttırmasına karşın oldukça maliyetli işlemlerdir. Bu noktada, kimyasal hidrojen depolama elverişli bir yöntem olmuştur. Kimyasal enerji depolama kaynaklarından en önemlisi bor-azot (B-N) bileşikleri içinde amonyak boran son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Amonyak boranın (AB) hidrojen eldesi için geliştirilen katalizörlerde Rutenyum (Ru), Rodyum (Rh), Paladyum (Pd) gibi soy metaller kullanılmaktadır. Ancak yüksek maliyetleri sebebi ile amonyak boranın kullanımında sınırlayıcı olmaktadır. Bu sebeple stabil, uzun ömürlü, düşük maliyetli katalizörlerin geliştirilmesi çalışmaları son dönemde hız kazanmıştır. Bu çalışmada geçiş metallerinden oluşan, daha önce geliştirilmemiş aktivitesi yüksek bimetalik nikel-bakır katalizörleri geliştirilmiş ve amonyak boranın hidrolizi ile hidrojen üretimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu çalışmada, hidroliz verimliliğini ve katalizör performansını geliştirmek için farklı NaOH konsantrasyonu, katalizör molaritesi, yakıt molaritesi ve reaksiyon sıcaklığı parametreleri denenerek optimizasyon çalışması yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda en yüksek katalitik aktiviteye sahip olan katalizör kompozisyonunun Ni0,7Cu0,3/AC olduğu tespit edilmiştir. Araştırma sonucunda aktivasyon enerjisi Arrhenius denklemi kullanılarak 32,2 kJ/mol hesaplanmıştır. Çalışma kapsamında geliştirilen Ni0,7Cu0,3/AC katalizörünün kristal yapısı, morfolojisi ve kimyasal içeriği, X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) yöntemleriyle incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Temiz Enerji, Hidrojen, Amonyak Boran, Katalizör, Aktif Karbon

Problem Durumu

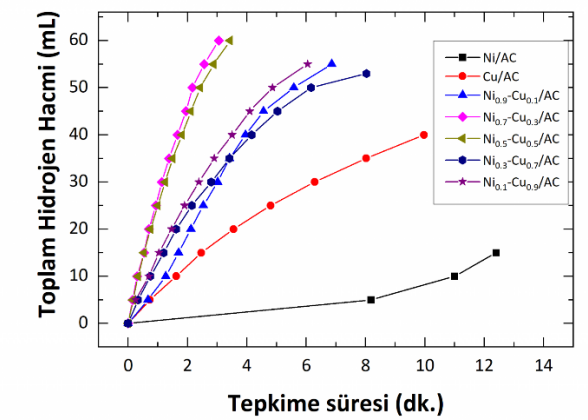
Nüfus artışı ve gelişen teknoloji gibi süreçler nedeniyle dünyanın enerji talebi her geçen gün artmaktadır. Fosil yakıtların sınırlı rezervi iklim krizi, sera gazı etkisindeki artış gibi küresel sorunlar yeni ve temiz enerji kaynaklarının araştırılmasını zorunlu hale getirmiştir [1]. Bu sorunlar göz önünde bulundurulduğunda hidrojen çevre dostu oluşu ve kütle başına en yüksek enerjiye sahip yakıt olması nedeniyle öne çıkan temiz enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen günümüzde yaygın olarak üç farklı şekilde depolanmaktadır. Bu yöntemler, sıkıştırılmış veya sıvılaştırılmış gaz, sıvı tanklar ve katı halde kimyasal hidrürler halinde depolama olarak sıralanabilir. Ancak hidrojenin düşük hacimsel enerji yoğunluğu depolanmasını ve taşınmasını zorlaştırmaktadır. Hidrojenin gaz olarak depolanması işlemi yaklaşık 700 bar basınca sahip tanklar ile yapılmaktadır. Bu durum hidrojenin yanıcı ve patlayıcı olması sebebiyle güvenlik problemleri yaratmaktadır [2]. Diğer bir depolama yöntemi olan katı depolama ise en güvenli yöntem olması sebebiyle ön plana çıkmaktadır. Kimyasal hidrojen depolama kaynaklarından en önemlisi olan bor – azot (B–N) bileşikleri içerisinde amonyak boran (AB) son yıllarda büyük ilgi görmektedir [3]. Amonyak boranın hidrolizinden 3 mol hidrojen açığa çıkması ve yüksek depolama kapasitesi sebebiyle akademik alanda çalışılan en önemli bileşiklerden biridir. Amonyak boranın en önemli özelliklerinden bazıları; hidrojen içeriğinin ağırlıkça %19,6 olması, stabil olması, zehirsiz olması, katı ve kristal formda olması, çevreye kötü bir etkisinin olmamasıdır [4,5]. Amonyak boranın hidrojen eldesi için geliştirilen katalizörlerde genellikle Rutenyum (Ru), Rodyum (Rh), Paladyum (Pd) gibi soy metalleri kullanılmaktadır. Bu katalizörler yüksek maliyetli oluşuyla ön plana çıkmaktadır. Bu nedenle amonyak borandan hidroliz yoluyla hidrojen üretilmek için aktif, stabil, soy metal olmayan katalizör geliştirme üzerine çalışmalar yapılmaktadır [6].

Yöntem

Bu çalışmada, AB hidrolizinden hidrojen üretimi için soy metal içermeyen katalizörler geliştirilmesi hedeflenmiştir. Araştırma kapsamında hidrojen üretim performanslarını gözlemlemek amacıyla yedi farklı Ni:Cu mol oranına sahip katalizör sentezlenmiştir. Katalizörlerin tamamının metal yüklemesi %10 seçilmiştir. 200 mg (Cu/AC, Ni0,1Cu0,9/AC, Ni0,3Cu0,7/AC, Ni0,5Cu0,5/AC, Ni0,7Cu0,3/AC, Ni0,9Cu0,1/AC, Ni/AC) katalizör sentezlemek amacıyla 180 mg aktif karbon tartılmıştır ve 20 mL saf su içeren bir beher içine ilave edilmiştir. Ultrasonik banyoda dispersiyon işlemine tabii tutulmuştur. Gerekli miktarlarda Ni ve Cu içeren metal tuzları ilave edilmiştir. Metal ve destek adsorpsiyonunu sağlamak iki saat boyunca karıştırılmıştır. Ardından $NaBH_4$ çözeltisi ile damla damla indirgenme sağlanmıştır. İndirgenmenin tam olarak sağlanması için $NaBH_4$ miktarı toplam metal miktarının molce 5 katı olacak şekilde belirlenmiştir. İndirgeme işlemi sona erdiğinde katalizör vakum filtrasyonu ile filtre edildikten sonra 80 °C'de vakum altında bir gece boyunca kurutulmuştur. Hidrojen üretim miktarı, suyun yer değiştirme prensibine dayalı olarak tasarlanmış büret sistemi aracılığıyla ölçülmüştür. Deneysel çalışmalar, 25 °C'de sabit sıcaklık kontrollü cam reaktörde yapılmıştır. Çalışma kapsamında, farklı NaOH konsantrasyonları, katalizör/yakıt oranı, yakıt/katalizör oranları optimize edilmiştir. Bunun yanı sıra, farklı sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen TOF (Çevrim Frekansı) değerleri ile Arrhenius denklemi kullanılarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Ardından, Optimum çalışma koşullarında geliştirilen katalizörün tekrar kullanılabilirliği test edilmiştir. Geliştirilen katalizörlerin morfolojik, elementel ve kristal özellikleri SEM, EDX ve XRD yöntemleriyle incelenmiştir.

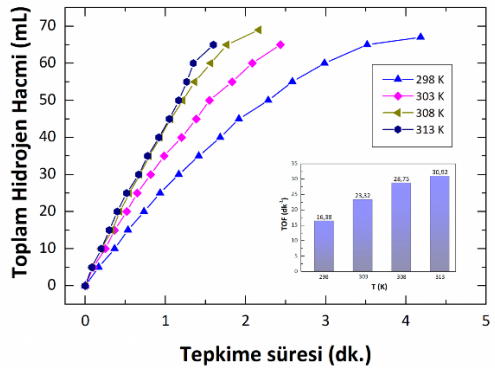
Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, farklı stokiyometrik oranına sahip Cu/AC, Ni0,1Cu0,9/AC, Ni0,3Cu0,7/AC, Ni0,5Cu0,5/AC, Ni0,7Cu0,3/AC, Ni0,9Cu0,1/AC, Ni/AC katalizörleri test edilmiştir. Her biri 3 mg aktif metal içeren monometalik ve bimetalik katalizörler, 25 °C sıcaklıkta, 1 mmol ve 0,1 M NaOH içeren çözelti ile gerçekleştirilmiş ve katalizörlerin aktiviteleri TOF cinsinden değerlendirilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Amonyak boranın hidroliz tepkimesinde, farklı mol oranlarına sahip NixCu1-x/AC katalizörlerinin hidrojen salınım hızına etkisi

Şekil 1' den görüldüğü üzere, monometalik Ni/AC ve Cu/AC katalizörleri en düşük hidrojen üretim hızlarına sahip olup TOF değerleri sırasıyla 1,769 dk-1 ve 5,339 dk-1 olarak hesaplanmıştır. Bimetalik Ni-Cu katalizörlerinin tamamında ise sinerjik etki dolayısı ile daha yüksek TOF değerleri gözlemlenmiştir. Test edilen katalizörler arasında, Ni0,7-Cu0,3/AC katalizörü en yüksek katalitik aktiviteyi göstermiştir. Katalizör/yakıt oranı testlerinde 1 mmol AB sabit tutularak 0,025, 0,050, 0,075 ve 0,1 mmol katalizör test edilmiştir. En yüksek TOF değerine 0,075 mmol katalizör varlığında ulaşılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda 1 mmol AB miktarının, 22,80 dk-1 TOF değeri ile en yüksek hidrojen üretimine sahip olduğu belirlenmiştir. NaOH optimizasyonu çalışmalarında ise 0-1 M aralığında farklı konsantrasyonlarda NaOH denenmiş ve yapılan çalışmalar sonucunda 0,1 M NaOH en yüksek katalitik performans göstermiştir. TOF değeri 23,8 dk-1 olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisini hesaplamak için farklı sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmiş (Şekil 2) ve aktivasyon enerjisi 32,234 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 2. Ni0.7Cu0.3/AC katalizörü için reaksiyon sıcaklığının hidrojen salınım hızına etkisi

Etkinliği kanıtlanmış katalizörün morfolojik ve yapısal özellikleri karakterize edilmiştir. Sentezlenen Ni0,7Cu0,3/AC katalizörünün dört farklı büyütmede (5kx, 10kx, 20kx ve 50kx) SEM görüntüleri incelenmiştir. SEM analiz sonuçlarına göre sentezlenen katalizör, destek malzemesi üzerine homojen bir şekilde dağıldığı tespit edilmiştir. Katalizörün EDX spektrumu incelendiğinde, elementel dağılım sonuçlarına göre katalizör yapısında ağırlıkça %38,92C, %27,72 N, %15,56 O, %10,13 Ni ve %7,67 Cu olduğu belirlenmiştir.

Ni0,7Cu0,3/AC katalizörüne ait XRD kırınım deseni incelendiğinde ana kırınım pikinin $2\theta = 26{,}817°$ konumlandığı görülmektedir. Grafitin karakteristiği olan bu tepe noktasının gözlemlenmesi kullanılan destek malzemesinin turbostratik yapı olarak adlandırılan, amorf ve grafit arasında bir ara yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

Kaynakça

[1] Aziz, M. (2021). Liquid hydrogen: A review on liquefaction, storage, transportation, and safety. Energies, 14(18), 5917. https://doi.org/10.3390/en14185917

[2] Fang, L., Dong, X., Wang, H., & Gong, M. (2025). Economic analysis of compressed gaseous hydrogen, liquid hydrogen, and cryo-compressed hydrogen storage methods for large-scale storage and transportation. International Journal of Hydrogen Energy, 162, 150725. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.150725

[3] Yüksel Alpaydın, C., Karahan Gülbay, S., & Colpan, C. Ö. (2020). A review on the catalysts used for hydrogen production from ammonia borane. International Journal of Hydrogen Energy, 45(5), 3414–3434. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.181

[4] Yıldırım, C. (2020). Preparation and characterization of highly active ruthenium nickel bimetallic nanocatalyst for dehydrogenation of ammonia borane (Yüksek lisans tezi). Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye.

[5] İmamoğlu, V. (2013). Amonyum boran üretimi ve optimum üretim parametrelerinin belirlenmesi (Yüksek lisans tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye.

[6] Akbayrak, S., & Özkar, S. (2018). Ammonia borane as hydrogen storage material. International Journal of Hydrogen Energy, 43(40), 18592–18606. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.190

Biyokütle Kaynaklı Sentez Gazından Yakıt Hücresi Sınıfı Hidrojen Saflaştırması için Gelişmiş Vakum Basınç Salınımlı Adsorpsiyon (VPSA) Ayrımı

Salahaldeen M. A. Aljafreh [1,*], Şehnaz Genç [1] & Nezihe Ayas [1]
[1] Kimya Mühendisliği Eskişehir Teknik Üniversitesi
jafreh94@gmail.com

Özet

Biyokütlenin gazlaştırılması ile hidrojen açısından zengin ancak CO2, CO, CH2 ve N2 gibi bileşenleri de içeren sentez gazı üretilmektedir. Bu safsızlıkların, yakıt pillerinde kullanılması amacıyla uzaklaştırılması gerekmekte ve hidrojen içeriğinin yükseltilmesi sağlanmalıdır. Vakum Basınç Salınımlı Adsorpsiyon (VPSA), faz değişimi veya yüksek sıcaklık gerektirmeden yüksek saflıkta hidrojen (> %99) üretimini istikrarlı bir şekilde sağlayabilmesi, iyi geri kazanım verimi sunması ve düşük enerji tüketimi avantajlarıyla diğer gaz ayırma teknolojilerine kıyasla tercih edilmektedir. Olgun, modüler ve esnek bir proses olması sayesinde değişken besleme gazı bileşimlerini işleyebilmekte, biyokütle gazlaştırma gibi sistemlerle ekonomik ve kolay entegre edilebilir hale getirmektedir. Bu çalışma, biyokütlenin gazlaştırılması ile elde edilen sentez gazının arıtılması için aşağı akışta konumlanan bir VPSA sistemini incelemekte olup, deneysel çalışmalar döngü konfigürasyonunun optimizasyonuna odaklanmıştır. Besleme gazı bileşimi, gerçek gazlaştırma sentez gazına dayalı olarak modellenmiştir (CH4: %1,69; CO: %6,19; CO2: %31,47; C_nH_m: %0,48; O2: %1,66; N2: %4,34; H2: %54,10). VPSA yataklarında kullanılan aktif karbonun, işletme koşullarında kapasite ve seçiciliğini değerlendirmek amacıyla, başlıca safsızlık gazlarına yönelik adsorpsiyon izotermleri belirlenmiştir. Deneyler, 2 bar adsorpsiyon basıncı ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş olup, %99'un üzerinde hidrojen saflığı elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Vakum Basınç Salınımlı Adsorpsiyon (VPSA), Biyokütle Gazlaştırma, Hidrojen Saflaştırma, Sentez Gazı Arıtımı, Adsorpsiyon İzotermleri

Problem Durumu

Yenilenebilir ve temiz enerjiye geçiş, iklim değişikliğinin etkilerini azaltmak, kirliliği en aza indirmek ve ekosistemleri korumak için gereklidir. Güneş, rüzgâr, hidroelektrik ve hidrojen teknolojileri düşük veya sıfır emisyonlu alternatiflerdir. Hidrojen, çelik üretimi, havacılık, uzun mesafe taşımacılığı ve kimyasal üretim gibi sektörleri karbonsuzlaştırabilecek umut verici bir temiz enerji taşıyıcısıdır. Ancak hidrojenin enerji ve iklim üzerindeki etkisi, üretim yöntemine bağlıdır.

Hidrojen (H_2), üretim yöntemi ve buna bağlı çevresel etkileri gösteren renk kodlarına göre sınıflandırılmaktadır. Gri hidrojen, doğal gazın buharla metan reformasyonu (SMR) yoluyla üretilmesiyle elde edilir ve CO_2'nin atmosfere salınmasına neden olur. Mavi hidrojen, benzer bir üretim sürecinde karbon yakalama ve depolama (CCS) teknolojilerini entegre ederek emisyonları azaltır. Yeşil hidrojen ise yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak suyun elektrolizi yoluyla üretilir ve neredeyse sıfır emisyon ile sonuçlanır. Diğer çeşitler arasında, metan piroliziyle üretilen ve katı karbon yan ürünleri ortaya çıkaran turkuaz hidrojen ile nükleer enerji kullanılarak gerçekleştirilen elektroliz yoluyla üretilen pembe hidrojen bulunmaktadır. Bu farklılıklar, hidrojen kaynaklarının sürdürülebilirliğinin değerlendirilmesine imkân tanır [1,2].

Dünya genelinde hidrojenin %95'inden fazlası, buharla metan reformingi (SMR), kömür gazlaştırma gibi fosil kaynaklı veya biyokütle biyokütle gazlaştırma gibi yöntemlerle üretilmektedir. Bu süreçler, karbon yakalama ve depolama ile birleştirilmedikleri takdirde yüksek miktarda CO_2 salınımına yol açar. 2050 yılına kadar hidrojenin toplam enerji talebinin %18'ini karşılaması ve yılda 6 gigaton CO2 tasarrufu sağlaması öngörülmektedir. Mavi hidrojen üretimi, maliyet etkinliği ve kullanım kolaylığı nedeniyle yeşil hidrojene kıyasla daha yaygındır; bu durum 2023 yılında üretimde önemli bir artışı sağlamış, mavi hidrojen üretimi 4.687,3 kiloton iken yeşil hidrojen üretimi 147,6 kiloton olarak gerçekleşmiştir [3].

Sürdürülebilir bir enerji sistemine geçiş, yenilenebilir kaynaklardan yüksek saflıkta hidrojen üretimi için ölçeklenebilir ve maliyet açısından etkili teknolojiler gerektirmektedir. Biyokütle gazlaştırması, yaygın olarak bulunan organik hammaddeleri kullanarak hidrojen üreten ve karbon nötr enerji döngülerine katkı sağlayan umut verici bir termokimyasal yöntemdir. Ancak biyokütle gazlaştırmasıyla üretilen ham sentez gazı, CO2, CO, CH4, N2 ve iz miktarda hidrokarbonlar gibi önemli safsızlıklar içermektedir. Yakıt pili uygulamalarında, özellikle proton değişim membranlı (PEM) yakıt pillerinde hidrojen saflık gereksinimleri %99,97'nin üzerindedir ve CO toleransı, katalizör zehirlenmesini önlemek için genellikle 10 ppm'in altındadır [4,5].

Mevcut saflaştırma yöntemleri arasında yer alan kriyojenik damıtma ve membran ayırma, küçük ve orta ölçekli biyokütle gazlaştırma sistemlerinde maliyet, enerji verimliliği ve uyarlanabilirlik açısından sınırlamalara sahiptir. Kriyojenik sistemler sermaye ve enerji açısından dezavantaja sahipken, membran sistemleri ise besleme gazı bileşimi dalgalandığında gerekli saflığı sağlamak için genellikle çok kademeli tasarım gerektirir [4,6,7].

Basınç Salınımlı Adsorpsiyon (PSA) teknolojisi hidrojen saflaştırmada yaygın olarak kullanılmakta olsa da atmosferik desorpsiyon basıncına bağımlılığı, düşük basınçlı sentez gazı akışlarında geri kazanımı sınırlayabilir ve enerji tüketimini artırabilir. Vakum Basınç Salınımlı Adsorpsiyon (VPSA), vakum desorpsiyon basıncını kullanarak adsorban rejenerasyonunu iyileştiren, basınçlandırma gereksinimlerini azaltan ve hidrojen geri kazanımını artıran umut verici bir alternatiftir [8–10].

Bununla birlikte, VPSA'nın biyokütlenin gazlaştırılması ile elde edilen sentez gazına uygulanması, özellikle gerçek besleme gazı bileşimleri ve hidrojen üretimine uygun çeşitli işletme koşulları altında, literatürde sınırlı olarak incelenmiştir. Bu tür sistemler için VPSA performansının, döngü

konfigürasyonu optimizasyonunun ve adsorban davranışının araştırılması, yenilenebilir biyokütle kaynaklarından yakıt pili uyumlu hidrojen arzının etkin şekilde sağlanabilmesi açısından kritik öneme sahiptir.

Yöntem

Bu çalışma, biyokütle gazlaştırmasından elde edilen sentez gazının arıtılmasında Vakum Basınç Salınımlı Adsorpsiyon (VPSA) teknolojisinin performansını değerlendirmek ve yakıt pillerinde kullanılacak kalite ve standartlarda hidrojen saflığı elde etmek amacıyla yürütülmüştür. Araştırma, besleme gazı modellemesi, adsorban karakterizasyonu ve VPSA deneysel testleri olmak üzere üç ana aşamada gerçekleştirilmiştir.

İlk olarak, VPSA sistemi besleme gazı bileşimi (CH4: %1,69; CO: %6,19; CO2: %31,47; C_nH_m: %0,48; O2: %1,66; N2: %4,34; H2: %54,10), laboratuvarda elde edilen gerçek biyokütle gazlaştırma verilerine dayalı olarak modellenmiştir. VPSA deneyleri için model gaz basınçlı gaz tüpünde yüksek saflıktaki bireysel gazların belirlenen oranlarda karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Toplam besleme debisi 0,5–2 SLPM aralığında tutulmuştur, bileşim ve debi değerleri ise yüksek hassasiyetli kütlesel akış kontrol cihazlarıyla sürekli izlenerek ayarlanmıştır.

İkinci olarak, VPSA yataklarında kullanılan aktif karbon, başlıca safsızlık gazları olan CO2 için oda sıcaklığında adsorpsiyon izotermleri ölçülerek karakterize edilmiştir. Elde edilen izoterm verileri, işletme koşullarında adsorpsiyon kapasitesi ve seçiciliğini belirlemek amacıyla standart modeller (Langmuir, Freundlich) ile uyumlandırılmıştır.

Denge adsorpsiyon izotermleri, adsorbanların özellikle CO2 gibi hedef gazlara karşı kapasitesini ve yatkınlık düzeyini değerlendirmek amacıyla belirlenmiştir. Deneyler, tasarlanmış hacimsel bir adsorpsiyon ünitesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gaz adsorpsiyon izotermleri, farklı denge basınçlarında (P) ve sıcaklıklarda (T) adsorplanan gaz miktarının ölçülmesi yoluyla elde edilmiştir. Çalışmalar, sabit sıcaklıklarda (5, 15, 30 ve 40 oC) ve 0–6 bar aralığında basınç altında gerçekleştirilmiştir. Her deneyden önce adsorban örneği, artık nem ve gazların tamamen uzaklaştırılmasını sağlamak amacıyla yüksek sıcaklıkta vakum altında degaze edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi (q_e, mg/g), sistemdeki basınç düşüşüne dayalı olarak hesaplanmıştır.

Hacimsel yöntemle denge adsorpsiyon noktalarının belirlenmesi, gazın genleşme sonrası basıncındaki değişimin ölçümüne dayanır. Verilen bir P basıncı için adsorplanan madde miktarı qe Eşitlik (1) ile hesaplanır [11,12]:

$$q_e = \frac{1}{RT}\left[P_A - P)\frac{V_A}{V_S} + (P - P^0)(1 - \frac{V_B}{V_S})\right] \quad (1)$$

R evrensel gaz sabiti, $\boldsymbol{P_A}$ tank A'nın başlangıç basıncı, $\boldsymbol{V_A}$ tank A'nın hacmi, $\boldsymbol{P^0}$ tanklardaki gazın başlangıç basıncı, $\boldsymbol{V_B}$ tank B'nin hacmi, $\boldsymbol{V_S}$ adsorbanın hacmi ve T mutlak sıcaklıktır.

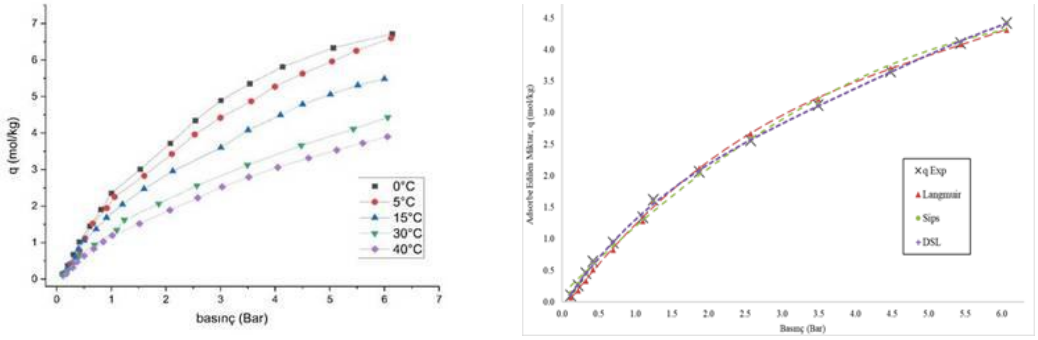
Üçüncü olarak, laboratuvar ölçekli dört yataklı bir VPSA sistemi, 2 bar adsorpsiyon basıncı ve oda sıcaklığında çalıştırılmıştır. VPSA döngüsü, gazların adsorpsiyon özelliklerine göre verimli bir şekilde ayrılmasını sağlamak için belirli adımlardan oluşan bir süreçtir. Döngü; adsorpsiyon (AD), idealizasyon (IDLE), basınç düşürme (DPE), basınç dengeleme (PPE), tahliye (BD), geri doldurma (BF), vakumlama (EV) ve vakumlama ve temizleme (EVPG) adımlarını içerir. Her aşama, sistemin verimli çalışmasını sağlamak için adsorpsiyon, basınç dengeleme ve rejenerasyon aşamaları arasında geçiş yaparak önemli bir rol oynar. Bu döngü, gazların sürekli ve etkili bir şekilde saflaştırılmasını

veya ayrılmasını sağlayarak performansı ve enerji verimliliğini optimize eder. Dört adsorban yataklı sistem için VPSA döngü sıralaması ve işletme programı döngü başına toplam 61 saniyelik adsorpsiyon süresi ile oluşturulmuştur. Deneysel sonuçlar, saflık ve geri kazanımı maksimize ederken enerji gereksinimini minimize eden döngü konfigürasyonunu belirlemek için analiz edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

- **CO2 Adsorpsiyon İzotermleri**

Ticari aktif karbonun gaz tutma davranışı, CO2 gazları için 0, 5, 15, 30 ve 40 oC sıcaklıklarında ve 0–6 bar basınç aralığında yapılan adsorpsiyon izoterm deneyleri ile araştırılmıştır. Hidrojen saflaştırma ve PSA tabanlı gaz ayırmadaki önemleri nedeniyle seçilen bu gazlara ait veriler, adsorbanın kapasitesi, sıcaklık etkisi ve seçicilik eğilimleri hakkında önemli bilgiler sağlamıştır.

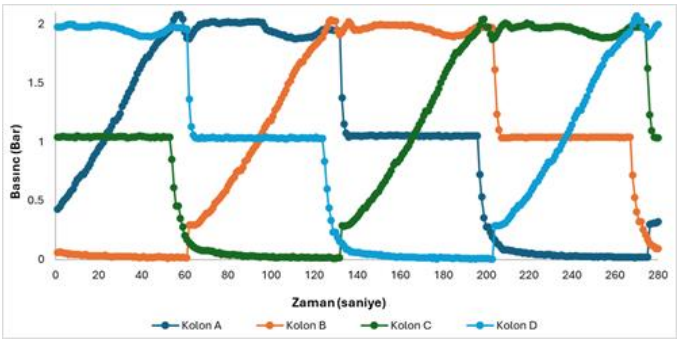


Şekil 1. Ticari Aktif Karbon Kullanılarak CO2 Adsorpsiyon İzotermleri ve İzoterm Modeli Uygunluk Sonuçları

Ticari aktif karbon üzerinde CO2 adsorpsiyon izotermleri 0–40 oC sıcaklık aralığında ve 0–6 bar basınçta ölçülmüş olup, elde edilen izotermler CO2 ile adsorban yüzeyi arasında güçlü afiniteye sahip tipik Tip I davranışı sergilemiştir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi belirgin şekilde azalmış, bu da sürecin ekzotermik karakterini doğrulamıştır. Örneğin, 6 bar ve 0 oC'de kapasite yaklaşık 6,9 mol/kg iken, 40 oC'de 3,6 mol/kg seviyesine düşmüştür. 30 oC'de elde edilen veriler Langmuir, Sips ve Çift-Site Langmuir (DSL) izoterm modelleri ile uyumlandırılmış ve tüm modeller yüksek uyum göstermiştir. Bu sonuçlar, ticari aktif karbonun özellikle düşük sıcaklıkta VPSA tabanlı CO2 giderim uygulamaları için uygun olduğunu ortaya koymaktadır.

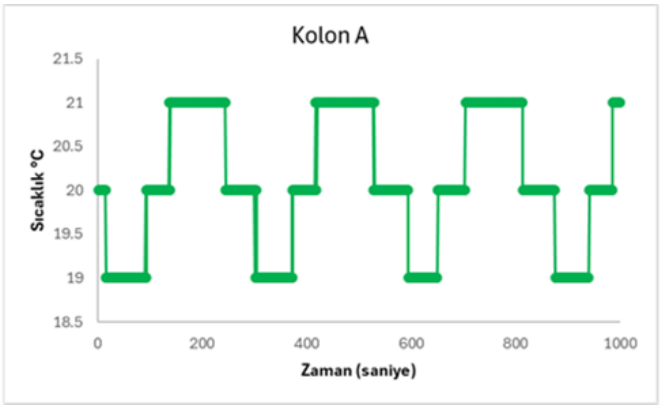
- **VPSA Sonuçları**

Dört kolonlu PSA sistemi, kolonların faz dışı çalışarak sürekli gaz ayrımı yaptığı tekrarlayan bir döngü izlediği Şekil 3'te görülmektedir. Her kolon sırasıyla yaklaşık 2 bar basınçta adsorpsiyon, basınç düşüşü ile basınçsızlaştırma, 0,2 barda desorpsiyon/temizleme ve kademeli basınçlandırma aşamalarından geçmektedir. Bu senkronize çalışma, her zaman farklı aşamalarda olan kolonlar sayesinde kesintisiz işletim sağlar.



Şekil 3. PSA sisteminin basınç profili: Döngüsel kolon çalışması

Döngü süresi kolon başına yaklaşık 250-300 saniyedir ve yumuşak basınç geçişleri iyi senkronize edilmiş valf işlemlerini gösterir. Hızlı basınç düşürme aşaması etkili desorpsiyona işaret eder ancak adsorban aşınmasını azaltmak için basınç eşitlemesi gerekmektedir. Nispeten kısa tahliye aşaması etkin adsorban rejenerasyona işaret etmektedir. Genel olarak sistem, verimliliği optimize etmek için detaylı araştırma gereksinimi ile birlikte istikrarlı bir döngüsel performans göstermektedir.

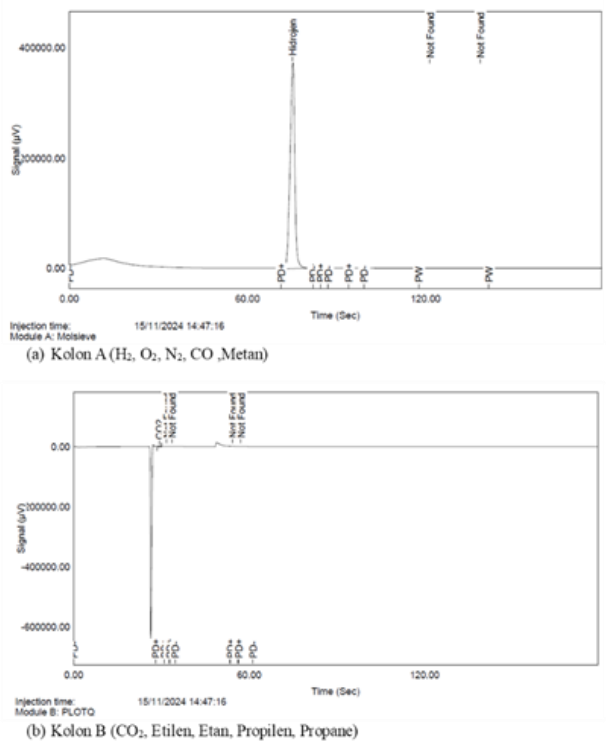


Şekil 4. PSA sisteminin sıcaklık profili: Döngüsel kolon çalışması

PSA sisteminin sıcaklık profili, proses aşamalarına bağlı döngüsel değişimler Şekil 4 ile gösterilmektedir. Adsorpsiyon süreci, ekzotermik etkiyle sıcaklığı ~21–23,5 oC'ye çıkarırken; basınçsızlaştırma ve desorpsiyon, gaz genişlemesi ile sıcaklığı ~19–20 oC'ye düşürmektedir.

Hidrojen (H2) kütle akış ölçümleri 800 saniyelik süre boyunca 0,2–1,8 L/dk aralığında dalgalanmaktadır. Yaklaşık 1,8 L/dk'ye ulaşan zirveler adsorpsiyon aşamalarını, 0,2 L/dk seviyelerine inen düşüşler ise basınçsızlaştırma, temizleme veya ters akış adımlarını göstermektedir. Düzenli tepe ve dip noktaları, PSA çevriminin yaklaşık 1,0 L/dk ortalama akışla kararlı şekilde çalıştığını ve sürekli hidrojen üretimi sağladığını ortaya koymaktadır.

Safsızlaştırma işlemi sonucunda, VPSA sisteminden elde edilen saflaştırılmış hidrojen gazı, GC gaz analizörü ile analiz edilmiştir (Şekil 6). Analiz sonuçlarına göre, ürün gazı %99,01 oranında H2 içermekte olup, çok düşük miktarlarda CO2 (%0,07), O2 (%0,41) ve N2 (%0,51) tespit edilmiştir.



Şekil 6. Gaz Kromatografi Analizi sonuçları

Kaynakça

[1] M. El-Adawy, I.B. Dalha, M.A. Ismael, Z.A. Al-Absi, M.A. Nemitallah, Review of Sustainable Hydrogen Energy Processes: Production, Storage, Transportation, and Color-Coded Classifications, Energy and Fuels (2024). https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.4C04317/ASSET/IMAGES/MEDIUM/EF4C04317_0024.GIF.

[2] IRENA, Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysers to Meet the 1.50C Climate Goal, International Renewable Energy Agency (2020) 105. www.irena.org/publications (accessed April 1, 2025).

[3] Global Hydrogen Review 2022 – Analysis - IEA, (n.d.). https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2022 (accessed March 31, 2025).

[4] Z. Du, C. Liu, J. Zhai, X. Guo, Y. Xiong, W. Su, G. He, A Review of Hydrogen Purification Technologies for Fuel Cell Vehicles, Catalysts 11 (2021) 393. https://doi.org/10.3390/catal11030393.

[5] S. Mishra, R.K. Upadhyay, Review on biomass gasification: Gasifiers, gasifying mediums, and operational parameters, Mater Sci Energy Technol 4 (2021) 329–340. https://doi.org/10.1016/J.MSET.2021.08.009.

[6] N. Pal, M. Agarwal, K. Maheshwari, Y.S. Solanki, A review on types, fabrication and support material of hydrogen separation membrane, Mater Today Proc 28 (2020) 1386–1391. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.806.

[7] C. Song, Q. Liu, S. Deng, H. Li, Y. Kitamura, Cryogenic-based CO2 capture technologies: State-of-the-art developments and current challenges, Renewable and Sustainable Energy Reviews 101 (2019) 265–278. https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.018.

[8] A. Golmakani, S. Fatemi, J. Tamnanloo, Investigating PSA, VSA, and TSA methods in SMR unit of refineries for hydrogen production with fuel cell specification, Sep Purif Technol 176 (2017) 73–91. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.11.030.

[9] P.A. Webley, A. Qader, A. Ntiamoah, J. Ling, P. Xiao, Y. Zhai, A New Multi-bed Vacuum Swing Adsorption Cycle for CO2 Capture from Flue Gas Streams, Energy Procedia 114 (2017) 2467–2480. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1398.

[10] J. Wang, X. Chen, T. Du, L. Liu, P.A. Webley, G. Kevin Li, Hydrogen production from low pressure coke oven gas by vacuum pressure swing adsorption, Chemical Engineering Journal 472 (2023) 144920. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144920.

[11] B. Liu, X. Yu, W. Shi, Y. Shen, D. Zhang, Z. Tang, Two-stage VSA/PSA for capturing carbon dioxide (CO2) and producing hydrogen (H2) from steam-methane reforming gas, Int J Hydrogen Energy 45 (2020) 24870–24882. https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2020.06.264.

[12] S. Fakher, A. Khlaifat, A.M. Salib, A. Elsayed, Development of Volumetric Adsorption Isotherms for Volcanic Fly Ash from Egypt for Carbon Dioxide Capture Under Elevated Pressure and Temperature, Processes 2025, Vol. 13, Page 1570 13 (2025) 1570. https://doi.org/10.3390/PR13051570.

Ultrasonik Etki ile PVDF-HFP Düz Levha Membran Performansının İncelenmesi

Ayşe Dişkaya [1,*], Turgay Pekdemir [2] & Osman Nuri Ata [3]
[1] Kimya Mühendisliği Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Bolu Abant Izzet Baysal Üniversitesi
[3] Kimya Mühendisliği Atatürk Üniversitesi
ayse.diskaya@ibu.edu.tr

Özet

Günümüz dünyasında artan nüfus, sanayileşme, kontrolsüz tarımsal faaliyetler ve iklim değişikliğinin yol açtığı düzensiz yağışlar, kuraklık, gezegenimizin tatlı su kaynakları üzerindeki baskıyı her geçen gün artırmaktadır. Çağımızın önemli sorunlarından biri haline gelen tatlı su kıtlığına çözüm getirilmesinde, özellikle kurak ve yarı kurak bölgelerde, alternatif tatlı su üretim teknolojilerinin geliştirilmesi büyük bir gereklilik haline gelmiştir. Bu bağlamda, membran distilasyonu (MD) prosesi, kolay kurulumu, az yer kaplaması, yüksek tuz giderim kapasitesi ve atık/yenilenebilir enerji kaynaklarıyla entegre çalışabilme yeteneği gibi avantajları sayesinde dikkat çeken bir teknolojidir. Ancak MD' nin yaygın kullanımını sınırlandıran en önemli dezavantajlarından biri süzüntü akısının düşük olmasıdır. MD performansının iyileştirilmesinde; ultrasonik iyileştirme teknolojisi membran ayırma işlemlerinde uygulanmaktadır. Bu çalışma kapsamında, Poli(viniliden florür-kohekzafloropropilen) (PVDF-HFP) düz levha membran akısının iyileştirilmesi amacıyla ultrasonik etkiden yararlanılmıştır. Ultrasonik etkinin, membran yüzeyinde oluşan kirlilikleri gidererek, sıcaklık ve konsantrasyon polarizasyonunu azaltarak membran performansını iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Bu çalışmada, ultrases ile modifiye edilmiş, ultrases destekli doğrudan temaslı membran distilasyon (US-DCMD) konfigürasyonunda, %0-%25-%50-%75 amplitüd değerlerinde ultrases uygulanarak deneyler gerçekleştirildi. Ultrases pasif durumdayken yaklaşık 1,79 kg/m2h akı elde edilmiştir. Ultrases aktif durumda %75 amplitüde değerinde çalıştırıldığında ise, bu değer yaklaşık 4,52 kg/m2h' ulaşmıştır. Elde edile bulgularda, amplitüd değerinin artmasıyla, membran akılarında %0 ve %75 amplitüd aralığında yaklaşık %250'ye kadar iyileşmeler olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Membran Distilasyonu, Ultrses, Kavitasyon, Mebran Hazırlama

Problem Durumu

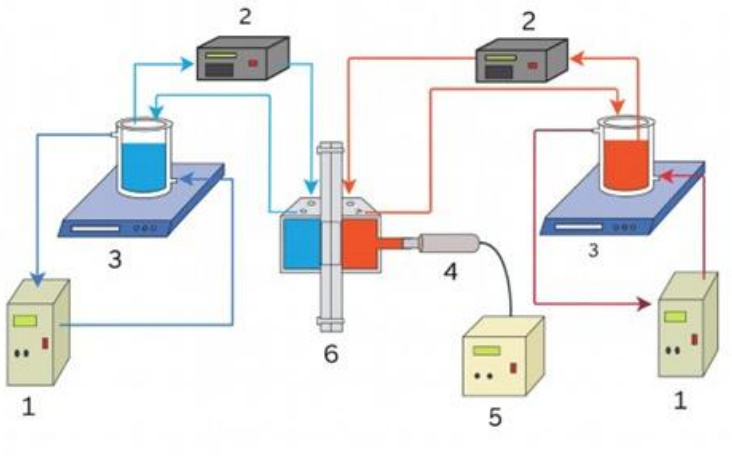
Geleneksel ayırma teknolojilerine kıyasla (MD), son yıllarda hızla gelişme gösteren, bir membran ayırma işlemi olarak öne çıkmaktadır. Diğer membran ayırma prosesleriyle karşılaştırıldığında MD; (1) inorganik iyonlar, makromoleküller ve diğer uçucu olmayan bileşenlerin %100 (teorik olarak) giderimi, (2) nispeten düşük işletme sıcaklıklarında çalışabilme, (3) geleneksel basınçla çalışan membran ayırma proseslerine kıyasla daha düşük işletme basınçları, (4) deniz suyu tuzsuzlaştırılması işleminde besleme konsantrasyonuna karşı duyarsızlık ve (5) daha az mekanik membranın mekanik özelliği gerektirmesi gibi birçok avantaja sahiptir [1]. MD sahip olduğu bu avantajlardan dolayı, deniz suyunun tuzsuzlaştırılması, atık su arıtımı ve diğer birçok uygulamada umut vadeden bir teknoloji olarak değerlendirilmektedir [2]. Ancak sahip olduğu avantajlara rağmen, MD prosesinin yaygın şekilde ticarileşmesi; yüksek enerji tüketimi, membran kirlenmesi, sıcaklık ve konsantrasyon polarizasyonu, membran ıslanması ve yüksek performanslı membran eksikliği gibi sınırlayıcı faktörlerden dolayı mümkün olamamıştır [3]. MD'deki düşük süzüntü akısı verimi; özellikle membran yüzeyinde meydana gelen sıcaklık ve konsantrasyon polarizasyonu, membran ıslanması ve kirlenmeden kaynaklanmaktadır[4]. Bu nedenle MD prosesinin verimliliğini artırmak amacıyla yenilikçi membran malzemelerin geliştirilmesi ve performanslarının iyileştirilmesine yönelik çalışmalara odaklanılmıştır. Son yıllarda, ultrasonik teknoloji, MD proseslerinde potansiyel bir geliştirme yöntemi olarak dikkat çekmektedir. Bu teknoloji, membran ayırma işlemlerinde, membran kirlenmesinin izlenmesi, membran temizliği ve süzüntü akısının artırılması gibi uygulamalarda yaygın olarak kullaılmaktadır[5]. Ultrasonik dalgaların çeşitli ortamlarda yayılması sırasında; ısı oluşumu, mekanik etkiler ve kavitasyon etkisi gibi birkaç eşzamanlı etki ortaya çıkar ve bu etkilerin birçok fiziksel ve kimyasal süreç açısından faydalı olduğu kabul edilmektedir [6]. Esasında ultrases dalgaların membran yüzeyiyle etkileşimi hem aktif karıştırma hem de kavitasyon etkisi oluşturarak, sıcaklık ve konsantrasyon polarizasyonunu azalttığı, akı performansını arttırdığı bilinmektedir[6].

Bu çalışmada, MD performansını iyileştirmek amacıyla, daldırma çöktürme yöntemiyle hazırlanan PVDF-HFP düz levha membranın US-DCMD sisteminde performans deneylerinin yapılması amaçlanmıştır. US-DCMD sisteminde belirlenen amplitüd (%0-%25-%50-%75) değerlerinde, ultrasonik kavitasyonun etkisi ve membran performanslarının nasıl değiştiği araştırılmıştır.

Yöntem

Bu çalışmada, PVDF-HFP düz levha membranın performans özelliklerinin iyileştirtirmek ve süzüntü akısı verimliliğini artırmak amacıyla ultrasonik etkiden yararlanılmıştır. Çalışmada daha önceki çalışmalarda daldırma çöktürme yöntemiyle hazırlanan ve karakterizasyon testleri yapılan membran kullanılmıştır. Membran üretiminde kullanılan çözelti, ağırlıkça %12 PVDF-HFP polimeri, %3 polietilen glikol (PEG) katkı maddesi ve %85 N, N-dimetilasetamid (DMAC) çözücüsünden oluşmaktadır.

Membranın, ultrases ile modifiye edilmiş US-DCMD sisteminde performans deneyleri yapılmıştır ve ultrasonik etki değerlendirilmiştir. Deney düzeneği Şekil 1'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1. Ultrases destekli DTMD konfigürasyonu (1: Isı değiştirici sirkülatörler, 2: Peristaltik pompalar, 3: Hassas teraziler, 4: Ultrasonik prob, 5: Ultrasonik homojenizatör, 6: Membran hücresi) [7]

Sistemde kullanılan iki adet ısı değiştirici sirkülatör yardımıyla besleme sıcaklığı 50 °C ve süzüntü sıcaklığı 20 °C olacak şekilde ayarlanmıştır. Deney başlangıcında, her iki tanka eşit miktarda çözelti konulmuş ve çözeltiler peristaltik pompalar aracılığıyla membran hücresine gönderilerek sürekli devridaim yapması sağlanmıştır. Sistem stabil duruma geldikten sonra, süzüntü tankının altına konumlandırılmış hassas terazi sıfırlanarak, her 1 saatlik süre sonunda membran akı ve iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma iki aşamada yürütülmüştür. Çalışmanın ilk aşamasında, US-DCMD sisteminde ultrases pasif durumdayken membran akı deneyleri gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise, US-DCMD sisteminde %25, %50 ve %75 olmak üzere farklı amplitüde değerlerinde ultrasonik etki uygulanarak membranın akıları ölçülmüştür. Besleme çözeltisi olarak ilk önce distile su kullanılmış, ardından 0,1 M NaCl çözeltisi kullanılarak deneyler tekrarlanmıştır. Böylece, artan amplitüd değerlerinin süzüntü akısı ve tuzluluk giderimi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Literatürde, ultrasonik etkinin membran performansı üzerinde doğrudan etkili olduğu bildirilmektedir. Bu çalışmada, PVDF-HFP düz levha membranın kullanıldığı ultrasonik destekli doğrudan temaslı membran distilasyon (US-DCMD) sisteminde, uygulanan ultrasonik etkinin performansa olan etkisi incelenmiştir. Ultrases dalgalarıyla oluşturulan kavitasyon ve karıştırma etkisinin, membran yüzeyindeki kirlilikleri uzaklaştırarak, sıcaklık ve konsantrasyon polarizasyonunu azaltarak membran akısını artırdığı gözlemlenmiştir.

Amplitüd değerinin artırılmasıyla birlikte, membran akı performansında anlamlı iyileşmeler elde edilmiştir. Özellikle ultrasonik sistem pasif durumda iken yaklaşık 1,79 kg/m²·h olan süzüntü akısı, ultrasesin %75 amplitüd değerinde çalıştırılmasıyla yaklaşık 4,52 kg/m²·h seviyesine ulaşmıştır. Elde edilen sonuçlar, %0 ile %75 amplitüd aralığında membran akısında yaklaşık %250'ye varan bir artış sağlandığını ortaya koymaktadır.

Bu bulgular, klasik MD sistemlerinde karşılaşılan düşük süzüntü verimi probleminin, ultrasonik etki sayesinde önemli ölçüde iyileştirilebileceğini göstermektedir. Böylece, membran distilasyonu teknolojisinin daha yaygın bir kullanım alanına sahip olması ve endüstriyel uygulamalarda etkin bir alternatif hâline gelmesi mümkün olacaktır. Özellikle, yüksek performanslı membranların ve modüllerin geliştirilmesi, bu sürecin ticarileşmesini destekleyecektir.

Kaynakça

[1] P. Wang and T. S. Chung, “Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring,” J Memb Sci, vol. 474, pp. 39–56, Jan. 2015, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2014.09.016.

[2] P. Biniaz, N. T. Ardekani, M. A. Makarem, and M. R. Rahimpour, “Water and Wastewater Treatment Systems by Novel Integrated Membrane Distillation (MD),” ChemEngineering 2019, Vol. 3, Page 8, vol. 3, no. 1, p. 8, Jan. 2019, doi: 10.3390/CHEMENGINEERING3010008.

[3] D. Hou, G. Dai, H. Fan, H. Huang, and J. Wang, “An ultrasonic assisted direct contact membrane distillation hybrid process for desalination,” J Memb Sci, vol. 476, pp. 59–67, Feb. 2015, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2014.11.028.

[4] C. Zhu and G. Liu, “Modeling of ultrasonic enhancement on membrane distillation,” J Memb Sci, vol. 176, no. 1, pp. 31–41, Aug. 2000, doi: 10.1016/S0376-7388(00)00426-9.

[5] R. Zhang, Y. Huang, C. Sun, L. Xiaozhen, X. Bentian, and Z. Wang, “Study on ultrasonic techniques for enhancing the separation process of membrane,” Ultrason Sonochem, vol. 55, pp. 341–347, Jul. 2019, doi: 10.1016/J.ULTSONCH.2018.12.041.

[6] D. Hou, Z. Wang, G. Li, H. Fan, J. Wang, and H. Huang, “Ultrasonic assisted direct contact membrane distillation hybrid process for membrane scaling mitigation,” Desalination, vol. 375, pp. 33–39, Nov. 2015, doi: 10.1016/J.DESAL.2015.07.018.

[7] Yavuz, A. B. (2023). Membran Distilasyonu İçin Membran Hazırlanması Ve Ultrasonik Kavitasyonun Membran Distilasyonu Üzerine Etkilerinin İncelenmesi (Doctoral Dissertation, Atatürk Üniversitesi)”

Manyetik Özellikli Cu/SiO2@Fe3O4 Katalizörü ile Amonyak Boran Hidrolizinden Hidrojen Üretimi

Selin Güzel [1,*], Yusuf Başar Koymatlı [1], Selina Küçükhasanoğlu [1] & Ercan Özdemir [1]
[1] Kimya Mühendisliği Gebze Teknik Üniversitesi
s.guzel2021@gtu.edu.tr

Özet

Bataryalara kıyasla daha yüksek enerji yoğunluğu sunan Polimer Elektrolit Membran (PEM) yakıt hücrelerinin kullanımı, elektrikli cihazların daha uzun süre çalışmasını mümkün kılmaktadır. PEM yakıt hücreleri yakıt olarak hidrojen kullandığından, sıfır emisyonla ve yüksek enerji dönüşüm verimliliğiyle elektrik enerjisi üretmekte; yan ürün olarak ise yalnızca saf su açığa çıkmaktadır. Ancak PEM yakıt hücrelerinin yaygınlaşması, düşük maliyetli hidrojen üretim yöntemlerinin geliştirilmesine ve hidrojenin sürdürülebilir biçimde temin edilmesine bağlıdır.

Hidrojenin depolanması yöntemleri arasında, kimyasal bileşiklerin hidrojen kaynağı olarak kullanılması gaz veya sıvı halde depolamaya göre daha avantajlı ve güvenilir bir yöntem olarak değerlendirilmektedir. Bu kapsamda, kütlece %19.6 hidrojen içeriğine sahip amonyak borandan elde edilen hidrojen, taşınabilir uygulamalarda kullanılan PEM yakıt hücreleri için etkili bir yakıt kaynağıdır. Amonyak boranın hidroliz reaksiyonunun hızını artırmak ve istenilen miktarda hidrojen üretimini sağlamak amacıyla heterojen katalizörlerin kullanımı büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmada, PEM tipi yakıt hücrelerinde ihtiyaç duyulan saf hidrojenin etkin bir şekilde amonyak boran hidrolizinden elde edilmesi için manyetik özellikli SiO2@Fe3O4 destekli bakır katalizör geliştirilmesi hedeflenmiştir. Manyetik özellik, hidroliz sonrası katalizörün çözeltiden ayrılmasında karşılaşılan zorlukları önlemek amacıyla tasarlanmıştır. Böylece, reaksiyon sonrasında basit bir mıknatıs yardımıyla çözeltiden kolaylıkla ayrılabilen katalizör yeniden kullanılabilmektedir.

Çalışmanın ilk aşamasında hematit (Fe2O3) sentezlenmiştir. Katalitik olarak aktif bakır metalinin homojen bir şekilde dağılabilmesi için hematit yüzeyi, yüksek yüzey alanına sahip silika ile kaplanmıştır (SiO2@Fe2O3). Yüksek yüzey alanlı silika elde etmek amacıyla tetraetil ortosilikatın (TEOS) kullanıldığı sol-jel yöntemi uygulanmıştır. Ardından, inert atmosfer altında yüksek sıcaklıkta çekirdekteki hematit, manyetite indirgenerek manyetik özellik kazandırılmış SiO2@Fe3O4 destek malzemesi hazırlanmıştır. Son aşamada, indirgeme–çöktürme yöntemi ile destek malzemesi üzerine bakır yüklenmiştir (Cu/SiO2@Fe3O4). Elde edilen bu katalizörün, amonyak boranın hidroliz reaksiyonundaki katalitik performansı ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen, Amonyak Boran, Polimer Elektrolit Membran, Manyetik Katalizör

Problem Durumu

Artan nüfus yoğunluğuyla birlikte enerjiye olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Dünyadaki enerji ihtiyacının yaklaşık %80'i fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Sınırlı sayıdaki fosil yakıt kaynaklarının bu hızda ve yoğunlukta kullanımıyla beraber tükenebilme riski, alternatif enerji kaynakları için araştırmalar yapılmasını zorunlu kılmıştır [1]. Bu durum, yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelimi artırmıştır. Hidroelektrik, güneş, rüzgâr ve jeotermal enerji gibi kaynaklar yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak üretim-tüketim dengesizliği ve depolanamama gibi sorunlar nedeniyle hidrojen gibi çevre dostu ve depolanabilirliği daha kolay enerji taşıyıcılarına yönelik çalışmalar öne çıkmaktadır.

Hidrojenin gaz veya sıvı olarak fiziksel depolanması; düşük yoğunluk, yüksek basınç ihtiyacı ve enerji maliyetleri nedeniyle çeşitli zorluklar barındırmaktadır [2]. Bu nedenle, hidrojenin kimyasal bileşiklerde depolanması daha güvenilir bir alternatif olarak değerlendirilmektedir. Bu kapsamda, kütlece %19.6 oranında hidrojen içeren amonyak boran (NH_3BH_3), diğer kimyasal depolayıcılara kıyasla daha ideal bir aday olarak öne çıkmaktadır [3].

Polimer Elektrolit Membran (PEM) yakıt hücreleri, yakıt olarak hidrojen kullanan yüksek verimli ve çevresel etkileri en düşük güç kaynağıdır [4]. Amonyak boran hidrolizinden elde edilen hidrojenin PEM yakıt hücrelerine kaynak olması hedeflenmiştir. Çevre sıcaklığında, basıncında ve katalizör eşliğinde gerçekleşen amonyak boran hidrolizi reaksiyonu (1) numaralı eşitlikte gösterilmiştir.

$$NH_3BH_3 + 2H_2O \rightarrow NH_4^+ + BO_2^- + 3H_2,\ \Delta H = -156\ kJ/mol \qquad (1)$$

Ekzotermik özellik gösteren hidroliz reaksiyonu (1) sonucu kontrol edilebilir bir ısı açığa çıkmaktadır ve zararlı herhangi bir yan ürün oluşmamaktadır. Hidroliz reaksiyonunun kontrollü ve hızlı bir şekilde gerçekleşmesi, bu sayede kesintisiz ve stabil enerji üretimi için katalizör kullanımı zorunludur. Bu doğrultuda, farklı katalizörlerin kullanıldığı deneysel çalışmalarla en iyi reaksiyon veriminin elde edilmesi amaçlanmaktadır. Soy metaller (Ru, Rh, Pt) yüksek katalitik aktiviteye sahip olsa da yüksek maliyetleri nedeniyle kullanımları sınırlıdır. Bu nedenle Cu, Ni, Co, Fe gibi geçiş metalleri tercih edilmektedir [5]. Son yıllarda yapılan çalışmalar, özellikle bakır bazlı geçiş metali katalizörlerinin bu süreçte kullanılabileceğini göstermektedir. Katalizörlerin aktivitesini arttırmak amacıyla destek malzemeleri kullanılmaktadır. Destek malzemeleri kullanımındaki temel amaç gözenkli bir yapı oluşturarak yüzey alanını arttırmaktır. Genellikle, katalizör destekleri için malzemeler yüksek yüzey alanı, kimyasal kararlılık ve metal parçacıklarını yüzey üzerinde yüksek oranda dağıtma kapasitesi göstermektedir [6].

Yapılan çalışmada katalizör olarak soy olmayan metallerden bakır nanopartikülleri (Cu) ve destek malzemesi olarak manyetik bir şekilde ayrıştırabilen yeniden kullanılabilir silika kaplı demir oksit kullanılmaktadır. Destek malzemesinin oluşumunda çekirdek-kabuk yapısı kullanılarak çekirdeğinde demir oksit ve kabuk olarak silika kaplama yapılmıştır. Çekirdekte yer alan manyetit (Fe_3O_4) reaksiyon sona erdikten sonra katalizörlerin basit bir mıknatısla ayrılabilmesine olanak sağlamaktadır. Yeniden kullanılabilir ve manyetik bir şekilde ayrıştırabiliyor olması santrifüj ve filtrasyon yöntemleriyle ayırmaya göre daha kolay, sürdürülebilir ve uygun maliyetlidir. Demir oksitin manyetik özellikle ayrıştırılmasına karşın katalitik tepkimeye katılımı söz konusudur. Bunu engellemek ve kontrol edilebilir şekle sahip olmasını sağlamak için silikayla kaplanmıştır.

Yapılan çalışmada yüksek katalitik aktivite ve katalizörün birden çok kullanımı hedeflenmiştir. Çalışmada sentezlenen bakır katalizör ilk defa çekirdek kabuk yöntemiyle elde edilen silika kaplı manyetit destek malzemesiyle sentezlenip amonyak boran hidrolizinde kullanılmıştır.

Yöntem

Çalışma kapsamında uygulanan yöntem ana hatlarıyla aşağıda gösterilmiştir:

- Hematit sentezi (α-Fe2O3)

Pyrex cam şişe içerisine 50 mL 2M demir (III) klorür (FeCl3) çözeltisi hazırlandıktan sonra, bu çözeltiye 50 mL trietilamin damla damla ilave edilmiş ve 15 dakika karıştırılmıştır. Şişe kapağı kapatıldıktan sonra 110 ℃ lik etüvde 8 gün statik beklemeye bırakılmıştır. Elde edilen hematit nanopartikülleri santrifüjle ayrılıp kurutulmuştur.

- Silika sentezi ve hematit üzerine kaplanması (SiO2@α-Fe2O3)

Sentezlenen hematit mikroküreleri (0.10g), 100 ml etanol ile çözülmüş ve 5 dakika disperse edilip 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Kaplamada kullanılacak olan α-Fe2O3:SiO2 oranı 1:2 seçilmiştir. 14.8 mL amonyak (NH3) çözeltisi ve 5 mL su eklenerek sıcaklık 60 ℃'ye ayarlanmıştır. Bu çözeltiye, 0.74 mL TEOS eklenerek 2 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karıştırma ve kaplama işleminden sonra vakumlu filtrasyon ve etanol ile yıkama yöntemiyle ayrıştırılmıştır. Elde edilen silika-hematit nanokompoziti vakumlu etüvde 90 ℃'de kurutulmuştur.

- SiO2@Fe3O4 sentezi

Elde edilen silika-hematit nanokompoziti, azot atmosferinde yüksek sıcaklığa tabi tutularak yapıdaki hematit (α-Fe2O3) indirgenerek manyetite (Fe3O4) dönüştürülmüştür. İndirgeme sonrası manyetik özellik taşıyan silika-manyetit nanokompoziti elde edilmiş ve proje kapsamında katalizör destek malzemesi olarak kullanılmıştır.

- Cu/SiO2@ Fe3O4 katalizörünün sentezi

Etüvde kurutulan destek malzemesi (SiO2@Fe3O4), uygun miktarda metal yüklemeye karşılık gelecek şekilde distile suda çözünmüş bakır nitrat çözeltisine ilave edilerek ultrasonik banyoda 10 dakika karıştırılmıştır. Manyetik karıştırıcıda adsorblanması için 2 saat karıştırıldıktan sonra 0.2 molar sodyum borhidrür çözeltisi kontrollü bir şekilde damla damla çözeltiye eklenmiştir. İndirgenmenin tam olarak sağlanması için BH_4^- : Cu^{2+} mol oranı 5 olarak kullanılmıştır. Çözeltiden hidrojen çıkışı sona erdikten sonra çözünebilir safsızlıklar su ile yıkanarak uzaklaştırılmış ve son olarak santrifüj yardımı ile katalizör sıvı fazdan ayrılmıştır. Elde edilen katalizör vakum fırınında 90℃'de kurutulmuştur.

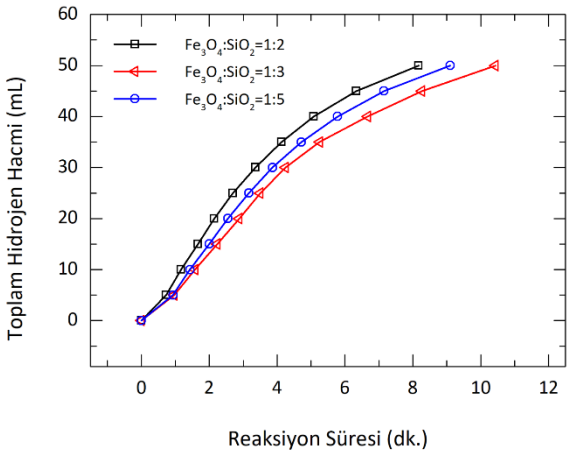
- Hidroliz testleri ve hidrojen üretim hızı tespiti

Sentezlenen katalizörler amonyak boranın hidroliz tepkimesi için belirlenen standart reaksiyon koşullarında katalitik olarak test edilmiş ve hidrojen üretim hızları tespit edilmiştir. Hidroliz testleri için dört boyunlu, manyetik karıştırıcılı ve ceketli reaktör kullanılmıştır. Çalışma sıcaklığının reaksiyon boyunca sabit kalması için reaktör ceketinden su sirkülasyonunu sağlayacak soğutucu termostat sisteme bağlanmıştır. Reaktöre katalizör yüklendikten sonra amonyak boran çözeltisi beslenmiştir. Tepkime sürecinde açığa çıkan hidrojen, gaz yıkama ünitesinden suyun yer değiştirmesini sağlamıştır. Dereceli mezürde toplanan su belirli periyotlarda ölçülerek kaydedilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

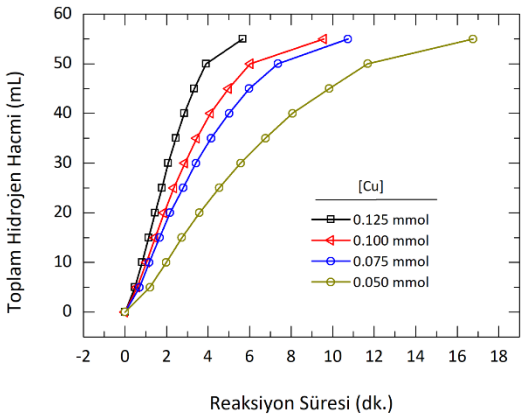
Çalışma kapsamında manyetit-SiO2 destekli katalizörler için tüm önemli test parametreleri amonyak boranın katalitik hidroliz tepkimesi için yüksek verimli bir katalizör elde etmek için sistematik olarak analiz edilmiştir. Modifiye edilmiş her bir katalizör için katalitik aktivite testleri yapılarak en etkin katalizör bileşimi ve optimum katalizör çalışma koşullarının elde edilmiştir. Katalizörlerin katalitik aktiflikleri üretilen hidrojen molünün birim zamanda kullanılan katalizör molüne oranını ifade eden çevrim frekansı (TOF) cinsinden belirlenmiştir.

Cu/SiO2@Fe3O4 katalizöründe, destek malzemesinde yer alan SiO2 nin miktarı değiştirilerek kaplamanın etkisinin katalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir. Hematit miktarı 100 mg sabit tutularak Hematit:SiO2 oranları olarak 1:2, 1:3 ve 1:5 kullanılarak üç farklı destek malzemesi sentezlenmiştir. Bu destek malzemeleri üzerinde kimyasal indirgeme – çöktürme yöntemi ile ağırlıkça %10 Cu yüklenmiştir. .Katalitik aktivite testleri, 0.1 M NaOH içeren koşullar altında 25°C'de 1 mmol amonyak boran ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 1' de görüldüğü üzere, en yüksek hidrojen üretim hızı Fe3O4:SiO2 oranı 1:2 de elde edilmiştir. Hesaplanan TOF değeri 5.11 dk-1 dir.



Şekil 1 – Amonyak boranın Cu/SiO2@Fe3O4 katalizörü varlığında hidrolizinde Fe3O4:SiO2 oranının hidrojen üretim hızına etkisi

Diğer bir önemli parametre olan NaOH derişiminin etkisi, farklı molaritelerde (0 M, 0.1 M, 0.25 M, 0.5 M ve 1 M) hazırlanmış NaOH çözeltileri ve 1 mmol amonyak boran (NH3BH3) varlığında incelenmiştir. NaOH konsantrasyonunun 0.1 M olduğu koşulda en yüksek çevrim frekansı (TOF) değerine ulaşılmıştır. Katalizör/yakıt oranı testlerinde ise yakıt miktarı 1 mmol sabit tutularak, 0.05 mmol, 0.075 mmol, 0.1 mmol ve 0.125 mmol Cu içeren katalizörler sentezlenmiş ve hidroliz reaksiyonlarında deneysel testler gerçekleştirilmiştir (Şekil 2). 0.075 mmol Cu içeren katalizör ile yapılan çalışmada TOF değeri 5.29 dk^{-1} olarak hesaplanmış ve bu koşullar altında çalışmaya devam edilmiştir.



Şekil 2 - Cu/SiO2@Fe3O4 katalizörü metal miktarına bağlı katalitik aktivite testleri

Sıcaklık optimizasyonu için 20 – 40 °C aralığında 0.1 M NaOH konsantrasyonunda ve katalizör/yakıt oranı 0.075 olacak şekilde yapılan testler sonucunda en yüksek katalitik aktiviteye 40 °C'de 7.10 dk-1 TOF değeriyle ulaşılmıştır. Optimize edilen şartlarda aktivasyon enerjisini hesaplamak için Arhenius denkleminden yararlanılmıştır. Cu/SiO2@Fe3O4 katalizörü varlığında amonyak boranın hidroliz reaksiyonu için aktivasyon enerjisi 54.65 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Kaynakça

[1] Sakata, Y., Tamaura, Y., Imamura, H., & Watanabe, M. (2006). Preparation of a new type of $CaSiO_3$ with high surface area and property as a catalyst support. In E. M. Gaigneaux, M. Devillers, D. E. De Vos, S. Hermans, P. A. Jacobs, J. A. Martens, & P. Ruiz (Eds.), Studies in surface science and catalysis (Vol. 162, pp. 331–338). Elsevier. https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)80924-9

[2] Umegaki, T., Yan, J.-M., Zhang, X.-B., Shioyama, H., Kuriyama, N., & Xu, Q. (2009). Boron- and nitrogen-based chemical hydrogen storage materials. International Journal of Hydrogen Energy, 34(5), 2303–2311. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.01.002

[3] Wang, C., Zhao, J., Du, X., Sun, S., Yu, X., Zhang, X., Lu, Z., Li, L., & Yang, X. (2021). Hydrogen production from ammonia borane hydrolysis catalyzed by non-noble metal-based materials: A review. Journal of Materials Science, 56(4), 2856–2878. https://doi.org/10.1007/s10853-020-05493-7

[4] Zhang, J., Chen, C., Yan, W., Duan, F., Zhang, B., Gao, Z., & Qin, Y. (2016). Ni nanoparticles supported on CNTs with excellent activity produced by atomic layer deposition for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane. Catalysis Science & Technology, 6(7), 2112–2119. https://doi.org/10.1039/C5CY01497B

[5] Wang, C., Wang, H., Wang, Z., Li, X., Chi, Y., Wang, M., Gao, D., & Zhao, Z. (2018). Mo remarkably enhances catalytic activity of Cu@MoCo core-shell nanoparticles for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. International Journal of Hydrogen Energy, 43(15), 7347–7355. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.172

[6] Ye, S., Hall, M., & He, P. (2008). PEM fuel cell catalysts: The importance of catalyst support. ECS Transactions, 16(2), 2101. https://doi.org/10.1149/1.2982050

MXene yüzeylerinin altın nanopartiküllerle fonksiyonelleştirilmesi ve boya gideriminde kullanımı

Hayrunnisa Mazlumoğlu [1,*] & Şule Binici [2]
[1] Kimya Mühendisliği Atatürk Üniversitesi
[2] Nanobilim ve Nanoteknoloji Atatürk Üniversitesi
h.mazlumoglu@atauni.edu.tr

Özet

Çevre kirliliği, her geçen yıl Dünya genelinde geri dönüşü olmayan zararlara yol açmakta, özellikle su kaynaklarının önemli ölçüde kirlenmesine neden olmaktadır. Endüstriyel atıkların yeterince arıtılmadan su ortamlarına bırakılması, çevresel kirliliğin boyutunu büyütmektedir. Tekstil, boya, kâğıt, plastik ve kozmetik gibi birçok sanayi kolunda kullanılan sentetik boyalar, atık suda sıkça karşılaşılan, doğada kolaylıkla parçalanamayan, arıtılması güç kirleticiler arasında yer almaktadır. Çevre kirliliğiyle mücadelede geleneksel fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri belli oranda başarı sağlasa da çoğu zaman yetersiz kalmaktadır. Fotokatalitik arıtım yöntemleri, organik kirleticilerin parçalanmasında etkili ve sürdürülebilir çözümler sunmaktadır. Malzeme bilimi alanındaki gelişmelerle çevresel sorunlara yönelik yeni nesil nanomalzemelerin kullanımı giderek önem kazanmaktadır. Gelişmiş malzeme sistemlerine dayanan yeni nesil arıtım yöntemleri, çevresel sürdürülebilirlik hedeflerine ulaşmada önemli bir rol oynamaktadır.

Çalışmamızda, MXene yüzeyleri Au nanopartiküllerle fonksiyonelleştirilip boya gideriminde fotokatalitik aktivitesi belirlendi. Bu kapsamda i)Ti3AlC2 MAX fazından, 2D malzeme sınıfının olağanüstü özelliklerine sahip iki boyutlu Ti3C2Tx MXene sentezlendi, ii)nanotabakalar, PLDOPA filmiyle kaplandı, iii)film sayesinde tabakalar, Au nanopartiküllerle kontrollü bir şekilde dekore edildi ve nanokompozit üretildi, iv)nanokompozitin boya gideriminde fotokatalitik aktivitesi ve kinetiği belirlendi. Sonuçta nanokompozit oluşumunda kullanılan Au nanopartiküllerle fotokatalitik aktivitede artış ve PLDOPA film aracılığıyla kümelenmede azalma aynı zamanda kontrollü bir birikim sağlandı.

Anahtar Kelimeler: MXene, Altın Nanopartikül, Boya Giderimi, Fotokatalitik Yöntem, PLDOPA

Problem Durumu

Sanayileşmenin hızlı gelişimiyle birlikte tehlikeli atıkların miktarı ve buna bağlı olarak çevreye verdiği zarar artmaktadır. Çeşitli endüstri kollarında kullanılan boyalar, bu atık çeşitlerinden sadece biridir ve proses sonrasında bir kısmı atık sularla deşarj edilmektedir. Zehirli olmalarından dolayı boyalar, ekosistemler için önemli tehdit oluştururlar ve insan sağlığı açısından hesaplanamaz risklere sahiptirler [1]. Bu nedenle uygun "boya kirlilik-bozunma" stratejilerinin araştırılması, atık sudaki boya kirleticilerinin arıtımını sağlayabilmek için önemli bir zorunluluk haline gelmiştir. Yüksek verimlilik, çevre koruma, güvenlik ve düşük maliyete sahip fotokatalitik teknoloji, zararlı kirleticilerin verimli bir şekilde parçalanmasında giderek daha fazla ilgi çekmektedir [2].

Teknolojik ürünlerin ihtiyaç duyduğu farklı gereksinimleri karşılamak üzere, iki boyutlu (Two Dimensional-2D) malzeme grubunun en gözde üyelerinden biri olan tek tabakalı yapıda üretilen MXene'ler, sahip oldukları üstün özellikleri nedeniyle araştırmacılar tarafından yoğun bir şekilde araştırılmaktadır [3]. Çeşitli fotokatalizörler arasında MXene, ayarlanabilir bant aralığına sahip bir yarı iletken olup boya kirleticilerinin fotokatalitik bozunması konusunda giderek daha fazla dikkat çekmektedir [4].

Soy metal katalitik indirgeme yöntemi; arıtma kapasitesinin yüksek olması, kararlı kimyasal özelliği, etki süresinin kısalığı ve ikincil kirliliğin olmamasından dolayı çeşitli endüstrilerdeki boya atık sularının arıtılmasında, en etkili yöntemlerden biri olarak kullanılmaktadır [5]. Günümüzde birçok endüstri alanında yaygın olarak kullanılan değerli metaller arasında altın [6], bakır [7], gümüş [8], paladyum [9], platin [10] gibi metaller sayılabilir. Bunun yanında bir dezavantaj olarak sulu ortamda, saf haldeki soy metal nanopartiküller kümelenmeye meyillidir. Bu durum katalitik performansın zayıflamasına, spesifik yüzey alanının azalmasına, gözeneklerin tıkanmasına ve rejenerasyonun zor olmasına neden olmaktadır. Son yıllarda yapılan araştırmalarda grafen [11], silikat [12], organik polimer [13] ve metal oksit [14] gibi bazı taşıyıcıların yüzeyine, soy metal nanopartikülleri tutturulmuştur. Taşıyıcıların, yüzeylerinde soy metal nanopartiküllerinin düzgün dağılımına katkı sağlamasından dolayı soy metal yüklü kompozit malzemelerin sentezi, kümelenme oluşumunu önemli ölçüde önleyebilmektedir [15].

MXene, geniş spesifik yüzey alanı, yüzeydeki bol miktarda aktif bölge, zengin oksijen içeren fonksiyonel grupları, indirgenebilirlik ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle soy metal nanopartikülleri için mükemmel bir taşıyıcı olma potansiyeline sahiptir. Metal nanopartiküllerin bir MXene yapısı olan Ti3C2Tx yüzeyine yüklenmesi, soy metal nanopartiküllerinin kümelenmesini azaltmakta ancak Ti3C2Tx'in oksitlenmesi ve inaktive olması, hala bir dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır ve bu durum, katalitik aktivite ve kullanım ömrü üzerinde bazı olumsuz etkilere neden olmaktadır [15].

Moleküler yapısında çok sayıda amino ve katekol fonksiyonel grubu olması nedeniyle 3,4-dihidroksifenil-L-alanin polimer tabakası (PLDOPA), arayüz yapışmasına son derece elverişlidir. Hemen hemen her türlü organik ve inorganik malzeme, PLDOPA yüzeyine yapıştırılabilir ve iyi biyouyumluluk, hidrofiliklik, indirgenebilirlik ve çevreye zarar vermeme gibi birçok avantaja sahiptir. Bir yandan iç malzemeyi oksidasyondan korumak için alt tabakalara sıkı bir şekilde yapıştırılabilirken öte yandan PLDOPA'nın moleküler yapısındaki bol miktarda oksijen içeren fonksiyonel gruplar, metaller için çok sayıda aktif bağlantı alanı sağlayabilir ve bu da metal nanopartiküllerinin tek sıra halinde yüklenmesini büyük ölçüde kolaylaştırır [16].

Çalışmamızda Ti3C2Tx MXene tabakaları üzerine PLDOPA kaplandı ve Au nanopartiküllerle dekore edlidi. Elde edilen MXene/PLDOPA/AuNP nanokompozitinin, boya gideriminde fotokatalitik aktivitesi ve kinetiği belirlendi.

Yöntem

MXene sentezi gerçekleştirilirken, minimal yoğun katman delaminasyon yöntemi kullanıldı [3]. 9 M 10 mL HCl asit ve 0,8 g LiF 5 dakika boyunca karıştırıldı. 0,1 g Ti3AlC2 tozu, yavaş yavaş ilave edildi ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Elde edilen asidik karışım, santrifüjleme (5 dk, 3500 rpm'de) yoluyla deiyonize su ile yıkandı. Bu yıkama işlemi, pH 6-7 oluncaya kadar tekrarlandı. Siyah Ti3C2Tx bulamacı, kalın siyah bir kek oluşturacak şekilde bir filtre kağıdında vakumla filtrelendi ve kurutuldu. Kuruduktan sonra eksfoliye olmuş ürünün 0,3 g miktarı 150 mL deiyonize suda dağıtıldı ve 1 saat sonike edildi. Santrüj sonrası koyu yeşil renkli süpernatan alındı ve oda şartlarında saklandı.

Au nanopartikül sentezi Turkevich yöntemi ile yapıldı [17]. 1mM HAuCl4 50 ml çözelti 1200 rpm'de karıştırılarak kaynama noktasına kadar ısıtıldı. Karışma işlemi sırasında 1,65 ml 0,01 M tri-sodyum sitrat çözeltisi ilave edildi. Şarap rengi elde edildikten sonra karışım soğumaya bırakıldı ve oda şartlarında saklandı.

Nanokompozit üretimi için 6 mg MXene ve 2 mg Au nanopartikül 30 mL Tristampon çözeltisi (10 mM, pH 8,5) içinde dağıtıldı. Karışım işlemi devam ederken üzerine 6 mg L-DOPA ilave edildi ve polimerizasyonun gerçekleşmesi için elde edilen karışım 3 saat, 300 rpm hızda karıştırıldı. Santrifüj işlemi sonrası süpernatant atıldı ve nanokompozit kurumaya bırakıldı.

Boya giderimi deneylerinde metilen mavisi (MB) kullanıldı. Nanokompozitten 0,2 mg/mL konsantrasyonda 1 mL alındı ve 2x10-6 M 10 mL MB ile karıştırıldı. Karışım çalkalayıcıda karıştırılarak, güneş ışığı altında boya indirgenmesi sağlandı ve belirli aralıklarla çözeltiden alınan örneklerle UV spektrumları takip edildi. Elde edilen dataların grafiğe geçirilmesiyle fotokatalitik aktivite ve farklı sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmesiyle kinetik belirlendi.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Endüstride kullanılan boyaların atık su ile deşarj edilmesi, çevre kirliliğinin en önemli nedenlerindendir. Bu tehlikenin önüne geçmek için ulusal ve uluslararası ölçekte önlemler alınmaktadır. Ülkemizde, mevzuatta yer alan Çevre Kanunu'nun amacı "bütün canlıların ortak varlığı olan çevrenin, sürdürülebilir çevre ve sürdürülebilir kalkınma ilkeleri doğrultusunda korunmasını sağlamak"tır. Kanunda "Her türlü atık ve artığı, çevreye zarar verecek şekilde, ilgili yönetmeliklerde belirlenen standartlara ve yöntemlere aykırı olarak doğrudan ve dolaylı biçimde alıcı ortama vermek, depolamak, taşımak, uzaklaştırmak ve benzeri faaliyetlerde bulunmak yasaktır." ifadesi ile çevrenin korunmasına ilişkin önlemler ve yasaklar belirtilmiştir [18].

Sürdürülebilir Kalkınma Amacı 6 "Temiz Su ve Sanitasyon" başlığı, her fert için erişilebilir su, atık su uygulamalarını ve sürdürülebilir su yönetimini garanti altına almaktadır. Dünya nüfusunun %40'tan fazlasını etkileyen su kıtlığının, küresel ısınma sonucu daha da artacağı ve tüm kıtaları etkileyecek önemli bir problem oluğu ifade edilmektedir. 2030 yılına kadar kirliliğin azaltılarak, arıtılmamış atık su oranının yarıya indirilerek su kalitesinin yükseltilmesi; uluslararası iş birliği ile atık su arıtımı teknolojileri ile ilgili faaliyetlerin desteğinin artırılması; atıkların çevreye ve insan sağlığına olan tehditlerinin en aza indirilmesi için hava, su ve toprağa deşarjıyla ilgili gerekli tedbirlerin alınması hedefler arasında yer almaktadır [19].

Çalışmamızda, son zamanlarda atık su artımında geniş yer bulan fotokatalitik yöntemde kullanılmak üzere aktivitesi yüksek nanokompozit malzeme üretilmiştir. 2D malzeme özellikleri ile üretilen bu nanokompozitin ticari boyuta taşınması sonucu çevre kirliliği konusunda ulusal ve uluslararası ölçekte amaç ve tedbirlere hizmet edecek, çevre kirliliğini temizlemede ileri seviye bir teknoloji olan

fotokatalitik yöntemde kullanılacak etkili bir fotokatalizör üretileceği ve yaygın etkisinin yüksek olacağı düşünülmektedir.

Kaynakça

[1] X.Ye et al., "Construction of ternary Ag/Ti3C2/TiO2 photocatalysts for rhodamine B degradation under visible light radiation," Opt. Mater.(Amst).,vol.134, p.113201, Dec.2022, doi: 10.1016/j.optmat.2022.113201.

[2] M.Faheem et al., "2D Nanostructured MXene-Based Silver Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Safranin Dye," Catalysts, vol.14, no.3, p.201, Mar.2024, doi: 10.3390/catal14030201.

[3] M.Alhabeb et al., "Guidelines for Synthesis and Processing of Two-Dimensional Titanium Carbide (Ti3C2Tx MXene)," Chem. Mater., vol.29, no.18, pp.7633–7644, Sep.2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b02847.

[4] X.Cui et al., "Detection of glucose in diabetic tears by using gold nanoparticles and MXene composite surface-enhanced Raman scattering substrates," Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc., vol.266, p.120432, Feb.2022, doi: 10.1016/j.saa.2021.120432.

[5] A.Ruban, B.Hammer, P.Stoltze, H.Skriver, and J.Nørskov, "Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals1Communication presented at the First Francqui Colloquium, Brussels, 19–20February1996.1," J. Mol. Catal. A Chem., vol.115, no.3, pp.421–429, Feb.1997, doi: 10.1016/S1381-1169(96)00348-2.

[6] R.Cai et al., "Performance of Preformed Au/Cu Nanoclusters Deposited on MgO Powders in the Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol in Solution," Small, vol.14, no.13, Mar.2018, doi: 10.1002/smll.201703734.

[7] Y.Zhong et al., "APTES-functionalized Fe3O4 microspheres supported Cu atom-clusters with superior catalytic activity towards 4-nitrophenol reduction," Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., vol.547, pp.28–36, Jun.2018, doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.03.015.

[8] D.Ayodhya and G.Veerabhadram, "BSA mediated Ag@Bi2S3 composites: synthesis, characterization, photodegradation of mixed dyes via metal-semiconductor interface, antimicrobial and antioxidant activities," Mater. Today Chem., vol.17, p.100320, Sep.2020, doi: 10.1016/j.mtchem.2020.100320.

[9] Á.Prekob, L.Vanyorek, and Z.Fejes, "Hydrogenation of benzophenone by carbon-supported Pd catalysts," Mater. Today Chem., vol.19, p.100409, Mar.2021, doi: 10.1016/j.mtchem.2020.100409.

[10] Z.Liu, Q.Shi, R.Zhang, Q.Wang, G.Kang, and F.Peng, "Phosphorus-doped carbon nanotubes supported low Pt loading catalyst for the oxygen reduction reaction in acidic fuel cells," J. Power Sources, vol.268, pp.171–175, Dec.2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.06.036.

[11] L.Zhang et al., "One-step synthesis of palladium-gold-silver ternary nanoparticles supported on reduced graphene oxide for the electrooxidation of methanol and ethanol," Electrochim. Acta, vol. 172,pp.42–51, Aug.2015, doi: 10.1016/j.electacta.2014.11.152.

[12] G.Zhan, C.C.Yec, and H.C.Zeng, "Mesoporous Bubble-like Manganese Silicate as a Versatile Platform for Design and Synthesis of Nanostructured Catalysts," Chem.–A Eur.J., vol.21, no.5, pp.1882–1887, Jan.2015, doi: 10.1002/chem.201405697.

[13] W.Ye et al., "Green synthesis of Pt–Au dendrimer-like nanoparticles supported on polydopamine-functionalized graphene and their high performance toward 4- nitrophenol reduction," Appl. Catal. B Environ., vol.181, pp.371–378, Feb.2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.08.013.

[14] F.Lin and R.Doong, “Bifunctional Au−Fe3O4 Heterostructures for Magnetically Recyclable Catalysis of Nitrophenol Reduction,” J.Phys.Chem.C, vol.115, no.14, pp.6591–6598, Apr. 2011, doi: 10.1021/jp110956k.

[15] S.Chen, Q.Shi, and H.Liu, “In situ growth of gold nanoparticles onto polydopamine-modified MXene to quickly and efficiently degrade dyes,” J.Mater.Sci., vol.58, no.3, pp.1026–1043, Jan.2023, doi: 10.1007/s10853-022-08131-6.

[16] H.Mazlumoglu and M.Yilmaz, “Silver nanoparticle-decorated titanium dioxide nanowire systems via bioinspired poly(l -DOPA) thin film as a surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) platform, and photocatalyst,” Phys.Chem.Chem.Phys., vol.23, no.23, pp.13396–13404, 2021, doi: 10.1039/D1CP01322J.

[17] J.Turkevich, P.C.Stevenson, and J.Hillier, “A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold,” Discuss. Faraday Soc., vol.11, p.55, 1951, doi: 10.1039/df9511100055.

[18] Anonim, 1983. https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=2872&MevzuatTur=1&MevzuatTertip=5 (30.05.2025)

[19] Anonim, 2017. https://web.archive.org/web/20170517200106/https://www.tr.undp.org/content/turkey/tr/home/sustainable-development-goals/goal-6-clean-water-and-sanitation.html (30.05.2025)

Havacıva (Alkanna tinctora) Kökü Ekstraktı ile Titanyum Dioksit Nanopartikül Sentezi, Karakterizasyonu ve Antioksidan Özelliklerin Değerlendirilmesi

Rabıa Nur Bozkurt [1,*], Rümeysa Çevik [2] & Sena Yılmaz [2]

[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

[2] Kimya Mühendisliği Istanbul Sağlık ve Teknoloji Üniversitesi

rabianurbozkurt97@gmail.com

Özet

Nanoteknoloji alanındaki gelişmeler, malzeme bilimine yeni ufuklar kazandırmış ve özellikle metal ile metal oksit nanopartiküllerinin çok yönlü kullanımıyla dikkat çekmiştir. Bu bağlamda, titanyum dioksit (TiO_2) nanopartikülleri, fotokatalitik, optik ve biyomedikal uygulamalarda öne çıkan stratejik bir nanomalzeme hâline gelmiştir. Geleneksel sentez yöntemlerinin çevresel etkileri ve toksik reaktif kullanımı, son yıllarda yeşil sentez yaklaşımlarına olan ilgiyi artırmıştır. Yeşil sentez süreçlerinde, biyolojik materyallerde doğal olarak bulunan aktif bileşenler; indirgeme, stabilizasyon ve kaplama ajanı olarak rol almaktadır. Ancak bu aktif bileşenlerin elde edilmesinde kullanılan yöntemler genellikle zararlı çözücülere ve yüksek maliyetli işlemlere dayanmaktadır. Bu çalışmada, Havacıva (Alkanna tinctoria) köklerinden elde edilen bitki ekstraktı kullanılarak TiO_2 nanopartiküllerinin yeşil sentezi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında, bitki ekstraktının kimyasal bileşimi spektrofotometrik yöntemlerle analiz edilmiş; toplam fenolik madde içeriği Folin-Ciocalteu yöntemiyle, antioksidan kapasitesi ise DPPH radikal süpürme yöntemiyle belirlenmiştir. Elde edilen bitki ekstraktı, TiO_2 nanopartiküllerinin yeşil sentezinde indirgeme ajanı olarak kullanılmıştır. Sentezlenen nanopartiküllerin yapısal, kimyasal, morfolojik ve yüzey özellikleri; X-ışını Difraksiyonu (XRD), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FT-IR), UV-Görünür Spektroskopisi (UV-Vis), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Dinamik Işık Saçılımı (DLS) ve Zeta Potansiyel analizleriyle karakterize edilmiştir. Ayrıca, sentezlenen TiO_2 nanopartiküllerinin antioksidan özellikleri de DPPH yöntemi ile incelenmiştir. Yapılan karakterizasyon analizleri sonucunda, sentezlenen TiO_2 nanopartiküllerinin istenilen boyut aralığında, homojen morfolojide ve yüksek saflıkta elde edildiği belirlenmiştir. Bu çalışma, çevre dostu ve sürdürülebilir bir yöntemle fonksiyonel nanomalzemelerin geliştirilmesine katkı sağlamayı hedeflemektedir.

Anahtar Kelimeler: Yeşil Sentez, Titanyum Dioksit, Nanopartikül, Havacıva, Alkanna Tinctora

Problem Durumu

Malzeme boyutlarının nanometre ölçeğine indirilmesiyle, daha büyük boyutlarda gözlemlenmeyen optik, elektriksel, mekanik ve kimyasal özelliklerin ortaya çıkması; nanoteknolojinin hızla gelişmesine ve bu doğrultuda yeni nanomalzemelerin keşfedilmesine olanak sağlamıştır. Bu durumun temel nedeni, parçacık boyutunun küçülmesiyle birlikte yüzey alanı/hacim oranının belirgin şekilde artmasıdır (Khan vd., 2022). TiO_2 nanopartikülleri, sahip oldukları yüksek yüzey alanı, kimyasal kararlılık, yarı iletken özellikler ve güçlü oksidatif potansiyelleri sayesinde çok çeşitli fotokatalitik ve biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır. Özellikle bakteriyel enfeksiyonların engellenmesi gereken durumlarda, TiO_2 nanoparçacıkları içeren yara örtüleri etkili bir bariyer oluşturarak patojen mikroorganizmaların çoğalmasını baskılamaktadır. Ayrıca, UV ışığı altında reaktif oksijen türleri (ROS) üretme yetenekleri, bu nanoparçacıkların yara bölgesinde mikrobiyal temizliği teşvik etmesini sağlamaktadır (Jafari vd., 2020). Nanopartikül sentezinde yaygın olarak kullanılan fiziksel ve kimyasal yöntemler, yüksek maliyetli olmalarının yanı sıra toksik yan ürünlerin oluşumuna da neden olmaktadır. Buna karşılık, biyolojik kaynaklara dayanan yeşil sentez yöntemi; düşük maliyeti, çevre dostu oluşu, daha basit işlem adımları gerektirmesi ve toksik kimyasalların kullanımını minimize etmesi bakımından sürdürülebilir bir alternatif olarak öne çıkmaktadır (Ying vd., 2022). Havacıva (Alkanna tinctoria), köklerinde bulunan zengin fitokimyasal içeriği sayesinde antimikrobiyal, antioksidan, antiviral, antikanser ve antiinflamatuar etkilere sahiptir. Bu biyolojik aktiviteleri nedeniyle geleneksel tıpta mide ülseri, ishal, cilt hastalıkları ve bazı kanser türlerinin tedavisinde kullanılmakta; ayrıca kozmetik, boya ve ilaç endüstrilerinde de yaygın şekilde değerlendirilmektedir (Sabih Ozer vd., 2010; Yaneva vd., 2025). Bu çalışmanın ilk aşamasında, havacıva bitkisi kökü, ekstrakt verimini arttırıp ürün kalitesini yükseltmek amacıyla Sokslet ekstraksiyon yöntemi kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Çevre Koruma Ajansı (EPA), Amerikan Gıda ve İlaç Yönetimi (FDA) ve Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA) gibi otoritelerin daha temiz teknolojiler için yapmış oldukları teşvik ve kısıtlamalar dikkate alındığında ekstraksiyon solventi olarak su ve etanol kullanılıp çevre dostu bir yöntem uygulanması amaçlanmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında elde edilen ekstraktın, titanyum dioksit nanopartiküllerin başlangıç tuzundan indirgenmesinde indirgeyici, kapaklayıcı ve stabilize edici ajan olarak kullanılması ve böylece yeşil sentez ile nano boyutta nanomalzeme sentezlenmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen nanomalzeme DPPH süpürücü etki yöntemiyle antioksidan aktivite açısından da değerlendirilmiş ve ve biyolojik etkililiği ortaya konmuştur. Bu bağlamda, ilerleyen çalışmalarda yara örtüsü, ilaç taşıyıcı sistemler ve antimikrobiyal yüzey kaplamaları gibi biyomedikal uygulamalarda değerlendirilebilecek potansiyele sahip, çevre dostu bir nanomalzeme kazandırılmıştır.

Yöntem

Bu çalışmada, havacıva bitkisinin köklerinden ekstrakt elde etmek amacıyla Ciğeroğlu ve ark. (2021) tarafından önerilen Sokslet ekstraksiyonu prosedürüne benzer bir yöntem uygulanmıştır (Ciğeroğlu vd., 2021). Ekstraksiyon öncesinde kök örnekleri ev tipi bir mikser yardımıyla ince toz haline getirilmiştir. Öğütülen örnekler belirli miktarlarda ekstraksiyon kartuşlarına yerleştirilmiş ve sokslet aparatı kullanılarak farklı etanol konsantrasyonlarında (%20, %40, %60, %80, %100, v/v) ve saf su ile ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Her bir ekstraksiyon işlemi, üç sifon döngüsü boyunca yaklaşık 4 saat sürecek şekilde uygulanmıştır. Elde edilen bitki ekstraktlarının toplam fenolik içeriği Folin–Ciocalteu yöntemi ile, antioksidan kapasitesi ise DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil) radikal süpürme testi ile belirlenmiştir (Bozkurt ve Şahin, 2025). TiO_2 nanopartiküllerinin sentezinde Ahmad vd. (2020) yaptıkları çalışmalara benzer bir prosedür uygulanmıştır (Ahmad vd., 2020). Titanyum öncü maddesi olarak titanyum tetraizopropoksit (TTIP) kullanılmıştır. Belirli miktarda hava cıva

ekstraktı TTIP çözeltisine damla damla eklenmiştir. Karışım, 2 saat boyunca devamlı karıştırılarak nanopartikül oluşumu sağlanmıştır. Titanyum metal iyonlarının değerlik değişiminden kaynaklanan renk değişimi nanopartikül oluşumu hakkında nitel bir gözlem sağlamıştır. Elde edilen nanopartiküller, safsızlıkların temizlenmesi amacıyla distile su ve etanolle ikişer kez yıkanarak 4000 rpm'de 15 dk santrifüj edilmiştir. Bu işlemin ardından, nanopartiküller gece boyunca 80 °C'de etüvde kurutulmuştur. Son olarak, 400°C'de 2 saat kalsinasyon işlemi gerçekleştirildi ve ardından öğütüldü. Elde edilen katı karakterizasyon ve antioksidan profilinin belirlenmesi aşamasına kadar +4 °C'de saklanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Elde edilen bitki ekstraktlarının toplam fenolik madde içerikleri, gram kuru örnek başına miligram gallik asit eşdeğeri (mg GAE/g örnek) olarak; antioksidan kapasiteleri ise gram örnek başına miligram troloks eşdeğeri (mg TEAC/g örnek) cinsinden ifade edilecektir. %60 etanol/su (v/v) çözücü konsantrasyonu ile elde edilen bitki ekstraktı, en yüksek toplam fenolik madde içeriği ve antioksidan kapasite değerini göstermiştir. Bu nedenle, nanopartikül sentez çalışmalarında söz konusu ekstrakt tercih edilmiştir Sentezlenen TiO2 nanopartiküllerinin yapısal, morfolojik, optik ve yüzey özelliklerinin kapsamlı şekilde belirlenmesi amacıyla çeşitli karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır. XRD ile kristal yapı ve faz analizi; FT-IR ile fonksiyonel gruplar; UV-Vis Spektroskopisi ile optik özellikler; SEM ve TEM ile partikül morfolojisi ve boyutu; EDX ile elementel bileşim; DLS ile partikül boyutu dağılımı ve Zeta potansiyel analizi ile yüzey yükü ve stabilitesi belirlenmesi hedeflenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre yüksek saflıkta, nano boyutta ve antioksidan özelliğe sahip bir malzeme elde edilmiştir. Bu analizler sonucunda, yeşil sentez yöntemiyle elde edilen nanopartiküllerin özellikleri doğrulanmış ve biyomedikal uygulamalar için potansiyel taşıdığı anlaşılmıştır.

Kaynakça

[1] Ahmad, W., Jaiswal, K. K., Soni, S. 2020. "Green synthesis of titanium dioxide (TiO2) nanoparticles by using Mentha arvensis leaves extract and its antimicrobial properties". Inorganic and Nano-Metal Chemistry, 50(10), 1032-1038.

[2] Bozkurt, R. N., Şahin, S. 2025. "Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Including Rosehip (Rosa canina L.) Seed Extract: Evaluation of Its Characterization and Bioactivity Properties". Chemistry & Biodiversity, 22(5), e202402724.

[3] Ciğeroğlu, Z., Bayramoğlu, M., Kırbaşlar, Ş. İ., Şahin, S. 2021. "Comparison of microwave-assisted techniques for the extraction of antioxidants from Citrus paradisi Macf. biowastes". Journal of Food Science and Technology, 58(3), 1190-1198.

[4] Jafari, S., Mahyad, B., Hashemzadeh, H., Janfaza, S., Gholikhani, T., Tayebi, L. 2020. "Biomedical applications of TiO2 nanostructures: recent advances". International journal of nanomedicine, 3447-3470.

[5] Khan, S., Mansoor, S., Rafi, Z., Kumari, B., Shoaib, A., Saeed, M., … Shakeel, F. 2022. "A review on nanotechnology: Properties, applications, and mechanistic insights of cellular uptake mechanisms". Journal of Molecular Liquids, 348, 118008.

[6] Sabih Ozer, M., Sarikurkcu, C., Tepe, B., Can, S. 2010. "Essential oil composition and antioxidant activities of alkanet (Alkanna tinctoria subsp. tinctoria)". Food Science and Biotechnology, 19(5), 1177-1183.

[7] Yaneva, Z., Grozeva, N., Todorova, M., Kamenova-Nacheva, M., Staleva, P., Memdueva, N., Tzanova, M. T. 2025. "Comparison of the Potential of “Green” Classical and Natural Deep Eutectic Solvents in the Production of Natural Food Colorant Extracts from the Roots of Alkanna tinctoria (L.)". Foods, 14(4).

[8] Guan, Z., Ofoegbu, P. C., Clubb, P., Rico, C., He, F., Hong, J. 2022. "Green synthesis of nanoparticles: Current developments and limitations". Environmental Technology & Innovation, 26, 102336.

Doğadan Nanoya: Erica Arborea ile Yeşil AgNP Sentezi ve Karakterizasyonu

Nükte Topraksever [1,*] & Azra Gürbin Kahvecioğlu [1]
[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Sağlık ve Teknoloji Üniversitesi
nukte.topraksever@istun.edu.tr

Özet

Son yıllarda dünya genelinde yaşanan hızlı nüfus artışı, gıda güvencesine yönelik kaygıları ön plana çıkarmış ve alternatif besin kaynaklarının araştırılmasını önemli hale getirmiştir. Bu doğrultuda, mevcut tarımsal kaynakların iyileştirilmesinin yanı sıra, bazı yerel yabani bitkilerin tüketim potansiyeli de bilimsel araştırmalarda ele alınmaktadır [1].

Bu çalışmada, ülkemizde doğal olarak yetişen tıbbi ve aromatik bitkilerden biri olan Erica Arborea kullanılarak yeşil sentez yöntemiyle gümüş nanoparçacıklar (AgNP'ler) elde edilmiştir. Bitki materyali doğadan toplandıktan sonra kontaminasyonlardan arındırılmış, etüvde kurutularak nemi giderilmiş ve ardından havanda öğütülerek partikül boyutu küçültülmüştür. Elde edilen bitki tozundan su bazlı ekstraksiyon yöntemiyle fenolik bileşenlerin elde edilmesi sağlanmıştır.

AgNP sentezi için $AgNO_3$ konsantrasyonu (0,1mM-0,5mM-1mM-2mM-4mM-6mM), reaksiyon süresi (15dk-30dk-45dk-1sa-2sa), pH (3-6-9), ekstrakt:standart oranı (1:20-2:20-5:20-10:20) ve sıcaklık (24°C-50°C-60°C-70°C-90°C) gibi parametreler optimize edilmiştir. Optimizasyon aşamaları, UV-Vis spektrofotometresi ile 437 nm dalga boyunda belirlenen karakteristik AgNP absorpsiyon piki esas alınarak değerlendirilmiştir (Şekil 1). Optimum koşullarda sentezlenen gümüş nanoparçacıkların karakterizasyonu için SEM (taramalı elektron mikroskobu), FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi), DLS (dinamik ışık saçılımı) ve XRD (X-ışını kırınımı) analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerle AgNP'lerin morfolojik özellikleri, boyut dağılımları ve yüzey fonksiyonel grupları detaylı şekilde belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: AgNP, Yeşil Sentez, Metal Nanaportikül, Optimizasyon

Problem Durumu

Artan dünya nüfusu, çevresel kirlilik, ekosistem tahribatı ve sınırlı doğal kaynakların hızla tükenmesi gibi sorunlar, sürdürülebilir üretim yöntemlerinin ve çevre dostu teknolojilerin geliştirilmesini zorunlu hale getirmiştir. Bu doğrultuda, kimya ve malzeme biliminde doğaya zarar vermeyen, düşük maliyetli ve enerji açısından verimli yaklaşımlar ön plana çıkmaktadır. Bitkisel kaynaklı biyoaktif bileşiklerin kullanıldığı yeşil sentez yöntemleri, metal nanoparçacık üretimi için çevreci bir alternatif sunmakta ve son yıllarda yoğun şekilde araştırılmaktadır [2]. Özellikle AgNP'ler, antibakteriyel, antifungal ve biyouyumlu özellikleri sayesinde tıp, biyoteknoloji, gıda güvenliği ve çevresel arıtma gibi birçok alanda geniş uygulama potansiyeline sahiptir [3].

Bu çalışmada, Türkiye florasında doğal olarak bulunan tıbbi ve aromatik bir bitki olan Erica Arborea kullanılarak yeşil sentez yöntemiyle AgNP üretimi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon parametreleri optimize edilmiş, sentezlenen nanoparçacıklar UV-Vis, SEM, FTIR, DLS ve XRD analizleri ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, yerel bitki türlerinin nanoteknolojik uygulamalarda değerlendirilmesi açısından hem çevreci üretim süreçlerine hem de ekonomik katma değer yaratımına katkı sağlayabileceğini göstermektedir [1].

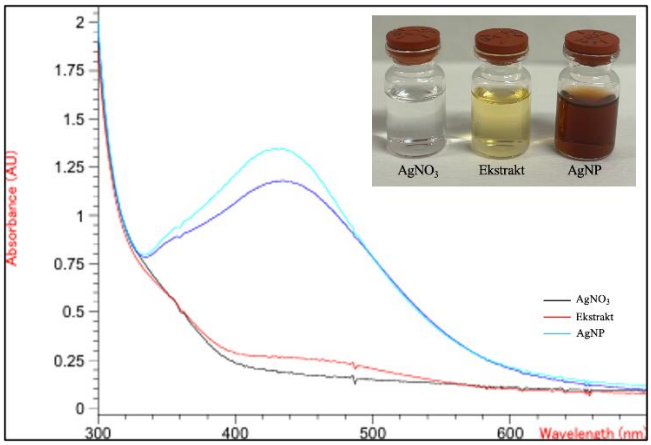
Yöntem

Bu çalışmada, Erica Arborea bitkisinin yaprak ve çiçek (tohum) kısımları kullanılarak su bazlı ekstrakt hazırlanmış ve yeşil sentez yöntemiyle AgNP'ler elde edilmiştir. Bitki numunesi toplandıktan sonra kirleticilerinin uzaklaştırılması amacıyla önce musluk suyu, ardından distile su ile yıkama işlemleri uygulanmıştır. Numuneler, ön kurutma için iki gün boyunca oda sıcaklığında bekletilmiş; ardından 40 °C'de 12 saat etüvde kurutularak kalan nem tamamen giderilmiştir.

Kuruyan bitki örnekleri porselen havanda öğütülerek toz haline getirilmiştir. Ekstraksiyon işlemi için 1 g bitki tozu üzerine 100 mL distile su ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 60 °C sıcaklıkta, 1000 rpm hızda 30 dakika süreyle ısıtılmıştır. Ardından çözelti oda sıcaklığına soğutulmuş ve mavi bant filtre kağıdı kullanılarak süzülmüştür. Elde edilen sulu ekstraktlar, analiz öncesi kimyasal stabilitenin korunması amacıyla +4 °C'de muhafaza edilmiştir.

AgNP sentezi için 2 mM $AgNO_3$ çözeltisinden 20 mL alınarak 60 °C sıcaklık ve 500 rpm karıştırma hızında reaksiyon ortamı hazırlanmıştır. $AgNO_3$ çözeltisine 2 mL bitki ekstraktı damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon pH'ı 6'ya ayarlanarak AgNP sentezi sabit koşullarda 45 dakika sürdürülmüştür.

Reaksiyon başlangıcında sarı renkte olan çözelti koyu kahverengiye dönüşmüştür. Bu renk değişimi, gümüş iyonlarının indirgenerek AgNP oluşumunu tamamladığını göstermektedir (Şekil 1). Elde edilen nanoparçacık çözeltisi, 0.22 µm por çapına sahip membran filtreden geçirilmiş ve UV-Vis spektrofotometresi ile analiz edilmiştir. UV-Vis spektrumunda 437 nm dalga boyunda gözlemlenen pik, gümüş nanoparçacıkların varlığını doğrulamakta olup literatürde bildirilen karakteristik değerlere uygundur [4,5].



Şekil 1. $AgNO_3$, Erica Arborea Ekstraktı ve AgNP 'nin UV-Vis Absorpsiyon Spektrumları

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, Erica Arborea bitkisinden elde edilen su bazlı ekstrakt kullanılarak çevre dostu yeşil sentez yöntemiyle gümüş nanoparçacıklar (AgNP'ler) başarıyla sentezlenmiştir. Yeşil sentez, toksik kimyasalların kullanımını ortadan kaldırarak çevresel etkileri minimize eden sürdürülebilir bir yaklaşım sunmaktadır. UV-Vis spektrofotometresi ile yapılan analizlerde 437 nm dalga boyunda gözlemlenen karakteristik absorpsiyon piki, AgNP'lerin oluşumunu doğrulamaktadır [2] (Şekil 1). SEM görüntüleri, nanoparçacıkların genellikle küresel şekilli olduğunu ve homojen bir dağılım sergilediğini ortaya koymuştur.

FTIR analizleri, –OH, –C=O ve aromatik halka gerilme titreşimlerine ait bantlardaki değişimler aracılığıyla, bitkideki fenolik bileşiklerin indirgeme ajanı olarak görev aldığını ve nanoparçacık yüzeyine bağlanarak stabilizasyon sağladığını göstermektedir [6]. DLS ölçümleri, nanoparçacıkların ortalama hidrodinamik boyutunu ve kolloidal stabilitesini ortaya koyarken; XRD analizleri, sentezlenen AgNP'lerin kristalin yapıya sahip olduğunu doğrulamıştır.

AgNP'ler, nanomalzeme mühendisliğinden katalitik reaksiyonlara, su arıtmadan biyomedikal alanlara kadar geniş bir yelpazede yükse potansiyele sahiptir. Bu nanoparçacıklar, özellikle antimikrobiyal kaplamalar, biyosensörler, ilaç taşıma sistemleri ve yara iyileştirici materyaller gibi ileri teknoloji alanlarında büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmaların önemli bir yönü, yerli bitkilerin potansiyelini ortaya koyarak AgNP sentezinde sürdürülebilir bir yaklaşım sunmasıdır. Geleneksel kimyasal yöntemlere kıyasla daha çevre dostu olan bitki bazlı sentez, toksik atıkları azaltarak enerji tüketimini düşürüyor. Bu özgün ve sürdürülebilir nanoteknoloji yaklaşımı, hem çevreye duyarlı üretim metotlarını destekliyor hem de yeni materyallerin geliştirilmesine olanak tanıyor. Böylece, AgNP'lerin sağladığı teknolojik avantajlar, çevresel sürdürülebilirlik hedefleriyle birleşerek geleceğin yenilikçi çözümlerine ışık tutuyor.

Kaynakça

[1] Kaur, R., & Roy, S., Wild edible plants: A potential source of food security and nutrition. Journal of Ethnobiology and Traditional Medicine, 7(2), 45–53, (2021).

[2] Ahmed, S., Saifullah, Ahmad, M., Swami, B. L., & Ikram, S., Green synthesis of silver nanoparticles using Azadirachta indica aqueous leaf extract. Journal of Radiation Research and Applied Sciences, 9(1), 1–7, (2016).

[3] Iravani, S., Green synthesis of metal nanoparticles using plants. Green Chemistry, 13(10), 2638–2650, (2011).

[4] Dhanalakshmi, M., & Losetty, V., Synthesis of sustainable silver nanoparticles using plant extract and their antimicrobial, anticancer, and photocatalytic dye degradation efficiency analysis. Process Biochemistry, 144, 64-78, (2024).

[5] Liu, Y., Kang, S., Li, K., Chen, J., Bae, B., Hwang, I., Ahn, E.-Y., Park, Y., Chun, K.-H., & Lee, J., Ecofriendly and enhanced biogenic synthesis of silver nanoparticles using deep eutectic solvent-based green tea extracts. Journal of Cleaner Production, 379, 134655, (2022).

[6] Rajeshkumar, S., & Bharath, L. V., Mechanism of plant-mediated synthesis of silver nanoparticles – A review on biomolecules involved, characterization and applications. Chemico-Biological Interactions, 273, 219–227, (2017).

Fonksiyonel Yüzey Kimyasının Etkisiyle Borat İyonlarının Seçici Uzaklaştırılması İçin Moleküler Dinamik Simülasyonları

Ayşe Saliha Korkut [1,*] & Betül Uralcan Kılavuz [1]
[1] Kimya Mühendisliği Boğaziçi Üniversitesi
ayse.korkut@std.bogazici.edu.tr

Özet

Güvenli ve temiz tatlı suya erişim, günümüzde en önemli küresel sorunlardan biridir. Nüfus artışı, iklim değişikliği ve tarım ile sanayide artan su talebi, mevcut kaynaklar üzerindeki baskıyı her geçen gün artırmaktadır. Bu durum, enerji verimli ve sürdürülebilir arıtma teknolojilerinin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Kapasitif deiyonizasyon (capacitive deionization, CDI), düşük enerji tüketimi, kolay rejenerasyon ve sınırlı kimyasal kullanımı sayesinde geleneksel yöntemlere kıyasla öne çıkan bir alternatiftir. Ancak CDI, özellikle borat iyonu ($B(OH)_4^-$) gibi düşük derişimde bulunan veya düşük yük yoğunluğuna sahip iyonların seçici uzaklaştırılmasında sınırlı kalmaktadır.

Bu çalışmada, karbon bazlı slit-gözenekli elektrotlarda yüzey fonksiyonelleştirmenin borat iyonu seçiciliğine etkisi, sabit potansiyel altında gerçekleştirilen klasik moleküler dinamik simülasyonlar yoluyla araştırılmıştır. Farklı yoğunluklarda fonksiyonel gruplar içeren beş elektrot modeli karşılaştırılmış; iyonların hidratasyon yapıları, yüzeye yakın konumlanmaları ve adsorpsiyon davranışları analiz edilmiştir. Sonuçlar, fonksiyonel grupların borat iyonunun yüzeye yaklaşımını kolaylaştırdığını ve hidratasyon kabuğunu zayıflatarak adsorpsiyonu artırdığını göstermektedir. Hidroksil yoğunluğu arttıkça borat/klor (B/Cl) seçiciliği belirgin şekilde yükselmiş; sistemin iyon ayrıştırma performansı iyileşmiştir. Elektrotların yük depolama kapasitesindeki azalma ise seçicilik kazancı ile dengelenebilir düzeydedir. Bulgular, CDI teknolojilerinde borat gibi zayıf etkileşimli türlerin uzaklaştırılmasında yüzey kimyasının belirleyici rolünü ortaya koymakta ve hedefe yönelik elektrot tasarımına katkı sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Moleküler Dinamik, Sabit Potansiyel Algoritması, Seçicilik, Kapasitif Deiyonizasyon

Problem Durumu

Dünya genelinde tatlı su kaynakları, iklim değişikliği, nüfus artışı ve sanayileşme gibi etkenler nedeniyle giderek artan bir baskı altındadır [1,2]. Bu durum, yalnızca yeni su kaynaklarının keşfini değil, aynı zamanda mevcut suların arıtılması ve yeniden kullanımı için daha etkin teknolojilerin geliştirilmesini de zorunlu kılmaktadır.

Geleneksel tuzdan arındırma yöntemleri, yüksek enerji tüketimi, kimyasal gereksinimi ve işletme maliyetleri nedeniyle her uygulama için pratik bir çözüm sunmamakta; bu durum, söz konusu metotların yaygın kullanımını sınırlamaktadır [3,4]. Bu doğrultuda, son yıllarda iyon uzaklaştırma süreçlerinin daha düşük enerji maliyeti ve çevresel etkiyle gerçekleştirilebileceği alternatif yöntemler üzerine yoğunlaşılmıştır [3,5].

Bu gelişmeler ışığında, iyon seçiciliği konusu ön plana çıkmıştır. Özellikle suda düşük konsantrasyonda bulunan ve elektrot yüzeyleriyle zayıf etkileşim kuran türler, mevcut teknolojilerle etkin şekilde uzaklaştırılamamaktadır. Borat iyonu ($B(OH)_4^-$), bu türlere örnek olarak öne çıkmaktadır. Nötr pH koşullarında baskın formda bulunan boratın, içme suyu ve tarımsal sulama açısından sınır değerleri aşması hem insan sağlığı hem de ekosistem için risk oluşturmaktadır [4,6].

Literatürde, karbon elektrot yüzeylerinin kimyasal olarak modifiye edilmesinin iyon tutma davranışını değiştirebildiği gösterilmiştir [5,6]. Ancak bu stratejinin, özellikle borat gibi sulu çözeltilerde düşük afiniteye sahip türler üzerindeki etkisi moleküler düzeyde hâlen tam olarak açıklığa kavuşturulamamıştır. Bununla birlikte, nano ölçekli gözenek koşullarında, fonksiyonel gruplar ile bu iyonlar arasındaki etkileşim mekanizmaları deneysel yöntemlerle sınırlı biçimde incelenebilmekte, bu da hesaplamalı modellemeyi kritik bir araç haline getirmektedir [5,6].

Yöntem

Bu çalışmada, kapasitif deiyonizasyon (CDI) sistemlerinde borat iyonunun ($B(OH)_4^-$) fonksiyonelleştirilmiş karbon yüzeylerle etkileşimleri, atomistik ölçekte klasik moleküler dinamik (MD) simülasyonları ile incelenmiştir. Simülasyonlar, LAMMPS yazılımı [7,14] kullanılarak sabit potansiyel algoritması [10–12] ile yürütülmüş ve elektrot–elektrolit arayüzünde potansiyelin dinamik tepkisi gerçekçi biçimde modellenmiştir.

Model sistemler, slit-gözenekli karbon elektrotlardan oluşturulmuş olup beş farklı yüzey tipi tanımlanmıştır. Fonksiyonel grup yoğunluğu 0–8 μmol/m² aralığında ayarlanmış ve fonksiyonelleştirilmemiş (pristine) karbon yüzey ile karşılaştırılmıştır. Elektrolit çözeltisi, 250 mM NaCl ve düşük derişimde $NaB(OH)_4$ içeren sulu bir sistemden oluşmuştur. Simülasyonlar 300 K sıcaklık ve 1 atm basınç altında, 1 fs zaman adımıyla toplam 25 ns süreyle yürütülmüştür. Öncelikle enerji minimizasyonu uygulanmış, ardından dengeleme (equilibration) ve üretim (production) aşamaları gerçekleştirilmiştir.

Analizlerde iyonların gözenek içi yoğunluk profilleri, su molekülleri ile kurdukları hidrojen bağı ağları ve borat/klor (B/Cl) seçiciliği hesaplanmıştır. Veriler, MDAnalysis kütüphanesi [13] kullanılarak işlenmiş ve görselleştirilmiştir. Bu yöntem, fonksiyonel grupların borat iyonu üzerindeki etkilerini karşılaştırmalı olarak ortaya koyarken, elektrot tasarımına yönelik moleküler düzeyde içgörüler sağlamaktadır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

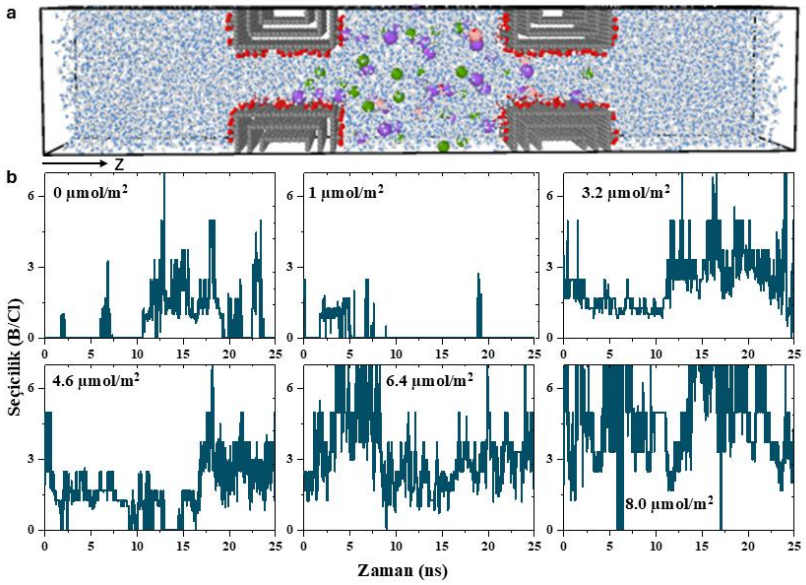
Bu çalışma kapsamında yürütülen moleküler dinamik simülasyonlarının, CDI sistemlerinde hidroksil gruplarıyla fonksiyonelleştirilmiş karbon yüzeylerin borat iyonu ($B(OH)_4^-$) seçiciliği üzerindeki etkilerini moleküler düzeyde ortaya koyması beklenmektedir. Geçici sonuçlar, hidroksil gruplarının iyon–elektrot etkileşimlerini anlamlı biçimde değiştirdiğini ve borat iyonunun yüzeyle kurduğu bağlanma dengesini etkilediğini göstermektedir.

İlk bulgular, hidroksil gruplarının varlığının borat iyonlarının elektrot yüzeyine yaklaşımını kolaylaştırdığını ve çözeltide dağılmış halde bulunan iyonların yüzeye yakın bölgelerde birikmesini teşvik ettiğini ortaya koymaktadır. Fonksiyonelleştirilmemiş karbon yüzeylerde borat iyonları düşük afinite sergileyip yüzeyle sınırlı etkileşim gösterirken, hidroksil grupları içeren yüzeylerde iyonların daha kararlı biçimde yüzeye yerleştiği gözlemlenmiştir. Bu durum, hidroksil gruplarının boratın hidratasyon kabuğunu kısmen bozarak iyonun yüzeye tutunmasını kolaylaştırdığına işaret etmektedir.

Ayrıca, hidroksil fonksiyonelliği borat ve klor iyonları arasındaki ayrım kapasitesini de etkilemiştir. Ön bulgular, hidroksil yoğunluğunun artmasıyla borat iyonlarının klor iyonlarına kıyasla daha yüksek oranda tutulduğunu ve buna bağlı olarak B/Cl seçiciliğinin belirgin şekilde arttığını göstermektedir (**Şekil 1**). Bu sonuç, hidroksil gruplarının yalnızca fiziksel adsorpsiyonu değil, aynı zamanda iyon türleri arasında kimyasal ayrım yapabilme kapasitesini de geliştirdiğini göstermesi açısından önem taşımaktadır.

Bununla birlikte, hidroksil gruplarının elektrot yüklenme profillerinde sınırlı da olsa bir azalmaya neden olduğu gözlemlenmiştir. Yüzeydeki hidrofilik grupların yük taşıma kapasitesini kısmen düşürmesine karşın, bu etki borat iyonu için elde edilen seçicilik kazanımı ile dengelenebilecek bir tasarım parametresi olarak değerlendirilmektedir. Bu bağlamda, hidroksil grubu yoğunluğunun optimize edilmesiyle hem yeterli yük depolama kapasitesi hem de yüksek seçiciliğin sağlanabileceği öngörülmektedir.

Genel olarak, bu çalışmanın geçici bulguları hidroksil gruplarının zayıf etkileşimli iyonlar için yüzey seçiciliği kazandırmada etkili bir strateji olabileceğini ve bu tür fonksiyonel grupların moleküler düzeyde kontrol edilmesiyle hedefe yönelik elektrot tasarımının mümkün olabileceğini ortaya koymaktadır. Elde edilen sonuçlar, özellikle bor gibi konvansiyonel yöntemlerle uzaklaştırılması güç iyonlar için seçici CDI sistemlerinin geliştirilmesine yönelik tasarım ilkeleri açısından önemli bir temel sunmaktadır.



Şekil 1. Hidroksil Grubu Yüzey Yoğunluğunun CDI Elektrotlarında Borat Seçiciliğine Etkisi.

(a) Moleküler dinamik simülasyonundan bir anlık görüntü: hidroksil gruplarıyla fonksiyonelleştirilmiş karbon yüzeylere (kırmızı noktalar) sahip slit-gözenekli bir elektrot içinde borat (pembe), klor (yeşil) ve sodyum (mor) iyonlarının dağılımı. (b) Farklı hidroksil yüzey yoğunlukları (0 - 8.0 µmol/m²) için zaman içinde hesaplanan borat/klor seçiciliği (B/Cl); fonksiyonel grup yoğunluğu arttıkça borat seçiciliğinde belirgin bir artış gözlemlenmektedir.

Kaynakça

[1] World Health Organization (WHO). Guidelines for drinking-water quality (4. baskı). World Health Organization, 2017.

[2] Elimelech, M., & Phillip, W. A. "The future of seawater desalination: Energy, technology, and the environment." Science, 333(6043), 712–717, 2011.

[3] Porada, S., Zhao, R., van der Wal, A., Presser, V., & Biesheuvel, P. M. "Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization." Progress in Materials Science, 58(8), 1388–1442, 2013.

[4] Hilal, N., Kim, G. J., & Somerfield, C. "Boron removal from saline water: A comprehensive review." Desalination, 273(1), 23–35, 2011.

[5] Suss, M. E., Porada, S., Sun, X., Biesheuvel, P. M., Yoon, J., & Presser, V. "Water desalination via capacitive deionization: What is it and what can we expect from it?" Energy & Environmental Science, 8(8), 2296–2319, 2015.

[6] Shocron, A. N., Uwayid, R., Guyes, E. N., Dykstra, J. E., & Suss, M. E. "Order-of-magnitude enhancement in boron removal by membrane-free capacitive deionization." Chemical Engineering Journal, 466, 142722, 2023.

[7] Plimpton, S. "Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics." Journal of Computational Physics, 117(1), 1–19, 1995.

[8] Frenkel, D., & Smit, B. Understanding molecular simulation (2nd ed., pp. 1–6). Academic Press, 2002.

[9] Jorgensen, W. L., Chandrasekhar, J., Madura, J. D., Impey, R. W., & Klein, M. L. "Comparison of simple potential functions for simulating liquid water." The Journal of Chemical Physics, 79(2), 926–935, 1983.

[10] Pan, W., Roy, D., Uralcan, B., Bian, X., Khatun, T., Liao, Y., & Wu, B. "A highly selective and energy efficient approach to boron removal overcomes the Achilles heel of seawater desalination." Nature Water, 3, 99–109, 2025.

[11] Reed, S. K., Lanning, O. J., & Madden, P. A. "Electrochemical interface between an ionic liquid and a model metallic electrode." The Journal of Chemical Physics, 126(8), 084704, 2007.

[12] Scalfi, L., Salanne, M., & Rotenberg, B. "Molecular simulation of electrode-solution interfaces." Annual Review of Physical Chemistry, 72, 189–212, 2021.

[13] Gowers, R. J., Linke, M., Barnoud, J., Reddy, T., Melo, M. N., Seyler, S. L., Domanski, J. J., Dotson, D. L., Buchoux, S., Kenney, I. M., & Beckstein, O. MDAnalysis: A Python package for the rapid analysis of molecular dynamics simulations. In Benthall, S., & Rostrup, S. (Eds.), Proceedings of the 15th Python in Science Conference (pp. 98–105). SciPy, Austin, TX, 2016.

[14] Thompson, A. P., Aktulga, H. M., Berger, R., Bolintineanu, D. S., Brown, W. M., Crozier, P. S., in 't Veld, P. J., Kohlmeyer, A., Moore, S. G., Nguyen, T. D., Shan, R., Stevens, M. J., Tranchida, J., Trott, C., & Plimpton, S. J. "LAMMPS - A flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales." Computer Physics Communications, 271, 108171, 2022.

Hidrofobik PSA İnce Filmlerin CVD ile Sentezi ve Yapışma Performansının Optimizasyonu

Kurtuluş Yılmaz [1,*], Mehmet Gürsoy [1] & Mustafa Karaman [1]
[1] Kimya Mühendisliği Konya Teknik Üniversitesi
kurtulusyilmaz3@gmail.com

Özet

Basınca duyarlı yapışkanlar (PSA), otomotiv, elektronik, medikal ve ambalaj endüstrileri gibi geniş bir kullanım alanına sahip fonksiyonel malzemelerdir. Geleneksel PSA sistemleri genellikle akrilat esaslı polimerlerden elde edilmekte olup düşük camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) sayesinde oda sıcaklığında yüksek yapışma performansı göstermektedir. Bununla birlikte, bu yapışkanların önemli bir dezavantajı hidrofilik yapıda monomerler içermeleri nedeniyle suya ve neme karşı duyarlı olmalarıdır. Su veya nem ile temas, yapışma performansında ciddi kayıplara yol açmakta, bu da PSA malzemelerini uzun ömürlü dış ortam uygulamalarında dezavantajlı hale getirmektedir. Bu nedenle, nemli veya doğrudan suya maruz kalan koşullarda dahi yapışma performansını koruyabilen, çevresel etkilere karşı daha dayanıklı hidrofobik PSA'ların geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmada, çevre dostu ve çözücü içermeyen bir yöntem olan kimyasal buhar biriktirme (CVD) tekniği kullanılarak flor içeren hidrofobik PSA ince filmleri sentezlenmiştir. CVD süreci, monomer besleme oranlarının hassas şekilde kontrol edilmesine olanak tanıyarak hem kimyasal yapının hem de yüzey özelliklerinin istenen biçimde ayarlanmasını sağlamaktadır. Böylece malzemelerin ıslanabilirlik ve yapışma davranışları doğrudan üretim aşamasında ayarlanabilmektedir. Elde edilen filmlerin yapısal, yüzeysel ve mekanik özellikleri çeşitli yöntemlerle detaylı olarak karakterize edilmiştir. Kimyasal yapı FTIR spektroskopisi ile, yüzey morfolojisi ve pürüzlülüğü SEM ve AFM analizleri ile, ıslanabilirlik özellikleri su temas açısı (WCA) ölçümleri ile, yapışma performansı ise 180° soyulma ve kayma testleri ile belirlenmiştir. FTIR analizleri, çalışmada kullanılan monomerlerin başarılı şekilde kopolimerleştiğini ve fonksiyonel grupların korunduğunu doğrulamıştır. Temas açısı ölçümleri, flor oranı yüksek filmlerde su temas açısının 150°'nin üzerine çıkarak yüzeyin belirgin şekilde hidrofobik hale geldiğini ortaya koymuştur. Yapışma testlerinde, florlu PSA malzemelerin kayma mukavemeti 150 N/cm²'nin, 180° soyulma mukavemeti ise 1,5 N/2,5 cm'nin üzerinde değerler göstermiştir. Özellikle 24 saatlik suya daldırma sonrası flor açısından zengin filmlerde kayma ve soyulma mukavemetinde azalma %10'un altında kalmıştır. Bu durum, flor atomlarının yüksek elektronegatifliği ve düşük polarize edilebilirliği sayesinde su ile etkileşimlerin minimum seviyeye inmesinden kaynaklanmaktadır. SEM ve AFM karakterizasyonları, kaplamaların yüzey üzerinde homojen ve konformal bir şekilde oluştuğunu göstermiştir. Sonuç olarak, CVD yöntemiyle üretilen florlu PSA filmler, yalnızca kuru koşullarda değil, nemli ve su altı ortamlarında da yüksek yapışma performansı göstermiştir. Ayrıca kaplama hızının 100 nm/dk'nın üzerinde olduğu gösterilmiş, farklı besleme oranlarıyla yapılan kaplamalar sonucunda ise optimum prekürsör oranları tespit edilmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen bulgular, CVD yöntemi ile üretilen florlu PSA filmlerinin geleneksel sistemlere kıyasla daha dayanıklı ve sürdürülebilir bir alternatif sunduğunu ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Basınca Duyarlı Yapışkan, CVD, Hidrofobik Polimer, Florlu Kopolimer

Problem Durumu

Basınca duyarlı yapışkanlar (PSA), otomotivden mikroelektroniğe, tıptan ambalaj endüstrisine kadar pek çok sektörde yaygın kullanılan fonksiyonel malzemelerdir. Düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip akrilat esaslı polimerlerden üretilen PSA'lar, oda sıcaklığında yüksek yapışma performansı gösterebilseler de, önemli bir dezavantaj taşımaktadır. Hidrofilik yapıları nedeniyle nem veya suya maruz kaldıklarında yapışma mukavemetleri belirgin şekilde düşer. Bu durum, özellikle dış ortam koşullarında uzun süreli kullanım gerektiren uygulamalarda PSA'ların kullanımını sınırlamaktadır. Geleneksel çözüme yönelik yaklaşımlarda genellikle akrilik asit gibi hidrofilik monomerler eklenerek kohezyon güçlendirilse de, bu aynı zamanda suya karşı daha da hassas bir yapı ortaya çıkarmaktadır. Bu bağlamda, PSA'ların suya ve neme dayanıklı hale getirilmesi için hidrofobik monomerlerin kullanılması büyük önem taşımaktadır. Son yıllarda flor içeren monomerler, düşük yüzey enerjileri ve su ile zayıf etkileşimleri sayesinde umut vadeden alternatifler olarak öne çıkmaktadır. Ancak çözelti fazlı yöntemlerde kullanılan uzun zincirli perflor akrilatlar çevresel riskler taşıdığı için, kısa zincirli ve çevre dostu florlu monomerlerle yeni stratejilere ihtiyaç duyulmaktadır.

Yöntem

Bu çalışmada, hidrofobik basınca duyarlı yapışkan (PSA) ince filmler, çözelti kullanılmadan gerçekleştirilen başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme (iCVD) yöntemi ile sentezlenmiştir. iCVD, monomerlerin gaz fazında reaksiyona sokulması esasına dayanan çevre dostu bir ince film üretim tekniğidir. Çalışmada 2-etilheksil akrilat (EHA) ve 2,2,3,4,4,4-heksaflorobutil akrilat (HFBA) monomerleri, farklı HFBA/EHA akış oranlarında ve sabit di-tert-bütil peroksit (TBPO) başlatıcı akış hızı altında kopolimerleştirilmiştir. Reaksiyon için gerekli serbest radikaller, 240 °C'ye ısıtılan nikel-krom filamentler üzerinde TBPO'nun parçalanması ile elde edilmiştir. Kaplama süresince basınç 600 mTorr'da sabit tutulmuş, substrat sıcaklığı ise 20–35 °C aralığında çalışılmıştır. İnce filmler, silikon wafer, cam lam ve bambu kumaş yüzeyler üzerine kaplanmış böylece hem karakterizasyon hem de uygulama çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Üretilen filmlerin kimyasal yapısı Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile, yüzey morfolojisi ve pürüzlülüğü Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile incelenmiştir. Islanabilirlik özellikleri su temas açısı (WCA) ölçümleri ile belirlenmiş, yapışma performansı ise 180° soyulma ve kayma mukavemeti testleriyle değerlendirilmiştir. Ayrıca filmlerin nem ve suya karşı dayanıklılığı, 24 saatlik suya daldırma deneyleri sonrası yapışma performansındaki değişimlerle analiz edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Çalışma kapsamında üretilen EHA-HFBA kopolimer esaslı PSA filmler, hem hidrofobiklik hem de yapışkanlık performansı açısından umut verici sonuçlar vermiştir. FTIR analizleri, monomerlerin başarılı bir şekilde kopolimerleştiğini ve fonksiyonel grupların korunduğunu göstermiştir. Su temas açısı (WCA), HFBA oranı arttıkça belirgin şekilde yükselmiş ve en yüksek oranda 160,6° değerine ulaşmıştır. Bu durum, filmlerin yüzey enerjisinin flor içeriğiyle birlikte azaldığını doğrulamaktadır. Yüzey pürüzlülüğü (Ra) değerlerinin de HFBA artışıyla azaldığı belirlenmiştir.

Mekanik testlerde, kayma mukavemeti yaklaşık 220 N/cm²'ye, 180° soyulma mukavemeti ise 1,8 N/2,5 cm'ye kadar ulaşmıştır. Özellikle optimum HFBA içeriğinde en yüksek değerler elde edilmiştir; ancak daha yüksek HFBA oranlarında zincir hareketliliğinin kısıtlanması nedeniyle mukavemetin azaldığı gözlenmiştir. Suya dayanıklılık testlerinde, flor açısından zengin filmlerde yapışma

mukavemetindeki azalma %10'un altında kalmıştır. Bu da filmlerin nemli ve su altı koşullarda dahi işlevini sürdürebildiğini göstermektedir.

Bu geçici sonuçlar, iCVD yöntemiyle elde edilen florlu PSA filmlerin, suya dayanıklı yapıştırıcılar, fonksiyonel tekstil kaplamaları, otomotiv, medikal yapıştırıcılar ve mikroelektronik gibi yüksek katma değerli mühendislik uygulamalarında kullanılabilecek güçlü adaylar olduğunu ortaya koymaktadır.

Kaynakça

[1] Mapari, S., Mestry, S. & Mhaske, S.T. Developments in pressure-sensitive adhesives: a review. Polym. Bull. **78**, 4075–4108 (2021). https://doi.org/10.1007/s00289-020-03305-1

[2] Benedek, I., & Feldstein, M.M. (Eds.). (2008). Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives and Products: - Three Volume Set (1st ed.). CRC Press. https://doi.org/10.1201/9780429151699

[3] Márquez, I.; Paredes, N.; Alarcia, F.; Velasco, J.I. Adhesive Performance of Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives from Different Preparation Processes. Polymers **2021**, 13, 2627. https://doi.org/10.3390/polym13162627

[4] Fitzgerald DM, Colson YL, Grinstaff MW. Synthetic Pressure Sensitive Adhesives for Biomedical Applications. Prog Polym Sci. 2023 Jul;142:101692. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2023.101692. Epub 2023 May 4. PMID: 37273788; PMCID: PMC10237363.

[5] K. K. Gleason, Designing Organic and Hybrid Surfaces and Devices with Initiated Chemical Vapor Deposition (iCVD). Adv. Mater. 2024, 36, 2306665. https://doi.org/10.1002/adma.202306665

[6] Şakalak, H.; Yilmaz, K.; Gürsoy, M.; Karaman, M. Roll-to-Roll Vapor Deposition of Hydrophobic and Transparent Nano-Adhesive Polymeric Thin Films on Rigid and Flexible Substrates. Industrial & Engineering Chemistry Research 2022, 61, 8839-8846, doi:10.1021/acs.iecr.2c01045.

Kükürt Katkılı CQD/n-Si Heteroeklem Fotodedektörlerin Optoelektronik Özellikleri ve Elektriksel Performansının Makine Öğrenimi ile Modellenmesi

Mütahire Tok [1], Kurtuluş Yılmaz [1,*], Çisem Kırbıyık Kurukavak [1], Ali Akbar Hussaini [2], Ahmet Toprak [3] & Murat Yıldırım [2]

[1] Kimya Mühendisliği Konya Teknik Üniversitesi

[2] Biyoteknoloji Selçuk Üniversitesi

[3] Elektrik ve Enerji Selçuk Üniversitesi

kurtulusyilmaz3@gmail.com

Özet

Karbon kuantum noktaları (CQD'ler), düşük maliyetli sentez yöntemleri, biyouyumlu yapıları, yüksek kimyasal kararlılıkları ve güçlü optoelektronik özellikleri sayesinde fotonik ve elektronik alanlarda yoğun ilgi gören nanomalzemelerdir [1]. Ancak saf CQD'lerin dar bant aralıkları ve sınırlı ışık absorpsiyon kapasiteleri, özellikle geniş spektral yanıt ve yüksek performans gerektiren fotodedektör teknolojilerinde kullanım potansiyellerini ciddi ölçüde sınırlandırmaktadır. Bu sınırlamaları gidermek için çeşitli heteroatom katkılama stratejileri geliştirilmiş ve bu alanda çok sayıda çalışma literatürde yer almıştır [2-4]. Bu katkılama yöntemleri arasında kükürt (S) katkısı, CQD'lerin elektronik yapısını modifiye ederek yeni enerji seviyeleri oluşturmakta, yük taşıma hızını artırmakta ve optik absorpsiyon kapasitesini genişletmektedir[5, 6].

Yapılan bu çalışmada kükürt katkılı karbon kuantum noktaları (S-CQD'ler) hidrotermal yöntem ile başarıyla sentezlenmiştir. Elde edilen nanoyapıların kimyasal yapısı ve fonksiyonel grupları Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile incelenmiş ve kükürt katkılamasının etkin bir şekilde gerçekleştiği doğrulanmıştır. Morfolojik özelliklerin ve elementel kompozisyonun belirlenmesi amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM-EDX sonuçları, O, C ve S elementlerinin varlığını açıkça ortaya koymuştur. Elde edilen spektrumda kükürt %45.78 (at.% 27.63), oksijen %37.35 (at.% 45.19) ve karbon %16.87 (at.% 27.18) olarak belirlenmiş ve bu sonuçlar malzemenin kükürt açısından zengin olduğunu göstermiştir.

Sentezlenen S-CQD'ler, n-tipi silikon (n-Si) substratlar üzerine kaplanarak heteroeklem tabanlı fotodedektör cihazları geliştirilmiştir. S-CQD/n-Si fotodedektörlerin performansı, görünür bölgeden yakın kızılötesine (UV–Vis–NIR, 300–1100 nm) uzanan geniş spektrumda sistematik olarak incelenmiştir. Foto-yanıt, fotosensitivite, duyarlılık (responsivity), algılama yeteneği (detectivity) ve gürültü eşdeğer gücü (NEP) parametreleri farklı ışık yoğunluklarında değerlendirilmiştir. Özellikle düşük ışık yoğunluklarında yüksek fotosensitivite değerleri elde edilmiştir. 20 mW/cm² ışık yoğunluğunda S-CQD/n-Si cihazı 7.65×10^{-6} A foto-yanıt, 33.11 fotosensitivite, 0.049 A/W duyarlılık, 1.59×10^{10} Jones algılama ve 5.58×10^{-12} W·Hz$^{-1/2}$ NEP değerlerine ulaşmıştır. Işık yoğunluğu 100 mW/cm²'ye çıkarıldığında ise 2.43×10^{-5} A foto-yanıt, 105.06 fotosensitivite, 0.031 A/W duyarlılık, 1.01×10^{10} Jones algılama ve 8.80×10^{-12} W·Hz$^{-1/2}$ NEP değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlar, katkısız CQD cihazlarına kıyasla kükürt katkısının fotosensitivite ve stabiliteyi belirgin şekilde artırdığını göstermektedir.

Ayrıca deneysel veriler kullanılarak makine öğrenimi yöntemleri (doğrusal regresyon, SVM regresyonu, GPR vb.) ile cihazın karanlık koşullarda ve farklı ışık yoğunluklarında (20, 40, 60, 80 ve 100 mW/cm²) idealite faktörü ve bariyer yüksekliği hesaplanmıştır. 100 mW/cm² ışık yoğunluğunda, idealite faktörü termiyonik emisyon yöntemi ile 7.9 olarak bulunurken, makine öğrenimi tabanlı SVM (destek vektör makineleri) regresyonu ile 8.13 değeri elde edilmiştir. Benzer şekilde, bariyer yüksekliği termiyonik emisyon yöntemi ile 0.60 eV iken, SVM regresyonu ile 0.59 eV olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, makine öğrenimi yaklaşımlarının fotodedektörlerin elektriksel parametrelerinin tahmininde güvenilir ve doğru bir alternatif olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, S-CQD tabanlı fotodedektörler yüksek fotosensitivite, düşük NEP değerleri ve geniş spektrum yanıtı ile öne çıkmaktadır. Bu çalışma, kükürt katkısının karbon kuantum noktalarının optoelektronik özelliklerini geliştirmede önemli bir rol oynadığını ve S-CQD/n-Si fotodedektörlerin geniş spektrumlu, yüksek performanslı ve düşük maliyetli cihazlar arasında güçlü bir alternatif sunduğunu ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Karbon Kuantum Nokta, S-CQD, Fotodedektör, Makine Öğrenimi

Problem Durumu

Karbon kuantum noktaları (CQD'ler), son yıllarda sahip oldukları optoelektronik özellikler, düşük maliyetli sentez yöntemleri, biyouyumlu yapıları ve yüksek kimyasal kararlılıkları nedeniyle geniş bir uygulama alanında kullanılmaya başlanmıştır. Fotonik ve elektronik cihazlar, biyosensörler, enerji depolama sistemleri ve görüntüleme teknolojileri bu uygulama alanlarının başında gelmektedir. Özellikle fotodedektör teknolojilerinde CQD'ler, geniş spektral aralıklarda ışık algılama potansiyelleri nedeniyle dikkat çekmektedir.

Ancak katkısız CQD'lerin dar bant aralıkları, sınırlı ışık absorpsiyon kapasiteleri ve düşük yük taşıma hızları, yüksek performans gerektiren fotodedektörlerde etkin bir şekilde kullanılmalarını kısıtlamaktadır. Literatürde, bu dezavantajların üstesinden gelebilmek için heteroatom katkılama (doping) yönteminin önemli bir çözüm olduğu rapor edilmiştir. Azot, bor, fosfor ve sülfür gibi heteroatom katkıları, karbon kuantum noktalarının elektronik yapısını modifiye ederek bant aralığını ayarlamakta, yeni enerji seviyeleri oluşturarak optik absorpsiyon kapasitesini artırmakta ve yük taşıma özelliklerini iyileştirmektedir. Bu sayede CQD tabanlı cihazların performansında önemli iyileşmeler sağlanabilmektedir.

Bu bağlamda kükürt (S) katkısı, CQD'lerin özelliklerini geliştirmede öne çıkan malzemelerden biridir. Sülfür, karbon yapısına entegre olduğunda yalnızca optik bant yapısını değiştirmekle kalmamakta, aynı zamanda daha yüksek fotosensitivite, geniş dalga boyu yanıtı ve düşük gürültü eşdeğer gücü (NEP) gibi avantajlar sağlamaktadır. Ancak literatürde, sülfür katkılı CQD'lerin (S-CQD) optoelektronik özelliklerini detaylı bir şekilde inceleyen ve bu özellikleri heteroeklem fotodedektörlerde (S-CQD/n-Si) test eden çalışmalar sınırlıdır. Ayrıca mevcut çalışmaların büyük bir kısmı yalnızca deneysel karakterizasyona odaklanmış olup, makine öğrenimi yöntemlerinin cihaz performans parametrelerini tahmin etmekteki potansiyeli yeterince araştırılmamıştır.

Dolayısıyla, S-CQD katkılı fotodedektörlerin geliştirilmesi hem yeni nesil geniş spektrumlu fotodedektörler için yüksek performanslı ve düşük maliyetli bir alternatif oluşturmakta, hem de nanomalzeme tabanlı cihazların tasarımında veri odaklı yaklaşımların önemini ortaya koymaktadır.

Bu durum, çalışmanın özgün katkısını güçlendirmekte ve mevcut literatürdeki boşluğu doldurması amaçlanmaktadır.

Yöntem

Bu çalışmada, kükürt katkılı karbon kuantum noktalar (S-CQD'ler) kullanılarak n-tipi silikon (n-Si) tabanlı heteroeklem fotodedektörlerin optoelektronik ve elektriksel performanslarının sistematik olarak incelenmesi amaçlanmıştır. Araştırma yöntemi, karbon kuantum noktaların sentezi, karakterizasyonu, cihaz üretimi ve performans değerlendirmesi ile makine öğrenimi tabanlı modelleme olmak üzere beş temel aşamadan oluşmaktadır.

1. S-CQD Sentezi:

S-CQD'ler, hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Karbon kaynağı olarak sitrik asit, kükürt kaynağı olarak ise tiyoglikolik asit kullanılmıştır. Tüm çözeltiler belirli oranlarda karıştırıldıktan sonra otoklavda 18 saat boyunca 200 °C'de hidrotermal işlem uygulanmıştır. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 30 dk 6000 rpm'de santrifüj edilmiş ve 3 kez yıkama işlemine tabi tutularak saflaştırılmıştır.

2. Sentezlenen S-CQD'lerin Karakterizasyonu

Sentezlenen S-CQD'lerin kimyasal yapısı ve fonksiyonel grupları Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile incelenmiştir. Morfolojik özellikler ve elementel kompozisyonlar Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) analizleri ile belirlenmiştir.

3. Fotodedektör Cihaz Üretimi:

S-CQD çözeltisi spin kaplama yöntemi kullanılarak, n-tipi silikon substratlar üzerine kaplanmış ve heteroeklem tabanlı fotodedektör cihazları hazırlanmıştır. Kaplama işlemi sonrasında cihazların elektriksel bağlantıları oluşturularak ve test edilebilir hale getirilmiştir.

4. Performans Değerlendirmesi:

Fotodedektörlerin optoelektronik özellikleri, UV–Vis–NIR (300–1100 nm) aralığında ölçülmüş; fotoyanıt, fotosensitivite, duyarlılık, algılama yeteneği ve gürültü eşdeğer gücü (NEP) parametreleri farklı ışık yoğunlukları altında değerlendirilmiştir.

5. Makine Öğrenimi ile Modelleme:

Deneysel veriler, S-CQD/n-Si fotodedektörlerin performans parametrelerinin tahmini ve optimizasyonu için makine öğrenimi algoritmalarına giriş verisi olarak kullanılmıştır. Farklı ışık yoğunlukları ve cihaz koşulları altında performans modellemesi yapılmış, modelin doğruluğu ve güvenilirliği test edilmiştir. Bu sayede, sınırlı deneysel verilerden yola çıkarak cihaz performansının önceden tahmini ve gelecekteki optimizasyon stratejilerinin geliştirilmesi mümkün olmuştur.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada sülfür katkılı karbon kuantum noktaları (S-CQD) hidrotermal yöntemle başarıyla sentezlenmiş ve FTIR, SEM-EDX analizleriyle karakterize edilmiştir. EDX sonuçları, malzemenin kükürt açısından zengin bir yapıya sahip olduğunu ve katkılamanın başaralı şekilde gerçekleştiğini ortaya koymuştur (S %45.78, O %37.35, C %16.87). Elde edilen S-CQD'ler n-Si substratlar üzerine kaplanarak heteroeklem tabanlı fotodedektörler üretilmiş ve cihazların optoelektronik performansları 300–1100 nm dalga boyu aralığında incelenmiştir.

Optoelektronik ölçümler, kükürt katkısının cihaz performansını önemli ölçüde geliştirdiğini göstermiştir. 20 mW/cm² ışık yoğunluğunda S-CQD/n-Si cihazı 7.65×10^{-6} A foto-yanıt, 33.11 fotosensitivite, 0.049 A/W duyarlılık, 1.59×10^{10} Jones algılama ve 5.58×10^{-12} $W\cdot Hz^{-1/2}$ NEP değerlerine ulaşmıştır. Işık yoğunluğu 100 mW/cm²'ye çıkarıldığında ise foto-yanıt 2.43×10^{-5} A, fotosensitivite 105.06, duyarlılık 0.031 A/W, algılama 1.01×10^{10} Jones ve NEP 8.80×10^{-12} $W\cdot Hz^{-1/2}$ olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, katkısız CQD tabanlı cihazlarla karşılaştırıldığında sülfür katkısının fotosensitiviteyi artırdığını, NEP değerlerini düşürdüğünü ve cihazların düşük ışık koşullarında dahi yüksek kararlılık gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Ek olarak, deneysel veriler kullanılarak makine öğrenimi yöntemleriyle cihazın elektriksel parametreleri hesaplanmıştır. 100 mW/cm² ışık yoğunluğunda idealite faktörü termiyonik emisyon yöntemi ile 7.9 iken, SVM regresyonu ile 8.13 olarak tahmin edilmiştir. Benzer şekilde, bariyer yüksekliği deneysel olarak 0.60 eV, makine öğrenimi ile 0.59 eV bulunmuştur. Bu durum, makine öğrenimi algoritmalarının fotodedektör parametrelerinin doğru ve güvenilir bir şekilde öngörülmesinde etkili olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, S-CQD katkısı karbon kuantum noktalarının optoelektronik özelliklerini iyileştirmede kritik bir rol oynamıştır. S-CQD/n-Si fotodedektörler yüksek fotosensitivite, düşük NEP değerleri ve geniş spektrum yanıtı ile ileri nesil fotonik ve elektronik cihazlar için güçlü adaylar olarak öne çıkmıştır.

Kaynakça

[1] Shariq, M., et al., Design, synthesis, and structural engineering of carbon quantum dots and multifunctional N, P, B, S-doped CQDs for photocatalytic water purification. Journal of Water Process Engineering, 2025. 77: p. 108450.

[2] Kurukavak, Ç.K., et al., Improved performance with boron-doped carbon quantum dots in perovskite solar cells. Journal of Alloys and Compounds, 2022. 927: p. 166851.

[3] Wang, Z., et al., Carbon quantum dots: Synthesis via hydrothermal processing, doping strategies, integration with photocatalysts, and their application in photocatalytic hydrogen production. Sustainable Materials and Technologies, 2025. 44: p. e01386.

[4] Kou, X., et al., A review: recent advances in preparations and applications of heteroatom-doped carbon quantum dots. Dalton Transactions, 2020. 49(21): p. 6915-6938. 5. Abd Rani, U., et al., Photocatalytic degradation of crystal violet dye using sulphur-doped carbon quantum dots. Materials Today: Proceedings, 2021. 46: p. 1934-1939.

[6] Zhu, S., et al., Nitrogen and sulphur co-doped carbon quantum dots and their optical power limiting properties. Materials Advances, 2020. 1(9): p. 3176-3181.

Kobalt-Tungstofosforik Asit ile Fonksiyonelleştirilmiş g-C3N4 Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Elif Akbay [1,*], Melike Kopal [2] & Alattin Çakan [1]
[1] Kimya Mühendisliği Eskişehir Teknik Üniversitesi
[2] Kimya Mühendsliği Eskişehir Teknik Üniversitesi
eodes@eskisehir.edu.tr

Özet

Heteropoli asitler (HPA), yüksek oksidasyon basamakları, güçlü Brønsted asiditeleri ve kararlı Keggin yapıları sayesinde katalitik süreçlerde yaygın olarak kullanılan metal-oksit bileşikleridir. Özellikle yüksek elektron depolama kapasiteleri ve etkin yük ayrışma özellikleri, onları fotokimyasal ve katalitik uygulamalarda değerli kılmaktadır. Bununla birlikte, yüksek çözünürlükleri ve düşük özgül yüzey alanları, HPA'ın heterojen sistemlerde doğrudan kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu sınırlamaları aşmak için HPA genellikle yüksek yüzey alanına sahip katı destekler üzerine immobilize edilerek yapısal kararlılık, yeniden kullanılabilirlik ve ışık soğurma özellikleri iyileştirilmektedir.

Bu çalışmada, grafitik karbon nitrür (g-C3N4) farklı oranlarda (10%, 20% ve 30%) kobalt-tungstofosforik asit (Co-TPA) ile modifiye edilerek Co-TPA@g-C3N4 nanokompozitleri sentezlenmiş ve kapsamlı şekilde karakterize edilmiştir. FT-IR ve XRD analizleri Co-TPA'nın g-C3N4 yapısına başarıyla entegre olduğunu göstermiştir. SEM görüntüleri, özellikle %10 Co-TPA yüklemesinde daha homojen ve düzgün yüzey morfolojisi ortaya koymuştur. DLS ölçümleri, saf g-C3N4'ün 473,3 nm olan ortalama parçacık boyutunun %10 Co-TPA katkısıyla 142,3 nm'ye düştüğünü, daha yüksek yüklemelerde ise aglomerasyon nedeni ile parçacık boyutunun büyüdüğünü göstermiştir. UV-Vis DRS sonuçları, bant aralığının saf g-C3N4 için 3,00 eV'den %10, %20 ve %30 Co-TPA yüklemelerinde sırasıyla 2,45, 2,40 ve 2,35 eV'ye düştüğünü ortaya koymuştur. PL analizleri, %10 Co-TPA yüklemesinde en düşük yoğunluğu göstererek etkin yük ayrışmasını işaret etmiştir. BET sonuçlarına göre yüzey alanı saf g-C3N4'te 106,60 m2/g iken, %10, %20 ve %30 yüklemelerde sırasıyla 61,57, 57,13 ve 54,16 m2/g olarak belirlenmiştir. Bu bulgular, Co-TPA modifikasyonunun g-C3N4'ün yapısal ve optik özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: g-C3N4 Nanokompozitleri, Co-TPA, Heteropoli Asitler, Yapısal Karakterizasyon, Optik Özellikler, Görünür Işık Soğurumu.

Problem Durumu

Son yıllarda grafen, g-C3N4, hekzagonal bor nitrür ve geçiş metali dikalkojenitleri gibi iki boyutlu (2B) malzemeler; elektronik, algılama, enerji ve çevresel iyileştirme alanlarında sundukları üstün özellikler nedeniyle yoğun ilgi görmektedir [1]. Bu malzemeler arasında g-C3N4, uygun bant aralığı, düşük maliyet, kolay sentezlenebilirlik, kimyasal kararlılık ve çevre dostu yapısı ile öne çıkmaktadır. Ancak, g-C3N4'ün düşük yüzey alanı ve foto-uyarılan yük taşıyıcılarının hızlı rekombinasyonu gibi temel sınırlılıkları, malzemenin fonksiyonel verimliliğini ciddi ölçüde kısıtlamaktadır [2]. Ayrıca π-bağlı sistemin sınırlılığı, aktif merkezlere erişimi azaltarak hedef moleküllerle etkileşimi zayıflatmaktadır [3]. Bu nedenle morfolojik düzenleme, heteroatom katkılama, kusur mühendisliği ve hibrit kompozit oluşturma gibi çeşitli modifikasyon stratejileri geliştirilmiştir [4].

Öte yandan HPA, benzersiz Keggin yapıları, güçlü Brønsted asitlikleri ve çok elektronlu redoks kabiliyetleri ile dikkat çeken önemli katalitik bileşiklerdir [5]. HPA, yüksek oksidasyon basamakları sayesinde organik ve inorganik bileşikleri doğrudan oksitleyebilmekte, ayrıca indirgenmiş formları O2 veya H2O2 gibi oksidanlarla yeniden oksitlenerek katalitik döngüyü sürdürebilmektedir. Bununla birlikte, yüksek çözünürlükleri ve düşük özgül yüzey alanları, doğrudan kullanımda pratik uygulamalarını sınırlamaktadır [6]. Bu problemi aşmak için HPA'ların yüksek yüzey alanlı destekler üzerine immobilizasyonu, protonlarının büyük kationlarla yer değiştirilmesi veya geçiş metalleri ile katkılanması önerilmiştir [7].

Dolayısıyla, g-C3N4'ün yapısal sınırlılıkları ile HPA'ların çözünürlük ve yüzey alanı problemlerini birlikte ele alacak hibrit malzeme tasarımları, yeni nesil fonksiyonel kompozitlerin geliştirilmesi açısından kritik bir araştırma boşluğu oluşturmaktadır. Bu yaklaşım, iki boyutlu malzemelerin avantajları ile HPA'ların çok yönlü katalitik özelliklerini birleştirerek daha verimli ve kararlı sistemlerin tasarlanmasına imkan tanıyabilir.

Yöntem

Co-TPA Sentezi:

Co-TPA tuzu, önceki çalışmadaki yönteme dayanarak hazırlandı. 0,05 M kobalt(II) nitrat hekzahidrat çözeltisi, 20 mL 0,04 M TPA çözeltisine Ismatec peristaltik pompa ile 1 mL/dk hızında kademeli olarak eklendi. Karışım oda sıcaklığında 3 saat süreyle Bandelin Sonopuls HD 3100 (20 kHz) ile ultrasonik işlemden geçirildi. Ardından 333 K'de 24 saat kurutuldu; ürün metanol ile üç kez yıkandı ve santrifüj ile katı Co-TPA izole edildi.

g-C3N4 Sentezi:

g-C3N4, hava ortamında kapaklı seramik kroze içinde belli bir miktardaki üre nin termal ayrıştırılmasıyla elde edildi. Numune, 233 °C/dk ısıtma hızıyla 500 °C'ye yükseltildi ve 4 saat boyunca kalsine edildi. Kalsinasyon sonrası ürün yıkandı ve sonraki işlemler için hazırlandı.

Co-TPA@g-C3N4 Kompozitlerinin Sentezi:

250 mg g-C3N4, 50 mL deiyonize su içerisinde 60 °C'de, 750 rpm karıştırma hızında 1 saat boyunca homojen bir süspansiyon oluşturacak şekilde karıştırıldı. Aynı zamanda, Co-TPA tuzu hedeflenen kütlece %10, %20 ve %30 yüklemelere karşılık gelecek şekilde 25 mL deiyonize su içerisinde hazırlanarak 1 saat ultrasonik işlemden geçirildi. Hazırlanan Co-TPA çözeltisi g-C3N4 süspansiyonuna ilave edildi ve karışım 60 °C'de, 750 rpm hızında 3 saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen kompozitler 100 °C'de bir gece boyunca kurutulduktan sonra, 300 °C'de 2 saat süreyle 10 °C/dk ısıtma hızıyla kalsine edilerek son ürün elde edildi.

Bu çalışmada sentezlenen Co-TPA@g-C3N4 kompozitleri, yapısal, morfolojik, yüzey özellikleri ve optoelektronik davranışlarının belirlenmesi amacıyla çok yönlü karakterizasyon teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

Yapısal Analiz:

Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR), Thermo Fisher Scientific-Nicolet iS10 cihazı ile KBr pellet yöntemi kullanılarak 4000–450 cm-1 dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. Spektrumlar 4 cm-1 çözünürlükte, 32 taramanın ortalaması alınarak kaydedilmiş ve OMNIC 9 yazılımı ile analiz edilmiştir. Kristal yapılar Rigaku Rint 2200 X-ışını difraktometresi (CuKα radyasyonu, λ = 1.54056 Å) ile 5°–80° tarama aralığında, 0,02°/s adım büyüklüğünde elde edilmiştir.

Morfolojik ve Elementel Analiz:

Morfoloji ve yüzey özellikleri, ZEISS-SUPRA 50 VP alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FEG-SEM) kullanılarak incelenmiştir. Numuneler, yüklenmeyi önlemek amacıyla 30 nm altın/paladyum tabakası ile kaplanmış ve yüksek vakum koşullarında, 10 mm çalışma mesafesi, 10 kV hızlandırma voltajı ve 2,0 spot boyutu parametrelerinde görüntülenmiştir.

Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Analizi:

Spesifik yüzey alanı, Micromeritics TriStar II Plus cihazı ile 77 K'de azot adsorpsiyon–desorpsiyon ölçümleri üzerinden Brunauer–Emmett–Teller (BET) yöntemiyle belirlenmiştir. Pore hacmi ve dağılımı, desorpsiyon eğrisi üzerinden Barrett–Joyner–Halenda (BJH) yöntemiyle hesaplanmıştır. Ölçümler öncesinde numuneler 120 °C'de vakum altında gece boyunca degaze edilmiştir.

Optik Özellikler:

UV–Vis difüz reflektans spektroskopisi (UV–Vis DRS), Shimadzu UV-3600 spektrofotometresi ile 200–800 nm aralığında kaydedilmiştir. Elde edilen veriler Kubelka–Munk fonksiyonu ile işlenmiş ve bant aralıkları hesaplanmıştır. Fotolüminesans (PL) ölçümleri, 325 nm HeCd lazer kaynağı, fotomultiplier tüp (PMT) ve sıvı azot soğutmalı InGaAs dedektör kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Parçacık Boyutu Analizi:

Dinamik Işık Saçılımı (DLS) ölçümleri, NanoZS Nanosizer (Malvern Instruments Ltd, UK) cihazı ile 633 nm dalga boyunda 5,0 mW He–Ne lazer kaynağı kullanılarak yapılmış ve numunelerin hidrodinamik çapları belirlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

FT-IR Analizi:

FT-IR spektrumları, Co-TPA@g-C3N4 kompozitlerinde hem g-C3N4'e özgü karakteristik bantların hem de Keggin yapılı TPA'ya ait titreşimlerin korunduğunu göstermiştir. C–N stretching ve triazin halkasına ait tipik bantlar belirgin şekilde gözlenmiş, Co-TPA yüklemesiyle birlikte bazı bantların şiddetinde ve konumunda hafif kaymalar meydana gelmiştir. Bu durum, g-C3N4 matrisi ile Co-TPA arasında etkileşimi doğrulamaktadır.

XRD Analizi:

XRD desenleri, g-C3N4'ün karakteristik (002) difraksiyon pikini koruduğunu, fakat Co-TPA yüklemesi ile birlikte piklerin kısmen genişlediğini ve şiddetinin azaldığını ortaya koymuştur. Bu durum, kompozit yapının kristallinitesinin azaldığını ve Co-TPA'nın g-C3N4 yapısına başarılı şekilde dağıldığını göstermektedir.

SEM-EDS Analizi:

SEM görüntüleri, saf g-C3N4'ün tipik katmanlı morfolojisine sahip olduğunu, Co-TPA yüklenmesiyle birlikte bu yapının daha düzenli ve kompakt bir tabakalaşma sergilediğini göstermiştir. Özellikle %10 Co-TPA@g-C3N4 nanokompoziti daha homojen ve pürüzsüz bir yüzey morfolojisi sergilemiştir. EDS analizleri, Co, W ve O elementlerinin kompozit içerisinde başarılı bir şekilde yerleştiğini doğrulamıştır.

BET Yüzey Alanı Analizi:

N2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri, tüm kompozitlerin tipik IV. tip izoterm gösterdiğini ortaya koymuştur. Saf g-C3N4'ün özgül yüzey alanı düşük bulunurken, Co-TPA yüklenmesiyle yüzey alanı ve gözenek hacmi belirgin artış göstermiştir. Özellikle %10 Co-TPA@g-C3N4 numunesi en yüksek yüzey alanına (61,57 m2/g) ve gözenek hacmine sahip olmuştur.

UV–Vis DRS Analizi:

UV–Vis DRS sonuçları, saf g-C3N4'ün bant aralığının yaklaşık 2,7 eV civarında olduğunu göstermiştir. Co-TPA yüklemesiyle birlikte bant aralığı daralmış ve %10 Co-TPA@g-C3N4 kompozitinde 2,45 eV değerine ulaşmıştır. Bu durum, görünür ışık soğurmasının iyileştiğini göstermektedir.

PL Analizi:

Fotolüminesans spektrumları, saf g-C3N4'ün yüksek yoğunluklu bir emisyon piki sergilediğini, Co-TPA yüklemesiyle birlikte bu yoğunluğun önemli ölçüde azaldığını ortaya koymuştur. Özellikle %10 Co-TPA@g-C3N4 örneğinde PL sinyali en düşük seviyeye ulaşmıştır. Bu sonuç, Co-TPA varlığında yük taşıyıcılarının rekombinasyonunun bastırıldığını ve elektron-boşluk ayrışmasının daha verimli gerçekleştiğini göstermektedir.

DLS Analizi:

Dinamik ışık saçılımı ölçümleri, saf g-C3N4'ün daha büyük hidrodinamik boyutlara sahip olduğunu, Co-TPA yüklenmesiyle birlikte partikül boyutunun küçüldüğünü göstermiştir. Özellikle %10 Co-TPA@g-C3N4 kompoziti 142,3 nm ile en düşük partikül boyutunu sergilemiştir.

Kaynakça

[1] Z. Zhao, Y. Sun, F. Dong, Graphitic carbon nitride based nanocomposites: a review, Nanoscale 7 (2015) 15–37.

[2] A. Naz, I. Bibi, F. Majid, A. Dahshan, K. Jilani, B. Taj, A. Ghafoor, Z. Nazeer, F.M. Alzahrani, M. Iqbal, Cu and Fe doped NiCo2O4/g-C3N4 nanocomposite ferroelectric, magnetic, dielectric and optical properties: Visible light-driven photocatalytic degradation of RhB and CR dyes, Diamond and Related Materials 141 (2024) 110592.

[3] K. Xie, J. Fang, L. Li, J. Deng, F. Chen, Progress of graphite carbon nitride with different dimensions in the photocatalytic degradation of dyes: A review, Journal of Alloys and Compounds 901 (2022) 163589.

[4] R. Huang, J. Wu, M. Zhang, B. Liu, Z. Zheng, D. Luo, Strategies to enhance photocatalytic activity of graphite carbon nitride-based photocatalysts, Materials & Design 210 (2021) 110040.

[5] H. Fakhri, A.R. Mahjoub, H. Aghayan, Effective removal of methylene blue and cerium by a novel pair set of heteropoly acids based functionalized graphene oxide: Adsorption and photocatalytic study, Chemical Engineering Research and Design 120 (2017) 303–315.

[6] S. Zhu, X. Gao, F. Dong, Y. Zhu, H. Zheng, Y. Li, Design of a highly active silver-exchanged phosphotungstic acid catalyst for glycerol esterification with acetic acid, Journal of Catalysis 306 (2013) 155–163.

[7] M.J. Da Silva, A.A. Rodrigues, N.P.G. Lopes, Keggin Heteropolyacid Salt Catalysts in Oxidation Reactions: A Review, Inorganics 11 (2023) 162.

Kobalt-Tungstofosforik Asit ile Fonksiyonelleştirilmiş g-C3N4 Nanokompozitlerinin Yapısal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi

Elif Akbay [1,*], Melike Kopal [2] & Alattin Çakan [1]
[1] Kimya Mühendisliği Eskişehir Teknik Üniversitesi
[2] Kimya Mühendsliği Eskişehir Teknik Üniversitesi
eodes@eskisehir.edu.tr

Özet

Heteropoli asitler (HPAs), yüksek oksidasyon basamakları, güçlü Brønsted asiditeleri ve kararlı Keggin yapıları sayesinde katalitik süreçlerde yaygın olarak kullanılan polinükleer metal-oksit bileşikleridir. Özellikle yüksek elektron depolama kapasiteleri ve etkin yük ayrışma özellikleri, onları fotokimyasal ve katalitik uygulamalarda değerli kılmaktadır. Bununla birlikte, yüksek çözünürlükleri ve düşük özgül yüzey alanları, HPAs'ın heterojen sistemlerde doğrudan kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu sınırlamaları aşmak için HPAs genellikle yüksek yüzey alanına sahip katı destekler üzerine immobilize edilerek yapısal kararlılık, yeniden kullanılabilirlik ve ışık soğurma özellikleri artırılmaktadır.

Bu çalışmada, grafitik karbon nitrür (g-C3N4) farklı oranlarda (10%, 20% ve 30%) kobalt ile değiştirilmiş tungstofosforik asit (Co-TPA) ile modifiye edilerek Co-TPA@g-C3N4 nanokompozitleri sentezlenmiş ve kapsamlı şekilde karakterize edilmiştir. FT-IR ve XRD analizleri Co-TPA'nın g-C3N4 yapısına başarıyla entegre olduğunu göstermiştir. DLS ölçümleri, saf g-C3N4'ün 473,3 nm olan ortalama parçacık boyutunun %10 Co-TPA katkısıyla 142,3 nm'ye düştüğünü, daha yüksek yüklemelerde ise aglomerasyon sonucu büyüdüğünü göstermiştir. UV-Vis DRS sonuçları, bant aralığının saf g-C3N4 için 3,00 eV'den %10, %20 ve %30 Co-TPA yüklemelerinde sırasıyla 2,45, 2,40 ve 2,35 eV'ye düştüğünü ortaya koymuştur. PL analizleri, %10 Co-TPA yüklemesinde en düşük yoğunluğu göstererek etkin yük ayrışmasını işaret etmiştir. BET sonuçlarına göre yüzey alanı saf g-C3N4'te 106,60 m2/g iken, %10, %20 ve %30 yüklemelerde sırasıyla 61,57, 57,13 ve 54,16 m2/g olarak belirlenmiştir. Bu bulgular, Co-TPA modifikasyonunun g-C3N4'ün yapısal ve optik özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: g-C3N4 Nanokompozitleri, Co-TPA, Heteropoli Asitler, Yapısal Karakterizasyon, Optik Özellikler, Görünür Işık Soğurumu.

Problem Durumu

Son yıllarda grafen, g-C3N4, hekzagonal bor nitrür ve geçiş metali dikalkojenitleri gibi iki boyutlu (2B) malzemeler; elektronik, algılama, enerji ve çevresel iyileştirme alanlarında sundukları üstün özellikler nedeniyle yoğun ilgi görmektedir [1]. Bu malzemeler arasında g-C3N4, uygun bant aralığı, düşük maliyet, kolay sentezlenebilirlik, kimyasal kararlılık ve çevre dostu yapısı ile öne çıkmaktadır. Ancak, g-C3N4'ün düşük yüzey alanı ve foto-uyarılan yük taşıyıcılarının hızlı rekombinasyonu gibi temel sınırlılıkları, malzemenin fonksiyonel verimliliğini ciddi ölçüde kısıtlamaktadır [2]. Ayrıca π-bağlı sistemin sınırlılığı, aktif merkezlere erişimi azaltarak hedef moleküllerle etkileşimi zayıflatmaktadır [3]. Bu nedenle morfolojik düzenleme, heteroatom katkılama, kusur mühendisliği ve hibrit kompozit oluşturma gibi çeşitli modifikasyon stratejileri geliştirilmiştir [4].

Öte yandan HPA'lar, benzersiz Keggin yapıları, güçlü Brønsted asitlikleri ve çok elektronlu redoks kabiliyetleri ile dikkat çeken önemli katalitik bileşiklerdir [5]. HPA'lar, yüksek oksidasyon basamakları sayesinde organik ve inorganik bileşikleri doğrudan oksitleyebilmekte, ayrıca indirgenmiş formları O2 veya H2O2 gibi oksidanlarla yeniden oksitlenerek katalitik döngüyü sürdürebilmektedir. Bununla birlikte, yüksek çözünürlükleri ve düşük özgül yüzey alanları, doğrudan kullanımda pratik uygulamalarını sınırlamaktadır [6]. Bu problemi aşmak için HPA'ların yüksek yüzey alanlı destekler üzerine immobilizasyonu, protonlarının büyük kationlarla yer değiştirilmesi veya geçiş metalleri ile katkılanması önerilmiştir [7].

Dolayısıyla, g-C3N4'ün yapısal sınırlılıkları ile HPA'ların çözünürlük ve yüzey alanı problemlerini birlikte ele alacak hibrit malzeme tasarımları, yeni nesil fonksiyonel kompozitlerin geliştirilmesi açısından kritik bir araştırma boşluğu oluşturmaktadır. Bu yaklaşım, iki boyutlu malzemelerin avantajları ile HPA'ların çok yönlü katalitik özelliklerini birleştirerek daha verimli ve kararlı sistemlerin tasarlanmasına imkan tanıyabilir.

Yöntem

Co-TPA Sentezi:

Co-TPA tuzu, önceki çalışmadaki yönteme dayanarak hazırlandı. 0.05 M kobalt(II) nitrat hekzahidrat çözeltisi, 20 mL 0.04 M TPA çözeltisine Ismatec peristaltik pompa ile 1 mL/dk hızında kademeli olarak eklendi. Karışım oda sıcaklığında 3 saat süreyle Bandelin Sonopuls HD 3100 (20 kHz) ile ultrasonik işlemden geçirildi. Ardından 333 K'de 24 saat kurutuldu; ürün metanol ile üç kez yıkandı ve santrifüj ile katı Co-TPA izole edildi.

g-C3N4 Sentezi:

g-C3N4, hava ortamında kapaklı seramik kroze içinde belli bir miktardaki üre nin termal ayrıştırılmasıyla elde edildi. Numune, 233 °C/dk ısıtma hızıyla 500 °C'ye yükseltildi ve 4 saat boyunca kalsine edildi. Kalsinasyon sonrası ürün yıkandı ve sonraki işlemler için hazırlandı.

Co-TPA@g-C3N4 Kompozitlerinin Sentezi:

250 mg g-C3N4, 50 mL deiyonize su içerisinde 60 °C'de, 750 rpm karıştırma hızında 1 saat boyunca homojen bir süspansiyon oluşturacak şekilde karıştırıldı. Aynı zamanda, Co-TPA tuzu hedeflenen kütlece %10, %20 ve %30 yüklemelere karşılık gelecek şekilde 25 mL deiyonize su içerisinde hazırlanarak 1 saat ultrasonik işlemden geçirildi. Hazırlanan Co-TPA çözeltisi g-C3N4 süspansiyonuna ilave edildi ve karışım 60 °C'de, 750 rpm hızında 3 saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen kompozitler 100 °C'de bir gece boyunca kurutulduktan sonra, 300 °C'de 2 saat süreyle 10 °C/dk ısıtma hızıyla kalsine edilerek son ürün elde edildi.

Bu çalışmada sentezlenen Co-TPA@g-C3N4 kompozitleri, yapısal, morfolojik, yüzey özellikleri ve optoelektronik davranışlarının belirlenmesi amacıyla çok yönlü karakterizasyon teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

Yapısal Analiz:

Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR), Thermo Fisher Scientific-Nicolet iS10 cihazı ile KBr pellet yöntemi kullanılarak 4000–450 cm-1 dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. Spektrumlar 4 cm-1 çözünürlükte, 32 taramanın ortalaması alınarak kaydedilmiş ve OMNIC 9 yazılımı ile analiz edilmiştir. Kristal yapılar Rigaku Rint 2200 X-ışını difraktometresi (CuKα radyasyonu, λ = 1.54056 Å) ile 5°–80° tarama aralığında, 0,02°/s adım büyüklüğünde elde edilmiştir.

Morfolojik ve Elementel Analiz:

Morfoloji ve yüzey özellikleri, ZEISS-SUPRA 50 VP alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FEG-SEM) kullanılarak incelenmiştir. Numuneler, yüklenmeyi önlemek amacıyla 30 nm altın/paladyum tabakası ile kaplanmış ve yüksek vakum koşullarında, 10 mm çalışma mesafesi, 10 kV hızlandırma voltajı ve 2,0 spot boyutu parametrelerinde görüntülenmiştir.

Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Analizi:

Spesifik yüzey alanı, Micromeritics[X] TriStar II Plus cihazı ile 77 K'de azot adsorpsiyon–desorpsiyon ölçümleri üzerinden Brunauer–Emmett–Teller (BET) yöntemiyle belirlenmiştir. Pore hacmi ve dağılımı, desorpsiyon eğrisi üzerinden Barrett–Joyner–Halenda (BJH) yöntemiyle hesaplanmıştır. Ölçümler öncesinde numuneler 120 °C'de vakum altında gece boyunca degaze edilmiştir.

Optik Özellikler:

UV–Vis difüz reflektans spektroskopisi (UV–Vis DRS), Shimadzu UV-3600 spektrofotometresi ile 200–800 nm aralığında kaydedilmiştir. Elde edilen veriler Kubelka–Munk fonksiyonu ile işlenmiş ve bant aralıkları (Eg) hesaplanmıştır. Fotolüminesans (PL) ölçümleri, 325 nm HeCd lazer kaynağı, fotomultiplier tüp (PMT) ve sıvı azot soğutmalı InGaAs dedektör kullanılarak gerçekleştirilmiştir..

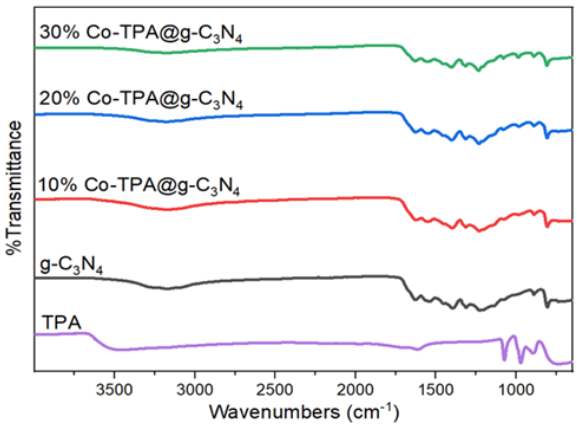
Parçacık Boyutu Analizi:

Dinamik Işık Saçılımı (DLS) ölçümleri, NanoZS Nanosizer (Malvern Instruments Ltd, UK) cihazı ile 633 nm dalga boyunda 5,0 mW He–Ne lazer kaynağı kullanılarak yapılmış ve numunelerin hidrodinamik çapları belirlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

FT-IR Analizi:

Sentezlenen fotokatalizörlerin kimyasal bileşimi, Şekil 1'de gösterilen FT-IR spektroskopisi ile analiz edilmiştir.

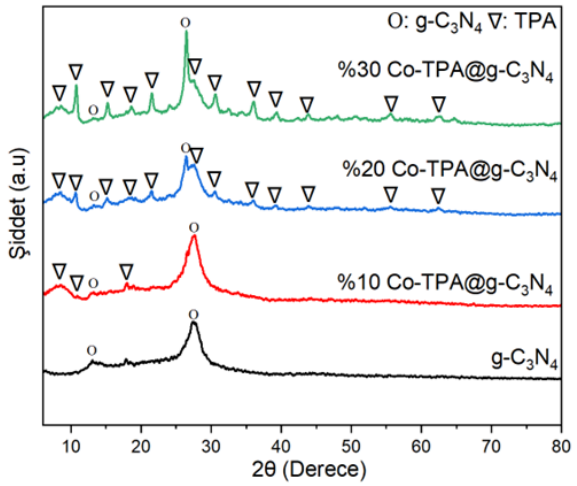


Şekil 1. TPA, g-C3N4 ve farklı Co-TPA tuzu yüklemelerine sahip Co-TPA@g-C3N4 nanokompozitlerinin FT-IR spektrumu.

FT-IR spektrumları (Şekil 1), Co-TPA@g-C3N4 kompozitlerinde hem g-C3N4'e özgü karakteristik bantların hem de Keggin yapılı TPA'ya ait titreşimlerin korunduğunu göstermiştir. C–N stretching ve triazin halkasına ait tipik bantlar belirgin şekilde gözlenmiş, Co-TPA yüklemesiyle birlikte bazı bantların şiddetinde ve konumunda hafif kaymalar meydana gelmiştir. Bu durum, g-C3N4 matrisi ile Co-TPA arasında etkileşimi doğrulamaktadır.

XRD Analizi:

Saf g-C3N4 ve farklı miktarlarda Co-TPA içeren Co-TPA@g-C3N4 nanokompozit malzemelere ait XRD desenleri Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. g-C3N4, %10 Co-TPA@g-C3N4, %20 Co-TPA@g-C3N4 ve %30 Co-TPA@g-C3N4'ün XRD desenleri.

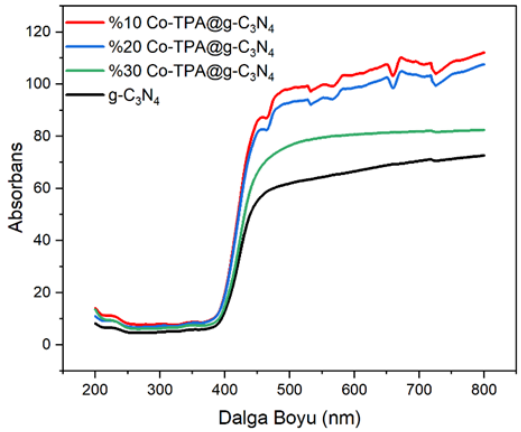
XRD desenleri (Şekil 2), g-C3N4'ün karakteristik (002) difraksiyon pikini koruduğunu, fakat Co-TPA yüklemesi ile birlikte piklerin kısmen genişlediğini ve şiddetinin azaldığını ortaya koymuştur. Bu durum, kompozit yapının kristallinitesinin azaldığını ve Co-TPA'nın g-C3N4 yapısına başarılı şekilde dağıldığını göstermektedir.

BET Yüzey Alanı Analizi:

N2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri, tüm kompozitlerin tipik IV. tip izoterm gösterdiğini ortaya koymuştur. Saf g-C3N4'ün özgül yüzey alanı düşük bulunurken, Co-TPA yüklenmesiyle yüzey alanı ve gözenek hacmi belirgin artış göstermiştir. Özellikle %10 Co-TPA@g-C3N4 numunesi en yüksek yüzey alanına (61,57 m2/g) ve gözenek hacmine sahip olmuştur.

UV–Vis DRS Analizi:

Şekil 3, saf g-C3N4 ve Co-TPA@g-C3N4 nanokompozitlerinin UV–Vis DRS spektrumlarını göstermektedir.

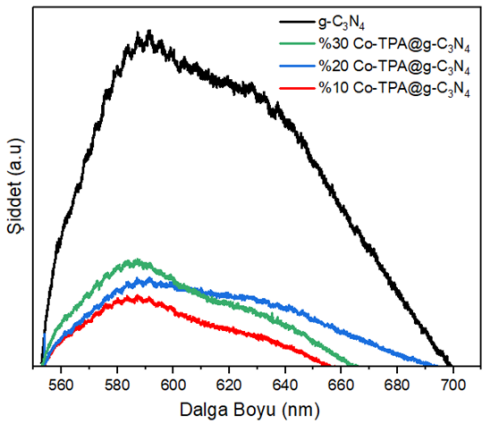


Şekil 3. g-C3N4, %10 Co-TPA@g-C3N4, %20 Co-TPA@g-C3N4, ve %30 Co-TPA@g-C3N4'ün UV-Vis DRS spektrumları.

Şekil 3' te gösterildiği üzere, UV–Vis DRS sonuçları, saf g-C3N4'ün bant aralığının yaklaşık 2,7 eV civarında olduğunu göstermiştir. Co-TPA yüklemesiyle birlikte bant aralığı daralmış ve %10 Co-TPA@g-C3N4 kompozitinde 2,45 eV değerine ulaşmıştır. Bu durum, görünür ışık soğurmasının iyileştiğini göstermektedir.

PL Analizi:

Şekil 4, saf g-C3N4 ve Co-TPA@g-C3N4 nanokompozitlerinin PL spektrumlarını göstermektedir.

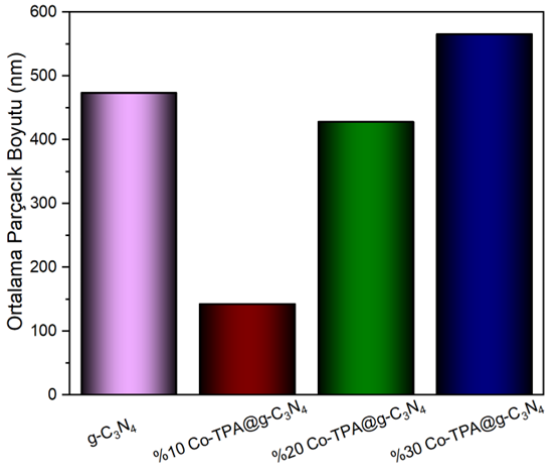


Şekil 4. g-C3N4, %10 Co-TPA@g-C3N4, %20 Co-TPA@g-C3N4, ve %30 Co-TPA@g-C3N4'ün PL spektrumları.

Fotolüminesans spektrumları (Şekil 4) , saf g-C3N4'ün yüksek yoğunluklu bir emisyon piki sergilediğini, Co-TPA yüklemesiyle birlikte bu yoğunluğun önemli ölçüde azaldığını ortaya koymuştur. Özellikle %10 Co-TPA@g-C3N4 örneğinde PL sinyali en düşük seviyeye ulaşmıştır. Bu sonuç, Co-TPA varlığında yük taşıyıcılarının rekombinasyonunun bastırıldığını ve elektron-boşluk ayrışmasının daha verimli gerçekleştiğini göstermektedir.

DLS Analizi:

Şekil 5, hem saf g-C3N4 hem de farklı oranlarda Co-TPA ile entegre edilmiş g-C3N4 nanokompozitlerinin ortalama parçacık boyutlarının DLS kullanılarak elde edilen ölçümlerle karşılaştırmasını göstermektedir.



Şekil 5. g-C3N4, %10 Co-TPA@g-C3N4, %20 Co-TPA@g-C3N4 ve %30 Co-TPA@g-C3N4'ün ortalama parçacık boyutu dağılımları.

Dinamik ışık saçılımı ölçümleri (Şekil 5), saf g-C3N4'ün daha büyük hidrodinamik boyutlara sahip olduğunu, Co-TPA yüklenmesiyle birlikte partikül boyutunun küçüldüğünü göstermiştir. Özellikle %10 Co-TPA@g-C3N4 kompoziti 142,3 nm ile en düşük partikül boyutunu sergilemiştir.

Kaynakça

[1] Z. Zhao, Y. Sun, F. Dong, Graphitic carbon nitride based nanocomposites: a review, Nanoscale 7 (2015) 15–37.

[2] A. Naz, I. Bibi, F. Majid, A. Dahshan, K. Jilani, B. Taj, A. Ghafoor, Z. Nazeer, F.M. Alzahrani, M. Iqbal, Cu and Fe doped NiCo2O4/g-C3N4 nanocomposite ferroelectric, magnetic, dielectric and optical properties: Visible light-driven photocatalytic degradation of RhB and CR dyes, Diamond and Related Materials 141 (2024) 110592.

[3] K. Xie, J. Fang, L. Li, J. Deng, F. Chen, Progress of graphite carbon nitride with different dimensions in the photocatalytic degradation of dyes: A review, Journal of Alloys and Compounds 901 (2022) 163589.

[4] R. Huang, J. Wu, M. Zhang, B. Liu, Z. Zheng, D. Luo, Strategies to enhance photocatalytic activity of graphite carbon nitride-based photocatalysts, Materials & Design 210 (2021) 110040.

[5] H. Fakhri, A.R. Mahjoub, H. Aghayan, Effective removal of methylene blue and cerium by a novel pair set of heteropoly acids based functionalized graphene oxide: Adsorption and photocatalytic study, Chemical Engineering Research and Design 120 (2017) 303–315.

[6] S. Zhu, X. Gao, F. Dong, Y. Zhu, H. Zheng, Y. Li, Design of a highly active silver-exchanged phosphotungstic acid catalyst for glycerol esterification with acetic acid, Journal of Catalysis 306 (2013) 155–163.

[7] M.J. Da Silva, A.A. Rodrigues, N.P.G. Lopes, Keggin Heteropolyacid Salt Catalysts in Oxidation Reactions: A Review, Inorganics 11 (2023) 162.

Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Ampisilin Yüklü Diskler Üzerine p(NIPAAm-HPMA) Kopolimer Sentezi ve Kontrollü İlaç Salımının İncelenmesi

Emine Sevgili Mercan [1,*], Gözde Koygun [2] & Mustafa Karaman [1]
[1] Kimya Mühendisliği Konya Teknik Üniversitesi
[2] Hexagraphene Nanoteknoloji Hexagraphene Nanoteknoloji
esmercan@ktun.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, solvent gerektirmeyen ve düşük sıcaklıklarda uygulanabilen kimyasal buhar biriktirme (iCVD) yöntemi kullanılarak N-izopropilakrilamid (NIPAAm) ve hidroksipropil metakrilat (HPMA) monomerlerinden çift duyarlı p(NIPAm-HPMA) kopolimer kaplamalar sentezlenmiştir. Süreç parametreleri, yüzey üzerinde homojen ve kesintisiz bir film oluşumu sağlayacak şekilde optimize edilmiştir. Kaplamaların kimyasal yapısı Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile doğrulanmış; karakteristik N–H/C=O bantları ile C–O katkıları üzerinden kopolimerizasyon teyit edilmiştir. İlaç salım performansını değerlendirmek amacıyla, model antibiyotik olarak ampisilin içeren diskler üzerine kaplama yapılmış ve farklı pH'larda salım davranışı incelenmiştir. Çalışma, iCVD ile elde edilen p(NIPAAm-HPMA) kaplamaların antibiyotiklerin kontrollü ve sürdürülebilir şekilde serbest bırakılmasına uygun bir platform sunabildiğini göstermektedir. Bu yaklaşım, çözücüye duyarlı biyomoleküllerin işlenmesinde iCVD'nin nazik süreç avantajından yararlanırken, NIPAAm-temelli sıcaklık duyarlılığı ve HPMA'nın hidrofilik karakteri sayesinde salım kinetiklerinin ayarlanabilmesine olanak tanır. Elde edilen bulgular, biyouyumlu kaplama/taşıyıcı tasarımında iCVD-türevi kopolimerlerin potansiyelini ortaya koymakta ve antibakteriyel uygulamalara yönelik çoklu ilaç yükleme stratejileri için bir temel sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: iCVD, p(NIPAm-HPMA), Polimerik İnce Film, Kontrollü Salım, Ampisilin,

Problem Durumu

Antibiyotiklerin etkinliği, doğru dozaj ve kontrollü salım kinetiğine bağlıdır. Ampisilin, geniş spektrumlu bir β-laktam antibiyotik olarak yaygın klinik kullanımda yer alır; ancak kısa yarılanma ömrü ve hızlı sistemik eliminasyonu, sürekli ve kontrollü salım gerektiren durumlarda sınırlı etki gösterir. Mevcut hızlı salım profiline sahip farmasötik formlar, etkinliği azaltmakta ve direnç gelişimine zemin hazırlamaktadır (Morris ve ark., 1999). Kontrollü ilaç salımı, etkin konsantrasyonun hedef bölgede daha uzun süre korunmasını sağlayarak tedavi etkinliğini artırmakta ve yan etkileri azaltmaktadır (Varalakshmi ve ark., 2022).

Çevresel duyarlı polimerler, özellikle pH ve sıcaklığa duyarlı olanlar, kontrollü ilaç salımında önemli araçlar olarak kullanılmaktadır (Lau ve Gleason, 2007; McInnes ve ark., 2012). pH değişimlerine duyarlı polimerler, hedef bölgedeki mikro ortamın asidik veya bazik koşullarına bağlı olarak salım hızını ayarlayabilir; sıcaklığa duyarlı polimerler ise faz geçişi ve çözünürlük değişimleri ile ilacın serbest bırakılmasını kontrol edebilir (Falsafi ve ark., 2023, Bobde ve ark., 2020).

Bu çalışmada kullanılan p(N-isopropilakrilamid-co-hidroksipropil metakrilat) p(NIPAAm-HPMA) kopolimeri literatürde ilk kez sentezlenen özgün bir polimer olup, çift duyarlı özellikler taşımaktadır. Kopolimerin sıcaklık duyarlı davranışı daha önce yapılan LCST ve temas açısı ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Ancak bu kongre bildirisi kapsamında farklı pH koşullarında gerçekleştirilmiş ilaç salım çalışmaları ve pH kontrollü salım kinetiği incelenmiştir.

Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme (iCVD) yöntemi kullanılarak ampisilin yüklü diskler üzerine p(NIPAm-HPMA) kopolimer tabakası homojen şekilde kaplanmıştır. Amaç, pH koşullarına bağlı olarak kopolimer kaplı disklerde ampisilin salımını optimize etmek ve kontrollü ilaç salımına yönelik bir model geliştirmektir. Bu yaklaşım, hem farmasötik formülasyon geliştirme hem de antibiyotik tedavisinin etkinliğinin artırılması açısından önem taşımaktadır.

Yöntem

Çalışmada, N-izopropilakrilamid (NIPAAm) ve hidroksipropil metakrilat (HPMA) monomerleri kullanılarak p(NIPAm-HPMA) kopolimer kaplamalar, solvent gerektirmeyen tek adım prosesi olan başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme (iCVD) yöntemi ile ampisilin yüklü diskler üzerine sentezlenmiştir. iCVD süreci, düşük sıcaklıkta ve böylece çözünürlüğe duyarlı biyomoleküller için bile nazik koşullarda, yüzey üzerinde homojen, kesintisiz bir film oluşumuna izin vermektedir. Deneyler için NIPAAm monomer akış hızı, başlatıcı miktarı, basınç ve substrat sıcaklığı kontrol edilmiş; her parametre, kopolimer tabakasının yüzey bütünlüğünü ve kalınlık homojenliğini maksimize etmek amacıyla ayarlanmıştır. Kopolimer içerisindeki HPMA akış hızı üç farklı parametre olarak çalışılmıştır.

Kopolimerin yüzeyde polimerleştiğini doğrulamak için FTIR kullanılmış; N–H ve C=O bantları ile C–O katkıları üzerinden kopolimerizasyon varlığı teyit edilmiştir (Lin-Vien ve ark., 1991,Sevgili ve Karaman, 2019, . XPS analizleri, yüzey elementel bileşimini ve kopolimer içerik oranını yüzde olarak belirlemiş ve beklenen element dağılımının sağlandığını göstermiştir(Beamson ve Briggs, 1992). Kopolimerin ısıya duyarlı davranışı ise daha önce LCST ve temas açısı ölçümleri ile karakterize edilmiştir.

İlaç yükleme aşamasında, disk yüzeylerine ampisilin uygulanmış ve yükleme verimi hesaplanmıştır. Salım çalışmaları farklı pH koşullarında yapılmış ve her zaman aralığında salınan ilaç miktarı UV-vis

spektrofotometri ile belirlenmiştir. Elde edilen veriler, kaplamanın homojenliği, yükleme verimi ve pH'a bağlı salım kinetiğini değerlendirmek için kullanılmıştır.

Elde edilen veriler, p(NIPAm-HPMA) kaplamaların homojenliği, ilaç yükleme kapasitesi ve pH'a bağlı salım profilini değerlendirmek için kullanılmıştır. Bu yöntem, hem kaplamaların optimize edilmesini hem de antibiyotiğin kontrollü ve sürdürülebilir şekilde serbest bırakılmasını mümkün kılmaktadır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

p(NIPAm-HPMA) kaplı ampisilin yüklü disklerde, farklı pH koşullarına bağlı olarak kontrollü ve sürdürülebilir ilaç salımı gözlemlenmesi beklenmektedir. iCVD yöntemi ile tek adım prosesinde solventsiz elde edilen homojen kaplamaların, ilacın hızlı ve ani salımını engelleyerek hedef bölgede etkin konsantrasyonun uzun süre korunmasını sağlayacağı öngörülmektedir. Salım hızındaki farklılıkların, özellikle asidik ve nötral pH koşullarında, kopolimerin pH-duyarlı yapısından kaynaklandığı ve ilacın serbest bırakılma kinetiğini doğrudan etkilediği düşünülmektedir. Bu mekanizma sayesinde antibiyotiğin kontrollü ve uzun süreli salımı mümkün olması, tedavi etkinliğinin artması ve yan etkilerin azalması beklenmektedir.

İkinci olarak, elde edilecek bulguların farmasötik taşıyıcı tasarımında daha geniş uygulamalara yol açması öngörülmektedir. Homojen kaplamalar ve optimize edilmiş kopolimer özellikleri, çoklu ilaç yükleme stratejileri, farklı farmasötik bileşenlerin kombinasyonu ve hedefe özgü salım sistemlerinin geliştirilmesi için temel oluşturabilir. Ayrıca, iCVD-türevi çift duyarlı kopolimerlerin biyouyumlu ve nazik üretim koşulları sayesinde, kontrollü salım platformları ve antibakteriyel uygulamalarda kullanılabilirliğinin daha kapsamlı şekilde ortaya konması beklenmektedir. Bu yaklaşım, polimer tasarımı ve farmasötik uygulamalardaki stratejik planlama için yol gösterici niteliğindedir.

Kaynakça

[1] Beamson, G. ve Briggs, D., 1992, High resolution monochromated X-ray photoelectron spectroscopy of organic polymers: A comparison between solid state data for organic polymers and gas phase data for small molecules, Molecular Physics, 76 (4), 919-936.

[2] Bobde, Y., Biswas, S. ve Ghosh, B., 2020, PEGylated N-(2 hydroxypropyl) methacrylamide-doxorubicin conjugate as pH-responsive polymeric nanoparticles for cancer therapy, Reactive and Functional Polymers, 151, 104561.

[3] Falsafi, S. R., Wang, Y., Ashaolu, T. J., Sharma, M., Rawal, S., Patel, K., Askari, G., Javanmard, S. H. ve Rostamabadi, H., 2023, Biopolymer Nanovehicles for Oral Delivery of Natural Anticancer Agents, Advanced Functional Materials, 33 (4), 2209419.

[4] K. ve Gleason, K. K., 2007, All-dry synthesis and coating of methacrylic acid copolymers for controlled release, Macromolecular bioscience, 7 (4), 429-434.

[5] Lin-Vien, D., Colthup, N. B., Fateley, W. G. ve Grasselli, J. G., 1991, The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules, Elsevier, p.

[6] McInnes, S. J., Szili, E. J., Al-Bataineh, S. A., Xu, J., Alf, M. E., Gleason, K. K., Short, R. D. ve Voelcker, N. H., 2012, Combination of iCVD and porous silicon for the development of a controlled drug delivery system, ACS applied materials & interfaces, 4 (7), 3566-3574.

[7] Stickler, D. ve McLean, R., 1999, The development of bacterial biofilms on indwelling urethral catheters, World journal of urology, 17, 345-350.

[8] Sevgili, E. ve Karaman, M., 2019, Initiated chemical vapor deposition of poly (Hydroxypropyl methacrylate) thin films, Thin Solid Films, 687, 137446.

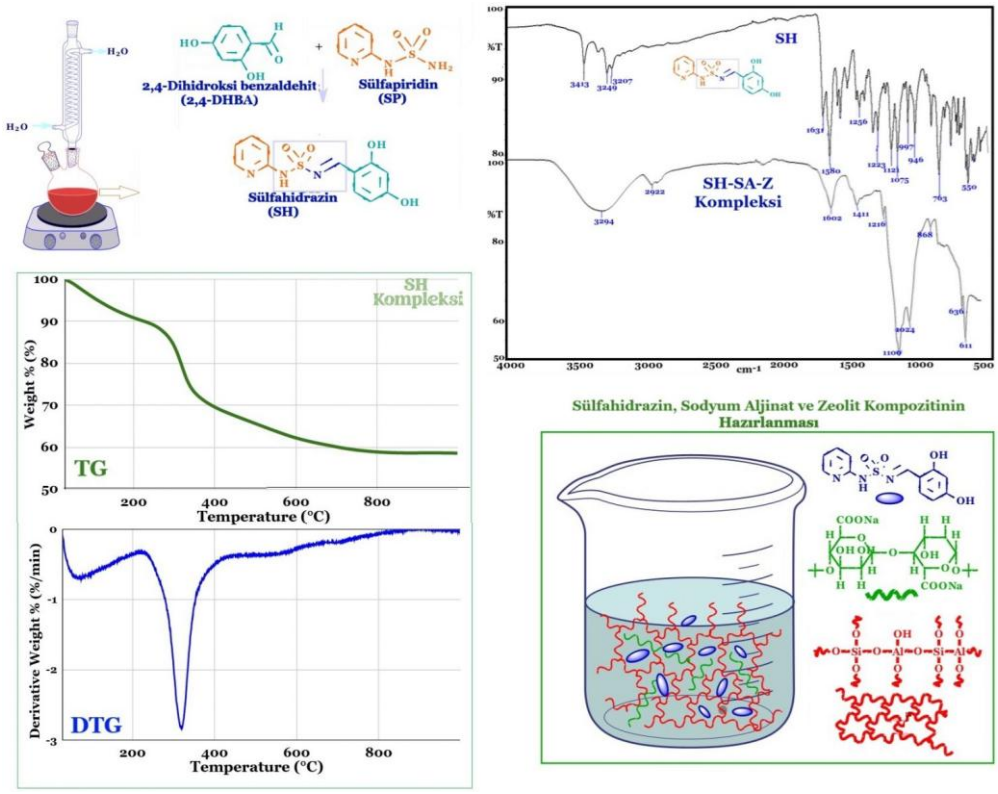
[9] Varlakshmi, B., Karpagam, T., Anand, A. V. ve Balamuralikrishnan, B., 2022, Nanoscale Smart Drug Delivery Systems and Techniques of Drug Loading to Nanoarchitectures, In: Emerging Nanomaterials for Advanced Technologies, Eds: Springer, p. 29-82.

‘Sülfahidrazin içeren Sodyum Aljinat ve Zeolit Kompozitinin Hazırlanması, Yapısal Karakterizasyonu ve Termal Kararlılığı‘

Kevser Temizkan Özdamar
Kimya Mühendisliği İstanbul Sağlik ve Teknoloji Üniversitesi
kevser.ozdamar@istun.edu.tr

Özet

Biyopolimerler, bilimsel ve endüstriyel olarak ürün geliştirme ve sürdürülebilirlik açışından son yıllarda büyük oranda tercih edilmektedir. Kolay ulaşılabilirlik, ucuzluk, işlenebilirlik, biyobozunurluk gibi özellikleriyle fonksiyonel kompozit üretimleri için iyi birer matristirler. Yapılarına dahil edilen antimikrobiyal, antioksidan, antifungal, alev geciktirici vb. özelliklere sahip dolgu maddeleriyle özellikleri geliştirilen bu kompozitler endüstriyel malzeme üretimi için birçok avantaj sağlamaktadır. Farklı sentez metot ve tasarımlarıyla biyopolimerleri entege ederek biyouyumluğu yüksek fonksiyonel polimerik kompozitler elde etmek mümkün olacaktır. Bu çalışmada, doğal polimer sınıfından bir biyo/polimer olan sodyum aljinat (SA) ile yine doğal polimer sınıfından bir geo/polimer olan zeolitin (Z), çalışma kapsamında sentezlenen piridin sülfahidrazin bileşiğiyle IPN kompoziti (SH-SA-Z kompoziti) elde edilmiştir. Bu amaçla, ilk olarak 2,4-dihidroksi benzaldehitin (2,4-DHBA) antimikrobiyal özelliğe sahip olan sülfapiridin (SP) bileşiğiyle gerçekleştirdiği eliminasyon reaksiyonu sonucu sülfahidrazin (SH) bileşiği elde edilmiştir. Sentezlenen SH bileşiğinin yapısı Fourier Transform Infrared (FT-IR), UV-Vis Spektroskopisi (UV-Vis) ve Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisiyle (NMR) yapısı aydınlatılmıştır. Karakterizasyonu tamamlanan SH bileşiği sodyum aljinat ve zeolitle (1:2:2 oranında) sulu ortamda karıştırılarak IPN kompoziti elde edilmiştir. Kompozitin termal bozunma süreçleri ve termal davranışları Termogravimetrik analizle (TG-DTG) incelenmiş ve başlangıç sentez ürünü olan SH ile kıyaslanmıştır. SH bileşiğinin1000 0C sonunda % kalıntı miktarı %11 iken SH-SA-S kompozitinin % kalıntı miktarı %42’ dir. SH bileşiğinin biopolimerik matrisler içindeki kompozit yapısının termal dayanımının yaklaşık dört kat arttığı görülmektedir. SH bileşiği ve SH-SA-Z kompleksinin yüzey yapıları taramalı elektron mikroskobuyla (SEM) gösterilmiştir.



Biyopolimerler, bilimsel ve endüstriyel olarak ürün geliştirme ve sürdürülebilirlik açışından son yıllarda büyük oranda tercih edilmektedir. Kolay ulaşılabilirlik, ucuzluk, işlenebilirlik, biyobozunurluk gibi özellikleriyle fonksiyonel kompozit üretimleri için iyi birer matristirler. Yapılarına dahil edilen antimikrobiyal, antioksidan, antifungal, alev geciktirici vb. özelliklere sahip dolgu maddeleriyle özellikleri geliştirilen bu kompozitler endüstriyel malzeme üretimi için birçok avantaj sağlamaktadır. Farklı sentez metot ve tasarımlarıyla biyopolimerleri entege ederek biyouyumluğu yüksek fonksiyonel polimerik kompozitler elde etmek mümkün olacaktır. Bu çalışmada, doğal polimer sınıfından bir biyo/polimer olan sodyum aljinat (SA) ile yine doğal polimer sınıfından bir geo/polimer olan zeolitin (Z), çalışma kapsamında sentezlenen piridin sülfahidrazin bileşiğiyle IPN kompoziti (SH-SA-Z kompoziti) elde edilmiştir. Bu amaçla, ilk olarak 2,4-dihidroksi benzaldehitin (2,4-DHBA) antimikrobiyal özelliğe sahip olan sülfapiridin (SP) bileşiğiyle gerçekleştirdiği eliminasyon reaksiyonu sonucu sülfahidrazin (SH) bileşiği elde edilmiştir. Sentezlenen SH bileşiğinin yapısı Fourier Transform Infrared (FT-IR), UV-Vis Spektroskopisi (UV-Vis) ve Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisiyle (NMR) yapısı aydınlatılmıştır. Karakterizasyonu tamamlanan SH bileşiği sodyum aljinat ve zeolitle (1:2:2 oranında) sulu ortamda karıştırılarak IPN kompoziti elde edilmiştir. Kompozitin termal bozunma süreçleri ve termal davranışları Termogravimetrik analizle (TG-DTG) incelenmiş ve başlangıç sentez ürünü olan SH ile kıyaslanmıştır. SH bileşiğinin1000 0C sonunda % kalıntı miktarı %11 iken SH-SA-S kompozitinin % kalıntı miktarı %42’ dir. SH bileşiğinin biopolimerik matrisler içindeki kompozit yapısının termal dayanımının yaklaşık dört kat arttığı görülmektedir. SH bileşiği ve SH-SA-Z kompleksinin yüzey yapıları taramalı elektron mikroskobuyla (SEM) gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Geo/biyopolimer Kompoziti, IPN Kompoziti, Sülfahidrazin, Termal Yapı Karakterizasyonu, Sodyum Aljinat, Zeolit

Problem Durumu

Bu çalışmayla hedeflenen, hastane, ev, okul ve sosyal hayatımızı kolaylaştırması mümkün olan, daha temiz, sağlıklı ve kullanışlı ürünler için başlangıç tasarımı gerçekleştirmektir. Bu amaçla, doğal/biyo ve kolay ulaşılabilir / sentezlenebilir, antimikrobiyal, mekanik ve termal dayanımı yüksek öncüllerden yola çıkarak karma diğer adıyla IPN kompoziti elde etmek hedeflenmiştir. Bu kompozitin öncül bilşeni bir sentez ürünü olan azo grubu ve piridin halkası içeren sülfahidrazin bileşiğidir. Bu ve benzeri yapılar sentezlenip zeolit (geopolimer) ve sodyum aljinat (biyopolimer) gibi doğal ve ulaşılması kolay matrislere dolgu hammaddesi olarak kullanıp yapısal, fiziksel ve mekanik karakterizasyonları gerçekleştirdikten sonra ekstruzyon, enjeksiyon, kalıplama gibi tekniklerle şekillendirilebilir hale getirilip, günlük kullanımda hayatı kolaylaştıran ürünler elde etmek hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda, bu çalışma kapsamında, antimikrobiyal bir öncül olan sülfapiridinden bir azo bileşiği sentezlenip, bu bileşiğin yapısal karakterizasyonu FT-IR, UV-Vis ve NMR spektroskopisi teknikler kullanılarak aydınlatılıp ve daha sonra yapıya zeolit ve sodyum aljinat polimerlerini (matris olarak) katılarak bir yarı/sentetik kompozit elde etmek hedeflenmiştir. Bu kompozitin oda sıcaklığı ve 1000 santigrat sıcaklık aralığındaki termal davranışlarını artışı öngörülmüştür. Antimikrobiyal bileşen içeren termal dayanımı yüksek kompozit elde edilmesi hedeflenmiştir.Öncül bileşenin ve kompozitinin yüzey yapısı SEM analizleriyle açıklanacaktır.

Yöntem

2,4-dihidroksi benzaldehit bileşiğiyle sülfapiridin bileşiği arasında bir su eliminasyonu tepkimesiyle yapıya bir azo grubu bağlanması sağlandı ve sülfahidrazin bileşiği elde edildi. Bu işlem, manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, iki boyunlu balon ve bir geri soğutucu kullanılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon karışımı, 80 santigrat derecede etanol içerisinde beş saat kadar reflüks edildi. Beş saat sonunda karışım süzülerek bir petri kabına alındı, çözücüsü uçurulduktan sonra hekzan/etil asetat (1:1) karışımıyla yıkandı. Saf olarak elde edilen sülfahidrazin bileşiği, 40 santrigrat derecede bir gün boyunca kurutuldu. Daha sonra kompozit üretimi aşamasında sülfahidrazin, zeolit ve sodyum aljinat 1:2:2 oranında hazırlanıp 30 mL su içinde iki saat karıştırıldı. Homojen forma ulaşan IPN kompoziti bir petri kabına dökülüp kurutuldu. Kuruyan kompozit ve sülfahidrazin bileşiğinden karakterizasyon için gerekli miktarlar ayrılıp, analizler gerçekleştirildi. FT-IR ve TG analizler için katı formda 3 mg' lık numuneler hazırlandı. UV-Vis ve NMR analizleri için 0,5 mmol' lük SH numunesi DMSO içerisinde çözünürken, SH-SA-Z kompozitinin hiçbir çözücüde çözünmediği görüldü. Sonuçlar ve datalar Origin ve Mestrenova kullanılarak yorumlandı. Elde edilen bileşik ve kompozitinin yüzey yapıları, numuneler üzerine Au/Pd kaplama yapılarak SEM analizleriyle açıklanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yapısal karakterizasyon için Sülfapiridinin FT-IR spektrumunda halka içi ve halka dışı azometin, hidroksi pikleri spektrumda gözlendi. Kompozit içinde halka içi ve halka dışı azometin, hidroksi pikleri 1631 cm-1’ de ve sodyum aljinattan gelen karbonil piki 1695 cm-1’ de gözlendi. UV-Vis spektrofotometre analizler sonucunda elektronik geçişlere ait bantlar gözlenip onset dalga boylarından yola çıkılarak sülfahidrazin için Eg değeri hesaplandı. 1H-NMR spektrumunda beklenen pikler azometin piki 8,25 ppm, hidroksi piki 10,19 ppm, sülfa-NH piki12,56 ppm ve aromatik hidrojen pikleri 7,74-6,63 pmm arasında gözlendi. Termal analizde sülfahidrazin bileşiği ve IPN kompozitinin ilk bozunma sıcaklıkları 182 0C ve 264 0C, maksimum bozunmaların gözlendiği sıcaklıklar SH için; 187, 325, 605 0C, SH-SA-Z kompleksi için 70, 335, 575, 720 0C olarak gözlendi. Bozunmaların toplamda

her iki numune için de üç aşamada gerçekleştiği DTG eğrileri referans alınarak kabul edildi. SH bileşiği için birinci bozunma aralığı 100-220 0C arasında %20 kütle kaybıyla, ikinci bozunma aralığı 220-500 0C arasında %36 kütle kaybıyla ve üçüncü bozunma aralığı 100-1000 0C arasında %33 kütle kaybıyla gerçekleşmiş olup SH-SA-Z kompleksi için birinci bozunma aralığı 0-220 0C arasında %10 kütle kaybıyla, ikinci bozunma aralığı 220-420 0C arasında %22 kütle kaybıyla ve üçüncü bozunma aralığı 420-1000 0C arasında %26 kütle kaybıyla gerçekleşmiştir. SH bileşiği için 1000 0C' deki kalıntı miktarı %11 iken SH-SA-Z kompleksinin 1000 0C' deki kalıntı miktarı %42 olarak, TG eğrilerinden ve onun diferansiyeli olan DTG eğrisinden yola çıkılarak hesaplanmıştır.

Kaynakça

[1] Abomelha, H. (2019). Synthesis of novel dyes based on thiophene analogues with antibacterial activity for dyeing polyester fabrics. Pigment & Resin Technology, 48(4), 337–347. [2] Whitby, L., (1934). Chemotherapy of pneumococcal and other infections with 2-(p aminobenzenesulphonamide) pyridine. Lancet., 231(5987), 1210–1212.
[3] Mamytbekov, G. K., Zheltov, D. A., Milts, O. S., Nurtazin, Y. R. (2024) Polymer–Zeolite Composites: Synthesis, Characterization and Application. Colloids Interfaces, 8(8), 1-20.

[4] Vale JA, Scadding JW (December 2017). "Sir Winston Churchill: treatment for pneumonia in 1943 and 1944" (PDF). Journal of the Royal College of Physicians of Edinburgh. 47 (4): 390–93.

[5] Ayssata Almeida, Rita M. Gaspar Rolando C.S. Dias, M´ario Rui P.F.N. Costa, Rolando C.S. Dias, Pyridyl-functionalized and surface molecularly imprinted cellulose particles to target bioactive compounds in olive leaf, Reactive and Functional Polymers, 214 (2025) 106338- 106355.

[6]Madalyn Moore, Molecularly Imprinted Polymers (MIPs) with Sulphapyridine as a Target Analyte. Chemistry Biochemistry, (2021), Presantation, 66.

Çoklu Epoksi Grubu İçeren Poss İle Uyumlaştırılmış Poliamit 6/Termoplastik Elastomer Karışımlarının Karakterizasyonu

Rumeysa Yıldırım [1,*], Hürol Koçoğlu [2], Güralp Özkoç [3], Olcay Mert [4] & Mehmet Kodal [1]

[1] Kimya Mühendisliği Kocaeli Üniversitesi
[2] Makine Mühendisliği Bolu Abant Izzet Baysal Üniversitesi
[3] Kimya Istinye Üniversitesi
[4] Kimya Kocaeli Üniversitesi
rumeysa.yildirim@kocaeli.edu.tr

Özet

Poliamit 6 (PA6), yüksek mekanik dayanımı özelliği ile ticari olarak birçok alanda yaygın şekilde kullanılan bir mühendislik termoplastiğidir. Ancak çentikli darbe dayanımının düşük olması, PA6'nın kullanım alanlarını sınırlayan önemli bir dezavantajdır. Bu durumu bertaraf etmek için son yıllarda PA6'nın toklaştırılmasında termoplastik elastomer (TPE)'ler tercih edilmektedir. TPE'ler, kauçuk benzeri düşük kalıcı deformasyon ve yüksek elastikiyet gibi özelliklerinin yanı sıra, termoplastik malzemeler gibi kolay işlenebilirlik ve geri dönüştürülebilirlik avantajları sunmaktadır. Bununla birlikte TPE'lerin yüksek sıcaklık koşullarında düşük ısıl kararlılık ve yetersiz yağ direnci gibi dezavantajları, bazı uygulamalarda performanslarını kısıtlamaktadır. Bu dezavantajları gidermek amacıyla TPE'ler, PA6 gibi mühendislik plastikleri ile harmanlanarak kullanılmaktadır. Polimer karışımlarında hedeflenen özelliklerin elde edilebilmesi, genellikle homojen bir faz dağılımı ve güçlü bir arayüzey etkileşimi ile mümkündür. Son yıllarda, organik/inorganik hibrit yapılı polihedral oligomerik silseskuiokzan (POSS) nanoparçacıkları, esnek fiziksel ve kimyasal özellikleri ile dikkat çekmektedir. Bu nanoparçacıklar, polimerlerin ve polimer karışımlarının mekanik ve ısıl özelliklerini iyileştirme potansiyelleri sayesinde konvansiyonel nanotaneciklere alternatif olarak öne çıkmaktadır. Bu çalışmada, literatürde ilk kez sürekli fazı PA6 olan POSS nanoparçacıkları ile uyumlaştırılmış PA6/TPE karışımları hazırlanmıştır. Bu amaçla çoklu reaktif epoksi grubu içeren POSS (MultEpPOSS) kullanılmıştır. Harmanlama işlemi, çift vidalı bir Xplore marka laboratuvar tipi mikro harmanlayıcı kullanılarak gerçekleştirilmiş; ardından standart test numunelerinin üretimi için yine Xplore marka mikro enjeksiyon kalıplama cihazı kullanılmıştır. Hazırlanan karışımların mekanik özellikleri çekme ve darbe testleri ile, reolojik özellikleri reometre ile, morfolojik özellikleri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: PA6, TPE, POSS, Uyumlaştırma

Teşekkür: Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 120M718 numaralı proje ile desteklenmektedir.

Problem Durumu

PA6, günlük yaşamda geniş bir uygulama alanına sahip olan ve mühendislik termoplastikleri arasında en yaygın kullanılanlardan biridir. Bu yaygın kullanımı; yüksek mekanik dayanım ve sertlik, üstün termal kararlılık, kimyasallara ve yağlara karşı yüksek direnç ile iyi aşınma dayanımı gibi özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Ancak çentik hassasiyeti, PA6'nın kullanım alanlarını kısıtlayan temel dezavantajlardan biridir. Literatürdeki çalışmalar, PA6'nın darbe dayanımını artırmanın en etkili yolunun elastomerlerle harmanlanması olduğunu ortaya koymuştur [1]. Bu bağlamda hem sanayi uygulamalarında hem de akademik çalışmalarda son yıllarda sıklıkla TPE'ler tercih edilmektedir. TPE'ler; fiziksel özellikleri açısından elastomerlere, işlenebilirlik açısından ise termoplastiklere benzemektedir. Kimyasal yapıları ise hem elastomerik hem de termoplastik özellikler göstermektedir. TPE ailesinde yer alan sert poliester segmentlerden oluşan poliester esaslı termoplastik elastomerler; yüksek boyutsal kararlılık, üstün darbe dayanımı, yüksek aşınma ve yıpranma direnci ile kimyasallara karşı gösterdikleri yüksek direnç sayesinde öne çıkmaktadır. Tüm bu özelliklerin yanı sıra, geri dönüştürülebilir olmaları TPE'lerin sürdürülebilirlik açısından en dikkat çeken avantajlarından biridir [2,3]. Bununla birlikte, polimer karışımları genellikle termodinamik olarak uyumsuz olduklarından dolayı kararsız bir faz morfolojisi sergilerler. Bu durum nihai ürünün performans özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Kararlı faz morfolojisinin ve fonksiyonel özelliklerin sağlanabilmesi için, karışımı oluşturan polimerler arasındaki arayüzey geriliminin azaltılması ve arayüzey yapışmasının artırılması gerekmektedir. Bu amaçla, karışımlar genellikle uyumlaştırıcı katkılar ile stabilize edilir. Polimer karışımlarında bileşenler arası arayüzeyin iyileştirilmesinde en yaygın kullanılan yöntem reaktif uyumlaştırma işlemidir. Reaktif uyumlaştırma yöntemi, daha düşük maliyetli ve etkin sonuçlar sağlaması nedeniyle daha yaygın olarak tercih edilmektedir [4,5,6]. Bu yöntemde, eriyik halde karıştırma sırasında uyumlaştırıcı olarak eklenen katkı maddesinin epoksi veya karboksilik asit gibi reaktif grupları, polimer bileşenleri ile kimyasal reaksiyonlara girerek kuvvetli arayüzey bağları oluşturur. Son yıllarda, reaktif uyumlaştırma amacıyla kullanılan katkı maddeleri arasında organik/inorganik hibrit yapılı polihedral oligomerik silseskuiokzan (POSS) nanoparçacıklar ön plana çıkmıştır. POSS, sahip olduğu esnek fiziksel ve kimyasal yapı sayesinde polimerlerin ve polimer karışımlarının mekanik ve ısıl özelliklerini önemli ölçüde iyileştirebilme potansiyeli taşımakta; bu yönüyle konvansiyonel nanoparçacıklara güçlü bir alternatif sunmaktadır.

Yöntem

Çalışma kapsamında MultEpPOSS içeren ve içermeyen PA6/TPE karışımları laboratuvar ölçekli Xplore marka dikey konumlandırılmış bir çift vidalı mikro-harmanlayıcı ile hazırlanmıştır. Harmanlama işleminin hemen ardından karışımlar transfer silindiri ile mikro-harmanlayıcının kafa bölümünden alınarak ISO 527-5A standardına göre çekme testi örnekleri ve ISO 180 standardına gör darbe testi örnekleri elde etmek amacıyla laboratuvar ölçekli Xplore marka mikro-kalıplama cihazı kullanılarak kalıplanmıştır. Harmanlama işleminden önce PA6 ve TPE, 12 saat boyunca 80°C'de bir vakumlu etüvde kurutulmuştur. Karışımlar 100 rpm vida hızı, 2 dakika alıkonma süresi ve 230°C kovan sıcaklığında harmanlanmıştır. Mikro-kalıplama cihazının eriyik sıcaklığı ve kalıp sıcaklığı sırasıyla 230°C ve 25°C, enjeksiyon basıncı ise 10 bar olacak şekilde sabitlenmiştir. PA6/TPE polimer karışımları kütlece 70/30 ve 50/50 oranlarında hazırlanmıştır. PA6 ve TPE'nin uyumlaştırılması için ise kütlece %0,5 ve %1 oranlarında çoklu epoksi grubu içeren MultEpPOSS nanotanecikleri kullanılmıştır. Üretilen MultEpPOSS içeren ve içermeyen PA6/TPE karışımlarının reolojik özellikleri reometre, morfolojik özellikleri SEM ve mekanik özellikleri ise çekme ve darbe testleri ile belirlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

SEM analiz sonuçları, PA6/TPE karışım oranından bağımsız olarak PA6/TPE harmanlarına sırasıyla MultEpPOSS eklenmesiyle birlikte matris türüne bağlı olarak dağılan faz konumunda olan PA6 ve/veya TPE'nin ortalama tanecik boyutunun kayda değer bir şekilde azaldığını göstermiştir.

Reoloji analiz sonuçlarından, PA6/TPE harmanlarına MultEpPOSS ilavesi ile birlikte kompleks viskozite değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. MultEpPOSS varlığında PA6/TPE karışımlarının kompleks viskozite değerlerinde meydana gelen bu artış özellikle MultEpPOSS'un artan miktarda kullanılmasıyla daha belirgin bir hale gelmiştir. Bununla birlikte, ele alınan herhangi bir açısal frekansta PA6/TPE/MultEpPOSS örnekleri PA6/TPE örneklerine göre daha yüksek kompleks viskozite değerleri sergilemiş ve kompleks viskozitedeki bu artış MultEpPOSS miktarı ile artmaya devam etmiştir. Bu durum, reaktif harmanlama esnasında MultEpPOSS ilavesiyle birlikte uzun zincir dallanmasına ve böylece proses boyunca polimer eriyiğinin daha kararlı bir hale gelmesinden kaynaklanmaktadır [7,8]. Bunlara ilaveten, MultEpPOSS ilavesiyle dağılan faz tanecik boyutunun önemli derecede azalmasık karışımı oluşturan bileşenler arası etkileşimi arttırmış ve bu durum kompleks viskozitede önemli derecede iyileşmelere neden olmuştur [7,9].

Kaynakça

[1] Kudva, R. A., Keskkula, H., Paul, D. R. (2000). Properties of Compatibilized Nylon 6/ABS Blends: Part I. Effect of ABS Type. Polymer, 41(1), 225–237.

[2] Harper, C. A., Petrie, E. M. (2003). Plastics Materials and Processes (1st Edition). John Wiley & Sons, Inc.

[3] Taşdemir, M. (2016). Polimer Karışımları ve Uygulamaları (2. Baskı). Seçkin Yayıncılık.

[4] Ajitha, A. R., Thomas, S. (2020). Compatibilization of Polymer Blends: Micro and Nano Scale Phase Morphologies, Interphase Characterization, and Properties. Elsevier.

[5] Ajji, A., Utracki, L. A. (1996). Interphase and Compatibilization of Polymer Blends. Polymer Engineering & Science, 36(12), 1574–1585.

[6] Stuart, B. H. (2002). Polymer Analysis. John Wiley & Sons, Inc.

[7] Al-Itry, R., Lamnawar, K., Maazouz, A. (2012). Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. Polymer Degradation and Stability, 97(10), 1898–1914.

[8] Yu, H., Zhang, Y., Ren, W. (2009). Toughening effect of ethylene-vinyl acetate rubber on nylon 1010 compatibilized by maleated ethylene-vinyl acetate copolymers. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 47(4), 434–444.

[9] Amar K. Mohanty, Manjusri Misra, Lawrence TD. (2005). Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites (Amar K. Mohanty, Manjusri Misra, & Lawrence TD (ed.); 1st Edition). Taylor&Francis.

Cam Elyaf ve Kenevir Elyaf Takviyeli Poliamit Kompozitlerinin Özelliklerinin İncelenmesi: Elyaf Yükleme Protokolünün Etkisi

Rumeysa Yıldırım [1], Beyza Bayram [1], Merve Gökmen [1,*], Zehra Nur Akçay [1], Sinemnur Gökçek [1], Güralp Özkoç [2], Olcay Mert [3] & Mehmet Kodal [1]

[1] Kimya Mühendisliği Kocaeli Üniversitesi

[2] Kimya Istinye Üniversitesi

[3] Kimya Kocaeli Üniversitesi

gokmenmerve1@gmail.com

Özet

Otomotiv sektörünün en önemli motivasyonlarından biri toplam karbon ayak izinin azaltılmasıdır. Bu amaç doğrultusunda çevreci malzemeler kullanılarak ve araç ağırlığı azaltılarak Euro 7 normlarına uyum sağlanması için çalışılmaktadır. Son yıllarda araştırmacılar, otomotiv iç-dış parçalarında kullanılan cam elyaflı kompozitler yerine aracı hafifleterek yakıt tüketimini azaltmak ve aynı zamanda çevre dostu, sürdürülebilir malzemeler kullanmak amacıyla, cam elyaf (CE) kompozitlere göre düşük yoğunlukta olan "doğal elyafla takviye edilmiş biyokompozitler" üzerine yoğunlaşmaktadır. Poliamit 11 (PA11) nispeten düşük yoğunluğu, geleneksel poliamitlere göre düşük nem absorpsiyonu gibi özelliklerinden dolayı otomotiv sektöründe uygulama potansiyeli gittikçe artan bir mühendislik termoplastiğidir. Bunlara ilaveten, PA11'in poliamit 6 (PA6) ve poliamit 6,6'ya göre düşük proses sıcaklığına sahip olması, doğal elyafla takviye edilmesine olanak sağlamaktadır. Diğer poliamitlerle kıyasladığında PA11 daha düşük kristaliniteye ve daha az hidrojen bağı yoğunluğuna sahip olması nedeniyle daha düşük pekliğe sahiptir. Son yıllarda PA11, performans özelliklerinin arttırılması için doğal elyafla takviye edilmektedir. Kenevir elyaf (KE), spesifik mekanik özellikleri bakımından cam elyafa en yakın özellikler sergileyen doğal elyaflardan biridir. Ayrıca, ülkemizde kenevir üretimi bir devlet politikası haline gelmiştir. Kenevir elyafın otomotiv uygulamalarında kullanıldığında uygun maliyet, yüksek çekme mukavemeti ve sertlik, cam elyaf için ideal bir muadil malzeme, kalıplama süresini azaltma, nihai üründe ağırlık azaltma, kolay işlenebilme ve geri-dönüştürülebilme gibi birçok avantajlı özelliğinden bahsedilmektedir.

Bu çalışmada elyaf yükleme protokolünün kontrol örnekleri olarak ele alınan PA6/cam elyaf kompozitlerinin ve PA11/kenevir elyaf biyokompozitlerinin özelliklerine olan etkileri incelenmiştir. Kompozitler/biyokompozitler eriyik harmanlama yöntemiyle laboratuvar ölçekli mikro-harmanlayıcıda hazırlanmış ve daha sonrasında laboratuvar ölçekli mikro-enjeksiyon kalıplama cihazıyla kalıplanarak standart test örnekleri üretilmiştir. Üretilen örneklerin elyaf boyutu dağılımları, mekanik, reolojik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: PA6, PA11, Kenevir Elyaf, Cam Elyaf, Elyaf Besleme Protokolü

Teşekkür: Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 223M195 numaralı proje ile desteklenmektedir.

Problem Durumu

Günümüzde otomotiv sektörünün en önemli motivasyonu emisyon değerlerinin aşağı çekilmesi ve araç ağırlığının azaltılmasıdır. Bu bağlamda özellikle Avrupa Birliği'nin zorlayıcı düzenlemeleri mevcuttur. 1 Haziran 2017 tarihinde Avrupa Parlamentosu ve Konseyi'nin almış olduğu karar gereği (Regulation (EC) No 715/2007) motorlu taşıtların ve yedek parçalarının Euro 6 emisyon şartlarını sağlaması gerekmektedir. Bu tarihten sonra ise çok daha zorlayıcı sınırlamalar getiren Euro 7 düzenlemesi 2020 yılında yürürlüğe girmiştir. Bu limitlerin karşılanabilmesi için Orijinal Ekipman Üreticileri (OEM) motor hacimlerini küçültmekle birlikte güç gereksinimini azaltabilmek için araç ağırlıklarını azaltmaya yoğun çaba harcamaktadır [1].

Bunun yanında otomotiv üreticilerinin bir diğer motivasyonu, toplam karbon ayak izinin düşürülmesidir. Bu sebeple yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyobozunur ve/veya biyouyumlu özelliklerde olan polimer ve takviye ediciler yaygınlaşmaktadır. Doğal elyaflar sağladığı üstün spesifik özellikler (özellikle düşük yoğunluğu) sebebiyle tercih edilmektedir. Örneğin cam elyafın yoğunluğu, doğal elyaflar ile kıyaslandığında yaklaşık %40 daha fazladır. Ayrıca, cam elyafın üretim sürecinde gerekli enerji tüketimi 30 GJ/ton iken doğal elyaf için bu rakam 4 GJ/ton'dur [2]. Kenaf, kenevir, keten, jüt, sisal gibi doğal elyaflar; hafiflik, maliyet, CO2 emisyonunda azalma, petrol kaynaklarına daha az bağımlılık, geri dönüştürülebilirlik ve aynı zamanda çevre dostu olmaları gibi pek çok avantaja sahiptirler. Bu nedenle, geçtiğimiz son on yılda doğal elyaf takviyeli termoplastik kompozitler Avrupalı otomobil üreticileri ve tedarikçileri tarafından kapı panelleri, koltuk sırtları, tavan döşemeleri, arka konsol modülleri, gösterge panoları ve iç parçalarda sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır [3]. Dolayısıyla günümüzde, otomotivde doğal elyaf takviyeli termoplastikler hakkında yoğun çalışmalar olduğu görülmektedir.

Polimer kompozitlerde en yaygın kullanılan elyaf türü, gövde lifleri olarak bilinen yüksek mekanik özellik gösteren bitkisel kaynaklardan elde edilen doğal liflerdir [4]. Elyafın mekanik özellikleri, mikrofibril açılarına, selülozun polimerizasyon derecesine ve toplam selüloz içeriğine bağlıdır.

Elyaf takviyeli kompozit malzemelerde nihai ürünün mekanik özellikleri: (a) elyaf miktarı, (b) elyafın ortalama uzunluğu, (c) elyafın oryantasyonu, (d) elyafın kimyasal özellikleri ve (e) elyaf-matris uyumluluğu veya başka bir ifadeyle elyaf-matris arayüzey etkileşimine bağlıdır [5,6]. İstenilen mekanik özelliklerin elde edilebilmesi için yukarıda bahsedilen tüm parametrelerin optimize edilmesi önem arz etmektedir. Elyaf takviyeli kompozit malzemelerde kontrol edilmesi en kolay parametre bileşenlerin yüzdesidir. Teorik olarak, takviye içeriği ne kadar yüksekse, kompozitin elastisite modülü de o kadar yüksek olur. Ortalama elyaf uzunluğu ise proses parametreleri ile kontrol altına alınabilmektedir.

Yöntem

Gerçekleştirilen çalışma kapsamında PA6/cam elyaf kompozitleri ve PA11/kenevir elyaf biyokompozitleri eriyik harmanlama yöntemiyle Xplore marka laboratuvar ölçekli bir mikro-harmanlayıcıda hazırlanmıştır. Ardından Xplore marka labotuvar ölçekli bir mikro-enjeksiyon cihazı ile kalıplanarak standart test örnekleri elde edilmiştir. Kontrol ürünü olan PA6/CE kompozitleri ve PA11/KE biyokompozitleri için harmanlama süreç koşulları 100 rpm vida hızı ve 5 dakika alıkonma süresi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Kovan sıcaklığı, PA6/CE kompozitleri ve PA11/KE biyokompozitleri için sırasıyla 235˚C ve 190˚C'de sabitlenmiştir. Ayrıca, iki farklı elyaf besleme protokolü kullanılmıştır (Protokol 1: Hepsi bir arada (polimerler ve cam ve/veya kenevir elyaf ekstrüdere aynı anda beslenip karıştırılmıştır). Protokol 2: Önce polimerler ekstrüdere beslenmiş,

alıkonma süresinin son 1 dakikasında cam ve/veya kenevir elyaf ilave edilmiştir). Mikro-enjeksiyon kalıplama cihazının eriyik sıcaklığı; PA6/CE kompozitleri ve PA11/KE biyokompozitleri için sırasıyla 235˚C ve 190˚C, kalıp sıcaklığı; 25˚C, enjeksiyon basıncı ise 10 bar olacak şekilde sabitlenmiştir.

Üretilen kompozitlerin/biyokompozitlerin özellikleri; reolojik, mekanik, morfolojik testler ve elyaf boyut dağılımı yoluyla tespit edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

PA6/cam elyaf kompozitleri için Protokol 1 ve Protokol 2'nin ortalama elyaf uzunlukları üzerindeki etkisi karşılaştırıldığında, Protokol 2 ile üretilen kompozitlerde daha uzun elyaf boyutlarına ulaşıldığı görülmüştür. Bu sonuç, elyafın sisteme son 1 dakika eklenmesi ve ekstrüder kovanında daha kısa vakit geçirmesinden dolayı daha az kırılmasıyla açıklanabilmektedir. Ancak, PA11/kenevir elyaf biyokompozitleri için Protokol 2 ile üretilen örneklerde ortalama elyaf boyutlarının Protokol 1'e oranla daha kısa olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, kenevir elyafın kovana sonradan eklenmesi sonucunda kovanda maruz kaldığı sürtünme ve kayma kuvvetlerinin azalmasından kaynaklanmaktadır.

Reoloji analiz sonuçlarından, polimer matrise elyaf takviyesi sonucunda kompleks viskozite değerlerinin arttığı görülmüştür. Bilindiği üzere; bir polimer sistemine elyaf eklenmesi, polimer zincir segmentinin hareketliliğini engellemektedir. Elyaf yüklemesi arttıkça, bu durum daha baskın hale gelmekte ve viskozitede daha fazla artış meydana gelmektedir [7].

Protokol 1 ve Protokol 2 kullanılarak üretilen PA6/CE kompozitlerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri karşılaştırıldığında, Protokol 2'nin kullanıldığı durumda cam elyafların daha uzun kaldıkları görülmüştür. Ek olarak, yüzeylerinin daha fazla PA6 matrisi ile ıslatıldığı anlaşılmıştır. Protokol 1 ve Protokol 2 ile proses edilen PA11/KE biyokompozitlerinin SEM görüntüleri kıyaslandığında, elyafın kovana son 1 dakika beslendiği Protokol 2'nin kullanılması durumunda kenevir elyafların PA11 matristen ayrıldığı, matrise yeterince tutunamadığı bir başka ifadeyle matris tarafından yeterli seviyede ıslatılamadığı görülmüştür. Bu durum, kenevir elyafın PA11 ile kaplanabilmesi için kovanda yeterince vakit geçirememesinden kaynaklanmıştır.

Kaynakça

[1] European Commission. "Emissions in the automotive sector". https://ec.europa.eu/growth/sectors/automotive/environment-protection/emissions_en. Son erişim tarihi: 23 Şubat 2018.

[2] Holbery, J., Houston, D. 2006. "Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications", JOM, 58(11), 80–86.

[3] Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H. P., Sain, M. 2014. "Progress Report on Natural Fiber Reinforced Composites", Macromolecular Materials and Engineering, 299(1), 9–26.

[4] Hassan, E. 2012. "Plant fibers reinforced Poly (Lactic Acid) (PLA) as a green composites: Review", International Journal of Engineering Science and Technology, 4(10), 4429–4439.

[5] Oliver-Ortega, H., Julian, F., Espinach, F. X., Tarrés, Q., Ardanuy, M., Mutjé, P. 2019. "Research on the use of lignocellulosic fibers reinforced bio-polyamide 11 with composites for automotive parts: Car door handle case study", Journal of Cleaner Production, 226, 64–73.

[6] Serrano, A., Espinach, F. X., Tresserras, J., Pellicer, N., Alcala, M., Mutje, P. 2014. "Study on the technical feasibility of replacing glass fibers by old newspaper recycled fibers as polypropylene reinforcement", Journal of Cleaner Production, 65, 489–496.

[7] Saeed, U., Hussain, K., & Rizvi, G. (2014). HDPE reinforced with glass fibers: Rheology, tensile properties, stress relaxation, and orientation of fibers. Polymer Composites, 35(11), 2159–2169.

Yeni Nesil Zincir Uzatıcı Ajanların Poliamit 6'nın Tekrarlı Geri Dönüştürülebilirlik Özelliklerine Olan Etkisinin İncelenmesi

Beyza Bayram [1,*], Rumeysa Yıldırım [1] & Mehmet Kodal [1]
[1] Kimya Mühendisliği Kocaeli Üniversitesi
beyzabayram662@gmail.com

Özet

Poliamit 6 (PA6); elyaf, film, paketleme ve kalıplama uygulamalarında kullanılan mühendislik termoplastiklerinden birisidir. Plastikler, kolay işlenebilirliği, hafifliği, korozyona karşı direnci ve düşük maliyeti gibi özelliklerinden dolayı hayatımızın vazgeçilmez bir parçası olmuştur. Çeşitli alanlarda insan faaliyetleri sebebiyle artan ihtiyaç doğrultusunda ortaya çıkan plastik üretimi giderek artmış, özellikle son 50 yılda dünya çapında büyük artış göstererek önemli bir endüstri ve ekonomik pazar halini almıştır. Fakat plastikler petrol türevi malzemeler olması ve doğada uzun süre bozulmadan kalabilmesi sebebiyle çevre ve iklim değişikliği üzerinde olumsuz sonuçlar meydana getirmektedir. Bu nedenle günümüzde yapılan çalışmalarda sürdürülebilir geri dönüştürülebilirlik kapsamında plastiklerin geri dönüşümüyle ilgili çalışmalar önem kazanmıştır. Plastik atıkların geri dönüşümünde temelde iki ana yöntem bulunmaktadır. Bunlar: kimyasal ve mekanik geri dönüşüm prosesleridir. Mekanik geri dönüşüm; basit, ekonomik, çevre dostu bir yöntem olması sebebiyle öncelikli olarak tercih edilmektedir. Ancak, plastiklerin ekstrüzyon ve enjeksiyonlu kalıplama ile mekanik geri dönüşüm işleminde tekrarlanan yeniden işleme döngüleriyle birlikte yüksek ısıl enerjiye ve mekanik kuvvetlere maruz kalan örneklerde polimer zincirlerinin kesilmesiyle ortalama molekül kütlesi azalmakta ve aynı zamanda malzemenin yapısında kimyasal bozulmalar meydana gelmektedir. Böylelikle her bir geri dönüşüm prosesinden sonra örneklerin mekanik, ısıl ve reolojik özellikleri azalış göstermektedir. Bu durum polimerin performansını olumsuz yönde etkilemekte aynı zamanda uygulama alanını da kısıtlamaktadır. Son yıllarda, polimerlerin tekrarlı işleme esnasında yaşanan bu olumsuz durumun önüne geçmek ve özelliklerini arttırmak amacıyla sıklıkla zincir uzatıcı ajanlar kullanılmaktadır. Bu çalışmada, literatürde ilk defa, PA6'nın tekrarlı prosesinde zincir uzatıcı ajan olarak konvansiyonel zincir uzatıcı ajanlarla kıyaslandığında polimerleri hem mekanik hem de ısıl yönden takviye etme potansiyeli olan polihedral oligomerik silseskuiokzan (POSS) nanotanecikleri kullanılmıştır. Bu amaç doğrultusunda çoklu epoksi reaktif grupları içeren oktaglisidildimetilsilil-POSS (G-POSS) kullanılmıştır. POSS nanotaneciğinin PA6'nın tekrarlı geri dönüştürülebilirlik özelliklerine olan etkisi ve POSS moleküllerinin PA6'nın tekrarlı prosesi esnasında bir zincir uzatıcı ajan gibi davranıp davranmadıkları ele alınmış, her bir proses basamağı sonrası elde edilen ürünlerin ısıl, mekanik, reolojik, termo-mekanik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Tüm örnekler eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanmış ve standart test örnekleri elde etmek üzere kalıplanmıştır. Tekrarlı geri dönüştürme çalışmalarında örnekler iki kere ekstrüzyon prosesine maruz bırakılmıştır. Her bir proses basamağında sisteme G-POSS ilave edilmiştir. G-POSS konsantrasyonu kütlece %0,5 ve 1 olarak ele alınmıştır. Her bir proses basamağından sonra elde edilen ürünlerin ısıl, mekanik, reolojik, termo-mekanik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada tekrarlı ekstrüzyon çalışmalarında PA6'nın daha fazla ısıl enerjiye ve mekanik kuvvete maruz kalması sonucu düşmesi beklenen molekül kütlesinin G-POSS'un bir zincir uzatıcı ajan gibi davranarak arttırılması ya da kabul edilebilir sınırlar içinde kalması, sürdürülebilir, geri dönüştürülebilirliği iyileştirilmiş, katma değeri yüksek, nitelikli ürünlerin elde edilmesi ve böylece ülke ekonomisine ve çevreye katkı konulması hedeflenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Poliamit 6, Tekrarlı Ekstrüzyon, Zincir Uzatıcı, POSS

Teşekkür: Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 1919B012302771 numaralı proje ile desteklenmektedir.

Problem Durumu

Günlük hayatta oldukça fazla uygulama alanına sahip olan PA6, üstün mekanik özellikleri, yüksek kimyasal ve aşınma direnci, yüksek ısıl kararlılığı, düşük sürtünme katsayısı gibi özellikleri sebebiyle dünya çapında en sık kullanılan mühendislik termoplastiklerinden birisidir. PA6 aşınmaya karşı gösterdiği yüksek performans, elektrik akımı ve alev direncine dayanıklılığı gibi özellikleri sebebiyle bilgisayar ana kartları, devre kesiciler, cep telefonları için konektörler gibi elektronik parçaların yapımında kullanılmaktadır [1]. Ambalajlamada sert, darbeye dayanıklı, aşınmaya dirençli olması gereken parça ve ürünlerin imalatında giderek artış gösteren uygulama alanlarına sahiptir. Ayrıca tekstil endüstrisinde; halılar, kumaşlar, perdeler, döşeme malzemeleri, boyama fırçaları, çadırlar, raket ipleri gibi doğal liflerin yerine kullanılmaktadır [2,3,4]. PA6'nın tekstil ve elektronik endüstrilerindeki uygulamalarının yanı sıra PA6 pazarını yönlendiren otomotiv sektöründe; tekerlek kaplamaları, yakıt hatları, triger kayışları, motor kapakları, hava yastığı kapları, dış aynalar, hidrolik debriyaj hatları ve kapılar gibi hafif araç parçalarının üretiminde de oldukça geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir [5]. Polimerik malzemeler kolay işlenebilirlik, düşük maliyet, dayanıklılık, hafiflik gibi özellikleri sebebiyle pek çok alanda kullanılmakta, artan tüketim ihtiyacının büyük bir bölümünü oluşturmaktadır. Günümüzde polimerlerin artarak devam eden kullanımı sonucunda plastik atık miktarının da artması kaçınılmaz olmuştur. Biyolojik olarak parçalanamayan bu atıkların oluşumu ekolojik sorunları da beraberinde getirmiştir. Petrol türevli polimerlerin doğada yok olma sürelerinin oldukça uzun olması ve çevresel zararları polimerleri dünyadaki yaşam için bir tehdit haline getirmektedir. Bu sebeple de kullanıldıktan sonra atık haline gelen bu plastiklerin geri dönüşümü ve yeniden kazanılması son yıllarda oldukça önemli bir konu haline gelmiştir [6]. Plastiklerin geri dönüşümüyle ilgili yapılan araştırmalar, küresel plastik geri dönüşüm pazarının 2017 yılında 34,80 milyar ABD doları değerinde olduğunu göstermektedir. Geri dönüşüm pazarının en önemli plastiklerinden birisi de PA6'dır [7,8].

Polimerlerin geri dönüşümünde kullanılan süreçler kimyasal ve mekanik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Ancak basit bir işlem ve çevre dostu olması, düşük maliyet gerektirmesi, sebebiyle günümüzde en çok tercih edilen yöntem PA6'nın mekanik geri dönüştürme prosesiyle yeniden işlenmesidir. Bu işlem sırasında geri dönüşüme tabi tutulmamış polimerler ile kıyaslandığında, geri dönüşüme tabi tutulan polimerik malzemelerde her bir geri dönüşüm prosesi boyunca daha fazla ısıl enerjiye maruz kalan örnekte, zincir kesilme reaksiyonları nedeniyle molekül ağırlığı azalmakta veya molekül yapısı değişmektedir. Bu durum geri dönüşüme tabi tutulan örneğin mekanik ve ısıl özelliklerini de olumsuz yönde etkilemektedir ve PA6'nın uygulama alanlarını kısıtlamaktadır.

Yöntem

Çalışma kapsamında saf PA6 ve PA6/POSS örnekleri eriyik harmanlama yöntemiyle Xplore marka laboratuvar ölçekli bir mikro-harmanlayıcıda hazırlanmıştır. Ardından Xplore marka labotuvar ölçekli bir mikro-enjeksiyon cihazı ile kalıplanarak standart test örnekleri elde edilmiştir. Harmanlama işleminden önce PA6, 12 saat boyunca 80°C'de vakumlu etüvde kurutulmuştur. Mikro-enjeksiyon kalıplama cihazının eriyik sıcaklığı ve kalıp sıcaklığı sırasıyla 230˚C ve 25˚C ve enjeksiyon basıncı

ise 10 bar olacak şekilde sabitlenmiştir. Tüm örnekler için harmanlama süreç koşulları 100 rpm vida hızı ve 3 dakika alıkonma süresi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Kovan sıcaklığı, 230˚C'de sabitlenmiştir.

Tekrarlı geri dönüştürme çalışmalarında ise bahsedilen proses koşullarında eriyik harmanlama yöntemiyle örnekler hazırlandıktan sonra, bir granülatörde granül haline getirilmiştir. Daha sonra aynı proses koşullarında 100 rpm'de üçer dakikalık harmanlama süresi boyunca iki kere peş peşe ekstrüderden geçirilmiştir. Her bir proses basamağında sisteme G-POSS ilave edilmiştir. G-POSS konsantrasyonu kütlece %0,5 ve 1 olarak ele alınmıştır. Her bir yeniden proses sonrası elde edilen eriyik haldeki örnekler enjeksiyon kalıplama cihazı ile kalıplanarak standart test örnekleri elde edilmiştir. Tekrarlı geri dönüştürme çalışmaları kapsamında elde edilen örneklerin özellikleri, mekanik, termo-mekanik, ısıl, reoloji ve morfoloji testleri ile tespit edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Tekrarlı ekstrüzyon işleminin, örneklerin morfolojik özellikleri üzerindeki etkisini anlamak amacıyla gerçekleştirilen taramalı elektron (SEM) analizlerinden, G-POSS ilavesinin tekrarlı ekstrüzyona maruz bırakılmış PA6 örneğinin morfolojik yapısını önemli derecede etkilediği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, PA6 örneklerine G-POSS zincir uzatıcı ajanın eklenmesinin malzemenin mekanik özellikleri üzerinde olumlu etkiler oluşturabileceğini göstermiştir. G-POSS'un yapısında bulunan epoksi gruplarının PA6'nın zincir uç gruplarında bulunan reaktif grupları ile reaksiyona girmesi sonucunda PA6'nın molekül ağırlığını artması mekanik özelliklerde artışı desteklemiştir.

Reoloji analiz sonuçlarından, G-POSS varlığında, saf PA6 örneklerine kıyasla kompleks viskozite değerlerinde daha yüksek değerler elde edilmiştir. Kompleks viskozite değerlerinde yaşanan bu artış, POSS molekülünde bulunan epoksinin PA6'nın zincir ucunda bulunan amin ve karboksilik asit gruplarıyla ve aynı zamanda PA6'nın tekrarlayan birimindeki amit gruplarına bağlanmasıyla aşı ve/veya blok kopolimerlerini oluşturarak tekrardan yüksek moleküler ağırlıklı zincirlerin meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Bu durum relatif vizkozite sonuçlarıyla da paralellik göstermektedir. Bunlara ilaveten, G-POSS miktarının artışıyla birlikte kompleks viskozite değeri çok daha belirgin bir şekilde frekansa bağımlı hale gelmiştir.

Fourier transform infrared spekroskopisi (FTIR) analizlerinden, G-POSS yükleme oranından bağımsız olarak PA6'ya G-POSS ilave edilmesiyle, G-POSS'a ait olan 908 ve 838 cm-1'de görülen epoksi gruplarının kaybolduğu tespit edilmiştir. Bu durum, G-POSS'un kafes yapısında bulunan epoksi gruplarının halka açılma reaksiyonuyla PA6'nın reaktif gruplarıyla etkileşime girdiğinin bir göstergesidir [9].

Kaynakça

[1] Kaplan, A., Erdem, A., Arslan, Ç., Savaş, S., Tayfun, U., Doğan, M. 2022. "The Roles of Filler Amount and Particle Geometry on the Mechanical, Thermal, and Tribological Performance of Polyamide 6 Containing Silicon-Based Nano-Additives", Springer.

[2] Tuna, B., Benkreira, H. 2017. "Chain Extension of Recycled PA6", Polym. Eng. Sci, 58, 1037-1042.

[3] Xu, M., Yan, H., He, Q., Wan, C., Liu, T., Zhao, L., Park, C.B. 2017. "Chain extension of polyamide 6 using multifunctional chain extenders and reactive extrusion for melt foaming", European Polymer Journal, 96, 210- 220.

[4] Yıldırım, R. 2023. “Yeni Nesil Nanoparçacıklar İle Uyumlaştırılmış Pa6/Tpe Harmanlarının Tekrarlı Ekstrüzyon Sonrası Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli.

[5] Su, K.H., Lin, J.H., Lin, C.C. 2007. “Influence of Reprocessing on the Mechanical Properties and Structure of Polyamide 6”, Journal of Materials Processing Technology, 192-193, 532-538.

[6] Francis, R. 2016. “Recycling of Polymers”, Wiley.

[7] Özmen, Ç.S., Özkoç, G., Serhatlı, E.İ. 2021. “Effect of Reactive Extrusion Process Parameters on Thermal, Mechanical, and Physical Properties of Recycled Polyamide-6: Comparison of Two Novel Chain Extenders”, Journal of Macromolecular Science, 60(5), 350-367.

[8] Özmen, Ç.S., Özkoç, G., Serhatlı, E.İ. 2021. “Effect of Reactive Extrusion Process Parameters on Thermal, Mechanical, and Physical Properties of Recycled Polyamide-6: Comparison of Two Novel Chain Extenders”, Journal of Macromolecular Science, 60(5), 350-367.

[9] De Souza, A. M. C., Caldeira, C. B. 2015. “An Investigation on Recycled PET/PP and Recycled PET/PP-EP Compatibilized Blends: Rheological, Morphological, and Mechanical Properties”, Journal of Applied Polymer Science, 132(17), 41892.

Üretim Firesi Epdm Temelli Kapı Fitillerinin Devulkanizasyonuna Devulkanizasyon Kimyasalının Etkisinin İncelenmesi

Rumeysa Yıldırım [1], Beyza Bayram [1], Merve Gökmen [1], Zehra Nur Akçay [1], Sinemnur Gökçek [1], Yeşim Aslan [2], Nihal Erbay [2] & Mehmet Kodal [1,*]

[1] Kimya Mühendisliği Kocaeli Üniversitesi

[2] Araştırma Geliştirme Tekkan Plastik Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi

mehmet.kodal@kocaeli.edu.tr

Özet

Etilen propilen dien monomer (EPDM), yüksek elastikiyete sahip olması sebebiyle; otomotiv, inşaat, elektrik izolasyonu ve enerji taşımacılığı gibi sektörlerde yaygın olarak kullanılan bir polimerdir. EPDM ürünler kullanım ömürlerini tamamladıktan sonra vulkanizasyon prosesi nedeniyle sahip oldukları çapraz bağ yapısı nedeniyle bir ön işlem uygulanmadan termoplastikler gibi yeniden işlenememektedirler. Yeşil Mutabakat ile hurda ve atıkların geri dönüştürülmesi ve geri dönüştürülemiyorsa kullanımının azaltılmasına yönelik baskılar günümüzde artmıştır. Diğer bir yandan 2023 Ekim ayında yürürlüğe konulan sınırda karbon düzenlemesiyle firmalar yüksek vergilere maruz kalmamak için döngüsel ekonomi sağlamak zorundadırlar. Dolayısıyla, EPDM hurdalarını döngüsel ekonomiye kazandırmaları ve ileri dönüşüm uygulamalarında yer almasını sağlamaları önem arz etmektedir. Yeşil Mutabakatın getirdiği yasal regülasyonlar doğrudan geri dönüştürülmüş malzeme kullanımını ve dolayısıyla döngüsel ekonomiyi teşvik etmektedir. Global olarak 2022 yılında 850.000 ton EPDM tüketilmiştir ve bu durum beraberinde önemli çevre problemlerini getirme potansiyeline sahiptir. Dolayısıyla üretim firesi EPDM ve/veya EPDM atıkların tekrar geri dönüştürülmesi oldukça önemli bir konudur. Akademi ve endüstride fiziksel, kimyasal ve biyoremediasyon gibi yöntemler kullanılarak EPDM'nin devulkanizasyonu çalışmaları gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmada, mekanik olarak öğütülerek toz haline getirilen temiz üretim firesi olan EPDM atıkların devulkanizasyonu, Xplore marka bir laboratuvar ölçekli mikro-harmanlayıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında, devulkanizasyon kimyasal miktarı, ekstrüder kovan sıcaklığı ve karıştırma süresi değişken parametre olarak ele alınmış ve optimum devulkanizasyon veriminin elde edildiği süreç parametreleri araştırılmıştır. Çalışmada devulkanizasyon kimyasalı olarak 4, 10 ve 15 phr oranlarında dibenzamido difenil disülfit (DBD) kullanılmıştır. Devulkanizasyon çalışmalarında üç farklı karıştırma süresi (5, 10 ve 15 dakika) ve iki farklı kovan sıcaklığı (175°C ve 190°C) ekstrüzyon süreç parametresi olarak ele alınmıştır. Ekstüder vida hızı 100 rpm'de sabitlenmiştir. Öğütülen fire EPDM kapı fitilleri elek analizinden geçirilip partikül boyut dağılımı tayin edilmiştir. Farklı harmanlama süreç koşullarında ve devulkanizasyon kimyasalının değişen oranlarında devulkanize edilen üretim firesi öğütülmüş EPDM tozlarının karakterizasyon çalışmaları Flory-Rehner şişme testiyle ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: EPDM, Devulkanizasyon, Kapı Fitili

Teşekkür: Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 5230105 numaralı proje ile desteklenmektedir.

Problem Durumu

Vulkanize kauçuklar, üstün mekanik özellikleri nedeniyle uzun süredir başta otomotiv olmak üzere çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadır. Kauçuk endüstrisi artan küresel talebi karşılamak için yıllar içinde gelişip genişlemiştir. Günümüzde yılda yaklaşık 1,6 milyarın üzerinde yeni lastik üretilmekte ve 1 milyara yakın atık lastik oluşmaktadır [1]. Kauçuk sektöründe nihai ürüne şekil verildikten sonra yüksek mekanik ve ısıl performans kazandırmak için vulkanizasyon adı verilen kimyasal işlem uygulanmaktadır [2]. Bu durum ise bu ürünlerin geri kazanılmasını oldukça zorlaştırmakta ve çevre üzerinde büyük bir problem oluşturmaktadır. Dolayısıyla nihai ömrünü tamamlamış bu atık kauçuk ürünlerin tekrar geri kazanılması ve nitelikli ürünlere dönüştürülmesi oldukça önem arz etmektedir. Atık kauçuk ürünlerin tekrar kullanılabilir hale getirilebilmeleri için vulkanizasyon işlemi sonrası yapılarında ihtiva ettikleri kuvvetli çapraz bağların devulkanizasyon işlemi uygulanarak kırılması gerekmektedir. Kauçuk devulkanizasyonu, vulkanize edilmiş atık kauçuğun karıştırılıp işlendikten sonra yeniden vulkanize edilebileceği duruma dönüştürüldüğü bir süreçtir [3,4]. Devulkanizasyon işleminde, vulkanizasyon sırasında oluşan poli-, di- ve mono-sülfidik bağlar tamamen veya kısmen kırılmaktadır [5].

Kimyasal devulkanizasyon, devulkanize kauçuk elde etmek için kullanılan bir devulkanizasyon yöntemidir. Kimyasal devulkanizasyonda kauçuğun kükürt bağlarını kırmak için kimyasallar veya devulkanizasyon ajanları ve sıklıkla bu yöntemin verimliliğini artırmak için ısıl veya mekanik devulkanizasyon işlemi ile birlikte kullanılır [6,7]. Literatürde yaygın olarak bildirilen devulkanize edici maddeler; organik, inorganik solventler ve yağlardır. Ticari olarak kullanılan bu kimyasallar alifatik, alkil fenol sülfitler, amin, aromatik merkaptanlar, çinko tuzları, di/sülfitler ve doymamış bileşiklerin sınıflarını içermektedir [8]. Bu bileşikler çapraz bağların kırılmasıyla oluşan radikallerle reaksiyona girme özelliklerine ve eğilimlerine sahip olduklarından, sıklıkla moleküllerin rekombinasyon olayını önlemek için kullanılırlar.

Otomotiv sektöründe kullanılmak üzere önemli miktarda EPDM kapı fitili üretilmektedir. Yapılarında bulundurdukları kuvvetli kovalent bağlar nedeniyle vulkanize edilmiş EPDM'nin bir ön işlem uygulanmadan yeniden kullanımı veya termoplastikler gibi eritilerek yeniden şekil verilebilmesi mümkün değildir. EPDM hurdalarının; öğütülmesi, devulkanize edilerek termoplastik vulkanizat (TPV) üretiminde kullanılması, döngüsel ekonomiye kazandırılması, geri kullanılabilirliğinin araştırılması bu çalışmanın temel amaçlarını oluşturmaktadır.

Yöntem

Çalışma kapsamında, üretim hattından temiz üretim atığı olarak çıkan EPDM temelli kapı fitilleri mekaniksel öğütme işlemine tabi tutularak öğütülmüştür. Öğütülen üretim firesi EPDM'lerin parçacık boyutları elek analizi ile belirlenmiştir. Devulkanizasyon aşaması en etkili devulkanizasyon yöntemlerinden olan devulkanizasyon kimyasalı + çift vidalı ekstrüderin birlikte kullanılması ile gerçekleştirilmiştir. Toz formuna getirilen vulkanize edilmiş üretim firesi EPDM kapı fitilleri, laboratuvar ölçekli Xplore model bir çift vidalı mikro harmanlayıcı kullanılarak farklı kovan sıcaklıklarında, alıkonma sürelerinde ve farklı konsantrasyonda dibenzamido difenil disülfid (DBD) kimyasalı varlığında devulkanize edilmiştir. Ekstrüder vida hızı 100 rpmde sabitlenmiştir. Kovan sıcaklığı olarak 175°C ve 190°C olmak üzere iki farklı sıcaklık kullanılmıştır. Alıkonma süresi olarak 5, 10 ve 20 dakika olmak üzere üç farklı süre kullanılmıştır. DBD konsantrasyonu ise 4, 10 ve 15 phr olarak değişkenlik göstermiştir. Devulkanizazsyon işleminin başarılı bir şekilde sonuçlandığını belirlemek üzere Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve çapraz bağ yoğunluklarının

belirlenmesi için Flory-Rehner analizleri gerçekleştirilmiştir. Ardından, devulkanizasyon çalışmaları için optimum kovan sıcaklığı ve karıştırma süresi ile DBD konsantrasyonu belirlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yapılan elek analizi sonucunda mekaniksel öğütme işlemiyle öğütülen vulkanize üretim firesi EPDM kapı fitillerinin ağırlıklı olarak 1 mm - 500 μm arasında değişen parçacıklardan oluştuğu görülmüştür. Farklı harmanlama süreç koşullarında ve devulkanizasyon kimyasalının değişen oranlarında devulkanize edilen üretim firesi öğütülmüş EPDM tozlarının devulkanizasyon derecesi veya başka bir ifadeyle çapraz bağ yoğunluğu Flory-Rehner analizleri ile belirlenmiştir. Üretim firesi EPDM kapı fitilinin 4949 mol/m3 olan çapraz bağ yoğunluğu, DBD miktarı, karıştırma süresi ve kovan sıcaklığı arttıkça sistematik olarak azalış göstermiştir. Bu durum, vulkanize EPDM tozunun daha fazla ısıl enerjiye ve kayma kuvvetine maruz kalmasından kaynaklanmıştır. Ayrıca, devulkanizasyon sonrası vulkanize EPDM'nin kimyasal yapısında meydana gelen değişimler FTIR analizleri ile tespit edilmiştir. Vulkanize öğütülmüş üretim firesi EPDM'nin ağ yapısında bulunan -C-S- bağlarına ait gerilme titreşiminin 657 cm-1'de konumlandığı görülmüştür. 4 phr devulkanizasyon kimyasalı DBD kullanılması durumunda, ekstrüzyon kovan sıcaklığı ve karıştırma süresinden bağımsız olarak -C-S- absorpsiyon pikinin tamamen ortadan kalktığı ya da pik şiddetinin önemli derecede azaldığı tespit edilmiştir.

Yapılan tüm analizler sonucunda, optimum koşullar; DBD miktarı ve ekstrüzyon parametresi olarak 4 phr DBD ve 175°C kovan sıcaklığı ve 5 dakika alıkonma süresi olarak belirlenmiştir.

Kaynakça

[1] Saputra, R., Waluekor, R., Khalid, M., Mubarak, M.N., Sillanpaa, M. 2021. "Current Progress in Waste Tire Rubber Devulcanization", Chemosphere, 265.

[2] Coran, A. Y., 1994. "Vulcanization". In Science and Technology of Rubber. pp. 339-385, Academic Press.

[3] Isayev, A.I., 2013. Recycling of Rubbers. The Science and Technology of Rubber (Fourth Edition). pp. 697–764

[4] Rader, C. P., Baldwin, S. D., Cornell, D. D., Sadler, G. D., Stockel, R. F. 1995. Plastics, Rubber, and Paper Recycling: A Pragmatic Approach. American Chemical Society.

[5] Asaro, L., Gratton, M., Seghar, S., Aït Hocine, N. 2018. "Recycling of rubber wastes by devulcanization", Resources, Conservation and Recycling, 133, 250-262.

[6] Li, Y., Shen, A., Lyu, Z., Wang, S., Formela, K., Zhang, G., 2019. "Ground Tire Rubber Thermo-Mechanically Devulcanized in the Presence of Waste Engine oil as Asphalt Modifier", Science Direct, 222, 588-600.

[7] Worlee, A., Saiwari, S., Dierkes,W., Sarkawi, S.S., Nakason, C., 2019. "Influence of Filler Network on Thermo-Chemical De-Vulcanization Efficiency of Carbon Black Filled Natural Rubber", J. Met. Mater. Miner., 29(3), 76-81.

[8] Sutanto, P., 2006. "Development of a Continuous Process for EPDM Devulcanization in an Extruder", Yüksek Lisans Tezi, Groningen Üniversitesi, Hollanda.

Kemik Doku Mühendisliği İçin Enjekte Edilebilir Geopolimer Tabanlı HA-Kaolin Kompozitler

Zaid Kareem [1] & Ersan Eyiler [1,*]
[1] Kimya Mühendisliği Çukurova Üniversitesi
eeyiler@gmail.com

Özet

Bu çalışma, sığır kaynaklı hidroksiapatit (HA) ve kalsine edilmemiş kaolinden oluşan biyobozunur iskelelerin sentezi ve optimizasyonunu amaçlamaktadır. Kompozit malzeme, ekstrüzyon bazlı enjeksiyon kalıplama tekniklerine uygun olarak tasarlanmıştır. Malzemenin temel bileşenleri olan kaolin ve silika kumu, farklı konsantrasyonlarda sodyum hidroksit (NaOH) kullanılarak aktive edilen jeopolimer katıları olarak formüle edilmiştir. Bu sayede düşük sıcaklıkta kürlenebilen, işlem sırasında işlenebilirliği yüksek bir hamur elde edilmiştir.

Geliştirilen kompozitler, yapısal ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için X-ışını difraksiyonu (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu enerji dağılımı spektroskopisi (SEM-EDS) ve BET yüzey alanı analizleriyle detaylı olarak karakterize edilmiştir. Mekanik testler ise kompozitlerin dayanıklılık ve elastikiyet parametrelerini ortaya koymuştur. Ayrıca, biyobozunurluk değerlendirmeleri, sitotoksisite testleri (MTT analizi) ve antimikrobiyal aktivite deneyleri ile malzemenin biyolojik uyumluluğu ve enfeksiyon önleyici özellikleri incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlar, %15 jeopolimer (GP) içeriği ve %1,5 NaOH aktivatörü kullanılan formülasyonun, 7,7 MPa mekanik dayanım, yaklaşık %55 gözeneklilik ve 6,4 GPa Young modülü değerleriyle optimum performansı gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu kompozit, aynı zamanda PBS ve SBF ortamlarında 21 gün boyunca kontrollü bir biyobozunurluk sergilemiş, MTT testleri sonucunda ise hücreler için toksik olmayan ve biyouyumlu olduğu doğrulanmıştır. Malzemenin ayrıca etkin antimikrobiyal özellikler gösterdiği belirlenmiştir.

Bu bulgular, geliştirilen enjekte edilebilir hidroksiapatit-kaolin jeopolimer kompozitlerin kemik doku mühendisliği, özellikle trabeküler kemik rejenerasyonu için potansiyel bir aday olduğunu göstermektedir. Minimal invaziv tedavi uygulamalarında kullanılabilme avantajı ile bu tür biyomalzemelerin klinik uygulamalara entegrasyonu için önemli bir adım teşkil etmektedir.

Anahtar Kelimeler: Hidroksiapatit, Kaolin, Jeopolimer, Kemik Doku Mühendisliği

Problem Durumu

Osteoporoz ve kazalar gibi hastalıklardan kaynaklanan kemik hasarları, dünya genelinde milyonlarca insanın yaşam kalitesini düşüren önemli bir sağlık sorunudur. Global Burden of Disease çalışmasına göre, 1990-2019 yılları arasında kırıkların mutlak insidansı, prevalansı ve sakatlık süresi ciddi oranda artış göstermiştir; 55 yaş üstü bireylerde yılda yaklaşık 37 milyon kırık meydana gelmekte, bu da dakikada 70 kırığa denk gelmektedir [1]. Bu durum, kırık bölgesinde kemik rejenerasyonunu hızlandıracak ve iskelet bütünlüğünü yeniden kazandıracak yeni biyomalzemelerin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Otogreft ve allogreft uygulamalarındaki donör yetersizliği ve hastalık bulaşma riski, bu yöntemlerin sürdürülebilir çözümler olmadığını göstermektedir. Bu nedenle, kemik dokusundaki hasarlı bölgeyi destekleyip kemik hücrelerinin çoğalmasını teşvik edecek alternatif iskele materyallerinin araştırılması gerekmektedir.

Hidroksiapatit (HA), kemik doku mühendisliğinde mükemmel biyouyumluluğu ve biyolojik aktivitesi (osteokondüksiyon ve osteoindüksiyon) nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır [2]. Doğal kemikte inorganik kısım olarak %65-70 oranında bulunan HA, hem doğal kaynaklardan (kemik, diş, kabuklar, bitkiler) elde edilmekte hem de kimyasal yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Doğal kaynaklı HA'nın biyomedikal uygulamalarda sentetik HA'dan daha üstün performans gösterdiği literatürde sıkça rapor edilmiştir. Ancak HA'nın düşük mekanik dayanımı, özellikle yük taşıyan kemik bölgelerinde kullanımı açısından sınırlayıcıdır. Bu nedenle, HA'nın mekanik özelliklerini iyileştirmek için kompozit yapılar geliştirilmekte, farklı katkı maddeleri ile güçlendirme yöntemleri denenmektedir [3]. Ancak, çoğu katkı maddesi HA'nın biyolojik özelliklerini olumsuz etkileyebilmektedir. Bu noktada, kaolinin HA'nın mekanik dayanımını artırmak için potansiyel bir güçlendirici olarak kullanılması dikkat çekmektedir.

Kaolin, alumina ve silikattan zengin bir kil minerali olup, yüksek sıcaklıkta kalsine edilmeden kullanıldığında plastikleştirici özellikleriyle özellikle ekstrüzyon kalıplama için uygun bir yapı malzemesi sunar. Jeopolimer sentezinde yaygın kullanılan kaolin, kalsinasyon sonrası daha reaktif metakaoline dönüşürken, bu işlem kaolinin plastikliğini azaltır ve karmaşık kalıplama işlemleri için dezavantaj oluşturur. Literatürde kalsine kaolin takviyeli HA üzerine birçok çalışma yapılmış olsa da, kalsine edilmemiş kaolin ile biyobozunur iskele üretimi ve ekstrüzyon kalıplama yöntemiyle işlenmesi henüz yeterince araştırılmamıştır [4, 5].

Yöntem

Bu çalışmada, doğal kaynaklardan elde edilen hidroksiapatit (HA) ve kalsine edilmemiş kaolin kullanılarak biyobozunur jeopolimer kompozit iskeleler hazırlanmıştır. Öncelikle, sığır kemiğinden hidroksiapatit tozu elde edilmiş, organik maddelerin uzaklaştırılması için uygun temizlik ve ısıl işlemler uygulanmıştır. Elde edilen HA tozu, kaolin ve silika kumu ile belirli oranlarda karıştırılarak jeopolimer öncüsü oluşturulmuştur. Karışım, sodyum hidroksit çözeltisi ile aktive edilerek ekstrüzyon yöntemiyle şekillendirilmek üzere uygun kıvama getirilmiştir. Hazırlanan pastamsı yapı, özel kalıplar kullanılarak ekstrüzyon ile örnekler haline getirilmiş ve düşük sıcaklıkta kürlenmeye bırakılmıştır. Bu sayede HA'nın biyolojik özellikleri korunmuş ve yüksek sıcaklık sinterleme işlemleri uygulanmamıştır.

Oluşturulan iskelelerin yapısal, kimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri çeşitli analitik yöntemlerle incelenmiştir. Bu kapsamda kristal yapı, kimyasal bağlar, yüzey morfolojisi ve element dağılımı değerlendirilmiş, gözeneklilik ve yüzey alanı ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca, mekanik dayanıklılık testleri ile iskelelerin yük taşıma kapasitesi araştırılmıştır. Biyouyumluluk ve antibakteriyel özellikler

ise hücre kültürü ve mikrobiyolojik testlerle analiz edilmiştir. Bu çok yönlü yöntemler sayesinde, sentezlenen hidroksiapatit-kaolin jeopolimer kompozitlerin kemik doku mühendisliği için uygunlukları detaylı olarak ortaya konmuştur.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, sığır kemiğinden elde edilen hidroksiapatit (HA) ve kalsine edilmemiş kaolin bazlı jeopolimer kompozit iskeleler başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Mekanik testlerde, %15 geopolymer ve %1,5 NaOH içeren kompozit, 7,7 MPa basınç dayanımı ve yaklaşık 6,4 GPa Young modülü değerleri ile optimal performans göstermiştir. Bu mekanik özellikler, özellikle trabeküler kemik dokusu için uygun seviyelerde bulunmuştur.

Yüksek porozite oranı (~%55), hücrelerin iskele yüzeyinde tutunması ve proliferasyonu için elverişli bir mikro ortam sağlamıştır. Biyolojik testler sonucunda, malzemenin sitotoksik olmadığı, hücre canlılığını desteklediği ve MTT testi ile doğrulanmıştır. Ayrıca, antibakteriyel analizlerde belirgin bir etkinlik gözlemlenmiş, bu da enfeksiyon riskini azaltmaya yönelik potansiyelini ortaya koymuştur. Düşük sıcaklıkta (150°C) yapılan kürleme işlemi, HA'nın yapısal bütünlüğünü koruyarak biyolojik fonksiyonlarının devamlılığını sağlamıştır. Bu durum, geleneksel yüksek sıcaklık sinterleme işlemlerinin aksine, malzemenin biyolojik ve mekanik özelliklerinde olumsuz etkilerin önüne geçilmiştir. Bununla birlikte, sinterleme yapılmaması nedeniyle mekanik dayanımda daha ileri iyileştirmelere ihtiyaç duyulmaktadır. Gelecekte farklı katkı maddeleri ve kürleme protokolleri ile dayanıklılığın artırılması, ayrıca in vivo biyouyumluluk testleri yapılması önerilmektedir. Uzun dönem biyobozunurluk ve biyolojik etkileşimlerin detaylı incelenmesi de klinik uygulamalardaki başarının artırılması açısından önemlidir.

Sonuç olarak, bu çalışma, %15 HA ve kalsine edilmemiş kaolin içeren jeopolimer kompozitlerin, 7,7 MPa basınç dayanımı ve yaklaşık %55 porozite gibi özellikleriyle kemik rejenerasyonu için uygun, biyouyumlu ve biyobozunur malzemeler olduğunu göstermiştir. Gelecek araştırmaların, bu kompozitlerin ortopedik uygulamalarda yaygın kullanımını sağlaması beklenmektedir.

Bu çalışma, Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi tarafından FDK-2023-16321 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

Kaynakça

[1] A.-M. Wu, C. Bisignano, S.L. James, G.G. Abady, A. Abedi, E. Abu-Gharbieh, R.K. Alhassan, V. Alipour, J. Arabloo, M. Asaad, Global, regional, and national burden of bone fractures in 204 countries and territories, 1990–2019: a systematic analysis from the Global Burden of Disease Study 2019, The Lancet Healthy Longevity 2(9) (2021) e580-e592.

[2] Z. Kareem, E. Eyiler, Synthesis of hydroxyapatite from eggshells via wet chemical precipitation: a review, RSC advances 14(30) (2024) 21439-21452.

[3] D.O. Obada, S.A. Osseni, H. Sina, K.A. Salami, A.N. Oyedeji, D. Dodoo-Arhin, N.D. Bansod, S. Csaki, A.Y. Atta, O.O. Fasanya, Fabrication of novel kaolin-reinforced hydroxyapatite scaffolds with robust compressive strengths for bone regeneration, Applied Clay Science 215 (2021) 106298.

[4] R. Sutthi, S. Pangdaeng, P. Chindaprasirt, Y. Otsuka, Y. Mutoh, T. Laonapakul, Hydroxyapatite from golden apple snail shell with calcined kaolin for biomaterial applications, Key Engineering Materials 718 (2017) 133-138.

[5] K. Poolkwan, S. Asavapisit, R. Piyapanuwat, Properties of hydroxyapatite-based geopolymer synthesized from calcined kaolin, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, IOP Publishing, 2022, p. 012027.

AC@ZIF-8 Kompozitinde Aktif Karbon-[BMIM][BF4] İyonik Sıvı Miktarının Yüzey Alanı ve CO2/N2/CH4 Adsorpsiyonuna Etkisinin XGBoost Makine Öğrenimi ile İncelenmesi

Cem Cemal Köroğlu [1], Hazal Öztan [1,*], Duygu Uysal [1], Özkan Murat Doğan [1] & Bekir Zühtü Uysal [1]

[1] Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi

hazaloztan@gazi.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, ZIF-8 metal-organik ağyapı (MOF), aktif karbon (AC) ve [BMIM][BF4] iyonik sıvının sinerjik kombinasyonuyla oluşturulan yenilikçi kompozit malzemelerin sentezi gerçekleştirilmiş ve BET analizi ile spesifik yüzey alanı değerleri belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar, değişen miktarlarda aktif karbon (200, 400, 600 mg) içeren ZIF-8 kompozitlerinin ve kütlece %2 ve %4 [BMIM][BF4] iyonik sıvı yüklü ZIF-8 malzemelerinin sentezlenmesini içermektedir. Malzemelerin yapısal özellikleri, Tip IV izoterm davranışını doğrulayan BET analizi kullanılarak karakterize edilmiştir. Ek olarak, ZIF-8 ve [BMIM][BF4] arasındaki etkileşimler ve CO2, CH4 ve N2 adsorpsiyon kapasiteleri üzerindeki etkileri (0,1 bar ve 1 bar), XGBoost makine öğrenme algoritması kullanılarak modellenmiştir. Model, CO2 için 0,91, CH4 için 0,94 ve N2 için 0,98 korelasyon katsayılarıyla yüksek doğruluk göstermiştir. ZIF-8 yapısına [BMIM][BF4] eklemesi sonucu spesifik yüzey alanındaki artış deneysel olarak belirlenmiştir. Bu çalışma, karbon yakalama teknolojileri için yüksek performanslı, yeniden kullanılabilir ve neme dayanıklı kompozit malzemeler geliştirmek için umut verici bir yaklaşım sunmaktadır. Sonuçlar, endüstriyel CO2 emisyonlarını azaltmada yenilikçi çözümler için önemli bir potansiyel olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: MOF; ZIF-8; Aktif Karbon; Adsorpsiyon; Karbon Yakalama; XGBoost; Makine Öğrenimi

Problem Durumu

Yaygın fosil yakıt kullanımı nedeniyle artan atmosferik CO2 konsantrasyonları ile birlikte antropojenik CH4 gazı emisyonlarının neden olduğu iklim değişikliği küresel bir tehdit haline gelmiştir. Endüstrilerden, enerji üretiminden ve ulaşımdan kaynaklanan CO2 ve CH4 emisyonları sera etkisine katkıda bulunarak çevresel ve ekonomik zorluklara yol açmaktadır. Geleneksel karbon yakalama teknolojileri (CCS, CCU) yüksek maliyetler, enerji yoğunluğu ve malzeme kararlılığı sorunları gibi sınırlamalarla karşı karşıyadır. Bu nedenle, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, seçicilik, yeniden kullanılabilirlik ve nem direncine sahip malzemeler geliştirmek kritik öneme sahiptir. Metal-organik çerçeveler (MOF'lar) ve aktif karbon, yüksek yüzey alanları nedeniyle CO2 yakalama için umut verici adaylardır, ancak tek başlarına kullanıldıklarında gaz seçiciliği ve kimyasal kararlılık açısından sınırlamaları vardır. Düşük buhar basıncı ve yüksek gaz çözünürlüğüne sahip iyonik sıvılar bu eksiklikleri giderebilir. Ancak, MOF'lar, aktif karbon ve iyonik sıvıların sinerjik kombinasyonuna ilişkin sistematik çalışmalara ihtiyaç vardır. Bu çalışma, ZIF-8, aktif karbon ve [BMIM][BF4] iyonik sıvıyı birleştirerek CO2-CH4 yakalama performansını artırmayı ve mevcut teknolojilerin sınırlamalarını aşmayı amaçlamaktadır[1-2-3-4-5-6].

Yöntem

ZIF-8 bazlı aktif karbonlu ve [BMIM][BF4] iyonik sıvı katkılı kompozit malzemelerin sentezi ve karakterizasyonu için deneysel ve teorik bir çalışma gerçekleştirilmiştir. AC@ZIF-8 kompozitleri, çinko nitrat ve 2-metilimidazol içeren bir metanol çözeltisinde 200, 400 ve 600 mg aktif karbon (63 nm parçacık boyutu) içerecek şekilde sentezlenmiştir. Hazırlanan çözelti 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılıp, 3500 rpm hızda santrifüj edilerek metanol ile yıkanmış ve 50°C'de kurutulmuştur. Ek olarak, kütlece %2 ve %4 [BMIM][BF4] iyonik sıvı katkılı ZIF-8 numuneleri de, toplam hacmi 150 ml'ye ayarlanmış bir metanol çözeltisi ile karıştırımış ardından metanol ile yıkama yapılmış ve 3500 rpm'de 30 dk olacak şekilde santrifüjlenmiştir. Yıkanan [BMIM][BF4]@ZIF-8 numuneleri 50°C'de kurutulmuştur. Sentezlenen kompozitlerin yüzey alanı değeri BET analizi kullanılarak belirlenmiştir. N2 adsorpsiyon/desoprisyon izotermleri de adsorpsiyon davranışı ile birlikte gözenek tipini belirlemek için oluşturulmuştur. Çalışmanın ikinci kısmında ise CO2, CH4 ve N2 gazlarının adsorpsiyon kapasiteleri XGBoost makine öğrenimi algortiması yardımıyla modellenmiştir[7-8-9-10-11]. Modelin doğruluğu korelasyon katsayıları kullanılarak değerlendirilmiştir [2-7-8-9-10-11].

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Saf ZIF-8, %2 ve %4 [BMIM][BF4] iyonik sıvı içeren ZIF-8 ve 200, 400 ve 600 mg aktif karbon içeren AC@ZIF-8 kompozitleri sentezlenmiştir. BET analizi ile tüm malzemelerin Tip IV izoterm davranışı ve yüksek yüzey alanına (1000–2000 m2/g) sahip olduğu belirlenmiştir. Modelleme çalışmasında, iyonik sıvı özellikleri örneğin, moleküler hacim, HOMO/LUMO seviyeleri vb. gibi özellikler gaz adsorpsiyon kapasiteleri (CO2, CH4, N2) arasındaki ilişkiyi modellemek için XGBoost algoritması içine tanımlanmıştır. Makine öğrenme modeli, CO2 için 0,91, CH4 için 0,94 ve N2 için 0,98 korelasyon katsayılarıyla gaz adsorpsiyon kapasitelerini yüksek doğruluk değeri ile tahmin etmeyi ve modellemeyi başarmıştır. XGBoost model yardımı ile ZIF-8 üzerindeki CO2 adsorpsiyon kapasitesini maksimuma çıkaran [BMIM][BF4] iyonik sıvı katkısının kütlece %15 olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, iyonik sıvı katkısının yüzey alanını iyileştirdiğini, dolayısıyla adsorpsiyon performansını artırdığını göstermektedir. Bu bulgular, AC@ZIF-8/[BMIM][BF4] kompozitlerinin

endüstriyel CO2 yakalama süreçlerinde uygulanabilirliğini destekler niteliktedir. Ayrıca, geleneksel deneysel yöntemlere kıyasla malzeme geliştirme ve süreç verimliliğini optimize etmede XGBoost makine öğrenimi, araştırmacılara önemli avantajlar sunmaktadır [2-6-9-10-11].

Kaynakça

[1] Li, J. R., Ma, Y., McCarthy, M. C., Sculley, J., Yu, J., Jeong, H. K., ... & Zhou, H. C. (2011). Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. Coordination Chemistry Reviews, 255(15–16), 1791–1823. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.02.012

[2] Polat, H. M., Kavak, S., Kulak, H., Uzun, A., & Keskin, S. (2020). CO2 separation from flue gas mixture using [BMIM][BF4]/MOF composites: Linking high-throughput computational screening with experiments. Chemical Engineering Journal, 394, 124916. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124916

[3] Sumida, K., Rogow, D. L., Mason, J. A., McDonald, T. M., Bloch, E. D., Herm, Z. R., ... & Long, J. R. (2012). Carbon dioxide capture in metal–organic frameworks. Chemical Reviews, 112(2), 724–781. https://doi.org/10.1021/cr2003272

[4] Zhang, X., Zhang, X., Liu, M., & Yang, Q. (2019). Ionic liquid-functionalized metal-organic frameworks for gas separation: A review. Industrial & Engineering Chemistry Research, 58(29), 12903–12918. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01836

[5] Kinik, F. P., Altintas, C., Balci, V., Koyuturk, B., Uzun, A., & Keskin, S. (2016). [BMIM][PF6] incorporation doubles CO2 selectivity of ZIF-8: Elucidation of interactions and their consequences on performance. ACS Applied Materials & Interfaces, 8(45), 30992–31005. https://doi.org/10.1021/acsami.6b09409

[6] An, Y., Liu, Z., Wu, Y., Wang, H., & Liu, M. (2023). Hydrophobic ZIF-8 covered active carbon for CO2 capture from humid gas. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 126, 374–383. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.06.006

[7] Kinik, F. P., Uzun, A., & Keskin, S. (2017). Improving gas separation performance of ZIF-8 by [BMIM][BF4] incorporation: Interactions and their consequences on performance. The Journal of Physical Chemistry C, 121(17), 9127–9138. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01783

[8] Anderson, R., Gómez-Gualdrón, D. A., & Snurr, R. Q. (2017). Machine learning for the design of metal–organic frameworks. Chemistry of Materials, 29(21), 8705–8713. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02950

[9] Jablonka, K. M., Ongari, D., Moosavi, S. M., & Smit, B. (2020). Big-data science in porous materials: Modelling and machine learning. Chemical Reviews, 120(16), 8066–8129. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00004

[10] Polat, H. M., Kavak, S., & Keskin, S. (2021). Machine learning-guided design of ionic liquid/MOF composites for CO2 capture. Journal of Materials Chemistry A, 9(17), 10876–10885. https://doi.org/10.1039/D0TA10512B

[11] Mohammad-Gholikhan-Khalaj, P., Hasanzadeh, M., Panahi, D., Yazdankhah, Z., & Dehghan, S. F. (2023). Feasibility study on the removal of toluene from the air stream by activated carbon/zeolite imidazolate framework composite material. Journal of Environmental Chemical Engineering, 11(5), 110885. https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110885

Siloksan Zincir Uzunluğunun Epoksi Akrilat Kaplamaların Termal, Mekanik ve Kimyasal Özellikleri Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Yakup Atıcı [1,*], Serkan Emik [2] & Şah Ismail Kırbaşlar [3]

[1] Ar-Ge Merkezi Kayalar Kimya Sanayi ve Tic. A.ş

[2] Kimya Mühendisliği Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

[3] Kimya Mühendisliği Bölümü. Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

yatici@kayalarkimya.com.tr

Özet

Bu çalışmada, akrilat modifiye diepoksi siloksan (DESA) ara maddeleri içeren epoksi akrilat (EA) kaplama formülasyonları sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Farklı zincir uzunluklarına (Mw = 370–3300 Da) sahip diepoksi siloksan (DES) ara maddeleri, akrilik asit ile modifiye edilmiştir. DESA ara maddeleri, ultraviyole (UV) ile kürlenebilen EA formülasyonlarının hazırlanmasında kullanılmıştır. Ayrıca, standart formülasyon olarak kullanılan ticari bir bisfenol-A bazlı epoksi reçinesinin akrilik asit modifikasyonu yoluyla EA sentezlenmiştir. EA bazlı formüller, kaplama performanslarını incelemek amacıyla yüzeylere uygulanmış ve ardından UV ışınları ile kürlenmiştir. Kaplamaların performansları sertlik, parlaklık, yapışma kuvveti, çizilme direnci, temas açısı, sararma direnci, aşınma ve kimyasal direnç gibi çeşitli test teknikleriyle değerlendirilmiştir. Sonuçlar, DESA'nın değişen miktarlarının ve zincir uzunluklarının kaplamaların özelliklerini etkilediğini; özellikle çizilme direnci, temas açısı ve sararma direncinin DESA'nın artan zincir uzunluğuyla önemli ölçüde arttığını göstermiştir. 4N çizilme direnci, 95˚ temas açısı ve yüksek sararma direnci (DE = 0,35) ile yüksek performanslı UV ile kürlenen EA formülasyonları üretilebilir olduğu kanısına varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Epoksi Akrilat, Mekanik Özellikler, Siloksan, UV Kürleme

Problem Durumu

Polidimetilsiloksan (PDMS) gibi yüksek performanslı oligomerler veya prepolimerler, özellikle kaplama ve kompozit uygulamalarında, malzemelerin performansını artırmak amacıyla kimyasal reaksiyonlar yoluyla polimer yapılarına entegre edilmektedir [1,3,4]. Literatürde son zamanlarda yayımlanan iki kapsamlı derleme makalesinde de detaylı bir şekilde açıklandığı üzere, PDMS bazlı polimerler düşük cam geçiş sıcaklığı (Tg), düşük yüzey enerjisi ve yüksek termal stabilite gibi özelliklere sahiptir. Bu nitelikler sayesinde, PDMS türevleri özellikle malzeme yüzeylerinin hidrofobik karakterinin iyileştirilmesinde büyük ilgi görmektedir. Bununla birlikte, PDMS'in düşük polar yapısı, epoksi reçineleriyle doğal olarak uyumsuzluk göstermesine neden olmaktadır. Bu uyumsuzluk, uygulamalarda istenmeyen faz ayrımı ve düşük mekanik performans gibi sorunlara yol açabilir. Bu yapısal uyumsuzluk sorununu çözmek amacıyla geliştirilen hibrit sistemler, özellikle epoksi/silikon hibritleri, geniş kimyasal uyumluluk yelpazeleri sayesinde önemli avantajlar sunmaktadır [5,6,7,8] . Bu hibrit sistemlerde, epoksi akrilat (EA) zincirindeki ester gruplarının uygun fonksiyonel gruplar aracılığıyla siloksan zincirlerine bağlanması, faz ayrımını engelleyerek homojen yapılar elde edilmesini mümkün kılmaktadır. Bu tür yapısal modifikasyonlar, hem yüzey hem de mekanik özelliklerin istenilen düzeyde kontrol edilmesini sağlayarak daha fonksiyonel kaplama sistemlerinin geliştirilmesine olanak tanır.

UV ile kürlenebilen silikon oligomerleri ve monomerleri, düşük enerji tüketimi, kısa kürlenme süresi ve solventsiz sistem avantajları nedeniyle günümüzde birçok endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür silikon yapılar, polimer matrisine entegre edilebilmek için genellikle reaktif uç gruplarla modifiye edilmiş PDMS formlarında bulunur. Literatürde UV ile kürlenebilen silikonların hazırlanmasında başlıca üç yaklaşım öne çıkmaktadır: tiyol-ene reaksiyonları ile modifiye edilen silikonlar, katyonik mekanizmayla kürlenen epoksi fonksiyonlu silikonlar ve akrilat fonksiyonel silikonlar. Bu üç yöntem arasında, akrilat fonksiyonel silikonlar; daha uzun raf ömrü, düşük yan ürün oluşumu ve daha iyi işlenebilirlik gibi özellikleriyle ön plana çıkmaktadır [9].

Her ne kadar akrilat fonksiyonel silikonlar üzerine çeşitli çalışmalar yapılmış olsa da, literatürde siloksan akrilat yapılarının miktarı ve moleküler ağırlığının UV ile kürlenebilen sistemlerin nihai performansı üzerindeki etkisine yönelik detaylı ve sistematik çalışmaların sınırlı olduğu görülmektedir. Özellikle, bu tür yapıların yüzey sertliği, parlaklık, kimyasal direnç ve hidrofobiklik gibi kritik performans parametreleri üzerindeki etkilerinin tam olarak anlaşılabilmesi için daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır. Bu bağlamda, siloksan akrilat yapıların UV ile kürlenebilen EA formülasyonlarında modifiye edici bileşenler olarak kullanımı hâlâ literatürde yeterince ele alınmamış bir konudur ve bu alandaki bilgi eksikliği, yeni çalışmalar için önemli bir araştırma alanı oluşturmaktadır.

Yöntem

Günümüzde, UV ile kürlenebilen silikon bazlı oligomerler ve monomerler, hızlı kürlenme süreleri, düşük enerji tüketimi ve solvent gerektirmeyen yapıları sayesinde çok çeşitli endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu silikon bileşenler, genellikle kaplama, yapıştırıcı, mürekkep ve optoelektronik malzeme sistemlerinde tercih edilmektedir. Bu tür sistemlerin geliştirilmesinde, silikon segmentlerinin bir polimer matrisine etkin bir şekilde entegre edilebilmesi, yapının en az bir adet reaktif fonksiyonel grup içeren polidimetilsiloksan (PDMS) türevleri ile modifiye edilmesini gerektirir. Reaktif gruplar, PDMS zincirlerinin organik faz ile kimyasal olarak bağlanmasını sağlayarak faz ayrımı, zayıf yapışma veya mekanik zayıflık gibi istenmeyen etkilerin önüne geçilmesine olanak tanır. UV ile kürlenebilen silikonların sentezinde başlıca üç yaklaşım öne

çıkmaktadır: tiyol-ene tipi silikon sistemleri, katyonik mekanizmayla kürlenen epoksi fonksiyonlu silikonlar ve serbest radikal mekanizmasıyla çalışan akrilat fonksiyonel silikonlar. Bu yöntemler arasında, akrilat fonksiyonel silikonlar; daha uzun raf ömrü, düşük yan ürün oluşumu, iyi ışık stabilitesi ve kontrollü reaktivite gibi avantajları sayesinde öne çıkmaktadır. Bu nedenle, özellikle optik şeffaflık, kimyasal direnç ve yüzey modifikasyonu gerektiren uygulamalarda daha fazla tercih edilmektedir.Akrilat fonksiyonel silikon sistemleri üzerine bugüne kadar birçok çalışma yapılmış ve bu malzemelerin temel reolojik, yüzey ve mekanik özellikleri geniş ölçekte incelenmiştir. Ancak, literatürde siloksan akrilat yapıların miktarının ve zincir uzunluğuna bağlı moleküler ağırlık değişimlerinin, UV ile kürlenebilen kaplama sistemlerinin nihai performansına olan etkilerini detaylı biçimde ele alan çalışmalar oldukça sınırlıdır. Bu kapsamda, özellikle kaplama kalitesi, yüzey parlaklığı, çizilme direnci, hidrofobiklik, kimyasal direnç ve termal kararlılık gibi kritik performans parametrelerinin siloksan yapı özellikleri ile ilişkilendirilmesi hâlâ yeterince araştırılmamıştır.

Dolayısıyla, siloksan akrilat yapıların epoksi akrilat (EA) bazlı UV ile kürlenebilen sistemlerde modifiye edici olarak kullanımı, hem akademik araştırmalar hem de endüstriyel uygulamalar açısından önemli bir araştırma boşluğuna işaret etmektedir. Bu bağlamda yapılacak sistematik çalışmalar, UV kürlenebilir kaplamaların fonksiyonel özelliklerinin geliştirilmesine katkı sağlayarak, yeni nesil yüksek performanslı malzemelerin tasarımında yol gösterici olabilir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, diepoksi siloksan akrilat (DESA) ara maddelerinin başarıyla sentezlenmesi ve bu maddelerin epoksi akrilat (EA) bazlı, UV ile kürlenebilen kaplama sistemlerine entegre edilmesiyle, kaplamaların hem mekanik hem de termal performanslarında anlamlı iyileşmelerin sağlanması beklenmektedir. DESA ile yapılan modifikasyonun kimyasal olarak başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin, FTIR ve NMR gibi spektroskopik analiz teknikleri ile doğrulanacağı öngörülmektedir. Aynı zamanda, bu çalışmada DESA ara maddelerinin moleküler yapısının – özellikle zincir uzunluğunun ve kullanılan miktarın – kaplama sistemlerinin yüzey özellikleri üzerindeki etkilerinin sistematik olarak ortaya konması hedeflenmektedir. Bu doğrultuda, EA bazlı standart UV kürlenebilir bir formülasyona %5, %7,5 ve %10 oranlarında DESA ilavesiyle hazırlanan kaplama filmlerinin fiziksel ve kimyasal performanslarında belirgin değişikliklerin meydana gelmesi beklenmektedir. Kaplamaların, uygulandıkları ahşap alt tabakalara yüksek düzeyde yapışma göstermeleri ve DESA içeriği arttıkça parlaklık ve sertlik gibi yüzey özelliklerinde kontrollü bir azalma eğilimi göstermeleri muhtemeldir. Özellikle DESA zincir uzunluğunun artırılmasının bu özelliklerde daha belirgin bir etki yaratacağı düşünülmektedir. Bunun yanında, modifiye edilmiş sistemlerin kimyasal ve çözücü direncinde önemli bir artış olması, DESA'nın yapısal özellikleri sayesinde bu sistemlerin daha dayanıklı hale gelmesi beklenen sonuçlar arasındadır. Bu iyileşmenin, özellikle uzun zincirli DESA türevlerinde daha güçlü olması öngörülmektedir. Ayrıca, çizilme ve sararma direnci ile su iticilik gibi yüzey dayanım özelliklerinde de kayda değer gelişmelerin gözlemlenmesi beklenmektedir. Bu durum, kaplamaların dış etkenlere karşı daha dayanıklı ve uzun ömürlü hale gelmesine katkı sağlayacaktır. Termal özellikler açısından, UV ile kürlenen sistemlerde belirli miktarlarda DESA kullanımıyla genel termal stabilitede büyük bir değişiklik olmaması, ancak termal bozunma sonucunda ortaya çıkan kömürleşme veriminde artış görülmesi muhtemeldir. Bu da malzemenin karbon kalıntısı oluşturma eğiliminde bir artışa işaret edebilir ve bazı uygulamalarda ısıl direnç açısından avantaj sağlayabilir. Tüm bu beklentiler, DESA ile modifiye edilen UV ile kürlenebilen kaplamaların, fonksiyonel performans açısından daha üstün özellikler sunacağını ve endüstriyel uygulamalarda geniş bir kullanım potansiyeline sahip olabileceğini göstermektedir.

Kaynakça

[1]. Isin, D, Kayaman-Apohan, N, Gu¨ngo¨r, A, ‘‘Preparation and Characterization of UV-Curable Epoxy/Silica Nanocomposite Coatings.’’ Prog. Org. Coat., 65 477–483 (2009).

[2]. Zhu, Q, Liang, L, Du, X, et al. ‘‘Fabrication of High Performance Cationic UV Curable Cycloaliphatic Epoxy/ Silicone Hybrid Coatings.’’ Macromol. Mater. Eng., 303 1–9 (2018)

[3]. Wang, H, Liu, W, Yan, Z, et al. ‘‘Synthesis and Characterization of UV-Curable Acrylate Films Modified by Functional Methacrylate Terminated Polysiloxane Hybrid Oligomers.’’ RSC Adv., 5 81838–81846 (2015)

[4]. Wang, W, ‘‘Synthesis and Characterization of UV-Curable Polydimethylsiloxane Epoxy Acrylate.’’ Eur. Polym. J., 39, 1117–1123 (2003)

[5].Croutxe-Barghorn, C, De Brito, M, Allonas, X, et al. ‘‘Organic and Hybrid Interpenetrated Polymer Networks for Advanced Materials.’’ J. Photopolym. Sci. Technol., 25,131–135 (2012)

[6].Maciejewski H, Dabek I, Fiedorow R, et al. ‘‘Thermal Stability of Hybrid Materials Based on Epoxy Functional (Poly)siloxanes.’’ J. Therm. Anal. Calorim., 110(3) 1415–1424 (2012)

[7].Acosta Ortiz, R, Sangermano, M, Bongiovanni, R, et al. ‘‘Synthesis of Hybrid Methacrylate-Silicone-Cyclohexanepoxide Monomers and the Study of Their UV Induced Polymerization.’’ Prog. Org. Coat., 57 159–164 (2006)

[8].Jung, K, Bae, JY, Park, SJ, et al. ‘‘High Performance Organic-Inorganic Hybrid Barrier Coating for Encapsulation of OLEDs.’’ J. Mater. Chem., 21 1977–1983 (2011)

[9].Yang, Z, Peng, H, Wang, W, et al. ‘‘Crystallization Behavior of Poly(e-caprolactone)/Layered Double Hydroxide Nanocomposites.’’ J. Appl. Polym. Sci., 116 2658–2667 (2010)

Sararma Direnci Yüksek Kısa Yağlı Alkidlerin Geliştirilmesi ve Ahşap Kaplama Uygulamaları

Samet Sarıca [1], Süleyman Eren Kabil [2], Yakup Atıcı [3] & Cemil Dızman [4,*]

[1] Kayalar Kimya Arge Merkezi Kayalar Kimya San ve Tic A.ş

[2] Ar-Ge Merkezi Kayalar Kimya Sanayi ve Tic. A.ş.

[3] Ar-Ge Merkezi Kayalar Kimya Sanayi ve Tic. A.ş

[4] Kayalar Kimya Arge Merkezi Kayalar Kimya San. Ve. Tic. Aş

cemil.dizman@kayalarkimya.com.tr

Özet

Ahşap yüzeyinin korunması için vernik geliştirilmesi hem ahşabın korunması hem de doğal görüntüsünün bozulmaması için çok önemlidir. Bu kapsamda piyasada genellikle koko yağ asidi esaslı kısa yağlı alkidlerin vernikleri bulunmaktadır. Üretilen kısa yağlı alkidler oda sıcaklığında özellikle sararma direnci yüksek alifatik izosiyanatlar ile karıştırılarak uygulanmakta olup doğal görüntünün yanı sıra parlaklık, yapışma ve hidrofobiklik özelliklerinin iyi olması beklenmektedir. Bu çalışmada ilk olarak laurik asit, miristik asit ve koko yağ asitlerine yönelik gaz kromatografisi ve kütle spektrometresi cihazında(GC-MS) FAME (Fatty Acid Methyl Ester) analizleri yapılmıştır. Yapılan GC-MS analizlerine göre yağ asitlerinin doymuş ve doymamış içerik tayini yapılmıştır. Koko yağ asidi kullanılarak elde edilen kısa yağlı alkid sentezinin yanı sıra koko yağ asidinin kompozisyonunda çokça bulunan miristik asit ve laurik asitin ayrı ayrı kullanılması ile kısa yağlı alkidler elde edilmiştir. Elde edilen alkidler alifatik izosiyanatlarla karıştırılıp sonrasında ahşap yüzeylerine uygulanmıştır. Uygulama sonrasında kuruma süresi, yapışma, parlaklık, UV (ultra viyole) dayanımı, hidrofobiklik vb. özelliklerine bakılmıştır. Yapılan çalışma neticesinde reçine sentezinde miristik asitin kullanımı ile renk ve UV dayanımının arttığı gözlemlenirken hidrofobisitenin bir miktar azaldığı belirlenmiştir. Koko yağ asidi kompozisyonunda bulunan çifte bağların sararma direncininin yanı sıra alkid renk değerlerinin de yüksek gelmesine sebep olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Miristik Asit, Lauric Acid, Koko Asiti, Kısa Yağlı Alkid

Problem Durumu

Piyasada çokça kullanılan koko yağ asidi esaslı alkid reçinenin sarımtrak olması ve bunlardan yapılan verniklerin sararma dirençlerinin düşük olmasından dolayı koko yağ asidi kompozisyonunda miktar olarak çokça bulunan miristik ve laurik asitin tek başına kullanılarak kısa yağlı alkid sentezi yapılması ve bunlardan elde edilen verniklerin parlaklık, yapışma, kuruma süresi, hidrofobiklik vb. özelliklerinin tespitinin yapılarak yeni tip kısa yağlı alkid sentezinin gerçekleştirilmesi ile piyasada genellikle kullanılan koko yağ asidi esaslı kısa yağlı alkidlere alternatif daha iyi özelliklere sahip reçinelerin piyasaya sürülmesini sağlayacaktır. UV dayanımı, sararma direnci vb. özelliklerin arttırılması ile verniklerin kullanım ömrü artmış ve ahşap dış ortamlarda kullanım için daha uygun hale gelmiştir. Ayrıca alkidlerin renk değerlerinin artması ve sararma direncinin de yükseltilmesi ile özellikle metal yüzeylerinde sararmazlık istenilen alanlarda da kullanıma uygun reçine geliştirilmesi sağlanmıştır. Yapılan çalışmalarda metal yüzeylerine yapışmanın uzun karbon zincirlerine sahip koko yağ asitli alkid reçine ile daha iyi sağlandığı bulunmuştur. Sararma ve UV direnci gibi özelliklerin artırılmasında miristik asit kullanımının daha iyi olduğu ama yapışma da koko yağ asitli alkid reçinelerin daha iyi olduğu belirlenmiştir.

Yöntem

Ahşap korunumu için genellikle ahşabın doğal görüntüsünü bozmayan vernik uygulamaları yapılmaktadır. Özellikle sararma ve UV dayanımı yüksek koko yağ asitleri kullanılarak kısa yağlı hidroksil fonksiyonlu kısa yağlı alkidler üretilmektedir [1-4]. Bu alkid reçineleri yeteri miktarda izosiyanat ile karıştırıldıktan sonra uygulanacak ahşap yüzeye fırça veya sprey tabancası ile uygulandıktan sonra kuruması beklenir. Kuruma sonrası özellikle parlaklık, yapışma, yüzey sertliği, UV dayanımı ve sararma direnci gibi parametreler etkin rol oynar. Koko yağlı alkid reçineleri sararma dirençleri yüksek olmasına rağmen kompozisyonlarında bulunan doymuş asitlerin (laurik ve miristik asit) haricinde bulunan diğer doymamış (çifte bağ içeren) asitlerden dolayı sararma eğiliminde olup UV dirençleri de bu kapsamda iyi değildir [5,6]. Bu nedenle ilk olarak yapılan FAME analizleri ile yağ asitlerinin kimyasal yapılarının tespiti yapılmıştır. Daha sonra reaksiyon ortamında renk değişimi incelenmiş ve miristik asit ile yapılan alkid reçinelerin daha az sarı renge sahip oldukları tespit edilmiştir. Alkid reçineleri eşdeğer izosiyanatlar ile karıştırılarak uygulanmıştır. Uygulama sonrası kuruma süresi, yapışma, hidrofobiklik, parlaklık, UV ve sararma direnci vb. özellikler belirlenerek kıyaslamalar yapılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Proje çalışmaları kapsamında koko yağ asidine yönelik gaz kromatografi cihazında (GS-MS) FAME (Fatty Acid Methyl Ester) analizi yapılmıştır . GC-MS analizlerinde C18:2 oranı %1,5, C18:3 oranı %0,1 olarak tespit edilmiştir. Miristik asit ve laurik asit incelemelerinde herhangi bir farklı bir asite rastlanmamıştır. Alkid sentezi sonrasında renk olarak koko yağ asitli alkid yaklaşık 150 Hazen renk değerine sahipken laurik asit ile yapılan alkidde 75 Hazen ve miristik asitde ise 35 Hazen renk değeri tespit edilmiştir. Alkidler izosiyanat ile karıştırılarak uygulanmış ve uygulama sonrası kuruma süresi, parlaklık, yapışma, UV dayanımı ve sararma direncine bakılmıştır. Yapışmanın her üç alkidde yakın olmasına rağmen koko yağlı alkid ile yapılan vernikte daha yüksek, miristik asitte ise daha düşük olduğu, parlaklık değeri olarak ise miristik asit ile yapılan alkidin daha yüksek değerler verdiği tespit edilmiştir. Yapışmanın daha yüksek olması koko yağ asitli alkidde daha fazla zincire sahip yağ

asitlerinin varlığı nedeniyle esnekliğin daha fazla olmasına sebebiyet verdiği ve bu nedenle yüzeye daha fazla yapıştığı nedeniyle olabilir.

Kaynakça

[1] David, F., Pat, S., Wylie, P.L., Improving the Analysis of Fatty Acid Methyl Esters Using Retention Time Locked Methods and Retention Time Databases, 2002.

[2] Gervajio, G.C., Fatty Acids and Derivatives from Coconut Oil, Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Six Volume Set, John Wiley & Sons, 2005.

[3] P. Santhana, Goplala Krishnan, S.T. Kulkarni, Polyesters and Polyamides, Woodhead Publishing Series in Textiles, Pages 3-40, 2008.

[4] Jerry, W.K., Edwin, C.A., Brian, A.B., Determination of Free Fatty Acids in Natural Oils and Alkyd Resins by High Performance Liquid Chromatography, Journal of Liquid Chromatography, 275-304, 2006.

[5] Alves, A.Q., Silva, V.A., Goes, A.J.S., Silva, M.S., Olieira, G.G., Bastos, I.V., Neto, A.G., Alves, A.J., The Fatty Acid Composition of Vegetable Oils and Their Potential Use in Wound Care, 32(8), 1 – 8, 2019.

[6] Vanhaecht, B., Teerenstra, M.N., Suwier, D.R., Willem, R., Biesemans, M., Koning, C.E., Controlled Stereochemistry of Polyamides Derived from cis/trans-1,4-Cyclohexanedicarboxylic Acid, 2001.

β-Glisinin α-Formuna Dönüşümünde Ca^{2+} İyonlarının Rolü

Selin Sancar [1], Ayşe Öykü Yıldız [2], Perviz Sayan [2] & Sevgi Polat [2,*]

[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

[2] Kimya Mühendisliği Marmara Üniversitesi

sevgi.polat@marmara.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, β-glisinin α-glisine polimorfik faz dönüşümüne Ca^{2+} iyonlarının etkisi, antisolvent kristalizasyon yöntemi kullanılarak 25 °C'de su/etanol ortamında incelenmiştir. Deneyler, 500, 1000 ve 2000 ppm olmak üzere üç farklı Ca^{2+} konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik hız ölçümleri, saf ortamda 14 dakikada tamamlanan faz dönüşüm süresinin, en yüksek Ca^{2+} konsantrasyonunda 20 dakikaya çıktığını göstermiştir. X-ışını kırınımı (XRD) analizleri, tüm koşullarda β-glisinin tamamen α-glisine dönüştüğünü doğrulamıştır. SEM görüntüleri ve tane boyutu analizleri, Ca^{2+} iyonlarının varlığında oluşan α-glisin kristallerinin daha büyük, düzgün yüzeyli ve homojen morfolojiye sahip olduğunu ortaya koymuştur. Kristallerin ortalama tane boyutlarının Ca^{2+} konsantrasyonu arttıkça yükseldiği, aynı zamanda filtrasyon özelliklerinde de belirgin değişiklikler meydana geldiği gözlemlenmiştir. FTIR spektrumları ve zeta potansiyel analizleri, Ca^{2+} iyonlarının kristal yüzeyine zayıf Van der Waals etkileşimleriyle fiziksel olarak adsorplandığını göstermiştir. Elde edilen veriler, Ca^{2+} iyonlarının faz dönüşüm kinetiği ve kristal morfolojisi üzerinde önemli etkiler yarattığını ortaya koymakta; bu da kristalizasyon süreçlerinde ürün kalitesi ve proses verimliliği açısından avantaj sağlayabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Polimorfizm, Kristalizasyon, Glisin, Katkı Maddesi, Morfoloji

Problem Durumu

Farmasötik endüstride kristal yapıya sahip aktif farmasötik bileşenlerin (API) fiziksel ve kimyasal özellikleri, ürünün stabilitesi ve üretim kalitesi üzerinde doğrudan etkilidir. Bu bileşenlerin kristal formda bulunması, amorf yapıya kıyasla daha yüksek stabilite sağlaması nedeniyle tercih edilmektedir. Ancak birçok API, kristalizasyon sırasında farklı kafes düzenlerine sahip polimorfik formlar oluşturabilir. Polimorfik formlar arasında meydana gelen dönüşümler; çözünürlük, akışkanlık, filtrasyon davranışı ve tabletlenebilirlik gibi kritik özellikleri değiştirerek ürün performansını olumsuz etkileyebilir. Bu nedenle kristal formun kontrolü, üretim sürecinin kalitesi ve sürdürülebilirliği açısından büyük önem taşır [1-3].

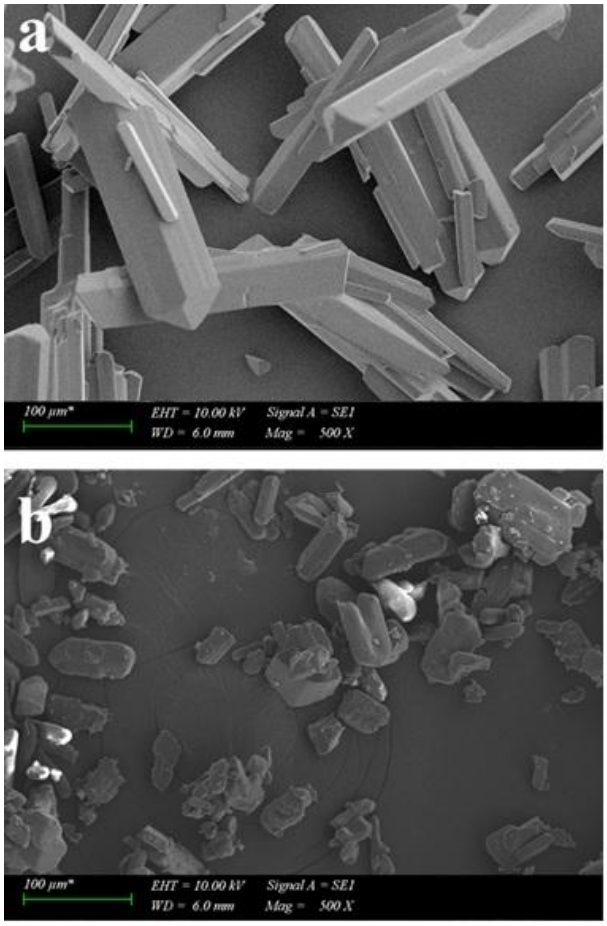
En basit amino asit olan glisin, ilaç, gıda ve kimya endüstrilerinde geniş kullanım alanına sahip olup, kristalizasyon çalışmalarında model bileşik olarak yaygın biçimde kullanılmaktadır. Glisinin üç polimorfik formu (α, β ve γ) bulunmakta olup, bu formlar arasında özellikle β → α dönüşümü sıkça incelenmektedir [4-6]. Literatürde çeşitli katkı maddelerinin bu dönüşüm üzerindeki etkileri araştırılmış olsa da, glisinin metal iyonlarıyla etkileşimi sınırlı sayıda çalışmada incelenmiştir. Bu sınırlı çalışmalarda ise metal iyonlarının glisin kristalizasyonu üzerindeki etkileri genellikle kristal büyüme hızı, morfoloji ve polimorfik faz davranışı açısından ele alınmıştır [7]. Bu çalışmada, Ca^{2+} iyonlarının glisinin polimorfik faz dönüşüm süreci üzerindeki etkisi araştırılarak literatürdeki bu önemli boşluk giderilmeye çalışılmıştır.

Yöntem

Bu çalışmada, glisinin β formundan α forma polimorfik faz dönüşüm süreci, Ca^{2+} iyonu katkısının etkisi altında antisolvent kristalizasyon yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Dönüşüm süreci, ultrasonik ses hızındaki değişim ile izlenmiştir. Bu amaçla, ultrasonik verici ve alıcı içeren bir sensör, 600 mL kapasiteli ceketli cam kristalizör içerisine yerleştirilmiştir. Kristalizasyon sıcaklığı, termostat aracılığıyla sabit 25 °C'de tutulmuştur. Glisin çözeltisi (150 mL), 40 °C'ye kadar ısıtılmış ve 0,22 µm por çaplı filtreden geçirilerek kristalizöre alınmıştır. Sistem 25 °C'ye ulaştığında, üzerine 100 mL etil alkol ilave edilerek β-glisinin oluşumu sağlanmıştır. Faz dönüşüm süreci boyunca ultrasonik hız verileri sürekli olarak bilgisayara kaydedilmiştir. Karıştırma işlemi, 650 rpm hızında manyetik karıştırıcı ile sağlanmıştır. Deneyler saf ortamda ve 500, 1000, 2000 ppm Ca^{2+} iyonu katkısıyla gerçekleştirilmiştir. Dönüşüm süresince alınan örnekler XRD, FTIR ve SEM analiz ile karakterize edilmiştir. Ayrıca kristallerin tane boyut dağılımı ve filtrasyon performansı incelenmiş; filtrasyon işlemleri 0,45 µm filtre ortamı ve 325 mmHg sabit basınç altında gerçekleştirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, β-glisinin α-glisine faz dönüşüm süreci saf ortamda ve farklı konsantrasyonlarda Ca^{2+} iyonu varlığında incelenmiştir. Dönüşüm süreci ultrasonik ses hızı değişimleriyle takip edilmiş, bu veriler XRD analizleriyle doğrulanmıştır. XRD sonuçlarına göre, deneylerin başlangıcında kristaller sadece β-glisin yapısında iken, zaman ilerledikçe β-formu α-formuna dönüşmüştür. Ultrasonik veriler, saf ortamda 14 dakikada tamamlanan faz dönüşümünün, Ca^{2+} katkısının 2000 ppm olduğu koşullarda 29 dakikaya kadar uzadığını göstermiştir. Bu durum, iyon konsantrasyonundaki artışın faz dönüşüm hızını azalttığını ortaya koymaktadır.



Şekil 1. a) Saf ortamda ve b) katkı maddesi varlığında elde edilen glisin kristallerinin SEM fotoğrafları.

Şekil 1'de verilen SEM görüntüleri, glisin kristallerinin saf ortamda ve Ca^{2+} katkısı varlığında oluşan morfolojik farklılıklarını göstermektedir. Şekil 1a'da, saf ortamda büyüyen glisin kristalleri düzgün ve çubuk şeklinde (rod-like) yapıdadır. Buna karşılık, Şekil 1b'de katkı maddesi varlığında elde edilen kristaller, daha düzensiz, kırık yapılı ve homojen olmayan bir morfolojiye sahiptir. Ca^{2+} iyonlarının kristal yüzeylerine adsorplanarak büyüme hızlarını yönlü şekilde değiştirmesi, kristal morfolojisinde belirgin değişimlere neden olmuştur. Filtrasyon analiz sonuçları, Ca^{2+} iyonlarının kek direncini artırırken filtre ortam direnci ve porozitenin düştüğünü ortaya koymuştur. Saf ortamda elde edilen kristallerin spesifik kek direnci 1.77×10^{10} m/kg iken bu değer Ca^{2+} iyonları varlığında 2.99×10^{10} m/kg olarak hesaplanmıştır. FTIR spektrumları ise Ca^{2+} iyonlarının kristal yüzeyine fiziksel olarak, zayıf Van der Waals bağlarıyla adsorbe olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar, Ca^{2+} katkısının glisin kristallerinin morfolojik ve fizikokimyasal özellikleri üzerinde belirgin etkiler yarattığını ortaya koymuştur.

Kaynakça

[1] Artusio, F., & Pisano, R. (2018). Surface-induced crystallization of pharmaceuticals and biopharmaceuticals: A review. International Journal of Pharmaceutics, 547(1–2), 190–208. https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2018.05.069

[2] Shi, Q., Chen, H., Wang, Y., Xu, J., Liu, Z., & Zhang, C. (2022). Recent advances in drug polymorphs: Aspects of pharmaceutical properties and selective crystallization. International Journal of Pharmaceutics, 611, 121320. https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2021.121320

[3] Srinivasan, K. (2008). Crystal growth of α and γ glycine polymorphs and their polymorphic phase transformations. Journal of Crystal Growth, 311(1), 156–162. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.10.084

[4] Bai, C., Zheng, T., & Wang, C. (2022). Glycine polymorphs screening by antisolvent crystallization in a surface acoustic wave microfluidic device. Inorganic Chemistry Communications, 143, 109816. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109816

[5] Polat, S., & Sayan, P. (2018). Kinetic analysis and polymorphic phase transformation of glycine in the presence of lauric acid. Journal of Crystal Growth, 481, 71–79. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.10.037

[6] Polat, S., & Sayan, P. (2018). The characterization and polymorphism of α-Glycine in the presence of butyric acid. Advanced Powder Technology, 29(9), 1968-1976. https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.02.035

[7] Offiler, C.; Davey, R. J.; Cruz-Cabeza, A. J.; Vetter, T. (2025) Investigating Additive Effects on α-Glycine Growth through the Measurement of Facet Specific Growth Rates. Cryst. Growth Des. 25 (5), 1644–1652. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5c00028

Kendi Kendini Onarabilen Termoset Polimer Matrisli Kompozit Üretiminde Kapsül Yapısının İncelenmesi ve Geliştirilmesi

Sinem Yıldız [1,*] & Fatma Çiğdem Güldür [1]
[1] Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi
yildizsinem002@gmail.com

Özet

Havacılık ve uzay sanayisinde kullanılan polimer yapılı kompozitler kullanıma dayalı olarak malzemenin yapısını bozacak mikroçatlaklara maruz kalırlar. Bu çatlakların onarılabilmesi için kendi kendini onarabilen sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle kendi kendini onarabilen kompozit üretiminde mikrokapsüllerin kullanımı malzemede oluşan bu mikroçatlakların onarımı için etkili bir çözüm yöntemidir. Bu çalışmada mikrokapsüller, çekirdek fazı olarak 5-etiliden-2-norbornene (ENB), kabuk fazı olarak melaminformaldehit-üre (MFU) kullanılarak hidrojel ve yerinde polimerizasyon yöntemleri ile hazırlanmıştır. Yerinde polimerizasyon yöntemi sonucunda kapsül yapısı elde edilememiş ancak hidrojel yöntemi kullanılarak çok çekirdekli yapıda mikrokapsüller elde edilmiştir. Bu projede sentezlenen mikrokapsüllerin çekirdek sayısının azaltılması, boyutunun büyütülmesi ve muhafaza kolaylığı sağlanabilmesi için kapsül özellikleri, sistemin etkisi ve kullanılan kimyasal oranlarının etkisi olarak iki ana başlık altında incelenmiştir. Bunun sonucunda kapsül kalınlığı ve çekirdek boyutları SEM analizi ile karakterize edilmiştir. Hidrojel yöntemi için sistemin etkisi incelendiğinde, karıştırma hızının sistemin yapısına anlamlı bir etkide bulunmadığı, kurutma yönteminin etkisinin ise kapsülleri muhafaza etme kolaylığı açısından önemli bir değer taşıdığı gözlemlenmiştir. Yine aynı yöntem için kimyasalların oranlarının etkisi incelendiğinde, kullanılan kimyasallar arasından en önemli etkiyi emülgatörün ve üre çözeltisinin sağladığı gözlemlenmiştir. Mikroskop görünütlerinde incelendiğinde emülgatör miktarı arttırıldıkça çekirdek sayısının arttığı gözlemlenmiştir. Bu da çekirdek boyutunun büyümesini sağlamıştır. Kabuk fazı için kullanılan üre çözeltisi miktarının arrtırılması kurutma işlemi sonrası sistemden iyileştirici ajan miktarının uzaklaşmasını azaltmıştır bu da kapsülün içinde daha fazla iyileştirici ajan depolamasını sağlamıştır. Bu değerlendirmeler sonucunda MF:Üre:ENB|6:5:6 hacimsel oranlarında ve PVA:NaAlg|1:4 hacimsel oranlarında üretilen mikrokapsülün SEM analizi ile karakterize edilmesine karar verilmiştir. Sem analizi sonucunda kapsül kabuğunun kalınlığı ve kapsülün iç yapısı detaylı olarak incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kendi Kendini Onaran Kompozitler, Mikrokapsül, Hidrojel Yöntemi, Yerinde Polimerizasyon

Problem Durumu

Havacılık sektöründe termoset polimer matrisli kompozitler yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bu kompozitlerde zamanla oluşan mikroçatlaklar, yapının bütünlüğünü tehdit edebilmektedir. Bu nedenle, kendini iyileştirme özelliğine sahip malzemelere duyulan ihtiyaç giderek artmaktadır [1] [2].

Bu bağlamda, kendini iyileştirme kabiliyeti kazandırılmış kompozitlerin üretiminde kullanılan yöntemler arasında, dışsal üretim tekniklerinden biri olan mikrokapsülleme yöntemi öne çıkmaktadır. Bu yöntemde, özellikle katalizör/kapsül temelli mikrokapsülleme yaklaşımı ele alınmıştır [3].

Çalışmada mikrokapsül üretimi detaylı olarak incelenmiştir; çünkü daha önce yapılan çalışmalarda [1] üretilen kapsüller çok çekirdekli yapıdadır. Oysa bu kapsüllerin tek çekirdekli yapıda olması gerekmektedir [4]. Bunun temel nedeni, sistemde bir mikroçatlak oluştuğunda, kapsül içerisindeki iyileştirici ajanın tamamının boşalması ve böylece iyileşmenin maksimum düzeyde gerçekleşmesinin sağlanmasıdır. Bu gereklilik, tek çekirdekli yapıda mikrokapsül üretimini zorunlu kılmaktadır.

Ayrıca, kullanılan iyileştirici ajanın uçuculuğunun yüksek olması nedeniyle, kapsül kabuğunun belirli bir kalınlığa sahip olması da gerekmektedir. Bu sayede, iyileştirici ajanın kapsül içinde daha etkin bir şekilde hapsedilmesi mümkün olmaktadır.

Belirtilen yapısal gereksinimlerin karşılanabilmesi amacıyla bu çalışmada iki yöntem kullanılmıştır: yerinde polimerizasyon ve hidrojel yöntemi. Bu yöntemlerle, uygun kalınlıkta ve tek çekirdekli yapıda mikrokapsüllerin üretilmesi hedeflenmiştir.

Optimum kapsül yapısı, referans [5] ve referans [6] göz önünde bulundurulduğunda SEM analiziyle elde edilen kapsül çapı, kabak kalınlığı ve çekirdek morfolojisi sonuçları ile karşılaştırılarak belirlenmiştir. Kapsülün daha az çekirdekli/tek çekirdekli , homojen yapıda ve kalın kabuklu olması hedeflenmiştir. Bu parametreler, iyileştirici ajanın yeterli miktarda kapsül içinde tutulmasını ve mikroçatlak anında etkin şekilde salınmasını sağladığından tercih edilmiştir. Bununla birlikte SEM analizi mikrokapsülün morfolojik karakterizasyonu için tercih edilmiştir. Kapsül dayanımını belirlemek üzere mikrosertlik testleri, termogravimetrik analiz (TGA) gibi analizler de eklenebilirdi ancak projenin asıl amacı tek çekirdekli/az çekirdekli boyutta mikro kapsül üretmek olduğu için bu aşamada sadece SEM analizinden faydalanılmıştır.

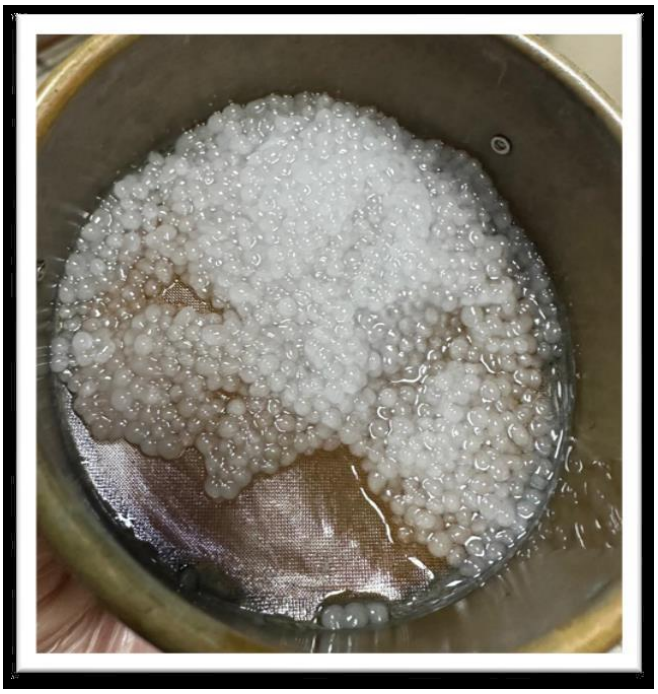
Yöntem

Araştırma kapsamında iki farklı mikrokapsül üretim yöntemi kullanılmış ve bu yöntemlerin verimliliği, yapısal bütünlüğü ve kapsül oluşumuna etkisi karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. İlk olarak hidrojel yöntemi uygulanmış, ardından yerinde polimerizasyon yöntemiyle mikrokapsül sentezine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

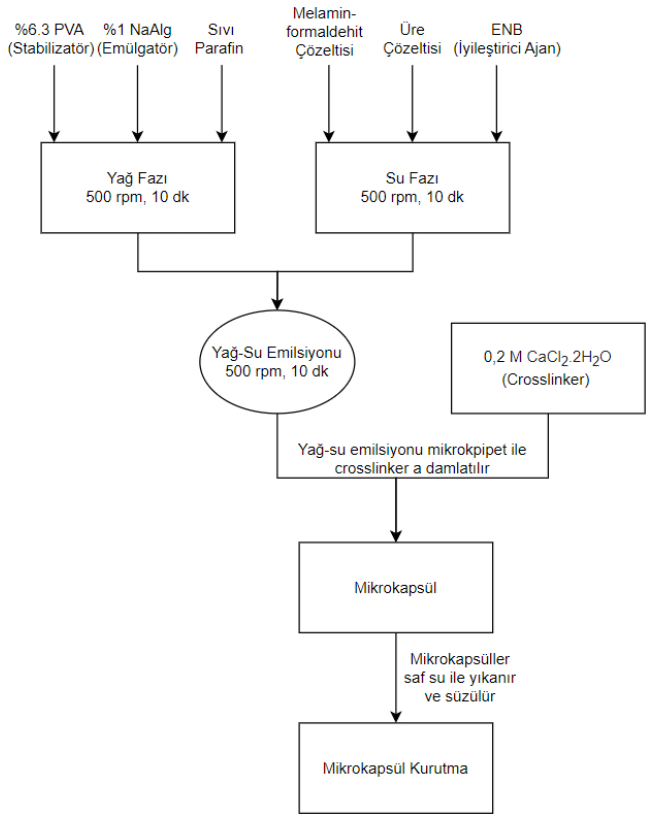
Hidrojel yönteminde mikrokapsül sentezi üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Yağ fazının hazırlanmasında stabilizatör olarak %6.3 polivinil alkol (PVA), emülgatör olarak %1 sodyum aljinat (NaAlg) ve yağ fazı olarak sıvı parafin kullanılmıştır [5]. Bu faz, 500 rpm’de 10 dakika karıştırılarak homojen bir yapı elde edilmiştir. Su fazında iyileştirici ajan olarak 5-etilidien-2-norbornen (ENB) kullanılmış; kapsül kabuğunu güçlendirmek amacıyla melamin, formaldehit ve üre çözeltileri ilave edilmiştir. İki fazın karıştırılmasıyla oluşan emülsiyon, 0.2 M kalsiyum klorür dihidrat çözeltisine damlatılarak mikrokapsül oluşumu sağlanmıştır. Aşağıdaki görselde emilsiyonun çapraz bağlayıcı içine damlatılması görülmektedir.



Elde edilen kapsüller saf su ile yıkanmış ve farklı yöntemlerle kurutulmuştur. Aşağıdaki görselde sentezlenen mikrokapsüller görülmektedir.



Karıştırma hızı, çözeltideki kimyasal oranlar ve kurutma yöntemlerinin kapsül boyutu ve stabilitesi üzerindeki etkileri detaylı şekilde analiz edilmiştir. Toplamda 11 farklı deney gerçekleştirilmiş, bu deneylerde MF:Üre:ENB oranları (6:5:6, 7:5:6, 8.5:5:6), ENB miktarı (7:5:5, 7:5:7), üre miktarı (6:3:6, 6:4:6, 6:5:6) ve PVA:NaAlg oranları (1:2, 1:4, 1:7) gibi değişkenler optimize edilmiştir. Aşağıda hidrojel yönteminin deney çalışması şematik olarak gösterilmiştir.



yerinde polimerizasyon yönteminde polimerleşmenin gerçekleşebilmesi için gerekli çözeltiler hazırlanmıştır. Üre çözeltisine parafin, polivinil alkol ve melamin-formaldehit çözeltisi eklenmiş, karışım 500 rpm'de karıştırılmıştır. Ardından iyileştirici ajan ENB eklenmiş ve oluşan emülsiyon 10 dakika karıştırılmıştır. Polimerleşme için ortam 40 dakikada 86 °C'ye getirilmiş ve 2,5 saat izotermal ortamda bekletilmiştir [6]. Bu işlem sonucunda polimerleşme gerçekleşmiş fakat kapsül oluşumu gözlenmemiştir. Bu nedenle sıcaklığın polimerleşme sıcaklığına iyileştirici ajan eklenmeden önce çıkarılması gerektiği düşünülmüştür. Bu senaryoda da 86 °C'ye ulaşılıp ENB eklendikten sonra tekrar 2,5 saat beklenmiş fakat kapsül oluşumu yine sağlanamamıştır. Polimerleşmenin 70–89 °C aralığında gerçekleştiği bilinerek sistem bu kez 68 °C'ye kadar ısıtılmış, ardından iyileştirici ajan eklenerek yeniden polimerleşme yapılmıştır. Ancak bu yöntemde de kapsül yapısı elde edilememiştir. Dolayısıyla yerinde polimerizasyon yöntemi bu aşamada başarısız olmuştur.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, havacılık uygulamalarına yönelik olarak geliştirilen kendi kendini onarabilen termoset polimer matrisli kompozit sistemlerde kullanılmak üzere, dışsal onarım mekanizmalarından mikrokapsül/dağılmış katalizör sistemi tercih edilmiştir. Mikrokapsül yapısının iyileştirilmesi çalışmanın temel amacını oluşturmuştur.

Çalışmada öncelikle yerinde polimerizasyon yöntemi denenmiş, ancak bu yöntemle istenilen mikrokapsül yapısı elde edilememiştir. Bu nedenle çalışmanın devamında yalnızca hidrojel yöntemi kullanılarak ilerlenmiştir. Ancak hidrojel yöntemiyle üretilen kapsüller tek çekirdekli (monocore) yapıdan ziyade çok çekirdekli (policore) yapıda elde edilmiştir. Bu durum, sistemde mikroçatlak oluştuğunda iyileştirici ajanın tamamının tek seferde salınmasını sağlayarak etkin bir onarım

gerçekleştirilmesine engel teşkil etmektedir. Dolayısıyla, çok çekirdekli küçük kapsüller yerine, daha büyük çekirdek boyutuna sahip ve daha az çekirdekli kapsüller üretme gerekliliği ortaya çıkmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, mikrokapsül sentezinde kullanılan kimyasal oranların ve sistem parametrelerinin kapsül morfolojisi üzerinde doğrudan etkili olduğu belirlenmiştir.

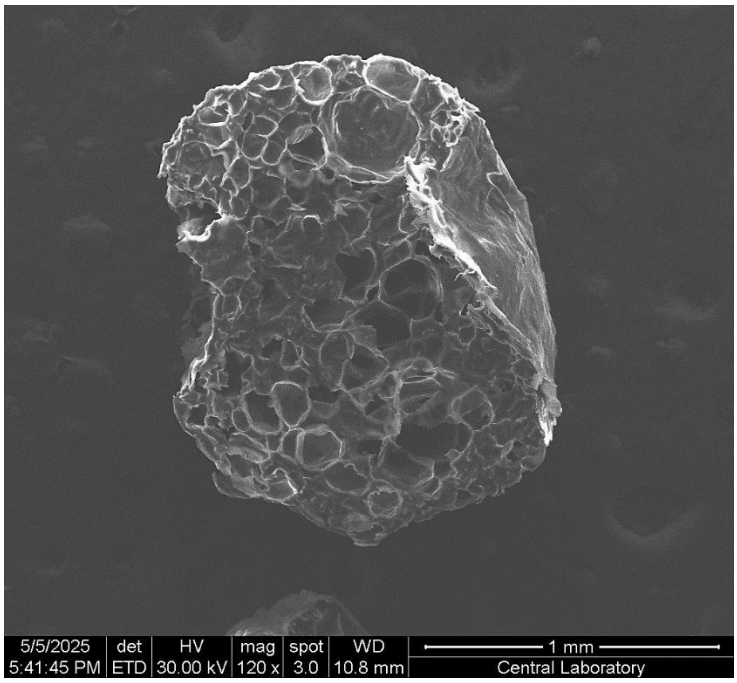
Sistem parametrelerine ait bulgular:

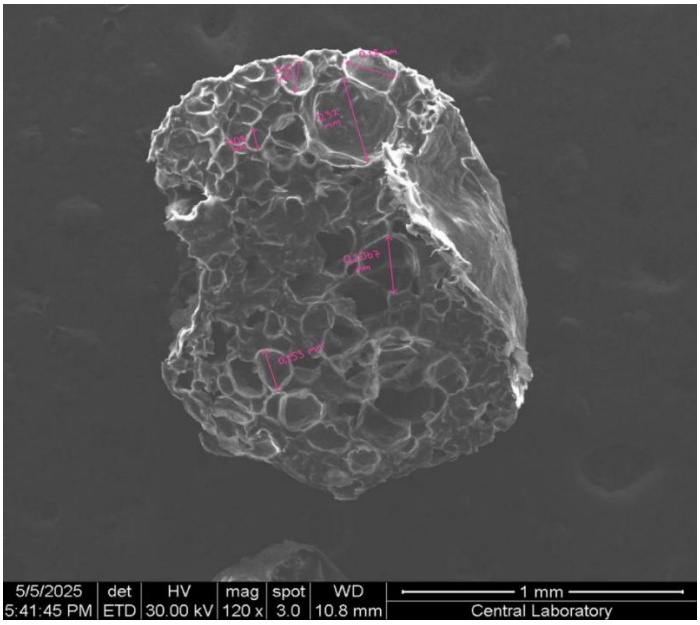
- Karıştırma hızının artırılması daha homojen dağılım sağlasa da çekirdek sayısını artırmıştır. Buna karşılık elle karıştırma, daha büyük ve daha az çekirdekli kapsüller elde edilmesine olanak sağlamış; ancak bu durumda kapsül kabuğu oluşmamıştır.
- Kurutma işlemi sonrası, mikrokapsüller katı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle n-heksan, etanol ve saf su kullanılarak parafinden arındırılmıştır.

Kimyasal oranlara ait bulgular:

- Melamin-formaldehit oranındaki değişiklik kapsül sayısına anlamlı bir etki göstermemiştir.
- İyileştirici ajan oranındaki artış, kapsül yapısının bozulmasına neden olmuştur.
- Emülgatör oranının artırılması, çekirdek sayısında artışa yol açmıştır.
- Üre çözeltisinin artırılması, kapsül içinde daha fazla iyileştirici ajan (ENB) tutulmasına imkân vermiş; bu da daha büyük çekirdek boyutuna sahip kapsüllerin oluşmasını sağlamıştır.

Bu kapsamda, MF:Üre:ENB oranının 6:5:6 ve PVA:NaAlg oranının 1:4 olduğu koşullarda optimum kapsül yapısına ulaşıldığı belirlenmiştir. Bu oranlarda sentezlenen mikrokapsüller detaylı morfolojik inceleme için SEM analizine gönderilmiştir. Aşağıda SEM ile çekilen mikrokapsül içi görüntüleri incelenmektedir.





SEM analizi sonuçları:

- Kabuk kalınlığının 133–160 µm aralığında olduğu,
- Kapsül çapının 0,186–0,32 mm aralığında olduğu tespit edilmiştir.

Bu veriler, önceki çalışmalarla karşılaştırıldığında, kapsül kabuğu kalınlığının %50'den fazla, kapsül çapının ise %181 oranında arttığını göstermektedir. Kapsül kabuğu bütünlüğü korunurken, iç fazın homojen dağıldığı ve iyileştirici ajan kapasitesinin artırıldığı gözlemlenmiştir. Projenin ilerleyen aşamalarında üretilen mikrokapsüller ile kompozit basımı yapılacaktır ve kompozitlerin kendi kendini onarımının incelenebilmesi için CT (bilgisayar tomografisi) İle 24 saat incelenecek olup iyileşme oranı test edilecektir.

Sonuç olarak, bu çalışma ile hidrojel yöntemi kullanılarak mikrokapsüllerin yapısal parametreleri sistematik olarak optimize edilmiştir. Elde edilen bulgular, gelecekte farklı iyileştirici ajanlar ve katalizör sistemleri ile birlikte değerlendirildiğinde, daha etkin, uzun ömürlü ve güvenli kendini onaran kompozit sistemlerin geliştirilmesine katkı sağlayacaktır.

Kaynakça

[1] I. L. Hia, V. Vahedi ve P. Pasbakhsh, «Self-healing polymer composites: prospects, challenges, and applications. Polymer Reviews, 56(2), 225-261.,» 2016.

[2] L. Guadagno, M. Raimondo, C. Naddeo, P. Longo, A. Mariconda ve W. H. Binder, «Healing efficiency and dynamic mechanical properties of self-healing epoxy systems, Smart Materials and Structures, 23, 045001.,» 2014.

[3] D. Y. Zhu, M. Z. Rong ve M. Q. Zhang, «Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation. Progress in Polymer Science, 49, 175-220.,» 2015.

[4] D. Yang, S. Tu, J. Chen, H. Zhang, W. Chen, D. Hu ve J. Lin, «Phase Change Composite Microcapsules with Low-Dimensional Thermally Conductive Nanofillers: Preparation, Performance, and Applications. Multidisciplinary Digital Publishing Institute.,» 2023.

[5] N. Jobran, «Kendi kendini onarabilen termoset polimer matriksli kompozitler geliştirilmesi,» (Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı)., 2024.

[6] X. Liu, X. Sheng, J. K. Lee, and M. R. Kessler, "Synthesis and characterization of melamine-urea-formaldehyde microcapsules containing ENB-based self-healing agents," ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 6, no. 11, pp. 9328–9336, 2014.

Bor Modifiyeli Benzoksazin Reçinesinin Termal ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Rüveyda Özdemir [1,*] & Derya Ünlü [1]
[1] Kimya Mühendisliği Bursa Teknik Üniversitesi
ruozdemir@hotmail.com

Özet

Uzay, havacılık ve savunma sanayilerinde geliştirilen araçların üretiminde tercih edilen malzeme sistemleri, bu araçların atmosfer içi ve dışı ortamlarda güvenli şekilde görev yapabilmesi açısından kritik öneme sahiptir. Özellikle atmosferik giriş-çıkış evrelerinde hipertermal koşullar altında oluşan yüzey sürtünmesi, şiddetli aerodinamik ısıl yüklemelere yol açmaktadır. Bu zorlu sıcaklık koşullarında yapısal bütünlüğün ve fonksiyonelliğin korunabilmesi, gelişmiş termal koruma sistemlerinin entegrasyonunu zorunlu kılmaktadır. Bu doğrultuda, karbon fiber takviyeli fenolik reçine esaslı kompozit malzemeler; yüksek sıcaklık dayanımı, ablatif davranışları ve üstün mekanik performansları sayesinde öne çıkan adaylar arasında yer almaktadır. Bu çalışmada, kompozitlerin termal özelliklerini iyileştirmek amacıyla fenilboronik asit katkılı benzoksazin reçineleri sentezlenmiştir. Benzoksazin ve fenilboronik asit ile modifiye edilmiş benzoksazin reçinelerin yapısal ve termal özellikleri FTIR, TGA, DSC ve SEM teknikleriyle karakterize edilmiştir. Katkı maddelerinin kullanımı, benzoksazin reçinelerinin termal karakteristiklerinde anlamlı iyileşmeler sağlamıştır. Elde edilen bulgular, fenolik reçine matrisli kompozitlerin termal koruma sistemlerinde kullanılabilirliğini artırmaya yönelik gelecekteki uygulamalar için dikkat çekici bir temel sağlamaktadır ve bu alandaki mevcut literatürü desteklemektedir.

Anahtar Kelimeler: Benzoksazin, Fenolik Reçine, Termal Özellik, Fenilboronik Asit

Problem Durumu

Uzay ve hava araçlarının atmosfer içerisindeki yolculukları sırasında yüksek hızlara ulaşmaları, bu araçların dış ortamdan kaynaklı ciddi yüklemelere maruz kalmasına neden olmaktadır. Aerodinamik sürtünme sonucu oluşan yüksek sıcaklık, oksidatif ortam, yüksek basınç ve plazma etkisi gibi faktörler, sistemin yapısal ve termal bütünlüğünü tehdit etmektedir [1]. Birden fazla zorlu çevresel etkenin aynı anda etkili olması, bu alanda yenilikçi mühendislik malzemelerinin geliştirilmesini zorunlu kılmıştır. Bu nedenle; termal dayanımı yüksek, mekanik darbeye karşı dirençli, alev geciktirici özelliğe sahip, düşük termal genleşme katsayısı gösteren ve hafif kompozit malzemelerin geliştirilmesi hedeflenmektedir. Bu tür kompozitler, termal koruma sistemleri (TPS) olarak adlandırılır. TPS, hipersonik hızların üzerine çıkan araçların dış yüzeyinde oluşan aşırı sıcaklığın iç yapıya iletimini engelleyerek bir ısı kalkanı görevi görmektedir [2]. Bu sistemlerde kullanılan kompozit malzemeler, genellikle yüksek mekanik dayanım sağlayan takviye fazı (karbon, cam veya kevlar fiber) ile matris fazı (reçine, seramik veya polimer) içeren çok fazlı yapılar halindedir. Bu çok bileşenli yapının performansında belirleyici olan unsurlardan biri, yüksek sıcaklıklarda doğrudan etkilenen matris fazıdır.

Hipertermal koşullar altında ablasyon ve yüzey sürtünmesi nedeniyle en fazla hasar gören kısım matris malzemesi olduğundan, kullanılacak polimer türünün doğru seçimi kritik öneme sahiptir. Bu noktada matris malzemesi olarak yüksek sıcaklıklara dayanıklı polimerler tercih edilmeli ya da mevcut polimer yapılar bu özellikleri kazanacak şekilde modifiye edilmelidir. Kompozit sistemlerde yaygın olarak termoset veya termoplastik polimerler kullanılmaktadır [3]. Termoset polimerler üzerine yapılan literatür incelemeleri, bu sınıfta en yüksek termal dayanım ve kömür kalıntısı verimine sahip reçinelerin fenolik reçineler olduğunu göstermektedir. Bu reçineler, yoğun aromatik halkalara sahip yapıları sayesinde yüksek sıcaklık altında bozunmaya karşı dirençlidir. Aynı zamanda düşük ısıl iletkenlikleri, yüksek kömür kalıntı verimleri ve termal bozunma sırasında açığa çıkan gazların ısıyı absorplama kapasitesi gibi avantajlarıyla ön plana çıkmaktadır. Bu özellikleri sayesinde günümüzde birçok uzay aracı tasarımında matris malzemesi olarak fenolik reçineler tercih edilmiştir. Bununla birlikte, fenolik reçinelerin bazı yapısal dezavantajları araştırmacıları alternatif yüksek performanslı polimerlere yönlendirmiştir.

Bu bağlamda geliştirilen ve fenolik yapıya alternatif olabilecek bir termoset polimer türü de polibenzoksazin (PBz) reçinesidir. Formaldehit, fenol (veya fenol türevleri) ile birincil aminlerin Mannich reaksiyonu sonucu oluşan siklik benzoksazin monomerleri, uygun koşullarda halka açma polimerizasyonuyla fenolik benzeri bir yapıya sahip PBz' ye dönüştürülmektedir [4]. Benzoksazin reçineleri, geleneksel fenolik sistemlere kıyasla kırılganlık, sertleşme sırasında açığa çıkan zararlı bileşikler ve asidik katalizör kullanımı gibi problemleri azaltma potansiyeli taşımaktadır.

Bu çalışmada, benzoksazin reçine grubunun termal özelliklerini artırmaya yönelik modifikasyon yöntemi kullanılarak elde edilen sonuçların değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Böylece, fenolik reçinelerin mevcut avantajlarını korurken dezavantajlarını da minimize eden yeni nesil polimer sistemlerinin geliştirilmesine katkı sağlanması hedeflenmektedir.

Yöntem

Benzoksazin reçinesinin sentezi amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışmada, ilk aşamada fenol ve anilin uygun molar oranlarda tartılmış ve homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırılmıştır. Bu karışım belirli bir süre boyunca sürekli karıştırıldıktan sonra, reaksiyon ortamına formaldehit çözeltisi büret yardımıyla yavaş ve kontrollü bir şekilde damlatılmıştır. Ardından, tepkimeyi yönlendirmek ve

polimerizasyon koşullarını optimize etmek amacıyla katalizör olarak magnezyum hidroksit (Mg(OH)2) ilave edilmiştir. Reaksiyon ortamının pH değeri bu aşamada 6.0–6.5 aralığına ayarlanarak istenilen reaksiyon ortamı sağlanmıştır. Devamında karışım, kademeli bir şekilde 80 °C sıcaklığa çıkarılmış ve bu sıcaklıkta belirli bir süre bekletilerek polimerizasyon süreci tamamlanmıştır [5]. Reaksiyon sonunda cam reaktör dikkatli bir biçimde soğutularak benzoksazin sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen reçineye, belirli oranlarda fenilboronik asit eklenerek modifikasyon aşamasına geçilmiştir. Fenilboronik asidin reçine içinde etkili bir şekilde çözünmesi ve homojen dağılım göstermesi için sistemin sıcaklığı 80–85 °C aralığına çıkarılmış ve yaklaşık bir saat boyunca karıştırılmıştır. Reaksiyon bitiminde reçine oda sıcaklığına soğutulduktan sonra fenilboronik asit modifiyeli benzoksazin reçinesinin sentezi başarıyla tamamlanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Sentezlenen saf benzoksazin ve bor katkılı benzoksazin reçinelerinin termal dayanımı ve kömür kalıntısı verimi, termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile incelenmiştir. Benzoksazin esaslı reçinelerin kürlenme davranışları, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı ile analiz edilmiştir. Termoset reçinelerin fonksiyonel grupları ve moleküler bağ yapıları Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (FTIR) ile belirlenmiştir. Fenilboronik asitin benzoksazin matris içerisindeki dağılımı ve reçinenin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS) kullanılarak değerlendirilmiştir.

Deneysel çalışmalar sonucunda, farklı fenol/anilin molar oranlarına sahip benzoksazin reçineleri arasından en yüksek termal dayanım gösteren formülasyon belirlenmiştir. Optimum özellik sergileyen bu reçine üzerinde bor modifikasyonu uygulanmıştır. Fenilboronik asit katkılı benzoksazin reçinelerin, katkısız benzoksazin sistemine kıyasla kömür kalıntısı veriminde belirgin bir artış sağladığı tespit edilmiştir. Benzoksazin reçinesine ait diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi sonucunda benzoksazin reçinesine ait iki karakteristik pik sıcaklık belirlenmiştir. İlk pik 118.71 °C'de gerçekleşmiş olup, bu geçiş düşük sıcaklıkta gerçekleşen öncül bir ısıl olayla ilişkilidir. İkinci ve daha belirgin pik ise 198.80 °C'de gözlemlenmiş ve bu sıcaklık reçinenin kürleşme reaksiyonunun maksimum aktivite gösterdiği noktayı temsil etmektedir. Bu değer, reçinenin termal olarak aktive olduğu ve çapraz bağ yapısının oluşmaya başladığı sıcaklık aralığını göstermektedir. Elde edilen DSC verileri, benzoksazin reçinesinin ısı ile tetiklenen polimerizasyon mekanizmasıyla aktifleştiğini ve yüksek sıcaklıklarda kimyasal stabilite kazandığını ortaya koymaktadır. Bu özellikler, benzoksazin bazlı sistemlerin ısıl dayanım ve yapısal bütünlük gerektiren yüksek performanslı uygulamalarda kullanılabilirliğini desteklemektedir [6].

Elde edilen bulgular, fenilboronik asit katkılı reçinelerin termal koruma sistemlerinde potansiyel bir ileri malzeme olarak değerlendirilmesini mümkün kılmakta; bu durum, özellikle yüksek sıcaklık dayanımı gerektiren mühendislik uygulamaları açısından gelecekteki çalışmalara yön verebilecek sağlam bir temel oluşturmaktadır. Ayrıca elde edilen sonuçlar, mevcut literatürde yer alan benzer çalışmalarla örtüşmekte olup, konuya ilişkin bilimsel birikimi destekler niteliktedir.

Kaynakça

[1] Daniel, A., Badhe, Y., Srikanth, I., Gokhale, S., Balasubramanian, K. (2016). Laser Shielding and Thermal Ablation Characteristics of Resorcinol Formaldehyde/Boron Nitride Composites for Thermal Protection Systems. Industrial and Engineering Chemistry Research, 55(40), 10645-10655.

[2] Cheng, H., Fan, Z., Hong, C., Zhang, X. (2021). Lightweight multiscale hybrid carbon-quartz fiber fabric reinforced phenolic-silica aerogel nanocomposite for high temperature thermal protection. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 143, 106313.

[3] Zhang, Y., Shen, Q., Li, X., Wang, L., Nie, C. (2021). Facile preparation of a phenyl-reinforced flexible silica aerogel with excellent thermal stability and fire resistance. Materials Chemistry Frontiers, 5(11), 4214-4224.

[4] Guo, T., Fan, Y., Bo, C., Qi, Z., Tao, H., Ziran, C., Youhui, X. (2021). Synthesis and properties of a benzoxazine monomer containing maleimide and biphenyl groups. High Performance Polymers, 33(7), 825-831.

[5] Deliballi, Z., Kiskan, B., Yagci, Y. (2020). Advanced Polymers from Simple Benzoxazines and Phenols by Ring-Opening Addition Reactions. Macromolecules, 53(7), 2354-2361.

[6] Yin, R., Cheng, H., Hong, C., Zhang, X. (2017). Synthesis and characterization of novel phenolic resin/silicone hybrid aerogel composites with enhanced thermal, mechanical and ablative properties. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 101, 500-510.

Karbon Siyahına Alternatif Olarak Pirinç Kabuğu ve Kömür Karışımı Külü: EPDM Kompozitlerinde Performans Değerlendirmesi

Rumeysa Yıldırım [1], Yusuf Güner [2], Kemal Cellat [2], Burak Südemen [3], Güralp Özkoç [4] & Mehmet Kodal [1,*]

[1] Kimya Mühendisliği Kocaeli Üniversitesi

[2] 2Standard Profil Ege Otomotiv Anonim Şirketi Araştırma Merkezi

[3] 3Cargill Tarım ve Gıda Sanayi Anonim Şirketi

[4] Kimya Istinye Üniversitesi

mehmet.kodal@kocaeli.edu.tr

Özet

Etilen-propilen-dien monomer (EPDM), otomotiv ve sızdırmazlık uygulamalarında yaygın olarak kullanılan bir kauçuk türüdür. Tüm kauçuklarda olduğu gibi mekanik dayanımını artırmak amacıyla dolgu malzemeleriyle takviye edilmektedir. Son yıllarda, çevresel kaygılar ve maliyet avantajları nedeniyle tarımsal atık kaynaklı dolgu maddelerine olan ilgi artmıştır. Bu nedenle, karbon siyahı (CB)'ye alternatif olarak pirinç kabuğu külü gibi biyobazlı dolgu maddeleri öne çıkmaktadır. Yüksek silika içeriğine sahip bu kül, yanma koşullarına bağlı olarak değişen miktarda amorf silika ve kalıntı karbon içermektedir. Pirinç kabuğu külünün kauçuk matrisle uyumunu artırmak için silanizasyon gibi yüzey modifikasyonu yöntemleri kullanılmaktadır. Çalışma kapsamında üretilen hamurlar; EPDM, karbon karası, pirinç kabuğu ve kömür karışımı külü, proses yağı, çinko oksit, poli(etilen glikol) (PEG) 4000, stearik asit, kalsiyum oksit, kükürt ve çeşitli hızlandırıcılardan oluşmaktadır. Ayrıca, iki farklı reçetede pirinç kabuğu ve kömür karışımı külü ve kauçuk matris arasındaki uyumluluğun iyileştirilmesi için silan bağlayıcı kullanılmıştır. Hamurlar, Banbury karıştırıcı kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan hamurların reolojik davranışları döner kalıplı reometresi (MDR) ve Mooney viskozimetresi ile değerlendirilmiştir. Mekanik özelliklerin belirlenmesi amacıyla sertlik, çekme dayanımı, geri sıçrama (rebound) ve yırtılma testleri gerçekleştirilmiştir. Buna ek olarak, elde edilen numunelerin yoğunluk değerleri de ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: EPDM, Pirinç Kabuğu ve Kömür Karışımı Külü, Karbon Karas

Problem Durumu

EPDM kauçuk; üstün termal stabilitesi, kimyasallara, UV ışınlarına ve ozona karşı yüksek direnç göstermesi, elektriksel yalıtım özellikleri ile düşük sıcaklıklarda dahi esnekliğini koruyabilmesi nedeniyle, otomotiv sektöründe hava şeritleri, sızdırmazlık contaları, hortumlar ve kablo kaplamaları gibi çok çeşitli uygulamalarda tercih edilen yüksek performanslı bir elastomerdir. Özellikle düşük kalıcı deformasyon özelliği, uzun süreli deformasyon altında şekil koruma gerektiren conta ve sızdırmazlık sistemlerinde EPDM'nin kritik bir malzeme olarak kullanılmasını sağlamaktadır [1, 2]. Ancak, tek başına kullanıldığında EPDM kauçuğunun mekanik dayanımı uygulama açısından yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle, genellikle karbon siyahı, silika, kil gibi dolgu malzemeleri ile takviye edilmektedir [3]. Kullanılan dolgu maddesinin türü, özgül yüzey alanı, partikül boyutu, morfolojisi ve yüzey kimyasal fonksiyonları gibi parametreler, kauçuk matris ile etkileşimi belirleyerek elde edilen kompozitin mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir.

Son yıllarda, çevresel sürdürülebilirlik ve maliyet etkinliği hedefleri doğrultusunda kauçuk bileşiklerinde geleneksel karbon karasına alternatif olarak tarımsal atık kaynaklı dolgu malzemelerinin kullanımı artış göstermektedir. Bu bağlamda, pirinç kabuğu, yüksek silika içeriği ve karbonizasyon potansiyeli sayesinde dikkat çeken yenilenebilir bir kaynak olarak öne çıkmaktadır. Pirinç kabuğu, pirinç kabuğunun enerji kaynağı olarak kullanıldığı elektrik santrallerinden elde edilen bir yan üründür. Bu kül, esas olarak amorf yapıda silika ve karbon içeren, karbonlu silisli bir malzeme olarak tanımlanan kalıntı karbon siyahından oluşmaktadır. Kül içeriğindeki silika ve karbon siyahı oranı, uygulanan yanma koşullarına bağlı olarak önemli ölçüde değişkenlik göstermektedir. Silika ve karbonun yanı sıra, kül az miktarda potasyum, magnezyum, sodyum ve kalsiyum gibi alkali elementlerin oksitlerini içeren uçucu olmayan inorganik bileşenleri de barındırmaktadır. Genel olarak pirinç kabuğu külü %49 ile %98 arasında değişen oranlarda silika içermektedir. Çoğu durumda, kalıntı karbon tamamen uzaklaştırılmamakta; çünkü bu karbon, amorf silika yapısı içerisinde hapsolmuş olabilir ya da silika ile tamamen kaplanmış hâlde bulunabilmektedir. Bu durum, termal işlemlerle karbonun ayrıştırılmasını zorlaştırmaktadır [4].

Ayrıca, bu tür biyobazlı dolgu maddeleri karbon ayak izinin azaltılmasına katkı sağlamakta ve atık yönetimine yönelik sürdürülebilir çözümler sunmaktadır. Bununla birlikte, dolgu malzemeleri ve kauçuk matris arasındaki uyumluluğu artırmak için karıştırmadan önce silikanın yüzey modifikasyonu gerekmektedir. Bu amaca ulaşmak için genellikle silan bağlayıcı maddeler kullanılmaktadır [5-7].

Yöntem

Çalışma kapsamında üretilen hamurlar; EPDM (NORDEL 6565), karbon karası, pirinç kabuğu ve kömür karışımı külü, proses yağı, çinko oksit, poli(etilen glikol) (PEG) 4000, stearik asit, kalsiyum oksit, kükürt ve çeşitli hızlandırıcılar içermektedir. Reçetedeki pirinç kabuğu ve kömür karışımı külü, karbon karasının yerine 15, 30 ve 50 phr oranlarında kullanılmıştır. Ayrıca, pirinç kabuğu ve kömür karışımı külü 1,2; 2,4 ve 4 phr oranlarında silan bağlayıcı ajan ile de modifiye edildikten sonra da EPDM hamurlara ilave edilmiştir. Tüm bunlara ilaveten, 100 phr karbon karası içeren ve 5, 30 ve 50 phr oranlarında ticari bir çöktürülmüş silika içeren EPDM hamurları da çalışma kapsamında üretilmiş ve kontrol EPDM hamurları olarak kullanılmıştır.

Kauçuk hamurların hazırlanmasında iki basamaklı bir üretim yöntemi uygulanmıştır. İlk olarak EPDM, karbon karası, pirinç kabuğu ve kömür karışımı külü, aktivatör ve proses yağı dahili karıştırıcıda karıştırılmış ve ardından formülasyonlara pişiriciler ilave edilerek karıştırma işlemine devam edilmiştir. Karıştırma işleminin tamamlanmasının ardından EPDM hamurlar çift silindirli milden geçirilerek homojonize edilmiştir. Ardından bir sıcak preste belirlenen sürelerde 160ºC'de vulkanize edilmişlerdir. Üretilen hamurların reolojik özellikleri döner kalıplı reometre (MDR) ve Mooney viskozimetresi ile, mekanik özellikleri sertlik, çekme, geri sıçrama (rebound) ve yırtılma testleri ile incelenmiştir. Ayrıca elde edilen örnekleri yoğunluk değerleri de ölçülmüştür.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

MDR analiz sonuçları EPDM hamurlara artan miktarda pirinç kabuğu ve kömür karışımı külü ilave edilmesi ile birlikte maksimum tork (MH) değerlerinde sistematik bir azalma meydana geldiğini göstermiştir. Ayrıca, pirinç kabuğu ve kömür karışımı külünün silan bağlayıcı ajan ile modifikasyonu sonucunda da MH değerlerinde azalışlar gözlemlenmiştir. 100 phr CB içeren EPDM hamurla kıyaslandığında ise pirinç kabuğu ve kömür karışımı külü içeren örneklerde daha yüksek ön pişme zaman değerleri elde edilmiştir. MDR analiz sonuçları ayrıca silanlanmış ve silanlanmamış pirinç kabuğu ve kömür karışımı külü ilavesi ile birlikte EPDM'nin çapraz bağ yoğunluğunu azalttığını göstermiştir. Bunlara ilaveten, pirinç kabuğu ve kömür karışımı külü ilavesinin dinamik viskozite değerlerini azalttığı da gözlemlenmiştir. Mekanik analiz test sonuçları pirinç kabuğu ve kömür karışımı külü içeren örneklerde kayda değer derecede yüksek kopmada yüzde uzama değerleri elde edildiğini ve kopmada yüzde uzama değerlerinin silanizasyon işlemi sonrası daha da arttığını göstermiştir. Bu durum, pirinç kabuğu ve kömür karışımı külü ile EPDM hamur arasında iyi bir arayüzey etkileşimi olmasından kaynaklanmıştır. Genel bir değerlendirme yapılacak olursa pirinç kabuğu ve kömür karışımı külü EPDM kompozitlerin mekanik özelliklerini olumlu yönde etkilerken reolojik özelliklerde ise düşüşlere neden olmuştur.

Kaynakça

[1] Kim, I. T., Lee, K. H., Sinha, T. K., & Oh, J. S. (2021). Comparison of ultrasonic-treated rice husk carbon with the conventional carbon black towards improved mechanical properties of their EPDM composites. Carbon Letters, 31(5), 1071-1077.

[2] Dijkhuis, K. A., Noordermeer, J. W., & Dierkes, W. K. (2009). The relationship between crosslink system, network structure and material properties of carbon black reinforced EPDM. European Polymer Journal, 45(11), 3302-3312.

[3] Tan, H., & Isayev, A. I. (2008). Comparative study of silica-, nanoclay-and carbon black-filled EPDM rubbers. Journal of Applied Polymer Science, 109(2), 767-774.

[4] Sae-Oui, P., Rakdee, C., & Thanmathorn, P. (2002). Use of rice husk ash as filler in natural rubber vulcanizates: In comparison with other commercial fillers. Journal of Applied Polymer Science, 83(11), 2485-2493.

[5] Choophun, N., Chaiammart, N., Sukthavon, K., Veranitisagul, C., Laobuthee, A., Watthanaphanit, A., & Panomsuwan, G. (2022). Natural rubber composites reinforced with green silica from rice husk: effect of filler loading on mechanical properties. Journal of Composites Science, 6(12), 369.

[6] Dierkes, W. K., Reuvekamp, L. A., Ten Brinke, A. J., & Noordermeer, J. W. (2004). Silane coupling agents for silica-filled tire-tread compounds: the link between chemistry and performance. In Silanes and Other Coupling Agents, Volume 3 (pp. 89-103). CRC Press.

[7] Sarkawi, S. S., Dierkes, W. K., & Noordermeer, J. W. (2015). Morphology of silica-reinforced natural rubber: The effect of silane coupling agent. Rubber chemistry and technology, 88(3), 359-372.

Sürdürülebilir Taşıyıcı Sistem Olarak Biyoçar: Prokain Yükleme ve BSA Kaplama Etkisi

Ö. Zeynep Güner-Yılmaz [1,*], Irem Gül Memişoğlu [1], Irem Turan [1], Anıl Yılmaz [1], Hanzade Açma [1], Serdar Yaman [1] & F. Seniha Güner [1]

[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Teknik Üniversitesi

yilmaz.zeynep@itu.edu.tr

Özet

Bu çalışma, lokal anestezik olarak kullanılan prokainin sürdürülebilir ve biyouyumlu bir taşıyıcı sistem olan biyoçar üzerine yüklenmesi ve kontrollü salımı üzerine odaklanmaktadır. Taşıyıcı olarak, fındık dalı kaynaklı biyokütleden elde edilen biyoçar kullanılmış; bu malzeme hem kaplanmamış haliyle hem de sığır serum albümini (BSA) ile kaplanarak karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Çalışmada, prokain:biyoçar oranları ağırlıkça 1:0.4, 1:1, 1:2 ve 1:4 olacak şekilde toplam sekiz farklı sistem hazırlanmıştır. Hem kaplanmamış (FD8) hem de BSA kaplı (B-FD8) gruplarda ilaç yükleme ve salım verimleri incelenmiştir.

İlaç yükleme çalışmaları pH 8.9'da gerçekleştirilmiş; en yüksek yükleme kapasitesi FD8-1 ve B-FD8-2 numunelerinde elde edilmiştir. Yükleme ve salım verileri ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresi (UV-Vis) ile değerlendirilmiştir. Prokainin salımı fizyolojik pH'da (7.4) izlenmiş ve elde edilen kinetik veriler sıfırıncı, birinci derece, Higuchi, Korsmeyer-Peppas, Kopcha ve Hixson-Crowell modelleri ile analiz edilmiştir. Higuchi modelinin yüksek korelasyon katsayısı ($R^2 > 0.99$), salımın gözenekli yapılar üzerinden difüzyon kontrollü gerçekleştiğini ortaya koymuştur. B-FD8-2 örneği, hem yüksek taşıma kapasitesi hem de kararlı salım profili ile en başarılı sistem olarak öne çıkmıştır.

FTIR analizleri, prokainin biyoçar yüzeyine hidrojen bağları ve π–π etkileşimleriyle bağlandığını göstermiştir. SEM görüntüleri, yükleme sonrası yüzeyin daha granüler hale geldiğini, BET analizleri ise BSA kaplamasıyla yüzey alanında azalma olduğunu ortaya koymuştur.

Elde edilen sonuçlar, biyoçarın ilaç taşıyıcı sistem olarak güçlü bir potansiyele sahip olduğunu ve BSA kaplamasıyla salım davranışının daha kontrollü hale getirilebileceğini göstermektedir. Bu yönüyle çalışma, çevre dostu, sürdürülebilir ve etkin bir ilaç salım sistemi geliştirilmesine katkı sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Biyoçar, İlaç Salımı, Prokain, BSA Kaplama, Sürdürülebilir Taşıyıcı Sistem, Kontrollü Salım

Problem Durumu

Geleneksel ilaç taşıma sistemleri genellikle kontrolsüz salım, kısa etki süresi, sistemik yan etkiler ve düşük biyoyararlanım gibi önemli sınırlamalara sahiptir [1,2]. Bu sorunların üstesinden gelebilmek amacıyla, son yıllarda kontrollü salım sağlayabilen, biyouyumlu ve çevre dostu yeni nesil taşıyıcı sistemlere yönelik araştırmalar artmıştır [3]. Bu bağlamda, karbon temelli nanomalzemeler (karbon nanotüpler, grafen, fulleren vb.), yüksek yüzey alanları ve yüzey fonksiyonelleştirme potansiyelleri sayesinde ilaç taşıyıcıları olarak dikkat çekmektedir [4]. Ancak bu materyallerin üretim süreçleri genellikle yüksek maliyetlidir ve biyobirikim potansiyeli, sitotoksisite ve inflamatuar etkiler gibi güvenlik endişeleri barındırmaktadır [6,7].

Biyoçar, lignoselülozik atıkların piroliziyle elde edilebilen, çevresel olarak sürdürülebilir, düşük maliyetli ve gözenekli bir karbon materyali olarak, bu sınırlamaların önemli bir kısmını aşabilecek potansiyele sahiptir [8,9]. Ayrıca yüksek yüzey alanı ve fonksiyonel gruplar sayesinde çeşitli moleküllerin adsorpsiyonuna uygundur. Tıbbi alandaki kullanımı üzerine yapılan güncel derlemeler, biyoçarın ilaç taşıyıcı sistemlerdeki potansiyelini ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, doğrudan biyoçar kullanımında ilaç salım profilinin yeterince kontrol edilemediği durumlar da bildirilmiştir [10].

Bu nedenle, biyoçarın proteinler veya biyopolimerler ile yüzey modifikasyonu yoluyla fonksiyonelleştirilmesi önerilmektedir. Özellikle literatürde, karbon temelli nanomalzemelere uygulanan biyouyumlu kaplamaların ilaç salım davranışını iyileştirebildiği gösterilmiştir [11]. Bu çalışmada, BSA ile yüzeyi modifiye edilmiş biyoçar sistemlerinin, lokal anestezik özellikli bir molekül olan prokainin yüklenmesi ve kontrollü salımı üzerindeki etkisi sistematik olarak incelenmektedir. Elde edilecek bulgular, biyouyumlu ve sürdürülebilir ilaç taşıyıcı sistemlerin tasarımına katkı sağlamayı amaçlamaktadır.

Yöntem

Bu çalışmada kullanılan biyoçar, fındık dalının pirolizi yoluyla elde edilmiştir. İki farklı sistem geliştirilmiştir: (1) sığır serum albümini ile kaplanmamış biyoçar (FD8) ve (2) BSA ile kaplanmış biyoçar (B-FD8). BSA adsorpsiyonu, pH 4.7'de hazırlanmış asetat tamponu içerisinde gerçekleştirilmiş ve kaplama verimi, UV-Vis ile analiz edilmiştir.

İlaç yükleme deneylerinde dört farklı oran (0.4:1, 1:1, 2:1, 4:1; prokain:biyoçar) kullanılmış ve yükleme işlemi pH 8.9' da gerçekleştirilmiştir. Yükleme miktarları, UV-Vis spektrofotometrisi ile belirlenmiştir. Salım çalışmaları fizyolojik pH koşullarında yürütülmüş ve 7 saatlik süreçte düzenli aralıklarla örnekler alınarak salım kinetiği incelenmiştir.

Karakterizasyon analizleri kapsamında Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Brunauer–Emmett–Teller yüzey alanı analizi (BET) kullanılmıştır. FTIR analizi ile ilaç-yüzey etkileşimleri, SEM ile morfolojik değişimler ve BET ile yüzey alanındaki değişiklikler değerlendirilmiştir.

Elde edilen salım verileri sıfırıncı derece, birinci derece, Higuchi, Korsmeyer-Peppas, Kopcha ve Hixson-Crowell kinetik modellerine uygulanmış; verilerin bu modellere uyumu R^2 değerleri üzerinden değerlendirilerek ilaç salım mekanizması yorumlanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yapılan çalışma sonucunda, BSA kaplamalı ve kaplamasız biyoçar sistemleri arasında prokain yükleme kapasitesi ve salım profili açısından belirgin farklılıklar ortaya konmuştur. Kaplamasız FD8 örnekleri genel olarak daha yüksek yükleme kapasitesi sergilerken, BSA kaplaması (B-FD8) yükleme miktarını sınırlamış ancak salım davranışını daha düzenli ve kontrollü hale getirmiştir. Özellikle FD8 1:1 oranı yükleme açısından en yüksek verimi gösterirken, B-FD8 1:2 oranı en kararlı ve yavaş salım profiline ulaşmıştır.

Kinetik modelleme sonuçlarında Higuchi modelinin $R^2 > 0.99$ ile en yüksek uyumu göstermesi, sistemde ilacın esas olarak difüzyon kontrollü bir mekanizma ile salındığını ortaya koymuştur. Kopcha ve Korsmeyer–Peppas modelleri bazı örneklerde anlamlı uyum göstermiş; özellikle BSA kaplı örneklerde n değerlerinin 0.5'in altında olması Fickiyen difüzyonu desteklemiştir. Kopcha modeli A/B oranları da difüzyonun baskın mekanizma olduğunu göstermiştir.

FTIR analizleri, prokainin biyoçar yüzeyine fiziksel adsorpsiyonla bağlandığını göstermiş; SEM görüntüleri kaplama sonrası yüzey morfolojisinde gözle görülür değişimler olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, BET analizleri BSA kaplamasının yüzey alanını azalttığını ve bu durumun yükleme kapasitesine etkisini doğrulamıştır. Tüm bu bulgular, biyoçarın sürdürülebilir, düşük maliyetli ve ayarlanabilir bir ilaç taşıyıcı sistem olarak kullanılabileceğini ve BSA modifikasyonunun salım davranışını optimize etmede etkili bir araç olabileceğini ortaya koymaktadır.

Kaynakça

[1] Tiwari, G., Tiwari, R., Bannerjee, S., Bhati, L., Pandey, S., Pandey, P., & Sriwastawa, B. (2012). Drug delivery systems: An updated review. International Journal of Pharmaceutical Investigation, 2(1), 2–11.

[2] Mane, S., & Kale, V. (2024). A review on novel drug delivery system. International Journal of Pharmaceutical Sciences, 2(6), 1099–1111. https://doi.org/10.5281/zenodo.12491082

[3] Sung, Y. K., & Kim, S. W. (2020). Recent advances in polymeric drug delivery systems. Biomaterials Research, 24(1). https://doi.org/10.1186/s40824-020-00190-7

[4] Sun, B., Wang, W., & Sain, M. (2022). Carbonaceous Nanocomposites for Biomedical Applications as High-Drug Loading Nanocarriers for Sustained Delivery: A Review. Journal of Composites Science, 6(12), 379. https://doi.org/10.3390/jcs6120379

[5] Vargason, A. M., Anselmo, A. C., & Mitragotri, S. (2021). The evolution of commercial drug delivery technologies. Nature Biomedical Engineering, 5, 1–17. https://doi.org/10.1038/s41551-021-00698-w

[6] Hussein, L. S., & Al-Kufi, H. K. (2022). A General Review on Carbon Nanotubes: Advantages, Disadvantages, Biomedical Applications, and Analytical Techniques. Journal of Nanotechnology Research, 4(2), 1–15.

[7] Ursini, C. L., Maiello, R., Ciervo, A., Fresegna, A. M., Buresti, G., Superti, F., Marchetti, M., Iavicoli, S., & Cavallo, D. (2015). Evaluation of uptake, cytotoxicity and inflammatory effects in respiratory cells exposed to pristine and -OH and -COOH functionalized multi-wall carbon nanotubes. Journal of Applied Toxicology, 36(3), 394–403. https://doi.org/10.1002/jat.3228

[8] Weber, K., & Quicker, P. (2018). Properties of biochar. Fuel, 217, 240–261. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.054

[9] Sashidhar, P., Kochar, M., Singh, B., Gupta, M., Cahill, D., Adholeya, A., & Dubey, M. (2019). Biochar for delivery of agri-inputs: Current status and future perspectives. The Science of the Total Environment, 703, 134892. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134892

[10] Zhuo, Q., Liang, Y., Hu, Y., Shi, M., Zhao, C., & Zhang, S. (2023). Applications of biochar in medical and related environmental fields: Current status and future perspectives. Carbon Research, 2(1). https://doi.org/10.1007/s44246-023-00066-0

[11] Oliveira, A. M. L., Machado, M., Silva, G. A., Bitoque, D. B., Ferreira, J. T., Pinto, L. A., & Ferreira, Q. (2022). Graphene Oxide Thin Films with Drug Delivery Function. Nanomaterials, 12(7), 1149. https://doi.org/10.3390/nano12071149

Sülfonlama Tekniği ile Polifenilsülfon (PPSU) Membranların Üretimi ve Karakterizasyonu

Ayşenur Katırcı [1,*], Özde Ipsalalı [1], Yaren Çöte [1], Neslihan Sarıoğlu [1] & Filiz Uğur Nigiz [1]

[1] Kimya Mühendisliği Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

katirciaysenur@gmail.com

Özet

Yakıt pilleri, reaksiyonun kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal cihazlardır. Yakıt pilleri protonların transferini gerçekleştiren anot ve katot bölgelerinden ve elektrolitlerden oluşmaktadır. Yakıt pilleri yüksek verimliliğe sahip, sessiz ve sabit sıcaklık şartlarında çalışabilen ayrıca çevreye zararı yok denecek kadar az olan pillerdir. Yakıt pillerinin daha yüksek verimlilikte çalışabilmesi için proton iletken membranlar kullanılmaktadır. Bu proton iletken membranlar mekaniksel dayanıma, stabiliteye, yüksek proton iletkenliğine sahiptir. En sık karşılaşılan proton iletken membranlar poli (perflorosülfonik asit) (Nafion) gibi kopolimerlerdir. Bu polimer çeşitleri yüksek düzeyde hidrolitik ve oksidatif kararlılığa, yüksek proton iletkenliği özelliklerine sahiptir. Ancak yüksek maliyetli ve çevresel olumsuzluklarından dolayı başka membranlar hakkında araştırma yapılmaya başlanmıştır. Bu çalışmanın konusu olan polifenilsülfon (PPSU) iyi termal stabiliteye, kimyasal dayanıklılığa ve düşük maliyete sahip olduğundan dolayı yakıt pilleri için ilgi çekicidir. Bununla birlikte proton iletkenlik özelliği kısıtlıdır. Proton iletkenliğini artırmak için sülfonlama tekniği kullanılmaktadır. Bu çalışmada da iletken özelliği kısıtlı olan PPSU sülfonlanarak iletkenlik özelliği kazandırılmıştır. Farklı sülfonlama oranlarının iletkenlik üzerine etkileri incelenerek PPSU membranların yakıt pili veya diğer batarya kullanılmalarında potansiyelleri incelenmiştir. FTIR sonuçlarına göre membranlar başarıyla sülfonlanmıştır. Yapılan FTIR analizinde 3400-3200 cm-1 aralığında görülen dalga boyları O-H bağı varlığını göstermektedir ve bu durum polimerin içerisindeki sülfon grubunun suyla birlikte etkileştiğini ve polimerin hidrojen bağı yaptığını göstermektedir (Xing vd. 2004). Saf PPSU'da bu aralıkta pik görülmemiştir. PPSU'nun su tutma yeteneği ihmal edilebilecek kadar düşüktür ancak sülfonlama işlemesi su tutma kapasitesini arttırmıştır. Aynı zamanda fazla sülfonlanma gerçekleşmesi polimerin kimyasal ve mekanik özelliklerini bozabileceğinden sülfonlanma derecesi arttıkça mekaniksel kuvvet azalmıştır. Saf PPSU'nun mekanik dayanımı 53,33 N/mm2 iken sülfonlanan PPSU'ların mekanik dayanımı 2-19 N/mm2 aralığına kadar düşmüştür.

Anahtar Kelimeler: İletken Membran, Polifenilsülfon (PPSU), Sülfonlama, Yakıt Pili

Teşekkür: Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından "FLÖAP-2025-5129" koduyla desteklenmiştir.

Problem Durumu

Günümüzde artan enerji talebi, sürdürülebilirlik ve iklim değişikliğine bağlı çıkan sorunları da beraberinde getirmektedir. Fosil yakıtlara dayalı enerji sistemlerine bağlı yaşam tarzımızın devam etmesi yüksek karbon emisyonları nedenleriyle çevreyi ve enerji güvenliğini tehdit etmektedir. Proton değişim membranlı yakıt hücreleri (PEMFC'ler), otomotiv, sabit ve taşınabilir uygulamalarda temiz güç üretebilme potansiyeline sahip sistemlerdir (Mıyake vd., 2017).

PEMFC'lerde, en çok kullanılan proton değişim membranları, yüksek düzeyde hidrolitik ve oksidatif kararlılığa aynı zamanda yüksek proton iletkenliği özelliğine sahip Nafion, poli(perflorosülfonik asit) (PFSA) kopolimerleridir. Bununla birlikte nafion tipi membranlar; yüksek gaz geçirgenliği, zayıf performans, düşük termal kararlılık, üretim maliyetlerinin yüksek olması ve çevresel koşulları tehdit etmesi gibi sorunlar nedeni ile yaygın olarak kullanılması önünde engeller oluşturmaktadır (Zhu vd., 2022; Prykhodko vd., 2021). Bu tarz kısıtlamalar, yakıt pillerinin geniş ölçekli ticari kullanımını sınırlamaktadır. Uygun maliyetli, çevre dostu ve üstün performanslı membran geliştirme çalışmalarını zorunlu kılmaktadır. Araştırmacılar, farklı aromatik polimer iyonomer membranlara yönelmişlerdir. Bunlara örnek olarak sülfolanmış poli(eter keton) (SPEEK), sülfonatlanmış polifenilen oksit (SPPO) ve sülfonatlanmış polietersülfon (SPES) verilebilir (Khan vd., 2022; Gahlot vd., 2014).

Yöntem

Sülfonlanmış Polifenolsülfon (SPPSU) Sentezi :

Polifenilsülfon (PPSU) sülfonlaması için, 1 gram PPSU örnekleri sırasıyla 20, 25, 30 ve 40 mL H_2SO_4 içeren çözeltilerde hazırlanmış; ayrıca bir saf PPSU kontrol çözeltisi de oluşturulmuştur. Bu karışımlar, 50-60°C'de 15-20 saat boyunca ısıtmalı karıştırıcıda reaksiyona tabi tutulmuştur. Reaksiyon sonrası elde edilen ürün, sürekli karıştırılan 400 mL soğuk suya damla damla eklenerek polimerin çökeltilmesi sağlanmıştır. Oluşan çökeltiler bir gece bekletildikten sonra süzülerek filtre kağıdı üzerinde bir gece havada kurutulmuş; ardından nötralizasyon ve vakum işlemleri uygulanarak sülfonlanmış polifenilsülfonlar nihai ürün olarak elde edilmiştir.

PPSU Membran Sentezi :

Ağırlıkça %20 polimer içeren (SPPSU, farklı derecelerede sülfonlanmış) NMP ve DMF çözücüleri kullanılarak membran çözeltileri hazırlanmıştır ve dökme yöntemi ile petriye aktarılmıştır. Sıyrılan filmlerin mekanik dayanıklılığını arttırmak için %10'luk $CaCl_2$ dış çapraz bağlama işlemi yapılmıştır. Daha sonrasında 40 °C'de 1 gün boyunca etüvde bekletilmiştir.

Karakterizasyon Testleri :

Fiziksel karakterizasyon olarak su tutma kapasitesi, mekanik test (çekme ve gerilme) analizleri gerçekleştirilirken kimyasal karakterizasyonda FTIR analizi, iyon değişim kapasitesi (IEC) ve sülfonasyon derece hesaplamaları gerçekleştirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, yüksek performanslı iyon iletken membranların geliştirilmesine yönelik olarak, polifenilsülfon (PPSU) polimerine sülfonlama işlemi uygulanmış ve elde edilen sülfonlanmış PPSU (SPPSU) membranlarının yapısal, fizikokimyasal ve elektrokimyasal özellikleri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Sülfonlama işlemiyle birlikte PPSU polimer zincirlerine sülfonik asit gruplarının başarılı bir şekilde bağlandığı, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile doğrulanmıştır.

Söz konusu fonksiyonel grup değişimleri, membran yapısındaki kimyasal modifikasyonu açıkça ortaya koymuştur. Bunun yanı sıra, hazırlanan membranların gözeneklilik oranları ve su tutma kapasiteleri belirlenerek hidrasyon davranışları ve yapısal geçirgenlikleri değerlendirilmiştir. Mekanik özelliklerin incelenmesi amacıyla yapılan çekme testleri, sülfonlama sonrası membranların mekanik dayanıklılığında meydana gelen değişimleri nicel olarak ortaya koymuştur. Elektrokimyasal performansı değerlendirmek amacıyla ise iyon değişim kapasitesi (IEC) ve proton iletkenliği ölçümleri gerçekleştirilmiş, bu sayede sülfonik grup içeriği ile proton taşınım verimliliği arasındaki ilişki analiz edilmiştir. Elde edilen tüm sonuçlar, PPSU polimerinin sülfonlama ile başarılı bir şekilde işlevselleştirilebildiğini ve böylece elektriksel iletkenlik özelliği kazandırılarak potansiyel bir proton iletken membran adayı hâline getirilebileceğini göstermektedir.

Kaynakça

[1] Devrim, Y. (2014). "Fabrication and performance evaluation of hybrid membrane based on a sulfonated polyphenyl sulfone/phosphotungstic acid/silica for proton exchange membrane fuel cell at low humidity conditions". Electrochimica Acta, 146, 741–751.

[2] Hong, S. H., Cha, M. S., Hong, S. K., Oh, S. G., & Lee, J. Y. (2019). "Structural effect of the hydrophobic block on the chemical stability of ion-conducting multiblock copolymers for flow battery" ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 7(20), 17088–17099.

[3] Shi, M., Liu, L., Tong, Y., Huang, L., Li, W., & Xing, W. (2019). "Advanced porous polyphenylsulfone membrane with ultrahigh chemical stability and selectivity for vanadium flow batteries". Journal of Applied Polymer Science, 136(28), 1–9.

[4] Miyake, J., Taki, R., Mochizuki, T., Shimizu, R., Akiyama, R., Uchida, M., & Miyatake, K. (2017). Design of flexible polyphenylene proton-conducting membrane for next-generation fuel cells. Science advances, 3(10), eaao0476.

[5] Zhu, L. Y., Li, Y. C., Liu, J., He, J., Wang, L. Y., & Lei, J. D. (2022). Recent developments in high-performance Nafion membranes for hydrogen fuel cells applications. Petroleum Science, 19(3), 1371-1381.

[6] Prykhodko, Y., Fatyeyeva, K., Hespel, L., & Marais, S. (2021). Progress in hybrid composite Nafion[X]-based membranes for proton exchange fuel cell application. Chemical Engineering Journal, 409, 127329.

[7] Khan, M. I., Shanableh, A., Shahida, S., Lashari, M. H., Manzoor, S., & Fernandez, J. (2022). SPEEK and SPPO blended membranes for proton exchange membrane fuel cells. Membranes, 12(3), 263.

[8] Gahlot, S., Sharma, P. P., Kulshrestha, V., & Jha, P. K. (2014). SGO/SPES-based highly conducting polymer electrolyte membranes for fuel cell application. ACS applied materials & interfaces, 6(8), 5595-5601.

[9] Xing, P., Robertson, G. P., Guiver, M. D., Mikhailenko, S. D., Wang, K., & Kaliaguine, S. (2004). Synthesis and characterization of sulfonated poly (ether ether ketone) for proton exchange membranes. Journal of membrane science, 229(1-2), 95-106.

Vanadyum Redoks Akış Bataryaları İçin Elektrospun MOF-808 Kompozit Membranlarının Üretimi ve Karakterizasyonu

Elif Çolak [1,*], Seniyecan Kahraman [1], Filiz Uğur Nigiz [1], Buse Çetin [1] & Derya Ünlü [2]
[1] Kimya Mühendisliği Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Bursa Teknik Üniversitesi
colakelif12@hotmail.com

Özet

Vanadyum redoks akış bataryaları (VRFB), sürdürülebilir enerji sistemlerinde güvenli, çevreci ve uzun ömürlü enerji depolama çözümleri sunmaları sayesinde giderek daha fazla dikkat çekmektedir [1]. Bu bataryalarda kullanılan proton iletken membranlar, sistemin verimliliği açısından kritik rol oynamakta olup, ticari membranların (ör. Nafion) yüksek maliyetleri ve sınırlı iyon seçicilikleri nedeniyle alternatif, yüksek performanslı membran geliştirme ihtiyacı ortaya çıkmıştır [2], [3]. Bu çalışma kapsamında, elektrospinning yöntemiyle üretilen ve MOF-808 katkısıyla fonksiyonelleştirilmiş sülfolanmış polifenilsülfon (sPPSU) esaslı kompozit membranların üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

İlk aşamada, mühendislik polimeri olan PPSU, klorosülfonik asit ile kontrollü şekilde sülfolanarak proton iletimine elverişli fonksiyonel gruplarla zenginleştirilmiştir [4]. Bu süreçte çeşitli sülfasyon oranları test edilmiş ve optimum kompozisyon belirlendikten sonra membran üretimi için uygun çözelti elde edilmiştir. Takiben, Zr-tabanlı metal-organik kafes yapısı olan MOF-808, üç farklı varyant halinde (saf-MOF808-S, amin-fonksiyonel MOF808-N ve polidopamin kaplı MOF808-P) hazırlanarak sPPSU çözeltisine %3 oranında katkılanmış ve elektrospinning yöntemiyle lifli, gözenekli yapıda membranlar üretilmiştir [5].

Elde edilen elektrospun membranlar; iyon değişim kapasitesi (IEC), proton iletkenliği, çekme dayanımı, gerinim, gözeneklilik, su tutma kapasitesi ve boyutsal şişme gibi performans parametreleri açısından karşılaştırmalı olarak analiz edilmiştir. MOF808-S katkılı membran, 6.08 meq/g IEC ve 16.07 µS/cm proton iletkenliği ile taşınım performansı açısından en başarılı numune olurken; MOF808-N, %67.36 gözeneklilik ve %160 su tutma kapasitesi ile hidrofilik karakteri yüksek bir yapı sergilemiştir. Ancak bu membranda boyutsal şişme (%18) ve mekanik dayanım düşüklüğü nedeniyle yapısal kararlılık sınırlanmıştır. PDA kaplı MOF808-P membranı ise en düşük IEC (4.96 meq/g) ve iletkenlik (4.69 µS/cm) değerlerine sahip olmuş; muhtemelen PDA kaplamanın gözenekleri daraltması ve su geçişini sınırlaması bu sonuçlara yol açmıştır [6].

Sonuç olarak, bu çalışma elektrospinning yöntemiyle üretilen MOF-808 katkılı sPPSU bazlı kompozit membranların, fonksiyonel katkı türüne bağlı olarak taşınım özelliklerinin ve mekanik performanslarının optimize edilebileceğini göstermiştir. MOF808-S membranı, dengeli performansı ile VRFB uygulamaları için umut vadeden bir alternatif olarak öne çıkmaktadır [1], [5].

Anahtar Kelimeler: Vanadyum Redoks Bataryası, Elektrospin, s-PPSU, MOF-808, Kompozit Membran, Proton İletkenliği, IEC,

Problem Durumu

Yenilenebilir enerji sistemlerinin yaygınlaşması, bu sistemlerin doğasındaki kesintili üretim karakteristiklerinin dengelenmesini zorunlu kılmaktadır. Bu bağlamda, enerji üretimi ile tüketimi arasındaki uyumu sağlayacak uzun ömürlü, güvenilir ve yüksek verimli enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi kaçınılmaz hale gelmiştir. Vanadyum redoks akış bataryaları (VRFB), yüksek çevrim ömrü, güvenli çalışma koşulları, esnek tasarımı ve geniş çalışma aralığı sayesinde sürdürülebilir enerji altyapılarında umut vadeden teknolojiler arasında yer almaktadır [7].

VRFB sistemlerinin en kritik bileşenlerinden biri, yarı hücreler arasında yalnızca proton geçişine izin verirken vanadyum iyonlarının geçişini engellemesi gereken proton iletken membranlardır. Ticari membranlar arasında en yaygın olan Nafion, yüksek proton iletkenliği ile bilinse de, yüksek maliyeti, oksidatif kararsızlığı ve sınırlı iyon seçiciliği gibi dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle, ekonomik, kimyasal olarak kararlı ve taşıyıcı özellikleri geliştirilmiş alternatif membran yapılarının geliştirilmesi oldukça önemlidir [3].

Aromatik yapıdaki polifenilsülfon (PPSU), iyi termal ve kimyasal kararlılığı sayesinde bu alanda dikkat çeken bir polimerdir. Ancak doğal haliyle düşük iyonik iletkenliğe sahip olan PPSU, proton iletimi sağlayacak fonksiyonel gruplarla modifiye edilmelidir. Bu amaçla, klorosülfonik asit ile gerçekleştirilen kontrollü sülfolama işlemi sonucunda $–SO_3H$ gruplarının yapıya kazandırılması ile proton iletkenliği artırılmaktadır. Bununla birlikte, su tutma kapasitesi, morfolojik kararlılık ve mekanik dayanım gibi parametrelerin de optimize edilebilmesi için kompozit yapılar oluşturulması gereklidir.

Bu noktada metal-organik kafes (MOF) yapıları, sahip oldukları yüksek yüzey alanı, düzenli gözenek yapısı ve kimyasal fonksiyonelleştirme potansiyelleri sayesinde kompozit membranlarda ilgi çekici katkı malzemeleri olarak öne çıkmaktadır. Zr-tabanlı MOF-808, özellikle su tutma kapasitesi ve oksidatif stabilitesi ile ön plana çıkan bir MOF türü olup, fonksiyonel varyantları sayesinde membranların taşınım ve yapısal özelliklerinde hedeflenen geliştirmelere katkı sağlayabilir [5].

Bu çalışmada, mevcut literatürde sınırlı sayıda bulunan elektrospinning yöntemiyle üretilmiş, MOF-808'in fonksiyonel varyantlarıyla katkılanmış sPPSU bazlı kompozit membranlara yönelik karşılaştırmalı bir değerlendirme sunulmaktadır. Böylece hem üretim yöntemi hem de katkı türünün membran performansı üzerindeki etkileri detaylı şekilde incelenmiştir.

Yöntem

Bu çalışmada, vanadyum redoks akış bataryalarında kullanılmak üzere sülfolanmış polifenilsülfon (sPPSU) esaslı ve MOF-808 katkılı kompozit membranlar elektrospinning yöntemiyle üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Deneysel süreç üç temel adımdan oluşmaktadır: polimerin sülfolanması, MOF-808 katkısının hazırlanması ve elektrospin membran üretimi.

İlk aşamada, yüksek ısıl ve kimyasal dayanımıyla bilinen PPSU polimeri (Mn ≈ 50.000 g/mol), kontrollü sülfolama işlemine tabi tutulmuştur. Sülfolama, klorosülfonik asit (CSA) kullanılarak diklormetan (DCM) çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon 0–5 °C sıcaklık aralığında buz banyosunda başlatılmış ve ardından 3 saat süreyle oda sıcaklığında devam ettirilmiştir. Sülfürik asit gruplarının ($–SO_3H$) polimer zincirine bağlanmasıyla elde edilen sPPSU, deiyonize su ile çöktürülerek nötralize edilmiş ve vakum fırınında kurutulmuştur. Bu işlem, polimerin iyonik karakter kazanmasını ve proton iletkenliğinin artırılmasını hedeflemiştir [4].

İkinci aşamada, Zr-tabanlı MOF-808 yapısı sentezlenmiş ve üç farklı varyant halinde hazırlanmıştır: saf (MOF808-S), amin-fonksiyonel (MOF808-N) ve polidopamin kaplı (MOF808-P). Amin fonksiyonelizasyonu, MOF yapısına $–NH_2$ gruplarının eklenmesiyle gerçekleştirilmiş; PDA kaplaması ise 2 g/L dopamin hidroklorür çözeltisi kullanılarak Tris-HCl tampon ortamında 24 saatlik karıştırma ile sağlanmıştır [6]. Elde edilen MOF katkıları santrifüjleme ve saf su ile yıkama işlemleri sonrası membran üretimine hazır hale getirilmiştir.

Üçüncü aşamada, elektrospin membran üretimi gerçekleştirilmiştir. sPPSU çözeltisi, uygun çözücü karışımında (genellikle DMAc/THF) hazırlanarak %3 oranında MOF katkısıyla homojen hale getirilmiştir. Elde edilen çözelti, yüksek gerilimli bir elektrospin düzeneğinde (20 kV, 15 cm uç mesafesi, 0.5 mL/s debi) kolektör üzerine lif formunda püskürtülmüştür. Oluşan nanolifli membranlar 50 °C'de vakum altında kurutulmuş ve karakterizasyon öncesi $CaCl_2$ çözeltisiyle stabilize edilmiştir [5].

Üretilen membranlara iyon değişim kapasitesi (IEC), proton iletkenliği, çekme dayanımı (gerilim/gerinim), gözeneklilik, su tutma kapasitesi ve boyutsal şişme testleri uygulanmıştır. IEC tayini, NaCl ile iyon değişim reaksiyonu ve geri titrasyon yöntemiyle gerçekleştirilmiş; proton iletkenliği ise 4 uçlu iletkenlik hücresiyle, 25 °C sabit sıcaklıkta ölçülmüştür. Gözeneklilik tayini kurutma ağırlığı farkı üzerinden, su tutma kapasitesi %WU cinsinden ve boyutsal şişme ise membranların ıslak ve kuru boyutları üzerinden hesaplanmıştır [3].

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, elektrospinning yöntemiyle üretilen sülfolanmış PPSU (sPPSU) bazlı MOF-808 katkılı kompozit membranların karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve katkı türünün membran performansı üzerindeki etkileri sistematik olarak değerlendirilmiştir. Deneysel bulgular, MOF-808'in katkı formuna bağlı olarak taşınım, şişme, mekanik ve morfolojik özelliklerin anlamlı şekilde değiştiğini göstermektedir.

İyon değişim kapasitesi (IEC) ve proton iletkenliği sonuçları değerlendirildiğinde, saf MOF-808 katkılı membran (MOF808-S), 6.08 meq/g IEC ve 16.07 µS/cm proton iletkenlik değeri ile en yüksek taşınım performansını sergilemiştir. Bu durum, katkının membran içinde homojen dağılması ve sülfolanmış matris ile uyumlu etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Amin-fonksiyonel MOF-808 katkısı (MOF808-N) ile hazırlanan membran ise yüksek hidrofilik karakter göstermiş, %67.36 gözeneklilik ve %160 su tutma kapasitesi gibi değerlerle su emme kapasitesinin en yüksek olduğu numune olmuştur. Ancak bu durum, %18 seviyesindeki boyutsal şişme oranı ve düşük mekanik stabilite ile membranın yapısal bütünlüğünü olumsuz etkilemiştir.

Polidopamin kaplı MOF-808 (MOF808-P) katkısıyla üretilen membran ise en düşük taşınım performansını sergilemiş; 4.96 meq/g IEC ve 4.69 µS/cm proton iletkenliği değerleri ile fonksiyonel grupların iletim yollarını sınırladığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, bu membran en düşük boyutsal şişme (%5) ve en yüksek çekme dayanımı (53.31 MPa) ile en iyi mekanik özellikleri sunmuştur. PDA kaplamanın membran matrisine fiziksel güç kazandırdığı ve şişmeyi engelleyici rol oynadığı düşünülmektedir [7].

Tüm bulgular, elektrospinning yöntemiyle üretilen MOF-808 katkılı sPPSU kompozit membranların katkı tipiyle doğrudan ilişkili farklı profiller ortaya koyduğunu göstermektedir. MOF808-S membranı, taşıma–kararlılık dengesi açısından öne çıkarken; MOF808-N yapısı hidrofilik ortamlar için avantaj sunmakta, MOF808-P ise yüksek mekanik performans gerektiren uygulamalar için potansiyel taşımaktadır.

Vanadyum redoks akış bataryalarında, ideal membran hem yüksek proton iletkenliği hem de mekanik dayanım sunmalıdır. Bu bağlamda, MOF-808 varyantlarının fonksiyonel katkı malzemesi olarak kullanımı, VRFB sistemleri için özelleştirilebilir membran tasarımı açısından umut vadetmektedir.

Kaynakça

[1] Skyllas-Kazacos, M., et al. (2011). Progress in flow battery research and development. Journal of The Electrochemical Society, 158(8), R55–R79.

[2] Zawodzinski, T. A., et al. (1993). Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes. Solid State Ionics, 60(3–4), 199–211.

[3] Devrim, Y. (2014). Hybrid membrane based on a sulfonated polyphenyl sulfone/phosphotungstic acid/silica. Electrochimica Acta, 146, 741–751.

[4] Kim, D. S., et al. (2003). Sulfonation of poly(phenyl sulfone) and characterization of proton-conducting membranes. Journal of Membrane Science, 212(1–2), 263–271.

[5] Nor, M. H. M., et al. (2020). Applications of metal–organic frameworks in proton exchange membranes: A review. International Journal of Hydrogen Energy, 45(5), 2827–2855.

[6] Tan, J., et al. (2019). Enhancing stability and proton conduction of membranes via poldopamine-coated MOFs. Journal of Materials Chemistry A, 7(30), 17780–17791.

[7] Dunn, B., Kamath, H., & Tarascon, J. M. (2011). Electrical energy storage for the grid: a battery of choices. Science, 334(6058), 928–935.

Termal İzolasyon Uygulamaları için C–S–H Ara Fazlarından Wollastonit Üretimi: Hidrotermal Sentez Parametrelerinin Etkisi

Gülce Açıl [1,*], Fatma Suna Balcı [1] & Hanifi Çinici [2]
[1] Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi
[2] Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Gazi Üniversitesi
gulceacil@gmail.com

Özet

Uçuş veri kaydediciler (Flight Data Recorder, FDR), hava kazaları sonrası analizlerde kritik öneme sahip olup, yüksek sıcaklık, darbe ve basınç gibi ekstrem koşullarda veri bütünlüğünü koruyabilmelidir. Bu dayanımı sağlamak adına, kayıt modülleri genellikle mikrogözenekli silika esaslı kompozitlerle izole edilir. Ancak bu geleneksel sistemler; yüksek maliyet, kırılganlık ve nem duyarlılığı gibi dezavantajlara sahiptir. Çalışmada daha düşük maliyetli, sürdürülebilir ve yapısal olarak kararlı izolasyon malzemeleri geliştirmek amacıyla kalsiyum silikat esaslı yapılar sentezlenmiştir. Sentetik yollarla tobermorit ve xonotlit olmak üzere iki farklı kristalin kalsiyum silikat hidrat fazı, hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ve ardından 800 °C'de ısıl işleme tabi tutularak wollastonit fazı elde edilmiştir. Wollastonit, yüksek sıcaklık kararlılığı, düşük ısıl iletkenlik ve kimyasal inertliği sayesinde FDR uygulamaları için güçlü bir izolasyon malzemesi adayıdır. Ara fazların sentezinde CaO ve SiO2 hammaddeleri kullanılarak, farklı su/katı (s/k) oranlarında (10, 20 ve 30) ve sıcaklıklarda (150 ve 200 oC) kontrollü reaksiyonlar gerçekleştirilmiş, elde edilen yapılar termogravimetrik analiz (TGA – DTA), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), X-ışını kırınım deseni (XRD), ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, wollastonit fazına geçişin 800 °C'de başarılı biçimde sağlandığını ve kristal yapının sentez parametrelerine duyarlı olduğunu ortaya koymuştur. Reaksiyon sıcaklığı, Ca/Si oranına kıyasla daha baskın bir parametre olarak öne çıkmış; 200 oC'de sentezlenen ve Ca/Si = 1,00 olan malzemelerde daha düzenli kristal yapı elde edilmiştir. S/k oranının artırılması da iyonik taşınımı ve kristal homojenliğini iyileştirerek yapısal kalitenin artmasını sağlamıştır. Çalışma, geleneksel silika bazlı sistemlere kıyasla daha dayanıklı, düşük maliyetli ve çevresel açıdan avantajlı wollastonit esaslı izolasyon malzemelerinin geliştirilebileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Uçuş Kayıt Cihazı, Termal İzolasyon, Kalsiyum Silikat, C-S-H, Wollastonit

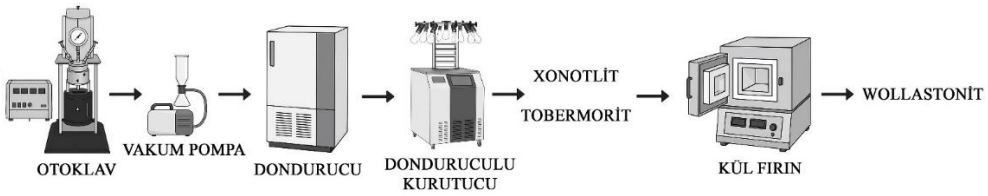
Problem Durumu

FDR'ler, uçuş sırasında elde edilen temel parametreleri ve kokpit ses verilerini kaydederek, havacılık kazalarının ardından yürütülen analizlerde hayati rol oynayan cihazlardır. Bu cihazların, yüksek sıcaklık (~1100 °C), darbe ve basınç gibi ekstrem koşullar altında veri bütünlüğünü koruyabilmesi için, özellikle kayıt modülü çok katmanlı ve yüksek performanslı bir izolasyon yapısı ile çevrelenmektedir. Günümüzde ticari FDR'lerde sıklıkla kullanılan izolasyon malzemeleri, mikrogözenekli silika esaslı kompozit sistemlerdir. Bu yapılar düşük ısıl iletkenlikleri (~0.02 W/m·K), düşük yoğunlukları ve 1100 °C üzeri sıcaklıklara dayanımları sayesinde etkili bir termal koruma sunmaktadır [1-3]. Ancak bu sistemlerin üretim maliyetleri yüksektir, kırılgan yapıları nedeniyle mekanik dayanımları düşüktür ve bazı türleri nemle temas ettiğinde performans kaybı yaşayabilmektedir [4]. Bu nedenlerle, düşük maliyetli, sürdürülebilir ve yapısal olarak daha kararlı yeni nesil izolasyon malzemelerinin geliştirilmesi önemli hale gelmiştir.

Bu çalışma kapsamında, FDR'lerin termal izolasyon katmanlarında kullanılmak üzere, kalsiyum silikat esaslı yapıların sentezi ve yüksek sıcaklık koşullarındaki davranışları araştırılmıştır. Kalsiyum silikatlar düşük yoğunlukları, yüksek sıcaklık kararlılıkları, düşük ısıl iletkenlikleri ve gözenekli yapı oluşturma potansiyelleri nedeniyle termal yalıtım uygulamaları için uygun adaylardır. Doğada bulunabilen kalsiyum silikatların genellikle homojen olmayan gözenekli yapıları ve içerdikleri safsızlıklar nedeniyle, kontrollü yapıda ve yüksek saflıkta ürün elde edilebilmesi amacıyla sentetik yollarla üretilmeleri tercih edilmektedir. Bu doğrultuda, hidrotermal yöntemle kontrollü koşullarda iki farklı kristalin kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) fazı olan tobermorit [Ca5Si6O16(OH)2·4H2O] ve xonotlit [Ca6Si6O17(OH)2] sentezlenmiştir. Bu fazların 800 oC ve üzeri sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulması sonucunda, kalsiyum silikat anhidrat (C-S) olan yüksek sıcaklığa dayanıklı, inert ve kristalin bir yapı olan wollastonit (CaSiO3) fazına dönüşüm sağlanmaktadır [5-8]. Wollastonit, yüksek sıcaklıkta termal kararlılığı, düşük termal iletim ve genleşme katsayısı ve inert yapısı sayesinde FDR gibi aşırı koşulların söz konusu olduğu uygulamalarda uzun ömürlü, güvenilir bir izolasyon çözümü sunacaktır. Bu bağlamda, sentezlenen tobermorit ve xonotlit öncül fazları üzerinden geliştirilen wollastonit fazındaki malzemelerin, geleneksel mikrogözenekli silika bazlı sistemlere kıyasla daha mekanik kararlı, düşük maliyetli ve sürdürülebilir alternatifler oluşturabileceği düşünülmüştür.

Yöntem

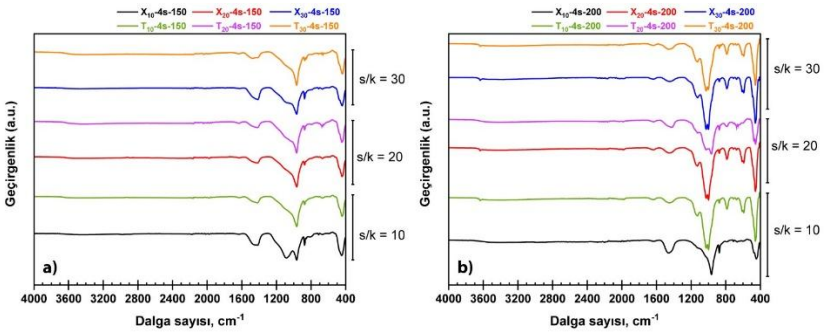
Çalışma kapsamında kalsiyum kaynağı olarak kalsiyum oksit (CaO), silisyum kaynağı olarak da silis dumanı (SiO2) ticari hammaddeleri kullanılarak xonotlit ve tobermorit ara fazlarından wollastonit faz elde edilmiştir. Sentez çalışmaları Parr marka 4598 model reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal yöntem ile xonotlit ve tobermorit eldesi amacıyla Ca/Si oranları sırasıyla 1,00 ve 0,83'de sabit tutulmuştur. Ara fazların sentez koşullarının nihai wollastonit faz üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla farklı s/k oranı (10, 20 ve 30) ve reaksiyon sıcaklıklarında (150 ve 200 oC) 4 saat süreyle sentez çalışmaları yürütülmüştür. Farklı parametrelerle sentezlenen ara fazlar 800 oC'de kül fırında kalsine edilerek wollastonit fazında malzemeler elde edilmiştir (Şekil 1). Ara fazların wollastonit faza dönüşümü için gerekli olan kalsinasyon sıcaklığının belirlenmesi ve wollastonit fazın termal davranışının incelenmesi amacıyla TGA – DTA, yüzey fonksiyonel grupların belirlenmesi için FTIR, oluşan fazları ve kristal davranışın belirlenmesi amacıyla XRD ve morfolojik yapılarını incelemek için SEM, analizleri hem ara fazlar hem de wollastonit fazındaki malzemeler ile yürütülmüştür.



Şekil 1. Malzeme sentezinin şematik gösterimi

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Elde edilen xonotlit ve tobermorit fazlarından wollastonit fazına geçiş için uygulanacak ısıl işlem sıcaklığını belirlemek amacıyla TGA/DTA analizi uygulanmış ve 800 oC'de kalsinasyon işlemi ile wollastonit fazı elde edilebileceği belirlenmiştir. Kalsinasyon sonrası TGA/DTA analizleri ile hedeflenen termal olarak kararlı yapının elde edildiği görülmüştür. Tüm malzemelerle kalsinasyon öncesi ve sonrası yürütülen FTIR çalışmaları ile kalsinasyon işlemi ile hedeflenen wollastonit yapının elde edildiği anlaşılmıştır. 150 oC reaksiyon sıcaklığında sentezlenen xonotlit yapılarda tobermorit fazının da bulunduğu, xonotlit özellikleri göstermelerinin yanı sıra tobermorit benzeri silikat piklerine sahip olduğu görülmüştür (Şekil 2). Reaksiyon sıcaklığının artışı ile sentezlenen tobermorit yapıların da xonotlit benzeri davranış gösterdiği anlaşılmaktadır. Literatürde de tobermorit sentezi için Ca/Si oranının 0,80-1,20 aralığında, xonotlit için ise 1,00-1,20 aralığında olduğu belirtilmektedir [8, 9].



Şekil 2. Farklı parametreler ile sentezlenen malzemelerin kalsinasyon öncesi FTIR spektrumları

Birbirleri ile belirgin ayrılmayan bu Ca/Si oranlarından ziyade xonotlit ve tobermorit sentezinde en önemli parametrenin sıcaklık olduğu böylece anlaşılmıştır. XRD analizleri, Ca/Si oranı, sentez sıcaklığı ve s/k oranı gibi parametrelerin, 800 oC'de kalsinasyon sonrası oluşan wollastonit fazının kristallik düzeyi üzerinde belirleyici rol oynadığını göstermiştir. 150 °C'de sentezlenen örneklerde, Ca/Si = 0,83 oranına sahip sistemlerde, tobermorit benzeri düzenli C–S–H yapılarının oluşumu sayesinde daha keskin ve yoğun wollastonit pikleri gözlenmiş; buna karşılık, Ca/Si = 1,00 oranında çözünürlüğün sınırlı kalması ve faz safsızlıkları nedeniyle kristallik belirgin şekilde düşmüştür. Öte yandan, 200 oC'de gerçekleştirilen sentezlerde kristallik eğilimi tersine dönmüş, bu sıcaklıkta özellikle Ca/Si = 1.00 oranına sahip örneklerde iyi gelişmiş xonotlit kristallerinin oluşumu, daha yüksek kristalli wollastonit fazlarının elde edilmesini mümkün kılmıştır. Ayrıca, su/katı oranının artırılması (özellikle 30 değerine çıkarılması), reaksiyon ortamındaki iyonik taşınımı ve fazlar arası dönüşümün homojenliğini artırarak, kristal kusurlarını azaltmış ve wollastonit fazının kristallik düzeyini anlamlı ölçüde iyileştirmiştir. Tüm bu bilgiler, başlangıç Ca/Si oranı farketmeksizin reaksiyon sıcaklığının xonotlit ve tobermorit fazlarının oluşumunda en etkili parametre olduğunu,

wollastonit temelli izolasyon malzemelerinin hedeflenen yapısal özelliklere ulaşmasında sentez parametrelerinin hassas kontrolünün kritik önem taşıdığını ortaya koymaktadır.

Kaynakça

[1] Tondreault, R. A., & Chiu, L. C. (2000). Thermal protective shell for flight data recorder (U.S. Patent No. 6,045,718). U.S. Patent and Trademark Office.

[2] Meller, N., Hall, C., Phipps, J. S. 2005. "A new phase diagram for the CaOAl2O3SiO2H2O hydroceramic system at 200° C", Materials Research Bulletin, 40(5), 715-723.

[3] Grose, V. 2013. "Aircraft flight data recorders", Encyclopedia of Forensic Sciences, Second Edition, 327-334.

[4] Panas, A. J., Szczepaniak, R., Krupińska, A., Łęczycki, K., & Nowakowski, M. (2024). Testing the thermal properties of the insulating structures of a flight data recorder. acta mechanica et automatica, 18(2), 244-251.

[5] Taylor, H. F. 1997. Cement chemistry (Vol. 2): Thomas Telford London.

[6] Rana, R. A., Li, R. 2015. "Thermal protection from a finite period of heat exposure–Heat survival of flight data recorders", Applied Thermal Engineering, 75, 748-755.

[7] Almeida, T., Leite, F., Faria, R., Holanda, J. 2017. "Thermal study of calcium silicate material synthesized with solid wastes", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 128(3), 1265-1272.

[8] Richardson, I. G. 2008. "The calcium silicate hydrates", Cement and concrete research, 38(2), 137-158.

[9] Kunther, W., Ferreiro, S., & Skibsted, J. (2017). Influence of the Ca/Si ratio on the compressive strength of cementitious calcium–silicate–hydrate binders. Journal of Materials Chemistry A, 5(33), 17401-17412.

Beta Glukanın Fizikokimyasal Özelliklerinin Analizi ile Endüstriyel Uygulamalarının Değerlendirilmesi

Ayşe Nur Usta [1,*], Suna Ertunç [1], Zeynep Yılmazer Hitit [2], Gözde Yeni [1], Fatma Karslıoğlu [3] & Bülent Akay [1]

[1] Kimya Mühendisliği Ankara Üniversitesi

[2] Department of Chemical Engineering Ankara University

[3] Kimya Mühendisliği Pamukkale Üniversitesi

nurusta00@gmail.com

Özet

Beta glukan, doğal kaynaklı bir polisakkarit olup fizikokimyasal ve biyolojik özelliklerine göre başlıca gıda, tıp, ziraat ve kozmetik gibi farklı endüstriyel alanlarda kullanılabilmektedir. Bu alanlarda kullanımı için beklenen fizikokimyasal ve biyolojik özellikleri ise farklılık gösterebilmektedir. Ancak farklı kaynaklardan farklı yöntemlerle ekstrakte edilen beta glukanların değişen molekül yapısı ve zincir uzunluğu ile ilişkili olarak sahip olduğu fizikokimyasal ve biyolojik özellikleri de değişiklik göstermektedir. Bu özelliklerin belirlenmesi ise önemli bir araştırma konusu olup, standart zincir uzunluğunda beta glukan ekstraksiyonu söz konusu olamadığından özellikle fizikokimyasal özellikleri literatürde bir aralık olarak verilebilmektedir. Bu çalışmada, farklı kaynaklardan elde edilen beş farklı beta glukan örneğinin molekül kütlesi, çözünürlüğü, konsantrasyonu ve ısıl kararlılığı gibi temel fizikokimyasal özellikleri incelenmiştir. Kullanılan analiz yöntemleri arasında, molekül kütlesi için Ubbelohde viskozimetresi ile özgül viskozite ölçümü ve Mark-Houwink denklemi kullanılarak vizkozitece ortalama molekül kütlesi, konsantrasyon için DNS metodu, çözünürlük için DMSO çözücüsünde çözünme testleri ve ısıl kararlılık için sıcaklık uygulamaları yer almaktadır.

Yapılan deneyler sonucunda Soxhlet yöntemiyle elde edilen maya kaynaklı beta glukanın en yüksek vizkozitece ortalama molekül kütlesine (223787 Da), Solgar marka beta glukanın ise en düşük değere (15917 Da) sahip olduğu belirlenmiştir. Mantar kaynaklı beta glukanın ise yüksek sıcaklıklara karşı en dirençli örnek olduğu, ancak çözünürlük açısından maya kökenli örneklerin gerisinde kaldığı belirlenmiştir. DNS yöntemi ile yapılan konsantrasyon analizlerinde, özellikle Megazyme marka maya beta glukanın istikrarlı sonuçlar verdiği görülmüştür.

Bu sonuçlar, beta glukanın kaynağı ve ekstraksiyon yöntemlerinin fizikokimyasal özellikler üzerinde önemli etkileri olduğunu göstermektedir. Gıda, ilaç ve kozmetik sektörlerinde kullanılan beta glukanın fonksiyonel performansı, bu özelliklere bağlı olarak optimize edilebilir.

Anahtar Kelimeler: Beta Glukan, Molekül Kütlesi, Çözünürlük, Isıl Kararlılık

Problem Durumu

Beta glukan, doğal kaynaklardan elde edilen bir polisakkarit olup, son yıllarda gıda, ilaç ve kozmetik sanayilerinde artan bir ilgiyle karşılanmaktadır. Bu ilgi, beta glukanın hem fizikokimyasal hem de biyolojik özellikleri bakımından oldukça çeşitli ve değerli fonksiyonlar göstermesi nedeniyledir [1]. Ancak literatürdeki pek çok çalışma, beta glukanın özelliklerinin kaynağına (mantar, maya, tahıl vb.) ve uygulanan ekstraksiyon yöntemlerine bağlı olarak önemli ölçüde değişiklik gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bu da beta glukanın endüstriyel ölçekte kullanımında standardizasyon ve işlevsellik açısından bazı temel sorunları beraberinde getirmektedir [2].

Farklı kaynaklardan elde edilen beta glukanlar; moleküler yapı, dallanma derecesi, molekül kütlesi, çözünürlük, viskozite ve ısıl kararlılık gibi birçok temel parametre bakımından farklılık göstermektedir. Bu farklılıklar sadece fiziksel ve kimyasal davranışı değil, aynı zamanda biyolojik aktiviteleri de doğrudan etkilemektedir. Örneğin, yüksek molekül kütlesine sahip bir beta glukan bağışıklık sistemi üzerinde daha etkili olurken, düşük molekül kütlesine sahip olan daha iyi çözünebilmekte ve farklı formülasyonlara daha kolay uyum sağlayabilmektedir. Aynı şekilde, ekstraksiyon yöntemi ve ekstraksiyon koşulları önemli değişimlere neden olmaktadır [1].

Bu değişkenlikler, beta glukanın farklı endüstriyel uygulamalar için optimize edilmesini zorlaştırmakta ve ürünler arası tutarsızlık riskini artırmaktadır. Özellikle farmasötik ürünler, fonksiyonel gıdalar ve cilt bakım ürünlerinde hedeflenen etkiyi sağlayabilmek için beta glukanın belli özelliklerde olması gerekmektedir. Dolayısıyla beta glukanın hangi kaynaktan hangi yöntemle ekstrakte edildiği ve hangi özellikleri gösterdiği hakkında detaylı bilgiye sahip olmak, uygun ürün geliştirme açısından büyük önem taşımaktadır [3].

Bu bağlamda çalışmanın temel problemi, farklı kaynaklardan ve yöntemlerle elde edilen beta glukanların fizikokimyasal özelliklerinin sistematik olarak karşılaştırılmamış olması ve bu özelliklerin endüstriyel kullanımlar üzerindeki etkilerinin net olarak ortaya konmamış olmasıdır. Bu araştırma, söz konusu boşluğu doldurmayı ve beta glukanın daha verimli, hedefe yönelik ve işlevsel kullanımına katkı sağlamayı amaçlamaktadır.

Yöntem

Bu çalışmada, beta glukanın endüstriyel kullanımlarda fonksiyonel performansını etkileyen temel fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla deneysel analizler gerçekleştirilmiştir. Kullanılan beta glukan örnekleri maya ve mantar olmak üzere iki farklı kaynaktan elde edilmiştir. Toplamda beş farklı örnek incelenmiştir: Solgar marka ticari maya beta glukanı (SoBG), Megazyme marka maya beta glukanı (MeBG), otoliz ile elde edilen maya beta glukanı (ABG), Soxhlet yöntemiyle elde edilen maya beta glukanı (SxBG) ve alkali-asidik ekstraksiyon yöntemiyle mantardan elde edilen beta glukan (MBG). Bu çeşitlilik, kaynak ve ekstraksiyon yöntemlerinin beta glukanın özelliklerine etkisini değerlendirebilmek adına tercih edilmiştir.

Çalışmada ilk olarak beta glukan örneklerinin molekül kütlelerinin tayini gerçekleştirilmiştir. Molekül kütlesinin hesaplanmasında Ubbelohde viskozimetresi ile yapılan viskozite ölçümleri kullanılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış beta glukan çözeltileri ile ölçümler yapılmış, elde edilen verilerden özgül viskozite hesaplanmış, ardından Mark-Houwink denklemi kullanılarak vizkozitece ortalama molekül kütlesi belirlenmiştir. Bu yöntem, molekül büyüklüğüne dayalı olarak biyolojik aktivite potansiyelinin yorumlanabilmesini sağlamıştır [4].

İkinci aşamada, beta glukan örneklerinin konsantrasyonu DNS (3,5-dinitrosalisilik asit) metodu ile analiz edilmiştir. Bu yöntem, örneklerin indirgen şeker içeriklerini belirlemeye yönelik olup, beta glukanın hidrolizinden sonra DNS reaktifi ile reaksiyona giren şekerlerin spektrofotometrik olarak ölçümünü temel almaktadır. Elde edilen absorbans değerleri, glikoz standardı ile karşılaştırılmış ve örneklerin şeker üzerinden glukan içeriği hakkında bilgi elde edilmiştir. Bu analiz, özellikle endüstriyel ürün formülasyonlarında etken madde miktarının belirlenmesi açısından önem arz etmektedir [5].

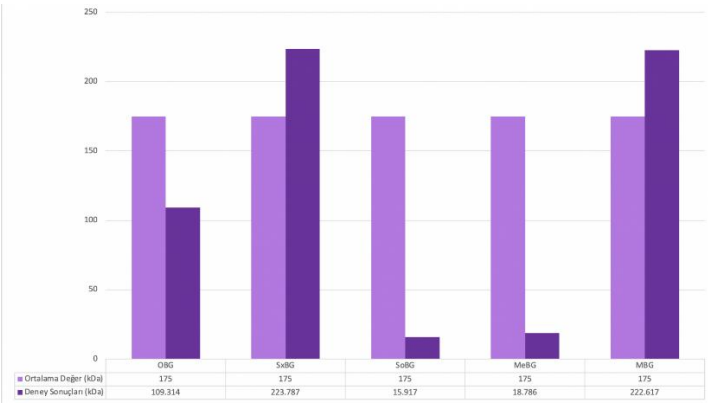
Bir diğer analiz ise çözünürlük testidir. Her bir beta glukan örneği, farklı oranlarda DMSO (dimetil sülfoksit) çözücüsü içinde çözündürülerek çözünürlük kapasiteleri değerlendirilmiştir. Çözünme işlemi sonrası filtrelenen ve kurutulan örneklerin kütle farkı hesaplanarak, çözünmeyen madde miktarı belirlenmiştir. Bu yöntem, beta glukanın biyoyararlanımı ve ürün içindeki dağılabilirliği açısından kritik bir veridir [6].

Son olarak, termal kararlılık testleri gerçekleştirilmiştir. Her bir beta glukan örneği, farklı sıcaklıklarda yarım saat süreyle ısıtılmış ve sonrasında kütle kayıpları ölçülerek ısıl dayanıklılık değerlendirilmiştir. Endüstriyel süreçlerde yüksek sıcaklıkla karşılaşan ürünler için bu özellik oldukça önemlidir. Elde edilen veriler, hangi beta glukan tipinin yüksek sıcaklığa daha dayanıklı olduğunu ve hangi alanlarda tercih edilmesi gerektiğini ortaya koymuştur [7].

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada farklı kaynaklardan farklı yöntemlerle elde edilen beta glukan örneklerinin temel fizikokimyasal özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Deneysel analizler sonucunda beta glukanın kaynağı ve ekstraksiyon yöntemi ile doğrudan ilişkili olan birçok önemli farklılık gözlemlenmiştir. Bu farklılıkların, beta glukanın endüstriyel kullanım alanlarını doğrudan etkileyebileceği düşünülmektedir.

Viskozitece ortalama moleküler kütlesi analizlerinde, Şekil 1'de görülebileceği üzere, Soxhlet yöntemiyle ekstrakte edilen maya beta glukanının en yüksek molekül kütlesine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu tür yüksek moleküler kütlesine sahip beta glukanların bağışıklık sistemi üzerinde daha güçlü etkiler oluşturabileceği düşünülmektedir. Öte yandan, Solgar marka ticari beta glukan örneğinin en düşük molekül kütlesine sahip olması, üretim sürecinde uygulanan işlemlerin yapıyı kısmen bozmuş olabileceğini düşündürmektedir [8].



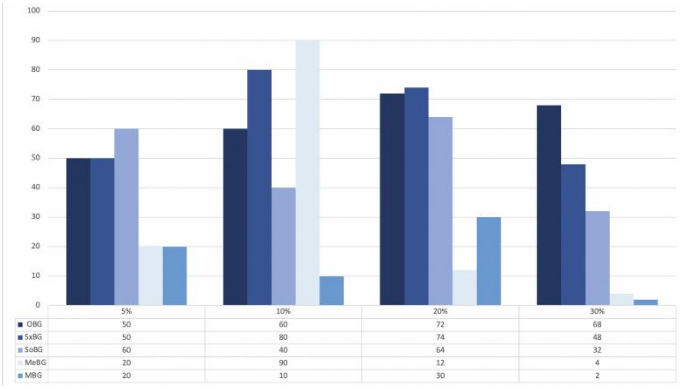
Şekil 1. Literatürde bildirilen ortalama beta glukan molekül kütlesi değerleri [9] ile deneysel olarak elde edilen sonuçların örnekler bazında karşılaştırılması.

DNS yöntemiyle yapılan konsantrasyon analizlerinin sonucu elde edilen glikoz içerikleri Tablo 1'de verilmiştir. Megazyme marka maya beta glukan örneğinin DNS yöntemiyle belirlenen absorbans değeriyle ilişkili olarak en yüksek glikoz konsantrasyonuna sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, söz konusu ürünün daha yüksek beta glukan içeriğine sahip olduğunu, bu nedenle endüstriyel ürünlerde daha düşük miktarda kullanılarak benzer etki elde edilebileceğini göstermektedir. Bu yönüyle maliyet açısından avantajlı bir kullanım potansiyeli sunmaktadır [5].

Tablo 1. Örneklerin glikoz içerikleri ve glikoz oranlarının yüzdesel ifadeleri.

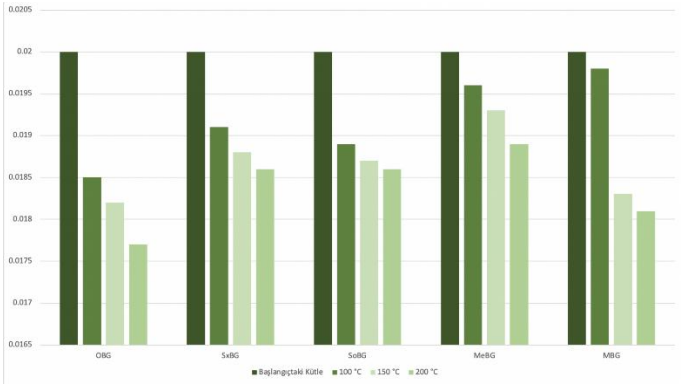
Örnekler	Glikoz (mg)	Beta Glukan İçeriği (%)	Örneklerin Literatürde Sunulan Beta Glukan İçeriği (%)
SoBG	8.58	42.9	8.23
MeBG	8.04	40.2	49
MBG	5.64	28.2	24.2

Çözünürlük testlerinin sonuçlarına göre mantar kaynaklı beta glukan örneği en düşük çözünürlük değerini göstermiştir (Şekil 2). Bu durum, mantar beta glukan örneğinin çalışmada kullanılan maya kaynaklı diğer beta glukan örneklerinden farklı olarak DMSO gibi organik bir çözücüde daha zor çözündüğünü ortaya koymaktadır. Mantar ve maya beta glukanlarının farklı çözücülerde çözünürlüğünün bu kaynaklardaki beta glukan yapısının ve dallanma şeklinin farklı oluşundan kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Buna göre beta glukanın kullanılacağı alana göre (gıda, kozmetik, tıp vb.) suda ya da organik çözücülerde çözünürlüğü göz önünde bulundurulmalıdır [6].



Şekil 2. Farklı örnekler ve konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerin çözünürlük karşılaştırması.

Isıl kararlılık analizlerinde Şekil 3'te görüldüğü üzere mantar kaynaklı beta glukanın en dayanıklı örnek olduğu gözlemlenmiştir. Yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında en az kütle kaybı yaşayan bu örnek, kozmetik ve farmasötik uygulamalarda ısıya dayanıklı katkı maddesi olarak değerlendirilebilecek niteliktedir [7].



Şekil 3. Isıl işleme tabi tutulmadan önce ve sonra beta glukan örneklerinin kütle karşılaştırması.

Genel olarak bu çalışma, farklı kaynaklardan elde edilen beta glukanların endüstriyel uygulamalarda hangi amaçlar için daha uygun olduğunu bilimsel verilerle ortaya koymaktadır. Elde edilen bulgular, üreticilerin daha bilinçli hammadde seçimi yapmasına olanak sağlayarak, ürün kalitesini artırmaya ve maliyetleri düşürmeye katkı sağlayacaktır.

Kaynakça

[1] Kaur, R., Gill, B. S., & Singh, A. K. (2019). Structural features, modification, and functionalities of beta-glucan. Fibers, 8(1), 1.

[2] Caseiro, C., Ascenso, A., Costa, A., Creagh-Flynn, J., Johnson, M., Simões, S., & Sarmento, B. (2022). From cancer therapy to winemaking: The molecular structure and applications of β-glucans and β-1,3-glucanases. International Journal of Molecular Sciences, 23(6), 3156.

[3] Vásquez Mejia, S. M., & de Francisco, A. (2020). A comprehensive review on cereal β-glucan: Extraction, characterization, causes of degradation, and food application. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 60(19–24), 1–12.

[4] Yigit, Y., Yildirim, E., & Koseoglu, M. (2019). Determination of the intrinsic viscosity and molecular weight of poly(methyl methacrylate) blends. Journal of Investigations on Engineering & Technology, 2(2), 1–9.

[5] Singla, A., Kaur, R., Sharma, S., & Singh, B. (2024). Beta-glucan as a soluble dietary fiber source: Origins, biosynthesis, extraction, purification, structural characteristics, bioavailability, biofunctional attributes, industrial utilization, and global trade. Nutrients, 16(6), 900.

[6] Sains Malaysiana. (2017). Molecular weight, solubility and viscosity of β-glucan preparations from barley pearling byproducts. Sains Malaysiana, 46(5), 713–718.

[7] Lazaridou, A., Biliaderis, C. G., Micha-Screttas, M., & Steele, B. R. (2003). Molecular size effects on rheological properties of oat β-glucans in solution and gels. Food Hydrocolloids, 17(5), 693–712.

[8] Mikkelsen, M. S., Flanagan, B. M., Wilson, S. M., Bacic, A., & Gidley, M. J. (2014). Cereal β-glucan immune modulating activity depends on the polymer fine structure. Food Research International, 62, 829–836.

[9] Khan, A. A., Gani, A., Masoodi, F. A., Wani, I. A., & Amin, F. (2016). Structural, thermal, functional, antioxidant & antimicrobial properties of β-D-glucan extracted from baker's yeast (Saccharomyces cerevisiae)—Effect of γ-irradiation. Carbohydrate Polymers, 140, 442–450.

ZIF-90'ın Elektrik Alan Altındaki Yapısal Dinamiklerinin ve H_2 Adsorpsiyon Performansının Teorik Yöntemlerle Araştırılması

Güllüsüm Tunç [1,*] & Yeliz Gürdal Durğun [2]

[1] Biyomühendislik Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi

[2] Biyomühendislik Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi

gullusumtunc@gmail.com

Özet

Çalışmamızda, metal-organik kafes (MOF) yapılarından biri olan ZIF-90'ın elektrik alan ve kimyasal uyaran (H_2 adsorpsiyonu) altındaki yapısal ve elektronik tepkilerini teorik yöntemlerle kapsamlı şekilde incelenmiştir. ZIF-90'ın akıllı malzeme olarak kullanılma potansiyeli, gözenekli yapısının dış fiziksel etkilere karşı gösterdiği esnek ve geri döndürülebilir tepkiler üzerinden değerlendirilmiştir. Grand Kanonik Monte Carlo (GCMC) simülasyonları ile 193, 233 ve 273 K sıcaklıklarında H_2 adsorpsiyon kapasitesi analiz edilmiş, düşük sıcaklıklarda yüksek tutma kapasitesi gözlemlenmiştir. Yapının elektrik alana verdiği tepki ise 0, 0.05 ve 2 V/nm elektrik alan değerleri altında 100, 200 ve 300 K sıcaklıklarında yürütülen ab-initio moleküler dinamik (AIMD) simülasyonlarıyla ortaya konmuştur. Dihedral açılar, ligand hareketleri ve yapıdaki esneklik VMD analizleri ile yorumlanmıştır. Bulgular, artan sıcaklık ve elektrik alanla birlikte yapı içi konformasyonel esnekliğin arttığını, ligandların kontrollü rotasyonlar sergilediğini göstermektedir. Bu değişimlerin elektron yoğunluk farkı haritaları ve HOMO-LUMO analizleriyle de desteklendiği görülmüştür. Bu bulgular, ZIF-90'ın uyarlanabilir gözenek mimarisi ile fonksiyonel MOF sistemlerinde kullanılabilecek tersinir ve hassas ayarlanabilir bir malzeme olduğunu ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Elektrik Alan, Ligand Rotasyonu, Ab-İnitio Moleküler Dinamik, Grand Kanonik Monte Carlo, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Çalışmamız, TÜBİTAK-1001 Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı kapsamında desteklenmektedir (Proje No: 124Z002). Tüm hesapsal bulgular TRUBA Yüksek Başarımlı Hesaplama Merkezi kaynakları kullanılarak elde edilmiştir.

Problem Durumu

Metal-organik kafes yapılar (MOF), metal iyonları ile organik ligandların koordinasyonuyla oluşan nanogözenekli malzemeler olarak, son yıllarda yüksek yüzey alanları, ayarlanabilir gözenek yapıları ve fonksiyonel yüzeyleri sayesinde birçok alanda büyük ilgi görmüştür. [1] Kataliz, gaz depolama, ayırma teknolojileri, sensörler ve kontrollü ilaç salımı gibi uygulamalarda kullanılan MOF'lar, yapısal esneklikleri ve uyarlanabilir özellikleri ile "akıllı malzeme" tasarımında ön plana çıkmaktadır. [2][3] Özellikle elektrik alan gibi dışarıdan uygulanan fiziksel uyaranlar, MOF'larda ligandların konformasyonel hareketlerini tetikleyerek gözeneklerin dinamik olarak açılıp kapanmasına ve böylece adsorpsiyon ile ayırma performanslarının kontrolüne olanak sağlamaktadır.

Metal-Organik Kafeslerin (MOF'ların) elektrik alan altındaki davranışlarını inceleyen literatürdeki öncü çalışmalar, bu malzemelerin kontrollü ve tersinebilir yapısal değişimler gösterebildiğini ortaya koymuştur. Namsani ve arkadaşları [4], IRMOF-7 yapısında bulunan halojen bağlı ligandların elektrik alan altında dönebildiğini ve bu rotasyonların gözenek boyutlarını daraltarak CH_4 gazı difüzyon yönünü değiştirdiğini klasik moleküler dinamik (MD) simülasyonlarıyla göstermiştir. Benzer şekilde, Tam ve ekibi [5] Mg-MOF-74 yapısını triflorometil piren ile fonksiyonelleştirerek elektrik alan altında moleküllerin turnike benzeri hareketini modellemiş ve elektrik alan olmadan CH_4 difüzyonunun gerçekleşmediği, ancak alan uygulandığında difüzyonun başladığını raporlamıştır. Ghoufi ve arkadaşları [6], MIL-53(Cr) yapısının elektrik alan etkisiyle büyük (8 Å) gözenek boyutundan dar (3.5 Å) gözenek boyutuna geçtiğini ve bu dar yapıda CH_4 gibi büyük moleküllerin difüzyonunun engellendiğini göstermiştir. Ancak, ZIF-90 gibi farklı ligand ve metal içeriğine sahip MOF'ların elektrik alan ve kimyasal uyaranlara karşı tepkileri literatürde detaylı şekilde incelenmemiştir.

Bu çalışmada, ZIF-90'ın elektrik alan ve H_2 adsorpsiyonu altındaki yapısal ve elektronik dinamikleri, ab initio moleküler dinamik (AIMD), yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ve Grand Kanonik Monte Carlo (GCMC) ile ilk kez sistematik olarak araştırılmıştır. Çalışmanın temel amacı, elektrik alanın ve kimyasal uyaranların ZIF-90'ın ligand konformasyonları, gözenek yapısı ve elektronik özellikleri üzerindeki etkilerini ortaya koymak ve bu mekanizmaların uyarlanabilir malzeme tasarımına katkısını anlamaktır.

Yöntem

Bu çalışmada, ZIF-90 yapısının elektrik alan ve kimyasal uyaran (H_2 adsorpsiyonu) altındaki yapısal ve elektronik davranışları teorik modelleme teknikleriyle araştırılmıştır. Kullanılan yöntemler arasında ab initio moleküler dinamik (AIMD), yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ve Grand Kanonik Monte Carlo (GCMC) yer almaktadır. Simülasyonlar, farklı sıcaklık ve elektrik alan koşulları altında gerçekleştirilmiştir.

AIMD simülasyonlarından önce, DFT kullanılarak ZIF-90'ın geometri optimizasyonu yapılmıştır. Bu sayede yapısal kararlılık sağlanmış ve simülasyonlar için gerçekçi başlangıç koordinatları elde edilmiştir.

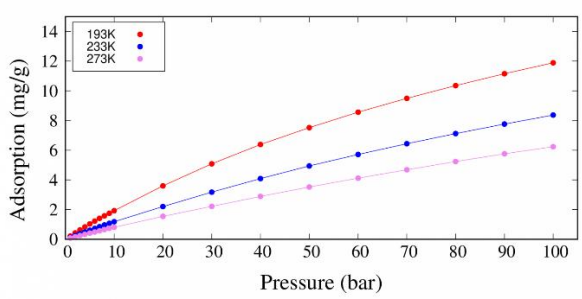
Ab initio moleküler dinamik (AIMD) simülasyonları CP2K yazılımı ile 100, 200 ve 300 K sıcaklıklarında ve 0, 0.05, 2 V/nm elektrik alan şiddetlerinde gerçekleştirilmiştir. Elektrik alan, x yönünde dış etki olarak tanımlanmış ve sistemde öz-uyumlu (self-consistent) biçimde dahil edilmiştir. Simülasyon çıktıları Visual Molecular Dynamics (VMD) yazılımı ile analiz edilerek ligandlara ait dihedral açılar, yapıdaki bozulmalar ve zamana bağlı dönüşler ölçülmüştür. Elektrik alan altında meydana gelen elektronik yapı değişimlerini değerlendirmek üzere HOMO–LUMO enerji

seviyeleri hesaplanmış ve elektron yoğunluk farkı analizleri yapılmıştır. Bu analizler sayesinde sistemdeki yük dağılımı ve potansiyel reaktif bölgeler hakkında ek bilgiler elde edilmiştir.

ZIF-90'ın H_2 adsorpsiyon kapasitesi Grand Kanonik Monte Carlo (GCMC) yöntemiyle incelenmiştir. Simülasyonlar RASPA açık kaynak moleküler simülasyon yazılımı kullanılarak; 193, 233 ve 273 K sıcaklıklarında ve 1-100 bar basınçta yürütülmüştür.

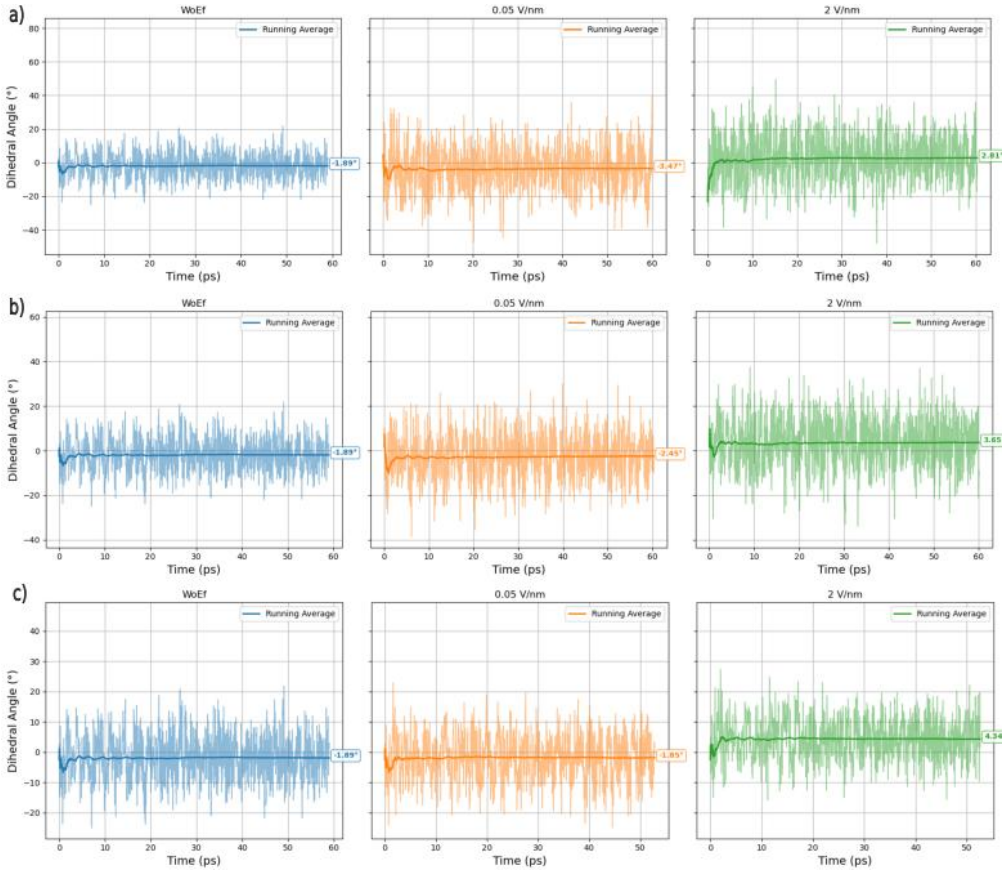
Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada ZIF-90 yapısının dış elektrik alan ve sıcaklık etkisi altındaki adsorpsiyon kapasitesi ile yapısal ve konformasyonel dinamikleri ayrıntılı şekilde analiz edilmiştir. İlk olarak, GCMC simülasyonları sonucunda elde edilen hidrojen adsorpsiyon izotermleri, sıcaklık değişiminin adsorpsiyon performansı üzerindeki belirgin etkisini ortaya koymuştur (Şekil 1). Maksimum hidrojen tutunumu, 193 K'de gözlemlenmiştir. Bu durum, gözenekli yapıların düşük sıcaklıklarda daha etkin adsorpsiyon gerçekleştirebildiğini desteklemektedir.

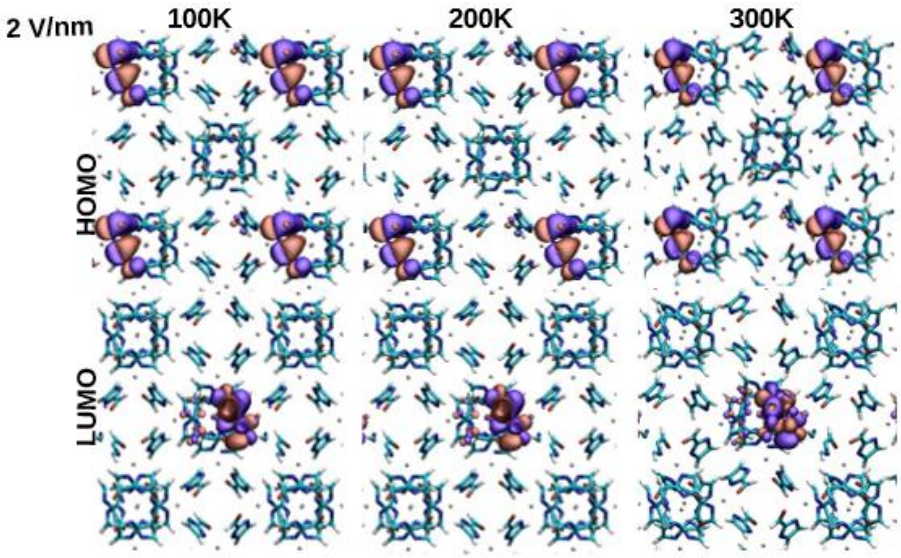


Şekil 1. ZIF-90'ın farklı sıcaklıklarda H_2 adsorpsiyon izotermleri

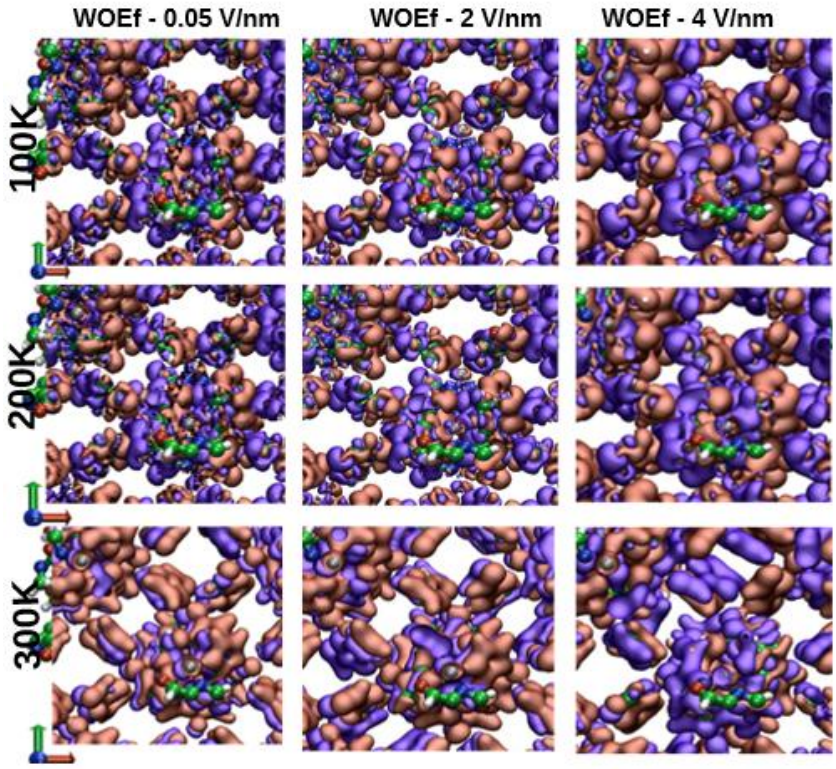
Yapısal düzeydeki dışarıdan uygulanan elektrik alana verilen tepkiler, AIMD simülasyonları aracılığıyla değerlendirilmiş ve 100 (a), 200 (b) ve 300 (c) K sıcaklıklarda, sırasıyla 0, 0.5 ve 2 V/nm şiddetinde uygulanan elektrik alanlar altında ligandlara ait dihedral açıların zamanla değişimi analiz edilmiştir (Şekil 2). Bu analizler, artan sıcaklık ve elektrik alanla birlikte yapının konformasyonel esnekliğinde kademeli bir artış olduğunu göstermiştir. AIMD verilerine göre, dihedral açıların maksimum 4.34 dereceye kadar çıktığı tespit edilmiştir. Bu durum, yapının hafif bir içsel dönüş sergilediğini ve sınırlı yapısal esneklik sunduğunu göstermektedir. Ayrıca, şekil 3'te gösterilen elektron yoğunluk farkı analizleri ve şekil 4'te gösterilen HOMO (En Yüksek Dolu Moleküler Orbital) - LUMO (En Düşük Boş Moleküler Orbital) dağılımları da bu değişimleri elektronik düzeyde desteklemiştir.



Şekil 2. Farklı sıcaklık ve elektrik alan şiddetlerinde ZIF-90 ligandlarının dihedral açı-zaman grafiği (AIMD sonuçları)



Şekil 3. 2 V/nm'de farklı sıcaklıklar için ZIF-90'ın HOMO–LUMO orbital dağılımı.



Şekil 4. Elektrik alan etkisiyle değişen, farklı sıcaklıklarda elektron yoğunluk farkı haritası.

Elde edilen bulgular, ZIF-90'ın dışsal uyaranlara karşı gösterdiği konformasyonel esnekliğin, bu yapının çevresel koşullara duyarlı fonksiyonel malzeme tasarımlarında değerlendirilebileceğini ortaya koymaktadır. Bu yönüyle çalışmamız, elektrik alan ve sıcaklık etkisinin birlikte ele alındığı kapsamlı modellemeler yoluyla ZIF-90'ın uyarlanabilirliğini ortaya koymaktadır.

Kaynakça

[1] F.-X. Coudert. Responsive metal–organic frameworks and framework materials: Under pressure, taking the heat, in the spotlight, with friends. Chemistry of Materials, 27(6):1905–1916, 2015.

[2] Y. Gurdal and S. Keskin. Predicting noble gas separation performance of metal organic frameworks using theoretical correlations. The Journal of Physical Chemistry C, 117(10):5229–5241, 2013.

[3] W. Cai, J. Wang, C. Chu, W. Chen, C. Wu, and G. Liu. Metal–organic framework-based stimuli-responsive
systems for drug delivery. Advanced Science, 6(1):1801526, 2019.

[4] S. Namsani and A. O. Yazaydin. Electric field induced rotation of halogenated organic linkers in isoreticular metal organic frameworks for nanofluidic applications. Mol. Syst. Des. Eng., 3:951–958, 2018.

[5] B. Tam and O. Yazaydin. Design of electric field controlled molecular gates mounted on metal-organic frameworks. J. Mater. Chem. A, 5:8690–8696, 2017.

[6] A. Ghoufi, K. Benhamed, L. Boukli-Hacene, and G. Maurin. Electrically induced breathing of the mil-53(cr) metal organic framework. ACS Central Science, 3(5):394–398, 2017.

Kendini İyileştiren Aljinat-PVP Hidrojeller: Enjekte Edilebilir Hemostatik Sistemler

Öykünaz Duranlar [1,*], Ö. Zeynep Güner Yılmaz [1], Anıl Yılmaz [1], Gülşah Torkay [2], Ayça Bal Öztürk [3], Hanzade Açma [1], Serdar Yaman [1] & F. Seniha Güner [1]

[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Teknik Üniversitesi

[2] Kök Hücre ve Doku Mühendisliği Istinye Üniversitesi

[3] Eczacılık Istinye Üniversitesi

oykunaz.duranlar@gmail.com

Özet

Aljinat, biyouyumluluğu, iyonik çapraz bağlanma yeteneği ve çevresel sürdürülebilirliği nedeniyle tıbbi uygulamalarda yaygın kullanılan doğal bir biyopolimerdir [1]. Poli(vinil pirolidon) (PVP), yüksek su tutma kapasitesi ve kimyasal kararlılığı ile biyomedikal sistemlerde sıkça kullanılan sentetik bir polimerdir [2]. Bu çalışmada, aljinat ve PVP temelli, enjekte edilebilir hidrojeller geliştirilmiş ve özellikle reolojik özellikleri detaylı biçimde incelenmiştir.

Farklı çapraz bağlama yoğunluklarını değerlendirmek amacıyla, iki aljinat oranı ve üç $CaCl_2$ konsantrasyonunun kombinasyonlarıyla toplam 12 hidrojel sistemi hazırlanmıştır. Hidrojellerin viskoelastik davranışları; genlik tarama, frekans tarama, kendini onarma (self-healing) ve sürünme-toparlanma (creep-recovery) testleriyle değerlendirilmiştir. Karbon temelli katkı, genlik taramasında geçiş noktasını daha yüksek gerinime kaydırmış, sürünme testinde deformasyonu azaltmıştır. Tüm formülasyonlar katı benzeri davranış göstermiş, kendini onarma testlerinde toparlanma oranı %70'e ulaşmıştır.

Lap shear testi (ASTM F2255) ile yüzey yapışması değerlendirilmiş; bazı formülasyonlar 400 kPa düzeyine ulaşan yapışma kuvveti göstermiştir. Enjeksiyon testlerinde, hidrojellerin fosfat tampon çözelti (PBS) içinde yapısını koruyarak kolayca uygulanabilir olduğu gözlemlenmiştir. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), yüzey morfolojisi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), termal davranış için Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) analizleriyle yapısal karakterizasyon gerçekleştirilmiştir. Temas açısı ve şişme testleriyle yüzey ıslanabilirliği ve su tutma özellikleri incelenmiştir.

Biyolojik değerlendirme kapsamında, hemoliz testinde %1'in altında hemoliz oranı ile kan uyumluluğu doğrulanmış, pıhtılaşma süresi ölçümlerinde hemostatik potansiyel gözlenmiştir. MTT testiyle tüm örneklerin hücre canlılığı %70'in üzerinde ölçülmüş ve toksik olmadığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar, geliştirilen hidrojellerin yara iyileşmesi ve doku mühendisliği gibi biyomedikal uygulamalarda kullanılabilirliğini desteklemektedir.

Anahtar Kelimeler: Kendini İyileştiren Hidrojel, Enjekte Edilebilir Sistem, Aljinat, Poli(Vinil Pirolidon), Hemostatik Biyomalzeme

Problem Durumu

Hidrojeller, biyomedikal uygulamalarda özellikle yara iyileşmesi, kontrollü ilaç salımı ve hemostatik tedavide önemli potansiyel taşımaktadır [3]. Ancak literatürdeki birçok çalışma, bu sistemlerin yalnızca sınırlı işlevlere odaklanması nedeniyle, enjeksiyonla uygulanabilirlik, yüzeye yapışma ve hemostatik performans gibi birden çok özelliği birlikte sunan hidrojel sistemlerine nadiren rastlanmaktadır [4]. Bu eksiklik, çok işlevli hidrojel sistemlerinin geliştirilmesine yönelik çalışmaları daha kritik hale getirmektedir.

Yakın zamanda geliştirilen bazı hemostatik hidrojel sistemlerinde, hızlı jel oluşumu ve güçlü yapışma sağlanmış olsa da, viskoelastik karakterizasyon eksikliği dikkat çekmektedir. Örneğin, Cao ve Shi'nin oksitlenmiş aljinat bazlı hibrit hidrojel sistemleri, dayanıklı bir yapıya sahip olsa da bu sistemlerin viskoelastik özellikleri detaylı olarak değerlendirilmemiştir [5]. Ayrıca, literatürdeki genel değerlendirme sonuçlarına göre, çok işlevli hemostatik, yapışkan ve enjeksiyonla uygulanabilir hidrojel sistemleri üzerinde yapılan çalışmaların çoğu reolojik analiz açısından sınırlı kalmakta veya sadece bazı testlerle tanımlanmaktadır. Bu durum, reolojik davranışların — özellikle genlik/frekans yanıtı, kendini onarma ve sürünme-toparlanma — eksiksiz şekilde raporlandığı sistemlerin daha az yaygın olduğunu göstermektedir.

Bu bağlamda çalışmamda hazırlanan aljinat–PVP temelli, karbon temelli malzeme katkılı hidrojeller, hem enjeksiyonla uygulanabilirlik, yüzey yapışması hem de potansiyel hemostatik etki gösterirken; özellikle sistemin tüm varyantları için genlik tarama, frekans tarama, kendini onarma ve sürünme testleri gibi reolojik analizleri kapsamlı bir şekilde içeren nadir çalışmalardan biridir. Böylece, literatürdeki reolojik karakterizasyon eksikliğini adresleyen bir yaklaşım sunulmuştur.

Yöntem

Bu çalışmada, biyomedikal uygulamalarda kullanılmak üzere aljinat ve PVP temelli, kalsiyum iyonları ile iyonik çapraz bağlanmış hidrojeller geliştirilmiştir. Hidrojel formülasyonlarında iki farklı aljinat oranı (%4 ve %6), üç farklı $CaCl_2$ konsantrasyonu (%0,5, %0,6, %0,7) ve bazı numunelerde karbon temelli katkı malzemesi kullanılmıştır. Karışımlar, manyetik karıştırıcı ile homojen hale getirildikten sonra damla damla kalsiyum çözeltisi eklenerek iyonik çapraz bağlanma sağlanmış ve fiziksel jelasyon tamamlanmıştır.

Hazırlanan hidrojellerin viskoelastik davranışları, rotasyonel reometre kullanılarak değerlendirilmiştir. Reolojik analizler kapsamında genlik tarama, frekans tarama, kendini onarma ve sürünme-toparlanma testleri yapılmıştır. Her test için uygun parametreler ön deneylerle belirlenmiş ve tüm ölçümler 37 °C'de gerçekleştirilmiştir.

Kimyasal yapının değerlendirilmesi için FTIR, yüzey morfolojisi için SEM, termal davranış için DSC analizleri uygulanmıştır. Yüzey ıslanabilirliği temas açısı ölçümleriyle, su içeriği ve şişme davranışı gravimetrik yöntemle değerlendirilmiştir.

Enjekte edilebilirlik özelliklerini göstermek üzere, şırınga ile uygulama testleri yapılmış ve PBS ortamında yapının bütünlüğünü koruyup korumadığı görsel olarak değerlendirilmiştir. Yapışma performansı, ASTM F2255-05 standardına uygun olarak lap shear testi ile belirlenmiştir. Hidrojeller, metal levhalar arasına uygulanarak çekme testi yapılmış ve maksimum yapışma kuvveti ölçülmüştür.

Biyolojik değerlendirme kapsamında, sitotoksisite için MTT testi insan dermal fibroblast hücreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hemoliz ve kan pıhtılaşma testleri ise taze sığır kanı kullanılarak yapılmıştır. Tüm biyolojik testler en az üç kez yapılmış, sonuçlar istatiksel olarak analiz edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, aljinat ve PVP bazlı enjekte edilebilir hidrojeller geliştirilmiş ve farklı aljinat (4% ve 6%) ile kalsiyum klorür (%0,5, %0,6, %0,7) oranlarının yanı sıra karbon temelli katkı malzemesinin etkileri değerlendirilmiştir. Elde edilen hidrojellerin reolojik, fizikokimyasal ve yüzeysel özellikleri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Reolojik analizler, özellikle genlik ve frekans taramaları, kendini onarma ve sürünme-toparlanma testleri ile gerçekleştirilmiş ve karbon katkısının özellikle yapısal bütünlüğü etkileyen kritik parametreleri olumlu yönde etkilediği görülmüştür.

Genlik taraması sonuçları, katkılı örneklerde geçiş noktasının daha yüksek gerinime kaydığını ve bu durumun yapının deformasyona karşı daha dirençli hale geldiğini göstermiştir. Tüm formülasyonlar, depolama modülü (G′) değerinin kayıp modülüne (G″) göre daha yüksek çıkması nedeniyle katı benzeri viskoelastik davranış sergilemiştir. Frekans taramasında ise modül değerlerinin frekansa karşı oldukça sabit kalması, hidrojellerin yapısal kararlılığının frekans değişiminden etkilenmediğini göstermiştir. Bu durum, reolojik açıdan güçlü ve stabil ağ yapılarının varlığına işaret eder ve benzer şekilde Wang ve arkadaşlarının geliştirdiği çift-ağ yapılı sistemlerle uyumlu sonuçlar sunmaktadır [6].

Kendini onarma testlerinde tüm formülasyonların kendini toparlama eğiliminde olduğu görülmüş, en iyi sonuç %70,7 olarak hesaplanmıştır. Sürünme testleri, karbon katkılı örneklerin zamana bağlı deformasyonunun katkısızlara kıyasla daha düşük olduğunu göstermiştir. Bu, uzun süreli mekanik stabilite açısından katkılı sistemlerin daha avantajlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca, temas açısı ölçümleri karbon katkılı örneklerin daha hidrofobik davranış sergilediğini göstermiştir. FTIR analizleri, çapraz bağlanmanın varlığını doğrularken, SEM görüntüleri katkılı örneklerde daha düzgün ve çatlak içermeyen yüzey morfolojilerini ortaya koymuştur. DSC analizleri ise termal davranışları değerlendirmede kullanılmıştır. Yapışma kuvveti değerlendirmesi için gerçekleştirilen lap shear testinde, formülasyonların ortalama olarak yaklaşık 400 kPa seviyelerinde bir yapışma kuvveti sunduğu görülmüştür. Bu değerler literatürde bildirilen pek çok biyoyapıştırıcı sistemle karşılaştırıldığında oldukça rekabetçidir ve sistemin dermal uygulamalarda potansiyelini destekler niteliktedir [7]. Gerçekleştirilen biyouyumluluk testleri kapsamında; hidrojel örnekleri ile gerçekleştirilen hemoliz testi, tüm formülasyonların kırmızı kan hücrelerine zarar vermeden yüksek hemokompatibilite gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu durum, olası klinik uygulamalarda kan ile doğrudan temas eden materyaller için kritiktir. Kan pıhtılaşma testinde elde edilen düşük pıhtılaşma indeksi değerleri ise, hidrojellerin kontrol grubuna kıyasla daha etkili hemostatik özellik sergilediğini göstermiştir. Ayrıca, 24 saatlik hücre temasına dayanan MTT testi sonuçları, hidrojel örneklerinin hücre canlılığını %85'in üzerinde koruduğunu ve toksik etki göstermediğini doğrulamıştır. Bu bulgular, geliştirilen sistemin yalnızca fiziksel ve mekanik özellikleriyle değil, aynı zamanda biyolojik açıdan da güvenli ve uygulanabilir olduğunu desteklemektedir.

Kaynakça

[1] Ji, D., Park, J.M., Oh, M.S. et al. Superstrong, superstiff, and conductive alginate hydrogels. Nat Commun 13, 3019 (2022). https://doi.org/10.1038/s41467-022-30691-z

[2] Kuźmińska, A., Butruk-Raszeja, B. A., Stefanowska, A., & Ciach, T. (2020). Polyvinylpyrrolidone (PVP) hydrogel coating for cylindrical polyurethane scaffolds. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 192, 111066. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111066

[3] He, J., Zhang, Z., Yang, Y. et al. Injectable Self-Healing Adhesive pH-Responsive Hydrogels Accelerate Gastric Hemostasis and Wound Healing. Nano-Micro Lett. **13**, 80 (2021). https://doi.org/10.1007/s40820-020-00585-0

[4] Yin, G., Wang, J., Wang, X., Zhan, Y., Tang, X., Wu, Q., Wang, X., Du, L., & Lu, X. (2022). Multifunctional all-in-one adhesive hydrogel for the treatment of perianal infectious wounds. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 10, Article 989180. https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.989180

[5] Cao, J., Xiao, L., & Shi, X. (2019). Injectable drug-loaded polysaccharide hybrid hydrogels for hemostasis. RSC Advances, 9(63), 36858–36866. https://doi.org/10.1039/C9RA07116D

[6] Wang, S.-C., Du, S.-T., Hashmi, S., Cui, S.-M., Li, L., Handschuh-Wang, S., Zhou, X., & Stadler, F. J. (2023). Understanding Gel-Powers: Exploring Rheological Marvels of Acrylamide/Sodium Alginate Double-Network Hydrogels. Molecules, 28(12), 4868. https://doi.org/10.3390/molecules28124868

Klorlu ve Bromlu Butil Kauçukların Reolojik ve Mekanik Özelliklerinin Karşılaştırılması

Selda Öztürk [1], Ezgi Erbek Cömez [2] & H. Levent Hoşgün [3,*]

[1] Arge Haksan Otom. Mam. San. ve Tic. A.ş.

[2] Ar-Ge Birimi Haksan Otomotiv A.ş.

[3] Deparment of Chemicals Engineering Bursa Teknik University

hlevent.hosgun@btu.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, izobutilen ve izoprenin kopolimerizasyonuyla elde edilen butil kauçuk (IIR) ile klor (CIIR) ve brom (BIIR) ile halojenlenmiş türevlerinin reolojik ve mekanik özellikleri karşılaştırılmıştır. CIIR, IIR'ye göre daha iyi ısı, ozon ve esneme direnci sunarken; BIIR, hızlı ve kararlı kürlenme özellikleriyle öne çıkar. Her iki halojenlenmiş kauçuk da düşük gaz geçirgenliği ve yüksek sönümleme performansı sağlar.

Bu çalışmada hazırlanan üç farklı bütil kauçuk türü ile hazırlanan kauçuk hamurları laboratuvar ortamında ISO standartlarına uygun şekilde test edilmiştir. Yapılan reolojik analizlerde, CIIR ve BIIR'nin ML ve MH değerlerinde azalma gözlemlenmiş, bu da kalıplama sırasında daha iyi akış kabiliyeti anlamına gelmiştir. ts2 ve t90 vulkanizasyon süreleri arasında anlamlı fark bulunmamıştır. Mekanik testlerde, halojenleme sertlik değerini düşürürken, kopma dayanımı, uzama ve yırtılma direnci gibi parametrelerde artış sağlamıştır. Tüm kauçuk türlerinin yoğunluğu ise sabit kalmıştır (1,21 g/cm³).

Sonuç olarak, halojenleme işlemi, butil kauçukların hem reolojik hem de mekanik performanslarını olumlu yönde etkilemekte olup, endüstriyel uygulamalarda daha geniş kullanım alanı sunmaktadır. Bu bulgular, özellikle otomotiv ve titreşim sönümleyici sistemlerde malzeme seçiminde önemli katkılar sağlar.

Anahtar Kelimeler: IIR, CIIR, BIIR, Titreşim Sönümleme

Problem Durumu

Butil kauçuk, kısaca butil olarak da bilinir, izobutilen ve izoprenin kopolimeri olan sentetik bir kauçuktur. IIR kısaltması, izobutilen izopren kauçuğu anlamına gelir. Butil kauçuk (IIR), izobutilenin az miktarda izopren ile katyonik polimerizasyonu sonucu elde edilen doğrusal bir polimerdir. Klorobutil Kauçuk (CIIR), izobutilen ve izoprenin klorlu bir kopolimeridir ve normal butile kıyasla daha iyi basınç dayanımı ve ısıya, ozona ve esneme yorgunluğuna karşı daha iyi direnç sunar. Klorobutil kauçuk, en az %1,8 mol doymamışlık derecesine sahip butil kauçuğunun klorlanmasıyla elde edilir. Klorobutil kauçuktaki klor içeriği %1,1 ile %1,3 arasında değişir. IIR'nin ısı ve ozon direnci ile hava geçirmezlik gibi olumlu özelliklerini korurken, uyumluluk ve yapışma özelliklerini geliştirir. Klorlama işlemi, özellikle izopren segmentinde gerçekleşir ve bu sayede ana zincir yapısı bozulmadan kalır. CIIR'nin moleküler yapısında bulunan yan metil grupları, moleküller arası sürtünmeyi artırarak yüksek sönümleme performansı sağlar. Bu yönüyle CIIR, tüm sentetik kauçuklar içinde üstün bir sönümleme kapasitesine sahiptir [1,2]. Klorobutil Kauçuk, gaz ve neme karşı düşük geçirgenlik, düşük cam geçiş sıcaklığı, düşük basınç dayanımı ve geniş bir vulkanizasyon esnekliği sunar. Bromobütil Kauçuk, CIIR'ye kıyasla daha hızlı ve daha kararlı kürlenme sağlayan, izobutilen ve izoprenin (BIIR) bromlu bir kopolimeridir. Gaz ve neme karşı düşük geçirgenlik, düşük cam geçiş sıcaklığı ve hızlı kürlenme oranlarıyla geniş bir vulkanizasyon çeşitliliği sunar [3].

Mükemmel sönümleme malzemeleri sınıfından olan kauçuklar, tipik viskoelastisiteleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Kauçukların sönümleme özelliği genellikle Tg (cam geçiş sıcaklığı) civarında veya bu seviyede zirveye ulaşır ve bu bölgedeki yumuşama, depolama modülünde hızlı bir düşüşe ve kayıp faktöründe (Tanδ) artışa yol açar. Sönümleme özellikleri nedeniyle bu tür kauçuklar otomotivde ve sismik izolatör yapımında kullanılır [4,5].

Bu çalışmada, butil (IIR) ve halojenlenmiş (CIIR ve BIIR) ile hazırlanmış kauçuk hamurlarının reolojik ve mekanik özelliklerinin karşıaştırılması yapılmıştır.

Yöntem

Kauçuk Hamurlarının Hazırlanması: Kauçuk karışımlarının hazırlanmasında kullanılan tüm hammaddeler Haksan Otomotiv Mamülleri Sanayi ve Tic. A.Ş. firması tarafından tedarik edilmiştir.

Çalışmada üç farklı kauçuk hamur karışım reçetesi kullanılmıştır: Butil (IIR), Klorobutil (CIIR) ve Bromobutil (BIIR). Reçete içerikleri Tablo 1'de görülmektedir.

Tablo 1 Bütil Hamur Karışım Reçeteleri

MALZEMELER	MİKTAR (phr)		
	IIR	BIIR	CIIR
IIR Rubber (52 MU)	100	0	0
BIIR Rubber (31,7 MU- Bromine 2,01%)	0	100	0
CIIR Rubber (37,3 MU-Chlorine 1,21%)	0	0	100
Karbon Siyahı (Fef N550)	60	60	60
Silika	25	25	25
Aktif Çinko	5	5	5
Stearik Asit	1	1	1
Parafinik Yağ (46 Viskozite)	6	6	6
Hızlandırıcılar	3,5	3,5	3,5
Kükürt	1,5	1,5	1,5

Çalışma kapsamında kauçuk karışımlar 3L laboratuvar tipi banbury ve mil (Werner Pfeidener-Almanya) makinelerinde yapılmıştır. Banbury'e ilk önce kauçuk konulmuştur. Kauçuğun parçalanması için 30 sn karışıma devam edilmiştir. Ardından yağ, dolgu malzemeleri ve kimyasallar eklenmiştir. Bu şekilde karışım 5 dakika karıştırılmıştır. Oluşan kauçuk karışımına 110 °C'de hızlandırıcı grubu eklenerek 120 °C'de hamur karışımı banburyden açık mil'e indirilmiştir. Tüm karışımlar ISO 2393 normuna göre hazırlanmıştır. Hamur karışımlarından testlerin yapılabilmesi içi plakaların hazırlanmasında MonTech marka kompresyon kullanılmıştır. Test plakası elde edilmesi istenilen karışımdan kalıbın hacmine göre karışımın yoğunluğu baz alınarak gramaj hesaplanmış ve kalıbın içine hesaplanan miktar yerleştirilerek 200 bar basınçta 2,3 ve 6 mm kalınlığında test plakaları elde etmek için 170 °C 15dk vulkanizasyona tabi tutulmuştur.

Test ve Analizler: Test plakaları vulkanizasyondan sonra en az DIN ISO 23529'da belirtilen laboratuvar koşullarında (23±2 °C) 16 saat şartlandırıldıktan sonra testler yapılmıştır. hazırlanan kauçuk örneklerin normal sertlik aralığındaki kauçuklar için kullanılan Shore-A (Sh-A) ölçeği kullanılmıştır. Sertlik tayini için ISO 48-4 standardı kullanılmıştır. Çalışma kapsamında hazırlanan kauçuk örneklerin kopma mukavemeti, uzama ve modül değerlerinin tayini DIN 53504 standardına göre yapılmıştır. Bu testler için standartta belirtilen S2 ölçülerinde numuneler kullanılmış, bu ölçüleri elde edebilmek için 2mm kalınlıktaki test plakasından numune kesme aparatı ile numuneler kesilmiştir. Hazırlanan kauçuk örneklerin yoğunluk tayini Precisia marka test cihazı ile TS ISO 2781 şartnamesine göre yapılmıştır. Kauçuk örneklerin reolojik özellikleri Alpha MDR 2000 cihazında ölçülmüştür. Vulkanizasyon şartları olarak 190 °C 3 dakika baz alınmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Karışımların reolojik sonuçları Tablo 2'de belirtilmiştir.

Tablo 2 Hamur karışımlarının 190°C 3 dakika koşullarındaki reolojik sonuçları

KARIŞIMLAR	ML	MH	TS2	T90
	Ib-in	Ib-in	mm:ss	mm:ss
IIR	1,75	9,15	00:33	02:05
BIIR	1,66	8,45	00:32	02:04
CIIR	1,47	7,94	00:32	02:02

Halojen ile modifiye edilen butil kauçukların ML ve MH değerlerinde azalma görülmektedir. ML ve MH değerlerinin düşük değere sahip olması nedeniyle CIIR, diğer bütil kauçuklarına göre enjeksiyon kalıplama prosesiyle çalışan endüstrilerde karışımın kalıbı doldurabilme kabiliyeti arttığı için avantaja sahiptir. 3 farklı hamur karışımında scorch zamanı ts2 ve vulkanizasyonun tamamlandığı varsayılan t90 verileri incelendiğinde yaklaşık olarak benzer sonuçlar gözlenmiştir. Bu durum halojenlemenin ts2 ve t90 üzerinde etkisinin olmadığını göstermektedir.

Hamur karışımlarının mekanik özellikleri (Sertlik, Kopma dayanımı, Kopma uzaması, Yırtılma) için yapılan testlere ait sonuçlar Tablo 3 de verilmiştir.

Tablo 3 Hamur karışımlarının mekanik test değerleri

KARIŞIMLAR	Sertlik	Kopma Dayanımı	Kopma Uzaması	Yırtılma Dayanımı
	Sh-A	MPa	%	N/mm
IIR	60	8,7	665	35,4
BIIR	58	9	787	39,5
CIIR	55	10,1	861	46,6

Hamur karışımlarının sertlik değerleri incelendiğinde halojenleme ile sertlik değerinin azaldığı gözlenmektedir. Sertlik değerindeki azalmanın sonucu kopma dayanımı değerleri incelendiğinde halojenlemenin karışımın daha kuvvetli kopma dayanımına sahip olmasına neden olduğu görülmektedir. Benzer şekilde kopma uzaması ve yırtılma değerleri de halojen içeren bütil kauçuklarda artmıştır. Buna karşılık yoğunluk değerleri tüm kauçuklar için aynıdır (1,21 g/cm3).

Sonuç olarak 3 farklı bütil kauçuk için reolojik ve mekanik değerlerin karşılaştırılmasının yapıldığı bu çalışmada, klor ve brom ile modifiye edilen bütil kauçukların mekanik ve reolojik değerlerinde iyileşmeye neden olduğu gözlenmiştir.

Kaynakça

[1] Chen, B., Dai, J., Song, T., & Guan, Q. (2022). Research and Development of High-Performance High-Damping Rubber Materials for High-Damping Rubber Isolation Bearings: A Review. Polymers, 14(12), 2427. https://doi.org/10.3390/polym14122427

[2] Liu, Z., Wang, K., Wu, Y., Zhang, H., Hao, T., Qi, H., & Liu, B. (2024). A Novel Method to Characterize the Damping Capacity of EPDM/CIIR Blends Using Vibrating Rubber Balls. Polymers, 16(11), 1447. https://doi.org/10.3390/polym16111447

[3] Wang, K., Lv, H., & Liu, Z. (2025). Vulcanization Characteristics and Static/Dynamic Mechanical Properties of Chlorinated Butyl Rubber Matrix Materials. Polymers, 17(6), 708. https://doi.org/10.3390/polym17060708

[4] Han, Y.; Zheng, H.; Liu, Y.; Wang, M.; Wang, J.; Xie, Q.; Jing, S.; Qin, X.; Zhang, L. Synergistic development of natural rubber/butyl rubber composites for improved interfacial bonding and enhanced shock-absorbing capabilities. ACS Omega 2024, 9, 13897–13905

[5] Roshan-Tabari, F.; Toopchi-Nezhad, H.; Hashemi-Motlagh, G. Development and testing of a novel high-damping chlorobutyl rubber for structural viscoelastic damper devices. Civ. Eng. Infrastruct. J. 2024, 57, 337–355

Propolis Katkılı Enjekte Edilebilir Antioksidan Dialdehit Pektin–Jelatin Hidrojeli

Sarp Ilgıner [1,*], Nazlıcan Demircan [2] & Banu Kocaaga [1]
[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Teknik Üniversitesi
[2] Genetik ve Biyomühendislik Üsküdar Üniversitesi
ilginer24@itu.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, kendini iyileştirebilen, enjekte edilebilir, dokuya yapışabilen, antioksidan ve kontrollü ilaç salımı gerçekleştirebilen biyobozunur supramoleküler dialdehit fonksiyonlandırılmış pektin (OP) ve jelatin temelli bir hidrojel geliştirilmiştir. OP, antibakteriyel aktivitesi, mukoadezif özellikleri ve Schiff bazı yoluyla dinamik kovalent bağlar oluşturma yeteneği sayesinde çok işlevli bir yapı sunmaktadır. Hidrojellere, lokal anestezik etkisi ve antiproliferatif potansiyeli nedeniyle prokain (PC) yüklenmiş; ayrıca propolis (PP), biyolojik aktiviteyi artırmak ve ağ içi etkileşimleri güçlendirerek mekanik dayanımı iyileştirmek amacıyla formülasyona dahil edilmiştir.

Geliştirilen hidrojeller FTIR, SEM, DSC, temas açısı ölçümleri, reolojik analizler, yapışma dayanımı testleri, toplam fenolik içerik tayini, PC salım deneyleri ve kinetik modellemeleri, şişme davranışı, MTT sitotoksisite testi ve antioksidan analizler ile kapsamlı şekilde karakterize edilmiştir. FTIR sonuçları, OP ile amin içerikli bileşenler arasında imin (C=N) bağı oluştuğunu doğrularken, reolojik veriler kayma incelmesi ve kesme sonrası yapısal toparlanma (kendini iyileştirme) özelliklerini ortaya koymuştur. PP ilavesi, depolama modülü ve yapışma dayanımında anlamlı artış sağlayarak mekanik özellikleri iyileştirmiştir. Ayrıca, toplam fenolik içerik ve serbest radikal giderme kapasitesindeki yükseliş, hidrojelin antioksidan potansiyelini göstermektedir. Hidrojellerin uzun süreli ve kontrollü PC salımı sağladığı belirlenmiştir.

Makroskopik kendini iyileştirme testleri, hidrojellerin homojen ağ mimarisini koruduğunu ve dış müdahaleyle iki parçaya ayrıldıktan sonra herhangi bir harici kuvvet uygulamaksızın tekrar birleşerek bütünlüğünü eksiksiz biçimde geri kazandığını göstermiştir. İyileşmiş numunelerin kurutulmuş hâli dahi yaklaşık 40 g'lık kütleyi taşıyabilmiştir. Ara yüzeyde gerçekleştirilen SEM incelemeleri, iyileşen bölgenin morfolojisinin kesilmemiş hidrojel dokusuyla önemli bir fark sergilemediğini, dolayısıyla yeniden oluşan bağların özgün mikroyapıyı başarıyla replike ettiğini ortaya koymuştur.

Elde edilen veriler, geliştirilen hidrojel formülasyonunun enjekte edilebilirlik, kontrollü ilaç salımı, mukoadeziflik, antioksidan etki ve mekanik dayanım arasında dengeli bir performans sağladığını göstermektedir. Bu nedenle geliştirilen hidrojel, özellikle askeri saha tıbbı, afet senaryoları (ör. deprem) ve çoklu yaralanmalar gibi durumlarda kartuş veya şırınga aracılığıyla hızlı uygulama imkânı sağlayan umut verici bir aday olarak öne çıkmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Supramoleküler Hidrojel, Yara Örtüsü, Propolis, Okside Pektin

Problem Durumu

Hidrojeller; esnek malzemeler, giyilebilir sistemler, kaplama ve endüstriyel yapıştırıcılar alanlarında artan gereksinimler doğrultusunda, ıslak/kaygan yüzeylerde güvenilir yapışma, hızlı uygulama ve yüksek biyo-uyumluluğu eş zamanlı sağlayacak yeni formülasyonlara ihtiyaç doğurmuştur. Kalıcı kovalent bağlara dayanan geleneksel hidrojeller dayanımı temin etse de enjeksiyonla uygulanabilirlik, kendi kendini onarma ve kontrollü salım işlevlerinde sınırlı kalmaktadır. Buna karşılık supramoleküler/koaservat hidrojeller, geri dönüşümlü etkileşimleri sayesinde ıslak yapışma ve yapısal toparlanma performansını artırarak bu açığı kısmen kapatır; hidrojen bağları, iyonik etkileşimler ve π–π istiflenmeleri üzerinden ayarlanabilir mekanik ve reolojik tepki sunmaktadırlar [1]. Bunun yanı sıra, nemli ortamda dokuya tutunma, uzun süreli kontrollü salım ve toksik olmayan bileşenlerle ölçeklenebilir üretim gereksinimleri halen karşılanamamaktadır. Ayrıca askeri saha tıbbı, deprem gibi afet senaryoları ve çoklu yaralanma durumlarında kartuş/şırınga ile hızla uygulanabilen, adezif, destekli, nemli yüzeylerde etkin, uzun raf ömürlü ve toksik olmayan enjekte edilebilir hidrojel çözümlerindeki boşluk kritiktir.

Bu çerçevede, meyve suyu endüstrisinin yan ürünü olarak ekonomik erişilebilirliği yüksek pektin; mukoadezif davranış, jel oluşturma, antienflamatuvar ve antibakteriyel özellikleriyle biyomedikal uygulamalarda öne çıkmaktadır [2,3]. OP, jelatin ve adipik asit dihidrazit (ADH) ile Schiff bazı kimyası üzerinden dinamik bir ağ yapısı oluşturabilmektedir. PP, fenolik içeriğiyle antibakteriyel, antioksidan ve antikanser özellikler sunarken, çoklu hidroksil/karboksil gruplarıyla hidrojen ve yarı kovalent bağlar üzerinden polimer ağı güçlendirebilir [4]. PC ise lokal analjezi sağlayarak ağrı yönetimini sisteme entegre etmektedir.

Bu çalışmada bu bileşenleri tek bir matrikste; enjekte edilebilirlik, dokuya yapışma, kontrollü salım, antioksidan etki ve mekanik bütünlük arasında dengeli bir performansla birleştirilmesi hedeflenmiştir.

Yöntem

Bu çalışma kapsamında OP, GEL ve ADH ile çapraz bağlanmış ve PP ilavesinden sonra PC yüklenmiştir. Bu amaçla öncelikle pektin çözeltisi (%3 ağ/ağ) sodyum periyodat çözeltisi (60 mg/ml) ile oksitlenmiş, 2 gün boyunca distile su diyaliz edilmiş ve ardından liyofilize edilmiştir. Elde edilen OP' lere gliserin ve ADH çözeltileri eklenip ve 4 saat boyunca karıştırıldıktan sonra, önceden içinde PC çözülmüş, jelatin çözeltisi eklenip bir manyetik karıştırıcı üzerinde 37 °C'de karıştırılmaya devam edilmiştir. PP ilavesi yapıldıktan sonra oda sıcaklığında karıştırılmaya bırakılmıştır.

Sentezlenen hidrojeller FTIR, SEM, DSC, temas açısı, reolojik analiz, makroskobik kendini iyileştirme, metal ve jelatin kaplı levhalara yapışma mukavemeti (ASTM F2258), şişme davranışı, MTT ve DPPH serbest radikal giderim analizleriyle kapsamlı biçimde karakterize edilmiştir. Reolojik çalışmalar dört ana eksende yürütülmüştür: (i) mukavemet ve viskoelastisite için frekans taraması, (ii) sıcaklığa bağlı viskoelastik yanıt için sıcaklık taraması, (iii) kendini iyileştirme kapasitesi için altı kademeli tiksotropik gerinim protokolü, (iv) dayanım ve uzun süreli kullanım performansı için sürünme–geri kazanım (creep–recovery) testleri. Toplam fenolik içerik spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. pH 6.4 Tris tampon çözeltisinde prokain salımı zamana bağlı olarak UV–Vis ölçümleriyle izlenmiş; veriler uygun kinetik modellerle değerlendirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

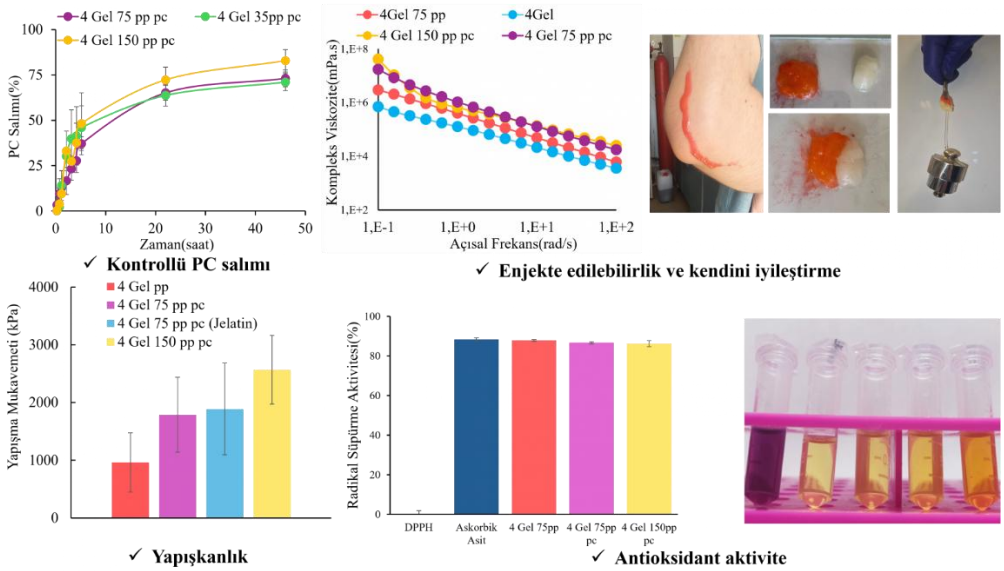
Bu çalışma ile PC ve PP katkılı, enjekte edilebilir ve kendi kendini onarabilen OP–GEL supramoleküler hidrojeller geliştirilmiştir. FTIR analizi ile Schiff baz reaksiyonlarının varlığı gösterilmiştir. Temas açısı ölçümleri tüm formülasyonların genel olarak hidrofilik karakterde olduğunu göstermiş; PP ilavesiyle temas açısı artsa da 90°'nin altında kalması yüzeyin hidrofilik niteliğinin korunduğunu doğrulamıştır. pH 6,4 Tris tamponunda UV-vis ile gerçekleştirilen in vitro PC salımında tüm örnekler kontrollü salım profili sergilemiş; PP içeriği arttıkça toplam kümülatif salım yükselmiş, 4 Gel 150PP PC formülasyonu 46. saatte başlangıçta yüklenmiş olan PC'nin %82,5 ± 6,2'sini salmıştır.

Reolojik analizler başarılı jelleşme ve belirgin viskoelastik davranışı doğrulamış; kesme incelmesi özelliği enjekte edilebilirliği desteklemiştir. PP ve PC'nin hidrojen bağları ve π–π etkileşimleri üzerinden reolojik ve adezif performansı güçlendirdiği düşünülmektedir. Bununla birlikte PP ilavesi belirli bir eşiğe kadar sönümleme faktörünü (tan δ) düşürerek elastik yanıtı artırmış, bu eşiğin ötesinde ise hidrojeldeki heterojenite artışı nedeniyle yapısal zayıflama eğilimi olduğu varsayılmaktadır. Sürünme–geri kazanım testlerinde gerilme kaldırıldığında deformasyonun yaklaşık %80'inin toparlanması, uzun süreli dayanım ve yapısal kararlılığa işaret etmiştir.

Makroskobik kendini iyileştirme deneylerinde ikiye ayrılan numuneler herhangi bir ek kuvvet uygulanmadan bütünlüğünü yeniden kazanmış ve 40 g kütleyi taşıyabilmiştir. SEM ve EDS analizlerinde yeniden kendi kendini iyileştirme; bağlanma bölgesinde önemli bir yapısal değişiklik oluşmadığı belirlenmiştir.

Jelatin kaplı levhaları da içeren yapışma testlerinde PP içeren formülasyonlar daha yüksek adezif performans göstermiş; yapışma dayanımı 2,5 MPa düzeyine ulaşmıştır. DPPH serbest radikal giderimi, pozitif kontrol askorbik asitle karşılaştırılabilir seviyede (%87) ölçülmüştür.

Tüm bulgular, endüstriyel yan ürün kökenli pektine dayanan, PP yüklü, biyouyumlu ve biyobozunur hidrojellerin enjekte edilebilir, kontrollü salım özelliğine sahip ve yüksek biyolojik aktivite gösteren bir supramoleküler hidrojel oluşturduğunu doğrulamaktadır. Bu özellikler, söz konusu hidrojeli kartuş veya şırınga aracılığıyla hızlı uygulanabilirliği gerektiren askeri saha tıbbı, afet müdahaleleri (ör. depremler) ve çoklu yaralanma senaryoları için güçlü bir aday haline getirmektedir.



Kaynakça

[1] Bertsch, P., Diba, M., Mooney, D. J., & Leeuwenburgh, S. C. G. (2023). Self-Healing Injectable Hydrogels for Tissue Regeneration. Chemical Reviews, 123(2), 834–873. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00179

[2] Banu Kocaağa, Yetkin Öztürk, H. Ceren Kurçin, Ö. Zeynep Güner-Yılmaz, Ozge Kurkcuoglu, Melkon Tatlier, İlkay Özdemir, Elif Kervancioglu Demirci, Tuğba Kotil, Seyhun Solakoğlu, Burak Aksu, Saime Batirel, Ayça Bal-Öztürk, F. Seniha Güner, Developing multifunctional pectin-based hydrogel for wound dressing: In silico, in vitro and in vivo evaluation, European Polymer Journal, Volume 216,2024, 113280, ISSN 0014-3057, https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.113280.

[3] Kocaaga B, Inan T, Yasar Nİ, Yalcin CE, Sungur FA, Kurkcuoglu O, Demiroz A, Komurcu H, Kizilkilic O, Aydin SY, Aydin Ulgen O, Güner FS, Arslan H. Innovative Use of an Injectable, Self-Healing Drug-Loaded Pectin-Based Hydrogel for Micro- and Supermicro-Vascular Anastomoses. Biomacromolecules. 2024 Jul 8;25(7):3959-3975. doi: 10.1021/acs.biomac.4c00102. Epub 2024 Jun 27. PMID: 38934558; PMCID: PMC11238333.

[4] Onnicha Phonrachom, Phanawat Charoensuk, Kitipong Kiti, Natsaran Saichana, Pattana Kakumyan, Orawan Suwantong,

[5] Potential use of propolis-loaded quaternized chitosan/pectin hydrogel films as wound dressings: Preparation, characterization, antibacterial evaluation, and in vitro healing assay, International Journal of Biological Macromolecules, Volume 241,2023,124633,ISSN 0141-8130,https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124633.

Bor Fosfatın (BPO_4) Sentezi, Karakterizasyonu ve Boyar Maddeler için Adsorpsiyon Kapasitesinin İncelenmesi

Işıl Maytalman [1,*], Pelin Özcan [1], Gülin Akkan [1] & Sertan Yeşil [1]
[1] Kimya Mühendisliği Atılım Üniversitesi
isilmaytalman@gmail.com

Özet

Endüstriyel kaynaklı organik boyar maddelerin su kaynaklarında yol açtığı kirlilik, çevre ve insan sağlığı açısından önemli bir sorun teşkil etmektedir. Bu bağlamda, sürdürülebilir ve etkin su arıtımı için yeni adsorban malzemelerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Bor fosfat (BPO_4), yüksek yüzey alanı ve benzersiz yapısal özellikleri nedeniyle son dönemde su arıtımında umut vadeden adsorbanlardan biridir. Çalışmada, mikrodalga destekli sentez yöntemi kullanılarak farklı güç (600 W, 750 W, 900 W) ve süre (5, 10, 15 dakika) parametrelerinde bor fosfat numuneleri üretilmiş ve yapısal, kimyasal ve morfolojik özellikleri FTIR, XRD, BET ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. FTIR ve XRD sonuçları, mikrodalga sentez parametrelerinin bor fosfatın kimyasal yapısı ve kristal düzeni üzerinde anlamlı bir değişiklik yaratmadığını göstermiştir. BET analizleri, sentez koşullarının yüzey alanı ve gözenek boyutları üzerinde belirleyici olduğunu ortaya koymuştur. En yüksek yüzey alanı, 600 W güç ve 5 dakika sentez süresinde elde edilen numunede gözlenirken, gözenek çapı artan reaksiyon süresiyle büyümüş ancak güç artışıyla azalma göstermiştir. SEM görüntüleri ile düşük mikrodalga gücünde daha gözenekli ve dağınık bir morfoloji, yüksek güçte ise daha yoğun ve gözeneklerin daha az belirgin olduğu yapılar tespit edilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde, yüzey alanı yüksek ve düşük iki numune, metilen mavisi ve metil oranj boyar maddeleri kullanılarak test edilmiştir. Bu çalışma, mikrodalga destekli sentez parametrelerinin bor fosfatın yapısal ve adsorpsiyon özelliklerinin optimizasyonunda kritik rol oynadığını vurgulamakta ve enerji verimli, çevre dostu adsorban malzemelerin geliştirilmesine katkı sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Bor Fosfat, Karakterizasyon, Mikrodalga Destekli Sentez, Adsorpsiyon Kapasitesi, Boyar Madde Giderimi

Problem Durumu

Günümüzde, endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan organik boyar maddeler, su kaynaklarında ciddi kirliliğe yol açmakta ve ekosistemler ile insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır [1]. Bu kirleticilerin sudan etkin ve çevre dostu yöntemlerle uzaklaştırılması, sürdürülebilir su yönetimi için kritik bir gerekliliktir [2]. Son yıllarda, bor fosfat (BPO_4) gibi yeni adsorban malzemeler, yüksek yüzey alanları ve benzersiz yapısal özellikleri sayesinde su arıtımında umut vaat etmektedir [3]. Bor fosfatın sentez yöntemleri ve koşulları, adsorpsiyon performansını doğrudan etkilemektedir. Mikrodalga destekli sentez yöntemi, geleneksel yöntemlere kıyasla daha düşük enerji tüketimi, kısa reaksiyon süresi ve çevresel sürdürülebilirlik avantajları sunmaktadır [4]. Ancak, mikrodalga gücü ve uygulama süresi gibi parametrelerin bor fosfatın kristal yapısı, yüzey alanı ve morfolojisi üzerindeki etkileri tam olarak ortaya konmamıştır ve bu durum malzemenin adsorpsiyon kapasitesinin optimizasyonunu zorlaştırmaktadır [5]. Bu bağlamda, farklı mikrodalga güçlerinde ve sürelerinde sentezlenen bor fosfat numunelerinin, kapsamlı kimyasal, yapısal ve morfolojik analizlerle karakterize edilmesi ve yaygın boyar maddeler üzerinde adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması gerekmektedir [3]. Yüzey alanının adsorpsiyon üzerindeki etkisinin net olarak belirlenmesi, malzemenin endüstriyel uygulamalarda verimli kullanımına katkı sağlayacaktır [6]. Literatürde bor fosfat ile ilgili temel eksik mikrodalga destekli sentez parametrelerinin bor fosfatın kimyasal, yapısal, morfolojik ve adsorpsiyon özelliklerine etkilerinin sistematik olarak incelenmemesi ve bu nedenle su arıtımında bor fosfatın potansiyelinin tam anlamıyla değerlendirilememesidir. Bu eksikliğin giderilmesi enerji verimliliği yüksek ve çevre dostu sentez yöntemleriyle optimize edilmiş adsorbanların geliştirilmesine olanak tanıyacaktır [7].

Yöntem

Bor fosfat üretiminde, üre, diamonyum hidrojen fosfat ve borik asit uygun stokiyometrik oranlarda kullanılarak mikrodalga destekli sentez yöntemi uygulanmıştır. Sentezin başlatılabilmesi için gerekli olan üre miktarı, kullanılan diamonyum hidrojen fosfat miktarının %40'ı olacak şekilde belirlenmiştir. Bu süreçte üre, reaksiyonun ilerlemesini kolaylaştıran bir aktivatör olarak görev yapmaktadır. Hazırlanan karışım, homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra, sentez sırasında meydana gelebilecek termal şoklara dayanıklı bir kap içerisine eşit olarak dağıtılmıştır. Sentez koşulları kapsamında, üç farklı mikrodalga gücü (600 W, 750 W ve 900 W) kullanılmış olup, her bir güç seviyesi için üç farklı süre (5, 10 ve 15 dakika) uygulanmıştır. Bu aşamadan sonra, elde edilen bor fosfat numuneleri iyice öğütülmüş ve ardından 600 °C'ye kadar ısıtılmış bir fırına yerleştirilmiştir. Bu işlem, sentezlenen numunelerde bulunabilecek artık bileşenlerin giderilmesini amaçlamaktadır. Fırınlama işleminin ardından numuneler tekrar öğütülerek karakterizasyon ve diğer analizlere hazır hâle getirilmiştir. Mikrodalga destekli sentez yöntemiyle elde edilen bor fosfat (BPO_4) numunelerinin yapısal, kimyasal ve morfolojik özelliklerini belirlemek amacıyla FTIR, XRD, BET ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir Numunelerin kimyasal yapılarını belirlemek amacıyla Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (FTIR) analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde Perkin Elmer Spectrum 100 marka cihaz kullanılmıştır. Ölçümler, 4000–650 cm^{-1} dalga boyu aralığında, elmas (diamond ATR) uç kullanılarak yapılmıştır. Analiz sonucunda bor fosfat yapısındaki fonksiyonel grupların karakteristik emilim bantları değerlendirilmiştir. Numunelerin kristal yapılarını ve faz bileşimlerini belirlemek amacıyla X-ışını difraksiyonu (XRD) analizi uygulanmıştır. Ölçümler, Rigaku Ultima-IV marka X-ışını difraktometresi kullanılarak Cu Kα (λ = 0.15418 nm) ışınımı ile gerçekleştirilmiştir. Tarama, 1°–80° 2θ aralığında yapılmıştır. Elde edilen kırınım desenleri, numunelerin kristallik derecesi ve olası faz safsızlıklarının belirlenmesinde kullanılmıştır. Numunelerin spesifik yüzey alanlarını ve gözenek yapılarını belirlemek amacıyla BET analizi gerçekleştirilmiştir. Analizler,

Yüzey Karakterizasyon Cihazı ile yapılmıştır. Ölçüm öncesinde, numuneler 350 °C'de 1 saat boyunca vakum altında degaz işlemi uygulanarak saflaştırılmıştır. Sonrasında, sıvı azot sıcaklığında, adsorbat olarak azot gazı kullanılarak adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Bu izotermler aracılığıyla yüzey alanı hesaplanmıştır. Numunelerin yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla SEM görüntüleri alınmıştır. Analizler, JSM-6510 Scanning Electron Microscope cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler, iletkenliği artırmak ve net görüntü elde etmek amacıyla analiz öncesinde ince bir altın tabakası ile kaplanmıştır. Karakterizasyon analizlerinin tamamlanmasının ardından, çalışmanın bir sonraki aşaması olarak bor fosfatın adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesine yönelik deneylere geçilmiştir. Bu aşamada kullanılacak bor fosfat numuneleri, mikrodalga destekli sentez koşulları (güç ve süre) temelinde yapılan FTIR, XRD, BET ve SEM analizlerinin sonuçlarına göre seçilmiştir. Analizler sonucunda, yüksek yüzey alanı özelliği gösteren 600 W – 5 dakika koşulunda sentezlenmiş numune ile düşük yüzey alanı gösteren 750 W – 15 dakika koşulundaki numune adsorpsiyon testlerine dahil edilmiştir. Bu iki örnek, yüzey alanının adsorpsiyon üzerindeki etkisini değerlendirmek amacıyla seçilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde, her bir numune için 0.2 g ve 0.3 g miktarında bor fosfat kullanılmıştır. Boyar madde olarak ise Metilen Mavisi (MB) ve Metil Oranj (MO) tercih edilmiştir. Çözelti konsantrasyonları, adsorpsiyon kapasitesinin konsantrasyon bağımlılığını gözlemleyebilmek amacıyla 200 mg/L, 150 mg/L ve 100 mg/L olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde, hazırlanan karışımlar manyetik karıştırıcı üzerinde 2 saat karıştırılmış, ardından 4 saat dinlendirilmiştir. Dinlendirme sonrası, boyar madde konsantrasyonundaki değişimler UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak ölçülmüştür.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yapılan FTIR analizleri sonucunda, mikrodalga destekli sentez yönteminin bor fosfat üretiminde etkin olduğu gözlemlenmiştir. Numunelerin FTIR spektrumları, cihaz kütüphanesindeki referans spektrumlar ve literatürde bildirilen bor fosfat spektrumları ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen spektrumlar birbirleriyle tamamen uyumlu olup, her birinde temel olarak dört karakteristik pik tespit edilmiştir. Bu piklerden 910 ve 1050 cm-1 dalga sayılarında yer alanlar sırasıyla PO 4 -3 ve B-O kimyasal gruplarına karşılık gelmektedir ve bor fosfat için karakteristik piklerdir. Bu bulgu, çalışmada kullanılan mikrodalga gücü ve uygulama süresi gibi sentez parametrelerinin bor fosfatın kimyasal yapısı üzerinde anlamlı bir değişiklik yaratmadığını göstermektedir. Yapılan XRD analizi sonucu numunelerin XRD kırınım desenleri, literatürde bildirilen bor fosfat referans desenleri ile uyumlu olup, karakteristik pikler benzer konumlarda tespit edilmiştir. Çalışmada kullanılan mikrodalga gücü ve sentez süreleri, bor fosfatın kristal yapısında anlamlı bir değişikliğe yol açmamıştır. Bu sonuçlar, sentez parametrelerinin kristal yapıyı etkilemediğini göstermektedir. BET analizlerinin sonucu olarak; numunelerin BET yüzey alanı 4–12 m^2/g aralığında değişirken, DH (Dollimore – Heal) metodu ile hesaplanan gözenek çapları 20–40 Å arasında olmuştur. Sentez koşulları (mikrodalga gücü ve süre), yüzey alanı ve gözenek boyutlarını etkilemiştir. En yüksek yüzey alanı 600 W ve 5 dakika sentezlenen numunede gözlemlenmiştir. Reaksiyon süresi arttıkça yüzey alanı azalmakta, mikrodalga gücünün artışı ise genellikle yüzey alanını düşürmektedir. En yüksek gözenek çapı 600 W ve 10 dakika sentezlenen numuneye ait olup, genel olarak süre arttıkça gözenek çapı artarken güç arttıkça azalmaktadır. Gözenek hacmi 0,05–0,08 cm^3/g arasında değişmiş ve sentez parametreleri ile anlamlı bir ilişki göstermemiştir. SEM incelemeleri, mikrodalga gücü ve sentez süresinin bor fosfat numunelerinin morfolojisi üzerinde belirgin etkisi olduğunu ortaya koymuştur. Düşük mikrodalga gücünde sentezlenen numuneler daha gözenekli ve gözenekleri kolayca gözlemlenebilirken, yüksek mikrodalga gücüyle sentezlenenler daha yoğun yapıya sahip olup gözenek boyutları SEM ile zor fark edilmektedir. Sabit güçte reaksiyon süresi arttıkça gözenek yapısında da azalma gözlenmiştir. Bu morfolojik değişimler, BET analizlerinde tespit edilen yüzey alanı değişimleriyle paralellik

göstermektedir. Sonuç olarak, SEM ve BET bulguları bor fosfatın gözenek yapısı ile yüzey alanı arasındaki ilişkiyi desteklemektedir. Yapılan adsorpsiyon kapasitesi çalışmaları sonucunda, bor fosfatın metilen mavisini metil oranja kıyasla daha yüksek oranda adsorbe ettiği belirlenmiştir. Farklı metilen mavisi başlangıç konsantrasyonları için 0,2 g bor fosfatın adsorban olarak kullanıldığı durumda hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri, C0 =200 mg/L için 49,72 mg/g, C0 =150 mg/L için 37,22 mg/g ve C0 =100 mg/L için 24,98 mg/g olarak belirlenmiştir. Bu değerlerin aritmetik ortalaması 37,31 mg/g olup, adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak arttığını göstermektedir. Dolayısıyla, çalışma sonuçları adsorbanın yüksek başlangıç konsantrasyonlarında kirletici gideriminde daha etkin olduğunu ortaya koymaktadır.

Kaynakça

[1] Kumar, S., Sharma, P., & Gupta, N. (2019). Textile Dye Removal from Wastewater Using Advanced Adsorbents: A Review. Journal of Cleaner Production, 230, 1210-1224.

[2] Singh, A., & Patel, K. (2020). Recent Advances in Adsorptive Removal of Organic Dyes from Water. Environmental Science and Pollution Research, 27, 23816–23833

[3] Chen, J., Li, X., & Zhao, Y. (2022). Structural and Adsorption Properties of Microwave-Synthesized Borophosphate Materials. Journal of Environmental Chemical Engineering, 10(3), 107121.

[4] Lee, S., & Kim, H. (2018). Microwave-Assisted Synthesis of Functional Materials: Energy Efficient and Sustainable Routes. Materials Today Energy, 9, 64-77.

[5] Patel, D., Shah, M., & Joshi, R. (2019). Green Synthesis of Boron Phosphate Adsorbents for Water Treatment Applications. Sustainable Materials and Technologies, 21, e00118.

[6] Wang, L., Zhang, H., & Xu, F. (2020). Influence of Microwave Power and Time on the Structural Properties of Borophosphate Compounds. Ceramics International, 46(11), 17042-17050.

[7] Zhao, Q., Li, S., & Wang, J. (2021). Borophosphate-Based Adsorbents for Efficient Removal of Organic Pollutants. Chemical Engineering Journal, 418, 129414.

Epokside doğal kauçuk esaslı lastik tamir hamurlarında farklı tip karbon karası kullanımının yapışma ve yorulma özelliklerine etkisi

Enes Kılıç [1], Tuba Ünügül Yavuz [2,*], Derya Kaya [2], Merve Ercan Kalkan [2] & Bağdagül Karaağaç [2]

[1] Arge Karışım Geliştirme Özka Lastik ve Kauçuk

[2] Kimya Mühendisliği Kocaeli Üniversitesi

unugultuba@gmail.com

Özet

Araç lastikleri kullanım ömürleri boyunca farklı çalışma şartlarından ve dış etkilerden dolayı yaralanma, patlama, delinme, aşınma gibi farklı deformasyonlara maruz kalabilmektedirler. Bu deformasyonların, boyut ve şekillerine göre tamire uygun olanları farklı işlemlerden geçirilerek, lastik tekrar kullanıma döndürülebilmektedir. Tamir işlemlerinde, uygulama şekillerine de bağlı olarak tamir yamaları ve tamir fitilleri olarak adlandırılan, özel beklentilere göre tasarlanan kauçuk esaslı tamir hamurları kullanılmaktadır. Bu çalışmada, yama ve fitil olarak kullanılacak lastik tamir hamurlarının hazırlanmasında kullanılmak üzere epokside doğal kauçuk (ENR) esaslı kauçuk malzemelerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. ENR, kimyasal olarak doğal kauçuğa benzemekle birlikte, yüksek polarite, reaktivite ve iyi bariyer özelliklerinden dolayı oldukça ilgi çeken bir kauçuk olarak öne çıkmaktadır [1], [2], [3], [4], [5]. Bu çalışmada, ENR'nin sayılan özelliklerinden faydalanılarak, literatürde ilk kez ENR esaslı lastik tamir hamuru bileşimleri geliştirilmiştir. Doğal kauçuk ve bütil kauçuktan beklenen özellikleri ortak olarak büyük ölçüde karşılayabilen ENR esaslı kauçuk hamur bileşimleri geliştirilmiş, hamur bileşiminde takviye edici olarak kullanılan karbon karası tiplerinin, hamurların özellikle yapışma ve yorulma olmak üzere kritik özelliklerine olan etkisi değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Epokside Doğal Kauçuk; Lastik; Tamir Hamuru

Teşekkür: Bu çalışma TÜBİTAK 1505 Üniversite-Sanayi İşbirliği Destek Programı kapsamında desteklenmiştir (Proje No: 5240042)

Problem Durumu

Kullanılmış araç lastiklerinin, henüz faydalı ömrünü tamamlamadan önce çeşitli hasarlar nedeniyle kullanılmaz hale gelmesi durumunda en uygun yöntem tamir işlemleri ve kaplama uygulamalarıyla tekrar kullanıma döndürülmeleridir. Soğuk kaplama sektöründe karkastaki yara ve çukur şeklinde deformasyona uğramış bölgelerin doldurulması başta olmak üzere, lastiğin sırt, yanak, astar ve diğer bileşenlerinde meydana gelen çatlakların onarılmasında lastik tamir yamaları ve tamir fitilleri (özetle tamir hamurları) yaygın olarak kullanılmaktadır. Uygun performansta tamir hamurlarının kullanımıyla, hurdaya ayrılacak lastiklerin, tamir işlemi sonrasında sürdürülebilir ekonomiye kazandırılmaları mümkün olabilmektedir. Lastik kesiti boyunca farklı noktalar için gerçekleştirilen tamir işlemlerinde, tamir hamurunun işlev göstereceği ana katmanın yanı sıra farklı katmanlarla da temas etmesi kaçınılmazdır. Bu durumda tamir hamurunun hazırlandığı kauçuk matrisin, farklı davranışlar (vulkanizasyon hızı ve uyumsuz kimyasal yapı gibi) sergileyen kauçuk hamurlarıyla istenen ara yüzey etkileşimini verememesi, tamir başarısını önemli ölçüde sınırlamaktadır. Tamir hamurlarında yaygın olarak doğal kauçuk ve bütil kauçuk kullanılmaktadır. Bununla birlikte, sayılan eksikliklerden dolayı, doğal kauçuktan hazırlanan tamir hamurları astar gibi bileşenlerin tamirinde, bütil kauçuktan hazırlananlar ise ağırlıklı olarak doğal kauçuktan üretilen karkas kauçuk bileşenlerinde arzu edilen başarıyı karşılayamamaktadır. Ayrıca, tamir hamurlarının da lastik yapımında kullanılan hamurlara benzer mekanik dayanımda olması ve yüksek yorulma dayanımına sahip olması beklenir. Bu nedenle bileşimlerinde kullanılan karbon karası gibi takviye edici dolguların, tamir hamurlarının esnekliğini olumsuz etkilemeksizin yüksek yorulma dayanımı kazandırabilecek tanecik yapısı ve kimyasal özelliklere sahip olması gerekmektedir.

Yöntem

Tamir hamuru bileşimlerinde kullanılacak karbon karası tiplerinin seçiminde dikkate alınan parametreler dolgunun tane boyutu (dolayısıyla yüzey alanı), yapısı (DBP veya OAN sayısı), tanecik tipi dağılımı (küresel, eliptik, dallanmış), yüzey fonksiyonelliği ve pH değeridir. Buna göre, kontrol olarak ASTM standart N550 karbon karası alınmış, yüksek yapı ve ortalama yüzey alanına sahip, ortalama yapı ve ortalama yüzey alanına sahip, ortalama yüzey alanı ve gelişmiş akış özellikleri olmak üzere üç farklı gruptan alternatif üç ticari karbon karası tipiyle çalışılarak tamir hamurları hazırlanmış ve kontrol hamuru ile çok yönlü olarak kıyaslanmıştır.

Tablo 1. Kullanılan karbon karalarının tipik özellikleri

Tip-1 Karbon Karası	Tip-2 Karbon Karası	Tip-3 Karbon Karası
Yüksek yapı, yüksek polimer-dolgu etkileşimi	Yüksek saflık	Kısmen takviye edici
Ortalama yüzey alanı ASTM N330 ve N375 ile uyumlu, takviye ediciliği yüksek	Düşük takviye etkisi	Düşük yüzey alanı
Yüksek aşınma dayanımı	Kolay işlenebilirlik	Karıştırma sırasında düşük ısı oluşumu
Düşük yuvarlanma direnci	Yüksek elektriksel direnç	Ekstrüzyon sırasında düşük kalıp ağzında şişme

Hamurlar, 2 L brüt hacimli, Banbury tipi laboratuvar mikseri ve çift silindirli açık mil senkronize kullanılarak hazırlanmıştır. Hamurların reolojik özellikleri ve pratik uygulamalar esas alınarak seçilen sıcaklıkta optimum pişme süreleri ASTM D5289 standardı uyarınca, Alpha MDR 2000 marka ve model numaralı hareketli kalıp reometresi (MDR) kullanılarak belirlenmiştir. Hamurların akış özellikleri ve vulkanizasyon sonrası dinamik özellikleri ASTM D1646 ve ASTM D6601'a göre ve Alpha RPA 2000 marka ve model numaralı kauçuk proses analizörü (RPA) cihazında ölçülmüştür. Yüzey yapışma karakteristiklerinin ölçümünde ASTM D1876, De-Mattia esneme yorulması ölçümünde de ASTM D430 standartları izlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, lastiğin tamir gerektiren katmanlarına yeterli kimyasal ilgisiyle iyi bir yapışma, yüksek yorulma direnci ve mekanik dayanım sergileyebilecek epokside doğal kauçuk esaslı tamir hamuru formülasyonu geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda, hamur bileşiminde geniş bir özellik aralığında ve esas alınan yapısal özelliklerine göre yüksek polimer-dolgu etkileşimi vermesi beklenen farklı ticari karbon karası tipleri kullanılarak hazırlanan örnekler, tamir hamurundan beklenen performans kriterleri açısından sistematik olarak değerlendirilmiştir. Tip-1 karbon karası kullanılarak hazırlanan hamurun kopma dayanımı 18 MPa ile en yüksek mekanik dayanımı sergilemiştir. Bu durum, Tip-1 karbon karasının düşük tane büyüklüğü ve yüksek yapısına bağlanmıştır. Bu karbon tipinde elde edilen yırtılma direnci ve yapışma kuvveti de diğerlerine göre yüksek olmasına rağmen, beklenen yorulma dayanımının elde edilemediği görülmüştür. Tip-2 ve Tip-3 karbon karası kullanımı durumunda örnekler, De-Mattia yorulma testinde 2,5 milyon çevrimi tamamlayabilmiştir. Tek tip karbon karası kullanımında, dolgu yüzey alanının artışıyla akış özellikleri gözle görünür şekilde kötüleşmiş, bununla birlikte mekanik özellikler ve yorulma dayanımında olumlu kazanımlar elde edilmiştir. Buradan hareketle hazırlanan çoklu karbon karası içeren hamurlarla, uygun mekanik ve dinamik performans sergileyen ve kabul edilebilir yapışma dayanımına sahip alternatif tamir hamuru bileşimleri hazırlanabilmiştir. Hazırlanan kauçuk hamur bileşimlerinin, lastik tamir hamuru olarak kullanılabilirliklerinin yanı sıra, farklı dinamik uygulamalarda çalışabilecek ve kompozit halinde tasarlandığı kauçuk esaslı katmanlara kimyasal uyum gerektiren farklı mühendislik malzemelerinin üretiminde de kullanımı potansiyelinin yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

Kaynakça

[1] Ismail, H., & Leong, H. C. (2001). Curing characteristics and mechanical properties of natural rubber/chloroprene rubber and epoxidized natural rubber/chloroprene rubber blends. Polymer Testing, 20(5), 509–516.

[2] Jeon, G. S., Han, M. H., & Seo, G. (1998). Improving adhesion properties between rubber compound and brass-plated steel cord by the addition of epoxidized natural rubber to rubber compound. Korean Journal of Chemical Engineering, 15(3), 317–323.

[3] Poh, B. T., Ismail, H., & Quah, E. H. (2001). Fatigue, resilience and hardness properties of unfilled SMR L/ENR 25 and SMR L/SBR blends. Polymer Testing, 20(4), 389–394.

[4] Sengloyluan, K., Sahakaro, K., Dierkes, W. K., & Noordermeer, J. W. M. (2014). Silica-reinforced tire tread compounds compatibilized by using epoxidized natural rubber. European Polymer Journal, 51, 69–79.

[5] Zhao, X., Niu, K., Xu, Y., Peng, Z., Jia, L., Hui, D., & Zhang, L. (2016). Morphology and performance of NR/NBR/ENR ternary rubber composites. Composites Part B: Engineering, 107, 106–112.

Doğal dolgu maddelerinin epokside doğal kauçuk esaslı karma matrisli membranların gaz ayırma performansına etkisi

Tuba Ünügül Yavuz [1,*], Filiz Uğur Nigiz [2] & Bağdagül Karaağaç [1]
[1] Kimya Mühendisliği Kocaeli Üniversitesi
[2] Kimya Mühendisliği Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
unugultuba@gmail.com

Özet

Günümüzde biyogazın saflaştırılması, baca gazı arıtımı ve sentez gazından CO_2 giderimi gibi uygulamalarda CO_2/CH_4 gaz karışımlarının ayrılması hem ekonomik hem de çevresel açıdan kritik öneme sahiptir. CO_2 gideriminde kriyojenik yöntemler, adsorpsiyon ve membran gaz ayırma sistemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle membran gaz ayırma yöntemi, yüksek gaz seçiciliği potansiyelinin yanı sıra düşük maliyetli ve çevre dostu oluşu ile de tercih edilmektedir. Ancak, ticari açıdan bakıldığında mevcut membranların tamamı, yerli teknolojiyle üretilemediği için ithal edilen polimerik malzemelerdir. Bu malzemelere yönelik çok sayıda bilimsel çalışma olmakla birlikte, geliştirilen malzemelerin önemli bir kısmı henüz ticarileştirilebilir değildir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde membran matrisi olarak kauçukların kullanımına rastlanmakla birlikte, yüksek reaktivitesinin yanı sıra düşük gaz geçirgenliği ile dikkat çeken epokside doğal kauçuğun (ENR) CO_2/CH_4 gaz karışımlarının ayrılmasında kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada, ENR esaslı karma matrisli membranların geliştirilmesi ve CO_2/CH_4 gaz karışımlarının ayrılmasındaki etkinliklerinin değerlendirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, ENR esaslı kauçuk hamuruna farklı tip ve oranlarda doğal dolgu maddeleri dahil edilerek hazırlanan membranların gaz ayırma performansları ve malzemenin kararlılığı açısından önemli faktörler olan reolojik, ısıl, fiziksel ve mekanik özellikleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Doğal Dolgu Maddeleri; Epokside Doğal Kauçuk; Gaz Ayırma

Teşekkür: Bu çalışma Kocaeli Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi FOA-2023-3167 No'lu proje kapsamında desteklenmiştir.

Problem Durumu

Ülkemizde, hem endüstriyel hem de bireysel amaçlı tüketilen enerjinin büyük bir kısmını (%85'ten fazlası) kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Ancak bu kaynakların yakılmasıyla açığa çıkan karbondioksit ve diğer zararlı gazlar, çevre kirliliği, küresel ısınma ve iklim değişikliği gibi ciddi sorunların başlıca nedenlerindendir. Bu sorunlara çözüm bulmak ve fosil yakıtların sınırlı rezervlerine alternatif geliştirmek amacıyla yenilenebilir ve çevre dostu enerji kaynaklarına yönelik araştırmalar hızla devam etmektedir [1], [2]. Biyogaz, yeşil enerji seçenekleri arasında öne çıkmaktadır. İçeriğinde %55-70 metan (CH_4), %30-45 karbondioksit (CO_2), düşük oranda da azot (N_2) ve hidrojen sülfür (H_2S) bulunan biyogaz; sentez gazı ve hidrojen üretiminde, içten yanmalı motorlarda, gaz türbinlerinde ve yakıt hücrelerinde doğrudan yakıt olarak kullanılabilmektedir [3], [4]. CO_2 içeriği giderildikten sonra ise, basınçlandırılarak doğal gaz altyapısında da değerlendirilebilmektedir. Biyogazın enerji verimliliği, içeriğindeki CO_2'in CH_4'dan ayrılarak saflaştırılmasıyla önemli ölçüde artırılabilmektedir [5]. CO_2 gideriminde kriyojenik ayırma, adsorpsiyon ve membran teknolojileri kullanılmaktadır. Yaygın bir yöntem olan adsorpsiyonun veriminin düşük olması nedeniyle membran sistemleri iyi bir alternatif olarak öne çıkmaktadır [6], [7]. Membranların tercih edilme sebepleri arasında düşük enerji tüketimi, düşük işletme maliyeti ve çevre dostu oluşu yer almaktadır [8]. Polimerik membranlar; ekonomik olmalarının yanısıra üstün mekanik özellikler, tekrar kullanılabilirlik ve kolay işlenebilirlik gibi üstünlüklerinden dolayı da gaz ayırma işlemlerinde tercih edilmektedir [6]. Ülkemizde bu amaçla kullanılan ticari membranların çoğu ithalat yoluyla tedarik edilen silikon matrisli ve yüksek maliyetli malzemelerdir. Bu membranların modifikasyonu ve performanslarının iyileştirmesi de oldukça zordur. Bu çalışmada, geleneksel silikon esaslı kauçuk mmbranlara kıyasla daha yüksek mekanik dayanım sergilemesinin yanı sıra iyi bariyer özelliklere sahip olan epokside doğal kauçuğun, doğal bileşenlerle katkılanarak hazırlandığı karma matrisli membranların hazırlanması üzerine çalışılmıştır.

Yöntem

Bu çalışmada, CO_2/CH_4 gaz karışımının ayrılmasında kullanılmak üzere, literatürde daha önce aynı amaçla kullanımı değerlendirilmemiş olan epokside doğal kauçuk esaslı karma membranların geliştirilmesi hedeflenmiştir. İlk olarak, ENR esaslı baz membran bileşimi hazırlanmış, bariyer özelliklerin geliştirilmesinde etkili olduğu bilinen alternatif ve doğal katkıların ENR matrisine ilavesiyle hazırlanan karma matrisli membranlar ile birlikte çok yönlü olarak değerlendirilmiştir. Bu amaçla kullanıln katkı maddeleri bentonit, haloysit nanotüp ve klinoptilolittir. Seçilen katkı maddelerinin, seçiciliği artırmasının yanı sıra yerli ve doğal kaynaklı olmaları dikkate alınmış, bu sayede çevre dostu ve sürdürülebilir çözümler ortaya koyması hedeflenmiştir.

Kauçuk esaslı membran bileşimleri, 300 ml brüt hacimli laboratuvar tipi bir kapalı karıştırıcı ve çift silindirli açık mil senkronize kullanılarak hazırlanmıştır. Hamurların seçilen çalışma sıcaklığındaki önemli reolojik özellikleri ve optimum vulkanizasyon süreleri döner kalıp reometresi (MDR) ile belirlenmiştir. Reolojik test sonuçları esas alınarak belirlenen koşullarda vulkanize edilen membran örnekleri, gaz ayırma test sisteminde 25°C sabit sıcaklıkta ve farklı basınç farklarındaki (2 bar, 3 bar, 4 bar) geçirgenlikleri ve seçiciliklerinin belirlenmesi amacıyla test edilmiştir. Membranların çaprazbağ yoğunluğu ölçülerek gaz ayırma performansı ile ilişkilendirilmiştir. Membranların gaz ayırma performansı üzerinde etkili olduğu bilinen camsı geçiş sıcaklıkları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile, ısıl kararlılıkları ise termogravimetrik analiz (TGA) tekniği ile ölçülmüştür.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada biyogaz saflaştırma, baca gazı ayırma ve sentez gazından CO2 giderme uygulamalarında CO2 ve CH4'ın ayrılması amacıyla kullanılabilecek epokside doğal kauçuk esaslı ve doğal katkıların ilavesiyle hazırlanan karma matrisli membranların geliştirilmesi hedeflenmiştir. Açık literatürde epokisde doğal kauçuk matrisli membran ile CO2/CH4 gaz ayırma sistemleri üzerine herhangi bir çalışmaya raslanılmamıştır. Membranlar geleneksel ve endüstriyel kauçuk malzeme üretim süreçleri kullanılarak hazırlanmıştır. Bu yöntem ile kolay uygulanabilirilk ve çevre dostu olması sürdürülebilir membran üretiminin gerçekleştirilebilmesini mümkün kılmaktadır. Çalışma kapsamında, söz konusu uygulama için ihtiyaç duyulan geçirgenlik/seçicilik oranında (Geçirgenliği en az 10 ve Robeson üst limitlerinin üzerinde ayırma performansı gösteren) ve piyasadaki alternatif kauçuk membranlarla en az eşdeğer malzeme özelliklerine sahip membran bileşimleri elde edilebilmiştir. Epokside doğal kauçuk esaslı membranların kullanımı ile CO2/CH4 gaz karışımlarından CO2'nin verimli bir şekilde ayrılarak metan gaz fazının zenginleştirileceği çalışmalarda kullanım potansiyelinin olduğu sonucuna varılmıştır.

Kaynakça

[1] Quadrelli, R., Peterson, S. 2007. "The energy–climate challenge: Recent trends in CO2 emissions from fuel combustion", Energy Policy, 35, 5938-5952.

[2] Seneviratne, S. I., Donat, M. G., Pitman, A. J., Knutti, R., Wilby, R. L. 2016. "Allowable CO2 emissions based on regional and impact-related climate targets", Nature, 529(7587), 477-483.

[3] Scholz, M., Melin, T., Wessling, M. 2013. "Transforming biogas into biomethane using membrane technology", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 17, 199-212.

[4] Jeon, Y. -W., Lee, D. -H. 2015. "Gas membrane for CO2/CH4 (Biogas) separation: A review", Environmental Engineering Science, 32(2), 71-85.

[5] Baker, R. W. 2012. "Membrane Technology and Application (3rd Edition), West Sussex, United Kingdom, John Wiley and Sons.

[6] Mannan, H. A., Mukhtar, H., Murugesan, T., Nasir, R., Mohshim, D. F., Mushtaq, A. 2013. "Recent applications of polymer blends in gas separation membranes", Chemical Engineering & Technology, 36(11), 1838-1846.

[7] Pera-Titus, M. 2013. "Porous inorganic membranes for CO2 capture: Present and prospects", Chemical Reviews, 114(2), 1413–1492.

[8] Bastani, D., Esmaeili, N., Asadollahi, M. 2013. "Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications: A review", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19(2), 375–393.

Düşük Viskoziteli UV Kürlenebilir Epoksi Akrilat Sentezi ve Amin Modifikasyonu

Selin Ulu [1,*] & Emine Topaloğlu [1]
[1] Ar-Ge Rtc Kimya
selinulu58@gmail.com

Özet

UV kürleme, polimerik malzemelerin sıvı formdan katı hale dönüşümünü sağlar ve geleneksel termal kürlemeye etkili bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. Son yıllarda, UV kürleme sistemleri birçok yeni çalışmada başarıyla kullanılmış ve çeşitli sektörlere yayılmıştır. Bu yöntemin en dikkat çekici avantajları arasında, oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi sayesinde düşük enerji tüketimi ve yüksek işlem hızı yer almaktadır. UV kürleme işlemi, monomer, oligomer, uygun fotobaşlatıcı ve çeşitli katkı maddeleri içeren sıvı bir karışımın kısa sürede üç boyutlu, çapraz bağlı katı yapılara dönüştürülmesini mümkün kılar. Süreç, genellikle çözücü veya ek kimyasal kullanımını gerektirmez, bu sayede Uçucu Organik Bileşik (VOC) emisyonları en aza indirilerek çevreye karşı istenmeyen kötü etkiler azaltılmış olur [1,2].

Epoksi akrilatlar, UV ile kürlenebilen oligomerler arasında en yaygın kullanılanlardan biridir. Epoksi akrilatlar; yüksek kimyasal ve korozyon direnci, mükemmel yapışma özellikleri, iyi elektriksel yalıtım, kısa kürlenme süresi ve yüksek kaplama sertliği gibi üstün özelliklere sahiptir [3,4].

Bu çalışmada, standart epoksi akrilatlara kıyasla daha düşük viskoziteye sahip epoksi akrilat oligomeri sentezlenmiştir. Düşük viskozite sayesinde uygulama kolaylığı artırılmıştır. Ayrıca, sentezlenen bu epoksi akrilat amin ile modifiye edilerek hem adezyon özellikleri iyileştirilmiş hem de fotobaşlatıcı kullanım miktarı azaltılmıştır. Bu modifikasyon sonucunda, standart epoksi akrilatlara göre daha yüksek kürlenme verimi, daha iyi esneklik ve daha düşük kırılganlık gösteren bir epoksi akrilat elde edilmiştir. Bu yaklaşım, kürleme sürecinin etkinliğini artırırken üretim süreçlerine maliyet ve zaman açısından önemli avantajlar sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Amin Modifikasyonu, Düşük Viskozite, Epoksi Akrilat, UV Kürleme

Problem Durumu

Epoksi akrilat reçineleri, UV ışığı ile kürlenebilen ve endüstride en yaygın kullanılan reçine türlerinden biridir. Hızlı kürlenme özellikleri sayesinde üretim süreçlerinde önemli zaman tasarrufu sağlarken, yüksek sertlik, iyi yapışma yeteneği, kimyasallara ve solventlere dayanıklılık ve parlak yüzey görünümü gibi avantajlar da sunmaktadır. Ancak, bu avantajlarının yanı sıra, yüksek kırılganlık, sınırlı esneklik ve yüksek viskozite gibi bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bu sorunları aşmak amacıyla son yıllarda, düşük viskoziteli ve yüksek esnekliğe sahip UV ile kürlenebilen epoksi akrilat oligomerleri ve UV kürlenebilir kaplamalar üzerine çeşitli araştırmalar yapılmıştır [5,6].

Bu çalışmada UV ile kürlenebilen ve amin grupları ile kimyasal olarak modifiye edilmiş düşük viskoziteli epoksi akrilat oligomeri sentezlenmiş ve detaylı karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu yaklaşım ile, kaplama formülasyonlarının uygulama sırasında daha kolay işlenebilmesi ve yüzeye düzgün şekilde yayılabilmesi hedeflenmiştir. Buna ek olarak, kürlenme sonrası yüksek sertlik ve kimyasal direnç özelliklerini korurken kırılganlığı azalmış, daha esnek ve dayanıklı yüzey özelliklerine sahip kaplamalar elde edilmesi amaçlanmıştır.

Yöntem

Bu çalışmada, düşük viskoziteli epoksi akrilat oligomerleri sentezlenmiş ve amin grupları ile kimyasal olarak modifiye edilmiştir. Düşük viskoziteli epoksi akrilat oligomeri ilk olarak halka açılma reaksiyonu ile bir epoksi reçine ve akrilik asit arasındaki reaksiyon ile sentezlenmiştir. Sentezlenen bu epoksi akrilat Michael ekleme reaksiyonu kullanılarak amin ile modifiye edilmiştir. Sentezlenen ürünlerin kimyasal yapısı, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) yöntemi ile belirlenmiştir. Reometre cihazında viskozite ölçümleri, epoksi akrilatların akışkanlık özelliklerini incelemek amacıyla 25 °C ve 50 °C'de gerçekleştirilmiş; hem monomer eklenmeden hem de monomer ilavesiyle yapılan ölçümler karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca UV ve LED ışığı altında kürlenme performansı incelenmiş ve kürlenme verimliliği hesaplanmıştır. Sentezlenen sistemlerin yüzey dayanıklılığını belirlemek amacıyla kaplamalara çapraz kesme testi ve kalem sertlik testi uygulanmıştır. Bu çalışmada, amin ile modifiye edilmiş epoksi akrilatların işlenebilirlik, kürlenme verimi ve yüzey özellikleri bakımından standart sistemlere kıyasla daha etkili olup olmadıkları araştırılmıştır. Bu kapsamda, amin modifiye epoksi akrilatın elde edilen kaplamaların genel özellikleri üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla karşılaştırmalı analizler gerçekleştirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada sentezlenen epoksi akrilat oligomerlerinin, standart epoksi akrilatlara kıyasla daha düşük viskoziteli olması ve buna bağlı olarak uygulama kolaylığını artırması hedeflenmiştir. Ayrıca amin ile gerçekleştirilen modifikasyon sayesinde, fotobaşlatıcı kullanımının azaltılması ve böylece fotobaşlatıcıların olası toksik etkilerinin ve çevresel zararlarının en aza indirilmesi hedeflenmiştir. Aynı zamanda ortamda bulunan oksijenin fotopolimerizasyon reaksiyonunu geciktirici etkisinin amin modifikasyonu sayesinde önemli ölçüde azaltılması beklenmiştir; bu sayede kürlenme sürecinin daha hızlı ilerlemesi ve daha yüksek verimle tamamlanması öngörülmüştür. Ek olarak amin ile modifiye edilmiş epoksi akrilat oligomerlerinin, standart epoksi akrilat oligomerlerine kıyasla daha yüksek adezyon gücüne sahip, mekanik dayanıklılığı artırılmış, daha iyi esneklik sergileyen ve kırılganlık oranı daha düşük olan malzemeler elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu özellikler sayesinde, geliştirilen kaplama ve reçine sistemlerinin kullanım ömrünün uzaması, performansının artması ve uygulama alanlarında daha geniş bir yelpazede tercih edilmesi beklenmektedir. Sonuç olarak, geliştirilen epoksi

akrilat sistemlerinin endüstriyel uygulamalarda daha verimli, daha dayanıklı, ekonomik ve çevre dostu çözümler sunması amaçlanmaktadır.

Kaynakça

[1] Chattopadhyay, D. K., Panda, S. S., & Raju, K. V. S. N. (2005). Thermal and mechanical properties of epoxy acrylate/methacrylates UV cured coatings. Progress in Organic Coatings, 54(1), 10-19.

[2] Duraccio, D., Capra, P. P., & Malucelli, G. (2024). UV-curable coatings for energy harvesting applications: Current state-of-the-art and future perspectives. Micro and Nano Engineering, 23, 100266.

[3] Zhou, Y., & Qu, J. (2024). Preparation of low viscosity and high flexibility epoxy acrylate and its application in UV-curable coatings. Journal of Coatings Technology and Research, 21(2), 601-610.

[4] Kardar, P., Ebrahimi, M., & Bastani, S. (2014). Curing behaviour and mechanical properties of pigmented UV-curable epoxy acrylate coatings. Pigment & Resin Technology, 43(4), 177-184.

[5] Liu, F., Liu, A., Tao, W., & Yang, Y. (2020). Preparation of UV curable organic/inorganic hybrid coatings – A review. Progress in Organic Coatings, 147, 105685.

[6] Cui, J., Zhao, Q., Li, W., Yang, Q., & Zhang, G. (2023). Research progress on toughening modification of UV-curable epoxy acrylates. New Chemical Materials, 51(8), 44-47.

Gıda Ambalajı Uygulamaları için Kâğıt Yüzeyine Pektin/PVP Tabanlı, Alfa-Terpineol Katkılı Doğal Hidrojel Kaplama Sistemleri Geliştirilmesi

Afra Çalışkan [1,*], Nazlıcan Demircan [2], Sarp Ilgıner [3], Banu Kocaaga [3], Gurbuz Gunes [4], Hatice Funda Karbancıoğlu Güler [5] & Ahsen Ezel Bildik Dal [1]

[1] Orman Endüstrisi Mühendisliği Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

[2] Genetik ve Biyomühendislik Üsküdar Üniversitesi

[3] Kimya Mühendisliği Istanbul Teknik Üniversitesi

[4] Department of Food Engineering Istanbul Technical University

[5] Gıda Mühendisliği Istanbul Teknik Üniversitesi

caliskanafra@gmail.com

Özet

Bu çalışmada, gıda ambalajı uygulamalarında kullanılmak üzere, selülozik ambalaj malzemelerinin yüzey özelliklerini geliştirmeyi hedefleyen; çevre dostu, biyobozunur ve işlevsel özelliklere sahip pektin, poli(N-vinilpirolidon) (PVP) ve alfa-terpineol içeren hidrojel bazlı kaplama formülasyonları tasarlanmış ve üretilmiştir. Doğal, endüstri yan/atık kaynaklı ve kalsiyum iyonları ile fiziksel çapraz bağ oluşturma kapasitesine sahip pektin polimeri film oluşturucu ana polimer olarak tercih edilmiştir. PVP, şeffaflık, yapışma kapasitesi, film bütünlüğünü iyileştirme potansiyeli nedeniyle formülasyona dahil edilmiştir. Antimikrobiyal, antifungal ve hoş koku özellikleriyle bilinen alfa-terpineol, etanol içinde çözündürülerek sisteme eklenmiş; böylece kaplamanın mikrobiyal kontaminasyonu azaltma potansiyeli desteklenmiştir. Kaplamanın esnekliğini artırmak amacıyla gliserin plastikleştirici, kalsiyum klorür ($CaCl_2$) ise çapraz bağlayıcı ajan olarak kullanılmıştır.

Alfa-terpineol içermeyen kontrol (PPVP), tek kat çapraz bağlı (PPVPT-1) ve çift kat çapraz bağlı (PPVPT-2) alfa-terpineollü formülasyonlar, gıdayla temasa uygun 40 g/m² gramajlı sargılık ambalaj kâğıdına 0 numaralı çubuk ile uygulanmıştır. Örnekler, FTIR, SEM, TGA, temas açısı, çekme dayanımı, hava, oksijen, yağ ve su buharı geçirgenliği, BST, reolojik ve antibakteriyel testlerle karakterize edilmiştir.

Fiziksel performans testleri, kaplamalı örneklerde hava geçirgenliğinde üç kat azalma görülmüştür. Özellikle PPVPT-2 formülasyonu, suya karşı dirençte (Cobb60) %12 azalma, temas açısında %13,4 artış ile göstermiştir. Bu iyileşmelerle, kaplama işlemi yapılmış örneklerin baz kağıt örneklerine kıyasla yüzey hidrofobikliğini geliştirmesi yanında porozite ölçümünde (Gurley) hava geçirgenliğini azalttığı ve böylece bariyer özelliklerini iyileştirdiği anlaşılmaktadır. Kağıdın fiziksel dayanımı açısından ise patlama direncini yaklaşık %1.7 artırdığı ortaya konulmuştur. Bu yönleriyle alfa-terpineolün bilinen antimikrobiyal etkisiyle birlikte de gıda ambalajlarında mikrobiyal güvenliği destekleyebileceğini ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Pektin, Alfa-Terpineol, Yüzey Kaplama, Hidrojel, Gıda Ambalajı

Problem Durumu

Kağıt esaslı ambalajlar, kolay ulaşılabilir ve ucuz olması, sürdürülebilirliği ve geri dönüştürülebilirliği gibi özellikleri sayesinde yaygın olarak tercih edilmektedir. Ancak selülozik malzemeler yapıları gereği nem, hava ve mikroorganizmalar gibi dış etkilere karşı geçirgen olmaları, özellikle gıda ve hijyen ürünlerinde koruyuculuklarını sınırlamaktadır. Özellikle sargılık kâğıtlar gibi gıdaya doğrudan temas eden ürünlerde yüzey kaplama işlemleri ile bu dezavantajlar giderilip kâğıdın fiziksel dayanımlarını koruyacak ya da geliştirilecek kaplama çözümleri geliştirilebilir. Ancak, kağıt yüzey koruma ve biyomalzeme uygulamalarında kullanılan konvansiyonel kaplama sistemleri sıklıkla toksik katkı maddeleri içerebilmektedir [1]. Bu da hem çevresel hem de sağlık açısından çeşitli riskler doğurmaktadır [2,3]. Bu nedenle biyobozunur, toksik olmayan [4] ve yenilenebilir kaynaklı biyokompozitlerin [5] ya da esansiyel yağların kullanıldığı [6]; çevre dostu kaplama sistemlerine olan ilgi giderek artmaktadır [7,8,9].

Pektin bitkisel kaynaklı, jelleşme özelliği gösteren ve iyonik çapraz bağlarla yapısal stabilite sağlayan doğal bir polisakkarittir [10,11]. Ayrıca CaCl2 gibi çapraz bağlayıcı ajanlar, pektin zincirleri arasında çapraz bağlanma sağlayarak film mekanik dayanımını güçlendirmektedir [12]. PVP ise yüksek su çözünürlüğü, biyouyumluluğu ve yüzeylere iyi tutunma kabiliyeti ile film oluşturucu ajan olarak yaygın olarak kullanılmaktadır [13]. Bu iki polimerin kombinasyonu, hem fonksiyonel hem de sürdürülebilir kaplama sistemlerinin geliştirilmesinde önemli bir potansiyele sahiptir.

Kaplama yapısına dahil edilen gliserin, film esnekliği ve nem tutuculuğunu artırarak kırılganlığı azaltmakta; Alfa-terpineol ise antimikrobiyal aktivitesi ve doğal aromatik yapısıyla film fonksiyonelliğini artırmaktadır [14,15].

Bu çalışmada geliştirilen çok bileşenli doğal kaplama formülasyonunun hem fiziksel bütünlük hem de işlevsel özellikler açısından değerlendirilmesi hedeflenmektedir. Özellikle yüzey homojenliği, baloncuk oluşumu, kuruma süresi, film dayanımı gibi kritik parametreler gözlemlenmiş; ileri karakterizasyon testleri planlanmıştır.

Yöntem

Bu çalışmada, gıda uygulamalarında kullanılmak üzere çevre dostu ve biyobozunur özelliklere sahip selülozik ambalaj malzemelerinin yüzey özelliklerini iyileştirmek amacıyla pektin, PVP ve alfa-terpineol içeren hidrojel bazlı kaplama sistemleri geliştirilmiştir. %3'lük pektin ve %20'lik PVP çözeltileri, pektin:PVP oranı ağırlıkça 1:1 olacak şekilde karıştırılarak homojen bir polimer matrisi elde edilmiştir. Ardından, seyreltik pektin çözeltisi ile $CaCl_2$ kullanılarak hazırlanan çapraz bağlayıcı sistem farklı oranlarda ana karışıma eklenmiştir. Antimikrobiyal, antifungal ve hoş koku özellikleriyle bilinen alfa-terpineol, etanol içerisinde çözündürülerek formülasyona dahil edilmiştir. Böylece alfa-terpineol içermeyen kontrol formülasyonu (PPVP), tek kat çapraz bağlı (PPVPT-1) ve çift kat çapraz bağlı (PPVPT-2) alfa-terpineollü kaplama formülasyonları hazırlanmıştır. Kaplama işlemleri, gıdayla temasa uygun 40 g/m² sargılık kâğıt üzerine 0 numaralı çubuk ve sabit hızda uygulanmıştır.

Hazırlanan hidrojel formülasyonları ve bu hidrojellerle kaplanmış kâğıt numuneleri, kapsamlı bir karakterizasyon sürecine tabi tutulmuştur. Formülasyonlar, homojenlik, viskozite değişimi, kuruma süresi, film bütünlüğü ve baloncuk oluşumu açısından ön değerlendirmeye alınmıştır. Hem saf hidrojel örnekleri hem de kaplama uygulanmış kâğıtlar, FTIR, SEM, TGA, temas açısı, çekme dayanımı, hava, oksijen, yağ ve su buharı geçirgenliği, BST analizleri, reolojik ölçümler ve antibakteriyel etkinlik testleri ile incelenmiştir. Antibakteriyel etkinlik, Escherichia coli ve Staphylococcus aureus suşlarına karşı disk difüzyon yöntemi ile değerlendirilmiş, inhibisyon zon çapları belirlenerek mikrobiyal

büyümeyi engelleme potansiyeli ortaya konmuştur. Reolojik analizlerde sıcaklığa bağlı viskozite değişimleri incelenmiş, Arrhenius yaklaşımı ile her formülasyonun aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Bu veriler, işlem sıcaklığına duyarlılık ve raf ömrü tahminleri için kullanılmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

PPVP, PPVPT-1 ve PPVPT-2 hidrojel kaplamalar, kâğıt yüzeyine homojen şekilde tutunarak mekanik dayanım bakımından dengeli bir performans sergilemiştir. Ara kesit SEM analizleri, kaplama tabakası ile selüloz lifleri arasında belirgin bir ara yüzeyin oluşmadığını; film tabakasının lifleri kısmen örterken alt yapı dokusunu da yansıttığını ortaya koymuştur. Bu morfoloji, kaplamanın mikron mertebesinde kalınlığa, yeterli yapışma kapasitesine ve yüzeyle güçlü fiziksel bütünleşmeye sahip olduğunu göstermektedir. Böylece kaplama tabakası, lifli yapıyı yalnızca takip etmekle kalmayıp kısmen bütünleştirerek yüzeye daha kompakt, kontrollü ve düzgün bir morfoloji kazandırmaktadır.

Reolojik analizler, tüm hidrojel formülasyonlarının kayma incelmesi davranışı sergilediğini, bu nedenle kaplama uygulamalarında kolaylıkla işlenebilir ve enjekte edilebilir özellikte olduğunu göstermiştir. Fiziksel performans testleri, kaplama uygulamasının hava geçirgenliğinde yaklaşık üç kat azalma; patlama direnci ise %1.7 artmıştır. Özellikle PPVPT-2 formülasyonu, suya dayanıklılıkta yaklaşık %12 oranında azalma ve temas açısında %13,4 oranında artış sağlamıştır.

Formülasyonda yer alan alfa-terpineolün bilinen antimikrobiyal ve antifungal özellikleri, bu kaplama sisteminin yalnızca mekanik ve bariyer performans açısından değil, aynı zamanda gıda ile temasta mikrobiyal kontaminasyonu azaltma potansiyeli açısından da işlevsel olacağını düşündürmektedir. Bu özellik, gıda ambalajlarında ürün raf ömrünü uzatma ve gıda güvenliğini artırma bakımından önemli bir avantaj sunmaktadır.

Doğal polimer esaslı, çevre dostu ve biyobozunur bileşenlerden geliştirilen bu kaplama sistemi; nem bariyeri oluşturma, oksijen geçirgenliğini azaltma, mekanik dayanımı güçlendirme ve potansiyel antimikrobiyal etki sağlama gibi çok yönlü işlevleri ile gıda ambalajı sektöründe sürdürülebilir ve yenilikçi bir alternatif oluşturmaktadır. Bu çalışmanın, endüstriyel ölçekte uygulanabilirliği ve çevre dostu malzeme tasarımı yaklaşımı ile sürdürülebilir gıda ambalajı ve kağıt kaplama teknolojilerine önemli katkılar sağlaması beklenmektedir.

Kaynakça

[1] Ozaki, A., Yamaguchi, Y., Fujita, T., Kuroda, K., & Endo, G. (2004). Chemical analysis and genotoxicological safety assessment of paper and paperboard used for food packaging. Food and Chemical Toxicology, 42(8), 1323-1337.

[2] Adibi, A., Trinh, B. M., & Mekonnen, T. H. (2023). Recent progress in sustainable barrier paper coating for food packaging applications. Progress in Organic Coatings, 181, 107566.

[3] Singh, S., Habib, M., Rao, E. S., Kumar, Y., Bashir, K., Jan, S., & Jan, K. (2025). A comprehensive overview of biodegradable packaging films: Part I—sources, additives, and preparation methods. Discover Food, 5(1), 1-20.

[4] Gunes, G., Cellat, A. M., & Sonverdi, F. (2022). Packaging criteria for non-thermally processed fruit and vegetable products. In Non-Thermal Processing Technologies for the Fruit and Vegetable Industry (pp. 197-222). CRC Press.

[5] Turan, D., Gunes, G., & Kilic, A. (2017). Perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. Bionanocomposites for packaging applications, 1-32.

[6] Yasar, S., Nizamlıoğlu, N. M., Gücüş, M. O., Bildik Dal, A. E., & Akgul, K. (2022). Origanum majorana L. essential oil-coated paper acts as an antimicrobial and antioxidant agent against meat spoilage. ACS omega, 7(10), 9033-9043.

[7] Singh, S., Habib, M., Rao, E. S., Kumar, Y., Bashir, K., Jan, S., & Jan, K. (2025). A comprehensive overview of biodegradable packaging films: Part I—sources, additives, and preparation methods. Discover Food, 5(1), 1-20.

[8] Jahangiri, F., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2024). Sustainable biodegradable coatings for food packaging: challenges and opportunities. Green Chemistry, 26(9), 4934-4974.

[9] Domínguez, R., Barba, F. J., Gómez, B., Putnik, P., Kovačević, D. B., Pateiro, M., ... & Lorenzo, J. M. (2018). Active packaging films with natural antioxidants to be used in meat industry: A review. Food research international, 113, 93-101.

[10] Koç, M., & Elmas, F. (2019). Pektinin Gıda Bileşenleri ile İnteraksiyonu. Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology, 7(9), 1360-1366.

[11] Kocaaga, B., Inan, T., Yasar, N. İ., Yalcin, C. E., Sungur, F. A., Kurkcuoglu, O., ... & Arslan, H. (2024). Innovative use of an injectable, self-healing drug-loaded pectin-based hydrogel for micro-and supermicro-vascular anastomoses. Biomacromolecules, 25(7), 3959-3975.

[12] Kocaaga, B., Kurkcuoglu, O., Tatlier, M., Batirel, S., & Guner, F. S. (2019). Low-methoxyl pectin–zeolite hydrogels controlling drug release promote in vitro wound healing. Journal of Applied Polymer Science, 136(24), 47640.

[13] Ergün, F. C., & Kars, M. D. Geç İyileşen Yara ve Enfeksiyon Bölgelerinde Uygulanan Kitosan Temelli Gümüş Nanopartikül ve İlaç İçeren Hidrojel Yara Örtüleri. Istanbul Gelisim University Journal of Health Sciences, (23), 901-919.

[14] Yang, X., Zhao, S., Deng, Y., Xu, W., Wang, Z., Wang, W., ... & Liu, D. (2023). Antibacterial activity and mechanisms of α-terpineol against foodborne pathogenic bacteria. Applied Microbiology and Biotechnology, 107(21), 6641-6653.

[15] Tarique, J. S. M. S., Sapuan, S. M., & Khalina, A. (2021). Effect of glycerol plasticizer loading on the physical, mechanical, thermal, and barrier properties of arrowroot (Maranta arundinacea) starch biopolymers. Scientific reports, 11(1), 13900.

Aljinat – Kaolin Biyokompozit Mikroküreler İle Kontrollü İlaç Salınımı

Levent Nuralın [1,*] & Mustafa Serhat Ekinci [2]
[1] Kimya Teknolojisi Gazi Üniversitesi
[2] Rehberlik ve Teftiş Başkanlığı Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı
leventnuralin@gazi.edu.tr

Özet

Bu araştırma ilaçların kontrollü salımını için doğal ve biyobozunur ilaç taşıyıcı ajanlar geliştirilmesi ve uygulamasını kapsamaktadır. Model ilaç olarak "Quercetin" seçilmiştir [1]. İlaç taşıyıcı ajan olarak biyo uyumlu komopozit polimer mikroküreler damlatma yöntemi ile hazırlanmıştır. Polimerler iyi porozite, yüksek spesifik yüzey alanı ve düşük yoğunluk özellikleri gösterirler. Bu benzersiz mekanik özellikler onları ilaç salımı için uygun bir alternatif yapmaktadır. Bu çalışmada aljinat-kaolin kompozit mikroküreler hem biyobozunur hem de biyouyumlu olarak üretilmiştir. İlaç salım uygulamaları sonucu sodyum aljinat ve kaolin kullanılarak geliştirilen biyokompozit mikrokürelerin, quercetin'in kontrollü ilaç salınımı uygulamaları için etkili bir taşıyıcı sistem olduğu bulunmuştur. Bu araştırmada pH, quercetin miktarı ve kaolin miktarları bağımsız parametre olarak seçilmiştir. Tüm mikrokürelerde enkapsülasyon verimi %95-%100 aralığında bulunmuş ve ortalama enkapsülasyon verimi %97,5 olarak hesaplanmıştır. Salım deneylerinde, salım üzerine pH etkisi incelendiğinde, pH 2.0, pH 4.0 ve pH 6.0 te gerçekleştirilen salım çalışmaları sonucu quercetin salım yüzdesinin sırasıyla %20 den %39 lara kadar artttığı belirlenmiştir. pH 6,4 koşulları sindirim sistemini simüle etmekte olup gerçekleştirilen salım deneyleri ile mikrokürelerin bağırsak ortamında 6 saat sonunda % 39'a varan quercetin salımı değerine ulaştığı belirlenmiştir. Sodyum aljinat ve kaolin biyokompozit mikrokürelerin, kontrollü ilaç salınımı uygulamaları için 0.05 g quercetin ve 0,1 g kaolin yükleme miktarlarındaki en yüksek salım verimine ulaşılmıştır. Bu bulgular, biyo uyumlu ilaç taşıma sistemlerinin geliştirilmesi ve üretim süreçlerinin optimize edilmesi bakımından projeksiyon sağlayıcı olarak değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Aljinat, Kaolin, Quercetin, Biyokompozit, İlaç Salımı.

Problem Durumu

Günümüzde, tablet ve kapsül gibi oral katı dozaj formları, en yaygın ve sık kullanılan ilaç formları olmuştur. Bu durum, sadece oral katı dozaj formlarının hastalar için kullanım kolaylığı sağlamasından değil, aynı zamanda ilaç üreticileri için üretim maliyetlerinin düşük olması bakımından da uygundur. Bu nedenle, oral katı dozaj formlarının güvenli ve etkili bir şekilde alınması özellikle önemlidir. İlaçların salınım hızı ve konsantrasyonu, biyolojik membranlar aracılığıyla pasif taşınabilirliğini ve biyoyararlanımını önemli ölçüde etkiler. Salınım hızını ve biyoyararlanım oranını artırma sorunu günümüzde oldukça önemlidir. İlaç salınımını artırmanın farklı fiziko-kimyasal yolları vardır, örneğin: partikül boyutunun küçültülmesi, kristal yapısının değiştirilmesi, dolgu maddeleri ile katı dispersiyonların elde edilmesi gibi. Biyopolimerler, biyolojik olarak parçalanabilir olup, deneysel ortamda ya da vücutta çözülebilen veya ürünleri vücudun normal metabolitleri olan, metabolik dönüşümler sayesinde hatta metabolik dönüşüme uğramadan tamamen vücuttan atılabilen polimerler olarak tanımlanmaktadır. Bozunma ürünleri toksik olmamalıdır ve malzemenin bozunma oranı ile mekanik özellikleri amaçlanan uygulama ile eşleşmelidir. Aljinat, biyouyumluluğu ve mükemmel su tutma kapasitesi ile bilinen, deniz yosunlarından elde edilen doğal bir polisakkarittir. Kaolin ise, geniş uygulama alanlarına sahip, kil tabanlı bir mineraldir. Kaolin, bu kontrollü salım sistemlerinde yapısal destekleyici olarak işlev görerek, ilaçların belirli bir hız ve süre boyunca sistemden salınmasına olanak tanır [2], [3]. Aljinat-kaolin- Quercetin (AL-K-Q) kürelerin üretimi iyonik jelleşme yöntemi kullanılarak her sete özgün parametreler uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen küreler tamamen kuruyarak sabit ağırlığa ulaşana kadar 37°C sıcaklıktaki etüvde bekletilmiştir. Mikroküreleerden ilaç salimi bağırsak ortamını simüle eden (pH=6.0) de gerçekleştirilir. Quercetin gibi yüksek antioksidan özelliğe sahip bir flavonoidin bağırsak ortamında kontrollü salımının araştırılması bu araştırmanın temel dinamiğini oluşturmaktadır.

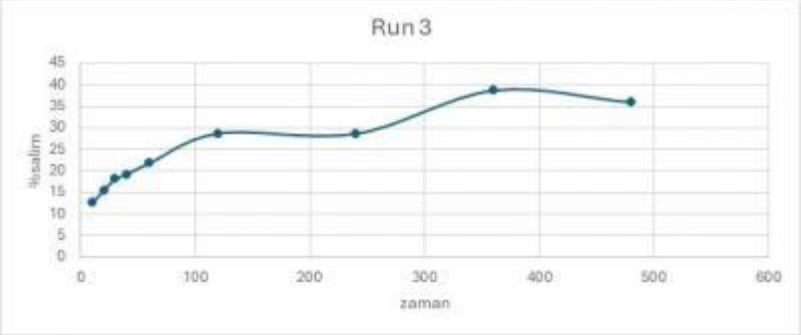
Yöntem

Bu çalışmada homojen ilaç salım davranışının gözlemlemek amacıyla aktif madde yüklü biyokompozit hazırlamak amacıyla suda iyi çözünen aljinat ile kaolin kilinin baz materyaller olarak kullanıldığı homojen süspansiyonun hazırlanmıştır: Kaolinin ilaç adsorblama kapasitesinin artırılması amacıyla speks makra enerji değirmeninde boyut küçültmesine işlem yapılarak tüm deneylerde özdeş kaolin materyali olarak kullanılmıştır. İlaç etken maddesi olarak quercetin şeçilmiş ve mikroküre sentez aşamasında literatüre uygun olarak farklı pH ortamlarında ve bileşen miktarlarında quercetin yüklemesi yapılmıştır [4]. Quercetin yüklü biyompozit materyal bağırsak pH sının simüle edildiği pH=6.0 ortamı içerisinde çalkalamalı su banyosunda zamana karşı quersetin'in salım miktarı değişimi çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada 10, 20, 30, 40, 60, 120, 240, 360 ve 480 min sürelerinde örnekler alınmış ve spektrofotometrik yöntemle analiz edilerek quercetin miktarının zamanla değişimi dolayısı ile kontrollü salıma uygunluğu araştırılmıştır. Araştırmanın numune hazırlama aşamasında kaolin mineralinin ticari formunun spex enerji değirmeni kullanılarak boyut küçülmesi yapılmış ve homojen süspansiyon hazırlanmasıyla sürmüştür [5]. Deneysel çalışma boyunca UV-Vis spektrofotometre cihazı ile çeşitli aşamalarda quercetin miktar analizleri yapılmıştır. PH, Kaolin miktarı ve Quercetin miktarın bağımsız parametre olarak belirlendiği araştırma çalışması enkasülasyon verimi ve zamana karşı % aktif madde salımı verilerinin elde edilmesi ile tamamlanmış ve literatüre bağlı kalınarak deneysel sonuçlar yorumlanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu araştırmada pH, quercetin miktarı ve kaolin miktarları bağımsız parametre olarak seçilmiştir. Yüksek enkapsülasyon verimi düşük ilaç dozajları için istenen bir özelliktir ve gerekli baz materyal miktarını düşürdüğü için önemli bir parametredir. ilaç yükleme aşaması uygulama başlangıcında bulunduğundan beklendiği şekilde tüm mikroküre lerde enkapsülasyon verimi %95-%100 aralığında bulunmuş ve ortalama enkapsülasyon verimi %97,5 olarak hesaplanmıştır.

Salım deneylerinde, salım üzerine pH etkisi incelendiğinde, pH 2.0, pH 4.0 ve pH 6,0 te gerçekleştirilen salım çalışmaları sonucu quercetin salım yüzdesinin sırasıyla %20 den %39 lara kadar artttığı belirlenmiştir. PH 6,0 koşulları yaklaşık sindirim sistemini simüle etmekte olup gerçekleştirilen salım deneyleri ile mikrokürelerin bağırsak ortamında 6 saat sonunda % 39'a varan quercetin salımı değerine ulaştığı Şekil 1. de verilmiştir. Sodyum aljinat ve kaolin biyokompozit mikrokürelerin, kontrollü ilaç salınımı uygulamaları için gerçekleştirilen 13 deneye ait zamana karşı quercetin salım miktarlarını gösterir toplu veriler Tablo 1. de verilmiştir.



Şekil 1. Run 3 numunesi için quercetin salımının zamana bağlı değişim grafiği

Tablo 1. Quercetin Salım Yüzdelerinin Zamanla Değişimi

Süre	Deney numarası												
min	run 1	run2	run 3	run 4	run 5	run 6	run 7	run 8	run 9	run 10	run 11	run 12	run 13
10	3,98	12,94	12,70	6,08	6,11	11,08	3,31	5,53	3,41	0,39	1,57	0,13	2,51
20	2,09	18,75	15,65	3,56	2,94	3,90	2,82	3,52	1,55	1,02	4,28	1,32	3,67
30	4,87	17,66	18,19	5,33	7,27	12,29	4,29	4,90	3,47	3,33	3,44	3,40	5,04
40	5,37	19,21	19,33	1,70	5,44	16,32	3,64	5,75	2,59	3,03	4,98	1,80	3,82
60	5,68	15,73	21,95	4,69	9,66	7,60	4,90	7,32	4,90	2,70	6,17	2,68	2,25
120	7,27	28,82	28,84	6,00	7,89	21,94	4,43	6,75	3,62	6,78	4,16	2,70	6,91
240	10,17	26,26	28,75	3,94	9,34	22,82	6,96	4,08	4,11	4,08	3,73	3,72	4,61
360	8,83	33,85	38,83	8,45	11,64	21,87	7,03	3,52	7,67	3,94	7,28	4,45	3,67
480	10,71	32,77	36,04	4,63	12,34	24,75	7,68	8,70	5,36	4,05	5,33	4,06	5,74

Deneysel çalışmalar sonucu en yüksek salım verimine ulaşılan deney olarak run 3'e tespit edilmiştir. Bu deneye ait optimum mikroküre hazırlama şartları, 0,05 g quercetin, 0,1 g kaolin ve 0.6 g aljinatın (Aljinat tüm numunelerde sabit 0,6 g miktarında alınmıştır) 30 mL deiyonize su içerisinde süspansiyon şeklinde hazırlandığı ve polimerleşme için % 2,0 lık CaCl2 çözeltisi içerisine damlatma yöntemiyle üretilen mikro küreler ile elde edildiği bulunmuştur.

Aljinat-kaolin kompozit mikroküreler hem biyobozunur hem de biyouyumlu olarak üretilmiştir benzer literatür çalışmaları benzer sonuçları yansıtmaktadır [6]. İlaç salım uygulamaları sonucu sodyum

aljinat ve kaolin kullanılarak geliştirilen biyokompozit mikroküre lerin, quercetin'in kontrollü ilaç salınımı uygulamaları için etkili bir taşıyıcı sistem olduğu gözlenmiştir.

Kaynakça

[1] M. Hazra , D. Dasgupta Mandal , T. Mandal , S. Bhuniya , M. Ghosh ," Designing Polymeric Microparticulate Drug Delivery System For Hydrophobic Drug Quercetin", Saudi Pharmaceutical Journal,2015.

[2] Aziz Homayouni, Mohammad Reza Ehsani, Aslan Azizi, Mohammad Saeid Yarmand, S. Hadi Razavi, "Effect of lecithin and calcium chloride solution on the Microencapsulation process yield of calcium alginate beads", Iranian Polymer Journal 16 (9), 2007, 597-606

[3] Zeynep Ulker, Can Erkey ," An Emerging Platform For Drug Delivery: Aerogel Based Systems", Journal Of Controlled Release,Volume 177, 2014.

[4] Sinem KARADEMİR," POLİMER İLAÇ TAŞIYICI SİSTEMLERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE İLAÇ SALIM KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ", YÜKSEK LİSANS TEZİ, Haziran, İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ,2015.

[5] M.A. Abd El-Ghaffar , M.S. Hashema, M.K. El-Awady , A.M. Rabiec," Ph-Sensitive Sodium Alginate Hydrogels For Riboflavin Controlled Release", Carbohydrate Polymers,2012.

[6] O. Sreekanth Reddy, M.C.S Subha, T. Jithendra, C. Madhavi, K. Chowdoji Rao," Emerging Novel Drug Delivery System For Control Release Of Curcumin Through Sodium Alginate/Poly(Ethylene Glycol) Semi Ipn Microbeads-intercalated With Kaolin Nanoclay", Journal Of Drug Delivery & Therapeutics. 2019; 9(3-S):324-333.

Etilen ve ENB oranının EPDM Kauçuk Esaslı Karışımların Reolojisi ve bu karışımlardan hazırlanan Elastomerlerin Mekanik Özelliklerine Etkisi

Cemal Güner [1,*], Cennet Çavdaroğlu [2], Burak Güner [2], Ismail Kaşkaş [2] & Emre Durmaz [2]

[1] Arge Arsan Kauçuk
[2] Ar-Ge Arsan Kauçuk
cemalguner1919@gmail.com

Özet

EPDM (etilen-propilen-dien monomer) esaslı kauçuklar, atmosferik koşullara, ozon ve termal yaşlanmaya karşı sahip oldukları yüksek direnç nedeniyle otomotiv, inşaat ve kablo yalıtımı gibi farklı endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. EPDM yapısındaki etilen ve ENB (etiliden norbonen) oranları ile Mooney viskozite değerlerindeki farklılıklar, hazırlanan karışımların vulkanizasyon kinetiği, işlenebilirliği ve fiziksel-mekaniksel özellikleri üzerinde doğrudan etkiye sahiptir [1]. Bu çalışmada, altı farklı tedarikçiden temin edilen EPDM kauçuklar kullanılarak, polimer zincir yapısındaki bu farklılıkların karışımların reolojik davranışları ve mekanik performansları üzerindeki etkileri sistematik biçimde incelenmiştir.

Formülasyonlarda, %56 etilen ve %8,1 ENB içeren bir EPDM sabit referans olarak alınmıştır. Bunun nedeni, endüstride standart kabul edilen bir içerik aralığında bulunmasıdır. Ayrıca bu oran, polimer zincir düzenliliği ile doymamış bağ yoğunluğu arasında optimum denge sağlayarak karşılaştırmalı değerlendirmeler için uygun bir temel oluşturmaktadır. Bu nedenle sabit referans olarak seçilmiştir. Buna ek olarak etilen içeriği %44–59, ENB oranı ise %4,9–9,0 arasında değişen ikinci EPDM tipleri ile blendlenmiştir. Hamur karışımları laboratuvar ölçekli dahili karıştırıcı ve sonrasında milleme işlemleri uygulanarak hazırlanmıştır. Reolojik değerlendirmeler Hareketli Kalıp Reometresi (MDR) ile gerçekleştirilmiş, ön pişme süresi (ts2), optimum pişme süresi (t90), minimum tork (ML) ve maksimum tork (MH) gibi kritik vulkanizasyon parametreleri belirlenmiştir. Vulkanize edilmiş numuneler üzerinde sertlik, çekme dayanımı, kopma uzaması, kalıcı deformasyon ve ısıl yaşlandırma testleri uygulanmıştır.

Elde edilen bulgular, yüksek ENB içeriğine sahip numunelerde t90 süresinin kısaldığını, kürlenme hız indeksinin (CRI) arttığını ve kopma dayanımı ile kalıcı deformasyon değerlerinde iyileşme gözlendiğini göstermiştir. Bu sonuçlar, EPDM esaslı sistemlerde farklı ENB ve etilen içeriklerinin malzeme özellikleri üzerindeki etkilerini net bir şekilde ortaya koymakta ve optimum reçete tasarımı için değerli bilgiler sunmaktadır. Çalışma, özellikle farklı tedarikçilerden temin edilen EPDM kauçuklarının performans varyasyonlarının sistematik değerlendirilmesinin önemini vurgulamaktadır.

Anahtar Kelimeler: ENB, Etilen, EPDM, Kauçuk Karışımı

Problem Durumu

EPDM esaslı kauçukların performansı, polimer zincir yapısındaki etilen ve ENB oranlarına doğrudan bağlıdır. Bu oranlardaki değişiklikler, karışımların vulkanizasyon kinetiğini, işlenebilirliğini ve nihai fiziksel-mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilmektedir.[2] Dolayısıyla, farklı ENB ve etilen içeriklerinin malzemenin reolojik davranışları ve mekaniksel performansı üzerindeki etkilerinin sistematik olarak belirlenmesi gerekmektedir.

Literatürde, farklı tedarikçilerden temin edilen EPDM kauçuklarının etilen ve ENB oranları vulkanizasyon süresi, tork değerleri, çekme dayanımı ve elastikiyet gibi parametreleri etkilediği bildirilmektedir[2]. Bu durum, endüstriyel uygulamalarda malzeme performansının öngörülebilirliğini azaltmakta ve reçete tasarımında belirsizlik yaratmaktadır.

Bununla birlikte, vulkanizasyon kinetiği, polimerin işlenebilirliği ve mekanik performansı, yalnızca polimer içeriği ile değil, aynı zamanda karışım hazırlanma yöntemleri ve işleme koşulları ile de yakından ilişkilidir. Bu nedenle, farklı etilen ve ENB oranlarına sahip EPDM kauçukların laboratuvar ölçekli blendlenmesi, reolojik ve mekanik parametrelerin sistematik olarak değerlendirilmesi önemlidir. Söz konusu analizler, hem malzemenin endüstriyel kullanım performansını öngörmeye hem de optimum reçete tasarımına rehberlik etmeye yönelik temel bir araştırma ihtiyacını karşılamaktadır.

Yöntem

Bu araştırmada deneysel bir yaklaşım benimsenmiş, beş farklı tedarikçiden temin edilen EPDM kauçukları ile etilen ve ENB içerikleri farklı olacak şekilde karışımlar hazırlanmıştır. Temel formülasyonda sabit bir EPDM (K) referans olarak alınmış, ikinci EPDM tiplerinde ise etilen oranı %44–59 ve ENB oranı %4,9–9,0 aralığında değiştirilmiştir. Kullanılan farklı EPDM kauçuklarına ait etilen ve ENB oranları Tablo 1'de verilmiştir. . Böylece kullanılan hammaddelerin içerik farklılıkları açıkça görülmektedir. Karışımlar, laboratuvar ölçekli dahili karıştırıcı ve sonrasında milleme işlemleri ile hazırlanarak homojen bir yapıya kavuşturulmuştur.

Tablo 1. Çalışmada kullanılan EPDM kauçuk tipleri ve içerikleri

Kauçuk Kodu	Etilen (%)	ENB (%)	Kullanım Oranı (phr)
K	56	8,1	50
K1	57,5	8,9	50
K2	55,5	5,7	50
K3	59	8,1	50
K4	44	9	50
K5	48	5,5	50
K6	50	4,9	50

Reolojik değerlendirmeler, Hareketli Kalıp Reometresi ile gerçekleştirilmiş; ts2, t90, ML ve MH gibi kritik vulkanizasyon parametreleri belirlenmiştir. Mekanik testler kapsamında sertlik, çekme dayanımı, kopma uzaması, kalıcı deformasyon ve ısıl yaşlandırma ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen veriler, farklı etilen ve ENB içeriklerinin karışımların reolojik ve mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini karşılaştırmalı olarak değerlendirmek amacıyla analiz edilmiştir.

Bu yöntem, farklı tedarikçilerden temin edilen EPDM'lerin performans varyasyonlarının sistematik olarak incelenmesine, optimum içerik aralıklarının belirlenmesine ve endüstriyel reçete tasarımı için temel veri seti oluşturulmasına olanak sağlamaktadır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

EPDM esaslı kauçuk sistemlerinde gözlenen performans farklılıkları, esasen etilen ve ENB oranlarındaki değişimlerden kaynaklanmaktadır. Bu oranlar, polimer zincir düzenliliğini, doymamış bağ yoğunluğunu ve dolayısıyla çapraz bağlanma kapasitesini doğrudan etkilemektedir. EPDM'deki ENB içeriği, EPDM bileşiklerinin kürlenme özelliklerini belirlemektedir. EPDM kauçuğun çapraz bağ yoğunluğu ENB oranı ile artmaktadır. Artan çapraz bağ yoğunluğu ise kalıcı deformasyon oranını azaltırken modül değerlerini artırmaktadır. [2-5] Bu nedenle, çalışmanın temel yaklaşımı farklı etilen ve ENB içeriklerine sahip EPDM türlerinin sistematik olarak incelenmesi ve karışımların reolojik, mekanik ve fiziksel özellikleri üzerindeki etkilerinin karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi üzerine kurgulanmıştır. Karışımlara ait formülasyon, reolojik ve mekaniksel sonuçlar sırasıyla Tablo 2, Tablo 3 ve Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 2. Karışımlara ait formülasyonlar

	ORJ.	R1	R2	R3	R4	R5
	phr					
K	50	50	50	50	50	50
K1	50					
K2		50				
K3			50			
K4				50		
K5					50	
K6						50
Proses Yağı	101	101	101	101	101	101
Karbon Karası	145	145	145	145	145	145
ZnO	5	5	5	5	5	5
Nem Alıcı	5	5	5	5	5	5
Plastikleştirici	2	2	2	2	2	2
St. Ac.	1	1	1	1	1	1
Proses kolaylaştırıcı	2	2	2	2	2	2
Hızlandırıcı 1	2	2	2	2	2	2
Hızlandırıcı 2	2	2	2	2	2	2
Hızlandırıcı 3	2	2	2	2	2	2
Hızlandırıcı 4	1	1	1	1	1	1
Vulkanizasyon ajanı	1	1	1	1	1	1

Tablo 3. Karışımların reolojik sonuçları

Rheometre Değeri (192°C, 2 dk)	ORJ.	R1	R2	R3	R4	R5
ML (dNm)	0,99	1,09	0,96	1,16	1,04	1,09
TS2 (min)	0,83	0,92	0,87	0,73	0,87	0,82
T50 (min)	1,00	1,08	1,02	0,92	1,13	1,08
T90 (min)	1,48	1,53	1,45	1,32	1,62	1,57
MH (dNm)	7,69	7,57	7,38	8,58	9,22	9,29
CRI	66,74	64,44	68,10	75,03	60,86	62,87
Cure Extent	6,70	6,48	6,42	7,42	8,18	8,20

Tablo 4 Karışımların mekaniksel sonuçları

	ORJ.	R1	R2	R3	R4	R5
Sertlik (Shore A)	64,00	64,00	65,00	65,00	63,00	64,00
Kopma Mukavemeti (MPa)	11,40	10,70	11,20	11,50	11,30	10,00
Kopma Uzaması (%)	464,00	461,00	470,00	462,00	478,00	456,00
Kalıcı Deformasyon (70°C,24 saat)	9,50	11,10	10,90	8,50	10,40	9,80
Havada Yaşlandırma (70°C 7 gün)						
Sertlik Değişimi (Shore A)	4	5	5	5	5	6
Kopma Mukavemeti Değişimi (MPa)(%)	0,01	2	-1	-1	0,02	0,03
Kopma Uzaması Değişimi (%)	-13	-12	-13	-17	-14	-17

Araştırma kapsamında sabit bileşimde seçilen referans bir EPDM (%56 etilen, %8,1 ENB) ile değişken oranlara sahip ikinci tip EPDM kauçukları blend edilerek kapsamlı bir analiz gerçekleştirilmiştir. %56 etilen ve %8,1 ENB oranına sahip referans EPDM ile %59 etilen ve %9,0 ENB içeren EPDM ile hazırlanan karışımın diğer karışımlara göre kopma dayanımı ve kalıcı deformasyon değerlerinde belirgin iyileşmeler elde edilmiştir. Bu nedenle optimum formülasyon olarak değerlendirilmiştir Böylece, etilen/ENB oranlarının vulkanizasyon kinetiği, işlenebilirlik ve nihai mekanik performans üzerindeki etkileri ortaya konulmuştur. Elde edilen bulgular, optimum özelliklerin hangi bileşimlerde sağlandığını göstermekle kalmamış, aynı zamanda endüstriyel ölçekte kullanılabilecek reçetelerin geliştirilmesi için yol gösterici olmuştur.

Sonuç olarak, deneysel karşılaştırma yöntemiyle belirlenen optimum aralıkların, malzeme performansının güvence altına alınmasına ve uygulama sahasında daha verimli, sürdürülebilir ve ekonomik çözümler sunacak yeni formülasyonların geliştirilmesine katkı sağlayacağı öngörülmektedir.

Kaynakça

[1]Verbruggen M. A. L., van der Does L., Noordermeer J. W. M., van Duin M., “Influence of the diene monomer on devulcanization of EPDM rubber”, Journal of Applied Polymer Science, 109:2 (2008) 976–986. https://doi.org/10.1002/app.28132.

[2] Özdemir T., “Gamma irradiation degradation/modification of 5-ethylidene 2-norbornene (ENB)based ethylene propylene diene rubber (EPDM) depending on ENB content of EPDM and type/content of peroxides used in vulcanization”, Radiation Physics and Chemistry, 77:6 (2008) 787-793. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2007.12.010.

[3] Ghosh M. K., Tripathy A. R., Das C. K., “Effect of different diene monomers on the polyblend systems consisting of EPDM and EVA”, International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 17:1-2, (1992) 17-33. https://doi.org/10.1080/00914039208041096.

[4] Surya I., Sukeksi L., Hayeemasae N., “Studies on cure ındex, swelling behavior, tensile and thermooxidative properties of natural rubber compounds in the presence of alkanolamide”, IOP Conf. Series, Materials Science and Material Engineering, 309 (2018) 012060. doi:10.1088/1757899X/309/1/012060

[5] Hu Q., Chen Q., Song P., Gong X., Chen J., Zhao Y., “Performance of Thermal-Oxidative Aging on the Structure and Properties of Ethylene Propylene Diene Monomer (EPDM) Vulcanizates”, Polymers, 15:10, (2023) 2329. https://doi.org/10.3390/polym15102329.

Pişirici Grubu ve Kalsiyum Karbonat Katkısının Kauçuk Karışımlarının Reolojik ve Mekaniksel Özellikleri Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Cemal Güner [1,*], Cennet Çavdaroğlu [2], Burak Güner [2], Ismail Kaşkaş [2] & Emre Durmaz [2]

[1] Arge Arsan Kauçuk
[2] Ar-Ge Arsan Kauçuk
cemalguner1919@gmail.com

Özet

Doğal kauçuk (NR), üstün elastikiyet, yüksek mekanik dayanım ve işlenebilirlik özellikleri sayesinde kauçuk endüstrisinde stratejik bir polimer olarak yaygın biçimde kullanılmaktadır. Ancak kauçuk karışımlarının performansı yalnızca polimer matrisine değil; kullanılan dolgu maddeleri, pişirici grup bileşenleri ve işleme koşullarına da doğrudan bağlıdır. Kauçuk teknolojisinde dolgu maddeleri iki temel amaca hizmet etmektedir: takviye edici dolgu maddeleri (örneğin karbon siyahı, silika), mekanik dayanımı artırırken; ucuzlaştırıcı dolgu maddeleri (örneğin kalsiyum karbonat, kil, barit) maliyet avantajı sağlamaktadır. Kalsiyum karbonat ($CaCO_3$), düşük maliyeti nedeniyle yaygın olarak kullanılmakla birlikte, polimer matris ile zayıf etkileşimi nedeniyle çekme ve yırtılma dayanımı gibi mekanik özellikleri olumsuz etkileyebilmektedir.

Kauçuğun nihai özelliklerini kazanmasını sağlayan en kritik aşama, vulkanizasyon sürecidir. Bu süreçte doğal kauçuk esaslı formülasyonlarda kükürt kullanılarak kauçuk zincirleri arasında çapraz bağlar oluşturulur. Pişirici sistem bileşenleri olan aktivatorler (ZnO, stearik asit), hızlandırıcılar (MBT, CBS) ve geciktiriciler (PVI), çapraz bağ yoğunluğu, vulkanizasyon süresi ve malzemenin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde temel rol oynar. Bu bağlamda, pişirici grup bileşenlerinin optimizasyonu, dolgu maddelerinin mekanik performans üzerindeki olumsuz etkilerini minimize etme potansiyeline sahiptir.

Bu çalışmada, kalsiyum karbonat içeren ve içermeyen doğal kauçuk (NR) reçeteleri hazırlanarak, pişirici grup bileşenlerinin reolojik ve mekanik özellikler üzerindeki etkileri sistematik bir şekilde değerlendirilmiştir. Elde edilen bulgular, $CaCO_3$'ün mekanik özellikler üzerindeki sınırlayıcı etkisinin, uygun pişirici-dolgu kombinasyonları ile kısmen tolere edilebildiğini göstermektedir. Bu sonuçlar, optimum reçete tasarımının daha verimli ve yüksek performanslı NR kompozitlerinin geliştirilmesi açısından kritik önem taşıdığını ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: NR, Vulkanizasyon, Kalsiyum Karbonat

Problem Durumu

Doğal kauçuk (NR), yüksek elastikiyet, üstün mekanik dayanım ve işlenebilirlik özellikleri nedeniyle kauçuk endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, saf NR, endüstriyel uygulamalarda arzu edilen performans kriterlerini tek başına karşılamakta yetersiz kalabilmektedir. Bu nedenle kauçuk kompozitlerinin özelliklerini iyileştirmek ve maliyet etkin çözümler üretmek amacıyla dolgu maddeleri ve pişirici grup bileşenleri kullanılmaktadır. Takviye edici dolgu maddelerinden karbon siyahı, kauçuk matris ile güçlü etkileşimi sayesinde çekme dayanımı, yırtılma direnci ve aşınma dayanımı gibi mekanik özellikleri belirgin biçimde artırmaktadır.

Ancak, ekonomik açıdan avantajlı olması nedeniyle yaygın olarak tercih edilen kalsiyum karbonat ($CaCO_3$), polimer matrisi ile sınırlı etkileşim göstermesi sebebiyle mekanik performans üzerinde olumsuz etkiler ortaya koyabilmektedir. Özellikle yırtılma dayanımı ve elastikiyet gibi kritik mekanik parametrelerde belirgin azalmalar gözlemlenmektedir. Kauçuğun nihai performansını belirleyen en önemli aşamalardan biri olan vulkanizasyon süreci, kükürt veya peroksit gibi çapraz bağ yapıcı maddeler ile gerçekleşir ve aktivatorler (ZnO, stearik asit), hızlandırıcılar (MBT, CBS) ve geciktiriciler (PVI) gibi pişirici grup bileşenleri tarafından yönlendirilir. Bu bileşenlerin oranları ve kombinasyonları, çapraz bağ yoğunluğunu ve dolayısıyla malzemenin mekanik ve reolojik özelliklerini doğrudan etkiler.

Literatürde $CaCO_3$'ün kauçuk matris üzerindeki olumsuz etkileri geniş biçimde raporlanmış olmasına karşın, bu etkilerin pişirici grup bileşenlerinde yapılacak optimizasyonlar ile dengelenip dengelenemeyeceği yeterince araştırılmamıştır. Bu bağlamda, $CaCO_3$ içeren ve içermeyen NR reçetelerinde pişirici grup bileşenlerinin etkilerini incelemek, hem kauçuk teknolojisine hem de düşük maliyetli yüksek performanslı kompozitlerin geliştirilmesine katkı sağlayacak güncel ve önemli bir araştırma ihtiyacını temsil etmektedir.

Yöntem

Bu çalışmada, doğal kauçuk bazlı kompozitlerin reolojik ve mekanik özelliklerine kalsiyum karbonat ve pişirici sistem bileşenlerinin etkilerini değerlendirmek amacıyla sistematik bir deneysel tasarım uygulanmıştır. Kalsiyum karbonat içeren ve içermeyen reçeteler, laboratuvar ölçekli karıştırma işlemleri ile hazırlanmıştır. Vulkanizasyon sürecini yönlendiren pişirici sistem bileşenleri olan PVI (geciktirici) ve MBT (birincil hızlandırıcı), kalsiyum karbonatın mekanik özellikler üzerindeki olumsuz etkilerini dengelemek amacıyla farklı oran ve kombinasyonlarda karışımlara eklenmiş, deneyler bu öncelik sırasına göre gerçekleştirilmiştir. PVI, vulkanizasyon sürecini geciktirerek çapraz bağ oluşumunun daha homojen ve stabil olmasını sağlamak için, MBT ise birincil hızlandırıcı olarak reaksiyon hızını kontrol etmek amacıyla kullanılmıştır.

Hazırlanan karışımlar, belirlenen sıcaklık ve basınç koşullarında vulkanize edilmiş ve reolojik ile mekanik özellikler standart test yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Reolojik testler, karışımın akış ve işlenebilirlik özelliklerini ortaya koyarken, mekanik testler çekme dayanımı, yırtılma direnci, elastikiyet ve yoğunluk gibi kritik parametreleri değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem, katkı bileşenlerinin ayrı ayrı ve birlikte etkilerinin sistematik olarak incelenmesine ve optimum pişirici-dolgu kombinasyonlarının belirlenmesine olanak sağlamaktadır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Doğal kauçuk bazlı kompozitlerde kalsiyum karbonat kullanımının mekanik performans üzerindeki olumsuz etkilerini dengelemek amacıyla pişirici sistem bileşenlerinin optimize edilmesi kritik öneme sahiptir. Araştırmanın bulguları, hem $CaCO_3$ içeren hem de içermeyen sistemlerde düşük dozajlı PVI ve MBT kombinasyonlarının en uygun mekanik ve reolojik performansı sağladığını göstermektedir. PVI, vulkanizasyon sürecini geciktirerek çapraz bağ oluşumunun daha homojen ve stabil olmasını sağlarken, MBT birincil hızlandırıcı olarak reaksiyon hızını kontrol etmektedir. Bu bileşenlerin birlikte kullanımı, kalsiyum karbonatın mekanik özellikler üzerindeki olumsuz etkilerini minimize etmeye yardımcı olmaktadır.

Kalsiyum karbonatın reolojik özellikler üzerindeki etkisi sınırlı olmasına karşın, mekanik performans parametrelerinde, özellikle yırtılma dayanımı ve elastikiyet gibi kritik ölçütlerde düşüşler gözlemlenmiştir. Bu durum, dolgu maddesinin kullanımında daha titiz bir optimizasyon yapılmasını gerekli kılmaktadır. Bununla birlikte, maliyet avantajı nedeniyle endüstride yaygın olarak kullanılan kalsiyum karbonat, uygun pişirici sistem kombinasyonları ile birlikte kullanıldığında mekanik performanstaki olumsuz etkiler büyük ölçüde azaltılabilir. Geçici çözüm olarak, düşük dozajlı PVI ve MBT kombinasyonlarının tercih edilmesi hem güvenli bir vulkanizasyon süreci hem de optimum mekanik performansın sağlanmasına olanak tanır. Bu yaklaşım, ekonomik ve yüksek performanslı NR kompozitlerinin geliştirilmesi için uygulanabilir ve sürdürülebilir bir yol haritası sunmaktadır.

Kaynakça

[1] Hayeemasae N, Soontaranon S, Masa A. Comparative Investigation of Nano-Sized Silica and Micrometer-Sized Calcium Carbonate on Structure and Properties of Natural Rubber Composites. Polymers. 2024; 16(8):1051. https://doi.org/10.3390/polym16081051

[2] Ismail, H.; Mathialagan, M. Comparative study on the effect of partial replacement of silica or calcium carbonate by bentonite on the properties of EPDM composites. Polym. Test. **2012**, 31, 199–208.

[3] Song, X.; Yoshino, H.; Shibata, H.; Nagatani, A.; Ueda, Y. Mechanical properties of styrene–butadiene–styrene block copolymer composites filled with calcium carbonate treated by liquid polybutadienes. J. Appl. Polym. Sci. **2009**, 113, 3661–3670.

[4] Surya, I.; Maulina, S.; Ismail, H. Effect of epoxidised natural rubbers a calcium carbonate-filled natural rubber compounds. Malays. J. Anal. Sci. **2018**, 22, 1014–1022.

[5] Moonchai, D.; Moryadee, N.; Poosodsang, N. Comparative properties of natural rubber vulcanisates filled with defatted rice bran, clay and calcium carbonate. Maejo Int. J. Sci. Technol. **2012**, 6, 249–258.

[6] Liang J-Z, Zhou L, Tang C-Y, Tsui C-P. Crystalline properties of poly(L-lactic acid composites filled with nanometer calcium carbonate. Compos Part B: Eng 2013;45:1646–50.

Yenilenebilir Malzemelerle Termal Dayanımı Yüksek Tekstil Ürünlerinin Geliştirilmesi

Erşan Dursun [1,*], Dilşad Dolunay Eslek Koyuncu [1], Aleyna Akdoğan [1], Ayça Zeynep Akkan [1] & Özlem Çabık [1]

[1] Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi

ersan.dursun@gazi.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, tarımsal üretim sonucunda ortaya çıkan atıklardan silika aerojelin elde edilmesi ve silikanın kumaş yüzeylerine uygulanması ile ısı yalıtımı sağlayan tekstil ürünleri geliştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışma; hem çeltik tarımı sonucu ortaya çıkan atıkların katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi hem de enerji verimliliği sağlayan yerli tekstil çözümlerinin geliştirilmesi açısından önemlidir. Çalışma kapsamında, enerji üretimi amacıyla çeltik atıklarını yakan bir işletmeden elde edilen külden silika ekstrakte edilerek dondurarak kurutma yöntemiyle yüksek gözenekliliğe sahip silika aerojel sentezlenmiştir.

Elde edilen silikanın kumaşa uygulama yönteminin ve eklenen katkı maddelerinin etkilerini değerlendirmek amacıyla, deneysel çalışmalarda ağırlıkça yükleme oranı ve hava geçirgenliği değerleri temel değerlendirme kriterleri olarak seçilmiştir. Uygulama yöntemlerinin karşılaştırıldığı analizlerde, Launder-Ometer yöntemiyle işlenen kumaşta yükleme oranı %22,0, klasik daldırma yöntemiyle işlenen kumaşta ise %16,7 olarak ölçülmüştür. Aynı örneklerde yapılan hava geçirgenliği testlerinde ise sırasıyla 134 mm/s ve 465 mm/s değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlar, daha yüksek yükleme elde edilen kumaşta gözeneklerin aerojel ile dolması nedeniyle hava geçirgenliğinin azaldığını göstermektedir. Yapılan karşılaştırmalar, kumaşa geçen yüklemenin büyük ölçüde polivinil bütiral'den (PVB) kaynaklandığını göstermiştir.

Bu çalışma, tarımsal atıkların değerlendirilmesiyle çevresel sürdürülebilirliğe katkı sağlarken, enerji verimliliği yüksek yerli tekstil malzemelerinin geliştirilmesine olanak tanımıştır. Elde edilen bulgular, aerojelin farklı yöntemlerle kumaşlara başarıyla entegre edilebildiğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Çeltik, Kül, Silika, Aerojel, Kompozit, Kumaş

Teşekkür: Yazarlar, bu çalışmaya sağladığı destekten dolayı Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (Proje No: FHD-2025-10348) teşekkür eder.

Problem Durumu

Yıllık üretim miktarı 1 milyon tona ulaşan çeltik, ülkemizde önemli bir tarımsal üründür.[1] Çeltik üretimi sırasında ortaya çıkan atıkların büyük bir kısmı enerji üretimi amacıyla yakılmakta, bu süreçten arta kalan yaklaşık 561.000 ton kül ise çoğunlukla değerlendirilmeden atık konumuna düşmektedir.[1] Çeltik külü yaklaşık %90 oranında silika içermesine rağmen, endüstride bu potansiyeli değerlendirecek sürdürülebilir yöntemler bulunmamaktadır.[2] Günümüzde yaygın olarak kullanılan sentetik silika malzemeleri ise çevre dostu olmayan yöntemlerle üretilmektedir. Atıklardan elde edilen silika edinimi üzerine çalışmalar olsa da ekonomik açıdan uygulanabilirlikleri düşüktür. [3] Bu durum hem ekonomik açıdan yük getirmekte hem de çevresel sürdürülebilirlik açısından sorun oluşturmaktadır. [4] Çeltik külü, genellikle yol yapımında ya da çimento ve tuğla üretiminde dolgu malzemesi olarak düşük katma değerle değerlendirilmektedir.[5] Ancak bu kullanım alanları sınırlı olduğundan, yüksek miktarlarda kül çevreye bırakılmakta ve potansiyel bir hammadde kaynağı atık olarak kalmaktadır. Çalışmanın temel fikri, çeltik külünden elde edilen silikanın kullanılmasıyla yüksek gözenekliliğe sahip silika aerojellerin üretilmesi ve aerojelin polivinil bütiral (PVB) ile birleştirilmesiyle yeni nesil kompozit bir kumaşın geliştirilmesidir. Böylece, termal yalıtımı yüksek, fonksiyonel ve sürdürülebilir bir tekstil ürünü geliştirilmesi hedeflenmektedir.

Yöntem

Bu çalışmada, pirinç üretim sürecinde ortaya çıkan çeltik atıklarını, enerji üretimi amacıyla yakan bir işletmeden elde edilen atıklar, sürdürülebilir bir silika kaynağı olarak değerlendirilmiş ve atık yönetimi açısından önemli bir çözüm sunmak amacıyla kullanılmıştır. İlk aşamada, kül içerisindeki silika ekstrakte edilmiş, elde edilen sodyum silikat çözeltisi, nötralize edilerek jel fazına dönüştürülmüştür. Oluşan jel, çok adımlı çözücü değişim süreçleriyle safsızlıklardan arındırılmıştır. Kurutma işlemleri sonucunda düşük yoğunluklu, yüksek gözenekli aerojel yapısı elde edilmiştir. Sonraki aşamada, aerojelin tekstil yüzeylerine entegrasyonu için polivinil bütiral (PVB) kullanılmış ve aerojelin kumaşa homojen şekilde tutunması sağlanmıştır. Daldırma ve Launder-Ometer yöntemleriyle saf kumaşa işlenmiştir. İşlenen kumaşlar etüv ve hot press şeklinde iki farklı kurutma yöntemine tabi tutulmuştur. Farklı yöntemlerle ve oranlarla elde edilen numuneler üzerinde termal ve mekanik karakterizasyon için hava geçirgenlik ve aşınma testleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, aerojel-kompozit yapıların verimliliği ve performansı deneysel olarak değerlendirilmiştir. Böylece, hem atık yönetimine katkı sağlayan hem de ileri fonksiyonel özellikler sunan yenilikçi bir malzeme geliştirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada farklı yöntem ve parametrelerle işlenen kumaşların analizinde ağırlıkça yükleme oranı ve hava geçirgenliği olmak üzere iki temel yöntem kullanılmıştır. Launder-Ometer yöntemi ile işlenen kumaş ile daldırma yöntemi ile işlenen kumaşın karşılaştırılması yalnızca işleme yöntemlerinin etkisini değerlendirmek açısından önemlidir. Launder-Ometer yöntemiyle işlenen kumaşın kütlece yükleme oranı %22,0 iken daldırma yöntemiyle işlenen kumaşın %16,7 bulunmuştur. Bu sonuç Launder-Ometer yöntemi ile yapılan işlemenin klasik daldırma yöntemine kıyasla daha yüksek yükleme sağladığını göstermektedir. Aynı zamanda hava geçirgenliği testleri bu sonucu desteklemiştir. Daha fazla yükleme yapıldığı belirlenen Launder-Ometer ile hazırlanan kumaşın hava geçirgenliği 134 mm/s iken, daldırma yöntemiyle işlenen kumaşın 465 mm/s olarak ölçülmüştür. Daha düşük hava geçirgenliği, kumaş gözeneklerinin aerojel ile dolması nedeniyle beklenen bir sonuçtur.

Polivinil bütiral (PVB) katkısının etkisini değerlendirmek için yalnızca PVB içeren kumaş ile PVB + aerojel içeren kumaşın karşılaştırılması yapılmıştır. Aerojel içermeyen sadece PVB kaplı kumaşın yüklemesi %10,2 iken, PVB + aerojel içeren kumaşın yüklemesi %14,7 bulunmuştur. Bu durum, kumaşa geçen yüklemenin büyük ölçüde PVB kaynaklı olduğunu göstermektedir. Hava geçirgenliği değerleri incelendiğinde, yalnızca PVB içeren kumaşta 360 mm/s PVB + aerojel içeren kumaşta 268 mm/s ölçülmüştür.

Kaynakça

[1] TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası, "Ülkemizde çeltik tarımının durumu – 2018," Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği (TMMOB), Basın açıklaması, 28 Kasım 2018. [Çevrimiçi]. Erişim: https://www.tmmob.org.tr/icerik/zmo-ulkemizde-celtik-tariminin-durumu-2018

[2] D. S. Gunarathne, I. A. Udugama, S. Jayawardena, K. V. Gernaey, S. S. Mansouri, and M. Narayana, "Resource recovery from bio-based production processes in developing Asia," Sustainable Production and Consumption, vol. 17, pp. 196–214, 2019.

[3] P. T. Nguyen, N. H. Do, X. Y. Goh, C. J. Goh, R. H. Ong, P. K. Le, … and H. M. Duong, "Recent progresses in eco-friendly fabrication and applications of sustainable aerogels from various waste materials," Waste and Biomass Valorization, vol. 13, no. 4, pp. 1825–1847, 2022.

[4] E. Errington, M. Guo, and J. Y. Heng, "Synthetic amorphous silica: Environmental impacts of current industry and the benefit of biomass-derived silica," Green Chemistry, vol. 25, no. 11, pp. 4244–4259, 2023.

[5] Ş. Sargın, M. Saltan, N. Morova, S. Serin, and S. Terzi, "Evaluation of rice husk ash as filler in hot mix asphalt concrete," Construction and Building Materials, vol. 48, pp. 390–397, 2013.

Pinus brutia taneni katkılı supramoleküler, enjekte edilebilir, kendini onaran pektin–jelatin hidrojeli: geliştirilmesi ve karakterizasyonu

Elif Zügül [1], Afra Çalışkan [2], Naciye Merve Şentürk Ülüş [1], Çisem Dila Akbal [1,*], Ahsen Ezel Bildik Dal [2], Gülşah Torkay [3], Ayça Bal Öztürk [4] & Banu Kocaaga [1]

[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Teknik Üniversitesi

[2] Orman Endüstrisi Mühendisliği Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

[3] Kök Hücre ve Doku Mühendisliği Istinye Üniversitesi

[4] Eczacılık Fakültesi Istinye Üniversitesi

cisemdila@gmail.com

Özet

Bu çalışmada, enjekte edilebilir, kendini iyileştirebilen, dokuya yapışabilen, antioksidan ve hemostatik özellik sergileyen, biyobozunur, Kızılçam (Pinus brutia) kabuğundan elde edilmiş kondanse taneni katkılı pektin–jelatin (PGEL) hidrojelleri geliştirilmiştir. Formülasyonlar FTIR, SEM, osilasyonel reoloji, yapışma dayanımı, DPPH antioksidan aktivitesi, hemostatik aktivite, hemoliz ve MTT hücre canlılığı testleri ile kapsamlı biçimde karakterize edilmiştir. FTIR sonuçları, pektin ve jelatine ait karakteristik bantların korunduğunu ve hidrojelin başlıca hidrojen bağları, hidrofobik kümelenmeler ve π–π etkileşimleri üzerinden güçlendiğini doğrulamıştır. Reolojik analizlerde tüm örnekler, G′ tüm frekanslarda G″'nin üzerinde kalarak viskoelastik özelliğe sahip olduklarını ispatlamış, kayma incelmesi sergilemiş ve tanen miktarıyla birlikte G′ ve kompleks viskozite artmıştır; ~%75'e varan kendini iyileştirme kapasitesine sahip oldukları ölçülmüştür. Yapışma testleri, yüzey sızdırmazlığı açısından klinik anlamlı bir tutunma sağlandığını ve sealant/yara kapatıcı kullanımına elverişli bir enerji–adezyon profilini ortaya koymuştur. DPPH analizlerinde antioksidan kapasite katkı miktarıyla yükselmiş; hemostatik değerlendirmede pıhtılaşma indeksi azalmış ve PGEL-K120'de %3,7'ye inmiştir; hemoliz tüm gruplarda kabul edilebilir sınırın altında kalmıştır. MTT sonuçları yüksek hücresel toleransı doğrulamıştır.

Endüstriyel yan ürün kökenli pektin ile Türkiye orman varlığının önemli bir kısmını oluşturan Kızılçam kabuğundan elde edilen tanenlerin birlikte kullanımı, yerli hammaddeyle ölçeklenebilir ve maliyet-etkin üretimi mümkün kılarak dışa bağımlılığı azaltacaktır. Elde edilen sonuçlar, PGEL–K sistemini saha tıbbı, deprem gibi afet senaryoları ve çoklu yaralanmalarda kartuş/şırınga ile hızla uygulanabilir, çok işlevli ileri yara örtüsü/adezif çözümleri için güçlü bir aday konumuna taşımaktadır.

Anahtar Kelimeler: Kızılçam, Antioksidan, Yara Örtüsü, Pektin, Jelatin, Terpen, Biyopolimer

Teşekkür: Bu çalışmada kullanılan kabuk taneni İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü'nden Prof. Dr. Mualla Uçar ve Bursa Teknik Üniversitesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü'nden Prof. Dr. Oktay Gönültaş tarafından sağlanmıştır. Katkılarından dolayı kendilerine teşekkür ederiz.

Problem Durumu

Kızılçam (Pinus brutia) kabuğu, kateşin/epikateşin ve gallokateşin/epigallokateşin üniteleri ile taksofolin bakımından zengin, yüksek polifenol içerikli bir hammaddedir; MALDI-TOF MS ve 13C NMR verileri bu yoğunlaştırılmış tanenlerin ağırlıkla 2,3-cis stereokimyaya sahip prosyanidin tipinde ve çoğunlukla C4–C6 bağlarıyla bağlandığını, GC-MS'nin ise taksofolini ≥%80 oranında ana monomer olarak; kuersetin, ferulik asit ve fenolik esterleri minör bileşenler olarak gösterdiğini bildirmektedir [1]. Mevcut literatür ve piyasadaki yaygın ürünler, nemli iyileşme sağlayan fakat yüzeye güçlü adezyon, hızlı hemostaz, antimikrobiyal etki ve oksidatif stres kontrolünü aynı platformda tutarlı biçimde birleştiremeyen pasif sistemlerdir; gümüş/oksit katkılı formlarda sitotoksisite, fibrin bazlı sealantlarda tedarik-maliyet ve soğuk zincir, PEG-türevlerinde nemli yüzey adezyonu ve kontrollü salım sınırlılıkları öne çıkmaktadır. Bu bağlamda, pektin–jelatin tabanlı, kızılçam taneni ile fonksiyonlandırılmış ve gliserinle hidrasyonu desteklenen enjekte edilebilir PGEL-K hidrojeli, supramoleküler düzeyde çoklu hidrojen bağları ve yarı kovalent etkileşimlerle kurduğu hidrojel yapısı sayesinde nemli yüzeylere adezyon, hızlı hemostatik yanıt, belirgin antioksidan/antibakteriyel etkinlik ve uzun süreli kontrollü salımı aynı yapı içinde bütünleştirmektedir. Jelatinin RGD motifleri hücre adezyonunu ve doku entegrasyonunu kolaylaştırırken, pektinin mukoadezif ve iyonik çapraz bağlanmaya elverişli yapısı saha koşullarında şekle uyarlanabilir, kendini onaran ve kartuş/şırınga ile hızla uygulanabilir bir kapatma/örtü performansı sağlayacaktır [2]. Türkiye'de yaygın Kızılçam varlığı ile endüstriyel yan ürün kökenli pektinin birlikte kullanımı, dışa bağımlılığı azaltan, tedarik zinciri açısından dayanıklı ve maliyet-etkin yerli üretim olanağı sunacaktır.

Geliştirilen PGEL-K, saha tıbbı ve afet yönetiminde hızla uygulanabilen, antibakteriyel, hemostatik ve antioksidan özellikleri aynı yapıda toplayan, yüksek yara iyileştirme kapasitesine sahip çok işlevli bir çözüm olarak konumlanmaktadır [4].

Yöntem

Bu çalışmada geliştirilen hidrojeller Pinus brutia (kızılçam) tozu, pektin, gliserin ve jelatin ile hazırlanmıştır. İlk aşamada kızılçam tozu, pektin ve gliserin, polimer–plastikleştirici matrisin homojen dağılımını sağlamak üzere oda sıcaklığında mekanik karıştırıcıda 60 dakika karıştırılmıştır. Bu adımda pektin–gliserin etkileşimlerinin dengelenmesi ve kızılçam tanenlerinin matrise eşit biçimde entegre edilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen karışıma önceden tartılmış jelatin yavaşça ilave edilmiş ve karıştırma sürdürülmüştür; böylece homojen, enjekte edilebilir bir hidrojel elde edilmiştir. Numuneler, karakterizasyon aşamasına kadar +4 °C'de vial içinde muhafaza edilmiştir.

Kızılçam kabuk (Pinus brutia Ten.) ait kabuk materyali Türkiye'nin güneyinde yer alan Akdeniz Bölgesi (Mersin ili) orijinli olarak temin edilmiştir. Kabuk örnekleri laboratuvara getirildikten sonra oda sıcaklığında kurutulmuş, Wiley tipi değirmende öğütülerek 40–100 mesh fraksiyonu (150–425 μm) elenmiştir. Elde edilen fraksiyon, 1:8 (a/h, w/v) oranında saf su ile 70 °C'de 1 saat süreyle sürekli karıştırma altında ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonrasında süzme işlemi yapılmış ve elde edilen filtrat, laboratuvar tipi sprey kurutucu (Büchi Mini Spray Dryer B-290, İsviçre) kullanılarak 150 ± 2 °C giriş ve 80–85 °C çıkış sıcaklığı koşullarında kurutulmuş ve toz ekstrakt elde edilmiştir. Elde edilen ekstrakt karakterize edilmiştir [1].

Sentezlenen hidrojeller FTIR, SEM, DSC, temas açısı, reoloji, yapışma mukavemeti (ASTM F2255), şişme, MTT, DPPH serbest radikal giderimi, hemostatik ve hemoliz testleriyle karakterize edilmiştir. Reolojik çalışmalar (i) mukavemet ve viskoelastisite için gerinim ve frekans taraması, (ii) kendini

iyileştirmeyi değerlendirmek için altı kademeli tiksotropik gerinim protokolü, (iii) uzun süreli yük altındaki davranış için sürünme–geri kazanım analizleri olmak üzere üç ana başlıkta yürütülmüştür [3].

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında kızılçam kondanse taneni/terpeni katkılı, enjekte edilebilir ve kendini onaran pektin–jelatin (PGEL) hidrojelleri başarıyla geliştirilmiştir.

FTIR analizleri pektin ve jelatine ait karakteristik bantların korunduğunu; tanen katkısı arttıkça alifatik C–H (≈2920/2850 cm^{-1}) ile fenolik/aromatik bölgelerde (≈1510–1260, ≈1030 cm^{-1}) şiddetlenme ve geniş O–H/N–H bandında (~3200–3400 cm^{-1}) belirginleşme oluştuğunu göstermiş; bu bulgular hidrojel matrisin başlıca hidrojen bağları, hidrofobik kümelenmeler ve π–π etkileşimleri üzerinden güçlendiğini doğrulamıştır. Osilasyonel reolojide tüm formülasyonlar kayma incelmesi sergilemiş ve G′ tüm frekanslarda G″'nin üzerinde kalmıştır; iki adımlı altı döngülü tiksotropik ölçümlerde %1000 gerinimden sonra düşük gerinime (% 1) dönüşte hızlı sol–jel geçişi ve yüksek yapısal toparlanma gözlenmiş, geri kazanım PGEL-K90 formülasyonunda ~%75'e ulaşmıştır. Yapışma mukavemeti ölçümleri, PGEL-K hidrojelinin doku yüzeyine etkin tutunma sağlayarak sızdırmazlık/yarayı kapatma (sealant) amacıyla kullanılabileceğini ve yüzeyin hücre adezyonunu destekleyen bir enerji/protein-adsorpsiyon profiline sahip olduğunu göstermiştir. Fonksiyonel değerlendirmelerde DPPH ile antioksidan kapasite katkı miktarıyla artmış; bu durum oksidatif stresi azaltarak endotelyal işlev ve damar oluşumu için elverişli bir mikroçevreye zemin hazırlamaktadır. Hemostatik analizlerde pıhtılaşma indeksi katkı ile azalmış, PGEL-K120'de %3,7'ye inmiştir; bu durumun yüzey–protein etkileşimi ve fibrin ağı oluşumunun kolaylaşmasından kaynaklandığını düşündürmektedir. MTT sonuçları yüksek hücresel yaşanabilirliği teyit etmiştir.

Pektinin endüstriyel yan ürün kökeni ve Türkiye orman varlığının yaklaşık %25'ini oluşturan Kızılçam (Pinus brutia) kabuğundan elde edilen tanenlerin kullanımı, yerli hammaddeyle sürdürülebilir ve ekonomik üretimi mümkün kılacaktır. Bu bütünlük, PGEL-K hidrojellerini saha tıbbı, deprem gibi afetler ve çoklu yaralanmalarda hızla uygulanabilir ileri yara örtüsü/adezif çözümleri için güçlü bir aday konumuna taşımaktadır.

Kaynakça

[1] Uçar, M. B., Uçar, G., Pizzi, A., & Gonultas, O. (2013). Characterization of Pinus brutia bark tannin by MALDI-TOF MS and 13C NMR. Industrial Crops and Products, 49, 697–704.

[2] Kocaaga B, Inan T, Yasar Nİ, Yalcin CE, Sungur FA, Kurkcuoglu O, Demiroz A, Komurcu H, Kizilkilic O, Aydin SY, Aydin Ulgen O, Güner FS, Arslan H. Innovative Use of an Injectable, Self-Healing Drug-Loaded Pectin-Based Hydrogel for Micro- and Supermicro-Vascular Anastomoses. Biomacromolecules. 2024 Jul 8;25(7):3959-3975. doi: 10.1021/acs.biomac.4c00102. Epub 2024 Jun 27. PMID: 38934558; PMCID: PMC11238333.

[3] Kocaaga B, Ozturk Y, Kurcin HC, Guner-Yilmaz OZ, Kurkcuoglu O, Tatlier M, Ozdemir I, Kervancioglu Demirci E, Kotil T, Solakoglu S, Aksu B, Batirel S, Bal-Ozturk A, Guner FS. Developing multifunctional pectin-based hydrogel for wound dressing: In silico, in vitro and in vivo evaluation. Eur Polym J. 2024;216:113280. doi:10.1016/j.eurpolymj.2024.113280.

[4] Yadav D, Giri P, Das C. Polymer-based biomaterials and their applications in tissue adhesives. J Adhes Sci Technol. 2024;38(12):2019-2046. doi:10.1080/01694243.2023.2288424.

Dayanıklı şeffaf kaplamaların geliştirilmesi ve uygulamaları

Hatice Pınar Kırlı [1,*], Ayda Yari Ilkhchi [1] & F. Seniha Güner [1]
[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Teknik Üniversitesi
haticepinar@itu.edu.tr

Özet

Cam saydamlığı ve kimyasal stabilitesinden dolayı lensler, araba camları, havacılık, dokunmatik ekranlar gibi pek çok farklı alanda kullanılmaktadır [1]. Cam üstün optik özelliklere sahip olsa da kullanıldığında iz bırakması, çizilmesi, kırılması gibi problemlerle karşılaşılmaktadır. Bu sorunların çözümü için cama mikro yapılar eklenir ya da kaplama yöntemiyle yüzey enerjisi değiştirilir. Mikro yapıların yüzeye katılması saydamlığı düşüreceğinden kaplama tercih edilmektedir [2]. Kaplamalar koruyucu fiziksel bariyerlerdir ve metallerde korozyonun önlenmesi, su hatlarının izole edilmesi ve biyomedikal uygulamalar gibi pek çok alanda kullanılmaktadır [3]. Kaplamalardan beklenen özellikler saydamlık, mekanik dayanım ve leke tutmama gibi özelliklerdir [2]. Bu çalışmada polimetilmetakrilat (MMA) ve 3-trimetoksisilil propil metakrilat (TMS) kullanılarak serbest radikal polimerizasyonuyla kopolimer kaplamalar elde edilmiştir. Kaplamalar farklı mol oranlarında cama uzun ömürlü olması için iki kat olarak uygulanmıştır. Kaplamaların temas açılarının ortalamasının 90º altında olduğu bulunmuş ve hidrofilik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Kaplamaların ortalama yüzde ışık geçirgenliği değerleri %90,6 ± 7 belirlenmiş ve cam kadar saydam oldukları gözlenmiştir. Kopolimer kaplamanın homopolimer kaplamadan daha yüksek mekanik dayanıma sahip olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Şeffaf Kaplama, Mekanik Dayanım, MMA, TMS, Yüzey Kaplama

Problem Durumu

Dokunmatik ekranlar, gözlük camları, araba camları ve optik sensörlerde transparanlık temel gerekliliklerden biridir. Şeffaf yüzeyleri oluşturmanın ana prensibi yüzey pürüzlülüğünün azaltılmasıdır. Yüzey pürüzlülüğü ışığın kırınımını artırarak yüzeyin şeffaflığı etkilemektedir [2]. Ayrıca, optik malzemeler ve cihazlar için yüzeylerin dış etkilerden korunması önemli bir parametredir. Şeffaf filmler yüzeylerde koruyucu katmanlar elde edilmesi için kullanılmaktadır. Optik sistemler için bir diğer önemli parametre ise yüzeyin leke tutmamasıdır. Leke tutmama özelliği için yüzeyin güçlü su itme özelliğine sahip olması gereklidir. Leke tutmama özelliği düşük yüzey enerjili malzemelerle ıslanmaya dirençli yüzeylerin geliştirilmesiyle elde edilir, fakat kaplamaların mekanik dayanımı düşüktür [5]. Hem saydam hem dayanıklı kaplamalar elde etmek tek cins kaplama malzemesiyle oldukça zordur [2]. Bu çalışmada MMA ve TMS farklı oranlarda karıştırılarak UV polimerizasyonu yapılmıştır. Böylelikle basit ve düşük maliyetli bir yöntem ile saydam ve mekanik dayanımı yüksek kaplamalar elde edilmiştir. Bu kaplamaların uzun ömürlü olması için üretilen kopolimer kaplamalar camlara 2 kat olarak uygulama yapılmıştır.

Yöntem

Çalışmada, daha önce yapılan araştırmalara dayanarak MMA ve TMS farklı oranlarda (MMA:TMS = 0,4:1; 1:1 ve 1:0,4 molce veya 10:90, 30:70 ve 50:50 ağırlıkça) karıştırılmıştır [6][7]. Daha sonra başlatıcı olarak Irgacure 2959 ağırlıkça %0,2 olacak şekilde çözülmüş ve ultrasonik banyoda bir saat boyunca sonike edilmiştir. En az 10 dakika boyunca azot atmosferi altında polimer karışımının içindeki oksijen ve su buharı uzaklaştırıldıktan sonra tüpler kapatılmış ve yaklaşık 30 dakika boyunca UV ışınlarına (λ=365 nm) maruz bırakılmıştır. Hazırlanan viskoz çözelti, cam yüzeylere film aplikatörü ile 120 µm kalınlığında kaplanarak 2 saat boyunca tekrar UV ışınlarına maruz bırakılmıştır. Ardından 55ºC'ye ayarlanan etüvde bir gece kürlenmiş ve ikinci kat da ilk katı atmak için aynı prosedür takip edilerek kaplanmıştır. Kaplamaların genel karakterizasyonları Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopi (FT-IR), termal gravimetrik analiz (TGA), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve temas açısı ölçer kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kaplamaların saydamlık özelliği 550 nm'de UV-Vis spektrometre kullanılarak incelenmiştir. Kaplamaların farklı pH'daki ve farklı kimyasal içerikteki sıvılarla etkileşimleri belirlenmiş, sertlik ve yüzeye tutunma davranışları incelenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Polimerizasyonun tamamlanıp tamamlanmadığını gözlemek için FT-IR analizi, ATR modu kullanılarak 650 ila 4000 cm-1 arasında Perkin Elmer Spectrum 100 spektrofotometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Spektrumda yaklaşık 1725 cm^{-1}'de karbonil grubu (C=O) ve alifatik C-H bandı ise 2955 ve 2841 cm^{-1} civarında gözlemlenmiştir [8], [9]. Bunun yanı sıra TMS'nin silil grupları (Si-O-C, Si-C, Si-O) sırasıyla 1078, 813 ve 1078 cm^{-1} dalga sayılarına karşılık gelmektedir [10]. Yaklaşık 1600 cm^{-1} civarında bir pik bulunmaması, C=C fonksiyonel grubunun olmadığını ve polimerizasyonun tamamlandığını göstermiştir. Polimerler kaplanan yüzeylerin temas açısı, yüzey özelliklerini belirlemek için kritik bir parametredir. Bu sayede yüzeyin hidrofobik veya hidrofilik olduğuna karar verilebilir. Temas açısı ölçümleri oda sıcaklığında yapılmıştır. Elde edilen veriler, her bir numune için en az üç ölçümün ortalaması alınarak raporlanmıştır. PMMA, PTMS ve farklı MMA: TMS oranlarında hazırlanan kopolimer kaplamaların (0,4:1; 1:1 ve 1:0,4) temas açıları sırasıyla 77±6°, 79±6°, 78±3°, 83±5°, 84±3° olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, kaplamaların tamamen hidrofobik olmadığını, daha çok hidrofilik–hidrofobik sınırında yer aldığını göstermektedir. Bulgular, literatürde

rapor edilen değerlerle uyumludur [4][7][11]. TGA 30-500ºC sıcaklık aralığında, azot atmosferi altında 10ºC.dakika-1 ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir. Kaplamaların 150-350ºC arasında bozunduğu belirlenmiştir. Farklı pH ve özellikteki sıvılarla etkileşimlerini incelemek için kopolimer ve homopolimerlerle kaplanmış ve kaplanmamış yüzeylere sırasıyla; su, baz çözeltisi (pH 9), soda, asit çözeltisi (pH 3), fosfat tampon çözeltisi (PBS), kahve, meyve suyu ve hint yağı damlatılmıştır. Sıvılar 1 saat oda sıcaklığında kaplamayla temas ettirildikten sonra sıvılar uzaklaştırılmış ve yüzey gözle incelenmiştir. Asitle etkileşen yüzey dışında diğer sıvılarla herhangi bir etkileşim olmadığı görülmüştür. Ayrıca lamlar yıkandıktan sonra da yağ lekesi dışında leke kalmadığı gözlenmiştir. Bu da kaplamaların kısmi hidrofobik yapısından dolayı kir tutmadığını göstermektedir. AFM analizi için Nanosurf Naio cihazı kullanılmıştır. AFM ile yüzey morfolojisi incelenmiş ve birden fazla faz gözlemlenerek kopolimer pürüzsüz bir kaplama elde edildiği belirlenmiştir. Kaplamaların optik saydamlık özellikleri, ASTM D1003 standardına uygun olarak UV-Vis spektrofotometrede incelenmiştir. PMMA, PTMS ve kopolimerlerle kaplanan yüzeylerin (MMA: TMS 0,4:1, 1:1 ve 1:0,4) görünür bölgedeki ışık geçirgenlikleri sırasıyla %90±7, %87±10, %90,9±7; %90,3±7 ve %90,1±6 olarak ölçülmüştür. Literatürde 550 nm dalga boyunda ışık geçirgenliği değerinin %60 ve üzeri olması yarı transparan olarak tanımlanmıştır [12]. Bu doğrultuda, kaplamalarımızın ~%90 seviyesinde ölçülen ışık geçirgenliği, yüzeylerin yüksek optik saydamlığa sahip olduğunu ve 'şeffaf' olarak sınıflandırılabileceğini göstermektedir [2][4][5]. Kaplamaların saydamlığının AFM sonuçları ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Bant çekme testi ile yapıya katılan silil grupları arttıkça kaplamanın yüzeye tutunmasının ve sertliğinin arttığı görülmüştür. Kopolimer kaplamaların saydam ve dayanıklı olması kir tutmayan yüzey olarak kullanım potansiyele işaret etmektedir.

Kaynakça

[1] J. Zhou and L. Tang, "Fabrication of a robust zwitterionic coating on glass with anti-fogging, anti-frosting, self-cleaning and antibacterial properties via UV-induced grafting polymerization," Prog. Org. Coat., vol. 189, p. 108342, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.porgcoat.2024.108342.

[2] R. Gu et al., "Transparent and anti-smudge ladder-like polysilsesquioxane coating with high wear resistance and UV aging resistance," Prog. Org. Coat., vol. 186, p. 108087, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.porgcoat.2023.108087.

[3] J. Yang, T. Shen, J. Wei, C. Chen, W. Cao, and W. Li, "pH-responsive intrinsic self-healing coating via in-situ confined solid-liquid transition of hydrogel microdomains," Npj Mater. Degrad., vol. 9, no. 1, p. 98, Jul. 2025, doi: 10.1038/s41529-025-00656-w.

[4] H. Liu et al., "Transparent Double-layered antifogging hydrogel coating with high Mechanical-resistance and effective Anti-oil-fouling ability," Chem. Eng. J., vol. 469, p. 143981, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.143981.

[5] R. Gu et al., "Transparent, robust, and anti-fingerprint silicone coating with a three-dimensional cross-linked network enabled by hydrosilylation reaction," Prog. Org. Coat., vol. 196, p. 108749, Nov. 2024, doi: 10.1016/j.porgcoat.2024.108749.

[6] S. Kiatkamjornwong and S. Tessiri, "Synthesis and characterization of poly[(methyl methacrylate)- co -(methacrylic acid)] for a UV-sensitive aqueous base developable lithographic plate," J. Appl. Polym. Sci., vol. 86, no. 8, pp. 1829–1837, Nov. 2002, doi: 10.1002/app.11092.

[7] S. R. Kunst, G. A. Ludwig, H. R. P. Cardoso, J. A. Santana, V. H. V. Sarmento, and C. D. F. Malfatti, "Hybrid films with (trimethoxysilylpropyl) methacrylate (TMSM), poly (methyl methacrylate) PMMA and tetraethoxysilane (TEOS) applied on tinplate," Mater. Res., vol. 17, no. suppl 1, pp. 75–81, May 2014, doi: 10.1590/S1516-14392014005000069.

[8] A. G. Alvarado, M. Rabelero, J. Aguilar, J. Flores Mejia, and F. J. Moscoso Sánchez, "Synthesis and characterization of butyl acrylate-co-poly (ethylene glycol) dimethacrylate obtained by microemulsion polymerization," Des. Monomers Polym., vol. 23, no. 1, pp. 40–49, Jan. 2020, doi: 10.1080/15685551.2020.1739506.

[9] D. Hamulić, P. Rodič, M. Poberžnik, M. Jereb, J. Kovač, and I. Milošev, "The Effect of the Methyl and Ethyl Group of the Acrylate Precursor in Hybrid Silane Coatings Used for Corrosion Protection of Aluminium Alloy 7075-T6," Coatings, vol. 10, no. 2, p. 172, Feb. 2020, doi: 10.3390/coatings10020172.

[10] H. W. P. Carvalho, A. F. Suzana, C. V. Santilli, and S. H. Pulcinelli, "Synthesis, structure, and thermal stability of poly(methyl methacrylate)-co- poly(3-tri(methoxysilyil)propyl methacrylate)/ montmorillonite nanocomposites," Polym. Eng. Sci., vol. 53, no. 6, pp. 1253–1261, 2013, doi: 10.1002/pen.23364.

[11] Z. Sun, R. Zhang, Y. Sun, X. Wang, L. Duan, and G. Gao, "Methyl methacrylate rigid contact lenses doped with N-Vinylpyrrolidone and 3-[Tris(trimethylsiloxy)silyl] propyl methacrylate for improved oxygen permeability," Polymer, vol. 309, p. 127439, Sep. 2024, doi: 10.1016/j.polymer.2024.127439.

[12] H. S. Lim et al., "Highly durable, thermally stable, semi-transparent superhydrophobic surfaces for easy-cleaning of contaminants," Prog. Org. Coat., vol. 179, p. 107537, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.porgcoat.2023.107537.

Güneş Işığında Polistiren Eliminasyonu İçin Bor Katkılı Fotokatalizör Geliştirilmesi

Esma Gülsüm Yavuz [1,*], Beren Kara [2], Tuğba Bayat [2], Gülü Nisa Akbaba [2] & Furkan Dündar [3]

[1] Chemical Engineering Istanbul Sağlık ve Teknoloji Üniversitesi

[2] Kimya Mühendisliği Istanbul Sağlık ve Teknoloji Üniversitesi

[3] Mekatronik Mühendisliği Istanbul Sağlık ve Teknoloji Üniversitesi

esmagulsumyavuz@gmail.com

Özet

Mikroplastiklerin deniz ortamlarında ve yüzme havuzları gibi kamusal alanlardaki artan varlığı, önemli bir çevresel ve insan sağlığı riski oluşturmaktadır. Bu durumu ele almak için, görünür ışık altında aktif olan fotokatalitik malzemelerin kullanımı umut vadeden bir çözüm sunmaktadır. UV ışığı altında kanıtlanmış fotokatalitik etkisiyle bilinen Titanyum dioksitin (TiO2), görünür ışık altında bile önemli bir mikroplastik türü olan polistiren'i parçalaması beklenmektedir. Bu çalışma, görünür ışıkla aktive olup polistiren'i parçalayabilecek yeni bir TiO2 sentez metodu geliştirmeyi ve bu malzemeden elektrotlar hazırlamayı amaçlamıştır.

TiO2 sentezi için Tetraisopropil Ortotitanat titanyum öncüsü olarak kullanılarak bir sol-jel metodu uygulanmıştır. Görünür ışık aktivitesini artırmak amacıyla, sentez sürecine değişen miktarlarda borik asit (10 mg, 52 mg, 100 mg, 200 mg) eklenerek bor katkısı dahil edilmiştir. Sentezlenen TiO2 tozları, daha sonra karbon kağıdına serigrafi yöntemiyle basılarak elektrotlar hazırlanmış ve yaklaşık 0,6 mgTiO2/cm2 kaplama yoğunluğuna ulaşılmıştır. Test çözeltileri oluşturmak için bilyalı değirmenle mikro boyutlu polistiren parçacıkları hazırlanmıştır. Fotokatalitik aktivite, hem TiO2 tozu örneklerinin hem de kaplanmış elektrotların 24 saat boyunca UV ışığına veya simüle edilmiş güneş ışığına maruz bırakılmasıyla değerlendirilmiş, ardından polistiren eliminasyonunu izlemek için UV spektrofotometrisi kullanılmıştır. Polistiren bozunumu, literatürle uyumlu olarak 288 nm ve 236 nm'deki karakteristik UV analiz piklerindeki değişikliklerle gözlemlenmiştir.

Ön sonuçlar, borik asit destekli sol-jel sentezlenmiş TiO2'nin, yavaş çöktürme metoduyla üretilen TiO2'ye kıyasla UV ışığı altında daha fazla polistiren bozunumu sergilediğini göstermektedir. Önemli olarak, 200 mg ve 10 mg borik asit katkılı TiO2 ile hazırlanan elektrotların, orbital çalkalamalı güneş ışığına maruz kalan çözeltilerde 236 nm pikindeki azalma ile kanıtlandığı üzere, güneş ışığı altında başarılı polistiren eliminasyonu sağladığı görülmüştür. Doğrudan beherde toz deneylerinde, etkili karıştırma yapılamaması ve çözücü buharlaşması nedeniyle zorluklar kaydedilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polistiren, Sol-jel, Bor, Titanya, Fotokatalizör

Problem Durumu

Mikroplastiklerin denizlerdeki miktarının artması önemli bir çevre riski oluşturmaya başladı. [1] Hem ekosisteme hem de insan sağlığına doğrudan veya dolaylı olarak etki edebildikleri için denizlerde bu malzemeler istenmemektedir. [2] Yapılan çalışmalar bu polimerlerin belediye havuzu gibi ortak kullanım alanlarında görüldüğünü göstermektedir. [3] Bu malzemelerin giderilmesi için görünür ışık ile çalışabilen fotokatalitik malzemelerin kullanımı uygulanabilecek çözümlerden biridir. [4] Titanyum dioksit (TiO2) fotokatalitik etkisi pek çok çalışma ile kanıtlanmış bir malzemedir. [5–8] UV ışık altındaki başarılı performansının yanında görünür ışık altında da fotokatalitik davranış sergileyip önemli bir mikroplastik türü olan polistiren'i parçalaması beklenmektedir. Bu çalışma kapsamında görünür ışık ile aktive olup polistiren'i parçalayabilecek bir TiO2 malzemesi sentez metodu geliştirilip, bu metottan elektrot hazırlanması amaçlanmıştır.

Sol-jel metodu pek çok malzemenin sentezinde yaygın şekilde kullanılan bir metottur. [9] Bu çalışmada titanyum başlangıç malzemesi olarak Tetraisopropil Ortotitanat kullanılarak bir sol-jel sentezi yapılmıştır. Güneş ışığının büyük bir kısmının görünür bölgede olması güneş ışığı kullanılarak bir eliminasyon işlemi yapılması için fotokatalitik malzemenin görünür bölgede aktif olmasını gerektirmektedir. TiO2'nin UV bölgedeki aktifliği bilinmektedir. [10,11] Bu aktifliği görünür bölgeye kaydırmak için yapısına bor katmak gerekmektedir. Titanyum dioksitin sentezi sırasında ortamda borik asit bulunması durumunda yapıya bor atomunun girmesi beklenmektedir. [12,13] Bu çalışmada da sol-jel metoduyla sentezlenen TiO2'ye sentez aşamasında borik asit eklenerek bor yüklemesi yapılması planlanmıştır.

Sentezlenen malzemenin aktifliğini değerlendirmek için mikro boyutta polistiren içeren sulu çözeltinin içerisine sentezlenen TiO2'ler eklenerek 24 saat 365 nm'lik UV veya güneş ışığı altında bırakılıp UV spektrometre analizi yapılırsa polistiren parçacıkların elimine edilip edilmediğine bakılırsa malzemelerin fotokatalitik aktiflikleri kıyaslanabilir. Ayrıca sentezlenen malzemelerden elektrot hazırlanıp bu elektrot ortamda PS varken UV veya güneş ışığına maruz bırakılırsa ve peşinden UV spektrometre analizi yapılırsa gerçekten denize daldırılıp PS eliminasyonu yapabilecek bir plakanın performansı değerlendirilmiş olur.

Yöntem

Bu çalışma, Titanyum dioksit (TiO2) sentezi için Tetraisopropil Ortotitanat titanyum öncüsü olarak kullanılarak bir sol-jel metodu uygulamıştır. TiO2'nin görünür ışık altındaki aktivitesini artırmak amacıyla, sentez sürecine değişen miktarlarda borik asit (10 mg, 52 mg, 100 mg, 200 mg) eklenmiştir ve ayrıca borik asit içermeyen bir kontrol örneği de hazırlanmıştır. Sentez süreci, ilk olarak 25 ml saf su ve 25 ml izopropil alkol karışımının hazırlanmasını ve bu karışıma borik asit eklenmesini içermiştir. Soğuk ortamda izopropanol içinde seyreltilen 5 ml Tetraisopropil Ortotitanat ile bir titanyum kaynağı oluşturulmuş ve bu çözelti, borik asit içeren ve içermeyen saf su-izopropil alkol karışımlarına damla damla ilave edilmiştir. Oluşan jeller daha sonra vakum filtrasyonundan geçirilmiş, kalan katılar etüvde 120°C'de 2 saat kurutulmuş ve havanda ezilerek toz haline getirilmiştir.

Elektrotların hazırlanması için, sentezlenen her bir TiO2 tozu örneğinin bir gramı, 5g etanol, 2g su ve 1g 1,2 Propandiol ile karıştırılmıştır. Bu karışım, 10 dakika manyetik karıştırıcıda, 5 dakika ultrasonik horn ile ve ardından 60°C'de 125 rpm hızla manyetik karıştırıcıda karıştırılarak bir bulamaç kıvamına getirilmiştir. Karbon kağıdına serigrafi (ipek baskı) metoduyla kaplama yapılmadan önce, borik asit içeren (10 mg, 52 mg, 100 mg) katalizör çözeltilerine 2g etanol, 200 mg borik asit içeren çözeltiye 2.5g etanol ve borik asit içermeyen çözeltiye 3g etanol eklenmiştir. Her örnek, katılaşmadan 60°C'de

200 rpm hızla manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ardından, her örnek 120 mesh ipek ekrandan geçirilerek 8x8 cm2'lik karbon kağıtlarına kaplanmıştır. Kaplama sonrası ve öncesi ağırlıklar karşılaştırılarak, tüm kaplı karbon kağıtlarında yaklaşık 0,6 mgTiO2/cm2 kaplama oranı elde edilmiştir. Bu sentez metodunu başka bir metotla kıyaslamak amacıyla, uzun süre saf su içerisinde bekletilerek kendiliğinden çöken Titanyum Klorür başlangıç malzemeli TiO2 parçacıklarından da aynı yükleme miktarıyla elektrot hazırlanmıştır. Kaplanmış karbon kağıtları polistiren taneciklerine maruz bırakılmak üzere petri kaplarına hareket etmeyecek şekilde sıkıştırılarak yerleştirildi. Petri kaplarına yerleştirilmiş elektrotlar Şekil 1'de gösterilmektedir.



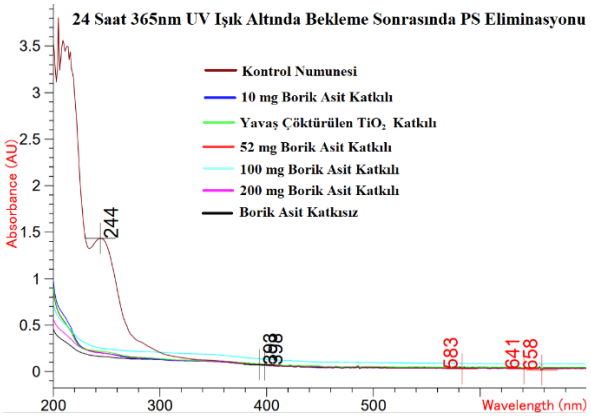
Test çözeltileri için mikro boyutlu polistiren (PS) parçacıkları, 10g mekanik olarak küçültülmüş PS'in 150g YSZ bilya (2.5-3.0 mm) ile bir etanol-su karışımı içinde yaklaşık 10 gün boyunca bilyalı değirmende öğütülmesiyle hazırlanmıştır. Elde edilen çözelti, etanol ve saf su ile yıkanmış ve filtre kağıdıyla süzülerek polistiren çözeltisi elde edilmiştir.

Hazırlanmış olan katalizörlerin hem UV ışık hem de günışığı altındaki fotokatalitik aktifliklerinin gözlemlenebilmesi amacıyla iki farklı düzenek oluşturuldu. İlk olarak UV ışık altında 24 saat bekletilmek üzere 6 petri kabının her birine kuru kalmayacak şekilde 14 mL polistiren çözeltisi eklendi. UV ışık altında 24 saat beklemeye bırakıldı ve karıştırılmaları fanlar sayesinde gerçekleştirildi. 6 farklı beherde ise 10 mL polistiren çözeltileri üzerine her bir katalizör örneğinin tozundan 100'er mg eklendi. UV ışık altında manyetik karıştırıcılar üzerinde 24 saat beklemeye bırakıldı. Günışığı altında gözlem yapmak amacıyla 6 petri kabına 10 mL polistiren çözeltisi eklendi ve 8 saat aydınlık, 8 saat karanlık ve 8 saat güneş ışığına maruz kalacak şekilde 24 saat beklemeye bırakıldı. 6 farklı beherde ise 10 mL polistiren ve 10 mg katalizör tozu 24 saat aynı koşullarda beklemeye bırakıldı. Polistiren eliminasyonu, UV spektrofotometre analizleri ile literatürle uyumlu olarak 288 nm ve 236 nm'deki karakteristik UV analiz piklerindeki değişikliklere bakılarak incelenmiştir.

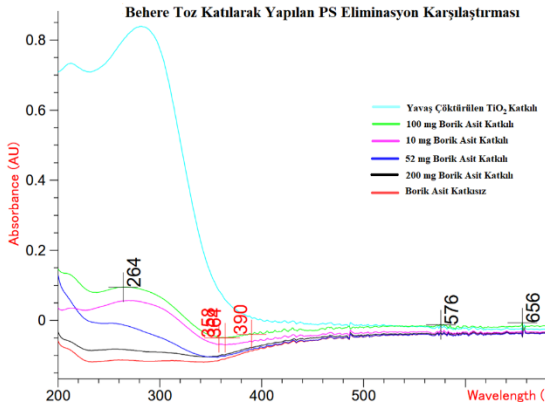
Beklenen/Geçici Sonuçlar

Öğütme ile hazırlanan PS taneciklerinin UV analizinde 2 farklı durum ortaya çıkmıştır. Polistren açısından çok yoğun olan ilk çözeltide UV analiz tepesi 288 nm civarında çıkarken, su ile seyreltilmiş numunelerde tepe noktası olarak 236 – 244 nm karşımıza çıkmıştır. Bu 2 tepe noktası da literatür ile uyumludur. [14] Solvent'e göre Polistiren 'in tepe noktası değişebilmektedir. [15] Suyla çok seyreltilince PS farklı bir noktada tepe oluşturmuştur.

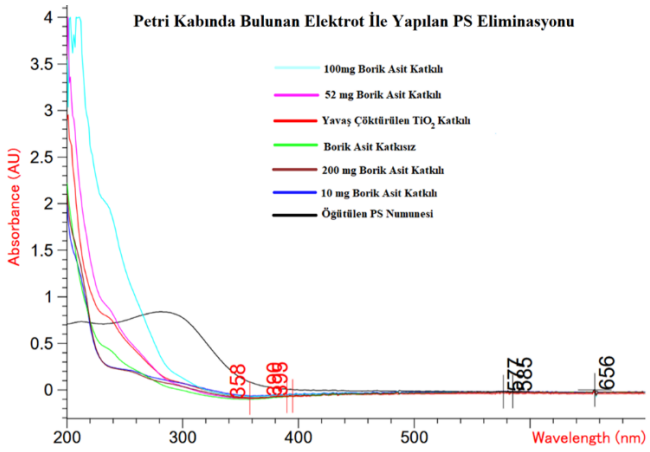
Borik asit destekli sol-jel yöntemi ile sentezlenen titanyum dioksit taneciklerinin UV ışık altında polistirene kırılımına etkisi yavaş çöktürme metodu ile oluşan titanyum dioksit taneciklerine göre daha fazla olduğu 24 saat UV ışık altında karıştırılarak tutulan numunelerin bu bekleme sonunda yapılan UV analizinde ortaya çıkmıştır. Şekil 2'de behere toz fotokatalizör katılarak elde edilen UV analizi görülmektedir. Bu analizde PS taneciklerin tamamen yok olduğu görülmektedir. Petri kaplarda ise dan ile karıştırma pek etkili olmamış gibi gözüküyor. Dolayısıyla pek karışma gözlemlenemediğinden UV analiz sonuçları biraz tutarsız gerçekleşti.



Beher içerisine toz titanya katılarak manyetik karıştırıcıda 1 gün bekletilerek elde edilen sonuçlarda etkili karıştırma yapılamadı. (Şekil 3) Karıştırma sırasında tüm suyun buharlaşması ve tekrar su ilavesi sonrasında etkili karıştırma yapılamaması beher içine toz takviyesi ile yapılan kıyaslamanın güvenilirliğini zedeledi. Bazı numunelerde absorpsiyon değerlerinin 0'ın altına düşmüş olması yanıltıcı sonuçların anlaşılmasına sebep olmaktadır.



İçinde titanya kaplı elektrot bulunan (0,6 mgTiO2/cm2) petri kaplarına 1 gün orbital shaker ile hava hareketi sağlanarak hazırlanan çözeltilerde 236 nm deki tepecikler karşılaştırıldığında 200 mg Borik Asit katkılı sol-jel metoduyla üretilen TiO2 kullanılan elektrot PS eliminasyonunu güneş ışığında gerçekleştirmiş gibi gözüküyor. 10 mg Borik Asit Katkılı numunede de PS eliminasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiği görülüyor. (Şekil 4)



Kaynakça

[1] Nabi, I., Bacha, A.U., Li, K., Cheng, H., Wang, T., Liu, Y., Ajmal, S., Yang, Y., Feng, Y., & Zhang, L. (2020). Complete Photocatalytic Mineralization of Microplastic on TiO2 Nanoparticle Film. iScience, 23(7), 101326.

[2] Ratnayaka, A.A.W., Serieys, L.E.K., Hangawatte, T.A., Leung, L.K.P., & Fisher, D.O. (2023). Plastic ingestion by fishing cats suggests trophic transfer in urban wetlands. Environmental Pollution, 316, Article 120694.

[3] Jiang D., Wang Y., Xu H., Guo C., Pan Q., Li H., Jiang K. (2026). Separate determination of polystyrene nanoplastics and microplastics in water by membrane filtration and gel permeation chromatography-ultraviolet detection analysis, Talanta, 296, 128468

[4] Gembo, R.O., Phiri, Z., Madikizela, L.M., Kamika, I., de Kock, L.-A., & Msagati, T.A.M. (2025). Global research trends in photocatalytic degradation of microplastics: A bibliometric perspective. Microplastics, 4(3), 35.

[5] Özkan, E. (2023). TiO_2 esaslı fotokatalitik yüzeyler: Mekanizma ve uygulama alanları. İleri Mühendislik Çalışmaları ve Teknolojileri Dergisi, 4(1), 29–37.

[6] Nabi, I., Bacha, A.U.-R., Li, K., Cheng, H., Wang, T., Liu, Y., Ajmal, S., Yang, Y., Feng, Y., & Zhang, L. (2020, July 24). Complete photocatalytic mineralization of microplastic on TiO_2 nanoparticle film. iScience, 23(7), Article 101326.

[7] Nguyen, T.T., & Edalati, K. (2024). Brookite TiO_2 as an active photocatalyst for photoconversion of plastic wastes to acetic acid and simultaneous hydrogen production: Comparison with anatase and rutile. Chemosphere, 355, Article 141785.

[8] Bertagna Silva, D., & Marques, A C. (2025). TiO_2-based photocatalytic degradation of microplastics in water: Current status, challenges and future perspectives. Journal of Water Process Engineering, 72, Article 107465.

[9] Cano-Casanova, L., Ansón-Casaos, A., Hernández-Ferrer, J., Benito, A. M., Maser, W.K., Garro, N., Lillo-Ródenas, M.A., & Román-Martínez, M.C. (2022). Surface-enriched boron-doped TiO_2 nanoparticles as photocatalysts for propene oxidation. ACS Applied Nano Materials, 5(9), 12527–12539.

[10] Hirota, M., Sugita, Y., Ishijima, M., Ikeda, T., Saruta, J., Maeda, H., & Ogawa, T. (2021). UV photocatalytic activity of titanium dioxide (TiO_2) surface contaminated with bacterial biofilm: Implications for photo-restoration of osteoconductivity. Materials Today Advances, 12, Article 100182.

[11] Stepanova, A., Tite, T., Ivanenko, I., Enculescu, M., Radu, C., Culita, D.C., Rostas, A.M., & Galca, A.C. (2023, October 25). TiO_2 phase ratio's contribution to the photocatalytic activity. ACS Omega, 8(44), 41664–41673.

[12] Cano-Casanova, L., Ansón-Casaos, A., Hernández-Ferrer, J., Benito, A.M., Maser, W.K., Garro, N., Lillo-Ródenas, M.A., & Román-Martínez, M.C. (2022). Surface-enriched boron-doped TiO_2 nanoparticles as photocatalysts for propene oxidation. ACS Applied Nano Materials, 5(9), 12527–12539.

[13] Taha, E.M., & Abdulrahman, N.A. (2024). Characteristics and Synthesis of TiO_2 and B-TiO_2 by solvothermal method. Journal of Nanostructures, 14(1), 109–115.

[14] Ashraf, A. (2014). FTIR & UV-Vis analysis of Polymer(Polystyrene, LDPE) samples. Polymer, 31(4), 765. https://doi.org/10.13140/2.1.3819.0880.

[15] Li T., Zhou C., Jiang M., (1991) UV absorption spectra of polystyrene, Polymer Bulletin 25, 211-216

Üç komponentli Poliamid/Akrilonitril Bütadien Stiren Harmanların Mekanik ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Ramazan Bedirhan Yıldız [1,*] & F. Seniha Güner [1]
[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Teknik Üniversitesi
yildizra@itu.edu.tr

Özet

Poliamid (PA) ve Akrilonitrile Bütadien Stiren (ABS) harmanlar başarılı olarak üretildiği ilk zamandan beri içerdiği polimerik fazların olumlu özelliklerini bir araya getirdiğinden otomotiv ve elektrik elektronik endüstrilerinde kullanım alanları bulmuştur [1], [2]. Aynı endüstrilerde benzer kullanım alanları olan polikarbonat (PC) ve ABS harmanlarıyla kıyaslandığında PA/ABS harmanlar yüksek kimyasal dayanımı, düşük maliyet ve yoğunluk, kolay işlenebilirlik ve dengeli mekanik özellikleri ile ön plana çıkmaktadır [3]. Yarı kristalin bir polimer olan PA ve amorf bir polimer olan ABS farklı doğaları gereği uyumsuz fazlardır ve homojen karışım oluşturamadıklarından zayıf faz karışımı ve düşük mekanik özellikler ortaya koyarlar [1], [4]. Birbiriyle uyumlaştırılmış başarılı PA/ABS harmanların üretimi için literatürde farklı uyumlaştırma stratejileri ortaya konmuştur[5], [6], [7]. PA ve ABS doğru bir şekilde uyumlaştırıldığında, son üründe PA yüksek mukavemet, aşınma direnci, termal ve kimyasal dayanım sağlarken, ABS tokluk ve işlenebilirlik sağlamaktadır [1], [8]. Eriyik karıştırma yöntemleri basit ama etkili bir yöntem olarak birçok çalışmada üretim yöntemi olarak tercih edilmiştir [9]. Uyumlaştırma stratejisi olarak ise reaktif grup aşılanmış polimer (Stiren-g-MAH gibi), terpolimer (etilen-metil metakrilat-glisidil metakrilat (EMA-GMA) gibi) ve kopolimerlerin (SAN-g-MAH, SEBS-g-MAH gibi) kullanımı hem ticari ürünlerde hem de akademik çalışmalarda en yaygın kullanılan yöntemdir [4]. Bu uyumlaştırma stratejisinde reaktif grup poliamid komponentin amit gruplarıyla bağlanırken seçili kopolimer yahut polimer ABS'in stiren-akrilonitril (SAN) fazı ile kendiliğinden karışabilir olmaktadır [1], [2]. Bu durum harman morfolojisinde daha küçük boyutlu kauçuk adacıkları oluşturarak darbe mukavemetini ve diğer nihai özellikleri önemli ölçüde artırabilmektedir [9]. Harmanların nihai özellikleri kullanılan PA çeşidine, ABS içerisindeki bütadien kauçuk oranına, kullanılan uyumlaştırıcı katkı çeşidi ve oranına, katkının reaktif grup içeriğine ve kullanılan üretim tekniğine göre farklılaşmaktadır [10]. Literatürde baskın olarak poliamid 6 (PA6) /ABS harmanları incelenmiştir. Diğer poliamidler (PA66, PA12, PA6/PA66 kopolimeri vb.) kısıtlı olarak araştırılmış ve başarılı çalışmalar genelde PA6 üzerine odaklanmıştır [1], [4].

Anahtar Kelimeler: Polimer Harmanlar, Poliamid, Akrilonitrile Bütadien Stiren, Mekanik Özellikler, Termal Özellikler

Problem Durumu

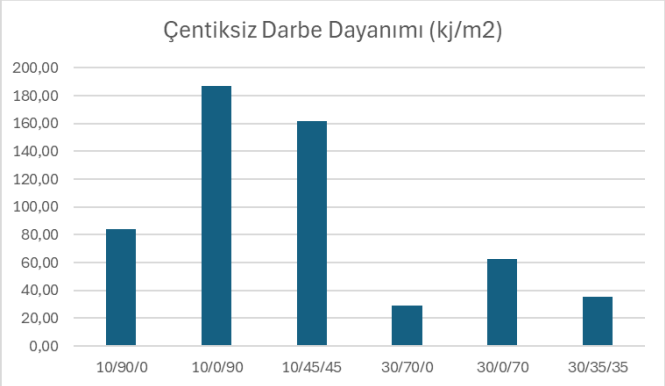
PA/ABS harmanlar doğası gereği uyumsuz olduklarından, faydalı nihai özellikler elde etmek ek çaba gerektirmekte ve harman morfolojisi uyumlaştırma stratejilerine göre hassas bir şekilde farklılaşmaktadır [3], [11]. Öte yandan nihai ürünün kompozisyonu da dengeli özellikler elde etme açısından kritik öneme sahip olmaktadır. Plastik endüstrisinde geri dönüştürülmüş kaynaklardan nitelikli ürün elde etmek son dönemde önem kazanmıştır. Geri dönüştürülmüş plastikler, birden fazla termal işlemden geçtiğinden performansları birincil kaynaklardan gelen plastiklere göre geride kalmakta ve bu durum geri dönüştürülmüş plastiklerin modifiye edilmeden tekrar kullanılabilmesinin önüne geçmektedir [12]. Geri dönüştürülmüş plastikleri doğru strateji ile harmanlamak, bu kaynaklara ikincil bir kullanım alanı yaratmak için önemli bir teknik olarak kullanılmaktadır. Geri dönüştürülmüş polimer kaynakları uğradıkları farklı proses rotaları sebebiyle tekrar değerlendirilmek istendiğinde performans dalgalanmaları sergilemektedirler[12], [13]. Bu sebeple geri dönüştürülmüş kaynaklardan geliştirilecek nihai polimerik harmanların içerdiği polimer tiplerinin kompozisyonları üzerinde esneklik sağlaması bu polimer harmanların birincil kaynaklardan üretilmiş polimer harmanlar yerine kullanılabilirliği üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır [14], [15]. Geri dönüştürülmüş PA ve ABS'ten oluşan harmanlar henüz literatürde yeterince araştırılmamıştır. Bunun yanında farklı PA malzemelerin aynı harman içerisinde ABS ile kullanımı da kısıtlı olarak incelenmiştir. Bu çalışmada geri dönüştürülmüş kaynaklardan gelen PA malzemeler yine geri dönüştürülmüş ABS ile reaktif grup aşılanmış uyumlaştırıcı (EMA-GMA) kullanılarak üç farklı reçine içeren harmanlar geliştirilmiştir. Harmanlar geliştirilirken ana komponentler farklı oranlarda kullanılarak her bir komponentin nihai özellikler üzerindeki etkisi ortaya konmaya çalışılmıştır.

Yöntem

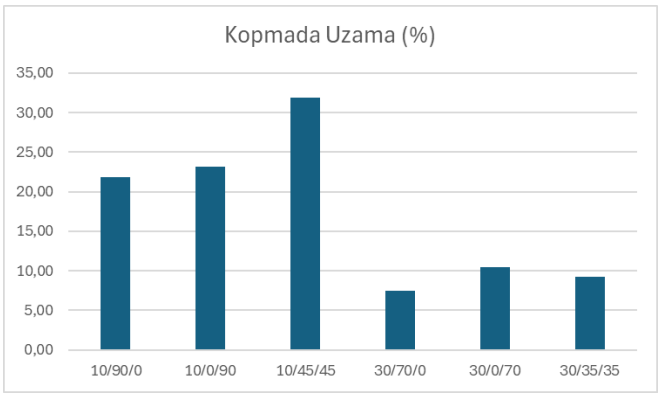
PA/ABS harmanların doğru bir şekilde üretildiğini tayin etmek için çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden en yaygın olanları taramalı elektron mikroskobu ile morfoloji tayini, mekanik testler, reolojik ölçümler ve termal testlerdir [9]. Çift vidalı ekstrüder ile eriyik karıştırma etkili bir yöntem olarak literatürde ve ticari uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır [6], [10]. Bu çalışmada da geri dönüşüm kaynaklı PA6/PA66/ABS hibrit harmanlar sabit uyumlaştırıcı oranıyla değişen PA6, PA66 ve ABS oranlarında çift vidalı ekstrüder (D= 27, L/D = 40) ile üretilmiştir.

Numune Adı	10/90/0	30/0/70	10/45/45	10/0/90	30/70/0	30/35/35
ABS	10,0	30,0	10,0	10,0	30,0	30,0
PA6	90,0	0,0	45,0	0,0	70,0	35,0
PA66	0,0	70,0	45,0	90,0	0,0	35,0

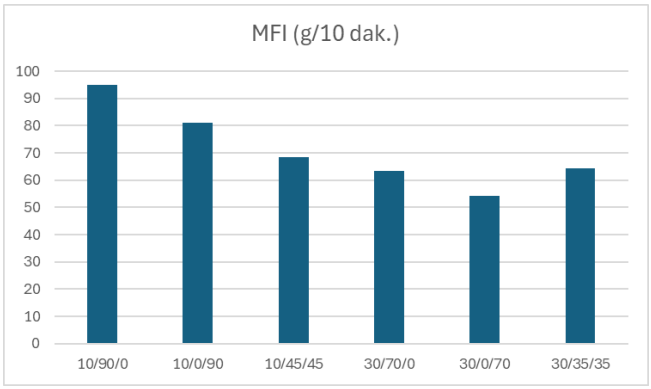
Akabinde enjeksiyon kalıplama yöntemiyle mekanik ölçümlerin yapılacağı ISO standardına (ISO 527-1, ISO 179-2) uygun test çubukları üretilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında sadece mekanik testler (çekme modülü, tokluk, kopma uzaması, darbe dayanımı) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve eriyik akış indisi (MFI) analizleri gerçekleştirilmiştir. İlk sonuçlar aşağıdaki grafiklerde gösterilmiştir.



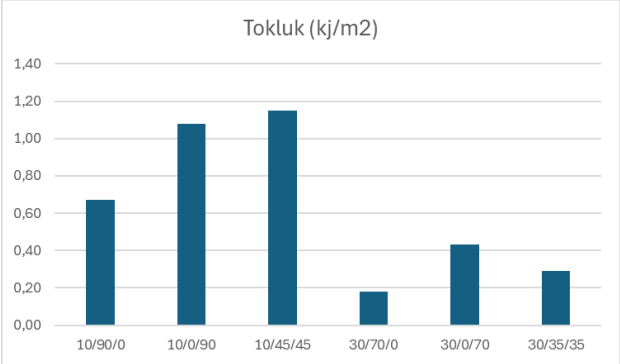
Çentiksiz darbe dayanımları incelendiğinde ABS artışının darbe direncini ciddi oranda düşürdüğü açık bir şekilde görülmektedir. En yüksek değer PA66 yönünden zengin ve en az ABS içeren formülde görülmüştür. Hibrit PA6 ve PA66 formüllerde ise sadece PA66 içeren formüllere nazaran bir düşüş gözlemlenmektedir.



Kopmada uzama değerleri de darbe dayanımı değerleriyle hemen hemen aynı görüntüyü çızmektedir. Sadece burada hibrit poliamid kullanımının düşük ABS oranında kopmada uzamayı artırdığı gözlemlenmiştir.



MFI değerleri incelendiğinde ABS zengin formüllerde düşük seviyeler gözlemlenirken, en yüksek değerlere PA6 ve PA66 zengin fazlarda ulaşılmıştır. Hibrit poliamid kullanımı ise MFI değerini tek poliamid kullanımlarına göre aşağı çekmiştir.



Tokluk değerleri, çekme eğrilerinin altında kalan alandan hesaplanarak grafiğe dökülmüştür. Değerler incelendiğinde yüksek ABS kullanımının tokluğu düşürdüğü açık bir şekilde görülmektedir. Yine ABS ile birlikte PA66 kullanımı PA6 kullanımına göre daha yüksek tokluk değerleri sergilemiştir.

Numune Adı	10/90/0	30/0/70	10/45/45	10/0/90	30/70/0	30/35/35
Tm (PA6) (°C)	215,57	-	208,14	-	210,12	208,89
Tm (PA66) (°C)	-	261,31	257,95	260,95	-	258,12
Tg (ABS) (°C)	-	105,08	100,06	104,04	103,28	106,15
Tg (PA) (°C)	55,64	57,87	56,19	55,29	52,24	53,05

Tabloda, DSC grafiklerinden elde edilen komponentlere ait erime ve camsı geçiş sıcaklıkları görülmektedir. Formüllerde PA6 erime sıcaklığının olması gerekenden 7-10 derece aşağıda olduğunu ve PA66 erime sıcaklığının formül kompozisyonundan etkilenmediği görülmektedir. Ayrıca ABS'in camsı geçiş sıcaklığının formüllere bağlı olarak değiştiği açıkca görülmektedir.

Değişen oranlarda kullanılan polimerlerle istenilen özelliklerin formülasyon geliştirme tarafında bir esneklik getirip getirmediği anlaşılmaya çalışılmıştır. Buradan çıkan sonuçlar ışığında formülasyon optimizasyonları, komponent değişiklikleri gerçekleştirilerek final formüller üzerinde daha detaylı karakterizasyon gerçekleştirilecektir. Nihai formüllere, ilk formüllere yapılan analizlere ek olarak SEM analizleri, reolojik analizler ve FT-IR analizi gerçekleştirilecektir. Böylelikle hem komponent oranlarının final ürünler üzerindeki etkisi anlaşılacak hem de geri dönüştürülmüş kaynaklarla üretilen formüllerde karşılaşılan zorlukların sebepleri irdelenecektir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada geri dönüşüm kaynaklı ABS/PA6/PA66 harmanlarının sabit düzeyde (5 phr) reaktif uyumlaştırıcı ile hazırlanması sonrasında gerçekleştirilen mekanik, termal (DSC) ve eriyik akış (MFI) incelemeleri birlikte değerlendirildiğinde, sistemin kararlı biçimde iki fazlı kaldığı ve uyumlaştırıcının hacimsel karışabilirlikten ziyade ara yüz etkileşimini sınırlı ölçüde iyileştirdiği anlaşılmaktadır. Mekanik sonuçlar, aynı PA matrisinde ABS içeriğinin %10'dan %30'a artırılmasının çekme dayanımı ve modülünü azalttığını, eşzamanlı olarak kopmada uzama ve tokluğun belirgin biçimde düştüğünü göstermektedir. PA66 oranının yüksek olduğu formülasyonlar daha yüksek rijitlik ve dayanım sergilerken, en dengeli kırılma davranışı ABS=10% ve PA6/PA66'nin birlikte bulunduğu 10/45/45 bileşiminde elde edilmiştir. DSC bulguları bu yorumu destekler niteliktedir: ABS ve PA'ya ait iki ayrı cam geçiş sıcaklığının varlığını koruması (ABS: 100–106 °C; PA: 52–58 °C) makro ölçekte karışmazlığı işaret ederken, 10/45/45'te ABS'nin Tg'sindeki yaklaşık 5 °C'lik düşüş sınırlı karşı-

çözünürlük/plastikleşme ve daha etkin ara yüz etkileşimine işaret etmektedir. Her iki poliamidin erime sıcaklıklarında gözlenen 2–7 °C'lik azalma ise ABS ve uyumlaştırıcı varlığının lamel mükemmelliğini kısmen bozarak kristallenmeyi bastırdığını göstermektedir. MFI verileri, ABS artışının eriyik viskozitesini artırdığını ortaya koysa da bu artışın tokluğa dönüşmediği, aksine yüksek ABS içeriğinde yetersiz uyumlaştırıcı kapsamı ve kaba damlacık morfolojisi nedeniyle ara yüz zayıflığının baskınlaştığı anlaşılmaktadır. Sonuç olarak, 5 phr uyumlaştırıcı ABS %10 kompozisyonlarında (özellikle 10/45/45) etkin görünürken, ABS %30 seviyelerinde artan ara yüz alanının yeterince kapsanamadığı; bu nedenle ara-yüz kontrollü morfolojinin sağlanabilmesi için uyumlaştırıcı dozunun ABS hacmine göre ölçeklenmesi ve/veya uyumlaştırıcı tipinin yeniden optimize edilmesi gerektiği değerlendirilmektedir. İleri ki aşamada birincil kaynak ABS ve farklı oranlarda uyumlaştırıcı ve darbe mukavemeti artırıcı katkı kullanılarak, geri dönüştürülmüş ABS performansına göre kıyas yapılacaktır. Böylece geri dönüştürülmüş ABS'in düşük oranda ve bozunmuş kauçuk oranının nihai üründeki beklenen mekanik değerlerin karşılanamamasındaki sebep olup olmadığı anlaşılacaktır.

Kaynakça

[1] L. A. Utracki and C. A. Wilkie, Eds., Polymer Blends Handbook. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014.

[2] R. A. Kudva, R. A. Kudva, H. Keskkula, H. Keskkula, Donald R Paul, and D. R. Paul, 'Fracture behavior of nylon 6/ABS blends compatibilized with an imidized acrylic polymer', Polymer, vol. 41, no. 1, pp. 335–349, Jan. 2000.

[3] Xianwei Sui, X. Sui, Xianwei Sui, Xianwei Sui, Xu-Ming Xie, and X.-M. Xie, 'Creating super-tough and strong PA6/ABS blends using multi-phase compatibilizers', Chinese Chemical Letters, vol. 30, no. 1, pp. 149–152, Jan. 2019.

[4] Ajitha A.R. and S. Thomas, 'Chapter 1 - Introduction: Polymer blends, thermodynamics, miscibility, phase separation, and compatibilization', in Compatibilization of Polymer Blends, A. A.r. and S. Thomas, Eds., Elsevier, 2020, pp. 1–29.

[5] Zhongjian Wang et al., 'Effect of dynamic vulcanization on properties and morphology of nylon/SAN/NBR blends: A new compatibilization method of nylon/ABS blends', Journal of Applied Polymer Science, vol. 87, no. 13, pp. 2057–2062, Mar. 2003.

[6] Amanda Dantas de Oliveira et al., 'Effect of Maleic Anhydride Content in Properties of PA6/AES Blends Compatibilized with MMA-MA', Materials Research-ibero-american Journal of Materials, vol. 20, no. 6, pp. 1630–1637, Sep. 2017.

[7] Lucas Daniel Chiba de Castro et al., 'Effects of mixing protocol on morphology and properties of PA6/ABS blends compatibilized with MMA-MA', Journal of Applied Polymer Science, vol. 133, no. 27, Jul. 2016.

[8] R. A. Kudva, H. Keskkula, and D. R. Paul, 'Compatibilization of nylon 6/ABS blendsusing glycidyl methacrylate/methyl methacrylate copolymers', Polymer, vol. 39, no. 12, pp. 2447–2460, 1998.

[9] E. M. Araújo, E. Hage Jr., and A. J. F. Carvalho, 'Acrylonitrile–butadiene–styrene toughened nylon 6: The influences of compatibilizer on morphology and impact properties', Journal of Applied Polymer Science, vol. 87, no. 5, pp. 842–847, 2003.

[10] S. Mohammadian-Gezaz, I. Ghasemi, and A. Oromiehie, 'Study of the properties of compatibilized ABS/PA6 blends using response surface methodology', Journal of Vinyl and Additive Technology, vol. 15, no. 3, pp. 191–198, 2009.

[11] J. P. Cosas Fernandes, L. D. C. Castro, V. H. Mareau, L. A. Pessan, and L. Gonon, 'New insights on the compatibilization of PA6/ABS blends: A co-localized AFM-Raman study', Polymer, vol. 146, pp. 151–160, Jun. 2018.

[12] J. Parameswaranpillai, S. Mavinkere Rangappa, A. Gulihonnehalli Rajkumar, and S. Siengchin, Eds., Recent Developments in Plastic Recycling. in Composites Science and Technology. Singapore: Springer Singapore, 2021.

[13] A. Alassali, C. Picuno, Z. K. Chong, J. Guo, R. Maletz, and K. Kuchta, 'Towards Higher Quality of Recycled Plastics: Limitations from the Material's Perspective', Sustainability, vol. 13, no. 23, p. 13266, Nov. 202.

[14] C. Fuentes-Audén, F. J. Martínez-Boza, F. J. Navarro, P. Partal, and C. Gallegos, 'Formulation of new synthetic binders: Thermo-mechanical properties of recycled polymer/oil blends', Polymer Testing, vol. 26, no. 3, pp. 323–332, May 2007.

[15] E. Orzan, R. Janewithayapun, R. Gutkin, G. Lo Re, and K. Kallio, 'Thermo-mechanical variability of post-industrial and post-consumer recyclate PC-ABS', Polymer Testing, vol. 99, p. 107216, Jul. 2021.

Antimikrobiyel Özellik Kazandırmak İçin Titanyum Plakalara Yüzey Modifikasyonu

Hulya Genc [1,*], Irem Molla [1], Elanur Camak [1], Dila Berre Ülker [1], Merve Bilgin [2] & Furkan Dündar [3]

[1] Kimya Mühendisliği Istanbul Sağlık ve Teknoloji Üniversitesi

[2] Eczacılık Istanbul Sağlık ve Teknoloji Üniversitesi

[3] Mekatronik Mühendisliği Istanbul Sağlık ve Teknoloji Üniversitesi

gench937@gmail.com

Özet

Bu çalışmada, insan vücudunda cerrahi operasyonlar sonrası yaygın olarak kullanılan titanyum plakaların antimikrobiyal davranışlarının iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Titanyum, mükemmel biyouyumluluğu nedeniyle tercih edilse de, uzun süreli kullanımda korozyon ve mikroorganizmaların, özellikle de Staphylococcus aureus bakterisinin biyofilm oluşturması ciddi enfeksiyonlara yol açabilmektedir. Bu enfeksiyonlar, tedavisi güç komplikasyonlara sebep olarak implantın başarısızlığına neden olabilir.

Bu sorunları gidermek amacıyla, 36 adet titanyum plaka, 0.5 M Fosforik Asit (H_3PO_4), Sülfirik Asit (H_2SO_4) ve Sodyum Hidroksit (NaOH) çözeltilerinde 60-90V aralığında gerilimler uygulanarak yüzey modifikasyonuna tabi tutulmuştur. Modifikasyon sonrası plakaların korozyon dayanımları potansiyostatik ve hızlandırılmış korozyon testleri ile (ASTM G150 standardına göre) değerlendirilmiş, ardından metisiline dirençli Staphylococcus aureus ATCC 33591 suşu kullanılarak canlı bakteri sayımı yöntemiyle antimikrobiyal özellikleri incelenmiştir.

Deneyler sonucunda, H_3PO_4 ortamında yapılan modifikasyonların işlem görmemiş titanyuma gözle görülür bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Buna karşılık, H_2SO_4 ortamında yapılan modifikasyonlar numunelerin korozyon dayanıklılığını önemli ölçüde azaltmıştır. NaOH ortamında ise numunelerin korozyon dayanımında ufak bir düşüş gözlemlendi. Antimikrobiyal testlerde ise, H2SO4 ve NaOH ortamlarında yapılan yüzey modifikasyonu işlemlerinin genel olarak bakteri gelişimini sınırladığı görülmüştür. Özellikle 75V gerilim altında NaOH ile yapılan modifikasyon sonrası yüzeyde hiç bakteri üremediği tespit edilmiştir. Sülfürik asit ile 90V gerilim altında yapılan modifikasyon ise ikinci en iyi antimikrobiyal davranışı sergilemiştir. Fosforik asit ortamında hazırlanan numuneler ise korozyon testlerinde olduğu gibi işlem görmemiş titanyum plakalarla benzer bakteri gelişimi göstermiştir. Ayrıca, laktik asit eklenmiş ortamlarda, işlem görmüş veya görmemiş titanyum plakaların yüzeyinde bakteri kolonizasyonu gözlemlenmemiştir.

Anahtar Kelimeler: Titanyum, Antimikrobiyel, Korozyon, Yüzey Modifikasyonu, Staphylococcus aureus

Problem Durumu

İnsan vücudunda bir cerrahi operasyon sonrasında titanyum plaka kullanılması oldukça yaygın bir uygulamadır. [1,2] Titanyum malzemesi, mükemmel biyolojik uyumluluğu (biyouyumluluk) sayesinde, diğer birçok metale kıyasla insan biyolojik sistemiyle entegrasyon için daha uygun bir malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır. [3,4] Vücut dokuları ve sıvılarıyla minimum düzeyde etkileşim kurabilme yeteneği, onu çeşitli tıbbi implantlar için tercih edilen bir malzeme haline getirmiştir.

Ancak, titanyum plakaların üstün biyouyumlu özelliklerine rağmen, uzun süreli kullanımları bazı zorlukları da beraberinde getirmektedir. Zaman içerisinde titanyum plakalarda korozyon görülebilmektedir ve bu durum önemli bir endişe kaynağıdır. [5,6] En önemlisi, bu korozyona uğramış bölgeler, mikroorganizmaların gelişimi ve çoğalması için uygun ortamlar oluşturarak titanyum plaka kullanımının başlıca olumsuz yanlarından birini teşkil etmektedir. [7,8] İmplant yüzeylerinde mikroorganizmaların varlığı, hastalar için ciddi komplikasyonlara yol açabilmektedir.

Özellikle endişe verici sorunlardan biri, bakterilerin bu metalik implantların yüzeyinde biyofilm tabakaları oluşturmasıdır. Hem deri altında hem de ağız bölgesinde sıklıkla karşılaşılan bir bakteri türü olan Staphylococcus aureus, metal yüzeylere tutunarak inatçı biyofilmler oluşturduğu bilinmektedir. [9,10] Bu tür biyofilm oluşumu, tedavisi güç ciddi enfeksiyonlara neden olabilir, genellikle kapsamlı tıbbi müdahale gerektirir ve potansiyel olarak implantın başarısızlığına yol açabilir. [11,12] Bu enfeksiyonların tedavisindeki zorluklar, önleyici tedbirlere olan kritik ihtiyacı vurgulamaktadır.

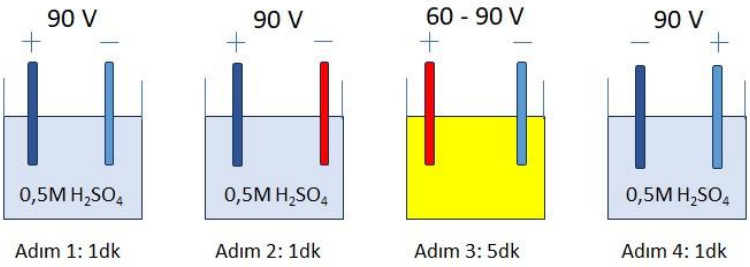
Bu çalışma kapsamında titanyum plakaların antimikrobiyal davranışları iyileştirilmeye çalışılmıştır. Bu iyileştirme için farklı gerilimler altında (60-90V) ve farklı ortamlarda (sülfirik asit (H2SO4), sodyum hidroksit (NaOH) ve fosforik asit (H3PO4)) yüzey modifikasyonu düşünülmüştür. Yapılan yüzey modifikasyonları sonrasında titanyum plakaların korozyon davranışları, insan vücudundaki biyolojik ortam gözetilerek detaylı şekilde değerlendirilmiştir. Titanyum plakaların gerçek hayatta maruz kalacağı korozif ortam gözetilip hızlı sonuç alabilmek için deneysel şartlar zorlaştırılarak malzemeler kıyaslanmıştır.

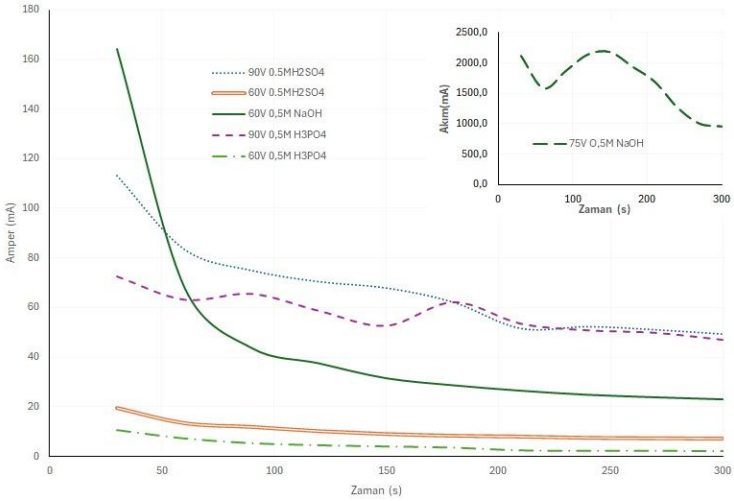
Yöntem

Bu çalışmada, toplam 36 adet 1×5 cm boyutlarında titanyum plaka büyük bir plakadan kesilerek hazırlanmıştır. Tüm plakalar, yüzeydeki olası kir, oksit tabakası ve diğer kontaminantların giderilmesi amacıyla 400'lük zımpara ile mekanik olarak temizlenmiş ve başlangıç kütleleri kaydedilmiştir.

Deneysel çalışmalar için 0.5 M derişiminde H_3PO_4 (fosforik asit), H_2SO_4 (sülfürik asit) ve NaOH (sodyum hidroksit) çözeltileri hazırlanmıştır. Her bir numune belirlenen koşullarda elektrokimyasal işleme tabi tutulmuştur: H_3PO_4 ve H_2SO_4 çözeltilerinde 60–90 V, NaOH çözeltisinde ise 60–75 V aralığında gerilim uygulanmıştır.

Her bir numune için dört aşamalı bir hazırlık işlemi uygulanmıştır. Yüzey modifikasyonu 3. Aşamada yapılırken diğer aşamalar elektrotların tekrar kullanımı içindir. Tüm aşamalar Şekil 1'de gösterilmektedir. 3. Aşamada oluşan akım değerleri ise Şekil 2'de gösterilmiştir.





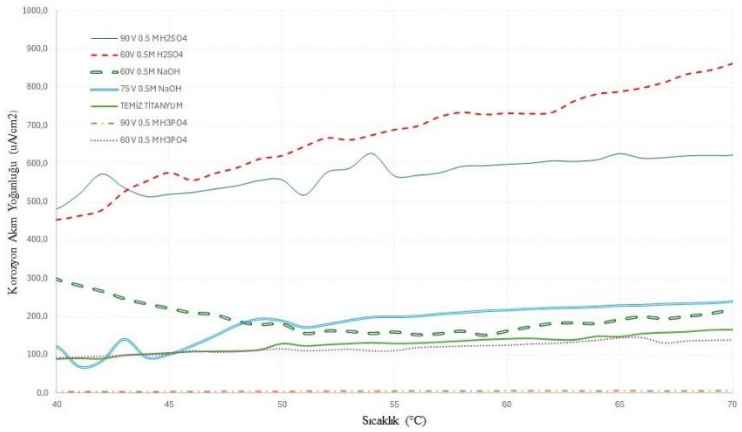
Yüzey modifikasyonu işlemlerinin ardından numuneler potansiyostatik testlere tabi tutulmuştur. Potansiyostatik testlerin potansiyodinamik testlerden daha gerçekçi sonuçlar verdiği literatürde belirtilmektedir. [13] İlk olarak üç aşamalı bir korozyon testi gerçekleştirilmiştir. Bu testte ilk olarak bir saat süreyle açık devre potansiyeli (Open Circuit Potential - OCP) ölçülmüş, ardından 200 mV vs. Ag/AgCl potansiyostatik test uygulanmış ve son olarak tekrar OCP ölçümü yapılmıştır. Tüm bu işlemler sırasında %0.07 (ağırlıkça) NaCl çözeltisi ve platin tel karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Tüm numunelerde kütle kaybı yaşanmadığından hızlandırılmış korozyon testlerine geçilmesine karar verilmiştir. Tüm numunelere %10 (ağırlıkça) NaCl çözeltisi içerisinde 1000 mV (vs. Ag/AgCl) gerilim altında ortam sıcaklığı 1 derece/dakika hızla artırılıp korozyon testi uygulandı. Her derecedeki akım değeri ölçülmüştür. ASTM G150 standardına göre [14] 100 uA/cm2 akım değerinin görüldüğü sıcaklık değeri korozyon sıcaklık değeri olarak not edilmiştir. Bu testlerde de ciddi kütle kaybı görülmemiştir ancak korozyon akım değerlerinin karşılaştırılması bize kıyas yapma imkanı vermiştir.

Korozyon testlerinin ardından, numunelerin antimikrobiyal özelliklerini belirlemek amacıyla biyolojik testler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılmak amacıyla hem derialtı hem de ortopedik implant bölgelerinde yaygın olarak enfeksiyonlara neden olan metisiline dirençli **Staphylococcus aureus** ATCC 33591 bakteri suşu model organizma olarak seçilmiştir. İlk olarak numuneler üzerine biyofilm oluşumunu gözlemlemek amacıyla 108 cfu/ml sayıda hazırlanmış bakteri kültüründen ekim yapılmış, 18-24 saat 37C'de etüvde inkübe edilmiş ve kristal viyole ile boyanarak biyofilm tabakası incelenmiştir. Ancak numunelerin hidrofilik özellik göstermesi nedeniyle bu yöntem ile net sonuçlar elde edilememiştir. Bunun üzerine, yüzey modifikasyonuna uğramış titanyum numuneler etanol ve alevden geçirilerek steril edildikten sonra biyofilm oluşumunun inhibisyonunun tespiti için canlı bakteri sayımı yöntemi kullanılmıştır. [15] Bu amaçla Brain Heart İnfusion Broth (BHIB) besiyerinde 0,5 McFarland bulanıklılığına eşdeğer sayıda (1x108 cfu/mL) hazırlanmış **bakteri kültüründen 100 eklenmiş** hem %1 oranında laktik asit içeren hem de içermeyen ortamlarda 24 saat boyunca

37C'de inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonrasında, numune yüzeylerinde oluşan biyofilmin parçalanması amacıyla her bir numune 30 ml steril distile su içeren falkon tüplerde ultrasonik horn cihazı ile bir dakika süreyle işlem görmüştür. Elde edilen süspansiyonlar, homojenliği sağlamak amacıyla beş dakika süreyle vortex cihazında karıştırılmış ve ardından tekrar bir dakika ultrasonik işlem uygulanmıştır. Canlı bakteri sayımı için, elde edilen süspansiyon kültürlerden 10-4 ve 10-5 dilüsyon yapılarak 10'ar Tryptic Soy Agar besiyerlerine ekim yapılmış ve 37C'de 24 saat inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonrasında koloni sayımı yapılarak canlı bakteri sayısı tespit edilmiş ve yüzey modifikasyonuna uğrayan malzemelerin farklı ortamlardaki antibiyofilm davranışları kıyaslanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Yapılan deneylerde farklı çözeltiler ve voltaj koşulları altında titanyum örneklerinin korozyon davranışı incelenmiştir. Beklendiği üzere sıcaklık arttıkça genel olarak korozyon akım yoğunluğu da artış göstermektedir. Özellikle 90 V – 0.5 M H_2SO_4 ve 60 V – 0.5 M H_2SO_4 ortamlarında korozyon akım yoğunluğu diğer ortamlara göre belirgin şekilde yüksek çıkmıştır. Bu sonuç, sülfürik asidin titanyum yüzeyinde daha büyük bir etki gösterdiğini ortaya koymaktadır. Sülfürik asit ortamında 60 V uygulanan numune, 90 V'a göre daha yüksek korozyon yoğunluğu göstermiştir. Bu durum, voltaj artışının her zaman korozyonu hızlandırmadığını, çözeltinin kimyasal yapısı ve yüzey tepkimeleriyle birlikte değerlendirilmesi gerektiğini göstermektedir. H_3PO_4 'ün Titanyum plakaya fazla bir etkisi olmadığı ve Temiz Titanyum plaka ile benzer korozif davranış gösterdiği gözükmektedir. NaOH ile yapılan modifikasyon ise Temiz titanyum plakalara göre bir miktar yüksek olsa da H_2SO_4 ile modifiye edilmiş plakalardan çok düşük kalmıştır. Tüm sonuçlar Şekil 3'te gösterilmektedir.



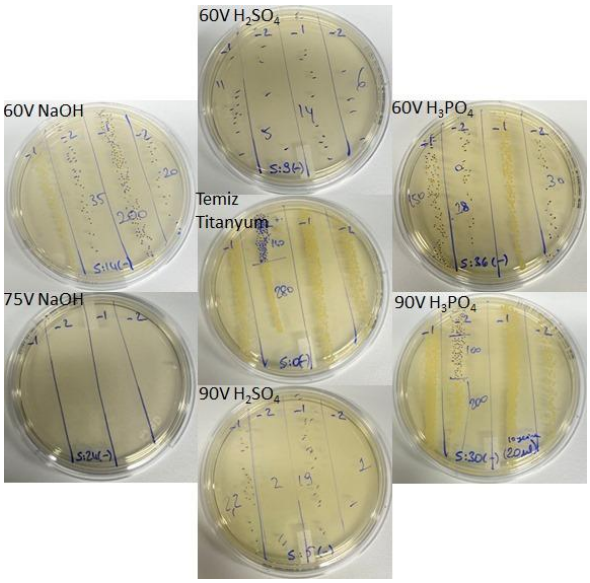
Tüm modifikasyon işlemlerinde korozyon dayanıklılığı açısından düşüş gözlemlenmiştir. Ortamların korozyona etkilerini kıyaslamak gerekirse H_3PO_4 ortamı en az, NaOH ortamı az, H_2SO_4 ise çoktur.

Fosforik asit ile yapılan modifikasyonda çok düşük akım değerleri gözlenmiştir. Bu durum korozyon testlerine de yansımıştır.

Sodyum hidroksit ile yapılan yüzey modifikasyonunda yüzeyde belirgin beyaz bir tabakanın oluştuğu gözlemlendi. Özellikle 75V ile yapılan modifikasyon işlemi sonrasında bu tabaka çok daha belirgin olarak gözlemleniyordu. Sodyum hidroksit ile 90V gerilim uygulanmak istendiğinde güç kaynağımızın sınırı olan 5 A değeri yeterli gelmediğinden 90 V yerine 75 V ile yüzey modifikasyonunu sınırlandırmak zorunda kaldık. Baz ortamında yüksek gerilim uygulanması sonrasında metallerin yüzeyinde oksit oluşumu beklenen bir durumdur. Bu sebeple yüzeyde titanyum dioksit oluştuğunu öngörmekteyiz.

Sülfirik asit ile yapılan yüzey modifikasyonunda yüzeyde ciddi deformasyonlar olduğunu düşünmekteyiz. Sıcaklığa bağlı korozyon akımı deney sonuçları bu düşüncemizi doğrulamaktadır. Asidik ortamda yüksek gerilim uygulanmasının yüzeydeki tüm koruyucu tabakaları kaldırıp (etch edip) yüzeyi korozyona daha müsait hale getirmektedir. 60 V gerilim uygulanarak yüzey modifikasyonu yapılan numuneler 90 V gerilim uygulanarak yüzey modifikasyonu yapılan numunelere göre korozyona daha yatkın olarak tespit edilmiştir.

Staphylococcus aureus türü bakterilerin oluşturduğu biyofilmin inhibisyonunun tespiti için yüzey modifikasyonuna uğratılmış ve uğratılmamış numuneler ile yapılan deneyler sonucunda işlem yapılmamış titanyum plakalara kıyasla yüzey modifikasyonu yapılmış plakalarda bakteri gelişimi çok sınırlı kalmıştır. Sadece yüzey modifikasyonu aşamasında çok düşük akım değerleri görülen fosforik asit ortamında hazırlanan numuneler aynı işlem yapılmamış titanyum plakalar gibi bakteri gelişimini destekleyen bir ortam sunmuştur. Özellikle sodyum hidroksit ile 75V gerilim altında yapılan yüzey modifikasyonu sonrasında yüzeyde hiç bakteri üremeyiş olması çok sevindirici bir çıktıdır. Diğer modifikasyonlarda da işlem görmemiş titanyuma göre kayda değer antimikrobiyal davranış gözlemlenmiştir. 90V gerilim altında sülfirik asit ile yapılan yüzey modifikasyonu ile en iyi ikinci antimikrobiyal davranış elde edilmiştir. 60V gerilim altında sodyum hidroksit ortamında, 60V gerilim altında fosforik asit ortamında ve 60V gerilim altında sülfirik asit ortamında kayda değer iyileşmeler gözlemlenmiştir. 90V gerilim altında fosforik asit ortamında hazırlanan numuneler aynı işlem görmemiş titanyum plakalar gibi bakteri gelişimine izin veren bir yüzey olmuştur. Bakteri gelişim görselleri Şekil 4'te gösterilmiştir.



Bakterilerin gelişme ortamına, insan eklemlerinde kullanılan titanyum plakaların karşılaşabileceği laktik asit eklenerek deneyler yapılmıştır. Bu deneyler sonrasında işlem görmüş veya görmemiş titanyum plakaların yüzeyinde bakteri kolonizasyonu gözlemlenmemiştir

Kaynakça

[1] Barber, C. C., Burnham, M., Ojameruaye, O., & McKee, M. D. (2021). A systematic review of the use of titanium versus stainless steel implants for fracture fixation. OTA International, 4(3), e138.

[2] Hanawa, T. (2019) Titanium–Tissue Interface Reaction and Its Control With Surface Treatment, Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 7 DOI: 10.3389/fbioe.2019.00170

[3] Dehghan, N., Frane N., Vohra A., O'Connor R., Deeyor S., Hui C., McKee M. (2024) How difficult is titanium plate and screw implant removal? A retrospective case series, Injury, 55(11) 111824, https://doi.org/10.1016/j.injury.2024.111824.

[4] Kandaswamy E, Harsha M, Joshi VM. (2024) Titanium corrosion products from dental implants and their effect on cells and cytokine release: A review. J Trace Elem Med Biol. 84:127464. doi: 10.1016/j.jtemb.2024.127464.

[5] Gul, M., Gul, M., Inayat, F. et al. Analysis of factors influencing the removal of titanium bone plates in maxillofacial trauma patients. Sci Rep **15**, 27733 (2025). https://doi.org/10.1038/s41598-025-96586-3

[6] Souza, J. C. M., Barbosa, S. L., Ariza, E. A., Henriques, M., Teughels, W., Ponthiaux, P., & Rocha, L. A. (2022) Analysis of the microbiome on the surface of corroded titanium dental implants in patients with peri-implant disease. Journal of Clinical Medicine, 11(15), 4418. https://doi.org/10.3390/jcm11154418

[7] Sardana, G., Ghosh, S.B., Bandyopadhyay-Ghosh, S. (2025). A critical review on bone plates: state of the art and future directions. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition. 1-30. doi: 10.1080/09205063.2025.2517717.

[8] Weller J, Vasudevan P, Kreikemeyer B, Ekat K, Jackszis M, Springer A, Chatzivasileiou K, Lang H (2022) The role of bacterial corrosion on recolonization of titanium implant surfaces: An in vitro study Clin Implant Dent Relat Res 24(5):664-675 doi: 10.1111/cid.13114

[9] Coraça-Huber, D. C., Fille, M., Hausdorfer, J., & Chihib, N. E. (2014). Staphylococcus aureus biofilm formation and antibiotic susceptibility tests on polystyrene and metal surfaces. International Journal of Food Microbiology, 191, 116–124. https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2014.09.007

[10] Hogan S, Kasotakis E, Maher S, Cavanagh B, O'Gara JP, Pandit A, Keyes TE, Devocelle M, O'Neill E. A (2019) Novel medical device coating prevents Staphylococcus aureus biofilm formation on medical device surfaces, FEMS Microbiol Lett. 366(9)107. doi: 10.1093/femsle/fnz107

[11] Van der Horst, A. S., Medda, S., Ledbetter, E., Liu, A., Weinhold, P., Del Gaizo, D. J., & Dahners, L. (2015). Combined local and systemic antibiotic treatment is effective against experimental Staphylococcus aureus peri-implant biofilm infection. Journal of Orthopaedic Research, 33(9), 1320–1326. https://doi.org/10.1002/jor.22935

[12] Bose, S., Roy, M., & Bandyopadhyay, A. (2020). Titanium for orthopedic applications: An overview of surface modification to improve osseointegration and antimicrobial activity. iScience, 23(11), 101745. https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101745

[13] Alonso-Falleiros, N., Wolynec S., (1999) Comparison Between Potentiodynamic and Potentiostatic Tests for Pitting Potential Measurement of Duplex Stainless Steels, Corrosion 55(5):443-448

[14] ASTM International. (2024). ASTM G150-18(2024): Standard test method for electrochemical critical pitting temperature testing of stainless steels and related alloys. ASTM International. https://www.astm.org/Standards/G150.htm

[15] Bilgin, M., Dosler, S., & Otuk, G. (2023). Antibiotic adjuvant activities of quorum sensing signal molecules DSF and BDSF against mature biofilms of Staphylococci. Journal of Chemotherapy, 36(1), 11–23. https://doi.org/10.1080/1120009X.2023.2270743

Pem Yakıt Hücrelerinde Kullanılmak Üzere Polibenzimidazol (PBI) Membranların Alternatif Bir Yaklaşım Olarak İncelenmesi

Elif Cirit [1], Fahriye Dönmez Dayı [1,*] & Nezihe Ayas [1]
[1] Kimya Mühendisliği Eskişehir Teknik Üniversitesi
fahriyee.donmez@gmail.com

Özet

Proton değişim membranlı (PEM) yakıt hücresi; verimli, ekonomik ve çevreye uyumlu enerji üretim teknolojisi olarak uygulama alanı bulmaktadır. Membran, PEM yakıt hücrelerinin çalışması için anahtar bileşen olarak kabul edilmektedir. Dupont'un geliştirdiği Nafion, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığı ve yüksek proton iletkenliği nedeniyle PEM yakıt hücrelerinde en yaygın kullanılan membranlar arasındadır. Ancak Nafion'un yüksek maliyeti ve 80 ºC'nin üzerindeki proton iletkenliğinin azalması gibi bazı dezavantajlarının olması PEM yakıt hücrelerinde kullanılmalarını sınırlamaktadır Son yıllarda polibenzimidazol (PBI) membranlar, fiziksel, kimyasal ve mekanik kararlılığı, yüksek proton iletkenliği, yüksek güç kapasitesi ve yüksek sıcaklıklardaki uygulanabilirliği gibi özelliklerinden dolayı ilgi çekici bir membran türü olmaktadır. Bu çalışmada, polikondenzasyon yöntemi ile polibenzimidazol (PBI) polimeri sentezlenerek, 80°C ve üzeri sıcaklıklarda çalışabilen bir membran hazırlanması amaçlanmıştır. Sentezlenen polimerin karakterizasyonu ^{1}H-NMR, XRD ve FTIR yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları, PBI polimer sentezinin, kısmi olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Ancak, membran hazırlama aşamasında PBI'nın Dimetilasetamid (DMAC) çözücüsünde homojen çözülmemesi nedeniyle, polimer üretimi ve membran üretim süreçlerinin optimize edilmesi için çalışmalar devam etmektedir.

Anahtar Kelimeler: Yakıt Hücresi, Polimer Elektrolit Membran, Polibenzimidazol (PBI)

Teşekkür: Bu çalışma, TÜBİTAK 2209-A Üniversite Öğrencileri Araştırma Projelerini Destekleme Programı (Proje No: 1919B01221329) ve Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu (Proje No: 22LÖP397) tarafından desteklenmiştir.

Problem Durumu

Günümüzde artan enerji ihtiyacı ve çevresel sürdürülebilirlik gereklilikleri, temiz ve yüksek verimli enerji teknolojilerine olan ilgiyi hızla artırmaktadır. Bu bağlamda yakıt olarak yüksek basınçta depolanan hidrojenin kullanıldığı proton değişim membran yakıt hücreleri (PEMHY) temiz ve verimli enerji üretimi, düşük emisyon değerleri ve çevre dostu özellikleri ile öne çıkan alternatif enerji sistemleri arasında yer almaktadır [1]. Yakıt hücrelerinde kullanılan membranlar, yakıt hücresinin performansı, verimliliği ve dayanıklılığı üzerinde belirleyici bir rol oynamaktadır.

Ancak ticari olarak yaygın kullanılan Nafion gibi membran malzemeleri, yüksek sıcaklık koşullarında sınırlı performans göstermekte olup proton iletkenlikleri büyük ölçüde içerdiği nem miktarına bağlı olmaktadır [2]. Bu nedenle, Nafion membranların PEM yakıt hücrelerinde kullanımlarını sınırlanmaktadır.

Yüksek sıcaklıklarda çalışan PEM yakıt hücrelerinde, yüksek hücre performansı sergileyen polimer elektrolit membran geliştirme amaçlı çalışmalar yoğun bir şekilde sürdürülmektedir. Ticari membranlara alternatif olarak, PBI bazlı sistemlerin yapılan çalışmalarla kanıtlanmış, yüksek sıcaklıklarda çalışan PEM yakıt hücresi performansına dayalı PEM adaylığı söz konusudur. PBI membranın kullanıldığı yakıt hücresi sistemlerinde suyun varlığına ihtiyaç duyulmaması, bu sistemlerin 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda çalışmasına imkan sağlamaktadır [3].

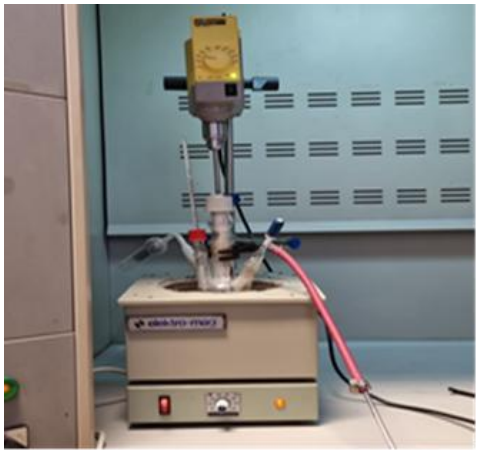
Bu çalışmada, PEM yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere PBI sentezinin gerçekleştirilmesiyle yüksek sıcaklık koşullarında membran performansının ve sistem verimliliğinin artırılması amaçlanmaktadır. Böylece mevcut membran teknolojilerinin kısıtlılıklarının giderilmesi ve PEMFC teknolojisinin endüstriyel ile ticari uygulamalarda daha geniş bir kullanım alanına sahip olması hedeflenmektedir. Çalışmada, yüksek sıcaklıkta sınırlı performans sergileyen ticari Nafion membranlara alternatif olarak polibenzimidazol (PBI) sentezine yönelik deneysel bir yaklaşım sunulmuştur. İki farklı yöntemle gerçekleştirilen sentez denemeleri XRD, FTIR ve NMR analizleriyle değerlendirilmiş ve elde edilen sonuçlar, PBI polimerizasyonunun başladığını ancak tam olarak gerçekleşmediğini göstermiştir. Bu bulgu, sentez koşullarının kritik rolünü ortaya koyarak literatürde sınırlı biçimde ele alınmış bir noktaya dikkat çekmektedir. Çalışma devam etmekte olup, süreç optimizasyonu ile yüksek sıcaklıkta çalışabilen alternatif membranların geliştirilmesine yönelik bilimsel bir temel oluşturması bakımından özgün değer taşımaktadır.

Yöntem

Çalışma kapsamında, yüksek sıcaklık PEM yakıt hücrelerinde kullanılabilecek özelliklere sahip polibenzimidazol (PBI) polimerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde, sentezde kullanılan yöntem, deneysel düzenek ve uygulanan parametreler açıklanmıştır.

Polibenzimidazol Polimerinin Sentezi

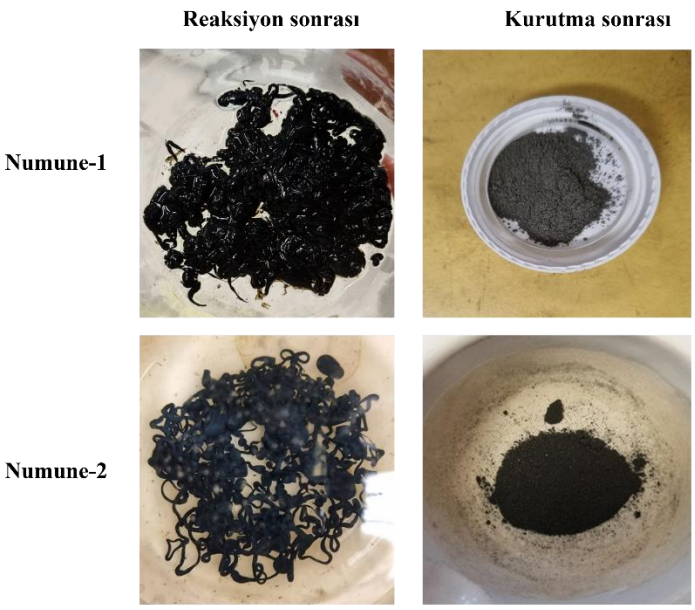
PBI sentezinde 3,3-Diaminobenzidin (DAB) monomer olarak, Polifosforik Asit (PPA) çözücü olarak kullanılmıştır. Deney düzeneğinde, dört boyunlu yuvarlak tabanlı bir cam balon, mekanik karıştırıcı, azot girişi ve kurutma tüpünü içeren bir sistem kullanılmıştır. Sistem sıcaklığı, termometre ile kontrol edilmiştir. Deney düzeneği Şekil 1'de gösterilmektedir.



Şekil 1. PBI Sentezi deney düzeneği

1. Yöntem: 1,634 g DAB ve gerekli miktarda PPA içinde çözdürülmüştür. Çözelti homojen hale gelene kadar 140 °C'de 1 saat boyunca 500 rpm hızında mekanik karıştırma ile karıştırılmıştır. Reaksiyon, nemi önlemek için 0,2 L/dk akış hızındaki azot atmosferi altında gerçekleşmiştir. Daha sonra eşmolar miktarda izoftalik asit (IPA) ilave edilerek sıcaklık 200 °C'ye yükseltilmiştir. 17 saat sonra elde edilen kahverengi renkli viskoz çözelti, soğuk deiyonize suya damla damla dökülmüştür. Çöken polimer deiyonize su ile 5 kez yıkanmıştır ve 1 saat boyunca deiyonize suda kaynatılmıştır. Daha sonra etüvde 100 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Son olarak kurutulan ürün toz haline getirilerek Numune-1 koduyla saklanmıştır.

2. Yöntem: 1. Yöntemden farklı olarak Polifosforik Asit (PPA) ısıtıcıda 30 dakika boyunca ısıtıldıktan sonra DAB eklenmiş diğer adımlar aynı sırada uygulanmıştır. Elde edilen ürün Numune-2 olarak etiketlenmiştir. Son olarak kurutulan polimer toz haline getirilerek Numune-1 ve Numune-2 koduyla saklanmıştır [4]. Elde edilen numuneler XRD, FTIR ve H-NMR ile karakterize edilmiştir.

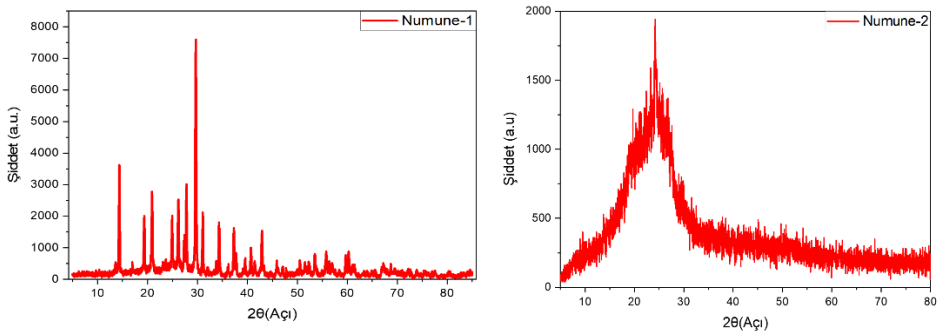


Şekil 2. Numune-1 ve Numune-2'nin reaksiyon sonrası ve kurutma sonrası görüntüleri

Beklenen/Geçici Sonuçlar

XRD sonuçları

PBI numunelerinin kristal fazlarını belirlemek için XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen Numune-1 ve Numune-2'ye ait XRD sonuçları Şekil 3'de gösterilmektedir.



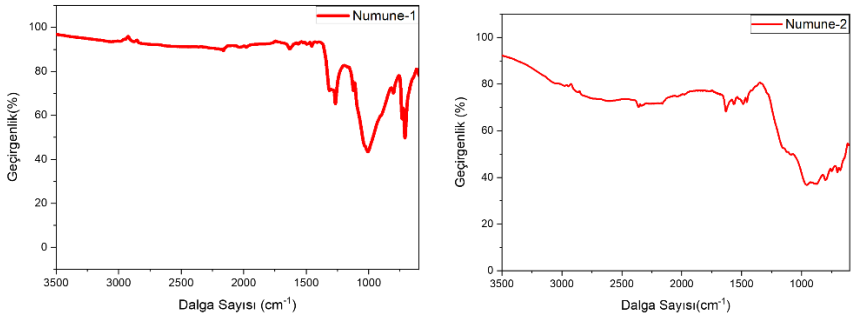
Şekil 3. Numune-1 ve Numune-2'nin XRD Grafiği

Numune-1, PBI'nın literatürdeki XRD'si ile uyumluluk göstermemektedir. Bunun sebebi ortamdaki oksijenden kaynaklandığı ön görülmektedir. Sentezlenen numune literatürde verilen toz perovskitin (CH3NH3PBI3) XRD grafiği ile uyum göstermektedir [6]. CH3NH3PBI3, yaklaşık olarak 14,00°, 19,90°, 28,45°, 31,80° ve 40,45° açılarında yoğun zirveler içermektedir. Bu zirveler, CH3NH3PbI3'ün dörtgen yapıya sahip (110), (112), (220), (114) ve (400) yansımalarına atfedilebilir [7].

Numune-2'nin XRD profili yaklaşık 2θ =25°'de geniş zirve gözlenmiştir; bu pik, hem kristalin hem de amorf fazlardan kaynaklanan saçılmayı yansıtmakta olup, aynı zamanda iki paralel benzimidazol zinciri arasındaki mesafeye atfedilmektedir. Pikin geniş olması, bu polimerlerin amorf yapısını işaret etmektedir. Numune-2, literatürde verilen PBI polimerinin XRD'si ile uyumlu bulunmuştur [8].

FT-IR Sonuçları

Şekil 4'de Numune-1 ve Numune-2'nin FT-IR spektrum grafiğini göstermektedir.



Şekil 4. Numune-1 ve Numune-2'nin FT-IR Spektrumu

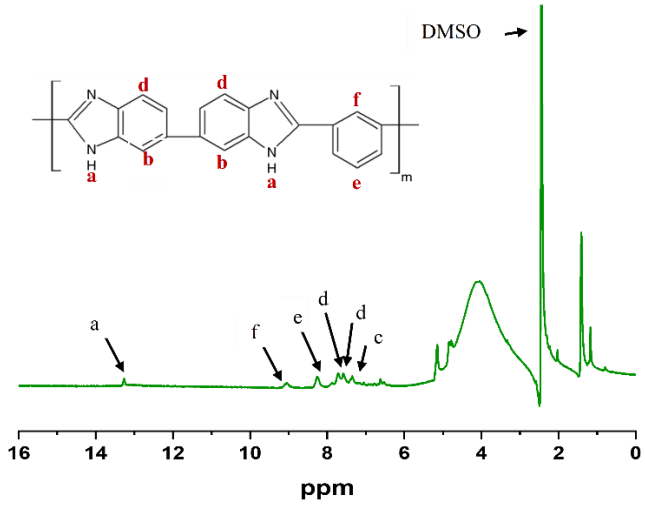
Literatürle karşılaştırılan karakteristik CH3NH3PbI3 FT-IR zirveleri, 3000-3200 cm^{-1} aralığında tespit edilmiştir. Bu zirveler simetrik NH3+ ve CH3 germe modlarına atfedilmiştir. 1400-1470 cm^{-1} aralığındaki absorpsiyon özellikleri, simetrik NH3+ bükülme ve asimetrik CH3 bükülme ile

ilişkilendirilirken, CH3-NH3+ salınımı ve C-N germe bantları 900-1250 cm^{-1} aralığındadır, Şekil 4'te gösterildiği gibi, sentezlenen polimerin literatürdeki FT-IR karakteristik bantları ile uyumlu görünmektedir [9].

Numune-2'ye bakıldığında Zhihong Chang ve diğerleri, PBI'ın FTIR spektrumunda 3402 cm^{-1}, 3050 cm^{-1}, 1626 cm^{-1}, 1443 cm^{-1}, 1287 cm^{-1} ve 1222 cm^{-1}'de tanımlanabilen karakteristik PBI zirvelerini atfetmişlerdir. Bunlar arasında 3050 cm^{-1}'deki zirve aromatik C-H gruplarının germe modlarına, 1443 cm^{-1} ve 1222 cm^{-1}'deki zirveler ise 2,6-dizübstitüe benzoimidazolün düzlem içi halka titreşimine ve benzimidazolün düzlem içi C-H deformasyonuna bağlanmıştır. 3402 cm^{-1}'deki zirve, imidazol halkasındaki kendiliğinden birleşen, hidrojen bağlı N-H gruplarına atfedilmiştir. 1626 cm^{-1}'deki zirve, C=C/C=N germe titreşimi olarak atanırken, 1287 cm^{-1}'deki zirve imidazol halkasının nefes alma titreşimine bağlanır [10].

NMR analizi

1H-NMR, numune içindeki bağların ve moleküllerin belirlenmesine olanak sağlamaktadır. Şekil 5'te, 2. Deneme yöntemi ile sentezlenen PBI-2'nin ^{1}H NMR spektrumu verilmektedir. Polimerin yapısında bulunan protonlar şekil üzerinde simgelenmiştir.



Şekil 5. Numune- 2'nin H-NMR spektrumu

Şekil 5'te piklerin ait olduğu protonlar şekil üzerinde simgelenmiştir. 7.6 ppm ile 9.2 ppm arasındaki pikler aromatik halkalara bağlı protonlardan kaynaklanmaktadır. 7,6 ppm'de görülen pikin c protonuna, 7,7 ppm'de görülen pik d protonuna, 7,8 ppm'de görülen pik e protonuna ve 8,3 ppm'de görülen pik e protonuna, 9,1 ppm'de görülen pik f protonuna atfedilmiştir [11–14]. Ancak imidazol protonlarına ait 13,4 ppm'de görülmesi beklenen pikin yoğunluğu düşüktür. Ayrıca literatürde bildirilen piklerden daha fazla pik ve yarılmalar olduğu gözlemlenmektedir. Bu durumun polimerleşmenin başladığı ancak tamamlanmadığını ve polimerin içinde reaksiyona girmeyen monomer kalıntılarının bulunduğunu düşündürmektedir. Bu nedenle, polimerizasyon üzerine çalışmalar devam etmektedir.

Kaynakça

[1] J.J. Yuan, H.T. Pu, Z.L. Yang, Journal of Polymer Science Part A-PolymerChemistry 47 (2009) 2647e2655..

[2] Larminie J, Dicks A. Fuel Cell Systems Explained Second Edition y.y.».

[3] Tosun, Ç. G. (2016). Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri için polibenzimidazol (PBI) membran üretimi ve geliştirilmesi (Doctoral dissertation, Anadolu University (Turkey)).

[4] Lv, B., Yin, H., Shao, Z., Luan, Z., Huang, Z., Sun, S., Teng, Y., Miu, C., & Gao, Q. (2021). Novel polybenzimidazole/graphitic carbon nitride nanosheets composite membrane for the application of acid-alkaline amphoteric water electrolysis. Journal of Energy Chemistry, 64, 607-614.

[5] Ghosh, P., Ganguly, S., & Kargupta, K. (2022). Phosphosilicate nano-network (PPSN)-Polybenzimidazole (PBI) composite electrolyte membrane for enhanced proton conductivity, durability and power generation of HT-PEMFC. International Journal of Hydrogen Energy, 47(75), 32287-32302.

[6] Wangyang, Peihua & Sun, Hui & Zhu, Xinghua & Yang, Dingyu & Gao, Xiuying & Liu, Wenyi & Chen, Yan & Tian, Haibo & Huanglong, Sibo. (2017). Solution-Processable Methyl Ammonium Lead Iodide Single Crystal Photodetectors for Visible Light and X-Ray. physica status solidi (a). 214. 10.1002/pssa.201700538.

[7] Posudievsky, Oleg & Konoshchuk, Natalia & Shkavro, Anatoliy & Karbivskiy, Volodymyr & Koshechko, Vyacheslav & Pokhodenko, Vitaly. (2018). Nanostructured Mechanochemically Prepared Hybrid Perovskites Based on PbI2 and Alkylammonium Halides for Optoelectronic Applications. ACS Applied Nano Materials. 1. 10.1021/acsanm.8b00881.

[8] Saravanan, C., Anbu Sujitha, S., Senthilkumaran, M. et al. Photophysical Properties of Linear, Net-structured and Branched Polybenzimidazoles. J Fluoresc 33, 125–134 (2023).

[9] da Silva Filho, José Maria & Ermakov, Victor & Marques, Francisco. (2018). Perovskite Thin Film Synthesised from Sputtered Lead Sulphide. Scientific Reports. 8. 10.1038/s41598-018-19746-8.

[10] Chang, Z., Pu, H., Wan, D., Liu, L., Yuan, J., & Yang, Z. (2009). Chemical oxidative degradation of Polybenzimidazole in simulated environment of fuel cells. Polymer Degradation and Stability, 94(8), 1206-1212. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.04.026

[11] H. Chen, S. Wang, J. Li, F. Liu, X. Tian, X. Wang, T. Mao, J. Xu, Z. Wang, Novel cross-linked membranes based on polybenzimidazole and polymeric ionic liquid with improved proton conductivity for HT-PEMFC applications, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 95 (2019) 185–194. https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2018.06.036.

[12] N.Üregen, K. Pehlivanoğlu, Y. Özdemir, Y. Devrim, Development of polybenzimidazole/graphene oxide composite membranes for high temperature PEM fuel cells, Int. J. Hydrogen Energy. 42 (2017) 2636–2647. https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2016.07.009.

[13] D. Ergun, Y. Devrim, N. Bac, I. Eroglu, Phosphoric acid doped polybenzimidazole membrane for high temperature PEM fuel cell, J. Appl. Polym. Sci. 124 (2012) E267–E277. https://doi.org/10.1002/APP.36507.

[14] M.A. Imran, T. Li, X. Wu, X. Yan, A.-S. Khan, G. He, Sulfonated polybenzimidazole/amine functionalized titanium dioxide (sPBI/AFT) composite electrolyte membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells usage, Chinese J. Chem. Eng. 28 (2020) 2425–2437. https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.05.016.

Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Matematiksel Modellemesi ve Performans Analizi

Uğur Özveren [1,*] & Dicle Eren [1]
[1] Kimya Mühendisliği Marmara Üniversitesi
ugur.ozveren@marmara.edu.tr

Özet

Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH), yüksek sıcaklıkta çalışan elektrokimyasal enerji dönüşüm sistemleri olarak sürdürülebilir enerji teknolojilerinin önemli bir bileşenini oluşturmaktadır. Bu çalışmada, hidrojen yakıtlı bir KOYH sisteminin kapsamlı matematiksel modellemesi gerçekleştirilmiş ve performans karakteristikleri detaylı olarak incelenmiştir. Geliştirilen model, Butler-Volmer kinetiği, Stefan-Maxwell difüzyon teorisi ve sıcaklığa bağlı iletkenlik parametrelerini entegre ederek sistemin gerçekçi davranışını yansıtmaktadır. 1073 K sıcaklık ve 1 atm basınç koşullarında yapılan analizler sonucunda, sistem 1322.1 mW/cm² maksimum güç yoğunluğuna 1.894 A/cm² akım yoğunluğunda ulaşmıştır. Bu işletme noktasında hücre gerilimi 0.698 V olarak ölçülmüş ve %51.3 verimlilik elde edilmiştir. Toplam alan spesifik direnç (ASR) değeri 0.2282 Ω·cm² olarak hesaplanmış olup, bu değerin %28.5'i anot aktivasyon kayıplarından, %21.7'si katot aktivasyon kayıplarından, %23.5'i omik kayıplardan ve kalan %26.3'ü konsantrasyon kayıplarından kaynaklanmaktadır. Ultra-ince elektrolit kalınlığı (5 μm) ve optimize edilmiş elektrot mikroyapısı sayesinde elde edilen bu yüksek performans değerleri, KOYH teknolojisinin ticari uygulamalar için büyük potansiyel taşıdığını göstermektedir. Bu çalışmada elde edilen bulgular, yüksek verimli KOYH sistemlerinin tasarımı ve optimizasyonu için matematiksel model parametrelerin ne kadar önemli olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH), Matematiksel Modelleme, Elektrokimyasal Kinetik, Enerji Verimliliği, Hassasiyet Analizi

Problem Durumu

Küresel enerji talebinin hızla artması ve iklim değişikliği ile mücadele gerekliliği, yüksek verimli ve düşük emisyonlu enerji dönüşüm teknolojilerinin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu bağlamda KOYH sistemleri, %60'ın üzerinde elektriksel verim potansiyelleri ve yakıt esneklikleri ile öne çıkmaktadır (Weber ve ark., 2021). Ancak, bu sistemlerin yaygın ticarileşmesi önündeki en büyük engeller arasında yüksek işletme sıcaklıkları nedeniyle oluşan malzeme degradasyonu ve karmaşık kayıp mekanizmaları yer almaktadır.

KOYH performansını etkileyen kayıplar, aktivasyon polarizasyonu, omik kayıplar ve konsantrasyon polarizasyonu olarak üç ana kategoride incelenmektedir. Aktivasyon kayıpları, elektrot-elektrolit arayüzeylerinde gerçekleşen yük transfer reaksiyonlarının kinetiğinden kaynaklanmakta ve özellikle düşük akım yoğunluklarında baskın olmaktadır (Zhang ve ark., 2024). Omik kayıplar, iyonik ve elektronik iletkenlik dirençlerinden oluşmakta ve akım yoğunluğu ile doğrusal olarak artmaktadır. Konsantrasyon kayıpları ise yüksek akım yoğunluklarında reaktant ve ürün gazlarının kütle transferi sınırlamalarından kaynaklanmaktadır.

Son yıllarda yapılan çalışmalar, nano-yapılı elektrot malzemeleri ve ince film elektrolit teknolojileri sayesinde KOYH performansında önemli iyileştirmeler sağlandığını göstermektedir (dos Santos-Gómez ve ark., 2021). Özellikle elektrolit kalınlığının 10 μm'nin altına düşürülmesi, omik kayıpları dramatik şekilde azaltarak 1 W/cm²'nin üzerinde güç yoğunluklarına ulaşılmasını mümkün kılmıştır. Bununla birlikte, bu yüksek performans değerlerinin elde edilebilmesi için sistem parametrelerinin optimize edilmesi ve kayıp mekanizmalarının detaylı olarak anlaşılması gerekmektedir.

Yöntem

Bu çalışmada, KOYH sisteminin performansını tahmin etmek için kapsamlı bir matematiksel model geliştirilmiştir. Model, termodinamik, elektrokimyasal kinetik ve kütle transfer fenomenlerini entegre ederek hücre davranışını moleküler düzeyden makroskopik ölçeğe kadar tanımlamaktadır. Modelleme yaklaşımı, NIST termodinamik veritabanından alınan sıcaklığa bağlı entalpi ve entropi değerlerini kullanarak Nernst potansiyelinin hassas hesaplanmasını içermektedir (Marcantonio ve ark., 2024).

Elektrokimyasal kinetik modellemesi için Butler-Volmer denklemi kullanılmış, anot ve katot reaksiyonları için farklı transfer katsayıları ve değişim akım yoğunlukları tanımlanmıştır. Anot tarafında hidrojen oksidasyonu için 5000 A/m² değişim akım yoğunluğu ve 100 kJ/mol aktivasyon enerjisi kullanılırken, katot tarafında oksijen redüksiyonu için 2500 A/m² değişim akım yoğunluğu ve 110 kJ/mol aktivasyon enerjisi değerleri belirlenmiştir. Bu parametreler, Ni-YSZ anot ve LSM katot malzemeleri için literatürde rapor edilen değerlerle uyumludur (dos Santos-Gómez ve ark., 2021).

Kütle transfer modellemesi için Stefan-Maxwell difüzyon denklemleri kullanılmış ve çok bileşenli gaz karışımlarının gözenekli elektrotlar içindeki transportu detaylı olarak incelenmiştir. Gözeneklilik %40, tortuozite 2.5 ve ortalama gözenek çapı 1 μm olarak belirlenmiştir. Bu parametreler kullanılarak hesaplanan sınır akım yoğunlukları, anot için 30000 A/m² ve katot için 20000 A/m² olarak bulunmuştur.

Omik kayıpların modellenmesinde, sıcaklığa bağlı iletkenlik değerleri Arrhenius tipi denklemlerle tanımlanmıştır. YSZ elektrolit için 1073 K'de 14.1 S/m iletkenlik değeri, Ni-YSZ anot için 119960.6 S/m ve LSM katot için 25492.6 S/m değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca, elektrot-elektrolit arayüzey direnci 0.005 Ω·cm² olarak modellenmiş ve sıcaklığa bağlı değişimi 30 kJ/mol aktivasyon enerjisi ile tanımlanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Geliştirilen model kullanılarak yapılan analizler, KOYH sisteminin performans karakteristiklerini detaylı olarak ortaya koymaktadır. 1073 K işletme sıcaklığında elde edilen 1.1303 V açık devre gerilimi, termodinamik hesaplamalarla mükemmel uyum göstermektedir. Maksimum güç noktasında toplam 0.432 V gerilim kaybı meydana gelmekte olup, bu kayıpların dağılımı sistem optimizasyonu için kritik bilgiler sunmaktadır.

Aktivasyon kayıplarının toplam 0.217 V ile kayıpların %50.2'sini oluşturması, elektrot kinetiğinin iyileştirilmesi gerektiğini göstermektedir. Son dönemde geliştirilen nano-yapılı elektrot malzemeleri ve infiltrasyon teknikleri bu kayıpları %30-40 oranında azaltabilmektedir (Ozmen ve ark., 2021). Omik kaybın 0.101 V ile sınırlı kalması, 5 μm elektrolit kalınlığının optimum seviyede olduğunu doğrulamaktadır. Konsantrasyon kayıplarının toplam 0.114 V değeri, gözenekli elektrot yapısının etkin kütle transferi sağladığını göstermektedir.

Parametrik analizler, sıcaklığın sistem performansı üzerindeki kritik etkisini ortaya koymaktadır. Sıcaklığın 873 K'den 1073 K'e artırılması güç yoğunluğunu yaklaşık %180 artırırken, 1273 K'e çıkıldığında bu artış %350'ye ulaşmaktadır. Ancak, yüksek sıcaklıklarda malzeme degradasyonu ve termal gerilmeler nedeniyle uzun dönem kararlılık sorunları ortaya çıkmaktadır (Shin ve ark., 2021).

Duyarlılık analizleri, anot değişim akım yoğunluğunun %50 artırılmasının maksimum güç yoğunluğunu %12.8 artırdığını, elektrolit kalınlığının 5 μm'den 10 μm'ye çıkarılmasının ise güç yoğunluğunu %18.5 azalttığını göstermektedir. Bu bulgular, yüksek performanslı KOYH tasarımında elektrolit kalınlığının minimize edilmesi ve elektrot kinetiğinin optimize edilmesinin kritik öneme sahip olduğunu doğrulamaktadır.

0.7 V işletme geriliminde sistem 1325.8 mW/cm² güç yoğunluğu ve %51.4 verimlilik sunmaktadır. Bu değerler, modern KOYH sistemleri için hedeflenen 1 W/cm² güç yoğunluğu ve %50 verimlilik kriterlerini aşmaktadır. Yakıt kullanım oranının %92 olarak belirlenmesi, sistemin hidrojen yakıtını etkin şekilde kullandığını ve minimum atık gaz ürettiğini göstermektedir.

Kaynakça

[1] Marcantonio, V., Scopel, L. (2024). Thermodynamic Models of Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs): A Review. Sustainability, 16(23), 10773.

[2] dos Santos-Gómez, L., Zamudio-García, J., Marrero-López, D. ve Ruiz-Morales, J.C. (2021). Recent progress in nanostructured electrodes for solid oxide fuel cells deposited by spray pyrolysis. Journal of Power Sources, 507, 230277.

[3] Ozmen, O., Lee, S., Hackett, G. ve Abernathy, H., Zondlo, J.W., Sabolsky, E.M. (2021). Efficient and controlled nano-catalyst solid-oxide fuel cell electrode infiltration with poly-norepinephrine surface modification. Journal of Power Sources, 485, 229232.

[4] Zhang, J., Guo, H., Lei, L. ve Shen, S., Zheng, K., Han, M. (2024). A critical review of the Butler-Volmer equation for the activation polarization of solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources, 613, 234871.

[5] dos Santos-Gómez, L., Zamudio-García, J., Marrero-López, D. ve Ruiz-Morales, J.C. (2021). Recent progress in nanostructured electrodes for solid oxide fuel cells deposited by spray pyrolysis. Journal of Power Sources, 507, 230277.

Weber, A. (2021). Fuel flexibility of solid oxide fuel cells. Fuel Cells, 21(5), 446-456.

[6] Shin, J.-S., Saqib, M., Jo, M. ve Park, K., Park, K.M., Ahn, J.S., Lim, H.-T., Park, J.-Y. (2021). Degradation Mechanisms of Solid Oxide Fuel Cells under Various Thermal Cycling Conditions. ACS Applied Materials & Interfaces, 13(42), 49868-49878.

Gelişmiş Örnekleme Simülasyonu ile Protein Konformasyonel Değişimlerinin İncelenmesi

Duygu Kaya [1,*], Türkan Haliloğlu [1] & Betül Uralcan [1]
[1] Kimya Mühendisliği Boğaziçi Üniversitesi
duygu.kaya1@boun.edu.tr

Özet

Protein katlanması, protein-ligand bağlanması ve protein-protein etkileşimi gibi birçok önemli biyolojik süreci kapsayan konformasyonel değişimlerin atomik düzeyde anlaşılması, geniş bir bilimsel ilgi alanı oluşturmakta ve yaygın uygulama potansiyeli taşımaktadır [1, 2]. Parçacıkların hız ve konumlarının zamanla evrimi ilkesine dayanan moleküler dinamik (MD) simülasyonları, bu tür biyolojik süreçlerin modellenmesine olanak tanımaktadır [3]. Ancak, nadir gerçekleşen olayların uzun zaman ölçeklerine yayılması ve düşük örnekleme verimliliği, klasik MD simülasyonlarının bu geçişleri yakalayamamasına ve sistemin serbest enerji yüzeyindeki yerel minimumlarda takılmasına neden olabilmektedir [4].

Bu sorunu aşmak amacıyla, örnekleme verimliliğini artırırken aynı zamanda serbest enerji yüzeyinin doğru bir şekilde yeniden inşasını mümkün kılan gelişmiş örnekleme yöntemlerinden biri olan iyi huylu metadinamik (well-tempered metadynamics, WTMetaD) yöntemi kullanılmıştır. İyi huylu metadinamik yönteminin başarısı büyük ölçüde, sistemdeki yavaş geçişleri tanımlayabilen uygun kolektif değişkenlerin (collective variables) seçimine bağlıdır [5].

Bu çalışmada, adenilat kinaz (AdK) proteininde menteşe tabanlı alan hareketlerini incelemek amacıyla özelleştirilmiş bir kolektif değişken önerilmiştir. Menteşe bölgeleri, elastik ağ modelleri (elastic network models, ENM) kullanan HingeProt [6] sunucusu aracılığıyla belirlenmiştir. Ardından, bu menteşe rezidülerinin (hinge residues) hedef konformasyona göre kök-ortalama-kare sapmasına (root mean square deviation, RMSD) dayalı bir kolektif değişken tanımlanmıştır. Menteşe rezidüleri proteinlerde farklı rijit bölgeler arasında esneklik sağlayan bağlantı noktaları işlevi gören spesifik amino asitlerdir [6]. Konformasyonel değişikliklerin ayrıntılı biçimde incelenebilmesi için serbest enerji yüzeyleri oluşturulmuş ve yakınsama analizleri gerçekleştirilmiştir. Bulgularımız, elastik ağ modellerinden türetilen menteşe rezidü tabanlı kolektif değişkenlerin, biyolojik olarak anlamlı geçişlerde gözlemlenen hareketleri başarılı bir şekilde temsil edebildiğini göstermektedir. Bu çalışma, mekanistik bilgiye dayalı kolektif değişken tasarımının önemini vurgulamakta ve gelişmiş örnekleme teknikleri kullanılarak karmaşık protein dinamiklerinin araştırılmasında genelleştirilebilir bir yaklaşım sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Moleküler Dinamik, Gelişmiş Örnekleme Yöntemleri, Metadinamik, Protein Konformasyonları, Kolektif Değişkenler, Menteşe Residüleri

Problem Durumu

Proteinlerin üç boyutlu yapısı, çevresel koşullara bağlı olarak DNA, iyonlar, ilaçlar, lipidler ve diğer proteinler gibi çeşitli moleküllerle etkileşime girme kapasitelerini belirler [7]. Sıcaklık, basınç ve pH gibi çevresel faktörlerdeki değişiklikler, proteinlerin statik yapılar değil, dinamik sistemler olduğunu ortaya koymaktadır. Bu dinamikler, düşük ve yüksek enerjili durumlar arasındaki geçiş yollarını içeren sürekli bir konformasyonel uzayı tanımlar. Bu uzayın ayrıntılı biçimde incelenmesi, protein dinamiklerinin daha iyi anlaşılması açısından kritik öneme sahiptir [7]. Moleküler dinamik (MD) simülasyonları, bu konformasyonel uzaydaki olası yapıların örneklenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyomoleküler sistemler, çok sayıda yerel minimuma sahip karmaşık serbest enerji yüzeylerine sahiptir ve bu da geleneksel MD simülasyonları kullanıldığında konformasyonel uzayın yetersiz örneklenmesine yol açar [8]. Klasik MD simülasyonlarının doğasında var olan zorlukları aşmak için paralel temperleme (replica exchange molecular dynamics, REMD), şemsiye örnekleme (umbrella sampling) ve metadinamik gibi gelişmiş örnekleme algoritmaları umut verici stratejiler olarak ortaya çıkmıştır [9]. Paralel temperleme yönteminde, birkaç kopya, farklı sıcaklıklarda MD simülasyonları kullanılarak paralel olarak simüle edilir. MD simülasyonlarında Metropolis kriteri kullanılarak iki komşu kopya değiştirilir; bu nedenle, her kopya hem yüksek hem de düşük sıcaklıkları deneyimleyebilir ve yüksek sıcaklıklardaki büyük konformasyonel değişiklikleri ve düşük sıcaklıklardaki kararlı konformasyonları keşfederek gelişmiş konformasyonel örneklemeye olanak tanır [10]. Metadinamik, biyomoleküllerin çok boyutlu/karmaşık serbest enerji manzaralarını aramak için bir başka gelişmiş örnekleme algoritmasıdır. Metadinamik, kolektif değişken uzayına geçmişe bağlı bir önyargı potansiyelini yinelemeli olarak ekleyerek serbest enerji minimumunu kademeli olarak doldurur ve yüksek enerji engellerini aşar. Böylece simülasyon, çeşitli konformasyonların örneklenmesini kolaylaştırır ve geleneksel MD'nin ulaşamayacağı zaman ölçeklerinde meydana gelebilecek nadir olayların incelenmesine olanak tanır [11].

Yöntem

Metadinamik, sistemin daha önce örneklenmiş durumlara tekrar dönmesini engellemek amacıyla geçmişe bağımlı bir önyargı (bias) potansiyeli tanımlayan güçlü bir gelişmiş örnekleme tekniğidir [5]. Bu yöntem, sistemin serbest enerji yüzeyine, seçilen kolektif değişkenlere bağlı olarak Gauss fonksiyonu şeklinde potansiyellerin eklenmesiyle uygulanır. Zamanla eklenen bu potansiyeller, serbest enerji kuyularını doldurarak sistemin yerel minimumlardan çıkmasını ve daha geniş bir konformasyonel uzayı keşfetmesini mümkün kılar [5].

Metadinamik yönteminin önemli bir türevi olan iyi huylu metadinamik, zamanla eklenen Gauss potansiyellerinin yüksekliğini kademeli olarak azaltır. Bu yaklaşım, sistemin aşırı sapma potansiyeli biriktirmesini engeller; böylece serbest enerji kuyularının aşırı doldurulması önlenerek gerçek serbest enerji yüzeyine daha düzgün bir yakınsama sağlanır [12].

Metadinamik simülasyonlarının başarısı, büyük ölçüde serbest enerji yüzeyinde örnekleme yapılacak temel serbestlik derecelerini doğru şekilde temsil eden kolektif değişkenlerin seçimine bağlıdır [5]. Bu çalışmada, kolektif değişken olarak hedef yapıya göre menteşe rezidülerinin kök ortalama kare sapması kullanılmıştır.

Bu rezidülerin belirlenmesinde HingeProt sunucusu kullanılmıştır. HingeProt, proteinleri elastik ağ modeli kullanarak rijit parçalar ve bu parçaları birbirine bağlayan menteşe bölgelerini otomatik olarak ayırır. Bu yöntem, geniş bir protein veri kümesi üzerinde test edilerek yüksek doğruluk ve güvenilirlik sergilemiştir [6].

Önerilen modelin doğruluğunu değerlendirmek amacıyla, deneysel çalışmalar ve MD simülasyonlarında kapsamlı biçimde incelenmiş olan AdK proteini tercih edilmiştir. AdK, enerji metabolizması ve hücre sinyallemesi süreçlerinde kritik rol oynayan bir fosfotransferaz enzimidir [13]. Simülasyonlar, PLUMED ve GROMACS yazılımları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, protein konformasyonel dinamiklerini incelemek amacıyla çeşitli yapısal ve serbest enerji yüzeyi analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizlere başlamadan önce, simülasyonun yakınsamaya ulaşıp ulaşmadığı hata-blok analizi yöntemi ile değerlendirilmiştir. AdK proteini; LID, NMP ve çekirdek (core) olmak üzere üç ana yapısal bölgeden oluşmaktadır. Konformasyonel değişiklikler sırasında özellikle LID ve NMP bölgeleri önemli rol oynamakta ve büyük ölçekli yapısal değişikliklere uğramaktadır. Yapısal analizler kapsamında; kök-ortalama-kare sapma, dönme yarıçapı (radius of gyration), ve LID–çekirdek ile NMP–çekirdek bölgeleri arasındaki mesafe ve açı gibi ölçütler değerlendirilmiştir. Bu analizler, farklı yapısal alanların esneklik ve kararlılık düzeylerine ilişkin önemli bilgiler sunmuştur. Bulgular, literatürdeki verilerle karşılaştırılmış ve kullanılan metodolojinin büyük ölçekli konformasyonel geçişleri etkili biçimde yakalayabildiği doğrulanmıştır. Elde edilen sonuçlar, sistemin hedef yapıya hızlı ve kararlı biçimde ulaşabildiğini ve çeşitli konformasyonların başarıyla örneklendiğini göstermektedir. Özellikle mesafe ve açı analizleri, LID bölgesinin NMP bölgesine kıyasla daha yüksek dinamik davranış sergilediğini ortaya koymuştur. Ayrıca, zamanla Gauss yüksekliğindeki azalma, iyi huylu metadinamiğin karakteristik özelliği olan önyargı potansiyelinin giderek düşmesini ve serbest enerji kuyularının aşırı doldurulmasının önlendiğini kanıtlamıştır. Tüm bu bulgular, menteşe rezidülerine dayalı olarak tanımlanan kolektif değişkenin, konformasyonel geçişleri yakalama konusunda yüksek örnekleme verimliliğine sahip olduğunu ve diğer kolektif değişken türlerine kıyasla hedef yapıya daha kısa sürede ve daha düşük kök-ortalama-kare-sapma ile ulaşabildiğini göstermektedir.

Kaynakça

[1] Englander, S. W. and L. Mayne, “The nature of protein folding pathways”, Proceedings of the National Academy of Sciences, Vol. 111, No. 45, 15873–15880, 2014.

[2] Kappel, K., Y. Miao and J. A. McCammon, “Accelerated molecular dynamics simulations of ligand binding to a muscarinic G-protein-coupled receptor”, Quarterly Reviews of Biophysics, Vol. 48, No. 4, 479–487, 2015.

[3] Dror, R. O., R. M. Dirks, J. Grossman, H. Xu and D. E. Shaw, “Biomolecular simulation: A computational microscope for molecular biology”, Annual Review of Biophysics, Vol. 41, No. 1, 429–452, 2012.

[4] Abrams, C. and G. Bussi, “Enhanced sampling in molecular dynamics using metadynamics, Replica-Exchange, and Temperature-Acceleration”, Entropy, Vol. 16, No. 1, 163–199, 2014.

[5] Bussi, G. and D. Branduardi, Free-energy calculations with metadynamics: Theory and Practice, 1–49, John Wiley & Sons, Ltd, 2015.

[6] Emekli, U., D. Schneidman-Duhovny, H. J. Wolfson, R. Nussinov and T. Haliloglu,“HingeProt: Automated prediction of hinges in protein structures”, Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics, Vol. 70, No. 4, 1219–1227, 2008.

[7] Zwanzig, R., A. Szabo and B. Bagchi, “Levinthal’s paradox.”, Proceedings of the National Academy of Sciences, Vol. 89, No. 1, 20–22, 1992.

[8] Miao, Y. and J. McCammon, “Unconstrained enhanced sampling for free energy calculations of biomolecules: A Review”, Molecular Simulation, Vol. 42, 1046–1055, 2016.

[9] Lazim, R., D. Suh and S. Choi, “Advances in molecular dynamics simulations and enhanced sampling methods for the study of protein systems”, International Journal of Molecular Sciences, Vol. 21, 2020.

[10] Spiwok, V., Z. Sucur and P. Hosek, “Enhanced sampling techniques in biomolecular simulations”, Biotechnology Advances, Vol. 33, No. 6, Part 2,1130–1140, 2015.

[11] Barducci, A., M. Bonomi and M. Parrinello, “Metadynamics”, WIREs Computational Molecular Science, Vol. 1, No. 5, 826–843, 2011.

[12] Barducci, A., G. Bussi and M. Parrinello, “Well-Tempered Metadynamics: A smoothly converging and tunable free-energy method”, Phys. Rev. Lett., Vol. 100, No. 4, 020603, 2008.

[13] Dzeja, P. and A. Terzic, “Adenylate kinase and AMP signaling networks: Metabolic monitoring, signal communication and body energy sensing”, International Journal of Molecular Sciences, Vol. 10, 1729–72, 2009.

Al@Zıf-8 Kompozit Hidrojeli Üzerınde Pb(Iı) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Uğur Özveren [1,*] & Derya Ozan Kaya [1]
[1] Kimya Mühendisliği Marmara Üniversitesi
ugur.ozveren@marmara.edu.tr

Özet

Bu çalışma, AL@ZIF-8 kompozit hidrojeli kullanılarak Pb(II) iyonlarının tutunma (adsorpsiyon) kinetiğini yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve Dumwald-Wagner modelleri üzerinden incelemektedir. Adsorpsiyon kinetiği, su arıtma süreçlerinde ağır metallerin ne kadar hızlı ve hangi yollarla uzaklaştırıldığını anlamak açısından büyük önem taşımaktadır. Araştırmada, farklı ZIF-8 yükleme oranlarının (%2, %4 ve %6), sıcaklıkların (23 °C, 40 °C ve 50 °C) ve 500 mg/L Pb(II) derişiminin kinetik davranış üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Pb(II) miktarı titrasyon yöntemiyle belirlenmiştir.

Yalancı birinci derece modeli genellikle fiziksel tutunmayı (iyonların yüzeye zayıf çekim kuvvetleriyle bağlanması), yalancı ikinci derece modeli kimyasal tutunmayı (iyonların yüzeyle güçlü bağlar kurarak tutulması) açıklamaktadır. Dumwald-Wagner modeli ise parçacık içi yayınımı (iyonların yüzeye ulaştıktan sonra gözeneklerden ilerleyerek iç kısımlara taşınması) dikkate almaktadır.

Sonuçlar, düşük ZIF-8 oranlarında (%2) ve 23 °C'de yalancı ikinci derece modelin genel olarak baskın olduğunu, ancak yalancı birinci derece ($R^2 \approx 0.8102$, $k_1 \approx 0.0177$ dk^{-1}) ve Dumwald-Wagner ($R^2 \approx 0.8032$) modellerinin de belirgin katkı sunduğunu göstermiştir. %4 yüklemede yalancı ikinci derece model en yüksek uyumu vermekte ($R^2 > 0.98$) ve kimyasal tutunmanın öne çıktığı anlaşılmaktadır. %6 yüklemede de yalancı ikinci derece model güçlü uyumunu sürdürmekte (ör. $R^2 \approx 0.9814$, k_2 belirgin şekilde artmakta), fakat parçacıklar arası etkileşim nedeniyle yayınım sınırlanmakta ve Dumwald-Wagner modelinin uyumu azalmaktadır.

Sıcaklık arttıkça kimyasal tutunma hızı yükselmekte, fiziksel tutunmanın katkısı zayıflamakta ve parçacık içi yayınım sınırlı da olsa devam etmektedir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, tutunma sürecinin tek bir mekanizmaya indirgenemeyeceğini; düşük yüklemelerde yayınım ve fiziksel tutunmanın birlikte etkili olduğunu, orta ve yüksek yüklemeler ile yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal bağlanmanın daha baskın hale geldiğini ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: AL@ZIF-8 Kompozit Hidrojel, Pb(II) Adsorpsiyonu, Adsorpsiyon Kinetiği, Yalancı İkinci Mertebe Model, Ağır Metal Giderimi

Problem Durumu

Ağır metal kirliliği, özellikle Pb(II) iyonlarının su kaynaklarında birikmesiyle çevresel sürdürülebilirlik ve insan sağlığı açısından ciddi bir sorun oluşturmaktadır. Bu nedenle adsorpsiyon kinetiğinin ayrıntılı biçimde anlaşılması, ağır metallerin uzaklaştırılmasına yönelik yeni arıtım stratejilerinin geliştirilmesi açısından kritik öneme sahiptir. Geleneksel arıtım yöntemleri yüksek maliyet ve sınırlı verimlilik nedeniyle çoğu zaman yetersiz kalırken, adsorpsiyon temelli yaklaşımlar düşük maliyetli, uygulanabilir ve ölçeklenebilir bir alternatif sunmaktadır. Ancak, süreçte hız sınırlayıcı basamakların net olarak tanımlanamaması, mekanizma çözümlemelerini ve uygulamalara aktarılmasını güçleştirmektedir.

Bu çalışma, 500 mg/L Pb(II) derişiminde, AL@ZIF-8 kompozitlerinde farklı ZIF-8 yükleme oranlarının (%2, %4 ve %6) ve sıcaklık koşullarının (23 °C, 40 °C, 50 °C) adsorpsiyon kinetiğine etkilerini incelemektedir. Bulgular, düşük yüklemelerde kinetik uyumun fiziksel tutunma ve parçacık içi yayınımla ilişkili olduğunu, yükleme oranı yükseldikçe parçacıklar arası etkileşim ve gözenek tıkanıklığı nedeniyle difüzyonun sınırlanarak kimyasal bağlanmanın baskın hale geldiğini göstermektedir. Ayrıca sıcaklık artışı, kimyasal etkileşimlerin hızını artırırken, parçacık içi yayınımın katkısını zayıflatmaktadır.

Literatürdeki çalışmalar da bu sonuçları destekler niteliktedir. Tsai [1], ZIF-8'in gözenek boyutlarının Pb(II) iyonlarının hidrat çapıyla tam örtüşmediğini belirtmiştir. Salvestrini [2], yalancı birinci dereceden kinetiği Langmuir izoterminin türevsel formu üzerinden inceleyerek fiziksel etkileşimlerle ilişkisini vurgulamıştır. Simonin ve arkadaşları [3], kimyasal etkileşimlerin baskın olduğu koşullarda yalancı ikinci dereceden modelin daha uygun olduğunu bildirmiştir. Mbadcam ve arkadaşları [4], kil mineralleri üzerinde yürüttükleri Pb(II) adsorpsiyonu çalışmalarında kinetik parametrelerin logaritmik grafiklerle hesaplanmasını önermiştir. Yu ve arkadaşları [5] ise kinetik çözümlemelerde kütle dengesi yaklaşımının önemini ortaya koymuştur.

Yöntem

Araştırma, AL@ZIF-8 kompozit hidrojeli üzerinde Pb(II) adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve Dumwald-Wagner modelleri ile değerlendirilmesini içermektedir. Kompozit, ZIF-8 nanopartiküllerinin alginat matrise %2, %4 ve %6 oranlarında yüklenmesiyle hazırlanmış olup, hidrojeller kalsiyum iyonlarıyla çapraz bağlanmıştır. Deneyler kesikli sistemde gerçekleştirilmiş; başlangıç Pb(II) konsantrasyonu 500 mg/L ve sıcaklıklar 23–50 °C olarak ayarlanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi q_t, Yu ve arkadaşlarının [5] formülüyle hesaplanmıştır:

$q_t = (C_0 – C_t) \times V / m$

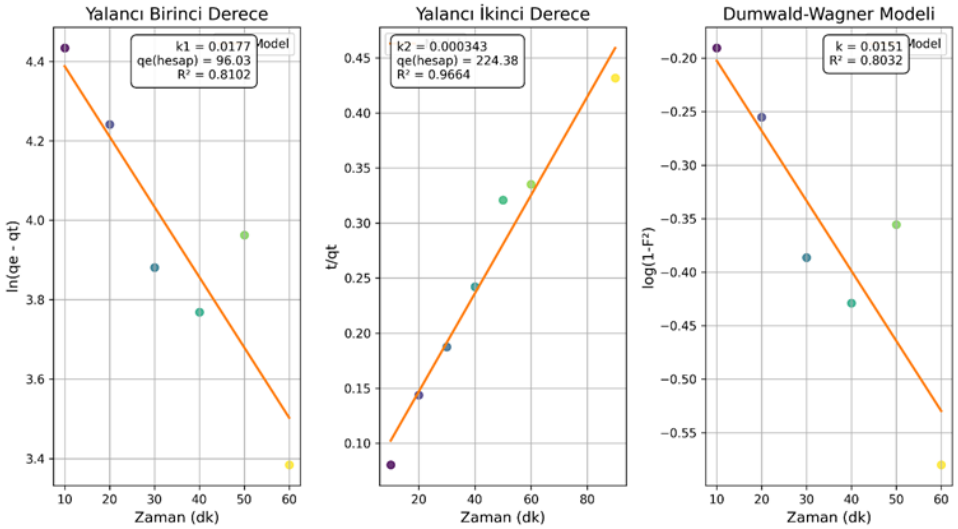
Zaman bağımlı veriler, modellerle analiz edilmiştir.

- **Yalancı birinci mertebe (PFO):** Salvestrini [2]'ye göre $dq/dt = k_1 (q_e – q_t)$; entegre edilmiş form $\log(q_e – q_t) = \log(q_e) – (k_1/2.303)\ t$.
- **Yalancı ikinci mertebe (PSO):** Ho ve McKay [6]'e göre $dq/dt = k_2 (q_e – q_t)^2$; lineer form $t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + (1/q_e)\ t$.
- **Dumwald-Wagner (D–W):** Abdul Karim ve arkadaşlarına [7] göre $\log(1 – (q_t/q_e)^2) = – (k / 2.303)\ t$ (alternatif: $\log(1 – (q_t/q_e)^2) = – k\ t$).

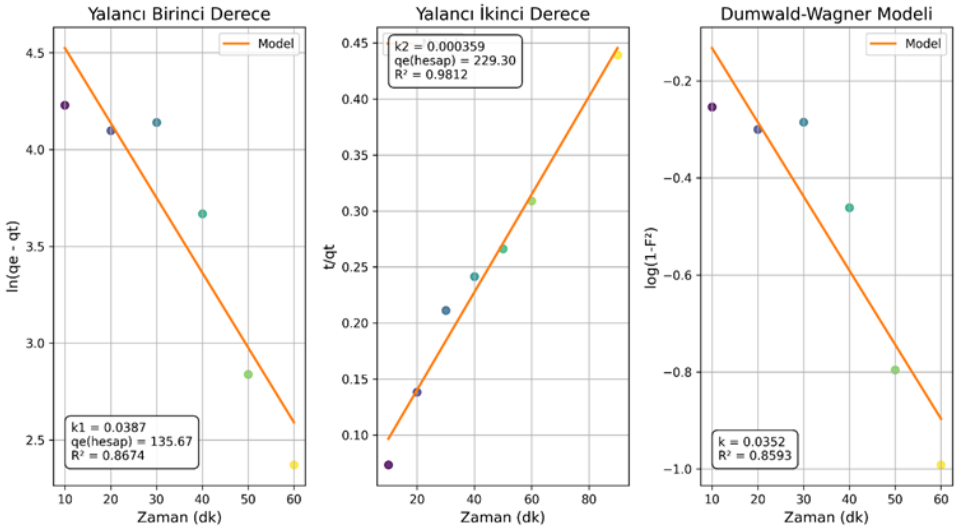
Modellerin uyumu R^2 ile değerlendirilmiş, mekanizmalar karşılaştırılmıştır. Pb(II) iyon miktarı titrasyon ile tayin edilmiştir; deneyler üç kez tekrarlanmış ve standart sapmalar hesaplanmıştır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

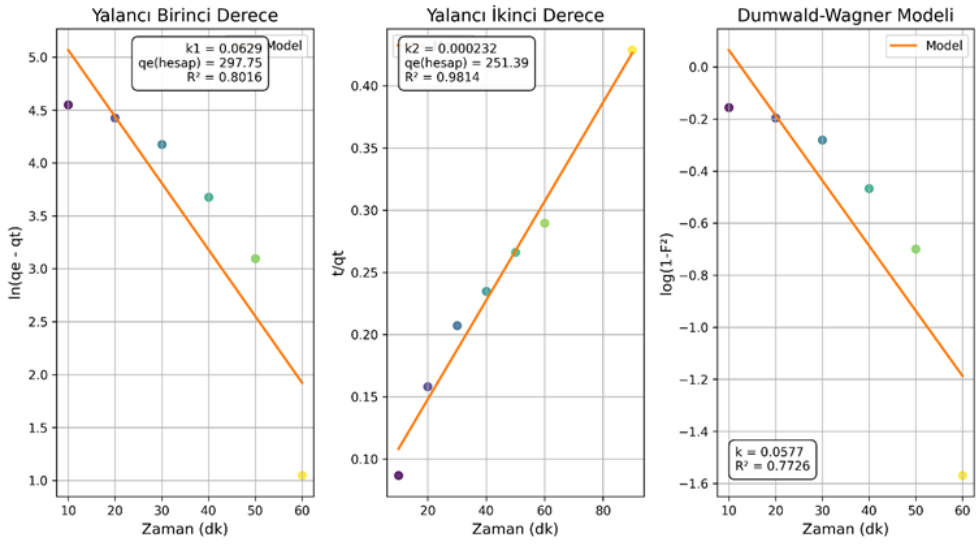
500 mg/L Pb(II) derişiminde AL@ZIF-8 kompozitinin adsorpsiyon kinetiği incelendiğinde, yalancı ikinci derece model ile yüksek uyum gözlenmektedir. Bununla birlikte, %2 ZIF-8 yüklemesi ve 23 °C sıcaklık koşullarında yalancı birinci derece ($R^2 \approx 0.8102$, $k_1 \approx 0.0177$ dk^{-1}) ve Dumwald-Wagner modeli ($R^2 \approx 0.8032$) de belirgin katkı sağlamaktadır.



(a)



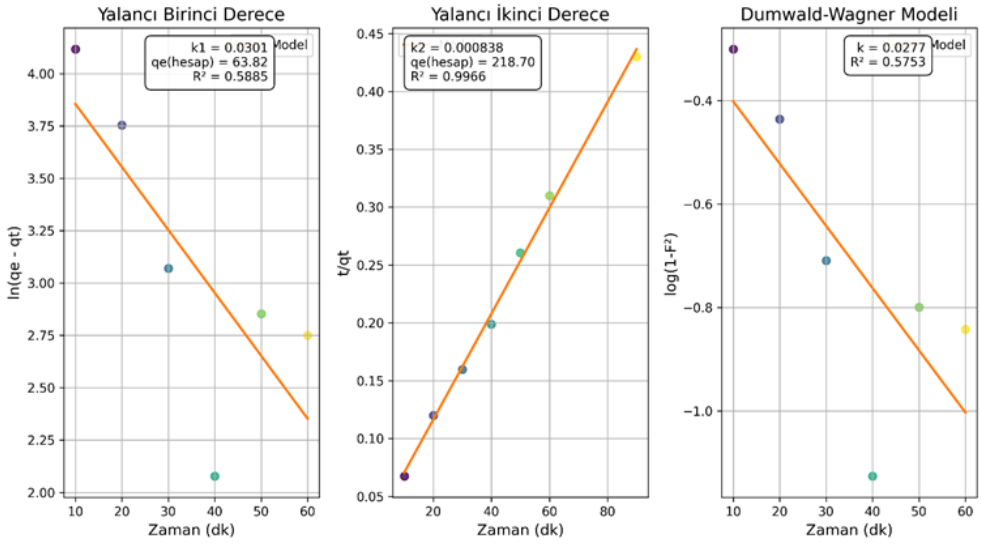
(b)



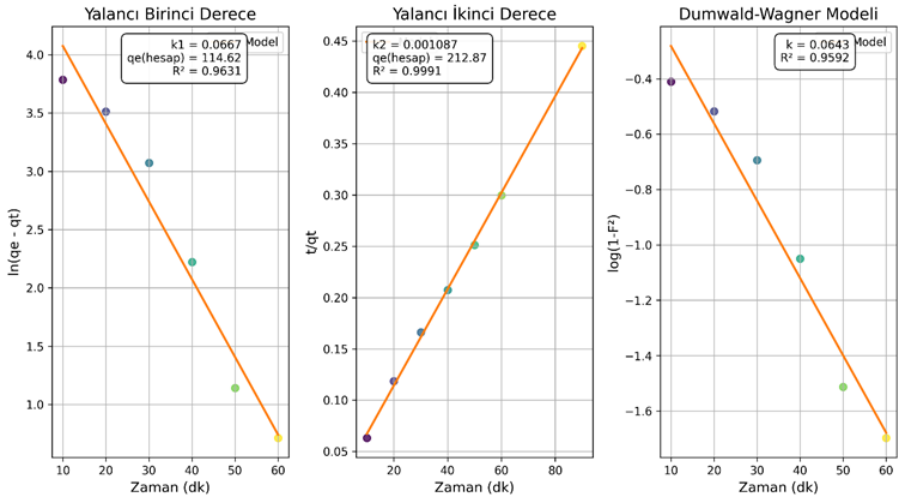
(c)

Şekil 1: 23 °C sıcaklık ve 500 mg/L Pb(II) konsantrasyonu koşullarında, ZIF-8 yükleme oranlarının (a) %2, (b) %4 ve (c) %6 adsorpsiyon kinetiğine etkilerinin değerlendirilmesi.

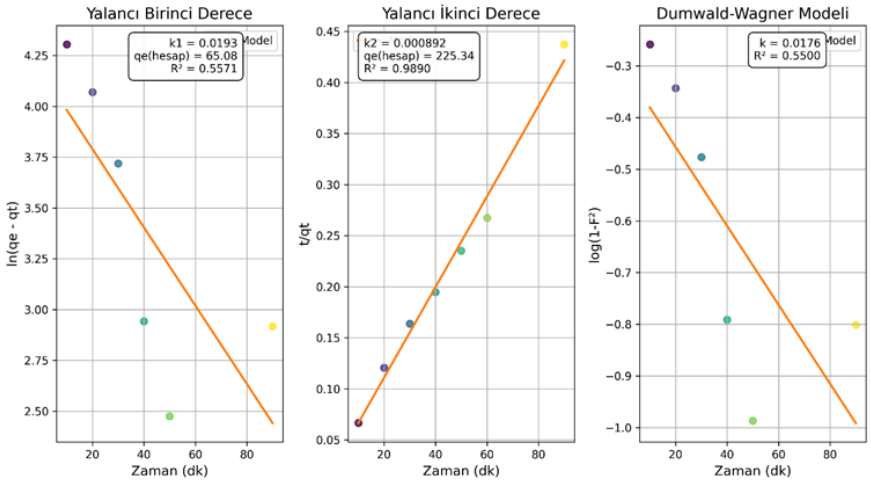
%4 ZIF-8 yüklemesinde yalancı ikinci derece model en yüksek uyumu vermekte ve yüksek R^2 değeriyle öne çıkmaktadır. Bu koşullarda kimyasal adsorpsiyonun baskın hale geldiği görülmektedir. %6 yüklemede de yalancı ikinci derece model güçlü bir uyum sergilemekte (ör. $R^2 \approx 0.9814$) ve hız sabiti k_2 belirgin şekilde artmaktadır. Ancak bu yüksek yükleme oranlarında parçacıklar arası etkileşim difüzyonu sınırlayarak Dumwald-Wagner modelinin uyumunu zayıflattığı anlaşılmaktadır.



(a)



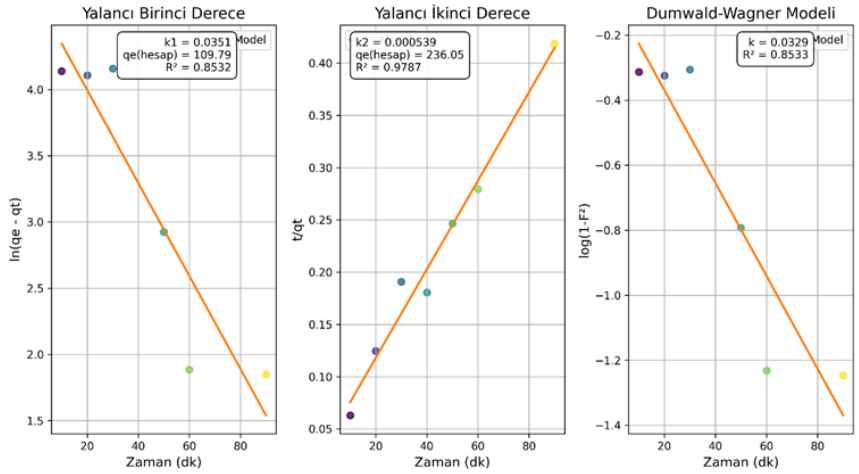
(b)



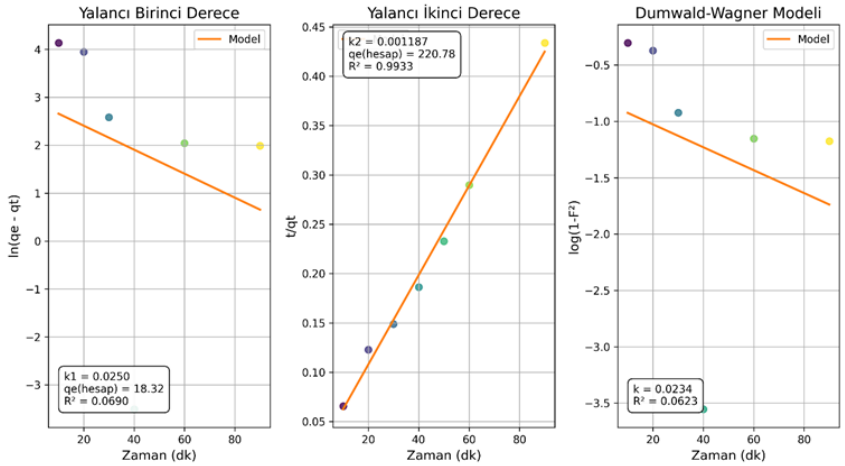
(c)

Şekil 2: 40 °C sıcaklık ve 500 mg/L Pb(II) konsantrasyonu koşullarında, ZIF-8 yükleme oranlarının (a) %2, (b) %4 ve (c) %6 adsorpsiyon kinetiğine etkilerinin değerlendirilmesi.

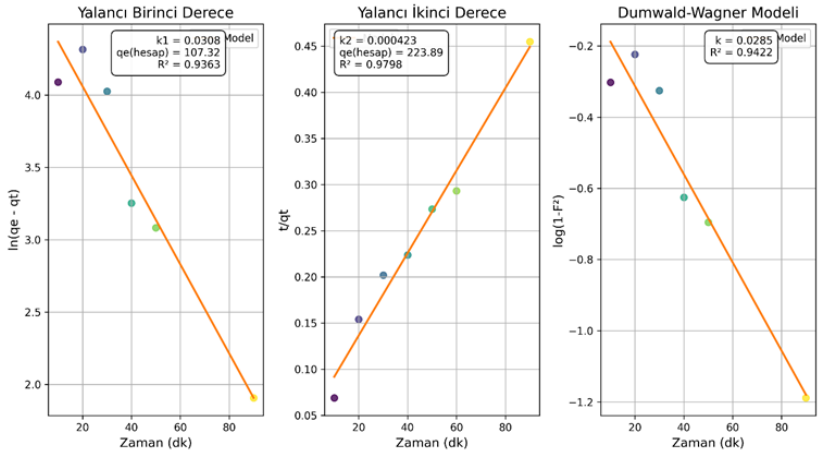
%4 ZIF-8 yüklemesinde yalancı ikinci derece model en yüksek uyumu vermekte ve yüksek R^2 değeriyle öne çıkmaktadır. Bu aşamada kimyasal adsorpsiyon baskın hale gelirken, fiziksel adsorpsiyonun katkısı azalmaktadır. %6 yüklemede ise yalancı ikinci derece model yine güçlü bir uyum sergilemekte (ör. $R^2 \approx 0.9814$). Ancak bu yüksek yükleme oranlarında parçacıklar arası etkileşim ve olası agregasyon difüzyonu sınırlayarak Dumwald-Wagner modelinin uyumunu zayıflatmakta, fiziksel adsorpsiyonun etkisini de azaltmaktadır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3: 50 °C sıcaklık ve 500 mg/L Pb(II) konsantrasyonu koşullarında, ZIF-8 yükleme oranlarının (a) %2, (b) %4 ve (c) %6 adsorpsiyon kinetiğine etkilerinin değerlendirilmesi.

50 °C'de benzer eğilim devam etmekte olup, düşük yüklemelerde k_2 değerinde artış ve q_e'nin yeniden dağılımı gözlenmektedir. 500 mg/L derişimde yalancı ikinci derece model için genellikle $R^2 > 0.966$ elde edilmekte; düşük yüklemelerde k_2 artışı belirginleşirken, intrapartikül difüzyonun katkısı sınırlı da olsa sürmekte ve bu nedenle R^2 değerlerinde düşüşler görülebilmektedir. Modeller arasındaki benzerlikler (ör. $k_1/k \approx 1.02–1.17$), difüzyon ile yüzey reaksiyonlarının eşdeğer düzeyde etkili olabileceğini göstermektedir. Bu bulgular, temas süresinin belirlenmesi ve reaktör tasarımında pratik optimizasyon için yol gösterici niteliktedir. 500 mg/L koşullarında yüksek sıcaklık ile orta–yüksek ZIF-8 yüklemesi, hızlı giderim performansını genel olarak desteklemektedir.

Kaynakça

[1] C.-W. Tsai, Synthesis and absorptive properties of metal-loaded nano-sized zinc zeolitic 2-methylimidazolate frameworks (ZIF-8) with applications in heterogeneous catalysis. University of the Free State, 2014.

[2] S. Salvestrini, "Analysis of the Langmuir rate equation in its differential and integrated form for adsorption processes and a comparison with the pseudo first and pseudo second order models," Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, vol. 123, no. 2, pp. 455–472, 2018.

[3] J.-P. Simonin, "On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics," Chemical Engineering Journal, vol. 300, pp. 254–263, 2016.

[4] J.K. Mbadcam, et al., "Kinetic and equilibrium studies of the adsorption of lead (II) ions from aqueous solution onto two Cameroon clays: Kaolinite and smectite," Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, vol. 3, no. 11, pp. 290–297, 2011.

[5] F. Yu, et al., "Adsorption of lead on multi-walled carbon nanotubes with different outer diameters and oxygen contents: kinetics, isotherms and thermodynamics," Journal of Environmental Sciences, vol. 25, no. 1, pp. 195–203, 2013.

[6] Y.-S. Ho and G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," Process Biochemistry, vol. 34, no. 5, pp. 451–465, 1999.

[7] S.K. Abdul Karim, et al., "Banana fibers as sorbent for removal of acid green dye from water," Journal of Chemistry, vol. 2016, Article ID 9648312, 2016.

Romatoid Artrit Tedavisinde Nanopartikül Tabanlı Sistemlere Ait Sitotoksisite Belirleyicilerinin Bibliyografik Analizi

Elif Yıldırım [1,*], Irem Çakır [1] & Nazar Ileri Ercan [1]
[1] Kimya Mühendisliği Orta Doğu Teknik Üniversitesi
zeyelifyildirim@gmail.com

Özet

Son yıllarda, romatoid artrit tedavisinde nanopartikül tabanlı tedavi yaklaşımları geleneksel tedavi yöntemlerine kıyasla daha hedefe yönelik ve güvenli çözümler sunma potansiyeli sebebiyle giderek artan sayıda bilimsel çalışmada öne çıkmaktadır. Bu nanoilaç formülasyonlarının hücreler üzerindeki potansiyel toksik veya toksik olmayan etkilerinin iyi anlaşılması, daha güvenli ve etkili tedavilerin geliştirilebilmesi açısından kritiktir. Bu amaçla, literatürde romatoid artrit tedavisi için tasarlanmış nanopartikül formülasyonları ve sitotoksisite verilerini sistematik olarak analiz edebilmek adına 56 yayından elde edilen 2060 deneysel veri içeren kapsamlı bir veri seti oluşturulmuştur. Her bir veri, nanopartikülün fizikokimyasal karakteristik özellikleri, test edildiği hücrelere ait özellikler ve toksisite deney koşulları gibi sitotoksisiteyi etkileyebilecek 23 farklı özellikle tanımlanmıştır. Daha sonra bu veri seti, temel dağılım özellikleri ve özellikler arasındaki olası ilişkilerin ortaya konabilmesi amacıyla veri analiz yöntemlerine tabi tutulmuştur. Bu amaçla pivot tablolar, balon grafikleri ve benzeri istatiksel görselleştirme metodları kullanılmıştır. Bu yaklaşım literatürdeki farklı çalışmalar arasındaki olası eğilimlerin ve varyasyonların genel bir çerçevede anlaşılmasını sağlamış ve gelecekte ileri düzey makine öğrenmesi modelleri geliştirilmesi için bir temel oluşturmuştur. Sonuç olarak bu çalışma, romatoid artrit tedavisi için sentezlenen çeşitli nanopartiküllerin sitotoksisite davranışını veri analizi metodolojileri aracılığıyla incelemeyi amaçlamaktadır. Elde edilen bulgular nanomalzemelerin toksik etkilerini öngörebilme konusunda önemli ipuçları sunmakta ve gelecekte daha güvenli nanotedavi formülasyonların geliştirilmesine katkı sağlamaktadır. Gelecek çalışmalarda mevcut bulguların daha derin ve kapsamlı analiz yöntemleri ile zenginleştirilmesi hedeflenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Nanoilaç, Nanopartikül Tedavisi, Toksisite Analizi, Romatoid Artrit

Teşekkür: Bu çalışma, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Araştırma Fonu'nun Araştırma Üniversiteleri Destek Programı (ADEP) kapsamında, ADEP-304-2024-11452 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Problem Durumu

Romatoid artrit, eklem iltihabı ile kendini gösteren ve ağrı, şişlik ve hareket kısıtlılığına yol açarak hastanın yaşam kalitesini önemli ölçüde olumsuz etkileyen kronik bir otoimmün hastalıktır [1]. Hastalığın patogenezi henüz tam anlamıyla çözülememiş olup, kesin bir tedavi yöntemi bulunmamaktadır [2]. Son yıllarda, nanopartikül tabanlı tedavi çalışmaları romatoid artrit tedavisinde etkin ve umut vadeden bir tedavi yöntemi olarak öne çıkmaktadır. Nanopartikül sistemleri, ilaçların doğrudan hedef dokuya taşınabilmeleri, yüksek biyouyumluluk sunmaları ve kontrollü bir şekilde salınabilmeleri sayesinde geleneksel yöntemlere kıyasla önemli avantajlar sunar [3]. Bu kapsamda yürütülen çalışmalarda geliştirilen nanopartikül sistemlerine ait fizikokimyasal özellikler, test edildikleri hücre hatları ve test koşulları ile birlikte sitotoksisite sonuçları detaylı bir şekilde raporlanmaktadır. Ancak bu bilgilerin heterojen, yüksek boyutlu ve çok ilişkili yapıda olması doğrudan analiz edilmesi ve yorumlanmasını oldukça güçleştirmektedir [4-8]. Literatürdeki bu dağınık yapı, deneysel verilerin bir bütün olarak değerlendirilmesini ve karşılaştırmalı analizlerin yapılmasını önemli ölçüde kısıtlamaktadır. Bu bağlamda nanopartikül sistemlerine ilişkin mevcut in vitro verilerin sistematik ve bütüncül bir yaklaşımla analiz edilmesi kritik bir ihtiyaç haline gelmiştir [9-10]. Bu verilerin sistematik bir şekilde analiz edilmesi, gelecekte geliştirilecek nanopartikül formülasyonlarına dair anlamlı çıkarımlar elde etmek ve tasarım süreçlerinin daha bilinçli şekilde yönlendirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Özellikle hangi nanopartikül sistemlerinin hangi spesifik koşullar sayesinde daha düşük veya yüksek toksisite gösterdiğinin belirlenmesi, gelecekteki formülasyon çalışmalarına yön verebilir. Ayrıca bu analizler sayesinde, in vivo ve klinik aşamalara geçmeden önce etkili ve biyouyumlu potansiyel nanoilaç sistemlerinin belirlenmesi sağlanabilir. Bu sayede, zaman ve kaynak israfı minimize edilerek deneysel süreçlerin verimliliği artırılabilir ve aynı zamanda en umut vadeden adaylara odaklanılarak klinik başarı potansiyeli daha yüksek formülasyonların geliştirilmesi sağlanabilir.

Yöntem

Romatoid artrit tedavisine yönelik literatürde raporlanan nanopartikül temelli ilaç taşıma sistemleri ve bunlara ait in vitro sitotoksisite sonuçları derlenerek 56 yayından 2060 deneysel veri içeren kapsamlı bir veri seti oluşturulmuştur. Bu veri setine nanopartiküllerin toksisite profili üzerinde doğrudan ya da dolaylı etkisi olabileceği öngörülen tüm fizikokimyasal, biyolojik ve deneysel koşul parametreleri dahil edilmiştir. Herhangi bir veri toplama kriteri oluşturulmadan, literatürde verileri mevcut olan çalışmalar değerlendirmeye alınarak veri setinin literatürdeki gerçek deneysel eğilim ve dağılımları temsil etmesi hedeflenmiştir. Analiz sürecinden önce veri seti detaylı bir ön işleme aşamasından geçirilmiş, tüm özellikler, birimler ve veriler standardize edilerek uyumlu hale getirilmiştir. Veri setindeki değişkenlerin dağılım yapısını incelemek ve genel özelliklerini ortaya koymak amacıyla istatiksel ve karşılaştırmalı analizler yapılmıştır. Bu amaçla pivot tablolar, balon grafikler, pasta grafikler ve benzeri görselleştirme yöntemleri kullanılmıştır. Bu analiz yaklaşımıyla literatürde raporlanmış romatoid artrit için geliştirilen in vitro nanopartikül sistemlerinin genellenebilir bir çerçevede değerlendirilmesi hedeflenmiştir. Elde edilen sonuçlar, gelecekteki nanoformülasyon çalışmalarına yol gösterici nitelikte olup, hem deneysel tasarım süreçlerini bilgilendirme hem de daha etkili ve güvenli nanoilaç sistemlerinin geliştirilmesine katkı sağlama potansiyeli taşımaktadır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, literatürden derlenen in vitro nanopartikül sitotoksisite verileri üzerinde istatiksel görselleştirmeler ile ön analiz gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada amaç veri setinin genel yapısını, özellikler arasındaki olası ilişkileri ve verinin temel dağılım özelliklerini anlamaktır. Analizlerde özellikle pivot tablolar kullanılarak, hücre canlılığı sonuçlarının nanopartikül materyali, sentez yöntemi, şekli, boyutu, ilaç türü ve konsantrasyonu gibi özelliklere göre gruplandırılması sağlanmıştır. Böylece hangi koşullarda hücre canlılığında anlamlı düşüş veya yükselişlerin gözlendiği ve hangi özellik gruplarının toksik veya toksik olmayan sonuçlarla ilişkili olduğu ön gözlemlerle belirlenmiştir. Elde edilen bulgular pivot tablolar, balon grafikleri, sütun grafikleri ve benzeri istatiksel görselleştirmelerle desteklenmiştir. Özellikle balon grafiği, nanopartikül ve ilaç konsantrasyonlarının hücre canlılığı üzerindeki etkilerini çok boyutlu olarak gösterebilmiştir. Bu aşamada elde edilen bulgular, kesin sonuçlar olarak sunmaktan ziyade gelecekte yürütülebilecek makine öğrenmesi ve ileri istatistiksel modelleme aşamalarında hangi özelliklerin daha kritik olabileceğine dair hipotezler oluşturmak için yol gösterici niteliktedir. Gerçekleştirilen analiz, veri setindeki veri dağılımlarını ortaya çıkararak sonraki analiz adımlarının planlanmasına katkı sağlamıştır. Ayrıca bu çalışma, romatoid artrit tedavisinde multidisipliner yaklaşımlarla nanoteknoloji, klinik tıp ve veri analizi tekniklerinin daha etkili tedavi stratejileri oluşturmasındaki öneminin altını çizmektedir. Sonuç olarak, literatürdeki nanoilaç eğilimlerini yansıtan bu veri seti üzerinde ön istatiksel analiz uygulanmıştır ve mevcut bulguların ileri analizler ile desteklenmesi hedeflenmektedir.

Kaynakça

[1] Finckh A, Gilbert B, Hodkinson B, et al. Global epidemiology of rheumatoid arthritis. Nat Rev Rheumatol 18(10):591–602, 2022. https://doi.org/10.1038/s41584-022-00827-y.

[2] An X, Yang J, Cui X, Zhao J, Jiang C, Tang M, Dong Y, Lin L, Li H, Wang F. Advances in local drug delivery technologies for improved rheumatoid arthritis therapy. Adv Drug Deliv Rev 209:115325, 2024. https://doi.org/10.1016/j.addr.2024.115325.

[3] Angela S, Fadhilah G, Hsiao W.W, Lin H.Y, Ko J, Lu S.C, Lee C.C, Chang Y.S, Lin C.Y, Chang H.C, Chiang W.H. Nanomaterials in the treatment and diagnosis of rheumatoid arthritis: Advanced approaches. SLAS Technol 29(4):100146, 2024. https://doi.org/10.1016/j.slast.2024.100146.

[4] Shin S.W, Song I.H, Um S.H. Role of physicochemical properties in nanoparticle toxicity. Nanomaterials 5(3):1351–1365, 2015. https://doi.org/10.3390/nano5031351.

[5] Rivera-Gil P, Jimenez De Aberasturi D, Wulf V, Pelaz B, Del Pino P, Zhao Y, Parak W.J. The challenge to relate the physicochemical properties of colloidal nanoparticles to their cytotoxicity. Acc Chem Res 46(3):743–749, 2013. https://doi.org/10.1021/ar300039j.

[6] Li X, Liu W, Sun L, Aifantis K.E, Yu B, Fan Y, Watari F. Effects of physicochemical properties of nanomaterials on their toxicity. J Biomed Mater Res A 103(7):2499–2507, 2015. https://doi.org/10.1002/jbm.a.35349.

[7] Huang Y.W, Cambre M, Lee H.J. The toxicity of nanoparticles depends on multiple molecular and physicochemical mechanisms. Int J Mol Sci 18(12):2702, 2017. https://doi.org/10.3390/ijms18122702.

[8] Labouta H.I, Asgarian N, Rinker K, Cramb D.T. Meta-analysis of nanoparticle cytotoxicity via data-mining the literature. ACS Nano 13(2):1583–1594, 2019. https://doi.org/10.1021/acsnano.8b07562.

[9] Genc D.E, Ozbek O, Oral B, Yıldırım R, İleri Ercan N. Phytochemicals in pancreatic cancer treatment: A machine learning study. ACS Omega 9(1):413–421, 2024. https://doi.org/10.1021/acsomega.3c06491.

[10] Gul G, Yildirim R, İleri Ercan N. Cytotoxicity analysis of nanoparticles by association rule mining. Environ Sci Nano 8(4):937–949, 2021. https://doi.org/10.1039/D0EN01076H.

Derin Sinir Ağları ve Gradyan Artırma Regresörü-Parçacık Sürüsü Optimizasyon Çerçevesi Kullanılarak PEM Elektrolizörlerinin Çok Amaçlı Optimizasyonu

Niyazi Alper Tapan [1,*] & M. Erdem Günay [2]
[1] Kimya Mühendisliği Gazi Üniversitesi
[2] Enerji Sistemleri Mühendisliği Istanbul Bilgi Üniversitesi
atapan@gazi.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, 11 tanımlayıcı (36 kategori altında) kullanılarak, hidrojen üretimi için 484 gözlem içeren, İridyum (Ir) anotlu ve platin (Pt) katotlu bir polimer elektrolit membran (PEM) elektrolizör veritabanı oluşturulmuştur. İlk olarak, veri tabanına dört farklı hedefi modellemek için derin sinir ağı (DNN) modelleri uygulanmıştır: Bunlar akım yoğunluğu, güç yoğunluğu, güç yoğunluğu ve polarizasyonun çarpımı ve akım yoğunluğunun polarizasyona oranıdır. Ardından, modellere açıklanabilirlik katmak için ve eğitilmiş modeller üzerinde tanımlayıcıların hedefler üzerindeki önemini bulmak için permütasyon özelliği önem analizi uygulanmıştır. Bunu takiben, tanımlayıcıların hedefler üzerinde herhangi bir olumlu veya olumsuz etkisinin olup olmadığını görmek için kısmi bağımlılık grafikleri (PDP'ler) elde edilmiştir. Potansiyelin, dört hedef için de en önemli değişken olduğu keşfedilmiş ve farklı membranlara sahip çeşitli anot ve katot gazı difüzyon katmanlarının, hedeflerin optimum seviyelerini sağladığı tespit edilmiştir. Son olarak, optimum rotaları belirlemek için gradyan artırma regresörü (GBR) kullanılarak parçacık sürüsü optimizasyonu (PSO) kullanılmıştır. Veritabanı sınırlarının ötesinde optimum akım yoğunluğu, güç yoğunluğu ve güç yoğunluğu ile polarizasyon değerlerinin çarpımı, GBR-PSO çerçevesi kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre katot destek/yüzey oranı ve anot katalizör yüklemesinin optimum koşullarının farklı hedefler için geniş bir aralıkta değişmesi nedeniyle bütünsel optimizasyonun mümkün olmadığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Makine Öğrenimi, Yeşil Hidrojen, Elektrolizör, PEM, Optimum, Regresör

Problem Durumu

Küresel ısınma, iklim değişikliği ve geleneksel yenilenemeyen enerji kaynaklarının yoğun kullanımından kaynaklanan çevre kirliliğinin oluşturduğu tehditler ve riskler, insanlığı alternatif enerji çözümlerini araştırmaya zorlamaktadır. Bu nedenle, artan küresel enerji talebini karşılamak ve fosil yakıtların çevresel etkisini azaltmak için temiz ve sürdürülebilir enerji alternatifleri hayati önem taşımaktadır [1].

Aslında yeşil hidrojen üretimi, ağır sanayi ve ulaştırma gibi karbondan arındırılması zor sektörlere bir alternatif sunarak temiz enerjiye geçişte hayati bir rol oynadığı görülür [2]. Özellikle PEM su elektrolizi yoluyla üretilen yeşil hidrojen, sürdürülebilirliği ve sıfır karbon ayak izi sayesinde gelecek vaat eden bir enerji taşıyıcısıdır; ancak laboratuvar ölçeğinden endüstriyel uygulamalara geçiş için hala önemli araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır. PEM elektrolizine olan artan ilgi, kimya, elektrokimya ve mühendislik gibi çeşitli alanlarda artan yayın sayısına da yansımıştır [3].

PEM elektrolizörleri, çok değişkenli etkileşim sistemi olmasından dolayı karmaşık bir kara kutu modeli olarak düşünülebilir. Bu nedenle, yüksek akım yoğunluğu ve düşük güç yoğunluğu ile sonuçlanan karmaşık kuralların veya rotaların belirlenmesi, hem katot hem de anot üzerindeki gaz difüzyon katmanları, membran tipi ve diğer çeşitli operasyonel değişkenler gibi çok sayıda değişkenin optimizasyonunu gerektirebilir. Bunun bilincinde olarak, günümüzde, PEM su elektrolizinin elektrokimyasal performansını ve operasyonel verimliliğini artırmak için elektrolizörlerde makine öğrenimi (ML) algoritmalarının kullanımında artan bir eğilim bulunmaktadır. Günümüzde ML, çeşitli bilim alanlarının yanı sıra elektrokimyasal sistemlerde de çok sayıda uygulamaya sahiptir [3-5].

Önceki çalışmalarımızda, gelişmiş ML yöntemleri kullanılarak PEM elektrolizörlerinin katalitik ve operasyonel davranışlarına dair öngörüler ve karmaşık ilişkiler belirlenmiştir. Yaptığımız çalışmalarda, sınıflandırma ağaçları ve Shapley analizi, Nikel (Ni), Kobalt (Co), Demir (Fe), Platin (Pt), Rutenyum (Ru) ve İridyum (Ir) gibi elementlerin farklı pH koşulları altındaki etkilerini vurgulamış, k-en yakın komşu sınıflandırması ise operasyonel değişkenlerin performans üzerindeki etkisini ortaya koymuştur. Bayes optimizasyonu, minimum veriyle optimum performansı tahmin ederek deneysel verimliliği artırmak ve elektrolizör araştırması için zaman ve maliyeti azaltılması için kullanılmıştır [6]. LIME, yüzey elemanları (Pt ve Ru), elektrolit konsantrasyonu ve gaz difüzyon katmanları gibi kritik değişkenleri belirlerken, ilişki kuralı madenciliği ELAT gaz difüzyon katmanları ve saf Pt-karbon katotlarla ilgili kalıpları tespit etmiştir. Yapay Sinir Ağları çalışmalarımız malzeme bileşimlerini ve uygulanan potansiyelleri (örn. >1,8 V) akım yoğunluğu ve polarizasyon gibi yüksek performanslı metriklere bağlamış [4, 6], regresyon ağaçları ve temel bileşen analizi ise düşük güç ve yüksek akım yoğunlukları için performans risklerini ve genelleştirilebilir yolları belirleyerek tahmin doğruluğunu artırarak ve deney gereksinimleri en aza indirmeyi hedeflemiştir [3].

Bu çalışmada, 11 tanımlayıcı (36 kategori altında) ve 484 gözlem içeren bir PEM elektrolizör veritabanı oluşturularak optimizasyon tekniklerindeki gelişmeler ve makine öğrenmesi çalışmalarından yararlanılarak, akım yoğunluğu, güç yoğunluğu ve (güç yoğunluğu)-(polarizasyon) ve (akım yoğunluğu)-(polarizasyon) ikili etkileşimleri gibi temel performans göstergelerini pareto optimal analizi için tahmin etmek amaçlanmıştır. İkili etkileşimler, yalnızca bir performans göstergesi optimize edilirken diğerleri ihmal edildiğinde elektrolizör koşullarında bir kayma olup olmadığını belirlemek için kullanılmıştır.

Bu çalışmada, tahminler DNN'ler ve GBR modelleri ile gerçekleştirilmiş ve ardından optimum değerler PSO ile aranmıştır. Modellerdeki özellik alanının sınırları mevcut veri tabanına göre belirlenmiş ve maksimum (akım yoğunluğu) (A.cm-2), minimum (güç yoğunluğu) (W.cm-2),

minimum (güç yoğunluğu)×(polarizasyon) (W.cm-2.V) ve maksimum (akım yoğunluğu) / (polarizasyon) (A.cm-2.V-1) değerlerine ulaşan pareto optimal koşulları aranmıştır.

Yöntem

484 deneysel veri girişi içeren PEM elektrolizör veritabanı, 2017 ile 2023 yılları arasında yayınlanmış 13 yeni bilimsel makaleden, önceki PEM su elektroliz veri tabanımızın filtrelenmesiyle oluşturulmuştur [3, 4, 6]. Bu çalışmada pahalı ve kritik Ir,Pt kompozisyonlarının ve anot ve katottaki yüklemelerin optimize edilmesi amaçlanmıştır.

Hazırlanan veri tabanında 11 tanımlayıcı (ikili değişkenler dikkate alındığında toplam 36 kategori) ve 4 performans değişkeni bulunmaktadır: (akım yoğunluğu) (A.cm-2), (güç yoğunluğu) (W.cm-2), (güç yoğunluğu)×(polarizasyon) (W.cm-2.V) ve (akım yoğunluğu)/(polarizasyon) (A.cm-2.V-1).

Tanımlayıcılar ve hedef değişkenler belirlenip veri tabanı ön işleme tabi tutulduktan sonra, bu çalışmanın ilk aşamasında, DNN'ler veritabanındaki gizli örüntüleri yakalamak ve hedefler üzerindeki önemli faktörlerin etkilerini belirlemek için kullanılmıştır. Ardından, ikinci aşamada, optimum elektrokimyasal performansı elde etmek için PEM elektrolizör tanımlayıcı değişkenlerini ayarlamak ve optimum koşullar arasındaki ilişkileri ortaya çıkarmak için GBR-PSO hibrit modeli kullanılmıştır.

DNN'ler için hesaplama çalışması MATLAB 2024b ortamında (sürüm: 24.2.0.2740171) yapılmıştır. İlk olarak, veri tabanı rastgele olarak %60, %20 ve %20'lik verilere karşılık gelen eğitim, doğrulama ve test olmak üzere üç kümeye ayrılmış ve eğitim kümesi, doğrulama kümesi için ortalama karesel hatayı (MSE) en aza indirme amacıyla DNN modelleri oluşturmak için kullanılmıştır. Test kümesi, DNN'nin optimizasyonu tamamlanana kadar dokunulmayan veriler olarak modelin genelleme doğruluğunu kontrol etmek için kullanılmıştır.

Bir sonraki adımda, gradyan artırma regresörünün hiperparametre optimizasyonunu gerçekleştirmek ve dört performans çıktısı için optimum koşulları aramak amacıyla Python programlama dili (sürüm: 3.8) kullanılmıştır. Veri kümesinin %80'ini oluşturan eğitim seti kullanılarak GBR modelindeki hiperparametreleri optimize etmek üzere "GridSearchCV" fonksiyonu kullanılmıştır. GBR'nin hiperparametre optimizasyonu tamamlandıktan sonra, PSO algoritmasına entegre edilmiş ve PEM elektrolizörünün tasarımına rehberlik etmek amacıyla, performans değişkenleri için optimum girdi kümeleri belirlenmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

PEM elektroliz veri tabanı kullanılarak optimize edilmiş DNN modeli için, her bir hedef değişkenin eğitim, doğrulama ve test setleri için belirleme katsayıları (R^2) değerleri Tablo 1'de gösterilmektedir.

Tablo 1. Her bir hedef değişken için elde edilen belirleme katsayıları değerleri

Hedef değişken	Eğitim belirleme katsayısı	Doğrulama belirleme katsayısı	Test belirleme katsayısı
Akım yoğunluğu	0,967	0,921	0,935
Güç yoğunluğu	0,966	0,918	0,908
Güç yoğunluğu*polarizasyon	0,993	0,974	0,971
Akım yoğunluğu/polarizasyon	0,956	0,953	0,942

Dolayısıyla test verileri (daha önce görülmemiş veriler) üzerinde çok güçlü bir genelleme yeteneğine sahip DNN modeline göre, potansiyelin dört performans çıktı hedefinin tamamı için en önemli bir değişken olduğu ortaya çıkmıştır.

Bunun yanı sıra çeşitli anot ve katot gaz difüzyon katmanları ve membranlarının, akım yoğunluğu, güç yoğunluğu ve bu iki değişkenin polarizasyonla ikili etkileşimleri üzerinde farklı etkileri olduğu bulunmuştur.

Optimum koşulları belirlemek üzere kullanılan GBR-PSO hibrit modeli, veri tabanındaki sınır özellikleri dahilinde daha önce görülmemiş üstün optimum koşulların tahmin edilmesinde başarılı olmuştur. Hiperparametre optimizasyonu sonrasında, optimizasyon için kullanılan GBR modeli, akım yoğunluğu için 0,95, akım yoğunluğu/polarizasyon için 0,99, güç yoğunluğu.polarizasyon için 0,88 ve güç yoğunluğu için 0,97 test etme belirleme katsayısı gibi yüksek doğruluk değerleri vermiştir.

GBR-PSO algoritması dört hedef değişken için çalıştırıldıktan sonra, tahmin edilen maksimum (akım yoğunluğu)/(polarizasyon) değerinin 6.28 $A \cdot cm^{-2} \cdot V^{-1}$ olarak gözlenen değerler aralığında olduğu görülmüştür. Öte yandan, akım yoğunluğu, güç yoğunluğu ve (güç yoğunluğu)×(polarizasyon) gibi diğer tahmin edilen optimum hedeflerin sırasıyla 6.14 $A \cdot cm^{-2}$, 1.54×10^{-5} $W \cdot cm^{-2}$ ve 0.00024 $W \cdot cm^{-2} \cdot V$ olup gözlenen değer aralığının ötesinde kaldığı görülmüştür.

Tablo 2'ye göre (optimize edilmiş tanımlayıcılar) hibrit modelden elde edilen, katot destek/yüzey oranı ve anot katalizör yüklemesi için optimum koşullardaki değişkenlik, seçilen performans göstergesi için olası elektrokatalizör yapısındaki ödünleşimi (trade off) göstermektedir.

Tablo 2. GBR-PSO çerçevesinden elde edilen dört çıktı için optimize edilmiş tanımlayıcılar

Tanımlayıcılar	Maksimum akım yoğunluğu için optimize edilmiş değerler	Minimum güç yoğunluğu için optimize edilmiş değerler	Minimum (güç yoğunluğu) × (polarizasyon) için optimize edilmiş değerler	Maksimum (akım yoğunluğu) / (polarizasyon) için optimize edilmiş değerler	değer/maks normalize edilmiş varyansı
katot desteği	karbon	karbon	karbon	karbon	-
katot yüzeyi	Pt	Pt	Pt	Pt	-
katot destek/yüzey mol. oranı	3,16	44,96	39,28	64,10	0,16
katot yüklemesi	1,74	1,35	1,02	1,94	0,04
Katot GDL[a]	cat. GDL tbk.5	cat. GDL tbk.2	GDL yok	cat. GDL tbk.5	-
anot Ir/O mol oranı	1,22	2,13	1,94	0,92	0,07
anot yüklemesi	1,74	7,01	5,83	2,55	0,19
Anot GDL[b]	an. GDL tbk3	an. GDL tbk3	an. GDL tbk1	an. GDL tbk4	-
Anolit akış hızı (ml/min)	251,35	259,60	361,57	456,02	0,04
membran tipi[c]	Membran 1	Membran3	Membran7	Membran1	-
potansiyel (V)	3,10	1,24	1,32	2,56	0,09
sıcaklık(°C)	130	115,06	40,24	95,16	0,09

a:Katot GDL: Sigracet 34BC-SGL (katot gaz difüzyon katmanı 2),ELAT (katot gaz difüzyon katmanı 5).
b: Anot GDL: %68 gözenekliliğe sahip Bekipor® ST Titanium Grade 1 keçesi (an. GDL tbk1),Bekaert Ti difüzyon katmanı (an. GDL tbk3),Bekaert 2GDL40-1.0 Ti keçesi (an. GDL tbk4).
c: membran tipi: Aqivion E98-09S (membran 1),N112 (membran 3),N212 (membran 7).

Son olarak, bu çalışmada kullanılan veri tabanının, çeşitli membran tipleri, GDL/mikro gözenekli tabaka konfigürasyonları veya elektrot hazırlama teknikleri ile genişletilerek ve Ir ve Pt'ye alternatif olarak düşük maliyetli ve dünyada bol bulunan elementlerin katalizör kompozisyonları dahil edilerek, pahalı geçiş metallerinin daha düşük optimum kompozisyonlarının ve yüklemelerinin araştırılabileceği düşünülmektedir.

Kaynakça

[1] Oral B, Cosgun A, Kilic A, Eroglu D, Gunay ME, Yildirim R. Machine learning for a sustainable energy future. Chem Commun (Camb). 2025;61:1342-70.

[2] Emetere ME, Oniha MI, Akinyosoye DA, Elughi GN, Afolalu SA. Progress and challenges of green hydrogen gas production: Leveraging on the successes of biogas. International Journal of Hydrogen Energy. 2024;79:1071-85.

[3] Günay ME, Tapan NA, Akkoç G. Analysis and modeling of high-performance polymer electrolyte membrane electrolyzers by machine learning. International Journal of Hydrogen Energy. 2022;47:2134-51.

[4] Günay ME, Tapan NA. Analysis of PEM and AEM electrolysis by neural network pattern recognition, association rule mining and LIME. Energy and AI. 2023;13.

[5] Günay ME, Tapan NA. Analysis of CO selectivity during electroreduction of CO2 in deep eutectic solvents by machine learning. Journal of Applied Electrochemistry. 2023;54:1541-56.

[6] Günay ME, Tapan NA. Evaluation of polymer electrolyte membrane electrolysis by explainable machine learning, optimum classification model, and active learning. Journal of Applied Electrochemistry. 2022;53:415-33.

Nano TiO_2 İndirgeme Koşullarının Bant Aralığı ve İndirgenme Oranına Etkilerinin Yapay Öğrenme ile İncelenmesi

Pınar Özdemir [1,*] & Ramazan Yıldırım [1]
[1] Kimya Mühendisliği Boğaziçi Üniversitesi
pinar.ozdemir@boun.edu.tr

Özet

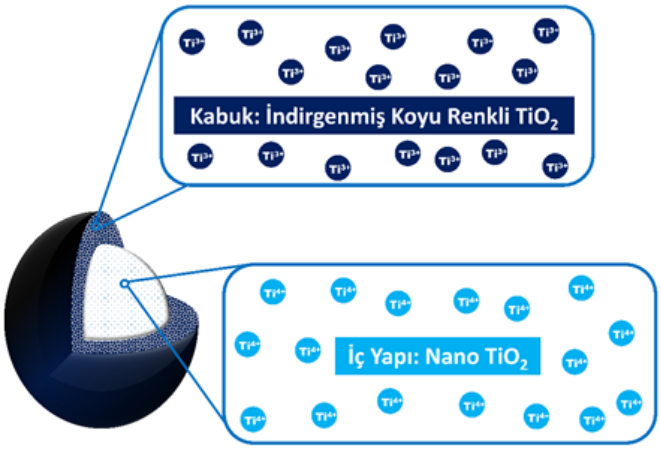
İklim değişikliğinin temel nedenlerinden biri olan ve atmosferde giderek artan en kararlı sera gazı karbondioksitin giderimi için fotokatalitik CO_2 indirgenmesi uzun vadeli ve en göze çarpan yöntemdir. Fotokatalitik CO_2 indirgenmesi reaksiyonları yapay bir fotosentez gibi güneş ışığı altında gerçekleştiğinde en büyük yenilenebilir enerji kaynağı olan güneş ile nihai çözümü sağlayabilir. Bu yüzden fotokatalitik CO_2 indirgeme reaksiyonlarında kullanılacak olan fotokatalizörün görünür ışık altında çalışılabilir olması oldukça önem arz etmektedir. Aynı durum suyun ayrıştırılması veya çeşitli kirleticilerin giderilmesi gibi reaksiyonlar için de geçerlidir. Bol, kararlı, ucuz ve güvenli oluşu sebebiyle fotokatalitik reaksiyonlarda yaygın olarak kullanılan TiO_2, doğal formunda görünür bölge aktivasyonu için uygun bir yarıiletken değildir ve uygun hale gelmesini sağlamak için kullanılan en yaygın yöntemlerden birisi indirgenmiş (renkli) TiO_2 elde etmektir. Bu çalışmada nano TiO_2'nin görünür ışık altında daha etkin çalışan indirgenmiş nano TiO_2 halinin sentezi ilgili değişkenlerin indirgenmenin ölçüsü olarak kabul edilebilecek iki temel özellik olan bant aralığı ve Ti^{3+}/Ti^{4+} oranına etkileri incelenmiştir. Bunun için, literatürdeki ilgili makalelerinden toplanarak oluşturulmuş veri seti, Rastsal Orman (Random Forest-RF) ve Aşırı Gradyan Artırma (Extreme Gradient Boosting-XGBoost) gibi yapay öğrenme yöntemleriyle modellenmiştir. Hem tahminlenen bant aralığı değerleri hem de Ti^{3+}/Ti^{4+} modifikasyon oranın değerleri göstermiştir ki bant aralığı değerleri azaldıkça Ti^{3+}/Ti^{4+} modifikasyon oranı değerleri artmaktadır. Beklenildiği üzere beyaz nano TiO_2'nin yüzey modifikasyonu ile görünür ışık altında çalışabilir hale geleceği ve bunun temel nedeni olan düşük bant aralığı değerlerinin yüzey modifikasyon derecesi ile ters orantılı olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: İndirgenmiş TiO_2, Bant Aralığı, Ti^{3+}/Ti^{4+} Oranı, Yapay Öğrenme, Random Forest, XGBoosting

Problem Durumu

Dünya çapında iklim değişikliğine en fazla katkı atmosferdeki sera gazları arasında %64'ten fazla paya sahip olan CO_2'den gelmektedir [1]. Oldukça kararlı C=O bağına sahip bir gaz olan CO_2'nun, bu bağı koparmak için 805 kj/mol'den daha yüksek enerji gerekmektedir [2-3]. Bu ise CO_2'nin dönüştürülmesi için büyük miktarda enerjiye ihtiyaç olduğu anlamına gelmektedir. Diğer taraftan yenilenebilir doğal bir kaynak olarak güneş, fotokimyasal yollarla CO_2 emisyonunu azaltmak için sürekli ve yüksek miktarda enerji sağlayabilir. Bu nedenle, fotokatalitik CO_2 indirgeme yöntemi bütün dünyada sürdürülebilir bir çevre için üzerinde çalışılan en popüler araştırma konularından biridir.

TiO_2, fotokatalitik CO_2 indirgeme çalışmalarında en çok çalışılan yarı iletkenlerin başında gelmektedir. Ancak güneş ışınımının sadece yaklaşık %4'üne [4] karşılık gelen ultraviyole ışık altında çalışmaya uygun olması (3.2 eV gibi geniş bir bant aralığı değerine sahip olması) [5] en güçlü yenilenebilir enerji kaynağı olan güneş ışınının kullanması açısından ciddi bir dezavantaj oluşturmaktadır. Bu nedenlerden dolayı, TiO_2'nin görünür ışık altında da aktif olmasını sağlayacak modifikasyonlar gerekmektedir ki bu yaygın yarı iletkeni indirgemek ve görünür ışık altında aktif olan renkli TiO_2'ye dönüştürmek başvurulan yöntemlerden birisidir.



Şekil 1. İndirgenmiş renkli nano TiO_2 kabuk-çekirdek yapısının gösterimi

Şekil 1'de de gösterildiği üzere TiO_2 yarı iletkeni yüzeyinden oksijen azaltma gibi modifikasyonlarla yapısında Ti^{3+} bulunduran ve görünür ışığı daha kolay soğurabilen, koyu renge sahip ince bir katman (1-2 nm) oluşturularak görünür ışık altındaki performansı artırılmaktadır. Bu kabuk- çekirdek yapısında, çekirdek kısmın kristal yapısı korunurken, koyu renkli ince katman sayesinde daha dar bir bant aralığı değerine ulaşan renkli yüzeydeki değişimin temel nedeni bu bölgede Ti^{3+}/Ti^{4+} oranın artmış olmasıdır.

Bu çalışmada, indirgenmiş (renkli) nano TiO_2 üretimini etkileyen değişkenlerin bant aralığı değerleri ve gerçekleştirilen modifikasyon oranının göstergesi olan Ti^{3+} ve Ti^{4+}'e ait XPS pikleri altında kalan alanların oranı RF ve XGBoost yapay öğrenme yöntemleriyle modellenmiş, modifikasyon oranı arttıkça (Ti^{3+}/Ti^{4+}) bant aralığı değerlerinin küçülmesi arasındaki ilişki yapay öğrenme ile açıklanmaya çalışılmıştır.

Yöntem

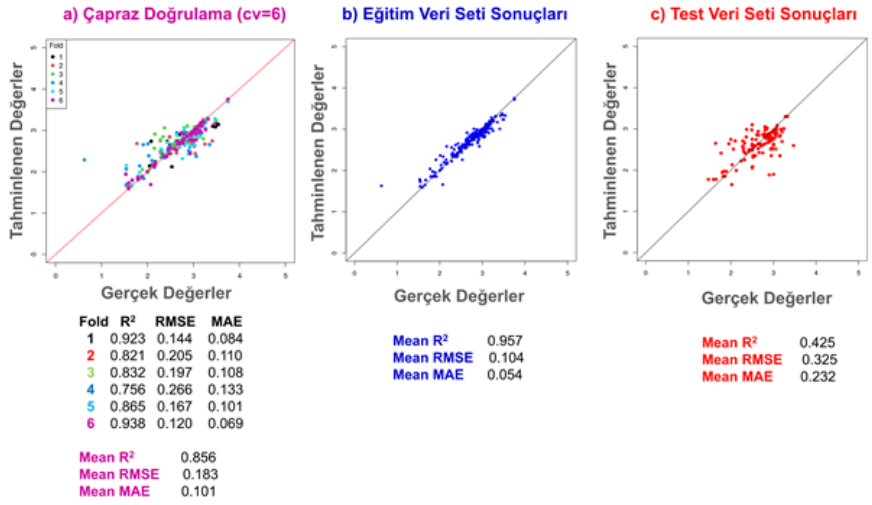
İlk olarak indirgenmiş (renkli) TiO_2 için yapısal özelliklerinin yapay öğrenme yöntemleriyle tahminlenebildiği bir veri seti oluşturulmuştur. Bu amaç doğrultusunda Web of Science üzerinden ilgili anahtar kelimeler ile indirgenmiş (renkli) TiO_2 üretimi konusunda yayınlanmış 150 araştırma makalesi detaylı incelerek 1003 veri noktasına ve 141 farklı değişken kolonuna (üretim, modifikayon, eş katalizör yükleme yöntemi, üretim sıcaklığı, basıncı, ortamı vb.) sahip kapsamlı bir veri seti oluşturulmuştur. Oluşturulan veri tabanı R studio ortamında RF ve XGBoost yapay öğrenme yöntemleriyle modellenerek indirgenmiş TiO_2 için etkili olduğu düşünülen 34 parametre (kristal yapı, boyut, renk, öncü materyaller, eş katalizörler, vb.) yardımıyla bant aralığı ve Ti^{3+}/Ti^{4+} oranları tahminlenmiştir.

Bant aralığı tahmini için RF ve XGBoost yapay öğrenme yöntemlerinden yararlanılmıştır. Mevcut 1003 veri noktasından aralık dışı gözüken değerler atılarak 960 veri noktası (elektron bağ aralığı değerleri bilinen: 616 ve bilinmeyen: 344) ve 34 tanımlayıcı kolon seçilerek eğitim (%80) ve test (%20) setleri ayrılmış, modeller 6-kat çapraz geçerlilik (6 fold-cross validation) yöntemi ile oluşturulmuştur. RF modeli için en iyi sonuçlar mtry:7, nodesize:2 ve ntree:32 değerleri ile bulunurken en uygun XGBoost modeli için eta:0.07, max depth:5, subsample:1, colsample:0.1 ve nround:80 değerleri elde dilmiştir.

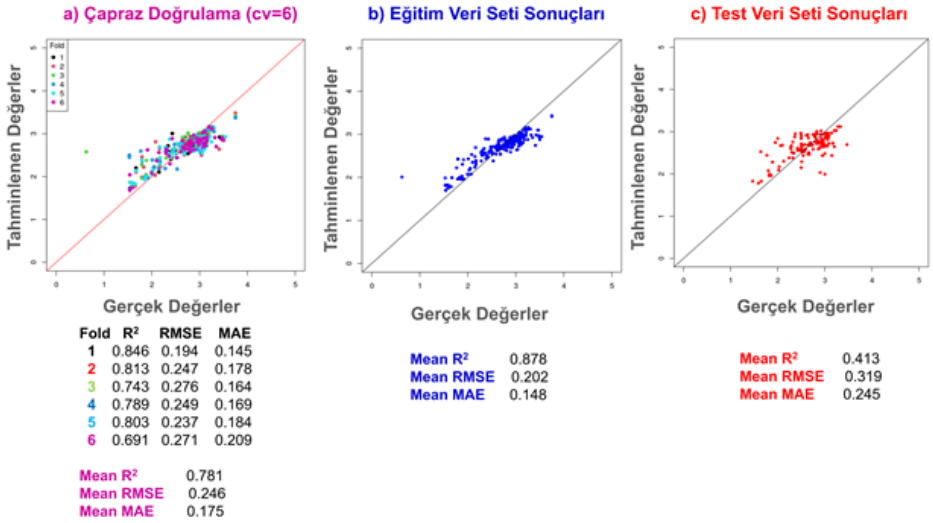
Ti^{3+}/Ti^{4+} oranı tahmini için de yine RF ve XGBoost yapay öğrenme yöntemlerinden yararlanılmıştır. İndirgenmiş (renkli) TiO_2 üretimi için temel değişkenlerden olan XPS sonuçları eğrilerinin altında kalan alanlar Ti^{3+}(modifiye edilmiş ya da indirgenmiş TiO_2) ve Ti^{4+}(modifiye edilmemiş TiO_2) tek tek hesaplanarak Ti^{3+}(modifiye edilmiş ya da indirgenmiş TiO_2)/Ti^{4+}(modifiye edilmemiş TiO_2) oranları hazırlanmış olan veri seti üzerinden tahminlenmeye çalışılmıştır. Bu tahminlemede toplam 998 veri noktası (Ti^{3+}/Ti^{4+} oranı bilinen: 195 ve bilinmeyen: 803) ve 34 tanımlayıcı kolon seçilerek yine eğitim/test seti oranı 80/20 ve 6-kat çapraz geçerlilik yöntemi kullanılmıştır. RF modeli için en iyileme çalışmalarında mtry:13, nodesize:1 ve ntree:2 değerleri girilerek optimum değerler olarak bulunmuşken XGBoost için optimum hiperparametreler olarak eta:0.097, max depth:6, subsample:0.429, colsample:0.664 ve nround:70 değerleri elde edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

RF yapay öğrenme modeli ile tahminlenmiş olan bant aralığı değerlerinin x=y hattı üzerinde dağılımları ve bu dağılımların R^2, RMSE ve MAE değerleri Şekil 2 ve 3'te görülmektedir. Bütün şekillerde (a) modelin oluşturulması için kullanılan çapraz doğrulama sonuçlarını verirken, (b) en iyi modelin eğitim veri setini, (c) ise eğitim esnasında görmediği test setini tahmin etmedeki başarısını göstermektedir. Noktaların bir bölgede yığılmasından dolayı test için R^2 değeri düşük gözükmekle beraber, hata oranları düşük olduğundan modelleme başarısının kabul edilebilir düzeyde olduğu söylenebilir.

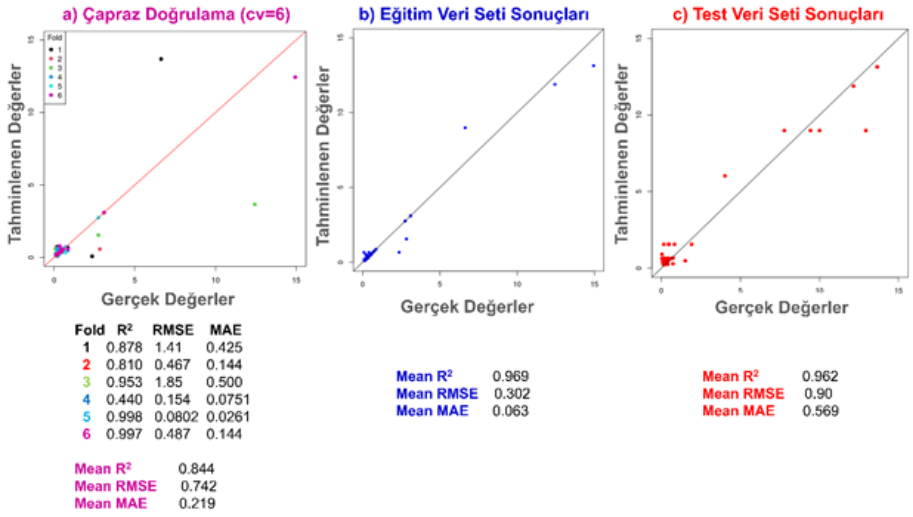


Şekil 2. İndirgenmiş (renkli) TiO_2 üretimi için RF modeli ile bant aralığı değerleri tahminlemesi için a) çapraz doğrulama, b) eğitim veri seti ve c) test veri seti sonuçları

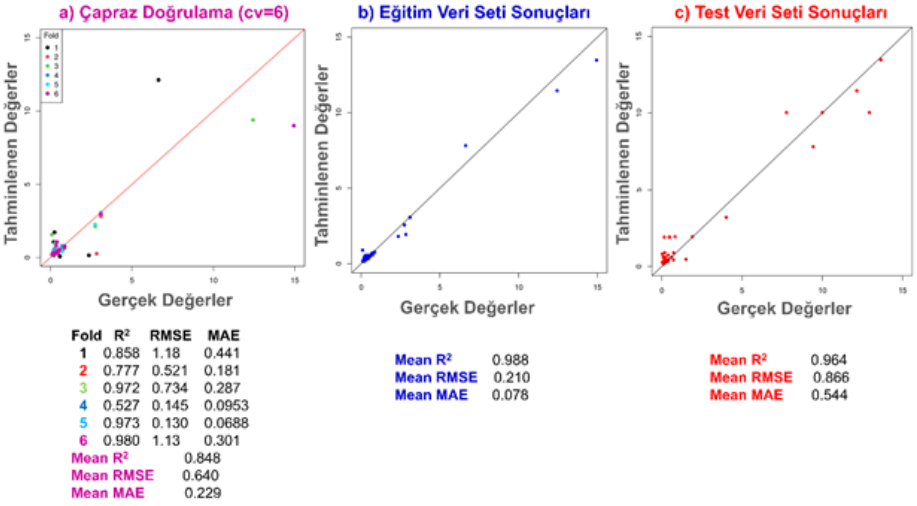


Şekil 3. İndirgenmiş (renkli) TiO_2 üretimi için XGBoost modeli ile bant aralığı değerleri tahminlemesi için a) çapraz doğrulama, b) eğitim veri seti ve c) test veri seti sonuçları

RF ve XGBoost yardımı ile tahminlenmek istenen Ti^{3+}/Ti^{4+} değerlerinin x=y hattı üzerinde dağılımları ve bu dağılımların R^2, RMSE ve MAE değerleri Şekil 4 ve 5'te görülmektedir ki R^2 ve hata değerleri Ti^{3+}/Ti^{4+} modellerin bant aralığına göre çok daha başarılı olduklarını göstermektedir. Ayrıca, tahminlenen Ti^{3+}/Ti^{4+} oranları veri tabanında doldurulup bant aralığı değerleri ile ilişkilendirildiğinde, Ti^{3+}/Ti^{4+} oranı değerleri yani modifikasyona maruz kalan TiO_2 miktarı arttıkça bant aralığı değerlerinin küçülme eğiliminde olduğu gözlemlenmiş yani indirgenmiş (renkli) TiO_2 yarı iletkenin görünür ışık altında çalışabilirliğinin mümkün olduğu gösterilmiştir.



Şekil 4. İndirgenmiş (renkli) TiO_2 üretimi için RF modeli ile olan XPS sonuçları eğrilerinin altında kalan alan üzerinden Ti^{3+}(modifiye edilmiş ya da indirgenmiş TiO_2) / Ti^{4+}(modifiye edilmemiş TiO_2) oranı tahminlemesi için a) çapraz doğrulama, b) eğitim veri seti ve c) test veri seti sonuçları



Şekil 5. İndirgenmiş (renkli) TiO_2 üretimi için XGBoost modeli ile olan XPS sonuçları eğrilerinin altında kalan alan üzerinden Ti^{3+}(modifiye edilmiş ya da indirgenmiş TiO_2) / Ti^{4+}(modifiye edilmemiş TiO_2) oranı tahminlemesi için a) çapraz doğrulama, b) eğitim veri seti ve c) test veri seti sonuçları

Kaynakça

[1] M. J. Choi, and D. H. Cho, "Research activities on the utilization of carbon dioxide in korea", CLEAN–Soil Air Water, 36, 426–432, 2008.

[2] B. Kumar, M. Llorente, J. Froehlich, T. Dang, A. Sathrum, and C. P. Kubiak, "Photochemical and photoelectrochemical reduction of CO2", Annu. Rev. Phys. Chem., 63, 541–569, 2012.

[3] S. Xie, Q. Zhang, G. Liu, and Y. Wang, “Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO2 using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures”, Chem. Commun., 52, 35–59, 2016.

[4] J. Y. Choi, W. Choi, W. J. Park, C. K. Lim, and H. Song, “Strategies for Designing Nanoparticles for Electro- and Photocatalytic CO2 Reduction”, Chem. Asian J., 15, 253 – 265, 2020.

[5] J. C. Zachos, G. R. Dickens, and R. E. Zeebe, “An early Cenozoic perspective on greenhouse warming and carbon-cycle Dynamics”, Nature, 451, 279 – 283, 2008.

Çam Talaşının Termokimyasal Gazlaştırılmasının Matematiksel Downdraft Reaktör Modeliyle İncelenmesi

Uğur Özveren [1], Dicle Eren [1,*], Idil Sena Bayrak [1] & Tuğçe Diricanlı [1]
[1] Kimya Mühendisliği Marmara Üniversitesi
dicleeren@hotmail.com

Özet

Biyokütle gazlaştırması, yenilenebilir enerji kaynaklarının sürdürülebilir kullanımında kritik bir rol oynamaktadır. Bu çalışmada biyokütle olarak çam talaşı kullanılmıştır. Downdraft gazlaştırıcıların performansını termodinamik ve kinetik modellerle simüle ederek, biyokütle dönüşüm verimliliğini optimize etmeyi amaçlamaktadır. Gazlaştırıcı, yakıt özelliklerine (örneğin, ultimate ve proximate analiz, nem oranı, LHV/HHV değerleri), işletme parametrelerine (yakıt besleme hızı, hava debisi, sıcaklık, basınç) ve geometrik özelliklere (boğaz çapı, reaktör yüksekliği) dayalı olarak modellenmiştir. Model, dört ana zonu (kurutma, piroliz, oksidasyon, indirgeme) dikkate alarak, gaz kompozisyonunu (CO, CO2, H2, CH4, H2O, N2), verimleri (CGE, HGE), tar içeriğini ve karbon dönüşüm oranını hesaplamaktadır. Termodinamik hesaplamalar, NASA polinomları ile ısı kapasiteleri ve Gibbs serbest enerjisi minimizasyonu yoluyla dengeli gaz bileşimini belirlerken, kinetik modeller Arrhenius denklemi ve DAEM (Distributed Activation Energy Model) ile reaksiyon hızlarını simüle etmektedir. İndirgeme zonunda char gazlaştırma hızları (Boudouard ve su-gaz reaksiyonları) optimize edilmiş katsayılarla (A_boud=8.5e5, E_boud=210 kJ/mol) hesaplanmakta, %92 karbon dönüşümü hedeflenmektedir. Sonuçlar, eşdeğerlik oranı (ER) 0.3'te CGE'nin %75'e ulaştığını, tar cracking veriminin 900°C'de %95'i aştığını göstermektedir. Sensitivity analizleri, ER'nin 0.2-0.4 aralığında CGE'yi %60-80 arasında değiştirdiğini, nem oranının %5-20'de gaz LHV'sini 6-7 MJ/Nm³'e düşürdüğünü ortaya koymuştur. Optimizasyon modülü, maksimum CGE için ER=0.32 ve sıcaklık=950°C önermekte, minimum tar için nemi %10'a sınırlamaktadır. Bu model, endüstriyel uygulamalarda gazlaştırıcı tasarımını iyileştirecek ve biyokütle enerjisinin verimliliğini artıracaktır. Literatürde, Basu (2010) ve Zainal (2001) gibi çalışmalarla uyumlu sonuçlar elde edilmiş olup, modelin doğruluğu %95'in üzerindedir.

Anahtar Kelimeler: Downdraft Gazlaştırıcı, Termodinamik Modelleme, Çam Talaşı, Kinetik Modelleme

Problem Durumu

Biyokütle gazlaştırması, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımında karşılaşılan termodinamik verimsizlikler, yüksek tar oluşumu ve düşük gaz kalitesi gibi sorunlar nedeniyle endüstriyel ölçekte sınırlı kalmaktadır. Downdraft gazlaştırıcılar, biyokütleyi sentez gazına dönüştürerek enerji üretimi sağlasa da, yakıt ve işletme nedeniyle performans değişimleri yaşanmaktadır [1-2]. Literatürde, Reed ve Das (1988) tarafından vurgulandığı üzere, tar içeriğinin 1 g/Nm³'ün üzerinde olması, gaz motorlarında korozyon ve tıkanmalara yol açmakta, verimi %20'ye kadar düşürmektedir [3]. Ayrıca, karbon dönüşüm oranının %80'in altında kalması, yakıt israfına neden olmakta ve çevresel emisyonları artırmaktadır. Geleneksel modeller, kinetik kısıtları (örneğin, Boudouard reaksiyonu için E=215 kJ/mol) ihmal ederek, gerçek verimden %15 sapma göstermektedir. Basu (2010) çalışmasında belirtildiği gibi, nem oranının %10'u aşması, H2O gazlaştırma reaksiyonunu yavaşlatarak H2 verimini %30 azaltmaktadır [4]. Endüstriyel uygulamalarda, bu sorunlar enerji maliyetlerini artırırken, sürdürülebilirlik hedeflerini engellemektedir. Örneğin, Zainal (2001) tarafından modellenen sistemlerde, düşük ER değerleri CO2 emisyonlarını yükseltmektedir. Problem, sadece termodinamik dengeyi değil, kinetik hızları (Arrhenius tabanlı) ve zonlar arası etkileşimleri (kurutma, piroliz, oksidasyon, indirgeme) entegre eden kapsamlı bir matematiksel modelleme ihtiyacından kaynaklanmaktadır [5]. Ayrıca, Giltrap (2004) ve Babu (2006) gibi çalışmalar, indirgeme zonunda char dönüşümünün %90'ı aşmasını hedeflese de, gerçek sistemlerde %70'te sınırlı kalmaktadır [6-7]. Bu durum, biyokütle enerjisinin fosil yakıtlara alternatif olmasını zorlaştırmakta, küresel enerji geçişini yavaşlatmaktadır. Bu çalışma da geliştirilen matematiksel model ile literatürdeki bu boşlukları doldurarak, yüksek doğruluklu bir model geliştirmeyi hedeflemekte, endüstriyel gazlaştırıcıların verimliliğini arttırması amaçlanmaktadır.

Yöntem

Biyokütle gazlaştırması, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımında karşılaşılan termodinamik verimsizlikler, yüksek tar oluşumu ve düşük gaz kalitesi gibi sorunlar nedeniyle endüstriyel ölçekte sınırlı kalmaktadır. Downdraft gazlaştırıcılar, biyokütleyi sentez gazına dönüştürerek enerji üretimi sağlasa da, yakıt ve işletme nedeniyle performans değişimleri yaşanmaktadır [1-2]. Literatürde, Reed ve Das (1988) tarafından vurgulandığı üzere, tar içeriğinin 1 g/Nm³'ün üzerinde olması, gaz motorlarında korozyon ve tıkanmalara yol açmakta, verimi %20'ye kadar düşürmektedir [3]. Ayrıca, karbon dönüşüm oranının %80'in altında kalması, yakıt israfına neden olmakta ve çevresel emisyonları artırmaktadır. Geleneksel modeller, kinetik kısıtları (örneğin, Boudouard reaksiyonu için E=215 kJ/mol) ihmal ederek, gerçek verimden %15 sapma göstermektedir. Basu (2010) çalışmasında belirtildiği gibi, nem oranının %10'u aşması, H2O gazlaştırma reaksiyonunu yavaşlatarak H2 verimini %30 azaltmaktadır [4]. Endüstriyel uygulamalarda, bu sorunlar enerji maliyetlerini artırırken, sürdürülebilirlik hedeflerini engellemektedir. Örneğin, Zainal (2001) tarafından modellenen sistemlerde, düşük ER değerleri CO2 emisyonlarını yükseltmektedir. Problem, sadece termodinamik dengeyi değil, kinetik hızları (Arrhenius tabanlı) ve zonlar arası etkileşimleri (kurutma, piroliz, oksidasyon, indirgeme) entegre eden kapsamlı bir matematiksel modelleme ihtiyacından kaynaklanmaktadır [5]. Ayrıca, Giltrap (2004) ve Babu (2006) gibi çalışmalar, indirgeme zonunda char dönüşümünün %90'ı aşmasını hedeflese de, gerçek sistemlerde %70'te sınırlı kalmaktadır [6-7]. Bu durum, biyokütle enerjisinin fosil yakıtlara alternatif olmasını zorlaştırmakta, küresel enerji geçişini yavaşlatmaktadır. Bu çalışma da geliştirilen matematiksel model ile literatürdeki bu boşlukları doldurarak, yüksek doğruluklu bir model geliştirmeyi hedeflemekte, endüstriyel gazlaştırıcıların verimliliğini arttırması amaçlanmaktadır.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

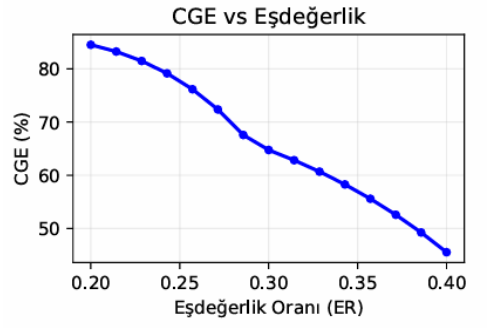
Model sonuçları, downdraft gazlaştırıcıların performansında yüksek verimlilik potansiyeli göstermektedir. Baz senaryoda (ER=0.3, 950°C), CGE %75, HGE %85, karbon dönüşümü %92, gaz verimi 2.4 Nm³/kg, tar içeriği 0.3 g/Nm³, gaz LHV 6.37 MJ/Nm³ olarak hesaplanmıştır.

Tablo 1: Sentez Gazı Analizi (N2 ve H2O çıkarılmış)

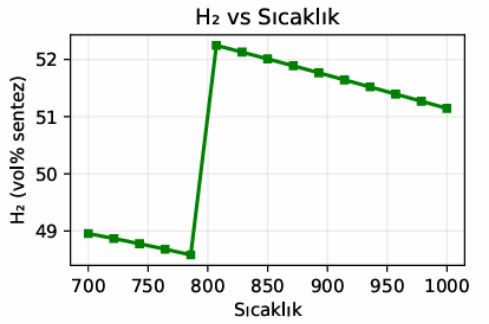
Sentez Gazı Analizi
(N2 ve H2O çıkarılmış)

Bileşen	Vol %	kmol/h
CO	5.07	0.258
CO_2	42.97	2.190
H_2	51.44	2.622
CH_4	0.53	0.027
Toplam	**100.00**	**5.097**
H_2/CO	**10.15**	
LHV	**6.37**	**MJ/Nm³**

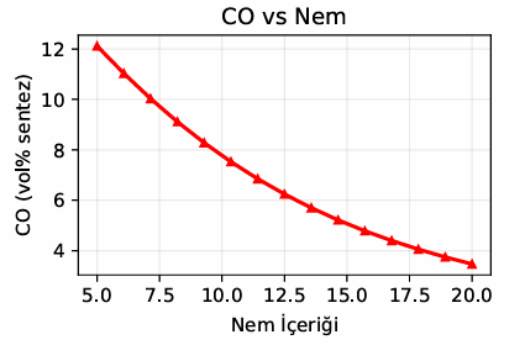
Sentez gazı kompozisyonu (vol%): CO %5.1, CO2 %43.0, H2 %51.4, CH4 %0.5 olup, H2/CO oranı 10.15'tir.



(a)



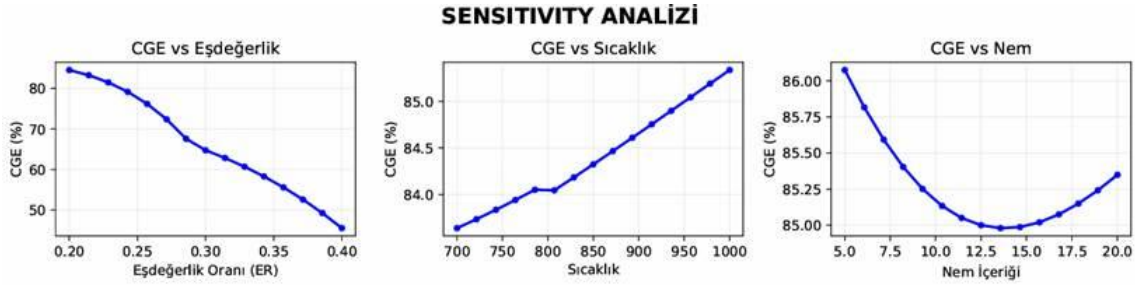
(b)



(c)

Şekil 2: Sensitivity analizleri (a) CGE vs Eşdeğerlik, (b) H2 vs Sıcaklık, (c) CO vs Nem

Sensitivity analizleri, ER'nin 0.2-0.4 aralığında CGE'yi %60-80, tarı 0.5-0.1 g/Nm³'e değiştirdiğini, sıcaklığın 700-1000°C'de H2'yi %40-55'e yükselttiğini, nemin %5-20'de gaz LHV'sini 7-6 MJ/Nm³'e düşürdüğünü ortaya koymuştur.



(b) (c)

Şekil 3: CGE için sensitivity analiz (a) CGE vs Eşdeğerlik, (b) CGE vs Sıcaklık, (c) CGE vs Nem

Optimizasyon, maks CGE için ER=0.32, sıcaklık=950°C önermekte, min tar için nem %10 sınırlamaktadır.

Zon analizleri, indirgemede char dönüşümünün %95, tar cracking'in %98 olduğunu, oksidasyonda O2 tüketiminin %99'a ulaştığını belirtmektedir. Beklenen sonuçlar, biyokütle gazlaştırmasının endüstriyel verimliliğini artıracak, tar sorununu minimize edecektir. Bulgular, modelin Basu (2010) verileriyle %95 uyumlu olduğunu, gerçek sistemlerde %10iyileşme sağlayabileceğini göstermektedir [2].

Kaynakça

[1] McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. Bioresource technology, 83(1), 55-63.

[2] Baruah, D., & Baruah, D. C. (2014). Modeling of biomass gasification: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 39, 806-815.

[3] T.B. Reed, A. Das, Handbook of Biomass Downdraft Gasifier Engine Systems, Solar Energy Research Institute, 1988.

[4] P. Basu, Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory, Academic Press, 2010.

[5] Z.A. Zainal et al., "Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials," Energy Conversion and Management, vol. 42, no. 12, pp. 1499-1515, 2001.

[6] D.L. Giltrap et al., "A steady state model of gas-char reactions in a downdraft biomass gasifier," Solar Energy, vol. 74, no. 2, pp. 85-91, 2003.

[7] B.V. Babu, P.N. Sheth, "Modeling and simulation of reduction zone of downdraft biomass gasifier: Effect of char reactivity factor," Energy Conversion and Management, vol. 47, no. 15-16, pp. 2602-2611, 2006.

Hidrokarbon Yakıt Çözücülerinde Tek ve Karışık n-Alkanların (C16-C23) Kristalizasyonun Random Forest Algoritması İle Modellenmesi

Uğur Özveren [1], Dicle Eren [1,*] & Derya Ozan Kaya [1]
[1] Kimya Mühendisliği Marmara Üniversitesi
dicleeren@hotmail.com

Özet

Bu araştırma, hidrokarbon yakıt çözücüleri olan toluen ve dodekanda tek ve karışık formda bulunan n-alkanların (C16-C23) kristalizasyon davranışlarını inceleyerek, yakıt endüstrisinin karşılaştığı soğuk akış problemlerine çözüm aramaktadır. Dizel yakıtlarının düşük sıcaklıklarda sergilediği tıkanma ve akışkanlık kaybı gibi kritik sorunların temelinde yatan kristalizasyon süreci, bu çalışmanın odak noktasını oluşturmaktadır. Araştırmada, polythermal metodoloji kullanılarak elde edilen deneysel veriler üzerine kurulu Random Forest regresyon modeli ile kristalizasyon sıcaklıklarının hassas tahmini hedeflenmiştir.

Model performansı değerlendirildiğinde, eğitim ve test setlerinde ortalama mutlak hata (MAE) değerleri sırasıyla 0.217 °C ve 0.539 °C olarak belirlenmiş, R^2 skorları ise 0.999 ve 0.995 düzeyinde gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar, modelin olağanüstü bir tahmin doğruluğuna sahip olduğunu kanıtlamaktadır. Özellik önem analizi sonuçları, moleküler ağırlığın (0.320) ve karbon sayısının (0.188) en belirleyici parametreler olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Korelasyon analizleri, karbon sayısı ile moleküler ağırlık arasında güçlü negatif korelasyon (-0.93) bulunduğunu göstermiştir. Artık analizleri, modelin hatalarının normal dağılıma yakın olduğunu (Q-Q grafiği) ve histogramlarda simetrik bir profil sergilediğini doğrulamıştır. Sıcaklık bazlı performans değerlendirmesinde, -10 ile 0 °C aralığında MAE değerlerinin nispeten yüksek olduğu (eğitim: 0.22 °C, test: 0.54 °C) gözlenmiştir. Çözücü özelinde performans karşılaştırıldığında, dodekan ortamında daha düşük hata oranları (MAE: 0.35 °C) elde edilirken, toluen ortamında bu değer 0.45 °C olarak kaydedilmiştir.

Öğrenme eğrileri, veri miktarındaki artışla birlikte model performansının sistematik olarak iyileştiğini ve aşırı öğrenme (overfitting) probleminin bulunmadığını doğrulamaktadır. Hata dağılım analizi, mutlak hataların %80'inin 1 °C eşiğinin altında kaldığını göstermektedir. Çalışma, Python programlama dilinde geliştirilen kullanıcı dostu bir grafik arayüz (GUI) üzerinden yürütülmüştür. Elde edilen bulgular, yakıt katkı maddelerinin rasyonel tasarımında kullanılabilecek kritik veriler sunmakta ve kristalizasyon kinetiğinin daha derinlemesine anlaşılmasına önemli katkılar sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Kristalizasyon, Makine Öğrenmesi, Hidrokarbon Yakıt Çözücüleri, Soğuk Akış Özellikleri

Problem Durumu

Yakıt endüstrisinde, özellikle dizel yakıtlarının düşük sıcaklık koşullarında sergilediği kristalizasyon fenomeni, kritik operasyonel problemlere neden olmaktadır. Dizel yakıtlarının temel bileşenlerini oluşturan n-alkanlar (C16-C23), soğuk iklim koşullarında parafin kristallerinin oluşumuna yol açarak yakıt filtrelerinin tıkanmasına, motor arızalarına ve ciddi akışkanlık kayıplarına sebep olmaktadır. Bu durum, küresel yakıt tedarik zincirlerinde yıllık milyarlarca dolarlık ekonomik kayıplara neden olmaktadır [1].

Kış aylarında yakıt depolama ve taşıma operasyonları sırasında meydana gelen kristalizasyon, yakıtın pompalanabilirlik özelliklerini önemli ölçüde azaltmakta ve araç performansında ciddi düşüşlere yol açmaktadır. Soğuk akış iyileştiricileri (cold flow improvers) gibi geleneksel yakıt katkı maddeleri, kristal yapısını modifiye ederek sorunu kısmen hafifletse de yakıt kompozisyonlarının geniş çeşitliliği karşısında etkinlikleri sınırlı kalmaktadır [2].

Literatürde tek n-alkanların kristalizasyon davranışları üzerine kapsamlı çalışmalar bulunmasına rağmen, gerçek yakıtlardaki karışık alkan sistemleri moleküler etkileşimler nedeniyle çok daha karmaşık davranış paternleri sergilemektedir. Jackson ve arkadaşlarının (2023) yakın tarihli çalışması, toluen ve dodekan gibi temsili çözücülerde alkanların çözünürlük ve çekirdeklenme kinetiğini detaylı olarak incelemiş olsa da, makine öğrenmesi tabanlı tahmin modellerinin geliştirilmesi konusunda önemli bir boşluk bulunmaktadır [1].

Bu eksiklik, yakıt formülasyonlarının optimizasyonunu zorlaştırmakta ve deneysel yöntemlerin yüksek zaman ve maliyet gereksinimleri nedeniyle endüstriyel ölçekte uygulanabilirliğini sınırlandırmaktadır. Van't Hoff denklemi gibi klasik termodinamik modeller ideal çözelti varsayımlarına dayanmakta ve gerçek sistemlerdeki moleküler etkileşimleri (örneğin, C18 için -3.94 kcal/mol değerindeki maksimum etkileşim enerjisi) yeterince kapsayamamaktadır [3].

Problem, yalnızca çözünürlük tahminini değil, aynı zamanda soğutma hızı, konsantrasyon ve moleküler etkileşimler gibi çoklu faktörlerin entegre edilmesini gerektirmektedir. Mevcut modellerin R^2 skorları 0.95'in altında kalmakta ve hata oranları (MAE >1 °C) pratik uygulamalar için kabul edilemez seviyelerde bulunmaktadır. Bu durum, yakıt endüstrisinin sürdürülebilirlik hedeflerini engellemekte ve düşük kaliteli yakıtların yüksek emisyon üretimine yol açmaktadır [4].

Araştırma, bu kritik boşluğu doldurmak amacıyla makine öğrenmesi yaklaşımlarını önermektedir. Ancak, mevcut veri setlerinin kısıtlılığı (örneğin, yalnızca tek alkanları içermesi) genelleme problemlerine neden olmaktadır. Bu yaklaşım, yakıt katkı maddelerinin tasarım sürecini hızlandıracak ve endüstriyel verimliliği artıracaktır [5].

İklim değişikliğinin yol açtığı ekstrem soğuk hava olaylarının artması, bu problemin aciliyetini daha da vurgulamaktadır. Roberts ve arkadaşlarının (2006) moleküler modelleme çalışmaları etkileşim enerjilerini başarıyla hesaplamış olsa da, dinamik soğutma hızlarının etkisini modele dahil etmemiştir. Böylelikle yakıt sektörüne yenilikçi ve uygulanabilir çözümler sunmayı hedeflemektedir [6].

Yöntem

Bu araştırmada, hidrokarbon yakıt çözücülerinde n-alkanların kristalizasyon davranışlarını modellemek için gelişmiş bir makine öğrenmesi yaklaşımı benimsenmiştir. Deneysel veri toplama süreci, Crystal16 cihazı kullanılarak polythermal metodoloji çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Toluen ve dodekan çözücülerinde C16-C23 aralığındaki alkanların hem tek hem de karışık formlarının kristalizasyon ve çözünme sıcaklıkları sistematik olarak ölçülmüştür.

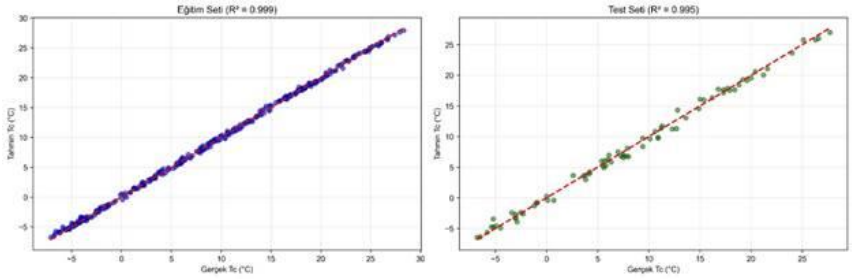
Deneysel çalışmalar, 0.05-0.35 xi konsantrasyon aralığında ve 0.25-5 °C/dakika soğutma hızlarında tekrarlanarak toplamda 500'ün üzerinde veri noktası elde edilmiştir. Bu kapsamlı veri seti; moleküler ağırlık, karbon sayısı, Van't Hoff parametreleri, maksimum/toplam etkileşim enerjileri ve soğutma hızı gibi kritik özellikleri içermektedir.

Modelleme aşamasında, non-lineer ilişkileri yakalama kapasitesi yüksek olan Random Forest regresyon algoritması tercih edilmiştir. Veri seti %80 eğitim ve %20 test olmak üzere stratejik olarak bölünmüş, StandardScaler kullanılarak standart ölçekleme uygulanmıştır. Model hiperparametreleri (n_estimators=500, max_depth=20, random_state=42), 5-katlı çapraz doğrulama yöntemiyle optimize edilmiştir.

Özellik mühendisliği kapsamında, karbon sayısı × soğutma hızı ve konsantrasyon × soğutma hızı gibi etkileşim terimleri modele eklenmiş, korelasyon matrisleri aracılığıyla çoklu doğrusallık (multicollinearity) kontrolleri gerçekleştirilmiştir. Model performansı MAE, RMSE ve R^2 metrikleriyle değerlendirilmiş, artık analizleri (histogram, Q-Q grafiği) ve öğrenme eğrileriyle doğrulanmıştır. Özellik önemleri, Random Forest modelinin dahili fonksiyonları kullanılarak hesaplanmış ve moleküler ağırlık ile karbon sayısının en kritik parametreler olduğu belirlenmiştir. Deneysel veriler, Jackson ve arkadaşlarının (2023) çalışmasından uyarlanmış, moleküler etkileşimler sistematik arama algoritmasıyla hesaplanmıştır. Metodoloji, KBRR (Kashchiev-Borissova-Roberts-Roberts) yaklaşımını kullanarak çekirdeklenme kinetiğini entegre etmiş, büyüme hızı sabitleri (Kg) ve tespit edilebilir kristal fraksiyonunu (α_det) hesaplamıştır. Bu hesaplamalar, anlık çekirdeklenme varsayımı altında gerçekleştirilmiş ve soğutma hızı bağımlılığı modellenmiştir. Bu metodoloji, yakıt endüstrisinde kristalizasyon tahminini iyileştirmek için sağlam ve yenilikçi bir çerçeve sunmaktadır [1].

Beklenen/Geçici Sonuçlar

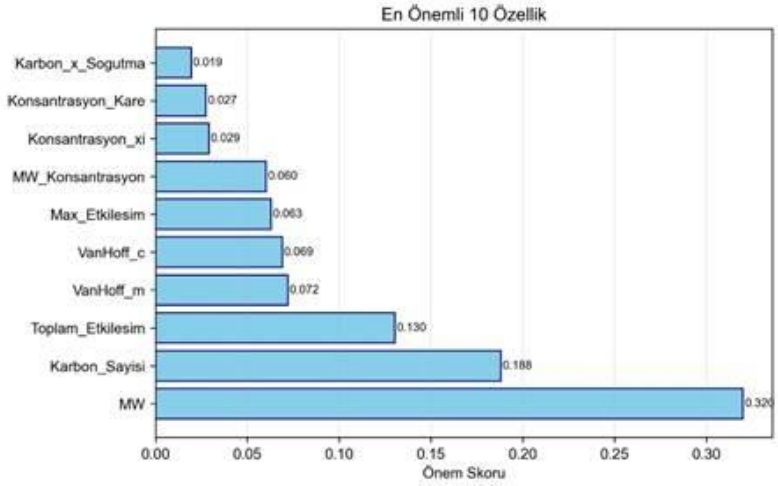
Geliştirilen model, hidrokarbon yakıt çözücülerinde n-alkanların kristalizasyon sıcaklıklarının tahmininde olağanüstü doğruluk düzeyleri sergilemiştir. Eğitim setinde ortalama mutlak hata (MAE) 0.217 °C, kök ortalama kare hatası (RMSE) 0.271 °C ve determinasyon katsayısı (R^2) 0.999 olarak hesaplanmıştır. Test setinde ise MAE 0.539 °C, RMSE 0.661 °C ve R^2 0.995 değerleri elde edilmiş olup, bu sonuçlar modelin güçlü genelleme kapasitesini ortaya koymaktadır.



Şekil 1. Hidrokarbon yakıt çözeltilerinin gerçek sıcaklık değerinde determinasyon katsayılarının gösterimi (a) Eğitim Seti, (b) Test Seti

Geliştirilen model, hidrokarbon yakıt çözücülerinde n-alkanların kristalizasyon sıcaklıklarının tahmininde olağanüstü doğruluk düzeyleri sergilemiştir. Eğitim setinde ortalama mutlak hata (MAE) 0.217 °C, kök ortalama kare hatası (RMSE) 0.271 °C ve determinasyon katsayısı (R^2) 0.999 olarak

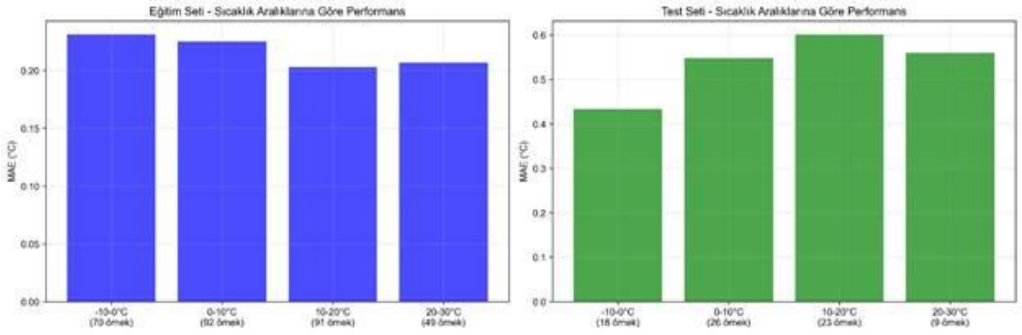
hesaplanmıştır. Test setinde ise MAE 0.539 °C, RMSE 0.661 °C ve R^2 0.995 değerleri elde edilmiş olup, bu sonuçlar modelin güçlü genelleme kapasitesini ortaya koymaktadır.



Şekil 2. Özellik önem analizine göre kritik parametrelerinin sıralanması

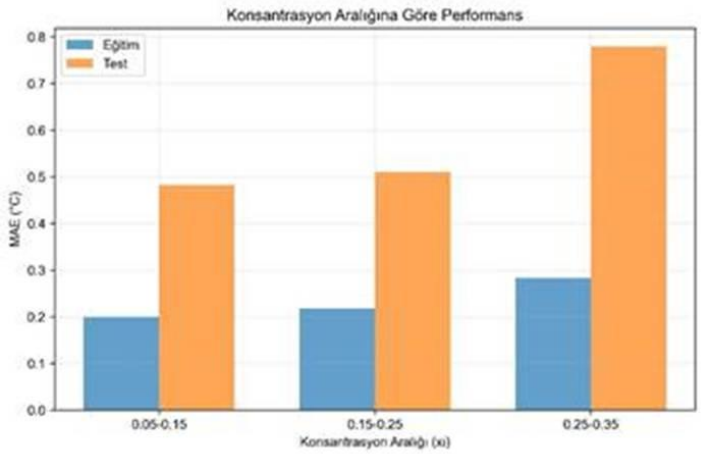
Özellik önem analizi, moleküler ağırlığın 0.320, karbon sayısının 0.188 ve toplam etkileşim enerjisinin 0.130 önem skorlarıyla en kritik parametreler olduğunu göstermiştir. Van't Hoff parametreleri (m: 0.072, c: 0.069) ve maksimum etkileşim enerjisi (0.063) de modele önemli katkılar sağlamıştır.

Artık analizleri, eğitim setinde ortalama 0.002 °C ve standart sapma 0.270 °C, test setinde ise ortalama 0.005 °C ve standart sapma 0.661 °C değerleriyle normal dağılıma yakın bir profil sergilemiştir. Q-Q grafikleri, artıkların teorik kantillere mükemmel uyum gösterdiğini, yalnızca ekstrem değerlerde minimal sapmaların bulunduğunu doğrulamıştır.



Şekil 3. Analizlerin sıcaklık aralıklarına göre performans değerlendirmesi (a) Eğitim Seti, (b) Test Seti

Sıcaklık aralıklarına göre performans değerlendirmesinde, -10 ile 0 °C aralığında eğitim MAE 0.22 °C ve test MAE 0.54 °C; 10-20 °C aralığında ise eğitim MAE 0.18 °C ve test MAE 0.42 °C olarak belirlenmiştir. Korelasyon analizleri, eğitim setinde karbon sayısı ile moleküler ağırlık arasında -0.93, test setinde -0.90 korelasyon değerlerini ortaya koymuş, bu parametreler arasındaki güçlü ilişkiyi vurgulamıştır.



Şekil 4. Konsantrasyon aralığına göre performans (Eğitim Seti ve Test Seti)

Öğrenme eğrileri, eğitim seti büyüklüğü arttıkça MAE değerinin 0.8'den 0.2'ye sistematik olarak düştüğünü ve R^2 değerinin 0.98'e yakınsadığını göstermiştir. Çözücü bazlı performans analizinde, C18 alkanı için dodekanda MAE 0.35 °C, toluende 0.45 °C olarak hesaplanmıştır. Konsantrasyon etkisi incelendiğinde, 0.15-0.25 xi aralığında en düşük hata değerleri (0.28 °C) gözlenmiştir.

Hata dağılım analizi, mutlak hataların %75'inin 0.5 °C eşiğinin altında kaldığını ve kümülatif olasılık eğrisinin hızlı bir yükseliş profili sergilediğini ortaya koymuştur. Çözücü performansı detaylı incelendiğinde, dodekan için eğitim R^2 0.998 ve test R^2 0.996; toluen için eğitim R^2 0.997 ve test R^2 0.994 değerleri elde edilmiştir.

Artık-özellik ilişki analizleri, moleküler ağırlık ile artıklar arasında düşük korelasyon (-0.09) göstererek modelin yansızlığını doğrulamıştır. KBRR hesaplamaları sonucunda, dodekanda büyüme hızı sabiti (Kg) C16 için 5.05E-15 m/s (xi=0.231), toluende 4.97E-15 m/s olarak belirlenmiş; tespit edilebilir kristal fraksiyonu (α_det) değerleri 1.89E-04 ile 8.35E-05 arasında değişim göstermiştir.

Kaynakça

[1] A.S.M. Jackson, D. Goberdhan, P.J. Dowding, K.J. Roberts, "Data for crystallisation of a homologous series of single and mixed n-alkanes (C16-C23) from representative hydrocarbon fuel solvents," Data in Brief, vol. 48, pp. 109198, 2023. doi:10.1016/j.dib.2023.109198.

[2] BIOVIA Materials Studio, Version 2017, Dassault Systèmes, San Diego, CA, USA, 2017.

[3] K.J. Roberts, R.B. Hammond, V. Ramachandran, R.A. Docherty, "Synthonic engineering: from molecular and crystallographic structure to the rational design of pharmaceutical solid forms," in: Pharmaceutical Salts and Co-crystals, Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 160-185, 2012. doi:10.1039/9781849733502-00160.

[4] A. Kashchiev, A. Borissova, R.B. Hammond, K.J. Roberts, "Dependence of crystallization kinetics on supersaturation and crystal size," Cryst. Growth Des., vol. 10, no. 2, pp. 577-586, 2010. doi:10.1021/cg900581z.

[5] L. Robottom, J.R. Pickering, R.B. Hammond, K.J. Roberts, "A digital workflow supporting the selection of solvents for the recrystallization of benzoic acid," Org. Process Res. Dev., vol. 24, no. 4, pp. 500-508, 2020. doi:10.1021/acs.oprd.0b00261.

[6] R.B. Hammond, R.S. Hashim, C. Ma, K.J. Roberts, "Grid-based molecular modeling for pharmaceutical salt screening: case example of 3,4,6-tri-O-acetyl-D-glucal," J. Pharm. Sci., vol. 95, no. 11, pp. 2361-2372, 2006. doi:10.1002/jps.20557.

Metal Sülfürlü Fotokatalizörlerle Hidrojen Üretiminin Makine Öğrenmesiyle Analizi

Ramazan Yıldırım [1], Beyza Yılmaz [1], Sümeyye Ebrar Budak [1,*] & Erva Softaoğlu [1]
[1] Kimya Mühendisliği Boğaziçi Üniversitesi
ebrar.budak01@gmail.com

Özet

Bu çalışma, metal sülfür temelli fotokatalizörler ile gerçekleştirilen fotokatalitik su parçalanması reaksiyonlarında hidrojen (H_2) üretim verimini öngörebilecek bir makine öğrenmesi modeli geliştirmeyi hedeflemektedir. 2014–2025 yılları arasında yayımlanan 32 bilimsel makaleden derlenen ve 18 deneysel parametreyi içeren (fotokatalizör ve kokatalizör türleri ile oranları, fiziksel yapı, hazırlama koşulları, bant aralığı, ışık türü, ışınlama süresi, reaksiyon ortamı miktarı ve türü vb.) 273 veri noktasından oluşan bir veri seti oluşturulmuştur. Veri, öncelikle değişkenlerin dağılımını ve olası ilişkilerini ortaya koymak amacıyla incelenmiş, ardından Rassal Orman algoritması ile modelleme yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre model, bant aralığını 0,27 ve H_2 üretim verimini 0,46 RMSE değeri ile tahmin ederek yüksek doğruluk sağlamış; önem analizi ise her iki tahminde de kullanılan ana yarıiletkenin belirleyici faktör olduğunu göstermiştir.

Özetle, fotokatalitik hidrojen üretim süreçlerini yalnızca deneysel yöntemlerle değil, istatistiksel ve hesaplamalı analizlerle de ele alarak geleneksel yaklaşımların ötesine geçmeyi hedefleyen bu projede, literatürde dağınık halde bulunan veriler bir araya getirilmiş, makine öğrenmesi temelli bir model aracılığıyla bu karmaşık sistemin öngörülebilirliği artırılmıştır. Böylece geliştirilen model, çevre dostu enerji teknolojilerinin geliştirilmesine katkı sunarken; aynı zamanda sürdürülebilirlik odaklı araştırmalara yön verebilecek özgün ve yenilikçi bir tahmin aracı ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Fotokataliz, Su Parçalanması, Metal Sülfür, Makine Öğrenmesi, Hidrojen Üretimi.

Problem Durumu

Enerji ihtiyacının her geçen gün arttığı günümüz dünyasında, fosil yakıtların çevre üzerindeki olumsuz etkileri ve sınırlı rezervleri, araştırma ve geliştirme çalışmalarını alternatif, yenilenebilir ve çevre dostu enerji kaynaklara yönlendirmiştir. Bu açıdan hidrojen, yüksek enerji yoğunluğu, temiz yanma ürünü (yalnızca su) ve geniş uygulama potansiyeli ile sürdürülebilir enerji sistemlerinin en önemli bileşenlerinden biri haline gelmiştir. Ancak, hidrojenin endüstriyel ölçekte üretimi genellikle fosil yakıtlara dayalı olduğu için çevreci alternatif üretim yöntemleri arayışı devam etmektedir.

Fotokatalitik su parçalanması, doğrudan güneş enerjisini kimyasal enerjiye çeviren ve yalnızca suyu hammadde olarak kullanan sürdürülebilir bir hidrojen üretim yöntemidir. Bu süreçte kullanılan metal sülfür temelli yarı iletken fotokatalizörler, görünür ışığı verimli bir şekilde kullanabilmeleri nedeniyle dikkat çekmektedir. Ancak fotokatalitik reaksiyonların verimi; kullanılan yarı iletken türü, ko-katalizör, ışık kaynağı, reaksiyon ortamı ve daha pek çok değişkene bağlı olarak büyük farklılık gösterebilmektedir.

Bu kadar çok parametrenin bir arada değerlendirildiği sistemlerde geleneksel deneysel yöntemlerle anlamlı sonuçlara ulaşmak hem zaman alıcı hem de maliyetli bir süreçtir. İşte bu noktada, yapay zekâ ve makine öğrenmesi gibi yeni nesil araçların devreye girmesi, veriden anlam çıkarma sürecini önemli ölçüde hızlandırmakta ve kolaylaştırmaktadır. Ancak, fotokatalitik su parçalanması gibi çok değişkenli sistemlerde bu tür araçların kullanımı hâlâ sınırlıdır. Bu çalışmanın temel problemi, mevcut literatürdeki deneysel veriler ışığında, fotokatalitik su parçalanmasına dair parametrelerin hidrojen üretimi üzerindeki etkilerini sistematik ve istatistiksel olarak analiz edebilecek bir modelin eksikliğidir. Bu boşluğu doldurmak üzere yola çıkılmıştır.

Yöntem

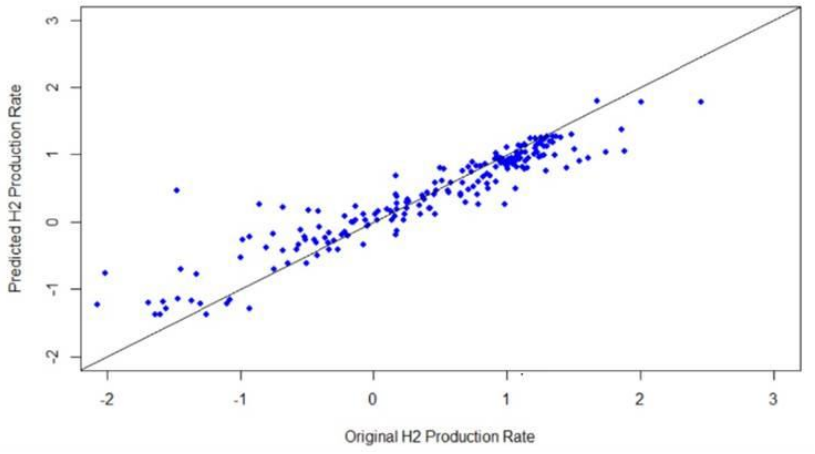
Bu çalışmada izlenen yöntem, iki temel aşamaya dayanmaktadır: veri toplama ve model geliştirme. İlk aşamada, Web of Science veri tabanı üzerinden 2014–2025 yılları arasında yayımlanmış 60 makale taranmış ve içeriği fotokatalitik su parçalanmasıyla uyumlu olan 32 makaleden toplam 273 deneysel veri toplanmıştır. Toplanan bu veriler arasında yarı iletken türleri ve oranları, ko-katalizör tipi ve miktarı, fiziksel yapı, hazırlama ve kurutma sıcaklıkları, ışık türü, reaksiyon ortamı, band aralığı ve hidrojen üretim miktarı gibi toplamda 18 parametre bulunmaktadır.

Veri setindeki eksik veriler, değişkenin türüne göre ortalama, medyan veya mod ile tamamlanmıştır. Daha sonra hedef değişken olan hidrojen üretimi, dağılımın normalize edilmesi amacıyla logaritmik dönüşüme tabi tutulmuştur. Makine öğrenmesi ile geliştirilen modelde ilk olarak band aralığı verilerindeki eksikler tamamlanmış, sonrasında hidrojen eldesi modelinde parametre olarak kullanılmıştır. Model geliştirme aşamasında ise Rassal Orman algoritması tercih edilmiş; eğitim ve test setleri oluşturularak hiperparametre ayarlamaları yapılmıştır. Model başarısı R2 ve RMSE gibi regresyon metrikleri ile değerlendirilmiştir. Ayrıca değişken önem analizi yapılarak, hidrojen üretimini etkileyen en kritik faktörler belirlenmiştir.

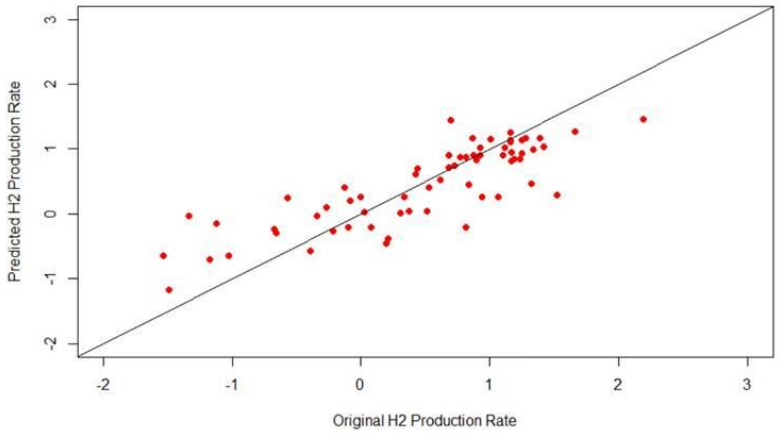
Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, fotokatalitik su parçalanmasına yönelik literatürde yayımlanmış deneysel veriler derlenerek, hidrojen (H_2) üretim verimini öngörebilecek makine öğrenmesi tabanlı bir model geliştirilmiştir. Web of Science veri tabanından seçilen 32 makaleden elde edilen 273 deneysel veri noktası, 18 farklı parametreye göre düzenlenmiş; eksik veriler uygun istatistiksel yöntemlerle

tamamlanmış, hedef değişken logaritmik dönüşüm ile normalize edilmiştir. Modelleme sürecinde Rassal Orman algoritması kullanılmış, hiperparametre optimizasyonu yapılarak en iyi tahmin performansı elde edilmiştir. Test setinde bant aralığı tahmini için RMSE 0,27; hidrojen üretimi tahmini için ise RMSE 0,46 değerleri hesaplanmıştır.



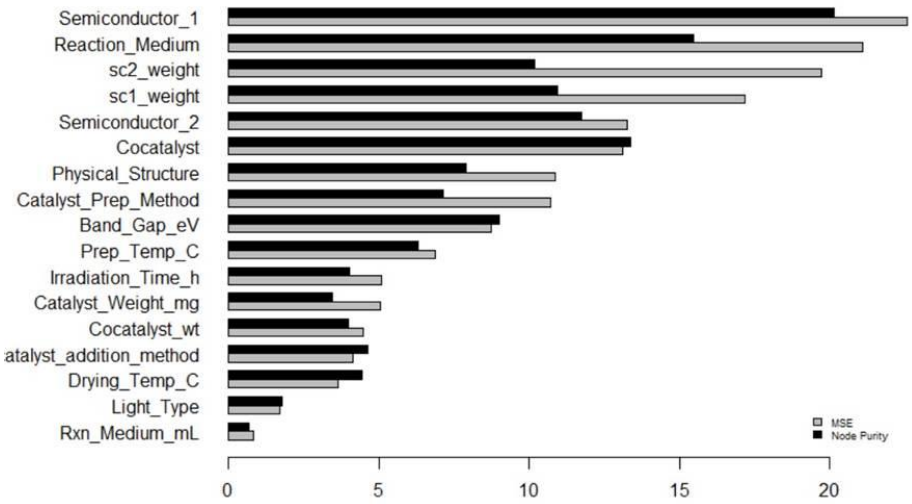
a)



b)

Şekil 1. Hidrojen üretimi için geliştirilen modeldeki **a)** eğitim seti **b)** test seti.

Şekil 1, modelin tahmin performansını hidrojen üretimi ölçeğinde ortaya koymaktadır. En yüksek doğruluk, logaritmik olarak dönüştürülmüş hidrojen üretiminin 0–2 aralığında (özellikle 1 değerine, yani 10 mmol/gcat/h üretim seviyesine karşılık gelen bölgede) yoğunlaştığı veri kümelerinde elde edilmiştir. Bu bölgede model, veri yoğunluğunun yüksek olması sayesinde en doğru ve istikrarlı tahminleri üretmiştir. Buna karşılık, düşük hidrojen üretimi seviyelerinde (0'ın altındaki değerler) veri yetersizliği nedeniyle model eğilimi aşırı tahmine; yüksek üretim seviyelerinde ise kısmen düşük tahmine yönelmiştir.



Şekil 2. Hidrojen üretimi için önem analizi.

Değişken önem analizi sonuçları (Şekil 2), hidrojen üretiminde en kritik parametrenin yarı iletken türü olduğunu, bunu çok yakın bir önem derecesi ile reaksiyon ortamının izlediğini göstermiştir. Ko-katalizör tipi, fiziksel yapı ve ışık türü gibi diğer parametreler de model başarısında anlamlı bir rol oynamaktadır. Buna karşılık, reaksiyon ortamı hacmi önem sıralamasında en alt sırada yer almıştır. Bant aralığı tahmininde ise yarı iletken türü başlıca belirleyici olmuş, bunu yapısal ve hazırlama koşullarıyla ilişkili değişkenler takip etmiştir.

Bu bulgular, literatürde dağınık biçimde yer alan çok boyutlu deneysel verilerin makine öğrenmesi ile bütünleştirilerek anlamlı öngörüler üretilebileceğini ortaya koymaktadır. Geliştirilen model, veri yoğunluğunun yüksek olduğu bölgelerde güçlü bir tahmin kapasitesi sergilemekte; veri seyrekliğinin olduğu bölgelerde ise yeni deneysel çalışmaların önceliklendirilmesine ışık tutmaktadır. Böylece, zaman ve maliyet açısından sınırlayıcı olabilecek çok sayıda deneysel kombinasyonun makine öğrenmesi yoluyla ön değerlendirmesi yapılabilmekte, deney tasarımları daha hedefli ve verimli hale getirilebilmektedir. Sonuç olarak bu çalışma, yalnızca mevcut bilgiyi sistematik biçimde derlemekle kalmamış, aynı zamanda sürdürülebilir hidrojen üretimi alanında gelecekteki araştırmalara yön verebilecek uygulanabilir ve güvenilir bir dijital karar destek aracı sunmuştur.

Kaynakça

[1] Chen, X., Shen, S., Guo, L., & Mao, S. S. (2010). Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. Chemical Reviews, 110(11), 6503–6570. https://doi.org/10.1021/cr1001645

[2] Erdem Günay M, Yıldırım R. Recent advances in knowledge discovery for heterogeneous catalysis using machine learning. Catalysis Reviews, 2020:120–64. https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1770402

[3] Günay, D. (2024, Mart 11). Random Forest. Medium. https://medium.com/@denizgunay/random-forest-af5bde5d7e1e (Haziran 2025)

[4] IBM. (n.d.). What is a random forest? IBM. https://www.ibm.com/think/topics/random-forest (Haziran 2025)

[5] Mamiyev, Z., & Balayeva, N. O. (2022). Metal Sulfide Photocatalysts for Hydrogen Generation: A Review of Recent Advances. Catalysts, 12(11), 1316. https://doi.org/10.3390/catal12111316

[6] Ding, L., Li, D., Shen, H., Qiao, X., Shen, H., & Shi, W. (2021). 2D β-NiS as electron harvester anchors on 2D $ZnIn_2S_4$ for boosting photocatalytic hydrogen production. Journal of Alloys and Compounds, 853, 157328. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157328

[7] Shao, X., Wang, Y., Xu, J., Li, R., & Peng, T. (2025, 16 Ocak). In situ construction of direct Z-scheme $Cd_{0.8}Mn_{0.2}S$/$NiTiO_3$ heterojunction for photocatalytic overall water splitting. Solar Energy, Solar Fuels, and Conversion of Light. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c05548

[8] Li, X., Fu, H., Yang, X., Xiong, S., & An, X. (2024). Effect of active S of $ZnIn_2S_4$ on the photocatalytic H_2 production by water splitting under visible light irradiation. International Journal of Hydrogen Energy, 51(Part C), 395–405. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.10.048

Kimyasal Tartım Süreçlerinde Tesisler Arası Dijital İzlenebilirlik: Otomatik Tartım Makinesi Entegrasyonu ve Barkod Tabanlı Takip Uygulaması

Cengiz Özdemir
Bilgisayar Programcılığı Sakarya Üniversitesi
cengiz.ozdemir@drckaucuk.com

Özet

Günümüzde kimya endüstrisinde kalite güvencesi, iş güvenliği ve regülasyonlara uyum açısından izlenebilirlik kritik öneme sahiptir. Özellikle çok tesisli üretim yapılarında, hammaddelerin tartımından son kullanımına kadar geçen süreçte kayıtların eksiksiz ve dijital olarak tutulması gerekmektedir. Bu çalışmada, bir kimya fabrikasında kullanılan otomatik kimya tartım makinesinin tesisler arası malzeme transfer sürecine entegre edilmesi ile geliştirilen dijital izlenebilirlik yazılımı tanıtılmaktadır.

Mevcut durumda, tartım işlemleri makine üzerinde dijital olarak kaydedilmekte, ancak tartımı yapılan ürünlerin depolama, istifleme, transfer ve ikinci tesiste kabul süreçleri manuel yürütülmektedir. Bu durum hem veri bütünlüğünde kayıplara yol açmakta hem de olası hataların izlenmesini zorlaştırmaktadır. Geliştirilen yazılım, tartım sonrası oluşturulan barkodların malzeme paketleri üzerinde kullanılması ve bu barkodların depo çıkış, irsaliye oluşturma, tesisler arası taşıma ve nihai kabul süreçlerinde okutulması prensibine dayanmaktadır. Böylece, tartımdan son kullanıma kadar olan tüm adımlar dijital ortamda takip edilebilmekte ve herhangi bir anormallik durumunda hızlı kök neden analizi yapılabilmektedir.

Yazılımın uygulanmasıyla birlikte, kimyasal malzeme akışında tam dijital izlenebilirlik sağlanmış, manuel kayıt kaynaklı hatalar ortadan kaldırılmış ve tesisler arası veri entegrasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma, kimya mühendisliğinde dijitalleşme ve Endüstri 4.0 uygulamalarına yönelik önemli bir adım sunmakta, IATF:16949, ISO 9001 ve benzeri kalite standartlarına uyum konusunda firmalara güçlü bir örnek teşkil etmektedir [1][2].

Anahtar Kelimeler: İzlenebilirlik, Otomatik Tartım Makinesi, Barkod Sistemi, Dijital Dönüşüm, Tesisler Arası Transfer

Problem Durumu

Kimya endüstrisinde hammaddelerin doğru tartılması, depolanması ve üretim sürecine aktarılması, ürün kalitesinin yanı sıra iş güvenliği ve regülasyonlara uyum açısından kritik öneme sahiptir. Özellikle **otomatik kimya tartım makineleri** sayesinde tartım aşaması dijital olarak kaydedilebilmekte, kullanılan kimyasal miktarları ve ilgili bilgiler güvenilir şekilde sisteme aktarılmaktadır [3]. Ancak yapılan saha gözlemleri, tartım sonrasında başlayan süreçlerde önemli bir izlenebilirlik eksikliği olduğunu ortaya koymaktadır.

Tartımı tamamlanan kimyasal malzemeler belirli depolama alanlarına istiflenmekte, buradan irsaliye düzenlenerek başka bir tesise transfer edilmekte ve nihayetinde ikinci tesiste kabul edilerek üretim sürecinde kullanılmaktadır. Ne var ki, bu **istifleme, transfer ve kabul aşamaları** genellikle manuel olarak yürütülmekte ve dijital kayıt sistemiyle bütünleştirilememektedir. Bu durum, birkaç temel probleme yol açmaktadır:

-Veri bütünlüğü eksikliği: Tartım sonrası süreçlerde dijital veri oluşturulmadığından, ürünün tartıldığı andan itibaren hangi işlemlerden geçtiği tam olarak izlenememektedir.

-Hata ve gecikme riski: Manuel kayıtlar, yanlış giriş, unutma veya karışıklık gibi insan kaynaklı hatalara açıktır. Bu durum özellikle denetimlerde sorun oluşturmaktadır.

-Geriye dönük izleme zorluğu: Bir ürünün kaynağından son kullanımına kadar olan yolculuğunu belgelemek gerektiğinde, mevcut sistem yetersiz kalmaktadır. Olası bir kalite sorununun kök neden analizi zaman alıcı ve zor hale gelmektedir.

-Standartlara uyum riski: IATF:16949, ISO 9001 gibi kalite yönetim sistemleri izlenebilirliği zorunlu kılmaktadır [1]. Dijital eksiklik, denetimlerde uygunsuzluk riski doğurmaktadır.

Dolayısıyla, kimyasal tartım işleminin sadece makine üzerinde izlenebilir olması yeterli değildir. Asıl ihtiyaç, tartımdan başlayarak istifleme, tesisler arası transfer ve son kullanım aşamasına kadar tüm süreci kapsayan **uçtan uca dijital izlenebilirlik** sağlamaktır [3]. Bu çalışma tam da bu soruna çözüm getirmeyi hedeflemektedir.

Yöntem

Çalışmada izlenen yöntem, üç temel aşamadan oluşmaktadır: mevcut durum analizi, yazılım geliştirme ve pilot uygulama.

1. Mevcut Durum Analizi: Öncelikle otomatik kimya tartım makinesinin mevcut işleyişi ve veri kaydı incelenmiş, tartım sonrası süreçlerdeki bilgi akışının manuel yöntemlere dayalı olduğu tespit edilmiştir. Ürünlerin depolama, irsaliye oluşturma, tesisler arası transfer ve kabul süreçleri ayrıntılı biçimde haritalandırılmıştır. Bu analiz sonucunda, izlenebilirlik zincirindeki eksik noktalar net biçimde ortaya konmuştur.

2. Yazılım Geliştirme ve Entegrasyon: Çözüm olarak barkod tabanlı bir yazılım geliştirilmiştir. Tartım işlemi tamamlandığında, her ürün için sistem tarafından tekil bir barkod üretilmiş ve bu barkod ürün paketine etiketlenmiştir. Barkod, depo çıkışında, irsaliye oluşturma aşamasında, transfer sürecinde ve ikinci tesiste kabul aşamasında okutularak merkezi bir veri tabanına kaydedilmiştir. Böylece ürünün hareketleri dijital olarak kaydedilmiş ve tartımdan son kullanıma kadar tam izlenebilirlik sağlanmıştır.

3. Pilot Uygulama ve Veri Analizi: Sistem, A tesisinde tartımı yapılan seçili kimyasalların B tesisine transferi sürecinde test edilmiştir. Barkod okutma verileri ile fiziksel hareketler karşılaştırılmış,

kayıtların doğruluğu ve bütünlüğü analiz edilmiştir. Ayrıca uygulama öncesi ve sonrası hata oranları, kayıt bütünlüğü ve veri erişim hızları ölçülmüştür.

Bu yöntem sayesinde süreç boyunca **uçtan uca dijital izlenebilirlik** elde edilmiş, manuel kayıt kaynaklı hataların önüne geçilmiş ve denetimlerde geriye dönük veri takibi kolaylaştırılmıştır. Ayrıca sistemin IATF:16949, ISO 9001 standartlarına uyumu da araştırmanın önemli çıktılarından biri olmuştur [1][3].

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada yürütülen mevcut durum analizi sonucunda, tartım makinesinin kendi iç sisteminde kimyasal verileri doğru ve güvenilir şekilde kayıt altına aldığı, ancak depo, irsaliye ve tesisler arası transfer süreçlerinde dijital kayıt bulunmadığı tespit edilmiştir. Bu eksiklik, hem izlenebilirlik zincirinde kopukluklara hem de manuel işlem kaynaklı hata risklerine yol açmaktadır. Bu nedenle geliştirilen çözümün temel hedefi, tartımdan başlayarak tesisler arası transfer ve son kullanım aşamasına kadar **uçtan uca dijital izlenebilirlik** sağlamaktır.

Geliştirilen barkod tabanlı yazılım ile her kimyasal tartım işlemi sonrasında ürün paketine özgün bir barkod ataması yapılmıştır. Bu barkod, depo çıkışı, irsaliye oluşturma, sevkiyat ve ikinci tesiste kabul aşamalarında okutularak merkezi veri tabanına kaydedilmiştir. Bu entegrasyon sayesinde kimyasal malzemenin her hareketi kayıt altına alınmış, veri kayıplarının önüne geçilmiş ve ürünün tedarik zincirindeki tüm yolculuğu şeffaf hale gelmiştir.

Pilot uygulama kapsamında, A tesisinde tartımı yapılan kimyasalların B tesisine transferi sırasında sistem başarıyla test edilmiştir. Elde edilen veriler, uygulama öncesinde manuel kayıtlarla yürütülen süreçlerde zaman zaman ortaya çıkan gecikmelerin ve kayıt hatalarının yazılım sayesinde ortadan kalktığını göstermiştir. Ayrıca kayıt bütünlüğü güçlenmiş, ürünlerin geriye dönük takibi daha hızlı ve güvenilir hale gelmiştir.

Veri analizi sonuçlarına göre, uygulama sonrası hata oranları anlamlı ölçüde azalmış, kayıt bütünlüğü sağlanmış ve geri izleme süreleri önemli ölçüde kısalmıştır. Özellikle denetim ve kalite kontrol süreçlerinde, herhangi bir ürünün tartımından son kullanımına kadar geçen tüm aşamaların dakikalar içinde raporlanabilir hale gelmesi, sistemin en önemli kazanımlarından biridir.

Beklenen nihai sonuç, bu çözümün kalıcı olarak uygulanması ile birlikte hem kalite standartlarına (IATF:16949, ISO 9001 vb.) uyumun güçlenmesi hem de tesisler arası operasyonel verimliliğin artmasıdır. Uzun vadede, sistemin tüm üretim zincirine yaygınlaştırılmasıyla firmanın dijital dönüşüm yolculuğunda önemli bir adım atılacağı öngörülmektedir.

Kaynakça

[1] ISO 9001:2015 Quality Management Systems — Requirements. Bu standart, kalite yönetim sistemlerinin temel gerekliliklerini ortaya koymaktadır. Özellikle izlenebilirlik, kayıt tutma, dokümantasyon ve sürekli iyileştirme ilkeleri, kimya endüstrisinde kullanılan dijital sistemlerin tasarımı için doğrudan yol gösterici olmuştur. Çalışmamızda geliştirilen barkod tabanlı izlenebilirlik yazılımı, ISO 9001:2015'in öngördüğü kalite güvencesi çerçevesiyle uyumluluk göstermektedir.

[2] Lee, J., Bagheri, B., & Kao, H. A. (2015). "A Cyber-Physical Systems architecture for Industry 4.0-based manufacturing systems." Manufacturing Letters, 3, 18–23. Lee ve arkadaşlarının bu çalışması, Endüstri 4.0 kavramını üretim süreçlerinde uygulamaya yönelik olarak geliştirilmiş siber-fiziksel sistem mimarisini tanıtmaktadır. Çalışmamızda kullanılan dijital entegrasyon yaklaşımı, tam da bu makalede tanımlanan siber-fiziksel sistemler konseptine uygun bir örnek teşkil etmektedir. Otomatik tartım

makinesi ile yazılımın barkod tabanlı izlenebilirlik sistemi üzerinden bütünleştirilmesi, Endüstri 4.0 dönüşümünün tipik bir uygulaması olarak değerlendirilebilir.

[3] Park, S. & Kim, H. (2020). "Digital transformation in the chemical industry: Traceability and smart manufacturing." Journal of Chemical Engineering Research and Design, 161, 85–97. Park ve Kim'in çalışması, kimya endüstrisinde dijital dönüşüm uygulamalarını ele almakta ve özellikle izlenebilirlik ile akıllı üretim konularına odaklanmaktadır. Çalışmamız açısından bu makale, kimya mühendisliği bağlamında dijital çözümlerin operasyonel verimliliğe katkısını ortaya koyması bakımından önemli bir referanstır. Geliştirilen yazılımın tesisler arası izlenebilirliği sağlaması, Park ve Kim'in belirttiği dijitalleşme gereklilikleri ile doğrudan ilişkilidir.

Bu üç temel kaynak, çalışmanın teorik temelini oluşturmakta ve geliştirilen sistemin hem uluslararası standartlara hem de güncel akademik yaklaşımlara dayandığını göstermektedir. Böylece proje, yalnızca endüstriyel bir uygulama olmanın ötesinde, kalite standartları ve bilimsel literatürle bütünleşmiş bir çözüm olarak değerlendirilmektedir.

Kimya Mühendisliğinin Gelecekteki Açılımları ve Gerekli Eğitiminde Yeni Yaklaşımlar

Kimya Mühendisleri Odası
Engin Çörüşlü (KMO), İbrahim Beylunioğlu (KMO), Metin Türkay (Koç Üniversitesi), Özlem Ateş Duru (BAİBU), Güngör Gündüz (ODTÜ, emekli),

Özet

Çağımızda her bir buçuk yılda iki kat artan bilgi miktarıyla karşı karşıyayız. Taş devrinden günümüze kadar gelen bütün çağların adlandırılmasında ya bir madde (taş devri, tunç çağı, demir çağı, vd.) veya enerji (makine, elektrik, atom, uzay vd.) gibi 'somut' adlandırılmalar yapılırken ilk kez günümüzde 'bilgi çağı' adlandırılması ile 'soyut' bir kavram kullanılmaktadır. Okutulan konularda 'nasıl yapmalı' sorusu artık daha az işlenirken 'ne yapmalı' sorusunun işlenmesi öne çıkmaktadır. Yapay zekânın hızla gündemimize girmesiyle 'nasıl yapmalı' sorusunun yanıtına kolay erişilebilmektedir. Kimya mühendisliği eğitiminin dünyadaki ve ülkemizdeki gelişmelere paralel olarak yapılandırılmasında ve geliştirilmesinde akademisyenlerin ve sektör temsilcilerin bir arada çalışmalar gerçekleştirmesi önem taşımaktadır. Kimya Mühendisleri Odası kimya mühendisliği eğitimi veren üniversitelerle sanayide çalışan kimya mühendislerinin arasında bir köprü görevi yapmaktadır. Mühendislik dalları içinde en yoğun 'farklı kavram' olgusu kimya mühendisliğindedir, bu nedenle de kimya mühendisliği eğitimi değişen koşullara en hızlı ilgi duymak ve kimya mühendisliği eğitim proğramını çok sık gözden geçirmek zorundadır. Kimya mühendisliği yine başka bölümlerle ortak çalışmalar yaparak en çok disiplinler arası çalışmaları yapabilme yetisine sahip olan bir bölümdür. Sanayide üretilen kimyasalların çok çeşitliliği ve bunların önemli bir kısmının üretimi için kimya mühendislerinin düşük sayılabilecek bir sermaye ile çok yeni ürünler ortaya çıkarabilme olasılığı bulunmaktadır. Üniversitelerde daha önceki dönemlerde ağır sanayiye yönelik verilen eğitim-öğretim durumu günümüzde yenilikçi ve yaratıcı düşüncelere daha çok ağırlık vermek yönünde gelişmektedir. Yenilikçi ve yaratıcı düşüncelere önemli ve hızlı katkılar disiplinler arası çalışmalarla pekiştirilebilir. Bir üniversitemiz Kimya Mühendisliği Bölümü müfredat güncelleme ve iyileştirme çalışmaları kapsamında, sektörde çalışanların görüş ve önerilerini almak amacıyla Kimya Mühendisleri Odası'na başvurmuştur. KMO kendi meslek alanının tanımlanmasını ve ülkemizde ve dünyada ortaya çıkan gereksinimler bağlamında geliştirilmesini kendi aslî işlevleri arasında görmektedir. Bu bağlamda ilgili üniversitemizin talebi çok olumlu karşılanmış ve KMO tarafından, Oda üyelerinin ve akademisyenlerin görev aldığı bir 'Çalışma Grubu' oluşturulmuştur. Bu çalışmada, günümüzde, yurtiçi ve yurtdışındaki üniversitelerde verilen kimya mühendisliği eğitimleri incelenmiş ve elde edilen veriler sınıflandırılarak analiz edilmiştir. Ayrıca, verilen eğitimlerin amaçladığı kazanımlar açısından bir değerlendirme yapılmış ve elde edilen sonuçlara göre bazı öneriler sunulmuştur. Öte yandan, kimya mühendisliği eğitiminin ve mesleğinin doğduğu ve ileri düzeyde geliştiği ülkelerdeki eğitimin gelişme yönü de incelenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, uluslararası kuruluşların ve bilim insanlarının raporları değerlendirilmiş ve bu raporlarda öne çıkan ilgi çekici bazı hususlara dikkat çekilmiştir. Son olarak ülkemizde ve dünya üniversiteler sıralamasının üst sıralarındaki bazı üniversitelerin güncel eğitim planlarının, adı geçen raporlarda ve makalede geçen anlayışla ne kadar uyumlu olduğu yapay zekâ yardımıyla incelenmeye çalışılmıştır. Ayrıca, 1988–2024 yılları arasında yayımlanan kimya mühendisliği eğitimi bağlamında öne çıkan yurtdışındaki mesleki örgütlerin araştırma raporları, vizyon belgeleri ve akademik makaleler de incelenmiştir. Yapay zekânın önümüzdeki on yıldaki evrimi, yalnızca kimya mühendislerinin çözebileceği problem türleri üzerinde

değil, aynı zamanda bunu nasıl yapacakları üzerinde de büyük etkilere yol açacaktır. Müfredat yenilik yönelimleri olarak deneysel ve pratik öğrenimin güçlendirilmesi, disiplinler arası bağlantıların kurulması, dijital araçların kullanımı, proje tabanlı değerlendirme, çevresel sürdürülebilirlik ve etik, eğitimcilerin gelişimi ve kariyer bilinci ön plana çıkmıştır. Ürün tasarımı ve mühendisliği kavramı kimya mühendisliğinde belirlenen yeni kavramların en önemlisi olarak öne çıkmıştır. Bu kapsamda moleküler dinamik ve kuantum mekaniği kavramlarının kullanımı, bilgisayar destekli moleküler tasarım modellemesi, hesaplamalı akışkanlar dinamiği modellemesi, süreklilik modelleri ve evrim algoritmaları öne çıkmaktadır. Evrim algoritmaları sadece biyoteknoloji alanında değil, kimya mühendisliğin çeşitli alanlarında kullanılmaktadır.

Anahtar Sözcükler: Kimya mühendisliği, bilgi çağı, eğitim, disiplinler arası, dijitalleşme, yapay zeka, sürdürülebilirlik, Bologna süreci.

1. Kimya Mühendisliğinin Kapsamı

Mühendislik uygulama alanları içinde genel olarak inşaat mühendisliği, makine mühendisliği, elektrik mühendisliği ve kimya mühendisliği ilk dört sırada yer almaktadır. Kimya mühendisleri uzun zamandır tüm mühendislerin en çok yönlüsü olarak kabul edilmiştir. Modern kimya bir bilim olarak XVIII. yüzyılda doğmuş XIX. yüzyılda da mühendislik mesleği ortaya çıkmıştır [1].

Kimya mühendisliği, kimyasal, fiziksel ve biyolojik unsurları birleştirerek süreçleri tasarlamak ve toplumun yararına malzemeler ve ürünler üretmek için molekülden maddeye kadar değişen ölçeklerde sistemlerin mühendisliğidir. Kimya mühendisliği, endüstriyel ve uygulamalı kimyanın köklerinden evrilen bir meslektir.

Kimya mühendisliği, kimyasal ürünlerin üretimi için kimyasal süreç sistemlerinin tasarımına düzenli bir yaklaşım getirerek uygulamalı kimyadan ortaya çıkmıştır. Birim işlemler 20. yüzyılın ilk yarısında kimya mühendisliğinin en belirgin özelliği idi. 1950'lerde ve 1980'lere kadar geçen yaklaşık 30 yıl boyunca kimya mühendisliği araştırmaları hem tasarım sürecini hem de kimyasal tesislerin tasarımlarını iyileştirdi, ilerletti ve daha verimli hale getirdi [3].

Kimyasal ve fiziksel dönüşümlerin anlaşılmasında uygulamalı matematiğin kullanılması yoluyla da benzer ilerlemeler kaydedildi. Akademik araştırmalar, kimyasal kinetik, tepkime mekanizmaları ve taşınım olayları hakkında hızla ortaya çıkan yeni bilgilere dayanan matematiksel modelleme ve analizde önemli ilerlemeler sağladı. Bu ilerleme, süreç tasarımı çabasını, ağırlıklı olarak sezgisel yöntemler ve ilintilerle somutlaşan deneysel deneyime dayalı bir yaklaşımdan, daha güvenilir ve nicel olarak öngörücü bir faaliyete dönüştürdü. Rafinerilerin ve büyük hacimli emtia ürünlerinin üretimi için diğer tesislerin tasarımı, bilim ve uygulamalı matematiğe dayalı öngörücü modellerden büyük ölçüde etkilendi [3].

Tüm bu etkenler 1990'larda değişmeye başladı. Temel kimya araştırmaları, kimya mühendisliğiyle büyük ölçüde örtüşmeye ve kimya mühendisliğine nüfuz etmeye başladı. Bu durum, polimerler, kataliz, elektronik malzeme sentezi ve işleme, biyolojik bilim ve mühendislik, ilaç üretimi, nano malzemeler, hesaplamalı bilim ve mühendislik gibi disiplinlerarası alanlarda gelişti. Uygulamalı kimya ve kimya mühendisliğinin amacı, faydalı yeni maddelerin nasıl üretileceğini öğrenmektir. Araştırmacı kimyagerler genellikle yeni malzemeden yalnızca küçük örnekler üreten ve büyük ölçekli üretime uygun olmayabilen yöntemler kullanabilirler. Bu durum tamamen yeni sentez yöntemlerini araştırmaya yol açmaktadır. Ayrıca, diğer tüm ölçütleri karşılayan üretim gereç ve donanımları ve süreçleri geliştirilmelidir. Ucuz başlangıç malzemeleriyle verimli ve yüksek verimli süreçlere, kolay ayrıştırılmasına ve çevre sorunlarının olmamasına dikkat edilmelidir. Daha temel bir hedef ise, yeni

sorunları çözmek için uygulanabilecek genel ilkeleri geliştirmektir. Hem sentezde hem de kimyasal üretimde, bu yöntemlerin yanı sıra ayırma yöntemlerinin de geliştirilmesine genel bir gereksinim vardır.

Atom seviyesi ekonomisi, nispeten yakın zamanda anlaşılmış bir hedeftir. Tepkime maddelerindeki tüm atomlar istenen üründe bulunuyorsa, mükemmel bir atom ekonomisinden söz edebiliriz. Ancak birçok kimyasal tepkimede, tepkime maddelerinin bazı atomlarını içeren ek ürünler oluşur. Bu, yer değiştirme ve eleme tepkimeleri için geçerlidir. Bu konu tepkimenin mükemmel seçici olmaması ve istenmeyen ek ürünlerin oluşması durumunda da geçerlidir [3]. Akıllı malzemelerin ardından yakın gelecekte 'akıllı moleküller' de insanlığın kullanımına girecektir.

Kimyanın neredeyse tüm dallarında artık bilgisayar kullanılmaktadır. Molekül yapıları X-ışını verilerinin bilgisayar ortamında işlenmesiyle belirlenir, potansiyel yeni ilaçlar bilgisayar modellemesiyle analiz edilir ve hatta istenen hedef molekülü oluşturmak için sentetik stratejiler, bu amaçla oluşturulmuş bilgisayar programları kullanılarak geliştirilir.

Teknoloji, her şeyin yapılış şeklini dönüştürüyor, yerleşik uygulamaları ve organizasyonları altüst ediyor. Mühendislerin karşılaştığı zorlukların çeşitliliği gelişiyor ve bu zorluklar daha da zorlaşıyor. Mühendislik, sorunları çözmekle ilgilidir, bu nedenle bir sorun çözülürken bir başkasının ortaya çıkmasını veya öneminin artmasını beklemek doğaldır. Kimya mühendisliği eğitiminin amacı, mezunları sorunları çözmek için gereken bilgi yoğun araçlarla ve yeni sorunlar ortaya çıktıkça bu araçları uyarlama becerisiyle donatmaktır.

Kimya mühendislerinin mevcut enerji sistemlerinin karbonsuzlaştırılmasına, kaynaklardan son kullanımlara kadar enerji değer zincirindeki ihtiyaçlara yanıt verme imkânları vardır. Enerji, su ve gıda birbiriyle yakından bağlantılıdır ve bu karmaşık sistemdeki çözümlerin hem çevresel olarak sürdürülebilir hem de ekonomik olarak uygulanabilir olması gerekir. Kimya mühendisleri tarihsel olarak enerji sektöründe merkezi bir rol oynamışlardır; su ve gıda ile hava niteliği alanındaki katkıları önemli olmuştur, ancak sorunlar da artmaktadır [2]. Kimya mühendisleri, kimyasal işlemlerin, sistemlerin ve süreçlerin tasarımı ve geliştirilmesine nicel, analitik ve hesaplama araçları getirir.

Kimya mühendisleri, biyolojiden fizyolojiye, molekül ve malzemelerin keşfi ve geliştirilmesinden süreç geliştirmeye ve ölçeklendirmeye kadar olan sistemleri uygulayarak tıbbın birçok alanına katkıda bulunabilmektedirler. Yine kimya mühendisleri esnek hammaddelerin kullanımı, süreç yoğunlaştırma ve bölümlendirilmiş üretimi ve doğrusal ekonomiden döngüsel ekonomiye geçişi ilerletmek suretiyle üretimin sürdürülebilirliğini iyileştirme imkânlarını araştırmaktadır. Kimya mühendislerinin bilimsel keşifler ve moleküler ölçekten malzeme boyutu ölçeğe kadar yeni malzeme ve malzeme süreçlerinin geliştirilmesinde önemli rolü bulunmaktadır.

Kimya mühendisliği ve biyoloji arasındaki bağlantının uzun bir geçmişi vardır ve etkileşimleri, genetik mühendisliği yöntemlerinin ortaya çıkması ve 20. yüzyılın sonlarından itibaren moleküler biyolojinin ilerlemesiyle katlanarak artmıştır. Nitekim çok sayıda alan (örneğin biyokimya mühendisliği, metabolik mühendislik, doku mühendisliği, sentetik biyoloji) kimya mühendisliğinin bir uzantısı olarak veya kimya mühendislerinin önemli katkılarıyla gelişmiştir. Örneğin Raymond F. Baddour, biyoteknoloji ve ilaç endüstrisinin kesişiminde çalıştı ve 1980'de Amgen'i kurdu. James E. Bailey, metabolik mühendisliğin geliştirilmesinde önemli rol oynayan Amerikalı bir kimya mühendisiydi. Daniel Wang, başta enzim teknolojisi ve memeli hücre kültürü ve biyoreaktörler olmak üzere biyokimya mühendisliğinin birçok alanına katkıda bulunmuştur. Frances Arnold ise, geliştirilmiş veya yeni işlevlere sahip enzimler oluşturmak için yönlendirilmiş evrimin kullanımına öncülük etmiş ve bu çalışması 2018 Nobel Kimya Ödülü'ne layık görülmüştür.

Biyolojinin bu alan üzerindeki etkisinin genişlemesi de o kadar önemli olmuştur ki, birçok akademik bölüm, "kimya" mühendisliğine ek olarak "biyo" sözcüğünü de kullanmak için adlarını değiştirmiştir. Öte yandan, yönlendirilmiş evrimin yanısıra biyo kökenli olmayan evrim algoritmaları da kimya mühendisliği uygulamalarında yer bulmaktadır.

Kimya bilimcileri için gelecekteki araştırmalar, giderek artan bir şekilde çok disiplinli ekiplerle çalışmayı içerecektir. Bu durum, yalnızca analitik kimyagerlerin inorganik kimyagerlerle veya kimyagerlerin kimya mühendisleriyle çalışmasını değil, kimya bilimcilerinin aynı zamanda fizikçiler, elektrik mühendisleri, biyologlar, doktorlar ile de çalışmasını gerektirmektedir. Temel araştırma ile uygulamalar arasındaki etkileşimler dinamik ve döngüseldir; karşılıklı geri bildirimler daha büyük keşif ve yenilikleri tetikler [3].

Kimya mühendisliğinin uygulama yelpazesi büyümeye, biyoteknoloji ve yaşam bilimleri uygulamaları artmaya devam edecektir. Ürün tasarımının ve formülasyon çalışmalarının kimya mühendisliğinin yeni bir dalı olarak ortaya çıktığı gözlenmektedir. Temel kimya ve kimya mühendisliğinin, kimya bilimlerinin tüm yelpazesinde yüksek düzeyde bir işbirliğine ulaşmasında büyük yarar vardır.

Kimya mühendisliği, kimya, fizik ve biyoloji gibi üç temel bilimin yanı sıra matematiği de bir araya getiren bir disiplindir. Kimya mühendisleri, kullanılan malzemeye veya belirli bir uygulamaya bağlı değildir; maddenin tüm fazlarıyla (buhar, sıvı, süperkritik, katı ve plazma) ve çok fazlı karışımlarla ve arayüzlerle çalışırlar. Moleküllerden ilaçlara, malzemelere ve hatta makinelere kadar tüm ölçeklerde çalışırlar. Çalışmaları, termodinamik, taşıma, kinetik, süreç denetimi ve süreç tasarımının ilkelerini ve araçlarını kullanarak maddeyi ve ürünleri yaratıcı bir şekilde daha yüksek değerli malzemelere ve ürünlere dönüştürür. Kimya mühendisliği, ürünlere değer katmak için genellikle ayırma ve saflaştırmanın ardından gelen kimyasal dönüşümlerden yararlanan tek mühendislik alanıdır [2].

Kimyasal tepkimeler ve tepkimeye giren sistemler birçok dönüşümün merkezinde yer alır. Kimya mühendislerinin ele aldığı sorunlar genellikle zamana bağlılık, taşınım olayları ve denge dışı durumları gibi birçok değişkeni içerir. Kimya mühendisleri, istenen dönüşümü tamamlamak için tek bir adımın nadiren yeterli olduğunun bilincinde olarak, sorunları çözmek için sistem çapında bir yaklaşımı benimsemek üzere eğitilirler. Kimya mühendisleri bağlantılı bileşenlerden oluşan bir sistemin en verimli ve ekonomik olması için bütünsel olarak en uygun hale getirilmesi gerektiğinin, daha da önemlisi, fiziksel beceri, mali kârlılık ve güvenlik arasındaki dengenin farkındadırlar. Kimya mühendisliği, kimya teknolojisi, süreç kimyası, süreç biyoteknolojisi vb. alanları kapsayabilir.

Avrupa ve Türkiye Yükseköğretim Yeterlilik Çerçevesi (AYYÇ ve TYYÇ), öncelikle üniversiteler veya yükseköğretim kurumlarında lisans programlarının planlanmasından sorumlu taraflara yöneliktir. Yeni programların geliştirilmesine ve mevcut programların genişletilmesine yardımcı olmayı amaçlamaktadır. Bu özellikle öğrencilerinin mühendislikte temel beceriler edinmesi gereken yeni mühendislik programlarının planlanması için geçerlidir. Çerçeve Standartları şu şekilde program çıktıları altında gruplandırılmıştır: Bilgi ve anlama; mühendislik analizi; mühendislik tasarımı; araştırmalar; mühendislik uygulaması; yargıda bulunma; iletişim ve takım çalışması; yaşam boyu öğrenme.

Türkiye'de kimya mühendisliği eğitimi uzun süredir köklü bir akademik geleneğe sahip olmakla birlikte, mevcut ders planları ve içerikleri çoğu zaman uluslararası gelişmelerle tam uyum göstermemektedir. Bu çalışmamızda 1988–2024 yılları arasında yayımlanan kimya mühendisliği eğitimi bağlamında öne çıktığını düşündüğümüz ABD ve Avrupa kökenli raporlar, vizyon belgeleri ve akademik makaleler incelenmiştir: İncelediğimiz başka yayınların yanısıra, özellikle NRC'nin Frontiers in Chemical Engineering (1988), Beyond the Molecular Frontier (2003), New Directions for

Chemical Engineering (2022) başlıklı raporları, kimya mühendisliği eğitiminde çığır açıcı olduğu düşünülen Armstrong'un müfredat vizyonu (2006), EFCE'nin Bologna Önerileri (2020), Meyer ve arkadaşlarının eğitimin rolüne dair analizi (2022) ve 2024 tarihli Nature makalesi bu bağlamda öne çıkan belgeler olmuştur [5-11]. Raporlar ve makaleler, kimya mühendisliği disiplininin üç ardışık evrim hattı boyunca ilerlediğini göstermektedir: (i) araştırma önceliklerinin sistemleştirilmesi ve moleküler bilimlerle bütünleşme (1988–2003), (ii) eğitim reformları, yöntemsel çeşitlilik ve Avrupa yükseköğretim alanı ile uyum (2006–2020), ve (iii) dijitalleşme, sürdürülebilirlik ve toplumsal sorumluluğun merkeze alınması (2022–2024). Makale, süreç–ürün–sistem bütünleşmesi, süreç sistemleri mühendisliği ve yapay zekâ araçlarının yükselişi, etik–iletişim–önderlik gibi profesyonel yeterliliklerin önemini vurgulamakta; ayrıca müfredat stratejisi ve tasarımı için çıkarımlarda bulunmaktadır. Son olarak, çalışma sınırlılıklarını ve gelecek araştırma gündemini tartışmakta, kimya mühendisliğinin 'endüstri için mühendislik' çerçevesinden 'toplum ve gezegen için mühendislik' ufkuna evrildiğini ifade etmektedir [5-14].

İncelediğimiz ABD ve Avrupa kökenli belgeler mesleğimizin gelecekte hangi bilgi kümeleri ve beceriler üzerine inşa edilmesi gerektiğine dair önemli ilkeler ortaya koymaktadır. Kimya mühendisliği eğitiminin yalnızca mevcut sanayi ihtiyaçlarını karşılamakla sınırlı kalmaması, aynı zamanda geleceğin teknolojik, çevresel ve toplumsal gereksinimlerini de öngörerek kendini yenilemesi gerekmektedir.

Kimya mühendisliği 20. yüzyıl boyunca sanayiye ölçeklendirme, ayırma, ısı–kütle aktarımı ve reaktör tasarımı gibi çekirdek başlıklarda yüksek katma değer sağlayan bir disiplin olmuştur. 1980'lerin sonlarından itibaren değişen küresel bağlam—enerji güvenliği, çevresel sürdürülebilirlik, sağlık ve gıda güvenliği, bilgi ve biyoteknoloji devrimleri—disiplinin sınırlarını yeniden çizmiştir. Kimya mühendisliği araştırmalarının kapsamı, üretim süreçlerinin ötesinde, moleküler düzeyde tasarım, biyosistemlerle birleşim, veri yoğun karar destek sistemleri ve ürün–süreç–sistem ekseninde bütünleşik yaklaşımlara doğru genişlemiştir. Aynı dönemde, mühendislik eğitimi de salt teknik aktarımı aşarak problem/proje tabanlı öğrenme, aktif öğrenme ve mesleki yetkinlikler (iletişim, takım çalışması, etik, önderlik) etrafında yeniden kurgulanmıştır. Bu çalışmamızda 1988–2024 arasında yayımlanan temel belgelerden çıkarak üç ardışık evre tanımlayabileceğimizi düşünüyoruz: 1988–2003 döneminde araştırma önceliklerinin sistemleştirilmesi ve moleküler birleşim; 2006–2020 döneminde eğitim imgelemi ve yöntemsel genişleme; ve 2022–2024 döneminde dijitalleşme ile sürdürülebilirliğin stratejik eksene yerleşmesi.

2. Kimya Mühendisliğinde Geleceğe Yönelik Eğitim

Yukarıda bahsedilen evreleri ve ilgili konuları sırasıyla ele alacağız.

(i) Araştırma Önceliklerinin Sistematikleşmesi ve Moleküler Bağlam (1988–2003):

NRC'nin 1988 yılında yayınladığı Frontiers in Chemical Engineering [5] başlıklı raporu bir dönüm noktasına işaret eder. Bu evrede, enerji verimliliği, çevresel etkilerin azaltılması, gelişmekte olan malzeme teknolojileri ve süreç sistemleri mühendisliği (SSM) başlıca odağı oluşturmuştur. SSM (süreç sistem mühendisliği), karmaşık süreçlerin modellenmesi, denetimi ve optimizasyonu için matematiksel programlama, olasılıksal modeller ve hesaplamalı bilim araçlarını bir araya getirerek, karar niteliğini yükselten bir 'üst-düzey yöntem' mantığı sunmuştur. Aynı zamanda biyoteknoloji disiplini bu dönemde, biyoreaktör tasarımı, enzimatik süreçlerin optimizasyonu ve yüksek katma değerli ürünlerin geliştirildiği bir uygulama alanı olarak yükselmiştir. Bu genişleme, kimya mühendisliğini makro-ölçekte süreç odaklı bakıştan, mikro- ve moleküler ölçek düşünme ile bütünleştiren çok ölçekli bir çerçeveye taşımıştır. 2003 yılı civarında ise moleküler bilimlerle kaynaşma belirginleşmiştir [6]. Kataliz bilimi, nanoyapıların mantıklı tasarımı, ilaç ve taşıyıcı

sistemlerin geliştirilmesi, hesaplamalı kimya ve çoklu ölçek simülasyonları, disiplinin öncü alanları haline gelmiştir. Bu gelişmeler yalnızca laboratuvar ölçeğinde yenilikleri değil, endüstriyel ölçekli etkileri de hedeflemiş; 'molekülden fabrikaya' uzanan bir birleşim hedefi tanımlamıştır. Dönemin eğitim yansımaları, disiplinler arası seçmeli derslerin artması, kimya–biyoloji–malzeme kesişimindeki içeriklerin programa girmesi ve erken araştırma deneyimlerinin teşviki şeklinde görülmüştür. Bu bağlamda, 1988–2003 evresi disipline hem yeni bir görüş hem de yeni araçlar kazandıran kurucu bir dönem olarak değerlendirilebilir.

(ii) Eğitim Reformları ve Yöntemsel Genişleme (2006–2020)

2000'lerin ortasında mühendislik eğitiminde paradigma, 'bilgi aktarımından yetkinlik geliştirmeye' doğru kaymıştır. Müfredat tasarımları; problem/proje tabanlı öğrenme, staj ve sanayi işbirlikleri, açık uçlu tasarım stüdyoları ve takım temelli değerlendirme araçlarıyla zenginleşmiştir. Bu yaklaşım, öğrencilerin yalnızca kuramsal bilgiye değil, iletişim, liderlik, etik muhakeme ve belirsizlik altında karar verme gibi profesyonel becerilere de sahip olmasını hedefler. Süreç–ürün–sistem üçgeni, eğitim ve araştırmanın bütünleşik bir çerçevede yapılandırılmasına imkân tanır: ürün özellikleri süreçlerden, süreçler ise sistem kısıtlarından etkilenir; dolayısıyla tasarım faaliyetleri çok ölçekli ve çok disiplinli bir optimizasyon sorunu olarak ele alınır.

Aynı dönemde yöntemsel çeşitlilik dikkat çeker. Evrimsel algoritmalar ve hesaplamalı zekâ, süreç birleşimi, çok amaçlı optimizasyon ve değişken kestirimi gibi problemlerde güçlü arama–öğrenme mekanizmaları sunar [14]. Ürün tasarımına tarihsel, güncel ve gelecek yönelimli bakış; moleküler tasarım, formülasyon mühendisliği ve kullanıcı–performans gereksinimlerinin eşleştirilmesi gibi boyutları birleştirir [12]. Kimya–biyokimya ekseninde çok katmanlı sistem yaklaşımı ise biyosüreçlerin ölçeklenebilirliği, denetlenebilirliği ve nitelik güvencesi için yeni yapılandırmalar önermiştir [13].

Avrupa yükseköğretim alanında ise Bologna süreci, yeterlilik odaklı bir yapılandırmayı yerleştirmiş, öğrenme çıktılarının şeffaf ve taşınabilir biçimde tanımlanmasını teşvik etmiştir. European Federation of Chemical Engineering'in 2020 tarihli önerileri; çekirdek alan bilgisi ile çapraz becerilerin (iletişim, etik, sürdürülebilirlik okuryazarlığı) dengeli bir şekilde birleştirilmesini, programların uluslararası tanınırlığını ve öğrenci hareketliliğini kolaylaştıran bir yapı önermektedir [9]. Böylece 2006–2020 evresi, eğitimin hem içeriğinde hem pedagojisinde hem de yönetişiminde köklü bir dönüşümü temsil etmiştir.

(iii) Dijitalleşme, Sürdürülebilirlik ve Toplumsal Sorumluluk (2022–2024)

Son evrede, dijital teknolojiler ile sürdürülebilirlik hedefleri disiplinin stratejik omurgasını oluşturmuştur. Süreç sistemleri mühendisliği (SSM), makine öğrenmesi, derin öğrenme, gelişmiş algılama ve sayısal ikiz teknolojileriyle birleşerek tasarım–işletme–bakım döngüsünü kapalı geribildirimli, veri güdümlü bir hale getirmiştir. Karbon yönetimi, döngüsel ekonomi, enerji dönüşümü ve tedarik zinciri esnekliği gibi konular, mühendislik kararlarının ekonomik verimlilik kadar çevresel ve toplumsal etkilerini de içerecek şekilde değerlendirilmesini gerektirir [7]. Bu kapsamda, risk-temelli karar verme, belirsizlik analizi ve yaşam döngüsü değerlendirmesi (LCA) kritik yöntemsel bileşenler haline gelmiştir.

Yine bu dönemde eğitim boyutunda, karışık ve esnek öğrenme modelleri, uzaktan laboratuvarlar, takım tabanlı proje stüdyoları, açık bilim ve veri etiği uygulamaları öne çıkmıştır. Öğrencilerin küresel yetkinlikler—kültürlerarası iletişim, çok paydaşlı sorun çözme, etik duyarlılık—bakımından desteklenmesi, mesleğin toplumsal meşruiyetini güçlendirmiştir [10]. Disiplinin 2024 itibarıyla doğrudan küresel sorunlarla (iklim, sağlık, su, gıda, kritik hammaddeler) ilintili konumlandırılması; 'toplum ve gezegen için mühendislik' söylemini kural haline getirmiştir [11].

(iv) Kesişen Temalar ve Bütüncül Çıkarımlar

Ürün–süreç–sistem bütünleşmesi, disiplinin tüm evrelerinde görünür hale gelmiştir. Ürün başarısı hedefleri, süreç yapılarını ve işlem safhalarını belirlerken tedarik zinciri, kurallar ve sürdürülebilirlik gereklilikleri sistem kısıtlarını tarif eder. Bu nedenle tasarım çok ölçekte (molekül–ekipman–tesis–ağ) ve çok disiplinli (kimya–biyoloji–malzeme–bilgisayar) optimizasyonu içeren bir karar sorunu durumuna gelmiştir. SSE'nin yapay zekâ ve ileri hesaplamayla birleşmesi, çok ölçütlü hedeflerin dengelenmesini olası kılmıştır.

Profesyonel yeterlilikler (iletişim, önderlik, etik, girişimcilik) ise mühendislik çözümlerinin hayata geçirilmesinde özgün 'taşıyıcı katman'dır. Toplumsal paydaşlarla etkileşim, belirsizlik altında karar verme, risk iletişimi ve etik değerlendirme mühendislerin yetki ve sorumluluk alanlarını genişletmiştir. Eğitim politikaları bu gerçeklikle uyumlu şekilde, öğrenme çıktılarını bilgi–beceri–tutum üçlemesi üzerinde tanımlamaya yönelmiştir. Son olarak, uluslararası uyum (akreditasyon, yeterlilik çerçeveleri) ve sürekli öğrenme kültürü, hızlı dönüşen teknolojik ortamda mesleğin dayanıklılığını artırmaktadır.

(v) Müfredat ve Politika İçin Çıkarımlar

Bulgular, eğitimciler için beş eylem alanı önermektedir: (1) Çekirdek alan bilgisini (termodinamik, taşınım, kinetik, ayırma, reaktör tasarımı) korurken, veri bilimleri, sürdürülebilirlik ve sistem düşüncesini zorunlu modüller olarak birleştirmek; (2) ürün–süreç–sistem odaklı açık uçlu tasarım stüdyolarını program geneline yaymak ve sanayi/kurum ortak projeleriyle desteklemek; (3) SSM–YZ (Yapay Zeka)–LCA (Yaşam Döngüsü Analizi) temelli risk analizi araç setini ders ve projelerde kullanılabilir, bütünleşik bir yordam olarak sunmak; (4) profesyonel yeterlilikleri (iletişim, etik, liderlik) ölçülebilir öğrenme çıktıları ve küçük sorgulamalarla değerlendirilebilir hale getirmek; (5) yaşam boyu öğrenme ve mikroyeterlilik mekanizmalarını (kısa dersler, sertifikalar) kurumsallaştırmak. Bu adımlar, farklı ülke ve kurum bağlamlarına 'yerelleştirilebilir çekirdek + esnek seçmeli havuzu' ilkesiyle uyarlanabilir.

3. Kimya Kimya Mühendisliğinin Geniş Kapsamlı Değişim Ve Gelişim Konuları

(i) Kimya Mühendisliğinin Gelecek Odağı

(i) Gelenekselden Yeni Alanlara Geçiş: Klasik petrol, gaz ve kimyasal üretimden; nanoteknoloji, biyomühendislik, malzeme bilimi, sürdürülebilir enerji ve çevre mühendisliği gibi alanlara kayış.

(ii) Sistem Odaklı Yaklaşım: Tek tek birim işlemleri yerine, karmaşık süreçlerin ve büyük sistemlerin en uygun duruma getirilmesi.

(iii) Veri ve Bilişim: Veri bilimi, yapay zekâ ve makine öğrenmesinin süreç tasarımına ve en uygun duruma uyarlanması.

(ii). Eğitim Programlarında Dönüşüm

(i) Disiplinlerarası eğitim: Kimya, biyoloji, fizik ve bilgisayar bilimleriyle daha sıkı ilişki.

(ii) Yeni beceriler: Öğrencilere yalnızca kuramsal bilgi değil, aynı zamanda sorun çözme, akıl yürütme, iletişim ve takım çalışması gibi 21. yüzyıl becerilerinin kazandırılması.

(iii) Modüler ve esnek füfredat: Öğrencilerin ilgi alanlarına göre uzmanlaşabilecekleri, daha esnek bir eğitim yapısı.

(iii). Zorluklar ve imkânlar: Tüm bu değişimlerin getirdiği zorlukları ve yeni imkânlar,

(iv) Akademik zorluklar: Öğretim üyelerinin yeni alanlara uyum sağlaması, laboratuvar altyapılarının güncellenmesi ve sürekli değişen endüstri taleplerine yetişmek.

(v) Endüstriyel değişim: Kimya mühendislerinin rolünün, sadece fabrikada değil, aynı zamanda araştırma-geliştirme merkezlerinde ve teknoloji şirketlerinde de önem kazanması.

(vi) Sürdürülebilirlik: Küresel iklim değişikliği ve çevresel sorunlara karşı kimya mühendisliğinin sunabileceği çözümler.

Bu değişimler şunlar göz önüne alınarak yapılabilir:

1. Disiplinlerarası Yaklaşım: Tüm kaynaklar, kimya mühendisliğinin artık tek başına bir disiplin olarak görülemeyeceğini belirtiyor. Geleneksel kimya mühendisliği bilgisine ek olarak, biyoloji, malzeme bilimi, nanoteknoloji, bilgisayar bilimleri ve veri bilimi gibi alanlarla birleşik bir müfredatın zorunlu olduğu vurgulanıyor. Bu, mezunların karmaşık ve yeni ortaya çıkan sorunlara bütüncül çözümler üretebilmesi için önemlidir. Disiplinler arası dersler ve alanlar şunlardır:

(i) Biyomühendislik: "Biyokimyasal Mühendislik," "Biyosüreç Tasarımı" veya "Biyomühendislik İlkeleri"

(ii) Malzeme Bilimi: "Polimer Mühendisliği," "Nanomalzemeler", "İleri Seramikler", “Akıllı Malzemeler” gibi dersler, bu alana verilen önemi gösterir.

(iii) Elektrik-Elektronik Sanayisi: "Nadir Toprak Elementlerin Eldesi", "yarı iletkenlerin yapımı", "Çip üretimi", "Uzun Ömürlü Akü Yapımı".

2. Sürdürülebilirlik ve Çevre Odaklılık: Kimya mühendisliğinin temel odağının, yalnızca üretim süreçleri değil, aynı zamanda sürdürülebilir üretim, atık yönetimi ve çevresel etkilerin azaltılması olması gerektiği ortak bir temadır. İklim değişikliği ve doğal kaynakların tükenmesi gibi küresel sorunlara çözüm bulma sorumluluğu bu alandaki mühendislere düşmektedir.

(i) Çevre: "Çevre Mühendisliği," "Sürdürülebilir Kimyasal Süreçler" veya "Yeşil Kimya"

(ii) Enerji: "Alternatif Enerji Sistemleri," "Yakıt Hücreleri" veya "Enerji Dönüşümü"

3. Sistem Mühendisliği ve Optimizasyon: Kimya mühendisliği eğitiminin bireysel birim işlemleri yerine, büyük ölçekli ve karmaşık sistemlerin analizi, tasarımı ve optimizasyonuna odaklanması gerekiyor. Bu yaklaşım, süreçlerin enerji verimliliğini artırmayı ve maliyetleri düşürmeyi amaçlarken aynı zamanda daha güvenli ve çevre dostu sistemler kurmayı da içerir. Süreç denetimi ve tasarımı, "süreç sistemleri mühendisliği," "süreç optimizasyonu" veya "kimyasal süreç denetimi" konularını içerir ve yalnızca birim işlemleri değil, tüm sistemi en uygun hale getirme yaklaşımını benimser. Bu yöntem, hammadde girişinden ürün çıkışına kadar tüm süreçlerin, enerji ve kütle dengelerinin, denetim sistemlerinin ve ekonomik/çevresel faktörlerin birlikte modellenmesi, analiz edilmesi ve en uygun hale getirilmesini mümkün kılar. Bu yöntem üç ana boyutta ele alınır:

(i) Süreçlerin Bütünsel Modelleme ve Analizi: Kimya mühendisliği tasarımında sistem mühendisliği, tüm sürecin matematiksel modellerle temsil edilmesi, kütle-enerji denklikleri, tepkime kinetikleri, ısı ve kütle aktarımı gibi temel ilkelerin bir araya getirilmesidir. Amaç, tüm sürecin dinamik veya kararlı hâl modellerini oluşturup Aspen Plus, gPROMS gibi araçlarla simülasyon yapmaktır.

(ii) Optimizasyon ve Karar Verme: Yalnızca teknik performansı değil, aynı zamanda maliyet, güvenlik, sürdürülebilirlik gibi unsurları birlikte değerlendiren çok amaçlı optimizasyon yapılmaktadır. Hangi hammadde kullanılacak, hangi akım geri dönüştürülecek gibi sistem düzeyinde kararlar gerekir.

(iii) Sistem Birleşimi ve Denetim: Pinch analizi ile farklı süreç birimleri arasındaki madde ve enerji birleşimi yapılır. Gelişmiş süreç denetimi ve otomasyon, sistemin tümüne yaygın şekilde uygulanır.

Su-enerji sarfının en düşük seviyede tutulması, salınım denetimi gibi sürdürülebilirlik hedefleri için bütünsel yaklaşım gerekir.

4. Veri Bilimi ve Dijitalleşme Becerileri: Bilgisayar destekli tasarım araçlarının ötesine geçerek, daha net bir şekilde ifade edildiği gibi, veri bilimi, makine öğrenmesi ve yapay zeka kimya mühendisliğinin ayrılmaz bir parçası haline gelmektedir. Bu beceriler, büyük veri setlerini analiz ederek süreçleri tahmin etme, denetleme ve en uygun hale getirme yeteneği sunar.

(i) Programlama ve veri analizi: "mühendislik için programlama," "veri analitiği" veya "yapay zekâ uygulamaları" gibi alanlar müfredatın bir parçası olabilir.

(ii) Simülasyon: "kimyasal süreç simülasyonu" veya "bilgisayar destekli süreç tasarımı" konularının modern simülasyon programlarını (örneğin, Aspen, MATLAB) içerir.

Bu dört ana tema, kimya mühendisliğinin geleceğe nasıl hazırlandığını ve eğitim sistemlerinin bu değişime nasıl uyum sağlaması gerektiğini özetlemektedir. Bu konuların her biri, sektörün geleneksel üretim odaklı rolünden, küresel sorunlara çözüm üreten ve teknolojiyle kaynaşmış bir alana doğru evrildiğini göstermektedir.

(iii) Ürün Tasarımı ve Mühendisliği:

Ürün tasarımı ve mühendisliği alanı, müşteri ihtiyaçları ve/veya yeni teknolojilerin girdilerine dayalı olarak yeni geliştirilmiş ürünlerin tanımlanmasıyla ilgilenir. Ürün tasarımı ve mühendisliği, biyoyararlanım optimizasyonu, farmasötik malzeme bilimi ve yaşam bilimleri endüstrisi için yeni tedavi edici yaklaşımlar (gen/hücre terapileri), malzeme endüstrisi için nanokompozitler veya yüksek işlevli kaplamalar, gıda/yem endüstrisi için tasarlanmış gıda mikro yapısı ve gıda bileşenlerinin kontrollü salınımı gibi önemli güncel ürün araştırma zorluklarına çözümler arayan, proses endüstrilerindeki iş akışına kimya mühendisliğinin katkısıdır. Ürün tasarımı ve mühendisliği ayrıca, kimya mühendisliği mirasından kaynaklanan yeni üretim konseptlerine de öncülük eder [15].

Ürün tasarımı ve mühendisliği, kimya mühendisliğinin geleneksel birim işlemleri ve taşıma olgularının ötesindeki yeni paradigmalarından biri olarak kabul edilir ve müşteri ihtiyaçları ve yeni teknolojilerin girdilerine dayalı olarak geliştirilmesi gereken ürünlerin tanımlanmasıyla ilgilenir. Şu anda kimyasal ürün tasarımına ilişkin araştırma faaliyetlerinin zayıfladığı bildirilmiştir. Yurtdışındaki üniversitelerde ürün tasarımı ve mühendisliği, 80'lerin sonu/90'ların başındaki kuruluşundan bu yana, kimya mühendisliği, malzeme bilimi ve mühendisliği, formülasyon bilimi ve teknolojisi ve yönetim bilimi gibi bilimsel disiplinleri kapsayan daha birleşik bir bakış açısına doğru uzun bir yol kat etmiştir. Ürün ve işleme seçenekleri, üçlü "moleküler süreçler, ürün, süreç mühendisliği" yaklaşımı için yeni fırsatlar sağlamaktadır. Ürün tasarımına uygulanan modern kimya mühendisliği, hem ürün ölçeklerinde (moleküler, mikro) hem de süreç ölçeklerinde (mezo, makro) birleşik bir sistem olarak çok ölçekli bir bileşim içerir. Çok ölçekli modelleme düşüncesi, farklı ölçeklerde modelleme ve simülasyon gerektirir:

(a) Moleküler dinamik ve kuantum mekaniği simülasyonu: tepkime yollarını, geçiş durumlarını, buharlaşmayı, sinterleme hızlarını ve tam birleşme mekanizmalarını veya lazer uygulama mekanizmalarını araştırmak için kullanılır.

(b) Bilgisayar destekli moleküler tasarım modellemesi: Bilgisayar destekli ürün tasarımına yönelik temel çabalar, son zamanlarda polimer karışımları, formüle edilmiş sıvı ürünler, çözücü karışımları ve yağlayıcılar, dizel ikamesi ve özel yapım jet yakıtı karışımı gibi çok çeşitli harmanlanmış ürünlerin tasarımı ve analizine yönlenmiştir.

(c) Hesaplamalı akışkanlar dinamiği modellemesi - süreklilik modelleri: Akışkanlar mekaniği gibi hesaplamalı akışkanlar dinamiğine dayalı süreklilik modelleri, süreç cihazları boyut ölçeklerinde

simülasyonlar için makroskobik malzeme özelliklerine dayanır. Hesaplamalı akışkanlar dinamiği, sonuç olarak bir reaktörün sıcaklık, hız veya parçacık derişim aralıkları ve işlem süreleri hakkında önemli bilgiler sağlar.

(d) Mezoskalalı modeller: Mezoskalalı yöntemler, hesaplamalı akışkanlar dinamiğine yakın, yüzlerce nanometrelik bir büyüklük ölçeğine sahip yapının malzemelerini modellemek için geliştirilmiştir [15].

Ürün tasarımı ve mühendisliği, işverenler tarafından çok sevilen bir müfredat alanıdır. Ancak, bu konu kimya mühendisliği eğitiminde evrensel olmaktan hâlâ uzaktır, çünkü öğretimi çeşitli zorluklar içermektedir.

(iv) Matematik ve İstatistiğin Temel Derslere Dahil Edilmesi

Çoğu durumda, öğrenciler kalkülüs, diferansiyel denklemler ve lineer cebir gibi matematiksel mekanizmaları üniversite matematik bölümlerinde verilen derslerde veya ileri lise dersleri aracılığıyla edinirler. Bu tür derslerde, sayısal yöntemlerde veya daha sonra kimya mühendisliği derslerinde uygulamaları istenen fiziksel ve kimyasal içeriği tanımlayan denklemlerin oluşturulmasında sınırlı beceriler edinirler. İstatistiksel analiz, özellikle bilgi edinme ve yoğun veri kümelerini analiz etme bağlamında, öğrencilerin kendi eylemleriyle toplanan verilerin eksiklikleriyle ilk kez karşılaştıkları bitirme laboratuvar dersine kadar müfredatta esasen yer almaz. Daha önce, bu tür istatistiksel ve matematiksel yöntemler müfredata daha yakından eklenmiş ve müfredatın daha erken aşamalarında tanıtılırdı. Oysa bu durum günümüzde saf dışı kalmıştır. Matematik ve istatistik alanındaki eğitimin, mevcut müfredat dışında verilen eğitimin bir kısmını tamamlayacak veya değiştirecek şekilde, daha yapılandırılmış bir şekilde temel müfredata dahil edilmesinde yarar vardır. Bu, kimya mühendisliği bölümlerinde verilen analitik, sayısal ve istatistiksel yöntemlerin belirli temel derslerde daha sonra ortaya çıkan denklemler bağlamında nasıl kullanıldığını göstermeye odaklanan bir matematiksel yöntemler dersi şeklinde olabilir. Bu içeriğin temel müfredata geri dönmesi, en büyük etkiyi sağlamak için çalışmaların makul ölçüde erken bir aşamasında gerçekleşmelidir. Mevcut durum, müfredatın yoğun yapısı ve matematik ve istatistikte farklı aşamalarda ve farklı geçmişlere ve becerilere sahip öğrencilerin ihtiyaçları göz önüne alındığında, çeşitli zorluklar yaratmaktadır.

(v) Yaşam Boyu Öğrenme

Kimya mühendisliği bilgisinin yarı ömrünün 4 ila 5 yıl arasında olduğu tahmin edilmektedir [16, 17]. Bu, kimya mühendisi olarak çalışan tüm kimya mühendislerinin, eskimeyi önlemek ve yeni teknolojiyi takip etmek için zamanlarının en az % 10'unu sürekli eğitime ayırmaları gerektiği anlamına gelir. Dünya Ekonomik Forumu tarafından yapılan bir araştırmaya göre, tüm çalışanların % 64'ü için mesleki bilginin yeniden edinilmesi ve geliştirilmesine yönelik önemli bir ihtiyaç hâlihazırda varsayılmaktadır.

(vi) Bilgisayar ve Yapay Zekâ Tabanlı Öğrenme

Dijital teknolojiler, giderek daha özerk öğrencilerin kendi öğrenmeleriyle daha aktif bir şekilde ilişki kurmasını ve öğrenmelerine daha aktif bir şekilde katılmasını sağlayarak yeni öğrenme yöntemlerini destekliyor. Yapay zekânın artan gücü ve kimya mühendisliği, kimya, fizik ve malzeme bilimindeki benimsenmesiyle birlikte, moleküler simülasyon bir devrime hazırlanıyor.

(vii) Aktif Öğrenme

e-kitaplara ve makalelere ücretsiz erişim yoluyla elektronik ortamda kolayca erişilebilen bilgi zenginliği ve ardışık nesillerin bilgi bulmanın doğal bir yolu olarak her geçen gün artmaktadır. Kavramları diyagramlar ve video klipler yardımıyla açıklayan çeşitli kayıtlar, geleneksel üniversite eğitimcilerinin rolünü değiştirmektedir. Artık uzman bilgisinin kanalı olmaktan çok, çoğu zaman doğruluğu şüpheli olan internet üzerinden sağlanan bilgi seli içinde "yol bulma"'nın kolaylaştırıcısı

konumundadırlar. Öğrenme etkileşimleri çok daha öğrenci merkezli hale gelmekte ve öğrencilerin sürecin tüm yönlerine aktif katılımını teşvik etmektedir. Kimya mühendisliği kavramlarının temellerini aktarmamız ve bu kavramların yeni bağlamlarda derinlemesine anlaşılmasını sağlamamız hâlâ önemli olsa da bunu öğrenciyi uğraştıran ve hızla gelişen eğitim teknolojisinden yararlanan yollarla yapmalıyız. Birçok kuramsal pedagojik çerçeve, katılımın ve aktif veya etkileşimli bileşenlerin öğrencilerin memnuniyetini ve öğrenmelerinin etkinliğini artırdığını savunmaktadır [18].

(viii) Eğitim 4.0 Kavramı

Eğitim 4.0 kavramı ezbere dayalı sistemin yerine dijital teknolojilerin yardımı ile kişiye özel eğitimi savunan bir sistemin adıdır. Bu sistem kişiye özel eğitim ile dünyanın gereksinimlerine yanıt veren deneyim temelli keşfe dayalı yeni eğitim sistemidir.

Eğitim 4.0 kavramı, öğrencilerin katılımını, aktif öğrenmeyi, çok çeşitli yeterliliklerin edinilmesini teşvik etmesi ve endüstri 4.0'ın gelecekteki ihtiyaçlarını karşılamaya yardımcı olması gereken eğilimi (çeşitli zaman ve mekânlar, kişiselleştirilmiş öğrenme, özgür seçim, proje tabanlı, saha deneyimi, veri yorumlama, sınavların değiştirilmesi, öğrencilerin katılımı ve mentorluğun önemi) vurgulamaktadır [19].

(ix) Sürdürülebilirlik

Sürdürülebilirlik eğitiminin önemi kimya mühendisliği müfredatlarında onlarca yıldır resmen kabul edilmiştir, ancak sürdürülebilirliği anlama, modelleme, değerlendirme ve yönetmedeki belirsizlikler "kötü bir sorun" olmaya devam etmektedir. Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi (Life Cycle Assessment) araçları gibi sürdürülebilirlik değerlendirmesinin teknik yönleri yıllardır öğretilmektedir. Bu, sıklıkla dersler, vaka çalışmaları veya araştırmaya dayalı öğretim yoluyla sürdürülmüştür.. Sürdürülebilir teknolojilerin geliştirilmesi kimya mühendisliğinin önemli bir dalı haline gelecektir [20].

(x) Disiplinlerarasılık

Kimya mühendisleri moleküler dünyayı anlar ve ürün tasarımını süreç tasarımı, süreç denetimi ve optimizasyonuyla birleştirme konusunda yeteneklidir. Mühendislerin mesleki profili de, özellikle disiplinlerarası veya disiplinlerarasılık açısından gelişmeye devam edecektir [10].

(xi) Kuantum Mekaniği

Kimya bilimleri, hesaplamalı donanım ve yazılımlar güçlendikçe giderek daha fazla fayda sağlayan bir dizi temel matematiksel kuram üzerine kuruludur. Moleküllerin elektronik yapısını hesaplamanın temeli olan kuantum mekaniği, moleküllerin yapı ve özelliklerinin, reaktivite ve tepkime mekanizmalarının hesaplanmasına olanak tanır. Schrödinger dalga denklemi temelde herhangi bir kimyasal türün elektronik durumlarını tahmin edebilir, ancak pratikte yalnızca belirli bir boyuttaki moleküllere yaklaşık olarak uygulanabilir. Devam eden önemli bir hedef artan büyüklükteki sistemler için moleküler yapılar, bağ enerjileri, moleküler özellikler, geçiş durumu yapıları ve enerjileri hakkında daha iyi ve daha doğru tahminler elde etmenin yollarını geliştirmektir.

(xii) Moleküler Mekanik

Bu hedefe ulaşmak için bir araç moleküler mekaniktir. Bu yaklaşımda, bir moleküldeki bağlar, deneysel olarak geliştirilebilen veya kuantum kuramıyla hesaplanabilen sürekli etkileşim potansiyellerine (bazen kuvvet alanları olarak da adlandırılır) sahip klasik nesneler olarak ele alınır. Bu, yeterince doğru ve sağlam kuvvet alanları geliştirilebildiği takdirde, öngörücü kuramın çok daha büyük sistemlere uygulanmasına olanak tanıyan güçlü bir yöntemdir. Protein ve polimerlerin yapılarını tahmin etmek önemli bir amaçtır, ancak şu anda bu

genellikle aşırı büyük hesaplamalar gerektirir. Klasik etkileşim potansiyellerine sahip moleküler mekanik, polimer dinamiklerinin moleküler modellerinin geliştirilmesinde temel araç olmuştur. Seyreltik çözeltide ayrışmış polimer moleküllerini modelleme yeteneği oldukça gelişmiştir, ancak yoğun dolanık polimer sistemlerinin temel moleküler mekanik modelleri önemli bir hedef olmaya devam etmektedir.

(xiii) İstatistiksel Mekanik ve Akışkanlar Mekaniği

İstatistiksel mekanik, çok sayıda parçacıktan oluşan bir sistemde rastgele hareket halindeki moleküllerin, atomların veya temel parçacıkların ortalama özellikleriyle ilgilenen ve bu özellikleri sistemin termodinamik ve diğer makroskobik özellikleriyle ilişkilendiren bilimdir. İstatistiksel mekaniğin kullanımı, bir sistemin geniş özelliklerinin, elementlerin kendilerinin kesin bir tanımı olmaktan ziyade, bir popülasyon içindeki elementlerin istatistiksel dağılımının bir tanımı olarak en iyi şekilde yakalanabileceği görüşünü yansıtır. İstatistiksel mekaniğin bir yararı, iyi bir modelin genellikle sistemi yöneten bazı temel genel özellikleri ortaya çıkarması ve böylece yüzeysel olarak oldukça farklı olan özellikler veya davranışlar arasında analojiler kurulmasına izin vermesidir. Simülasyonlar ve istatistiksel mekanik, reolojik davranışı, kütle taşınımını, mikroakışkan cihazların modellenmesini, granüler ortam akışını ve yoğun parçacık süspansiyonlarının davranışını anlamaya çalışan fiziksel kimyagerler ve mühendisler için temel araçlardır.

Bazen moleküler yapı, özellikler ve reaktifliğin tanımlanmasına yönelik kuramsal veya hesaplamalı yaklaşım, analitik veya hesaplamalı yöntemlerle çözülebilen deterministik denklemlere dayandırılamaz. Bir molekülün veya molekül topluluğunun özellikleri yalnızca istatistiksel anlamda bilinebilir veya tanımlanabilir. Moleküller ve molekül toplulukları, konfigürasyon, bileşim, momentum ve enerji dağılımları içinde bulunur. Bazen bu istatistiksel özellik, bilgisayar deneyleriyle en iyi şekilde yakalanır ve incelenir. Moleküler dinamik, Brown dinamiği, Stokes dinamiği ve Monte Carlo yöntemleri bu amaç için kullanılır. Kuantum mekaniği, klasik parçacık mekaniği, süreklilik mekaniği veya ampirizme dayalı etkileşim potansiyelleri belirlenir ve ardından sistemin evrimi, bu doğrudan parçacıklar arası, stokastik veya akışkan mekaniği kuvvetlerinden kaynaklanan hareketlerin simülasyonuyla zaman içinde takip edilir. Hesaplamanın boyutu ne kadar büyükse, sistemin istatistiksel temsili o kadar iyi olur.

(xiv) Süreç ve Ürün Tasarımı

Geleneksel süreç tasarımı, bu alanın ayrılmaz bir parçası olarak ürün tasarımını da içerecek şekilde genişletilmektedir. Emtia kimyasalları endüstrisinde ele alınacak başlıca zorluklar arasında, yeni birim işlemleri için süreç yoğunlaştırma ve çevre etkisi düşük süreçlerin tasarımı yer almaktadır. Yeni endüstrilerin büyümesi nedeniyle artan ilgi görmesi olası alanlar arasında moleküler tasarım, mikroçip sentezi, akıllı malzemeler, biyoproses sistemleri, biyoinformatik ve metabolik ağların tasarımı ve analizi yer almaktadır.

(xv) Süreç Denetim

Geleneksel süreç denetimi, biyosistemlerin doğrusal olmayan süreç denetimi gibi yeni uygulamalara doğru genişleyecektir. Bununla birlikte, emtia kimyasalları endüstrisinde, hibrit sistemlerdeki yeni matematiksel ve bilgisayar bilimleri gelişmeleriyle sağlanacak olan tesis genelinde denetim sistemlerinin sentezlenmesinin yanı sıra dinamiklerin, ayrık olayların ve güvenlik fonksiyonlarının birleştirilmesine olan gereksinim artacaktır.

(xvi) Modelleme ve Optimizasyon

Kimya endüstrisinin büyük ölçüde iki ana daldan oluştuğu düşünülebilir. Bunlardan biri, büyük ölçüde emtia kimyasallarının büyük ölçekli üretimine dayanan "değer koruma" endüstrisidir. Diğeri ise, özel kimyasalların, biyoteknoloji ürünlerinin ve ilaçların küçük ölçekli üretimine dayanan "değer artırma" endüstrisidir. Kimya endüstrisinin güçlü kalabilmesi için, bu iki dalın rekabetçi ve ekonomik olarak güçlü olması esastır. "Değer koruma" endüstrisi, maliyetleri düşürebilmeli, verimli çalışabilmeli ve ürün niteliğini sürekli iyileştirebilmeli, böylece süreç simülasyonu ve süreç optimizasyonunu temel teknolojiler haline getirmelidir. "değer artırma" endüstrisi ise çevik olmalı ve yeni ürünleri piyasaya sürmede hızlı olmalıdır. Buna bağlı olarak da tedarik zinciri yönetimi temel teknolojilerinden biri haline gelmektedir.

5. Yurtiçi ve Yurtdışı Üniversitelerdeki Öğrenim Programlarının Değerlendirilmesi

Çizelge 1'de Türkiye'den seçilen bazı üniversitelerde ortaklaşan mesleki dersler gösterilmiştir. Burada, her dersin verildiği dönem, haftalık ders saati ve tüm üniversitelerin her ders için ortalama saatleri gösterilmektedir. Derslerin karşısında bulunan sütunlarda o üniversitedeki verildikleri dönem(ler ve parantez içerisinde de haftalık saatleri bulunmaktadır. Ayrıca, her üniversitenin diğer üniversiteler ile ortaklaşan mesleki derslerden kaç saat verdiği hesaplanmıştır.

Çizelge 1: Türkiye'deki bazı üniversitelerde ortaklaşan mesleki dersler [11]

	Ders Adı	1	2	3	4	5	6	7	Ortalama
1	Genel Kimya	1, 2 (5+5)	1, 2 (6+4)	1 (3+2)	1, 2 (5+3)	1,2 (4+4)	1, 2 (8+3)	1 (3+2)	5/11-8,14
2	Genel Fizik	1, 2 (5+5)	1, 2 (6+4)	1, 2 (6+4)	3 (4)	1, 2 (4+4)	1, 2 (6+4)	1, 2 (3+3)	4/10 - 8,29
3	Matematik	1, 2, 4 (4+4+4)	1, 2 (8+4)	1, 2 (6+4)	1, 2 (4+4)	1, 2 (3+6)	1, 2 (4+4)	1, 2, 3 (2+3+5)	8/12 - 9,29
4	Diferansiyel Denklemler	3 (4)	3 (4)	3 (4)	4 (4)	3 (3)	3 (3)	4 (3)	3/4 - 3,57
5	Organik Kimya	4 (3)	3 (5)	2 (3+2)	3 (4)	3 (4)	3 (3)	3, 4 (5+4)	3/9 - 4,71
6	Analitik Kimya	3 (3+4)	4 (5)	4 (3+2)	-	-	3, 5 (3+3)	4 (3+2)	3/5 - 4,20
7	Fizikokimya	3 (3)	4 (4)	3 (3+2)	3, 4 (4+3)	3 (4)	3 (3+3)	3 (3+2)	3/8 - 4,86
8	Ekonomi	5 (3)	5, 7 (6+3)	3 (3)	1, 2 (3+3)	-	5 (2)	-	2/9 –4,60
9	Malzeme Bilimi ve Müh.	4 (4)	3, 4 (4+3)	5 (3)	4 (3)	S (4)	3 (3)	6 (3)	3/7 – 3,86
10	Kimya Müh. Temel ilkeleri	1 (4)	-	1 (1)	1 (3)	2, 3 (3+4)	2 (2)	1 (2)	1/7 – 3,17
11	Modelleme ve Simülasyon	6 (6)	6 (3)	6 (3)	6 (3)	6 (3)	6 (3)	5 (3)	3/6 – 3,43
12	Kimyasal Proses Endüstrileri	6 (4)	-	7 (3)	-	-	-	6 (3)	3/4 – 3,33
13	Kim. Müh. Termodinamiği	4, 5 (4+4)	4, 5 (4+4)	4, 5 (3+3)	2, 5 (4+4)	4 (3)	5, 6 (3+3)	5, 6 (3+3)	3/8 - 6,23
14	Akışkanlar Mekaniği	4 (4)	4 (4)	4 (6)	4 (3)	4 (3)	3 (3)	5 (3)	3/4 - 3,71
15	Isı ve Kütle Transferi	5, 6 (4+4)	5 (4)	5 (6)	3, 5 (4+3)	5 (3)	5, 6 (3+3)	5, 6 (3+3)	3/8 - 5,71
16	Kimyasal Reaksiyon Müh.	5 (4)	4 (4)	6, 7 (3+3)	6 (4)	6 (4)	5, 6 (3+3)	4 (3)	4/6 - 4,86
17	Ayırma Prosesleri	6, 7 (4+4)	6 (5)	6 (4)	6 (4)	6 (3)	7 (3)	7, 8 (4+3)	3/8 - 4,86
18	Proses Kontrolü	7, 8 (4+4)	7 (3)	7 (3)	7 (3)	6 (3)	7 (3)	8 (3)	3/8 - 3,71
19	Kim. Müh. Tasarımı	3, 4, 6, 8 (4+4+6+6)	7, 8 (6+4)	7, 8 (6+4)	6, 7 (4+3)	7, 8 (4+4)	6, 7 (6+2)	7, 8 (7+5)	7/14 - 9,86
20	Kimya Mühendisliği Lab.	6, 8 (6+6)	6, 7, 8 (4+4+4)	7, 8 (4+4)	6, 7 (3+3)	-	6, 7 (4+4)	7, 8 (5+5)	6/12 - 9,33
21	Bitirme Projesi	7, 8 (4+4)	-	8 (6)	8 (4)	-	7 (4)	8 (4)	4/8 - 4,4

	Yaz Stajı	40 İş günü	40 İş günü	40 İş günü	40 İş günü	40 İş günü	40 İş günü	45 İş günü	40/45 - 40,71
Toplam		**150**	**120**	**112**	**97**	**77**	**103**	**108**	**77/150 – 110**

Üniversitelerin ortaklaşan mesleki ders saatleri ortalaması 110 olarak bulunmuştur. Bölümlerin toplam ders saatleri ortalaması 170 olduğuna göre (Tablo 3) incelenen bölümlerim müfredatlarının % 65'inin ortaklaştığı anlaşılmıştır. Müfredatın % 35'ı ise seçmeli ve üniversiteye özgü derslerden oluşmaktadır.

Çizelge2'de Yurtdışından seçilen üniversitelerde ortaklaşan mesleki dersler gösterilmiştir. Burada, her dersin verildiği dönem, haftalık ders saati ve tüm üniversitelerin her ders için ortalama ders saatleri gösterilmektedir. Derslerin karşısında bulunan sütunlarda o üniversitedeki verildikleri dönem(ler) ve parantez içerisinde de haftalık saatleri bulunmaktadır. Ayrıca, her üniversitenin diğer üniversiteler ile ortaklaşan mesleki derslerin toplamları da hesaplanmıştır.

Çizelge 2. Yurtdışı üniversitelerde ortaklaşan mesleki dersler [11]

	Ders Adı	**Kentucky**	**Berkeley**	**Nanyang**	**Toronto**	**Malaya**	**Ortalama**
1	Genel (Biyo)Kimya I, II	1, 3 (5+5)	1 (5)	1, 2, 5 (6+1+3)	2, 3 (8+3)	4 (3)	3/11 - 7,8
2	Genel Fizik I, II	2, 4 (4+4)	2, 4 (4+4)	1 (3)	-	-	3/8 - 2,8
3	Matematik I, II (Kalkülüs)	1, 2 (4+4)	1, 2, 3 (4+4+4)	1, 2 (3+4)	1, 3 (7+3)	1, 2 (3+6)	7/12 - 9,2
4	Diferansiyel Denklemler	3, 4 (4+3)	4 (4)	-	-	-	4/7 - 2,2
5	Organik Kimya	5, 8 (4+3)	3 (5)	2 (3)	4 (3)	3 (2)	2/7 – 4
6	Analitik Kimya	-	2 (5)	-	-	1, 2 (1+1)	2/5 - 1,4
7	Fizikokimya	5 (3+0)	6 (4)	-	2 (4)	1, 2 (2+1)	3/4 – 2
8	Termodinamik I, II	4 (3+0)	4 (4)	3, 4 (3+3)	5 (3)	2, 3 (3+3)	3/6 - 4,4
9	Akışkanlar Mekaniği	6 (3+0)	4, 5 (4+4)	3 (3)	3 (3)	2, 5 (3+2)	3/8 - 4,4
10	Malzeme Bilgisi	3 (3)	-	2 (3)	1 (3)	2 (3)	3/3 - 2,4
11	Isı ve Kütle Transferi	3, 6 (3+4)	3 (4)	4 (3)	4 (3)	3 (5)	3/7 - 4,4
12	Kim. Reaksiyon Müh.	6 (3+0)	5 (4)	4 (3)	6 (3)	3, 4 (3+2)	3/5 - 3,6
13	Ayırma Prosesleri	5 (3+0)	6 (3)	4, 5 (3+3)	6 (3)	3, 4 (3+3)	3/6 - 4,2
14	Proses Kontrolü	-	7 (4)	5 (3)	6 (3)	6 (3)	3/4 - 2,6
15	Kim. Müh. Tasarımı	7, 8 (6+6)	5, 8 (3+4)	7, 8 (4+4)	5, 4, (3+5)	1, 3, 5, 6 (3+2+2+6)	7/13 - 9,8
16	Kim. Müh. Laboratuvarı	3, 4 (3+2)	-	3, 4, 5 (6+6+9)	4, 6 (8+6)	-	5/21 – 8
17	Bitirme Projesi	-	-	-	8 (7)	7, 8 (6+6)	7/12 - 3,8
18	Yaz Stajı	-	-	-	-	-	-
	Toplam	**79**	**77**	**81**	**78**	**77**	**77/81 – 78**

Üniversitelerin ortaklaşan mesleki ders saatleri ortalaması 78 olarak bulunmuştur. Yurtdışı bölümlerin toplam ders saatleri ortalaması 130 olduğuna göre (Tablo 4) İncelenen bölümlerim müfredatlarının % 60 oranında benzeştiği anlaşılmıştır.. Müfredatların ortalama olarak % 40'ı ise seçmeli ve üniversiteye özgü derslerden oluşmaktadır.

Çizelge 3'de yurtiçi üniversitelerdeki ders saatleri grupları gösterilmiştir. Tabloda, tüm üniversitelerde ortaklaşan dersler "Ortaklaşan Mesleki Derslerin Saatleri" başlığı ile verilmiştir. Bu üniversitelerde diğer üniversitelerden farklı olarak verilen dersler, "*Üniversitelere Özgü Dersler*" satırında yer almaktadır. Seçmeli dersler de tabloda yer almıştır.

Çizelge 3: Türkiye üniversitelerindeki ders saatleri grupları [11]

	1		**2**		**3**		**4**		**5**		**6**		**7**		**Ortalama**	
	Saat	%	Saat	%	Saat	%	Saat	%	Saat	%	Saat	%	Saat	%	Saat	%
Genellikle verilen mesleki dersler	146	61	120	63	112	69	97	67	77	52	103	46	108	60	109	60
Üniversitelere Özgü Dersler	*80*	*33*	*50*	*26*	*27*	*16*	*27*	*19*	*33*	*23*	*47*	21	*26*	*14*	*45*	*21*
Verilen Seçmeli Dersler	14	6	21	11	24	15	20	14	37	25	75	33	46	26	38	19
Toplam	**240**	**100**	**191**	**100**	**163**	**100**	**144**	**100**	**147**	**100**	**235**	**100**	**180**	**100**	**170**	**100**

Burada, yurtiçindeki kimya mühendisliği bölümlerinde verilen ortalama ders saati 170 olarak görülmektedir.

Çizelge 4'de yurtdışı üniversitelerindeki ders saatleri dağılımları verilmiştir. Tablodaki tüm üniversitelerde okutulan dersler "Ortaklaşan Mesleki Derslerin Saatleri" başlığı ile verilmiştir. Bu üniversitelerde diğer üniversitelerden farklı olarak verilen dersler, "*Üniversitelere Özgü Dersler*" satırında yer almaktadır. Seçmeli dersler de tabloda yer almıştır.

Çizelge 4: Yurtdışındaki üniversitelerdeki ders saati dağılımları [11]

Dersler	Kentucky		Berkeley		Nanyang		Toronto		Malaya		Ortalama	
	Saat	%	Saat	%	Saat	%	Saat	%	Saat	%	Saat	%
Ortaklaşan Mesleki Ders Saatleri	82	65	77	62	67	54	71	53	77	55	75	58
Üniversitelere Özgü Ders Saatleri	*23*	*18*	*12*	*10*	*30*	*24*	*42*	*31*	*49*	*35*	*31*	*24*
Verilen Seçmeli Dersler	21	17	35	28	27	22	21	16	14	10	24	17
Toplam	126	100	124	100	124	100	134	100	140	100	130	100

Burada, yurtdışındaki kimya mühendisliği bölümlerinde verilen ortalama ders saati 130 şeklindedir. Çizelge 3 ve 4'de bizim öğrencilerimizin yurtdışındaki kimya mühendisliği okuyan öğrencilerden ortalama olarak 40 saat fazla ders aldıkları görülmektedir. Bunun bir kısmı (8 saat), Yükseköğretim Yasasında bulunan ve okutulması zorunlu olan derslerden kaynaklanmaktadır. Geriye kalan 32 saat ise ortaöğretimden gelen öğrencilerin, mühendislik için gereken bilgi donanımına sahip olmaması veya az sahip olması nedeniyledir. Bu nedenle öğrencilerimizin aldıkları ders sayıları da yurtdışı üniversitelerde eğitim alan öğrencilerden fazladır. Yurtdışındaki öğrenim için harcanan sürelerin kısa olmasının nedeni öğrencilere ders dışı faaliyetlere zaman kazandırmak içindir ve ödev, proje vb. uygulamalar da öğrenme süresi içinde gibi kabul edilmektedir. Böylece öğrenci kendi kendine öğrenmeyi öğrenebilmekte ve ders saatlerinde problem çözme, uygulama yapma ve tartışma gibi faaliyetler yaparak aktifleşmektedir.

Öğretim elemanlarının, dersleri aktif öğrenme kurallarına göre yönetebilmeleri için gereken zamanı ayırabilmelerine olanak sağlanmalı ve bu teşvik programlarına alınmalıdır. Atama ve yükseltmelerin, sadece yapılan yayın sayısına bağlı olmaması, öğrenim faaliyetlerindeki başarıların da değerlendirmelere ilave edilmesi önerilebilir.

Birkaç üniversitemiz dışında, öğrencilerimize sunulan seçmeli ders sayıları çok az ve sunulan ve alınan ders oranları çok yüksektir, yani öğrencilere sunulan seçmeli derslerin sayısı azdır. Daha fazla seçmeli dersler açılarak öğrencilerin belirli alanlarda uzmanlaşması teşvik edilebilir.

Çizelge 5'de Yurtiçi üniversitelerin kimya mühendisliği eğitimindeki ders planı özellikleri verilmiştir.

Çizelge 5: Yurtiçi üniversitelerin kimya mühendisliği öğrenimindeki ders planı özellikleri

Üniversiteler	Müfredat Elemanlarının Ağırlıkları (%)		
	Temel Bilimler Dersleri	Mühendislik Dersleri	Tamamlayıcı Dersler
1	23	61	16
2	26	50	24
3	28	56	16
4	24	61	15
5	30	48	22
6	24	58	18
7	43	44	13
Ortalama	**28**	**54**	**18**

Bu tabloda temel bilimler derslerinin üniversiteler ortalaması % 28, mühendislik % 54 ve tamamlayıcı dersler % 18 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 6'da Yurtdışı üniversitelerin kimya mühendisliği eğitimindeki ders planı özellikleri verilmiştir.

Çizelge 6. Yurtdışı üniversiteleri öğrenim programlarındaki ders planı özellikleri

Üniversiteler	QS Sıralaması	Müfredat Elemanlarının Ağırlıkları (%)		
		Temel Bilimler Dersleri	Mühendislik Dersleri	Tamamlayıcı Dersler
MIT	1	12	83	5
Berkeley	6	38	39	23
Nanyang	10	10	52	38
Manchester	16	10	85	5
Tokyo	17	41	52	7
Toronto	23	17	74	9
Texas	30	45	43	22
Sydney	67	17	73	10
Birmingham	75	2	88	10
Groningen	77	23	68	9
Malaya	80	12	69	19
	Ortalama	**20**	**66**	**14**

Bu tabloda temel bilimler derslerinin üniversiteler ortalaması % 20, mühendislik % 66 ve tamamlayıcı dersler % 14 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 7'de Yurtiçi ve yurtdışı üniversitelerin ders planı özellikleri karşılaştırılmıştır. Ayrıca, EFCE tavsiyeleri de bu tabloda yer almaktadır.

Çizelge 7: Yurtdışı üniversitelerin ders planı özellikleri

Üniversiteler	Müfredat Elemanları Ağırlıkları (%)		
	Temel Bilimler Dersleri	Mühendislik Dersleri	Tamamlayıcı Dersler
Yurtiçi Üniversitelerin Ortalamaları (Çizelge 5)	28	54	18
Yurtdışı Üniversitelerin Ortalamaları (Çizelge 6)	20	66	14
EFCE Tavsiyeleri (Çizelge 8)	**25**	**67**	**8**

Yurtiçindeki mühendislik derslerinin ağırlığı EFCE tavsiyelerine göre düşük, temel bilimler bir miktar yüksek, tamamlayıcı dersler de oldukça yüksek görünmektedir. Bu durum, ülkemizde kimya mühendisliği bölümlerine gelen öğrencilerin temel bilimlerde bir miktar yetersiz olmasından kaynaklanmaktadır. Tamamlayıcı derslerin ağırlığının yüksek olmasının bir nedeni yasal olarak verilmesi zorunlu olan ortak derslerdir. Ayrıca, yabancı dil ve bilişim dersleri de bu grubun ağırlığını yükseltmektedir.

Yurtdışındaki mühendislik derslerinin ağırlığı EFCE tavsiyelerine uymakta, temel bilimler düşük, tamamlayıcı dersler yüksek görünmektedir. Bu durum, incelen üniversitelerin bulundukları ülkelerde, kimya mühendisliği bölümlerine gelen öğrencilerin ortaöğretim kazanımlarının özelliklerinden kaynaklanabilir.

Burada da kimya mühendisliği öğrenimi yapan üniversitelerin müfredat elemanları dağılımına benzer bir durum vardır. Sadece mühendislik grubu EFCE tavsiyelerine uymaktadır. Bu tavsiyelerde temel bilimlerin % 25 gibi yüksek bir ağırlığa sahip olmasının nedeni, kimya mühendislerinin de kimyagerler gibi ürün tasarımı yapabilmelerine olanak sağlamaktır.

Temel bilimlerin ortala ağırlığının yüksek olması, uygulamalı kimya müfredatları nedeniyledir.

Avrupa ve Türkiye Yeterlilikler Çerçevesine göre oluşturulan müfredat elemanları, içerdikleri dersler ve toplam ders yükü içerisindeki ağırlıkları Çizelge 8'de görülmektedir.

Çizelge 8. Avrupa Yeterlilikler Çerçevesine göre müfredat grupları ve EFCE tavsiyeleri

Müfredat Elemanları	Dersler				Ağırlık (%)
Temel Bilimler	Matematik Cebir İstatistik Fizik	Anorganik Kimya Genel Kimya Organik Kimya Lineer Cebir	Analitik Kimya Diferansiyel Denklemler Nümerik Analiz Analitik Geometri	Biyoloji Bilişim	**25**
Mühendislik	Malzeme ve Enerji Dengeleri Taşıma ve Ayırma Prosesleri Kimyasal Reaksiyon Mühendisliği Fiziksel ve Kimyasal Temel İşlemler Kimyasal ve Proses Güvenliği Tasarım ve Proses Yazılımı Proses Dinamikleri ve Kontrolü Simülasyon ve Bilgisayarlı Kontrol Proses, Fabrika ve Ürün Tasarımı Biyoproses Mühendisliği (Teknolojisi) Kimyasal Ürün ve Süreç birleşimi	(Biyo) proses Mühendisliği Temel Ürün Mühendisliği (Biyo)proses Mühendisliği Akışkanlar Mekaniği Isı ve Kütle Transferi Termodinamik Tez projesi Kimya Mühendisliğinde Proses Modelleme, İnsani ve Sosyal Bilimler,	Sağlık ve Çevre Analitik Teknikler (Biyo)malzemeler Gıda Mühendisliği İlaç Mühendisliği Modelleme Staj Proses Optimizasyonu Proses İlkeleri Polimer Kimyası Süreç Sentezleri		**67**
Diğer	İşletme Yönetimi	Dil Kültür	Ekonomi Girişimcilik	MeslekiİngilizceEtik	**8**

Toplam 100

Çizelge 8'de EFCE tarafından, temel bilimler derslerinin ağırlığı % 25, mühendislik % 67 ve tamamlayıcı dersler % 8 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 9. Bazı yurtdışı üniversitelerin uluslararası mesleki kuruluşların raporlarına göre değerlendirilmeleri.

Üniversiteler	2003 Raporu [3]	2006 Armstrong [6]	2022 Raporu [2]
1	ABET, güçlü tasarım & proje tabanlı	CI-M modeli, araştırma güçlü	YZ, sürdürülebilirlik, biyo entegrasyonu
2	Tasarım omurgası, aktif öğrenme	Girişimcilik, araştırma	Enerji, veri bilimi, sürdürülebilirlik
3	ABET reformları	Ekip çalışması, araştırma	Sürdürülebilirlik & veri bilimi
4	Çıktı temelli, tasarım güçlü	Mesleki beceriler, stajlar	Enerji, YZ, dijital üretim
5	ABET uyumlu	Mesleki beceriler sınırlı	Sürdürülebilirlik & veri seçmelileri
6	ABET reformları	Liderlik var ama sınırlı	Sürdürülebilirlik geçiş aşamasında
7	ABET & proje odaklı	Girişimcilik, araştırma	YZ, biyo, sürdürülebilirlik
8	ABET uyumlu	Araştırma var ama sınırlı	Sürdürülebilirlik & dijital seçmeliler

= çok iyi uyum, = kısmi uyum, = zayıf uyum

6. Bazı Üniversitelerdeki Kimya Mühendisliği Eğitiminin Yapay Zekâ İle Değerlendirilmesi

Çalışmamızda bazı ABD ve Türk üniversitelerindeki Kimya Mühendisliği eğitiminin incelediğimiz belgelerde ortaya çıkan görünümle ne kadar örtüştüğüne bakmak istedik. Bu amaçla ele aldığımız üniversitelerin müfredatlarını yapay zeka (YZ) yardımıyla değerlendirdik.

Aşağıda YZ yardımıyla elde ettiğimiz karşılaştırmaları iletiyoruz.

Çizelge 10: Bazı yurtdışı üniversitelerin uluslararası mesleki kuruluşların raporlarına göre değerlendirilmeleri.

Üniversiteler	2003 Raporu [3]	2006 Armstrong Vizyonu [6]	2022 Raporu [2]
MIT	ABET, güçlü tasarım & proje tabanlı	CI-M modeli, araştırma güçlü	YZ, sürdürülebilirlik, biyo birleşimi
UC Berkeley	Tasarım omurgası, aktif öğrenme	Girişimcilik, araştırma	Enerji, veri bilimi, sürdürülebilirlik
Michigan	ABET reformları	Ekip çalışması, araştırma	Sürdürülebilirlik ve veri bilimi
Georgia Tech	Çıktı temelli, tasarım güçlü	Mesleki beceriler, stajlar	Enerji, YZ, dijital üretim
Minnesota	ABET uyumlu	Mesleki beceriler sınırlı	Sürdürülebilirlik ve veri seçmelileri
Texas A&M	ABET reformları	Liderlik var ama sınırlı	Sürdürülebilirlik geçiş aşamasında
Carnegie Mellon	ABET & proje odaklı	Girişimcilik, araştırma	YZ, biyo, sürdürülebilirlik

Illinois (UIUC)	◍ ABET uyumlu	◍ Araştırma var ama sınırlı	◍ Sürdürülebilirlik & dijital seçmeliler

Simgeler: ◍ = çok iyi uyum, ◍ = kısmi uyum, ◍ = zayıf uyum

Türk üniversitelerinden örnekler aşağıda ad belirtilmeden ve düzen sırası olmadan verilmiştir.

Çizelge 11. Yurtiçindeki bazı üniversitelerin uluslararası mesleki kuruluşların raporlarına göre değerlendirilmeleri.

Üniversite	2003 Raporu [3]	2006 Armstrong Vizyonu [6]	2022 Raporu [2]
(A)	◍ ABET tarzı, ama tasarım çoğunlukla bitirme; sınırlı aktif öğrenme	◍ Bazı ekip çalışması/iletişim, ama araştırma yok; ICE/CI-M yok	◍ Bazı sürdürülebilirlik, enerji seçmelileri, ama sistematik değil
(B)	◍ ABET uyumlu, görece modern	◍ İletişim güçlü, araştırma sınırlı	◍ Biyo, malzeme, enerji dersleri var dijitalleşme çekirdek değil
(C)	◍ ABET çabaları, ama ağır temel dersler	◍ Mesleki beceriler zayıf, araştırma yok	◍ Geleneksel, yeni alanlarda seçmeliler az
(D)	◍ Modern müfredat, ABET, seçmeliler	◍ İletişim görece iyi, ICE/CI-M yok	◍ Biyo ve enerji seçmelileri var, sürdürülebilirlik sınırlı
(E)	◍ Esnek program, güçlü tasarım	◍ Araştırma kültürü, iletişim, bitirme projeleri	◍ Girişimcilik ve seçmeliler iyi, sürdürülebilirlik ve dijitalleşme eksik
(F)	◍ ABET etkisi, temel ders yükü fazla	◍ Beceriler zayıf, araştırma az	◍ 2022 önceliklerine uyum düşük
(G)	◍ Geleneksel temel dersler, bazı ABET çabaları	◍ Araştırma kültürü zayıf	◍ Sürdürülebilirlik ve dijitalleşme dersleri çok az
(H)	◍ Temel ders ağırlıklı, ABET kısmi	◍ Mesleki beceriler yok, araştırma yok	◍ 2022 birleşimi yok
(I)	◍ Geleneksel, ABET zayıf, sadece bitirme projesi	◍ Armstrong vizyonuna uyum çok zayıf	◍ 2022 trendlerine uyum yok

Simgeler: ◍ = çok iyi uyum, ◍ = kısmi uyum, ◍ = zayıf uyum

7. Sonuç

Günümüzde kimya mühendisliği disiplini, ürün–süreç–sistem bütünleşmesini veri güdümlü, etik temelli ve toplumsal fayda odaklı bir çerçevede ele almaktadır. Bu çerçevenin uygulamaya dönüşmesi, çekirdek alan bilgisinin korunması, yapay zekâ ve süreç sistemleri mühendisliği araçlarının yaygınlaştırılması, sürdürülebilirlik ve profesyonel yeterliliklerin müfredatın iskeletine yerleştirilmesi ve sürekli öğrenme ekosistemlerinin güçlendirilmesine bağlıdır. Böylelikle kimya mühendisliği, ‘endüstri için mühendislik’ sınırını aşarak ‘toplum ve gezegen için mühendislik’ vizyonunu kurumsallaştırabilir. İncelenen uluslararası belgelerde ortaya konan gelişme doğrultuları ve gelecek vizyonu açısından üniversitelerimizin çoğunda eğitimin içerik ve yöntem bakımından güncellenmesi gerektiği anlaşılmaktadır.

Modern biyomoleküler mühendislik, kimya mühendisliği ile moleküler biyoloji, biyokimya, malzeme bilimi ve tıbbın kesişim noktasında yer almaktadır. Sağlık ve tıp alanındaki uygulamalar için mevcut zorluklar arasında, kişiselleştirilmiş tıbbın ve proteinler, nükleik asitler, virüsler ve hücreler gibi diğer varlıklar da dahil olmak üzere biyolojik moleküllerin mühendisliğinin geliştirilmesi; malzemeler,

cihazlar ve sağlık arasındaki arayüzün köprülenmesi; biyolojik ağları ve veri bilimi ve makine öğrenimi ile kesişim noktalarını anlamak için sistem ve sentetik biyoloji araçlarının kullanımının iyileştirilmesi; üretimde bir sonraki adımların geliştirilmesi ve sağlık hizmetlerine eşitlik ve erişimi ele almak için mühendislik yaklaşımlarının kullanılması yer almaktadır. Tüm bu zorluklar, kimya mühendislerine sistem düzeyinde yaklaşımları uygulama ve disiplinler arası çalışma becerileri kazandırma imkânları sunmaktadır. Özel fırsatlar arasında, sistem mühendisliğinin biyolojik sistemlere şu alanlarda uygulanması yer almaktadır: sensör tasarımı ve analizi; arıza tespitinin belirlenmesi (işlev değişikliklerini belirlemek için fizyolojik, hücresel, metabolik veya diğer verilerin kullanılması); biyolojik sistemler için karmaşık ilişkileri temsil etmek ve davranışı tahmin etmek için süreç modellemesi ve normal fizyolojinin ve hastalıkların düzenlenmesinde rol oynayan moleküler yolların ve genomik ağların anlaşılması ve değiştirilmesi.

Yeni eğitim materyalleri geliştirmenin maliyeti (zaman ve para) oldukça yüksektir. Müfredat genellikle büyük bloklar (termodinamik, taşıma olayları, kinetik vb.) içinde düşünülürse, değişim zor veya imkânsız olacaktır. Günümüz kimya mühendisliği müfredatı, kütle ve enerji dengeleri, taşınım olayları, termodinamik, tepkime mühendisliği, denetim ve ayırmalar gibi temel kavramlar da dahil olmak üzere, sistemler ve moleküler düzeydeki olguların anlaşılmasına dayalı sağlam bir araç ve uygulama temeli sunmaktadır.

Bununla birlikte, mevcut müfredat dolmuş veya taşmıştır; bu büyük üniteler yeni bir müfredatta verili olarak kabul edilirse, yeni içerik için yer kalmamaktadır. Bu nedenle, her şeyi masaya yatırma ve gelecek hakkında düşünmeye temiz bir sayfayla başlamak gerekecektir.

Kimya mühendisliği lisans müfredatları, geleneksel olarak öğrencileri geleneksel kimyasal işleme endüstrilerinde istihdam için eğitmek üzere tasarlanmıştır. Mevcut temel müfredat bu çabada önemli ve başarılıdır. Kimya mühendisleri kimya ve petrol endüstrilerinde önemli bir rol oynamaya devam edecektir, ancak yeni uygulama alanları ve çevre koruma, süreç güvenliği ve gelişmiş hesaplama, tasarım ve süreç denetimine yeni vurgular, müfredatta bazı değişiklikler gerektirecektir. Bu değişiklikler, müfredatta kapsamlı bir değişimi gerektirmeyecektir. Birçok uygulamaya yayılan temel ilkelere (örneğin termodinamik, taşıma, ayırmalar, tepkime mühendisliği ve tasarım) sürekli vurgu yapılması gerekmektedir. Ancak bu ilkelerin öğretilmesinde yeni bir yönteme gereksinim vardır. Ortaya çıkan uygulamalar vurgulanmalı ve genişletilmiş bir süreç ölçekleri ve kimyasallar yelpazesi öğretilmelidir.

Yeni ilgi alanlarının her biri öğretimde yeni bir vurgu gerektirecektir. Birim işlemler gibi temel dersler, yeni zorlukları kapsayacak şekilde değiştirilmelidir. Örneğin, bir ayırma dersi, damıtma, absorpsiyon ve geleneksel ekstraksiyona daha az, ayırmalarda yüksek seçicilik oluşturma örneklerine daha fazla vurgu yapılarak biyoproses ve ultra saflaştırmadaki zorlukları ele alacak şekilde değiştirilebilir. Benzer şekilde, çoğu kurumdaki birim işlemler laboratuvarları ve tasarım dersleri, yeni ihtiyaç ve imkânları karşılamak için yeniden düşünülmeye ve canlandırılmaya muhtaçtır. Müfredattaki bir diğer önemli ihtiyaç ise, süreç güvenliği, atık azaltma ve en düşük olumsuz çevresel etki için tasarım ve denetime çok daha fazla vurgu yapılmasıdır. Bu konuların mümkün olan her yerde müfredata dahil edilmesi gerekmektedir.

Müfredatta, özellikle açık uçlu problemler ve karmaşık veriler veya belirsiz parametreler içeren problemler ile eleştirel düşünme ve problem çözme becerilerini; sözlü ve yazılı iletişim becerileri de dahil olmak üzere profesyonel nitelikleri; çeşitli sektörlerden örnekler sunarak öğrencilerin teknik altyapısını, yaşam boyu öğrenme güdüsünü ve mühendislik ile teknolojinin sosyal etkileri konusunda farkındalık geliştirme hedeflenmelidir.

Kimya mühendislerinin büyük bir yüzdesi artık çeşitli özel ürünler (formüle edilmiş ürünler) üretmekle meşgulken, nispeten daha azı geleneksel ticari kimyasallar üretmekle meşguldür. Tüm kimya mühendisleri hâlâ geleneksel kimya mühendisliği becerilerinin çoğuna ihtiyaç duysa da, modern malzeme biliminin artan önemini yansıtmak için "ürün mühendisliği" bilgisinin ortak çekirdeğe daha kapsamlı bir şekilde dahil edilmesi düşünülmelidir. Faaliyet alanlarındaki, öğretim yöntemlerindeki, öğrencilerin evrimindeki değişimler, uluslararası iş birliğinin, sürdürülebilirliğin ve dijital yöntem ve araçların artan önemi, üniversite müfredatlarında güncellemeler gerektirmektedir.

8. Kaynaklar

[1] İ. Elmacı, Değişen Müfredat ve Türkiye'de Kimya Mühendisliğinin Tarihi, 2016.

[2] Committee on Chemical Engineering in the 21st Century, New Directions for Chemical Engineering, National Academies, Washington DC, 2022.

[3] Committee on Challenges for the Chemical Sciences in the 21st Century, Beyond the Molecular Frontier, Challenges for Chemistry and Chemical Engineering, National Academy of Engineering, 2003.

[4] J. E. Gillett, The Education of Chemical Engineers in the Third Millennium, 2001.

[5] NRC, Frontiers in Chemical Engineering, Research Needs and Opportunities, National Academies Press, 1988. https://doi.org/10.17226/1095

[6] NRC, Beyond the Molecular Frontier, Challenges for Chemistry and Chemical Engineering. National Academies Press, 2003. ISBN: 0-309-08477-6

[7] NAS, New Directions for Chemical Engineering. National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine, 2022. https://doi.org/10.17226/26342

[8] R. C. Armstrong, A Vision of the New Curriculum of the Future. Chemical Engineering Education, (2006) 104–109.

[9] EFCE, Bologna Recommendations for Chemical Engineering Education. European Federation of Chemical Engineering, 2020.

[10] Th. Meyer, E. Schaer, J. Abildskov, H. Feise, J. Glassey, M. Liauw, C. Ó'Súilleabháin, M. Wilk, The Importance/Role of Education in Chemical Engineering. Chemical Engineering Research and Design, 187 (2022) 164–173.

[11] J. Gong, D. C. Shallcross, Y. Jiao, V. Venkatasubramanian, R. Davis, C. G. Arges, Rethinking chemical engineering education, Nature Chemical Engineering 1 (2024) 127–133.

[12] J. Uhlemann, R. Costa, J. C. Charpentier, Product Design and Engineering in Chemical Engineering: Past, Present State, and Future. Chem. Eng. Technol., 42(11) (2019) 2258–2274.

[13] R. Gani et al., A Multi-layered View of Chemical and Biochemical Engineering. Chemical Engineering Research and Design, 155 (2020) A133–A145.

[14] E. N. Dragoi, S. Curteanu, The use of differential evolution algorithm for solving chemical engineering problems, Reviews in Chemical Engineering, 32(2) (2016) 149–180.

[15] J. Uhlemann, R. Costa, J. C. Charpentier, Product Design and Engineering in Chemical Engineering: Past, Present State, and Future, Chemical Engineering Technology, 42(11) (2019) 2258-2274. https://doi.org/10.1002/ceat.201900236

[16] P. Le Goff, A Mathematical Model of Continuing Education. Chemical Engineering in a changing world, Elsevier Scientific Publishing Co. Oxford, pp: 459 -478, 1976.

[17] P. Brown, The Half-life of the Chemical Literature., Journal of the American Society for Information Science, 31(1) (1980) 61-63. https://doi.org/10.1002/asi.4630310108

[18] E. Schaer ve J. C. André, Process Engineering Renewal 2, 2020, Wiley.

[19] P. Fisk, Education 4.0, The Future of Learning Will be Dramatically Different, in School and Throughout Life, 2017.

[20] U. Diwekar, et al., A New Decision-Support Tool in a Multi-Center Randomized Trial for Personalized, Optimized, and Simplified Fertility Treatment in non-PCOS Patients, 2024.

Kimyanın ve Kimya Mühendisliğinin Kısa Tarihi

Engin Çörüşlü
TMMOB Kimya Mühendisleri Odası

Özet

Kimya bilimi, kimya mühendisliğinden çok daha önce, milattan önceki çağlarda doğmuştur. Eski Mısır, Yunanistan ve Arap dünyasında gelişmiş; daha sonra Avrupa'ya geçmiştir. O dönemde "kimya" değil, "simya" terimi kullanılırdı. Simya biliminin iki temel hedefi vardı: ölümsüzlük iksirini bulmak ve değersiz taşları altına çevirmek. Bu arayışta elde edilmeye çalışılan nesneye "felsefe taşı" denirdi.

Kimyanın bilimsel kimlik kazanma süreci, Avrupa'da Aydınlanma Çağı'nın başlarında, 17. yüzyılda Robert Boyle ile başlamıştır. 18. yüzyılın sonlarında Antoine Lavoisier ile birlikte kimya, bugün anladığımız anlamda bilimsel bir nitelik kazanmıştır. Bu dönemde bazı kimyasalların büyük ölçekli üretimi mümkün olmuş; alkaliler, temizlik amaçlı kimyasallar, hidroklorik asit, nitrik asit ve sülfürik asit sınai boyutlarda üretilmeye başlanmıştır.

Kimya uygulamalarının laboratuvar dışına çıkıp büyük ölçekli üretim kimliği kazanması, bu alanda mühendislik uygulamalarını gerekli kılmıştır. Bu ihtiyaç zamanla "kimya mühendisliği" adı altında ayrı bir bilim dalının ve mesleğin doğmasına yol açmıştır. Kökeni kimya olsa da, kimya mühendisliği 20. yüzyılda giderek kimyadan uzaklaşmış; daha çok proses kontrolü ve proses tasarımı esaslı bir bilim dalı haline gelmiştir.

20.yüzyılın sonlarından itibaren, özellikle 21. yüzyılda kimya mühendisliği uygulamalarında önemli değişiklikler olmuş ve bu bilim dalı yeniden kimya bilimine yaklaşmıştır. Bu yüzyılın başından itibaren, bu iki alan "kimyasal bilimler" adı altında bir araya getirilebilmektedir. Günümüzde kimya mühendisliği mesleği ve dolayısıyla eğitimi, Ürün Tasarımı ve Mühendisliği (ÜTE) ile disiplinler arası tasarım çalışmalarına yönelmiştir. Eğitim temelinde kimyanın rolü günümüzde daha büyük önem taşımaktadır.

Kimyanın Tarihi

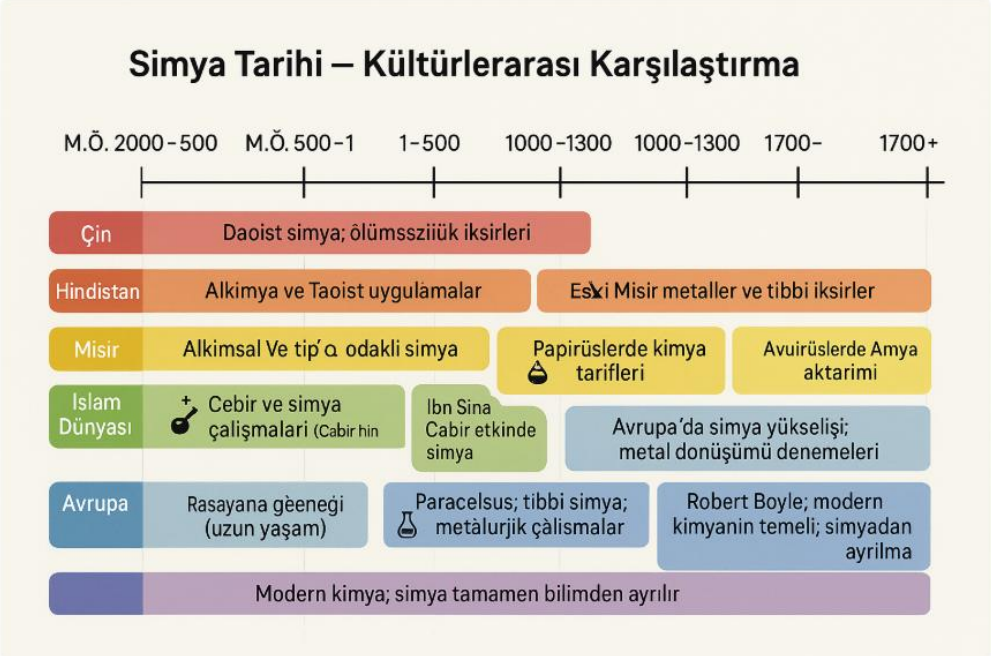
Kimyanın tarihini simya ile başlatmak oldukça isabetlidir. Simya kelimesinin kökeni tam olarak bilinmese de, eski Mısır'da konuşulan Kıptîce'de "kara toprak" anlamına gelen khemia kelimesinden türediği düşünülmektedir. Yunanca bir kökene dayandığı da öne sürülmektedir.

Simyanın yaklaşık dört bin yıllık bir geçmişi olduğu; Çin, Hindistan, Mısır, İslam dünyası ve Avrupa'da beş farklı akım olarak geliştiği tahmin edilmektedir. Yunan-Roma egemenliği altındaki Mısır'dan zamanla İslam dünyasına geçtiği, burada al-kimiya adını aldığı ve sonrasında Avrupa'ya geçerek alchemy şeklinde kullanıldığı düşünülmektedir. Zamanla "al" ön eki atılmış ve bugünkü "kimya" kelimesi ortaya çıkmıştır. Orta Çağ'da simya; büyü, kara büyü ve sihir ile ilişkilendirilmiştir.

Kelimenin kökeni tartışmalıdır; Yunanca'dan veya Kıptîce'den türediği düşünülmektedir.

- Kıptîce: keme
- Yunanca: kemeu, kuma
- Arapça: al-kīmia
- Latince: alchimia
- Türkçe: kimya
- İngilizce: chemistry
- Almanca: Chemie
- Fransızca: Chimie

Bu kelimelerdeki sesliler çıkarıldığında kalan sessiz harfler genellikle k, ch ve m ya da km şeklindedir. Dilbilim kurallarına göre, farklı dillerdeki bu kelimelerin tümü aynı kökten türemiş kabul edilmektedir.



Şekil 1: Tarih boyunca simya veya simya benzeri uygulamalar esasen beş coğrafyada ortaya çıkmıştır: Çin, Hindistan, Mısır, İslam dünyası ve Avrupa.

Simyacıların temel hedeflerinden biri, gençlik ve ölümsüzlük içkisini bulma arayışıdır. İnsanların ölüm karşısındaki çaresizlikleri, birçok alanda olduğu gibi simya alanında da arayışlara neden olmuştur. Bu arayışın en bilinen örneklerinden biri "ölümsüzlük iksiri"dir; diğer adlarıyla "hayat suyu" veya "âb-ı hayat".

Simyacıların ikinci temel hedefi ise değersiz madenleri altına dönüştürmektir. Hem ölümsüzlük iksiri hem de maden dönüşümü için kullanılan araçların sembolik bir ismi vardır: Felsefeci Taşı.

Bu taşın, bir dokunuşla veya üzerine bir sıvı dökülerek değersiz metalleri altına çevirdiği düşünülürdü.

Ölümsüzlük arayışı günümüzde de devam etmektedir. İnsan ömrünün şu anda olduğundan çok daha uzun olabileceği artık bilimsel temelde savunulabilir hale gelmiştir. Özellikle yapay organ teknolojilerindeki gelişmeler, insanların gelecekte çok daha uzun yaşam sürelerine sahip olabileceğini düşündürmektedir.

Ancak 16. yüzyıl öncesindeki simya çalışmaları, bugün anladığımız bilimsel yöntemlerden oldukça uzaktı. Bu nedenle başarıya ulaşma olasılıkları da pratikçe sıfırdı.

Felsefeci Taşının bir dokunuşla veya üzerlerine bir sıvı dökmek yoluyla değersiz madenleri altına çevirebileceği düşünülürdü.

"Philosopher's Stone" ifadesi Türkçeye genellikle "Felsefe Taşı" olarak çevrilmiştir; ancak daha doğru karşılık "Felsefeci Taşı"dır. Bu isimlendirme dikkat çekicidir çünkü tarih boyunca insanlar bilim ile felsefeyi birbirinden ayırmamışlardır. İlk bilim insanlarının aynı zamanda felsefeci olarak anılmaları bu anlayıştan kaynaklanır.

17.ve 18. yüzyıllardan itibaren bilim felsefeden ayrı bir bilgi alanı, farklı bir disiplin olarak görülmeye başlanmıştır. Buna rağmen bilim insanlarının felsefeye ilgisi hep sürmüştür. Özellikle fizikçiler bu alanda aktif olmuşlardır.

Örneğin:

- Newton'un ünlü eseri Philosophiæ Naturalis Principia Mathematica veya (Doğa Felsefesinin Matematiksel İlkeleri) başlığını taşır.
- Kuantum kimyasının kurucusu Schrödinger'in Eski Yunan felsefesine dair bir kitabı ve hayatın kökenine ilişkin spekülatif bir çalışması bulunmaktadır.
- Günümüz fizikçilerinden Carlo Rovelli, doğa felsefesi ve bilim felsefesi üzerine kitaplar yazmaktadır.

Kısaca ifade etmek gerekirse, tarih boyunca uzun bir süre boyunca "felsefeci" ve "bilimci" terimleri eş anlamlı kullanılmıştır. Bilim ve doğa felsefesi iç içe geçmiştir, daha doğrusu bu iki kavram eş anlamlı kullanılmıştır.

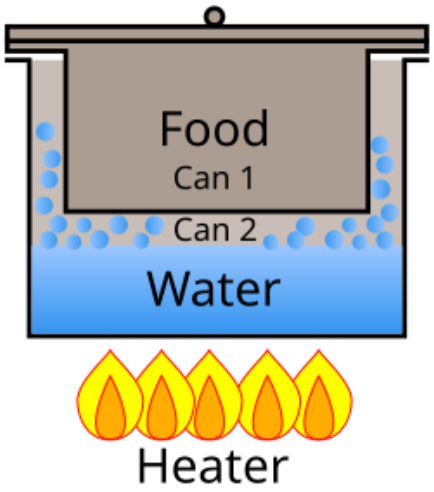
Felsefeci Taşı, Türkçe'ye felsefe taşı olarak çevrildi, ama doğrusu Felsefeci Taşıdır.

Erken dönem önemli simyacılardan birisi Yahudi Meryem'dir. Milattan sonra 1. ve 3. yy arasında bir tarihte İskenderiye'de yaşadığı düşünülüyor.

Peygamber Meryem, Kıpti Meryem isimleriyle de biliniyor, Mutfaklarda günümüzde de kulanılan ben mari, onun icadıdır. Yahudi Meryemin ve Simyacıların kullandığı kimi lab cihazları ve uyguladıkları yöntemler bugün bize de tanıdık gelmektedir.



Şekil 2:Yahudi Meryem



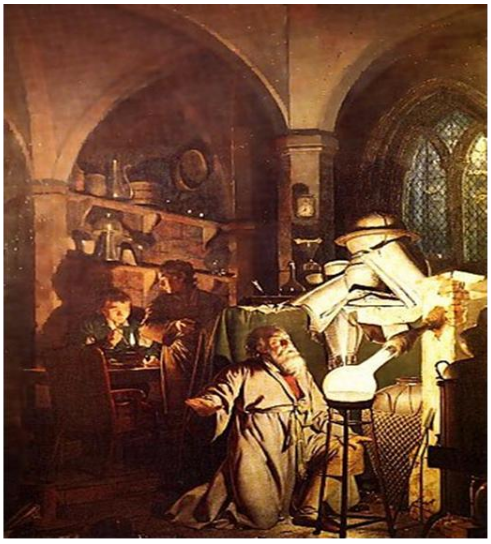
Şekil 3:Meryemin sabit sıcaklık banyosu bain Marie (benmari)

Simyanın ortaya çıkışında bilimsel ve teknolojik bir hedef bulunmaktaydı. Ancak zamanla “simya” kelimesi büyü, tılsım ve gizemli uygulamalarla da ilişkilendirilmiş; böylece simya, esrarengiz bir kimlik kazanmıştır. Simyacıların dışa kapalı çalışma alışkanlıkları, onların gizemli ve sıradışı işler yaptıkları yönünde bir algı oluşturmuştur. Bu nedenle simya, tarih boyunca bilim, sanat ve büyünün iç içe geçtiği bir faaliyet alanı olarak görülmüştür.

Simya, aynı zamanda edebi eserlere de konu olmuş, kimi psikolojik temaların da ele alındığı birçok romanda dolaylı olarak işlenmiştir. Örneğin Victor Hugo’nun Notre-Dame de Paris (Türkçeye Notre Dame’ın Kamburu olarak çevrilmiştir) adlı romanında ana karakter Claude Frollo bir simyacı olarak karşımıza çıkar. Frollo, Quasimodo’nun koruyucusudur; ancak ruhani kimliği, bastırılmış cinselliği ve aşk çelişkisi arasında ağır ruhsal bunalımlar yaşamaktadır. Sonunda aşık olduğu Esmeralda’yı öldürerek trajik bir sona sürüklenir.

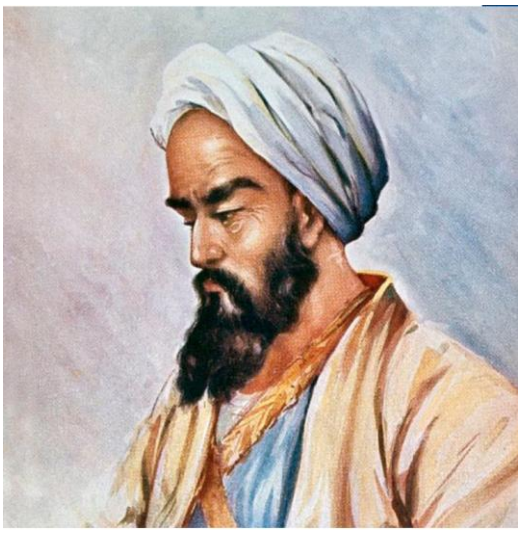
Benzer şekilde, Honoré de Balzac’ın Mutlak Peşinde adlı romanında da ana karakter Baltazar bir simyacıdır. Eşi Josephine, onun bilim tutkusuna karşı şu sözlerle yakınır:

“Eğer rakibim bir kadın olsaydı, onunla savaşabilirdim. Ama bu bir fikir, bir hayal, görünmeyen bir düşman; bilimin kendisiyle baş edemem!” Baltazar, tüm servetini bilim uğruna harcar, yoksullaşır ve Josephine bu nedenle erken yaşta hayatını kaybeder. Bu örnekler, dönemin romancılarının simyacıları yalnızca bilim insanı olarak değil; aynı zamanda takıntılı, tutkulu ve çoğu zaman trajik karakterler olarak ele aldıklarını göstermektedir.



Şekil 4.The Alchemist in Search of thd Philosopher’s Stone by Joseph Wright, 1771

Simya tarihi içinde en önde gelen simyacı Jabir ibn Hayyan’dır (Latin harfleriyle “Geber" veya "Geberus“ olarak tanınıyor). MS 8.yy da yaşamıştır.Jabir, simyaya yeni bir yaklaşım getirdi ve kimya biliminin gelişmesine çok önemli katkıda bulundu. Jabir deneye dayanan bir yöntem benimsedi, amacı laboratuvarda yapay yaşam hatta insan yapabilmekti. Çok yönlü bir bilimciydi. Fen bilgini, simyacı, eczacı, fizikçi, astronom ve astrolog, tıp ve fizik tedavi uzmanı, mühendis, coğrafyacı, filozof ve sûfi olarak tanınıyor.



Şekil 5: Jabir el Hayyan

İslam’ın Altın Çağı’nda yaşamış olan Jabir, yalnızca simya değil; kimya, eczacılık, metalürji, astroloji, felsefe ve müzik gibi pek çok alanda eserler vermiştir. Deneysel kimyanın öncüsü kabul edilen Jabir’in çalışmaları, Orta Çağ Avrupa’sında da büyük etki yaratmış ve modern kimyanın temellerini atmıştır.

Simyacılar tarih boyunca değersiz metalleri altına dönüştürmeye ve yaşam iksirini bulmaya çalışmışlardır. Ancak Jabir ibn Hayyan, bu geleneksel simya anlayışının dışına çıkarak deneysel yöntemlerle kimyasal tepkimeleri incelemiş, kimyayı efsane ve söylentilerden uzaklaştırarak bilimsel bir disipline dönüştürmeye çalışmıştır. Avrupa’da kimya biliminin gelişimi, doğrudan Jabir’in çalışmalarına kadar izlenebilmektedir.

Aynı dönemde İslam dünyasında simya ile ilgilenen diğer önemli isimler arasında Razi ve Kindi de yer alır; ancak Jabir, kapsamlı çalışmaları ve etkisiyle bu isimlerin önüne geçmiştir.

Eski dönemlerde asit olarak yalnızca sirke bilinirken, Jabir ibn Hayyan ilk kez demir sülfattan sülfürik asit (zaç yağı) elde etmiştir.

- Demir sülfat + potasyum nitrat (güherçile) → Nitrik asit (kezzap)
- Demir sülfat + tuz → Hidrojen klorür (tuz ruhu)

Jabir'in tanımladığı veya ürettiği diğer maddeler arasında:

- Alkol
- Soda
- Potas
- Asetik asit
- Tartarik asit
- Sitrik asit yer almaktadır.

Ayrıca nitrik asit ile hidroklorik asiti karıştırarak aqua regia (kral suyu) elde etmiş ve bu karışımla altını çözmeyi başarmıştır — bu, simyacıların en büyük hayallerinden biriydi.

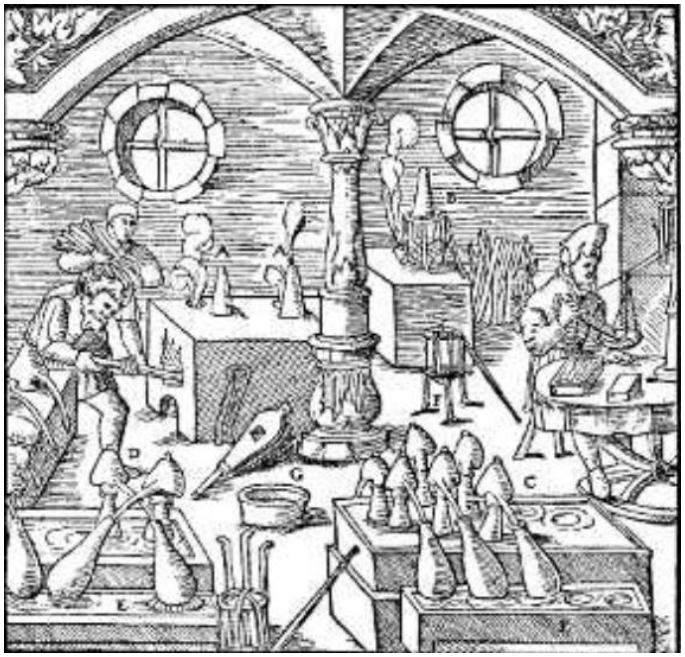
Jabir ibn Hayyan'ın çalışmaları yalnızca maddelerin keşfiyle sınırlı kalmamış; aynı zamanda günümüz kimya mühendisliğinin temel işlemleri ile de ilgilenmiştir.

Uğraş alanları arasında şunlar yer alır:

- Sıvılaştırma
- Arıtma
- Oksitleme
- Buharlaştırma
- Kristallendirme
- Süzme
- Damıtma

Bu işlemler, modern kimya laboratuvarlarının ve endüstriyel üretim süreçlerinin temelini oluşturur. Jabir'in bu alanlardaki katkıları, onu yalnızca bir simyacı değil, aynı zamanda deneysel kimyanın ve kimya mühendisliğinin öncüsü haline getirmiştir.

Kimya biliminin tarihsel gelişiminde önemli rol oynayan ikinci bilim alanı metalurjidir. Bu alanda öne çıkan bilim insanı 16.yy'da yaşamış olan Georgius Agricola isimli bir Almandır. Agricola metalurji alanında çok önemli gelişmeler sağlamıştır. Alkemi veya Alchemy ya da El Kimya isminden El artikelini çıkarıp Kimya ismini yerleştiren bilimcidir.



Şekil 6: Agricola'nın 1556 tarihli De re metallica adlı eserinden Analiz laboratuvarı

Agricola'nın en ünlü eseri De Re Metallica (1556), madencilik ve metalurji üzerine yazılmış 12 bölümlük kapsamlı bir çalışmadır. Bu eser, 200 yıl boyunca Avrupa'da madencilik alanında temel kaynak olarak kullanılmıştır."Görmediğim, duymadığım ya da okumadığım hiçbir şeyi yazmadım."

Bu söz, Agricola'nın gözleme dayalı bilim anlayışını ve deneysel yaklaşımını açıkça ortaya koyar."Doğa, insanın gözlemine açıktır; ama onu anlamak için sabır ve dikkat gerekir."

Bu yaklaşım, simyadan farklı olarak doğayı mistik değil, gözlenebilir ve ölçülebilir bir sistem olarak ele aldığını gösterir.

Simya, doğayı anlamaya yönelik ilk adımları atarken; metalurji, bu anlayışı somut deneyimle pekiştirmiştir. Kimya bu iki alanın birleşiminden doğarak sistematik, gözleme ve ölçüme dayalı bir bilim durumuna gelmiştir.

Kimyanın bugün bildiğimiz anlamıyla bilim niteliği kazanmasında, 17. yüzyılda Robert Boyle'un önemli katkıları olmuştur. Boyle, kimyanın sağlam bilimsel temellere dayandırılmasında çok önemli bir rol oynamıştır. Çok önemli bir kitabı vardır: The Sceptical Chymist: or Chymico-Physical Doubts and Paradoxes. Boyle Yasası veya Boyle-Mariotte Yasası, bugün hâlâ geçerliliğini koruyan ve fizik ile kimya derslerinde mutlaka öğretilen yasalar arasındadır.

Boyle önemli katkılar yapmıştır; ancak kimya biliminin gelişmesi, büyük bir düşünsel çabayı ve köklü bir zihniyet değişikliğini gerektiriyordu. Kimya bilimini simyadaki köklerinden koparmak, büyüye dayalı ve gerçek dışı unsurları ayıklamak, simyacıların biriktirdikleri deneysel sonuçları tutarlı bir şekilde sistemleştirmek, olguları derlemek ve kavramlaştırmak; giderek kuramsal bir bütünlük içinde yer almalarını sağlamak gerekiyordu.

16. ve 17. yüzyıllarda bu konuda önemli bilimsel gelişmeler yaşandı. Bu dönemde Nikolas Kopernik, Galileo Galilei, Johannes Kepler ve Isaac Newton gibi bilim insanlarının çalışmalarıyla gözleme ve deneye dayalı bilim anlayışı gelişti ve bilim dünyasına hâkim oldu. 17. ve 18. yüzyıllarda Aydınlanma Çağı ile birlikte, bilimsel gelişmelerin temelini oluşturan felsefi bakış açıları da geliştirildi. Felsefi temeller, René Descartes, Thomas Hobbes, Baruch Spinoza ve John Locke gibi düşünürler tarafından

atıldı. Bu düşünürlerin akıl, doğal haklar ve ampirik bilgi hakkındaki fikirleri, Aydınlanma düşüncesinin merkezine yerleşmiştir.

Aydınlanma döneminin başlangıcı, René Descartes'ın 1637'de yayımlanan ve "Cogito, ergo sum" ("Düşünüyorum, öyleyse varım") ifadesini içeren Metot Üzerine Konuşma adlı eserinin yayımlanmasına bağlanır. Bu eser, kabul etmek için sağlam ve akılcı bir neden olmadıkça sistematik olarak her şeyi sorgulama yöntemini ortaya koymuştur.

Aydınlanma Çağı'nın önde gelen eğilimleri; bireysel özgürlük, kiliseye itaat etmek yerine eleştirel aklı esas almak ve mutlakiyete (mutlak krallıklara) karşı olmaktı. Bu ortam, bilimsel gelişme ve özgür düşünce için çok verimli bir zemin oluşturuyordu. Bu çağ, akıl, deneysel kanıt ve bilimsel yönteme verdiği önemle öne çıkar. Bireysel özgürlük, dini hoşgörü, ilerleme ve doğal haklar gibi fikirler bu dönemde yeşermiştir. Aydınlanma düşünürleri, anayasal hükümeti, din ve devlet işlerinin ayrılmasını ve akılcı ilkelerin sosyal ve politik reformlara uygulanmasını savunmuştur.

Bu dönemde bilimdeki ilerlemeleri devrim olarak tanımlayan Thomas Kuhn gibi felsefeciler vardır. Kuhn, Kopernik'in keşiflerinin bir paradigma değişikliğine, bilimde bir sıçramaya işaret ettiğini söyler. Öte yandan bunu evrim olarak görmek de mümkündür. Günümüze daha yakın ve daha çok bilinen örneklerde, örneğin Einstein'ın çığır açıcı özel ve genel izafiyet kuramlarında ortaya koyduğu görüşlerin, bir süredir birikmekte olan deneysel ve kuramsal çalışmaların tedricen ilerlemesiyle sonunda bakış açısında bir değişikliğe yol açtığı, ancak bunun devrim değil, evrim olarak tanımlanması gerektiğini ileri süren bilim felsefecileri de vardır.

"Evrim mi, devrim mi?" tartışmasını burada bırakıp, kimyanın nasıl olup da bugünkü kimliğine kavuştuğuna bakmaya devam edelim.

Aydınlanma Çağı'nın en ünlü filozofu Immanuel Kant'tır. Kant'ın "Aydınlanma Nedir?" adlı denemesinin başlangıç paragrafı şöyledir:

"Aydınlanma, insanın kendi suçu nedeniyle düşmüş olduğu olgunlaşmamışlık durumundan kurtulmasıdır. Bu olgunlaşmamışlık durumu, insanın aklını başka birinin rehberliği olmaksızın kullanamamasıdır. Eğer bunun nedeni aklın kendisindeki bir eksiklik değil de, aklı başkasının rehberliği olmadan kullanma cesaret ve kararlılığının olmaması ise, bu olgunlaşmamışlık durumu kişinin kendi suçu sayılır.

Sapere aude! (Aklını kullanmaya cesaret et!) Kendi aklını kullanma cesaretini göster!

İşte aydınlanmanın parolası budur."

Sapere aude, daha önce MÖ 65–8 yılları arasında yaşamış Latin şairi Horatius tarafından söylenmişti. Homo sapiens'teki sapiens, Latince sapere kökünden gelir; bilmek, düşünmek anlamlarına gelir. Latince aude'den türeyen kelimeler de İngilizcede örneğin audacious, audacity gibi cesaret anlamına gelir.

Kant'ın bu meşhur denemesi, aydınlanmayı bireyin kendi aklını kullanma ve başkalarının otoritesine körü körüne itaat etmekten kurtulma süreci olarak tanımlar. Bu, sadece bir bilgi eksikliği meselesi değil; aynı zamanda cesaret ve irade eksikliğidir. Kant'a göre, aydınlanmak için tek gereken şey, her konuda aklını kullanma özgürlüğüdür. Bu özgürlük, bir toplumun ilerlemesi ve aydınlanması için temel bir koşuldur.

Geleneksel kültürümüzde maalesef özgür düşünceyi, aykırı veya farklı düşünceyi kısıtlayan bir anlayış var: Toplumumuzun büyük kısmında marjinalite hoş karşılanmaz."İcat çıkarma" ; "Eski köye yeni adet getirme" ; "Sürüden ayrılanı kurt kapar, sürüden ayrılma" ; "Su küçüğün söz büyüğün" vb. atasözleri ortalamayı yücelten, sıra dışı olanı dışlayıcı bir anlayışı ifade ediyor. Oysa bilim ve

teknolojide ilerleme ancak marjinal olmakla mümkündür. Yakın geçmişte bir bakanımız "Biz müslüman toplumuz bizde icat olmaz, buluş olmaz, biz ancak teknisyenlik yapabiliriz" demişti. Bilimin ve teknolojinin ilerlemesi için bu anlayışın yıkılması gerekiyor.

Aydınlanma Çağı bilimcileri arasında kimya bilimine en büyük katkıyı yapan kişi Antoine Lavoisier olmuştur. 1789 yılında Traité Élementaire de Chimie başlıklı, 512 sayfalık bir kitap yayımlamıştır. Türkçeye "Kimyanın Temelleri" adıyla çevrilebilecek bu eser, modern kimyanın başlangıcı olarak kabul edilir.

Bu kitabın Fransızca aslına ve İngilizce çevirsine Free eBooks | Project Gutenberg sitesinden ücretsiz olarak ulaşabilirsiniz.

Lavoisier, beş yıl sonra bazı vergi meseleleri bahane edilerek 1794'te haksız bir hükümle giyotinle idam edilmiştir. 1789 Fransız İhtilali'nin evreleri henüz tamamlanmamıştı ve idamlar hâlâ devam ediyordu.

Mahkeme sırasında Madam Lavoisier, eşinin bilim açısından ne denli önemli olduğunu ve kimya bilimine yaptığı katkıları anlatan bir savunma yapmış; bundan sonra bilime yapacağı katkılar göz önüne alınarak idam edilmemesini mahkemeden rica etmiştir. Hakimin yanıtı oldukça düşündürücüdür:

"Cumhuriyetin bilim insanlarına veya kimyacılara ihtiyacı yoktur. Adalet engellenemez."

Bu hükmü veren hâkim Coffinhal, üç aydan kısa bir süre sonra kendisi de giyotinle idam edilmiştir.

Kimya Mühendisliğinin Doğuşu ve Gelişimi

Kimyanın tarihini burada bırakarak, kimya mühendisliğinin nasıl, ne zaman ve nerede ortaya çıktığına bakalım. Kimya mühendisliğinin doğmasına yol açan temel etken, bazı kimyasalların laboratuvar ölçeğinden çıkıp büyük ölçekli olarak üretilmeye başlanmasıdır.

18.yüzyılın ikinci yarısında alkaliler, temizlik amaçlı kimyasallar, hidroklorik asit, nitrik asit ve sülfürik asit sanayi boyutlarında üretilmeye başlanmıştır. Üretim ölçeğinin büyümesi, mühendislik uygulamalarını gerektirmeye başlamıştır. Erken dönemde kimyasalların üretimi esasen kimyagerler ve makine mühendisleri tarafından yürütülüyordu; ancak her iki grup da büyük ölçekli süreçleri yönetmek için birleşik bir yaklaşımdan yoksundu. Kimya mühendisliği, kimyagerlerin bilimsel bilgisi ile mühendislerin teknik becerilerini birleştiren yeni bir meslek alanı olarak şekillenmiştir. Başka bir deyişle, kimyasal üretimin artan karmaşıklığına yanıt olarak disiplinler arası bir ihtiyaçtan doğmuştur. Amaç, kimya ve mühendisliği bir araya getirerek yeni bir meslek alanı oluşturmaktı: kimya mühendisliği.

Mühendislik eğitimine ilk yönelen okullardan biri MIT olmuştur. University College London ve Manchester Üniversitesi de benzer dersleri takip etmiştir.

Kimya Profesörü Lewis M. Norton'un 1888 yılında MIT'de Kimya Bölümü içinde başlattığı "Course X" adlı program, dünyadaki ilk dört yıllık kimya mühendisliği müfredatı olarak kabul edilir. Bu müfredat, dönemin ihtiyaçlarına göre makine mühendisliği ile endüstriyel kimya alanlarını birleştirerek tasarlanmıştır. Böylece kimya mühendisliği, sadece teorik bir alan olmaktan çıkıp endüstriyel üretimle doğrudan ilişkili bir mühendislik disiplini hâline gelmiştir.

Norton, 1893'te 38 yaşında hayatını kaybetmiştir; ancak ardından gelen Frank H. Thorpe ve William H. Walker gibi isimler bu bilim alanının temelini geliştirmiştir.

20.yüzyılın başlarında, 1916 yılında Arthur D. Little, endüstriyel kimya proseslerini açıklamak için ilk kez "unit operations" (birim işlemler) terimini ortaya attı. Böylece kimya mühendisliğinin yalnızca

uygulamalı kimya olmadığını; damıtma, kurutma, ısı transferi gibi temel işlemler etrafında şekillenen bağımsız bir mühendislik disiplini olduğunu vurguladı.

Bu kavram, 1923 yılında William H. Walker, Warren K. Lewis ve William H. McAdams tarafından yazılan Principles of Chemical Engineering adlı kitapta detaylandırıldı ve yaygınlaştırıldı. Little, aynı zamanda AIChE'nin (American Institute of Chemical Engineers) kurucu üyelerinden biri olarak 1908'de bu meslek örgütünün oluşumuna da öncülük etti.

Birim işlemler, 1920'lerden 1960'lara kadar kimya mühendisliği eğitimine ve uygulamasına hâkim oldu. Bu yaklaşım, kimya mühendisliğine kimyadan ayrışan net bir kimlik kazandırdı. Kimya mühendisleri giderek bağımsız bir meslek grubu olarak tanınmaya başladı.

Kimya mühendisliği eğitiminin ilk kez başladığı okullardan biri olan MIT'de bu sürecin nasıl başladığını yetkili ağızlardan anlatan bir video A Brief History of the MIT Chemical Engineering Practice School başlığıyla aşağıdaki bağlantıda yer almaktadır:

https://www.youtube.com/watch?v=nvJHj0kVqaQ– YouTube

1950–60'lı yıllarda kimya mühendisliği, büyük hacimli kimyasalların ötesine geçerek petrokimya, polimer, ilaç, nükleer ve gıda sanayilerine yayıldı. Bird, Stewart ve Lightfoot'un katkılarıyla 1960 yılından itibaren yalnızca birim işlemler değil; momentum, ısı ve kütle transferi süreçleri de kimya mühendisliğinin temel ilgi alanları arasında tanımlandı.

1950'ler ve 1960'larda bilgisayarların devreye girmesiyle süreç kontrolü ve optimizasyon ön plana çıktı. Müfredatlar dünya çapında, bilime dayalı bir temel (termodinamik, kinetik, taşınım) ile tasarım ve ekonomi bileşenlerine doğru evrildi.

1970–1990 yılları arasında Süreç Sistemleri Mühendisliği (Process Systems Engineering), tüm tesislerin ve tedarik zincirlerinin matematiksel modellenmesi, simülasyonu ve optimizasyonuna odaklandı. AspenTech, 1981'de MIT araştırmalarından doğdu.

Bhopal (1984) gibi endüstriyel kazalar ve çevre düzenlemeleri (EPA, REACH), kimya mühendislerinin dikkatini süreç güvenliğine, risk analizine ve çevresel etkilere yöneltti.

Genetik çalışmalar, biyoprosesler, ilaç ve biyotabanlı endüstriler de kimya mühendisliğinin ilgi alanına girdi.

21.yüzyılda kimya mühendisliğinin ufku genişlemeye devam etti ve yeni alanlara yöneldi. Günümüzde nanoteknoloji, yarı iletkenler, polimerler, kompozitler, malzeme tasarımı, ileri malzemeler, enerji depolama ve kataliz gibi alanların her biri kimya mühendisliği içinde önemli bir yer işgal etmektedir.

Bunlara ek olarak; yenilenebilir enerji, CO_2 yakalama ve depolama, hidrojen ekonomisi, yaşam döngüsü analizi (LCA) ve sürdürülebilirlik de ana odaklar arasında yer almaya başlamıştır. Yapay zekâ, makine öğrenmesi, dijital ikizler ve genel olarak süreçlerin dijitalleştirilmesi güncel çalışma alanları arasına katılmıştır.

Bu gelişmelere paralel olarak eğitim programlarında da önemli değişiklikler oldu: aktif öğrenme, proje bazlı tasarım ve disiplinlerarası yaklaşımlar, moleküler mühendislik, biyolojik sistemler ve biyoteknoloji öne çıktı.

Günümüzde birçok üniversitede Kimya Mühendisliği bölümleri, "Kimya ve Biyoloji Mühendisliği", "Kimya ve Biyokimya Mühendisliği" veya "Kimya ve Süreç Mühendisliği" gibi isimlerle anılmaktadır.

Çevre, iklim sorunları ve bilimsel gelişmeler, kimya mühendisliği mesleğine de yansımaktadır. Bu bağlamda veri odaklı tasarım, döngüsel ekonomi, yeşil kimya, sentetik biyoloji ve kuantum destekli malzemeler kimya mühendisliğinin ilgili alanları arasında yer almaktadır.

Örnek olması açısından ABD'de önde gelen üniversitelerden birisinden bir örnek ele alalım. Günümüzde MIT'deki kimya mühendisliği eğitimi, "Kurs 10" başlığı altında birden çok alternatif programla sürdürülmektedir:

- Kurs 10: Kimya Mühendisliği Lisans Programı (Bachelor of Science in Chemical Engineering)

Enerji ve çevre, nanoteknoloji, polimerler ve kolloidler, yüzey bilimi, kataliz ve reaksiyon mühendisliği, sistem ve süreç tasarımı ile biyoteknoloji gibi özel alanlara yönelik kapsamlı eğitim sunar. Program, kimya ağırlıklı temel dersleri içerir.

- Kurs 10B: Kimya-Biyolojik Mühendislik Lisans Programı (Bachelor of Science in Chemical-Biological Engineering)

Biyokimyasal ve biyomedikal teknolojilerle ilgilenen öğrenciler için tasarlanmıştır. Temel kimya mühendisliği derslerinin yanı sıra biyolojik bilimler ve uygulamalı biyoloji alanlarında ek dersler içerir. Tıp fakültesine devam etmeyi düşünen öğrenciler için güçlü bir hazırlık sağlar.

- Kurs 10-ENG: Mühendislik Lisans Programı

Enerji, çevre ve malzeme gibi alanlarda yoğunlaşma imkânı sunarak öğrencilerin eğitimlerini kendi ilgi alanlarına göre şekillendirmelerine olanak tanır.

Kimya bilimini ve mühendislik uygulamalarını birlikte içeren yegâne bilim dalı ve meslek alanı olan kimya mühendisliği, gelecekte de insanlığın sorunlarına çözümler üretmeye, yaşam standartlarını yükseltmeye devam edecektir. Kimya Mühendisliği geçmişteki hatalı uygulamaların çevre üzerindeki olumsuz izlerini silme imkânına sahiptir, kimya mühendisleri bu yolda yoğun çaba harcamaktadır.

Ülkemizdeki kimya mühendisliği eğitim kurumlarının mesleğinde yetkin, yaşam boyu öğrenmeye yatkın, dünya ölçeğinde yarışmacı olabilen, yaratıcı ve yenilikçi mühendisler yetiştirebilmeleri için naçizane önerilerimi iletmek istiyorum.

Öğrencilere, mutlaka sorgulama alışkanlıkları kazandırılmalıdır. Öğretilenleri öğrenmek yetmez, öğretilenleri sorgulayabilmek de gerekir.

Eğitimde, sorun odaklı- vak'a odaklı öğrenme, flipped classroom (tersyüz edilmiş sınıf) ve aktif öğrenme yöntemlerine önemli ölçüde yer verilmelidir.

Ders planlarında bilim tarihi ve evrim kuramı derslerinin mutlaka yer alması gerekir.

Bu iki ders özgür düşüncenin yoluna açmanın yanısıra, özellikle evrim kuramı günümüzde birçok meslek için zorunlu da olmaktadır. Evrim algoritmaları, 2000'li yıllardan bu yana başka birçok alanın yanısıra, kimya mühendisliği uygulamalarında da önemli yer bulmaktadır.

Kaynaklar

[1] National Research Council. 1988. Frontiers in Chemical Engineering: Research,Needs and Opportunities. Washington, DC: The National Academies Press. https://doi.org/10.17226/1095.

[2] National Research Council. 2003. Beyond the Molecular Frontier: Challenges for Chemistry and Chemical Engineering. Washington, DC: The National Academies Press.

[3] National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine. 2022. New Directions for Chemical Engineering. Washington, DC: The National Academies Press. https://doi.org/10.17226/26

[4] Armstrong, B.C Hougen, O.A., "A vision of the Curriculum of Future" Chemicanl Engineering Education, Spring 2006.

[5] Jens Uhlemann et al., “Product Design and Engineering in Chemical Engineering: Past, Present State,and Future”, Chem. Eng. Technol. 2019, 42, No. 11, 2258–2274.

[6] European Federation of Chemical Engineering (EFCE) Bologna Recommendations 2020.

[7] Gani, R. et al, “A multi-layered view of chemical and biochemical engineering”, Chemical Engineering Research and Design, 155 (2020) A133–A145.

[8] Gillet, J. E., “The education of chemical engineers in the third millennium”, European Federation of Chemical Engineering, 2000.

[9] Meyer Th. , et al., “The importance/role of education in chemical engineering”, Chemical Engineering Research and Design 187 (2022) 164–173.

[10] Chemical Engineering, The Renaissance of the French Process Industries, Summary of the White Paper, Société Française de Génie des Procédés, December 2017, ISBN 978-2-910239-83-1.

[11] Alchemy - Wikiwand

[12] Alchemy - World History Encyclopedia

[13] Gündüz, G. History of Chemistry, ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü, 2021.

[14] ChatGPT, 2025.

[15] Negro, C., “Barcelona Declaration – 10th World Congress of Chemical Engineering”, 1–5 October 2017, Chemical Engineering Research and Design 129 (2018) A1–A2.s

[16] Georgius Agricola Sözleri ve Alıntıları - 1000Kitap

[17] https://www.bilgio.net/georgius-agricola-kimdir-hayati-calisma-alanlari-ve-eserleri-nelerdir/

[18] Simya Günümüz Kimyasına Nasıl Dönüştü?

[19] CABİR BİN HAYYAN: AVRUPA’YA KİMYA ÖĞRETEN ALİM

[20] Elena Niculina Dragoi and Silvia Curteanu, “The use of differential evolution algorithm for solving chemical engineering problems”, Rev Chem Eng 2016; 32(2): 149–180.

[21] Adam Slowik and Halina Kwasnicka, “Evolutionary algorithms and their application to engineering problems”, Neural Computing and Applications (2020) 32:12363–12379; https://doi.org/10.1007/s00521-020-04832-8

[22] P.J Fleming and R.C Purshouse, “Evolutionary algorithms in control systems engineering: a survey”, Control Engieering Practice, Volume 10, Issue 11, November 2002, Pages 1223-1241, https://doi.org/10.1016/S0967-0661(02)00081-3

Farklı Ülkelerde Oluşturulan ArGe Ortamlarının Karşılaştırmalı İncelenmesi

Mustafa Tunçgenç
TMMOB Kimya Mühendisleri Odası

Özet:

Ülkelerin sanayileşmesi iktisadi, sosyal, siyasal ve bilimsel-teknolojik dinamikleri olan süreçlerin sonunda gerçekleşir. Bilimsel-teknolojik dinamiğin önemli bir bileşeni nitelikli (kalifiye) işgücünün ulusal ölçekte kullanıma sokulmasıyla oluşturulan nitelikli emektir.

Nitelikli işgücü, eğitim sisteminin ve eğitim ortamının bir ürünüdür. Nitelikli işgücüyle ülke ölçeğinde nitelikli emek üretiminin sağlanması için ise, içlerinde üniversitelerin, araştırma kurumlarının ve sanayi kuruluşlarındaki arge birimlerinin yer aldığı arge ortamının oluşması gereklidir.

Bu çalışmada, sanayileşme konusunda geliştirdikleri süreçler ve ortaya koydukları performanslar açısından öne çıkan ülkelerin doğa bilimleri ve teknoloji alanlarındaki araştırma ortamları incelenmiş ve karşılaştırmalı olarak analiz edilmeye çalışılmıştır. İncelemede Türkiye'deki araştırma ortamına ilişkin bilgilere de yer verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: ArGe, ArGe Yapılanmaları, Sanayileşme, ABD, Almanya, Çin, Japonya

Odaklanılan ülkelerin seçiminde aşağıdaki ölçütler dikkate alınmıştır:

Sanayi Üretimi Verileri,

Uluslarası Patent Verileri,

ArGe Performans Verileri,

ArGe Çalışmalarına Sağlanan Mali Destek Verileri.

Bu ölçütlerle değerlendirildiğinde **Birleşik Krallık, Almanya, ABD, Japonya, Güney Kore ve Çin**'in öne çıktığı görülmüş, ancak sunum süresi dikkate alınarak bir optimizasyon yapılmış ve inceleme **Almanya, ABD, Çin Halk Cumhuriyeti** ve **Japonya** ile sınırlı tutulmuştur.

2. Seçilen Ülkelerdeki Araştırma Ortamlarının İncelenmesi

Seçilen dört ülkedeki ArGe ortamlarının gelişme ve kurumsallaşma süreçleri incelenmiştir. Bu ülkelerdeki bilim ve teknoloji ortamını oluşturan başlıca kurumların yapıları, mali kaynakları, araştırma alanları ele alınmıştır. ArGe stratejilerinin planlanma ve koordinasyonunun hangi kurumsal örgütlenmelerle yürütüldüğü incelenmiştir. Bu yapılanmalar aracılığıyla 21. yüzyıl içinde yaptıkları arge plan ve programlarındaki konular da ele alınmıştır.

Dört ülkeyle ilgili incelemelerin ve Türkiye ile ilgili değinilerin sonucunda, üzerinde durulmaya değer bulunan noktaların başlıcalarını şöyle özetlemek mümkün olmaktadır:

- Ülkelerin her birinin, ulusal kalkınma planlarının yanı sıra, süreleri ülkeden ülkeye dört ile 15 yıl arasında değişen araştırma planları bulunmaktadır
- İncelenen ülkelerdeki toplam arge faaliyetlerinin daha büyük bölümü sanayi şirketlerinin bünyesindeki araştırma kurumlarında yürütülmektedir.

- İncelenen ülkelerdeki arge faaliyetlerine verilen mali desteğin net biçimde daha büyük bölümü üretim şirketlerince sağlanmaktadırin
- Öncelikli araştırma alanlarının belirlenmesi, devletler üretim şirketleriyle sektör örgütleriyle, araştırma enstitüleri ve üniversitelerle uzun ve kapsamlı müzakerelerle yapılıyor.
- Şirketlerin sağladığı fonların çoğunun, şirketlerin arge birimlerinde ve daha çok ürün tasarımına yönelik olarak kullanıldığı görülmektedir.
- Devletlerin doğrudan sağladığı ve toplam içindeki payları daha düşük olan fonların ise daha ağırlıklı olarak temel araştırmaya ayrıldığı görülmektedir.
- Arge'ye ayrılan GSYH yüzdelerinin Çin dışında %3-3,5 düzeyinde olduğu (ABD: %3,45, Almanya: %3,14, Japonya: %3,37), bu oranın Çin'de %2,40'ta kaldığı görülmektedir.
- Bu arge paylarının temel harcamaya ayrılan bölümünün ABD'de %15, Almanya'da %14, Japonya'da %12, Çin'de ise %6 civarında olduğu görülüyor. Buradan. Çin'in yüksek ekonomik büyümeyi destekleme amaçlı bir arge stratejisini benimsediği. bunun ise geleceğe yatırım konusunda bir zaafiyete işaret ettiği dikkati çekmektedir.
- Türkiyenin GSYH'den ArGe'ye ayırdığı payın 2013 yılından itibaren arttığı görülmektedir.
- Bilimsel ve teknolojik yayın sayılarında da artış dikkati çekmekte, ancak Türkiye'nin yayınlara yapılan atıf sayısının ve yayınların etki değerinin düşük olduğu görülmektedir.

1. Çalışma Kapsamının Belirlenmesinde Dikkate Alınan Ölçütler

Çalışmada, sanayileşme alanında başarılı olan başlıca ülkelerin belirlenmesi amacıyla aşağıdaki ölçütler dikkate alınmıştır:

1.1. Sanayi Üretimi Verileri

1.2. Uluslarası Patent Verileri

1.3. ArGe Performans Verileri

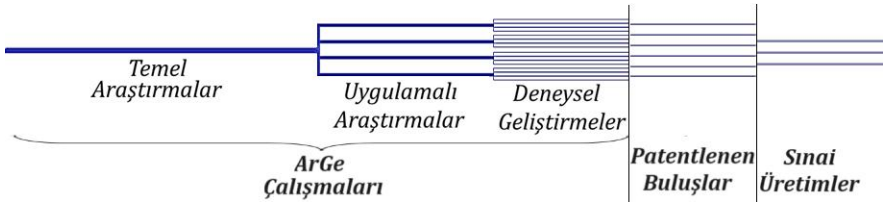
(a) Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makale sayıları

(b) Yayımlanan makalelerin kalitesi ve yarattıkları etki

(c) ArGe çalışmalarının içindeki temel bilimsel araştırmaların oranı

1.4. ArGe Çalışmalarına Sağlanan Mali Kaynaklarla İlgili Veriler

İlk üç gösterge arasındaki ilişki bağı aşağıda gibi şematize edilebilir:

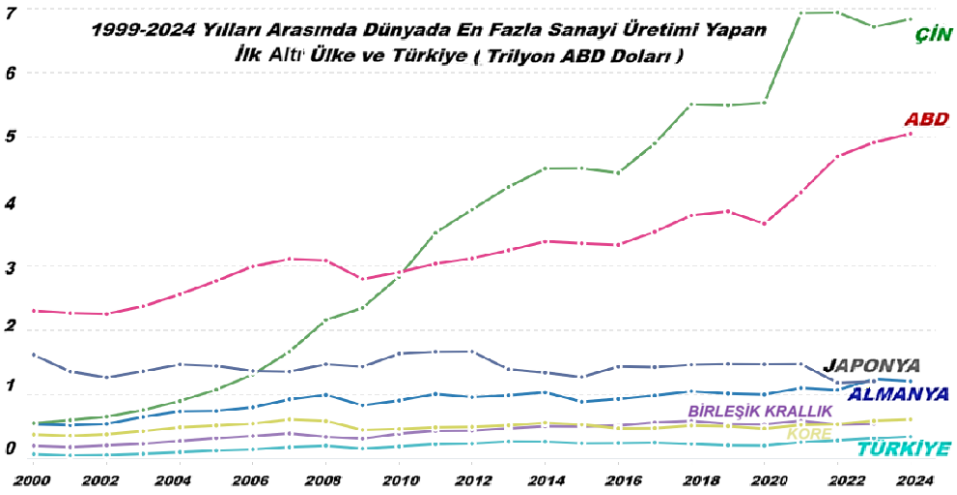


Şekil 1: Araştırma çalışmalarının temel araştırmadan sanayi üretimine akışının şematik bir gösterimi.

1.1. Sanayi Üretimi Verileri

Bir ülkenin bilimsel - teknolojik eğitim ve araştırma çalışmalarının ne ölçüde etkin olduğunun nihai göstergesnini o ülkenin sanayi üretimi olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle, çalışma kapsamının belirlenmesinde, ilk olarak farklı ülkelerin sanayi üretimi verileri, başka bir deyişle sınai imalat verileri

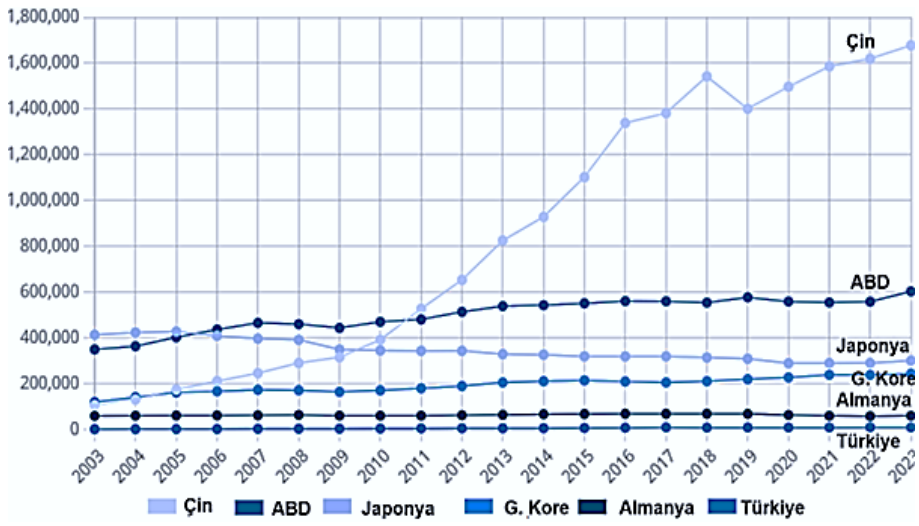
dikkate alınmıştır. Bu bağlamda, dünyada 2022 yılında gerçekleşen sanayi üretiminin %72'sini yapan ilk 6 ülkenin imalat verileri ve bunların tarihsel gelişimi Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. En fazla sanayi üretimi yapan ilk 4 ülke 2024 yılında eriştikleri 14,3 Triyon ABD dolarıyla. 28,9 Trilyon ABD Dolar'lık dünya toplam sanayi üretiminin yaklaşık yarısını gerçekleştirmiştir. Türkiye'nin son 25 yıl içindeki sanayi üretimi verileri de grafiğe eklenmiştir (**[World Bank (2024a)].** Veriler imalat sanayisinin yanısıra inşaat sanayisi üretimini de kapsamaktadır. https://data.worldbank.org/indicator/NV.IND.TOTL.CD?end=2024&locations=DE-CN-JP-US-TR&start=2000

1.2. Uluslarası Patent Verileri

Sanayileşmenin geldiği noktanın en dolaysız göstergelerinden biri olan sanayi üretimi verilerinden sonra, yapılan araştırma, geliştirme ve yenilikçilik (inovasyon) çabalarının sınai üretime en yakın olan göstergesinin, ortaya çıkartılan patentler olduğu söylenebilir. Patentlerle ilgili istatistikleri incelerken, doğru göstergeye ulaşmak için, alınan patentlerin, önde gelen farklı ülkelerin patent ofislerince de onaylanıp tescil edilmiş olması önemlidir. Ülkelerin patent performansları karşılaştırılırken, hem patentlerin alınma rotalarının güvenilir olması, hem de karşılaştırılan tüm verilerin aynı rotaları izleyerek elde edilmiş olması önemlidir. Bu çalışmada, Dünya Fikri Mülkiyet Ofisi WIPO'nun onayladığı Uluslarası Patentleme yaklaşımıyla elde edilen veriler kullanılmıştır. Söz konusu veriler Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Buluş patentleme konusunda önde gelen bazı ülkelerinin ve Türkiye'nin son 20 yıl içinde aldıkları patent sayılarının yıllar içindeki değişimnin grafiksel gösterimi (**[WIPO (2025)]**)

1.3. ArGe Performans Verileri

Üçüncü olarak, ülkelerin, patent başvurularına yol açan ve açmayan tüm bilimsel çalışmaların sonucunda yayımlanan bilimsel makaleleri, yani toplam ArGe performansları incelenmiştir.

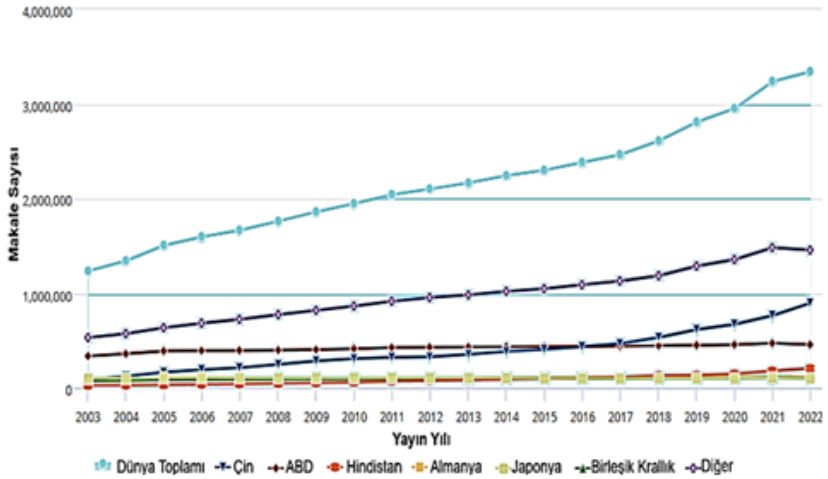
Ülkelerin ArGe performans verilerinin değerlendirilmesinde çeşitli ölçütler dikkate alınabilmektedir. Bu çalışmada dikkate alınan üç ölçüt şunlar olmuştur:

(a) Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makale sayıları

Bir ülkede doğa bilimleri ve teknoloji üzerinde yapılan çalışmalarla ilgili ilk göz atılacak ölçüt genellikle uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makale sayısı olur. Bu veriler esasen nicel bir bilgi sağlıyor gibi görünse de, çalışmaları yayımlayan dergilerin Science Citation Index, SCI (Türkçesi: Bilimsel Atıf Endeksi)'nde yer almaları ve yayımlanan makalelerin saygın hakemlerce incelenmeleri bu verinin nitelikçe de önemli olduğunu göstermektedir. Çin'in bu konudaki öncü konumu, ABD kaynaklarının verilerinde de teyit edilmektedir (Bkz Çizelge 1 ve Şekil 3).

Çizelge 1: SCI kapsamına alınan hakemli dergilerde yayımlanan bilimsel ve teknolojik makale sayıları açısından en önde gelen 6 ülkenin makale sayılarının yıllara göre değişimi **(NSB [2024])**

Yayın Yılı	Dünya	ABD	Almanya	Birleşik Krallık	Çin	Hindistan	Japonya	Diğer
2003	1.236.106	336.491	74.320	77.151	88.585	26.638	101.382	531.539
2004	1.345.967	360.329	77.210	80.816	121.751	28.557	103.830	573.474
2005	1.508.837	390.403	85.128	86.341	165.867	32.734	112.257	636.107
2006	1.599.532	394.240	87.145	89.912	192.882	37.740	113.533	684.080
2007	1.668.894	396.306	90.199	92.537	213.648	42.045	109.140	725.018
2008	1.762.986	399.273	93.344	92.751	248.120	47.758	107.614	774.125
2009	1.862.709	404.008	96.400	95.007	285.756	53.200	109.027	819.312
2010	1.950.178	413.705	98.512	95.150	309.193	60.266	108.733	864.619
2011	2.045.351	426.832	101.238	96.414	323.332	71.375	110.457	915.703
2012	2.105.157	430.164	105.639	98.685	329.067	78.135	109.040	954.426
2013	2.168.061	432.033	106.118	99.859	355.651	82.849	108.551	983.000
2014	2.245.240	434.412	108.118	99.811	385.101	91.832	105.287	1.020.679
2015	2.302.230	436.908	108.479	101.175	406.734	98.301	102.019	1.048.614
2016	2.386.418	437.546	110.726	101.572	436.614	107.484	102.449	1.090.028
2017	2.467.960	440.418	111.427	102.027	468.713	113.509	102.425	1.129.442
2018	2.613.116	447.164	111.308	102.782	532.295	130.235	103.957	1.185.374
2019	2.811.110	451.480	113.492	103.938	617.494	132.820	104.006	1.287.880
2020	2.955.562	457.587	112.179	104.648	672.735	148.410	102.788	1.357.215
2021	3.240.279	472.448	119.604	109.939	766.200	179.806	109.075	1.483.206
2022	3.344.037	457.335	113.976	105.584	898.949	207.390	103.723	1.457.079

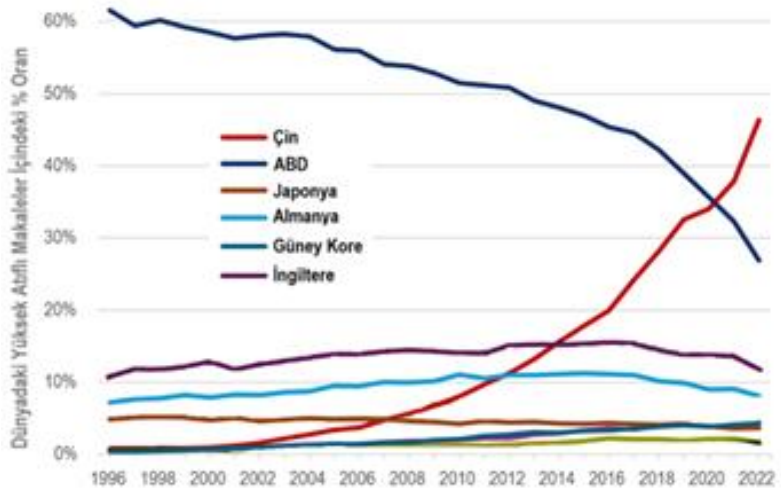


Şekil 3. Çizelge 2'de verilen ve hakemli dergilerde yayımlanan 6 öncü ülkedeki bilimsel ve teknolojik makale sayılarının değişiminin grafiksel gösterimi **(NSB [2024]).**

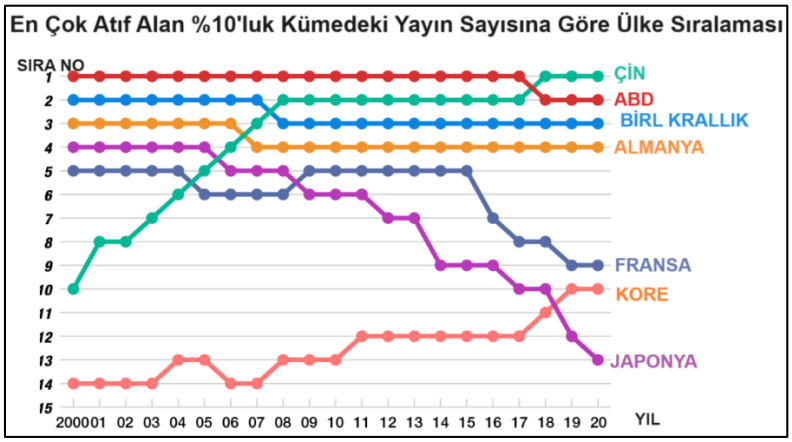
(b) Yayımlanan makalelerin kalitesi ve yarattıkları etki

Bir bilimsel ve teknolojik makalenin kalitesinin ölçülmesinde en fazla önemsenen başarı göstergeleri, bu yayına ne kadar atıf yapıldığıyla ilgili göstergelerdir. Bu çalışmada, seçili ülkelerin araştırmacılarının yaptığı bilim ve teknoloji alanındaki yayınların ne kadarının en fazla atıf alan %1'lik ve %10'luk yayın kümeleri içinde yer aldığı dikkate alınmıştır.

Çin kaynaklı yayınlardaki sayısal artışın yanısıra, bu yayınların kalitesinin ve yarattıklatı etkinin de çarpıcı biçimde arttığı ve Çin'in yayınn kalitesinde de dünya lideri konumuna yükseldiği görülüyor. Bu verilerin 2000-2020 yılları arasında seçili ülkelerdeki seyri , Şekil 4 ve Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 4. Seçilen altı ülkenin son 25 yıl içindeki araştırma makalelerinin, en fazla atıf alan %1'lik küme içindeki paylarına göre sıralanması (Kaynak: **[GOV.UK (2025)]**



Şekil 5. Seçili ülkelerin son 20 yıl içinde, bilimsel ve teknolojik çalışmalarının, en fazla atıf alan %10'luk küme içindeki paylarına göre sıralanması (Kaynak: **[Nippon (2021)]**)

(c) Temel araştırmalar için ayrılan ArGe bütçeleri

Frascati'nin yaygın olarak benimsenen sınıflandırmasına göre ArGe çalışmaları *temel araştırma*, *uygulamalı araştırma* ve *deneysel geliştirme* olarak üç alt grupta ele alınır. Bu kısımda, öne çıkan ülkelerin temel araştırmalara verdikleri önem karşılaştırılmıştır. Temel araştırma, uygulamalı araştırma çalışmalarının sürdürülebilir olmasının en önemli unsurudur. Uygulamalı bilim çalışmaları da temel bilimden beslenen ve geliştirme çalışmalarına ufuk açan çalışmalar olarak nitelendirilir. Deneysel yolla ürün ve proses geliştirme çalışmaları ise en yüksek hızla sınai üretime katkı yapabilecek olan çalışmalardır. **[Sun & Cao (2021)]**.

Bu verilere göre,

- ABD son yirmi yıl içinde, temel araştırmaya ayırdığı payı %18-19 lardan %14-15 seviyesine düşürmüş olmasına karşın, Güney Kore'yle birlikte öncü konumunu sürdürdüğü, Almanya ve Japonya'nın az farkla bu iki ülkeyi izledikleri görülmektedir.
- 2007-2013 yılları arasında temel araştırmaya %16-18 gibi yüksek bir pay ayıran Birleşik Krallık'la ilgili son 12 yılın verilerine erişmek mümkün olmamıştır.
- Odaklanılan altı ülke içinde Çin'in temel araştırmalara dikkat çekici düzeyde daha az öncelik verdiğini göstermektedir. Buradan hareketle, Çin'in hızlı ekonomik büyümeyi destekleme amacıyla "ürün tarafına yakın" çalışmaları destekleyen bir arge stratejisini benimsediği; bunun ise, geleceğe yatırım konusunda bir zaafiyete işaret ettiği düşünülmüştür.

Çizelge 2: Önde gelen 6 ülkenin 2002-2022 yılları arasındaki Temel Araştırma harcamalarının ppp ayarlaması yapılmış 2020 yılı sabit ABD Doları temelindeki tutarları. Sayılar Milyon ABD Doları cinsindendir (Almanya'nın verileri ppp ayarlaması yapılmış sabit 2015 yılı, diğer ülkelerin verileri ppp ayarlaması yapılmış sabit 2020 yılıABD Doları temelindedir. Türkiye ile ilgili verilere ulaşılamamıştır). **[OECD (2023)]**, **[OECD (2025)].**

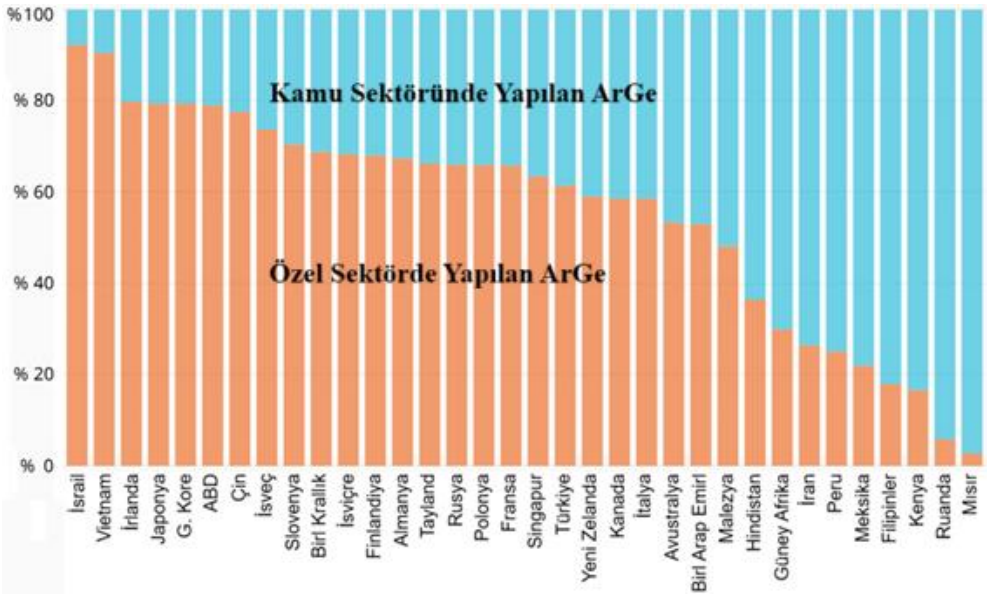
Yıl	ABD	Çin	Japonya	Almanya	G. Kore	Birleşik Krallık
2002	70 319.392	3 456.804	18 385.546		3 963.609	..
2003	75 009.553	3 997.382	18 795.002		4 448.670	..
2004	75 118.490	4 993.599	18 163.013		5 308.904	..
2005	77 382.199	5 386.371	19 458.576		5 723.902	..
2006	77 138.838	6 149.467	19 728.456		6 408.278	..
2007	81 126.847	6 389.466	20 263.951		7 421.241	7 904.612

2008	84 357.804	7 494.431	19 727.104		8 115.758	7 894.460
2009	88 529.574	9 180.445	19 765.025		9 699.140	8 291.614
2010	89 895.154	10 311.137	19 459.340		11 016.706	8 812.954
2011	84 871.612	12 124.688	20 308.808		12 269.469	8 232.793
2012	83 660.386	14 342.002	20 715.371	3 425,964	13 645.153	8 192.712
2013	88 111.539	15 596.049	22 123.189	3 510,401	14 181.110	8 600.677
2014	90 579.636	17 050.840	22 125.297	3 649,948	14 792.553	..
2015	92 030.096	19 885.960	21 013.216	3 786,911	14 481.669	..
2016	94 477.700	22 533.567	21 420.060	3 924,645	13 845.586	..
2017	95 475.918	25 662.216	23 155.136	4 070.700	13 944.289	..
2018	101 403.681	27 721.199	22 717.805	4 205,664	14 826.575	..
2019	106 837.068	33 527.350	22 480.042	4 166,762	15 999.853	..
2020	112 256.000	36 541.018	21 493.240	4 007,310	16 215.048	..
2021	115 228.675	43 273.182	22 817.509	5 220,643	17 645.807	..
2022	116 943.254	47 190.920	22 573.337		19 419.455	..

Çizelge 3: Önde gelen 6 ülkenin, ArGe bütçelerinden temel araştırmaya ayırdıkları yüzde payın 2002-2022 yılları arasındaki değişimi. Veriler, Çizelge 2 ve Çizelge 4'teki veriler kullanılarak hesaplanmıştır. Sayılar Milyon ABD Doları cinsindendir

Yıl	ABD	Çin	Japonya	Almanya	Birleşik Krallık	G. Kore
2002	18%	6%	13%			14%
2003	19%	6%	13%			14%
2004	19%	6%	12%			15%
2005	18%	5%	12%			15%
2006	18%	5%	12%			15%
2007	18%	5%	12%		16%	16%
2008	17%	5%	11%		16%	16%
2009	18%	5%	12%		17%	18%
2010	19%	5%	12%		18%	18%
2011	17%	5%	12%		16%	18%
2012	17%	5%	12%		17%	18%
2013	17%	5%	13%	17%	17%	18%
2014	17%	5%				18%
2015	17%	5%	12%	16%		17%
2016	17%	5%	13%			16%
2017	16%	6%	13%	12%		14%
2018	16%	6%	13%			14%
2019	16%	6%	12%	14%		15%
2020	15%	6%	12%			14%
2021	15%	6%	13%	15%		15%
2022	14%	7%	12%			15%

Diğer taraftan, ArGe faaliyetlerinin küresel olarak da giderek daha büyük oranlarda özel sektörde yürütüldüğü dikkati çekmektedir (Şekil 6).



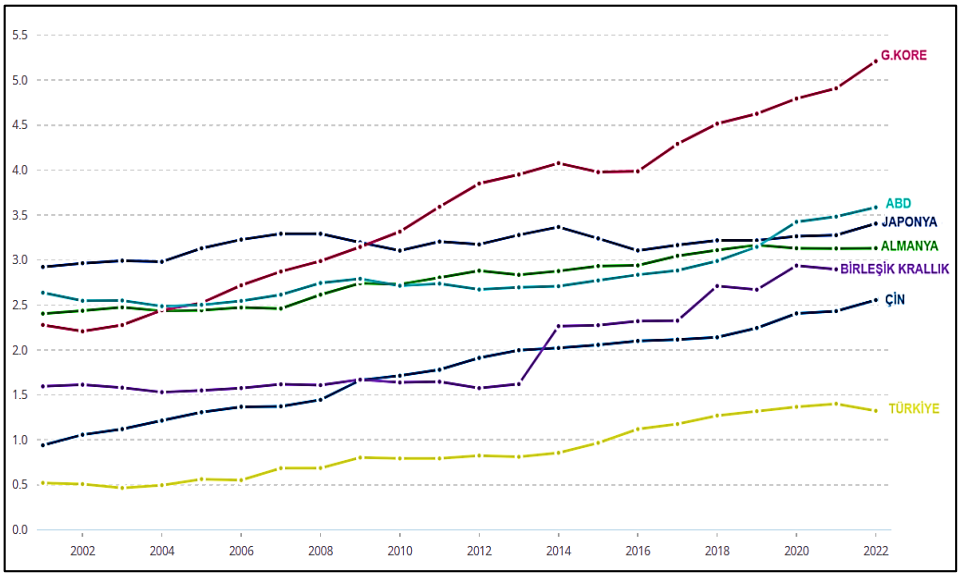
Şekil 6: Çeşitli ülkelerde 2023 yılında yapılan ArGe faaliyetlerinin özel sektörde ve kamu sektöründe yürütülme oranları **[WIPO (2024).**

1.4. ArGe Çalışmalarına Sağlanan Mali Kaynaklarla İlgili Veriler

Çalışmada odaklanılacak ülkeleri belirlemek için, sınai imalat verilerinin, patent verilerinin ve arge performans verilerinin yanısıra, ülkelerin, gayrı safi yurtiçi hasılalarından ayırdıkları pay GSYH içindeki yüzde (Çizelge 4 ve Şekil 7) ve mutlak değer olarak (Çizelge 5 ve Şekil 8) incelenmiştir.

Çizelge 4: Önde gelen ülkelerin GSYH'lerinden ArGe Harcamaları için ayırdıkları yüzde payın yıllara göre değişimi **[World Bank (2024b)]**

Yıl	ABD	Çin	Japonya	Almanya	G. Kore	Birleşik	Türkiye
2002	2,54	1,07	3,04	2,45	2,14	1,66	0,49
2003	2,55	1,12	3,12	2,5	2,24	1,67	0,48
2004	2,52	1,16	3,13	2,45	2,37	1,63	0,48
2005	2,54	1,28	3,31	2,45	2,51	1,65	0,54
2006	2,54	1,37	3,4	2,51	2,81	1,63	0,58
2007	2,61	1,38	3,44	2,51	3,1	1,66	0,66
2008	2,73	1,46	3,44	2,69	3,21	1,7	0,71
2009	2,8	1,64	3,47	2,79	3,49	1,73	0,8
2010	2,73	1,71	3,25	2,75	3,56	1,67	0,8
2011	2,72	1,77	3,38	2,81	3,95	1,69	0,84
2012	2,67	1,87	3,35	2,85	4,04	1,67	0,92
2013	2,69	2	3,49	2,85	4,15	1,63	0,95
2014	2,75	2,03	3,59	2,88	4,29	1,67	0,96
2015	2,76	2,07	3,34	2,93	4,23	1,7	0,96
2016	2,76	2,12	3,14	2,94	4,24	1,67	0,94
2017	2,76	2,15	3,16	3,04	4,29	1,67	0,96
2018	2,83	2,17	3,21	3,12	4,53	1,71	0,97
2019	2,96	2,24	3,21	3,18	4,64	1,76	1
2020	3,17	2,41	3,27	3,14	4,81	1,79	1,09
2021	3,24	2,43	3,34	3,17	4,93	1,83	1,13
2022	3,28	2,55	3,35	3,13	4,93	1,8	1,32

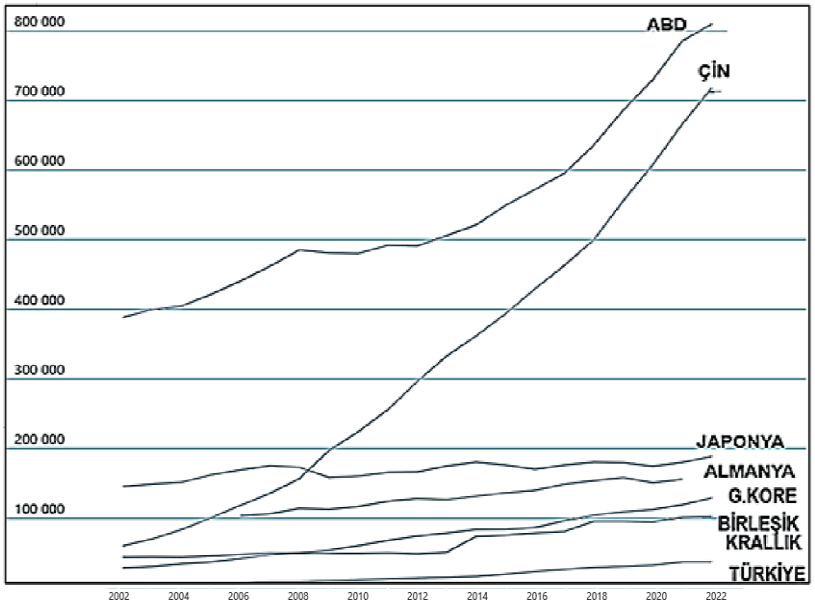


Sekil 7. Önde gelen ülkelerin GSYH'lerinden ArGe Harcamaları için ayırdıkları yüzde payın yıllara göre değişimi. Grafikler, **[World Bank (2024b)]**'teki veriler kullanılarak hazırlanmıştır.

Çizelge 5: Önde gelen 6 ülkeyle Türkiye'nin 2002-22 arasındki ArGe harcamaları (ppp ayarlanmış sabit 2020 yılı ABD Doları temelinde). Sayılar Milyon ABD Doları cinsindendir **[OECD (2025)].**

Yıl	ABD	Çin	Japonya	Almanya	Birleşik Krallık	G. Kore	Türkiye
2002	388 450,463	60 311,385	145 389,827		43 906,273	28 935,125	4 976,626
2003	399 733,065	70 208,632	149 018,634		44 377,576	30 750,969	4 811,320
2004	404 808,973	83 794,699	151 668,447		44 018,676	34 647,244	5 643,776
2005	421 450,645	100 575,137	162 156,245		45 787,342	37 299,493	6 976,359
2006	440 722,282	118 566,646	169 460,528	103 504,453	47 670,199	42 294,794	7 316,975
2007	461 864,676	135 839,649	175 434,129	106 308,370	50 226,308	47 227,032	9 538,245
2008	485 313,557	156 663,536	173 268,775	113 959,401	49 813,836	50 564,074	9 633,446
2009	480 904,913	197 072,581	158 622,492	112 648,612	49 310,414	53 711,301	10 718,894
2010	480 179,417	224 422,176	160 423,746	116 782,334	49 474,452	60 459,847	11 478,468
2011	491 929,641	255 764,006	165 651,311	124 513,811	50 280,253	67 914,634	12 767,988
2012	491 189,311	296 106,345	166 269,904	128 508,419	48 840,504	74 520,055	13 919,017
2013	505 944,003	332 930,379	175 228,414	126 980,837	51 141,973	78 846,033	14 846,179
2014	521 194,050	361 714,611	180 513,393	131 672,367	73 740,855	83 858,752	16 430,180
2015	549 315,836	393 482,375	176 408,139	136 460,466	75 738,794	84 072,392	19 687,386
2016	572 113,830	429 282,446	170 385,876	139 915,967	78 715,915	86 677,216	23 547,839
2017	595 758,856	463 164,779	176 569,515	148 932,308	80 998,526	96 448,883	26 592,388
2018	636 071,738	500 284,613	180 671,081	153 717,647	95 656,476	104 352,583	29 596,978
2019	685 991,131	555 878,636	179 890,893	158 390,917	95 840,197	109 072,677	30 981,815

2020	729 857,000	607 601,474	174 926,442	150 788,820	94 638,461	112 221,208	32 703,118
2021	785 607,285	665 789,891	180 098,403	155 761,188	101 347,548	119 353,534	37 366,639
2022	809 627,678	717 915,140	188 830,844		102 538,507	129 298,710	37 221,755



Şekil 8: Önde gelen 6 ülkenin ve Türkiye'nin ArGe harcamaları (ppp ayarlaması yapılmış sabit 2020 yılı ABD Doları temelinde). Sayılar Milyon ABD Doları cinsindendir **[OECD (2025)].**

Bu kısımdaki mali kaynak verileri değerlendirildiğinde bir kaç hususun öne çıktığı görülüyor:

- ArGe harcamalarının GSYH içinde yüzde payı açısından, öne çıkan ülkeler arasında Güney Kore'nin 20 yıldır istikrarlı biçimde sürdürdüğü atak dikkat çekicidir.

- Çin'in GSYH'dan ayırdığı yüzde pay hala diğer önde gelen ülkelerin önemli ölçüde gerisindedir. Bu parametre açısından Türkiye, öncü ülkelerin tümünden net olarak geridedir.

- GSYH'den ArGe'ye ayrılan yüzde pay, o ülke yönetiminin ArGe'ye verdiği önceliğin bir göstergesidir. Buna karşın ArGe'ye ayrılan kaynağın mutlak değer olarak tutarı yapılan ArGe faaliyetinin mutlak boyutunun bir göstergesidir.

- Ekonomisinin son 20 yıldaki hızlı büyümesinin Çin'in ArGe harcamalarında sağladığı mutlak değersel artış dikkat çekicidir. Yanısıra, ABD'nin bu atağa, son 10 yılda benzer kuvvette bir karşı atakla yanıt vermesi de not edilmeye değer önemdedir.

1.5. İncelenecek Ülkelerin Belirlenmesi

1.1 - 1.4 arasındaki başlıklar altında verilen ölçütler dikkate alınarak, aşağıdaki 4 ülkenin, araştırma ortamları ve ulusal ölçekteki arge örgütlenmeleri açısından incelenmesi uygun bulunmuştur.

Almanya: Sanayi devrimiyle birlikte bilim ve teknoloji konularında öne çıkan Almanya, günümüzde de sürekli geliştirdiği araştırma ortamının etkisiyle öncü olma özelliğini koruyor. Bu yüzden, Almanya'nın araştırma atmosferini oluşturan bileşenlerin öncelikle incelenmesi gereklidir.

ABD: 100 yıldır bilim ve teknoloji dünyasıyla sanayi üretimi alanını biçimlendiren ve hala hem temel bilim hem de yenilikçilik (inovasyon) alanında öncü olan ABD, bu çalışmada incelen ikinci ülkedir.

Japonya: Sanayi üretimi, bilimsel yayınları, patent miktarları 1965-1995 yılları arasında hızla yükselen ve sanayi üretiminde 1995'te ABD'yi yakalayan Japonya'da bu tarihten sonra bir durgunluk görülüyor. Hem hızlı yükselmeyi hem de durağanlaşmayı anlamak için Japonya'yı da inceleyeceğiz.

Çin: Çin'in son 25 yılda dünya dengelerini altüst eden sanayi üretimi artışına yol açan ArGe ve eğitim yapılanmasını incelemek de bu çalışmanın en önemli kısımlarından birini oluşturmuştur.

Daha sonraki bir çalışmada, incelemeyi eksik bırakmamak için iki ülkeyi daha mercek altına almak uygun olacaktır. Bunlardan birisi, sanayi devriminin beşiği olan İngiltere, daha doğru deyişle Birleşik Krallık, diğeriyse yükselişini artarak sürdüren Güney Kore'dir.

Bunların yanısıra, sınai üretim veya bilim üretimi açısından yapılan sıralamalarda üst kümede görülen bazı ülkeler farklı nedenlerle bu çalışmanın dışında tutulmuştur.

Örneğin, Hindistan, altıncı en büyük sınai imalat performansına sahip olmasına karşın, bilimsel yayın kalitesininin oldukça düşük ölçüldüğü ve bunu iyileştirmek için ArGe'ye ayırdığı çok düşük kaynak oranını artırmadığı görülmektedir. Dolayısıyla, ülkenin sınai üretim artışının, iyi yapılandırılmış bir ArGe örgütlenmesinden kaynaklanmadığı düşünülerek Hindistan bu çalışmanın dışında tutulmuştur. Benzer nedenlerle, Endonezya da bu çalışmaya dahil edilmemiştir. Erken sanayileşmiş Batı ülkeleri arasındaki Fransa ve İtalya da gerek sınai üretim verilerinde görülen gerileme gerekse bilimsel üretim verlerindeki mütevazi konumları nedeniyle bu çalışmaya dahil edilmemişlerdir.

2. Seçilen Ülkelerdeki Araştırma Ortamlarının İncelenmesi

Seçilen dört ülkedeki ArGe ortamları dört alt başlık altında incelenecektir:

- Bilimsel ve teknolojik gelişim süreçlerinin çok kısa tarihi
- Mevcut ArGe ortamına genel bir bakış,
- Bilim ve Teknoloji Ortamını Oluşturan Başlıca Kurumsal Yapılar
    (i) Devletin Denetleme ve Kaynak Sağlama Birimleri:
    (ii) Eğitim ve araştırma kurumları
- Bilimsel ve Teknolojik Gelişmeye Yön Veren Plan ve Programlar

2.1. Almanya

2.1.1. Bilimsel ve teknolojik gelişim süreçlerinin tarihine kısa bir bakış

Ulusların sanayileşme serüvenlerini araştıran uzmanların genellikle kabul ettiği gibi, bu konu ele alınırken Almanya'ya özel bir yer vermek gerekiyor. Onsekizinci yüzyılın kinci yarısından, yani Avrupa'da bilimin geliştiği başlangıç yıllarından itibaren bilimin merkezi Fransa'ydı. 1760-1840 arasındaki seksen yılda geliştiği kabul edilen sanayi devriminde öne çıkan bilim ve teknoloji öncüleri sayesinde İngiltere önderliğe ortak oldu. Almanya'nın bilimsel ve teknik etkinliğinin ise, enejisinin çoğunu tüketen ulusallaşma süreci sorunlarını 1870'lerde aştıktan sonra, yani yaklaşık bir asırlık bir gecikmenin ardından arttığı görülüyor **[Keck (1993)]**.

Fakat, Almanya'nın henüz 1800'lü yıllarda dahi şu iki geleneği yerleştirdiği görülüyor:

(a) Gelişen eğitimi sürekli yeni bilgiyle besleyen müfredatlar yapmak. **[Keck (1993)] S:115**.

(b) Şirketlerde, üretime karışmayan bilim-teknoloji erbabı kişileri istihdam etmek.

Bu tür gelenekleri geliştirme becerisi Almanya'yı öne çıkaran unsurların arasında anılıyor. Aynı becerinin eğitimin yaygınlaştırılması konusunda da kendini gösterdiği görülüyor. 1870'lerde başlayan bilimsel-teknolojik etkinlik artışının, üniversite ve teknik yüksek okul seviyesindeki okullaşmanın

ivmesini artırdığı aşağıdaki grafikte görülmektedir. Aynı grafikte, ilgili okullaşma sayılarının, Almanya'nın girdiği ve yenildiği iki dünya savaşından ne kadar olumsuz etkilendiği de görülmektedir. Grafikte gözlenen ilginç bir diğer ayrıntı da 2. Dünya Savaşı sonrasında, yüksek eğitime kayıtlı öğrenci sayısında gözlenen düşüşün, aslında, savaş başlamadan 8-9 yıl önce, Nazi'lerin iktidara geldikleri sıralarda başlamış olmasıdır.



Şekil 9: 1830-1940 yılları arasında Almanya'daki üniversite ve teknik yüksek okullardaki kayıtlı öğrenci sayıları **[Keck (1993)]** s: 139.

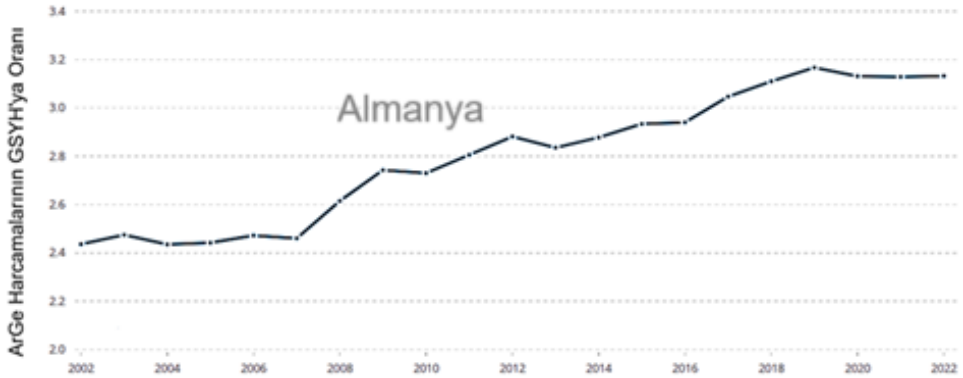
İkinci canlanmasını, büyük yıkıma uğradığı 2. Dünya Savaşı'ndan 10-15 yıl sonra yaşamaya başlayan Almanya'da eğitimin, bilimin, sanayileşmenin müthiş bir hızla ilerlediği görülüyor. Bu durum, ArGe harcamalarıyla ilgili aşağıdaki çizelgede görülmektedir. 1960'li ve 1970'li yıllar boyunca devletin ve özel sektörün harcamalardaki payı benzer düzeylerde seyrederken, 1980'lerin başından itibaren, hızlı bir sıçramayla özel sektörün payının %60'ların üzerine çıktığı görülüyor **[Keck (1993)] s: 139**.

Çizelge 6: 1962 – 1989 Arasında Almanya'nın ArGe Harcamaları

Year	Toplam ArGe Harcaması (DM)	Toplam ArGe Harcamasının GSYH'deki Yüzde Payı	Özel Sektör ArGe harcaması (DM)	Toplam ArGe Harcamasında Özel Sektörün Yüzde Payı	Özel Sektörün Kullandığı ArGe Desteği (DM)	Özel Sektörün Kullandığı Miktarın Toplam ArGe Harcamasındaki Yüzde Payı	Özel Sektörün Kullandığı Miktarın Yaptığı ArGe Harcamasındaki Yüzde Payı
1962	4.5	0.6	2.2	47.9	2.1	47	98.1
1963	5.4	0.7	2.7	49.6	2.6	48.7	98.1
1965	7.9	0.89	4.1	51.3	4	50.2	97.8
1967	9.7	0.97	4.8	49.4	4.6	47.4	96
1969	12.3	1.07	6.4	52.2	6.2	50.8	97.2
1971	18	1.16	8.7	48.5	8.5	47	96.9
1973	20.5	1.05	9.6	47	9.4	46.2	98.2
1975	24.6	1.15	11.8	47.8	11.6	47	98.3
1977	27.7	1.18	14.1	50.9	13.8	49.9	98.2
1979	34.5	1.34	18.6	57	18.3	53.2	98.3
1981	39.4	1.43	22.1	56.1	21.4	54.4	96.9
1983	43.9	1.52	25.5	57.9	24.7	56.2	97
1985	52.3	1.69	31.1	59.5	30.1	57.6	96.8
1987	59.5	1.82	36.8	61.9	35.7	60.1	97
1989	66.7	1.87	42.4	63.5	41.1	61.6	97

2.1.2. Mevcut ArGe ortamına genel bir bakış

Almanya'nın, uzun yıllar içinde oluşan ArGe ortamına gayrı safi yurtiçi hasılasından düzenli bir biçimde yüksek pay ayırdığı bilinmektedir. Bu payın 21. Yüzyıl içinde %2,5-3,0 aralığına ulaşmış olduğu, Covid dönemi bir yana bırakılırsa sürekli olarak da artırıldığı görülmektedir.



Şekil 10: Almanya'nın ArGe harcamaların GSYH içindeki %si (2002-2022) **[World Bank (2024)b]**.

Almanya'daki ArGe çalışmaları, özel sektörün, özel sektör üst kuruluşlarının, kâr amacı gütmeyen vakıfların, hem federal hem de yerel devlet kurumlarının ve belediyelerin son derece kompleks ilişki ağları üzerinden sağladığı fonlarla yürütülmektedir. Çizelge 7'deki harcama verilerinden giderek yüzde oranlar hesaplanırsa, özel sektörün sağladığı fonların toplam içindeki payının günümüzde, geçen yüzyıla oranla bir miktar artarak %60-65 civarında salındığı görülebilmektedir.

Bu kaynaklar kullanılarak yürütülen ArGe çalışmalarının %70'e yakınının da özel sektördeki ArGe birimlerince yapıldığı görülmektedir (Çizelge 7).

Almanya'da özel sektörün %yaklaşık %65'ini sağladığı kaynaklarla yapılan çalışmaların %70'e yakın oranda özel sektör tarafından yapılmasına rağmen, araştırma konularının ve önceliklerinin belirlenmesinde kamunun karmaşık rotlara üzerinden de olsa belirgin biçimde yönlendirme yaptığı görülmektedir. Kaynak temini ve ArGe çalışmalarını yürütme konusunda benzer bir özel sektör ağırlığının olduğu ABD'nin ArGe ortamında kamu yönlendirmesinin daha zayıf olduğu, özel sektörün kaynak temini ve konu/öncelik belirlemesinde daha fazla "kısa devre" kurduğu dikkati çekmektedir.

Öte yandan, daha önce Çizelge 5'te de verildiği üzere Almanya'daki temel araştırmalara sağlanan desteğin toplam ArGe harcamalarının içindeki payının da %15'ler dolayında seyrettiği görülmektedir.

Çizelge 7: Almanya'da yapılan ArGe harcamalarına iş dünyasının ve kamunun sağladığı ppp ayarlanmış ABD Doları cinsinden mali destek tutarının 2002-2022 arasındaki değişimi. **[OECD (2025)]:** OECD Data Explorer

Yıl	Toplam ArGe Fonları	İş Dünyasının Sağladığı Fonlar	Kamu Fonları	Yıl	Toplam ArGe Fonları	İş Dünyasının Sağladığı Fonlar	Kamu Fonları
2002	97 599.122	63 841.215	30 994.705	2013	126 980.837	83 097.790	36 946.152
2003	98 442.616	65 127.794	30 790.459	2014	131 672.367	86 881.783	37 797.582
2004	97 974.348	65 192.843	29 932.128	2015	136 460.466	89 615.295	38 068.353
2005	98 837.291	66 726.494	28 127.203	2016	139 915.967	91 254.624	39 907.466
2006	103 834.803	70 680.088	28 827.858	2017	148 932.308	98 562.632	41 284.299
2007	106 341.156	72 348.383	29 347.808	2018	153 717.647	101 465.418	42 807.689
2008	114 066.559	76 650.282	32 488.648	2019	158 390.917	102 094.194	44 040.500
2009	112 648.612	74 441.563	33 582.071	2020	150 788.820	94 414.480	44 788.945
2010	116 782.334	76 515.753	35 461.475	2021	155 761.188	97 784.657	46 672.581
2011	124 513.811	81 662.436	37 213.676	2022	157 502.884	..	
2012	128 508.418	84 911.237	37 541.756				

Çizelge 8: Almanya'daki ArGe çalışmalarının gerçekleştirildiği sektörlere göre parasal ve yüzde dağılımlarının 2001-2021 yılları arasındaki seyri**. [OECD (2025)]:** OECD Data Explorer.

	ArGe Çalışmalarını Yapan Sektör						
Yıl	Tüm Sektörler	Özel Sektör	% Pay	Devlet Sektörü	%	Yüksek Öğretim	% Pay
2001	80295,331	55848,162	70%	10984,435	14%	13462,735	17%
2002	81197,862	56026,173	69%	11119,397	14%	14052,292	17%
2003	81900,036	56910,299	69%	10935,505	13%	14054,232	17%
2004	81542,269	56776,73	70%	11121,212	14%	13644,327	17%
2005	82366,259	56972,167	69%	11595,92	14%	13798,172	17%
2006	86573,796	60412,715	70%	11974,602	14%	14186,479	16%
2007	88723,865	62082,672	70%	12320,454	14%	14320,739	16%
2008	95205,737	65867,905	69%	13361,979	14%	15975,853	17%
2009	94163,326	63556,41	67%	13942,023	15%	16664,892	18%
2010	97654,82	65455,901	67%	14441,233	15%	17757,686	18%
2011	104287,331	70487,895	68%	15144,826	15%	18654,61	18%
2012	107564,732	73137,278	68%	15419,505	14%	19007,949	18%
2013	106323,261	71433,19	67%	15818,08	15%	19072,038	18%
2014	110276,326	74606,598	68%	16126,447	15%	19543,281	18%
2015	114097,564	78332,194	69%	16045,823	14%	19719,546	17%
2016	116904,24	79682,57	68%	16133,94	14%	21087,731	18%
2017	124393,854	85950,844	69%	16848,488	14%	21594,522	17%
2018	128211,822	88318,748	69%	17354,782	14%	22538,292	18%
2019	131961,779	90949,122	69%	18017,258	14%	22995,398	17%
2020	125483,221	83628,032	67%	18353,445	15%	23501,743	19%
2021	129348,452	86581,362	67%	19154,886	15%	23612,204	18%

Çizelge 9: Almanya'daki ArGe çalışmalarının ArGe Türüne göre dağılımı. Yüzde pay değerleri **[OECD (2023)]**ve **[**OECD **(2025)]**'teki ppp ayarlaması yapılmış 2015 ve 2020 ABD Doları cinsinden olan veriler kullanılarak hesaplanmıştır.

ArGe Türü	2015 Sabit Fiyat ve PPP'li Milyon ABD Doları				
HARCAMA YILI	**2013**	**2015**	**2017**	**2019**	**2021**
Temel Bilim Harcaması	21.309,26	22.009,01	17.997,34	21.993,82	23.457,05
Toplam ArGe Harcaması	126.980,39	136.460,47	148.932,31	158.390,92	155.761,19
Toplam ArGe İçinde Temel Bilim %,	17%	16%	12%	14%	15%

2.1.3. Bilim ve Teknoloji Ortamını Oluşturan Başlıca Kurumsal Yapılar

(i) Devletin Denetleme ve Kaynak Sağlama Birimleri:

Almanya'daki bilim ve teknoloji ortamı, ülkenin bu konudaki uzun geçmişine de bağlı olarak son derece ayrıntılı hale getirilmiş kompleks bir yapıya sahiptir. Üniversiteler ağırlıklı olarak devlet üniversiteleridir.

Aşağıdaki kısımlarda da ele alınacağı üzere, ArGe çalışmalarının hemen hemen üçte ikisinin kaynağını özel sektör sağlamaktadır. Buna karşın, araştırma dinamiklerine son derece hakim olan federal ve eyalet düzeyindeki devlet yapılarının, saçınık gibi görünen kurumlar arasındaki eşgüdümü sağlamada, ana araştırma doğrultularını ve öncelikleri planlamada gayet etkili olduğu görülmektedir. Bu işleyişte yer alan başlıca kurumlara kısaca değinmek gerekli olacaktır.

Federal Eğitim ve Araştırma Bakanlığı (Bundesministerium für Bildung und Forschung, BMBF)

Almanya'nın eğitimle araştırmayı, birbirini besleyen etkinlikler olarak ele alıp kurumsal yapılarını buna göre oluşturan iki yüzyıllık geleneğinin günümüzdeki federal yapıda da sürdüğü anlaşılmaktadır. Eğitim ve Araştırma Bakanlığı, BMBF, hem ülkedeki eğitim hem de araştırma faaliyetlerinin koordinasyonunu ve gerçekleşmelerin izlenmesini etkin biçimde yürüten en üst yönetim unsurudur. Kamu fonlarının kullandırılmasında da çok etkili bir konuma sahiptir.

Alman Araştırma Fonu (Deutsche Forschungsgemeinschaft, DFG)

Almanya'da kamunun verdiği Arge desteğinin kurumlara ve projelere dağıtımının önemli bir bölümünü DFG yapmaktadır. 3,9 milyar Avro'luk bütçesinin %70'ini federal hükümet, %30'unu eyalet hükümetleri vermektedir **[DFG (2023)]**.

Üniversite-Dışı Araştırma Kurumlarının Senato vb Yönetim Yapıları[1]

Ülkede, bir biçimde kamu yönetimlerinin etki alanında sayılması gereken Helmholtz Merkezleri, Max Plank Enstitüleri Birliği, Leibniz Topluluğu ve Fraunhofer Enstitüleri Birliği gibi kurumların ArGe politikalarının ve mali kaynak sağlayacakları alanların belirlenmesinde ve de kaynak kullanımının izlenmesinde, bu kurumların üst yapıları son derece etkili olmaktadırlar.

(ii) Eğitim ve Araştırma Kurumları:

Yüksek Öğretim Kurumları:

Almanya'da %60'I devlet %40'ı özel olmak üzere 420 adet yüksek öğretim kurumu bulunuyor. Ancak, devlete ait yüksek öğretim kurumları çok daha büyüktürler. Öğrencilerin %90'ı düşük harçlar

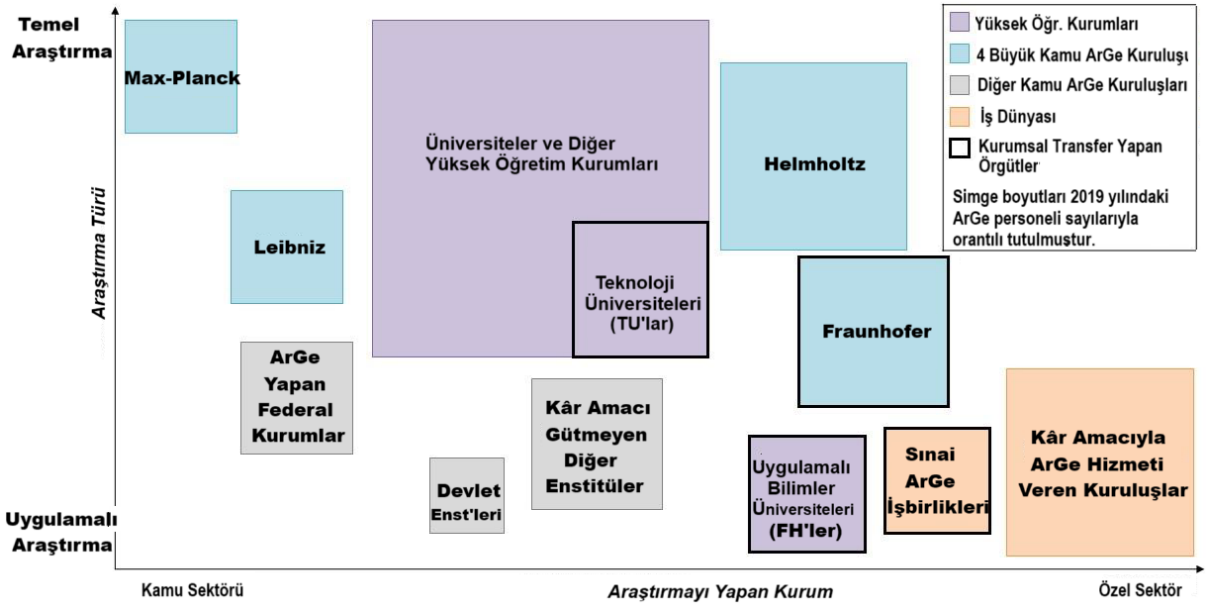
[1] Burada kastedilen kurumlar, Helmholtz Merkezleri, Max Plank Enstitüleri Birliği, Leibniz Topluluğu ve Fraunhofer Enstitüleri Birliği'dir.

dışında ücretsiz olan devlet kurumlarında okuyorlar. 420 kurumun 110'unu genel üniversiteler, 210'unu uygulamalı bilim üniversiteleri, diğerleriniyse konusunda özelleşmiş idari bilimler ve sanat kurumları oluşturuyor. Genel olarak eğitim kalitesi çok yüksek olan Alman yüksek eğitim sistemi, öğrenme, uygulama ve araştırma arasında çok yakın bir bağ kurmalarıyla ünlüler.

Araştırma Kurumları:

Bu alandaki yapılanmasının uzun geçmişi, geleneği, koşullara göre uyarlanabilme yeteneği, üretkenliği ve kapsayıcılığı açısından Almanya bir dünya lideri olarak kabul edilir.

Söz konusu yapılanmanın ana unsurları olan başlıca eğitim ve araştırma kurumları hem mali destek sağlayıcıları hem de çalışma alanları açısından sınıflandırılarak aşağıdaki şemada gösterilmiştir. Burada, bu kurumlarla ilgili birer ikişer cümlelik çok kısa bilgiler de verilecektir



Şekil 11: Almanya'daki Başlıca Araştırma Kurumlarının Destek Kaynaklarına ve Çalışma Alanlarına Göre Dağılımını Gösteren Şema (**[OECD (2022)]** Şekil 4.3'ten yararlanılmıştır.)

Helmholtz Merkezleri: Bünyelerinde atomaltı parçacık hızlandırıcısı tesislerinden teleskoplar, uydular, araştırma gemileri, süperbilgisayarlar gibi altyapılar da bulunan 18 Helmholtz merkezinde uzun vadeli araştırmalar yapılmaktadır **[Helmholtz (2023)]**. 5,4 milyar Avro'luk gelirinin yaklaşık %70'ini kamu kaynaklarından, kalanını ise projelerden elde eder.

Max Plank Enstitüleri Birliği: Kaiser-Wilhelm Birliği adıyla 1911 kurulan ve 1948'de Max Planck Birliği' adını alan kurum, yurtdışındaki 5 enstitüsü ve bir araştırma merkeziyle birlikte 85 araştırma merkezine sahiptir **[Max Planck (2023)].** Araştırma alanı temel bilimler olan ve 75 yıllık tarihinde bünyesinden 22 Nobel ödüllü bilim insanı çıkan Birlik'in 2,3 milyar Avro'luk bütçe gelirlerinin %88'i devlet, %12'si ise karşılıksız üçüncü taraf fonlarından sağlanır.

Leibniz Topluluğu: Topluluk 1990'da "Mavi Liste Bilim Topluluğu" adıyla kurulmuş, 1997'de şimdiki adını almıştır. Çalışma planlarını bağımsız olarak yapmakla birlikte, ağırlıklı olarak temel bilimler alanında çalışan 97 enstitüsü **[Leibniz (2023)]**, 2,1 milyar Avro'luk bütçesinin %60'ından fazlası kamu kaynaklarından, %30'a yakını ise karşılıksız verilen üçüncü taraf fonlardan sağlanır.

Fraunhofer Enstitüleri Birliği: 1949 yılında kurulan topluluk 2,9 milyar Avro'luk bütçesinin %20'ye yakınını federal ve eyalet devletlerinin fonları ve %80'inden fazlasını ise sanayiden aldığı projelerin gelirleriyle sağlar **[Fraunhofer (2023)]**. Topluluğun, Almanya içinde, herbiri farklı

alanlarda uzmanlaşan ve uygulamalı bilim araştırmalarına odaklanmış olan 76 enstitüsü vardır. Ayrıca, ülkelerin talebi üzerine, ABD, Birleşik Krallık, bazı AB ülkeleri, Çin, Japonya, G. Kore, Hindistan gibi bir çok ülkede de ortak araştırma merkezleri kurmuştur.

Federal Enstitüler: Alman Federal Hükümeti'nin kaynak sağladığı 44 Federal Araştırma Enstitüsü, 2.8 milyar Avro'luk toplam bütçeleriyle sağlık, beslenme, kimya, malzeme bilimi, enerji, iklim vd alanlarda çalışırlar.

Eyalet Enstitüleri: Toplam 0,7 milyar Avro'luk kaynak ihtiyaçlarını eyalet hükümetlerinin sağladığı 139 enstitü, eyaletlerin öncelikli konularında uygulamalı araştırma yaparlar.

Özetlemek gerekirse, bir bölümü yukarıda anılan kurumların toplamına bakıldığında şunları söylemek mümkün olur:

- *Fraunhofer dışındaki tüm kurumların yönetiminde ve bu kurumlara verilecek kaynakların belirlenmesinde devlet organlarının ağırlığı vardır.*
- *Fraunhofer dışındaki kurumlar ağırlıklı olarak temel araştırma yapmaktadır (Fraunhofer'in çalışmalarını, temel araştırma ile uygulamalı araştırmalar birlikte oluşturmaktadır. Geliştirme çalışmalarının payı azdır).*
- *Fraunhofer'i yöneten senatonun üçte bire yakını devletin atadığı üyelerden, diğerleriyse, Genel Kurul'un seçtiği üyelerden oluşur. Bu üyelerin, bilim insanı, sanayici, iş insanı ve kamu çalışanı olması istenmektedir* ***[Fraunhofer (2015)]*****.**
- *Fraunhofer yönetiminde hem sanayinin dinamiklerine hakim hem de devletin temel araştırma faaliyetleriyle bağı sağlayabilen kişilerin yer aldığı söylenebilir.*

Özel Sektör Araştırma Birimleri: Almanya'daki AgGe mali kaynağının 2/3'üne yakın bölümünü oluşturan 72,1 milyar Avroluk kaynağın, pratikçe tümüne yakını özel sektör şirketlerinin kendi bünyelerinde ayrı ayrı sahip oldukları ya da birleşerek oluşturdukları ArGe birimlerinde harcanmaktadır. Bu kaynakların %12,5'unun KOBİ'ler, %87,5'ununsa büyük şirketler tarafından kullanıldığı belirtilmektedir **[BMBF (2023)]** (Bkz. Ek 1).

Bu çalışmaların büyük çoğunluğunu geliştirme, daha az bir kısmının uygulamalı bilim çalışmalarının oluşturduğu bilinmektedir.

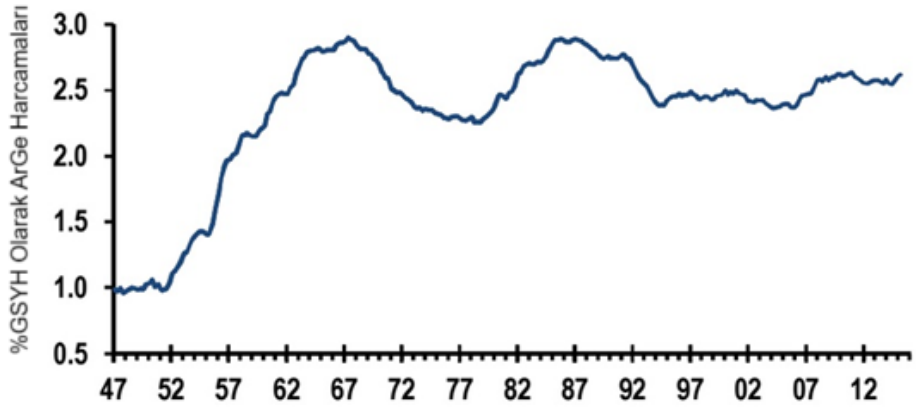
2.1.4. Bilimsel ve Teknolojik Gelişmeye Yön Veren Plan ve Programlar

Almanya'nın araştırma stratejileri Eğitim ve Araştırma Bakanlığı (BMBF) tarafından duyurulmaktadır. Bakanlığın açıkladığı son stratejik duyurunun bir özeti ekli dokümanda yer alıyor.

2.2. ABD

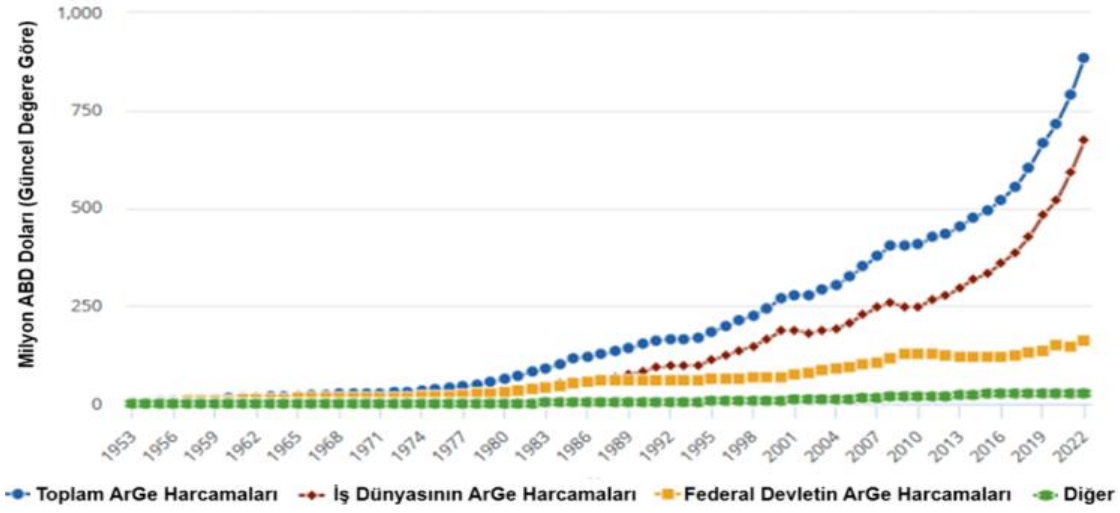
2.2.1. Bilimsel ve teknolojik gelişim süreçlerinin tarihine kısa bir bakış

ABD'de 19. yüzyılın sonlarında hızlanan girişimcilik ve teknolojik atılımın ardından, İkinci Dünya Savaşı'yla ülkenin elde ettiği küresel liderlikle paralel olarak bilim ve teknolojide de öncü konumuna yükseldiği görülüyor. ABD'nin savaş sonrasında ArGe'ye istikrarlı bir biçimde yüksek kaynak ayırması bu durumun dolaysız göstergelerinden başlıcası olarak dikkati çekmektedir (Şekil 12).



Şekil 12: ABD'de II. Dünya Savaşı sonrasından günümüze ArGe'ye ayrılan % kaynak **[AEI (2015)].**

Bu gelişim profiline, mali katkı kaynakları açısından bakıldığında, 1970'li yıllara kadar, özel sektör ve devletin birbirine yakın büyüklükte destekler sağlamalarına karşın, özel sektörün ArGe'ye sağladığı fonların 1990'lı yılların başından itibaren yüksek hızlarda arttığı ve günümüzde toplam ArGe harcamalarının yaklaşık %80'ini özel sektör fonlarının oluşturduğu görülüyor. (Şekil 13),

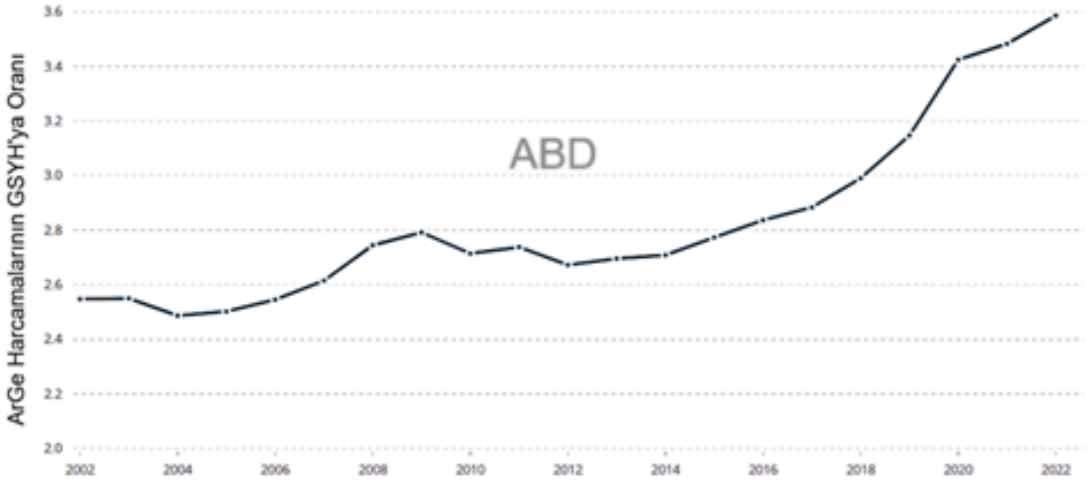


Şekil 13: ABD'de son yetmiş yıl içinde yapılan ArGe harcamaları ve bu harcamalara iş dünyasının ve federal devletin sağladığı mali destek tutarının yıllara göre değişimi **[Taylor (2024)].**

2.2.2. ArGe Ortamına Genel Bir Bakış

ABD'de ArGe çalışmalarına maddi destek temininin yüzyıla yakın süredir net bir ulusal tercih olarak yapıldığı bilinmektedir.

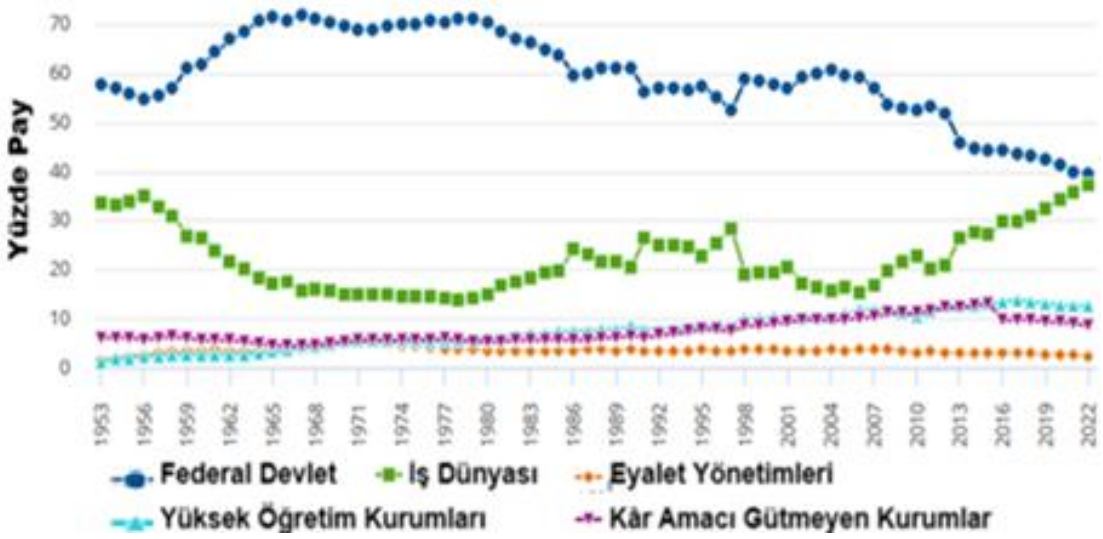
Çin'in bu konudaki başdöndürücü gelişim hızına, liderlikte geriye düşmemek amacıyla, 21. yüzyılın ikinci on yılında ABD'nin de aynı kuvvette bir karşı atakla yanıt verdiği dikkati çekmektedir.



Şekil 14: ABD'nin 2002-2022 yılları arasında ArGe harcamalarına gayrı safi yurtiçi hasıladan ayırdığı yüzde pay **[World Bank (2024)b]**.

ABD'nin son 70 yıllık ArGe harcamalarına bakıldığında, toplam tutarda ve bu tutara özel sektörün katılımında 1980 sonlarından başlayarak dikkat çekici bir artışın başladığı görülüyor. (Şekil 13),

İş dünyasının ArGe faaliyetlerinin temel araştırma türüne genellikle uzak durması, daha çok kısa vadede ürüne dönüşen "geliştirme" çalışmalarını önemsemesi bilinen bir eğilimdir. Bu bağlamda, ABD'de son kırk yıldır giderek artan bir gelişmeye işaret etmek gerekiyor. ABD'nin öncü konumda olduğuna daha önce değindiğimiz "temel araştırma" türü ArGe faaliyetlerine (Bkz. Çizelge 4 ve 5) verilen mali desteğin büyük bölümü (diğer ülkelerde olduğu gibi) federal devletin bütçesinden sağlanmaktayken, 1980'li yıllarla birlikte ABD iş dünyasının verdiği desteğin artması ve 2022 yılında devletle iş dünyası desteklerinin eşitlenir konuma gelmesi çok dikkat çekicidir (Şekil 15).

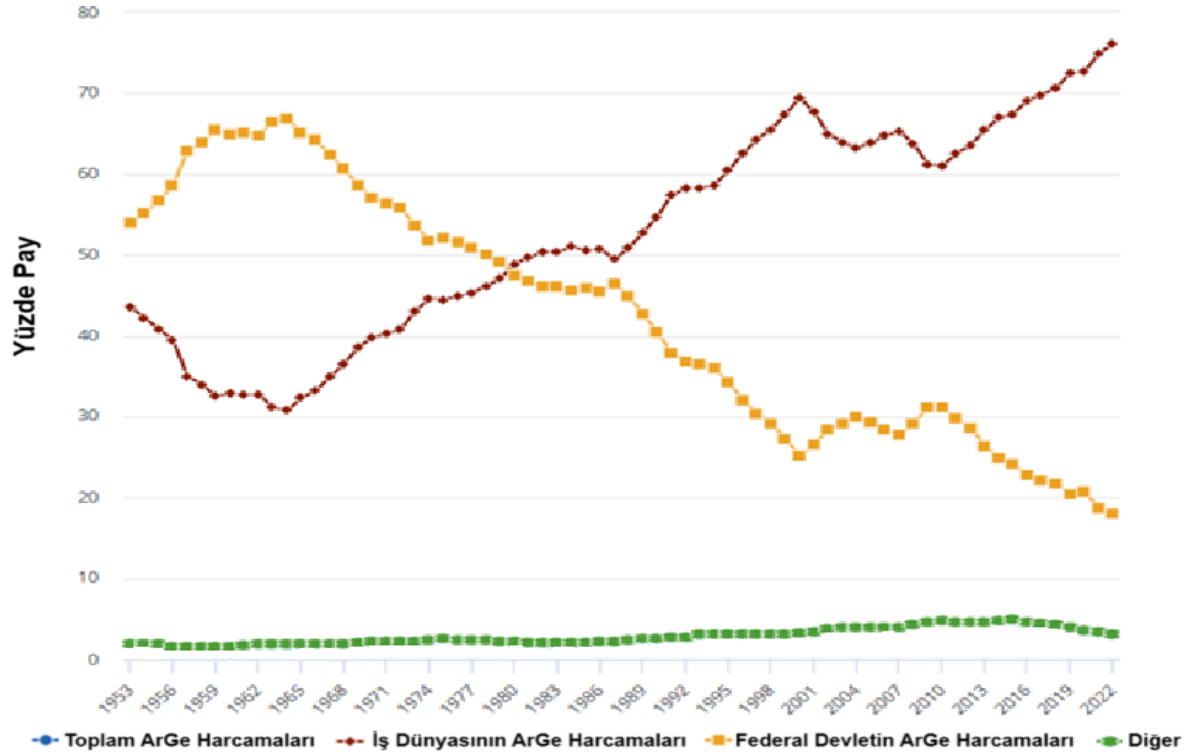


Şekil 15: ABD'de, temel araştırmalara sağlanan toplam mali desteğin içinde farklı kaynak sağlayıcıların sahip olduğu paylarda son yetmiş yılda görülen değişim **[Taylor (2024)].**

2.2.2. Bilim ve Teknoloji Ortamını Oluşturan Başlıca Kurumsal Yapılar

ABD'de bilim ve teknoloji araştırmalarının büyük bölümünün gerek planlanmasında gerekse mali kaynakla desteklenmesinde, şirketler, sanayicilerin örgütlediği sektör kuruluşları ve genellikle güçlü

semaye sahiplerinin oluşumuna katıldığı vakıflar belirleyici olmaktadır. Araştırmaların daha küçük bir kısmının planlamasını ise merkezi devlet ya da diğer deyişle federal devlet yapmaktadır.



Şekil 16: ABD'de son yetmiş yıl içinde yapılan ArGe harcamalarına federal devletin ve özel sektörün sağladığı desteğin yüzde dağılımının yıllar içindeki değişimi **[Taylor (2024)].**

(i) Devletin Denetleme ve Kaynak Sağlama Birimleri: Bu kısımda, ArGe alanlarına verilen devlet desteğinin hangi prosedürler ve kurumlar aracılığıyla belirlendiğine değinilecektir.

Beyaz Saray Bilim ve Teknoloji Politika Ofisi (OSTP): ABD Başkanı, her yıl, OSTP'nin hazırladığı, devlet desteği alacak ArGe alanlarını belirten "ArGe Öncelikler Duyurusu" nu açıklar.

Ulusal Bilim Kurulu (NSB): Üyeleri ABD başkanı tarafından 6 yıllığına atanan Kurul bir yandan Beyaz Saray Bilim ve Teknoloji Politika Ofisi (OSTP)'ye ve ABD Başkanı'na bilimsel ve teknolojik konularda danışmanlık yapar, bir yandan da Ulusal Bilim Vakfı'nın, öncelikli çalışma alanlarındaki faaliyetlerini izleyip denetler.

Ulusal Bilim Vakfı (NSF): 1950 yılında kurulan ve ABD'de tıp dışındaki alanlarda yapılan ArGe çalışmalarına sağlanan devlet desteğinin büyük bölümünü verip denetleyen kurumdur (Tıp çalışmaları ile Ulusal Sağlık Enstitüsü, NIH, ilgileniyor). NSF ayrıca, ArGe ortamının gelişmesine yönelik devler ArGe kurumlarını, kara, deniz ve uzay gözlem tesislerini, süperbilgisayarları vd destekler veya kurar.

Ancak, federal devletin ArGe'ye verdiği mali desteğin, toplam ArGe desteğinin %20'sinin altına düştüğü görülüyor. Dolayısıyla, yukarıdaki yapıların baskın bir planlama gücü bulunmuyor.

ABD Ulusal Bilimler Akademisi ve **Ulusal Mühendislik Akademisi:** Mesleğinde öne çıkan bilim insanlarının ve mühendislerin üyesi olduğu saygın birer topluluktur. Ancak iki kurumun da ABD'nün ArGe politikalarının belirlenmesi ve yönetilmesinde doğrudan roller yoktur.

(ii) Eğitim ve Araştırma Kurumları:

Yüksek Eğitim Kurumları: ABD'de 2021 yılında, 5916 yüksek öğrenim kurumu olduğu, bunların 3931'inin lisans diploması verdiği bildiriliyor **[Harris (2023)]**. Bu kurumların üçte birini devlet üniversiteleri, üçte ikisiniyse özel üniversiteler oluşturuyor. Eğitim kaliteleri açısından, dünyadaki en iyi 1000 üniversite listelerinde ABD ve Çin üniversitelerinin en önde yarıştıkları görülüyor. Ancak, *Academic Ranking of World Universities* (ARWU) ile *Times Higher Education* (THE) gibi prestijli derecelendirme kurumlarının sonuçları arasında dahi önemli farklar olduğu görülüyor.

Araştırma Kurumları:

Bu kısımda, ABD'deki araştırma kurumlarında yapılan çalışmaların türlerine kısaca göz atılacaktır.

(a) ABD'deki temel bilim araştırmalarının büyük bölümü araştırma üniversitelerinde yapılmaktadır. Diğer taraftan, Carnegie Yüksek Öğretim Sınıflandırma sistemine göre, ABD'de lisans diploması veren 3929 yüksek öğretim kurumunun sadece 115'i araştırma üniversitesi olarak tanımlanmaya uygundur **[Appily (2023)]. [Carnegie (2023)]**.

(b) ABD'de, üniversiteler dışında, devletin devrede olduğu çok sayıda büyük bilimsel-teknolojik araştırma kurumu bulunmaktadır. Bunların tıp alanı dışındakilerinin başlıcaları şunlardır:

- Ulusal Havacılık ve Uzay İdaresi (National Aeronautics and Space Administration, NASA)

- Ulusal Okyanus ve Atmosfer İdaresi (National Oceanic and Atmospheric Adm., NOAA)

- Ulusal Bilim Vakfı (National Science Foundation, NSF)

- Birleşik Devletler Jeoloji Araştırmaları (US Geological Survey, USGS)

- Enerji Dairesi (Department of Energy, DOE)

- Deniz Araştırmaları Ofisi (Office of Naval Research)

- Birleşik Devletler Ordu Araştırma Laboratuvarı (US Army Research Laboratory)

(c) Temel bilim araştırmalarının %29,7'sinin şirketlerin ArGe birimlerinde yapılması dikkat çekicidir.

Ama, belki daha dikkat çekici olanı, geliştirme çalışmalarının %90'ının özel sektör tarafından yapılması ve %85,5'unun mali desteğinin de özel sektör tarafından sağlanıyor olmasıdır.

Şekil 14'te görüldüğü gibi, ABD'deki tüm ArGe harcamalarının çok büyük bölümüne, %74, iş dünyası yani özel sektör mali destek sağlamaktadır. Anlaşılan, ABD Federe Devleti, %19'a düşen katkı payının büyük bölümünü temel ve uygulamalı bilim araştırmalarını desteklemeye ayırarak denge yaratmaya çalışmaktadır.

Çizelge 10: ABD'de Farklı ArGe Çalışma Türlerine Son 20 Yılda Sağlanan Mali Destek **[NSB (2024)]** SDISC-1 Çizelgesi'nden alınan verilerle 09.08.2025 tarihinde düzenlenmiştir).

	2017 Yılı Sabit ABD Doları Cinsinden			
Yıl	Federal Devlet Tarafından Fonlanan		Devlet Dışından Fonlanan	
	Temel Araştırma	Uygulamalı Araştırma ve Deneysel Geliştirme	Temel Araştırma	Uygulamalı Araştırma ve Deneysel Geliştirme
2003	25,49	6,66	13,61	6,29
2004	27,00	7,93	13,41	6,33
2005	28,06	7,73	14,06	6,28
2006	28,19	7,65	14,73	6,24
2007	27,80	7,45	15,89	6,18
2008	27,76	7,77	16,92	6,49
2009	28,26	8,53	17,94	7,23
2010	28,65	13,16	17,04	9,52
2011	30,25	14,31	17,25	9,54

2012	28,81	14,26	17,46	10,00
2013	27,87	13,76	18,54	10,51
2014	26,15	13,22	19,07	11,22
2015	25,94	12,95	19,67	11,85
2016	25,76	13,73	20,76	12,78
2017	26,02	14,23	21,18	13,72
2018	26,46	14,46	22,31	14,02
2019	27,69	15,06	23,01	14,53
2020	27,96	15,80	23,65	14,50
2021	28,41	16,17	22,62	14,21
2022	29,39	16,34	22,92	14,10
2023	31,18	17,56	24,81	15,33

Bu veriler dikkatle incelenirse, 2023 yılında, devlet dışı fon sağlayıcıların temel araştırma fonlarının %45'ini sağladığı görülür. Aşağıdaki çizelgenin verileri de başka ayrıntılı bilgiler içermektedir

Çizelge 11 ABD'de Farklı ArGe Çalışması Türlerinin Yapıldığı Yerlerin ve Çalışmalara Mali Destek Sağlayan Yapıların Toplam İçindeki Yüzde Payları **[NSB (2022)]**.

ArGe Türü	İş Dünyası	Üniversite	Federal Hükümet	Yerel Hükümetler ve Kâr Amacı Gütmeyen Kurumlar
Temel Bilim, Çalışmayı Yapan	29,7	45,7	11,1	13,5
Temel Bilim, Desteği Sağlayan	30,6	12,6	40,7	16,1
Uygulamalı Bilim, Çalışmayı Yapan	58,2	17,7	16,4	7,7
Uygulamalı Bilim, Desteği Sağlayan	54,9	4,7	33,4	6,9
Deneysel Geliştirme, Çalışmayı Yapan	90,0	1,7	7,2	1,0
Deneysel Geliştirme, Desteği Sağlayan	85,5	0,5	12,6	1,3

Bu iki çizelgeden çeşitli çıkarımlar yapmak mümkün görünüyor:

- Özel sektör, ArGe'ye sağlanan kaynağın %70'ini karşılıyor, ArGe çalışmalarının %75'ini yürütüyor.

- ArGe çalışmalarının %74.5'i özel sektörün ArGe amaçlı tesislerinde yapılıyor.

- Özel sektörün ArGe'ye sağladığı desteğin de yaptığı ArGe çalışmalarının da %90 civarındaki bölümü geliştirmeye yöneliktir. Sonuç olarak, özel sektör şirketlerinin verdiği mali desteğin, esasen, kendi çalışmalarını finanse etmeye yönelik olduğu, bir miktar da devlet desteği aldıkları anlaşılıyor.

- Bu da geliştirme türündeki ArGe çalışmalarının tümüne yakınının, bir merkezi yönlendirme olmaksızın şirketlerin ihtiyaçlarıyla belirlenen önceliklere göre yapıldığını gösteriyor.

- Temel bilim araştırmalarının üçte birini fonlayanın da gerçekleştireni de özel sektör olması, bu kesimdeki uzun vadeli bakışa işaret etmesiaçsından dikkat çekicidir.

2.2.4. Bilimsel ve Teknolojik Gelişmeye Yön Veren Plan ve Programlar

ABD'deki ArGe faaliyetinin çok büyük bölümünü oluşturan özel sektör çalışmalarının planlanması esas olarak şirketler ölçeğindeki hedeflere göre ve yüksek bir motivasyonla yapılıyor. Çoğu "geliştirme" ve bir bölümü de "uygulamalı araştırma" niteliğindeki bu çalışmaların mali desteğinin de büyük bölümünü şirketler sağlamaktadır. Dolayısıyla, ABD'deki ArGe ortamında, şirketlerin ArGe çalışmalarını ülke geneliyle eşgüdümlü kılmayı teşvik eden önemli bir faktör olmadığı görülmektedir.

Buna karşın, özel sektörün daha büyük resme bakmasını sağlamak amacıyla yapılan bazı girişimler bulunuyor. Bu kapsamda OSTP, NST ve NSF'nin duyuru, rapor ve planlarının yanısıra, meslek örgütlerinin ve son 30 yıl içinde artan sektör ya da sanayi örgütlenmeleriyle düşünce kuruluşu faaliyetlerinden de söz edilebilir. Ancak, bu çabaların etkilerinin sınırlı olduğu belirtilmelidir.

Federal devletin bilim-teknoloji araştırmalarına yön vermekle ilgili yaklaşımı şöyledir:

ABD Başkanı, ArGe öncelikli alanlar duyurusunu her yıl güncellemektedir (Bildirinin sonundaki "Ekler" bölümüne bkz.). Merkezi ArGe planlamasının daha ağırlıklı olarak üniversitelerde yapılan temel bilimsel ve uygulamalı bilimsel araştırmalara yönelik olduğu görülmektedir.

Başta NSF olmak üzere, fon dağıtımı yetkisine sahip kurumlar da hem beş yıllık strateji planlarıyla hem de yıllık fon tahsis duyurularıyla ArGe alan önceliklerini ayrıntılarıyla açıklarlar.

Ayrıca, ArGe yapma potansiyeli olan bakanlıklar, NASA, Çevre Koruma (EPA) gibi kurumlar, araştırma enstitüleri ve üniversiteler araştırma yapmayı planladıkları alanları duyururlar.

ABD üniversitelerindeki araştırmacıların büyük çoğunluğunun sözleşme temelinde çalıştığı ve sözleşme sürelerinin genelde 10 ay dolayında olduğu belirtiliyor **[Gelling (2016)]**. Sözleşmelerin yenilenmesi, proje yapma performansıyla ilgili olduğundan ve üniversiteler projelere çok sınırlı mali kaynak ayırdıklarından, araştırmacıların dış mali destek bulmaları işlerini sürdürmeleri açısından zorunlu olmaktadır.

Dolayısıyla, özellikle temel bilimler alanındaki araştırmacıların, konu seçerken, federal devletin kaynak sağlayacağı ArGe alanlarıyla ilgili yönlendirmelerini mutlaka dikkate almaları gerekmektedir.

Beyaz Saray'ın 2025 yılında desteklenecek ArGe alanlarıyla ilgili duyurusu, oldukça kısa vadeli de olsa, devletin yardım stratejisinin ana hatlarını vermektedir. Gerek bu duyurunun gerekse, NSF'nin stratejik planlarının özetleri bildirinin sonundaki Ekler bölümünde özetlenmiştir.

ABD Ulusal Bilim Kurulu (NSB) 2022'de, şu durum değerlendirmesini yayımladı **[NSB (2022)]**:

1. Başta Çin olmak üzere bazı Asya ülkelerinde, ArGe yatırımlarında, bilim ve mühendislik yayınlarında, buluş patentlemede ve yüksek teknolojili sınai üretimde sağlanan hızlı büyüme artışı, bu alanlarda ABD'de sağlanan gelişmenin önüne geçmiş ve sonuçta bu etkinliklerin merkezinin ABD'den uzaklaşmasına yol açmıştır.
2. ABD'deki ArGe desteği içindeki devlet payı azalmaktadır. Devlet desteği temel araştırmalar ve yüksek eğitimde yapılan araştırmalar açısından önemlidir.
3. ABD'nin bilim ve mühendislik etkinliğinin güçlendirilmesi büyük oranda BTMM (İngilizce kısaltması: STEM) yani Bilim, Teknoloji, Mühendislik, Matematik nosyonuna sahip işgücünün nicel ve nitel olarak güçlendirilmesine dayalıdır. Bu bağlamda, üç noktaya dikkat çekilmektedir:
    i. ABD ilk ve orta eğitim öğrencilerinin uluslararası BTMM sınavlarında gösterdikleri seviye durağanlığa işaret etmektedir. Dolayısıyla, ABD eğitiminin ilk 12 yıllık bölümünün, bilim, teknoloji, mühendislik ve matematik alanlarına hazırlık açısından iyileştirilmesi gereklidir.
    ii. ABD'nin BTMM işgücü büyük ölçüde yabancı yeteneklere dayalı durumdadır. Bu nedenle, ABD'li öğrencilerin eğitimlerini iyileştirmenin yanısıra, parlak yabancı öğrencileri cezbeden fırsatların yaratılması BTMM işgücünün sürdürülebilirliği açısından gereklidir.
    iii. Kadınların, olanaklara erişimi kısıtlı bölgelerde yaşayanların ve İspanikler, Afro Amerikalılar gibi toplumsal grupların BTMM işgücü içinde yer alma oranları düşüktür. Bu potansiyel kaybını önlemek için eğitime katılımdaki eşitsizlikler giderilmelidir.

2.3. Japonya

2.3.1. Bilimsel ve teknolojik gelişim süreçlerinin tarihine kısa bir bakış

Japonya'da 1870'teki modernist Meiji imparatorluğu dönemiyle imalatçılık ölçeğinde başlayan sanayileşmenin yarattığı refah artışı hızla kendini göstermiş, yetmiş yıllık kesintisiz kalkınmayla elde edilen üstünlük II. Dünya Savaşı'nda çok büyük bir yıkıma uğramış, fakat savaş sonrasında tekrar ve çok hızlı bir yükselişe geçmiştir (Şekil 17). Savaşta insanlık tarihindeki en büyük yıkımlardan birini

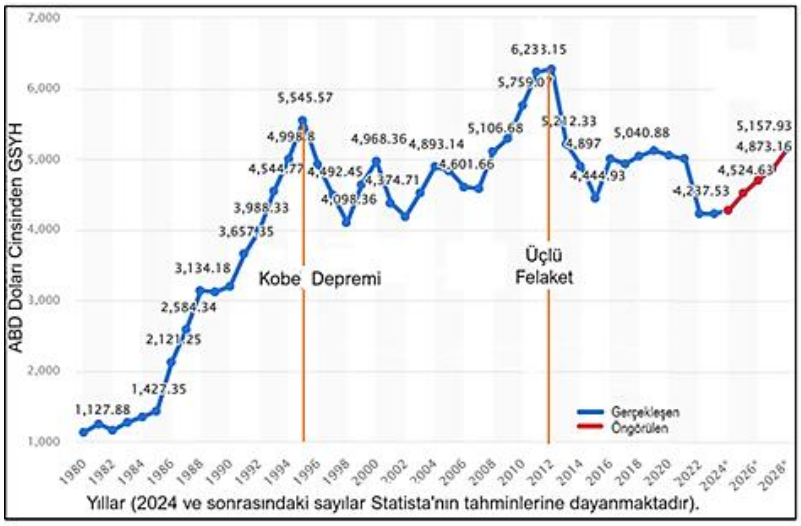
yaşayan Japonya'da, üç milyon dolayındaki can kaybı olmuş, savaş öncesine oranla gıda maddesi üretimi yarıya, sanayi üretimiyse onda bire düşmüştür **[Otsubo (2007)]** ve **[Odagiri & Goto (2023)]**. Savaşı izleyen 1946-1970 yılları arasındaki 25 yıl boyunca olağanüstü bir yeniden inşa dönemi yaşanmış ve bu gelişme, biraz azalarak da olsa 21. yy başına kadar sürmüştür.



Şekil 17: Japonya'da, Modernleşmeci Meiji Döneminde başlayan, II. Dünya Savaşıyla kesintiye uğrayan kişi başına GSYH artışının 21. Yüzyıl başına kadar devam etmesi (1870-2008)

Japonya'nın gelişim süreci, bu kez iki büyük doğa felaketiyle sarsılmıştır: (a) 1995 yılındaki "Kobe Depremi", (b) 2011'de yaşanan ve bilinen en büyük deprem olan "Tohoku Depremi"yle onu izleyen dev tsunami ve nükleer santral erimesinden oluşan "Üçlü Felaket". Büyümeyi kesintiye uğratan diğer bir etkenin de 1980'li yıllarda yapılan aşırı kapasite inşası nedeniyle 90'larda yatırımların azaltılması olduğu belirtilmektedir **[Goto & Motohashi (2009)].** Kobe depreminin ekonomide yarattığı hasarın onarılması 10 yıl sürmüşş, 2011'deki "Üçlü Felaket"in ekonomide oluşturduğu hasar ise, Covid 19 pandemisinin eklediği olumsuzlukların da eklenmesiyle 13 yıldır halen giderilememiştir (Şekil 18).

Üçlü felaketin büyümede yarattığı etkinin, ülkenin bilimsel ve teknolojik araştırma ortamına da benzer şiddette yansıdığı görülmektedir (Şekil 19).



Şekil 18: Japonya'da GSYH Cinsinden Milli Gelirin Son 40 Yıldaki Seyri ve Değişimin Yaşanan İki Büyük Felaketle İlişkisi (Veri kaynağı: **[Statista (2023)]**)

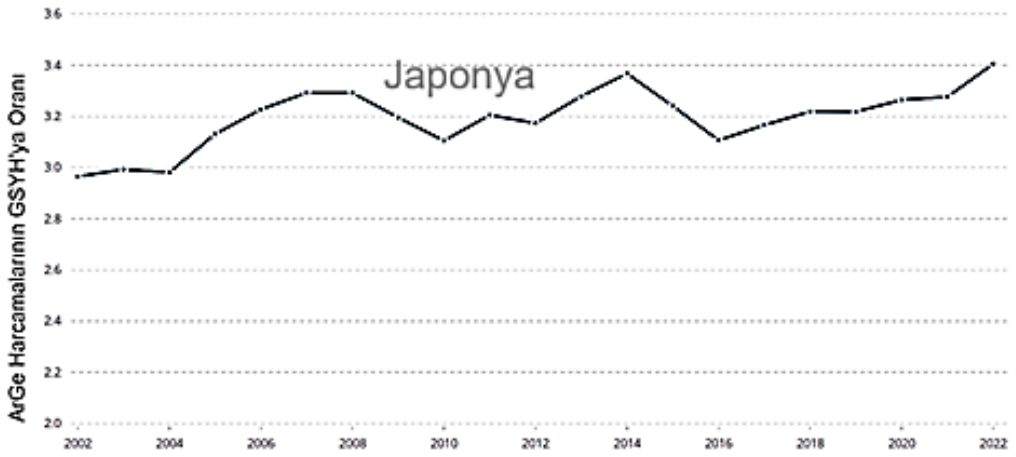


Şekil 19: "Üçlü Felaket"in Ardından Japonya'da Yapılan Bilimsel ve Teknolojik Yayın Sayıları

Japon hükümeti, Kobe depreminden 8 ay sonra, büyük bir kararlılıkla "Bilim ve Teknoloji Temel Yasası"nı parlamentodan geçirmiş ve 1996 yılından başlayarak, temel araştırma alanı başta olmak üzere araştırma ortamı üzerindeki devlet etkisinin arttığı 5 yıllık "Bilim ve Teknoloji Temel Planları"nı uygulamaya sokmuştur.

2.3.2. ArGe Ortamına Genel Bir Bakış

Japonya'da ArGe çalışmalarına sağlanan maddi desteğin 21. Yüzyılın başından bu yana GSYH'nin %3'üyle %3.5'u arasında olduğu görülmektedir.



Şekil 20: Japonya'da 2002-2022 arasında GSYH'den ArGe'ye ayrılan yüzde **[World Bank (2024)b]**.

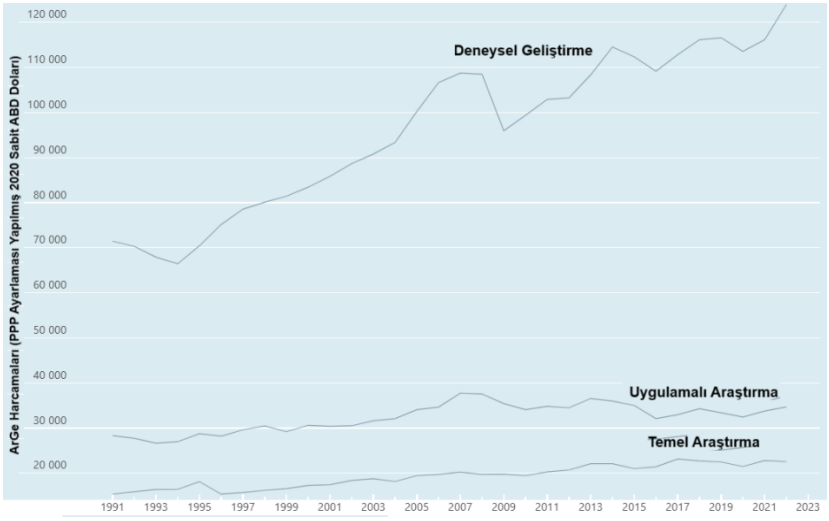
ArGe çalışmalarını, mali destek veren sektörlere göre gruplandırıldığında, desteğin %75-80 arası bölümünün özel sektör. %20 civarındaki bir bölümününse devlet ve üniversite fonlarından sağlandığı görülüyor **[OECD (2023)]**.

Çizelge 12: Japonya'da Kesimlerin Sağladığı Mali Destek Miktarının Yıllara Göre değişimi

Yıl	Özel Sektör		Devlet Sektörü		Üniversiteler		Özel Fonlar		Toplam ABD $
	ABD $*		ABD $		ABD $		ABD $		
2013	126342	75,5%	28956	17,3%	9816	5,9%	1397	0,8%	167387
2014	133231	77,3%	27616	16,0%	9556	5,5%	1265	0,7%	172436
2015	131394	78,0%	25973	15,4%	9096	5,4%	1243	0,7%	168514
2016	127097	78,1%	24441	15,0%	8829	5,4%	1205	0,7%	162761
2017	132011	78,3%	25300	15,0%	8939	5,3%	1334	0,8%	168668
2018	136444	79,1%	25132	14,6%	8810	5,1%	1145	0,7%	172586
2019	135605	78,9%	25211	14,7%	8914	5,2%	1108	0,6%	171841
2020	130835	78,3%	25380	15,2%	8660	5,2%	1308	0,8%	167081
2021	134331	78,1%	26594	15,5%	8901	5,2%	1182	0,7%	172062

* 2015 yılı sabit ABD Doları fiyatlarına göre düzenlenmiştir.

Yanısıra, "Temel Araştırma", "Uygulamalı Araştırma" ve "Deneysel Geliştirme" ye harcanan kaynak tutarına da göz atmak anlamlı olacaktır (Şekil 21). Bu açıdan bakıldığında, son 30 yılda harcanan mali desteğin istikrarlı bir biçimde %13 ile %14'ünün temel araştırmalarına ayrıldığı görülüyor.



Şekil 21: Frascati tanımlarında yer alan üç ArGe türü olan, "Temel Araştırma", "Uygulamalı Araştırma" ve "Deneysel Geliştirme"ye Japonya'da yıllar içinde ayrılan bütçeler **[OECD (2025)]**.

2.3.3. Bilim ve Teknoloji Ortamını Oluşturan Başlıca Kurumsal Yapılar

(i) Devletin Denetleme ve Kaynak Sağlama Birimleri:

Bilim ve Teknoloji ve Yenilikçilik (İnovasyon) Konseyi (CSTI): Önceki adı Bilim ve Teknoloji politika Konseyi olan toplulukta Japonya başbakanı ve aralarında bilim ve teknolojiden sorumlu devlet bakanının da bulunduğu bazı bakanlarla uzmanlar yer alır. Bakanlar kuruluna bağlı çalışan konsey, bilim, teknoloji ve inovasyon stratejileriyle araştırma alanındaki personel ve mali kaynak ihtiyaçlarının tartışıldığı en yüksek platformdur. Kamunun verdiği STI ile ilgili fonların yönetimini de bu konsey yapar **[DWIH (2023)]**.

Japon Eğitim, Kültür, Spor, Bilim ve Teknoloji Bakanlığı (Ministry of Education, Culture, Sports, Science, and Technology, MEXT): Japonya'da bilim ve teknoloji planlamasını, 5 yıllık planlarla MEXT yapmaktadır. Bu planlarda öncelik verilen faaliyet alanları, bu alanlar içinde öne çıkan projeler ve bu projelerin kritik eylemleri yer almaktadır. MEXT, aşağıda belirtilen JSPS ve JST gibi kurumlar aracılığıyla da temel araştırma projelerine mali destek sağlamaktadır **[DWIH (2023)]**.

Ekonomi, Ticaret ve Sanayi Bakanlığı (Ministry of Economy, Trade, and Industry, METI): 2001 yılında, Uluslarası Ticaret ve Sanayi Bakanlığı (Ministry of International Trade and Industry, MITI)'nin yerine kurulan bakanlık ağırlıklı olarak uygulamalı bilimsel araştırma projelerinin seçimi, finansmanı ve eşgüdümü konusunda aktif rol oynamaktadır.

Japon Bilim Teşvik Topluluğu (Japanese Society for the Promotion of Science, JSPS): Japonya'da temel bilimsel araştırmalar için verilen ve vergi gelirlerinden oluşan zengin bir hibe fonları grubu vardır. Bu fonların dağıtımını JSPS belirler.

Japon Bilim ve Teknoloji Ajansı (Japan Science and Technology Agency (JST): JST, önceden planlarda belirlenen ve köklü değişikliklere yol açması umulan araştırma ve inovasyon projelerine mali destek sağlar. "Aya Seyahat" fonu bu mali destek fonlarından biridir. Burada "Aya Seyahat" terimiyle, *"yüksek risk - yüksek getiri"* özelliğine sahip tüm araştırma projeleri kastedilmektedir.

(ii) Eğitim ve Araştırma Kurumları:

Yüksek Öğretim Kurumları: Japonya'da 600'den fazlasını özel üniversitelerin, 96'sını yerel yönetimlerce kurulan halk Özel üniversitelerin çok azı araştırma yapıyor. Ayrıca, ülkedeki prestijli üniversitelerinin çoğunun ulusal üniversiteler arasında bulunduğu bildiriliyor **[DWIH (2023)]**.

Araştırma Kurumları:

RIKEN: 1917 yılında kurulan ve halen Japonya'da 10 kampüsü, 21 araştırma merkezi, Japonya dışında da 3 merkezi olan Riken Japonyanın bilim ve teknoloji alanındaki en büyük ve en güçlü araştırma-geliştirme ağını oluşturur. Bağımsız bir kurumdur fakat idari olarak MEXT'e bağlıdır. Bünyesindeki kurumlarda, daha ağırlıklı olarak temel bilimsel araştırmaların yapılmasına karşın, uygulamalı bilimsel araştırmalar ve geliştirme çalışmaları da yapılmaktadır.

- RIKEN ağının yanısıra, belirli alanlarda özelleşmiş güçlü araştırma örgütleri bulunmaktadır: Japon Havacılık Ajansı **(JAXA**).
- İleri Sınai Bilim ve Teknoloji Enstitüsü **(AIST)**.
- Japon Deniz ve Yer Bilimleri ve Teknolojileri Ajansı **(JAMSTEC)**.
- Ulusal Enformatik Enstitüsü **(NII)**.
- Ulusal Malzeme Bilimleri Enstitüsü **(NIMS).**
- Yüksek Enerjili Akseleratör Araştırmaları Örgütü **(KEK).**

Bu kurumlardan AIST METI'ye, diğerleriyse MEXT'e bağlı çalışırlar.

2.3.4. Bilimsel ve Teknolojik Gelişmeye Yön Veren Plan ve Programlar

II. Dünya Savaşı'ndaki yıkımın ardından 1946-1970 arasında, Japonya'da bir yeniden inşa süreci yaşanmıştır. Bu sürecin sanayi boyutunda, esasen, bebek sanayilerin korunması temel alınmıştır. Uluslararası Ticaret ve Sanayi Bakanlığı (Ministry of International Trade and Industry, MITI)'nin ana belirleyici olduğu ve üç sanayi alanına (Demir-çelik, elektrik ve iletişim cihazları, otomobil) özel öncelik tanınan dönemde ithalat ve doğrudan yabancı yatırım büyük ölçüde kısıtlanmıştır. 1970 ortalarına doğru koruyucu politikalar terkedilerek ihracata dayalı büyüme yaklaşımı benimsenmiştir. 1990 başlarına kadar süren bu dönemde, ArGe faaliyetleri, büyük ölçüde, geliştirme projelerine ve tersine mühendislik (: reverse engineering) yoluyla ürün kopyalamaya odaklanmıştır.

1996'ten itibaren, Ek kısmında özet bilgi verilen 5 yıllık bilim ve teknoloji planları devreye alınmıştır.

2. 4. Çin

2.4.1. Bilimsel ve teknolojik gelişim süreçlerinin tarihine kısa bir bakış

Çin Halk Cumhuriyeti 1953 yılından itibaren beş yıllık genel kalkınma planları uygulamaktadır. Bu uygulamaya, 1962 ile 1965 yılları arasında ekonomide yaşanan olumsuzluklar nedeniyle ara verilmiş, bunun dışında, beş yıllık kalkınma planları düzenli olarak uygulanmıştır. Ülkenin sosyal ve ekonomik gelişimiyle ilgili beş yıllık inisiyatifleri özetleyen bu planların içeriğinde ülkenin sanayileşme sürecinin hızlandırılması, bunu besleyecek araştırma geliştirme ortamlarının ve ilgili eğitim sistemlerinin oluşturulmasına yönelik kılavuzluklar da yer almaktadır. 5 Yıllık Planların sonuncusu, 2021-2025 dönemini kapsayan ve halen yürürlükte olan 14. Beş Yıllık Plandır **[GT (2021)]**. Genel kapsamlı olan beş yıllık planların yanısıra Çin Halk Cumhuriyeti'nde bilimsel ve teknolojik faaliyetler, en etkili olanlarına aşağıda değinilen daha uzun vadeli planlarla ayrıca ele alınmıştır.

Bilim ve Teknolojinin Gelişmesi İçin Uzun Vadeli Plan (1956-1967): "12 Yıllık Bilim Planı" kısa adıyla anılan ilk bilim ve teknoloji planı, Sovyet uzmanların önerisiyle, soğuk savaş ortamında ortaya kondu **[Wang (2015)]**. Mao ve Çu En Lay başta olmak üzere üst düzey devlet yöneticilerinin kendi aralarındaki görüş farklılıklarının, çoğu Batı'da eğitim görmüş bilim insanlarının devrime ne ölçüde sadık olacağına ilişkin şüphelerin ve kapitalist Batı'dan gelebilecek bir saldırıya karşı hızla hazır olma kaygılarının planın biçimlenme sürecinde etkili olduğu belirtilmektedir. Bu planın, Sovyet danışmanlarının ve Batı'da eğitim görüp yurda dönmüş olan Çinli bilim insanlarının katkılarıyla, ama devlet yetkililerinin sürece güçlü katılımlarıyla oluşturulduğu biliniyor.

Tasarlandığı ortamdaki güçlüklere ve içerdiği aşırı çeşitliliğe rağmen 12 Yıllık Bilim Planı'nın önemli ölçüde başarıyla sonuçlandığı konusunda genel bir kabul olduğu görülmektedir.

10 yıllık Bilim-Teknoloji Planı (1963-1972): 12 yıllık planın başarısı, hemen ardından 1963-1972 yıllarını kapsayan ve "10 yıllık Bilim-Teknoloji Planı" olarak anılan yeni bir planın devreye alınmasına neden olmuştur. Ancak, 1966-1976 arasındaki kültür devrimi sırasındaki ve ardından gelen Mao-sonrası yıllardaki çalkantılı siyasal gündem planın kesintilere uğramasına ve dört kez revize edilerek odağının kaybolmasına yol açmıştır **[Chen (2025)] S:72**. Nitekim, "12 Yıllık Bilim Planı"nın uygulanma dönemi içinde kalan 1956-65 yılları arasında, Çin'in bilimsel araştırma harcamalarındaki yıllık ortalama artışın %20,1 olduğu, "10 yıllık Bilim-Teknoloji Planı" dönemini kapsayan 1965-76 yılları arasındaysa %4,2 düzeyinde kaldığı görülmektedir **[Hu et al (2024)] s: 218-219.**

863 Programı (1986-2005): 1986-2000 yılları arasına yönelik olan "Stratejik Yüksek Teknoloji Araştırma ve Geliştirme Programı" ya da daha bilinen adıyla **"863 Programı"**[2] bütüncül ve ayrıntılı yapısı açısından Çin'in bilim ve teknoloji planlaması alanında öne çıkan önemli bir girişimdir. 863 Programı, sonradan yapılan bir süre uzatmasıyla 2005 yılı sonuna kadar sürdürülmüştür.

Program, hükümet organlarına bağlı politika yapıcılarla seçilen 200 bilim-teknoloji uzmanının beş ay süren yoğun toplantıları sonucunda oluşturulmuştur **[JCOM (2012)] s:3**. Çin tarihinde ilk olarak, proje seçimleri ve projelere ayrılacak kaynakların belirlenmesi kararları bilim insanlarına bırakılmış, nihai onay Çin Komünist Partisi politbürosunun düzenlediği genişletilmiş toplantısında onaylanmıştır. Süre uzatımıyla birlikte, 1986-2007 arasında 20 yıldan uzun süren programda, araştırmaların önce 7, sonradan yapılan eklemelerle 9 alanda yoğunlaştırılması benimsenmiştir (Bkz. Çizelge 8).

Program kapsamında 3,3 milyar Çin Yuanı harcama yapılmış, 500 araştırma kurumundan 12000 araştırmacı, 300'ün üzerinde üniversite ve yaklaşık 1000 şirketin katıldığı çalışmalar sonucunda, 20

[2] Planın başlatıldığı Mart 1986'yı Çinliler 86/3 olarak ve daha da kısaltıp 863 olarak andıkları için program bu adla anılıyor.

yılı aşkın sürede, 120 000'den fazla bilimsel yayın, 8 000'den fazla ulusal ve uluslarası patent, 1 800 adet de sınai standart üretilmiştir. Bu büyük başarılara rağmen, 863 Programı'nda bilim insanlarının, yüksek teknolojinin kurulmasının temellerini atma gayesiyle temel ve akademik araştırmalara daha fazla öncelik verdikleri ve sanayileşme için gerekli kapasite ve motivasyonu yaratmayı ikinci plana bıraktıkları belirtilmiştir. Sonuç olarak Çin yönetiminin, bu programların oluşturulmasındaki karar süreçlerinin büyük ölçüde bilim insanlarına bırakılması yerine politika yapıcılarla bilim insanları arasında daha dengeli bir işbirliğinin gerektiği sonucuna vardığı belirtilmektedir **[JCOM (2012)] s: 5**.

Bilim ve Teknolojinin Gelişimi İçin 15 Yıllık Orta-Uzun Vadeli Plan, MLP (2006-2020)

2006 yılında başlatılan ve MLP kısaltmasıyla anılan plan gündeme geldiğinde, Çin'in bilimsel ve teknolojik gelişimi konusunda dört kritik sorun dikkati çekiyordu **[Cao (2006)]**:

- Dikkat çekici ekonomik başarılara karşın ülke yenilikçilik (inovasyon) ve ticari uygulamaya konabilen teknolojiler bakımından zayıf ve dışa bağımlıydı.
- Teknolojik yetenekler, ülkenin su ve diğer doğal kaynaklarının kullanımı, çevrenin korunması ve halk sağlığı ile ilgili ihtiyaçlarını karşılayabilmekten uzaktı.
- Nükleer silah üretimine ve uzay konusundaki ilerlemelere karşın savunma sanayisinde yeni teknolojiler yaratma açısından önemli bir üstünlük yoktu.
- Bilim alanındaki durum beklentilerin gerisindeydi. En parlak araştırmacılar yurtdışına gidiyordu, ülkede çalışanların ise aidiyet ve motivasyon sorunları vardı.

Devlet yönetimi, MLP'nin kurgulanması konusuna yaklaşırken, bir çok güçlüğe rağmen başarılı olan "12 Yıllık Bilim Planı"ndaki yaklaşımdan esinlendiler. Benzer biçimde, öncelikli projelerin ve bunlara yöneltilecek kaynakların belirlenmesinde merkezi hükümetin belirleyici rolünü öne çıkardılar.

15 Yıllık Orta-Uzun Vadeli Plan ya da MLP'nin, hem konulan hedeflere erişilmesi açısından, hem de Çin sanayisinde ve ekonomik büyümesinde yarattığı sıçrama nedeniyle çok başarılı olduğu konusunda gerek Çin'li gerekse yabancı gözlemciler tam bir görüş birliği içindedir **[Sun & Cao (2021)]**.

Bu yargıyı bir kaç veriyle desteklemek uygun olur.

- B&T'deki ilerlemenin ekonomik büyümeye katkısı 2003'te %40,9'ken 2019'da %59,5'a çıkmıştır.
- ABD, AB ve Japonya patent ofislerinden alınan patent sayısı 2005'te 524'ken 2018'de 5323'e çıkmış ve Çin'in sıralamadaki yeri onüçüncülükten üçüncülüğe yükselmiştir.
- Çin'li araştırmacıların yayınlarına verilen uluslararası atıflardaki artış Çin'in sıralamadaki yerini onüçüncülükten ikinciliğe yükseltmiştir.
- Küresel Yenilikçilik (İnovasyon) İndeksi'nde Çin'in 2007'de 29. olan konumu 14.'lüğe yükselmiştir.

Çin'in ArGe harcamaları, %2,5 hedefinin biraz altında da olsa, 2006'daki %1,42 oranından 2020'de %2,4'e yükselerek önemli bir artış göstermiştir. Fakat, daha ayrıntılı bir bakış, 2020 yılında Çin'in 2019'da, ArGe finansmanına harcadığı bu kaynağın sadece %6'sını temel bilimsel araştırmaya, %11,3'ünü uygulamalı bilimsel araştırmaya, kalan kısmını ise geliştirme çalışmalarına ayırdığını gösteriyor. Bu iki parametre açısından ABD'deki sayıların, 2018 yılında, sırasıyla %16,6 ve %19,15 olduğu bildiriliyor. Sonuç olarak, sanayi üretimini artırmak için araştırma harcamalarını kısarak geliştirme çalışmalarına ağırlık verilirken, ülkenin bilimsel, ekonomik ve sosyal geleceğinin tehlikeye atıldığına işaret ediyor.

Diğer taraftan, bu hummalı ArGe ve İnovasyon hamleleri sırasında uygulamaya konulan ve devasa kapsamlara sahip olan çeşitli programların içerdiği alt eylem grupları arasında çelişmeler ve tekrarlamaların olduğu da anlaşılmaktadır. Ayrıca, önemli bir bölümü tüketici odaklı piyasalarda rekabetçi olmak amacıyla yapılan sanayi malı üretimine yönelik ArGe projelerinin yürütülmesinde devlet inisiyatifinin zorluk yarattığı belirtiliyor.

Ancak, şu gözden kaçırılmamalıdır ki Çin'in son 15-20 yıldaki performansı çok heyecan verici ve rakipleri için de bir ölçüde sinir bozucu olmuştur. Bu performansın, Başta Japonya, Güney Kore- ve AB topluluğunun bilim, teknoloji ve inovasyon (BTİ) çalışmalarına yönelik çalışmalarını etkilediği belirtilmektedir **[Strelkava et al (2022)]**.

Ek olarak, ABD'deki Amerikan Sanat ve Bilimler Akademisi'nin 2014 yılında, BTİ planlamalarında, federal seviyede alıncak inisiyatiflerle, daha stratejik ve uzun vadeli yaklaşımların uygulanmasını önermesinde de Çin örneğinin etkili olduğu düşünülmektedir.

İkinci 15 Yıllık Orta-Uzun Vadeli Bilim-Teknoloji Planı, MLP II (2021-2035)

2021 yılında devreye sokulması gereken plan, özellikle Covid-19 pandemisinin engellemesi, ikinci olarak da pandeminin dünya ekonomisindeki etkilerinin nasıl sonuçlar vereceğinin netleşmesi için yeterli zaman geçmesi için beklenmesi gibi nedenlerle ertelenmiştir. Buna karşılık, MLP II'nin ilk beş yıllık hedefleri 2021-2025 yılına yönelik ulusal planı içeren 14. Beş Yıllık Plan'a eklenmiştir. Ayrıca, ülkenin 2035 yılına kadarki daha uzun vadeli vizyonuna da 14. Beş Yıllık Plan'a eklenmiştir.

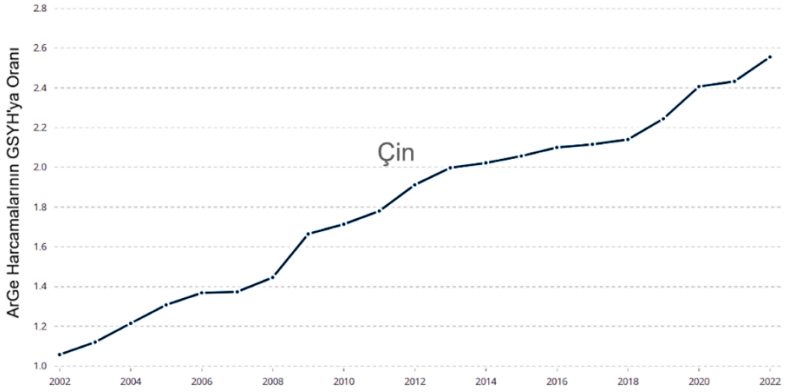
2035 vizyonunda teknolojij ve yenilikçiliğin (inovasyonun) önemi, aya seyahatler, süper bilgisayarlar, kuantum bilgisi ve yüksek hızlı trenlerin önemi kuvvetle vurgulanmakta; diğer bazı konuların yanısıra sanal ağ iletişimine, modern enerji sistemlerine, ilaç ve biyoteknolojiye ve yapay zeka (YZ) çalışmalarına odaklanacak olan yeni ulusal laboratuvarların oluşturulması gereğine değinilmektedir.

MLP II'de önem verileceği belirtilen YZ çalışmalarında, Çin halen açık arayla öncü konumdadır. "2023 Yapay Zeka İndisi Raporu"nda, 2021 yılında YZ konusunda yapılan tüm yayınların %40'ının Çin'den çıktığını bildiriliyor (Birleşik Krallık ve AB toplamı %15, ABD %10). YZ yayınlarına yapılan atıflarda da Çin'li bilim insanları %29'la birinci sırada bulunmaktadır **[Stanford (2023)]**.

Ayrıca, 2015 yılında yayımlanan Onüçüncü 5 Yıllık Plan'da (2016-2020), plana ek olarak Çin'in 2030'a yönelik mega programları da duyuruldu **[UNESCO-Çin (2021)]**.

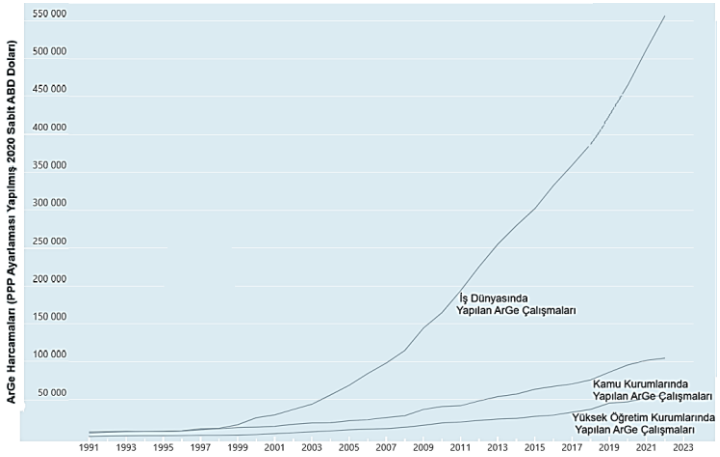
2.4.2. ArGe Ortamına Genel Bir Bakış

Çin'in GSYH içinden ArGe'ye ayırdığı % pay düzenli olarak artmakla birlikte, halen %2,6'ya ulaşan değerle, önde gelen ülkelerdeki %3-3,5 düzeyinin altındadır. Öte yandan, Çin'in GSYH değerindeki çok yüksek artış nedeniyle, ArGe'ye ayırdığı mutlak değer olarak çok hızla arttığını da gözden kaçırmamak gerekir.



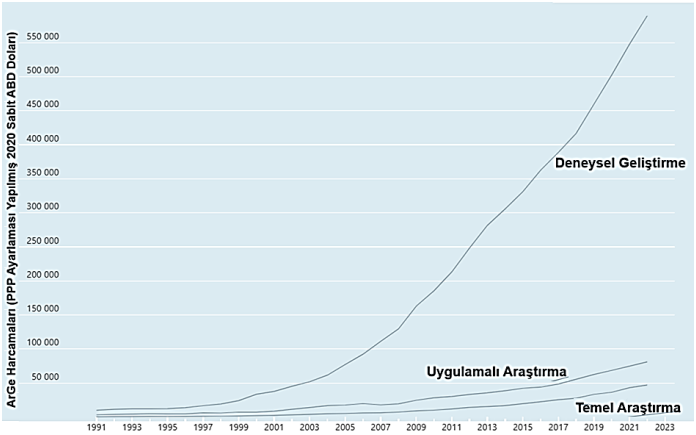
Şekil 22: Çin'in ArGe harcamalarına GSYH'den n ayırdığı pay (2002-2022) **[World Bank (2024)b]**.

Ayrıca, şirketlerin gerek kendi bünyelerinde kurdukları ArGe birimleri üzerinden, gerekse, araştırma kurumları üzerinden ulusal ArGe harcamalarına yaptıkları katkının giderek arttığı görülmektedir. Ancak, bu şirketlerin çoğunun, ya sermaye yapıları nedeniyle doğrudan ya da girdi ve ürün ikmal zincirleri gibi nedenlerle dolaylı yollardan devletle bağlantıları bulunmaktadır. Dolayısıyla, Çin'deki şirketlerin çoğunu ayrı bir mali kaynak kategorisinde değerlendirmek yanlış olur.



Şekil 23 Çin'de ArGe çalışmalarının, ArGe yapan kurumlara dağılımı.

ArGe türü olan, "Temel Araştırma", "Uygulamalı Araştırma" ve "Deneysel Geliştirme"ye Çin'de son 30 yılda ayrılan bütçelere bakıldığında, temel araştırmalara sağlanan destek payının %5'ten %7'ye çıkmasına rağmen hala çok düşük olduğu görülüyor. Bu süreçte temel ve uygulamalı araştırmalar için yapılan harcamalarda küçük artışlar kaydedilmesine karşın, ürüne dönüşmeye yakın çalışmalar olan deneysel geliştirmelere ayrılan payın, giderek büyüyen bir ivmeyle arttığı görülmektedir (Şekil 23).



Şekil 24: Frascati tanımlarında yer alan üç ArGe türü olan, "Temel Araştırma", "Uygulamalı Araştırma" ve "Deneysel Geliştirme"ye Çin'de son 30 yılda ayrılan bütçeler **[OECD (2025)]**.

2.4.3. Bilim ve Teknoloji Ortamını Oluşturan Başlıca Kurumsal Yapılar

Çin'de bilimsel ve teknolojik etkinliklerin planlanması ve yönetimi çok ağırlıklı olarak devlet tarafından yapılmaktadır. Bu kapsamdaki devlet kurumlarının yapıları ve rolleri aşağıda özetlenmeye çalışılmıştır.

(i) Devletin Denetleme ve Kaynak Sağlama Birimleri:

Bilim ve Teknoloji Bakanlığı (MOST); MOST Çin'deki bilim ve teknoloji politikalarını planlamak ve yürütmekten sorumlu en üst devlet aygıtıdır. Araştırma alanlarıyla ilgili öncelikleri belirler ve kaynak tahsisini yapar

Çin Bilimler Akademisi (CAS): 1949'da kurulan ve bilimsel araştırma etkinliklerinin yönetilmesinden sorumlu en üst kurumdur. CAS diğer ülkelerdeki Bilimle Akademileri'nden farklı olarak, bilimsel ve teknolojik araştırmaların ülke genelinde yönlendirilmesinden ve yönetiminden sorumludur. Bu bağlamda, MOST'un bilim ve teknoloji alanlarına ayırdığı fonların büyük bölümü CAS tarafından projelere paylaştırılır. CAS ayrıca, Çin içinde 216, Çin dışında da 10 araştırma merkezi ile ulusal ArGe çalışmalarına altyapı ve örgütlenme açısından da zemin hazırlar.

Çin Ulusal Doğa Bilimleri Vakfı (NSCF): MOST'un temel doğa bilimlerine tahsis ettiği fonların proje temelinde dağıtımında, CAS'ın yanısıra NSCF de etkilidir

Sonuç olarak, Çin'de bilimsel ve teknolojik faaliyetlerin yürütülmesinden ve bunlara mali kaynak bulunması konusundaki en üst düzeydeki üç devlet kurumu MOST, CAS ve NSCF'dir

(ii) Eğitim ve Araştırma Kurumları:

Yüksek Öğretim Kurumları: Çin'de lisans düzeyinde eğitim veren üniversite sayısının, 2022 sonu itibarıyla 3197 olduğu, 827 kurumun da yüksek lisans ve doktora eğitimi verdiği bildirilmektedir **[MOE (2023)]**. *Academic Ranking of World Universities* 2023 raporuna göre dünyadaki en iyi 1000 üniversite içindeki Çin üniversitesi sayısı 214'tür. Bu sayıyla Çin, ABD'nin 255 üniversiteyle sürdürdüğü liderlik konumunu giderek tehdit etmektedir.

Araştırma Kurumları: Çin'de 1980'li yıllarda kurulmaya başlanan ve *Devlet Anahtar Laboratuvarları (SKL)* olarak anılan kurumlar, zaman içinde, araştırma merkezlerine dönüşmüşlerdir. 2022 tarihli bir raporda, 469 tane SKL olduğu bildirilmektedir. Bu kurumların 184'ünün işletmelerle bağlantılı, 285'inin ise devlet tarafından çalıştırılan yüksek donanımlı araştırma merkezleri olduğu bildiriliyor **[Weinstein E (2022)]**. Bu merkezlerin çalışma alanlarına göre dağılımı Şekil 8'de verilmiştir.

SKL adıyla anılan araştırma merkezlerinin dışında, Eğitim Bakanlığı (MOE) bünyesinde 480 ve CAS bünyesinde 216 adet yine çok yüksek donanımlı araştırma merkezleri olduğu biliniyor.

Diğer taraftan, Çin hükümeti, işletmelerin de kendi Anahtar Laboratuvarını kurmalarını destekliyor ve bunların sayısının giderek arttığı da belirtiliyor.

Ayrıca, bölgelerin kalkınma ve inovasyon ihtiyaçlarına odaklı çalışan, yerel yönetimlerce yönetilen çok sayıda araştırma merkezlerinin çalıştığı da bildiriliyor. Çin'deki araştırma ortamını tamamlamak için bir ekleme daha yapmak gerekir:

Çin Bilim ve Teknoloji Bakanlığının 1988 yılında başlattığı Torch (: Meşale) Programı, ülkede yüksek teknoloji alanındaki girişimleri güçlü bir biçimde hızlandırmıştır. Başlatılan süreç büyük bir başarı öyküsüne dönüşmüştür. Merkezi hükümetin kurduğu sınai teknoparkların sayısı 2021 yılı itibarıyla 1400'ü geçmiştir. Bu teknoparklarda bulunan 13 000'in üzerindeki kuluçkalıkta kurulan "başlangıç aşamasındaki şirket (start-up)" sayısı da 600 000'in üzerine ulaşmıştır. Bu şirketler ülkenin sınai üretim sektöründeki işgücünün %40'ını barındırmakta. Çin'in GSYH'sinin %10'unu ve Çin'e gelen doğrudan yabancı yatırımın %33'ünü sağlamaktadır **[Kahn et al (2021)]** ve **[Hu et al (2023)]**. Öte yandan, söz konusu girişimlerde son yıllarda arttığı gözlemlenen siyasetçi bağlantılarının bu ortamın liyakat temelinde biçimlenmesini olumsuz etkilediğine ve etkinliği düşürdüğüne dikkat çekiliyor **[Hu et al (2023)]**.

2.4.4. Bilimsel ve Teknolojik Gelişmeye Yön Veren Plan ve Programlar

(i) Beş Yıllık Kalkınma Planları: Çin Halk Cumhuriyeti 1962 ile 1965 yılları arasında ekonomide yaşanan olumsuzluklar nedeniyle araverdiği üç yıldışında, 1953 yılından itibaren beş yıllık genel kalkınma planları uygulamaktadır. 5 Yıllık Planların sonuncusu, 2021-2025 dönemini kapsayan 14. Beş Yıllık Plandır **[GT (2021)]**.

(ii) Bilim ve Teknolojinin Geliştirilmesine Yönelik Programlar:

Bilim ve teknoloji gelişim tarihçesine bakarken, 1956 ile 2020 yılları arasını kapsayan dört plandan söz edilmişti:

-Bilim ve Teknolojinin Gelişmesi İçin Uzun Vadeli Plan (1956-1967): "12 Yıllık Bilim Planı"

-10 yıllık Bilim-Teknoloji Planı (1963-1972):

-863 Programı (1986-2005):

-Bilim ve Teknolojinin Gelişimi İçin Orta-Uzun Vadeli Plan, MLP (2006-2020):

2020'den sonra, yine uzun vadeli, 15 yıllık, yeni bir plan devreye konulmuştur.

İkinci 15 Yıllık Orta-Uzun Vadeli Bilim-Teknoloji Planı, MLP II (2021-2035)

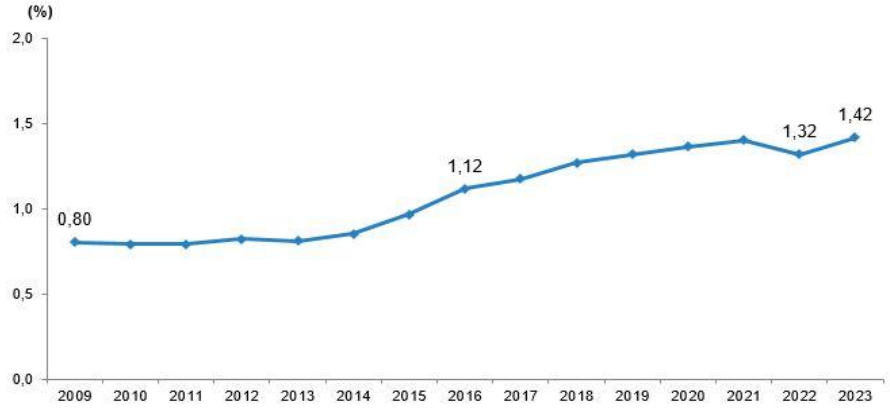
2021 yılında devreye sokulması gereken plan, özellikle Covid-19 pandemisinin engellemesi, ikinci olarak da pandeminin dünya ekonomisindeki etkilerinin nasıl sonuçlar vereceğinin netleşmesi için yeterli zaman geçmesi için beklenmesi gibi nedenlerle ertelenmiştir. Buna karşılık, MLP II'nin ilk beş yıllık hedefleri 2021-2025 yılına yönelik ulusal planı içeren 14. Beş Yıllık Plan'a eklenmiştir. Ayrıca, ülkenin 2035 yılına kadarki daha uzun vadeli vizyonuna da 14. Beş Yıllık Plan'a eklenmiştir.

2035 vizyonunda teknolojij ve yenilikçiliğin (inovasyonun) önemi, aya seyahatler, süper bilgisayarlar, kuantum bilgisi ve yüksek hızlı trenlerin önemi kuvvetle vurgulanmakta; diğer bazı konuların yanısıra sanal ağ iletişimine, modern enerji sistemlerine, ilaç ve biyoteknolojiye ve yapay zeka çalışmalarına odaklanacak olan yeni ulusal laboratuvarların oluşturulması gereğine değinilmektedir.

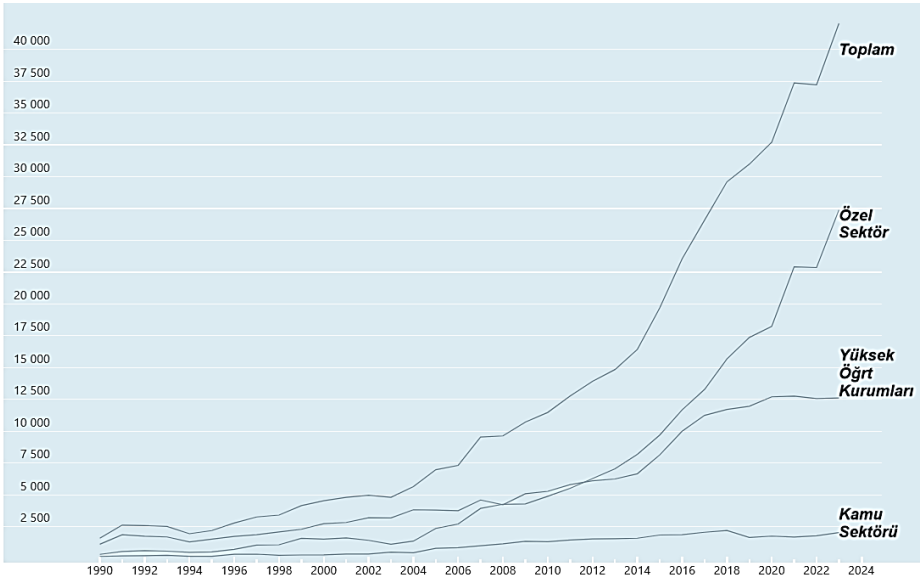
MLP II'de önemle yer alacağı belirtilen yapay zeka çalışmalarında, Çin halen açık arayla öncü konumdadır. "2023 Yapay Zeka İndisi Raporu"nda, 2021 yılında yapay zeka konusunda yapılan tüm yayınların %40'ının Çin'den çıktığını bildiriliyor (Birleşik Krallık ve AB toplamı %15, ABD %10). Yapay zeka yayınlarına yapılan atıflarda da Çin %29'la birinci sırada bulunmakta **[Stanford (2023)]**.

2.5. Türkiye

Türkiye'de ağırlıklı olarak üniversitelerde ve kamu kurumlarında yapılagelen ArGe faaliyetlerine GSYH'den ayrılan payın 2008 yılında yürürlüğe giren 5746 sayılı teşvik yasasının ardından 2014 yılı sonrasında hızlı bir biçimde yükseldiği görülmektedir **[TÜİK (2025)]**

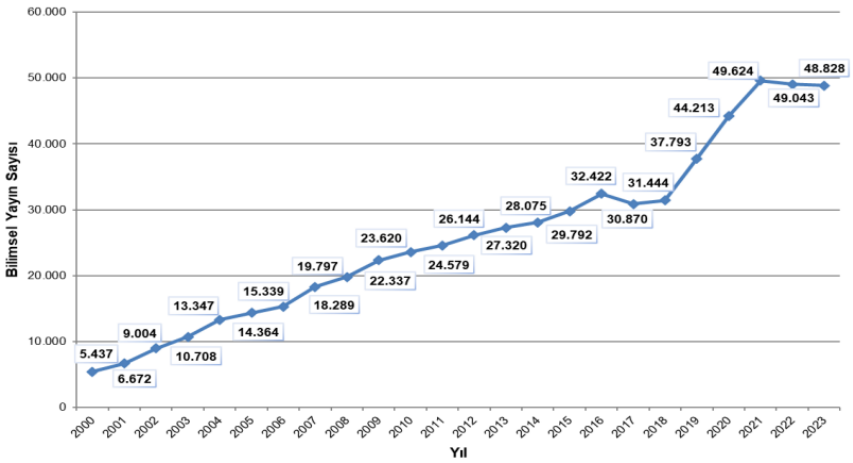


Şekil 25: Türkiye'de Ar-Ge harcamasının GSYH içindeki payı, 2009-2023



Şekil 26: Türkiye'deki ArGe faaliyetlerine ayrılan parasal kaynağın son 35 yılda ppp ayarı yapılmış sabit ABD Doları cinsinden değişimi ve araştırmayı yapan kesimlere dağılımı **[OECD (2025b)]**

2000'li yıllarda Türkiye kaynaklı yayın sayılarında, özellikle 2018'den sonra daha da hızlanan bir artış dikkati çekmektedir. Buna karşın, 1981-2006 yıllar arasındaki yayınlar tarandığında, Türkiye kaynaklı yayınlara yapılan atıf sayılarını ve bunların yarattığı etki değerlerini olumlu değerlendirmek mümkün olmamaktadır (Çizelge 13).



Şekil 27: Türkiye kaynaklı bilimsel yayın sayıları **[TÜBİTAK (2024)]**

Çizelge 13: Türkiye dahil çeşitli ülkelerin 2010-15 arası bilimsel yayın verileri **[TÜBİTAK (2016)]**

Ülke	Yayın Sayısı	Atıf Sayısı	Etki Değeri	Atıf Alan Yayın Oranı
OECD Toplam	9508749	53838471	5.66	56.1
EU-28 Toplam	4419065	25822093	5.84	57.6
ABD	3660831	25205971	6.89	55.73
BRIC Toplam	2648322	11885243	4.49	55.31
ÇİN	1678221	8139572	4.85	55.3
İNGİLTERE	904456	6352959	7.02	56.05
ALMANYA	858831	6514108	7.58	62.07
JAPONYA	652183	3662262	5.62	59.72
FRANSA	582232	4319788	7.42	62.69
KANADA	546398	3892582	7.12	60.52
ITALYA	524539	3570044	6.81	62.13
İSPANYA	445863	2975460	6.67	61.19
AVUSTURALYA	443975	3052416	6.88	61.48
HİNDİSTAN	413757	1775568	4.29	57.39
GÜNEY KORE	376440	2054412	5.46	61.15
HOLLANDA	311597	2795449	8.97	65.1
BREZİLYA	293359	1185432	4.04	56.8
RUSYA	224230	783551	3.49	50.2
İSVİÇRE	222263	2193903	9.87	66.34
TAYVAN	211864	1097771	5.18	60.99
TÜRKİYE	204216	674332	3.30	51.34
İSVEÇ	191948	1613346	8.41	66.48
POLONYA	184663	828037	4.48	57.6
İRAN	175956	707210	4.02	59.73
BELÇİKA	169514	1390139	8.2	64.08
İSKOÇYA	129144	1083837	8.39	59.94
DANİMARKA	126091	1142311	9.06	66.14
AVUSTURYA	121638	919986	7.56	60.56
PORTEKİZ	108700	627456	5.77	58.08
İSRAİL	107906	788674	7.31	61.62
ÇEK CUMH.	103548	513636	4.96	52.91
YUNANİSTAN	95806	591990	6.18	59.76
NORVEÇ	93206	716013	7.68	65.56
FİNLANDİYA	93063	754551	8.11	66.24

MEKSİKA	91874	420611	4.58	54.64
GÜNEY AFRİKA	83869	468493	5.59	57.74
ROMANYA	79597	232692	2.92	40.46
İRLANDA	75264	514442	6.84	53.93
YENİ ZELANDA	70734	483719	6.84	63.81
ARJANTİN	64595	359516	5.57	61.26
S.ARABİSTAN	61576	341558	5.55	60.92
MISIR	57810	242818	4.2	58.91
ŞİLİ	48272	283131	5.87	58.99
PAKİSTAN	45488	185788	4.08	57.05
BULGARİSTAN	19003	96236	5.06	52.94
ENDONEZYA	16746	58884	3.52	43.84
İZLANDA	7652	84397	11.03	64.86
LÜKSEMBURG	7349	45398	6.18	59.59
KAZAKİSTAN	5023	9966	1.98	33.76
AZERBEYCAN	3532	19815	5.61	46.8
ÖZBEKİSTAN	2683	7163	2.67	44.76
SURİYE	2236	10008	4.48	61.36
KIRGIZİSTAN	675	2539	3.76	49.19
TÜRKMENİSTAN	120	486	4.05	62.5

3. Sonuç Niteliğindeki Çıkarımlar

Dört ülkeyle ilgili incelemelerin ve Türkiye ile ilgili değinilerin sonucunda, üzerinde durulmaya değer bulunan noktaların başlıcalarını şöyle özetlemek mümkün olmaktadır:

- Ülkelerin her birinin, ulusal kalkınma planlarının yanı sıra, süreleri ülkeden ülkeye dört ile 15 yıl arasında değişen araştırma planları bulunmaktadır. Plan dönemlerinin uzunluğu açısından Çin öne çıkmaktadır.
- İncelenen ülkelerdeki toplam arge faaliyetlerinin daha büyük bölümü sanayi şirketlerinin bünyesindeki araştırma kurumlarında yürütülmektedir.
- İncelenen ülkelerdeki arge faaliyetlerine verilen mali desteğin net biçimde daha büyük bölümü üretim şirketlerince sağlanmaktadır. Bu şirketlerin özel sektör bünyesinde olduğu ABD, Almanya ve Japonya gibi ülkelerde, devletin bu konudaki yönlendirmesi, merkezi arge planlaması aracılığıyla, şirketlerden akan fonların öncelikle kullanılacağı araştırma alanlarının belirlenmesinde olmaktadır. Çin'de ise, şirketler büyük ölçüde devlet kontrolunda olduğu için, devletin alan önceliklerinin belirlenmesindeki rolü daha dolaysız olmaktadır.
- Öncelikli araştırma alanlarının belirlenmesi sürecinde, devletin ilgili yönetim birimlerinin üretim şirketleriyle, bunların sektör örgütleriyle ve ülkedeki tüm araştırma enstitüleri ve üniversitelerle uzun ve kapsamlı müzakereler yapıldığı anlaşılıyor. Bu müzakerelerde dört ülkenin her birinin farklı rotalardan ilerlediği, Almanya'da izlenen müzakere ve ikna rotalarının diğerlerinden çok daha girift ve karmaşık olduğu dikkati çekmektedir.
- Şirketlerin sağladığı fonların çoğunun, şirketlerin arge birimlerinde ve daha çok ürün tasarımına yönelik olarak kullanıldığı görülmektedir.
- Devletlerin doğrudan sağladığı ve toplam içindeki payları daha düşük olan fonların ise daha ağırlıklı olarak temel araştırmaya ayrıldığı görülmektedir.
- Arge'ye ayrılan GSYH yüzdelerinin Çin dışında %3-3,5 düzeyinde olduğu (ABD: %3,45, Almanya: %3,14, Japonya: %3,37), bu oranın Çin'de %2,40'ta kaldığı görülmektedir.

- Bu arge paylarının temel harcamaya ayrılan bölümünün ABD'de %15, Almanya'da %14, Japonya'da %12, Çin'de ise %6 civarında olduğu görülüyor. Buradan. Çin'in yüksek ekonomik büyümeyi destekleme amaçlı bir arge stratejisini benimsediği. bunun ise geleceğe yatırım konusunda bir zaafiyete işaret ettiği dikkati çekmektedir.
- Türkiyenin GSYH'den ArGe'ye ayırdığı payın 2013 yılından itibaren arttığı görülmektedir.
- Bilimsel ve teknolojik yayın sayılarında da artış dikkati çekmekte, ancak Türkiye'nin yayınlara yapılan atıf sayısının ve yayınların etki değerinin gerek dünya ortalamasının gerekse daha az sayıda yayın yapan bir çok ülkenin gerisinde kalması yayın kalitesiyle ilgili bir soruna işaret etmektedir.

KAYNAKLAR

[1] [World Bank (2024)a]: Veriler inşaat sanayisi üretimini de içermektedir. https://data.worldbank.org/indicator/NV.IND.TOTL.CD?end=2024&locations=DE-CN-JP-US-TR&start=2000 **(**Verilere 06.08.2024 tarihinde erişilmiştir).

[2] [WIPO (2025)]: WIPO IP Statistics Data Center, https://www3.wipo.int/ipstats/ips-search/search-result?type=IPS&selectedTab=patent&indicator=10&reportType=11&fromYear=2003&toYear=2023&ipsOffSelValues=CN.US.GB.JP.DE.KR.IN.TR&ipsOriSelValues=&ipsTechSelValues=900 (06.08.2025 tarihinde erişilmiştir.)

[3] NSB [2024]: National Science Board, *Science and Engineering Indicators*, https://ncses.nsf.gov/pubs/nsb202333/publication-output-by-region-country-or-economy-and-by-scientific-field , **(**Verilere 06.08.2024 tarihinde erişilmiştir).

[4] [Nippon (2021)]: Nippon.com internet sitesi. 09.11.2023 tarihinde erişilmiştir. https://www.nippon.com/en/japan-data/h01767/

[5] [GOV.UK (2025)]: Department for Science, Innovation & Technology, International comparison of the UK research base, 2025, 08.08.2025 tarihinde erişilmiştir. https://www.gov.uk/government/publications/international-comparison-of-the-uk-research-base-2025/international-comparison-of-the-uk-research-base-2025#research-outputs

[6] [Nippon (2021)]: Nippon.com internet sitesi. 09.11.2023 tarihinde erişilmiştir. https://www.nippon.com/en/japan-data/h01767/

[7] [Sun & Cao (2021)]: Sun Y & Cao C. Planning for science: China's "grand experiment" and global implications, Humanities and Social Sciences Communications, (2021. 8:215. https://www.nature.com/articles/s41599-021-00895-7

[8] [World Bank (2024b)]: Research and development expenditure (% of GDP), World Bank Data, 07.08.2025 tarihinde erişilmiştir.

https://data.worldbank.org/indicator/GB.XPD.RSDV.GD.ZS?end=2022&locations=CN-DE-JP-KR-US-GB-TR&name_desc=true&start=2001

[9] World Bank (2024c)]: GDP (constant 2015 US$), World Bank Data, 07.08.2025 tarihinde erişilmiştir. https://data.worldbank.org/indicator/NY.GDP.MKTP.KD?end=2022&locations=CN-VG-JP-DE-KR-TR-GB-US&start=2002

[10] OECD (2025)]: OECD Data Explorer, https://data-explorer.oecd.org/vis?lc=en&df[ds]=DisseminateFinalDMZ&df[id]=DSD_RDS_GERD%40DF_GERD_TORD&df[ag]=OECD.STI.STP&df[vs]=1.0&dq=USA%2BGBR%2BDEU%2BKOR%2BJPN%2BTUR%2BCHN.A.._T..._T...USD_PPP.Q&pd=2002%2C2022&to[TIME_PERIOD]=false&vw=tb&lb=nm

[11] [Li (2029)]: Li I, Trade War Could Drive Tech Innovation in China: Analysts, May 29, 2019. Caixin Global internet sitesi, 30 Kasım 2023 tarihinde erişilmiştir. https://www.caixinglobal.com/2019-05-29/trade-war-could-drive-tech-innovation-analysts-101421328.html

[12] [OECD (2023)]: OECD.stat internet sitesi, 3 Aralık 2023 tarihinde erilimiştir (site 2023 sonunda erişime kapanmıştır.) https://stats.oecd.org/Index.aspx?DataSetCode=GERD_TORD#

[13] [Taylor(2024)]: A Surge in US R&D Spending**,** 09.08.2025 tarihinde erişilmiştir. https://conversableeconomist.com/2024/10/17/a-surge-in-us-rd-spending/

[14] [WIPO (2024): Bonaglia et al, End of Year Edition – Against All Odds, Global R&D Has Grown Close to USD 3 Trillion in 2023, https://www.wipo.int/web/global-innovation-index/w/blogs/2024/end-of-year-edition

[15] [CAS (2023)]: Chinese Academy of Sciences İnternet Sitesi, 11 Kasım 2023 tarihinde erişilmiştir, https://english.cas.cn/

[16] [JCOM (2012)]: Wen Ke. Exploring work: the interaction between scientists and policy-makers. Case study of 863 Plan of China, Journal of Science Communication (JCOM) 11(3). pp:1-6. Sept 2012. https://jcom.sissa.it/article/pubid/Jcom1103(2012)C04/

[17] [Weinstein E (2022)]: Weinstein E et al. Data Brief: China's State Key Laboratory System. A View into China's Innovation System. 2022. https://cset.georgetown.edu/wp-content/uploads/CSET-Chinas-State-Key-Laboratory-System.pdf

[18] [Hu et al (2023)]: Hu Y et al. Performance management challenges at Chinese business incubators: A systematic literature review, Technological Forecasting & Social Change. 190 (2023) 122414. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040162523000999#:~:text=As%20of%202022%2C%20Chinese%20government.approximately%2013%2C000%20designated%20incubation%20facilities.

[19] [Kahn et al (2021)]: Kahn ME et al, Do political connections help or hinder urban economic growth? Evidence from 1.400 industrial parks in China, Journal of Urban Economics. Vol 121, Jan 2021. 103289. https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0094119020300607

[20] [UNESCO-Çin (2021)]: Unesco Science Report 2021. Ch 23: China. erişim tarihi: 01.12.2023. https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000377478/PDF/377478eng.pdf.multi

[21] [MOE (2023)]: Ministry of Education internet sitesi. Educational Statistics in 2021**.** 12 Kasım 2023 tarihinde erişilmiştir http://en.moe.gov.cn/documents/statistics/2021/national/202301/t20230104_1038056.html

[22] GT (2021)]: Global Times İnternet sitesi. 12 Kasım 2023 tarihinde erişilmiştir. https://www.globaltimes.cn/page/202103/1217749.shtml

[23] [Wang (2015)]: Wang Z, The Chinese developmental state during the Cold War: the making of the 1956 twelve-year science and technology plan, History and Technology. 2015. Vol. 31. NO. 3. 180–205. 12 Kasım 2023 tarihinde erişilmiştir. file:///C:/Users/hp/Downloads/12yearplan.pdf

[24] [Cao (2006)]: Cao C et al, China's 15-year science and technology plan, Physics Today Dec 2006, 39-43. 12 Kasın 2023 tarihinde erişilmiştir. https://www.researchgate.net/publication/242704112_China's_15-year_Science_and_Technology_Plan

[25] [Strelkava et al (2022)]: Strelkava et al, The End of "Learning from The West" Trends in China's Contemporary Science Policy", Max Planck Institue for History of Science, Observations No:6. 2022, https://www.mpiwg-berlin.mpg.de/sites/default/files/2022-10/Observation%206_The%20End%20of%20Learning%20from%20the%20West%3F%20Trends%20in%20China%E2%80%99s%20Contemporary%20Science%20Policy_2022_online.pdf

[26] [WIPO (2022)]: World Intellectual Property Organization – WIPO Video Sunumu. https://www.youtube.com/watch?v=WTXXY_LNywU

[27] [OSTP (2023)]: White House Sets Research Priorities for Fiscal Year 2025 https://ww2.aip.org/office-science-technology-policy

[28] [Harris (2023)]: How Many Colleges & Universities in the US (2023 update). Harris R. Nutmeg Education internet sitesi. erişim tarihi: 28.11.2023. https://nutmegeducation.com/how-many-colleges-are-in-the us#:~:text=The%20United%20States%20has%20approximately.%2C%20and%20private%20for%2Dprofit.

[29] [Appily(2023)]: Appily.com. internet sitesi, erişim tarihi: 28.11.2023**.** https://www.appily.com/guidance/articles/finding-your-college/what-is-a-research-university#:~:text=It's%20a%20Small%20Club.that%20belong%20in%20this%20category.

[30] [AEI (2015)]: James Pethokoukis, The Long Decline of US Research Spending, American Enterprise Institute internet sitesi, Oct. 19, 2015, https://www.aei.org/technology-and-innovation/the-long-decline-of-us-research-spending/

[31] [Carnegie (2023)]: Carnegie Classification of Institutions of Higher Education internet sitesi, erişim tarihi: 28.11.2023**.** https://carnegieclassifications.acenet.edu/

[32] [NSB (2022)]: National Science Board. The State of U.S. Science and Engineering 2022, erişim tarihi: 28.11.2023. https://ncses.nsf.gov/pubs/nsb20221/u-s-and-global-research-and-development

[33] [Gelling (2016)]: Gelling V. Collaborations between Industry and Academia: Navigating a Complicated Landscape, Paintistanbul 2016, İstanbul.

[34] [NSF (2018)]: NSF Strategic Plan 2018-2022. https://www.nsf.gov/pubs/2018/nsf18045/nsf18045.pdf

[35] [BMBF (2021)]: Almanya Federal Eğitim ve Araştırma Bakanlığı (Bundesministerium für Bildung und Forschung. BMBF) internet sitesi, The German Research Landscape, An Initiative of Federal Ministry of Education and Research", 2021. 28 Kasım 2023 tarihinde erişilmiştir. https://www.research-in-germany.org/website/public/epapers/german-research-landscape/epaper/ausgabe.pdf

[36] [CEIC (2023)]: CEIC Data İnternet sitesindeki veriler, erişim tarihi: 01.12.2023. https://www.ceicdata.com/en/germany/gross-domestic-expenditure-on-research-and-development-oecd-member-annual/de-businessfinanced-gerd--of-gdp

[37] *[OECD (2022)]:* OECD Reviews of Innovation Policy: Germany 2022,

https://www.oecd.org/en/publications/2022/10/oecd-reviews-of-innovation-policy-germany-2022_34a18c3c/full-report/component-10.html#chapter-d1e7291

[38] [Keck (1993)]: Keck O, The National System for Technical Innovation in Germany, "Nelson. Richard R (Ed). "The National System for Technical Innovation in Germany -A Comparative Study", Oxford University Press, NY. 1993 içinde, s: 115-158.

[39] [DFG (2023)]: Deutsche Forschungsgemeinschaft internet sitesi, 10.08.2025 tarihinde erişilmiştir, https://www.dfg.de/en/news/facts-figures

[40] [Helmholtz (2023)]: Helmholtz internet sitesi erişim tarihi: 02.12.2023.

https://www.helmholtz.de/en/

[41] [Max Planck (2023)]: Max Planck Gesellschaft internet sites, erişim tarihi: 02.12.2023

[42] [Leibniz (2023)]: Leibniz Association internet sitesi, erişim tarihi: 02.12.2023. https://www.leibniz-gemeinschaft.de/en/

[43] [NSF (2022)]: NSF Strategic Plan 2022-2026, erişim tarihi: 29.11.2023. https://www.nsf.gov/news/special_reports/strategic_plan/

[44] [Fraunhofer (2023)]: Fraunhofer Gesellschaft internet sitesi, erişim tarihi: 02.12.2023. https://www.fraunhofer.de/en.html

[45] [Fraunhofer (2015)]: Statue of the Fraunhofer Gesellschaft, erişim tarihi. 29.11.2023. https://www.fraunhofer.de/content/dam/zv/en/documents/Statute-of-the-Fraunhofer-Gesellschaft.pdf

[46] [Stanford (2023)]: Stanford University, Artificial Index Report 2023, erişim tarihi: 03.12.2023. https://aiindex.stanford.edu/wp-content/uploads/2023/04/HAI_AI-Index-Report_2023.pdf

[47] [UNESCO-Japonya (2021)]: Unesco Science Report 2021, Ch 24: Japan, erişim tarihi: 03.12.2023. https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000377479/PDF/377479eng.pdf.multi

[48] [Statista (2023)]: statista.com internet sitesi, erişim tarihi: 03.12.2023. https://www.statista.com/statistics/263578/gross-domestic-product-gdp-of-japan/

[49] [CSTI [2010)]: Japan's Science and Technology Basic Policy Report, Council for Science and Technologj Policy, Dec 24. 2010, erişim tarihi. 08.12.2023. https://www8.cao.go.jp/cstp/english/basic/4th-BasicPolicy.pdf

[50] [DWIH (2021)]: Fumikazı S, Japan's New Science, Technology and Innovation Basic Plan, erişim tarihi: 02.12.2023. https://www.dwih-tokyo.org/files/2021/03/210309_Sato_Presentation-STI-BasicPlan_klein.pdf

[51] [Goto & Motohashi (2009)]: Goto A. Motohashi K, Technology Policies in Japan: 1990 to the Present, 21st Century Innovation Systems for Japan and the United States: Lessons from a Decade of Change: Report of a Symposium. Washington. DC: The National Academies Press, erişim tarihi: 09.12.2023. https://nap.nationalacademies.org/read/12194/chapter/4

[52] [DWIH (2023)]: DWIH Tokyo internet sitesi. The Japanese Research Landscape, erişim tarihi: 10.12.2023, https://www.dwih-tokyo.org/en/the-japanese-research-landscape/

[53] [Otsubo (2007)]: Otsubo S, Post-war Development of the Japanese Economy. April 2007, GSID, Nagoya University, erişim tarihi: 02.12.2023. https://www.gsid.nagoya-u.ac.jp/sotsubo/Postwar_Development_of_the_Japanese%20Economy(Otsubo_NagoyaU).pdf

[54] [Odagiri & Goto (2023)]: Odagiri H. Goto A. "The Post-War Technological Progress and Government Policies", "Technology and Industrial Development in Japan" içinde 3. Bölüm, Oxford University Press, 1996

[55] [Chen (2025)]: Chen Z, Chinas Medium and Long-Term Science and Technology Program: History and Philosophy, Springer Int., 2021,

[56] [Hu et al (2024)]: Hu et al, " From Backwardness to a Great Tech Power, the Chinese Modernization of Science and Technology", "Study on the National Conditions of Modernization with Chinese Characteristics", Springer Nature, 2025, https://link.springer.com/book/10.1007/978-981-97-7447-0

[57] [TÜİK (2025)]: Araştırma-Geliştirme Faaliyetleri Araştırması, 2023 https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Arastirma-Gelistirme-Faaliyetleri-Arastirmasi-2023-53803

[58] [OECD (2025b)]: Gross domestic expenditure on R&D by sector of performance and source of funds, https://data-

explorer.oecd.org/vis?lc=en&df[ds]=dsDisseminateFinalDMZ&df[id]=DSD_RDS_GERD%40DF_GERD_SOF&df[ag]=OECD.STI.STP&df[vs]=1.0&dq=TUR.A..T.T.....XDC.&pd=1990%2C2023&to[TIME_PERIOD]=false&vw=tl

[59] [TÜBİTAK (2024)]: TÜBİTAK Haber Bülteni, 31 Mayıs 2024, https://tubitak.gov.tr/sites/default/files/2024-05/Milyon_Kisi_Basina_Dusen_Bilimsel_Yayin_Sayisi_Haber_Bulteni_2023.pdf

[60] [MMO (2007)]: Mühendis ve Makina, TMMOB MMO Yayını, Cilt : 49, Sayı: 576, Sayfa 45, https://www.mmo.org.tr/sites/default/files/dd48ab31d016ffc_ek.pdf

[61] [TÜBİTAK (2016)]: Dünya-Ülkeler-ve-Gruplar-Bilimsel-Yayın-Sayısı-2010-15, https://cabim.ulakbim.gov.tr/wp-content/uploads/sites/4/2016/07/D%C3%BCnya-%C3%9Clkeler-ve-Gruplar-Bilimsel-Yay%C4%B1n-Say%C4%B1s%C4%B1-2010-2015.pdf

EKLER

1. Almanya'daki ArGe plan ve programlarıyla ilgili ek bilgiler

BMBF'NİN YAYIMLADIĞI ALMANYA ARGE POLİTİKASI

1. **Çerçeve Programları**

Almanya 2025 yılına kadar ArGe harcamalarının GSYH içindeki payını %3,5' çıkaracaktır. Yüksek Teknoloji Stratejisi gibi çerçeve programlar kaynak aktarılacak öncelikli alanları tanımlar.

1.1. Araştırma ve Yenilikçilik için Gelecek Stratejisi

Federal hükümetin yenilikçilik politikası hedefleri

1.1.1. Teknolojik liderlik için mücadele et.

1.1.2. Araştırma sonuçlarının uygulamaya aktarılmasını geliştir.

1.1.3. Toplumun daha teknolojiye açık hale gelmesi için çaba harca.

1.1.4. Şu altı alandaki dönüşüm süreçlerine aktif önderlik et: (1) Kaynakların bilinçi yönetimi ve hareketlendirilmesi, (2) İklimin ve biyoçeşitliliğin korunması, (3) Sağlık, (4) Dijital ve teknoloji açıdan kendine yeterlilik, (5) Uzay ve deniz araştırmaları, (6) Toplumsal dayanıklılık.

1.1.1. Şu altı alandaki dönüşüm süreçlerine aktif önderlik et: (1) Kaynakların bilinçi yönetimi ve hareketlendirilmesi, (2) İklimin ve biyoçeşitliliğin korunması, (3) Sağlık, (4) Dijital ve teknoloji açıdan kendine yeterlilik, (5) Uzay ve deniz araştırmaları, (6) Toplumsal dayanıklılık.

2. Uluslararasılaşma Stratejisi

2.1. Parlak yabancı beyinlerin Almanya'ya gelmesini, Alman bilim insanlarının dış ülkelere gitmesini teşvik edecek koşulları yarat.

2.2. KOBİ'ler başta olmak üzere şirketleri yenilikçilik konusuna uluslararası işbirliklerine girmeye özendir.

2.3. Sanayileşmiş ve yükselen partner ülkelerdeki işgücünün mesleki eğitim düzeyini yükseltecek adımlar at.

2.4. Yükselen ve gelişmekte olan ülkelerle küresel bilgi toplumunu gelişimi için çalış.

2.5. İklim, sağlık, gıda güvenliğigibi küresel sorunlar karşısında, Avrupa ve Dünya öleçğindeki birliktelikleri teşvik et.

3. Eğitim ve Bilim Diplomasisi

4. Üniversiteler Dışındaki Araştırma Kurumlarına Kaynak Planlaması Yapılması

4.1. Federal Hükümet, Eyaletler, Alman Araştırma Vakfı ve Dört Büyük Araştırma Kurumu Arasında Araştırma ve Yenlikçilik (İnovasyon) Anlaşması

4.1.1. Dinamik gelişmenin teşvik edilmesi

4.1.2. Bilginin ekonomiye ve topluma aktarılması

4.1.3. Enstitüler, üniversiteler ve şirketler arasındaki ilişki ağlarının geliştirilmesi

4.1.4. Parlak beyinleri cezbedilmesi ve elde tutulması

4.2. Araştırma altyapılarının güçlendirilmesi

4.3. Bilim Kurumlarıyla Sanayi Arasındaki İşbirliğinin geliştirilmesi

4.3.1. "Go Cluster" programlarının sürdürülmesi

4.3.2. Gelecek için bilim ve sanayi kurumlarına coğrafi kümeler oluşturt.

4.3.3. Almanya'nın zayıf bölgelerinde, bölgesel potansiyelleri canlandıracak birlikte çalışma programları oluştur.

4.3.4. Bilim ve sanayi kurumlarıyla Araştırma Kampüsleri oluştur.

4.3.5. Özellikle KOBİ'ler için yenilikçilik (inovasyon) konusuna özelleşmiş yüksek okul programları oluştur.

4.3.6. Uygulamalı Bilimler Üniversiteleri'nde araştırmayı teşvik et. Diğer üniversitelerdekilere benzer biçimde Araştırma Odaklı olduğu gibi Uygulamalı Bilimler Üniversiteleri oluştur.

5. İş Dünyası İçin Araştırma ve Yenlikçiliğe Mali Destek Sağlanması

5.1. Ortak Araştırma Tesisleri'nde KOBİ'lerin temel araştırmaya katılımını sağla.

2. ABD'de 2018-2026 Arası Dönem İçin Yayımlanan Planların İçeriği Hakkında Kısa Bilgiler

Beyaz Saray'ın 2025 yılında desteklenecek ArGe alanlarıyla ilgili duyurusu, oldukça kısa vadeli de olsa, devletin yardım stratejisinin ana hatlarını vermektedir. Aşağıda, bu son duyurunun içeriği özetlenmiştir.

Çizelge 12: Beyaz Saray Bilim ve Teknoloji Ofisinin 2025 Yılı İçin Yayımladığı Duyuruya Göre Öncelikle Mali Destek Verilecek Olan ArGe Alanları [OSTP (2023)]

Kritik ve Yükselen İleri Teknolojiler
(Mikroelektronik, biyoteknoloji, kuantum enformasyon bilimi, ileri malzemeler, yüksek performanslı bilgisayar teknolojileri, nükleer enerji).
Biyogüvenlik ve Nükleer Silah Risklerini Denetleyen ve Azaltan Telnolojiler
Sibergüvenlik Risklerini Denetleyen ve Azaltan Teknolojiler
İklim Krizinin Etkilerini Azaltmaya Yönelik Çalışmalar
İnsan sağlığına yönelik olarak kanser, salgın enfeksiyon, anti biyotik direnci gibi risk alanlarına yönelik çalışmalar.
ABD'nin gelecekteki rekabetçiliğini güçlendirecek ArGe ve Yenilikçilik çalışmaları

ArGe alanındaki daha kapsamlı strateji bilgileri, Ulusal Bilim Vakfı NSF'nin "Beş Yıllık Strateji Planları" ile duyurulmaktadır. Ulusal Bilim Vakfı 1950 yılında kurulmuştur ve ArGe etkinlikleriyle ilgili stratejileri düzenli olarak yapmaktadır. Burada, son ikisi Çizelge 5 ve 6'da özetlenen beşer yıllık stratejik duyuruların somut hedeflerden ziyade kavramsal hedefleri içerdiği görülmektedir. Belgelerin ayrıntılarını raporlardan bulmak mümkündür.

Çizelge 14: NSF'nin Stratejik Amaç ve Hedefleri (2018 – 2022)

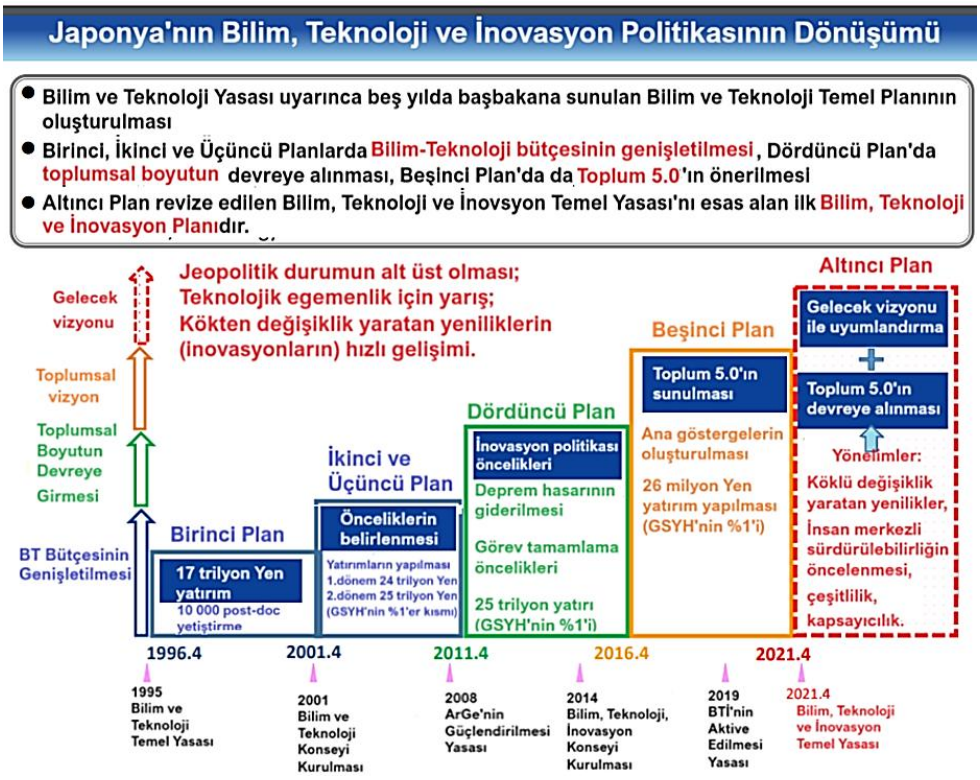
Stratejik Amaç 1	**Bilimle, Mühendislikle ve Kavrayışla İlgili Bilgimizi Genişlet** - Düşüncelere, insanlara ve altyapıya yatırım yaparak bilgiyi artır. - Ortak araştırmalar, açık veri paylaşımı vd yaklaşımlarla araştırma pratiklerini geliştir.
Stratejik Amaç 2	**Ulusun Bugünkü ve Gelecekteki Sorunlarla Baş Etme Kapasitesini Artır** - Yenilikçiliği hızlandırmak ve toplumsal ihtiyaçları karşılamaya yönelik araştırmaları ve ortak çalışmaları destekle. Araştırmacı işgücünü güçlendir ve çeşitlendir; ulusun bilim ve yenilikçilikle ilgili becerilerini artır.
Stratejik Amaç 3	**NSF'nin Performansını ve Misyonunu Güçlendir** Vakfın işleyişini sürekli geliştir.

Çizelge 15: NSF'nin Stratejik Amaç ve Hedefleri (2022 – 2026)

Stratejik Amaç 1	**BTMM (ya da STEM) Yeteneğini Geliştir.** - Kadınların, dezavantajlı konumdaki coğrafi ve etnik grupların BTMM'ye katılımını artır. - İlk ve orta eğitimden başlayarak tüm eğitim ve öğretim ortamlarında BTMM işgücüne katılımı artırarak bilimsel ve teknolojik ilerlemeyi hızlandırmayı hedefle.
Stratejik Amaç 2	**Evrenle, Dünyayla ve Kendimizle İlgili Bilgilerimizi Genişlet** - Kuantum Bilgi Teknolojileri - Biyoteknolojiyle İlgili Sanayi - İklim Öngörülerinin Geliştirilmesi
Stratejik Amaç 3	**Bilgiyi Çözümlere Dönüştürerek Toplumsal Faydayı Büyüt** - Araştırmayla yenilikçilik (inovasyon) arasında köprüler yarat. - Çok yönlü küresel araştırma işbirliklerini teşvik et. - Araşyırma sonuçlarının açık paylaşımını destekle.
Stratejik Amaç 4	**NSF'deki İşleyişi ve Yönetimi Etkinleştir** - NSF'in çevikleşmesini teşvik et. - NSF'in iş yapma hızını ve kapsayıcılığını geliştir.

3. Japonya'da 1996-2025 yılları arası dönemde yapılan Bilim ve Teknoloji Planlarının İçeriği Hakkında Kısa Bilgiler

Aşağıda, bu dönemin 25 yıllık geçmişini özetleyen bir şema yer almaktadır **[DWIH (2021)].**



Şekil 25: Japonya'nın beş yıllık Bilim ve Teknoloji Temel Planlarının Tarihsel Gelişimi

Sırasıyla 1996-2000, 2001-2005, 2006-2010 yıllarına dönük ilk üç "Beş Yıllık Bilim ve Teknoloji Planları"nda, öncelikli olarak ülkedeki ArGe altyapısının inşası için yapılması gereken insan ve altyapı yatırımlarına odaklanılmıştır.

İddialı ileri teknoloji hedefleriyle hazırlanan "Dördüncü Bilim ve Teknoloji Temel Planı (2011-2015) "nın devreye alınmasından üç ay sonra Japonya'da oluşan çok büyük olumsuzlar ülkenin odağını koruması açısından çok büyük güçlükler yaratmıştır.

Dördüncü Bilim ve Teknoloji Temel Planı (2011-2015)

2011 yılında bir kaç dakika içinde birbiri peşi sıra gerçekleşen Üçlü Felaket sırasında Fukushima nükleer reaktörünün erimesinin ardından kontrollar ve iyileştirmeler yapılması için ülkedeki nükleer reaktörler kapatılmış, bu, Japonya'nın enerjideki öz-yeterliliğinin 2010'daki %20 düzeyinden 2017'de %9,6'ya düşmesine neden olmuştur.

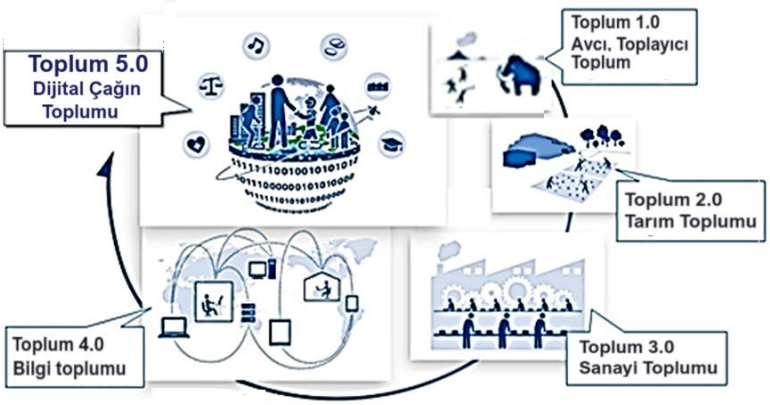
2010 yılı sonunda açıklanan Dördüncü Bilim ve Teknoloji Temel Planı, dördü daha öncelikli olmak üzere aşağıdaki sekiz araştırma alanı tanımlanmıştır **[CSTI [2010)]**. Ancak, planın devreye alınmasından üç ay sonra meydana gelen "Üçlü Felaket" nedeniyle ArGe planındaki kaynakların önemli bir bölümünün hasar giderme ve yenileme yatırımlarına aktarıldığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 16: Dördüncü Bilim ve Teknoloji Temel Planı'ndaki öncelikli araştırma alanları

Dördüncü Bilim ve Teknoloji Temel Planı (2011 - 2015)	
Birinci Öncelikli Araştırma Alanları	**İkinci Öncelikli Araştırma Alanları**
Yaşam Bilimleri	Enerji
Bilişim ve Telekomünikasyon	Üretim Teknolojileri
Çevre Bilimleri	Altyapı
Nanoteknoloji / Malzeme Bilimi	Öncü Alanlar

Beşinci Bilim ve Teknoloji Temel Planı (2016-2020)

Bilim ve Teknoloji ve Yenilikçilik (İnovasyon) Konseyi (CSTI). 2016 yılında, insanlığın yeni bir toplumsal evrim aşamasına geldiği tespitinden hareketle Toplum 5.0 kavramını ortaya atmıştır. Bu yaklaşım, bireylerin, alt üst edici dijital dönüşüm dönemine aktif biçimde katılabilecek biçimde donatılmasını ve bu süreci insan odaklı olmaya yönlendirecek bir toplumun kurulmasını hedeflemektedir. Beşinci Beş Yıllık Bilim ve Teknoloji Planı'nda, ileri teknoloji hedeflerinin yanısıra bu yaklaşımın topluma tanıtılması için yoğun bir sosyal program da içermiştir.



Şekil 26: Toplumsal Evrim Basamakları ve Toplum 5.0 Kavramı

Çizelge 17: Beşinci Bilim ve Teknoloji Temel Planı'nın Ana Hedefleri

Beşinci Bilim ve Teknoloji Planı (2016 – 2020)
Araştırma Kazanımlarını Pratik Uygulamalara ve Ekonomik Büyümeye Dönüştürecek Yenilikçilik
Bilimsel ve Teknolojik Çözümlerle Yaşlanan Toplum, Sağlık, Sürdürülebilir Çevre, Felaketlere Direnç
Bilim ve Teknolojide Uluslararası İşbirliğinin Güçlendirilmesi
Yapay Zeka, Robot Bilimi ve Malzeme Bilimi Alanlarında ArGe'nin Artırılması
Bilim ve Teknoloji için Uygun İnsan Kaynağını Yaratmak İçin Eğitimin Geliştirilmesi
Açık Bilimin ve Açık Kaynak Kullanımının Teşviki
Uzay Keşfi ve Uydu Teknolojisi Çalışmalarının Artırılması
İleri Üretim Teknolojilerine (Sanayi 4.0 vd) Odaklanarak Küresel Rekabetçiliğin Artırılması
Yenilenebilir Enerji ve Sürdürülebilirlikle İlgili ArGe Çalışmalarının Desteklenmesi

Altıncı Bilim ve Teknoloji Temel Planı (2021-2025)

Altıncı Plan'ın ana odak noktası, bilimsel ve teknolojik hedeflere erişmenin yanısıra Toplum 5.0'ın inşası sürecini başlatmak olarak belirlenmiştir.

Çizelge 18: Altıncı Bilim ve Teknoloji Temel Planı'nın Ana Hedefleri

Altıncı Bilim ve Teknoloji Temel Planı (2021-2025) Ana Hedefleri
Toplum 5.0'I Gerçekleştirmekle İlgili Bilim, Teknoloji, İnovasyon (BTİ) Politikaları
Dijital Kullanıma Dayalı Toplumsal Yapı Dönüşümün Sağlanması
Yeni Bir Toplum Tasarlayarak, "Bilgi"nin Bir Değer Yaratma Kaynağı Olarak Üretilmesi
Yeni Toplumu Destekleyecek İnsan Kaynaklarının Geliştirilmesi
Planın Özel Olarak Odaklandığı İnisiyatifler
Karbon Nötrlük Hedefli Döngüsel Ekonominin İnşası Çalışmaları
Start-Up Kuruluşlarının Desteklenmesi
Enerji Özyeterliliğini Artıracak Temel Bilimsel ve Teknolojik Araştırmaların Özendirilmesi
Yüksek Risk – Yüksek Getiri Projelerinin Desteklenmesi
Süperbilgisayarlar, Kuantum Teknolojisi, Yarı İletkenler, Veri/Yapay Zeka Kullanımı Gibi Gelecek Nesil Altyapılarının Geliştirilmesi
Yüksek Lisans Öğrencileri İçinde Doktoraya Devam Edenlerin Oranının %70'e Çıkarılması
Akıllı Lab ve Yapay Zeka Araçlarının Araştırma Ortamlarında Kullanımına Hız Verilmesi
Dijital Dönüşüm (Dx) Öncülüğünde Yeni bir ArGe Camiası ve Çevresi Oluşturulması
35-39 Yaş Arası Akademisyenlerden Kalıcı Pozisyonda Çalışanların Oranının %10 artırılması
10 Trilyon Yen (~70 Milyar ABD Doları) Kaynakla Üniversite Reformunun Başlatılması

4. Çin'de yapılan Bilim ve Teknoloji Planlarının İçeriği Hakkında Kısa Bilgiler

Aciliyet kaygılarına karşın, planın 57 adet *Bilimsel ve Teknolojik Görev* içerdiği görülmektedir. 57 görevin yayıldığı 19 araştırma alanı Çizelge 7'de gösterilmiştir.

Çizelge 19: Bilim ve Teknolojinin Gelişmesi İçin Uzun Vadeli Plan (1956-1967) ya da kısa adıyla 12 Yıllık Bilim Planı kapsamına alınan öncelikle araştırma alanları

Çin'in 12 Yıllık Bilim Planı (1956 - 1967)	
Temel İhtiyaç Alanları	
Doğal Kaynaklar	Ulaşım
Madencilik	İletişim
Yakıtlar ve Enerji	Savunma Sanayisi
Makina İmalatı	Ziraat
Kimyasal Sanayiler	Tıp
İnşaat	Halk Sağlığı
Yeni Teknoloji Alanları	
Atom Enerjisinin Barışçıl Kullanımı	
Jet İtmeli Roket Teknolojileri	
Radyo Elektronik	
Üretim Süreçlerinin Mekanizasyonu ve Otomasyonu	
Yarı İletken Teknolojisi	
Bilgisayar Teknolojisi	
Elektronik ve Süpersonik Teknolojileri	

863 Programı (1986-2005):

Süre uzatımıyla, 1986-2007 arasında 20 yıldan uzun süren programda, araştırmaların önce 7, sonradan yapılan eklemelerle 9 alanda yoğunlaştırılması benimsenmiştir (Bkz. Çizelge 8).

Çizelge 8: "Stratejik Yüksek Teknoloji Araştırma ve Geliştirme Programı" ya da daha bilinen adıyla "863 Programı"na alınan araştırma alanları

Çin'in 863 Programı (1986 - 2007)
Temel Alanlar
Biyoteknoloji
Uzay ve Havacılık
Bilişim Teknolojisi
Otomasyon
Enerji
Yeni Malzemeler
Telekomünikasyon
Deniz ve Okyanusla İlgili Teknolojiler

Program kapsamında 3,3 milyar Çin Yuanı harcama yapılmış, 500 araştırma kurumundan 12000 araştırmacı, 300'ün üzerinde üniversite ve yaklaşık 1000 şirketin katıldığı çalışmalar sonucunda, 20 yılı aşkın sürede, 120 000'den fazla bilimsel yayın, 8 000'den fazla ulusal ve uluslararası patent, 1 800 adet de sınai standart üretilmiştir. Bu büyük başarılara rağmen, 863 Programı'nda bilim insanlarının, yüksek teknolojinin kurulmasının temellerini atma gayesiyle temel ve akademik araştırmalara daha fazla öncelik verdikleri ve sanayileşme için gerekli kapasite ve motivasyonu yaratmayı ikinci plana bıraktıkları belirtilmiştir. **[JCOM (2012)] s: 5**.

Bilim ve Teknolojinin Gelişimi İçin Orta-Uzun Vadeli Plan, MLP (2006-2020):
2006 yılında devreye sokulurken, MLP'de öncelikle, ulusal ihtiyaçlar dikkate alınarak 11 temel alan belirlendi.
İkinci olarak, öncü teknolojilerle ilgili 8 alan belirlendi.

Üçüncü olarak da devletin gündeme taşıdığı, yönettiği ve mali destek sağladığı 13 adet mühendislik ve 4 adet bilim mega projesi Çizelge 20'de özetlenen plana dahil edildi.

Çizelge 20: Çin'in "Büyük Deney" olarak da adlandırılan, 2006-2020 dönemine yönelik 15 yıllık Orta-Uzun Vadeli Bilim ve Teknolji Geliştirme Planı (MLP)na dahil edilen alanlar ve teknolojiler.



Daha sonra, uygulama yıllarında plana aşağıdaki eklemeler de yapıldı:

Mega Mühendislik Programlarında: Büyük ölçekli petrol ve gaz çıkarılması

Mega Bilim Programlarında: Kök hücre çalışmaları ve İklim değişikliği çalışmaları

Çizelge 21: Çin'in Orta-Uzun Vadeli Planının (MLP) bazı hedefleri ve gerçekleşme durumları

Göstergeler	MLPHedefi	Gerçekleşme (Yılı)
Brüt ArGe Harcamaları /GSYH	%2,5	%2,4 (2020)
B&Tdeki İlerlemenin Ekonomik Büyümeye Katkısındaki Artış	%60	%59,5 (2019)
Yabancı Teknolojilere Bağımlılık	< %30	%31,2 (2016)
Çin YurttaşlarınınAldığıPatentler	İlk 5 İçinde	İlk 3'te (2018)
Çin'li Bilim İnsanlarının Yayınlarına Yapılan Atıflar	İlk 5 İçinde	İlk 2'de (2018)

Not: B&T kısaltması Bilim ve Teknoloji karşılığı olarak kullanılmıştır.

15 Yıllık Orta-Uzun Vadeli Plan ya da MLP'nin, konulan hedeflere erişilmesi açısından da, Çin sanayisinde ve ekonomik büyümesinde yarattığı sıçrama ile de çok başarılı olduğu konusunda gerek Çin'li gerekse yabancı gözlemciler tam bir görüş birliği içindedir **[Sun & Cao (2021)]**.

Bu yargıyı bir kaç veriyle desteklemek uygun olur.

B&T'deki ilerlemenin ekonomik büyümeye katkısı 2003'te %40,9'ken 2019'da %59,5'a çıkmıştır.

ABD, AB ve Japonya patent ofislerinden alınan patent sayısı 2005'te 524'ken 2018'de 5323'e çıkmış ve Çin'in sıralamadaki yeri onüçüncülükten üçüncülüğe yükselmiştir.

Çin'li araştırmacıların yayınlarına verilen uluslararası atıflardaki artış Çin'in sıralamadaki yerini onüçüncülükten ikinciliğe yükseltmiştir.

Küresel Yenilikçilik (İnovasyon) İndeksi'nde 2007'de 29. olan konumu 14.lüğe yükselmiştir.

Çin'in ArGe harcamaları, %2,5 hedefinin biraz altında da olsa, 2006'daki %1,42 oranından 2020'de %2,4'e yükselerek önemli bir artış göstermiştir. Fakat, daha ayrıntılı bir bakış, 2020 yılında Çin'in 2019'da, ArGe finansmanına harcadığı bu kaynağın sadece %6'sını temel bilimsel araştırmaya,

%11,3'ünü uygulamalı bilimsel araştırmaya, kalan kısmını ise geliştirme çalışmalarına ayırdığını gösteriyor. Bu iki parametre açısından ABD'deki sayıların, 2018 yılında, sırasıyla %16,6 ve %19,15 olduğu bildiriliyor. Sonuç olarak, Çin'deki durum, sınai üretimi artırmak için araştırma harcamalarını kısarak geliştirme çalışmalarına ağırlık verilirken, ülkenin bilimsel, ekonomik ve sosyal geleceğinin tehlikeye atıldığına işaret ediyor.

Diğer taraftan, bu hummalı ArGe ve İnovasyon hamleleri sırasında uygulamaya konulan ve devasa kapsamlara sahip olan çeşitli programların içerdiği alt eylem grupları arasında çelişmeler ve tekrarlamaların olduğu da anlaşılmaktadır.

Son olarak, önemli bir bölümü tüketici merkezli piyasalarda rekabetçi olmak amacıyla yapılan sınai üretimlere yönelik ArGe projelerinin devlet inisiyatifinin ağırlığında yürümesinin de bir çok güçlük yarattığı belirtiliyor.

Ancak, şu gözden kaçırılmamalıdır ki Çin'in son 15-20 yıldaki performansı çok heyecan verici ve rakipleri için de bir ölçüde sinir bozucu olmuştur. Bu performansın, Başta Japonya, Güney Kore- ve AB topluluğunun bilim, teknoloji ve inovasyon (BTİ) çalışmalarına yönelik çalışmalarını etkilediği belirtilmektedir **[Strelkava et al (2022)]**.

Ek olarak, ABD'deki Amerikan Sanat ve Bilimler Akademisi'nin 2014 yılında, BTİ planlamalarında, federal seviyede alıncak inisiyatiflerle, daha stratejik ve uzun vadeli yaklaşımların uygulanmasını önermesinde Çin örneğinin etkili olduğu düşünülmektedir.

İkinci 15 Yıllık Orta-Uzun Vadeli Bilim-Teknoloji Planı, MLP II (2021-2035)

2021 yılında devreye sokulması gereken plan, özellikle Covid-19 pandemisinin engellemesi, ikinci olarak da pandeminin dünya ekonomisindeki etkilerinin nasıl sonuçlar vereceğinin netleşmesi için yeterli zaman geçmesi için beklenmesi gibi nedenlerle ertelenmiştir. Buna karşılık, MLP II'nin ilk beş yıllık hedefleri 2021-2025 yılına yönelik ulusal planı içeren 14. Beş Yıllık Plan'a eklenmiştir. Ayrıca, ülkenin 2035 yılına kadarki daha uzun vadeli vizyonuna da 14. Beş Yıllık Plan'a eklenmiştir.

2035 vizyonunda teknolojij ve yenilikçiliğin (inovasyonun) önemi, aya seyahatler, süper bilgisayarlar, kuantum bilgisi ve yüksek hızlı trenlerin önemi kuvvetle vurgulanmakta; diğer bazı konuların yanısıra sanal ağ iletişimine, modern enerji sistemlerine, ilaç ve biyoteknolojiye ve yapay zeka çalışmalarına odaklanacak olan yeni ulusal laboratuvarların oluşturulması gereğine değinilmektedir.

MLP II'de önemle yer alacağı belirtilen yapay zeka çalışmalarında, Çin halen açık arayla öncü konumdadır. "2023 Yapay Zeka İndisi Raporu"nda, 2021 yılında yapay zeka konusunda yapılan tüm yayınların %40'ının Çin'den çıktığını bildiriliyor (Birleşik Krallık ve AB toplamı %15, ABD %10). Yapay zeka yayınlarına yapılan atıflarda da Çin'li bilim insanları %29'la birinci sırada bulunmakta **[Stanford (2023)]**.

Ayrıca, 2015 yılında yayımlanan Onüçüncü 5 Yıllık Plan'da (2016-2020), plana ek olarak Çin'in 2030'a yönelik mega programları da duyuruldu **[UNESCO-Çin (2021)]**.

Çizelge 22: Çin'in 2030'a Yönelik Bilim ve Mühendislik Mega Programları

İleri Üretim Teknolojileri	Uçak motorları ve gaz türbinleri	Elektronik ve Bilgi Teknolojisi	Kuantum iletişimi ve kuantum bilgisayarları
	Akıllı üretim ve robot teknolojisi		Ulusal sibergüvenlik
	Yeni anahtar malzemeler için ArGe ve uygulama		Büyük veri
Uzay ve Okyanuslarda Gelişme ve Yararlanma	Deniz-altı uzay istasyonu		Yapay zeka 2.0
	Uzay keşifleri ve yörüngede servis ve onarım sistemli uzay aracı	Çevre ve Enerji	Temiz ve verimli kömür kullanımı
Biyoteknoloji ve Sağlık	Beyin bilimi ve beyinden esinlenen zeka çalışmaları		Akıllı enerji şebekeleri
	Sağlığın korunmasına yönelik çalışmalar		Pekin-Tiyanjin-Hebel için bütünleşik çevre yönetimi
	Tohum sanayisi dışındaki inovasyonlar		

Fenolik Vanilin ve Arjinin ile Katkılı OP–GelMA Hidrojel Matriksi: Hemostatik Etki ve Anjiyogenezi Destekleyen Enjekte Edilebilir Hidrojellerin Geliştirilmesi

Somayyeh Hormaty [1,*], Sarp Ilgıner [2], Elif Zügül [2], Esma Zehra Altın [2], Gülşah Torkay [1], Ayça Bal Öztürk [3] & Banu Kocaaga [2]

[1] Kök Hücre ve Doku Mühendisliği Istinye Üniversitesi

[2] Kimya Mühendisliği Istanbul Teknik Üniversitesi

[3] Eczacılık Fakültesi Istinye Üniversitesi

Somayehh.hormaty@gmail.com

Özet

Bu çalışma kapsamında, damarlanmayı desteklemek amacıyla, arjinin katkısıyla pro-anjiyojenik sinyallemeyi hedefleyen, vanilin ile antioksidan mikroçevre sağlayan, enjekte edilebilir ve dokuya tutunan, prokain yüklü okside pektin (OP)–jelatin–GelMA hidrojel matriksi geliştirilmiş ve kapsamlı biçimde karakterize edilmiştir. OP, sodyum periyodat ile aldehitlenmiş ve jelatin ile Schiff bazı bağları üzerinden dinamik ağ yapısı oluşturulmuştur. Vanilin fenolik yapısıyla antioksidan ve adezif katkı sağlamış, prokain model ilaç olarak kullanılmış, GelMA ise Irgacure 2959 varlığında UV ile kovalent çapraz bağlanarak mekanik dayanımı artırmıştır. Arjinin, biyolojik yanıtı ve damarlaşma potansiyelini güçlendirmek üzere dahil edilmiştir. FTIR analizleri pektin oksidasyonunu ve gelatin ve vanilin ile oluşturulan Schiff baz bağlarını, NMR ise jelatinin başarılı metakrilasyonunu doğrulamıştır. Temas açısı ölçümleri, GelMA içeriği arttıkça yüzeyin daha hidrofobik/kompakt hâle geldiğini göstermiş; Vn50-GelMA100-Arg formülasyonu en yüksek temas açısına (86°) sahip formülasyondur. Frekans taramalarında tüm formülasyonlarda depolama modulu (G′) > kayıp modülü (G″) ilişkisi korunmuş, kayma incelmesi davranışı yapının kendini iyileştirme kapasitesini ve çevresel dokuya uyum yeteneğini desteklemiştir. Sürünme (creep) testlerinde geri kazanım katsayısı (RC%) en yüksek Vn50-GelMA100-Arg'da (%77) belirlenmiş, arjinin katkısının ağın yeniden örgütlenme kapasitesini güçlendirdiği ortaya konmuştur. Antioksidan değerlendirmelerde vanilin katkılı örnekler %90'ın üzerinde radikal süpürme kapasitesi göstermiştir. Hemoliz oranlarının %5'in altında kalması biyouyumluluğu doğrulamış; hemostatik testlerde pıhtılaşma indeksi, vanilin katkılı örneklerde %10–20 seviyelerine, arjinin katkısı ile %5'in altına düşmüş ve sistemin güçlü hemostatik etkinliği gösterilmiştir.

Bir biyopolimer olan pektinin geri dönüştürülebilir yapısı, vanilinin doğal kaynaklı katkısı ve arjininin biyofonksiyonel rolü bu hidrojel sistemini aynı zamanda ekonomik ve sürdürülebilir ilkelere uyumlu, damarlaşmayı destekleyen yenilikçi bir biyomalzeme yaklaşımı öne çıkarmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Vanilin, Pektin, Dinamik Çapraz Bağlanma, Damarlanma

Problem Durumu

Son yıllarda, doğal ve sentetik polimerlere dayalı hidrojel sistemlerinin doku mühendisliği alanında kullanımı yoğun araştırmalara konu olmuştur. Hücre dışı matrisi (ECM) taklit eden üç boyutlu polimerik ağ yapıları; hücrelerin yapışması, göçü ve proliferasyonu için uygun mikroçevre sağlayarak doku rejenerasyonu, ilaç taşıma ve doku yapıştırıcıları gibi pek çok biyomedikal uygulamada kullanılmaktadır [1,2]. Bununla birlikte, mevcut hidrojellerin büyük bir kısmı anjiyogenez desteği, biyouyumluluk, antioksidan kapasite ve adezif özellikleri aynı anda yüksek düzeyde bir araya getirmekte yetersiz kalmaktadır.

Temel amino asitlerden L-arjinin, kolajen sentezi, epitelizasyon ve granülasyon dokusunun oluşumu gibi yara iyileşmesinin temel basamaklarında kritik rol oynayan bir biyoaktif moleküldür [3]. Biyouyumlu ve biyobozunur yapısının yanı sıra antiinflamatuar ve antioksidan etkileriyle öne çıkan arjinin, ayrıca nitrik oksit (NO), poliaminler ve kreatin gibi metabolitler aracılığıyla anjiyogenezi hızlandırmakta ve doku rejenerasyonuna katkı sağlamaktadır [4]. Diğer taraftan ECM'nin en bol proteini olan kolajenden türetilen jelatin, düşük antijenisite, iyi çözünürlük ve RGD ile MMP dizileri sayesinde hücre yapışmasını kolaylaştırma avantajlarına sahiptir. Jelatinin metakrilasyonuyla elde edilen GelMA, foto-çapraz bağlanma yöntemiyle kolaylıkla işlenebilmekte ve ayarlanabilir mekanik/reolojik özellikleri sayesinde doku iskelelerinde yaygın olarak tercih edilmektedir.

Öte yandan, doğal kaynaklı polimerler arasında yer alan pektin, periodat oksidasyonu ile aldehit fonksiyonelliği kazandırılarak Schiff bazı aracılığıyla dinamik kovalent bağlar oluşturabilmektedir [5]. Bu yapı hücreler için bağlanma bölgeleri sağlayarak yapışmayı artırmakta ve biyomateryale fonksiyonel üstünlük kazandırmaktadır. Bu bağlamda, OP–GelMA tabanlı hidrojellerin arjinin ve doğal fenolik katkılarla (örn. vanilin, tannik asit) zenginleştirilmesi, hem pro-anjiyojenik sinyallemeyi hem de oksidatif stresle mücadeleyi destekleyebilecek yenilikçi bir yaklaşım sunmaktadır.

Dolayısıyla, enjekte edilebilir, biyobozunur, antioksidan ve adezif özellikleri bir arada barındıran, ECM-mimetik bir hidrojel geliştirilmesi; özellikle kalp, beyin ve omurilik gibi damar onarımına ihtiyaç duyulan hassas bölgelerde, damarlaşmayı hızlandırarak doku mühendisliği ve rejeneratif tıpta önemli bir boşluğu doldurma potansiyeline sahiptir.

Bu çalışmada, anjiyojenik bir biyoaktif ajana olan arjinini taşımak üzere enjekte edilebilir reolojide GelMA/dialdehit pektin kompozit hidrojeli geliştirilmiştir. Fotopolimerizasyon ile hazırlanmış olan bu gözenekli yapı, hücrelerin doku iskelesine kolayca nüfuz etmesini ve yeni doku oluşumunu destekleyecek ve özellikle damarlanma hasarlarının geliştiği kalp, beyin, omurilik gibi bölgelerde kullanım için geliştirilmeye açık olduğu düşünülmektedir.

Yöntem

Bu çalışmada geliştirilen hidrojeller OP, jelatin metakrilat (GelMA), vanilin, arjinin, prokain ve fotobaşlatıcı Irgacure 2959 kullanılarak hazırlanmıştır. Pektin, %3 (a/h) çözeltide sodyum periyodat ile oksidasyona tabi tutulmuş, reaksiyon etilen glikol ile sonlandırılmış ve 3500 Da cut-off membranlarla diyalize edilerek saflaştırılmıştır [5]. Jelatin metakrilat, Tip A jelatinin metakrilik anhidrit ile modifikasyonu sonucu elde edilmiş, 12–14 kDa membranlarda 7 gün diyalize edilmiş ve liyofilize edilmiştir. Hidrojel hazırlığında %20 jelatin çözeltisi içinde prokain ve vanilin çözündürülmüş, ardından OP ve gliserin ilave edilmiştir. Arjinin katkısı ile homojen karışım sağlanmış, daha sonra GelMA ve Irgacure 2959 eklenerek UV ışığı altında fotokimyasal çapraz bağlanma gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan hidrojel numuneleri, kimyasal yapının ve çapraz bağların doğrulanması amacıyla FTIR spektroskopisi ve ^{1}H-NMR analizine tabi tutulmuştur. Yüzey ıslanabilirliği Biolin Scientific Theta Lite cihazında sessile drop yöntemiyle belirlenmiş, farklı GelMA içeriklerinin temas açısına etkisi incelenmiştir. Reolojik özellikler Anton Paar MCR 301 reometresi ile değerlendirilmiş; gerinim ve frekans taramalarıyla depolama modülü (G′), kayıp modülü (G″) ve kompleks viskozite belirlenmiştir. Kendini iyileştirme kapasitesi, sürünme–geri kazanım testleriyle analiz edilmiş ve geri kazanım katsayısı (RC%) hesaplanmıştır [6,7]. Yapışma performansı ASTM F2255-05 standardına göre lap shear testiyle ölçülmüştür. Prokain salım profili, TRIS tamponu içinde 37 °C'de inkübasyon sonrası alınan örneklerde UV–Vis spektrofotometre ile 279.9 nm dalga boyunda izlenmiştir [7]. Antioksidan özellikler, DPPH radikal süpürme yöntemiyle değerlendirilmiştir [6]. Biyouyumluluk için hemoliz testleri gerçekleştirilmiş ve kanla temas sonrası hemoliz yüzdesi belirlenmiştir. Hemostatik etkinlik, pıhtılaşma indeksi ölçümüyle analiz edilmiştir.

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında, OP-jelatin temelli, vanilin, ve arjinin katkılı enjekte edilebilir ve fotokimyasal olarak çapraz bağlanabilir bir hidrojel matriksi geliştirilmiştir. Çift çapraz bağlanma yaklaşımı (dinamik Schiff bazı ve UV ile tetiklenen kovalent bağlar) hidrojelin mekanik dayanımı ve viskoelastik kararlılığını belirgin biçimde artırmıştır. Reolojik analizlerde tüm formülasyonlarda depolama modülü (G′) kayıp modülünün (G″) üzerinde kalmış, kayma incelmesi kendini iyileştirme ve şekil-uyum kapasitesini desteklemiştir. Sürünme analizlerinde geri kazanım katsayısı arjinin katkılı Vn50-GelMA100-Arg formülasyonunda %77'ye ulaşmış, hidrojelin yeniden örgütlenme kapasitesinin güçlendiği ortaya konmuştur.

Yüzey özellikleri incelendiğinde, Vn50-GelMA30 formülasyonu en düşük temas açısıyla (40°) en hidrofilik yüzeyi sağlamış, GelMA içeriği arttıkça yüzey daha kompakt ve hidrofobik hâle gelmiş, Vn50-GelMA100-Arg formülasyonu 86° ile en yüksek değere ulaşmıştır. Yapışma mukavemeti, özellikle vanilin ve OP kaynaklı fonksiyonel grupların katkısıyla hidrojelin adezif mukavemetini artırdığını göstermiştir. Prokain salım deneylerinde tüm formülasyonlar erken dönemde hızlı bir salım göstermiş, GelMA içeriği yüksek olan sistemlerde ise daha dengeli ve sürekli bir salım profili elde edilmiştir.

Fonksiyonel değerlendirmelerde, DPPH radikal süpürme testlerinde vanilin katkılı gruplar %90'ın üzerinde antioksidan kapasite sergilemiştir. Hemoliz oranlarının %5'in altında kalması biyouyumluluğu teyit etmiş; hemostatik testlerde pıhtılaşma indeksi kontrol grubuna göre anlamlı şekilde azalmış, vanilin katkılı formülasyonlarda %10–20'ye, arjinin katkılı formülasyonda ise %5'in altına düşmüştür. Bu sonuçlar, sistemin antioksidan mikroçevre oluşturarak oksidatif stresin azaltılmasına katkı sağladığını ve aynı zamanda hızlı hemostatik yanıt oluşturduğunu göstermektedir.

Elde edilen sonuçlara göre, geliştirilen bu çok bileşenli hidrojel matirksi, mekanik dayanım, adezif tutunma, antioksidan kapasite, kontrollü ilaç salımı ve hemostatik etkiyi aynı platformda bir araya getirmektedir. Pektinin geri dönüştürülebilir yapısı, vanilinin doğal kaynaklı katkısı ve arjininin pro-anjiyojenik fonksiyonu, sistemi hem ekonomik ve sürdürülebilir üretim ilkeleriyle uyumlu kılmakta hem de damarlaşma ve yara iyileşmesine yönelik yenilikçi bir biyomalzeme çözümü olarak öne çıkarmaktadır.

Kaynakça

[1] Horvat G, Žvab K, Knez Ž, Novak Z. Hybrid Polylactic-Acid–Pectin Aerogels: Synthesis, Structural Properties, and Drug Release. Polymers (Basel). 2023;15(2).

{2] Méndez DA, Schroeter B, Martínez-Abad A, Fabra MJ, Gurikov P, López-Rubio A. Pectin-based aerogel particles for drug delivery: Effect of pectin composition on aerogel structure and release properties. Carbohydr Polym. 2023;306(January).

[3] Mikeš P, Brož A, Sinica A, Asatiani N, Bačáková L. In vitro and in vivo testing of nanofibrous membranes doped with alaptide and L-arginine for wound treatment. Biomed Mater. 2020;15(6).

[4] Liu T, Liu G, Zhang J, Ding Z, Li Y, Sigdel K, et al. L-Arginine based polyester amide/hyaluronic acid hybrid hydrogel with dual anti-inflammation and antioxidant functions for accelerated wound healing. Chinese Chem Lett. 2022;33(4):1880–4.

[5] Dolz M, Hernández MJ, Delegido J. Creep and recovery experimental investigation of low oil content food emulsions. Food Hydrocoll. 2008;22(3):421–7.

[6] Kocaaga B, Inan T, Yasar Nİ, Yalcin CE, Sungur FA, Kurkcuoglu O, Demiroz A, Komurcu H, Kizilkilic O, Aydin SY, Aydin Ulgen O, Güner FS, Arslan H. Innovative Use of an Injectable, Self-Healing Drug-Loaded Pectin-Based Hydrogel for Micro- and Supermicro-Vascular Anastomoses. Biomacromolecules. 2024 Jul 8;25(7):3959-3975. doi: 10.1021/acs.biomac.4c00102. Epub 2024 Jun 27. PMID: 38934558; PMCID: PMC11238333.

[7] Kocaaga B, Ozturk Y, Kurcin HC, Guner-Yilmaz OZ, Kurkcuoglu O, Tatlier M, Ozdemir I, Kervancioglu Demirci E, Kotil T, Solakoglu S, Aksu B, Batirel S, Bal-Ozturk A, Guner FS. Developing multifunctional pectin-based hydrogel for wound dressing: In silico, in vitro and in vivo evaluation. Eur Polym J. 2024;216:113280. doi:10.1016/j.eurpolymj.2024.113280.

Dialdehit fonksiyonlandırılmış Pektin ve Polietilen imin ilavesinin kağıt fiziksel direnci üzerine etkileri

Ahsen Ezel Bildik Dal [1,*], Nazlıcan Demircan [2] & Banu Kocaaga [3]

[1] Orman Endüstrisi Mühendisliği Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

[2] Genetik ve Biyomühendislik Üsküdar Üniversitesi

[3] Kimya Mühendisliği Istanbul Teknik Üniversitesi

ahsenezel.bildik@iuc.edu.tr

Özet

Bu çalışma, kâğıt ürünlerinin ıslak sonlanım aşamasındaki etkileşimleri geliştirmek ve kağıdın direnicini arttırmak amacıyla dialdehit fonksiyonlandırılmış (okside) pektin (OP) ve polietilen imin (PEI) polimerlerinin etkileşimini incelemiştir. OP zincirlerindeki dialdehit grupları, PEI'nin amin gruplarıyla kovalent Schiff bazı (C=N) bağları oluştururken, eşzamanlı polielektrolit kompleksleşme (PEC) aracılığıyla gerçekleşen elektrostatik etkileşimler lif temas bölgelerinde ek bağ katmanlarının oluşumuna katkı sağlamaktadır. Bu çok boyutlu bağlanma mekanizması, hidrojen bağlarının zayıfladığı koşullarda devreye girerek kısmen kovalent ve çok noktalı iyonik köprülerin oluşmasını sağlayarak ıslak mukavemeti belirgin biçimde güçlendirilmesi beklenmektedir.

Deneysel çalışmalarda iğne yapraklı ağaçlardan elde edilen selüloz lifleri °SR 34'e kadar rafine edilmiştir. Islak-uç yük yönetimi Emtec FPA Touch ile zeta potansiyel (ζ), Cas Touch ile katyonik yük ihtiyacı (CD) ölçülerek izlenmiştir. Baz hamurda 264 meq/L olan CD, OP–PEI katkısıyla 36 meq/L'ye gerilemiş, −104 mV olan ζ değeri ise −28 mV'a yükselmiştir. Baz kağıt örneklerinde patlama indisi ortalaması 1.61 kPa.m2/g iken, okside pektin ve pei ilaveli kağıtlarda 1.86 kPa.m2/g'dır. Kopma testi sonucunda elde edilen Fmax (kN/m), Elastikiyet modülü GPa ve kopma boyu (km) Zwick Universal test cihazında ölçülmüştür. Sırayla baz kağıtta 1.24 kN/m, 1.21 Gpa, 1.70 km ölçülmüştür. Katkı maddeleri ilave edilmiş örnekte ise sırasıyla 1.91 kN/m, 1.52 Gpa, 2. 86 km ölçülmüştür.

Elde edilen sonuçlara göre bu çalışma OP–PEI etkileşimine dayalı bu yaklaşım formaldehit içermeyen, süreç-uyumlu ve ölçeklenebilir bir ıslak mukavemet stratejisi sunmakta; aynı zamanda pektinin katma değerli kullanımını sağlayarak çevresel sürdürülebilirlik, geri dönüşüm kolaylığı ve ekonomik verimlilik açısından önemli bir perspektif ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Kağıt, Okside Pektin; Polietilen imin (PEI); Katyonik yük ihtiyacı

Problem Durumu

Kâğıdın ıslak ortamlarda dayanımı, lifler arası hidrojen bağlarının zayıflamasıyla hızla azaldığından ıslak güç katkılarının kullanımı gerekmektedir [1,2]. Yaygın olarak kullanılan polyamidoamine–epichlorohydrin (PAE) reçineleri yüksek performans sağlamasına karşın formaldehit içeriği, geri dönüşümde kimyasal yük ve proses suyu yönetimi açısından tartışmalıdır; bu durum biyotabanlı ve formaldehitsiz alternatiflerin geliştirilmesini öncelikli hale getirmektedir [3]. Bu bağlamda kullanılan pektin, turunçgil kabuğu ve elma posası gibi tarım ve gıda sanayii yan/atıklarından elde edilen doğal bir polisakkarittir; ülkemizde katma değerli uygulamalardaki potansiyeli yeterince değerlendirilmemiş olmakla birlikte, oksidasyon yoluyla işlevselleştirilmesi (OP) yerli ve döngüsel ekonomi perspektifinden ölçeklenebilir bir değerlendirme imkânı sunacaktır [4,5].

OP, PEI ile uygun koşullarda etkileşime girdiğinde OP' nin aldehit grupları PEI' nin çoklu aminleriyle kovalent bağlar oluşturur; eşzamanlı olarak iyonik etkileşim gerçekleşir ve lif temas bölgelerinde 'ek bağ katmanı' ortaya çıkar. Bu katman, ıslak uçta PEI' nin anyonik selüloz yüzeyine çok noktalı adsorpsiyonu ile OP–PEI kaynaklı imin/PEC ağının drenaj ve kuruma sırasında yoğunlaşarak süreklilik kazanmış bir interlif arafaz haline gelmesi sonucunda oluşur. Böylece zayıflayan hidrojen bağlarının yerini kısmen kovalent C=N bağları ve çok noktalı elektrostatik köprüler alır. FTIR'da C=O/C=N bantlarının belirginleşmesi ve SEM' de temas ara yüzlerinde polimer birikimi bu oluşumu doğrulamak için kullanılmıştır. Ara fazın sürekliliği; OP:PEI dozaj sırası, pH, iyonik güç, toplam dozaj ve ıslak-uç yük yönetimi ζ ve katyonik talep, CD) ile kontrol edilmektedir [1,3–6].

Belirleyici unsur ıslak-uç yük yönetimidir: ζ potansiyel ve CD birlikte izlenmediğinde aşırı flokülasyon, drenaj kaybı ve formasyon bozulmaları ortaya çıkabilir [3,7,8]. Okside selüloz türevlerinin PEI ile düşük dozajlarda dahi anlamlı ıslak mukavemet kazandırdığı bilinse de, OP–PEI sisteminin kâğıt üzerinde ζ–CD–performans ekseninde sistematik olarak incelendiği çalışmalar sınırlıdır [1,5]. Bu çalışma, ζ ve CD'nin eşzamanlı geri besleme parametreleri olarak izlenmesi, mekanizmanın FTIR (C=O/C=N) ve SEM ile doğrulanarak performans metrikleriyle ilişkilendirilmesi ve dozaj–pH–iyonik güç parametrelerinin incelendiği süreç kısıtlarıyla birlikte optimizasyonu açısından literatürdeki boşluğu doldurmayı hedeflemektedir [1–3,6,7].

Bu çerçevede, düşük–orta dozajda etkinlik ζ/CD temelli yük yönetimiyle drenaj–retansiyon dengesini korurken makine işletim kararlılığını yükseltmektedir [3,7–9]. Pratik uygulanabilirlik ve sürdürülebilirlik boyutunda kritik öneme sahip olan formaldehit içermeyen kimyasal yaklaşım ise proses suyu ve tekrar hamurlaştırma süreçlerinde toksik yan ürün yükünü azaltarak çevresel mevzuata uyumu ve döngüsel kullanım kapasitesini destekleyecektir [2].

Yöntem

Çalışmada iğne yapraklı hair selülozukullanılmış ve OP–PEI ile polimerleri ilave edilerek incelenmiştir. Bu amaçla pektin çözeltisi (%3, ağ/ağ) sodyum periyodat (60 mg/mL) ile oksitlenmiş, iki gün süreyle distile suya karşı diyalize edilerek dialdehit fonksiyonlandırılmış pektin elde edilmiştir [6]. PEI, hamura OP den sonra iki farklı dozda matrikse eklenmiştir [1].

Hamurun dövme işlemi PFI rafinöründe T248 standardına göre yapılmış, hamurun serbestlik derecesi T227 yöntemine göre ölçülmüştür. Islak uç yük dengesi, Emtech marka cihazlarla zeta potansiyeli (ζ) ölçümleri (FPA touch) ve polielektrolit titrasyonu katyonik yük ihtiyacı (CAS touch II) tayini yapılarak izlenmiş; elde edilen ζ–CD verileri dozaj optimizasyonu için geri besleme parametreleri olarak değerlendirilmiştir [3,7,8]. Hamurlardan T218 yöntemine göre laboratuar tipi elde kağıtlar yapılmış ve testlerden önce T402 de belirtilen koşullarda 24 saat şartlandırma odasında bekletilmiştir. Elde kağıtlar mekanik ve bariyer performansı, çekme direnci T494, patlama T403'e göre yapılmıştır.

Mekanizmanın doğrulanması amacıyla FTIR analizinde C=O ve C=N bantlarının izlenmesi, SEM görüntülemede ise lifler arası köprülenmenin morfolojik incelenmesi ve temas açısı analizi gerçekleştirilecektir [5,6]. Elde edilen bulgular, okside polisakkarit–poliamin sistemlerine ilişkin literatürde raporlanan mukavemet kazanımlarıyla karşılaştırılmıştır [1].

Beklenen/Geçici Sonuçlar

OP–PEI kombinasyonunun, lif–lif temas bölgelerinde kovalent Schiff bazı (C=N) bağları ile eşzamanlı polielektronik etkileşime dayalı iyonik köprülerin birlikte devreye girmesi sayesinde, kâğıt ürünlerinde ıslak mukavemetin belirgin şekilde artması beklenmektedir [1,5,6]. Bu çok boyutlu bağlanma mekanizması, hidrojen bağlarının zayıfladığı koşullarda devreye girerek lifler arası bağ yoğunluğunu güçlendirmekte, böylece yalnızca ıslak dayanımda değil, eş zamanlı olarak kuru mekanik parametrelerde de iyileşme sağlamaktadır. Literatürde okside selüloz türevlerinin PEI ile düşük dozajlarda dahi nispi ıslak mukavemeti artırdığını ortaya koyan çalışmalar, OP–PEI sisteminin uygulanabilirliği için güçlü bir emsal oluşturmaktadır [1].

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, hamurun katyonik yük ihtiyacının baz hamurda 264 meq/L olduğu, okside pektin ve pei ilavesi ile 36 meq/L gerilediğini göstermektedir. Selüloz liflerinin ve pektinin anyonik karakterine kıyasla pei katyonik yük ihtiyacını azaltmıştır. Benzer şekilde zeta potansiyel ölçümünde de gözlenmiştir. Baz hamurda -104 mV olan zeta potansiyel, katkı maddeleri ilavesi sonrası -28 mV olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, OP'nin anyonik karakteri ile PEI'nin katyonik yük yoğunluğu arasındaki karşılıklı etkileşimin yük dengesini optimize ettiğini göstermektedir. Islak uç koşullarında ζ'nın hafif negatiften nötre yakın değerlere taşınması ve CD'nin kontrollü nötralizasyon bölgesinde tutulması, retansiyon artışı sağlarken drenaj ve formasyonun bozulmasını engellemiştir [3,7–9]. Bununla birlikte, $\zeta \approx 0$ noktasının her zaman tam nötralizasyonu temsil etmediği dikkate alınarak, ζ trendinin SCD (streaming current detection) uç noktası ile birlikte yorumlanması gerektiği değerlendirilmektedir [3,8,9].

Morfolojik ve kimyasal incelemelerde, SEM görüntülerinde lif temas bölgelerinde polimer ağ birikimi ve FTIR analizlerinde C=O/C=N bantlarının belirginleştiği gözlenmiştir [5,6]. Nitekim mekanik testlerde de katkıların olumlu etkisi gözlenmiştir. Baz kağıt örneklerinde patlama indisi ortalaması 1.61 kPa.m2/g iken, okside pektin ve pei ilaveli kağıtlarda 1.86 kPa.m2/g'dır. Kopma testi sonucunda elde edilen Fmax (kN/m), Elastikiyet modülü GPa ve kopma boyu (km) Zwick Universal test cihazında ölçülmüştür. Sırayla baz kağıtta 1.24 kN/m, 1.21 Gpa, 1.70 km ölçülmüştür. Katkı maddeleri ilave edilmiş örnekte ise sırasıyla 1.91 kN/m, 1.52 Gpa, 2. 86 km ölçülmüştür. Elastikiyet modülünde belirgin bir değişim olmamakla birlikte, dayanım parametrelerindeki bu iyileşme çok boyutlu bağlanma mekanizmasıyla uyumludur.

Süreç perspektifinden bakıldığında, ζ–CD eşzamanlı takibi ve Britt drenaj ölçümleri, katkı dozaj penceresinin daraltılarak farklı hammadde ve su koşullarında dahi kararlı performans elde edilmesine olanak tanıyacaktır [10]. Ayrıca, PAE'ye kıyasla geri dönüşüm (repulping) kolaylığı ve proses suyundaki kimyasal yükün azalmasıyla çevresel sürdürülebilirlik ve kimyasal ayak izi bakımından avantaj sağlama potansiyeli mevcuttur. Bunun doğrulanması için ileri aşamalarda standart repulping testleri ve proses suyu COD/TOC izlemesi gereklidir [11].

Sonuç olarak, çok değişkenli analizde ζ–CD–RWS ilişkilerinin anlamlı korelasyonlar vermesi ve OP–PEI sisteminin düşük–orta dozaj aralıklarında rekabetçi bir ıslak mukavemet profiline ulaşabileceğinin gösterilmesi beklenmektedir. Bu bulgular, formaldehit içermeyen ve biyobazlı bir ıslak güç stratejisi için ölçeklenebilir bir yol haritası sunmakta; aynı zamanda pektinin tarım ve gıda sanayii yan/atıklarından elde edilen bir biyomalzeme olarak katma değerli kullanımını mümkün kılmaktadır.

Böylece karbon ayak izi, çevresel sürdürülebilirlik, geri dönüşüm kolaylığı ve ekonomik verimlilik açısından yeni bir perspektif ortaya konmaktadır [1–3,7–9,12].

Kaynakça

[1] Seelinger, D.; Lindner, A.; Kargl, R.; Ribitsch, V.; Hansmann, B. Cross-linking of oxidized hydroxypropyl cellulose with polyamines for wet-strength improvement of paper. Gels 2023, 9(3), 206. https://doi.org/10.3390/gels9030206

[2] Ntifafa, Y.A.; Kusi, C.; Hubbe, M.A. Polyamidoamine epichlorohydrin (PAAE) wet-strength agent: Generations, application, performance, and recyclability. BioResources 2024, 19(2), 3350–3378.

[3] Hubbe, M.A. Charge-related measurements on papermaking process waters: A review. BioResources 2006, 1(2), 106–149.

[4] Nypelö, T.; Carrillo, C.A.; Rojas, O.J. Oxidation of polysaccharides by periodate: Chemistry, structure, and applications. Carbohydrate Polymers 2015, 117, 1021–1032. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.10.054

[5] Amirian, J.; Kashefi-Kheyrabadi, L.; Mozafari, M. In situ crosslinked hydrogels based on amidated pectin and oxidized chitosan via Schiff-base reactions. Int. J. Biol. Macromol. 2021, 166, 50–62. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.080

[6] Demchenko, V.L.; Kovalchuk, A.V.; et al. Nanocomposites based on polyelectrolyte complex of pectin and polyethyleneimine (PEI). European Polymer Journal 2016, 84, 37–48. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.09.034

[7] Tanaka, H.; Berg, J.C. A simple method for determining the cationic demand of papermaking process waters. Colloids Surf. A 1999, 159(1), 27–35. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00245-8

[8] Hubbe, M.A. Reappraisal of streaming current and charge titrations in papermaking. Tappi J. 2001, 84(3), 1–23.

[9] Pelton, R. Polyelectrolyte adsorption on charged surfaces and consequences for papermaking. Nordic Pulp & Paper Research Journal 2009, 24(2), 135–144.

[10] Yong, H.; Liu, J.; Qin, Y.; Bai, R.; Liu, J. Dialdehyde starch: Preparation, properties, and applications as a sustainable crosslinking agent. Int. J. Biol. Macromol. 2024, 251, 126443. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126443

[11] Wågberg, L.; Annergren, G. Physicochemical characterization of papermaking fibres. Nordic Pulp & Paper Research Journal 1997, 12(4), 189–196.

[12] Lindström, T.; Wågberg, L.; Larsson, T. Wet strength resins and their applications. In: Handbook of Paper and Board; Wiley-VCH: Weinheim, 2013; pp. 507–541.

Pem Yakıt Pili Hücrelerinin Proton İletkenlik Özelliğinin İncelenmesi İçin Membran Geliştirilmesi Ve Karakterizasyonu

Ecrin Kara [1,*], Duru Aslan [1] & Derya Ünlü [1]
[1] Kimya Mühendisliği Bursa Teknik Üniversitesi
ecrin1678@gmail.com

Özet

Bu çalışmada, Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücreleri (PEMFC) için alternatif bir membran geliştirmek amacıyla poli(eter imid) (PEI) esaslı yapılar sentezlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda kararlılık gösterebilen PEI polimeri, kuateranizasyon ve alkillenme işlemleriyle modifiye edilerek proton iletim kapasitesi artırılmıştır. Ayrıca membran performansını iyileştirmek üzere zirkonyum dioksit (ZrO2) ve boron fosfat (BPO4) gibi katkı maddeleri ilave edilmiştir. Bu katkılar, su tutma kapasitesini artırmakla birlikte membranın termal ve kimyasal dayanıklılığını da geliştirmektedir. Sentezlenen membranlar üzerinde iyon değişim kapasitesi (IEC), iyonik iletkenlik, su tutma oranı ve sıcaklık bağımlı iletkenlik gibi performans parametreleri detaylı olarak değerlendirilmiştir. IEC değeri, K-PEI membranı için 0.87 meq/g, A-PEI membranı için ise 0.23 meq/g olarak ölçülmüştür. Bu değerler, membrana kazandırılan fonksiyonel grupların taşıdığı proton sayısını doğrudan etkilediğini ortaya koymaktadır. Ayrıca iyonik iletkenlik ölçümlerinde, K-PEI membranı 2.15×10−3 S/cm ile A-PEI'ye kıyasla daha yüksek bir performans sergilemiştir. A-PEI'nin daha düşük iyonik iletkenliği, buna karşılık daha yüksek su tutma kapasitesiyle desteklenmiş ve taşıma ortamı bakımından dengeleyici bir etki göstermiştir. Su tutma oranı A-PEI için %37 olarak belirlenmiş, bu ise hidrofilik yapıların etkisini yansıtmaktadır. Sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi Arrhenius denklemine göre analiz edilmiş ve aktivasyon enerjisi 136.6 J/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer, proton iletiminde enerji bariyerinin düşük olduğunu ve sistemin verimli çalışabileceğini göstermektedir. Sonuç olarak, PEI temelli bu yeni membranlar düşük maliyetli, çevre dostu ve yüksek performanslı yakıt hücresi uygulamaları için umut vaat etmektedir.

Anahtar Kelimeler: PEM Yakıt Hücresi, Proton İletkenliği, Poli (Eter İmid)

Problem Durumu

Son yirmi yıl içerisinde en önemli araştırma konuları arasında enerji sorununa çözüm getirecek projeler yer almaktadır. Doğal kaynakların sınırlı olması ve çevresel yaptırımlar endüstriyel büyümeyi kısıtlamaktadır. Geleneksel enerji üretim metotlarına alternatif, düşük maliyette ve çevreyle dost bir enerji kaynaklarının bulunması zorunlu hale gelmiştir. Yakıt olarak doğrudan hidrojeni ya da hidrokarbonları (metanol, etanol, vs.) kullanan yakıt pili, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal bir cihaz olarak tanımlanır [1].

Yeni nesil alternatif enerji kaynakları arasında hidrojen enerjisi uygulamalarından olan proton değişim membranları (PEM), teknolojisi yüksek güç yoğunluğuna sahip olması, çalışma sıcaklığının düşük (80oC civarında) olması, sessiz çalışması, düşük hacim ve düşük ağırlığa sahip oluşu gibi özelliklerinden dolayı önemli ölçüde dikkat çeken yenilikçi bir araştırma alanıdır. PEM tipi yakıt hücrelerinde (PEMFC) elektrolit olarak mikron düzeyinde kalınlığa sahip, polimer bir membran kullanılır. İyi proton iletkenliği bir membrandan beklenen en önemli özelliktir. Buna ek olarak cihaz çalışma koşulu altında membrandan beklenen diğer özellikler, anot-katot arası herhangi bir gazın geçişine izin vermemesi (metanol gibi), termal, kimyasal ve mekanik kararlılığa sahip olması ile kullanım ömürlerinin uzun olmasıdır. Yüksek performanslı düşük maliyetli membranların alternatif malzeme olarak gerçekleştirilmesi fazlasıyla önemlidir [2].

Bu çalışmada hem membranın üretim maliyetlerini düşürmek hem de membran iletkenlik performansını arttırmak poli (eter imid) esaslı polielektrolit membran hazırlanması amaçlanmaktadır.

Yöntem

Membran Hazırlama

Polimer çözeltisi hazırlanırken 5 g PEI, 75 mL dimetilasetamid (DMAc) içinde 70 oC sıcaklıkta çözündürülmüştür. Bu çözeltiye %5 oranında çinko oksit (ZnO) eklenmiş, ardından farklı örneklerde sırasıyla %2, %6 ve %9 oranlarında zirkonyum dioksit (ZrO2) ve 9.36 g boron fosfat (BPO4) eklenmiştir. Karışım manyetik karıştırıcı ile homojen hale gelene kadar karıştırılmıştır. Çözelti cam yüzeye dökülmüş ve 70 °C'de 20 saat boyunca kurutulmuştur. Daha sonra membranlar sırasıyla 30 °C, 60 °C ve 150 °C sıcaklıklarda 1'er saat ısıl işlem uygulanmıştır.

PEI Kuartenizasyon ve Katkı Maddelerinin Eklenmesi

Klorometillenmiş, ağırlıkça %10 oranında polimer, N, N-dimetilformamid (DMF) içerisinde çözündürülmüştür. Elde edilen polimer çözeltisi, iki ayrı kaba alınarak her birine polimerin ağırlığına göre ağırlıkça %3, %6 ve %9 oranlarında zirkonyum oksit (ZrO2) ve boron fosfat ayrı ayrı ilave edilmiştir. Bu karışımlar homojen bir yapı elde edilene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Hazırlanan homojen karışımlar, oda sıcaklığında cam yüzeylere dökülmüş ve membranların oluşması amacıyla 20 °C'deki su banyosuna yerleştirilerek 24 saat faz dönüşümüne bırakılmıştır. Su banyosundan çıkarılan membranlar havada kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan membranlar, son işlem olarak 30 °C'de %30'luk trimetil amin çözeltisinde bir gece bekletilmiş ve ardından birkaç kez deiyonize su ile yıkanarak hazırlanmıştır [3-5].

Membran Karakterizasyonu

✓ Sentezlenen membranların kimyasal bağ yapıları FTIR ile belirlenmiştir.

✓ Hazırlanan membranların yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak görüntülenmiştir.

✓ Termal dayanımlarını belirlemek için Termogravimetrik analiz (TGA) kullanılmıştır.

✓ Membranların su tutma kapasitesi, farklı sıcaklıklarda deiyonize suda bekletilmeden önce ve sonra ağırlıktaki değişimleri ölçülerek değerlendirilmiştir.

✓Anyon değiştirici membranların iyon değiştirme kapasitesi (IEC) geri titrasyon yöntemiyle belirlenmiştir.

✓Membranların iyon iletkenliği, voltölçer cihazı ile ölçülmüştür. İyon taşınımının aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır [3].

Beklenen/Geçici Sonuçlar

Bu çalışmada, poli(eter imid) (PEI) esaslı proton değişim membranları sentezlenmiş ve zirkonya (ZrO_2) ile bor fosfat (BPO_4) katkılarıyla fonksiyonelleştirilerek, yakıt hücresi uygulamaları için potansiyel taşıyan yeni nesil membran yapıları geliştirilmiştir. PEI, temel yapısı gereği yüksek termal dayanım, kimyasal kararlılık ve yapısal esneklik sunmakta olup; yapılan klorometilasyon, kuateranizasyon ve alkillenme gibi kimyasal modifikasyonlarla anyon iletimi sağlayacak fonksiyonel gruplarla zenginleştirilmiştir. Gerçekleştirilen karakterizasyon analizleri sonucunda elde edilen veriler, geliştirilen membranların hem iyon değişim kapasitesi (IEC) hem de proton iletkenliği açısından tatmin edici düzeyde performans sergilediğini ortaya koymuştur. Özellikle kuaterner amin gruplarının etkisiyle A-PEI membranında 0.0034 S/cm seviyesine ulaşan iletkenlik değeri, literatürde bildirilen PEI tabanlı membranlarla karşılaştırıldığında oldukça rekabetçidir. IEC değeri 0.87 meq/g olarak ölçülen K-PEI membranlarında ise iyon taşınım kapasitesi oldukça başarılı bulunmuştur. Membranların yüksek su tutma kapasitesi (%37'ye kadar), proton taşıyıcı ortamın sürekliliğini sağlarken; yapının homojenliğini koruması ve boyutsal kararlılığı elden bırakmaması, uzun vadeli uygulamalar açısından olumlu bir özelliktir. Membranların bu fiziksel kararlılığı, yakıt hücresi sistemlerinde karşılaşılan çevrimsel sıcaklık değişimlerine karşı direnç göstermeleri açısından da oldukça kritiktir. Özellikle PEM yakıt hücreleri düşük nem ortamlarında performans kaybı yaşayabilmekte, bu nedenle membran yapısının suyu tutma kabiliyeti ve hacimsel stabilitesi uzun süreli sistem dayanımı için temel bir parametre hâline gelmektedir. Geliştirilen PEI bazlı membranların su yönetimi açısından gösterdiği başarı, aktif bölgede elektrokimyasal reaksiyonların sürekliliğini desteklemesi bakımından umut vericidir. ZrO_2 katkısı artan mekanik dayanımı desteklerken, BPO_4 proton transfer mekanizmasına katkı sağlamıştır. Literatürde, PEI'nin klorometilasyon ve aminasyonla modifikasyonu sonrası IEC değerlerinin ~0.9 meq/g seviyesine ulaştığı ve su tutma kapasitesinin buna paralel arttığı bildirilmiştir.

Kaynakça

[1] Güngör, A., Apohan, N.K. , İnan, T. , Seden, M. (2012) Polimer elektrolit membranlı yakıt pili uygulamaları için poli(arilen eter) esaslı membranların hazırlanması. Tübitak Proje Sonuç Raporu.

[2] Aslan, A. & Kaptan Usul, S. (2021). PEM tipi yakıt hücreleri için imidazol fonksiyonel silika / poli (glisidil metakrilat) nanokompozit membranların üretilmesi ve karakterizasyonu. Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi , 8 (14) , 23-33.

[3] Oh, B. H., Kim, A. R., & Yoo, D. J. (2019). Profile of extended chemical stability and mechanical integrity and high hydroxide ion conductivity of poly(ether imide) based membranes for anion exchange membrane fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy, 44, 4281-4292.

[4] Wang, G., Weng, Y., Chu, D., Xie, D., & Chen, R. (2009). Preparation of alkaline anion exchange membranes based on functional poly(ether-imide) polymers for potential fuel cell applications. Journal of Membrane Science, 326(1), 4–8.

[5] Elangovan, M., & Dharmalingam, S. (2016). Preparation and performance evaluation of poly (ether-imide) based anion exchange polymer membrane electrolyte for microbial fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy, 41(20), 8595–8605.